

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05597

研究課題名(和文)ペロブスカイト太陽電池耐久性要因の解明及び鉛フリー材料開発と応用に関する研究

研究課題名(英文) Investigation to determine the factor of long-term stability and development of Pb-free materials for application

研究代表者

馬 廷麗 (MA, TINGLI)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号：20380545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年急速に発展してきたペロブスカイト太陽電池は次世代太陽電池技術として期待されている。しかし、現段階では、デバイスの耐久性が悪く、また規制された鉛を使用するため、実用化には問題がある。本研究では高性能かつ耐久性に優れた太陽電池の開発を目的とし、カーボン電極ベースとした有機無機ペロブスカイト太陽電池を構築し、耐久性について検討した。更に3種類のピスマス鉛フリーペロブスカイトを設計し、合成を行い、デバイスへ応用した。

研究成果として、20編の論文(国際共著18編)を発表し、国際会議で招待講演など12件を行った。得られた知見はペロブスカイト太陽電池の実用化に非常に有意義な成果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In recent years, lead-based perovskites have become the most promising photovoltaic material showing an excellent photoelectronic performance. However, the lead-based perovskite has the issues of instability and environmental problem. In this project, we carried out the studies of improvement of the stability by using carbon electrode to replace Au and spiro hole transfer material. We also designed and synthesized several new lead-free Bi-based double perovskite materials. We investigated the crystallite and electronic structure and optical properties by various testing methods. The Bi-based Pb-free perovskite solar cells were also fabricated. The performance have been evaluated by J-V curves and IPCE.

Based on the results, we published 20 papers(during them, 18 publications are collaboration with abroad). We also presented our results at international conferences as invited speaker and oral presentaion. We think that these results are very important for PSCs.

研究分野：太陽電池、ナノ機能材料

キーワード：ペロブスカイト 耐久性 鉛フリー 高効率 カーボン電極 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、次世代太陽電池として、全固体ペロブスカイト有機無機複合薄膜太陽電池 (PSC) が発表され、わずか数年で 22% を達成し、世界中で大きな注目を集めている。しかし、有機無機ペロブスカイトは耐久性が低いという問題や、鉛が含まれている為、地球環境に悪影響を及ぼすという問題もある。

(2) これらの問題を解決するために、申請者らを含めた国内外の研究グループで、研究が盛んに行われている。しかし、有機無機 Pb ペロブスカイトデバイスの耐久性改善は困難である。一方、近年環境に優しい鉛フリーペロブスカイトに関する研究は近年盛んに行ってきたが、デバイスの光電変換効率はまだ低い。以上のことから、ペロブスカイト太陽電池を高性能化するためには、新材料開発やデバイス構造の最適化が急務となっている。

2. 研究の目的

(1) 高性能かつ耐久性に優れた太陽電池の開発を開発する。またペロブスカイト太陽電池の耐久性に影響する要因を明らかにする。

(2) 耐久性が良いかつ無毒な鉛フリー無機ダブルペロブスカイトをデザインし、第一原理計算によるバンドギャップなどを計算し、組成及び構造を最適化する。設計した材料の合成を行い、物性を研究し、太陽電池を作製し、性能を評価する。高性能かつ耐久性が優れたデバイスを開発する。

3. 研究方法

(1) デバイスの耐久性に関する研究

① 耐久性が改善された要因を解明した：まず、ペロブスカイトデバイスの耐久性が改善された要因を解明した。更なる耐久性に優れた高性能デバイスを開発するための知見を得た。

② デバイスの構築と最適化・光電変換性能及び耐久性の評価した：合成した鉛フリーダブルペロブスカイトを用いてデバイスを作製し、太陽電池としての光電変換性能を評価した。更にデバイス構造を最適化し、性能の改善を行った。太陽電池の光電変換メカニズムと性能及び耐久性を評価した。

