

令和 6 年 6 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02040

研究課題名（和文）逆型ペロブスカイト太陽電池の効率阻害要因の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the factors affecting the efficiency of inverted perovskite solar cells

研究代表者

韓 礼元（Han, Liyuan）

東京大学・大学院総合文化研究科・特任研究員

研究者番号：20531172

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,970,000円

研究成果の概要（和文）：ペロブスカイト結晶性の向上、SAM（自己組織化単分子膜）型正孔輸送材料の開発、並びに界面パッシベーションによって、逆型ペロブスカイト太陽電池の効率を25%以上向上させることができた。また、得られた太陽電池が優れた安定性を有することがわかった。これらの検討を通じて、逆型ペロブスカイト太陽電池のさらなる発展のためには、ペロブスカイトの狭バンドギャップ化による電流増大、結晶欠陥低減による電圧向上、材料探索に向けた基礎検討が課題であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、逆型ペロブスカイト太陽電池の効率向上を実現すると共に、高効率化を妨げている要因を解明した。この要因解明により、さらなる効率向上の道を開拓した。また、その過程で検討した手法は、他のデバイス開発にも活かすことができる。ペロブスカイト太陽電池は、脱炭素社会の実現に向けて大きな役割を果たすことが期待されており、本研究の成果は、そのペロブスカイト太陽電池の実用化に向けて重要な一歩となる。

研究成果の概要（英文）：Through this project, power conversion efficiency of inverted perovskite solar cells was improved more than 25%, based on improved crystallinity of perovskites, development of SAM type hole transport materials, and surface passivation of the perovskite layer. The developed perovskite solar cells proved to exhibit good stability. These investigations afforded following issues for further development of inverted perovskite solar cells: photo-current increase by bandgap narrowing of perovskites, photo-voltage improvement by decreased crystal defects, and basic investigations for further material exploration.

研究分野：太陽電池

キーワード：ペロブスカイト 太陽電池 パッシベーション

### 1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト太陽電池は近年目覚ましい勢いで効率が向上しており、しかも塗布プロセスで作製可能なことから大きな注目が集まっている。本研究開始現在、小面積セルでの変換効率が 25% 超と、結晶シリコン太陽電池のトップレベルの変換効率に達している。このペロブスカイト太陽電池にはいくつかのセル構造がある。図 1 に正式構造（メソポーラス構造、平面構造）と逆型構造のペロブスカイト太陽電池を示した。

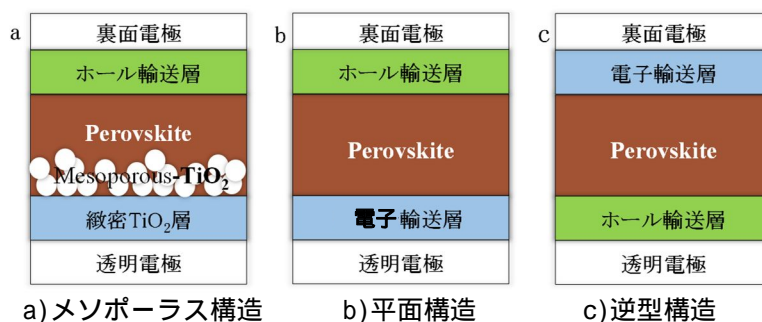


図 1 主なペロブスカイト太陽電池の構造

メソポーラス構造のペロブスカイト太陽電池は、透明電極、緻密  $\text{TiO}_2$  層、メソポーラス  $\text{TiO}_2$  層、ペロブスカイト層、ホール輸送材料の層、裏面電極で構成されている。メソポーラス層を取り除いたものが平面構造である。この 2 つの構造の発電メカニズムは似ており、光照射によりペロブスカイト結晶に形成された電子とホールがそれぞれ酸化チタン、ホール輸送層に注入し電極へ移動することで発電する。一方、逆型構造は図 1c に示すように、透明電極の上に、ホール輸送層、ペロブスカイト層、電子輸送層、裏面電極で構成されている。電子とホールの取り出す方向が正式構造と比して逆となっているため逆型構造と呼ばれている。現在、正式構造では、最高の変換効率として 25.2% が得られているのに対して、逆型構造の変換効率は 22% に留まっている。当グループでも両者の変換効率の差は 2% 以上開いている。しかし、正式構造に比べて、逆型構造はヒステリシスが少なく、耐久性が高いという長所がある。正式構造並みに変換効率が向上すると、ペロブスカイト太陽電池の実用化を加速することができる。さらに、ペロブスカイト太陽電池のライバルであるシリコン太陽電池の変換効率 (26.7%) を超え、最終的には効率 30% も視野に入る成果につながる。そのため逆型ペロブスカイト太陽電池の変換効率の大幅な向上には、正式構造とのデバイス構造における比較を含め、デバイス物理に基づく低効率の原因解明が不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究は、我々が作製した高効率な正式構造と逆型構造ペロブスカイト太陽電池を用い、光学または電氣的分析などの測定法を用いて、ペロブスカイト太陽電池におけるセル構造、ペロブスカイト結晶性、欠陥密度およびキャリア輸送特性など測定を行う。その知見に基づき、逆型ペロブスカイト太陽電池の変換効率向上のための指針を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究は高い効率を有する正式構造と逆型構造ペロブスカイト太陽電池を用い、材料や作成方法を変えて、光学・電気特性などの物性を研究し、逆型構造の性能向上を妨げている

