様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　４ 年　 ６ 月 １４ 日現在

機関番号：８２１０８
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2018～2020
課題番号：１８Ｈ０２０７９

研究課題名（和文）Exploration of stable and efficient Tin Perovskite Solar Cells for next generation PV

研究課題名（英文）Exploration of stable and efficient Tin Perovskite Solar Cells for next generation PV

研究代表者
イスラム　アシュラフル（ISLAM, Ashraful）

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・主席研究員

研究者番号：７０５３１１７７

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　12,100,000円

研究成果の概要（和文）：提案された研究の科学的目的は、無毒かつ環境に優しく安定したSnベースペロブスカイト太陽電池（PSC）を開発することです。新しく提案された疎水性の堅牢な2D/3Dスズ-PS層が光吸収材料の役割を果たします。この2D/3D層は最適化され、平面PSCの段階的ヘテロ接合構造（GHJ）の吸収体として正常に統合されました。PSCの光起電力性能はJ-V特性によっての評価及び、デバイスの長期安定性も研究されました。最後に、2D/3D次元PSフィルムを使用して安定したGHJ平面PSCを製造することに成功しました。研究結果は国際的な科学会議で発表され、20件以上の査読付き科学ジャーナルにも掲載されています。

研究成果の学術的意義や社会的意義
The research results elucidate the future directions of non-toxic environment friendly perovskite solar cells (PSCs) with the challenges of how to further improve the efficiency of toxic lead free PSCs to accelerate the progress in the commercialization of PSCs.

研究成果の概要（英文）：The scientific objective of the proposed work is to develop non-toxic Sn-based environmentally friendly and stable perovskite solar cells (PSCs), where the new proposed hydrophobic robust 2D/3D tin-perovskites layer will play the role of light absorbing materials. In this project, I have designed and prepared 2D/3D dimensionally tuned PS layer. This 2D/3D layer was optimized and successfully integrated as absorbers in a graded heterojunction structure (GHJ) in planar PSCs where heavily doped inorganic charge extraction layers were used. The photovoltaic performances of the PSCs were evaluated by J-V characteristics. The long-term stability of these devices were also studies. Finally, we have successfully fabricated a stable GHJ planar PSCs using 2D/3D dimensional PS films. The research results are presented at international scientific meetings and also published in more than 10 peer reviewed scientific journals.

研究分野：ペロブスカイト太陽電池

キーワード：Perovskite solar cells　non-toxic Pb free　Tin perovskite solar cel　Organic-inorganic

1. 研究開始当初の背景

The three-dimensional (3D) hybrid perovskites of the formula AMX_3 (A = $CH_3NH_3^+$ or $HC(NH_2)_2^+$; M = Pb^{2+} or Sn^{2+}; X = Cl^-, Br^- or I^-) have rapidly emerged as highly promising materials for photovoltaic technologies. Perovskite solar cells (PSCs) based on 3D lead-perovskites $[HC(NH_2)_2]x(CH_3NH_3)_{(1-x)}PbI_xBr_{(1-x)}$ materials have reached power conversion efficiencies (PCEs) exceeding 22%. Despite these outstanding achievements, the toxicity of lead causes concerns about the possible large-scale utilization of this new type of solar cell. Regardless of the high performance of lead-based PSCs, therefore, it is obligatory to pave a new path to explore environmentally-friendly lead-free perovskite materials for photovoltaic applications. Among the various alternatives to lead, tin (Sn)-perovskites has great potential as it displays excellent optical and electrical properties such as high absorption coefficients, small exciton binding energies, and high charge carrier mobilities. However, the record PCE of tin-perovskites have reached only 9% mainly attributed to the poor stability of tin-perovskites layer. The scientific objective of the proposed work is to develop non-toxic Sn-based environmentally friendly and stable photovoltaic devices, where the new proposed hydrophobic robust 2D/3D tin-perovskites layer will play the role of light absorbing materials.

