

令和元年6月27日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18356

研究課題名(和文)有機-無機ハイブリッドタンデム太陽電池のためのグラフェン電極の開発

研究課題名(英文) Development of graphene electrodes for organic-inorganic hybrid tandem solar cells

研究代表者

石川 亮佑 (Ishikawa, Ryouzuke)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：50637064

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト膜を再現性良く作製するための貧溶媒含浸法を開発し、再現性・膜質の向上と共に低温での製膜を可能にした。有機・無機ハイブリッドペロブスカイト材料は水に対する耐性が極端に低いため、従来のウェットなグラフェン転写法では積層化することが困難であった。そこで、真空張り合わせ装置を用いて新しいドライなグラフェン転写法を確立した。今後グラフェンの品質や転写条件のさらなる最適化により太陽電池特性の向上が見込めるものと考えている。spiro-OMeTADと比較してグラフェンを有する太陽電池が安定性に優れていることが示された。グラフェンが大気中の水や酸素の浸入を防ぎ、安定性が向上したと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、低コスト・高効率・長期安定な有機-無機ハイブリッドタンデム太陽電池のための要素技術が確立された。これは産業界において工業化に向けた低コスト製造技術開発が可能になることを示唆する。ボトムセルに薄膜太陽電池材料を採用することによりフレキシブルな有機-無機ハイブリッドタンデム太陽電池を実現することも可能であり、従来の太陽電池では設置に向かない自動車の屋根などの曲面上への高効率な太陽電池の設置が可能となるなど新しい用途の開拓にも繋がる。また、ナノカーボンエレクトロニクス開発の観点からグラフェンと半導体材料との界面物性に関する研究は、学術的にも非常に興味深く、多大な社会的意義を有する。

研究成果の概要(英文)：We developed a modified solvent bathing method for producing a perovskite film with good reproducibility, and made it possible to form a film at low temperature. Organic / inorganic hybrid perovskite materials have extremely low resistance to water, and so it has been difficult to stack them by the conventional wet graphene transfer method. Therefore, a new dry graphene transfer method was established using a vacuum bonding apparatus. We believe that further optimization of graphene quality and transfer conditions will improve the solar cell performance in the future. It has been shown that the solar cell having graphene is excellent in stability as compared with spiro-OMeTAD. It is thought that graphene prevented the infiltration of water and oxygen in the atmosphere, and the stability was improved.

研究分野：固体電子物性

キーワード：グラフェン ペロブスカイト太陽電池 安定性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、太陽電池は低炭素社会実現への重要なエネルギー源として期待されており、世界的にも総生産量は増加の一途をたどっているが、更なる普及のためには低コスト・高効率化が必要不可欠である。安価な塗布法により 20% を超える変換効率が報告され、活発に研究されているペロブスカイト太陽電池は、「低温製膜が可能」で「高い開放電圧を有する」ことから二端子タンデム太陽電池のトップセルとしても非常に有望である。例えば、多元化合物や結晶シリコンをボトムセルとしたタンデム太陽電池が報告されているが、セル全体の光学的な設計やボトムセルとの電気的な接合技術についてはまだ改善の余地がある。

また、大気中での不安定性はペロブスカイト太陽電池における最大の課題とも言えるが、各層間にブロッキングレイヤーを挿入したり、セル全体を樹脂封入したり様々な試みがある中で、典型的なペロブスカイト太陽電池に用いられている正孔輸送層と呼ばれる有機物層を炭素電極に置き換えることで変換効率の長期安定性が飛躍的に向上するという報告がある。しかし、黒鉛を原子一層分まで薄くした炭素のみから成る二次元材料であるグラフェンを電極として用いてその長期安定性を検証した報告例はない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は「有機-無機ハイブリッドタンデム太陽電池のためのグラフェン電極の開発」である。ペロブスカイト材料をトップセルとしたタンデム太陽電池は低コストかつ高効率な次世代太陽電池として非常に注目されている。しかし、セル全体の光学的な設計やボトムセルとの電気的な接合技術については未成熟でタンデム化したときの損失が大きい。そこで本申請では、広い波長範囲で高い光透過率を有し、良好な電気的接合が期待できるグラフェン電極を有機-無機ハイブリッドタンデム太陽電池の接合層として適用することを提案し、低コスト・高効率・長期安定な太陽電池のための基盤技術を確立する。具体的には以下の課題を解決することを目指した。