要因の研究を行う。さらに、ペロブスカイトの結晶性やキャリア輸送特性との関連、デバイスの欠陥密度の解析と欠陥のパッシベーション方法などを行うことで、高効率化を行うとともに、さらなる高効率化のアプローチを明確化する。

#### 4. 研究成果

令和3年度は、逆型デバイスのペロブスカイト層と電荷輸送層の界面におけるキャリア輸送特性を解析した。双極子モーメントが異なる3種類のドナー-アクセプター(D-A)分子を設計し、ペロブスカイトと電子輸送層の界面に導入した(図2)。これらの分子のカルボキシル基は、非結合の $Pb^{2+}$ と相互作用し、結合を形成することがわかり、優れたパッシベーション効果を有することがわかった。また、図2bに示すように、D-A双極子の電子密度の高いカルボキシル基が未結合の $Pb^{2+}$ と結合することで、表面欠陥密度が減少した。さらに、図2cに示すように、分子の配向により電荷が不均一に分布するため、元の内部電場の方向と一致する追加の電場が生成され、それによって界面での電子輸送が強化される。

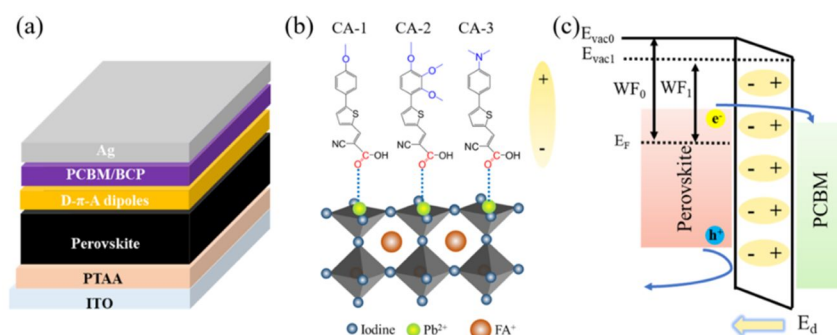


図2. (a) デバイス構造の概略図。 (b) ドナーアクセプター(D-A)のカルボキシル基と未結合の $Pb^{2+}$ の間の化学結合の模式図。 (c) D-Aダイポールによって導入される追加の電場の概略図。

ペロブスカイト表面欠陥とキャリア輸送に対するD-A分子構造の影響をさらに調査した。図3aと図3bは、それぞれペロブスカイト表面の紫外光電子スペクトルとペロブスカイト/フラーレンサンプルの過渡蛍光減衰曲線である。実験では、分子双極子モーメントがCA-1からCA-3まで増加することがわかった。これは、高い双極子モーメントを持つ分子のカルボキシル基の電子密度が高くなり、 $Pb^{0}$ 欠陥をより効果的にパッシベーションできると考えられる。ペロブスカイト/フラーレンサンプルの蛍光寿命は6.72 nsから2.7 nsに減少し、これは電子が効果的に抽出されたことを示した。これらのD-A分子の双極子モーメントによりペロブスカイト層と電子輸送層との間にビルトイン電界が形成された。このビルトイン電界の増強につれ、この界面における電子抽出効率が向上することが判明した(図3d)。分子双極子モーメントが増加するにつれて、半導体の理想因子が1.84から1.17に減少した(図3e)。図3dはデバイスの暗電流が減少すること、デバイス内のキャリア再結合が減少していることを示した。これらの双極子モーメントをもつD-A分子は、ペロブスカイト結晶の欠陥をパッシベーションするとともに、キャリア収集効率を向上させることができる。このように、界面欠陥のパッシベーションおよび電荷収集を兼ねる新しいアプローチを提供した。これにより、変換効率20%を得た。