③ 変換効率及び耐久性に及ぼす要因について検討した：作製したデバイス中での電子注入及び拡散メカニズムについて検討した。合成したペロブスカイトの性質及び電子と正孔の形成状態も明らかにすることで、光電変換と耐久性のメカニズムを解明した。

(2) 鉛フリー無機ペロブスカイトに関する研究

① 材料のデザインと第一原理計算

安定性の高い鉛フリーペロブスカイトを得るために、ダブルペロブスカイト材料 (A2BB'X6) をデザインした。そのバンドギャップに大きく影響する B サイトでは Bi, Sb; ハロゲン X サイトでは I, Cl, Br, I を

使用した。デザインした 6 種類の材料の電子構造及び光学性質について検討した。

② バンドギャップの結果から選出したビスマス鉛フリーペロブスカイトを合成し、物性に関する評価した。ビスマス鉛フリーペロブスカイトの合成は固相法及びゲル-ゾル法により合成し、XRD, SEM, XRD などの測定を行った。

③ 光電変換デバイスの作製を行い、性能の評価をした。まず、スピコート法により、TiO₂ 緻密膜、TiO₂ 多孔質膜及びプロブスカイト膜を作製した。その後、Au 電極の代わりにカーボン電極を使用し、デバイスを構築した。更にデバイスの性能について、I-V 電流-電圧曲線、IPCE 量子効率などを測定した。

4. 研究成果

(1) 太陽電池の耐久性についての研究

無機有機 Pb プロブスカイト層の上に、カーボン電極を使用することで、デバイスの耐久性を改善されることを実証した。耐久性を更に改善するため、プロブスカイト層にカーボン層をカバーし、その上に疎水性高分子層を作製することで、耐久性がさらに大幅に改善されることがわかった。

また耐久性に影響する要因を調べるために、一連の研究を行った。プロブスカイトと水、酸素及び光との化学反応を考察し、また光を照射しながら、湿度を 10-80% の範囲で耐久性を調べ、耐久性に影響する要因を見出した。更に、効率を改善するために、ホール輸送層の添加効果にも調べた。

(2) 鉛フリー無機ペロブスカイトについての研究

① 第一原理で検討した結果から、ハロゲン原子 X = Cl, Br, I の順で、イオンサイズの増大に従って、Cs₂NaBX₆ のバンドギャップが小さくなり、ヨウ素を使用した場合はバンドギャップが一番小さいことが確認できた。また Cs₂NaSbI₆ と Cs₂NaBiI₆ の間接バンドギャップはそれぞれ 1.65eV と 1.68 eV であることを推測した。

② 選出したビスマス鉛フリーペロブスカイトを合成し、物性に関する評価した。ビスマス鉛フリーペロブスカイトを固相法及びゲル-ゾル法により合成し、XRD, SEM, XRD などの測定を行った。以下はその結果である計算結果から有望な鉛フリーペロブスカイトを固相法及びゲル-ゾル法により合成し、XRD, SEM, XRD などの測定を行った。

