

高性能太陽電池のための ペロブスカイト結晶後処理法の開発

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

太陽光発電研究センター

有機系薄膜チーム

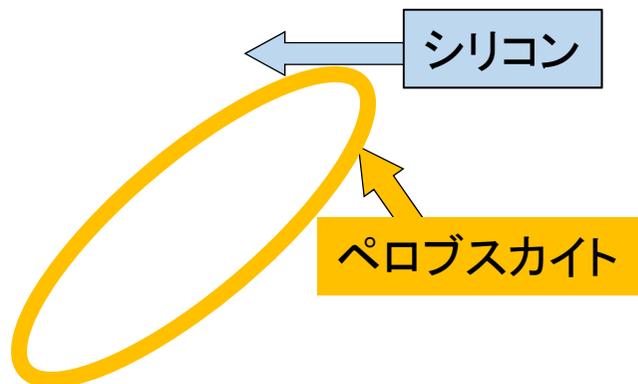
古郷 敦史、宮寺 哲彦、近松 真之

有機無機ペロブスカイト結晶($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CN}_2\text{H}_5\text{PbI}_3$ 等)

特長

可視域に強い光吸収
 長いキャリア拡散距離 ($>100 \mu\text{m}$)
 組成による光吸収波長域制御

太陽電池の光吸収層としての研究(2009年から)



高効率な新型太陽電池

Si太陽電池: 27.6%

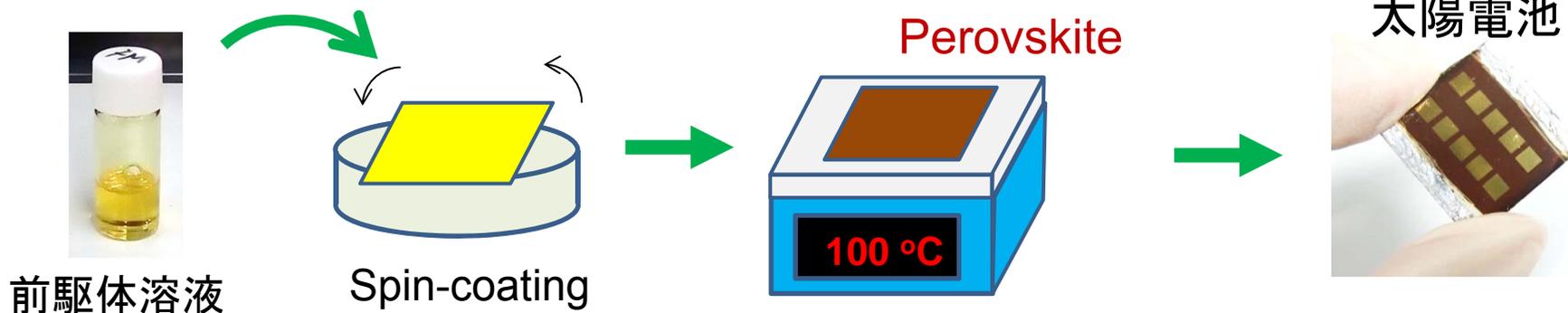
ペロブスカイト: 25.2%

ペロブスカイト材料が低コストなため
 実用化が非常に期待されている

<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

塗布・乾燥プロセス

150 °C以下の低温プロセス



軽量プラスチック基板への作製(フレキシブルデバイス)

M. Saliba *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 2554.

B. J. Kim *et al.*,
Energy Environ. Sci.,
2015, 8, 916.

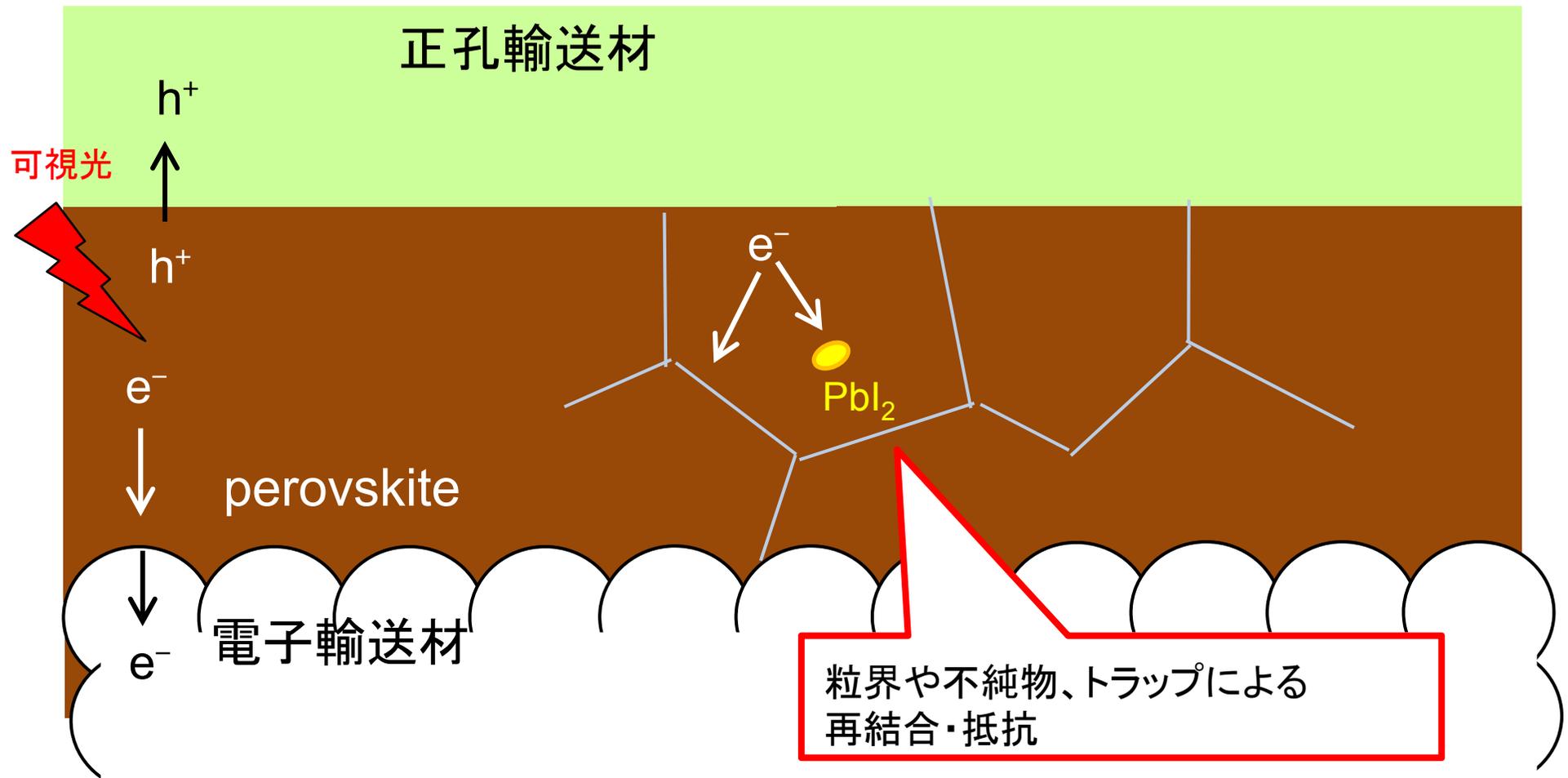
M. Kaltenbrunner *et al.*,
Nat. Mater., 2015, 14, 1032.

