

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14329

研究課題名（和文）多層ペロブスカイト結晶による高耐久高効率有機無機ハイブリッド太陽電池の開発

研究課題名（英文）Multi-layered organolead halide perovskite materials for high efficiency and robust solar cells

研究代表者

古郷 敦史 (Kogo, Atsushi)

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・研究員

研究者番号：40747870

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：有機無機ペロブスカイト結晶に溶液処理を施し、光電変換特性および耐久性を改善した。ペロブスカイト結晶をヨウ化メチルアンモニウム溶液で処理すると、結晶内の不純物であるヨウ化鉛が除去され、結晶の欠陥が減少することから発電性能が改善することを明らかにした。また、各種ハロゲン化メチルアンモニウムおよびヨウ化ホルムアミジニウムで処理すると、その組成に依存してペロブスカイト結晶の光学・電子特性を制御できることを明らかにした。ヨウ化セシウムおよびフェネチルアミンよう化水素酸塩で結晶を処理すると熱および湿気に対する耐久性が向上した。

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は、25%を超える高い発電性能をもち、安価で大量生産に向くことから注文句を集めている。しかし、耐久性が低いことや、結晶成長の制御が難しく製膜時の雰囲気によって性能がばらつくなどの課題があった。本研究で検討した溶液処理技術によってペロブスカイト太陽電池の耐久性を改善し、性能を安定化することは、ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けて大きな意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed solution treatment on organolead halide perovskite materials for improvement of photovoltaic property and stability. Perovskites treated with methylamine iodide improved their photovoltaic properties due to removal of PbI_2 and decrease in trap density. Furthermore, optical and electrical properties of perovskites can be tuned by selection of methylammonium and formamidinium halide treating reagents. Stability against heat and humidity of solar cells were improved by CsI and 2-phenylethylamine Hydroiodide treatment.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 溶液処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な再生エネルギーの開発に向けて、無尽蔵な太陽光エネルギーを利用できる太陽電池技術が注目を集めているが、最も安価とされる結晶シリコン太陽電池でも、火力発電の数倍の発電コストを要することから、さらに安価な高効率太陽電池の開発が望まれている。近年、低コスト太陽電池として、ペロブスカイト型化合物を光吸収層に用いる、ペロブスカイト太陽電池が注目を集めている。ペロブスカイト型化合物は、塗布工程のみで極めて容易な手法で合成でき、現時点で広く市販されているシリコン太陽電池に迫る 25% のエネルギー変換効率を達成することから、低コストで高性能な代替太陽電池としての可能性が期待されている。

しかし、ペロブスカイト太陽電池は耐久性が低いことが実用化に向けた大きな課題となっている。CH₃NH₃PbI₃ など太陽電池に用いられるペロブスカイト結晶は、光や熱により CH₃NH₃⁺ などの有機イオンが分解され、劣化してしまう。そのため、ペロブスカイト結晶の耐久性の向上が必要とされている。また、ペロブスカイト結晶は前駆体溶液の塗布・乾燥工程によって製膜されるため、結晶成長の制御が難しく、未反応の PbI₂ が膜内に残存することで、太陽電池の発電性能を低下させるといった課題があった。

2. 研究の目的

本研究では、製膜後のペロブスカイト結晶に溶液処理を行うことで、未反応の PbI₂ を除去することや、処理剤がドーピングされる効果によって太陽電池の性能および耐久性を完全することを目的とした。

3. 研究の方法

TiO₂ を製膜した透明導電基板上に、CsI、FAI (FA = CH(NH₂)₂)、MABr (MA = CH₃NH₃)、PbI₂、PbBr₂ を含む前駆体溶液をスピンコート、乾燥させることでペロブスカイト結晶 Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ を製膜した。この基板を各種溶液に浸すか溶液を基板にスピンコートし、100 °C でアニーリングすることで、溶液処理を行った。N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-オクタキス(4-メトキシフェニル)-9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2,2',7,7'-テトラミンを含むクロロベンゼン溶液をスピンコートして正孔輸送層を製膜し、金を蒸着して太陽電池を作製した。

