

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03536

研究課題名(和文)p-i-n型量子ドットハイブリッド太陽電池の高機能化

研究課題名(英文)Highly functionalized p-i-n type quantum dot based hybrid solar cells

研究代表者

佐川 尚 (Sagawa, Takashi)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：20225832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属硫化物半導体のナノ粒子を有機低分子化合物で被覆した種々のコロイダル量子ドットを作製し、格子欠陥や不純物準位でのトラップや再結合の抑制と、太陽電池を構成する他の材料との接合の不具合の解消を検討した。とりわけ、亜鉛、銀およびインジウムの複合金属硫化物量子ドットおよび硫化鉛量子ドットにおいて、メニスカス方式の対流沈着塗布法を用いることにより、これらの量子ドットを超格子構造に近い状態でフィルム化すると共に、配位子の部分置換も同時に行い、空隙の解消や電子移動度増大、光電流発生効率増大、開放電圧と整流比の増大に基づく変換効率の向上と長期安定作動による長寿命化を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子ドットを用いた太陽電池に関して、理論変換効率最高値と現状のギャップを埋めるために、金属硫化物半導体のナノ粒子を有機低分子化合物で被覆したコロイダル量子ドットを作製し、超格子構造に近い状態でフィルム化することと、配位子の部分置換は、格子欠陥や不純物準位でのトラップや再結合の抑制と、太陽電池を構成する他の材料との接合の不具合の解消による高機能化に有効であることを実証できたものの、依然として、上記のギャップを十分に埋めてはいない。超格子構造形成と配位子の部分置換のみならず、CsPbBr₃及びその類縁化合物をはじめとする量子ドット自身の新しい部材の開拓をさらに進める必要があることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Colloidal quantum dots (CQDs) made of metal sulfides based semiconducting nanoparticles covered by small molecular organic ligands have been prepared. Suppression of charge trap and recombination at the lattice defect and/or impurity state and improvement of the contacts at the interfaces among the multicomponent in solar cells have been investigated. In particular, thin-films made of CQDs of composite metal sulfide with zinc, lead, and silver and/or lead sulfide with quasi super lattice structures in the films could be prepared by meniscus convective deposition technique in addition to partial substitution of the ligands on the CQDs. As the results, reduction of voids, enhancement of electron mobility, promotion of photocurrent generation, increase of open circuit voltage, and improvement of rectification ratio were confirmed and those effects brought increment of the power conversion efficiency in addition to the long lifetime of the devices with stable photovoltaic performance.

研究分野：半導体、光電変換

キーワード：量子ドット 金属硫化物 金属酸化物 ナノロッドアレイ ペロブスカイト 薄膜 メニスカス法 太陽電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

量子ドットを用いた太陽電池の理論変換効率は、「中間バンド形成」を増やすと、非集光(1 sun)で46-48% (“Intermediate band solar cells: Recent progress and future directions,” Okada, Y; *et al. Applied Physics Review*, **2015**, 2, 021302/1-48)であることが提唱されている。

一方、量子ドットが整然とした超格子構造をとり、オージェ再結合による格子振動熱緩和を上手く抑制できれば、高い運動エネルギーをもつ励起電子または正孔が他の電子を束縛からたたき出すので、一つ的光子で複数の電子 - 正孔ペア(すなわちエキシトン)が生成する「マルチエキシトン生成」により、理論変換効率が最大で44%に達する(“Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels,” Nozik, A. *Nano Letters*, **2010**, 10, 2735-2741)。

これらの理論変換効率に対して実際に得られる変換効率は、格子欠陥や不純物準位でのトラップや再結合、太陽電池を構成する他の材料との接合の不具合などにより、本研究開始当初の最高値11.3%(トロント大学 Sargent ら)であり(http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)。理論変換効率最高値(46-48%)と現状(11.3%)との間に大きなギャップがある。

