

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：56203

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14316

研究課題名（和文）非鉛ペロブスカイト太陽電池の電子輸送特性におけるハロゲン化合物の添加効果解明

研究課題名（英文）Addition effects of halogen compounds on electron transport properties of lead-free perovskite solar cells

研究代表者

白幡 泰浩（SHIRAHATA, Yasuhiro）

香川高等専門学校・一般教育科（詫間キャンパス）・助教

研究者番号：10791543

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、非鉛ペロブスカイト太陽電池の1つである(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>太陽電池に着目し、(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>太陽電池の光電変換特性における熱処理温度の影響について調査した。その結果、130℃で熱処理した(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>太陽電池セルにおいて、本研究における最大変換効率を得た。また、(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>太陽電池セルのヨウ素(I)/ビスマス(Bi)比について調査した結果、熱処理温度130℃において最も高いI/Bi比が得られた。このことから、変換効率向上には、高いI/Bi比を持つ(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>を得る必要があることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>をはじめとする鉛(Pb)ペロブスカイト太陽電池にはPbが使用されていることから、Pbを含まない、非鉛ペロブスカイト太陽電池に期待が集まっている。しかし、非鉛ペロブスカイト太陽電池の変換効率は低いことが知られていることから、非鉛ペロブスカイト太陽電池の変換効率向上が喫緊の課題となっている。そこで、本研究にて非鉛ペロブスカイト太陽電池の1つである(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>太陽電池の光電変換特性における熱処理温度の影響について調査し、高効率化に必要な知見を獲得することができれば、(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>太陽電池の高効率化が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this research, the effects of annealing temperature on photovoltaic properties of (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> solar cells, one of the lead-free perovskite solar cells, were investigated. As a result, the (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> photovoltaic cell annealed at 130℃ showed the highest conversion efficiency in the present research. Moreover, the iodide(I)/bismuth(Bi) ratio of the (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> photoactive layers was investigated, and the highest I/Bi ratio was obtained at the annealing temperature of 130℃. These results indicate that it is necessary to obtain (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> with a high I/Bi ratio to improve the conversion efficiency of (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> solar cells.

研究分野：太陽電池

キーワード：非鉛ペロブスカイト太陽電池 熱処理温度 I/Bi比 ハロゲン化合物 添加効果

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ をはじめとする鉛(Pb)ペロブスカイト太陽電池の変換効率向上には、ハロゲン化合物の添加が効果的である。研究代表者もこれまでに、Pb ペロブスカイト太陽電池の光電変換特性におけるハロゲン化合物に含まれる金属イオンの価数の影響について調査し、金属イオンの価数に起因した光電変換特性の変化を見出してきた。一方で、Pbの毒性が問題視されていることから、Pbの代わりにスズ(Sn)やゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)を用いた非鉛ペロブスカイト太陽電池が着目されるようになった。しかしながら、非鉛ペロブスカイト太陽電池におけるハロゲン化合物の添加効果についてはほとんど検討されていない。このような背景から、本研究課題にて非鉛ペロブスカイト太陽電池の性能に深く関係する電子輸送特性におけるハロゲン化合物の添加の影響について解明できれば、非鉛ペロブスカイト太陽電池の変換効率向上に向けた更なる展開が期待できる。

## 2. 研究の目的

上記の研究背景を基に本研究では、非鉛ペロブスカイト太陽電池の1つである $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池に着目した。 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池を選択した理由として、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ を構成しているBiが大気中で安定であることから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 太陽電池や $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ 太陽電池よりも扱いやすいことが挙げられる。しかしながら、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池の変換効率は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ よりも低いことが課題となっている。これについて研究代表者は、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池を作製する際の熱処理温度が最適化されていないためであると考えている。 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池を作製する際の熱処理温度を最適化する一環として、本研究では、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池の光電変換特性における熱処理温度の影響について調査することを研究目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池の光電変換特性における熱処理温度の影響について調査するために、以下の研究項目を実施した。

- (1)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池の作製
- (2)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池の光電変換特性評価
- (3)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池の光電変換特性におけるI/Bi比の影響

## 4. 研究成果

### (1) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池の作製

研究代表者が実績を有する温風アシストスピンコート法を用いて、大気中で $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 太陽電池セルの作製を試みた。 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の熱処理は、ホットプレート上で $100^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 、30分という条件で行なった。

作製した $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層のX線回折(XRD)パターンを図1(a)に示す。

全ての $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層で単相の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ であることが示された。またXRDパターンより、熱処理温度 $120^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層はランダム配向していることが示された一方で、熱処理温度 $150^\circ\text{C}$ の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層は(00l)配向していることを示す結果が得られた。図1(a)のXRDパターンからそれぞれの $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜の格子定数を算出した結果を図1(b)に示す。熱処理温度 $130^\circ\text{C}$ にてa軸、c軸ともに最小となる格子定数の変化が見られた。