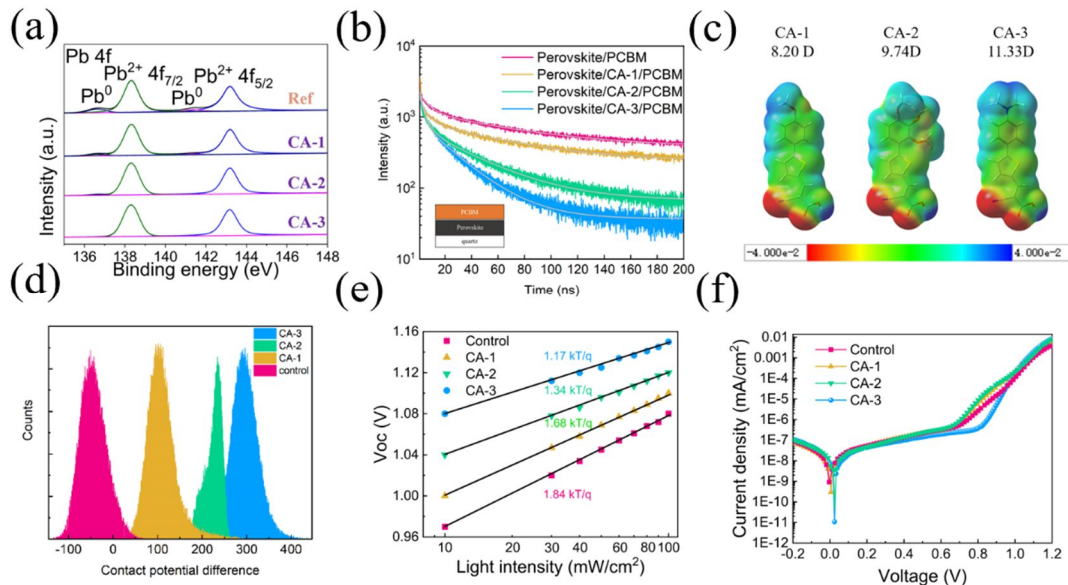


図3. (a) D-A ダイポール処理前後のペロブスカイト膜の Pb 4f の UV 光電子スペクトル。 (b) D-A 双極子処理前後のペロブスカイト/フラーレンサンプルの過渡蛍光減衰曲線。 (c) D-A 双極子の静電ポテンシャル分布。 (d) D-A ダイポール処理前後のペロブスカイト膜の表面電位の変化。 (e) 開回路電圧と光強度の関係 (f) 逆型ペロブスカイトデバイスの D-A 双極子処理前後の暗状態の電流-電圧特性曲線。

鉛フリーのスズペロブスカイト太陽電池は、環境に優しいという長所がある。スズペロブスカイト太陽電池のホール輸送層として PEDOT:PSS が多く用いられるが、PEDOT:PSS の酸性と低い熱安定性は、長期間の稼働中にデバイスの効率の低下を引き起こす可能性がある。

ここで、FASnI<sub>3</sub> に MA をドーピングすることで、透明電極と接触しているスズペロブスカイトのバンドの曲がり方を制御できることを見出した。このバンド構造を使用することで、ホール輸送層を有しない構造のスズペロブスカイト太陽電池を提案した。光電子収量分光法と X 線光電子分光法の解析により、透明電極と接触しているスズペロブスカイトのバンドの曲がりによりホールが効率的に収集されていることがわかり、これにより変換効率を向上させることができた。この太陽電池は耐久性が非常に高く、連続光照射 40 日および 80°C 加熱処理 300 時間後に、それぞれ初期効率の 95% および 90% を保持できた。この結果は、高効率かつ高安定性のスズペロブスカイト太陽電池技術の開発につながると期待される。

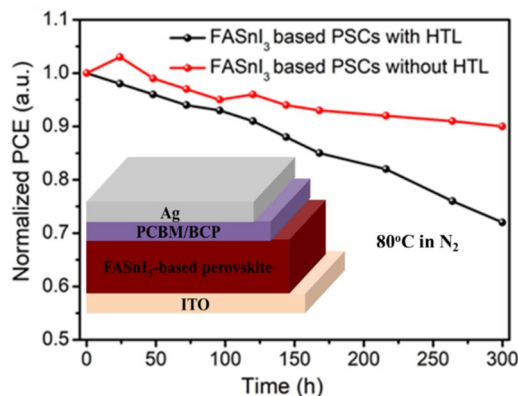


図4. ホール輸送層あり/なしのスズペロブスカイト太陽電池の安定性試験結果

令和4年度は、大面積ペロブスカイト太陽電池の均一なパッシベーション方法を検討した。ホール輸送層の導電率を向上するために、Li-TFSI 塩を用いてドーピングを行うことが一般的である。我々は Li-TFSI 塩の代わりにイオン性液体 (EIm-TFSI) を使用して、ホール