金属硫化物は、300 nm から 1,200 nm にわたる広範囲の吸収領域をもち(“Rational Tuning the Optical Properties of Metal Sulfide Nanocrystals and Their Applications,” Shen, Shuling; Wang, Qiangbin. *Chemistry of Materials*, **2013**, 25, 1166-1178)合金化、固溶体化、ドーピング、コアシェル(二層)化などの組み合わせにより、全波長領域の吸収をカバーすることができる。同一材料の量子ドットでサイズを変えて組み合わせる場合よりも、カバーできる吸収波長領域が広範囲であるのみならず、ほぼ同じサイズのドットにすることで、多重積層薄膜を作製するとき、層間三次元配列や層内二次元配列での空隙ができる複雑な因子を簡素化できる。このことにより、中間バンド形成に最適なバンドギャップ設計ができる。

2. 研究の目的

金属硫化物半導体のナノ粒子を有機低分子化合物で被覆したコロイダル量子ドットを作製し、太陽電池のp層とn層の間のintrinsicなi層としてこの量子ドットを挿入したp-i-n型量子ドットハイブリッド太陽電池を組み立て、p-i-n型量子ドットハイブリッド太陽電池の高機能化を図ることを本研究の目的とした。

理論変換効率最高値(46-48%)と現状(11.3%)のギャップを埋めるために、金属硫化物半導体のナノ粒子を有機低分子化合物で被覆したコロイダル量子ドットを作製し、格子欠陥や不純物準位でのトラップや再結合の抑制と、太陽電池を構成する他の材料との接合の不具合の解消が高機能化の主要な目標である。

とくに、つぎの3つの項目に注目した材料設計を検討し、(i)量子ドットの量子収率の増大、(ii)吸収波長と発光波長の選別とバンドギャップ調整、(iii)キャリア移動度の増大に焦点を絞り、太陽電池の変換効率向上に帰結するような最適化を行った。

3. 研究の方法

量子ドットの物性を、量子ドットをいったん作製した後に改質する手段には、配位子交換、配位子酸化、配位子除去、シラン化、交互積層化、両親媒性高分子被覆などの表面改質法がある。本研究では、とりわけ配位子交換の精密制御を検討した。量子ドットの分散性と電気伝導性を高めるための配位子交換は、これまで数多くの事例が報告されており、長鎖(あるいは短鎖)アルキル基のついたカルボン酸のほかに、アルキルアミン、アルカンチオール、アルキルホスホン酸、一置換ピリジン、一置換チオフェノール、ハロゲン、硫黄なども検討されてきた。例えば、CdSe量子ドットの配位子として、ドデシルアミンをメルカプトプロピオン酸で部分的に置換すると徐々に600-700 nmの発光強度が増大して置換前は青味を帯びていたものが、置換の進行と共に次第に赤色になる(“Recent Advances in Quantum Dot Surface Chemistry,” Hines, Douglas A.; Kamat, Prashant V. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, 6, 3041-3057)。

亜鉛、銀およびインジウムの複合金属硫化物であるAg-In-Zn-S系材料は、 AgInS_2 とZnSの固溶体であり、 $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ と表記したとき、xの値(Ag, In, Znの元素組成比)を変化させると、 AgInS_2 とZnSのそれぞれの電子状態が混成した特定の準位が出現し、バンドギャップも変化する(工藤ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13406)したがって、従来のAu, AgやCdSあるいはCdSeなどの市販の量子ドットのように、そのサイズを数十nm間隔で精緻に作り分ける必要はなく、原料物質の仕込み比(すなわちxの値)のみを変えるだけで、他の合成条件は同一にして量子ドットのバンドギャップを調製できる。とくに配位子にオレイルアミンを用いると、直径4-6 nmの均質に分散したAg-In-Zn-S系量子ドットが得られる(鳥本ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12388)提案者らは、Ag-In-Zn-S系量子ドットの作製とオレイルアミンからピリジンへの配位子置換を行い、結晶性、光学特性を精査するとともにバンドギャップの調整を行い、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)と組み合わせたp-n型有機-無機ハイブリッド太陽電池の光電流密度の倍増に成功している(“Ag-In-Zn-S quantum dots for hybrid organic-inorganic solar cells,” Kim ら, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2016**, 55, 02BF06-1-02BF06-5)そこで本研究では、金属硫化物コロイダル量子ドットとして、まずAg-In-Zn-S系量子ドットを作製し、配位子置換前後の結晶性、光学特性を精査するとともにバンドギャップの調整を行い、p-i-n型量子ドットハイブリッド太陽電池の光電変換特性を評価した。

