

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05063

研究課題名（和文）耐湿性を有するフッ素系複合化ペロブスカイト太陽電池の最適組成の理論的探索

研究課題名（英文）Theoretical design of optimum composition of fluorine-based composite perovskite solar cells with moisture resistance

研究代表者

高羽 洋充 (Takaba, Hiromitsu)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：80302769

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：CF<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>（TFA）をAサイトに導入したフッ化物ハライドペロブスカイトは安定に存在しうるが、バンドギャップは1.6 eV以上となることが明らかとなった。バンドギャップを1.4 eVの適正值に近づけるためには、AサイトイオンのCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>による部分置換が有効である。また、Parallel型TFAPbI<sub>3</sub>（001）表面へは水分子が吸着しないことがDFT計算から示唆され、期待していた表面疎水性が発現することが明らかとなった。以上より、TFAPbI<sub>3</sub>が耐湿性をもつ太陽電池材料として有望であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機無機ペロブスカイトは次世代の低コスト太陽電池材料として注目を集めている。しかしながら、水などによる構造劣化が実用化に向けての大きな課題となっている。本研究では、Aサイトイオンにフッ化物を導入したペロブスカイト、あるいはXサイトにフッ素イオンを導入したフッ素系ペロブスカイトの新規組成を提案し、劣化耐性が期待できることを理論計算で明らかにした。これは、有機無機ペロブスカイトの実用化に向けて大きな一歩である。

研究成果の概要（英文）：Fluoride halide perovskites with CF<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> (TFA) substituted into the A site can exist stably, but the band gap is found to be above 1.6 eV. Partial substitution of A-site ions with CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> is effective to bring the band gap closer to the appropriate value of 1.4 eV. DFT calculations suggest that water molecules do not adsorb on the parallel TFAPbI<sub>3</sub> (001) surface, indicating that the expected surface hydrophobicity is realized. These results indicate that TFAPbI<sub>3</sub> is a promising material for moisture-resistant solar cells.

研究分野：材料化学

キーワード：ハライドペロブスカイト 太陽電池 フッ化物系 フッ素化合物 密度汎関数法 耐湿性 劣化 部分置換ペロブスカイト

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

有機無機ペロブスカイト太陽電池は  $ABX_3$  を基本構造とする。最も一般的な組成は、2009年に Kojima, Miyasaka らによって報告された  $CH_3NH_3PbI_3$  であるが [J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050.]、A サイトイオンの  $CH_3NH_3^+$  の拡散により構造劣化を起こす。実際には、分子サイズの大きい A サイトイオンの拡散よりも X サイトの I の方が拡散障壁が小さく [Haruyama et al., J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 10048]、X サイト欠陥の拡散が構造劣化に大きく影響していると考えられている。I 欠陥は水分子と I が反応し、HI あるいは  $I_2$  として格子から引き抜かれる。したがって、水分子との反応が劣化のトリガーとなっていることから、材料自体の疎水性を向上させることで劣化を抑制できると考えられる。しかしながら、現在、様々な組成のペロブスカイトが開発されているが、材料の疎水化に着目した研究はない。そこで本研究で注目するのが、A サイトイオンにフッ化物を導入したペロブスカイト、あるいは X サイトにフッ素イオンを導入したフッ素系ペロブスカイトである。フッ化物処理はポリマー表面を疎水化し、水中での安定性や耐湿性を改善することが知られている。したがって、A/X サイトへのフッ素導入は、外部分子(水)との反応性を抑制し、劣化しないハライドペロブスカイト太陽電池の実現が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、理論計算(密度汎関数法)を用いて、フッ素系複合化ペロブスカイトの安定構造と電子構造を明らかにし、太陽電池として最適な電子物性をもつ化学組成を見出すことである。フッ素系ペロブスカイトの構造としては、B/X サイト元素の多数候補の組み合わせ、およびそれらの複合化構造を想定し、理論計算で網羅的に評価する。また、水分子の吸着性と反応性を理論計算で検討することで、提案構造の耐湿性を評価する。具体的な検討項目としては、Gold Schmidt 則を満たすフッ化物構造の作成、複合化ペロブスカイトの構造安定性の評価、電子構造(バンドギャップ、バンド構造、吸収波長)評価、外部分子との反応性評価(耐湿性)について検討を実施し、最終的に、耐水性を有する新規有機無機ペロブスカイトの組成と構造を理論計算に基づいて明らかにする。

