

令和元年6月18日現在

機関番号：32717

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14533

研究課題名（和文）疑二次元構造の結晶配向性制御による高耐久性ペロブスカイト太陽電池の開発

研究課題名（英文）Crystalline orientation control of quasi two-dimensional structure towards high efficiency and durable perovskite solar cells

研究代表者

實平 義隆 (Sanehira, Yoshitaka)

桐蔭横浜大学・工学（系）研究科（研究院）・研究員（移行）

研究者番号：10751373

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、長鎖アルキルアンモニウムカチオンの疎水性構造の利用により耐湿性を付与した有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池について、足場となる酸化チタン電子輸送層のナノ構造制御によって層状構造を有する二次元ペロブスカイト結晶の配向性制御に成功し、発電層の結晶配向性が外部への電荷移動および太陽電池の光電変換特性に大きく影響することを明らかにした。続いて、三次元系ペロブスカイトにおいて、正孔輸送層との界面に長鎖カチオンを導入した擬似二次元構造についても検討し、効率の向上に寄与することを示した。これらの結果はペロブスカイト太陽電池の実用化に向けた特性の向上に重要な知見といえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

純二次元系ペロブスカイトを用いたペロブスカイト太陽電池の研究として、その結晶配向性を明確に制御し、太陽電池特性への影響を示した点について、類似した研究例は他に見当たらず、本研究が唯一のものとなる。また、光電変換効率についても、純二次元ペロブスカイトとして報告されたものの中では最も高い値を示しており、学術的に独創性の高い結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：The organic-inorganic hybrid perovskite solar cells (PSCs), which moisture resistance is imparted by applying the hydrophobic structure of long-chain alkyl ammonium cation, forms two-dimensional (2D) crystal with layered structure. We succeeded to control the orientation of the 2D perovskite crystal in the PSCs by construction a nanostructure array of TiO₂ electron transport layer which has function as a scaffold of perovskite layer. Resulting photovoltaic characteristics of the 2D-PSCs were improved, and suggested that the crystal orientation of 2D perovskite layer significantly affects charge transfer to external circuit. Furthermore, the quasi-2D structure was formed by introducing long-chain alkyl ammonium cation at the interface between the perovskite layer and the hole transport layer, showed to contribute to enhancing in the photovoltaic properties of PSCs. These results are important guideline for improving the photovoltaic characteristics toward the practical use of the PSCs.

研究分野：太陽電池、酸化物半導体、無機材料化学

キーワード：有機無機複合材料 ペロブスカイト 太陽電池 結晶配向性 ナノ構造制御 ナノ材料 酸化チタン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池 (PSCs) は、高温の製錬工程や真空プロセスを必要としないことから、低コスト化に有利であるとして盛んに研究されている有機系太陽電池である。特に、簡易な溶液塗布法によって作成され、20%以上の光電変換効率 (PCE) が報告されるようになったことから、世界的に大いに注目を集めている。

PSCs の発電層に用いられるメチルアミン (MA) -ヨウ化鉛ペロブスカイト (PVK) では、中心金属の鉛の周囲にヨウ素が配位した PbI_6 八面体が周期的に配列し、その間に MA カチオンが配位することで三次元構造の PVK 型結晶となっている。構造中のカチオン、中心金属、ハロゲンの組み合わせにより、太陽電池特性や耐久性の向上が検討されている。しかし、シンプルな材料で高い PCE が得られる PSCs であるが、カチオンによっては高湿度の雰囲気下では、耐久性の低下が懸念される。これは特に MA を用いた時に顕著となり、空気中の水分と反応して遊離することにより起きる。

そこで、*n*-ブチルアミンヨウ素 (BAI) やフェニチルアミンヨウ素 (PEAI) のように、疎水性の高いアルキル基を有するカチオンを用いることで、PVK 層への水分子の接近や侵入を妨げ、耐湿性の向上が検討されている。しかし、このときの PVK の結晶構造は PbI_6 八面体の頂点共有によるシート層と、有機カチオン層が交互に積層した二次元構造となる。光誘起電荷の移動はこの二次元構造に沿った方向のみに制限され、発電層内から外部回路へと取り出すことが困難になるとされる。しかし、これについて結晶配向性を任意に制御し、電荷移動特性を評価した研究はまだない。実際に BAI や PEAi を用いた先行研究では、PCE が 0.01% 程度と、非常に低い値しか得られていない。また、MA などの異種カチオンとの複合化によって、準二次元構造を有する PVK を用いた PSCs により PCE の改善が試みられているが、これらの PCE は三次元系 PVK には及ばない。