印刷技術を用いた
ロール大量生産に向く

軽量電源

塗布・乾燥プロセスで製膜するため、結晶成長の制御が困難

ペロブスカイト層の膜質が太陽電池の性能に大きく影響
 高効率化には、均一性・純度・結晶性の観点で高品質なペロブスカイト膜が必要



前駆体溶液



有機アミン
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$
 ハロゲン化鉛
 PbI_2 、 PbBr_2



1:1当量で反応

PbI_2 を当量より多く含んだ前駆体溶液

MAIを当量より多く含んだ前駆体溶液

結晶サイズが増加

C. Roldán-Carmona *et al.*,
 EES, 2015, 8, 3550.

表面トラップ密度減少

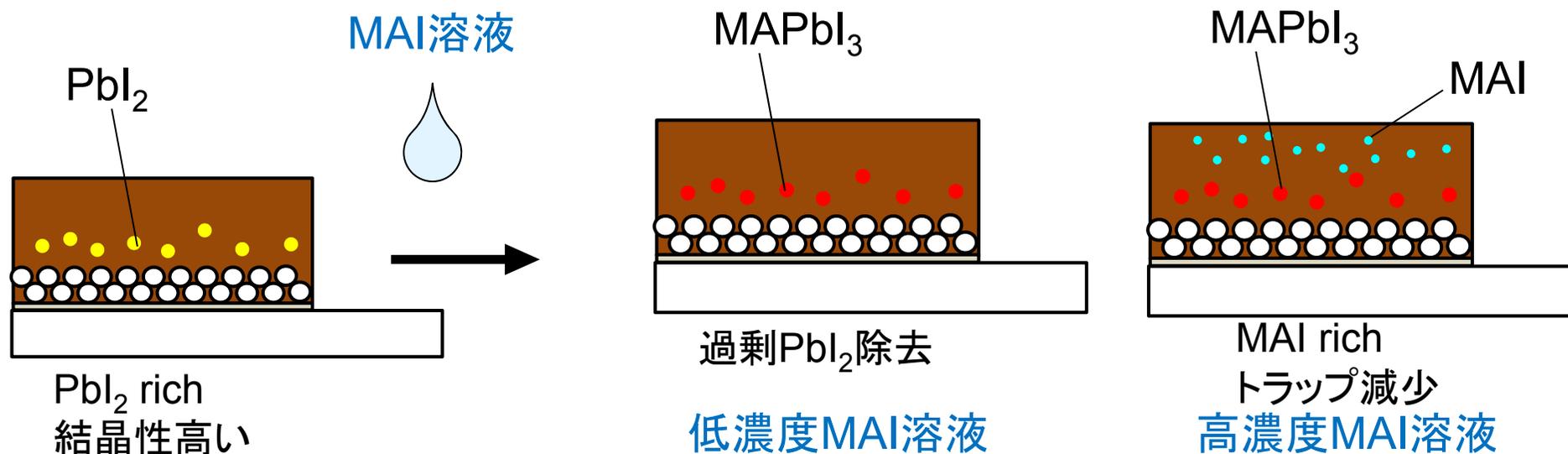
D.-Y. Son *et al.*,
 Nat. Energy, 2016, 1, 16081.

