

令和元年6月13日現在

機関番号：32717

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26289265

研究課題名(和文)有機金属ペロブスカイトのメソ構造体ハイブリッド化による物質変換と高機能化

研究課題名(英文)Material conversion of organo metal perovskites by hybridization of meso-structures

研究代表者

宮坂 力(Miyasaka, Tsutomu)

桐蔭横浜大学・医用工学部・特任教授 【東京大学先端科学技術研究センター・フェロー】

研究者番号：00350687

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円

研究成果の概要(和文)：鉛に代えてカチオンに銀(Ag)とビスマス(Bi)を用いるペロブスカイト結晶を合成し結晶構造と光物性を調べ、発光と光電変換の特性を評価した。有機無機複合型組成の(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>を溶媒蒸気アニール法によって物理欠陥の少ない平坦膜として製膜した。また、オール無機組成のAgBi<sub>2</sub>I<sub>7</sub>を合成し結晶化の溶媒を変えることで物理欠陥を抑えた平坦膜を製膜した。これらの無鉛型ペロブスカイトを用いる光電変換素子を作製し、正孔輸送材料に無ドーパのP3HTを用いて変換効率2.2%以上を達成した。これらの素子は、耐熱性と耐湿性の点でかなり優れることを耐久性試験によって明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境に有害な鉛を組成に用いないペロブスカイト材料を設計し、その光電変換性能を高める可能性に挑む研究は、環境安全性の点において一般国民が望むテーマであり、本研究のように生体適合性をもつ銀とビスマスを金属に用いるペロブスカイト光電変換素子の高性能化は、社会の期待に向けて無鉛型ペロブスカイト材料を用いる素子の将来発展性を示すことができる点で大きな意義を持つ。学術的には、化学的プロセスである溶液晶析法を改善することによって物理欠陥をいかに抑えて質の高い製膜を達成できるかの手法をいくつか提案することができたことで、無鉛組成のペロブスカイトの光物性を高めていくことの技術基盤を提供できたと考える。

研究成果の概要(英文)：Perovskite crystals using silver (Ag) and bismuth (Bi) as cations in place of lead were synthesized and their crystal structure and optical properties were investigated. The characteristics of light emission and photoelectric conversion were evaluated. The organic-inorganic hybrid type composition (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> was deposited as a flat film with few physical defects by the solvent vapor annealing method. In addition, AgBi<sub>2</sub>I<sub>7</sub> having an all-inorganic composition was synthesized by optimizing the solvent for crystallization to form a flat film with minimal physical defects. Photovoltaic devices using these lead-free perovskites were fabricated. The AgBi<sub>2</sub>I<sub>7</sub> device with an undoped P3HT achieved a conversion efficiency of 2.2% or more. It was revealed by the durability test that these devices are considerably excellent in heat resistance and moisture resistance.

研究分野：光電気化学、ペロブスカイト太陽電池

キーワード：有機無機ハイブリッド ペロブスカイト 光物性 光電変換 ビスマス 銀

## 1. 研究開始当初の背景

研究を開始したころメチルアンモニウム鉛ヨウ化物を代表とする有機無機ペロブスカイトが優れた光電変換特性をもつ半導体であり、これを太陽電池に用いて 20%を超えるエネルギー変換効率を得られていた。しかしこの高性能にペロブスカイト材料の耐久性が伴っておらず有機基を組成に含むことで耐熱性も低く、ペロブスカイト組成を根本的に変える物質変換の必要性が高まっていた。その方法として有機カチオンを Cs などの無機カチオンに替えたペロブスカイトの合成が始まっていたが、ほとんどが鉛を用いる組成に限られていた。この状況の中で、ペロブスカイトの含む鉛による有害性を調べた研究論文も公開され、環境に有害な鉛を用いない新しいペロブスカイト材料の設計に期待がかけられていた。また、耐久性についても従来のペロブスカイト材料のもつ不安定性を改善した新しいペロブスカイト組成を提案することが重要となっていた。本研究は、これらの期待に応じるべく開始したものであり、有機無機ペロブスカイトの結晶薄膜を酸化チタン等のメソ構造体の表面に製膜して光電変換や発光の機能を引き出す方法において、ペロブスカイト組成中の有機カチオンと鉛を他の元素に置き換えて根本的な物質変換を試み、耐久性に優れたペロブスカイトとメソ構造体の接合構造を創製し、光機能を引き出すことを計画とした。

