

| | |
|------|---|
| 氏名 | 徐 鉉雄 |
| 所属機関 | 九州大学・システム情報科学研究所・情報エレクトロニクス部門 |
| 研究題目 | プラズマエージングプロセスの適用による高効率・高信頼性ペロブスカイト太陽電池の開発 |

1. 研究の目的

本研究の目的は、ペロブスカイト太陽電池(Perovskite Solar Cell)のホール移送層のエージングプロセス(Aging Process)を明確に解明し、新たなエージングプロセスの適用によってパフォーマンスや長期信頼性を大きく向上させることである。新しいプラズマエージングプロセスを適用してエージングによる効果を多角的なアプローチで定量測定・分析し、高性能・高信頼性ペロブスカイト光電デバイスを実現する。

ペロブスカイト太陽電池は、最近急激な効率上昇のため、大きく注目されている。図1のような構造のペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト物質から光電変換された電子、ホールがそれぞれ透明導電膜、金属電極に移動して発電する原理である。ここでホール移送層はホールの移動及びペロブスカイト物質の保護にとっても重要な役割を果たす。一般的に、ホール移送層はエージングプロセスによって、ホール移送能力が安定化され、ペロブスカイトの分解も防止する。多くの研究者がペロブスカイト太陽電池にエージングプロセスを適用しているが、空气中でホール移送層を長期間露出する方法を使うだけ、エージングプロセスについての明確な解釈は皆無である。従って、本研究はこのエージングプロセスを解明し、プラズマを用いて新たなエージングプロセスを提案する。図2のような構造の大気圧プラズマ発生装置から生成されるプラズマをホール移送層のエージングに適用すると、より速く、より効果的なエーが期待される。結果的に、短時間にエージングできることはもちろん、より良い性能のホール移送層を成膜し、向上されたホール移送能力による効率向上やペロブスカイト分解抑制による長期信頼性の向上を目指す。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

ホール移送層を空气中で長時間露出する従来のエージングプロセスを代替し、ホール移送層のエージングにプラズマを導入することが、本研究の核心ポイントである。プラズマによって、より効果的にエージングすることと共に、性能と長期信頼性が大きく向上したペロブスカイト太陽電池を研究した。



図1. ペロブスカイト太陽電池の構造図¹

1) ホール移送層のペロブスカイト膜の保護効果

先立って言及したとおりホール移送層はペロブスカイト物質の分解を防ぐ、あるいは遅延させる。図3のようにホール移送層の有無による24時間後のペロブスカイト膜の変化を見ると、ホール移送層がない場合、ほとんどのペロブスカイト物質が分解され、黄色のヨウ化鉛(PbI₂)だけが残っていることが確認できる。本研究で測定したペロブスカイト層のXRDパターンでも時間経過によって、ペロブスカイト物質が分解されてヨウ化鉛が残ることを確認した。(図4)

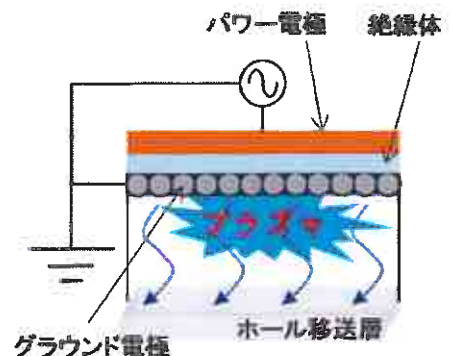


図2. 大気圧プラズマ発生装置

2) 大気圧プラズマの分析

現在、ペロブスカイト太陽電池のエージングプロセスはどの条件でエージングが速くまたは遅く進められるのか、どの元素がエージングを鈍化または促進するのかについての研究が全くない。ここでは、エージングプロセスにプラズマの導入に先立って、プラズマの生成による元素の構成比を分析した。図5にエージングプロセスのための大気圧プラズマ発生装置を示す。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

絶縁体に包まれた 20 個の棒電極を正負の交差で置き、電圧を印加すれば、紫のプラズマが発生することが確認できる。このプラズマを分光学的に分析すると、図 6 のように窒素系の分子を確認し、プラズマ発生時のオゾンも確認された。また、図 7 のようにプラズマが発生する電極からの距離によって発生するガスの割合が違うことを確認し、電極からの距離による温度の変化も確認した。