それぞれの $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層の表面形態を調べるために、走査型電子顕微鏡(SEM)による $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層の表面形態観察を行なった。熱処理温度 $130^\circ\text{C}$ と $150^\circ\text{C}$ で作製した $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層のSEM像を図2(a)–(d)に示す。どちらの光吸収層においても、表面はポーラス状となっていた。熱処理温度 $120^\circ\text{C}$ と $140^\circ\text{C}$ の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層表面においても同様の形態となっていることを確認している。また、熱処理温度 $150^\circ\text{C}$ の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜において、長さ $2\mu\text{m}$ 程度の米粒状の構造物が観察された。

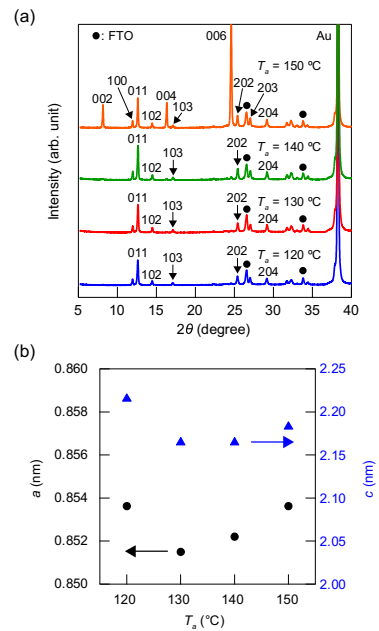


図1 (a)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 光吸収層のXRDパターン、(b)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の格子定数。(発表論文①)

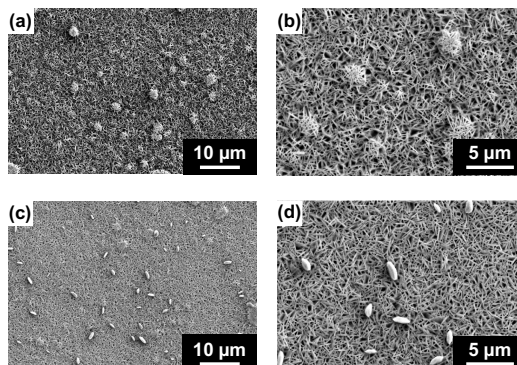


図2 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 光吸収層のSEM像. (a), (b) 熱処理温度 130 °C, (c), (d) 熱処理温度 150 °C. (発表論文①)

(2) (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池の光電変換特性評価

上記(1)で作製した(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルにおける擬似太陽光照射下での電流密度-電圧特性の結果を図3に示す。熱処理温度 100 °C~130 °C の(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルにおいて、熱処理温度の上昇に伴う変換効率の上昇が見られ、熱処理温度 130 °C において本研究で最も高い変換効率 0.061% が得られた。しかし、熱処理温度を 130 °C よりも高くすることで、太陽電池セルの変換効率は低下した。

太陽電池セルの外部量子効率の波長依存性を図4に示す。本研究課題で作製した(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルは波長領域 300 nm~600 nm で発電することを確認した。本研究において最も変換効率が高い、熱処理温度 130 °C の(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルにおいて、波長領域 300 nm~600 nm にて外部量子効率が最も高いことを確認した。

(3) (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池の光電変換特性における I/Bi 比の影響

本研究で作製した(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルの光電変換特性における熱処理温度の影響を調査するために、エネルギー分散型 X 線分光法による(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 光吸収層の組成分析を行なった。(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> を構成しているヨウ素(I)とビスマス(Bi)について定量分析を行なった結果を表1に示す。熱処理温度 130 °C において I の割合が最も大きく、Bi の割合が最も小さくなるという結果が得られた。熱処理温度を上昇させることで I の割合が減少していることから、熱処理中に I が(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> から脱離しているものと推測される。したがって、(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルの変換効率の低下は熱処理中の I の脱離が起因しているものと推測される。I と Bi の定量分析の結果から計算した I/Bi 比と、(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルの変換効率(η)の熱処理温度依存性を示すグラフを図5に示す。

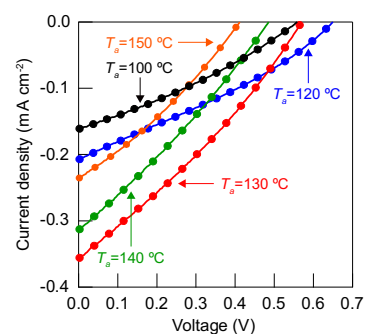


図3 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルの電流密度-電圧特性. (発表論文①)