一方、量子ドットの配位子をハロゲン化物に置換することによる不動態化を施すと、キャリア

移動の顕著な改善をもたらすことが明らかとなっている。ヨウ化メチルアンモニウムを用いてジメチルホルムアミド中で置換するため、ヨウ化物に置換された後も、オレイン酸アニオンとメチルアンモニウムカチオンとのイオン対が量子ドット表面近傍に静電的に残存し、キャリア移動に適切な穏やかな不動態化に関与している（“10.6% Certified Colloidal Quantum Dot Solar Cells via Solvent-Polarity-Engineered Halide Passivation,” Lan, Xinzheng; Voznyy, Oleksandr, de Arquer, F. Pelayo Garcia; Liu, Mengxia; Xu, Jixian; Proppe, Andrew H.; Walters, Grant; Fan, Fengjia; Tan, Hairen; Liu, Min; Yang, Zhenyu; Hoogland, Sjoerd; Sargent, Edward H. *Nano Letters*, **2016**, *16*, 4630-4634）。この報告では、表面処理により界面での再結合が効果的に抑制され、両電極での電荷収集効率も改善されて、この時点での世界トップデータに近い変換効率 10.6%を達成している。そこで本研究においても同様に、量子ドットの配位子を部分置換することによる不動態化を施し、エネルギー準位の微小変動について精査した。この表面処理により、界面での再結合の抑制効果を検討した。さらに、両電極での電荷収集の効率化を図った。

一般に太陽電池の薄膜を作製する方法は多様で、スピコート、ディップコート、インクジェット、グラビア、スクリーン、スプレーなどの諸方法が原料液からの湿式法であり、これに対して乾式法では真空蒸着法やスパッタ法などがあるものの、いずれの方法でも、量子ドットを整然と配列させるのに適しているとは言い難い。提案者らは、簡便な薄膜作製プロセスの一つである超音波噴霧装置を用いたミストスプレー法を検討してきた（“Fabrication of efficient organic and hybrid solar cells by fine channel mist spray coating,” Lee ら, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2014**, *127*, 111-121; “Morphological and topographical characterizations in spray coated organic solar cells using an additional solvent spray deposition,” Lee ら, *Organic Electronics*, **2011**, *12*, 2165-2173）。この方法は、膜厚の調節、ドナーとアクセプターなどの多成分の混合比率の制御、活性層内部のマイクロドメイン構造の制御を行ないながら、光電変換特性に優れた有機/無機混合層の薄膜作製に重要な因子の探索が可能となる。ただし、スプレー塗布法は、粒子間の空隙が厚膜化するにつれて連続して蓄積するため、発生電流の損失に直結するこの空隙を埋める必要がある。この特異な内部構造から生まれる光吸収量の増大や電荷移動距離の短縮化の効果が、スピコート法などの他の塗布法で見られる厚膜化による光電変換効率の低下を相殺すると考えられる。上記2件の論文（*Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2014**, *127*, 111-121 と *Organic Electronics*, **2011**, *12*, 2165-2173）において、スプレー塗布法では避けられない粒子間の空隙は、スプレーで溶媒のみを塗布するという簡単な追加プロセスを通して可能な限り無くすることができることを提案者らは明らかにした。多成分の最適配合比率については、各物質の混合量を逐次制御しながら、一回の薄膜作製操作で配合比率を変化させた一枚の傾斜薄膜を作製し、光電変換特性についての配合比率の最適化を簡便に行うことが可能となる。有機層、無機層、有機/無機混合層を塗布して組合せる手順を系統的に検討すると、薄膜作製時の加熱温度と加熱時間調整で薄膜内部の結晶性を高めることにより、素子の光電変換特性の向上を確認することができた。そこで本研究においても、吸収波長と発光波長の選別とバンドギャップ調整に関して、量子ドットの物性調査を経た後に、上記のミストスプレー法を用いた傾斜薄膜作製による接合する組み合わせの最適化を行い、積層化を実施するための予備検討を迅速に行うことを当初の方法とした。

