



The exploration of Pb (Lead) free semiconducting materials for solar cells

太陽電池利用を志向した非鉛材料の探索

大阪大学大学院 工学研究科 応用化学専攻

西久保 綾佑

自己紹介

経歴

- 2012~2016年： 大阪大学工学部（学士）
2016~2018年： 大阪大学大学院工学研究科（修士）
2018~2021年： 大阪大学大学院工学研究科（博士 Ph.D）
日本学術振興会(JSPS)特別研究員
2019年9~12月： スイス連邦工科大学ローザンヌ校
（留学 / Mohammad K. Nazeeruddin教授）
2021年~： 大阪大学大学院工学研究科 副教授

論文（全22報）

1. R. Nishikubo, N. Tohnai, I. Hisaki, A. Saeki* *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1700047.
2. R. Nishikubo, N. Ishida, Y. Katsuki, A. Wakamiya, A. Saeki* *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 19650–19656.
3. R. Nishikubo, A. Saeki* *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 5392–5399.
4. R. Nishikubo, A. Saeki* *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2019**, 32, 735–740.
5. R. Nishikubo, H. Kanda, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, G. Pozzi, A. M. Asiri, M. K. Nazeeruddin*, A. Saeki* *Chem. Mater.* **2020**, 32, 6416–6424.

他17報

指導教官



Professor Akinori Saeki



Professor Mohammad
Khaja Nazeeruddin



緒言：従来の太陽電池、新しい太陽電池

従来の太陽電池 ～シリコン (Si) 太陽電池～

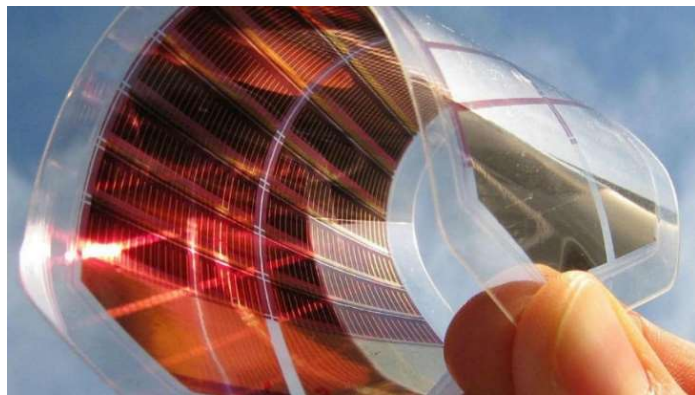


良い点：発電の性能は高い（15～25%）

悪い点：

- ・ 製造コストが高い
- ・ 重い
- ・ 厚みがあり、曲げられない

近年の太陽電池研究



屈曲できる・軽量・安価な薄膜太陽電池は
新世代の太陽電池として有望。

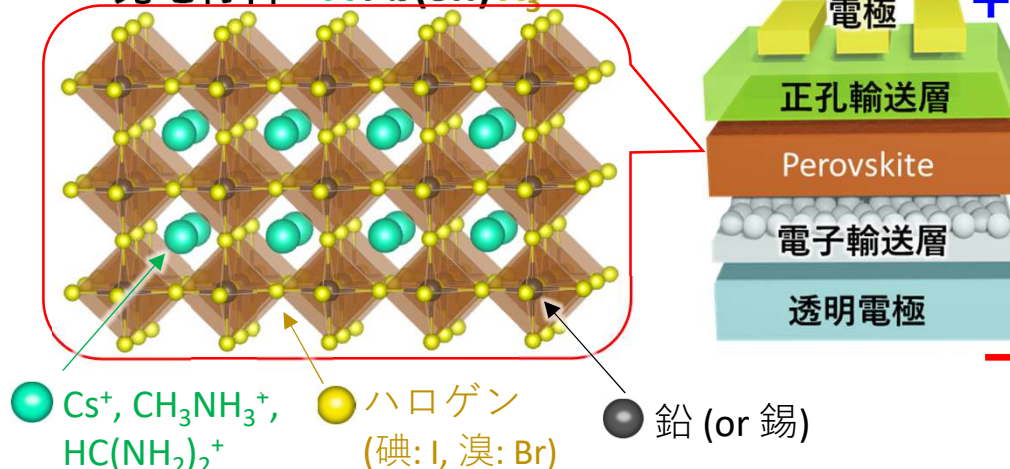
- 無機系（量子ドット 等）
- 有機系（高分子、低分子 等）
- 有機無機ハイブリッド系（**ペロブスカイト** 等）

