

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02838

研究課題名(和文) 大気駆動可能な極長寿命ペロブスカイト太陽電池の実現とそのメカニズム解明

研究課題名(英文) Realizing of long lifetime perovskite solar cells driven in air atmosphere

研究代表者

當摩 哲也 (Taima, Tetsuya)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・教授

研究者番号：20415699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト太陽電池は25%を超える高い光電変換効率(PCE)と作製コストの低さにより次世代の太陽電池として期待されているが、耐久性が低いことが課題である。大きな原因は有機層のピンホールから侵入した水や酸素によってペロブスカイト結晶が分解することである。この問題を解決するには有機材料を大気安定性の高い無機材料に代替しピンホールのない膜にする必要がある。そこで本研究ではプラズマを発生させず製膜時の損傷が少ない触媒化学気相堆積法(以下Cat-CVD)を用いたa-Siの製膜を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に、太陽電池の実用化において、高性能化と低コスト化に並び重要なのは長寿命化である。発電コストは、 $\text{性能} \div (\text{寿命} \times \text{製造コスト})$ で表される。現在市販されているシリコン太陽電池は30年保証されており、もしペロブスカイト太陽電池の製造コストが1/10であっても、寿命が3年しかなければ全く太陽電池として価値のないものになる。本研究では、劣化の原因を突き止めそれを解決し、ペロブスカイト太陽電池の寿命をSi太陽電池レベルの30年まで延ばす指針を確立する。

研究成果の概要(英文)：Perovskite solar cells are expected to be the next generation of solar cells due to their high Power conversion efficiency (PCE) of over 25% and low fabrication cost, but their low durability is big problem for practical usage. The main reason of low durability is the decomposition of perovskite crystals by water and oxygen entering through pinholes in the organic layer. To solve this problem, it is necessary to replace the organic materials with inorganic materials that have high atmospheric stability and became high quality films without pinholes. In this study, we investigated a-Si film fabricated using catalytic chemical vapor deposition (CatCVD), which generates no plasma and causes no damage during film formation.

研究分野：ペロブスカイト太陽電池

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 a-Si Cat-CVD HTL ETL

1. 研究開始当初の背景

シリコン太陽電池の変換効率は実験室レベルで 25%、実用モジュールで 16%程度と高い性能を保持している。しかし、製造コストが高く、重量もあるために設置できる建物や場所が限られている。本研究で対象となる有機・無機ハイブリットペロブスカイト太陽電池は、実験室レベルでエネルギー変換効率 20%を超える次世代高性能太陽電池であり、塗布や真空蒸着など簡便な製造法が適用できる超低コスト太陽電池として注目されている(図 1)。有機・無機ハイブリットペロブスカイト太陽電池は、塗布や蒸着により製膜した数 100 ナノメートルの無機層(例えば PbI_2)に有機分子(例えばヨウ化メチルアンモニウム: MAI)がインターカレートし MAPbI_3 のペロブスカイト膜となる。この発電層であるペロブスカイト膜を電子輸送層(ETL)とホール輸送層(HTL)でサンドイッチした構造である。また、ペロブスカイトを発光層として用いるペロブスカイト LED 素子では、隣接するアモルファス Zn-Si-O 層による励起子の閉じ込め効果により有機 EL では達成できない $500,000 \text{ cd/m}^2$ の低電圧超高輝度発光を実現している[H. Hosono, et al, *Applied Physics Reviews* 6, 031402 (2019)]。このように、ペロブスカイトを用いた電子デバイスは従来の有機材料や無機化合物では実現できないレベルの高性能化を発現しており、将来の実用化が強く期待されている。

しかしながら、これらペロブスカイト電子デバイスにも解決しなければならない問題がある。一般に、太陽電池の実用化において、高性能化と低コスト化に並び重要なのは長寿命化である。発電コストは、 $\text{性能} \div (\text{寿命} \times \text{製造コスト})$ で表される。現在市販されているシリコン太陽電池は 30 年保証されており、もしペロブスカイト太陽電池の製造コストが 1/10 であっても、寿命が 3 年しかなければ全く太陽電池として価値のないものになる。実際に、ペロブスカイト太陽電池の寿命は測定されており、年単位ではなく月単位で変換効率が半分程度まで低下してしまう問題が指摘されている[S. Gholipour, et al, *Small*, 1802385(2018)]。他の論文では、 $85^\circ\text{C}/85\%$ の環境で 1000 h で 9 割程度も性能を保持したと報告があったが、有機 EL ディスプレー以上のガラス/ガラス封止であり、この封止を実デバイスで行えば、大変なコストが掛かってしまい、実用的な話ではなくなる[T. Matsui, et al, *Adv. Mater.* 31, 1806823(2019)]。本研究では、劣化の原因を突き止めそれを解決し、いかにペロブスカイト太陽電池の寿命を Si 太陽電池レベルの 30 年まで延ばすかを命題に研究を展開する。

