

一般セッション(ポスター講演) | 12 有機分子・バイオエレクトロニクス：12.8 特定テーマ：有機無機ハイブリッドペロブスカイトの光電物性・デバイス作製・構造制御

📅 2025年3月17日(月) 9:30 ~ 11:30 📍 P02 (森戸記念体育館)

[17a-P02-1~7] 12.8 特定テーマ：有機無機ハイブリッドペロブスカイトの光電物性・デバイス作製・構造制御

[17a-P02-1]

真空乾燥法で作製したスズハライドペロブスカイト薄膜の光学特性

○梁瀬 歩輝¹、原田 布由樹¹、中村 智也¹、Truong Minh Anh¹、Murdey Richard¹、若宮 淳志¹ (1.京大化研)

[17a-P02-2]

双性イオン配位子の置換基間隔の制御によるCsPbBr₃ペロブスカイトナノ結晶の光安定性への影響とその要因解明

○(B)飯塚 琢朗¹、森川 結策²、柏木 幹文³、浅倉 聡⁴、増原 陽人^{2,5} (1.山形大工、2.山形大院理工、3.日本ゼオン、4.伊勢化学、5.山形大有機材料シスセ)

[17a-P02-3]

CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃における光照射下でのバイノーダル分解:
温度・組成状態図の作成

○(M1)亀山 尚宜¹、野村 晃陽¹、山田 泰裕¹ (1.千葉大院理)

[17a-P02-4]

散乱剤の添加により高い発光強度を実現するペロブスカイト量子ドットフィルムの作製

○(M1)宮内 音緒¹、大下 直晃¹、森川 結策¹、浅倉 聡²、柏木 幹文³、増原 陽人^{1,4} (1.山形大院理工、2.伊勢化学、3.日本ゼオン、4.山形大院有機シスセ)

[17a-P02-5]

イミド骨格をもつπ共役分子のアルキルアンモニウムを用いた低次元ペロブスカイトの合成と物性

○CHO Woojin¹、長谷川 晃央¹、中村 智也¹、Truong Minh Anh¹、Murdey Richard¹、若宮 淳志¹ (1.京大化研)

◆ 英語発表

[17a-P02-6]

【No Show】 Augmenting the performance and stability of perovskite solar cells by introducing cesium iodide doping into the PbI₂ film via a two-step deposition method

○KunMu Lee¹, Seoungjun Ahn¹, Wei-Hao Chiu¹, Ming-Chung Wu¹ (1.Chang Gung Univ)

◆ 英語発表

[17a-P02-7]

Electron microscopy of Lattice Defects in MASnI₃ Perovskite

○(M1)Jiaxin Chen¹, Qing Wang¹, Yusuke Shimada¹, Shota Kawachino¹, Satoshi Iikubo¹ (1.Kyushu University)

真空乾燥法で作製したスズハライドペロブスカイト薄膜の光学特性

Optical Properties of Tin Halide Perovskite Films Prepared by Vacuum Dry Method

京大化研 ○梁瀬 歩輝, 原田 布由樹, 中村 智也, Truong Minh Anh, Richard Murdey,
若宮 淳志¹

Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., °Ibuki Yanase,

Fuyuki Harata, Tomoya Nakamura, Minh Anh Truong, Richard Murdey¹, Atsushi Wakamiya¹

E-mail: wakamiya@scl.kyoto-u.ac.jp

スズハライドペロブスカイト半導体を光吸収層に用いた太陽電池は、環境負荷の少ない塗布型太陽電池として近年注目されている。従来スズペロブスカイト薄膜の作製には、前駆体溶液の液膜に貧溶媒を滴下するスピコート法が用いられてきた。当研究室では、大面積塗工への応用が可能な成膜法として、非晶質の中間体膜を経由する独自の真空乾燥法を開発している (図 1a) [1]。

