

Pb フリーペロブスカイト太陽電池材料開発の現状と未来

Research trend for Pb-free perovskite solar cells

電通大 早瀬修二

UEC, Shuzi Hayase

E-mail: hayase@uec.ac.jp

Pb 系ペロブスカイト太陽電池(PVK-PV)の効率は 25.2%に達しているが、環境上の問題から Pb イオンを含まない PVK-PV の研究開発が続けられてきた。ハロゲン化ビスマス化合物 ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, Ag_3BiI_6 , AgBi_2I_7 , $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$)、ハロゲン化アンチモン化合物 ($\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$)、ハロゲン化チタン化合物 (Cs_2TiBr_6)、ハロゲン化銅化合物(MA_2CuI_4)などの Pb-free PVK-PV が報告されているが効率は 5 %以下であった。一方 Sn 系 PVK-PV は近年大きな進歩が見られ、比較的高い効率がいくつかの研究機関で報告されるようになった。Sn 系 PVK には Sn^{2+} の欠損と Sn^{2+} が自然酸化によって生じる Sn^{4+} が存在するためにキャリア密度が非常に高く、研究初期には Sn 系 PVK は太陽電池には不向きであるという報告があった²⁾。 SnF_2 のドーピングや還元剤であるヒドラジン、リン酸を加えることによりキャリア密度の低下を試みた研究結果が報告されている³⁾。我々は Sn-PVK 層に Ge^{2+} を添加することにより、上記欠点がさらに克服できることを見出した⁴⁾。 Ge イオンはヘテロ界面に局在し PVK/フラーレン界面の平坦化、および界面、粒界パッシベーションにより電荷再結合中心である電荷トラップ密度を下げていいると考えられる。近年、我々をはじめ、いくつかの研究機関で 10%を超える Sn ペロブスカイト太陽電池が報告されている。研究の焦点は結晶格子内、粒界の欠陥密度の減少であり、粒界パッシベーション、組成の最適化によって、それらを解決している。ABX₃ で一般化される PVK の A サイトに phenetyl ammonium イオンや ethylenediammonium イオンを少量添加すると 3D 構造 Sn-PVK 層に 2D 構造の Sn-PVK を導入できる。2D 構造を数パーセント導入することにより、9-10%程度と大きく効率が向上することが報告されている⁵⁾。これまで短絡電流はほぼ順調に伸びているが、Voc のロスが大きく(0.8 eV 程度)、Voc が低いということが大きな問題であった。しかし、種々の界面パッシベーションにより Voc のロスが 0.5 eV 程度に小さくなり、0.85V 程度の Voc (効率 13%以上)が実現できるようになってきている。Pb-PVK-PV の Voc ロスは 0.3-0.4 eV であり、Sn-PVK-PV との Voc ロスのギャップは小さくなりつつある。Pb-PVK-PV の研究初期の効率が 10%程度から始まったこと、および Pb-PVK と Sn-PVK の電子物性の類似性を考慮すると、20%を超える Pb free PVK の出現も夢ではなくなってきた⁶⁾。

[1]Green M. A., et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2019, 27, 565-575. [2]Leijtens, T., et al., ACS Energy Letters 2017, 2, 2159-2165. [3]M. H. Kumar, et al., Adv. Mater., 2014, 26, 7122–7127. [4] Ng, C.H., et al., Nano Energy, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.026>, 2019. [5] Efat Jokar, et al., Adv. Mater., 2018, 1804835. [6] Hayase S, Current Opinion in Electrochemistry, 2018, 11, 146-150.