

無鉛型高次元ハライドペロブスカイト材料による太陽電池の高効率・高耐久化
Efficiency and durability enhancement of solar cells using lead-free high dimensional halide perovskite materials

課題番号：19H05636

宮坂 力 (MIYASAKA Tsutomu)

桐蔭横浜大学・医用工学部・特任教授



研究の概要

鉛を Bi、Sn、Ti、Pd 等の無害な金属カチオンに置き換えた三次元結晶構造を持つハロゲン化ペロブスカイトの薄膜を溶液法ならびに気相（真空蒸着）法によって作製し、その光物性を評価し、電荷輸送材料層との接合による光電変換素子を作製して特性評価を行った。AgBi₂I₇ の薄膜で光電変換効率 2%以上が得られ、Ti 系、Pd 系組成として Cs₂TiI₆、Cs₂PdBr₆ の製膜と評価を行った。

研究分野：光電気化学、光電変換、ペロブスカイト太陽電池

キーワード：ペロブスカイト、ダブルペロブスカイト、光電変換、太陽電池、鉛フリー

1. 研究開始当初の背景

ハロゲン化鉛系ペロブスカイトを用いる太陽電池のエネルギー変換効率は 25%を超える高効率に届いているが、環境に有害な鉛を用いるために産業用途は極めて限られ、特に産業出口として有力な IoT に代表される消費者社会用のエレクトロニクス素子では鉛を用いない材料が必須となる^{1, 2)}。本研究は、鉛を含有しない耐久性に優れる環境適応型のペロブスカイト材料を創製し、これを用いる光電変換素子の効率を鉛型素子のレベルまで高めることを目的とする。光発電の高効率化には電荷の等方的移動に有利な三次元構造の結晶構造を欠陥が少なく平坦で高い品質の薄膜を得ることが必要であり、このために自己組織化による溶液成膜法と非平衡の蒸着製膜法の 2 つを使い分けることが重要である。また、素子の発電層と電荷輸送層が接合する界面に生じる物理欠陥を無くするための添加剤（ドーパント）の技術も光電変換の高効率化に寄与する。本研究はこれらの技術を高めるために、溶液成膜を専門とする電気通信大学の早瀬修二、真空蒸着法を専門とする東京大学の近藤高志の両教授との共同研究によって開始し、Bi、Sn、Ti、Pd 等を用いる新しいペロブスカイト材料を合成しその物性と光電変換特性を評価してきた。

2. 研究の目的

環境適合性の高い無鉛型組成のペロブスカイト結晶材料を光電変換に用いて高効率化することを目的として、溶液法と真空蒸着

法による高品質な結晶薄膜の製膜法を開発し、これを用いて安価でかつ効率と耐久性に優れる光電変換素子を作製する技術を確認する。素子の光電変換効率を 15%まで高めることを目標とし、IoT 用を含めた屋内用のパワーデバイスへの応用までを視野に入れた実用化開発につなげる。

3. 研究の方法

本研究では有機基を含まない全無機組成のペロブスカイトを用いることから、無鉛組成の全段階として全無機組成の鉛系ペロブスカイトを用いる光電変換素子を作製して、高効率化に最適な電荷輸送層を検討した。

無鉛組成のペロブスカイトとしては、鉛に代わる金属カチオンに Bi、Ag、Sn、Ti、Pd を選び、ダブルペロブスカイトの合成を含めた結晶薄膜（厚さ < 0.5 μm）を溶液法と真空蒸着法によって製膜した。Ag-B-X 系結晶（X はハロゲン）ならびに Ag に Cs を加えた Cs-Ag-B-X 系ダブルペロブスカイトは溶液法で製膜した。後者では、ハロゲンに Br を用い CsBr、AgBr、BiBr₃ を混合した DMSO 溶液をスピコートして 280°C で 10 分アニールすることによって Cs₂AgBiBr₆ からなる薄膜を作製した。Sn 系結晶としては、Cs(Sn_xPb_{1-x})Br₃ のペロブスカイトの薄膜を多元真空蒸着法によって作製した。また、Ti 系の Cs₂TiI₆ ならびに Pd 系の Cs₂PdBr₆ についても溶液法と真空法の両面から合成を検討した。以上の材料の薄膜について、結晶の質を解析し、光物性と光電変換特性を評価した。

4. これまでの成果

全無機組成からなる CsPbI₂Br を溶液製膜の発電層とする光電変換素子³⁾において、電子輸送層 (ETL) の表面に非結晶 SnO_x の超薄膜を被覆することでペロブスカイトと ETL 界面の電荷再結合が大きく抑制される結果、発電の開回路電圧が 1.4V 以上まで高まることがわかり⁴⁾、今後の素子作りに応用する界面の改質の方法が得られた。