本研究では、成膜手法に起因する結晶化メカニズムの違いがスズペロブスカイト薄膜の物性に及ぼす効果を明らかにすることを目的として、得られた膜の蛍光特性を測定した。スズペロブスカイト薄膜の作製には一般に空乏欠陥の抑制のために、添加剤として 10% 程度の SnF_2 が用いられる。従来法と真空乾燥法の 2 種類の方法でスズペロブスカイト薄膜 ($\text{EDA}_{0.01}\text{FA}_{0.98}\text{SnI}_3$, EDA: ethylenediammonium) を作製し、それぞれについて、 SnF_2 添加剤の有無の効果を検討した。 SnF_2 を加えた場合ではどちらの手法も 1.41 eV に発光ピークが見られた。 SnF_2 がいない場合、従来法では格子欠陥の生成に由来して発光ピークが 0.06 eV 高エネルギー側にシフトしたのに対し、真空乾燥法では変化が抑えられた (図 1b)。本発表では、真空乾燥法で作製したスズペロブスカイト薄膜の詳細な光物性を報告する。

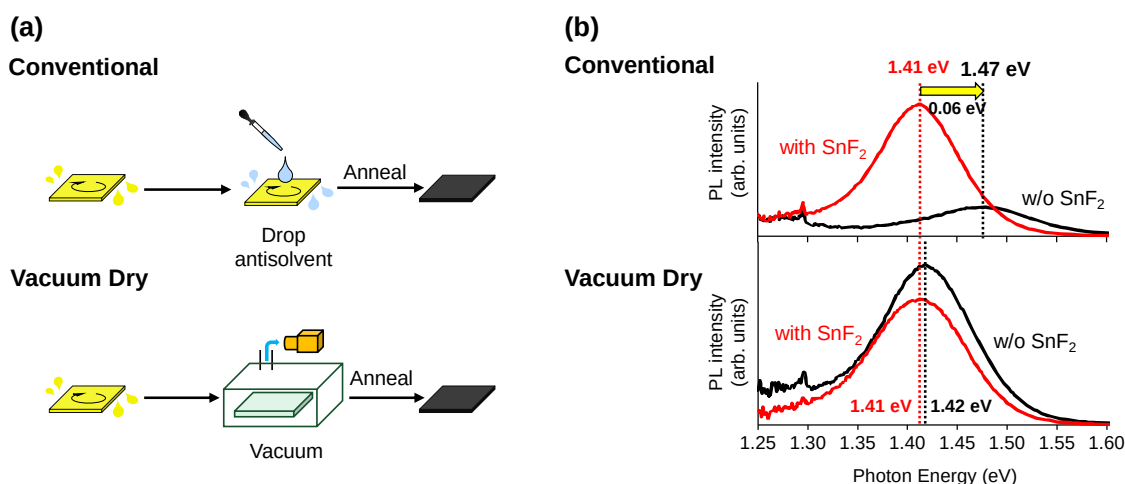


図 1. (a) 従来法 (上) と真空乾燥法 (下) の模式図 (b) 従来法 (上) および真空乾燥法 (下) で作製したスズペロブスカイト薄膜の蛍光スペクトル.

[1] F. Harata, T. Nakamura, A. Wakamiya *et al.* Submitted.

双性イオン配位子の置換基間隔の制御による CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶の光安定性への影響とその要因解明

Clarification of Factors of Substituent Spacing Control of Zwitterionic Ligands on the Photostability of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals

山形大工¹, 山形大院理工², 日本ゼオン³, 伊勢化学⁴, 山形大有機材料シスセ⁵

○飯塚 琢朗¹, 森川 結策², 柏木 幹文³, 浅倉 聡⁴, 増原 陽人^{2,5}

Fac. of Eng., Yamagata Univ.¹, Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.², Zeon. Corp.³, Ise Chem. Corp.⁴, FROM, Yamagata Univ.⁵

○Takuro Iizuka¹, Yusaku Morikawa², Motofumi Kashiwagi³, Satoshi Asakura⁴, Akito Masuhara⁵

E-Mail: t212291@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】ペロブスカイトナノ結晶 (PeNCs) は、高発光量子収率 (PLQY > 80%)、狭帯域発光 (FWHM < 25 nm) など優れた光学特性を示す発光材料であり、ディスプレイ等への応用が期待されている。その一方で、ディスプレイ導入時に必要な光照射により、PeNCs の光学特性が著しく低下するといった課題がある。この現象は、光照射によって PeNCs を保護する配位子が脱離し、凝集が生じることに起因する¹⁾。そのため、光照射時の配位子脱離を抑制する手法が求められる。先行研究では、分子内に2つの置換基を有する双性イオン配位子であるステアリルスルホベタイン (SB3-18) を導入し、その置換基に起因するキレート効果により、PeNCs 表面からの配位子脱離が抑制され、光安定性が向上することが報告されている²⁾。しかしながら、双性イオン配位子の光安定性における最適な置換基間隔やその要因は依然として解明されていない。

