

逆構造ペロブスカイト太陽電池のテクスチャー発電層の製膜技術 —新たな高効率な太陽電池の創出で脱炭素社会の一端を担う—

1. 研究の目的

本研究の目的は、市販の材料を用いて、新しく提案するガスフローアシスト型インクジェット印刷でフレキシブル基板に逆構造型のペロブスカイト太陽電池を製作し、さらなる高発電効率に挑戦するものである。ペロブスカイトの前駆体となる $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ をインクジェット印刷した直後に、ガスフローするとペロブスカイト結晶のグレインサイズが大きくなり、より高い発電効率が得られることを期待している。光吸収層となるペロブスカイト層をピラミッド形状のナノテクスチャー構造にすることで、「①表面のピラミッド構造により、表面で一度反射した光を再び入射させる多重反射」や「②表面のピラミッド構造による光行路長が増大」「③内部残反射による光閉じ込め」などの効果から発電効率を向上させることができる。また同様の効果を狙って、誘電ミラーをペロブスカイト層上に製膜し、かつ基板にテクスチャー構造を精密加工する。そして2022年度にこれらの技術を組み合わせて高発電効率大面積の逆構造ペロブスカイト太陽電池を試作する。

2. 研究の計画

(1) ガスフローアシスト型インクジェット製膜装置の試作とノズルの最適化形状の探索

試作した装置を用いて、ガスフローアシスト型インクジェット印刷装置の改造とノズルの最適化を実施する。インクジェットヘッドはピエゾ素子駆動で吐出液量50~300pL/滴の市販品を採用し、発電層の下地となる正孔輸送層を製膜しているが、膜厚ナノオーダーでテクスチャー構造を形成するには、さらなる微小口径のインクジェットノズルを製作する必要があることが分かってきた。しかし取り扱いが難しいため、ノズルの最適化形状を探索する。またガスフローアシストを行うと良好なペロブスカイト発電層を形成できることが、我々の研究で分かっており、インクジェットと同時にガスを吹き付ける構造とする。研究では1pL/滴吐出できるノズルヘッドを購入し、これにガスフローアシストを設置する。

(2) ナノテクスチャー構造を有する逆構造ペロブスカイト製膜技術の確立

試作した装置で、ITO膜付きガラス基板を用いて、テクスチャー構造の発電層を有する逆構造ペロブスカイト発電層を製膜する。従来の順構造ペロブスカイト太陽電池は、発電層の下地になるコンパクト層に酸化チタン (TiO_2) を用いるため、500°C以上での製膜プロセスを要し、使用できる基板に限られる。一方、逆構造ペロブスカイト太陽電池は電子輸送層に導電性ポリマー (PEDOT:PSS) を用いるので、120°C以下での低温作製が可能であるため、PETフィルムなどの基材を使用することができ、フレキシブル化に適している。提案する研究ではこの正孔輸送層上にガスフローアシスト型インクジェット印刷でペロブスカイト発電層を製膜する。製膜はペロブスカイトの前駆体である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を溶媒で薄め、1ステップ法で行う。我々は、製膜後、エアを吹き付けるとペロブスカイト結晶が大きくなり、発電効率が向上することを確認しており、インクジェット印刷後ガスを吹き付けることによって、同じ効果を期待している。また最終金属電極に関しては発電効率に依存するため、すでに研究室に設置済の真空蒸着装置を改造して使用する。

(3) テクスチャー構造ペロブスカイト太陽電池の特性評価技術の確立

ペロブスカイト太陽電池の評価は、AFM, TEM, XRD等の機器を用いたペロブスカイト層の特性解析やソーラシミュレータを用いた太陽電池特性を測定し、膜の物性特性を評価する。特にテクスチャー構造ペロブスカイト太陽電池の特性を知るためには電気特性 (JV 特性) は非常に重要であり、本研究では既存の太陽電池シミュレータに偏光板を付加させて測定をする新たな方法を試みる。

(4) ナノテクスチャー構造のペロブスカイト層内の光挙動の解明

ナノテクスチャー構造のペロブスカイト層内に光を入射させた場合の、光反射や光路長など光の挙動を解明する。また従来本研究室で作製しているペロブスカイト太陽電池と発電効率等を比べ、ナノテクスチャー構造の効果を確認する。

3. 研究の成果

(1) ガスフローアシスト型インクジェット製膜装置の試作とノズルの最適化形状の探索

図1に試作したガスフロー型インクジェット成膜装置を示す。今回はガスフローアシストノズルをインクジェットノズルの横に取り付け、さらにインクジェットからの噴霧様子とノズルから滴下した材料が着弾する様子を観測するために、高速度ビデオカメラを設置した。さらにペロブスカイト結晶の前駆体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は鉛を含むため、ダクトファンを設置した。

