

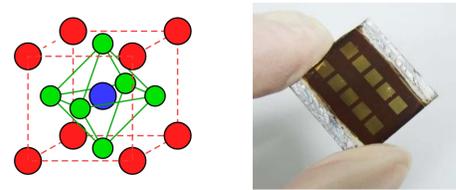
有機無機ペロブスカイト結晶への溶液ポスト処理技術による高性能太陽電池の開発

古郷 敦史、近松 真之

産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター

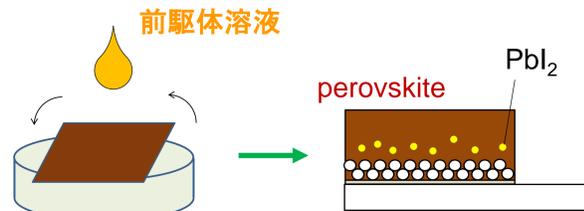
背景

ペロブスカイト太陽電池



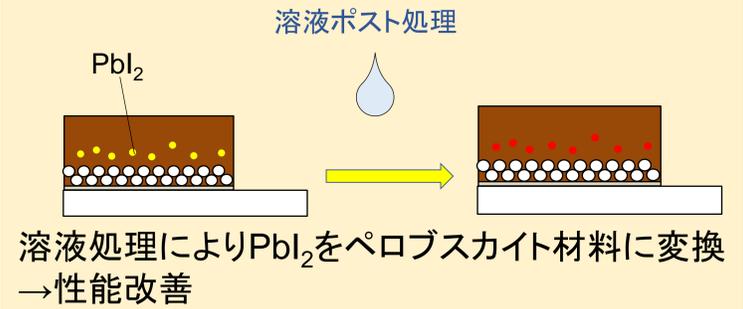
25%超の高性能太陽電池
軽量フレキシブル化が可能

塗布・乾燥プロセス



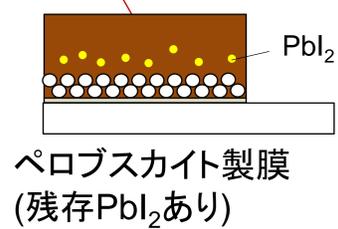
塗布・乾燥により製膜するので
PbI₂などの反応物質が残る

本研究の目的



実験

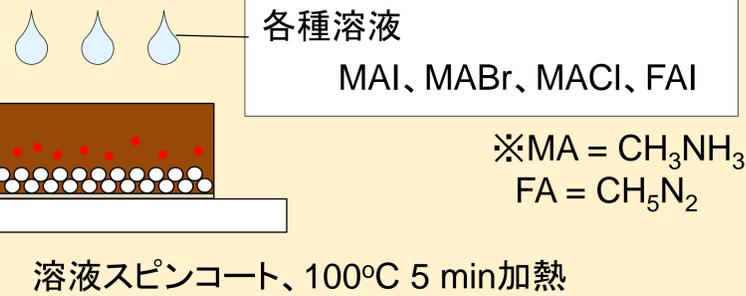
Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃
perovskite



ペロブスカイト製膜
(残存PbI₂あり)

M. Saliba et al.,
Energy Environ. Sci., 2016, 9, 1989.

溶液ポスト処理

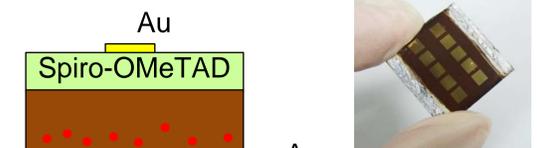


各種溶液

MAI, MABr, MACl, FAI

※MA = CH₃NH₃
FA = CH₅N₂

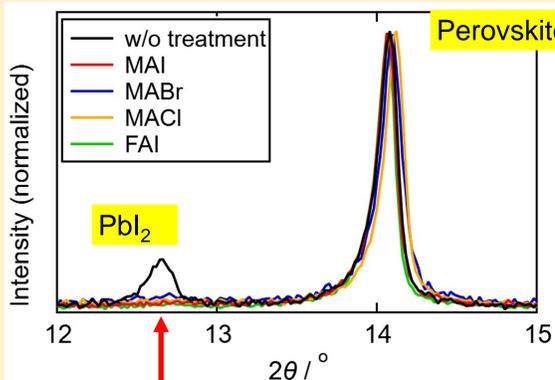
溶液スピコート、100°C 5 min加熱



Spiro-OMeTAD スピコート
Au蒸着(3 mm × 3 mm)