本研究では、上記「2. 研究の目的」に示した目的を達成するために、金属硫化物コロイダル量子ドットに関して、粒径（5 nm）組成（固溶体またはコアシェル構造）配位子（アルキルカルボン酸、アルキルアミン、アルカンチオール、アルキルホスホン酸、一置換ピリジン、一置換チオフェノール、ハロゲン、硫黄等）を系統的に作り分け、サイズ、結晶性、分散度、吸収及び発光特性とバンドギャップを精査した。その後、これら金属硫化物コロイダル量子ドットを二次元に最密充填させ、三次元的に階層的に並べた超格子構造の多重積層構造をミストスプレー法により作製することを当初の方法とした。

4. 研究成果

- (1) 亜鉛、銀およびインジウムの複合金属硫化物や硫化鉛からなる粒径 5 nm 程度の均質なサイズの量子ドットを作製した。硫化アンチモンについても検討し、ランタノイド系列の元素や亜鉛をドーピングする材料設計も行った。これらの量子ドットの表面には、長鎖アルキル基のついたアミンが配位子として存在し、トルエン等の有機溶媒中での分散性を保持している。この吸収および発光スペクトル特性を調べた後、太陽電池を構築するための薄膜を作製した。

また、量子ドットの吸収波長と発光波長の選択とシリコン太陽電池や有機薄膜太陽電池の活性層の光電流発生効率が最大となる吸収波長領域とのマッチングによる量子収率向上に関する予備検討も行った。

薄膜の作製方法に関しては、当初はミストスプレー法を計画していたが、スプレー時の原料の損失量が著しいため、対流沈着塗布法（いわゆるメニスカス法）と結晶化促進添加剤を組み合わせた新たな薄膜作製法を行ったところ、成膜時の原料の節約に大いに貢献した。得られた薄膜のX線回折測定により結晶性を調査するとともに、光電子スペクトル測定と吸収スペクトル測定結果から、エネルギーダイヤグラムを描き、太陽電池を構成する他の部材、例えば、スズドーピング酸化インジウム、酸化チタン、ポリチオフェン、あるいは他の有機

半導体や無機半導体とのバンドギャップ調整を行ない、光電変換特性を高めるような成膜条件を検討した。

亜鉛、銀およびインジウムの複合金属硫化物や硫化鉛からなる粒径 5 nm 程度の均質なサイズの量子ドットの作製は、透過型電子顕微鏡観察や薄膜の X 線回折測定により確認した。ランタノイド系列の元素や亜鉛をドーピングした硫化アンチモンの作製と評価については、アメリカ電気化学会で査読のプロセスを経て口頭発表すると共に、トランスアクションズにも掲載済みである (“Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells with Antimony Sulfide-Metal Composites,” Yukawa ら, *ECS Transaction*, **2017**, 77, 653-659)。

一方、薄膜の作製方法に関しては、査読を必要とする 3 つの国際会議で段階的に発表すると共に、プロシーディングス (“Effect of crystallizable solvent on phase separation and charge transport in polymer-fullerene films,” Kaewprajak ら, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2017**, 229, 012015) や学術誌 (“Improvement of photovoltaic performance of polymer and fullerene based bulk heterojunction solar cells prepared by the combination of directional solidification and convective deposition techniques,” Kaewprajak ら, *Organic Electronics*, **2018**, 56, 16-26) に掲載された。とりわけ、平成 29 年 10 月末から 11 月初めにかけて開催された *MRS Thailand International Conference* においては、best oral presentation award を受賞し (“Solution processes for printable solar cells with organic/inorganic semiconducting materials,” Kaewprajak ら) 高い評価を得ることができた。

- (2) 銀およびインジウムの複合金属硫化物あるいは硫化鉛からなるコロイダル量子ドットに関して、長鎖アルキル基のついたオレイルアミンを配位子とするだけでなく、塩化テトラブチルアンモニウム、エチレンジチオールを配位子として利用し、均質かつ高い分散度の分散液を得た。