- グラフェン上に安定な正孔（または電子）輸送層として適した金属酸化物薄膜を蒸着する技術を確立（グラフェン上に正孔輸送層： $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  や電子輸送層： $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などを積層）
- グラフェンと金属酸化物の界面物性の解明
- グラフェン電極を有するペロブスカイト太陽電池の開発と安定性評価
- ボトムセルとの接合評価

### 3. 研究の方法

ペロブスカイト層はスピコートによる安定的な堆積法を試みた。そのためにまずは不活性ガス雰囲気での製膜を可能にするためにグローブボックスを新規導入し、製膜環境を整えた。作製したペロブスカイト薄膜は X 線回折による結晶構造評価や走査型電子顕微鏡での表面観察に加え、透過率測定やフォトルミネッセンス測定などの光学的評価を行った。また光吸収層としての性能を評価するために、新たに光導電率とさらに分光光導電率を測定できるシステムを立ち上げた。

グラフェンはメタンと水素を用いて化学気相堆積法により大面積に合成し、ペロブスカイト層上に積層化することを試みた。作製したペロブスカイト太陽電池を安定的に特性評価するために雰囲気制御した太陽電池性能評価システムを構築した。理論的な解析には Gent 大学から無償リリースされている 1 次元デバイスシミュレータである SCAPS-1D を使用した。

### 4. 研究成果

光吸収層として用いられる有機金属ハライドペロブスカイト層の堆積法については、最も一般的なスピコート法から 2 ステップ法、化学気相堆積法や真空同時蒸着法など、多角的に検討・開発されてきた。特に塗布法については非常に多岐にわたる溶媒エンジニアリング技術が提案されている。その中でも現在最も広く受け入れられている堆積法は貧溶媒法 (anti-solvent treatment method) と呼ばれている手法である。貧溶媒法とは、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) やジメチルスルホキシド (DMSO) などを溶媒としたペロブスカイト原料溶液をスピコートしている間に、貧溶媒であるトルエンやクロロベンゼンなどを滴下する手法である (図 1(a))。ペロブスカイト前駆体の膜に貧溶媒を滴下すると、素早く溶媒の置換が起こり、瞬時にペロブスカイト薄膜が形成される。このように作製したペロブスカイト薄膜は均一で緻密な高品質薄膜であり、現在報告されている高効率ペロブスカイト太陽電池の多くはこの手法が用いられている。貧溶媒法では高効率を得られるものの、プロセスウィンドウが狭いために我々の研究環境では十分な再現性が確保できなかった。そこで、プロセスウィンドウが比較的広い堆積法の構築を試みた。溶媒抽出法 (solvent-solvent extraction method) として知られる堆積法では、スピコート中に貧溶媒を滴下する代わりに通常のスピンコート後にペロブスカイト前駆体膜を貧溶媒槽に含浸するだけで良質なペロブスカイト膜が得られる。貧溶媒法では貧溶媒の滴下のタイミングや具合により膜質が劇的に異なるため再現性の確保が困難であるが、溶媒抽出法ではこのような制約が格段に少ない。我々はこの溶媒抽出法において、スピコート前に基板を 100 程度に加熱しておくことでペロブスカイトの膜質や太陽電池特性、再現性も改善することを見出した (図 1(b))。加熱された基板上的  $\text{TiO}_2$  にペロブスカイト原料溶液をスピコートすることで界面状態が変わり、核形成・核成長過程に影響を及ぼしたと考えられる。

