

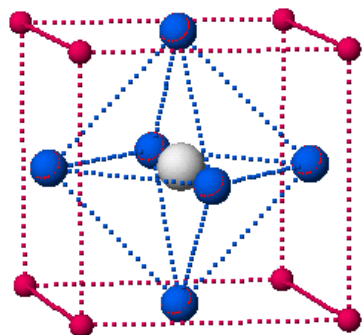
# ペロブスカイト結晶の表面改質 による高性能太陽電池の開発

太陽光発電研究センター

有機系薄膜チーム

古郷 敦史、村上 拓郎、近松 真之

## 有機無機ハイブリッドペロブスカイト結晶(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> etc.)



● CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

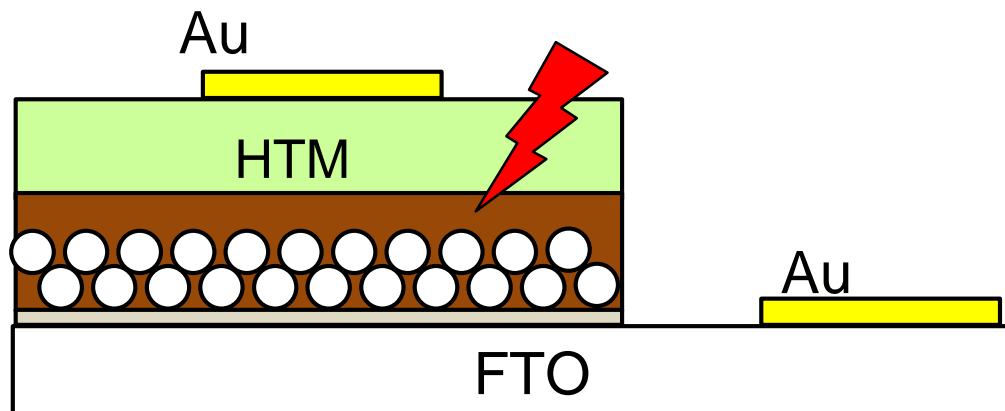
低コスト  
溶液塗布により製膜

● Pb<sup>2+</sup>

強い光吸収  
長いキャリア拡散距離 (> 100 μm)

