

令和元年6月19日現在

機関番号：32717

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05888

研究課題名(和文)有機無機ハイブリッド太陽電池における酸化半導体の役割解明と軽量太陽電池への展開

研究課題名(英文)Elucidation of the role of semiconductor oxide in organic-inorganic hybrid solar cells using lightweight plastic substrate

研究代表者

池上 和志 (Ikegami, Masashi)

桐蔭横浜大学・医用工学部・准教授

研究者番号：30375414

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高効率ペロブスカイト太陽電池を、軽量薄型の透明導電性プラスチック基板を用いて作製するための材料の調製法と成膜法の研究を行った。透明導電膜上に、真空スパッタ法による平均厚み7nmの酸化チタン層と、さらにその上層に一次粒子径が7nmのアナターゼ型酸化チタンをスピンコート成膜する手法と条件を確立した。その結果、厚みが0.125mmのプラスチックペロブスカイト太陽電池で、エネルギー変換効率18%を達成した。

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を樹脂基板のような耐熱性の低い基板を用いて作製するにあたり、焼成温度が課題であった電子収集層となる酸化チタン層を、粒子の種類と分散液の調製により低温成膜できることを示した。このことにより、材料の選択肢が多い順構造型のペロブスカイト太陽電池を、プラスチック基板をはじめとする耐熱性の低い基板を用いて作製でき、かつ高効率を引き出せることを示した。電子収集層の金属酸化物層の積層構造も、高効率を引き出すために効果的であり、極薄の曲がるあるいは折りたためる高効率ペロブスカイト太陽電池を作製する手法について道を開く結果を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, high-efficiency perovskite solar cells were fabricated using thin and lightweight plastic films. The main areas of study were the material selection and preparation methods. The combination of a 7-nm-thick titania layer, made using a sputtering method, and a mesoporous titania layer, made using 7-nm anatase particles, is an efficient plastic electrode for perovskite solar cells. Using this plastic film, with a thickness of 0.125 mm, we achieved 18% energy conversion efficiency, which is highly efficient for plastic solar cells.

研究分野：光電気化学

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 光電変換 酸化チタン 低温成膜

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

1. 研究開始当初の背景

印刷法で20%を超えるエネルギー変換効率を達成するペロブスカイト太陽電池は、その特長をいかすために、軽量薄型のプラスチックフィルム上での作製が求められている。高効率ペロブスカイト太陽電池では、電子輸送層として酸化チタン層が広く選択されているが、酸化チタン層の成膜には、一般的には高温焼成が必要であるため、プラスチックフィルムへの適用は難しい。我々の研究グループでは、色素増感型太陽電池をはじめ、酸化チタン半導体膜を用いる電気化学素子の低温成膜法について研究を進めており、この手法をペロブスカイト太陽電池用電極とする方法についても研究を進めた。ブルッカイト型酸化チタンを用いることで、150度の熱処理のみで、開放電圧1.0Vを達成し、従来型のアナターゼ型酸化チタン(500度焼成)に対するブルッカイト酸化チタンの特性について論じた。この結果は、低温成膜によりメソポーラス層を実現できたことが重要と考えられた。これは、ペロブスカイト太陽電池のフレキシブル化とガラスフィルム化に道を開くものと考えられた。この結果に基づき、さらに、低温成膜法を実現するための酸化チタン層、ならびに、それに合わせたペロブスカイト層の組成の検討が、高効率な軽量薄型ペロブスカイト太陽電池の実現をするものと考えられた。

2. 研究の目的

有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の電子収集層となるn型半導体電極の役割を明らかにすることで、軽量の薄型太陽電池素子を実現するプロセスを構築できると考えた。ペロブスカイト太陽電池では、n型半導体層が、高効率化、特に高い開放電圧を実現するためには重要である。しかしながら、従来法ではその成膜には500度程度の高温焼成が必要である。そこで、本研究では、ペロブスカイト型化合物の特性を引き出すn型半導体層に着目し、n型半導体層の役割を明らかにすること、さらに、物性を変化させるパラメータを明らかにすることで、プラスチック基板上に高効率・高安定性をもつペロブスカイト型太陽電池素子を構築する手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、焼成条件の異なる酸化物半導体多孔膜を積層し、さらに従来型のアナターゼ型酸化チタンのみならず、研究例の少ないブルッカイト酸化チタンの低温成膜法により、プラスチックフィルムによるペロブスカイト太陽電池の作製を行った。

