

## 長波長の太陽光を利用できる高品質なペロブスカイト材料の開発に成功

—低コスト・高効率な太陽電池実現に前進—

平成27年8月19日（水）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニットの韓 礼元ユニット長をはじめとする研究グループは、800nm 以上の長い波長の太陽光を利用できるペロブスカイト材料を、高品質に作製する新しい方法を世界に先駆けて開発しました。従来の方法と比べ、太陽光に対する感度が40nm 広く、高い短絡電流と開放電圧を有しており、ペロブスカイト太陽電池の高効率化への新たなアプローチとして期待されます。
2. 現在のペロブスカイト太陽電池は、太陽光の吸収範囲が短い波長側に偏っており、より高い変換効率を目指して、長い波長の領域も利用できる材料の開発が課題となっています。そこで、長波長領域の光も吸収できる 2 種類のカチオン（MAとFA）を混合したペロブスカイト材料  $(\text{MA})_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$  の開発が各研究機関でなされていますが、この 2 種類のカチオンは、混合比率を制御しにくく、また結晶温度の制御が難しいという欠点があります。さらに混合結晶相となりやすく、単一結晶相の高純度ペロブスカイト材料の有効な作製方法はいまだに確定されていませんでした。
3. 本研究チームは、これらの問題を解決する新しい混合カチオン系のペロブスカイト材料の作製方法を開発しました。まず、作製温度を変えながら純粋な単一結晶相の前駆体  $\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$  材料を作り、この材料をMAI（ヨウ化メチルアンモニウム）と反応させました。この方法で得たペロブスカイト材料  $(\text{MA})_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$  は、単一結晶相であり（図 1 a）、蛍光寿命が長いこと（図 3 a）により、ペロブスカイト材料中の電子再結合が少なく、電子寿命が長いことが判明しました。この材料を用いた太陽電池は従来型のペロブスカイト材料  $(\text{MA})_3\text{PbI}_3$  より太陽光に対する感度が40nm 広く（図 3 b）、840nm まで伸びたため、同じ条件で作製した  $\text{MAPbI}_3$  を用いた太陽電池より短絡電流が  $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$  高くなりました。
4. 今後は、2 種類のカチオンの比率を調整することにより、太陽光の広い波長領域を利用できる高品質のペロブスカイト太陽電池の開発を目指します。
5. 今回の研究成果の一部は、国立研究開発法人 科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業（CREST）研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」（研究総括：山口 真史 豊田工業大学 特任教授）、研究課題「色素増感太陽電池におけるデバイス物性に関する研究」において得られました。本成果は、「Advanced Materials」誌オンライン版にて7月14日に公開されました。

## 研究の背景

人類が直面する環境・エネルギー問題の解決を目指して、太陽光エネルギーの利用が広く注目されており、太陽電池の開発が活発に行われています。現在、シリコン系太陽光電池が実用化されており、生産量の拡大により製造コストは大きく低下してきました。しかし、火力などの従来発電方法と比べ発電コストがまだ高いため、低コストで製造可能な高効率太陽電池が求められています。

一方、透明電極 (TCO)、ブロッキング層、ペロブスカイト層、キャリア輸送層、裏面電極で構成されているペロブスカイト太陽電池 (図1) は、廉価な材料で製造が可能であり、また、高温・高真空プロセスを必要とせず、塗布法で大量生産が可能であることから、製造コストを大幅に下げる可能性があります。

現在、ペロブスカイト材料として、 $\text{MA}_3\text{PbI}_3$  (ヨウ化鉛メチルアンモニウム) を使用した研究が多く行われております。この材料は、吸収できる太陽光の波長領域が短波長側に偏っており、より高い変換効率を目指すには、ペロブスカイト材料による太陽光吸収範囲を長波長に広げることが重要です。そのために、ペロブスカイト材料のカチオンであるMA (メチルアンモニウム) をFA (ホルムアミジニウム) に変えた $\text{FAPbI}_3$  (ヨウ化鉛ホルムアミジニウム) 材料が提案されましたが、安定性が悪い欠点があります。そこで、MAとFAの2種類を混ぜた混合カチオン系のペロブスカイト材料 $(\text{MA})_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の作製に関して多くの検討がなされています。しかし、この材料における2種類のカチオンは混合比率を制御しにくく、また、結晶温度の制御も難しく、低温では、FAが結晶せず、高温では、MAが揮発して不純物 $\text{PbI}_2$ が生じます。さらに、混合結晶相が得やすく、単一結晶相の高純度ペロブスカイト材料の有効な作製方法はいまだに確定されていませんでした。

