

令和元年6月15日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06285

研究課題名(和文) 低温溶液プロセスを用いたペロブスカイト太陽電池の劣化機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of degradation mechanism of perovskite solar cells using low temperature solution process

研究代表者

白井 康裕 (Shirai, Yasuhiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：40465969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Si系ボトムセル・ペロブスカイト系トップセルの構成で将来的に超高効率2端子タンデム太陽電池を構築可能な、Si系セルと同等の優れた耐久性を示すペロブスカイト材料の実現を目指した。

具体的には、高効率・高耐久性ペロブスカイト太陽電池を、低温・溶液プロセスで実現するための技術開発を推進した。ペロブスカイト太陽電池はトップセル材料として優れた性質を幾つも秘めながら、最も重要な耐久性に関してほとんど知見が無く、早急に解決する必要がある。また、これまでに耐久性のあるペロブスカイト系太陽電池では、500 程度の高温プロセスを必要とする場合が多く、タンデム構造の構築においては支障のある場合があった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新規インターフェース材料の開発と低温プロセスによるペロブスカイト結晶化の新規手法により、高い耐久性を示すペロブスカイト太陽電池の開発に成功した。

これまでに塩素を添加する相互拡散法(Cl-mediated interdiffusion method)、及び塩化メチルアンモニウム(MACI)雰囲気中で成膜する手法により、1000時間以上の連続発電が可能な耐久性を示す素子を作製できた。また、暗状態の耐熱試験(85 1000時間)においても、初期値の90%超の効率を維持する事が判明した。これらの成果は、ペロブスカイト太陽電池の社会実装において重要な信頼性の向上に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aimed to realize a perovskite material that exhibits the same excellent durability as a Si-based cell, by which a high efficiency two-terminal tandem solar cell can be constructed in the future by the configuration of a Si-based bottom cell / perovskite top cell.

Specifically, we promoted technology development to realize high-efficiency, high-durability perovskite solar cells using low-temperature solution processes. Perovskite solar cells have many excellent properties as top cell materials, but there is little knowledge about the most important durability, and they need to be resolved as soon as possible. In addition, a durable perovskite solar cell often requires a high temperature process of about 500 degree-C in many cases, and there may be a problem in the construction of a tandem structure.

研究分野：太陽電池

キーワード：太陽電池 ペロブスカイト 耐久性 低温プロセス

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

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト太陽電池はトップセル材料として優れた性質を幾つも秘めながら、最も重要な耐久性に関してほとんど知見が無く、早急に解決する必要があった。また、これまでに耐久性のあるペロブスカイト系太陽電池では、500 程度の高温プロセスを必要とする場合が多く、タンデム構造の構築においては支障のある場合があった。

2. 研究の目的

本研究では、Si 系ボトムセル・ペロブスカイト系トップセルの構成で将来的に超高効率 2 端子タンデム太陽電池を構築可能な、Si 系セルと同等の優れた耐久性を示すペロブスカイト材料の実現を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、塩素を添加する相互拡散法 (Cl-mediated interdiffusion method)、及び塩化メチルアンモニウム (MACI) 雰囲気中で成膜する手法により、1000 時間以上の連続発電が可能な耐久性を示す素子を作製できた。また、新規インターフェース材料を開発した。

4. 研究成果

開発した低温溶液プロセスによるペロブスカイト太陽電池の作製方法を図 1 に示す。パターン済 ITO 基板に、ホール輸送層 (PEDOT:PSS、PTAA、又は NiOx)、ヨウ化鉛 (PbI_2)、ヨウ化メチルアンモニウム (Methyl Ammonium Iodide: MAI)、電子輸送層 (PCBM)、電子注入層 (AZO; Aluminum-doped Zinc oxide) をスピコート法により順番に堆積して行き、最後に電極材料を蒸着して完成する。要となるペロブスカイト層は、堆積した PbI_2 層と数%の塩素を含む MAI 層を約 100 でアニール処理する一種の固相反応で合成している。プロセス温度は最高でも 120 程度であるため、例えばプラスチック基板上にペロブスカイト太陽電池を作製し、フレキシブル太陽電池を作製することも可能である。