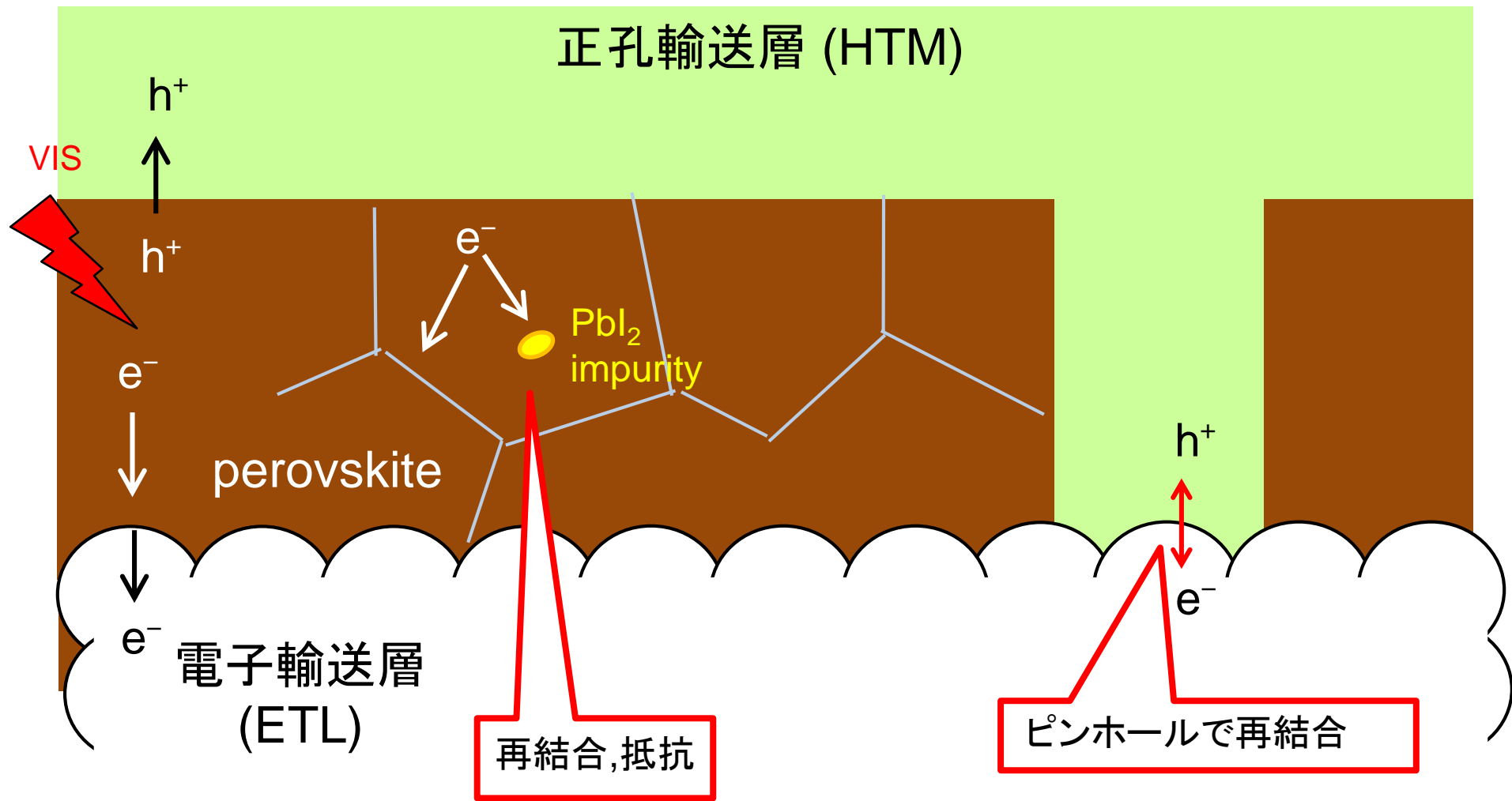
● I<sup>-</sup>

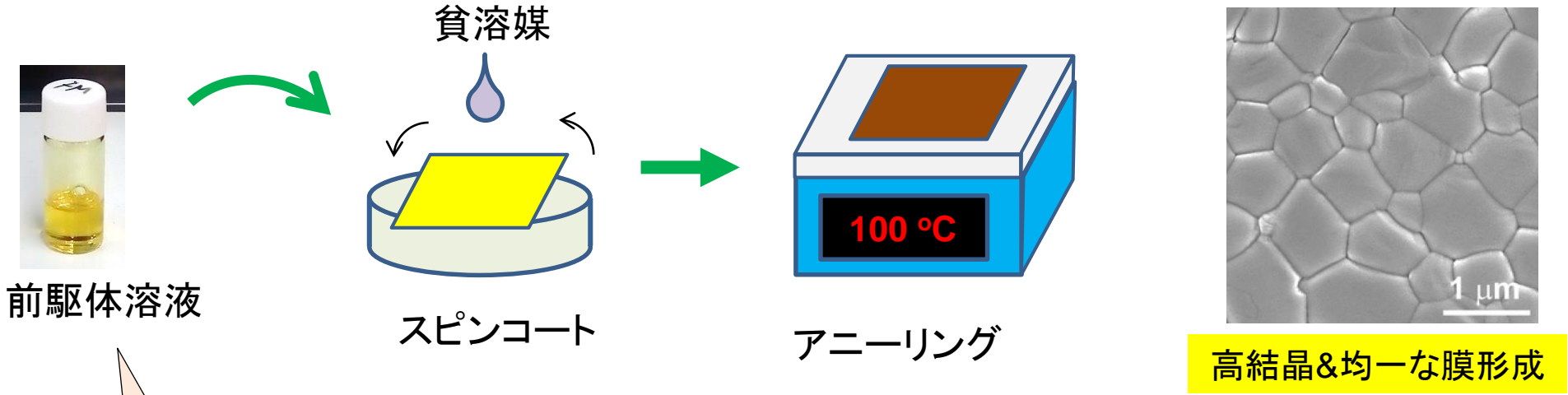
固体太陽電池



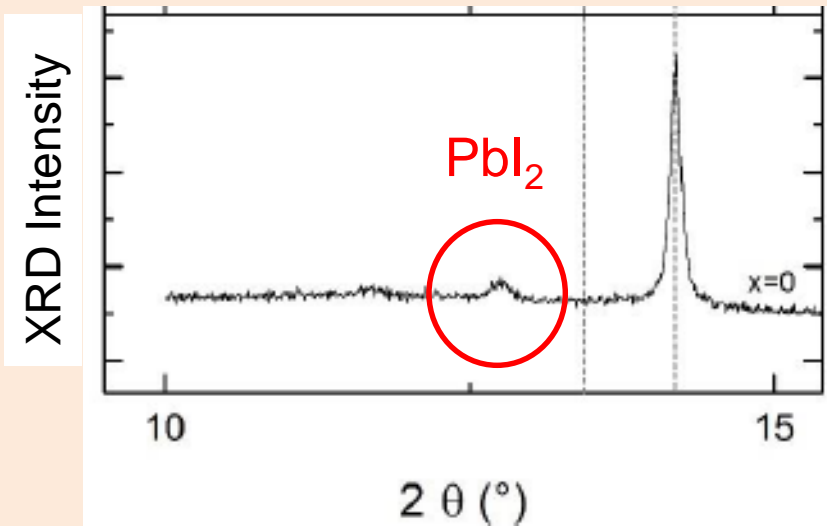
~20%を超えるエネルギー変換効率

ペロブスカイト膜質(均一性、結晶性、純度)がPCEに大きく影響

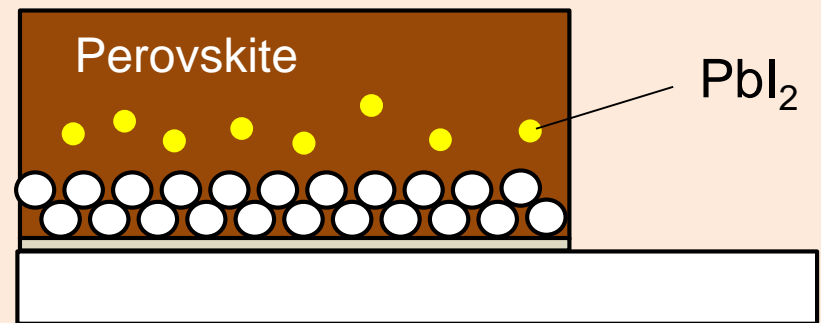




N. J. Jeon *et al.*, *Nat. Mater.* 2014, 13, 897.  
M. Xiao *et al.*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014, 53, 9898.



