

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14733

研究課題名（和文）ゲルマニウムを用いた高耐久ペロブスカイト太陽電池の開発

研究課題名（英文）Development of highly stable perovskite solar cells with Ge doping

研究代表者

古郷 敦史（Kogo, Atsushi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：40747870

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：発電を示すCsPbI₃ペロブスカイトのアルファ相を安定化するため、Geイオンをドーピングした。CsPbI₃ペロブスカイトにGeイオンを20%ドーピングすると、90度の低温でアルファ相を生成でき、また、常温で安定化されることがわかった。一方で、CsPbI₃が湿気に対して安定性が低いため、上層の正孔輸送材料にCuSCNを用いることで改善した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト太陽電池は、火力発電に近い10円/kWhの低コスト発電が期待されているが、耐久性が低いため改善が検討されている。CH₃NH₃PbI₃ペロブスカイト結晶のCH₃NH₃⁺イオンの代わりに無機カチオンを導入したCsPbI₃結晶を光吸収材に用いた研究が行われているが、イオンの分解は抑えられるものの、常温で相転移を起こし太陽電池特性が数時間から数日で低下する。そのため、本研究でGeドーピングを行い、相転移を抑制できたことはペロブスカイト太陽電池の実用化に向けて重要な知見である。

研究成果の概要（英文）：Alfa phase of CsPbI₃ was stabilized by Ge ion doping. Alfa phase CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ was yielded by 90 °C annealing. Further the Alfa phase CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ was stable at room temperature. On the other hand, alfa phase CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ exhibited phase transition in humid atmosphere. Hence, we developed CuSCN hole transport layers, which is coated on and protect perovskite underlayer.

研究分野：物理化学

キーワード：ペロブスカイト太陽電池

1. 研究開始当初の背景

持続可能な再生エネルギーの開発に向けて、無尽蔵な太陽光エネルギーを利用できる太陽電池技術が注目を集めているが、最も安価とされる結晶シリコン太陽電池でも、火力発電の数倍の発電コストを要することから、さらに安価な高効率太陽電池の開発が望まれている。近年、低コスト太陽電池として、ペロブスカイト型化合物を光吸収層に用いる、ペロブスカイト太陽電池が注目を集めている。ペロブスカイト型化合物は、塗布工程のみで極めて容易な手法で合成でき、現時点で広く市販されているシリコン太陽電池に迫る 25% のエネルギー変換効率を達成することから、低コストで高性能な代替太陽電池としての可能性が期待されている。

しかし、ペロブスカイト太陽電池は耐久性が低いことが実用化に向けた大きな課題となっている。CH₃NH₃PbI₃ など太陽電池に用いられるペロブスカイト結晶は、光や熱により CH₃NH₃⁺ などの有機イオンが分解され、太陽電池の性能が数時間で低下してしまうことが、実用化に向けた大きな障害となっている。そのため、太陽電池に用いられる CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト結晶に、分解されやすい CH₃NH₃⁺ イオンの代わりに他のイオンを導入することで耐久性を強化する研究が近年行われている。CH₃NH₃⁺ を無機の Cs⁺ イオンで置換した CsPbI₃ を用いると、光照射や加熱条件で分解されず、高耐久化されることが知られている。しかし、その一方で、CsPbI₃ は構成するイオンの半径の比が適切でないため、光電変換特性を示すペロブスカイト構造(α相)が維持できず、常温で相転移を起こしてしまい、可視域に光吸収を示さない δ 相に変化してしまう。Cs⁺ イオンが分解されたわけではないので、δ 相の CsPbI₃ を 350 °C 以上に加熱すると再び α 相に戻るものの、常温で α 相が維持できず、太陽電池の性能が低下してしまうことが課題となっていた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、申請者が開発した完全に無機イオンから成る CsPb_{1-x}Ge_xI₃ ペロブスカイトを太陽電池に導入し、高耐久かつ高性能なペロブスカイト太陽電池を開発することを目的とした。A、B、X の 3 種のイオンがペロブスカイト結晶 ABX₃ を構成するとき、トレランスファクター $t = 2^{-0.5}(r_A + r_X)/(r_B + r_X)$ の値が約 0.9 の場合に、光電変換特性を示す α 相が安定である(r_A 、 r_B 、 r_X はそれぞれ A、B、X のイオン半径)。CsPbI₃ の場合、Cs⁺ イオンの半径(r_A)が小さいため、 $t = 0.81$ となり、α 相が不安定である。そのため、本研究 Pb²⁺ (イオン半径 120 pm) より小さい Ge²⁺ (イオン半径 73 pm) を部分的に置換することで、 r_B の値を小さくし、 t を大きくし、安定な α 相のペロブスカイト結晶を生成し、太陽電池に応用した。

3. 研究の方法

CsI と PbI₂ を含む N,N-ジメチルホルムアミドとジメチルスルホキシド(DMSO)混合溶媒の溶液と、CsI と GeI₂ を含む DMSO 溶液を混合することでペロブスカイトの前駆体溶液とした。SnO₂ を製膜した透明導電基板上に、ペロブスカイトの前駆体溶液をスピコート、乾燥させることで CsPb_{1-x}Ge_xI₃ ペロブスカイトを製膜した。これに正孔輸送材料 N₂,N₂,N₂' ,N₂' ,N₇,N₇,N₇' ,N₇' -オクタキス(4-メトキシフェニル)-9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2,2',7,7'-テトラミン(spiro-OMeTAD) の溶液を塗布して乾燥し、金を蒸着することで、太陽電池を作製した。

