

# Recent Study of Flexible Film Type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells Prepared from Aqueous Media

Masashi Ikegami and Tsutomu Miyasaka

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama

1614 Kurogane-cho, Aoba, Yokohama, 225-8503, Japan

## Abstract:

Light-weight thin-film-type solar cells can be used in a wide range of applications because they can be set anywhere; moreover, they can be folded when not in use to save storage space. Thin-film-type solar cells can also be used in electronic devices such as environmental sensors and IoT devices. For aerospace purposes such as solar cells for space satellites, light-weight and thin-film-type solar cells with high efficiency are desired because of the restrictions of payload and space for satellites in a launch vehicle. Light-weight thin-film-type perovskite solar cells with very high energy conversion efficiency could be a solution for the aforementioned problems.

In recent years, perovskite solar cells comprising lead, methylammonium, and halogen have attracted much attention because of their high energy conversion efficiencies (>20%). Another advantage of perovskite solar cells is that they can be prepared by printing on plastic films. However, fabrication of perovskite solar cells on plastic films is associated with many difficulties. For examples, plastic films are damaged by organic solvents such as *N,N*-dimethylformamide (DMF) and  $\gamma$ -butyrolactone (GBL); moreover, treatment temperatures must be below 150 °C.

Therefore, in this study, we investigate new methods to solve these problems. One goal is to replace DMF and GBL with water and alcohol, respectively, for perovskite formation. DMF and GBL are used for dissolving lead compounds such as  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ , and  $\text{PbCl}_2$ . However, DMF and GBL (particularly DMF) are harmful and they have high boiling points (~200 °C). Therefore, we studied  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , lead nitrate, as a lead source, which can be dissolved in water. First, lead nitrate aqueous solution is spin-coated on electrode substrates. Then, the electrodes are immersed in methylammonium iodide 2-propanol solution and taken out of the solution. The electrodes are then dried and heated to 100 °C for 15 min to form a perovskite film. The energy conversion efficiencies of the perovskite solar cells prepared by this method are comparable to those of the solar cells prepared by other methods. Another advantage of using the water and 2-propanol system is the facile preparation and its low environmental impact.

Another goal of our study is to fabricate  $\text{TiO}_2$  electrodes by a low-temperature process. For highly efficient perovskite solar cells, a  $\text{TiO}_2$  semiconductor layer is usually needed. However, the fabrication of 300-nm-thick  $\text{TiO}_2$  semiconductor films requires high-temperature calcination (500 °C), which cannot be used for plastic films. Therefore, we herein investigate the brookite phase structure of  $\text{TiO}_2$ , even though it is the anatase phase of  $\text{TiO}_2$  that is widely used. Using brookite  $\text{TiO}_2$ , we prepared a  $\text{TiO}_2$  semiconductor film by using a low-temperature process on a plastic film and achieved an energy conversion efficiency of 17%.

In summary, by applying these methods, we will try to fabricate solar cells on polyimide films or aluminum foils to realize light-weight thin-film-type perovskite solar cells that can be used for astronomical applications.

## ペロブスカイト太陽電池のフレキシブル化と製造プロセスの課題

池上和志、宮坂 力

桐蔭横浜大学大学院工学研究科

225-8503 神奈川県横浜市青葉区鉄町 1614

ikegami@toin.ac.jp

最近のペロブスカイト太陽電池の研究開発の進展は、目覚ましものがある。2012年に固体型のペロブスカイト太陽電池において、10%を超える変換効率が報告された<sup>1)</sup>。その後、比較的容易な手法により、高い変換効率の太陽電池を作製できることもあることから、世界中で研究が進み、現在では、実験室レベルではあるが、22%を超える変換効率の太陽電池も報告されている<sup>2)</sup>。

我々の研究室では、2005年から、メチルアンモニウムよう化鉛系ペロブスカイト化合物( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )の光電変換素子への応用の研究をスタートさせた<sup>3)</sup>。研究開始の当初は、色素増感型太陽電池に用いる増感色素の代替化合物として、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CdS}$ 等の量子ドット増感剤との比較から研究を進めた。酸化チタン半導体のメソ多孔膜を用いる色素増加型太陽電池では、増感剤は、酸化チタンのナノ粒子の表面上に単分子吸着させる構造が一般的である。そのため、ペロブスカイト化合物を用いた太陽電池においても、研究の当初は、酸化チタン粒子上にいかにか単分子膜を形成するか、ということに注目して研究を進めた。その過程で、メチルアンモニウム臭化鉛( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ )は、バルク結晶では、発光量子収率が低い、酸化アルミナのメソポーラス膜上でナノ結晶を作製すると、アルミナ膜が極めて強い発光を示すことを見出した<sup>4)</sup>。この例は、酸化物半導体のメソポーラス膜が、ペロブスカイト結晶の成長に重要な役割を果たしていることを示しており、結晶膜の状態は、太陽電池の性能にも影響する。