【実験項】本研究では、スルホ基と4級アンモニウム基を有するスルホベタイン系配位子を用い、置換基間の炭素数を2~4に制御した双性イオン配位子 (SB2-18, SB3-18, SB4-18) を合成し、PeNCs 表面に配位させた。PeNCs は、極性溶媒フリーの室温合成法で作製し、初期合成では弱配位性配位子を用い、続いて双性イオン配位子を導入した。また、Reference として、同様の炭化水素基を有する単座の4級アンモニウム塩 (オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド) を導入し、得られた PeNCs は、室温大気下にて光学特性を評価し、光照射器 ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$, 30 mW/cm^2) を用いて光安定性評価した。また、PeNCs 表面に存在する各配位子の割合を ¹H NMR により定量評価した。

【結果】Reference, SB2-18, SB4-18 を導入した系では、光照射により PeNCs が凝集し、発光波長の長波長シフトや PLQY の低下を確認した。一方、SB3-18 を導入した系では、光学特性の変化は見られず、PLQY は30時間後も100%を維持した (図 1)。¹H NMR による配位子の定量評価の結果、SB3-18 が PeNCs 表面の配位子全体のうち 87.4% と極めて高い割合を占めていたことが、この光安定性の向上に寄与していると考えられる。当日は、本結果に加え、詳細な解析結果を基に議論する。

【参考文献】

- 1) S. Brinck, et. al., *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4, 11, 2739.
- 2) S. Guo, et al., *Langmuir* **2020**, 36, 24, 6775.

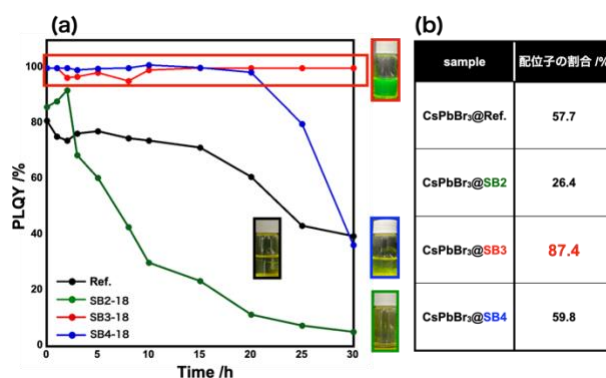


図 1 (a) 作製した PeQDs 分散液に光照射した時の PLQY の経時変化 ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$). (b) ¹H NMR による双性イオン配位子の配位率の定量結果

CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃における光照射下でのバイノーダル分解: 温度・組成状態図の作成

Binodal decomposition of CH₃NH₃Pb (Br_xI_{1-x})₃ under illumination:

Determination of thermodynamic phase diagram

千葉大院理

○(M1) 亀山 尚宜, (M2) 野村 晃陽, 山田 泰裕

Chiba Univ.

°Hisanobu Kameyama, Koyo Nomura, Yasuhiro Yamada

E-mail: 24wm2111@student.gs.chiba-u.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイトAPbX₃ (A = CH₃NH₃, Cs; X = I, Br, Cl)は、作製が安価で容易な上、フレキシブルな特性を持つことから、次世代半導体材料として注目を集めている。Xサイトに複数のハロゲンを用いた混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、ハロゲンの割合を変化させることによって、バンドギャップエネルギーを連続的に変化させることができるため、発光デバイスやタンデム型太陽電池への応用が期待されている。しかし、混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイトは光照射下でハロゲンの分布が変化する光誘起相分離という現象が起きる[1]。光誘起相分離は混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイトの応用上の課題となるため、その原理解明が試みられている。