インクジェットのノズル形状の最適化は、ノズル先端の孔径が大きな要因となる。今回は孔径 $40\mu\text{m}$ で実験を行った。テクスチャー幅をさらに細くするために、孔径の小さなノズルもトライしたが、ノズル先端の濁りやノズル取り扱い易さを考慮して $40\mu\text{m}$ が最適と判断した。

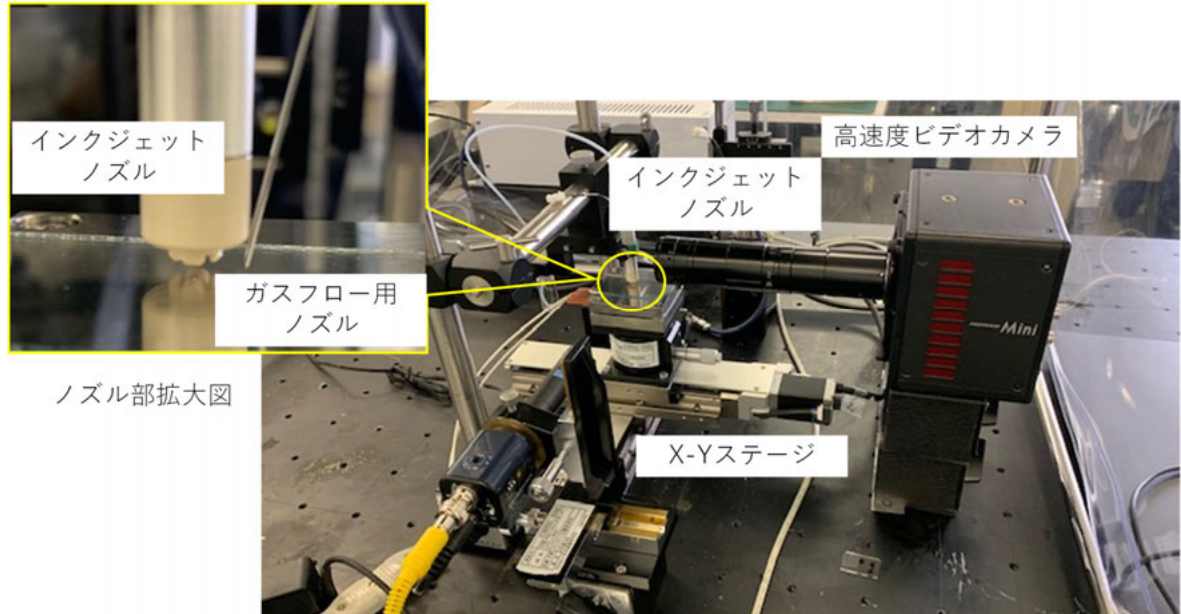


図1 試作したガスフロー型インクジェット成膜装置

(2) ナノテクスチャー構造を有する逆構造ペロブスカイト製膜技術の確立

発電層となるペロブスカイト層の下地になる正孔輸送層にポリ(4-スチレンスルホン酸)をドーパしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT:PSS) をインクジェット印刷で製膜した。図2は先端孔径 $40\mu\text{m}$ のインクジェットノズルから吐出させたPEDOT:PSS液滴をカメラ撮影した像である。液滴径は $30\mu\text{m}$ であった。この液滴はピエゾ電圧で液滴の速度を、周波数で単位時間あたりの液滴数を調整し、最適な膜厚や形状を得る。

図3はインクジェットで印刷したPEDOT:PSS層の表面とその上からペロブスカイトの前駆体をスピコートで製膜して、ペロブスカイト結晶を成長させた表面である。図3 (a) より線上のPEDOT:PSSが堆積されていることが分かる。その線幅は約 $60\mu\text{m}$ から $80\mu\text{m}$ であった。また図3 (b) のように下地表面にペロブスカイト層を製膜しても、PEDOT:PSSの形状が維持され、テクスチャー構造になっていることが分かる。PEDOT:PSSをテクスチャー形状でインクジェット印刷をし、その上からペロブスカイト結晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) を1ステップ法で成長させ