固体型のペロブスカイト太陽電池の研究が進む中で、メチルアンモニウムハロゲン化鉛系ペロブスカイトの特異な性質が明らかになってきた。研究の当初は、導電性ガラス基板上に、ブロッキング層、酸化物半導体メソポーラス層、ペロブスカイトの単分子膜、ホール輸送層、金属電極、という構成において研究が進められてきた。ところが、酸化物半導体のメソポーラス層を含まない構成、いわゆるプラナー型と呼ばれる構成においても、高効率の太陽電池を製作できることが明らかとなってきた。つまり、メチルアンモニウムハロゲン化鉛が、当初期待されていた光吸収材料としてだけでなく、良質の電子輸送ならびにホール輸送媒体であることが明らかとなってきた。そのため、ペロブスカイトの結晶膜をいかにか作るかということについて、研究の焦点が移ってきたように思われる。

ペロブスカイト太陽電池の利点は、塗布法で作製できることであり、プラスチックフィルムを用いたフレキシブル型の太陽電池の作製が期待されている。軽量薄膜型太陽電池は、設置が容易になるため、さまざまな用途に使用できる。小型で薄型の用途を活かして、環境センサとのIoT機器などの電子機器へ搭載する研究も進められている。さらに、それらは、使用しないときには、折り畳んで保管することもできる。「必要なときに広げて使う」という点で、災害用などの緊急用電源としても活用できる。耐久性を確保することができれば、宇宙機用太陽電池として、重量や収納スペースの問題の解決に貢献できる。

軽量薄膜型の太陽電池としては、従来、色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池の研究が進められてきたが、鉛、ハロゲン、メチルアンモニウムを構成要素とする有機無機ハイブリッド型のペロブスカイト太陽電池は、製造プロセスや材料のコストの比較から、その基礎物性の解明が急務である。

前述したように、ペロブスカイト太陽電池の利点は、プラスチックフィルム上に塗布プロセスにより製膜できることである。しかしながら、プラスチックフィルム上にペロブスカイト膜を製膜するためには、様々な課題がある。たとえば、プラスチックフィルムは、例えば、ペロブスカイト化合物を製膜するために通常使われている *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) および γ-ブチロラクトン (GBL) などの有機溶媒に対する耐久性を考慮しなくてはならない。また、プラスチックフィルムの耐熱温度以下の処理温度 150 度以下のプロセスを開発することが必要である。

このような観点から、我々はこれらの問題を解決するための新しい方法の研究を進めている。一つの目標は、ペロブスカイト形成のために、DMF と GBL を用いるプロセスを、水とアルコールを用いるプロセスに変えていくことである。DMF 及び GBL は、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{PbBr}_2$ 、および  $\text{PbCl}_2$  として鉛化合物を溶解するために使用される。しかし、DMF 及び GBL (特に DMF) は有害であり、それらは高沸点 (~200 度) であるため、溶媒を完全に除去するためには、高温・真空が必要になる。そこで、我々は、水に溶解することができる鉛源として  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  硝酸鉛に注目した。ペロブスカイト膜の製膜プロセスは下記の通りである。まず、硝酸鉛水溶液を電極基板上にスピコート法により製膜した。硝酸鉛をコートした電極を、ヨウ化メチルアンモニウム溶液の 2-プロパノール溶液に浸漬した。電極を溶液から取り出した後、ペロブスカイト膜を形成するために 15 分間 100°C で加熱乾燥を行なった。この方法により調製したペロブスカイト型太陽電池のエネルギー変換効率率は、従来法で作製したものと同等の変換効率であった。水と 2-プロパノールを使用することで、より低い環境負荷で、ペロブスカイト膜を作製できることを明らかにした<sup>5)</sup>。

プラスチック電極基板上に、酸化チタン電極を製膜するためには、低温製膜法が必要となる。高い変換効率ペロブスカイト太陽電池には、通常、 $\text{TiO}_2$  の半導体層が用いられている。しかし、電極膜となる  $\text{TiO}_2$  の半導体膜の製造は、プラスチックフィルムに適用することができない約 500°C の高温焼成過程が必要である。我々は、結晶性の高いブルッカイト型の  $\text{TiO}_2$  を使用することで、150 度以下の低温プロセスで、プラスチックフィルム上に酸化チタン半導体膜を効率よく製膜できることを見出した。現在では、低温製膜酸化チタン電極により、17% のエネルギー変換効率を達成することに成功している。

これらの方法を適用し、さらに改良をすすめることで、宇宙機にも搭載できるような軽量薄膜型ペロブスカイト型太陽電池を、ポリイミドフィルムまたはアルミニウム箔上に製膜できるような製造方法についても、今後検討を進める計画である。

## References

- 1) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science*, 2012, 338, 643-647.
- 2) Best Research-Cell Efficiencies (Rev 03-09-2016)
- 3) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050-6051.
- 4) A. Kojima, M. Ikegami, K. Teshima and T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2012, 41, 397-399.
- 5) T.-Yu Hsieh, T. C. Wei, K.-L. Wu, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 13294-13297.
- 6) A. Kogo, Y. Sanehira, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *J. Mater. Chem. A.*, 2015, 3, 20952-20957.