二相分離現象は熱力学的にバイノーダル分解で説明される [2][3]。しかし、ハロゲン化鉛ペロブスカイトの光誘起相分離現象では、バイノーダル分解に見られる特徴的な光学スペクトルの温度変化は我々の知る限り観測されていない。これは、これまでの研究が光キャリア密度の高い条件下で行われていたため、混晶本来のバイノーダル分解が観測できなくなってしまうためだと考えた。そこで、本研究では弱励起下での光学スペクトルの温度依存性を観測することで、バイノーダル分解を表す温度・組成状態図を作成する。これによって、光誘起相分離を熱力学的に理解することを目的とした。

実験にはアンチソルベント法で作製した CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ (x=0.95, 0.9)バルク単結晶を用いた。光学測定は、表面欠陥による光誘起相分離の促進を防ぐために、窒素雰囲気下で実験を行った。十分高温から温度を下げていくと、発光のピークエネルギーがある温度で急激に低下した。これは光誘起相分離状態への転移温度を表している。さらに温度を下げると、発光ピークが高エネルギー側に急激にシフトする温度が存在し、これが混晶本来のバイノーダル分解に起因する臨界温度であると考えた。発光ピークエネルギーの温度依存性をもとに温度・組成状態図を作成した。講演では、異なる励起光強度での温度・組成状態図を比較することによって、バイノーダル分解による光誘起相分離モデルの妥当性について議論する。

[1] E. T. Hoke, et al., Chem. Sci. **6**, 613 (2015). [2] Z. Chen, et al., Nat. Commun. **12**, 2687 (2021).

[3] F. Brivio, et al., Phys. Chem. Lett. **7**, 937 (2016).

散乱剤の添加により高い発光強度を実現する ペロブスカイト量子ドットフィルムの作製

Perovskite quantum dot films with high luminescence intensity by adding
scattering agents

山形大院理工¹, 伊勢化学², 日本ゼオン³, 山形大有機材料シスセ⁴

○(M1)宮内 音緒¹, (D)大下 直晃¹, (D)森川 結策¹, 浅倉 聡², 柏木 幹文³, 増原 陽人^{1,4}

Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.¹, Ise Chem. Corp.², ZEON Corp.³,
FROM, Yamagata Univ.⁴

Neo Miyauchi¹, Naoaki Oshita¹, Yusaku Morikawa¹, Satoshi Asakura²,

Motofumi Kashiwagi³, Akito Masuhara^{1,4}

E-Mail: t241622m@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】

ABX₃型ペロブスカイト量子ドット (PeQDs)¹⁾は、可視光全域での色相調整が可能であり、高い色純度、高い内部量子収率 (PLQY) を有することから、医療用をはじめとする広色域ディスプレイの色変換フィルムへの応用が期待されている。しかしながら、PeQDsにはRoHS指令対象の有害物質である鉛を含むといった課題があり、これが実用化を制限する要因の1つとなっている。

本研究では、散乱剤としてTiO₂を添加・分散させたPeQDsフィルムを作製することで、PLQYを維持しつつフィルム中のPeQDs濃度の低減、ならびに青色光吸収率および発光強度の向上を実現したため、報告する。

【実験項】

PeQDsは、配位子支援再沈殿法²⁾を用いてFAPbBr₃を作製した。散乱剤にはTiO₂を選定し、フィルム内での分散性向上を目的として、粒子共存重合法によりTiO₂粒子表面にポリアクリル酸 (PAA) とポリスチレン (PS) のブロック共重合体を被覆させたTiO₂@PAA-b-PSを作製した。フィルム作製では、トルエン中で散乱剤を混合し、ポリマー樹脂溶液とPeQDs分散液を混錬脱泡してフィルムを形成した。最終的に得られたフィルムの光学特性を比較・評価した。

【結果および考察】

フィルムのPb濃度を500 ppmおよび1000 ppmに固定し、TiO₂@PAA-b-PS濃度を0, 5, 10, 20 vol%に設定したフィルムを作製して光学特性を評価した。散乱剤を20 vol%添加した場合、500 ppmフィルムの発光強度はblankフィルムの3.3倍、1000 ppmフィルムでは、1.8倍向上し、いずれもPb濃度1500 ppmのblankフィルム以上の発光強度を示した (Fig. 1)。以上より、フィルム内での分散性を向上させた散乱剤を添加することで、PeQDs濃度の低減と発光強度の向上が可能であることが示された。当日は青色光の吸収率に関しても詳細に議論する。

【参考文献】

- 1) J. Shamsi *et al.*, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 5, 3296-3348.
- 2) F. Zhang *et al.*, *ACS Nano.* **2015**, 9, 4, 4533-4542.