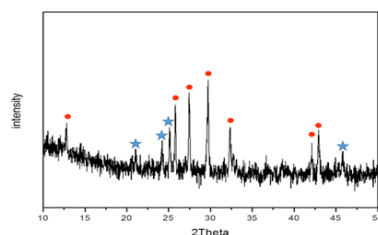


Fig.1. XRD pattern of the as-prepared sample

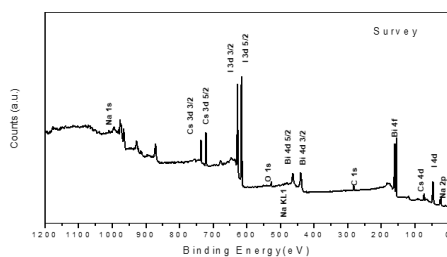


Fig.2. XPS data of the as-prepared samples

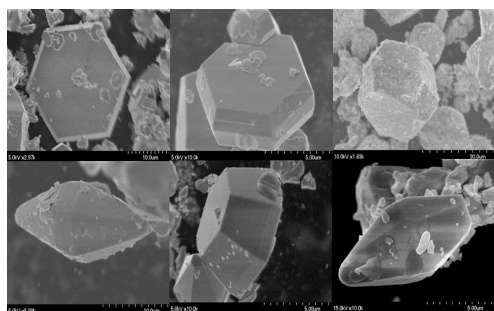


Fig.3. SEM images of the as-prepared crystal

測定結果から、目的の材料が合成できていることがわかった。これは報告例がなく、新しい鉛フリーペロブスカイトである。中では、特に、 $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ の結晶成長のメカニズムについても検討した。結晶の配向性、粒子のサイズなどを評価し、材料の組成と微細構造の光学性能及び電気化学性能との関係を明らかにした。

しかし、開発した幾つかの鉛フリーペロブスカイトデバイスの光電変換効率が低いため、更なる改善が必要である。そのため、新しい鉛フリーペロブスカイトであるハイブリッドビスマス材料の計算、デザイン、合成及び評価に関する研究も同時に行った。またペロブスカイト太陽電池の効率及び安定性を改善するために、新規な安定性に優れた電子収集層材料の開発及びデバイス構造の最適化などについても研究を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- ①. Shuai Zhao, Kumiko Yamamoto, Satoshi Iikubo, Shuzi Hayase, and Tingli Ma, First-principles study of electronic and optical properties of lead-free double perovskites Cs_2NaBX_6 (B = Sb, Bi; X = Cl, Br, I), Journal of Physics and Chemistry of Solids, 査読有, 117, 2018, 117-121 <https://doi.org/10.1016/j.jpcc.2018.02.032>
- ②. Gao, Likun Wang, Xiaogang Ding, Erling Zhao, Shuzhang Yang, Yingyuan Zhao,

Yanqiang Li, Shufeng Wang and Tingli Ma, Incredible PCE Enhancement Induced by Damaged Perovskite Layers: Deeply Understanding the Working Principle of Additives in Bulk Heterojunction Perovskite Solar Cells, J.Mater.Chem.A., 査読有, 6, 2018, 4365-4373

DOI: 10.1039/C7TA09740A

- ③. Zhanglin Guo, Ligu Gao, Chu Zhang, Zhenhua Xu, and Tingli Ma, Low-Temperature Processed Non-TiO₂ Electron Selective Layers for Perovskite Solar Cells, J.Mater.Chem.A., 査読有, 6, 2018,4572-4589
DOI:10.1039/C7TA10742K
- ④. Wang Liang, Liu Fengjing, Cai Xiaoyong, Wang Gongtang, Tingli Ma, Low-temperature processed compact layer for perovskite solar cells with negligible hysteresis, Electrochimica Acta, 査読有, 235,2017, 640-645
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.145>
- ⑤. Chunfeng Lan, Jingting Luo, Shuai Zhao, Chu Zhang, Weiguo Liu, Shuzi Hayase, and Tingli Ma, Effect of lead-free $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite addition on spectrum absorption and enhanced photovoltaic performance of bismuth triiodide solar cells, J. All. Com, 査読有, 701, 2017, 834-840
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.169>
- ⑥. Hu Zhaosheng, Kapil Gauray, Shimazaki Hiromitsu, Pandey Shyam Sudhir, Tingli Ma and Hayase Shuzi, Transparent Conductive Oxide Layer and Hole Selective Layer Free Back-Contacted Hybrid Perovskite Solar Cell, Journal of Physical Chemistry C, 査読有,121, 2017, 4214-4219
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00760
- ⑦. Gao Ligu, Yang Shuzhang, Yang Hongjing, and Tingli Ma, One-Stage Method For Fabricating Superhydrophobic Stainless Steel Surface and Its Anti-Corrosion Performance, Advance Engineering Materials, 査読有, 19, 2, 2017
<https://doi.org/10.1002/adem.201600511>
- ⑧. Azwar, Baranwal Ajay Kumar, Nakamura Masaki, Shigeki Fujisawa, Pandey Shyam S, Tingli Ma and Hayase Shuzi, Transparent conductive oxide-less back contact dye-sensitized solar cells using flat titanium sheet with microholes for photoanode fabrication, Journal of Photonics for Energy, 査読有, 7, 2017, 015501
<https://doi.org/10.1117/1.JPE.7.015501>
- ⑨. Bisquert Juan, Qi Yabing, Tingli Ma and Yan Yanfa, Advance and Obstacles on