2. 研究の目的

本研究課題では、耐湿性の向上を目的として疎水性アルキルアンモニウムカチオンを導入した二次元 PVK 結晶による PSCs について、二次元結晶の結晶配向性を操作し、電池特性との関係について明らかにする。その際、発電層の調製条件の検討に加え、二次元 PVK 結晶が成長する際の足場となる電子輸送層 (ETL) / PVK 層の界面のナノ構造制御による配向性制御を試みる。また、異種カチオンと複合化についても、結晶配向性の制御により、PSCs の耐久性の向上と高効率化に向けた指針を示す。

3. 研究の方法

二次元 PVK 太陽電池の PCE が低い原因について、光吸収層内における PVK 結晶の配向性に由来し、これを改善することで太陽電池特性が向上するものと考えた。PSCs の発電層は PVK 前駆体溶液を高速で基板にスピコート法により製膜されるが、遠心力の作用で層状構造が基板と並行な方向に配列する。そのため、層状構造に沿って基板と平行移動しかできない光誘起電荷は、外部回路への拡散を妨げられ、発電層内での再結合により電荷損失が起きている。そこで、結晶成長の速度や方向の制御により層状構造を基板と垂直に配列し、電荷が外部へ移動しやすい構造を作製する。

また、発電層から光誘起電子を取り出す電子受容材料として、一般的な PSCs では、20-50 nm の粒径を持つナノ粒子の多孔膜が用いられる。一方、ここでは、直径 20-30 nm、長さ 200-400 nm の繊維状の酸化チタンナノワイヤ (TNW) を基板上に垂直に配列させた TNW アレイ膜を適用する。発電層内に導入された TNW は電荷を捕捉する機能を有する。加えて、発電層を製膜する際には結晶成長の足場となり、TNW に沿って成長する二次元結晶により、垂直配列成分の増加が期待される。

これらのナノ構造の制御技術を駆使することで、二次元 PVK による PSCs について、結晶配向性の制御と、電荷拡散挙動、電荷注入特性への影響について明らかにする。また、アルキルカチオンを異種カチオンと複合化し、この技術を擬二次元 PVK に適用することで、より高効率で耐久性の高い PSC の作成を目指す。

4. 研究成果

(1) 二次元 PVK の結晶配向性の制御

二次元 PVK の結晶配向性は、酸化チタンのナノ構造と、製膜条件により制御した。二次元 PVK の前駆体溶液は、0.6 M BAI、0.3 M ヨウ化鉛 (PbI_2) を *N,N*-ジメチルホルムアミドに溶解して調製した。この溶液を、ETL として酸化チタン緻密膜 (TiO_2CL) または TNW アレイ膜を製膜したフッ素ドーパ酸化スズ透明導電膜 (FTO) 付きガラス基板上にて、スピコート法により塗布した。

図 1 に TiO_2CL 、および TNW 基板上において、それぞれ異なる回転速度でスピコートしたときの二次元 PVK 層の断面構造を、走査電子顕微鏡 (SEM) 画像により示した。 TiO_2CL 上では、7500 rpm でスピコートした場合、PVK 層の表面は平滑となっている。これに対し、1500 rpm でスピコートした場合には表面が粗く、垂直方向に走る粒界が観察された。一方、TNW 上にスピコートした場合、回転速度によらず、TNW と PVK との混合相となり、大きな差異は見られなかった。