## 2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、鉛を環境にやさしい金属カチオンに置き換えたハライド型ペロブスカイトを合成し光物性と光電変換機能を評価することであり、第二には、耐熱性を下げる原因となっている有機基を含まないオール無機組成からなるペロブスカイト材料を設計して、その光電変換機能の可能性を調べることである。これらのペロブスカイトを素子として用いるために電子輸送層には n 型無機半導体として耐熱性に優れた  $\text{TiO}_2$  のメソ構造体薄膜を用い、正孔輸送層には耐熱性の高い高分子材料を用いることを考え、とくに正孔輸送層には、拡散性が劣化原因になるような添加剤 (ドーパントなど) を含まずに使える耐久性の高い材料を最終的に用いることを目的とした。

## 3. 研究の方法

光物性において可視光吸収による励起で光伝導性を持つ構造として、金属 2 種以上の組み合わせによるペロブスカイトならびにダブルペロブスカイトの材料を、DFT ならびに第一原理計算から探索し、このなかから原料溶液からの合成と晶析が可能であり、固体物性としてキャリアの光生成に有効な材料を選択した。ダブルペロブスカイトとしては Cs をカチオンとする  $\text{Cs}_2\text{BB}'\text{X}_6$  (with  $\text{B} = \text{Bi}, \text{Sb}$ ;  $\text{B}' = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ; and  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) からなる材料から候補の材料を決定した。これらの材料について、金属ハライド、アルカリハライドの原料を使い、溶媒を選択して原料溶液の濃度を上げながらスピコート法によって原料溶液をメソ  $\text{TiO}_2$  薄膜を被覆した電極基板に塗布して、溶媒の気化速度を制御しながら目的のペロブスカイト結晶の薄膜を形成した。結晶薄膜の構造は二次元 XRD 等によって分析し、光キャリアの安定性 (寿命) を発光特性の計測によって評価した。また、ペロブスカイト表面に正孔輸送材料をスピコート法で被覆し、電極として金を蒸着して素子を作製し、光電特性と保存耐久性を評価した。

## 4. 研究成果

Bi 系ペロブスカイトとして知られる有機無機ハイブリッド組成の  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  からなる結晶を溶液スピコート法によって  $\text{TiO}_2$  のメソ構造体薄膜上に形成し、発光特性と光電変換特性を高める条件の最適化を行った。メソ構造体に代えて比較として緻密層のみからなるプラナー型  $\text{TiO}_2$  を用いた場合と、アナターゼ型結晶、ブルッカイト型結晶からなるメソ構造体を使って結晶の質を比較した結果、アナターゼ型において比較的ピンホールが少ない多結晶膜が  $\text{TiO}_2$  メソ多孔膜上に形成されることがわかった (図 1)。これを光吸収層とする光電変換素子を正孔輸送材料 (HTM) の spiroOMeTAD 層と接合して作製して応答特性を評価した結果、図 2 のようにプラナー型  $\text{TiO}_2$  とブルッカイト型  $\text{TiO}_2$  メソ構造体を用いた構造に比べて、素子の光電変換効率が明らかに高くなることを検証した。プラナー型  $\text{TiO}_2$  とブルッカイト型は、ペロブスカイト結晶層に欠陥が多く均一性が低いことから、ペロブスカイト結晶層の質が素子の光機能引き出しに重要であることを明らかにした。耐久性において、この  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  を用いる素子は空気に曝して 3 か月以上の保存期間で光電変換機能を維持し、高い耐久性を示した。本成果を論文で発表した (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016)。

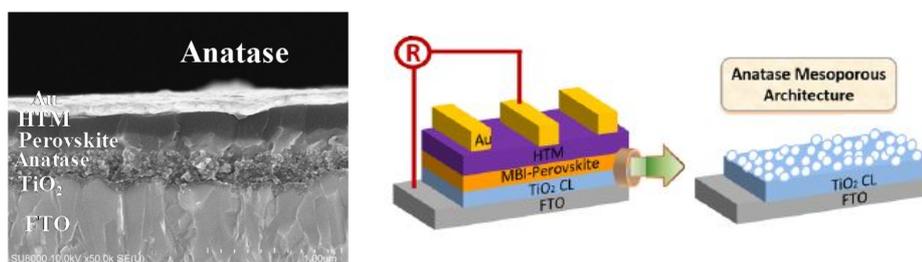


図 1 Bi 系有機無機ペロブスカイト  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  の結晶膜断面 SEM と光電変換素子の構成

