

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82646
研究種目：基盤研究(A)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：17H01317
研究課題名（和文）有機無機ハイブリッドペロブスカイトを用いた光インターカレーションデバイスの研究

研究課題名（英文）Research on Photo-Intercalation Devices based on Organic-Inorganic Hybrid Perovskites

研究代表者
山口 周（Shu, Yamaguchi）

独立行政法人大学改革支援・学位授与機構・研究開発部・特任教授

研究者番号：10182437
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,500,000円

研究成果の概要（和文）：新しい太陽光発電デバイスである有機-無機ハイブリッドペロブスカイトを用いた太陽電池が高い発電効率を示すメカニズムを明らかにするため、このペロブスカイト材料をイオンと電子の双方が電荷を運ぶ混合伝導体であると捉えて電気化学特性を明らかにするとともに、その背景となる熱力学的安定性について解析を行い、その高い変換効率が有機カチオンであるメチルアンモニウムイオンの不安定性と密接に関係することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の太陽光発電デバイスとして期待されるペロブスカイト太陽電池が高い効率を示す原因について、専ら半導体である従来の太陽電池材料とは異なり、ペロブスカイト材料を電子のみが伝導する単純な半導体ではなくイオンも電気輸送に関与するイオン伝導体でもあると捉え、固体化学的・熱力学的な詳細解析を行うことにより有機カチオンの役割を明らかにした研究であり、ペロブスカイト太陽電池の最適化と実現に向けて重要な知見を提供した。

研究成果の概要（英文）：In order to understand the mechanism of the high efficiency of solar cell devices based on organic-inorganic hybrid perovskites, investigations have been made on the electrochemical properties of the perovskite materials with focusing mixed conducting properties of ionic and electronic carriers, and the thermodynamic stability behind the electrochemical properties has been also studied. It has been suggested that the high efficiency is closely associated with the instability of the methylammonium cation.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：無機-有機ハイブリッドペロブスカイト 光電池 インターカレーション イオン伝導 蓄電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光からエネルギーを電気エネルギーに変換する太陽光発電はめざましい発展を遂げているが、中でも有機-無機ハイブリッドペロブスカイト ($APbX_3$: A はプロトン化メチルアミンイオン ($MA:H$)⁺などの有機カチオン, X はハロゲン元素) を用いた新しい太陽電池(PV)は、溶液プロセスを用いた簡易な方法で作製したデバイスにおいても 20%を越える高い効率が得られるという優れた特性を有する。研究開始当初はその基本物性は未解明であったが、この物質が高イオン輸率を有するとの推定から、固体イオニクス分野においても高イオン移動性と高変換効率の関係に関心が持たれはじめた頃であった。イオン移動が関与する場合には、非イオン伝導性の半導体の PV とは全く異なり、光電圧により誘起された電極間電位差によるイオン分極の影響が予想されるため、これが PV 分極におけるヒステリシスの原因と考えるに至った。イオン輸率が無視できない場合、従来の半導体太陽電池を基本として原理を議論すること自体には本質的な限界があり、光照射によるイオン分極(光分極)によって $APbX_3$ 中に p-i-n 構造が生じることが高効率の原因と考えることもできる。固体化学ならびに固体イオニクスを基本として、その基本的な電気化学特性と光励起過程を統一的に理解する必要があるとの発想が本研究の背景となっている。なお、研究開始当初は $(MAH)PbX_3$ 系を擬三元系として取り扱うのが一般的であったが、有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの組成表記としては、プロトン化メチルアミンイオン ($MA:H$)⁺ を考えた擬四元系化合物とするのが正しい熱力学表現であることが本研究により明らかになったため、本報告書では MA-H-Pb-Br 擬四元系として記述している。

2. 研究の目的

(1) 輸送特性と電気化学的安定性、熱力学安定性

本研究では $APbX_3$ をイオン-電子混合伝導体と捉え、欠陥化学に基づいた解析とイオン移動に伴うイオン分極現象について、電気化学輸送特性の測定とその解析を行い、現在も議論が継続している高効率のメカニズムの解明を目指すとともに、このイオン移動を基にした機能設計の可能性を追求する。また、光分極による光充電を行う光インターカレーションデバイスの基本的な機能設計を行うとともに、光電気化学測定による動作特性の確認と最適化を行うことを目的とする。また、研究開始当初には情報がなかった熱力学的安定性を考慮に入れることにより、熱力学的安定領域と電気化学的分極状態の安定性について解明し、電気化学的分極測定の結果を解析する。これらの特性を測定する上では、高い品質の単結晶試料が必要であり、溶液法を用いた単結晶育成と溶媒を考慮した状態図的検討に基づく合成法についても検討する。