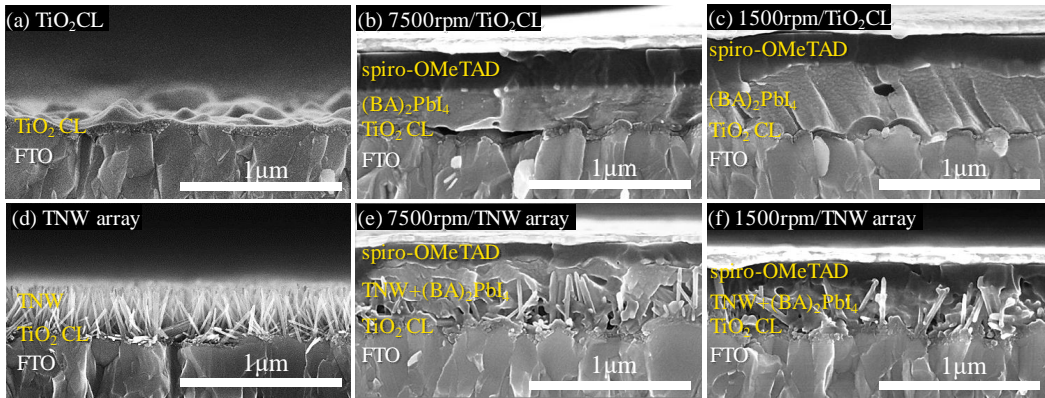


図1. (a)酸化チタン緻密膜、および(d)TNWアレイと、その上に製膜した BA_2PbI_4 膜(b,e:7500rpm, c,f:1500rpm)

膜の結晶配向性は、面外、面内方向の斜入射 X 線回折法 (GI-XRD) により比較した。結果を図 2 に示す。面外の GI-XRD では、7500 rpm の場合には、下地のナノ構造によらず、二次元結晶の層状構造に由来する (00n) ($n=2, 4, 6, 8, 10$) が示された。また、面内では、これらは消失し、代わりに (111) が示された。面内、面外方向で現れるピークが異なることから、高速回転で製膜した場合には、ナノ構造によらず、二次元結晶が基板と平行な水平配向膜となることが示された。一方、1500 rpm の場合には、面外、面内とも、(00n) と共に、(111), (117) が表れた。これは、低速回転で製膜した場合には、PVK の結晶成長が自由に起き、配列がランダム化することを示している。特に、面内において、TNW 上では (111) に対する (002) の強度が TiO_2/CL 上よりも高く、垂直配列した割合が高いことが示される。これは TNW が足場となって二次元 PVK が成長したことで、層状構造が垂直配向したと考えられる。以上により、基板のナノ構造と製膜条件により二次元 PVK の結晶配向性が制御できることが示された。

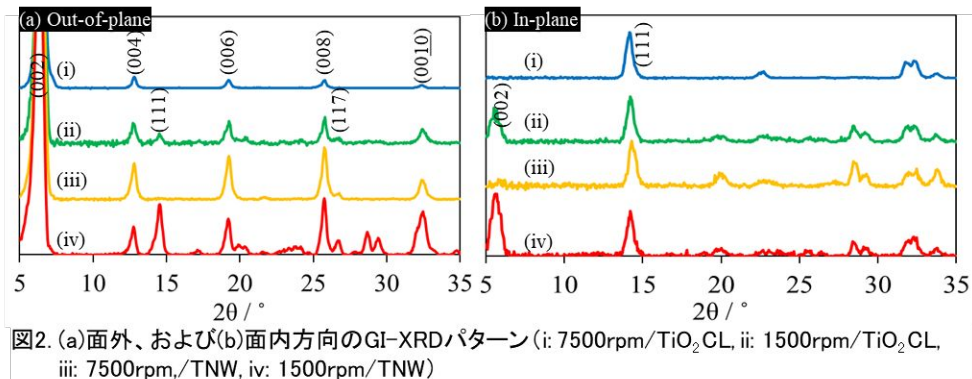


図2. (a)面外、および(b)面内方向のGI-XRDパターン (i: 7500rpm/ TiO_2/CL , ii: 1500rpm/ TiO_2/CL , iii: 7500rpm/TNW, iv: 1500rpm/TNW)

(2) 二次元 PVK の結晶配向性による太陽電池特性への影響

ETL のナノ構造と結晶配向性が異なる二次元 PVK を用いて PSCs を作製し、太陽電池特性への影響について評価した。図 3 にそれぞれの PSCs で最も太陽電池特性が高かったセルの電流-電圧 (J-V) 曲線、外部量子効率 (IPCE) スペクトルを示した。光電流、IPCE とともに、 TiO_2/CL よりも TNW を用いたセルで大きく増加している。これは、TNW が発電層中に貫入することで、電荷の捕集効率が向上したことによる。また、それぞれのナノ構造において、水平配向膜よりもランダム、垂直配向膜の方が光電流は増加している。このとき、IPCE のスペクトル形状が変化せず、全吸収領域で増加していることから、水平配向したものより、ランダムまたは垂直配向したもののほうが外部への電荷移動効率が高いことが分かる。TNW アレイの導入と二次元 PVK の垂直配向により、PCE は 0.48% から 1.44% まで向上した