PbI_2 、MAI過剰の前駆体溶液どちらにもメリットがあるが、両立は不可能

ペロブスカイトの新しい製膜手法の提案

PbI₂ richな溶液: 高結晶ペロブスカイト膜
 MAI richな溶液: 低表面トラップ密度ペロブスカイト膜

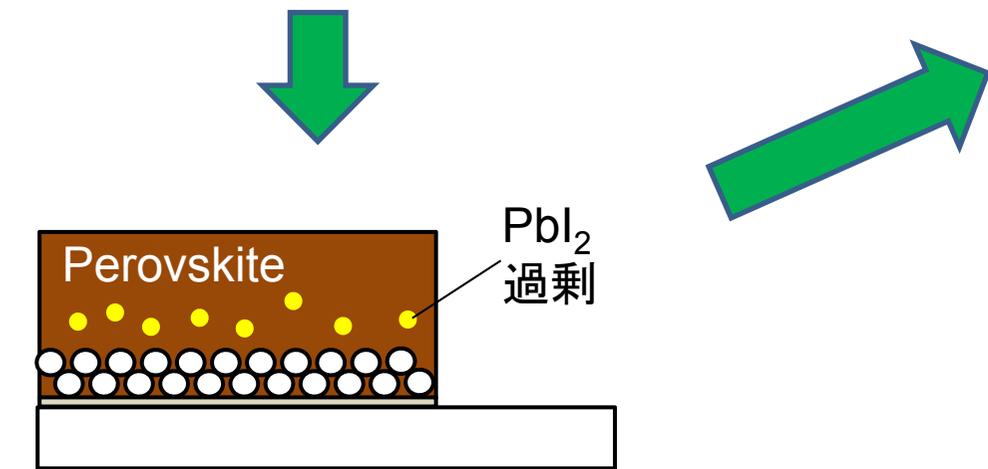
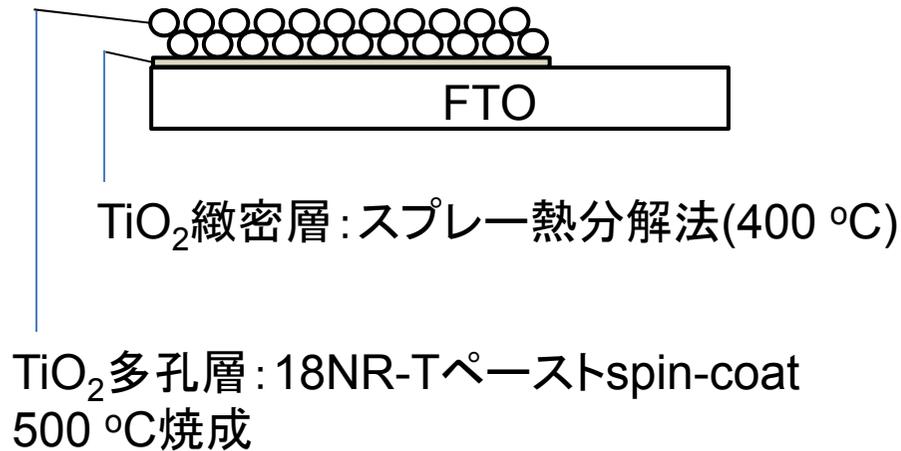
↓
 PbI₂ richな溶液にMAIで後処理することで過剰PbI₂の除去
 さらに過剰にMAI加えることで欠陥減少



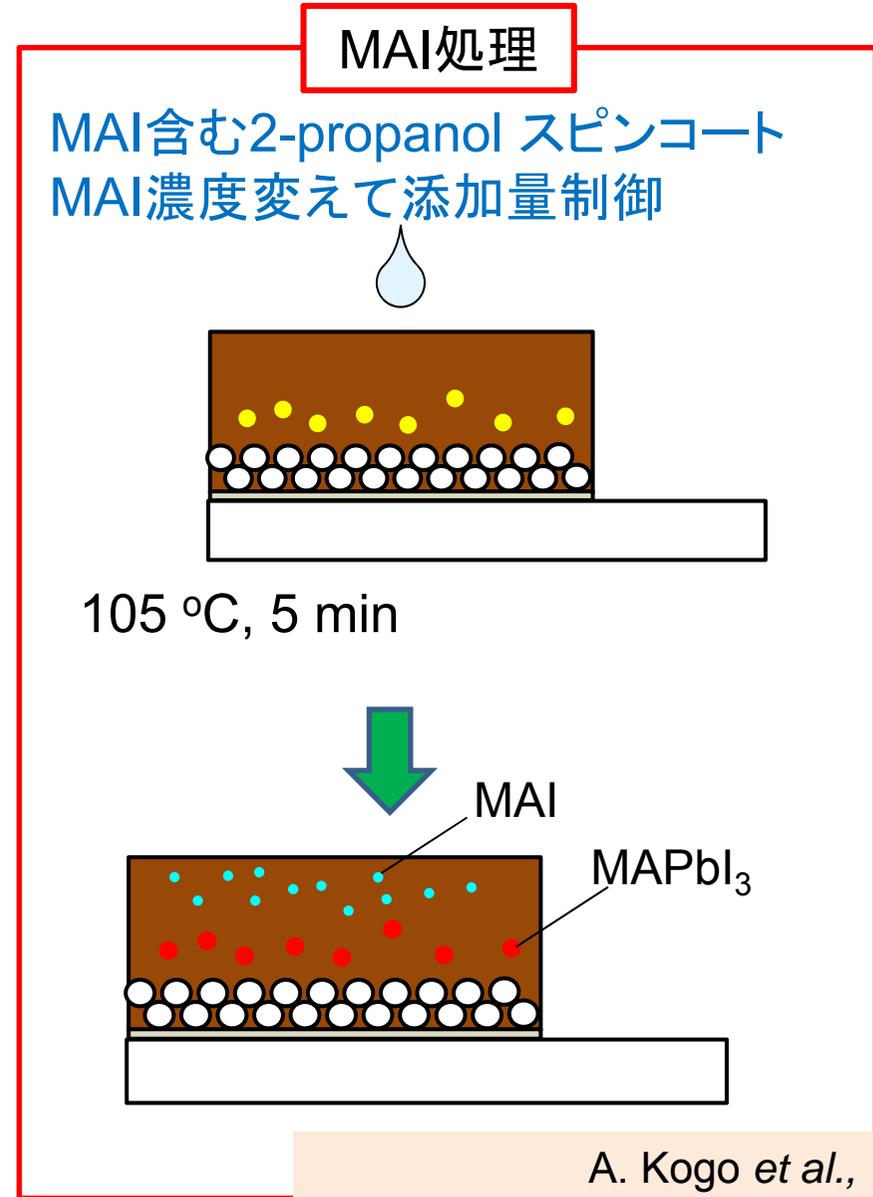
結晶性高くトラップ少ないペロブスカイト結晶
 ペロブスカイト太陽電池の高効率化

処理剤の検討
 (MAI, MABr, MACl, etc.)