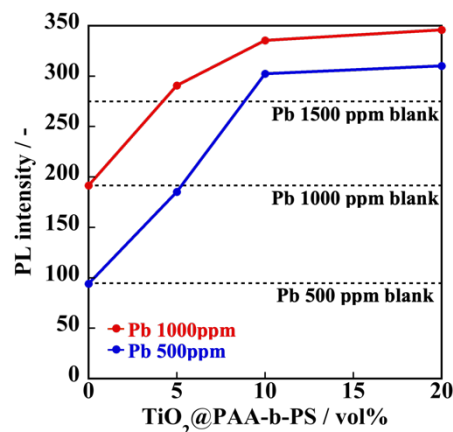


Fig.1 luminous intensity

イミド骨格をもつ π 共役分子のアルキルアンモニウムを用いた 低次元ペロブスカイトの合成と物性

Synthesis and Properties of Low-Dimensional Perovskites Based on Alkylammonium π - Conjugated Molecules with Imide Frameworks

京大化研, °Woojin Cho, 長谷川 晃央, 中村 智也, Minh Anh Truong, Richard Murdey,
若宮 淳志

Institute for Chemical Research, Kyoto University, °Woojin Cho, Akio Hasegawa,

Tomoya Nakamura, Minh Anh Truong, Richard Murdey, Atsushi Wakamiya

E-mail: wakamiya@scl.kyoto-u.ac.jp

3次元構造をもつ ABX_3 型金属ハライドペロブスカイトに対し、A サイトにサイズの大きな有機分子のカチオンを導入すると、2次元や1次元の構造が形成される。このような低次元ペロブスカイトの金属ハライド部位を鋳型と捉え、 π 共役分子を A サイトとして導入することで、 π 共役骨格の配向・配列制御が可能になると考えた。

本研究では、フタルイミドおよびナフタレンイミド骨格に長さの異なるアルキルアンモニウム基を導入した一連の π 共役分子 (PIC_nNH_3I および NIC_nNH_3I , $n=2, 3, \dots$, Figure 1a) を合成し、これらを A サイトに用いて低次元 Sn および Pb ペロブスカイト結晶を作製した。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、例えば、フタルイミド誘導体の場合では、1次元ヨウ化スズペロブスカイト (PIC_nNH_3)SnI₃ において、アルキル鎖長が $n=2$ の場合は [SnI₃] の一次元鎖の伸長方向にフタルイミドが π スタックし、 $n=3$ の場合は [SnI₃] の伸長方向と π スタック方向が直交する、異なるパッキング構造を示すことがわかった (Figure 1b)。本発表では、低次元ペロブスカイトの結晶構造と電荷輸送特性の関係について詳細に議論する。

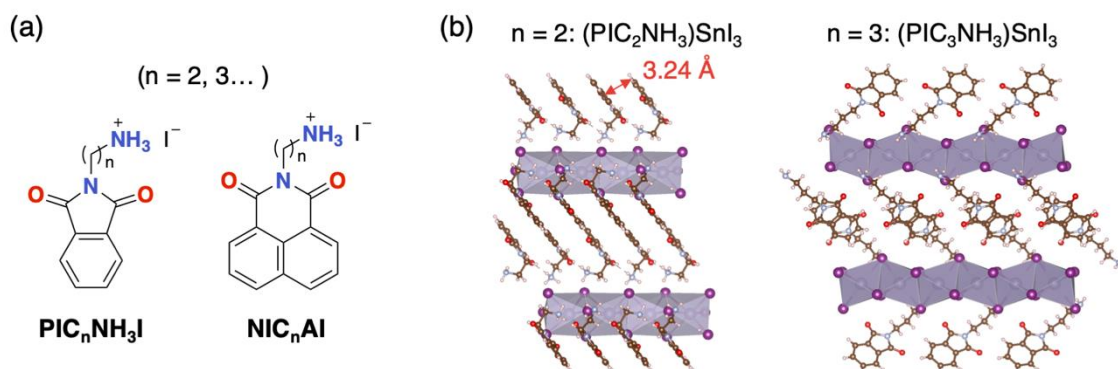


Figure 1. (a) Chemical structures of phthalimide- and naphthalimide-based ammonium salts and (b) crystal structures of one-dimensional tin perovskites with different alkyl chain lengths ($n = 2$ and 3).