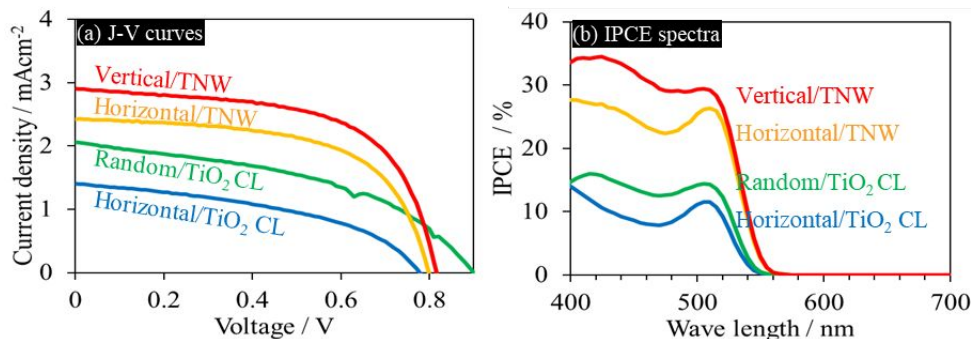


図3. 酸化チタン緻密膜、およびTNWアレイ上に製膜した結晶配向性の異なる BA_2PbI_4 膜の (a)J-V曲線と(b)IPCEスペクトル

(3) 二次元 PVK の結晶配向性と太陽電池特性に関する考察

以上の結果から、二次元 PVK の結晶配向性が太陽電池特性へ及ぼす影響を、図 5 のようにまとめることができる。発電層中の電荷は二次元 PVK の層状構造に沿って移動することから、TiO₂CL 上で水平配向している場合には、電荷の移動は発電層内でのみ限られる。そのため、光誘起電荷は外部回路へと移動できず、再結合により消失する。しかし、配列がランダムな場合には、部分的に垂直配列した結晶も生じる。この部分では外部への電荷移動が可能となり、水平配向膜に比べて太陽電池特性が向上した。また、TNW が導入されると、電子は TNW に捕集されて外部へ取り出されるため、水平配向している場合でも、TiO₂CL 上より太陽電池特性が高くなる。さらに、TNW に沿った結晶成長により二次結晶が垂直配向すると、電子、正孔ともに移動が容易になり、最も高い太陽電池特性が示された。

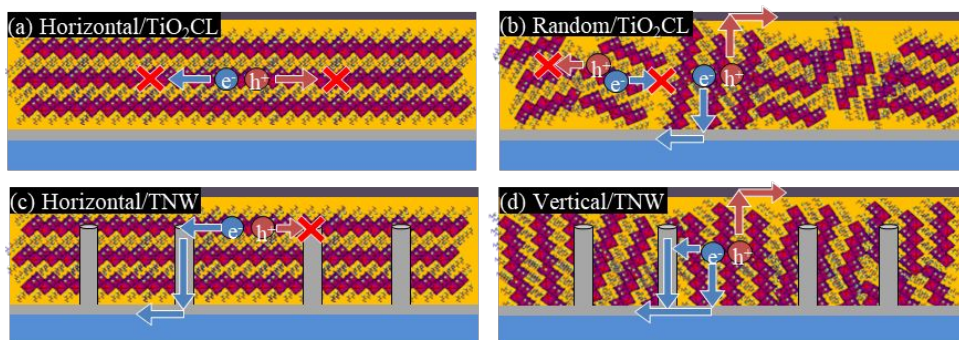


図5. 電子輸送層のナノ構造、およびBA₂PbI₄膜の結晶配向性の違いによる電荷移動特性の違い(a: 水平配向/緻密膜, b: ランダム/緻密膜, c: 水平配向/TNW, d: 垂直配向/TNW)

以上により、PSCs 中の二次元 PVK の結晶配向性は、ETL のナノ構造による制御が可能であり、太陽電池特性の向上に影響することが示された。このようなナノ構造の導入により二次元 PVK の結晶配向性を制御した論文は、他に類似するものが存在しない。また、純粋な二次元 PVK である BA₂PbI₄を用いた PSCs としては、本課題が最も高い太陽電池特性を報告している。