(2) 無機ペロブスカイト系に関する結晶成長と厚膜合成

有機-無機ハイブリッドペロブスカイトにおいては高い伝導度が報告されているが、MA カチオンの活量が雰囲気依存するとともに熱力学的安定性や分極下での安定性が高くないことが判明した。したがって、PI デバイスへの応用という観点からは取り扱いが容易でないことも想定される。そこで、電気化学特性に関する知見が十分に蓄積されていないものの、化学的安定性が比較的高い無機ペロブスカイトハライドに着目し、PI デバイスへの応用適性を左右する合成プロセスの特徴や多結晶厚膜の電気化学特性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 電気化学的分極実験によるキャリア輸送特性の解析

MA-H-Pb-Br 擬四元系の状態図を検討すると共に、溶媒として広く用いられている DMF に対する $(MA:H)PbBr_3$ の溶解度を調べるとともに、濃厚溶液に関する Raoult's 則を仮定した熱力学計算を行い、ペロブスカイト相の生成エネルギーの推定を行った。

電気輸送特性については、Hebb-Wagner 直流分極 (HW) 法による全電子伝導度解析と交流インピーダンス (EIS) 法による全電気伝導度測定を複数の $(MA:H)PbBr_3$ 系単結晶試料について行う。ヨウ化物系と臭化物系の単結晶試料について、試料間の再現性を確認しながら測定を行い、得られた結果への様々な欠陥モデルの適用可能性について検討を行った。また、光充電の基本動作とその特性について検討を行った。

(2) 熱力学的解析と分極化の安定性

Ivanovら^[1]の MA-H-Pb-X (Br/I) 擬四元系の化合物生成に関する熱力学データを用い、組成状態図とポテンシャル状態図について検討を行い、その熱力学的安定性について議論した。

(3) 無機ペロブスカイト系に関する結晶成長と厚膜合成

$CsSnX_3$ (X = I, Br) に着目し、ブリッジマン法などによるバルク結晶の育成およびスピンコート法による薄膜作製による合成プロセスを検討する。バルク結晶の育成においては、混合ハロゲン化物原料の溶融・徐冷による単結晶成長を試みるとともに、メカノケミカル法によるペロブスカイト相生成と溶融凝固プロセスを組み合わせた結晶育成を行った。また、スピンコート製膜においては、ハロゲン化物の DMF 溶液から平滑な均質膜を得るための基板前処理や成膜条件の最適化を行った。

4. 研究成果

(1) 電気化学的分極実験によるキャリア輸送特性の解析

DMF-(MA:H)Br-PbBr₂擬三元系状態図を調査した結果、(MA:H)PbBr₃組成で溶解度が最少になること、溶媒中の(MA:H)PbBr₃とPbBr₂の組成比を変化させることにより(MA:H)PbBr₃組成のA/B比を変化させることができることを明らかにするとともに、PbBr₂飽和条件で単結晶試料を育成して電気輸送特性の測定に供した。

電気化学的分極実験(HW法)による電子/ホールの部分電気伝導度測定とインピーダンス測定による全電気伝導度測定から、(MA:H)PbBr₃系、(MA:H)PbI₃系とともに、中~低X₂(I₂/Br₂)ポテンシャル条件ではイオン伝導が優勢となることがわかった(図1参照)。しかしながら、高X₂および低X₂ポテンシャル条件では、それぞれホール伝導と電子伝導は飽和する様子が見られ、特にヨウ化物系では低X₂ポテンシャル領域で全電子伝導度が波打つ異常が観察される。高X₂ポテンシャル条件での飽和現象は、Vkセンターなどのクラスター形成やA/B-サイト空孔が凍結された状態にある部分ショットキー平衡、ホールトラップ生成などの複合欠陥モデルによって説明は可能である。一方で、特にヨウ化物に顕著な広範囲の低X₂ポテンシャル条件における飽和現象は、臭化物系で仮定した臭素空孔などによる電子トラップ形成を考慮した単純な欠陥モデルでは説明できないため、(MA:H)PbBr₃系と(MA:H)PbI₃系を統一的・合理的に説明する原因を広く追及することとした。