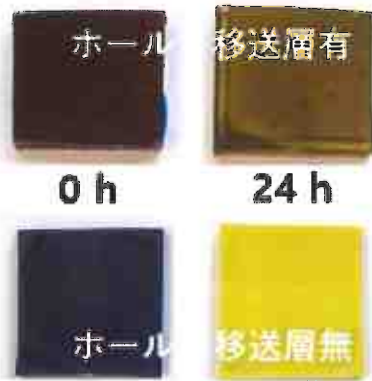


図 3. ホール移送層の有無によるペロブスカイト膜の変化²

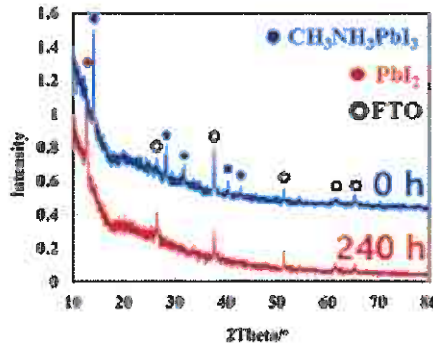


図 4. ペロブスカイト層の XRD パターン作製直後と 240 時間後

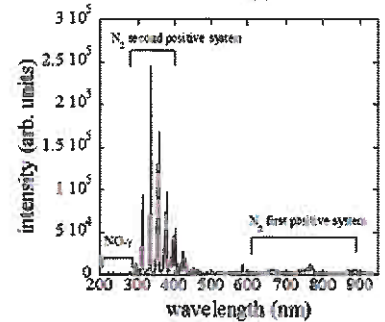
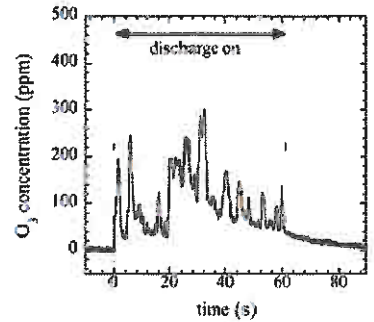


図 6. プラズマによるオゾン(上)と窒素系分子(下)の発生

3) ペロブスカイト太陽電池の作製

ペロブスカイト太陽電池の作製のために、FTO の透明導電膜がコーティングされたガラス基板を洗浄、乾燥して TiO₂ バリアー、ナノ多孔質の TiO₂ 層をスピコーティングした後、焼成する。ここに TiO₂ の表面に吸着させたヨウ化鉛にヨウ化メチルアンモニウムを結合させてペロブスカイト層を作る。その上にホール移送層をスピコーティングした後、金電極をスパッタリングする。図 8 にヨウ化鉛、ペロブスカイト、完成された太陽電池を示す。ペロブスカイト太陽電池の作製は環境の影響が非常に大きい。特に、高温度の環境は作製過程でペロブスカイトの分解に影響を与え、図 9 のペロブスカイト太陽電池の波長ごとの量子効率でペロブスカイト物質の吸光領域である長波長領域の低下をもたらし、出力電流が減少することになる。本研究では乾燥な低湿度の環境を造成して太陽電池を作製しており、各レイヤーの厚さ、結晶化時間、温度、スピコーティング速度、時間など様々なパラメーターを最適化することによって図 10 のような光電変換特性の高効率ペロブスカイト太陽電池を作製した。

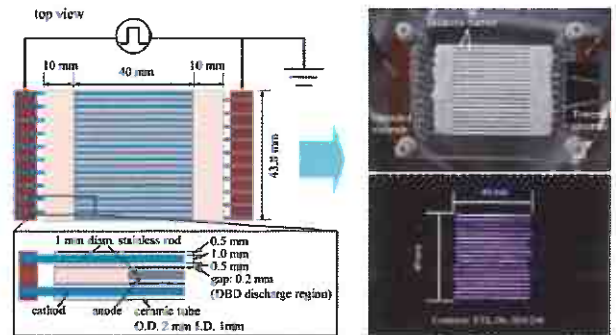


図 5. 大気圧プラズマ発生装置の概念図(左)、実際の電極(右上)とプラズマ(右下)

