

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02078

研究課題名（和文）逆型ペロブスカイト太陽電池の発電メカニズムの解明

研究課題名（英文）Mechanism of Perovskite Solar Cells

研究代表者

韓 礼元（Han, Liyuan）

東京大学・教養学部・特任教授

研究者番号：20531172

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,100,000円

研究成果の概要（和文）：次世代太陽電池として大きな注目を集めているペロブスカイト太陽電池は正式構造と逆型構造の2つの構造がある。逆型構造は高い耐久性を有するが、変換効率が正式構造より低い。本研究では、逆型構造ペロブスカイト太陽電池を用い、光学シミュレーション、電気的分析などの種々の測定法を用いて、ペロブスカイト太陽電池における光学性能、ペロブスカイト結晶性、欠陥密度およびキャリア輸送特性などの理解・解明を行う。その知見をベースに、デバイス物性の理解を深め、高効率化への影響因子の解明により、逆型ペロブスカイト太陽電池の変換効率の向上を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義
環境、エネルギー問題を解決するため、グリーンエネルギーである太陽電池に対する期待が大きい。現在シリコン太陽電池は実用されているが、発電コストはまた家庭用電力料金のより高い。太陽電池を飛躍的に普及させるには、採算が取れる自立した産業になることが不可欠である。そのため、より高効率、低コストのペロブスカイト太陽電池が市場から求められている。本研究では、ペロブスカイト太陽電池の実用化を目指して、ペロブスカイト太陽電池のメカニズムの解明により変換効率と耐久性の向上を図る。

研究成果の概要（英文）：Perovskite solar cells (PSCs) as a promising candidate for next-generation photovoltaic technology trigger extensive researches. PSCs have two structures, a normal structure and an inverted structure. The inverted structure has high durability, but the energy conversion efficiency is lower than the normal structure. Here, we aim to improve the conversion efficiency and stability of the inverted perovskite solar cells by deepening our understanding of device mechanism of inverted structure. Various measurement methods such as optical simulation and electrical analysis are used to understand the optical property, perovskite crystallinity, defect density, carrier transport characteristics, etc.

研究分野：光電変換

キーワード：太陽電池 ペロブスカイト スズ 結晶成長 ヘテロ構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト太陽電池は近年目覚ましい勢いで効率が向上しており、しかも塗布プロセスで作製可能なことから大きな注目が集まっている。現在、小面積セルでの変換効率が22%超と、結晶シリコン太陽電池のトップレベルの変換効率に達している。このペロブスカイト太陽電池にはいくつかのセル構造がある。図1に正式構造（メソポーラス構造、平面構造）と逆型構造のペロブスカイト太陽電池を示した。メソポーラス構造のペロブスカイト太陽電池は、透明電極、緻密TiO₂層、メソポーラスTiO₂層、ペロブスカイト層、ホール輸送材料の層、裏面電極で構成されている。メソポーラス層を取り除いたものが平面構造である。この2つの構造の発電メカニズムは似ており、光照射によりペロブスカイト結晶に形成された電子とホールがそれぞれ酸化チタン、ホール輸送層に注入し電極へ移動することで発電する。一方、逆型構造は図1cに示すように、透明電極の上に、ホール輸送層、ペロブスカイト層、電子輸送層、裏面電極で構成されている。電子とホールの取り出す方向が正式構造と比して逆となっているため逆型構造と呼ばれている。

現在、正式構造では、最も高い変換効率が報告されているが、逆型構造の変換効率は2-3%低くなっている。しかし、正式構造に比べて、逆型構造はヒステリシスが少なく、耐久性が高いという長所がある。一方、鉛を含有せず、環境にやさしいスズ系ペロブスカイト太陽電池では逆型構造がメインである。本研究では、逆型構造のスズ系ペロブスカイト太陽電池を用いて、その発電メカニズムの解明を行い、変換効率を目指す。