<https://medium.com>

緒言：鉛ペロブスカイト太陽電池

鉛ペロブスカイト(Perovskite)太陽電池

発電材料： $A\text{Pb}(\text{Sn})\text{X}_3$



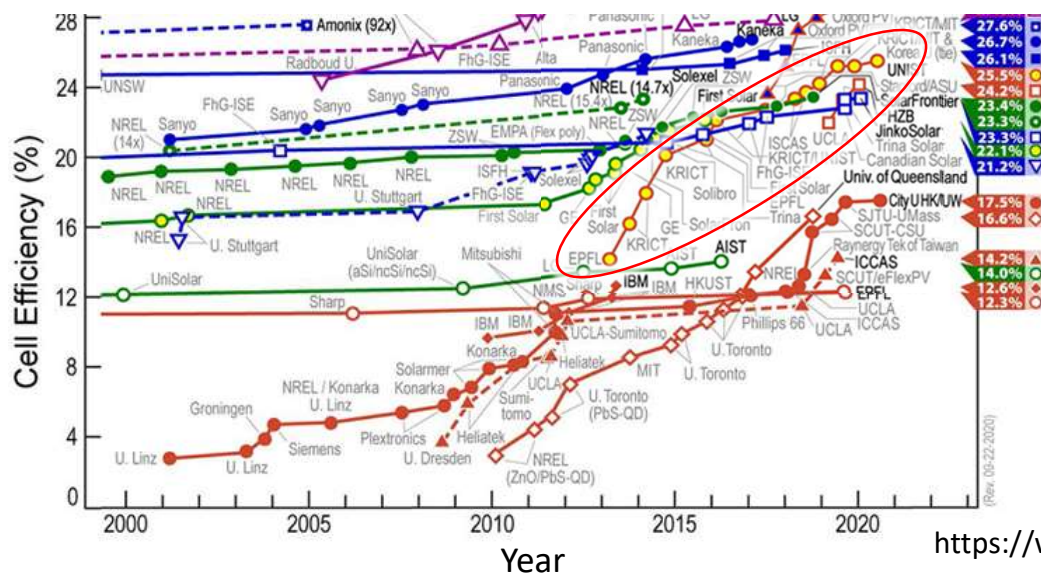
✓ 非常に高い変換効率 (~ 25%)

✓ 溶液による印刷製造が可能
→ 低コスト



次世代太陽電池として注目されている。

太陽電池性能の推移



シリコン (Si)
ペロブスカイト (Perovskite) —●—

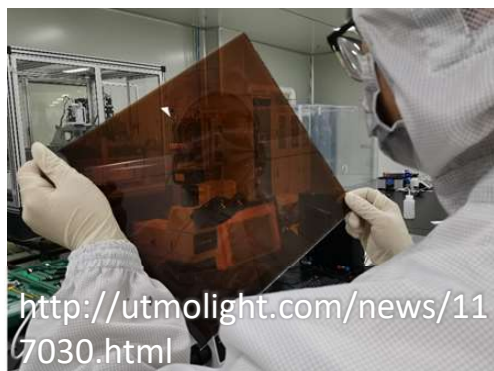
10年という短い期間で、
性能が大幅に向上

(12% → 25%)