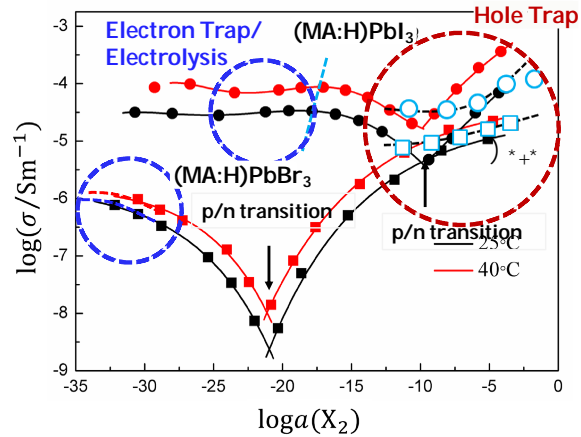


図1 本研究で得られた電気輸送特性:全電子伝導度(HW法)と全電気伝導度(EIS法)

この不思議な分極現象については、次項で述べるように熱力学的安定性から予想される電位窓を考えた結果、電気化学的分極下でのペロブスカイト相の電気分解が関与していることが明らかになった。一方、熱力学的に安定で電位窓が広いと予想されるCsPbX₃系は三元系化合物であり、CsXと共存する条件では、光電気化学的分解反応が起こりにくいことが予想される。臭化物系(CsPbBr₃系)の全電気伝導度測定からは、高温では全ショットキー平衡が成立していると考えられることなど、前報^[2]とほとんど同一の結果が得られたが、僅かにA/B-サイト比依存性が現れること、新たに低温での相転移による伝導度の不連続的な変化が見出された。

また、光励起によるキャリアの寿命やドーパントの影響についても、局所的なイオン移動の影響に関する検討を加えた。さらには、当初の目的であった、イオン分極による光充電反応を利用する光インターカレーション現象についても、その基本的な分極特性である充放電ヒステリシス測定を行った。

(2) 熱力学的解析と分極状態での安定性

メチルアミン(MA: H₃C-NH₂)を含む有機-無機ハイブリッドペロブスカイトは、一般的にはMAHPbX₃(X:ハロゲン)や(MAH)PbX₃と表され、一見MAH-Pb-X擬三元系とみなすことが多いが、MA:Hは正確には(H₃C-NH₂:H)⁺というプロトン配位した有機カチオンイオンであり、その還元体である(H₃C-NH₂:H)⁰は、状態図上には安定に存在しないため、臭化物系の場合MA-H-Pb-Br擬四元系として扱う必要がある。本研究で推定した擬四元系組成状態図は図2(a),(b)のようになり、MA-(MA:H)Br-PbBr₂-Pbのターミナル成分から構成される立体的に歪んだ台形面上での相関係を考えることになるため、組成状態図表現よりもポテンシャル状態図として表す方が合理的である。当初はこの擬四元系に現れるメチルアミンを含む化合物の熱力学データが不明だったために、PbX₂(X=I/Br)に関する既知の熱力学データを用いて、その分解電圧を求めて電位窓を推定する簡易計算を行った。得られた結果は、ヨウ化物系では約0.95V、臭化物系では約1.4Vとなり、このハイブリッドペロブスカイト系で期待される開回路光起電力(それぞれ1.7Vと2.2V)に比べて小さい値となっており、照射下では光分解が進む可能性が示唆される。しかしながら、このPbX₂の分解電圧と図1に示した電解による異常なプラトーの開始点は一致しないため、別の電気化学プロセスを考える必要があると結論した。

Ivanovらが発表したデータ^[1]を用いた熱力学計算において、得られた結果を二次元ポテンシャルダイアグラムとして表現するためには熱力学的自由度f=2とする必要がある。したがって、図2(a),(b)からわかる様に、PbX₂または(MA:H)Xのいずれかをペロブスカイト相と共存させた二相平衡の条件で計算を行うこととした。図3(a),(b)には、それぞれヨウ化物系と臭化物系についてPbX₂相共存下におけるMAHPbX₃擬四元系ペロブスカイトのポテンシャル状態図を示した。(MA:H)PbX₃系ペロブスカイト相の生成エネルギーは非常に小さく(MA + HX + PbX₂ → (MA:H)PbX₃)、(MA:H)PbX₃の反応の標準Gibbsエネルギーは-10kJ以下)であり、どちらの条件での計算結果も大きな差がなかったため、ここではPbX₂相共存条件の結果を示している。これらの結果から、低X₂ポ