(4) 水蒸気加熱処理法による高結晶性ナノ構造タンデム酸化チタン膜の低温製膜

本課題では、TNW アレイ膜の調製条件の検討において、新たな ETL の製膜法を開発した。これは、基板上に塗布した前駆体膜に対し、飽和水蒸気下で熱処理を行うものである。生成する酸化チタン膜は、高温焼成と同等の高い結晶性を有し、さらに PSCs に適した緻密膜と多孔膜の積層構造を 1 ステップの熱処理で構築することができる。

水蒸気処理では、前駆体溶液を塗布した基板を、少量の水と共にテフロン容器に封入し、125 で加熱した。各種の加熱処理、および水蒸気処理により得られた膜の SEM 像を図 6 に示す。125 で乾燥した場合、5 nm 以下の微細粒子からなる厚さ 100 nm 以下の膜が FT0 表面を覆っていた。また、500 で焼成すると、20-30 nm の粒子からなる厚さ 30-50 nm の緻密膜となる。しかし、粒成長により間隔が開くためクラックが発生した。一方、水蒸気処理では、厚さ 20-30 nm の緻密膜の上に、50-60 nm の八面体粒子による厚さ 100 nm の多孔膜が形成されていた。

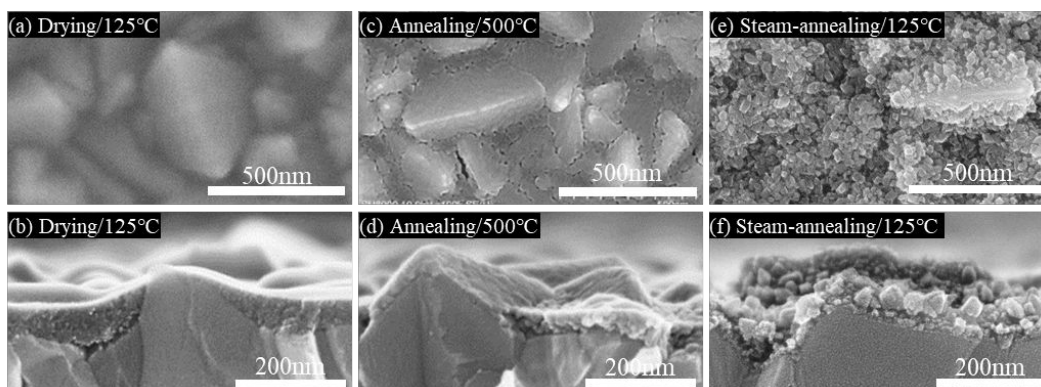


図6. (a, b) 125°Cで乾燥、(c, d) 500°Cで焼成、(e, f) 125°Cで水蒸気加熱処理した酸化チタン膜

PSCs では、ETL/PVK 層界面のホールプロッキング効果と速やかな電荷注入の両立のため、緻密膜と多孔膜の積層膜が用いられるが、2段階の高温での焼成が必要となる。本課題において、低温で、なおかつ一段階の水蒸気処理により同様の構造が得られたことは、PSCs 作製工程の簡略化に向けた重要な知見となる。

図 7a に各熱処理により作製した膜の GI-XRD を示した。125 で乾燥した場合、膜はアモルファス相であり、FT0 のピークのみが示された。また、500 で焼成した場合、酸化チタンは結晶性の高いアナターゼ相となった。一方、水蒸気処理では、25.2° 付近のピークは焼成と同程度の強度を示し、低温での処理にも関わらず高い結晶性が示された。加えて、31.0°、36.3°、37.2° のピークから、ブルッカイト相を含むことが示された。

結晶構造を明らかにするため、水蒸気処理で生じたナノ粒子について、透過電子顕微鏡(TEM)および制限視野電子線回折(SAED)による観察結果を図7b、cに示した。TEM像中の格子間隔とSAEDパターンより、それぞれがアナターゼ相、ブルッカイト相の単結晶粒子であることが分かった。以上より水蒸気処理により得られたナノ構造タンデム膜は、アナターゼ相とブルッカイト相の混合物であることが示された。