鉛を Bi に置き換えた全無機組成の Ag-Bi-I 系ペロブスカイトについては、材料を構成する AgI と BiI₃ の比を変えた各種のペロブスカイト薄膜を溶液法で作製した結果、TiO₂ を ETL、P3HT を HTL に用いる光電変換素子において AgI/BiI₃ の比が 1.5 のときに光電流と電圧が高まり効率の向上する傾向が得られた。一方、AgI 含量の低い組成 AgBi₂I₇ (AgI/BiI₃=0.5) では、緻密性を高めた薄膜において、多結晶膜に微量含まれる BiI₃ が光物性を高めている効果がわかり、光電変換素子の効率は 2%以上に高まり、また安定性においても 2 か月以上性能劣化が無く高温の 100°C に暴露しても 75 時間の耐久性を示した。本結果を論文に発表した⁵⁾。このほか A サイトに有機、無機の種々のカチオンを用いた A₃Bi₂I₉ 組成のシングル、ダブルのペロブスカイトについてその組成が光物性と光電変換特性に与える影響について調査し、論文にまとめた⁶⁾。

鉛の一部を Sn(II) に置き換えた Sn/Pb 系混晶からなる臭化ペロブスカイトについては、Sn(II) を安定化できる気相中の真空蒸着(多元蒸着)⁷⁾の方法で製膜を行った。CsBr、PbBr₂、SnBr₂ を蒸着源とした共蒸着によって、無鉛の CsSnBr₃ ならびに Cs(Sn_xPb_{1-x})Br₃ 混晶薄膜をガラス基板上に作製することができた。蒸着によって良好な膜質の製膜が可能であり、また長期安定性にも問題がないことが確認できた。

無鉛型のダブルペロブスカイトについては、Cs-Ag-Bi カチオン系、Cs-Ti カチオン系、Cs-Pd カチオン系の 3 種の合成を検討した。Cs-Ag-Bi カチオン系では溶液法による Cs₂AgBiBr₆ 組成のダブルペロブスカイトの薄膜を TiO₂ メソポーラス膜の ETL 上に形成し、spiroOMeTAD を HTL として用いた光電変換素子において、図 1 に示すヒステリシスを伴う光電流-電圧の光電変換特性が得られ、変換効率として 2.3% が得られた。一方、4 価金属と空孔を組み合わせたダブルペロブスカイト(逆蛍石型)構造として、Cs-Ti カチオン系では Cs₂TiI₆ を多元蒸着法による気相中製膜で得ることができた。しかしながら Cs₂TiI₆ は製膜後数時間で非ペロブスカイト型 δ-CsTiI₃ へと分解することが判明した。4 価 Ti の 2 価への還元をいかに抑制するかが課題となった。Pd 系の材料はペロブスカイト光電変換の分野でこれまでほとんど研究されていない。Cs₂PdBr₆ について気相中の製膜を検

討したが Br₂ 脱離の問題が起るため、溶液法を試みた結果、Cs₂PdBr₆ を合成することができた。吸収・発光特性から 1.6eV 付近にバンドギャップを有し、この Cs₂PdBr₆ の薄膜が太陽電池の吸収層材料として適していることを予想する結果も得られた。

5. 今後の計画

Ab-Bi 系ペロブスカイトにおいては光物性と効率を高めるための課題は開回路電圧の向上であり、電荷再結合の抑制につながる欠陥密度の低減であることから、この改善に向けて結晶の質を高める結晶組成の改良を進め、また界面の組成を改質するドーパント技術を検討する。Ti 系ペロブスカイトは Ti(IV) の酸化数の不安定性に本質的な問題があることから Sn 系と Pd 系ペロブスカイトの合成と製膜法のレベルアップに研究をシフトし、蒸着法による結晶の質を高めて光電変換特性の向上を図る。また界面構造の改善に適した電荷輸送材料の新材料を探索して再結合による電圧損失を低減する高効率化開発を進める。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1. A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 3036-3103.
2. T. Miyasaka, A. Kulkarni, G. M. Kim, S. Oez, and A. K. Jena, *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 19025002.
3. S. Oez, A. K. Jena, A. Kulkarni, K. Mouri, T. Yokoyama, I. Takei, F. Uenlue, S. Mathur, and T. Miyasaka, *ACS Energy Lett.*, **2020**, 5, 1292-1299.
4. Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, G. M. Kim, M. A. Kamarudin, Y. Sanehira, A. Ishii, Y. Numata, S. Hayase, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 9725-9734.
5. A. Kulkarni, A. K. Jena, M. Ikegami, and *T. Miyasaka, *Chem. Comm.*, **2019**, 55, 4031-4034
6. F. Ünlü, A. Kulkarni, K. Lê, C. Bohr, A. Bliesener, S. D. Öz, A. K. Jena, Y. Ando, T. Miyasaka, T. Kirchartz, S. Mathur, *J. Mater. Res.* **2021**, DOI:10.1557/s43578-021-00155-z
7. Y. Nakamura, T. Matsushita, and T. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2021**, 60, 015505-1-5.

本研究に関する受賞等

宮坂力、山崎貞一賞
(材料科学技術振興財団) (2020年9月)
宮坂力、市村学術賞 功績賞 (2020年7月)

7. ホームページ等

宮坂研究室 HP :
<http://www.cc.toin.ac.jp/sc/miyasaka/>