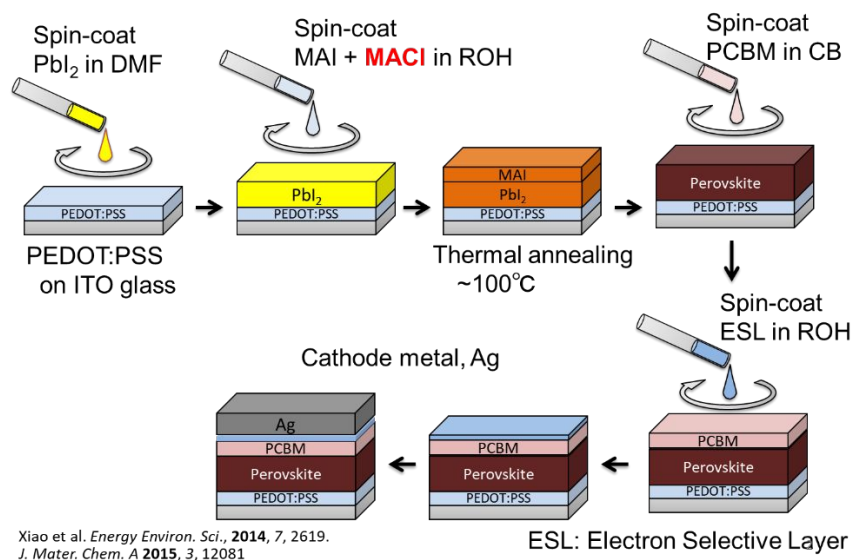


図 1. Cl-mediated Interdiffusion method を用いたペロブスカイト太陽電池の作製方法

さらに、図 2 に示すアニール処理の最適化を併用する事より、ペロブスカイト結晶の高品質化に成功した。得られたペロブスカイト太陽電池の品質を、アドミッタンススペクトロスコピー法 (Admittance Spectroscopy; AS) を用いて解析した例を図 3 に示す。測定試料への印加電圧を一定に保ちながら電気容量の周波数応答を観測すると、これは欠陥準位へのキャリアの充放電過程に対応するため、試料温度を変化させてこれを解析する事で欠陥準位密度スペクトル (図 3 d) を得る事ができる。MACI 雰囲気アニール処理の有無により、欠陥準位と密度が低減していることが判明し、ペロブスカイト太陽電池の品質向上を確認できた。さらに太陽電池の出力特性も電圧・電流の両方で向上した。

ホール輸送材料の違いによる耐久性の比較を図 4 に示した。ホール輸送層以外は全て同じ材料・手法 (図 1、2 に示す手法) で成膜されており、デバイスの耐久性はホール輸送層に大きく依存することが判明した。従来の PEDOT:PSS 層を用いた場合と比べて、スパッタ成膜の NiOx 層をホール輸送層に用いた場合は耐久性が大きく向上した。暗状態では 85 の環境でも 1000 時間後の劣化はほぼ無視できるレベルであり、連続光照射下 (85) でも初期値の 73% の発電効率を維持していた。さらに、電極材料を銀から ITO へ変更した同素子の場合、室温付近では

4000 時間以上に渡って連続発電しても顕著な劣化は見られず、実用に近い優れた耐久性を有する半透明ペロブスカイト太陽電池を実現できた(図5)。これは、本材料系のペロブスカイト太陽電池において、世界最長の連続発電記録である。

なお、スパッタ成膜の NiOx 層を用いた他のペロブスカイト太陽電池ではこのような耐久性は得られておらず、先に示した高品質ペロブスカイト層作製手法とスパッタ成膜 NiOx 層の相乗効果による高耐久性の獲得と考えられる。

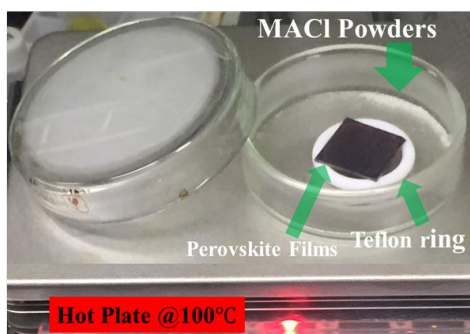
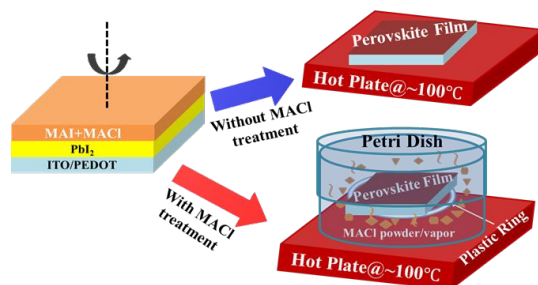