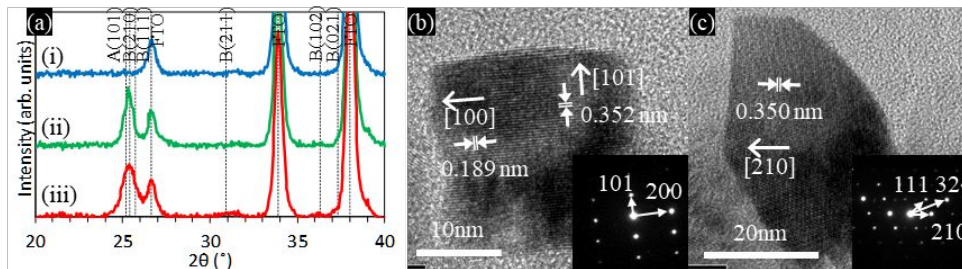


図7. (a)各熱処理をした酸化チタン膜のGI-XRDパターン(i: 乾燥/125°C, ii: 焼成/500°C, iii: 水蒸気加熱/125°C)、および(b, c)水蒸気処理膜のナノ粒子のTEM像とSAEDパターン

低温処理でも高い結晶性を示す理由として、図8のように基板上で水熱反応が起きていると考えられる。前駆体は四塩化チタン分解物により構成され、親水性が高いため、飽和水蒸気下では水を吸着する(図8a)。ここに前駆体が溶出し、薄い反応液層が形成される(図8b)。このとき水熱反応により前駆体膜が緻密膜へと変換され、また、液中にナノ粒子が形成される(図8c)。析出によって溶質が減少すると水層が蒸発し、液層中の粒子が堆積し、緻密/多孔膜のタンデム構造が形成される(図8d)。

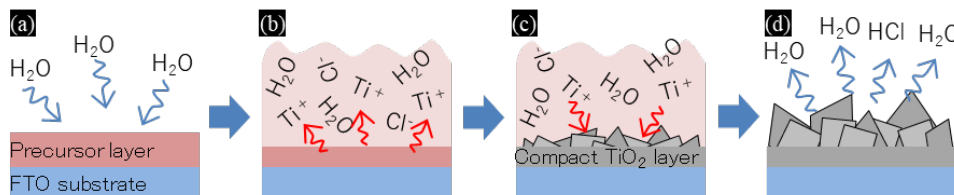


図8. 水蒸気処理によるナノ構造タンデム膜の形成機構。(a) 前駆体膜による水蒸気の吸着、(b) 吸着水層への前駆体の溶解、(c) 水熱反応による酸化チタンの形成、(d) 水層の再蒸発

水蒸気処理では、反応液を必要とせず、緻密/多孔膜のタンデム構造を1ステップで作製でき、一般的な水熱合成に比べて非常にコストパフォーマンスに優れた手法である。加えて、低温処理であるため、軽量、フレキシブルで生産性に優れたプラスチック基板上へのPSCs作製でも、結晶性の高いETLを形成する手法として期待できる。

(5) ナノ構造タンデム酸化チタン膜と擬二次元PVK導入による三次元PSCsの効率化

純二次元PVKは吸収領域が狭く光電流が得られないため、異種カチオンと複合化した準二次元系が用いられるが、二次元成分が少ないほど太陽電池特性は高い傾向にある。また、現時点で最も高いPCEを報告している論文では、三次元PVK層の上に薄い二次元PVK層を積層したタンデム構造が用いられている。そこで、水蒸気処理によるナノ構造タンデム酸化チタンおよび、三次元系PVKによりPSCsを作成し、擬二次元PVK層の導入による効率化について検討した。

擬二次元層はPEAI溶液を三次元PVK層上に塗布し、70°Cで1時間加熱して形成した。図9aに擬二次元PVKを導入したPSCsで太陽電池特性が最も高かったセルのJ-V曲線を示した。このとき、特性の向上は V_{oc} の改善によるが、平均値では各パラメータともに改善がみられた。導入した擬二次元層は非常に薄く、PVK層に構造的な違いは見られなかった(図9b, c)。二次元PVKでは、導電帯準位が三次元PVKより高い準位にあるため、発電層中の光誘起電子が正孔輸送層へと移動する際にはエネルギー障壁として作用する。逆電子移動による光誘起電荷の消失が抑えられることで、太陽電池特性の向上につながったと考えられる。