## 3. 研究の方法

安定構造と電子構造の解析には平面波を基底とする一般化密度勾配近似の密度汎関数法(DFT)を用いた。**functional** には **PBE** を用いた。また、初期構造は立方晶  $MAPbI_3$  をもとに **A/X** サイトを置換することで構築した。水の吸着エネルギー計算には、 $MAPbI_3$  (**001**)面の表面モデルを作成して用いた。

## 4. 研究成果

### (1) Gold Schmidt 則を満たすフッ化物の探索

Gold Schmidt 則はペロブスカイト構造の安定性を評価する経験的指標であり、構成イオンの大きさから計算される許容因子( $t$ )で結晶構造安定性を評価する。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

$r_A, r_B, r_X$ はそれぞれ **A**、**B**、**X**の各イオン半径

ここで、 $t = 0.9 \sim 1.1$  のとき立方型ペロブスカイト構造、 $t = 0.9 \sim 0.75$  のとき斜方晶、単斜晶、正方晶、 $t = 0.75$  以下では、歪が大きいイルメナイト構造という別の結晶構造をとるとされる。今回いくつかのフッ化物系 **A** サイトイオンについて検討したが、許容因子を考慮すると **CF<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>(TFA)** が有望であることがわかった。**TFA** を **A** サイトに含むフッ化物系ハライドペロブスカイトの許容因子を表 **1** にまとめた。

表 **1** フッ化物 **A** サイトイオンをもつハライドペロブスカイトの許容因子

	許容因子
<b>MAPbI<sub>3</sub></b>	<b>0.880</b>
<b>TFAPbI<sub>3</sub></b>	<b>1.044</b>
<b>TFA/MAPbI<sub>3</sub></b>	<b>0.962</b>
<b>FAPbI<sub>3</sub></b>	<b>0.957</b>

表 **1** に示したフッ化物系ペロブスカイトの許容因子は、この化合物が立方型ペロブスカイト構造をとり得ることを示している。また、一般的なハライドペロブスカイトとして知られる **MAPbI<sub>3</sub>** や **FAPbI<sub>3</sub>** と比較すると **F** の大きなイオン半径のために許容因子は増加する傾向となった。このことから、**TFA** よりも大きなフッ化物イオンでは、**PbI<sub>3</sub>** 系のペロブスカイト構造を保つことは難しいと推測される。

## (2) 複合化ペロブスカイトの構造安定性と電子構造の評価

DFT 計算を用いて、各構造の最適化計算を行った。A サイトに位置する **TFA** の配向性についても検討した。**TFA** のフッ素基はアミノ基よりもかさ高い。したがって、**TFA** の配向性によっては **PbI<sub>3</sub>** の骨格に歪をもたらすと考えられる。DFT 計算から得られた **TFAPbI<sub>3</sub>** の安定構造を図 **1** に示す。この図に示されるように、**TFA** が同じ配向性をもつものを **Pararell** 型、互い違いに配向するものを **Opposite** 型と名付けた。図 **1** に示されるように、**TFA** の配向性が格子の歪みに影響することが明らかとなった。**Pararell** 型では **Pb-I** 結合が一方向に歪んでいたのに対し、**Opposite** 型では対称的に歪んでいることがわかる。一般に対称性が高い方が安定であると考えられることから、**Opposite** 型の方が安定な構造だと思われる。

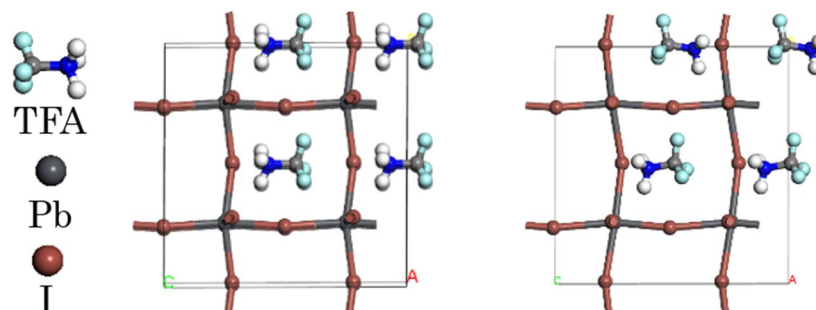


図 **1** **TFAPbI<sub>3</sub>** の結晶構造モデル (左) **Pararell** 型、(右) **Opposite** 型

表 1 . 安定構造の格子定数とバンドギャップ計算値

組成	格子定数 <b>a,b,c</b> [Å]	バンドギャップ [eV]
<b>MAPbI<sub>3</sub></b>	<b>12.66 12.68 12.82</b>	<b>1.56</b>
<b>Parallel 型 TFAPbI<sub>3</sub></b>	<b>12.90 12.91 13.09</b>	<b>1.94</b>
<b>Opposite 型 TFAPbI<sub>3</sub></b>	<b>12.92 13.12 12.91</b>	<b>1.65</b>
<b>Parallel 型 TFA/MAPbI<sub>3</sub></b>	<b>12.84 12.79 12.85</b>	<b>1.56</b>
<b>Opposite 型 TFA/MAPbI<sub>3</sub></b>	<b>12.88 12.96 12.79</b>	<b>1.51</b>