A. Kogo, T. Miyadera, M. Chikamatsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 38683.



$\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 製膜
 PbI₂ 10%過剰前駆体溶液
 M. Saliba *et al.*, *EES*, 2016, 9, 1989.



A. Kogo *et al.*,
ACS Appl. Mater. Interfaces,
 2019, 11, 38683.

MAI処理ペロブスカイト膜のキャラクタリゼーション

XRD

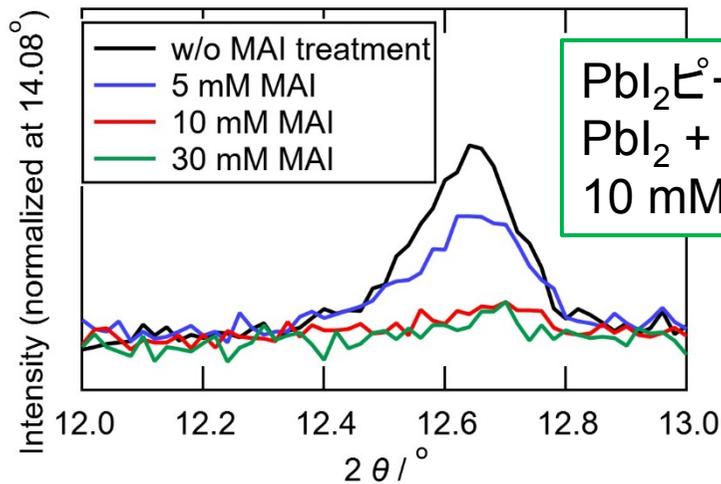
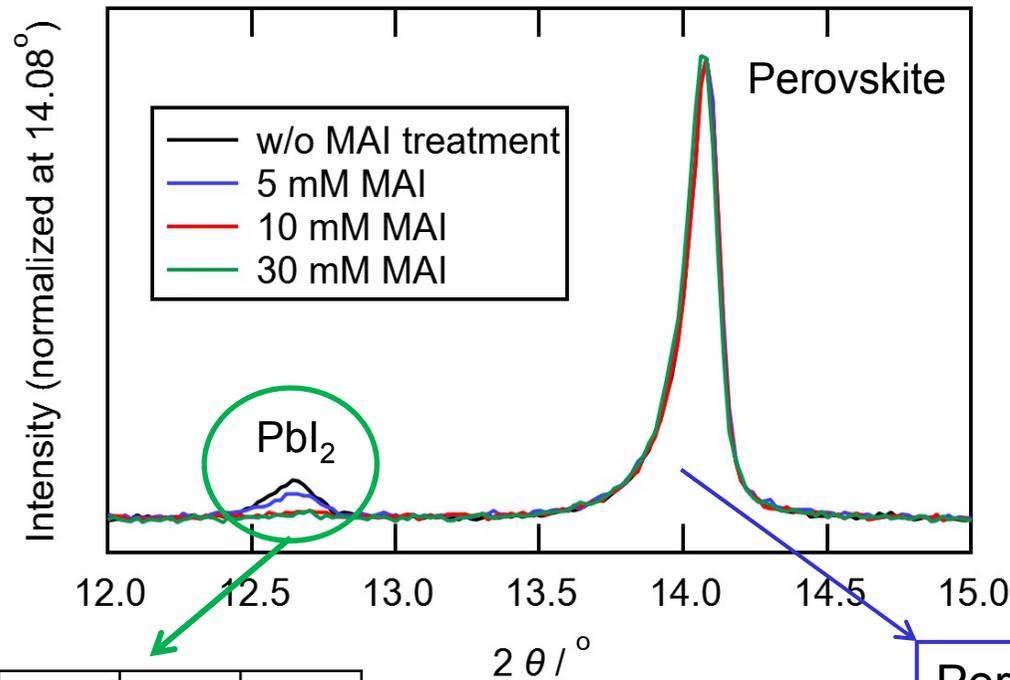
UV-Vis

SEM観察



太陽電池の性能評価

A. Kogo *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 38683.

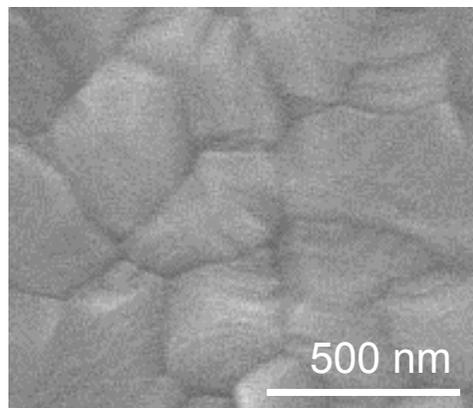
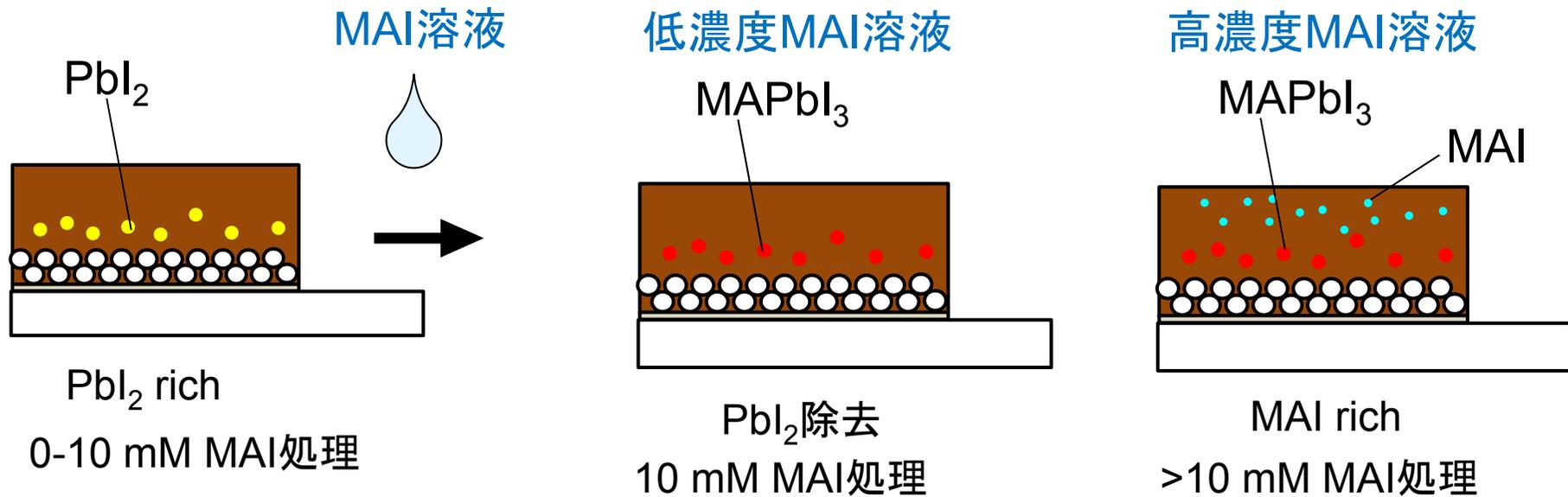