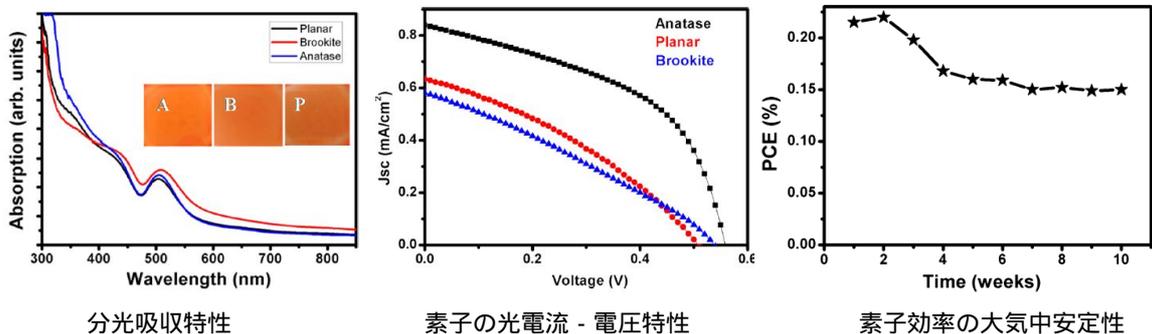


図 2 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> の光吸収特性と素子の光電変換特性、そして素子(未封止)の保存安定性

次に、Bi 系ペロブスカイトにおいて有機カチオンを無機カチオンに置き換えるために 1 価カチオンに Cs、鉛に代わる金属カチオンとして Bi と Ag、そしてハロゲンに Br を用いる三次元結晶構造のダブルペロブスカイト材料 (組成: Cs<sub>2</sub>BiAgBr<sub>6</sub>) を合成し、その純度を高めるために単結晶 (図 3) を作製して、その吸収・発光特性を含めて光物性を評価した。DFT に基づく光物性と光学特性は、実測の光吸収と発光 (PL) の特性とほぼ一致した (表 1)。一方、電子構造は図 3 のように価電子帯がややフラットとなるため、光生成キャリアの寿命を伸ばして光電応答機能を効率よく引き出すには電子構造を改善するための組成の改良が必要と考えられる。この Bi/Ag 複合系ペロブスカイトは耐久性に優れるため、今後の物質変換によって光物性を高める可能性を調べていく計画である。本成果は論文に出版した (Chem. Phys. Lett. 2018)。

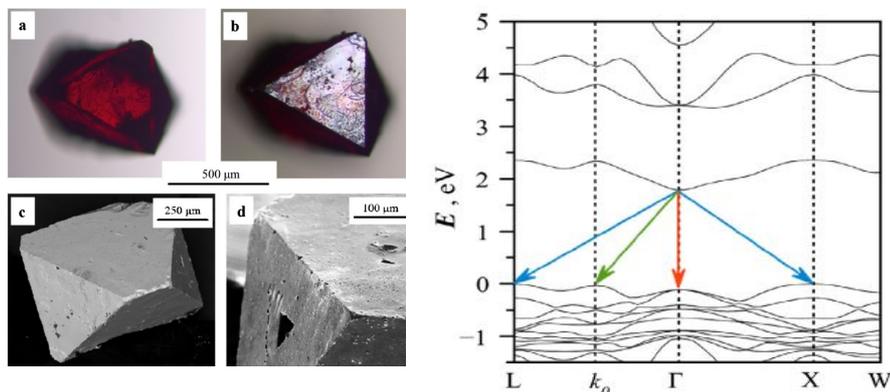


図 3 Cs<sub>2</sub>BiAgBr<sub>6</sub> の組成のダブルペロブスカイトの単結晶 (写真) とその電子構造

表 1 ダブルペロブスカイト Cs<sub>2</sub>BiAgBr<sub>6</sub> のバンド構造 (DFT 計算値と PL 実測値)

Computed (DFT) and experimental (PL) optical transitions in Cs<sub>2</sub>BiAgBr<sub>6</sub>.