Augmenting the performance and stability of perovskite solar cells by introducing cesium iodide doping into the PbI_2 film via a two-step deposition method

¹Department of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung University, Taoyuan, Taiwan

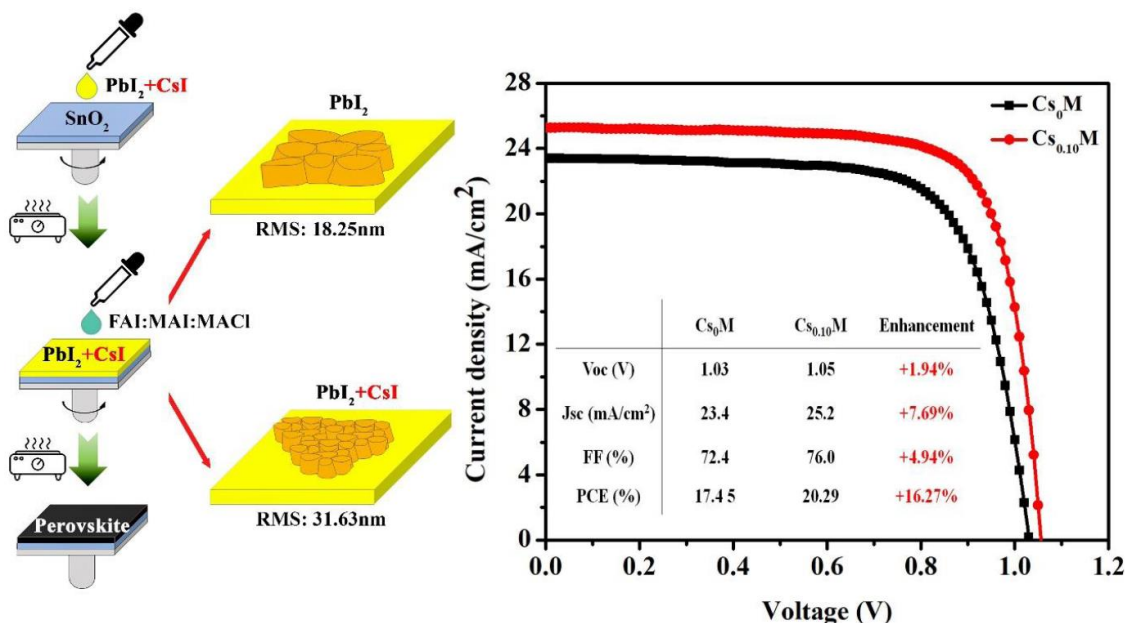
²Center for Sustainability and Energy Technologies, Chang Gung University Taoyuan, Taiwan

°Kun-Mu Lee^{1,2}, Seoungjun Ahn¹, Wei-Hao Chiu², Ming-Chung Wu^{1,2}

E-mail: kmlee@cgu.edu.tw

In recent years, the perovskite solar cell has achieved over 25% of power conversion efficiency. Widely used one-step spin coating is known to have difficulty in controlling perovskite films. To overcome this problem, perovskite films were produced by using two-step spin coating. These effects of doping PbI_2 solutions with cesium iodide (CsI) are studied. The Cs-doped PbI_2 film was rougher than the pristine PbI_2 film, which made it more absorbent to the second-step solution. Consequently, a smoother and flatter perovskite film can be produced. So, it can improve the crystallinity, grain size, and morphology of perovskite film when dopant CsI in PbI_2 . And the photovoltaic performance of the device with Cs-dopant is also expected to improve. Finally, the power conversion efficiency (PCE) of the solar cell by doping 0.10M CsI in PbI_2 increases from 17.45% to 20.29%, compared to the pristine device. Furthermore, the device showed excellent stability, maintaining 80% of its initial PCE after 350 h of continuous irradiation.