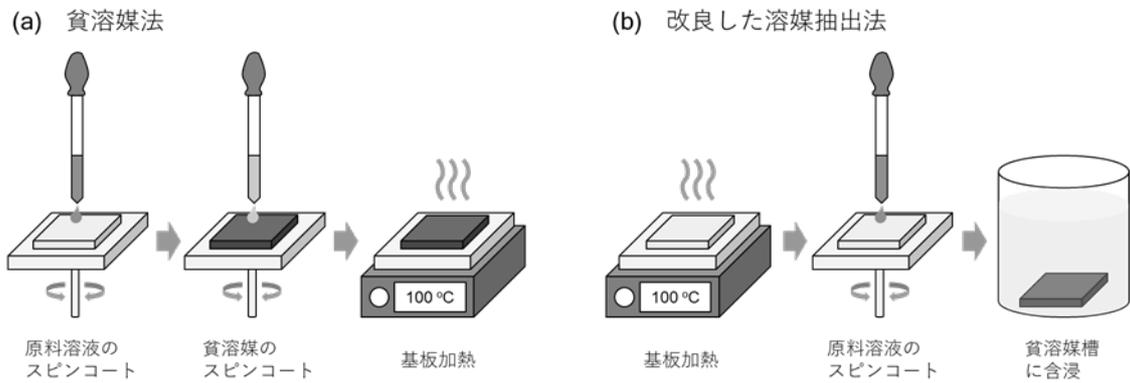


図1 ペロブスカイト層の堆積法 (a) 貧溶媒法 (b) 改良した溶媒抽出法

グラフェンは熱化学気相堆積法（熱CVD法）により合成した。スパッタリング装置により石英基板上に堆積したニッケル薄膜を触媒金属として、水素とメタンガスを用いて多層のグラフェン膜を合成した。グラフェンの層数はニッケルの膜厚、ガス流量、圧力、温度プロファイルなどにより制御することができるが、本研究では約7層程度の多層グラフェンを用いた。グラフェンの転写法として最も一般的な手法としてアクリル樹脂（ポリメタクリル酸メチル：PMMA）保護膜を用いた手法があるが、ペロブスカイト薄膜ごと水などの溶媒に浸す工程があり、ペロブスカイト太陽電池には不適切であるため、新しいドライな転写法を確立する必要があった。そこで我々は真空張り合わせ装置を用いたグラフェンの転写を試みた。真空張り合わせ装置とは真空下で基板同士を加圧・接着する装置であり、プラズマ照射により表面を活性化することでシリコン基板同士などを接着することも可能である。グラフェンを用いた正孔輸送層フリーペロブスカイト太陽電池の真空張り合わせ装置を用いた作製プロセスを図2に示す。ニッケル薄膜上に熱CVD法により合成した多層グラフェン上にシリコン（ポリジメチルシロキサン：PDMS）膜を塗布形成した。これをニッケルのエッチング溶液に浸すことでニッケルを除去してガラス基板から剥離し、グラフェン/PDMS積層膜を得た。一方で、FTO付きガラス基板上にTiO<sub>2</sub>層をスピコート法により堆積し、その上に改良した溶媒抽出法によりペロブスカイト（CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>）層を製膜し、FTO/TiO<sub>2</sub>/ペロブスカイト積層膜を作製した。これら2つの積層膜を真空張り合わせ装置内に固定し、真空非加熱条件のもと1.4kNの力で加圧した。加圧後にPDMS膜を引き剥がすと、驚くべきことに多層グラフェンの全層がきれいにペロブスカイト層上に転写されていることが明らかになった。最後に裏面電極となる金を真空蒸着して、ガラス/FTO/TiO<sub>2</sub>/ペロブスカイト/グラフェン/金という構造のグラフェンを用いた正孔輸送層フリーペロブスカイト太陽電池を作製した。現状では真空張り合わせ装置を用いてグラフェンの転写を行っているが、将来的にはroll-to-roll装置などを用いてグラフェンを転写することで、低コスト化・大面積化も可能であると考えている。