PbI₂ピーク減少
 $PbI_2 + MAI \rightarrow MAPbI_3$
 10 mM MAI処理で消滅

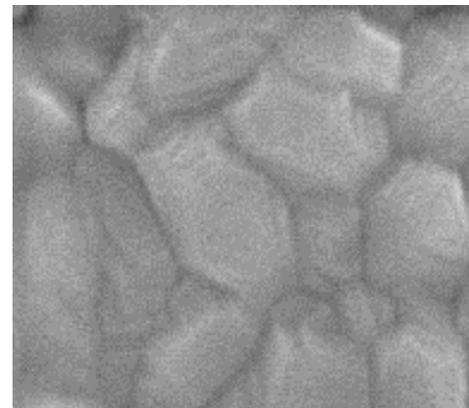
Perovskiteピーク
 位置・半値幅変化せず
 ↓
 格子サイズ、結晶性に
 変化なし

MAI溶液濃度
 0-10 mM PbI₂過剰 (MAI < PbI₂)
 >10 mM MAI過剰 (MAI > PbI₂)

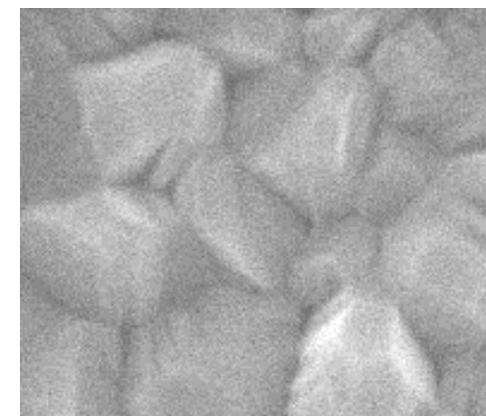
A. Kogo et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 38683.