2. 研究の目的

ペロブスカイト太陽電池が大気中で劣化(短寿命化)する原因は 2 つしかない。それは、ペロブスカイト膜自体と有機系 ETL と HTL の劣化である。なぜなら、これら以外の電極として用いられる透明導電膜(ITO、FTO など)や上部電極(金、銀、アルミなど)は、現在市販のシリコン太陽電池でも共通に使われているからである。この 2 項目について、劣化原因の解明と我々の技術を用いて解決を行えば、必ず極長寿命化は必ず達成できる。

3. 研究の方法



図 1 有機・無機ハイブリットペロブスカイト太陽電池の写真。ペロブスカイト膜は電子輸送層(ETL)とホール輸送層(HTL)に挟まれ、さらに、透明電極 ITO と金属電極により挟まれたサンドイッチ構造となっており、様々な異種材料で構成された太陽電池となっている。

長寿命ペロブスカイト材料の探索とその劣化メカニズムの解明

先の項で説明したとおり、新規ペロブスカイト材料探索、ち密膜製膜技術、新規製膜技術を組み合わせて、大気中で劣化しないペロブスカイト膜の製膜を行う。さらに、劣化の原因を解明し、製膜技術にフィードバックすることで劣化メカニズムの学理を探索する。

ペロブスカイト層にダメージを与えない Cat-CVD によるドーピングした Si 層の ETL と HTL 層の開発

低ダメージ Cat-CVD によるドーピング型 Si の ETL と HTL 層としての世界初の導入をおこなう。この研究は、前人未至の研究でありかなりの困難が予想されるが、全期間を通して研究を行うことで、研究期間内での技術の確立を達成する。

劣化因子をすべて排除した極長寿命ペロブスカイト太陽電池の実現

技術の深化：研究期間の後半を中心に、上記の極長寿命を可能にする技術を統合する。各研究機関に小型の蒸着装置を導入することで小型サンプルを製膜できるようにするとともに、ペロブスカイト太陽電池を製膜し、その上に Cat-CVD によりドーピングした Si 層を製膜することで基礎的研究を推進していく。ペロブスカイト太陽電池の寿命を大気下でシリコン太陽電池レベルの 30 年まで延ばす基礎技術を確立することを目標とする。

技術の分化：上記の技術は、ペロブスカイト太陽電池シングルセルのみではなく、図 2 のペロブスカイト/Si タンデム太陽電池にも適用できる。このタンデムセルは産業界から現在市販されている Si 太陽電池の高性能化の核技術として期待されている。この技術の実用化には、変換効率 35% の達成とともに、本申請と同様にタンデム用ペロブスカイト太陽電池にも Si 太陽電池なみの寿命が求められている。本研究では、タンデム用ペロブスカイト太陽電池への転用も視野に研究を進めていく。

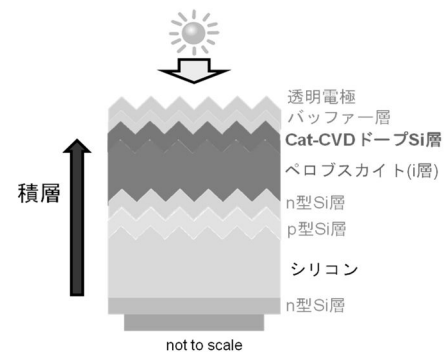


図2 ペロブスカイト/Si タンデム太陽電池の構造。本研究のシングルセルとは異なり、タンデムでは Si テクスチャー上に製膜するなど、タンデム用の技術が必要であるが、基本とする耐久性技術は同一である。

4. 研究成果

はじめに a-Si を用いた素子が駆動できるかを確かめるために P をドーピングした n-a-Si を ETL に用いた素子を作製した。n-a-Si は SiH_4 と PH_3 の流量比を変化させてそれぞれ製膜した。図 3 に作製した素子の構造、Table 1 に素子の性能パラメータを示す。どの条件でも素子としての性能を示し、n-a-Si が ETL として駆動できることを確認した。各条件における素子のパラメータから、 SiH_4 と PH_3 の流量比を変化させることで J_{sc} や V_{oc} の値をコントロールできることがわかった。