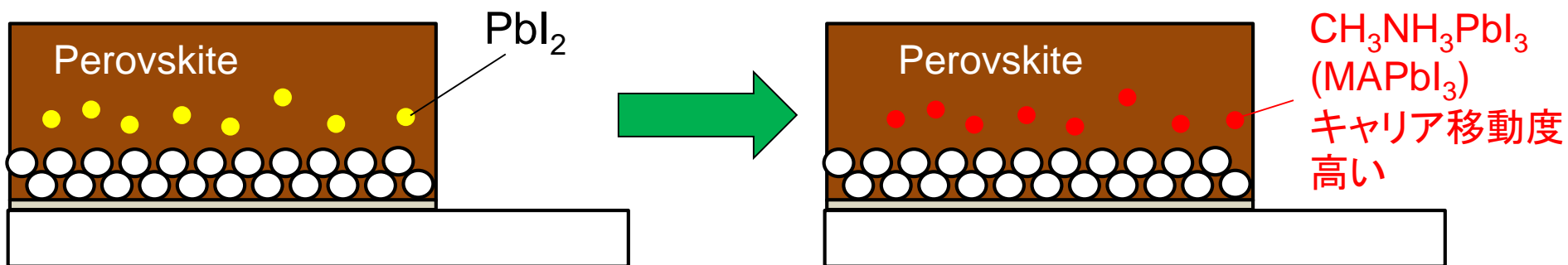
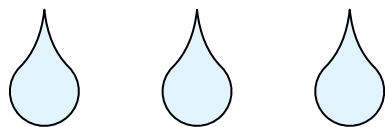
M. Saliba *et al.*, *Science*, 2016, 354, 206.



未反応の $PbI_2$ がキャリア輸送を妨げる

# 不純物PbI<sub>2</sub>を除去することでペロブスカイト太陽電池のPCE改善

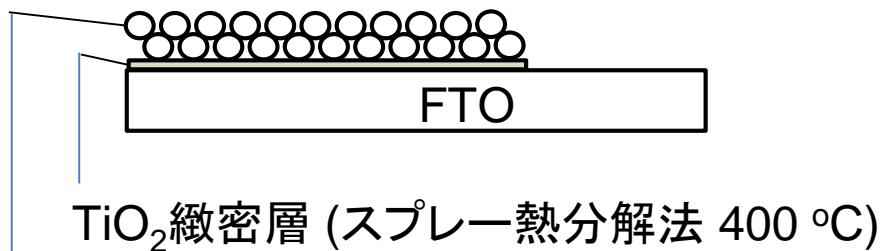
CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (MAI) solution



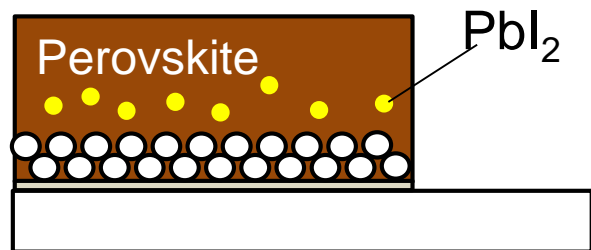
MAI溶液による後処理

- ・PbI<sub>2</sub>不純物をMAPbI<sub>3</sub>ペロブスカイトに変換
- ・発電性能の改善

A. Kogo et al., submitted.



TiO<sub>2</sub>多孔膜 (18NR-T, Dyesol)  
500 °C焼成

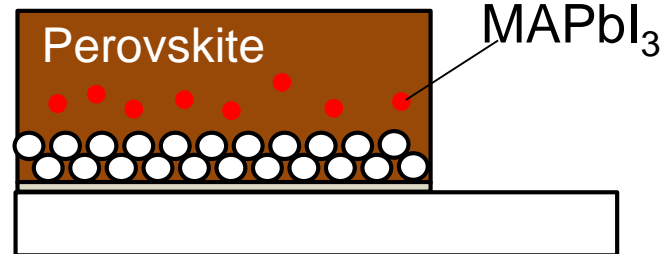
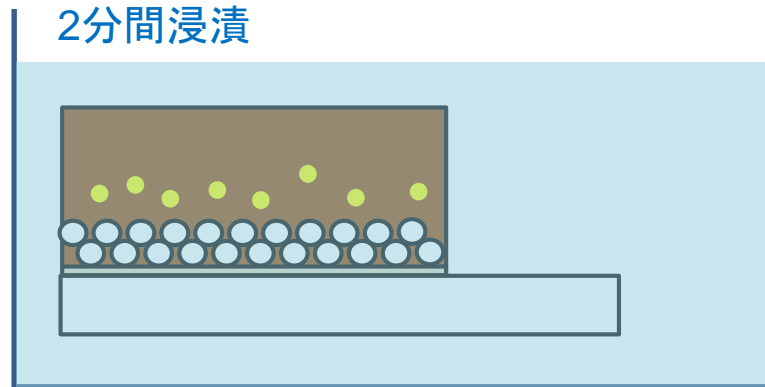


$Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$   
貧溶媒: クロロベンゼン, 100 °C 1 h