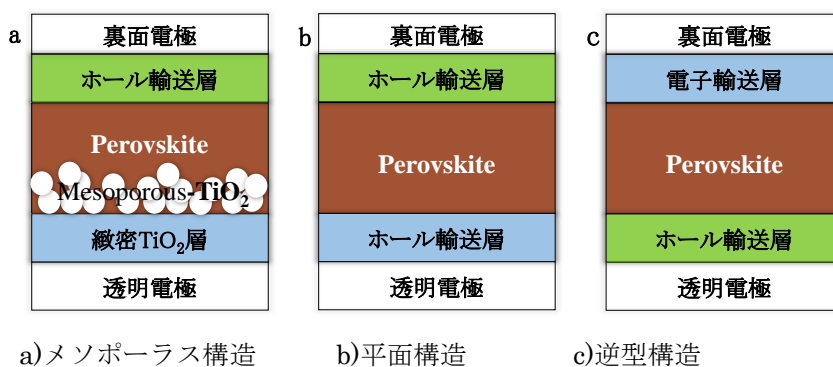


図1 主なペロブスカイト太陽電池の構造

2. 研究の目的

本研究では、逆型構造ペロブスカイト太陽電池を用い、光学シミュレーション、電気的分析などの種々の測定法を用いて、ペロブスカイト太陽電池における光学性能、ペロブスカイト結晶性、欠陥密度およびキャリア輸送特性などの理解・解明を行う。その知見をベースに、デバイス物性の理解を深め、高効率化への影響因子の解明により、逆型ペロブスカイト太陽電池の変換効率の向上を目指す。

3. 研究の方法

まず透明導電膜 (ITO) 上に正孔輸送層 PEDOT:PSS をスピンコーティング法で形成し、数時間アニールした後、1ステップでスズペロブスカイト層を作製した。次に、電子輸送層 PCBM および BCP を形成した。最後に、金属銀電極を熱蒸し、逆型スズペロブスカイト太陽電池を作製した。

ペロブスカイト太陽電池のキャリア寿命と再結合メカニズムは、主に時間分解フォトルミネッセンス分光法 (TRPL) と過渡光電圧試験 (TPV) で解析する。ペロブスカイト膜の結晶成長メカニズムは、微小角入射広角 X 線回折 (GIWAX) および小角 X 線回折分光法 (GIXRD) によって調べる。スズペロブスカイト層の均一性は、主にケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) と蛍光顕微鏡によって解析する。ペロブスカイト膜の欠陥状態密度は、熱アドミタンス分光法 (TAS) で測定する。また、X 線光電子分光法 (XPS) とエネルギー分散分光法 (EDS) でペロブスカイトの表面元素組成と価数状態分析を行う。

4. 研究成果

1) スズペロブスカイト結晶メカニズム

スズペロブスカイトは、狭いバンドギャップ、広いスペクトル応答範囲をもち、低い励起子結

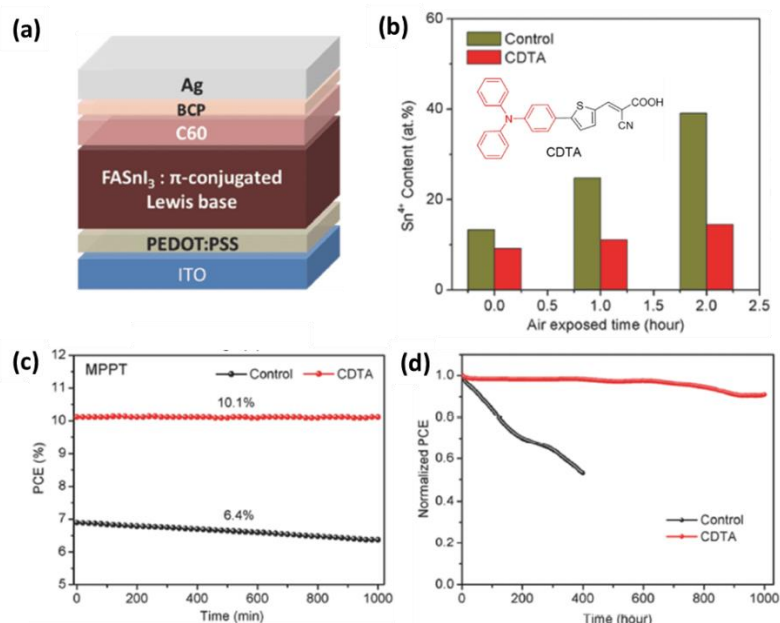


図 2. (a) デバイス構造の模式図; (b) CDTA を用いた場合の時間経過に伴うペロブスカイト膜の Sn⁴⁺含有量の変化; (c) デバイスの定常効率曲線; (d) RH = 30%でのデバイスの効率減衰曲線。