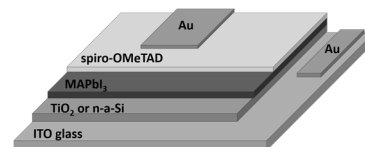


図3 素子構造

次に MAPbI_3 上に a-Si を製膜することができるかを確かめるために MAPbI_3 上に p-a-Si を製膜した。図 4 に $\text{MAPbI}_3/\text{spiro-}$

Table 1 素子の性能パラメータ

$\text{SiH}_4 : \text{PH}_3$	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
1 : 6	2.01	0.83	0.32	0.54
1 : 4	3.31	0.89	0.28	0.81
1 : 2	4.04	0.97	0.29	1.14
TiO_2	13.76	1.05	0.70	10.15

OMeTAD と MAPbI₃/p-a-Si の断面 SEM 像を示す。SEM 像より、MAPbI₃ 上に a-Si の製膜が可能であることがわかった。しかし、それぞれの界面に注目すると、MAPbI₃/p-a-Si において MAPbI₃ の表面が削られていることを確認した。a-Si 製膜時に発生する水素ラジカルによる損傷だと考えられる。水素ラジカルから MAPbI₃ を保護するために無機材料である CsI を上に蒸着した膜を保護膜として用いる方法を検討した。ガス種によって発生する水素ラジカルと MAPbI₃ が反応し分解するかを調べた。図 5 に XRD 測定の結果を示す。MAPbI₃ 膜において H₂ や B₂H₆ で処理したときに PbI₂ のピークが現れたことから特に p-a-Si の製膜は MAPbI₃ の分解が大きく難しいことがわかった。一方で CsI で保護した膜では処理後に新たなピークが見られなかったことから、水素ラジカルによる分解が抑えられたことがわかった。ドーパ型 a-Si は 200 以上の高温で製膜することで導電性を高められる。しかし MAPbI₃ は 140 以上では容易に分解してしまうため、低温で製膜した p-a-Si を MAPbI₃ 上に製膜した素子は電気抵抗が高く性能を示さなかった。そこで、p-a-Si ではなく 100 以下の温度でも製膜できるドーパを行わない i-a-Si を MAPbI₃ 上に製膜した素子を作製した。図 6 に素子の J-V 曲線と MAPbI₃ 上に i-a-Si を製膜したときの断面 SEM 像を示す。p-a-Si のときと同様に MAPbI₃ の表面を被覆できており素子として駆動することに成功したが、PCE が低く耐久性測定はできなかった。そこで、i-a-Si が MAPbI₃ を十分に被覆し保護できるかを確認するために MAPbI₃ 上に i-a-Si を製膜したサンプルを水中に浸漬し、溶出した鉛(以下 Pb)の濃度を測定した。図 7 に浸漬前と浸漬後の各サンプルの様子と ICP-AES で測定した Pb 濃度の結果を示す。MAPbI₃ のみのサンプルは水に浸漬した直後から分解が進行し膜が変色、浸漬して 30 分後には膜がほとんど剥がれてしまったが、上に i-a-Si を製膜したサンプルは膜の剥離がなく、MAPbI₃ が変色した様子もなかった。膜表面において MAPbI₃ の分解や Pb の溶出を抑えられることがわかった。水分によって容易に分解するペロブスカイトでも保護できることが示唆され、ペロブスカイト太陽電池への導入により大気安定性の向上が期待される。