## 研究内容と成果

今回、太陽光発電材料ユニットの韓 礼元ユニット長をはじめとする研究グループは、高品質な混合カチオン系ペロブスカイト材料 $(\text{MA})_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の新規作製方法を開発しました。今回の作製方法は図2 (a)に示すように、まず、 $\text{PbI}_2$ とFAIの混合溶液を基板上に塗布して130-140度の熱処理することにより、 $\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の純粋な単一結晶膜を形成します。その層の上にMAI (ヨウ化メチルアンモニウム) の入ったイソプロパノール液を塗布してMAI層を設け、加熱により2つの層の材料を反応させて高品質なペロブスカイト材料 $(\text{MA})_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 材料を得ました。図2 (b)には各種方法で作製したペロブスカイト膜のX線回折パターンを示します。今までよく用いられた一段浸漬法 (One-step method) や二段浸漬法 (Two-step method) より、今回開発した新規方法で得られたペロブスカイト太陽電池は前駆体 $\text{PbI}_2$ や $\delta\text{-FAPbI}_3$ 等の不純物を含まず、純度が高いことがわかりました。

今回の作製方法で純度の高いペロブスカイト材料を得られた理由は、上記の第一段階における熱処理による純粋な $\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の結晶膜の形成条件を見つけたことにあります。 $\text{PbI}_2$ とFAIの混合溶液を基板上に塗布した後、熱処理温度が130°C以下では、不純物を含めた $\delta\text{-FAPbI}_3$ 膜 (I)、130-140度では純粋な $\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 膜 (II)、140度以上では不純物を含めた $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 膜 (III) が得られることがわかりました (図3)。このうち、前駆体 $\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 膜 (II) を使用することで、単一結晶相で高品質なペロブスカイト膜の作製が可能となりました。

さらに、この方法で得られたペロブスカイト膜は、蛍光寿命が長いことがわかりました (図4a)。他の2つの前駆体 (IとIII) に比べ、蛍光寿命が長いことは、ペロブスカイト材料中の電子再結合が少なく、電子寿命が長いことを示唆します。さらに、この材料を用いた太陽電池は $\text{MA}_3\text{PbI}_3$ より太陽光に対する感度が40nm広く、840nmまで利用可能な波長領域が伸びていることがわかりました (図4b)。より幅広い波長の太陽光を利用できるため、高い短絡電流が期待できます。従って、今回開発した新しい方法はペロブスカイト太陽電池の高効率化に有効な方法と考えられます。

## 今後の展開と波及効果

今回、この材料において、混合カチオンの比率および太陽電池デバイスの作製条件は必ずしも最適化されていないため、変換効率は13%に留まっていた。今後は、この成果をベースに、カチオンの比率を調整することにより、広い波長領域の太陽光を利用できる高品質のペロブスカイト材料を開発していきます。同時に、太陽電池デバイスの作製条件の最適化により、より高い変換効率を目指します。また、これらの成果の実用化研究を民間企業と共同で推進することにより、火力発電並みのコスト（7円/kWh）を実現すると共に、太陽電池の普及に貢献したいと考えています。

## 参考図

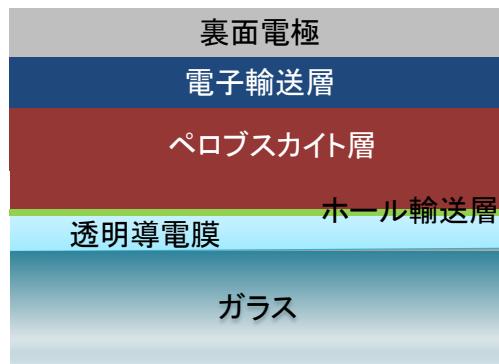


図1 ペロブスカイト太陽電池の構造

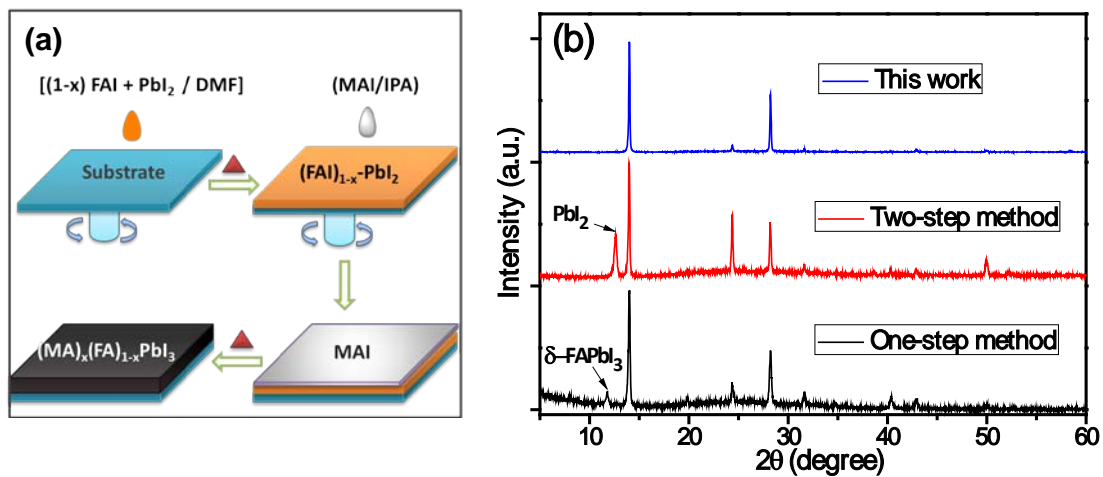


図2 (a) 高品質なペロブスカイト材料の作製方法、(b) 各種方法で作成したペロブスカイト材料のX線解析パターン、縦軸はX線回折信号の強度、横軸はX線の解析角度。