2. 研究の目的

The main challenges for further improving the PCE lie in preventing the easy formation of Sn vacancies due to their small formation energy and the fast oxidation of divalent Sn^{2+} into more stable Sn^{4+}. This causes high levels of self-p-doping in Sn-based perovskite films, with consequent severe recombination losses for charge carriers. Several reports have shown that the instability of perovskite film can be triggered by moisture and oxygen in air and also additives presence in hole transporting layer. To fabricate efficient Sn perovskite solar cells (PSCs), it is essential to (i) reduce Sn vacancies and suppressing the oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} by protecting 3D tin-perovskites layer from air exposure, (ii) introduce additive less robust inorganic charge extraction layers and as well as (iii) rapid carrier extraction.

3. 研究の方法

In this project, we have targeted to develop uniform and dense Sn-perovskite layers through dimensionally tuned $A'_2A_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ materials, by the engineering of “A′, ammonium cations” derived from perfluoroalkylated primary amines, which will be able to protect perovskite under air. The proposed cations “A′” belong to the class of fluorous compounds, which have distinct properties compared to their fully hydrocarbon. The size and shape of the proposed A′ cations are

not compatible with the generation of cubic structures of scheme $ASnX_3$. However, when combined with proper ratio of $HC(NH_2)_2^+$) and Sn(II) precursors, the formation of layered 2D, quasi-2D, or mixed-dimensional perovskites of the scheme $A'_2A_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ (n>1) is expected to form due to the additive fluorophilic interactions. We will develop a new strategy based on I) the screening and the development of hydrophobic fluorous cations, II) the engineering of perovskite materials with new structure and dimensionality, and III) their optoelectronic characterization and stability.

The proposed research is structured as follows:

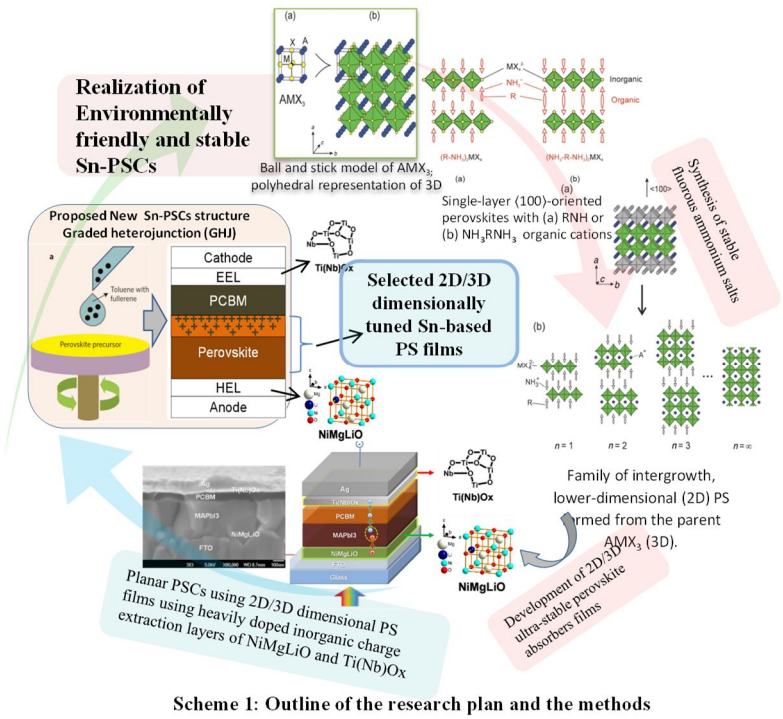
This research will perform in following three Phase (1-3) as shown in Scheme1:

Phase (1) – Synthesis of stable fluorous ammonium salts: Organic synthesis Fluorous mono- and bisammonium cations A′ having different structures will be prepared. The finetune of the non-covalent interactions that can stabilize the PS structure will be explored by the systematic variation of the a) the length of linear perfluoro-alkyl chain; b) the length of the alkylene spacer; c) the additional insertion of an aryl unit between the fluorous and the alkylene segments.

Task 1.1: Synthesis of Type I (branched) monoammonium salts; Task 1.2: Synthesis of Type II (linear) monoammonium salts; Task 1.3: Synthesis of Type III (linear) bisammonium salts;

Phase (2) – To prepare the films of dimensionally tuned PS: Development of 2D/3D ultra-stable perovskite absorbers films by tuning cation and anion composition.