表 1 には、DFT から得られた安定構造の格子パラメータ、バンドギャップの計算結果を示した。A サイトイオンの TFA の配向性は主に **b** 軸方向の格子定数に影響していることがわかる。また、**TFAPbI<sub>3</sub>** のバンドギャップは 1.6 eV 以上となった。一般に、太陽電池では 1.4 eV 程度の吸収が求められることから、**TFAPbI<sub>3</sub>** のバンドギャップは大きすぎると考えられる。バンドギャップは Pb の 6p 軌道の下端と I の 5p 軌道の上端から形成される。そのため、Pb-I 結合の伸長により相互作用が小さくなった結果、バンドギャップが増大したと考えられる。したがって、フッ化物ハライドペロブスカイトでは、イオン半径の大きいフッ素の格子定数への影響をなるべく軽減することが必要である。そこで、TFA の一部を MA で部分置換した構造についても検討した。表 1 に示されているように **TFA/MAPbI<sub>3</sub>** では、**TFA** 単独よりもバンドギャップは小さくなった。特に、**Opposite 型 TFA/MAPbI<sub>3</sub>** では **MAPbI<sub>3</sub>** よりも適正值に近く、部分置換がフッ素系ハライドペロブスカイトのバンドギャップ調整に有効であることが明らかとなった。

### ( 3 ) 外部分子との反応性評価 ( 耐湿性 )

表面に水分子を吸着させ吸着エネルギーを DFT で求めた。Parallel 型 TFAPbI<sub>3</sub>(001)表面モデルと **MAPbI<sub>3</sub> (001)**表面モデルにおける水分子の吸着エネルギーを求めたところ、それぞれ、1.3 kcal/mol および -8.3kcal/mol となった。つまり、MAPbI<sub>3</sub>(001)表面上で水分子は安定に吸着するが、A サイトを TFA に置換することで、水分子の吸着を抑制できることが明らかとなった。表面近傍の原子電荷を求めたところ、A サイトに導入した TFA は MA よりも分子電荷が小さく、また、I 原子の負電荷も TFA の導入によって値が小さくなった。これは、TFA の導入によって表面の分極性が減少し、その結果として水分子の吸着エネルギーが減少したことを示唆している。また、I 原子の電荷が小さくなったことから、HI や I<sub>2</sub> の生成に至る劣化反応が進行しにくいとも考えられる。

### ( 4 ) 結論

**CF<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>** ( TFA ) を A サイトに導入したフッ化物ハライドペロブスカイトは安定に存在しうるが、バンドギャップは 1.6 eV 以上となることが明らかとなった。バンドギャップを 1.4 eV の適正值に近づけるためには、A サイトイオンの **CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>** による部分置換が有効

である。また、Parallel 型 TFAPbI<sub>3</sub> (001) 表面へは水分子が吸着しないことが DFT 計算から示唆され、期待していた表面疎水性が発現することが明らかとなった。以上より、TFAPbI<sub>3</sub> が耐湿性をもつ太陽電池材料として有望であることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 廣澤 史也、樋口 隼人、高羽洋充	4. 巻 10
2. 論文標題 マテリアルズインフォマティクスのための計算化学シミュレーション技術	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 17-26
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 樋口 隼人、高羽 洋充	4. 巻 50
2. 論文標題 コンピュータ化学の膜分離への応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 分離技術	6. 最初と最後の頁 30-36
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hiromitsu Takaba
2. 発表標題 Modeling of Emission Properties of Structural Distortion Induced Substituted Halide Perovskites
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiromitsu Takaba
2. 発表標題 Molecular modeling of stability and emission properties of halide perovskites
3. 学会等名 Materials Oceania 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大野 貴也、高羽 洋充
2. 発表標題 DFT計算をベースとしたハライドペロブスカイト量子ドット発光波長の予測
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

高羽研究室ホームページ <a href="http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~bt13452/">http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~bt13452/</a>
--

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------