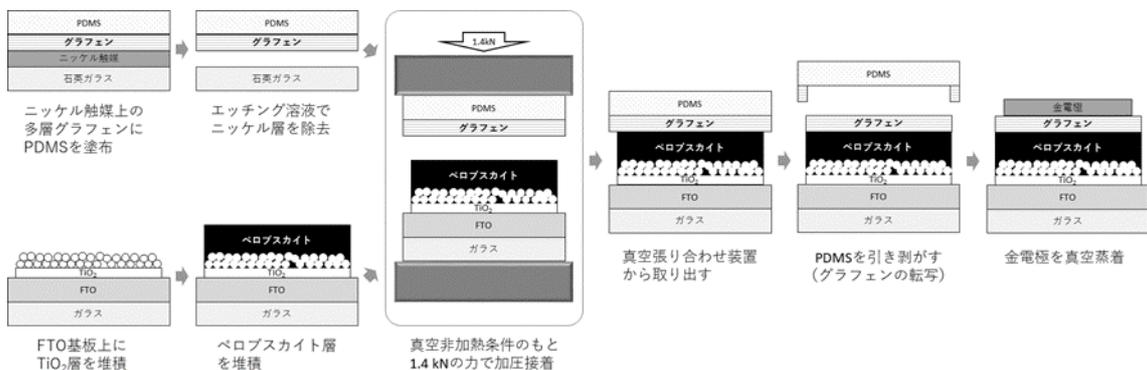


図2 グラフェンを用いた正孔輸送層フリーペロブスカイト太陽電池の真空張り合わせ装置を用いた作製プロセス

グラフェンの効果を検証するための比較対象として、正孔輸送層に spiro-OMeTAD を用いた太陽電池（図3(a)）と、正孔輸送層を無くして金電極を直接ペロブスカイト層上に蒸着した太陽電池（図3(b)）も作製した。作製した太陽電池は封止せずに大気中、室温において擬似太陽光（AM1.5G）を用いて太陽電池特性を測定した。表1に作製した3種類のペロブスカイト太陽電池の特性をまとめた。spiro-OMeTADを用いた太陽電池と比較して、金を直接蒸着した太陽電池の短絡電流密度（ $J_{sc}$ ）と開放電圧（ $V_{oc}$ ）はともに顕著に低下した。一方で、グラフェンを挿入

した太陽電池の  $J_{sc}$  は spiro-OMeTAD を用いた太陽電池よりも高く、グラフェンの有用性が示された。しかし、 $V_{oc}$  と曲線因子 ( $FF$ ) が低いため、変換効率 ( $\eta$ ) も spiro-OMeTAD を用いた太陽電池に及んでいない。グラフェンを転写するときと同じ条件で spiro-OMeTAD を用いた太陽電池を加圧することで、真空張り合わせ装置による加圧プロセスが太陽電池特性に及ぼす影響について検証したが、特に太陽電池特性を劣化させることは無かった。グラフェンを有する太陽電池において  $V_{oc}$  と  $FF$  が低いのは主にペロブスカイトとグラフェンの界面状態に起因しており、今後グラフェンの品質や転写条件のさらなる最適化により太陽電池特性の向上が見込めるものと考えている。

最後に、グラフェンを有する太陽電池の安定性について評価した。作製した太陽電池を封止しないで温度 25 °C、湿度 50% において AM1.5G の擬似太陽光を 1 時間照射し続けた後の太陽電池特性を測定した結果、spiro-OMeTAD を用いた太陽電池は  $J_{sc}$  と  $V_{oc}$  はそれぞれ初期値の 20%、34% まで低下し、変換効率は 1% 以下まで劣化した。一方で、グラフェンを用いた太陽電池は  $J_{sc}$  と  $V_{oc}$  はともに初期値の 80% 程度を保持し、変換効率としても 3.9% と初期値の半分程度を保持していた。安定性の評価としては初期的な試験結果ではあるが、spiro-OMeTAD と比較してグラフェンを有する太陽電池が安定性に優れていることが示された。spiro-OMeTAD 層は大気中の水や酸素を透過させてしまうのに対して、グラフェンは水や酸素の浸入を防ぎ、ペロブスカイト結晶が分解され太陽電池特性が劣化するのを抑制したために安定性が向上したと考えられる。