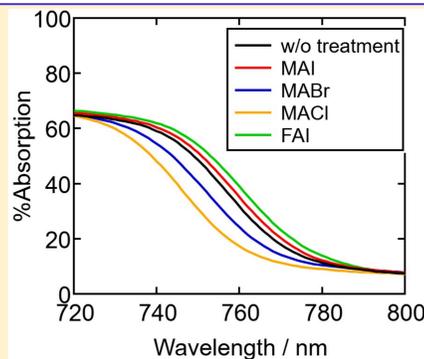
結果と考察

ペロブスカイト内のPbI₂評価 (XRD)

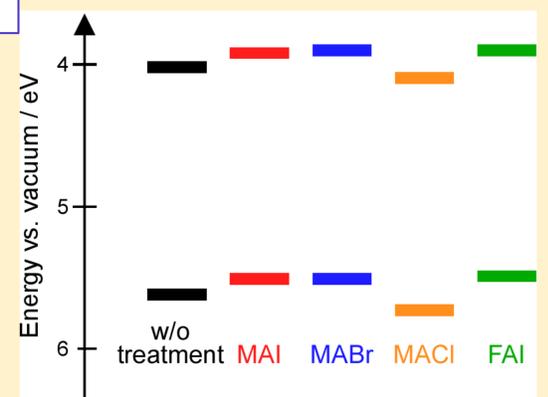


溶液ポスト処理により、PbI₂回折ピーク消滅

電子構造の変化

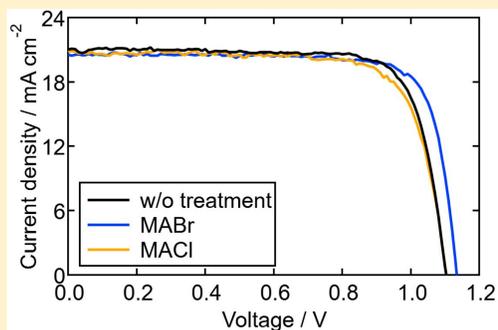
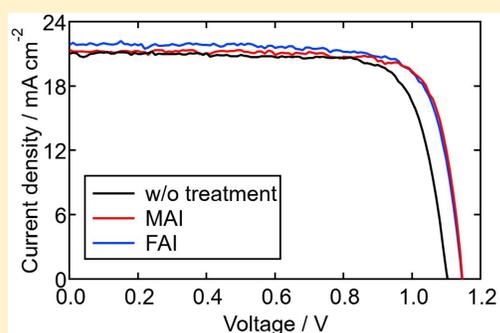


吸収端(バンドギャップ)変化



電子バンドが変化

発電特性



Perovskite	J _{sc} / mA cm ⁻²	V _{oc} / V	曲線因子 (FF)	発電効率 / %
無処理	21.4	1.11	0.771	18.3
MAI	21.4	1.14	0.785	19.2
MABr	20.7	1.14	0.785	18.6
MACl	20.6	1.12	0.758	17.4
FAI	21.8	1.14	0.790	19.5

FAI処理: バンドギャップ減少によりJ_{sc}改善
PbI₂除去・トラップ密度減少により、FF・V_{oc}改善

結果と考察

- ▶ MAI, MABr, MACl, FAI溶液ポスト処理により、ペロブスカイト層内に残存するPbI₂を除去した
- ▶ 処理剤の種類によってペロブスカイト結晶の電子バンドが変化し、吸収波長域が増大したFAI処理で最も高いエネルギー変換効率を得られた。