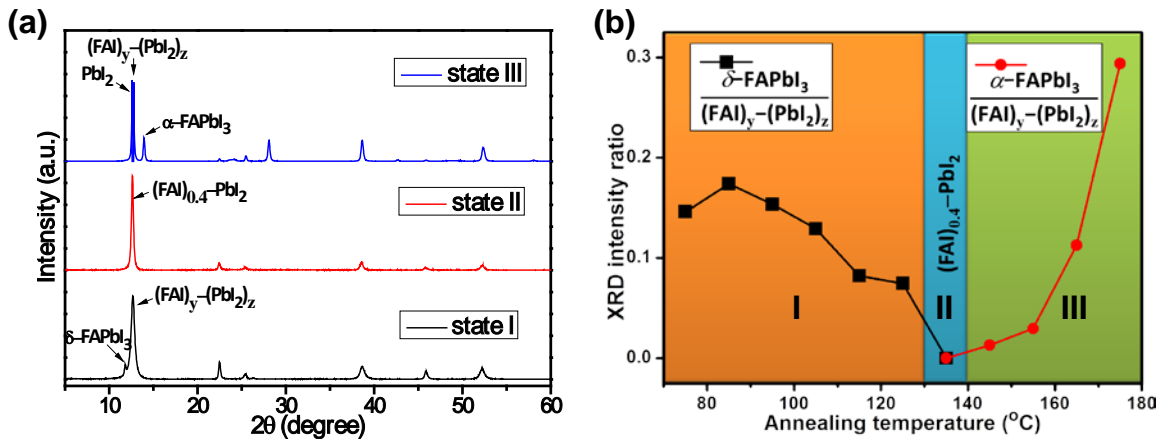


図3 (a)熱処理による  $\text{FAI}_x\text{-PbI}_2$  の X 線回折パターン、(b)熱処理温度と得られた生成物の純度の関係

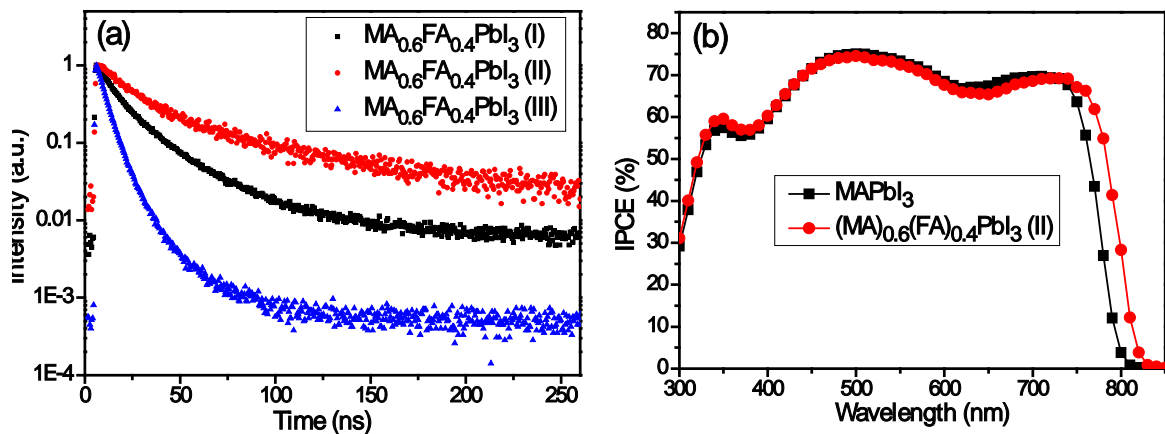


図4 (a) ペロブスカイト材料の蛍光強度の経時変化。時間経過につれて強度（縦軸）の低下が少ないほうが電子寿命が長いことを示す。(b) ペロブスカイト太陽電池の外部量子効率(IPCE)

## 用語解説

### (1) 外部量子効率 (IPCE)

入射光子数に対する外部に取り出された電子数の割合。

### (2) 短絡電流密度

短絡電流（光照射時に電池の端子が短絡した時の電流）を有効受光面積で割ったもの。

## 論文情報

著者：J. Liu, Y. Shirai, X. Yang, Y. Yue, W. Chen, Y. Wu, A. Islam, and L.Han,

タイトル：High-Quality Mixed-Organic-Cation Perovskites from a Phase-Pure Non-stoichiometric Intermediate  $(\text{FAI})_{1-x}\text{PbI}_2$  for Solar Cells,

雑誌名：Advanced Materials

掲載日：2015年7月14日（現地時間）

**本件に関するお問い合わせ先**

**(研究内容に関すること)**

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット  
韓 礼元 (ハン リュアン)

E-mail: HAN.Liyuan@nims.go.jp

TEL: 029-859-2305

FAX: 029-859-2304

**(報道担当)**

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026

FAX: 029-859-2017