- Perovskite Solar Cell Research from Material Properties to Photovoltaic Function ACS Energy Letters, 查読有, 2, 2, 2017, 520-523
DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00085
- ⑩. Wang Liang, Liu Fengjing, Cai Xiaoyong, Wang Gongtang, Tingli Ma and Jiang Chao Low-temperature processed compact layer for perovskite solar cells with negligible hysteresis, Electrochimica Acta, 查読有, 235, 2017, 640-645.
DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.145
- ⑪. Chunfeng Lan, Jingting Luo, Shuai Zhao, Chu Zhang, Weiguo Liu, Shuzi Hayase, and Tingli Ma, Effect of lead-free (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ perovskite addition on spectrum absorption and enhanced photovoltaic performance of bismuth triiodide solar cells, J. All. Com., 查読有, 701, 2017, 834-840
DOI: 10.1016/j.jechem.2017.02.008
- ⑫. Hu Zhaosheng, Kapil Gauray, Shimazaki Hiromitsu, Pandey Shyam Sudhir, Tingli Ma and Hayase Shuzi, Transparent Conductive Oxide Layer and Hole Selective Layer Free Back-Contacted Hybrid Perovskite Solar Cell, Journal of Physical Chemistry C., 查読有, 121, 8, 2017, 4214-4219
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00760
- ⑬. Chunfeng Lan, Shuai Zhao, Chu Zhang, Weiguo Liu, Shuzi Hayase and Tingli Ma, Concentration gradient controlled growth of large-grain CH₃NH₃PbI₃ films and enhanced photovoltaic performance of solar cells in ambient conditions, CrystEngComm, 查読有, 18, 2016, 9243-9251
DOI: 10.1039/C6CE02151D
- ⑭. Tingting Xu, Lixin Chen, Zhanhu Guo, and Tingli Ma, Strategic improvement of the long-term stability of perovskite materials and perovskite solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 查読有, 18, 2016, 27026-27050
DOI: 10.1039/C6CP04553G
- ⑮. Wang Liang, Liu Fengjing, Wang Jiawei, Cai Xiaogong, Wang Gongtang, Tingli Ma and Jiang Chao, Pinhole-Free Perovskite Films by Methylamine Iodide Solution-Assisted Repair for High-Efficiency Photovoltaics under Ambient Conditions, ACS Applied Materials & Interfaces, 查読有, 8, 2016, 30920-30925
DOI: 10.1021/acsami.6b09978
- ⑯. Shuai Zhao, Liguao Gao, Chunfeng Lan, Shyam S. Pandey, Shuzi Hayase, Tingli Ma, First principles analysis of oxygen vacancy formation and migration in Sr₂BMoO₆ (B = Mg, Co, Ni), RSC Advances, 查読有, 6, 2016, 31968-31975
DOI: 10.1039/C6RA02297A
- ⑰. Chunfeng Lan, Shuai Zhao, Shuzi Hayase, Tingli Ma, Investigation on structures, band gaps, and electronic structures of lead free La₂NiMnO₆ double perovskite materials for potential application of solar cell, Journal of Alloys and Compounds, 查読有, 655, 2016, 208-214
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.187>
- ⑱. Kai Wang, Yantao Shi, Bo Li, Liang Zhao, Wei Wang, and Tingli Ma, Amorphous Inorganic Electron-Selective Layers for Efficient Perovskite Solar Cells: Feasible Strategy Towards Room-Temperature Fabrication. Advanced Materials, 查読有, 28, 2016, 1891
DOI: 10.1002/adma.201505241
- ⑲. Shuai Zhao, Shuzi Hayase, Tingli Ma, First principles study on the electronic and optical properties of B-site ordered double perovskite Sr₂MMoO₆ (M=Mg, Ca, and Zn), Solid State Communications, 查読有, 213-214, 2015, 19-23
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.04.012>
- ⑳. Bai xiaogong, Shi yantao¹, Wang Kai, Dong qingshun, Ma tingli, Synthesis of CH₃NH₃SrxPb(1-x)I₃ with Less Pb Content and Its Application in All-Solid Thin Film Solar Cells, Acta Phys. Chim. Sin, 31, 2015, 285
DOI:10.3866/PKU.WHXB201412241.
- [学会発表] (計 1 2 件)
- ①. 招待講演 : Tingli Ma, Recent Progress of Flexible perovskite solar cell, MRS Spring Meeting 2017, Phoenix Arizona. U.S.A, 2017
- ②. 招待講演 : Tingli Ma, Progress of Pb-free perovskites and their application for solar cells, China Photovoltaic Technology International Conference (CPTIC) Xian, China, 2017
- ③. 招待講演 : Tingli Ma, In-situ Fabrication Integrated electrode of Perovskite Solar Cells, 11th Aseanian Conference on Nano-Hybrid Solar Cells (NHSC11) Himeji, Japan, 2017
- ④. 口頭講演 : Tingli Ma, Development of Pb-free perovskites and their application for solar cells, 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2017), Amsterdam, Switzerland, 2017
- ⑤. 口頭講演 : Tingli Ma, Development of New Materials for Highly Efficient