種々の酸化チタン半導体膜のペーストを調製し、条件を変えて成膜、さらに、光電変換層となるペロブスカイト化合物の組成も変化させ、高い変換効率と耐久性を両立する組み合わせの検討を進めた。

4. 研究成果

導電性プラスチックフィルムであるITO-PENフィルムのITO上に、TiO₂の薄膜をスパッタ法で成膜した。成膜時間によりこのTiO₂薄膜の厚みはコントロールすることができ、3.5 nm、7 nm、10 nmのTiO₂を成膜した。薄膜のTiO₂を成膜したITO-PEN上に、ブルッカイト型酸化チタン(一次粒子径15 nm)をメソポーラス層として成膜しヨウ化鉛メチルアンモニウム(MAPbI₃)を光発電層とするペロブスカイト太陽電池を作製したところ、スパッタ法によるTiO₂薄膜の厚みは、7 nmのとき最も変換効率が高くなった。TiO₂薄膜を被覆していないITO-PENフィルムを使った場合は、太陽電池は完全に短絡してしまうことから、7 nmであってもこのスパッタ成膜のTiO₂層は短絡防止層として極めて重要であることがわかった。また、このフィルムを用いることで、プラスチックフィルムを用いたペロブスカイト太陽電池を、ガラスを用いたペロブスカイト太陽電池と匹敵する変換効率で作製できることを明らかとした。

MAPbI₃を用いたペロブスカイト太陽電池では、メソポーラス層としてブルッカイト型酸化チタンで変換効率を引き出すことができたが、高効率ペロブスカイト太陽電池の光吸収層として用いられるトリプルカチオン型ペロブスカイト太陽電池では、変換効率を高めることが難しかった。ブルッカイト型酸化チタンは、低温成膜法ではすぐれた特性を示すが、プラスチックフィルムでの展開を広げるために、表面積の広さから低温でも酸化チタンのネッキングが期待できる一次粒子径が7 nmのアナターゼ型の結晶性酸化チタンを用いて、メソポーラス層を成膜した。そのフィルムを用いて、トリプルカチオン型ペロブスカイト太陽電池を作製した。

図1に示しように、プラスチックフィルムを基板としたペロブスカイト太陽電

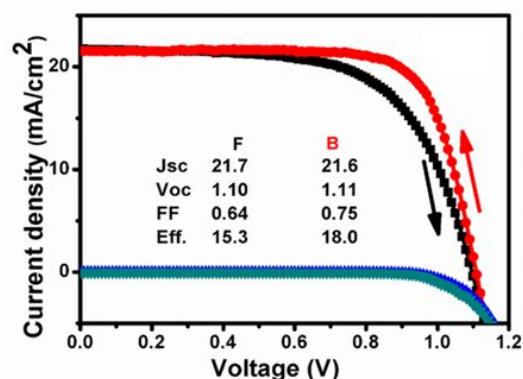


図1 トリプルカチオン型ペロブスカイトによるプラスチックペロブスカイト太陽電池の電流電圧特性(黒がIsc Voc方向のスキャン、赤がVoc Isc方向のスキャン)

池として、変換効率 18%を達成した。また、フィルム太陽電池の曲げ試験も実施し、1000回以上の曲げに対しても、性能を維持した。これらの結果は、電子収集層に用いる酸化チタン粒子の結晶系・粒子径とペロブスカイト結晶の組成の組み合わせにより、高効率のプラスチックフィルム型ペロブスカイト太陽電池を作製できる可能性を示していた。

本研究では、さらに、ITO-PEN のみならず、その他の ITO フィルム上に、酸化スズ、酸化チタンの微粒子を 150 以下の低温で、積層して成膜することでも、ペロブスカイト太陽電池を作製することができた。