薄膜作製プロセスについては、これらの試料を溶液の対流と揮発性有機成分の自然蒸発現象を伴うメニスカス方式の改良型対流沈着塗布 (メニスカス) 法により成膜した結果、成膜時の原料の節約に大いに貢献すると共に、均質な粒子径のコロイダル量子ドットを二次元的に超格子構造で最密充填させ、三次元的に積層した多重積層の p-i-n 型量子ドットハイブリッド太陽電池を組み立てることに成功した。すなわち、従来のスピニング法により成膜した場合と対比すると、太陽電池を構成する他の材料との接合の不具合が解消され、太陽電池光電変換特性が向上した。

具体的には、有機金属ハライドペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層として酸化チタンを成膜する際に、直径 4 ~ 6 nm の AgInS_2 量子ドットを添加すると、電子輸送層の電子移動度が増大すると共に、金属硫化物量子ドットから有機金属ハライドペロブスカイト層へのダウンコンバージョンによる光電流発生効率の増大が観測され、最高値で 17% の光電変換効率を達成した。さらに太陽電池のガラス封止を行い、室温暗所下で保存したところ、変換効率を損なうことなく 200 日以上安定動作を確認し、金属硫化物量子ドット添加による長寿命化を実現した。亜鉛、銀およびインジウムの複合金属硫化物や硫化鉛からなる直径 4 ~ 6 nm の AgInS_2 量子ドットの超格子構造は、透過型電子顕微鏡観察により確認し、学術誌 (“Improved photovoltaic performance and device stability of planar heterojunction perovskite solar cells using TiO_2 and TiO_2 mixed with AgInS_2 quantum dots as dual electron transport layers,” Kaewprajak ら, *Organic Electronics*, **2019**, 69, 26-33) に掲載された。有機金属ハライドペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層として応用した場合のデバイスの長期安定化は、別の学術誌 (“Silver-indium-sulfide quantum dots in titanium dioxide as electron transport layer for highly efficient and stable perovskite solar cells,” Kaewprajak ら, *J. Mater. Sci.*, **2019**, 30, 4041-4055) に掲載された。

一方、硫化鉛からなる量子ドットに関して、塩化テトラブチルアンモニウムあるいはエチレンジチオールを配位子に用いた分散液を酸化亜鉛ナノロッドアレイ上にメニスカス方式の対流沈着塗布法により成膜すると、ナノロッドアレイのロッドとロッドの間に量子ドットがスピニング法で成膜した場合よりも深く潜り込み、空隙がほぼ解消することにより、開放電圧と整流比が増大し、相対値で 10% の効率向上を実現した。硫化鉛からなる量子ドット太陽電池をメニスカス方式の対流沈着塗布法により成膜した場合の開放電圧と整流比の増大による効率向上については、学術誌 (“Finely interpenetrating bulk heterojunction structure for lead sulfide colloidal quantum dot solar cells by convective deposition,” Shi ら, *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4, 960-967) に掲載された。

また、硫化アンチモンを活性層とするハイブリッド太陽電池の界面接合の改善と評価について、アメリカ電気化学会で査読のプロセスを経て口頭発表すると共に、トランスアクションズに掲載済みである (“Improved interfaces in multilayered organic-inorganic hybrid solar cells

with pi-conjugated polymers-antimony sulfide-strontium titanate-titanium oxide,” Yukawa ら, *ECS Transaction*, **2018**, 85, 551-555)

これらの成果は査読を必要とする3つの国際会議で4件発表されると共に、プロシーディングスに掲載された。とりわけ、平成30年12月に開催された *Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN)* においては、best oral presentation award を受賞し (“Enhancement of photovoltaic performance of planar perovskite solar cells with AgInS₂:TiO₂ composites as electron transport layer,” Kaewprajak ら) 高い評価を得ることができた。