222.5 ± 62.4 nm



214.9 ± 92.6 nm

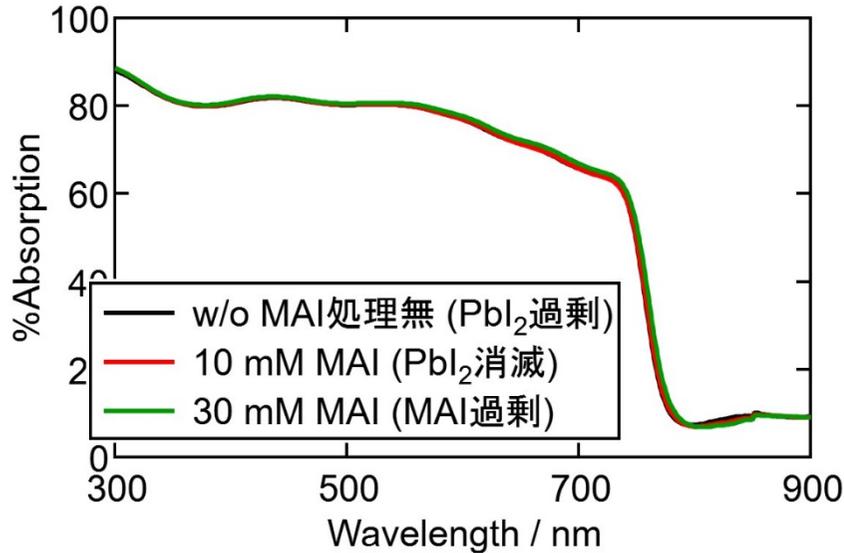


253.7 ± 105.1 nm

MAI処理によって結晶のサイズは変わらない。
ペロブスカイト上に成長したMAPbI₃はごくわずか

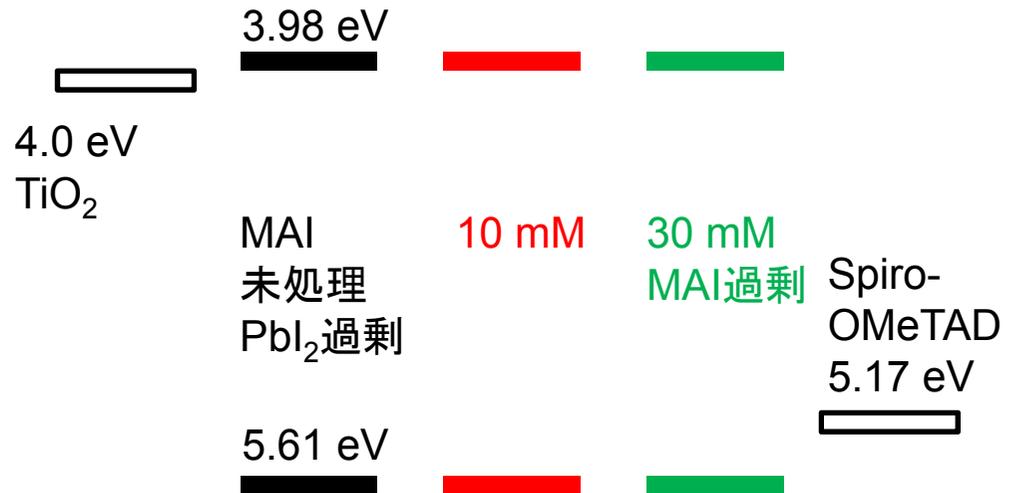
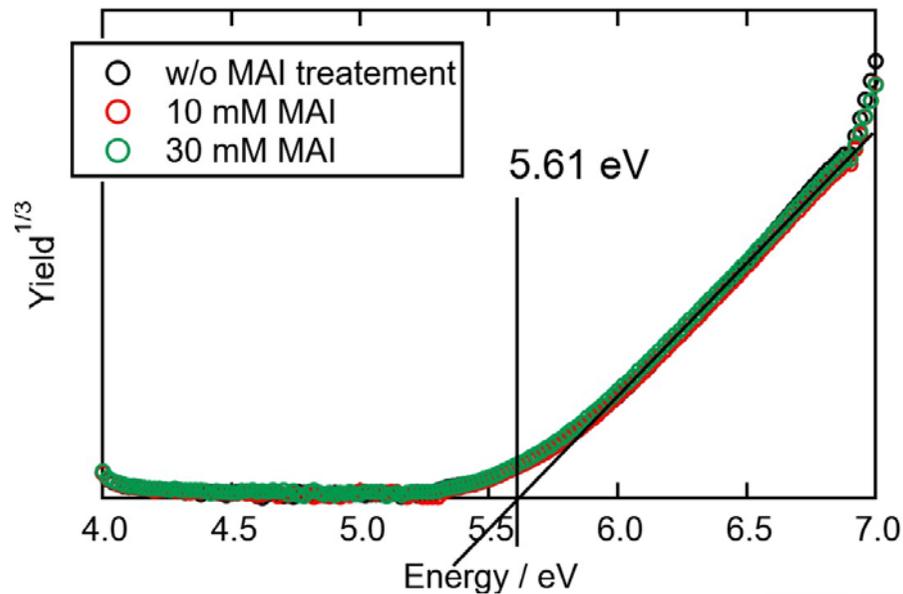
A. Kogo et al.,
ACS Appl. Mater. Interfaces,
2019, 11, 38683.

UVVis測定

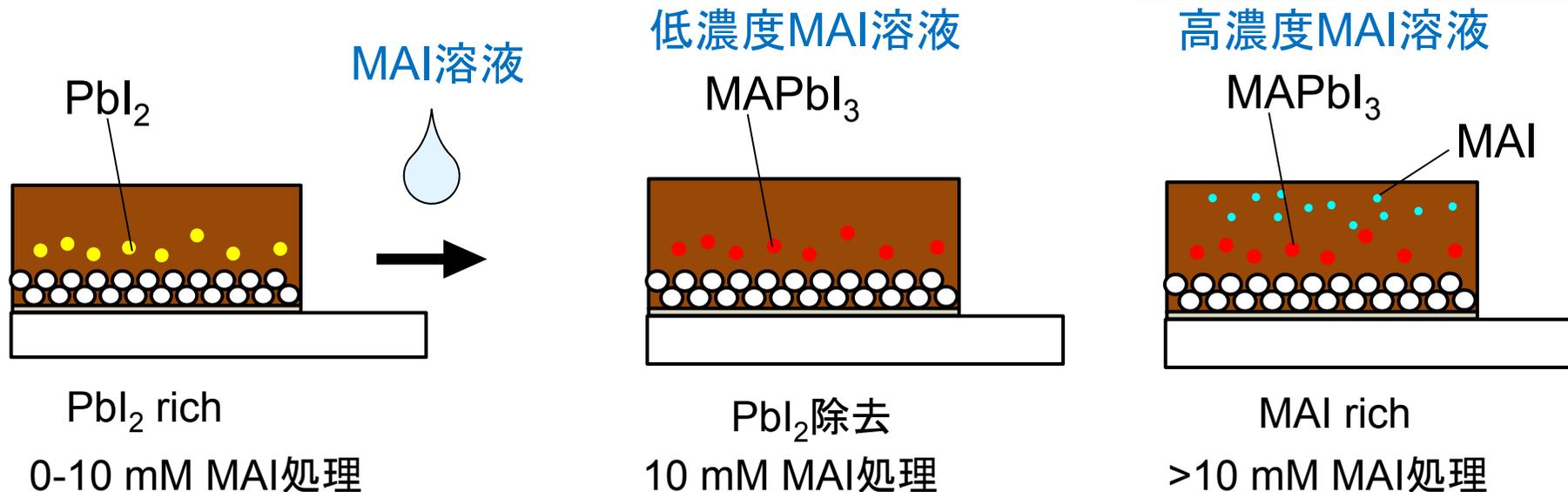


MAI濃度や処理の有無で
 吸収スペクトル変わらない
 バンドギャップは1.63 eV (760 nm)