<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

緒言：ペロブスカイト太陽電池のトップ企業

世界中で多くの企業がペロブスカイト太陽電池の実用化を目指している。



极电光能
UtmoLight



<http://www.gclnewenergy.com/en>



<https://www.oxfordpv.com/>



<https://sauletech.com/>



<https://www.jinkosolar.com/jp>



<https://u-renew.com/>

Panasonic

<https://www.panasonic.com/jp/home.html>

TOSHIBA

<https://www.global.toshiba/jp/top.html>

SEKISUI

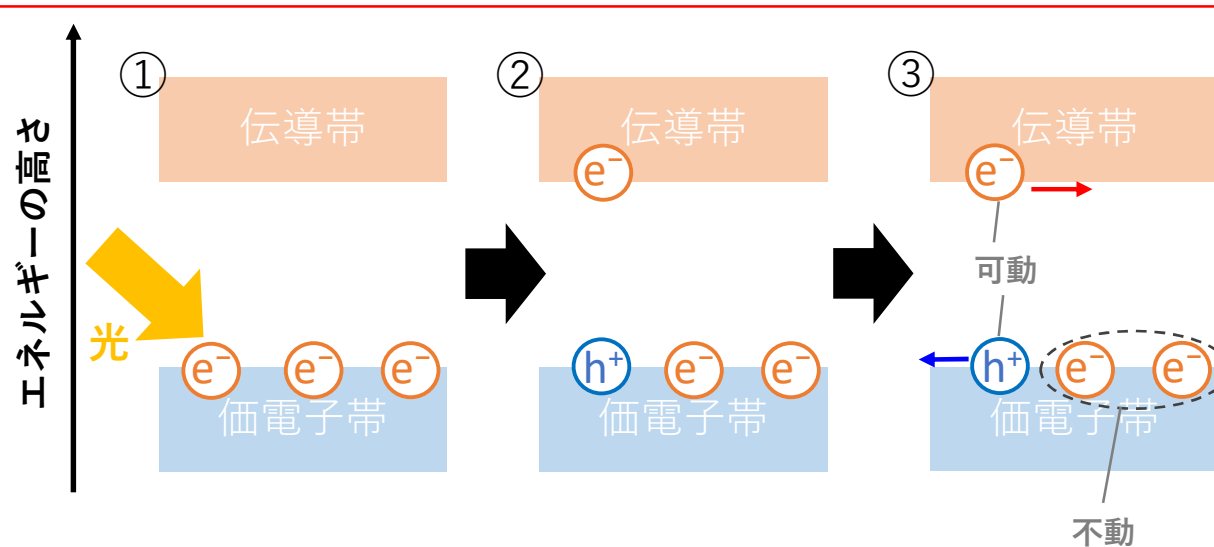
<https://www.sekisui.co.jp/>

他数十社

中華企業である极电光能 (UtmoLight) は、大面積のペロブスカイト太陽電池で20%の変換効率を達成している → 世界トップレベル

緒言：太陽電池の原理

鉛ペロブスカイトなどの半導体に光をあけると



① 光を吸収し、材料内の電子*がより高いエネルギー状態になる。

*電子(e^-): マイナスの電気を持つ粒子

② 電子が抜けた場所は プラス の電荷をもつ穴になる
→ “正孔”という。

③ 光を吸収した電子と正孔が、逆方向に動く
→ 電流が発生



乾電池と同じように
+ と - ができる



緒言：鉛ペロブスカイトの問題点

◆ 問題点 1：耐久性

空気中の水分や、熱により、鉛ペロブスカイトは劣化しやすい。

◆ 問題点 2：毒性

鉛ペロブスカイト **毒性が非常に高い**。
水に溶けやすいため、自然環境に流出しやすい。



ベートーベンの死因は鉛中毒の可能性が高い



ローマ帝国の水道管は鉛 → 鉛中毒が発生



最近では鉛の使用にも規制がある（欧州のRoHS規制等）



社会の中で広く使うには大きな問題。
他の安全な元素を使った材料が求められる。

緒言：非鉛材料の候補

元素周期表

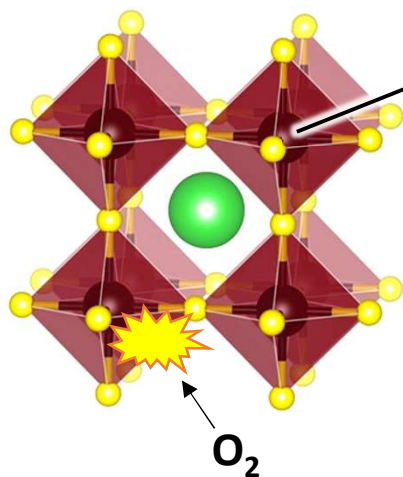
13	14	15
31	32	33
Ga Galium	Ge Germanium	As Arsenic
49	50	51
In Indium	Sn Tin	Sb Antimony
81	82	83
Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth

鉛ペロブスカイトの高い性能は、鉛原子が優れた“電子構造”をもつため。

錫(Sn)、銻(Sb)、鉍(Bi)は鉛と似た電子構造を持つ。
(具体的には、 $5s^25p^0$, $6s^26p^0$ の電子構造)