図2 上：MAOI 雰囲気でのアニール処理によるペロブスカイト結晶の精製。下：MAOI 雰囲気でのアニール処理の概要。MAOI の粉末とサンプルを同時にシャーレに入れ、約 100 でアニール処理する。テフロンリングはサンプルに粉が付着するのを防止する。

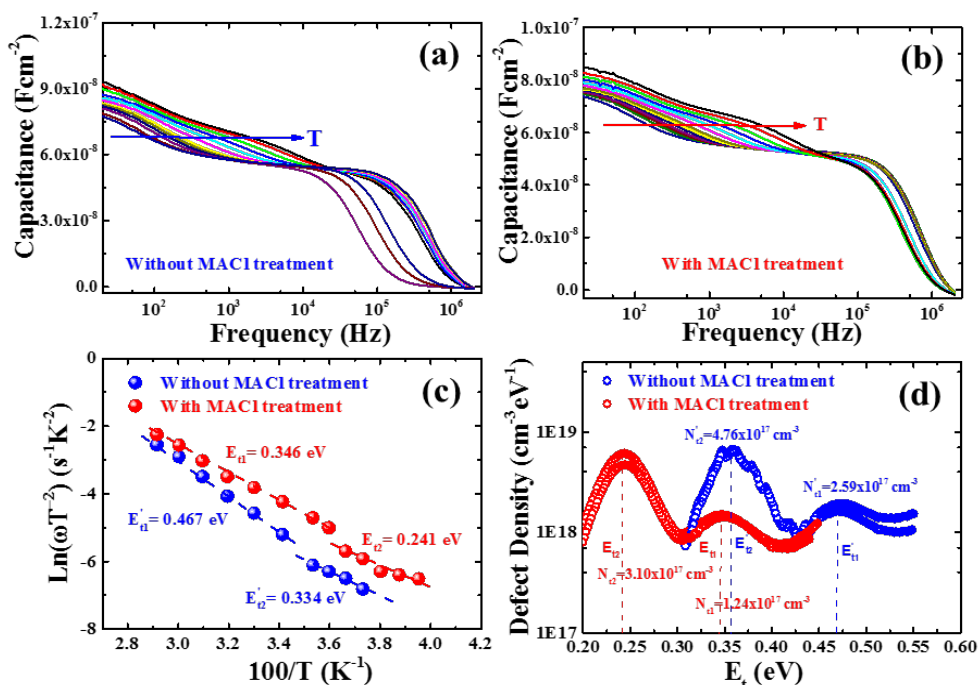


図3 アドミッタンススペクトロスコピー法による解析結果。(a, b) MAOI 雰囲気処理の有無による各デバイスの電気容量の周波数特性の温度依存性とそのアレニウスプロット(c)。これらの結果より得られたそれぞれの素子の欠陥準位密度スペクトル。MAOI 雰囲気処理を実施すると、0.2 eV 程度、欠陥準位が減少し、その効果で 0.35 eV 付近の欠陥密度は相対的に減少した。