M. Saliba *et al.*, *EES* 2016, 9, 1989.

MAI処理

10 mg/mL MAI in isopropanol  
2分間浸漬



A. Kogo *et al.*, *submitted.*

## MAI処理ペロブスカイト膜のキャラクタリゼーション

XRD

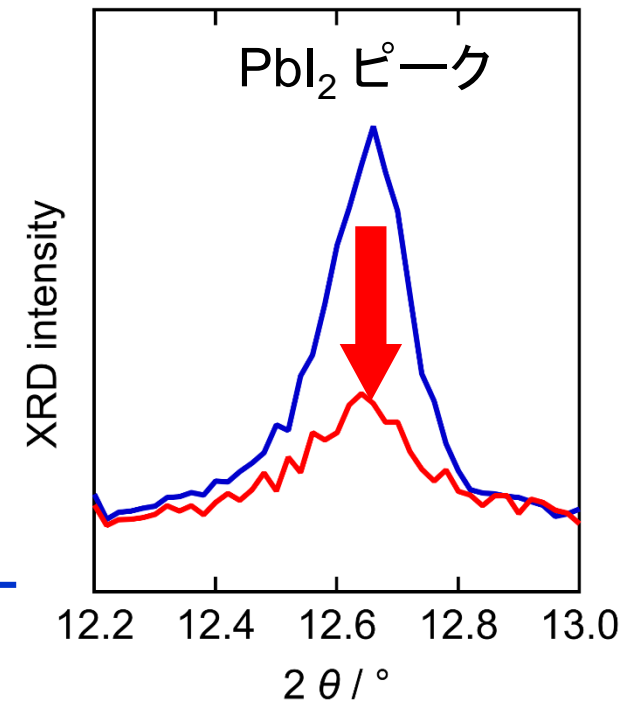
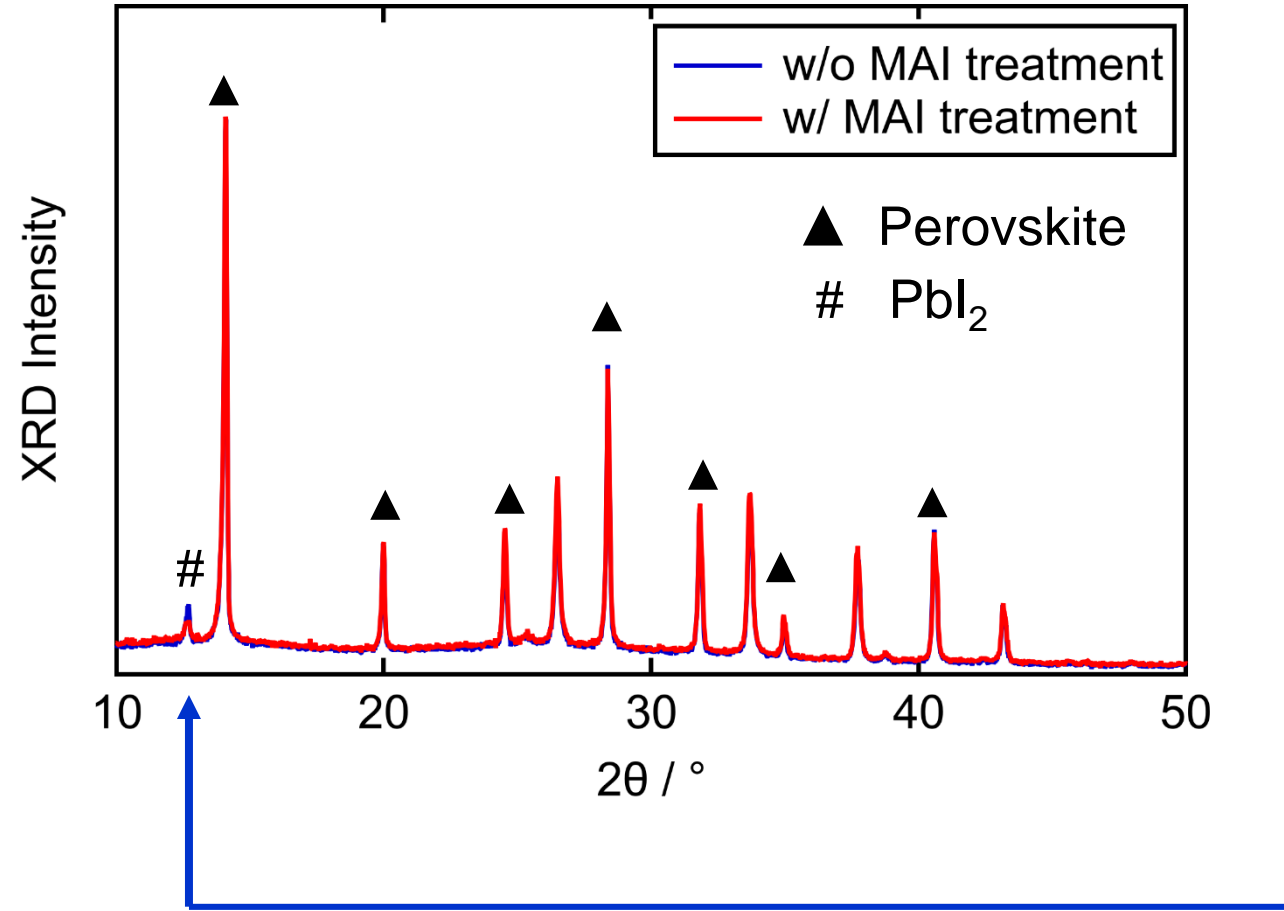
UV-Vis