A. Kogo and M. Chikamatsu, Chem. Commun., 2020, 56, 1235.

謝辞

- ▶ 科研費若手研究「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」(18K14329)
- ▶ 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」

有機無機ペロブスカイト結晶への溶液ポスト処理技術による

高性能太陽電池の開発

古郷敦史、近松真之
産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター

有機・無機イオンのハイブリッド構造をしたペロブスカイト結晶は、前駆体溶液の塗布・乾燥プロセスにより容易に製膜でき、太陽電池の光吸収層として用いると 25.2%の高い発電効率を示すことから、低コスト発電素子として近年急速に注目を集めている。しかし、塗布・乾燥工程によってペロブスカイト結晶の成長制御することは非常に困難であり、反応物である PbI_2 がペロブスカイト膜に残存してしまうといった課題がある。

そこで、本研究では、製膜したペロブスカイト結晶にハロゲン化メチルアンモニウム(MAX)およびヨウ化ホルムアミジニウム(FAI)溶液で処理することで(溶液ポスト処理)、 PbI_2 をペロブスカイトに変換し、結晶の発電特性を改善した¹⁻³。

フッ素ドープ酸化スズ導電性基板の上に TiO_2 膜を製膜し、文献⁴に従って $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ ペロブスカイトを製膜した。このペロブスカイト結晶に、MAI、MABr、MAcI、FAI の 2-プロパノール溶液をスピコートして 105 °C で 5 分間アニーリングした。

X 線結晶解析の結果、各種溶液処理によってペロブスカイト内の PbI_2 がなくなっていることがわかった。これは、 PbI_2 が MAX あるいは FAI と反応して MAPbI_2X あるいは FAPbI_3 になったためと考えられる。光吸収スペクトルを測定したところ、FAI 溶液で処理した場合はペロブスカイト結晶の吸収端が長波長にシフトし、MABr および MAcI で処理した場合は短波長にシフトした。これは、 FA^+ 、 Br^- 、 Cl^- イオンが導入されたことでペロブスカイト結晶のバンドギャップエネルギーが変化したためである。

ペロブスカイト層の上に spiro-OMeTAD 層を製膜し、金を蒸着することで太陽電池素子を作製した(電極面積 0.09 cm^2)。ペロブスカイト結晶に MAI 溶液処理をした場合、 PbI_2 除去および表面トラップの減少により開放電圧が改善し、発電性能が向上した。FAI 溶液で処理した場合は、バンドギャップエネルギーの減少により吸収光波長域が増加したため、さらに発電性能が改善した(図 1)。一方で、MABr、MAcI 溶液で処理した場合は発電特性の改善はわずかもしくは見られなかったものの、バンドギャップエネルギーの増加により、開放電圧が改善することがわかった。

このように、本研究ではペロブスカイト結晶に溶液ポスト処理をすることによって、 PbI_2 を除去し、バンドギャップエネルギーを制御することで、太陽電池の発電性能を改善できることを明らかにした。

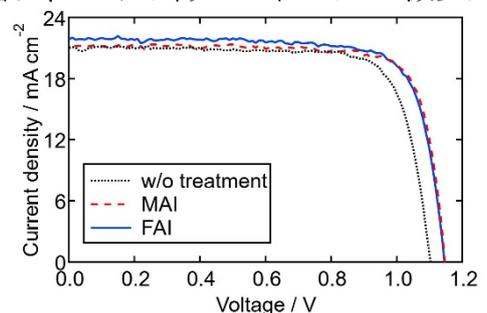


図 1. MAI および FAI 溶液で処理したペロブスカイト結晶が示す光電流密度-電圧曲線。

1. A. Kogo, T. N. Murakami and M. Chikamatsu, *Chem. Lett.*, 2018, 47, 1399.
2. A. Kogo, T. Miyadera and M. Chikamatsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 38683.
3. A. Kogo and M. Chikamatsu, *Chem. Commun.*, 2020, 56, 1235.
4. M. Saliba, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1989.