	DFT modeling		PL spectra	
	E, eV	ΔE, eV	E, eV	ΔE, eV
Γ-L and Γ-X	1.782	0	1.946	0
Γ-k <sub>0</sub>	1.820	0.038	2.095	0.149
Γ-Γ	1.899	0.117	2.254	0.308

次に Bi / Ag 系材料について、半導体物性におけるキャリア移動度を高めて光電変換機能の改善を図るために、低次元の準ペロブスカイト型結晶である AgBi<sub>2</sub>I<sub>7</sub> の結晶の薄膜を溶液スピコート法によって製膜した。この AgBi<sub>2</sub>I<sub>7</sub> は Cs<sub>2</sub>BiAgBr<sub>6</sub> よりバンドギャップが狭く、可視光吸収の幅が広いバンドギャップ 1.85 – 1.9 eV の半導体であり、直接遷移型吸収によって光吸収も強い。しかし、製膜が難しく薄膜が不均一となるためこれまでの研究ではこれを半導体を用いた太陽電池の変換効率はわずか 1% 台であった。

この問題を解決するために、本研究では低温下 (90 ~ 100 °C) の製膜法によって結晶の成長速度を制御し、結晶析出と成長の溶媒を従来法で用いる n-ブチルアミンから DISO に変えることによって、緻密性と平坦性が改善された AgBi<sub>2</sub>I<sub>7</sub> が得られることを明らかにした。さらに溶液法で作る結晶薄膜中に不純物として含まれる BiI<sub>3</sub> がキャリア移動を効率化し、その生成量を制御することで光電変換効率が改善する効果を見出した。素子の作製に当たっては、耐久性を

高めるために HTM に spiroOMeTAD に代えてポリマー-HTM の P3HT を用い、また、拡散性のドーパントを含まないドーパントフリーの HTM をペロブスカイトに接合した (図 4)。

この結果、素子の変換効率として 2.3% が得られた。この値は本研究終了の時点で、Bi / Ag 系のペロブスカイトを用いる素子としては最も高い値の 1 つである。また、この  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  薄膜は湿気のある大気中に放置して 3 か月以上変化のないことを検証した。現在の変換効率は、 $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  結晶薄膜の質がまだ緻密・平坦性の点で十分でないことから、鉛系ペロブスカイトを高効率化するプロセスと同様に、今後の結晶膜質の改良によって高まっていくと期待する。本成果は、速報誌に発表した (*Chem. Comm.*, 2019)。

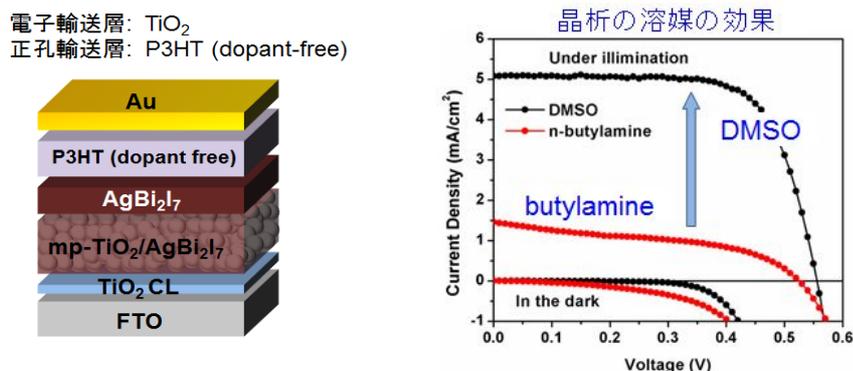


図 4  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  を用いる光電変換素子の層構成と光電変換特性における結晶形成溶媒の効果

以上のように、本研究では、鉛を含まない光電変換用半導体として Ag / Bi 系のペロブスカイト材料が 環境にやさしい組成をもちながら耐熱・耐水性に優れること、そして今後の更なる物質変換によって光機能と光電変換能力を高められる可能性があることを明らかにした。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

A. Kulkarni, A. K. Jena, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Performance enhancement of  $\text{AgBi}_2\text{I}_7$  solar cells by modulating a solvent-mediated adduct and tuning remnant BiI<sub>3</sub> in one-step crystallization", *Chem. Comm.*, 2019, 55, 4031-4034. 審査付き

A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, "Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects", *Chemical Reviews*, 2019, 119, 3036-3103. 審査付き

A. Kulkarni, T. Singh, A. K. Jena, P. Pinpithak, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Vapor annealing controlled crystal growth and photovoltaic performance of bismuth triiodide embedded in mesostructured configurations", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 9547-9554. 審査付き