合エネルギーと高いキャリア移動度などの利点がある。しかし、結晶化速度が速いため、得られたペロブスカイト膜の品質が悪いという欠点がある。

結晶化速度を制御するには、我々は前駆体溶液にペロブスカイト前駆体と相互作用できる有機系ルイス塩基を添加して、安定な中間相を形成するアプローチを提案した (図 2)。その結果、結晶成長を遅らせて高密度のペロブスカイト膜を得ることができた。3 種類の π 共役系ルイス塩基分子 (CTA-F, CTA-OMe, CDTA) をルイス塩基添加剤として合成した。フーリエ赤外分光法と DFT 計算により、CDTA 分子の強力な電子供与体基であるトリフェニルアミンが電子密度を増加させることより、CDTA と Sn²⁺との間に配位結合が強化され、安定した中間相が形成され、ペロブスカイトの結晶化速度を遅らすことができた。その結果、大きな粒子を有する高密度で均一なペロブスカイト膜が得られた。また、CDTA 分子の疎水性アルキル基は、水分の侵入を防ぎ、FASnI₃の分解を抑制できた。FASnI₃-CDTA に基づくデバイスは変換効率 9.2%を AIST にて確認された。さらに、AM1.5G 光の下で連続光照射テストをした結果、1000h 後のデバイスは初期効率の 90%を維持できた。本研究結果をまとめた論文が英文雑誌 (*Sci. China Chem.*, **63**(1), 107-115(2019) DOI:10.1007/s11426-019-9653-8) に掲載された。

スズペロブスカイト材料の結晶化品質をさらに向上させるためには、Sn ペロブスカイト膜の結晶化プロセスを解析した。小角入射 X 線回折 (GIXRD) により、スズペロブスカイト (FASnI₃) の核生成が塗布した前駆体膜の表面から始まることがわかった。また、逆型構造デバイスにおいて、電子の拡散距離が光電流と変換効率に大きく影響を与えるため、ペロブスカイト前駆体溶液にフッ素系界面活性剤を添加して、前駆体溶液の表面エネルギーを下げることで、FASnI₃ペロブスカイトが表面から基板方向に垂直に結晶化し、(100) 方向に沿って成長する試みを行った。XRD 解析により、このように得られたペロブスカイト膜は結晶が高配向され、欠陥密度が低く、さらに、平坦な膜が得られた。この膜を用いて太陽電池デバイスを作製した。国際的な権威太陽光発電効率認証機関 (米国 Newport 社) にて変換効率 10.16%が確認された。これは当時の Sn ペロブスカイト太陽電池の最高公認効率である。本研究結果をまとめた論文が英文雑誌 (*Joule*, **4**(4), 902-912(2020) DOI: 10.1016/j.joule.2020.03.007) に掲載された。

2) ヘテロ接合制御とテンプレート結晶化は

スズペロブスカイトと PCBM などの一般的な電子輸送層との間の大きなエネルギー準位の不一致により、ペロブスカイト層/PCBM 界面に大きな非放射キャリア再結合が生じるため、デバイスの開回路電圧が低下する。この問題を解決するため、スズペロブスカイトと電子輸送層の界面に、表面から内部にかけてバンドギャップの広いペロブスカイト勾配を導入した。二次イオン質量分析によりこの勾配ヘテロ接合構造を確認した。時間分解蛍光分光法により、この勾配構造が、ホールの移動をブロックしながら、電子抽出能力を効果的に高めることができることがわかった。これによりデバイスの開回路電圧を約 130 mV 増加させた。本研究結果をまとめた論文が英文雑誌 (*Sol. RRL*, **4**(9), 2000240 (2020). DOI: 10.1002/solr.202000240) に掲載された。

さらに、有機ハロゲン化物塩をテンプレートとして使用して、FASnI₃ ペロブスカイトを基板に垂直な (h00) 結晶面に沿って成長させ、平坦で緻密な表面を備えた高品質のペロブスカイトフィルムを得た(図 3)。この結晶成長メカニズムは、GIWAXS によって確認された。時間分解蛍光分光法と Mott-Schottky 特性曲線測定により、テンプレート結晶化 FASnI₃ ペロブスカイト膜の電子拡散距離が 70 nm から 180 nm に増加した。最終的に、作製したデバイスの短絡電流密度と開放電圧ともに増加し、変換効率が 11.8% に向上した。本研究成果をまとめた論文が英文雑誌 (*Energy Environ. Sci.*, **13**(9), 2896-2902 (2020). DOI: 10.1039/d0ee01845g) に掲載された。