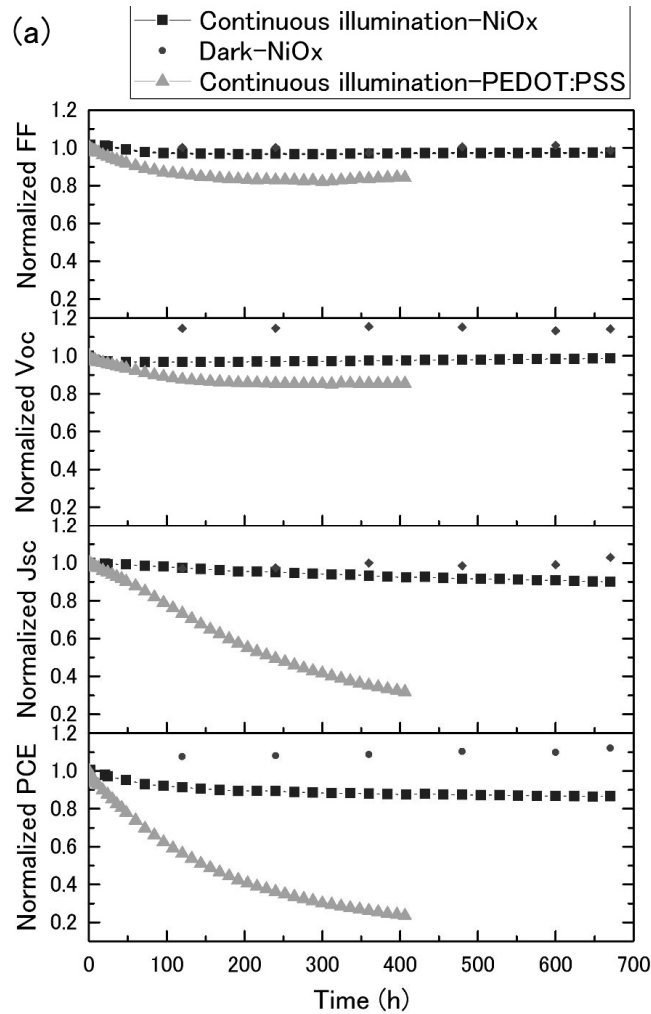


図4 各ホール輸送層 (PEDOT:PSS、スパッタ NiOx) におけるペロブスカイト太陽電池の耐久性比較

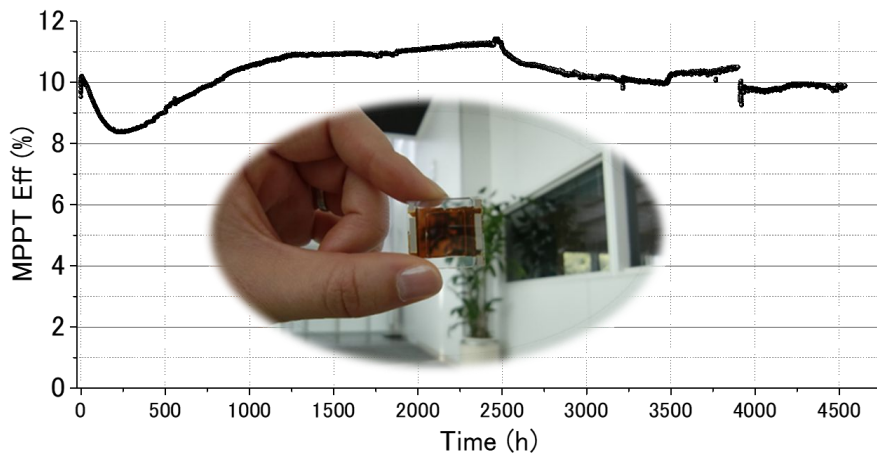


図5 半透明ペロブスカイト太陽電池の外観と世界最長の連続発電試験結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

[1] M.B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, K. Miyano, Highly stable semi-transparent MAPbI₃ perovskite solar cells with operational output for 4000h, Solar Energy Materials and Solar Cells, 195 (2019) 323-329. (査読有)

[2] N. Tripathi, M. Yanagida, Y. Shirai, K. Miyano, Improved performance of planar perovskite devices via inclusion of ammonium acid iodide (AAI) derivatives using a two step inter-diffusion process, Journal of Materials Chemistry C, 7 (2019) 3447-3451. (査読有)

[3] D.B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, K. Miyano, Unraveling the Impacts Induced by Organic and Inorganic Hole Transport Layers in Inverted Halide Perovskite Solar Cells, Acs Applied Materials & Interfaces, 11 (2019) 7055-7065. (査読有)

[4] D.B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, K. Miyano, Degradation of encapsulated perovskite solar cells driven by deep trap states and interfacial deterioration, Journal of Materials Chemistry C, 6 (2018) 162-170. (査読有)

[5] M.B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, K. Miyano, NiOx Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility, ACS Omega, 2 (2017) 2291-2299. (査読有)

[6] D.B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, J.W. Ryan, K. Miyano, Exploring the effects of interfacial carrier transport layers on device performance and optoelectronic properties of planar perovskite solar cells, Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 8819-8827. (査読有)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 1 件)

名称：ペロブスカイト太陽電池およびその製造方法

発明者：白井康裕、イスラムモハマッドボデュール、柳田真利、宮野健次郎

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2017-094767

出願年：2017 年

国内外の別： 国内

取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<https://www.nims.go.jp/research/group/interfacial-energy-conversion/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁):

(2)研究協力者
研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

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。