光電子収量分光測定(PYS)による電子バンド解析



MAI処理によるバンド位置変化なし

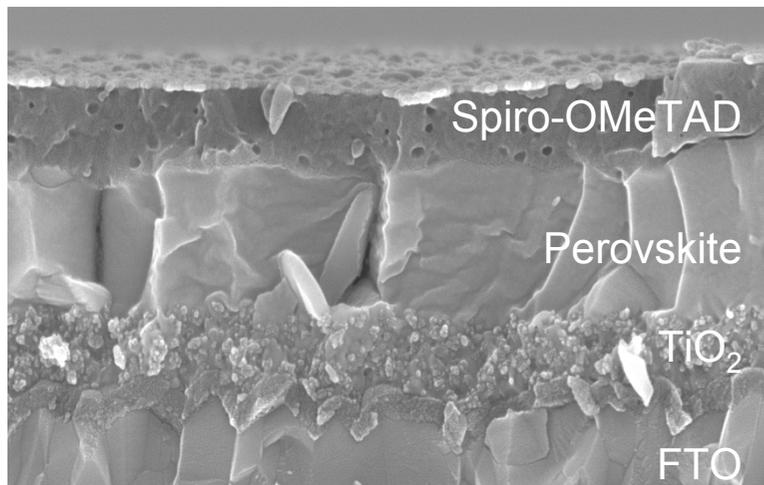


XRD、SEM、PYS測定の結果
PbI₂、MAI含有量が変化
結晶性、光吸収、電子バンド構造は変わらない



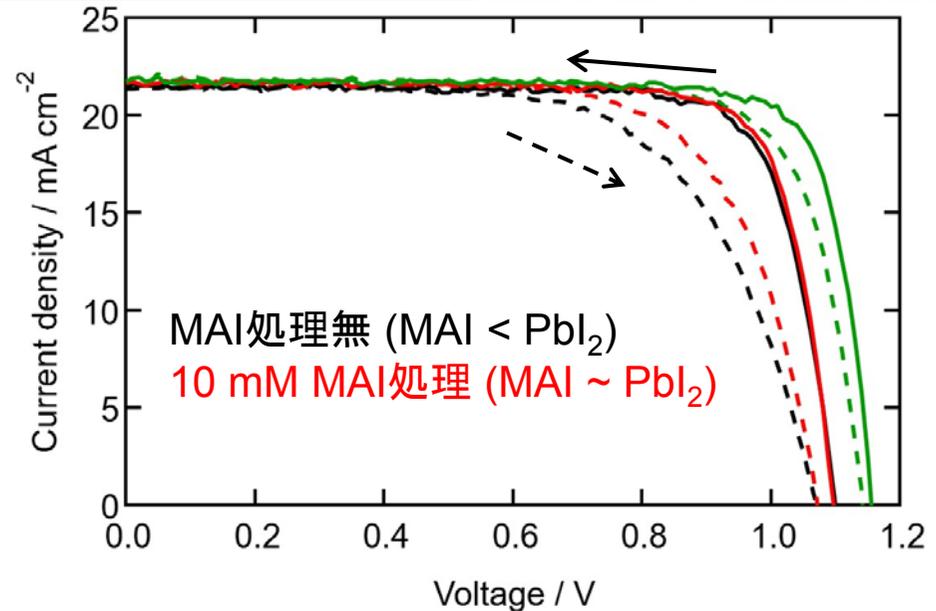
太陽電池の性能評価

A. Kogo *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 38683.



$A = 0.09 \text{ cm}^2$

500 nm

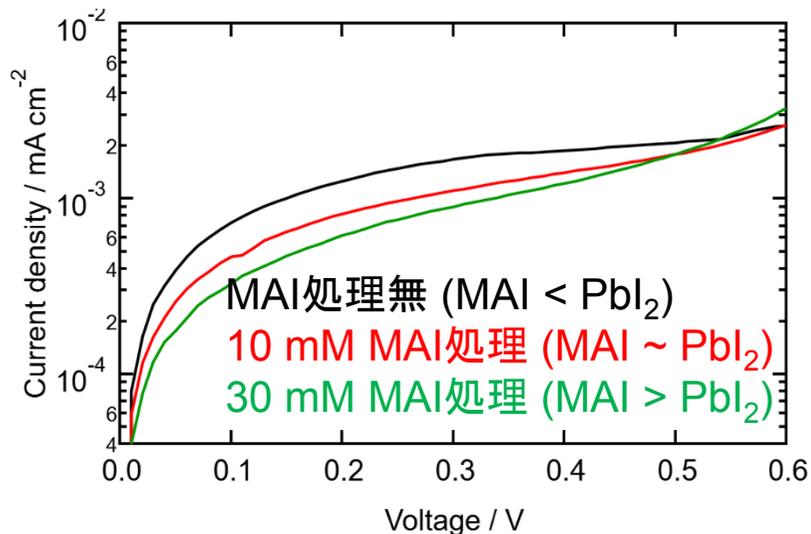
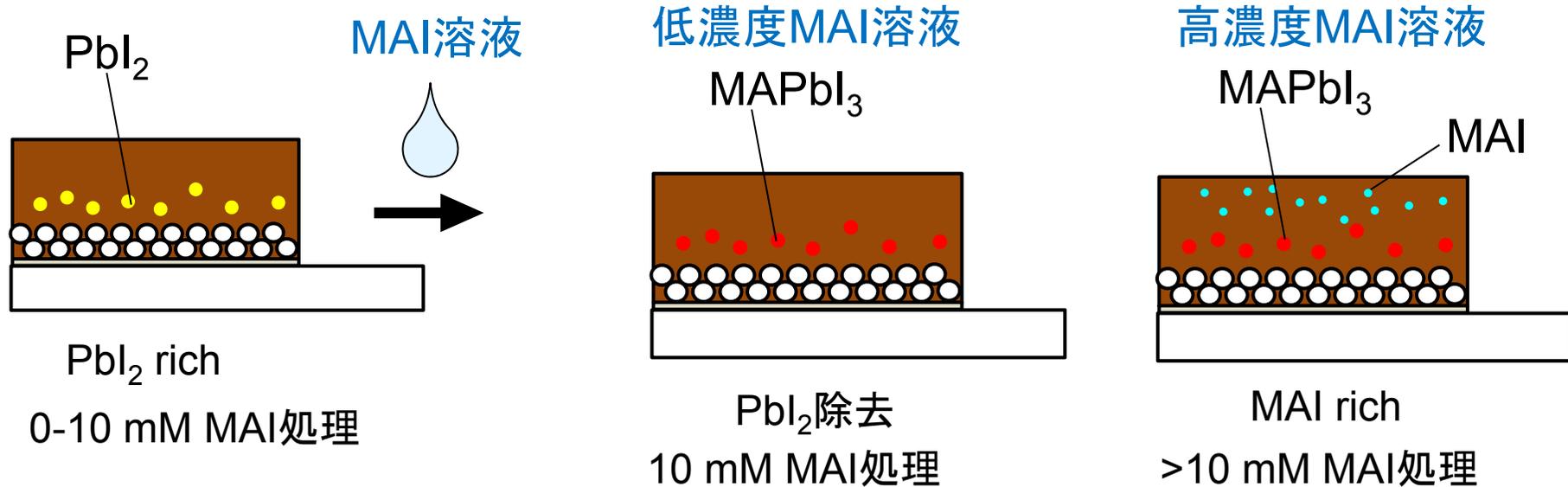