- (3) 粒径5nmの銀およびインジウムの複合金属硫化物 AgInS₂ または硫化鉛 PbS からなるコロイダル量子ドットが分散した試料をメニスカス法により成膜すると、緻密な薄膜が得られ、太陽電池を構成する他の材料との適切な接合と円滑な電荷輸送が実現し、光電変換特性の向上を確認した後、このメニスカス方式の対流沈着塗布法をバルクヘテロ接合の有機薄膜太陽電池に適用したところ、薄膜内での配向の揃った導電性ポリマーの面内ラメラパッキングが優先的となり、フラーレンとの適度なマイクロ相分離も起こることで光電流発生効率の増大と電流密度の増大を確認した。メニスカス法は、コロイダル量子ドットを最密充填(超格子構造)に近い状態でフィルム化できると共に、配位子置換も並行させることが可能であることがわかり、従来の製膜法であるスピコート法と対比して太陽電池発電効率の向上が実現し、最適化の結果、PbS量子ドットを用いた場合に世界トップデータに近い変換効率10.4%が得られた。これらの成果はアメリカ電気化学会で査読のプロセスを経て口頭発表した (“(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Quantum Dots with ZnO or TiO₂ for Inorganic/Organic Hybrid or Metal Halide Perovskite Solar Cells,” Sagawa, T. *235th ECS Meeting*, Dallas, TX, USA)

硫化アンチモン Sb₂S₃ のナノ構造体の設計に関して、硫化ナトリウムあるいはチオアセトアミド、C₇H₈CSSK を用いて純水およびエチレングリコール中で Solvothermal 法により Sb₂S₃ ナノロッドを作製した。ポリ(3-ヘキシルチオフェン)と組み合わせた太陽電池を作り、変換効率を評価すると、Sb₂S₃ ナノロッドがないときと比較して Sb₂S₃ ナノロッドと導電性ポリマーとの接触面積が増大したことと、作製した層の粗さが改善されたことにより、その発電効率が3.5倍上昇した。さらに、太陽電池用電子輸送層材料として、塩化チタンを用いた低温法による酸化チタン緻密層の作製と、ニオドープを行ったところ、未ドープ試料と対比して、電荷密度が2.3倍増大し、1.8倍の伝導性向上を確認した。これらの成果は査読を必要とする国際会議で発表した (“Nanostructured Sb₂S₃ for hybrid solar cells,” Hayashi ら, *The 7th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2018)*, Yamaguchi University, Ube)

コロイダル量子ドットの量子収率の増大に関して、AgInS₂量子ドットやPbS量子ドットに代わる材料として、種々のアスペクト比のコア/シェル構造 CdSe/CdS ナノロッドや、種々の金属ハライドペロブスカイト CsPbBr₃ キューブ状ナノ構造体を作製し、それらの吸収波長と発光波長を測定した (“Asymmetry Optical Properties of Perovskites CsPbBr₃ Nanocrystals after Oriented Attachment on the Surface of Silica Nanohelices,” Liu ら, *第68回高分子学会年次大会*, 大阪; “Chirality Induced from Inorganic Silica Nanohelices Templates to Inorganic Perovskites Nanocrystals,” Liu ら, *The 31st International Symposium on Chirality*, Bordeaux, France) 今後は、太陽電池を構成する他の成分と対比しながら光電流発生効率が最大となる吸収波長領域とのマッチングを検討する必要がある。

以上のように、本研究では、金属硫化物半導体のナノ粒子を有機低分子化合物で被覆した種々のコロイダル量子ドットを作製し、格子欠陥や不純物準位でのトラップや再結合の抑制と、太陽電池を構成する他の材料との接合の不具合の解消を検討した。とりわけ、亜鉛、銀およびインジウムの複合金属硫化物量子ドットおよび硫化鉛量子ドットにおいて、メニスカス方式の対流沈着塗布法を用いることにより、これらの量子ドットを超格子構造に近い状態でフィルム化すると共に、配位子置換も同時に行い、空隙の解消や電子移動度増大、光電流発生効率増大、開放電圧と整流比の増大に基づく変換効率の向上と長期安定作動による長寿命化を実現した。すなわち、量子ドットを用いた太陽電池に関して、理論変換効率最高値と現状のギャップを埋めるために、金属硫化物半導体のナノ粒子を有機低分子化合物で被覆したコロイダル量子ドットを作製し、超格子構造に近い状態でフィルム化することと、配位子の部分置換は、格子欠陥や不純物準位でのトラップや再結合の抑制と、太陽電池を構成する他の材料との接合の不具合の解消による高機能化に有効であることを実証できたものの、依然として、ギャップを十分に埋めてはいない。超格子構造形成と配位子の部分置換のみならず、CsPbBr₃及びその類縁化合物をはじめとする量子ドット自身の新しい部材の開拓をさらに進める必要があることも明らかとなった。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。 _