- Perovskite Solar Cells, AP-HOPV 2017, Yokohama, Japan, 2017
- ⑥. 口頭講演 : Tingli Ma , Strategy Toward Room Temperature Fabrication of Flexible Perovskite Solar Cell, HOPV 2016 , United Kingdom, 2016
 - ⑦. 口頭講演 : Kai Wang, Chunfeng Lan, Yangtao Shi, Shuzi Hayase, Tingli Ma, Feasible Strategy towards Low temperature Fabrication of Flexible Perovskite Solar Cell, EU PVSEC 2016, Germany, 2016
 - ⑧. 招待講演 : Kai Wang, Tingli Ma, Amorphous WO_x as Electron Selective Layer for Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells, 2016 MRS Fall Meeting, Boston, USA, 2016
 - ⑨. 招待講演 : Kai Wang, Tingli Ma, Development nano functional materials for perovskite solar cell, EMN Photovoltaics Meeting 2016, Hong Kong China, 2016
 - ⑩. 口頭講演 : Kai Wang, Qingshun Dong, Chunfeng Lan, Shuai Zhao, Tingli Ma, Low temperature and solution processed electron selective layer for flexible perovskite solar cells, XXIV International Materials Research Congress 2015, Mexico, 2015
 - ⑪. 招待講演 : Tingli Ma, Kai Wang, Yantao Shi, Development of nanomaterials and application in DSSCs and Perovskite solar cells, The Second Conference on New Generation Solar Cells 2015, China, 2015
 - ⑫. 口頭講演 : Kai Wang, Yangtao Shi, Tingli Ma, WO_x and SnO₂ as Electron Selective Layer for Perovskite Solar Cells Base on New Pt-like Counter Electrodes, The 7th International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV 2015), Roma, Italy, 2015

[産業財産権]

[その他]

ホームページ等

<http://www.life.kyutech.ac.jp/~tinglima/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

馬 廷麗 (MA, Tingli)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号 : 2 0 3 8 0 5 4 5