4. 研究成果

(1) ペロブスカイト結晶への MAI 溶液浸漬処理による発電性能改善

ペロブスカイト膜を、MAI を含む 2-プロパノールに浸した後、洗浄・乾燥させることで、溶液処理を行った。X 線結晶解析(XRD)の結果、浸漬処理によって膜内の PbI₂ が減少したことがわかった。これは、PbI₂ と MAI が反応して MAPbI₃ ペロブスカイトになったためと考えられる。走査型電子顕微鏡で結晶表面を観察すると、浸漬処理によってペロブスカイト膜表面の PbI₂ が除去されているのが確認された。太陽電池の光電流密度-電圧(J-V)曲線を測定したところ、MAI 浸漬処理によって曲線因子が改善し、発電性能が改善することがわかった。MAI 浸漬処理を行った太陽電池セルのシリーズ抵抗が改善したことから、高抵抗な PbI₂ が減少したことで、ペロブスカイト膜内の抵抗が低減されたと考えられる[1]。

(2) 処理方法の改善

先述の MAI 浸漬処理によって、ペロブスカイト層内の未反応の PbI₂ が減少し、太陽電池の発電性能が改善することが示された。一方で、処理後もまだ PbI₂ が残存することから、新手法を検討した。ペロブスカイト膜に MAI 溶液をスピンコートし、100 °C で加熱した。MAI 溶液の濃度によってペロブスカイトへ添加する MAI の量を制御した。XRD 測定の結果、適切な濃度の MAI 溶液で処理することでペロブスカイト層内の PbI₂ を除去できることがわかった。発電性能を測定したところ、PbI₂ を除去することによって、J-V 曲線におけるヒステリシスが減少し、電流応答が改善されることがわかった。さらに、高濃度な MAI 溶液で処理することでペロブスカイト結晶に過剰に MAI を添加した場合、開放電圧が改善して発電性能が向上することがわかった。これは、溶液処理によって過剰に添加された MAI がペロブスカイト表面の欠陥を埋めたためと考えられる[2]。

(3) MAI、MABr、MAcI、FAI 処理によるペロブスカイトのバンドギャップ制御

ペロブスカイト結晶は、そのイオン組成によって電子・光学特性が変化する。溶液処理においても、処理剤によってペロブスカイトの物性を制御できると考えて比較検討した。MAI 処理した場合と比べて、MABr、MAcI 処理したペロブスカイト結晶は、バンドギャップが大きくなった。一方で、FAI 処理を行った場合はバンドギャップが小さくなった。これは、Br、Cl、FA イオンが導入されたことにより、ペロブスカイトの格子定数が変化したためと考えられる。MAI、MABr、FAI 処理を行った場合は、溶液処理を行わなかったペロブスカイトと比べて、トラップ密度が減少したが、MAcI 処理したペロブスカイトではトラップ密度が増加した。これは、MAI、MABr、FAI がペロブスカイト結晶に組み込まれて欠陥を減少させたのに対し、Cl イオンはイオ

ン半径が小さいため、ペロブスカイトに導入されにくくトラップを生成したためと考えられる。各溶液で処理したペロブスカイト結晶を用いて太陽電池セルを作製し、発電性能を評価した。その結果、MAI、MABr、FAI 処理によってトラップ密度が減少したペロブスカイト太陽電池は、曲線因子が改善した。また、MABr および MAI 処理によりバンドギャップが大きくなったペロブスカイトでは、開放電圧が大きくなった。FAI 処理したペロブスカイトは、バンドギャップが小さくなったことにより吸収波長域が増加したため、短絡光電流が改善し最も高い発電効率を示した。このように、処理剤によってペロブスカイト結晶の組成をチューニングすることで、電子・光学特性を制御できることを明らかにした[3]。

(4) PEAI (PEA = C₆H₅(CH₂)₂NH₂)、CsI 処理による高耐久化

ペロブスカイト太陽電池の耐久性を改善するため、PEAI および CsI 処理を検討した。PEAI は PbI₂ と反応することで疎水性の PEAPbI₃ を生成する。PEAI 処理によってペロブスカイトを疎水化することで、大気中の湿気に対する安定性の改善を検討した。PEAI 処理したペロブスカイト太陽電池および処理していないペロブスカイト太陽電池を湿度 60–80% の暗所下に保管し、発電性能の変化を測定した。PEAI 処理を行わなかった太陽電池は、数時間で光電変換を示さなくなったのに対し、PEAI 処理した太陽電池は 4 日間性能を維持した。このことから、PEAI 処理によって太陽電池の湿気に対する耐久性が大幅に改善することがわかった。