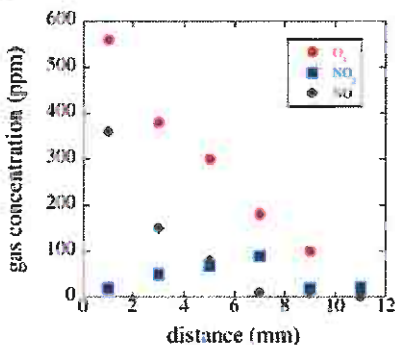


図 7. プラズマ電極からの距離による O₃, NO₂, NO の濃度変化



図 8. ヨウ化鉛、ペロブスカイト、完成された太陽電池

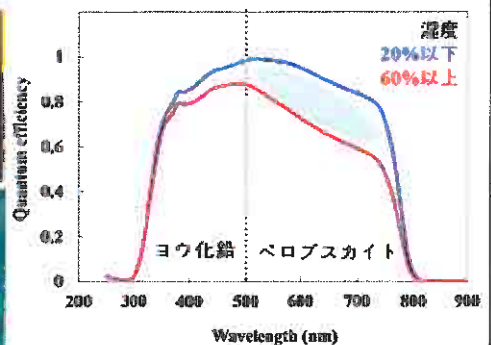


図 9. 湿度によるペロブスカイト太陽電池の波長ごとの量子効率

4) プラズマエージングによるホール移送層のエージング効果分析

数多くの原子の衝突によって生成される電子とイオンの集合体であるプラズマは同じ条件の空気よりもはるかに多くの活性化元素を有しているためにより活発な反応が可能である。即ち、空气中で徐々に進行されたホール移送層のエージングがプラズマ内ではさらに早く行われる。これはプロセス時間の短縮につながる。本研究ではホール移送層を大気圧プラズマ発生装置に入れ、大気圧プラズマ内でエージングさせた。図 11 はプラズマ処理の有無、そしてプラズマ電極からの距離によるホール移送層の変化を示す。電極との距離が 5 mm 以内で近い場合、ホール移送層の色が変わったことが確認できる。言い換えれば、ホール移送層の物性が変わったことを意味する。一方、電極からの距離が 10 mm の場合、従来のホール移送層と差がなかった。図 7 の結果を基に考えると、オゾンの濃度が非常に高い電極付近ではホール移送層が急速に酸化した可能性が高い。また、常温より高い温度も悪い影響を及ぼした可能性がある。図 11 のホール移送層について電気的特性を分析した結果、プラズマ処理したホール移送層のホール移動度が従来のホール移送層よりもっと高いことを確認した。即ち、プラズマエージングがプロセス時間を短縮、あるいはホール移送層の特性を向上させたことが確認された。



図 11. プラズマ処理、プラズマ電極からの距離によるホール移送層の変化

5) ペロブスカイト太陽電池への適用

プラズマによってエージングされたホール移送層をペロブスカイト太陽電池に適用した。光電変換効率の面では従来のペロブスカイト太陽電池に比べて類似な、向上されていない結果を得た。これは従来の太陽電池もホール移送層のエージングが最適化された時間(プラズマエージングよりはるかに長い時間)で光電変換特性を測定、最高効率を導出したためである。しかし、長期信頼性の面でプラズマエージングがペロブスカイト物質の分解を遅延あるいは抑制することが確認できた。図 12 に時間によるペロブスカイト太陽電池の変化を示している。プラズマ処理されたペロブスカイト太陽電池の分解が確実に遅いことが確認できる。これはプラズマ処理による表面の疎水性化であると考えられる。図 13 に代表的な親水性処理である UV-オゾンで処理されたガラス基板とプラズマ処理されたガラス基板上の水 10ul の分布を示している。親水性化されたガラス基板の表面で水は広い範囲に広がった形であるが、プラズマ処理された基板の表面では水が広がらず、表面張力によって結集することが確認できる。従って、本研究で適用したプラズマ処理がホール移送層の表面を疎水性化することにより、水分の侵入やペロブスカイト物質の分解を遅延させたことが確認された。

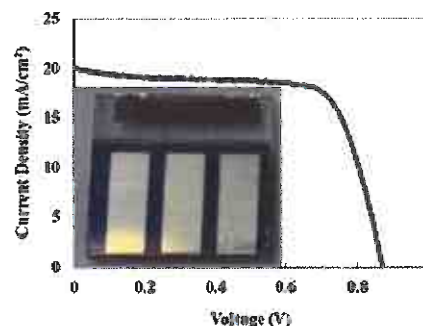


図 10. ペロブスカイト太陽電池の光電変換特性 (12.3%)



図 12. 時間によるペロブスカイト太陽電池の変化 (プラズマ処理、従来)