SEM観察

蛍光寿命測定



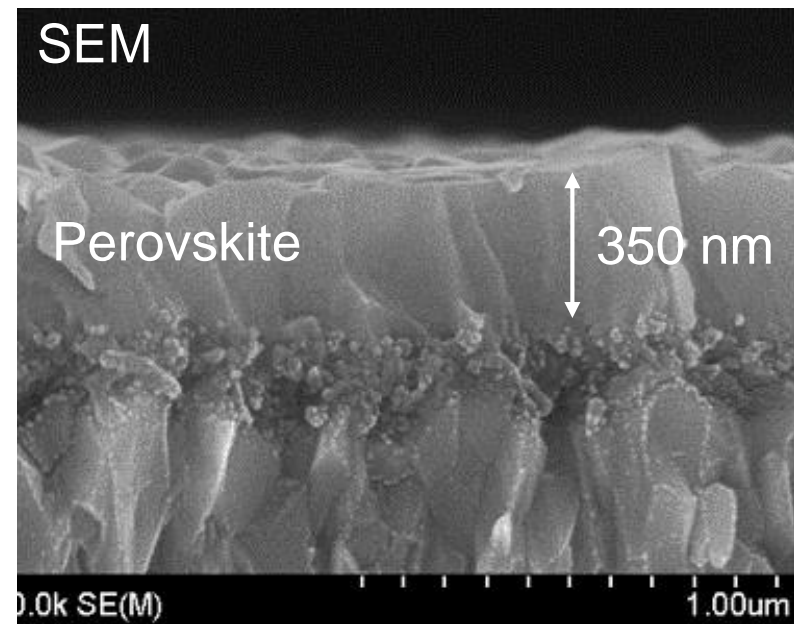
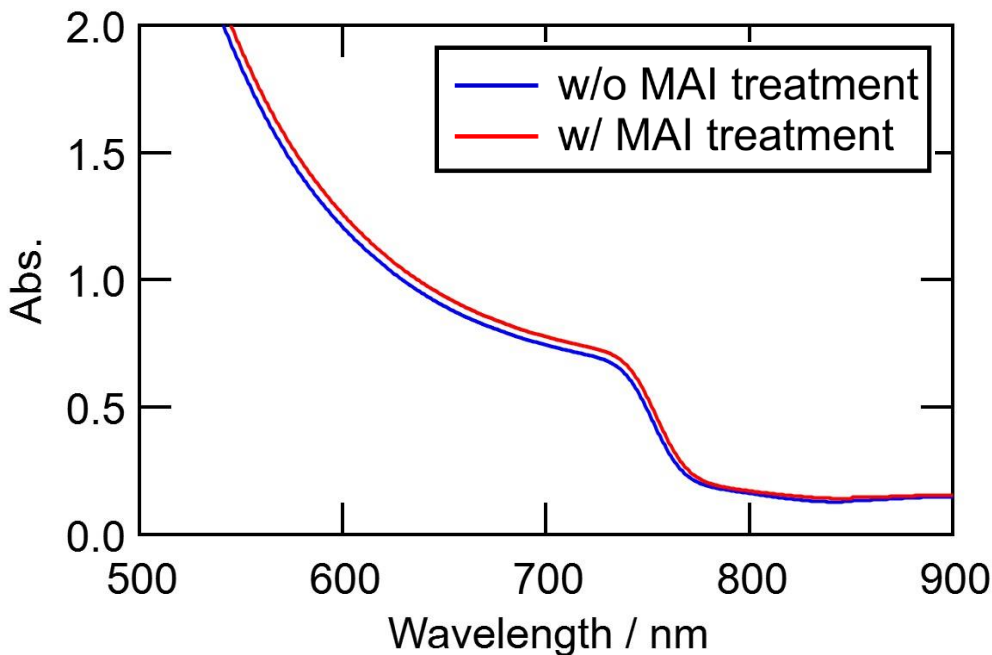
## 太陽電池の性能評価



**$PbI_2$ の回折ピーク( $12.7^\circ$ )が低下  
 $PbI_2$ が除去された**

A. Kogo *et al.*, submitted.





MAI処理により400–780 nm波長域の吸光度増加  
 $\text{PbI}_2 + \text{MAI} \rightarrow \text{MAPbI}_3$

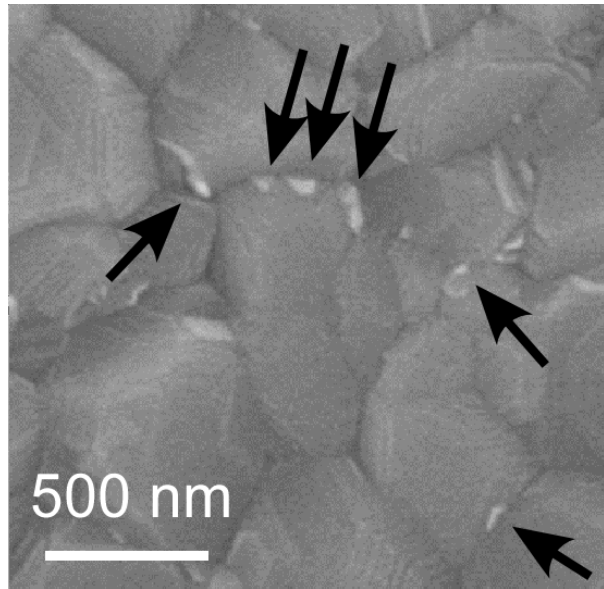
$$\Delta \text{Abs} (550 \text{ nm}) = 0.0985$$

生成したMAPbI<sub>3</sub>厚み 7.5 nm ( $\epsilon = 1.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )

ペロブスカイト膜(350 nm厚)の約2%がMAI処理で生成

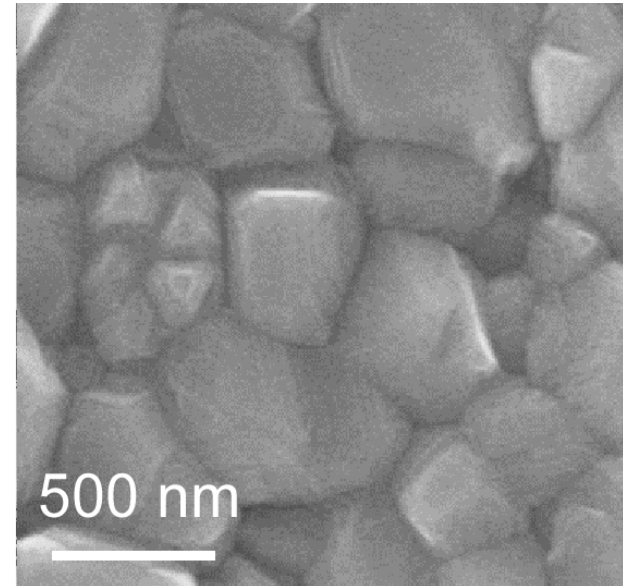
A. Kogo *et al.*, *submitted*.