Task1. One-step precursor deposition and sequential deposition methods will be used to form high quality 2D PS films. First attempts to obtain layered materials of the form $A'_2A_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ (n≥1) will be performed using the one-step precursor deposition technique. High boiling point polar solvents (like DMF) or their mixtures will be used to get a clear solution that will be spin-coated onto a suitable transparent substrate. Several parameters (concentration of precursor solutions,



Scheme 1: Outline of the research plan and the methods

etc.) that affect the structure and morphology of the final material will be adjusted to optimize the film formation.

Task 2. Characterization of the 2D/3D dimensional PS films: Morphological and optoelectronic characterization and degradation analysis and environmental stability of the films. XRD analysis will be used to verify crystallinity grade, crystal dimension and orientation. Top and cross-sectional images of the film surface obtained using SEM techniques will be also used to study the top film morphology. XPS in thin films form will perform in order to assess their environmental degradation and stability.

Phase (3) – Fabrication of graded heterojunction structure (GHJ) in planar PSCs using 2D/3D dimensional PS films: I have reported heavily doped inorganic charge extraction layers and proposed a graded heterojunction structure (GHJ) in planar PSCs

Task 1. Preparation and performance evaluation of prototype PSCs: Selected 2D/3D dimensionally tuned PS prepared will be integrated as absorbers in a graded heterojunction structure (GHJ) in planar PSCs and using heavily doped inorganic charge extraction layers of NiMgLiO and Ti(Nb)Ox.

Task 2. Performance evaluation of prototype PSCs: Photovoltaic performances of the PSCs will be evaluated by J-V) characteristics, external quantum efficiency (EQE) and the long-term stability of devices will be assessed by comparison of their J-V curves as a function of storage time in air.

4. **研究成果**

The scientific objective of the proposed work is to develop non-toxic Sn-based environmentally friendly and stable photovoltaic devices, where the new proposed hydrophobic robust 2D/3D tin-perovskites layer will play the role of light absorbing materials. In this project, I have designed and prepared 2D/3D dimensionally tuned PS layer. These 2D/3D layer was optimized and successfully integrated as absorbers in a graded heterojunction structure (GHJ) in planar PSCs where heavily doped inorganic charge extraction layers of NiMgLiO and Ti(Nb)Ox were used. The photovoltaic performances of the PSCs were evaluated by J-V) characteristics, external quantum efficiency (EQE). The long-term stability of these devices were also studies. Finally, we have successfully fabricated a stable GHJ planar PSCs using 2D/3D dimensional PS films. The research results are presented at international scientific meetings and also published in more than 15 peer reviewed scientific journals.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計21件（うち査読付論文　21件／うち国際共著　7件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Abdel-Shakour Muhammad、Chowdhury Towhid H.、Matsuishi Kiyoto、Moritomo Yutaka、Islam Ashraful	４．巻 20
２．論文標題 Chemical passivation of the under coordinated Pb2+ defects in inverted planar perovskite solar cells via β-diketone Lewis base additives	５．発行年 2021年
３．雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	６．最初と最後の頁 357～367
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s43630-021-00023-z	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 Chen Hongjin、Islam Ashraful、Chowdhury Towhid H.、Bedja Idriss、Ghaithan Hamid M.、Zhang Rui、Liu Jian	４．巻 5
２．論文標題 A facile approach to construct organic D-π-A dyes via sequential condensation reactions for dye-sensitized solar cells	５．発行年 2021年
３．雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	６．最初と最後の頁 289～296
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0se01519a	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 Abdellah Islam M.、Chowdhury Towhid H.、Lee Jae-Joon、Islam Ashraful、Nazeeruddin Mohamad K.、Greatzel Michael、El-Shafei Ahmed	４．巻 5
２．論文標題 Facile and low-cost synthesis of a novel dopant-free hole transporting material that rivals Spiro-OMeTAD for high efficiency perovskite solar cells	５．発行年 2021年
３．雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	６．最初と最後の頁 199～211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SE01323D	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 Yadagiri B.、Narayanaswamy K.、Chowdhury Towhid H.、Islam Ashraful、Gupta Vinay、Singh Surya Prakash	４．巻 4
２．論文標題 Application of small molecules based on a dithienogermole core in bulk heterojunction organic solar cells and perovskite solar cells	５．発行年 2020年
３．雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	６．最初と最後の頁 2168～2175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0qm00267d	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 Mariyappan Pandiyarajan、Chowdhury Towhid H.、Subashchandran Shanthi、Bedja Idriss、Ghaithan Hamid M.、Islam Ashraful	4．巻 4
2．論文標題 Fabrication of lead-free CsBi3I10 based compact perovskite thin films by employing solvent engineering and anti-solvent treatment techniques: an efficient photo-conversion efficiency up to 740 nm	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6．最初と最後の頁 5042～5049
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0se00786b	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 Duvva Naresh、Reddy Govind、Singh Surya Prakash、Chowdhury Towhid H.、Bedja Idriss、Islam Ashraful、Giribabu Lingamallu	4．巻 43
2．論文標題 Functional π-conjugated tetrathiafulvalene decorated with benzothiadiazole organic sensitizers for dye sensitized solar cells	5．発行年 2019年
3．雑誌名 New Journal of Chemistry	6．最初と最後の頁 8919～8929
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9nj01029g	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 Abdellah Islam M.、Chowdhury Towhid H.、Lee Jae-Joon、Islam Ashraful、El-Shafei Ahmed	4．巻 206
2．論文標題 Novel dopant-free hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Solar Energy	6．最初と最後の頁 279～286
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solener.2020.06.016	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 Emrul Kayesh Md.、Matsuishi Kiyoto、Chowdhury Towhid H.、Kaneko Ryuji、Lee Jae-Joon、Noda Takeshi、Islam Ashraful	4．巻 663
2．論文標題 Influence of anti-solvents on CH3NH3PbI3 films surface morphology for fabricating efficient and stable inverted planar perovskite solar cells	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Thin Solid Films	6．最初と最後の頁 105～115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2018.08.015	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 －