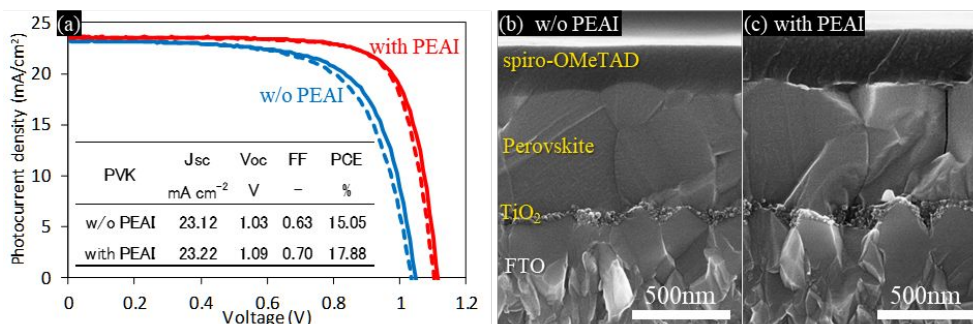


図9. 擬二次元ペロブスカイト層を導入したPSCsの(a)J-V曲線(点線: $J_{sc} \rightarrow V_{oc}$ 、実線: $V_{oc} \rightarrow J_{sc}$ 方向へ掃引)と、(b, c)セルの断面SEM像(b: w/o PEAI, c: with PEAI)

以上により、水蒸気加熱処理により得られたナノ構造タンデム酸化チタン膜は、PSCsのETLとして適していることが示された。低温製膜による酸化物半導体膜の作製、およびナノ構造を作製する方法は多数ある。しかし、反応液槽を用いず、基板上へ直接、結晶性の高い緻密/多孔膜の積層構造を一度の熱処理により作成し、PSCsに適した構造となることは水蒸気処理の特筆すべき点である。また、水蒸気加熱処理は、酸化チタン以外の無機酸化物、異種元素の混合による多元系半導体膜の作製やナノ構造制御にも応用することができ、太陽電池のアノード材料以外にも水素生成電極、リチウムイオンバッテリー、誘電体薄膜、透明導電膜など、多様な用途への発展が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- (1) Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, T. Miyasaka, " Photovoltaic properties of two-dimensional $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ perovskite crystals oriented with TiO_2 nanowire array", Chem. Lett., 2017, 46, 1204-1206., DOI:10.1246/cl.170428, (査読あり)
- (2) Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, T. Miyasaka, "Spontaneous synthesis of highly crystalline TiO_2 compact/mesoporous stacked films by a low-temperature steam-annealing method for efficient perovskite solar cells", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10, 17195-17202., DOI:10.1021/acsami.8b03532, (査読あり)

〔学会発表〕(計5件)

- (1) 實平 義隆, 沼田 陽平, 池上 和志, 宮坂 力, 水蒸気加熱法による酸化チタン多孔膜のナノ構造制御とペロブスカイト太陽電池への応用, 第78回応用物理学会 秋季学術講演会, 2017.09.07
- (2) Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, T. Miyasaka, Improvement of Photovoltaic Properties of Vertically Oriented Two-dimensional Perovskite Using TiO_2 Nanowire as a Orientation-Determinate Scaffold, 11th Aseanian Conference on Nano-Hybrid Solar Cells (NHSC11), 2017.10.08
- (3) 實平 義隆, 沼田 陽平, 池上 和志, 宮坂 力, 高効率ペロブスカイト太陽電池に向けた水蒸気加熱法によるITO基板上への高結晶性酸化チタン膜の低温製膜, 第65回応用物理学会 春季学術講演会, 2018.09.07
- (4) 實平 義隆, 沼田 陽平, 池上 和志, 宮坂 力, ペロブスカイト太陽電池の高効率化に向けたニオブ、スズ共ドーパ酸化チタン膜の水蒸気加熱製膜, 第79回応用物理学会 秋季学術講演会, 2017.09.21
- (5) 實平 義隆, 柴山 直之, 沼田 陽平, 池上 和志, 宮坂 力, バンドギャップのチューニングによるNbドーパ酸化チタン/ペロブスカイト太陽電池の高効率化, 第66回応用物理学会 春季学術講演会, 2019.03.09

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕(計0件)

〔その他〕(計0件)

6. 研究組織

(1)研究分担者
該当なし

(2)研究協力者
該当なし

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。