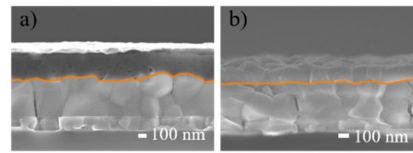


図 4 a) ITO/n-a-Si/MAPbI₃/spiro-OMeTAD/Au の断面 SEM 像、b) MAPbI₃+p-a-Si の断面 SEM 像

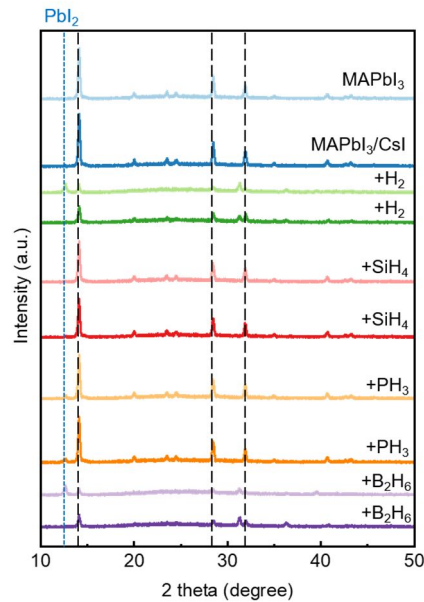


図 5 各原料ガスで処理したサンプルの XRD スペクトル

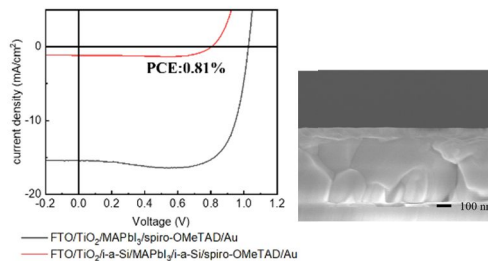


図 6 i-a-Si を導入した素子の J-V 曲線と MAPbI₃ 上 i-a-Si の断面 SEM 像

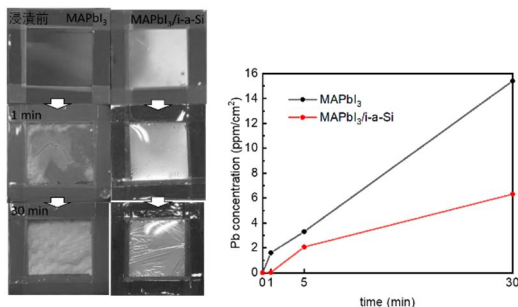


図 7 MAPbI₃ と MAPbI₃/i-a-Si サンプルの水浸漬前後の様子と Pb 溶出量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Ohdaira Keisuke, Thi Cam Tu Huynh, Shimazaki Ai, Kaneko Ryuji, Sumai Yuka, Shahiduzzaman Md., Taima Tetsuya, Wakamiya Atsushi	4. 巻 61
2. 論文標題 Carrier lifetime measurement of perovskite films by differential microwave photoconductivity decay	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 068001 ~ 068001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac5d22	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 Song Zhancheng, Sumai Yuuka, Tu Huynh Thi Cam, Shahiduzzaman Md., Taima Tetsuya, Ohdaira Keisuke	4. 巻 61
2. 論文標題 Use of n-type amorphous silicon films as an electron transport layer in the perovskite solar cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SB1012 ~ SB1012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac2c99	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 Kamikawa Ikumi, Yamamoto Kohei, Miyadera Tetsuhiko, Yoshida Yuji, Murakami Takuro N., Noda Kei	4. 巻 63
2. 論文標題 Controlling growth of lead halide perovskites on organic semiconductor buffer layers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 03SP86 ~ 03SP86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ad2aa0	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 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 W. Cao, P. Liu, H. T. C. Tu, M. Shahiduzzaman, T. Taima, K. Ohdaira
2. 発表標題 "Protective effect for a perovskite layer by a Cat-CVD SiNx gas barrier film (Cat-CVD SiNxガスバリア膜によるペロブスカイト層の保護効果)
3. 学会等名 3rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33), Nagoya, Japan/ November 2022. (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 曹文博, 劉 H. T. C. Tu, M. Shahiduzzaman, 當摩哲也, 大平圭介
2. 発表標題 ペロブスカイト層へのCat-CVDでのSiNx堆積における堆積時間の影響
3. 学会等名 Cat-CVD研究会, July 2022.
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 3)曹文博, 劉 ;,H. T. C. Tu, M. Shahiduzzaman, 當摩哲也, 大平圭介
2. 発表標題 ペロブスカイト層へのSiNx堆積時の水素流量の影響
3. 学会等名 The 69th JSAP Spring Meeting, On line, March 2022.
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉 寛, 相撲 優花, H. T. C. Tu, M. Shahiduzzaman, 當摩哲也, 大平圭介
2. 発表標題 i-a-Si中間層を有するペロブスカイト太陽電池の作製
3. 学会等名 The 69th JSAP Spring Meeting, On line, March 2022.
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
研究 分担者	SHAHIDUZZAMAN MD (Shahiduzzaman Md) (00822222)	金沢大学・ナノマテリアル研究所・助教 (13301)	

6. 研究組織（つづき）

	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	宮寺 哲彦 (Miyadera Tetsuhiko) (30443039)	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 (82626)	
研究分担者	大平 圭介 (Ohdaira Keisuke) (40396510)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授 (13302)	

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