輸送材料の P 型ドーピングを実現した。また、このドーピング反応で形成された副生成物は、ペロブスカイト層に移動し、 $Pb^0$  および  $I^0$  欠陥サイトを効率的にドーピングできることが判明した。この方法で作成したペロブスカイト膜を導電性原子間力顕微鏡 (C-AFM)、走査型フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、および走査型共焦点蛍光顕微鏡 (CLSM) で計測することにより、形成された大面積ペロブスカイト層が均一にパッシベーションされたことがわかった。この方法は、工業化が容易かつ効率的なペロブスカイト太陽電池の作製法を提供した。これにより、 $1\text{cm}^2$  のセルで変換効率 23.75% を得ることができた。

また、カルボニル基 ( $C=O$ ) を含むルイス塩基分子を導入することによってホルムアミジニウム錫ヨウ化物 ( $FASnI_3$ ) ペロブスカイト膜の再結晶化を行った。このルイス塩基誘起再結晶化によって形成された  $Sn^{2+}$  勾配構造を持つ  $FASnI_3$  ペロブスカイト層は、光吸収層内の電界強度を増加させた (図 5)。それによってペロブスカイトセル内の電荷再結合を効果的に減少させ、電荷収集効率が向上した。 $FASnI_3$  光吸収層を有するスズペロブスカイト太陽電池は、光電変換効率 13.82% を達成した。さらに、このペロブスカイトセルは、AM1.5 太陽光の下で 1000 時間連続動作した後でも、効率の変化が認められなかったため、優れた耐久性を有する。新たな高効率化構造を提案できた。

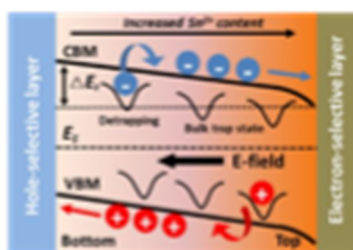


図 5.  $Sn^{2+}$  勾配構造を持つ  $FASnI_3$  ペロブスカイト層および電荷捕獲モデル

令和 5 年度は、ペロブスカイト結晶性の向上、SAM 型ホール輸送材料の使用、並びに界面パッシベーションによって、逆型電池の効率を 25% 以上向上させることができた。また、得られた太陽電池が優れた安定性を有することがわかった。さらに、本研究を通して得られた知見に基づき、今後逆型ペロブスカイト太陽電池の研究を加速するために取り組むべき課題を以下の通り提案した。

- (1) 現在、逆型構造で使用されているペロブスカイトは、陽イオン (Cs, FA, MA) とハロゲン化物 (I, Br) の混合組成に基づいており、高効率の正式構造よりも広いバンドギャップを有する。今後、MA フリーおよび Br フリーの組成を設計してバンドギャップを狭めることにより、 $J_{sc}$  を向上させることが必要である。
- (2)  $V_{oc}$  をさらに改善するには、ペロブスカイト層の結晶品質と粒径を向上させることにより、欠陥密度を低減させると共に、ペロブスカイト層と電子・ホール輸送層との間でのエネルギー損失を低減する必要がある。さらに、新しい界面パッシベーション材料開発が太陽電池の信頼性向上に不可欠である。
- (3) 新たな電子輸送材料やホール輸送材料のさらなる探索に向けた基礎研究が不可欠である。たとえば、SAM の役割及び電荷輸送メカニズム、SAM の界面物理学および界面化学はまだ不十分である。材料設計の指針として、基板上的 SAM の積層モード、SAM とペロブスカイト間の相互作用を調べる必要がある。さらに、界面でのキャリア輸送ダイナミクスを詳細に解明するには、高度な特性評価技術の開発も不可欠である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 10件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhang Caiyi, Guo Ting, Ono Luis K., Yuan Shuai, Wu Tianhao, Wang Hengyuan, Zhang Jiahao, Liu Xiaomin, Huo Xiaomin, Zhang Congyang, Ding Chenfeng, Li Tongtong, Wang Yanbo, Han Liyuan, Qi Yabing	4. 巻 7
2. 論文標題 Constructing Heterostructure through Bidentate Coordination toward Operationally Stable Inverted Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 2300253
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/solr.202300253	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 該当する
1. 著者名 Luo Xinhui, Liu Xiao, Nakazaki Jotaro, Segawa Hiroshi, Wang Yanbo, Han Liyuan	4. 巻 8
2. 論文標題 Facile Posttreatment of Self Assembled Monolayers for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 2300931
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/solr.202300931	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 該当する
1. 著者名 Luo Xinhui, Liu Xiao, Lin Xuesong, Wu Tianhao, Wang Yanbo, Han Qifeng, Wu Yongzhen, Segawa Hiroshi, Han Liyuan	4. 巻 9
2. 論文標題 Recent Advances of Inverted Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 1487 ~ 1506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenerylett.4c00140	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 該当する
1. 著者名 Wu Tianhao, Liu Xiao, Luo Xinhui, Segawa Hiroshi, Tong Guoqing, Zhang Yiqiang, Ono Luis K., Qi Yabing, Han Liyuan	4. 巻 14
2. 論文標題 Heterogeneous FASnI3 Absorber with Enhanced Electric Field for High-Performance Lead-Free Perovskite Solar Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano-Micro Letters	6. 最初と最後の頁 99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40820-022-00842-4	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 該当する