Yu. V. Kapitonov, R. Kevorkyants, A. V. Emeline, and T. Miyasaka, "Microstructural analysis and optical properties of the halide double perovskite  $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$  single crystals", *Chem. Phys. Lett.*, 2018, 694, 18-22. 審査付き

O. A. Lozhkina, A. A. Murashkina, V. V. Shilovskikh, Y. V. Kapitonov, V. K. Ryabchuk, A. V. Emeline, and T. Miyasaka, "Invalidity of band-gap engineering concept for Bi<sup>3+</sup> heterovalent doping in  $\text{CsPbBr}_3$  halide perovskite", *J. Phys. Chem. Letters*, 2018, 9, 5408-5411. 審査付き

T. Singh, A. Kulkarni, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Effect of electron transporting layer on bismuth-based lead-free perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  for photovoltaic applications", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(23), 14542-14547. 審査付き

[学会発表] (計 12 件)

【国内】

宮坂 力、「ペロブスカイト太陽電池の効率と耐久性向上」、日本化学会第 99 春季年会、甲南大学、招待講演、2019 年 3 月 16 日

沼田陽平、實平義隆、宮坂 力、「anti-solvent がペロブスカイト太陽電池の変換効率とデバイス耐久性に与える影響」、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学西早稲田キャンパス、東京、口頭発表、2018 年 3 月 17 日

Gyu Min Kim、宮坂 力、「Toward High performance and stable perovskite solar cells by the process from regulation of solvent evaporation to the Ge-doping in B site」、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、口頭発表、2018 年 9 月 18-21 日

宮坂 力、「有機無機ペロブスカイト太陽電池の創製と高効率化 Creation and efficiency enhancement of organic inorganic perovskite solar cells」、第79回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、招待講演、2018年9月18-21日

A.K.Jena, A. Kulkarni, M. Ikegami, T. Miyasaka, "Stabilization of Black Photoactive Phase of CsPbI<sub>3</sub> by Eu Inclusion for All-inorganic Perovskite Solar Cells", *Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics* (IPEROP), 京都リサーチパーク, 京都, 口頭発表、2019年1月28日

【国外】

A. Kulkarni and T. Miyasaka, "Solvent engineering to improve the morphology and enhance the conversion efficiency of silver-bismuth halide light absorbing materials for efficient lead free perovskite solar cells", *Asia Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference* (AP-HOPV17), Kitakyushu, Japan, 口頭発表、January 28-30, 2018.

T. Miyasaka, "Progress of perovskite photovoltaics exploring for ultra-thin lightweight power source", *MRS Spring Meeting 2018*, Phoenix Convention Center, Phoenix, USA, 招待講演、April 2, 2018.

Y. Numata, Y. Sanehira, R. Ishikawa, H. Shirai, and T. Miyasaka, "Methylammonium-free formamidinium-cesium-rubidium based triple cation perovskite solar cell", *Asia Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference* (AP-HOPV17), Kitakyushu, Japan, 口頭発表、January 28, 2018.

T. Miyasaka, "Metal oxide-based high efficiency and durable perovskite solar cells: current progress and perspectives", *Conference on the Material Challenges in Alternative Renewable Energy* (MCARE 2018), Vancouver, B.C. Canada, 招待講演、August 21, 2018.

T. Miyasaka, "Photovoltaics of Halide Perovskites and Perspectives of Extensive Applications from the Ground to the Universe" (invited), *MRS Fall Meeting*, Boston, USA, 招待講演、November 27, 2018.

T. Miyasaka, "Compositional engineering of cost efficient durable perovskite solar cells" (invited), *Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics* (IPEROP), Kyoto, Japan, 招待講演、Jan.29, 2019.

T. Miyasaka, "Enhancing photovoltaic performance and stability of all-inorganic and lead-free absorbers", *International Conference on Perovskite Solar Cells, Photonics, and Optoelectronics* (NIPH019), Jerusalem, Israel, 招待講演、February 26, 2019.

〔図書〕(計 1 件)

N. -G. Park, M. Gratzel, T. Miyasaka, "Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics", Springer International Publishing, 2016.

(DOI: 10.1007/978-3-319-35114-8)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

研究室ホームページ(業績紹介):

<http://www.cc.toin.ac.jp/sc/miyasaka/publication/index.html>

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。