図 13. UV-オゾン処理とプラズマ処理によるガラス基板上の水(10ul)の分布

3. 研究の結論、今後の課題

本研究の目的はペロブスカイト太陽電池のホール移送層のエージングプロセスを解明し、新たなプラズマエージングプロセスの導入によって高性能・高信頼性ペロブスカイト光電デバイスを実現することである。上記のような1年間の研究を通じて大気圧プラズマを適用してホール移送層のエージングプロセスを究明し、従来のエージングプロセスを改善した。

本研究ではペロブスカイト太陽電池にプラズマプロセスを適用することに先立ち、大気圧プラズマを分析した。高電圧を印加して発生するプラズマを分光学的に分析し、窒素、窒素酸化物、オゾンなどが発生することを確認し、プラズマ電極からの距離によって元素の構成比が変わることも確認した。

これをもとに従来のエージングプロセスとプラズマエージングプロセスによるホール移送層の変化、特に、電気的な特性を明確に分析した。プラズマ電極から近い距離でエージングする場合、オゾンの濃度が非常に高く、高温としてホール移送層が急速に酸化した。しかし、電極からの距離 10 mm でエージングする場合、プラズマ処理したホール移送層から従来のホール移送層より高いホール移動度を得ることで、プラズマエージングの効果が確認できた。

最終的にプラズマによってエージングされたホール移送層をペロブスカイト太陽電池に適用して、プラズマ処理がホール移送層の表面を疎水性化することにより、水分の浸透やペロブスカイト物質の分解を遅延させることを確認した。結果的に、初期に設定した目標であるプラズマエージングによるホール移送層の変化分析、ホール移送特性とペロブスカイト太陽電池の性能測定及び高効率、高信頼性ペロブスカイト太陽電池の開発を達成した。

本研究の成功的な遂行にもかかわらず、依然としてペロブスカイト太陽電池は、より深い研究の必要性とともに高い発展の可能性を持っている。従って、申請者は本研究助成の終了とは関係なく持続的な研究を遂行する。より高効率を達成するために、ペロブスカイト物質に対する研究を遂行することはもちろん、本研究の独創的な発想であるプラズマプロセスをさらに効果的に適用するための研究を継続する。電気化学インピーダンス分析を用いた電気的なアプローチと新しい構造の研究を行い、より高性能ペロブスカイト太陽電池を開発する。また、高効率、高信頼性の確保をもとに、より実用化に近づくための大面積ペロブスカイト太陽電池モジュールに対する研究も開始する。

【参考文献】

- 1) Nam-Gyu Park, et. al., Scientific Reports 2 (2012) 591.
- 2) Henry J. Snaith, et. al., Nano Letters 14 (2014) 5561.

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

太陽エネルギーをもとにする光電デバイスは重要な次世代エネルギー源の一つである。特に、ペロブスカイト太陽電池は安価、簡単な作製、高効率のデバイスとして大きく期待されている。本研究を通じてより高信頼性のペロブスカイト太陽電池の作製が可能になった。これは今後光電デバイス研究分野に大きく影響を及ぼす。ペロブスカイト太陽電池の長期信頼性が実用化可能なレベルに至ると、多様な太陽電池によって試みられたが、今まで失敗したシリコン光電デバイスの代替可能性を大きく高めるだけでなく、化石燃料の枯渇、環境汚染などのエネルギー問題の解決にも大きく寄与することを期待する。

4. 2. 学術的価値

ペロブスカイト太陽電池のホール移送層のエージングプロセスの解明やプラズマ適用研究は、関連研究分野で最初の研究として、研究成果の波及力も非常に大きい。本研究を通じてホール移送層のエージングプロセスがより明確になり、より効果的なエージングが可能となったことによって、ペロブスカイト太陽電池の研究が一步進むことが予想できる。また、本研究のプラズマ応用研究をもとにより様々な光電デバイスへプラズマプロセスを適用できることを期待する。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. [論文] Hyunwoong Seo, Enhancement on the long-term stability of perovskite solar cells by plasma treatment, 海外有名ジャーナルに公表予定 (論文準備中).
2. [招待講演] Hyunwoong Seo, Stability issue of photochemical photovoltaics: UV and humidity, 4th Japan-Korea Joint Symposium on Advance Solar Cells 2017, 20170210, 福岡.
3. [一般講演] Hyunwoong Seo, Effect of humidity on the characteristics of perovskite layers and photovoltaic properties, 12th International conference on Nano-Molecular Electronics, 20161214, 神戸.