ペロブスカイト太陽電池では、一般的には、透明導電基板上に、酸化チタンや酸化スズからなるコンパクト半導体層とメソポーラス層を 500 以上の高温で作製することが一般的である。メソポーラス層を用いないプレーナ型構造も広く研究されているが、短絡防止層となるコンパクト層は必要である。プラスチックフィルムを用いてペロブスカイト太陽電池を作製する場合、この酸化半導体層の成膜がネックとなる。しかしながら、本研究で進めた低温成膜法によれば、プラスチック基板のみならず、様々な基板を用いることが可能となる。

酸化チタン層を透明導電膜上に成膜する構成は、順構造型のペロブスカイト太陽電池となるが、この構成では、22%を超える高い変換効率の太陽電池であっても、グローブボックス内などでなく、湿度の管理は必要ではあるが、ラボ内での作業でも作製できる。そのため、ペロブスカイト太陽電池の作製法として適用できる材料の選択肢も多く、汎用的であるといえる。ペロブスカイト太陽電池の低コスト化に向けて正孔輸送層を炭素材料に置き換える研究も進められているが、順構造型の構成は、炭素系材料を用いた電極および正孔輸送層の積層にも適しており、この分野の研究にも寄与できると考えている。

低温成膜法に用いる酸化チタンナノ粒子としては、以前より我々は、ブルッカイト型酸化チタンナノ粒子に注目して研究を進めている。ブルッカイト型酸化チタンのナノ粒子は、粒子間の凝集が強い傾向があり、粒子径の異なるアナターゼ型酸化チタンとの組み合わせにより、色素増感太陽電池用の低温成膜ペーストとしても実績を上げてきた。ペロブスカイト太陽電池においても、同様に、粒子径が 15 nm のブルッカイト型酸化チタンの分散液を、コンパクト層を成膜した ITO 基板上に塗布することで、効率のよい電子収集層として機能することを見出している。本研究ではさらに、比表面積が 300 m²/g と極めて大きい高結晶性アナターゼ型酸化チタン微粒子を用いた検討も行った。比表面積から換算すると粒子径は 7 nm となるが、このような超微粒子の分散ペーストを用いることでも、低温成膜が可能であり、結果としてプラスチックフィルムを用いて、大気下での太陽電池の作製でも 18%以上の効率を達成した。

このように本研究においては、電子収集層となる酸化チタン層の成膜に対し、粒子の種類と分散液の調製により、順構造型のペロブスカイト太陽電池の低温成膜を可能にし、プラスチック基板をはじめとする耐熱性の低い基板を用いても高効率のペロブスカイト太陽電池を作製する手法について道を開く結果を示すことができた。また、低温成膜の電子収集層の機能を引き出すために、種類の異なる酸化半導体層を積層することが効果的であることを示した。今後は、さらに極薄の曲がる太陽電池、折りたためる太陽電池の実現にも向けた成膜手法の研究にもつながると考えている。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 25 件)

T. Singh, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Ambient Fabrication of 126 μm Thick Complete Perovskite Photovoltaic Device for High Flexibility and Performance, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1, 6741-6747. (DOI:10.1021/acsaem.8b01623)

Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Spontaneous synthesis of highly crystalline TiO₂ compact/mesoporous stacked films by a low-temperature steam-annealing method for efficient perovskite solar cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 17195-17202. (DOI: 10.1021/acsaem.8b03532)

T.-Y. Hsieh, T.-S. Su, M. Ikegami, T.-C. Wei, and T. Miyasaka, "Stable and efficient perovskite solar cells fabricated using aqueous lead nitrate precursor: Interpretation of the conversion mechanism and renovation of the sequential deposition", *Materials Today Energy*, **2018**. (DOI: doi.org/10.1016/j.mtener.2018.01.006)

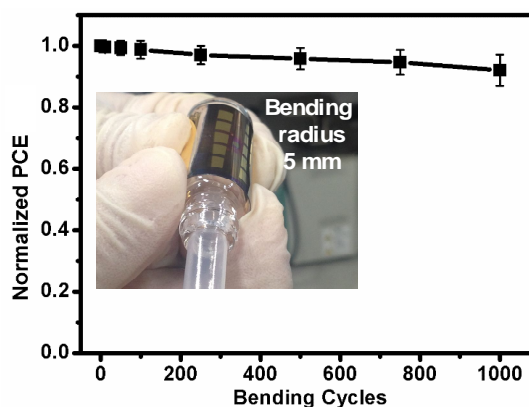


図2 プラスチックフィルムペロブスカイト太陽電池の繰り返し曲げ試験による、変換効率の推移

A. Kogo, Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Amorphous metal oxide blocking layers for highly efficient low-Temperature brookite TiO₂-based perovskite solar cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 2224-2229. (DOI: 10.1021/acsami.7b16662)

Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, " Photovoltaic properties of two-dimensional (CH₃(CH₂)₃NH₃)₂PbI₄ perovskite crystals oriented with TiO₂ nanowire array", *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 1204-1206. (DOI: doi.org/10.1246/cl.170428)

T. Singh, Y. Udagawa, M. Ikegami, H. Kunugita, K. Ema, and T. Miyasaka, "Tuning of perovskite solar cell performance via low-temperature brookite scaffolds surface modifications", *APL Materials*, **2017**, 5, 016103. (DOI: 10.1063/1.4973892)

A. Kogo, S. Iwasaki, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "An Ultrathin Sputtered TiO₂ Compact Layer for Mesoporous Brookite-based Plastic CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Solar Cells", *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 530-532. (DOI:10.1246/cl.161163)

H. -W. Chen, T. -Y. Huang, T. -H. Chang, Y. Sanehira, C. -W. Kung, C. -W. Chu, M. Ikegami, T. Miyasaka and K. -C. Ho, " Efficiency Enhancement of Hybrid Perovskite Solar Cells with MEH-PPV Hole-Transporting Layers ", *Scientific Reports*, **2016**. (DOI:10.1038/srep34319)

A. Kogo, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Anatase and Brookite Electron Collectors from Binder-free Precursor Pastes for Low Temperature Solution-processed Perovskite Solar Cells", *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 8119-8122.(DOI: 10.1039/C6CC02589G)

小島陽広, 池上和志, 「溶液法で作る高効率ペロブスカイト太陽電池」, セラミックス, 51(8), 514-517 (2016)

古郷敦史, 池上和志, 宮坂 力, 「ブルッカイト TiO₂電子収集層を用いたフレキシブルペロブスカイト太陽電池 (ペロブスカイト太陽電池の研究開発と実用化最新動向)」, 会報光触媒 49, 88-91 (2016)

池上和志, フレキシブル有機太陽電池、特集 透明ポリマー材料と次世代光技術、工業材料 66(4)、75-79 (2018)

他 13 件

〔学会発表〕(計 24 件)

小園江幹太, 池上和志, 宮坂 力, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之, 「X 線回折法を用いた FAO.85Cs0.15PbI₃ 分解過程の評価」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学大岡山キャンパス、2019 年 3 月 9 日

實平義隆、柴山直之、沼田陽平、池上和志、宮坂 力, 「バンドギャップのチューニングによる Nb ドープ酸化チタン/ペロブスカイト太陽電池の高効率化」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学大岡山キャンパス、2019 年 3 月 9 日

小園江幹太, 池上和志, 宮坂 力, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之, 「FAO.85Cs0.15PbI₃/MO₂ (M = Ti, Sn) の熱安定性評価」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18-21 日

實平義隆、沼田陽平、池上和志、宮坂 力, 「ペロブスカイト太陽電池の高効率化に向けたニオブ、スズ共ドープ酸化チタン膜の水蒸気加熱製膜」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18-21 日

塚本絢穂、池上和志、宮坂 力, 「高結晶性酸化チタンナノ微粒子をコンパクト層として用いる低温製膜ペロブスカイト太陽電池」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18-21 日

戸邊智之、船山遼斗、岩橋秀樹、遠藤聡人、實平義隆、沼田陽平、池上和志、宮坂 力, 「イオンジェット法によるトリプルカチオンペロブスカイト層の成膜とその光電変換特性」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18-21 日

大曾根真輝、池上和志、宮坂 力, 「ペロブスカイト太陽電池における透明電極基板への酸化チタン微粒子層の低温製膜とその抵抗評価」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18-21 日