テンシャル下では高 MA 蒸気圧となるために MA の蒸発によるペロブスカイト相の分解が起こること、MA 蒸気圧 1atm となる X_2 ポテンシャルはヨウ化物系と臭化物系で大きく異なることがわかる。また、 X_2 ポテンシャルは分極電圧により規定されるため、ヨウ化物系が臭化物系よりも低電解電圧で MA 蒸発が始まることと符合する。すなわち、MA 蒸気圧の相違がヨウ化物系と臭化物系の蒸発分解が始まる分解電圧を規定しており、電気化学的分極により X_2 ポテンシャルが低下して MA が蒸発し、ペロブスカイト相の分解が起こることが奇妙な全電子伝導率の挙動の原因であるとの結論に至った。

このような熱力学的安定性やイオン移動現象を考慮した光分極現象の新しい理解について、その本質的な解釈ができたことが本研究の成果であり、これらは論文として順次発表していく予定である。

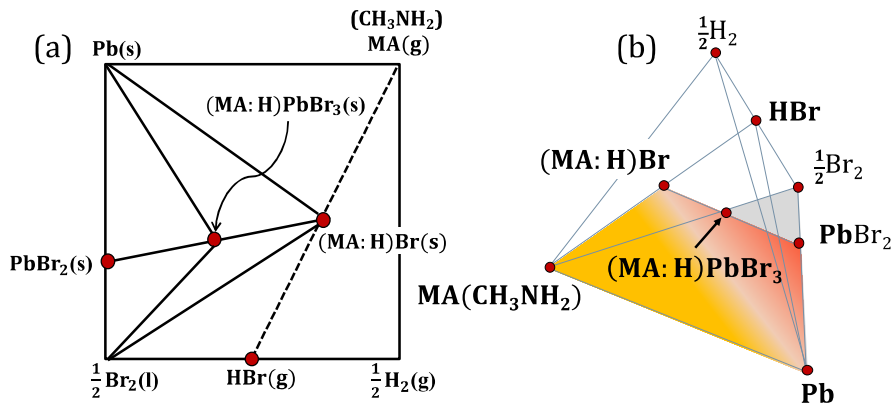


図 2 MA-H-Pb-Br 擬四元系組成状態図：(a)二次元表示，(b)三次元四面体表示

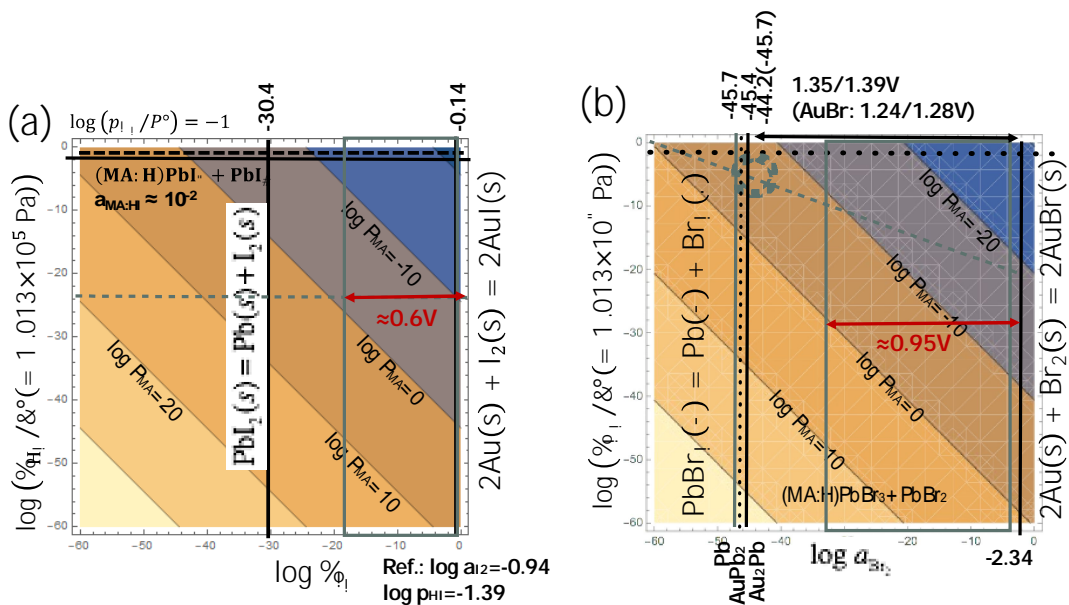


図 3 MA-H-Pb-Br 擬四元系ポテンシャル状態図：(a)ヨウ化物系，(b)臭化物系

(3) 無機ペロブスカイト系に関する結晶成長と厚膜合成

バルク結晶の育成において、ブリッジマン法による $CsSnX_3$ ($X = I, Br$) の結晶育成を試みたところ、 SnX_2 が低融点・揮発性であるために混合ハロゲン化物を溶融・凝固させても合成が困難であることが明らかとなった。そこで、低温合成プロセスとして、乾式メカノケミカル法を用いて室温で反応させた前駆体を熱処理することで合成を試みた。原料として CsX および SnX_2 の混合粉末に対して遊星ボールミル装置を用いてメカノケミカル反応を行い、得られた粉体を加圧成形して真空中で焼成、および溶融凝固処理を行った。 $CsSnI_3$ については、メカノケミカル反応後にペロブスカイト相が得られたが、太陽電池で期待されている α 型相ではなく黄色 γ 相であり、焼成処理を行っても同様であった。