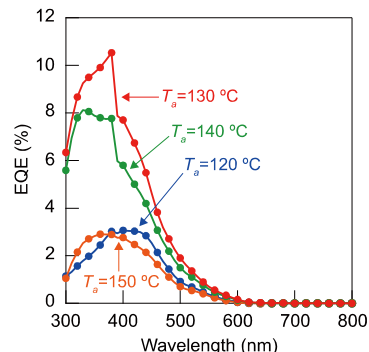


図4 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 太陽電池セルの外部量子効率の波長依存性. (発表論文①)

表1 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 光吸収層におけるヨウ素(I), ビスマス(Bi), I/Bi 比. (発表論文①)

T <sub>a</sub> (°C)	I (at%)	Bi (at%)	I/Bi
120	79.5 ± 0.2	20.5 ± 0.2	3.86 ± 0.04
130	79.9 ± 0.2	20.0 ± 0.2	3.98 ± 0.04
140	79.8 ± 0.1	20.2 ± 0.1	3.95 ± 0.03
150	79.7 ± 0.2	20.3 ± 0.2	3.94 ± 0.05

熱処理温度 130 °C をピークとして変換効率と I/Bi 比が低下している。このことから、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  太陽電池の変換効率向上には高い I/Bi 比を得る必要があることが明らかとなった。

本研究で作製した  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  太陽電池セルの変換効率が低いもう 1 つの理由として、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  の表面がポーラス状になっていることが挙げられる。図 2 (a)–(d) に示す SEM 像で確認されたポーラス状の  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  表面によって、電子輸送層/ $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  界面と  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ /正孔輸送層界面の非均一な接触が生じるだけでなく、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  表面にあるポーラス状の構造物による電荷トラップサイトの形成や、構造物同士の非均一な接触によって変換効率が低くなったものと考えられる。

#### (4) 終わりに

本研究開始当初の研究目的は、非鉛ペロブスカイト太陽電池の性能に深く関係する電子輸送特性におけるハロゲン化合物の添加の影響について解明することであった。しかし、研究 2 年目の年に新型コロナウイルスが世界中で流行したことを受けて、本研究は政府の緊急事態宣言などに伴う移動制限の影響を受けることとなった。研究期間が終了した現在もその影響は続いており、本研究は多くの課題を積み残す結果となった。その一方で、ペロブスカイト太陽電池の変換効率向上に寄与する添加剤の発見、封止型ペロブスカイト太陽電池における電子輸送層の膜厚の影響評価、ペロブスカイト太陽電池用周辺材料の開発など、ペロブスカイト太陽電池の発展にとって重要な知見を得ることができた。今後、本研究課題で得られた研究成果を基に、多くの研究が生み出されることを期待している。

今回、このような研究の機会を頂きました日本学術振興会 (JSPS) に感謝の意を表します。

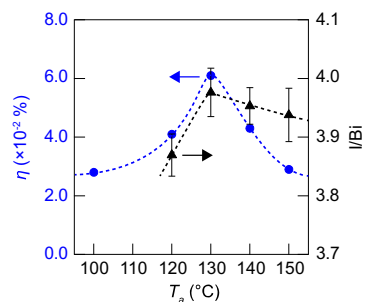


図 5  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  太陽電池セルにおける変換効率( $\eta$ ) (左軸) と I/Bi 比 (右軸) の熱処理温度依存性. (発表論文①)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 SHIRAHATA Yasuhiro	4. 巻 128
2. 論文標題 Effects of annealing temperature on photovoltaic properties of lead-free (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 298 ~ 303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.19156	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 Shirahata Yasuhiro	4. 巻 2067
2. 論文標題 Structural and photovoltaic properties of perovskite solar cells with addition of ammonium iodide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 020017-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5089450	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7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 SHIRAHATA Yasuhiro
2. 発表標題 Fabrication and Characterization of Non-Lead Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 The 3rd NIT-NUU Bilateral Academic Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SHIRAHATA Yasuhiro
2. 発表標題 Structural and Photovoltaic Properties of (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> Solar Cells
3. 学会等名 Irago Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SHIRAHATA Yasuhiro
2. 発表標題 Influence of Electron Transport Layer Thickness on Photovoltaic Performance of Encapsulated Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 Irago Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白幡泰浩
2. 発表標題 (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> 太陽電池におけるアニール温度の影響
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Shirahata
2. 発表標題 Structural and Photovoltaic Properties of Perovskite Solar Cells with Addition of Ammonium Iodide
3. 学会等名 Irago Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白幡泰浩
2. 発表標題 ペロブスカイト太陽電池におけるヨウ化アンモニウムの添加効果
3. 学会等名 平成30年度(2018年) 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhiro Shirahata
2. 発表標題 Characterization of CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> -xCl <sub>x</sub> Films Added with Ammonium Halides for Photoelectric Device Application
3. 学会等名 The 22nd SANKEN International Symposium and The 17th SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------