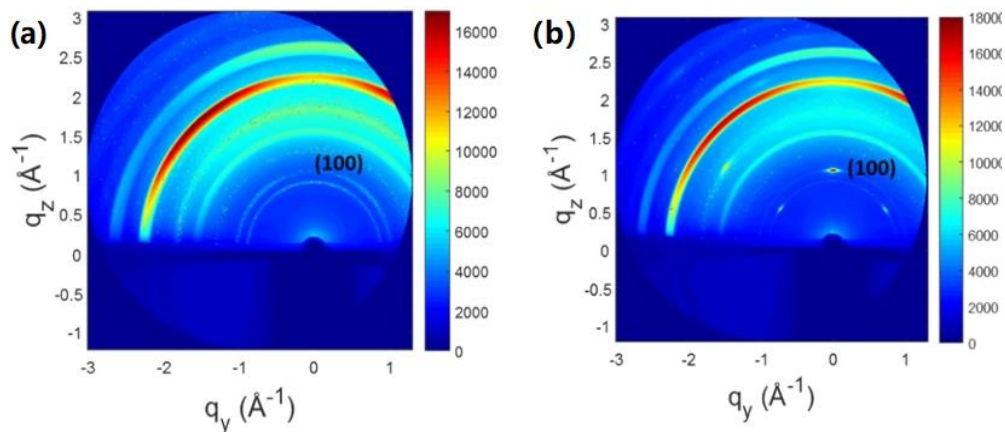


図 3. (a) テンプレート誘導なし (b) テンプレート結晶化法により作製したスズペロブスカイト膜の GIWAXS パターン。

3) 多結晶/アモルファス構造を構築し、安定性を向上した

スズペロブスカイト材料の自然酸化特性により、デバイスの長期安定性が問題視された。我々は多結晶スズペロブスカイト層の表面に設け、多結晶/アモルファス構造を構築した。このアモルファススズハライド層はスズペロブスカイト結晶を保護し、デバイスの長期安定性を向上させた。X線回折により、アモルファス構造は主にスズペロブスカイト膜の表面に位置することが判明し、その厚さは高分解能電界放出透過型電子顕微鏡 (HRTEM) により 2-3 μm であることが分かった。さらに、二次イオン質量分析により、高密度アモルファススズハロゲン化物が、光照射条件下でデバイス内部のヨウ化物イオンの移動を効果的にブロックし、ペロブスカイト層の不可逆的な分解を抑制することがわかった。これにより、効率 10% のデバイスで最大電力出力点での光照射で 1,000 時間以上の安定性を有した。本研究成果をまとめた論文が英文雑誌 (*Nat. Commun.*, **11**(1), 2678 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-16561-6) に掲載された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Wu, X. Liu, X. He, Y. Wang, X. Meng, T. Noda, X. Yang, L. Han	4. 巻 63
2. 論文標題 Efficient and stable tin-based perovskite solar cells by introducing π -conjugated Lewis base	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sci. China Chem.	6. 最初と最後の頁 107-115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Meng Xiangyue, Lin Jianbo, Liu Xiao, He Xin, Wang Yong, Noda Takeshi, Wu Tianhao, Yang Xudong, Han Liyuan	4. 巻 31
2. 論文標題 Highly Stable and Efficient FASnI ₃ Based Perovskite Solar Cells by Introducing Hydrogen Bonding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1903721 ~ 1903721
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.201903721	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 Meng Xiangyue, Wu Tianhao, Liu Xiao, He Xin, Noda Takeshi, Wang Yanbo, Segawa Hiroshi, Han Liyuan	4. 巻 11
2. 論文標題 Highly Reproducible and Efficient FASnI ₃ Perovskite Solar Cells Fabricated with Volatilizable Reducing Solvent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2965 ~ 2971
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.0c00923	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 Wang Yanbo, Wu Tianhao, Barbaud Julien, Kong Weiyu, Cui Danyu, Chen Han, Yang Xudong, Han Liyuan	4. 巻 365
2. 論文標題 Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 687 ~ 691
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/science.aax8018	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 Wu Tianhao, Wang Yanbo, Dai Zhensheng, Cui Danyu, Wang Tao, Meng Xiangyue, Bi Enbing, Yang Xudong, Han Liyuan	4. 巻 31
2. 論文標題 Efficient and Stable CsPbI3 Solar Cells via Regulating Lattice Distortion with Surface Organic Terminal Groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1900605 ~ 1900605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201900605	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 Lin Xuesong, Cui Danyu, Luo Xinhui, Zhang Caiyi, Han Qifeng, Wang Yanbo, Han Liyuan	4. 巻 13
2. 論文標題 Efficiency progress of inverted perovskite solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energy & Environmental Science	6. 最初と最後の頁 3823 ~ 3847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0EE02017F	査読の有無 無
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 Wu Tianhao, Liu Xiao, Luo Xinhui, Lin Xuesong, Cui Danyu, Wang Yanbo, Segawa Hiroshi, Zhang Yiqiang, Han Liyuan	4. 巻 5
2. 論文標題 Lead-free tin perovskite solar cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Joule	6. 最初と最後の頁 863 ~ 886
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.joule.2021.03.001	査読の有無 無
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 Meng Xiangyue, Wang Yanbo, Lin Jianbo, Liu Xiao, He Xin, Barbaud Julien, Wu Tianhao, Noda Takeshi, Yang Xudong, Han Liyuan	4. 巻 4