MAI処理前



小粒子を確認  
(矢印)

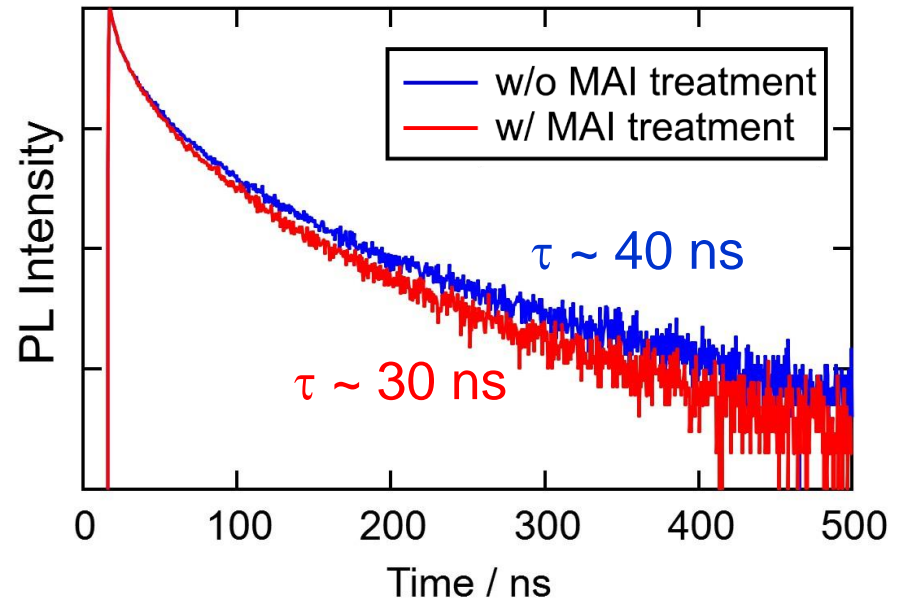
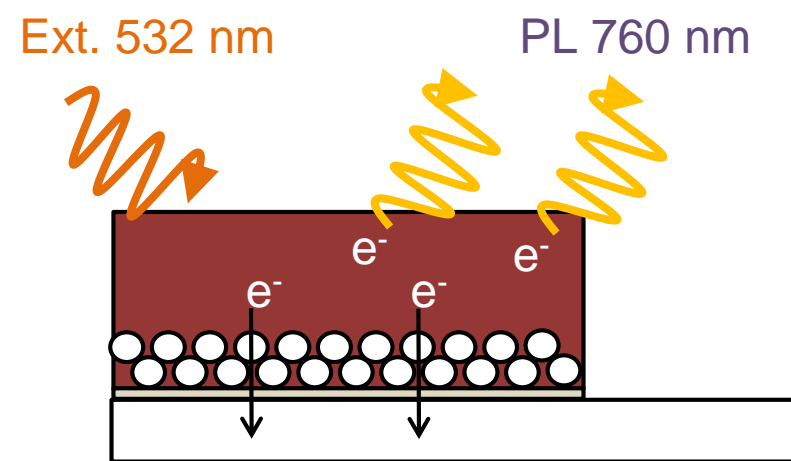
MAI処理後



小粒子が消滅

- ・PbI<sub>2</sub>と思われる小さな粒子がMAI処理によって消滅
- ・ペロブスカイト結晶のエッジがシャープになった
- 表面のPbI<sub>2</sub>がMAIと反応してMAPbI<sub>3</sub>が結晶成長