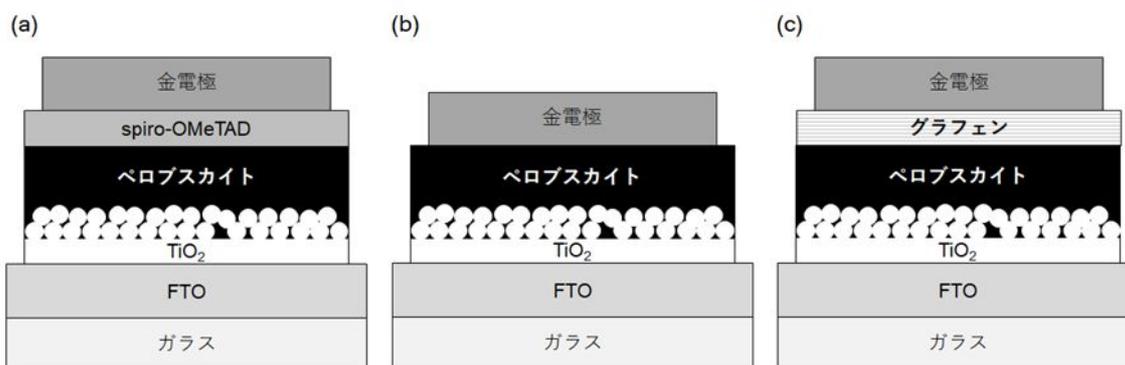


図 3 (a) 正孔輸送層に spiro-OMeTAD を用いたペロブスカイト太陽電池 (b) 金電極を直接蒸着したペロブスカイト太陽電池 (c) グラフェンを用いた正孔輸送層フリーペロブスカイト太陽電池

表 1 作製した 3 種類のペロブスカイト太陽電池の特性

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta$ (%)
(a)spiro-OMeTAD	18.3	1.02	0.66	12.5
(b)金	5.4	0.62	0.60	2.0
(c)グラフェン	21.3	0.71	0.47	7.1

一方でグラフェン膜自体の特性改善を目指して、グラフェンへのキャリアドーピング法の開発も試みた。電子デバイス応用において、ドーピングによる導電性制御は不可欠であるが、一般的な半導体材料に対して有効な原子置換型のドーピング法は二次元材料であるグラフェンに対してはあまり有効ではない。様々な化学種をグラフェン上に積層することで達成される化学ドーピングは容易なプロセスであり、非常に効果的なドーピング手法である。そこで本研究では安定なイオン液体のアニオンとしても知られるピストリフルオロメタンスルホニルアミド (TFSA) 及び、n 形半導体であるモリブデン酸化物 ( $MoO_3$ ) を用いた化学ドーピングにより、グラフェンの p 型導電性制御を試みた。ラマン分光測定の結果、TFSA 塗布前後で、いずれもグラフェンに特徴的な G バンドと 2D バンドが観測された。TFSA の塗布後、G バンド、2D バンドともに高波数側にシフトした。これらの TFSA とグラフェン間の相互作用によるものと考えられる。TFSA 塗布前後のグラフェンの光透過率を測定した結果、TFSA 塗布後もグラフェンの広い波長領域での高い光透過性を保持していることが分かった。ホール測定の結果、TFSA 塗布の前後でいずれも導電型は p 形であり、移動度に大きな変化は観られなかった。TFSA の塗布によりシートキャリア濃度は増加し、それに伴ってシート抵抗は減少した。この結果は TFSA が効果的なドーパントであることが示された。ラマン分光測定の結果、 $MoO_3$  堆積前後で、いずれもグラフェンに特徴的な G バンドと 2D バンドが観測された。 $MoO_3$  の堆積直後には大きな変化は見られなかったが、300 °C のアニール後には G バンド及び 2D バンドが約  $6\text{cm}^{-1}$  高波数シフトしていた。これらのシフトは  $MoO_3$  とグラフェン間の相互作用を示唆している。