また、 $CsSnBr_3$ についてはメカノケミカル処理により立方晶ペロブスカイトの生成が確認されたが、第二相として $CsSn_2Br_5$ の生成が確認された。この試料に真空中焼成処理を行うとペロブスカイト相の純度は向上したが、焼結の進行は認められなかった。また、いずれの組成においても焼成後の溶融凝固処理によるペロブスカイト相の純度の改善は認められず、特に $CsSnI_3$ ではペロブスカイト相の分解が顕著であった。

CsSnI₃ および CsSnBr₃ 焼結体, および CsSnBr₃ 溶融凝固体に対して, 交流インピーダンス法による電気伝導度測定を行ったところ, 焼結体の伝導度はいずれの組成でも同程度であったが, CsSnI₃ ではやや反熱活性的な温度依存性を示した一方, CsSnBr₃ は熱活性的な挙動を示した. CsSnBr₃ の溶融凝固体は焼結体よりも一桁程度高い伝導度を示し, 緻密化の効果が確認された. 以上のように乾式メカノケミカル法によるペロブスカイト相の合成が可能であることが明らかとなり, 低温合成の重要性が示された.

スピコート法による薄膜作製においては, FTO コーティングされたガラス基板を用い, CsI と SnI₂ の DMF 溶液を滴下して CsSnI₃ 相のスピコート製膜を行った. 製膜条件の最適化において, 基板表面の清浄化のために UV オゾン処理を行うが, 処理直後の状態では DMF 溶液の濡れ性が悪く一様な液膜を形成することが出来なかった. 他方で, 処理後に長時間経過した基板や意図的に水分を吸着させた基板では濡れ性が向上してスピコート製膜に堪える液膜を形成出来ることが明らかになった. また, 溶媒の蒸発過程において速やかにペロブスカイト相が析出するため, 蒸発速度が低い製膜条件では不均一な結晶成長が進行してペロブスカイト相の連続膜が形成されないことが分かった. 以上から, 表面を水分吸着などにより安定化させることで濡れ性を高揚させた基板を用い, スピコートプロセスにおいては溶媒の蒸発速度を確保しながら基板を高速回転させることで液膜の厚さを低減して均質なペロブスカイト膜を得られることが明らかとなったが, 一方で原理的に形成可能なペロブスカイト膜の厚さは制限されることが示唆された.