A. Kogo *et al.*, submitted.



MAI処理によってPL寿命が減少  
励起電子がTiO<sub>2</sub>に速く収集されることを示唆

A. Kogo *et al.*, *submitted*.

## MAI処理ペロブスカイト膜のキャラクタリゼーション

XRD

UV-Vis

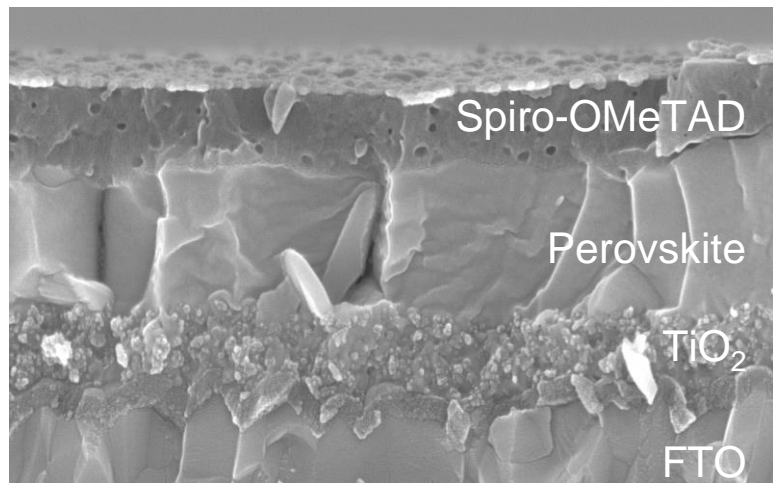
SEM観察

蛍光寿命測定

PbI<sub>2</sub>の除去、速い電子収集

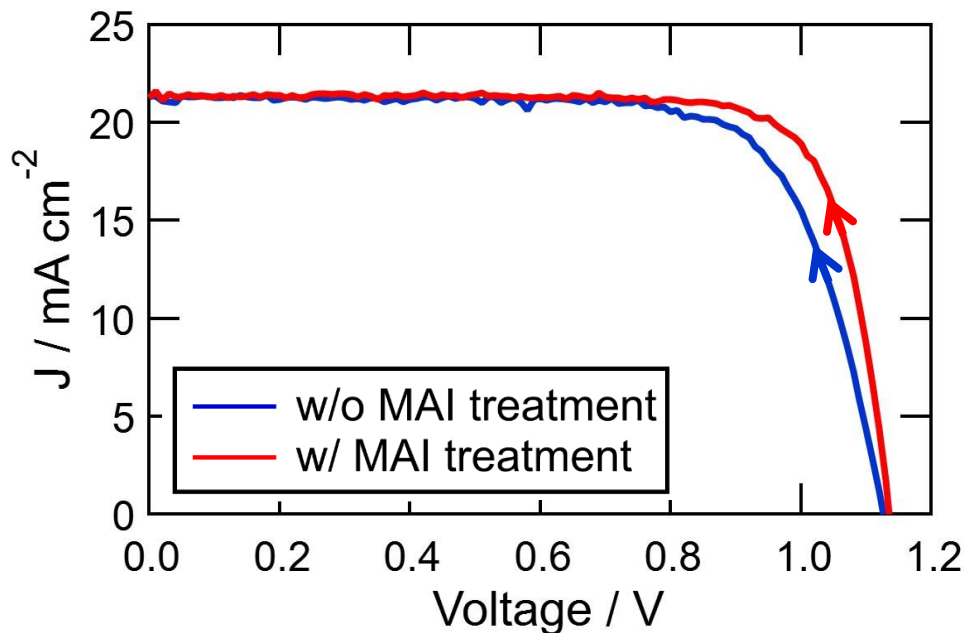


太陽電池の性能評価



A = 0.12 cm<sup>2</sup>

500 nm

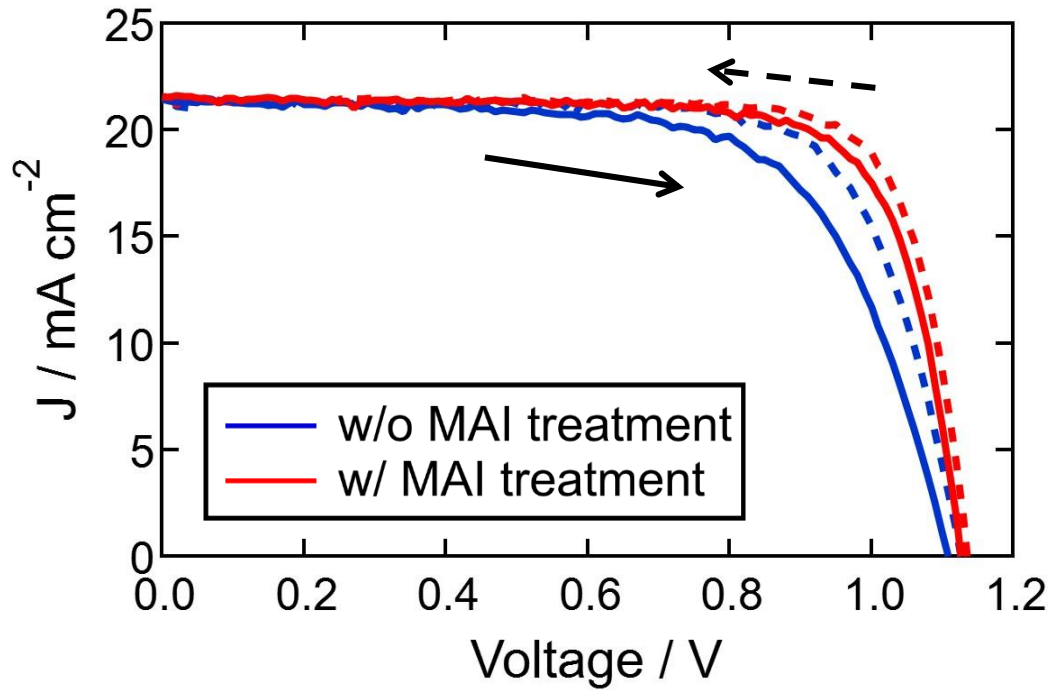


Perovskite	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{oc} / \text{V}$	FF	PCE / %
MAI処理なし	21.35	1.127	0.738	17.7
MAI処理あり	21.27	1.136	<b>0.797</b>	<b>19.3</b>