阿部剛志、池上和志、宮坂 力, 「低温製膜ペロブスカイト太陽電池における高結晶性酸化チタンを用いる透明導電性基板の表面処理法」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18-21 日

S. Kanaya, D. Erdmann, G. M. Kooim, M. Ikegami, Y. Numata, T. Miyasaka, Y. Hazama, H. Akiyama, K. Suzuki, K. Osonoe, T. Yamamoto, Y. Miyazawa, H. Toyota, and K. Hirose, "Evaluation of perovskite solar cells under irradiation with respect to carrier lifetime and structure for space application", World Conference on Photovoltaic Energy Conversion(WCPEC-7), Waikoloa, Hawaii, June 10-15, 2018.

實平義隆、沼田陽平、池上和志、宮坂 力, 「高効率ペロブスカイト太陽電池に向けた水蒸気加熱法による ITO 基板上への高結晶性酸化チタン膜の低温製膜」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学西早稲田キャンパス、2018 年 3 月 17-20 日

古郷 敦史, 實平 義隆, 沼田 陽平, 池上和志, 宮坂 力, 「ブルッカイト型 TiO_2 電子収集層による高効率低温製膜ペロブスカイト太陽電池」, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会、福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス、2017 年 9 月 5-8 日

實平 義隆, 沼田 陽平, 池上和志, 宮坂 力, 「水蒸気加熱法による酸化チタン多孔膜のナノ構造制御とペロブスカイト太陽電池への応用」, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会、福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス、2017 年 9 月 5-8 日

沼田陽平, 實平義隆, 古郷敦史, 宮坂力, 「ニオブドープアモルファス酸化チタンをブロッキング層に用いた低温作製高効率ペロブスカイト太陽電池」, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会、福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス、2017 年 9 月 5-8 日

秋山 航汰, 實平 義隆, 沼田 陽平, 宮坂 力, 池上和志, 「酸化チタン超ナノ微粒子を用いたペロブスカイト太陽電池メソポーラス層の低温製膜」, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会、福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス、2017 年 9 月 5-8 日

戸邊 智之, 岩橋 秀樹, 遠藤 聡人, 實平 義隆, 沼田 陽平, 池上和志, 宮坂 力, 「インクジェット製膜法によるペロブスカイト光発電層における液滴サイズの検討」, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会、福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス、2017 年 9 月 5-8 日

古郷敦史, 實平義隆, 沼田陽平, 池上和志, 宮坂 力, 「低温製膜 TiO_x /ブルッカイト TiO_2 電子収集層による高効率ペロブスカイト太陽電池」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017 年 3 月 16 日

實平義隆, 古郷敦史, 沼田陽平, 池上和志, 宮坂 力, 「水蒸気加熱法によるペロブスカイト太陽電池用酸化チタン層の結晶化処理」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017 年 3 月 16 日

實平 義隆, 古郷 敦史, 沼田 陽平, 池上和志, 宮坂 力, 「ナノ構造制御による二次元ペロブスカイトの結晶配向性と太陽電池特性への影響」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、2016 年 9 月 15 日

古郷 敦史, 實平 義隆, 沼田 陽平, 池上和志, 宮坂 力, 「Li イオンドープ Brookite TiO_2 を用いたペロブスカイト太陽電池」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、2016 年 9 月 14 日

秋山航太, 池上和志, 宮坂力, 「バインダーフリー低温製膜酸化チタンペーストを用いるペロブスカイト太陽電池の特性」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、2016 年 9 月 14 日

他 4 件

〔図書〕(計 3 件)

池上和志, 第 5 章 第 1 節 色素増感太陽電池の電気化学特性の測定と評価事例、電気化学・インピーダンス測定のデータ解析手法と事例集(技術情報協会) 2018 年 12 月

池上和志, ペロブスカイト太陽電池の材料開発と特性評価の課題、次世代の太陽電池・太陽光発電(技術情報協会) 2018 年 4 月、227-235.

池上和志, ペロブスカイト光電変換素子の特徴とウェアラブルデバイスへの適用、生体情報センシングとヘルスケアへの最新応用(技術情報協会) 2017 年 6 月

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cc.toin.ac.jp/sc/miyasaka>

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。