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mayumi Yukawa, Akinobu Hayakawa, Takashi Sagawa	4. 巻 85
2. 論文標題 Improved interfaces in multilayered organic-inorganic hybrid solar cells with pi-conjugated polymers-antimony sulfide-strontium titanate-titanium oxide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 551-555
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/08513.0551ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Anusit Kaewprajak, Pisit Kumnorkaew, Takashi Sagawa	4. 巻 30
2. 論文標題 Silver-indium-sulfide quantum dots in titanium dioxide as electron transport layer for highly efficient and stable perovskite solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 4041-4055
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.10.1007/s10854-019-00691-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Anusit Kaewprajak, Pisit Kumnorkaew, Takashi Sagawa	4. 巻 69
2. 論文標題 Improved photovoltaic performance and device stability of planar heterojunction perovskite solar cells using TiO ₂ and TiO ₂ mixed with AgInS ₂ quantum dots as dual electron transport layers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 26-33
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orgel.2019.02.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Gouzheng Shi, Anusit Kaewprajak, Xufeng Ling, Akinobu Hayakawa, Sijie Zhou, Bin Song, YangWan Kang, Takahiro Hayashi, Mutlu Ege Altun, Masahiro Nakaya, Zeke Liu, Haibin Wang, Takashi Sagawa, Wanli Ma	4. 巻 4
2. 論文標題 Finely interpenetrating bulk heterojunction structure for lead sulfide colloidal quantum dot solar cells by convective deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 960-967
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsenrgylett.9b00053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kaewprajak A, Lohawet K, Wutikhun T, Meemuk B, Kumnorkaew P, Sagawa T	4. 巻 229
2. 論文標題 Effect of Crystallizable Solvent on Phase Separation and Charge Transport in Polymer-fullerene Films	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012015 ~ 012015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/229/1/012015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yukawa Mayumi, Hayakawa Akinobu, Sagawa Takashi	4. 巻 77
2. 論文標題 (Invited) Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells with Antimony Sulfide-Metal Composites	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 653 ~ 659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/07711.0653ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Anusit Kaewprajak, Pisit Kumnorkaew, Takashi Sagawa	4. 巻 56
2. 論文標題 Improvement of photovoltaic performance of polymer and fullerene based bulk heterojunction solar cells prepared by the combination of directional solidification and convective deposition techniques	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 16 ~ 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2018.01.025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Anusit Kaewprajak, Pisit Kumnorkaew, Takashi Sagawa	4. 巻 73
2. 論文標題 Influence of binary additives into the solvent for preparation of polymer and fullerene bulk heterojunction solar cells by convective deposition method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 18-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2019.05.051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takaki Kimura, Kan Hachiya, Takashi Sagawa	4. 巻 4
2. 論文標題 Nb-doped TiO ₂ thin films prepared through TiCl ₄ treatment for improvement of their carrier transport property	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 2665-2671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/adv.2019.425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Anusit Kaewprajak, Pisit Kumnorkaew, Takashi Sagawa
2. 発表標題 Improved morphology of polymer-fullerene films through coating processes for preparation of polymer solar cells
3. 学会等名 14th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mayumi Yukawa, Akinobu Hayakawa, and Takashi Sagawa