シリーズ抵抗 ( $R_s$ ): MAI未処理 51.2  $\Omega$   
 MAI処理後 28.2  $\Omega$

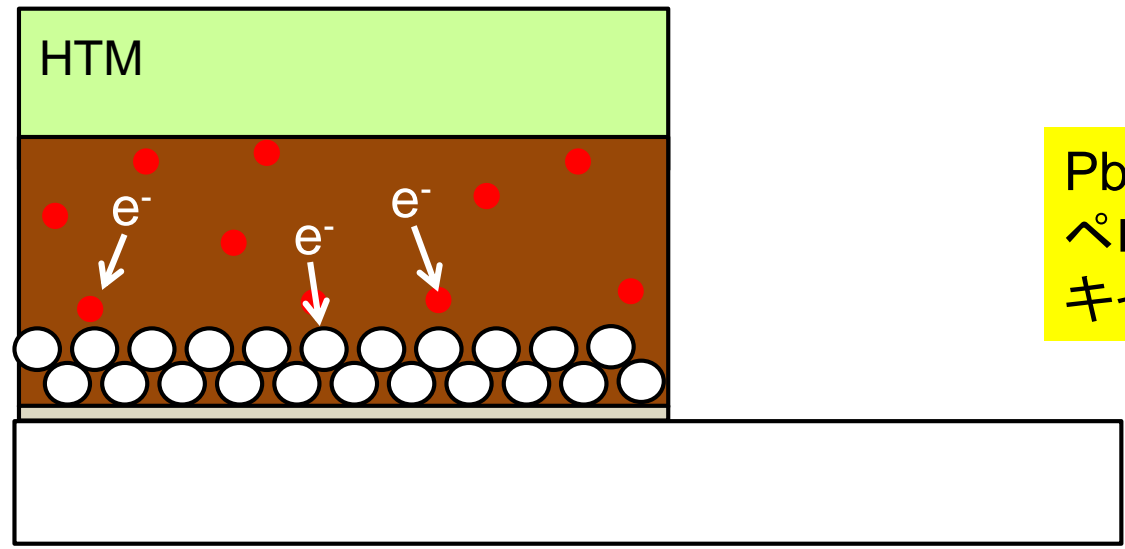
PbI<sub>2</sub>除去により $R_s$ が減少→PCE改善

A. Kogo *et al.*, submitted.



実線: 0 → 1.2 V 電圧スキャン  
 破線: 1.2 → 0 V 電圧スキャン

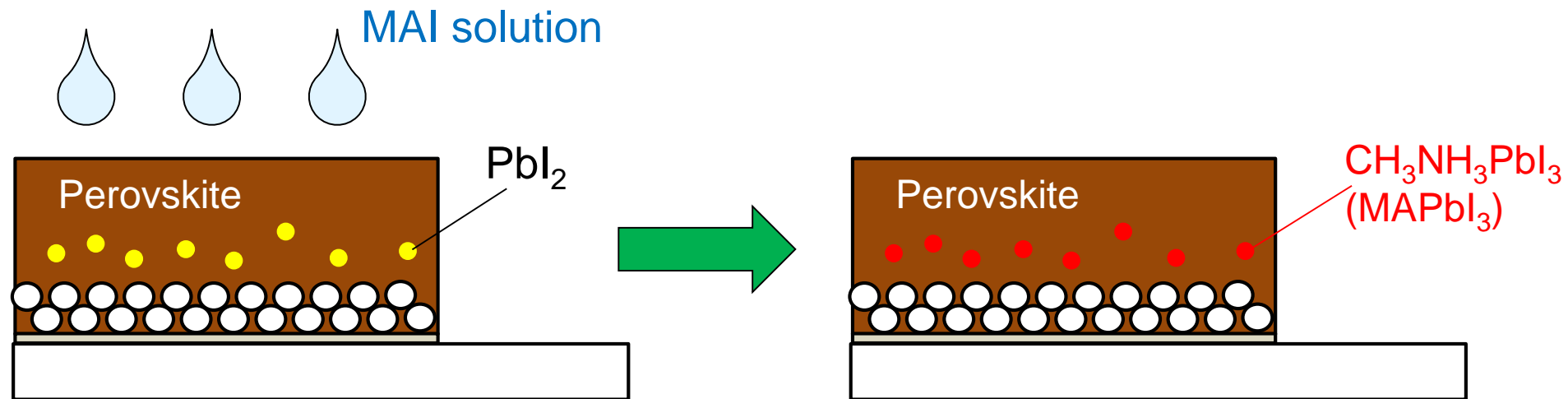
MAI処理したペロブスカイトでは  
 ヒステリシスが減少  
 電圧変化に対して速い応答



PbI<sub>2</sub>が減少したことにより、  
 ペロブスカイト層内/界面の  
 キャパシタンスも減少

A. Kogo *et al.*, submitted.

MAI溶液にペロブスカイトを浸漬することで  
PbI<sub>2</sub>不純物を除去した

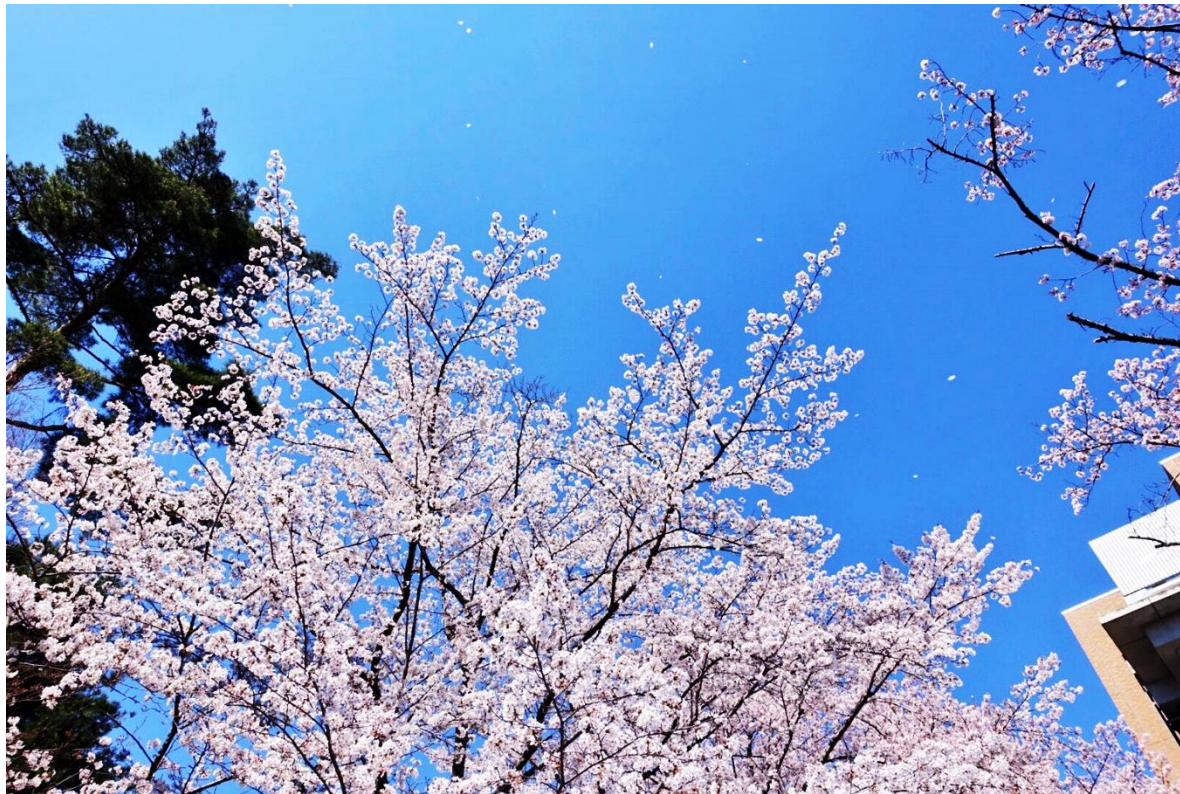


PbI<sub>2</sub>の除去(XRD, SEM, UVVis)  
電子収集速度の改善 (蛍光寿命)  
シリーズ抵抗の減少によりPCE改善

A. Kogo *et al.*, submitted.

## National Funding Supports

- ▼ NEDO Development of high performance and reliable PV modules to reduce levelized cost of energy
- ▼ JSPS KAKENHI Early-Career Scientists



**Thank you for your kind attention**