図 4(a)に MoO<sub>3</sub> 堆積前後と各種温度でポストアニールした後の MoO<sub>3</sub>/グラフェン積層膜の光透過率を示す。堆積直後の MoO<sub>3</sub> 薄膜には 850 nm 付近にブロードな吸収が見られるが、ポストアニール温度が上がるにつれてこの吸収が減少していく傾向が見られた。この事実は、堆積後の十分に酸化されていない MoO<sub>x</sub> 薄膜が大気中ポストアニールで酸化が進行して高品質な MoO<sub>3</sub> 薄膜に変化していることを示唆している。各種温度でアニールを施した MoO<sub>3</sub> を堆積したグラフェン膜のシートキャリア濃度とシート抵抗を図 4(b)にまとめた。350 以下のアニールではアニール温度が上がるにつれてキャリア濃度は単調に増加し、それに伴い抵抗は単調に減少している。この事実は、十分に酸化されていない MoO<sub>x</sub> が仕事関数の大きな MoO<sub>3</sub> に変化されることによってグラフェンから MoO<sub>3</sub> への電荷移動量が増加して、より大きなドーピング効果が得られたためだと考えられる。一方で 400 以上のポストアニールでは電気特性が劣化している。この劣化現象の発生は、MoO<sub>3</sub> において酸化と共に結晶化が進むことで下地のグラフェン膜に応力がかかり、電気導電性に悪影響を与えているためと考えている。以上の光学的・電気的特性評価の結果から、グラフェン上に真空蒸着で堆積した MoO<sub>3</sub>/グラフェン積層膜を 350 程度の温度でポストアニールすることにより、最大のドーピング効果(シートキャリア濃度: 約 5.5 倍, シート抵抗: 約 1/3)が得られることが明らかとなった。

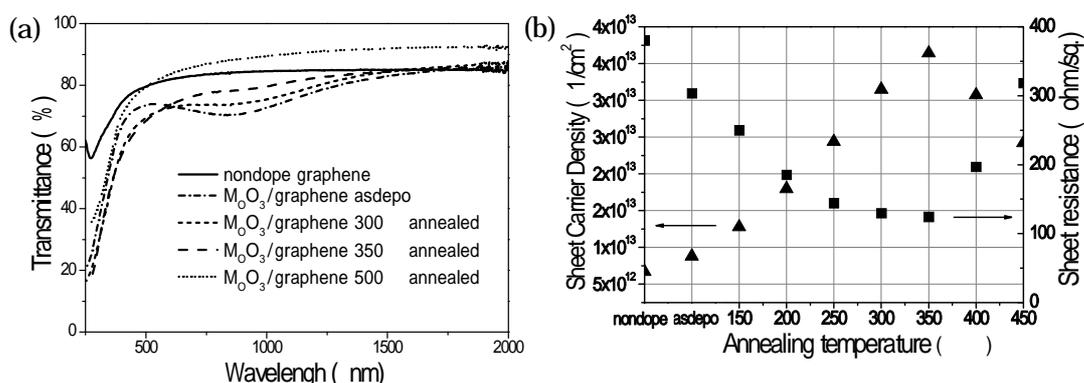


図 4 MoO<sub>3</sub>/グラフェン積層膜の(a)透過率および(b)電気特性のアニールによる変化

当初目標としていたボトムセルとの接合評価までには至らなかったが、本研究で得られた知見はペロブスカイト太陽電池のタンデム化において重要な要素技術となり、ペロブスカイト太陽電池の安定性向上にも大きく貢献するものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

- (1) Ryousuke Ishikawa, Hiroki Nishida, Hiro Fukushima, Sho Watanabe, Sohei Yamazaki, Gilgu Oh, Nozomu Tsuboi, "Graphene Micromesh For Transparent Conductive Films Application", *Adv. Mater. Lett.*, 10 (2019) 417-420, REVIEWED
- (2) Ryousuke Ishikawa, Sho Watanabe, Sohei Yamazaki, Tomoya Oya, Nozomu Tsuboi, "Perovskite/Graphene Solar Cells without a Hole-Transport Layer", *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2019) 171-175, REVIEWED
- (3) Ryousuke Ishikawa, Sho Watanabe, Ryo Konno, Takahiro Nomoto, Nozomu Tsuboi, "Modified solvent bathing method for forming high quality perovskite films", *Thin Solid Films*, 661 (2018) 60-64, REVIEWED
- (4) Sho Watanabe, Ryousuke Ishikawa, Hiroki Nishida, Takahiro Nomoto, Nozomu Tsuboi, "Development of perovskite solar cell using graphene as a hole transport layer and a blocking layer", *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (2018) 0529-0531, REVIEWED
- (5) Hiroki Nishida, Ryousuke Ishikawa, Sho Watanabe, Takahiro Nomoto, Nozomu Tsuboi, "Development of patterned graphene transparent conductive film for solar cells application", *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (2018) 1834-1836, REVIEWED
- (6) Ryousuke Ishikawa, Sho Watanabe, Hiroki Nishida, Yuki Aoyama, Tomoya Oya, Takahiro Nomoto, Nozomu Tsuboi, "Effect of annealing on doping of graphene with molybdenum oxide", *Applied Physics Express*, 11 (2018) 045101-045101, REVIEWED