	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
MAI処理なし (MAI < Pbl ₂)	21.2 ± 0.2	1.10 ± 0.01	0.79 ± 0.01	18.4 ± 0.4
10 mM MAI処理 (MAI ~ Pbl ₂)	21.2 ± 0.3	1.10 ± 0.01	0.80 ± 0.01	18.5 ± 0.3

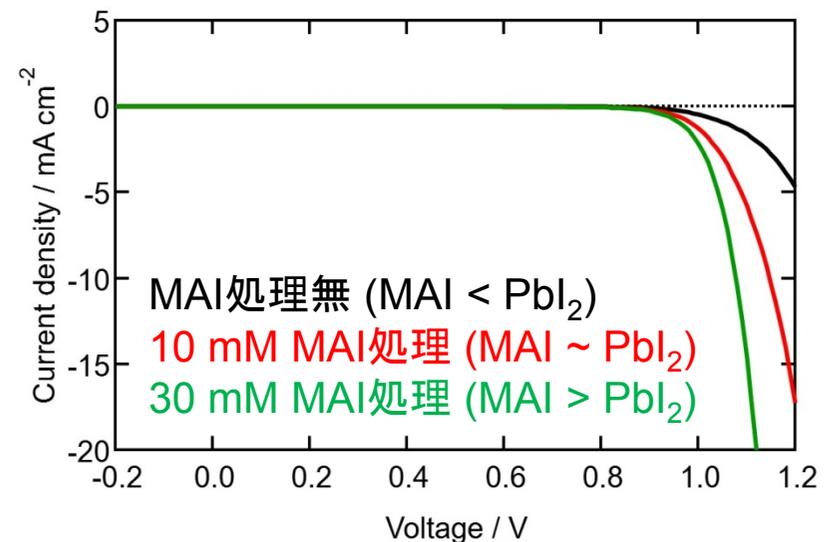
※ BW scan, $N > 9$ cells

PbI₂除去によりヒステリシス縮小
MAI richにすると発電効率改善(V_{oc} の改善)

A. Kogo et al.,
ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 38683.



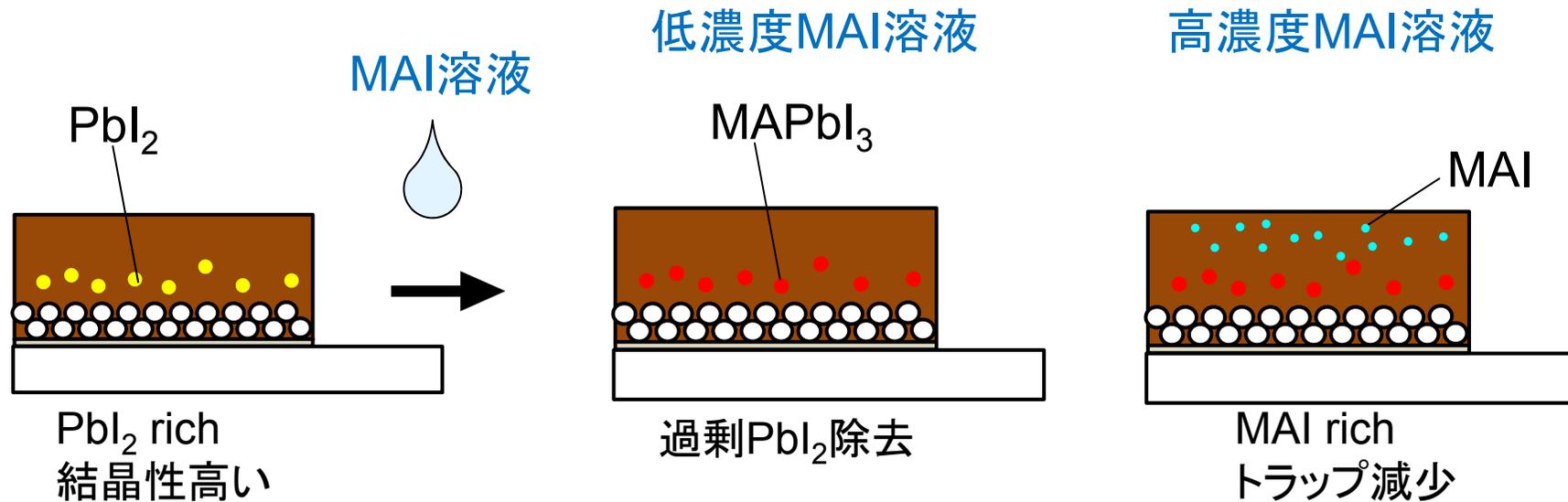
0-0.6 V: MAI処理によりリーク電流低減



>1 V: MAI処理により導電性改善

MAI処理により、トラップ密度が低減、導電性改善が示唆される

- ▶ MAI後処理法を導入することにより、高結晶低トラップ密度ペロブスカイトを製膜
MAX PCE = 20.7%



A. Kogo et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 38683.

- ✔ 科研費若手研究 18K14329
「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」
- ✔ NEDO 「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発」



産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター
有機系薄膜チーム

ご清聴ありがとうございました