4. 研究成果

まず、Ge をドーピングした CsPbI₃ の結晶構造を X 線結晶解析によって評価した。その結果、20-60% の Ge を含む CsPb_{1-x}Ge_xI₃ が α 相を形成することがわかった。これ以外の濃度で Ge イオンをドーピングした場合、可視域の光吸収および光電変換特性を示さない δ 相が形成された。20-60% の Ge を含む CsPb_{1-x}Ge_xI₃ の中でも、Ge を 20% 含む CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ は最も結晶性が高く、可視域の光吸収強度が大きくなった。CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ を窒素雰囲気下で 1 週間保管しても、吸収スペクトルが変化しなかったことから、CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ の α 相は常温で相転移を起こさないことがわかった。この結果から、Ge ドーピングを行うことにより CsPbI₃ の α 相を安定化できることが明らかになった。CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ を光吸収層に用いたペロブスカイト太陽電池の光電変換特性を評価したところ、4% のエネルギー変換効率を示した。

一方で、CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ は、窒素雰囲気下であれば常温で α 相が安定であるものの、夏場の大気中など、湿気のある雰囲気下ではすぐに相転移を起こしてしまうことがわかった。そのため、CsPb_{0.8}Ge_{0.2}I₃ の上層である正孔輸送材料を改善することで、太陽電池の湿度に対する耐久性を改善した。

Spiro-OMeTAD の代わりに CuSCN を正孔輸送層に用いて検討を行った。Spiro-OMeTAD を用いたペロブスカイト太陽電池は、相対湿度約 30% の大気雰囲気下で数日間でエネルギー変換効率が低下するのに対し、CuSCN を用いた太陽電池は、数週間から数か月間発電性能を維持し、高耐久であることがわかった。これは、CuSCN 層が湿気の浸入を防ぎ、下層のペロブスカイトへ層を保護しているためと考えられる。しかし、CuSCN を用いたペロブスカイト太陽電池は、発電性能は 6% 程度と低いため、改善を検討した。CuSCN 正孔輸送材料は塗布・乾燥工程に

よって製膜されるため、結晶成長の制御が困難であり、結晶サイズの小さい CuSCN 層が生成される。これは、抵抗が大きく、トラップ密度が高いため、太陽電池の発電性能が低下する。

そこで、CuSCN 溶液の塗布後の乾燥(エイジング)条件を検討することで、CuSCN の結晶性を改善した。CuSCN 溶液塗布後の基板を異なる湿度条件(2%、25%、40%、75%)に一晩エイジングし、X 線結晶解析を行ったところ、湿度が高い条件でエイジングした CuSCN ほど結晶性が大きくなることがわかった。ペロブスカイト層の上に CuSCN を製膜し、エイジングすることで、ペロブスカイト太陽電池を作製して、発電性能を評価すると、75%の高湿度条件でエイジングしたセルが最も高い変換効率(10%)を示した。特に、セルの直列抵抗が低下し、開放電圧の改善が見られた。CuSCN の結晶サイズが大きくなったことで、膜抵抗が減少し、セル抵抗が減少したと考えられる。また、暗電流測定の結果から、75%でエイジングした場合、セル内部のトラップ密度が低減されていることがわかり、その結果、開放電圧が増加したと考えられる。

CuSCN の結晶性をさらに改善するため、オレイルアミン溶液で処理を行った。オレイルアミンは、CuSCN を溶解することがわかっており、オレイルアミンとプロパノールの混合液を CuSCN の上にスピコートすると、CuSCN が一部溶解、再析出することによって、結晶サイズが大きくなることがわかった。これにより、CuSCN の結晶サイズをさらに大きくし、トラップ密度を低減できた。また、電子供与性のオレイルアミンが吸着することにより、CuSCN の価電子帯下端の電位が負にシフトし、ペロブスカイトからの正孔移動が起こりやすくなった。その結果、ペロブスカイト太陽電池のセル抵抗とトラップ密度が低減し、11%のエネルギー変換効率を得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kogo Atsushi、Murakami Takuro N.	4. 巻 24
2. 論文標題 Effect of Humidity on Crystal Growth of CuSCN for Perovskite Solar Cell Applications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 e202200832
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cphc.202200832	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 Komazawa Yuto、Uchida Shiro、Murakami Takuro N.、Kogo Atsushi	4. 巻 62
2. 論文標題 Improvement of perovskite solar cell performance by oleylamine treatment of CuSCN hole-transport layer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 50902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/acdda6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Shirasaka Tomoya、Kogo Atsushi、Koura Setsuko	4. 巻 15
2. 論文標題 Performance and stability improvement of perovskite solar cells using a nanopillar conductive polymer formed via electropolymerisation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 4839 ~ 4842
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2NR07193B	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 Kogo Atsushi、Yamamoto Kohei、Murakami Takuro N.	4. 巻 61
2. 論文標題 Germanium ion doping of CsPbI ₃ to obtain inorganic perovskite solar cells with low temperature processing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 020904 ~ 020904
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac4927	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4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 古郷敦史
2. 発表標題 Crystal Growth Management of CuSCN for Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP23) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 駒澤雄飛、村上拓郎、内田史朗、古郷敦史
2. 発表標題 CuSCN正孔輸送層ペロブスカイト太陽電池へのオレイルアミン処理効果による性能改善
3. 学会等名 第12回 CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 駒澤雄飛、村上拓郎、内田史朗、古郷敦史
2. 発表標題 CuSCN正孔輸送層へのオレイルアミン処理によるペロブスカイト太陽電池の性能改善
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古郷敦史、村上拓郎
2. 発表標題 CuSCN正孔輸送膜の高湿度エイジングによるペロブスカイト太陽電池の高性能化
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022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
---------	---------