1．著者名 Chowdhury Towhid H.、Akhtaruzzaman Md.、Kayesh Md. Emrul、Kaneko Ryuji、Noda Takeshi、Lee Jae-Joon、Islam Ashraful	4．巻 171
2．論文標題 Low temperature processed inverted planar perovskite solar cells by r-GO/CuSCN hole-transport bilayer with improved stability	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Solar Energy	6．最初と最後の頁 652～657
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solener.2018.07.022	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 －

1．著者名 Avhad Kiran、Jadhav Manoj、Patil Dinesh、Chowdhury Towhid H.、Islam Ashraful、Bedja Idriss、Sekar Nagaiyan	4．巻 65
2．論文標題 Rhodanine-3-acetic acid containing D-π-A push-pull chromophores: Effect of methoxy group on the performance of dye-sensitized solar cells	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Organic Electronics	6．最初と最後の頁 386～393
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orgel.2018.11.041	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 －

1．著者名 Krishna Jonnadula Venkata Suman、Krishna Narra Vamsi、Chowdhury Towhid H.、Singh Suryaprakash、Bedja Idriss、Islam Ashraful、Giribabu Lingamallu	4．巻 6
2．論文標題 Kinetics of dye regeneration in liquid electrolyte unveils efficiency of 10.5% in dye-sensitized solar cells	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6．最初と最後の頁 11444～11456
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c8tc04370a	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 －

1．著者名 Swetha T.、Akhtaruzzaman Md.、Chowdhury Towhid H.、Amin Nowshad、Islam Ashraful、Noda Takeshi、Upadhyaya Hari M.、Singh Surya Prakash	4．巻 7
2．論文標題 Benzodithiazole‐Based Hole‐Transporting Material for Efficient Perovskite Solar Cells	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6．最初と最後の頁 2497～2503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ajoc.201800490	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 －

1．著者名 Kayesh Md. Emrul、Chowdhury Towhid H.、Matsuishi Kiyoto、Kaneko Ryuji、Kazaoui Said、Lee Jae-Joon、Noda Takeshi、Islam Ashraful	4．巻 3
2．論文標題 Enhanced Photovoltaic Performance of FASnI3-Based Perovskite Solar Cells with Hydrazinium Chloride Coadditive	5．発行年 2018年
3．雑誌名 ACS Energy Letters	6．最初と最後の頁 1584～1589
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsenergylett.8b00645	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 －