2. 発表標題 Improved Interfaces in Multilayered Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells with pi-Conjugated Polymers-Antimony Sulfide-Strontium Titanate-Titanium Oxide
3. 学会等名 233rd ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Anusit Kaewprajak, Pisit Kumnorkaew, Takashi Sagawa
2. 発表標題 Enhancement of photovoltaic performance of planar perovskite solar cells with AgInS ₂ :TiO ₂ composites as electron transport layer
3. 学会等名 The 7th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro Hayashi, Mayumi Yukawa, Akinobu Hayakawa, Takashi Sagawa
2. 発表標題 Nanostructured Sb ₂ S ₃ for hybrid solar cells
3. 学会等名 The 7th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 アルトゥン ムトゥル エゲ, 蜂谷 寛, 佐川 尚
2. 発表標題 有機太陽電池電子輸送中間層用亜鉛ドーパ酸化スズの作製
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mayumi Yukawa, Akinobu Hayakawa, Takashi Sagawa
2. 発表標題 Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells with Antimony Sulfide-Metal Composites
3. 学会等名 231st ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Anusit Kaewprajak, Khanthawut Lohawer, Tuksadon Wutikhun, Benchaporn Meemuk, Pisit Kumnorkaew, Takashi Sagawa
2. 発表標題 Effect of Crystallizable Solvent on Phase Separation and Charge Transport in Polymer-fullerene Films
3. 学会等名 2nd International Conference on Advanced Materials Research and Manufacturing Technologies (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Sagawa
2. 発表標題 Fundamental aspects on solution processes for printable solar cells with high power conversion efficiency
3. 学会等名 8th International Symposium of Advanced Energy Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐川 尚
2. 発表標題 有機 - 無機複合ナノ材料の設計と機能デバイスへの応用
3. 学会等名 「京都アカデミアフォーラム」 in 丸の内 京大テックフォーラム エネルギー材料科学の最先端 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Anusit Kaewprajak, Pisist Kumnorkaew, Takashi Sagawa
2. 発表標題 Solution processes for printable solar cells with organic/inorganic semiconducting materials
3. 学会等名 1st MRS Thailand International Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Peizhao Liu, Yutaka Okazaki, Emilie Pouget, Takashi Sagawa, Reiko Oda
2. 発表標題 Asymmetry Optical Properties of Perovskites CsPbBr ₃ Nanocrystals after Oriented Attachment on the Surface of Silica Nanohelices
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Sagawa
2. 発表標題 (AgIn) _x Zn _{2(1-x)} S ₂ Quantum Dots with ZnO or TiO ₂ for Inorganic/Organic Hybrid or Metal Halide Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Peizhao Liu, Yutaka Okazaki, Emilie Pouget, Takashi Sagawa, Reiko Oda
2. 発表標題 Chirality Induced from Inorganic Silica Nanohelices Templates to Inorganic Perovskites Nanocrystals
3. 学会等名 The 31st International Symposium on Chirality (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Peizhao Liu, Yutaka Okazaki, Emilie Pouget, Takashi Sagawa, Reiko Oda
2. 発表標題 Asymmetric Optical Properties of Perovskites CsPbBr ₃ Nanocrystals with Silica Helices
3. 学会等名 2019 Tohoku University's Chemistry Summer School (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 考岐、蜂谷 寛、佐川 尚
2. 発表標題 ルチル型酸化チタンナノロッドアレイへのニオブドープとその影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 考岐、蜂谷 寛、佐川 尚
2. 発表標題 Nb-doped TiO ₂ Thin Films Prepared through TiCl ₄ Treatment for Improvement of Their Carrier Transport Property
3. 学会等名 応用物理学会関西支部2019年度第3回支部講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hiroataka Ihara, Makoto Takafuji, Yutaka Kuwahara, Yutaka Okazaki, Naoya Ryu, Takashi Sagawa, Reiko Oda	4. 発行年 2019年
2. 出版社 John Wiley & Sons Limited	5. 総ページ数 409
3. 書名 Supramolecular web and application for chiroptical functionalization of polymer (Chapter 11, pp. 297-337), Molecular Technology; Synthetic Innovation, Volume 4, edited by Hisashi Yamamoto and Takashi Kato	

〔産業財産権〕

〔その他〕

量子エネルギープロセス分野（佐川研究室）のホームページ_論文など http://www.quantenepro.energy.kyoto-u.ac.jp/report.html 京都大学 教育研究活動データベース_佐川 尚 http://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/im1aD 量子エネルギープロセス分野ホームページ http://www.quantenepro.energy.kyoto-u.ac.jp 京都大学教育研究活動データベース http://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/im1aD

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考