2. 論文標題 Surface-Controlled Oriented Growth of FASnI3 Crystals for Efficient Lead-free Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Joule	6. 最初と最後の頁 902 ~ 912
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.joule.2020.03.007	査読の有無 無
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 Wu Tianhao, Cui Danyu, Liu Xiao, Meng Xiangyue, Wang Yanbo, Noda Takeshi, Segawa Hiroshi, Yang Xudong, Zhang Yiqiang, Han Liyuan	4. 巻 4
2. 論文標題 Efficient and Stable Tin Perovskite Solar Cells Enabled by Graded Heterostructure of Light Absorbing Layer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 2000240 ~ 2000240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/solr.202000240	査読の有無 無
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 Liu Xiao, Wang Yanbo, Wu Tianhao, He Xin, Meng Xiangyue, Barbaud Julien, Chen Han, Segawa Hiroshi, Yang Xudong, Han Liyuan	4. 巻 11
2. 論文標題 Efficient and stable tin perovskite solar cells enabled by amorphous-polycrystalline structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2678 ~ 2678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-16561-6	査読の有無 無
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 Liu Xiao, Wu Tianhao, Chen Jung-Yao, Meng Xiangyue, He Xin, Noda Takeshi, Chen Han, Yang Xudong, Segawa Hiroshi, Wang Yanbo, Han Liyuan	4. 巻 13
2. 論文標題 Templated growth of FASnI3 crystals for efficient tin perovskite solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energy & Environmental Science	6. 最初と最後の頁 2896 ~ 2902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ee01845g	査読の有無 無
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 Su Hongzhen, Wu Tianhao, Cui Danyu, Lin Xuesong, Luo Xinhui, Wang Yanbo, Han Liyuan	4. 巻 4
2. 論文標題 The Application of Graphene Derivatives in Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Small Methods	6. 最初と最後の頁 2000507 ~ 2000507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smt.202000507	査読の有無 無
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 X. He, T. Wu, X. Liu, Y. Wang, X. Meng, J. Wu, T. Noda, X. Yang, Y. Moritomo, H. Segawa, L. Han	4. 巻 8
2. 論文標題 Highly efficient tin perovskite solar cells achieved in a wide oxygen concentration range	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 2760-2768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 韓 礼元
2. 発表標題 Efficient and Stable Perovskite Solar Cell and Module
3. 学会等名 The 29th International Conference on Photovoltaic Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 韓 礼元
2. 発表標題 High Performance Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 The 5th Conference on New Generation Solar Cells (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 韓 礼元
2. 発表標題 High Performance Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 The 22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 韓 礼元
2. 発表標題 High Performance Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 The 11th International Summit on Organic and Hybrid Solar Cells Stability (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 韓 礼元
2. 発表標題 Toward High Efficiency of Lead-free Tin Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 International Online Conference on Hybrid Materials and Optoelectronic Devices (HYBRIDOE 2020) (招待講演)
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
研究 分担者	中崎 城太郎 (Jotaro Nakazaki) (10444100)	東京大学・大学院総合文化研究科・特任准教授 (12601)	

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