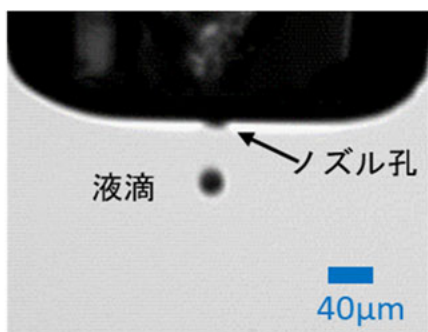


図2 インクジェットの吐出の様子

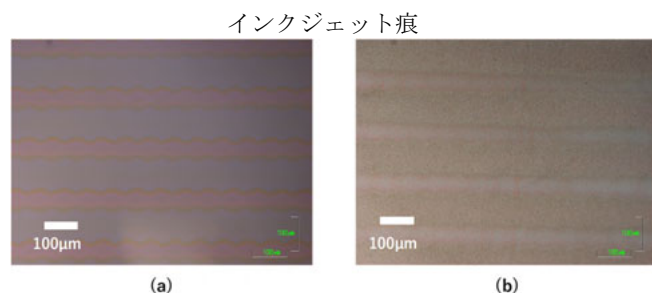


図3 インクジェット印刷した基板表面の光学顕微鏡画像 (a) PEDOT:PSS層 (b) ペロブスカイト層

て、その後、電子輸送層となるフェニルC₆₁酪酸メチルエステル (PC₆₁PB) をスピンコートで製膜し、銀電極を真空蒸着して、デバイス化した。

(3) テクスチャー構造ペロブスカイト太陽電池の特性評価技術の確立

図4に製作したペロブスカイト太陽電池の電流密度電圧特性を示す。発電効率はヒステリシスが確認され、行きで4.35%、戻りで3.70%であった。リファレンスとしてのPEDOT:PSSをスピンコートで製膜した場合の発電効率が9.33%であったので、インクジェット印刷でテクスチャー構造に製膜した場合よりも5.36%減少した。当初目論んでいた、テクスチャー構造による発電効率向上までには至らなかったが、今後原因を明らかにして発電効率向上を目指す。

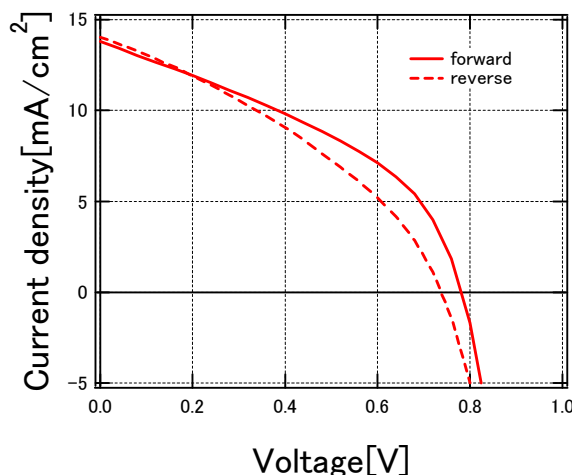


図4 インクジェット印刷で製膜した電流密度電圧特性

(4) ナノテクスチャー構造のペロブスカイト層内の光挙動の解明

今回の実験では、PEDOT:PSS層のテクスチャー構造の有無で特性の大きな差異は見られなかった。そのため、光挙動の解明には至らなかった。

4. 研究の反省・考察

今回の研究の反省としては、ペロブスカイト層の下地層のテクスチャー構造の製膜までであったことである。しかしながらテクスチャー構造製膜の目途はたったため、今後ペロブスカイト層のテクスチャー構造の製膜と評価を行っていく。

5. 研究発表

(1) 学会誌等

① Vincent Obiozo Eze, Yoshiyuki Seike, and Tatsuo Mori; “Synergistic Effect of Additive and Solvent Vapor Annealing on the Enhancement of MAPbI₃ Perovskite Solar Cells Fabricated in Ambient Air”, ACS Applied Materials & Interfaces, 12(41) pp. 46387-46845, (2020).

(2) 口頭発表

① Ryoma Hayashi, Tatsuo Mori and Yoshiyuki Seike: Fabrication of concavoconvex PEDOT: PSS layer by inkjet-printing in inverted perovskite solar cell, 11th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2020), P18, (Aichi Japan). 2020/8/6

② Tatsuya Kato, Tatsuo Mori and Yoshiyuki Seike: Influence of potassium ions on the fabrication of inverted organic perovskite solar cells Influence of potassium ions on the fabrication of inverted organic perovskite solar cells, 11th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2020), P-22, (Aichi Japan). 2020/8/6

(3) 出版物

① 清家善之: エレクトロスプレー/スピニング法とその応用—材料合成・成形・加工技術—、第15章 「有機EL/有機薄膜太陽電池」、シーエムシー出版、2020年3月