1. 著者名 Hongzhen Su, Xuesong Lin, Yanbo Wang, Xiao Liu, Zhenzhen Qin, Qiwei Shi, Qifeng Han, Yiqiang Zhang & Liyuan Han	4. 巻 65
2. 論文標題 Stable perovskite solar cells with 23.12% efficiency and area over 1 cm <sup>2</sup> by an all-in-one strategy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science China Chemistry	6. 最初と最後の頁 1321 ~ 1329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11426-022-1393-1	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 該当する

1. 著者名 Liu Xiao, Wu Tianhao, Luo Xinhui, Wang Haibin, Furue Miwako, Bessho Takeru, Zhang Yiqiang, Nakazaki Jotaro, Segawa Hiroshi, Han Liyuan	4. 巻 7
2. 論文標題 Lead-Free Perovskite Solar Cells with Over 10% Efficiency and Size 1 cm <sup>2</sup> Enabled by Solvent-Crystallization Regulation in a Two-Step Deposition Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 425 ~ 431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenerylett.1c02651	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 該当する

1. 著者名 Zhang Caiyi, Kong Weiyu, Wu Tianhao, Lin Xuesong, Wu Yongzhen, Nakazaki Jotaro, Segawa Hiroshi, Yang Xudong, Zhang Yiqiang, Wang Yanbo, Han Liyuan	4. 巻 13
2. 論文標題 Reduction of Nonradiative Loss in Inverted Perovskite Solar Cells by Donor-Acceptor Dipoles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 44321 ~ 44328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsam.1c11683	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 該当する

1. 著者名 Liu Xiao, Wu Tianhao, Zhang Caiyi, Zhang Yiqiang, Segawa Hiroshi, Han Liyuan	4. 巻 31
2. 論文標題 Interface Energy Level Management toward Efficient Tin Perovskite Solar Cells with Hole Transport Layer Free Structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2106560 ~ 2106560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202106560	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 該当する

1. 著者名 Wu Tianhao, Li Xing, Qi Yabing, Zhang Yiqiang, Han Liyuan	4. 巻 14
2. 論文標題 Defect Passivation for Perovskite Solar Cells: from Molecule Design to Device Performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 4354 ~ 4376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202101573	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 該当する

1. 著者名 Liu Xiao, Wu Tianhao, Luo Xinhui, Wang Haibin, Furue Miwako, Bessho Takeru, Zhang Yiqiang, Nakazaki Jotaro, Segawa Hiroshi, Han Liyuan	4. 巻 7
2. 論文標題 Lead-Free Perovskite Solar Cells with Over 10% Efficiency and Size 1 cm <sup>2</sup> Enabled by Solvent - Crystallization Regulation in a Two-Step Deposition Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 425 ~ 431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acenergylett.1c02651	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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本化学会	4. 発行年 2024年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 200
3. 書名 ペロブスカイト太陽電池の学理と技術：カーボンニュートラルを担う国産グリーンテクノロジー（CSJカレントレビュー：48）	

〔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	中崎 城太郎  (Nakazaki Jotaro)  (10444100)	東京大学・大学院総合文化研究科・特任教授    (12601)	

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			
中国	上海交通大学			