一方で、ペロブスカイト層に CsI 溶液を塗布・乾燥した場合、PbI₂ との反応で CsPbI₃ が生成する。Cs⁺イオンは、MA などの有機イオンと比べてハロゲンとの結合が強いため、Cs⁺がペロブスカイト内に拡散することで、結晶全体が熱振動に対して耐久化する。その結果、加熱下でのペロブスカイトの熱分解速度が 3 割程度低下することがわかった。[4]

このようにして、ペロブスカイトの処理剤を検討することで、太陽電池セルの耐久性を改善できることを明らかにした。

参考文献

- [1] A. Kogo, T. N. Murakami and M. Chikamatsu, Chem. Lett., 2018, 47, 1399–1401.
- [2] A. Kogo, T. Miyadera and M. Chikamatsu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 38683–38688.
- [3] A. Kogo and M. Chikamatsu, Chem. Commun., 2020, 56, 1235–1238.
- [4] A. Kogo and M. Chikamatsu, Nanoscale, 2020, 12, 21605–21609.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4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 Kogo Atsushi、Miyadera Tetsuhiko、Chikamatsu Masayuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Tuning Methylammonium Iodide Amount in Organolead Halide Perovskite Materials by Post-Treatment for High-Efficiency Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 38683 ~ 38688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b12193	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 Kogo Atsushi、Chikamatsu Masayuki	4. 巻 56
2. 論文標題 Electron band tuning of organolead halide perovskite materials by methylammonium and formamidinium halide post-treatment for high-efficiency solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1235 ~ 1238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc09002a	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 Kogo Atsushi、Murakami Takuro N.、Chikamatsu Masayuki	4. 巻 47
2. 論文標題 CH ₃ NH ₃ I Post-treatment of Organometal Halide Perovskite Crystals for Photovoltaic Performance Enhancement	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1399 ~ 1401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180719	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 Kogo Atsushi、Chikamatsu Masayuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Cesium iodide post-treatment of organic-inorganic perovskite crystals to improve photovoltaic performance and thermal stability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 21605 ~ 21609
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nr05435f	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 古郷敦史、近松真之	4. 巻 88
2. 論文標題 産業技術総合研究所におけるペロブスカイト太陽電池研究開発の取り組み	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 電気化学	6. 最初と最後の頁 184 ~ 185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.20-0T0022	査読の有無 無
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10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 古郷敦史、宮寺哲彦、近松真之
2. 発表標題 メチルアンモニウム・ホルムアミジニウム塩表面処理によるペロブスカイト結晶の発電性能改善
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Atsushi Kogo and Masayuki Chikamatsu
2. 発表標題 Performance Enhancement of Perovskite Solar Cells based on Composition Tuning by Post-treatment
3. 学会等名 15th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Kogo, Tetsuhiko Miyadera, and Masayuki Chikamatsu
2. 発表標題 Composition tuning of organic-inorganic perovskite crystals by post-treatment for high efficiency solar cells
3. 学会等名 Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古郷敦史、村上拓郎、近松真之
2. 発表標題 ペロブスカイト結晶の表面処理による高効率太陽電池の開発
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古郷敦史、村上拓郎、近松真之
2. 発表標題 ヨウ化メチルアンモニウム処理によるペロブスカイト結晶の組成制御と高効率太陽電池の開発
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古郷敦史、村上拓郎、近松真之
2. 発表標題 ハロゲン化メチルアンモニウム後処理によるペロブスカイト結晶の組成変化と発電特性への影響
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Kogo, Takuro N. Murakami, Masayuki Chikamatsu
2. 発表標題 CH ₃ NH ₃ I Treatment of Organic-inorganic Perovskite Crystals for High Efficiency Solar Cells
3. 学会等名 Grand Renewable Energy 2018 International Conference and Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Kogo, Tetsuhiko Miyadera, and Masayuki Chikamatsu
2. 発表標題 Composition tuning of organic-inorganic perovskite crystals by post-treatment for high efficiency solar cells
3. 学会等名 Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Atsushi Kogo and Masayuki Chikamatsu
2. 発表標題 Performance enhancement of perovskite solar cells based on composition tuning by post-treatment
3. 学会等名 15th European Conference on Molecular Electronics (ECME2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古郷敦史、宮寺哲彦、近松真之
2. 発表標題 メチルアンモニウム・ホルムアミジニウム塩表面処理によるペロブスカイト結晶の発電性能改善
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020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
---------	---------