1．著者名 Shah Md Faiz、Mirloup Antoine、Chowdhury Towhid H.、Alexandra Sutter、Hanbazazah Abdulkader S.、Ahmed Anas、Lee Jae-Joon、Leclerc Nicolas、Abdel-Shakour M.、Islam Ashraful	4．巻 3
2．論文標題 A near-infrared thienyl-BODIPY co-sensitizer for high-efficiency dye-sensitized solar cells	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6．最初と最後の頁 2983～2989
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9se00300b	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 －

1．著者名 Kaneko Ryuji、Chowdhury Towhid H.、Sugawa Kosuke、Lee Jae-Joon、Otsuki Joe、Islam Ashraful	4．巻 194
2．論文標題 Electro-active nanofibers of a tetrathiafulvalene derivative with amide hydrogen bonds as a dopant-free hole transport material for perovskite solar cells	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Solar Energy	6．最初と最後の頁 248～253
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solener.2019.10.078	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 －

1．著者名 Emrul Kayesh Md.、Matsuishi Kiyoto、Chowdhury Towhid H.、Kaneko Ryuji、Lee Jae-Joon、Noda Takeshi、Islam Ashraful	4．巻 663
2．論文標題 Influence of anti-solvents on CH3NH3PbI3 films surface morphology for fabricating efficient and stable inverted planar perovskite solar cells	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Thin Solid Films	6．最初と最後の頁 105～115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2018.08.015	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 －

1．著者名 Kayesh Md. Emrul、Chowdhury Towhid H.、Matsuishi Kiyoto、Kaneko Ryuji、Kazaoui Said、Lee Jae-Joon、Noda Takeshi、Islam Ashraful	4．巻 3
2．論文標題 Enhanced Photovoltaic Performance of FASnI3-Based Perovskite Solar Cells with Hydrazinium Chloride Coadditive	5．発行年 2018年
3．雑誌名 ACS Energy Letters	6．最初と最後の頁 1584～1589
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsenergylett.8b00645	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 －

1．著者名 Shah Md Faiz、Mirloup Antoine、Chowdhury Towhid H.、Sutter Alexandra、Hanbazazah Abdulkader S.、Ahmed Anas、Lee Jae-Joon、Abdel-Shakour M.、Leclerc Nicolas、Kaneko Ryuji、Islam Ashraful	4．巻 4
2．論文標題 Cross-conjugated BODIPY pigment for highly efficient dye sensitized solar cells	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6．最初と最後の頁 1908～1914
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9SE01090D	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 －

1．著者名 Kaneko Ryuji、Chowdhury Towhid H.、Wu Guohua、Kayesh Md. Emrul、Kazaoui Said、Sugawa Kosuke、Lee Jae-Joon、Noda Takeshi、Islam Ashraful、Otsuki Joe	4．巻 181
2．論文標題 Cobalt-doped nickel oxide nanoparticles as efficient hole transport materials for low-temperature processed perovskite solar cells	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Solar Energy	6．最初と最後の頁 243～250
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solener.2019.01.097	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 －

1．著者名 Chowdhury Towhid H.、Kayesh Md. Emrul、Lee Jae-Joon、Matsushita Yoshitaka、Kazaoui Said、Islam Ashraful	4．巻 3
2．論文標題 Post‐Deposition Vapor Annealing Enables Fabrication of 1cm2 Lead‐Free Perovskite Solar Cells	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Solar RRL	6．最初と最後の頁 1900245～1900245
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/solr.201900245	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 －

１．著者名 Krishna Jonnadula Venkata Suman、Koteshwar Devulapally、Chowdhury Towhid H.、Singh Surya Prakash、Bedja Idriss、Islam Ashraful、Giribabu Lingamallu	４．巻 7
２．論文標題 Efficient near IR porphyrins containing a triphenylamine-substituted anthryl donating group for dye sensitized solar cells	５．発行年 2019年
３．雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	６．最初と最後の頁 13594～13605
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9tc03943k	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2件（うち招待講演　2件／うち国際学会　2件）

１．発表者名 ISLAMAshraful
２．発表標題 Perovskite Solar Cell for Next Generation Photovoltaics
３．学会等名 Bangladesh Chemical Congress 2018（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 ISLAMAshraful
２．発表標題 Organic-Inorganic Perovskite Solar Cell for Next Generation Photovoltaics
３．学会等名 ICRAC2020（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2020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

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