得られた CsSnI₃ 薄膜試料は黒色であり, 透過法による UV-Vis-NIR 測定では既報^[3]のバンドギャップである 1.3eV に対応した光学吸収端が確認された. 目視ではピンホールは認められず, SEM 観察でも μm スケールの均一性が確認され, 吸収端を超えるエネルギーにおける吸光度はおよそ 4 程度であった. 薄膜上に Au 電極を作製し, 暗条件において面内方向におけるインピーダンス測定を行うと, 電子的伝導を示す単一の円弧が観測され, 室温における伝導度は $10\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度であり既報と概ね整合した. 伝導度の温度依存性はやや複雑であり, 室温より低温では弱い熱活性を示す一方で, 室温より高温では反熱活性的な挙動が観測された. 低温では伝導度が時間変化を示さないのに対し, 高温に昇温後は時間と共に伝導度が低下する様子が確認され, 化学的な変化によりキャリア濃度が変化していることが推測される. 室温において定常直流分極による電流値に対する分光照射の影響を測定したところ, 近赤外条件から可視光へと照射光のエネルギーを上昇させると直流電流が増大し, その程度は光吸収と定性的に対応した. 電流値の緩和時間は数 10 分から数時間程度と長く, 光吸収に応じたイオン欠陥濃度の変化に対応して電子欠陥濃度が変化している可能性がある. 以上のようにスピコート法により伝導特性の光応答特性を示す無機ペロブスカイト薄膜を形成できることを示した.

参考文献

- [1] Ivanov, I. L. et al., J. Chem. Thermodyn. 116, 253-258 (2018).
- [2] Mizusaki, J., et al., Solid State Ionics 11, 203-211 (1983).
- [3] Yu, C., et al., J. Appl. Phys. 110, 063526 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Yajima, G. Oike, S. Yamaguchi, S. Miyoshi, T. Nishimura, A. Toriumi	4. 巻 8
2. 論文標題 Hydrogenation of the wide-gap oxide semiconductor as a room-temperature and 3D-compatible electron doping technique	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 115133-1,7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5055302	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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 5件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Shu Yamaguchi, Masashi Hara, Shogo Miyoshi
2. 発表標題 Local distortion by dopants and percolation conductivity in oxides
3. 学会等名 NONSTOICHIOMETRIC COMPOUNDS VII（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoyuki Yamasaki, Shu Yamaguchi
2. 発表標題 Discussion on electrode reaction in partial equilibrium state by EMF measurements
3. 学会等名 NONSTOICHIOMETRIC COMPOUNDS VII（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口 周
2. 発表標題 固体イオニクスを基盤とするナノイオニクスフロンティア：イオニックヘテロジャンクション
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口 周, Wang Kai
2. 発表標題 ハライド系ペロブスカイトの電気輸送特性と化学的安定性：イオン伝導性の影響
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口 周
2. 発表標題 固体イオニクスの革新にむけて：残された課題
3. 学会等名 第14回固体イオニクスセミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎 智之, 山口 周
2. 発表標題 低温における異常なemfからの電極反応の考察
3. 学会等名 第14回固体イオニクスセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口 周
2. 発表標題 Oxide Protonics: Proton Activity in Bulk and Surface
3. 学会等名 第71回固体イオニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎智之, 山口 周
2. 発表標題 ポーラスセラミックスの水和表面におけるイオン伝導と電極反応に関する検討
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口 周
2. 発表標題 化学ドーピングした酸化物の固体化学的特性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口 周、Kai Wang、小林 清、中村 唯我、近藤高志
2. 発表標題 単結晶MAPbBr ₃ の部分電気伝導度測定とその欠陥化学
3. 学会等名 第43回固体イオニクス討論会 (山形県天童市)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shu Yamaguchi
2. 発表標題 Partial Conductivity Measurements of Single Crystalline MAPbBr ₃ and its Defect Chemical Properties
3. 学会等名 3rd Solid-state Chemistry & Ionics (SCI) workshop, (INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University, Fukuoka) (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kai Wang, Yuiga Nakamura, Takashi Kondo, Kiyoshi Kobayashi, and Shu Yamaguchi
2. 発表標題 The Partial Conductivity Measurements on Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Materials
3. 学会等名 21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21), (Padova, Italy) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kai Wang, Yuiga Nakamura, Takashi Kondo, and Shu Yamaguchi
2. 発表標題 The Photo-electrochemical Properties of Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Materials Governed by Ion Migration and Its Application to Photo-electrochemical Devices
3. 学会等名 21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21), (Padova, Italy) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	小林 清 (Kobayashi Kiyoshi) (90357020)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員 (82108)	
研究分担者	三好 正悟 (Miyoshi Shogo) (30398094)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員 (82108)	
研究分担者	田中 和彦 (Tanaka Kazuhiko) (20456156)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・技術専門職員 (12601)	追加：2018年8月1日

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
---------	---------