Graphic Abstract



MASnI₃ ペロブスカイト格子欠陥の電子顕微鏡観察

Electron microscopy of Lattice Defects in MASnI₃ Perovskite

九州大学¹ ○(M1)Chen Jiaxin¹, 王 青¹, 嶋田 雄介¹, 川内野 奨太¹, 飯久保 智¹

Kyushu Univ.¹, ○Jiaxin Chen¹, Qing Wang¹, Yusuke Shimada¹, S. Kawachino¹, Satoshi Iikubo¹

E-mail: iikubo.satoshi.472@m.kyushu-u.ac.jp

Lead (Pb)-based perovskite materials have gained significant attention in the photovoltaic field in recent years. However, the toxicity of lead has raised widespread concerns. Tin (Sn)-based perovskites as one of the most promising alternatives, not only address the toxicity issues associated with lead but also retain optoelectronic properties. But the power conversion efficiency (PCE) of Sn-based perovskite solar cells has only reached around 15%^[1], significantly lower than the record efficiency of 25.47% achieved by Pb-based perovskite solar cells^[2]. The performance of Sn-based perovskites is primarily influenced by the oxidation of Sn²⁺ to Sn⁴⁺ and the formation of lattice defects, particularly those involving iodine (I) and Sn, which critically degrade the material's optoelectronic properties and long-term stability.

To investigate the impact of crystal structure and defects in MASnI₃, we prepared MASnI₃ precursor solutions using one-step method, and fabricated thin films using spin coating followed by short-time heating, as well as powders through drop casting followed by prolonged heating. Transmission electron microscopy (TEM) was used to observe the lattice structure of MASnI₃, and potential structural defects

were suggested based on the analysis of inverse fast Fourier transform (IFFT) images (Fig. 1a). To further explore the potential presence of the defects, the image simulation of perfect structure and defect models (Fig. 1b) in different MASnI₃ supercells were conducted by TEMPAS. In the 3×3×3 supercell (Fig. 1d), the atomic brightness contrast of the simulated TEM image at defect sites is nearly indistinguishable from defect-free regions, whereas in the 2×2×2 supercell (Fig. 1c), defects are more apparent. This difference may be due to defect concentration, which is approximately 4.17% in the 2×2×2 supercell compared to 1.23% in the 3×3×3 supercell. Higher defect concentrations seem to make defects more readily observable. The characteristics and distribution of vacancy defects in MASnI₃ crystals

are tentatively explored through a combination of experimental observations and image simulations. These findings may offer theoretical insights and technical guidance for improving the stability of Pb-free perovskite solar cells.

[1] Wang L, Bi H, Liu J, et al. ACS Energy Letters, 2024, 9 (12): 6238-6244.

[2] Liu K, Hu T, Cai Z, et al. Energy & Environmental Science, 2024, 17(15): 5576-5587.

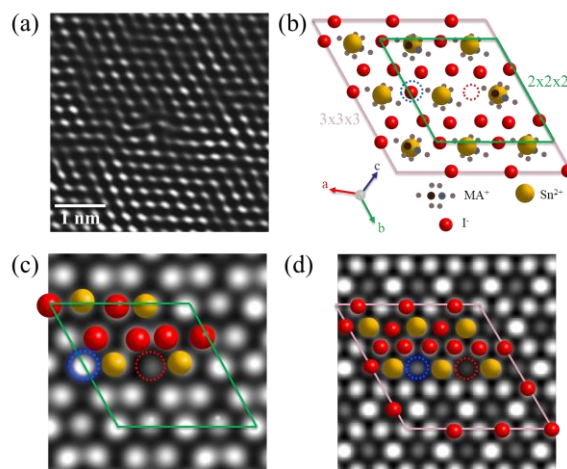


Fig. 1 (a) The IFFT image of MASnI₃ with a possible vacancy defect. (b) Crystal structures of MASnI₃ with I vacancy in different sizes from [111] direction. Simulated TEM images of MASnI₃ with I vacancy in (c) 2×2×2 supercell (Defocus: 600Å, thickness: 106Å) and (d) 3×3×3 supercell (Defocus: -300Å, thickness: 33Å). The red dashed circle: I vacancy; the blue dashed circle: normal I site.