〔学会発表〕(計 13 件)

- (1) Ryousuke Ishikawa, Sho Watanabe, Hiroki Nishida, Takahiro Nomoto, Nozomu Tsuboi, “Study on improvement of stabilization of perovskite solar cell by inserting graphene layer”, GPVC2018 (2018)
- (2) Sho Watanabe, Ryousuke Ishikawa, Hiroki Nishida, Takahiro Nomoto, Nozomu Tsuboi, “Development of perovskite solar cell using graphene as a hole transport layer and a blocking layer”, WCPEC-7 (2018)
- (3) Ryousuke Ishikawa, Sho Watanabe, Hiroki Nishida, Sohei Yamazaki, Gilgu Oh, Nozomu Tsuboi, “Solar Cell Applications of Graphene”, European Advanced Materials Congress (2018) *INVITED*
- (4) 渡部翔, 山崎莊平, 石川亮佑, 坪井望, “グラフェン/ペロブスカイト太陽電池におけるグラフェン層数依存性”, 電気学会 (2018)
- (5) 石川亮佑, 渡部翔, 野本隆宏, 坪井望, “PDMS スタンプ法によるグラフェンの太陽電池応用”, 第 14 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (2017)
- (6) 渡部翔, 西田宏樹, 野本隆宏, 石川亮佑, 坪井望, “グラフェン透明電極を有するペロブスカイト太陽電池の開発と安定性の評価”, 第 27 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会 (2017)
- (7) Sho Watanabe, Ryousuke Ishikawa, Takahiro Nomoto, Nozomu Tsuboi, “DEVELOPMENT OF PEROVSKITE SOLAR CELLS WITH GRAPHENE LAYER AS HOLE TRANSPORT LAYER”, PVSEC-27 (2017)
- (8) 石川亮佑, 渡部翔, 野本隆宏, 坪井望, “グラフェン正孔輸送層を有するペロブスカイト太陽電池の開発”, 平成 29 年度多元系化合物・太陽電池研究会 (2017)
- (9) 渡部翔, 西田宏樹, 野本隆宏, 石川亮佑, 坪井望, “グラフェン層挿入によるペロブスカイト太陽電池の安定化向上の検討”, 第二回フロンティア太陽電池セミナー (2017)
- (10) 石川亮佑, 渡部翔, 大矢智也, 野本隆宏, 坪井望, “グラフェン透明電極を有するペロブスカイト太陽電池の開発”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017)
- (11) 今野凌, 畠山淳, 野本隆宏, 石川亮佑, 坪井望, “作製法の異なる塗布型ペロブスカイト太陽電池の比較”, 第 26 回電気学会・東京支部新潟支所・研究発表会 (2016)
- (12) 畠山淳, 今野凌, 野本隆宏, 石川亮佑, 坪井望, “正孔輸送層に NiO を用いた逆型ペロブスカイト太陽電池の開発”, 第 26 回電気学会・東京支部新潟支所・研究発表会 (2016)
- (13) 大矢智也, 渡部翔, 野本隆宏, 石川亮佑, 坪井望, “MoO<sub>3</sub> でキャリアドーピングされた p 形グラフェン透明導電膜の特性評価”, 第 26 回電気学会・東京支部新潟支所・研究発表会 (2016)

〔図書〕(計 2 件)

- (1) 石川亮佑(単著), “グラフェンを用いた正孔輸送層フリーペロブスカイト太陽電池の開発”, シーエムシー出版, ファインケミカル(商業誌), Vol.47, No.8, 2018 年 08 月, 388-389
- (2) 石川亮佑(単著), “グラフェンの太陽電池への応用”, 公益社団法人日本化学会, 化学と教育(学術雑誌), Vol.66, No.8, 2018 年 08 月, 5-11

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

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。