➡ 優れた性能が期待される

錫ペロブスカイト



材料内部の鉛 → 錫に置換

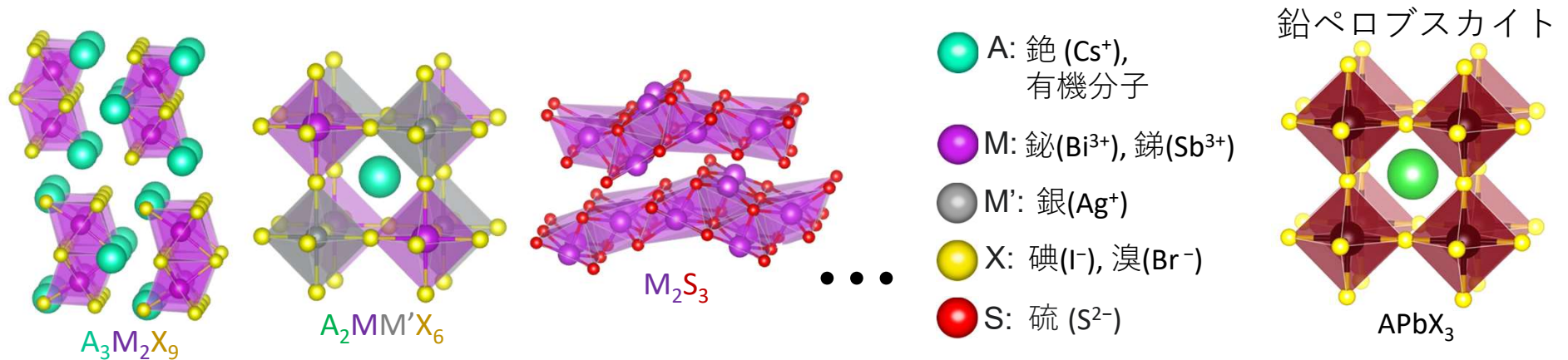
鉛を錫に変更しても、性能は高い。

しかし耐久性が非常に低い。酸素に少しでも触れると劣化。封止しても長期使用は不安。

➡ 鉍(Bi)や銻(Sb)に注目。

緒言・目的

◆ 鉍(Bi)・銻(Sb)を用いた発電材料の設計



多様な結晶構造が提案されている。しかし、どれが本当に優れているかは不明。

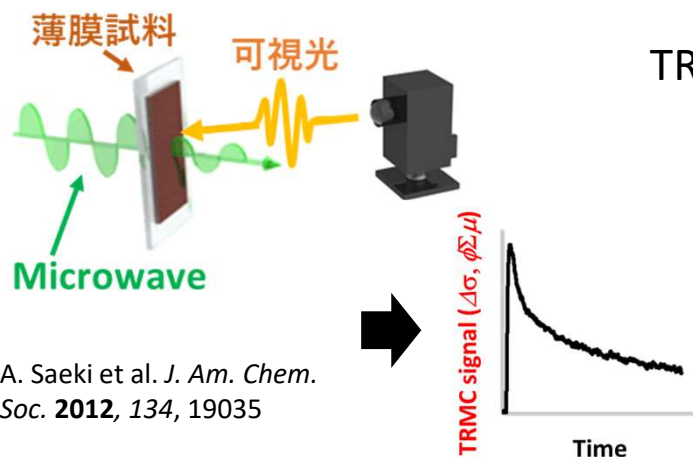
→ 本質的に優れた材料を探す必要がある。

◆ 研究目的

- ・ 多様なBi, Sb系材料を作り、その中から優れた性能を持つものを見つける。
- ・ 材料の性能を向上させる新規プロセスを開発する

材料探索の手法

時間分解マイクロ波伝導度法 (Time-Resolved Microwave Conductivity: TRMC)

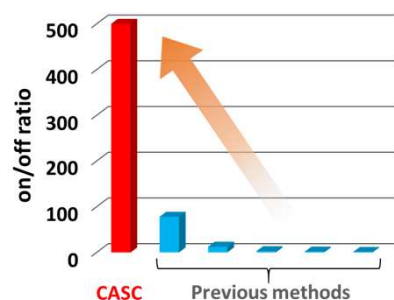
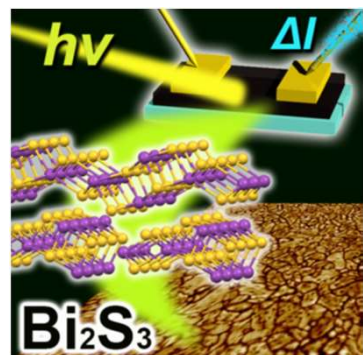


TRMC: 光により励起された電子・正孔の動きやすさを、マイクロ波（微波）により測定する装置。

材料本来の性能を評価することができる。

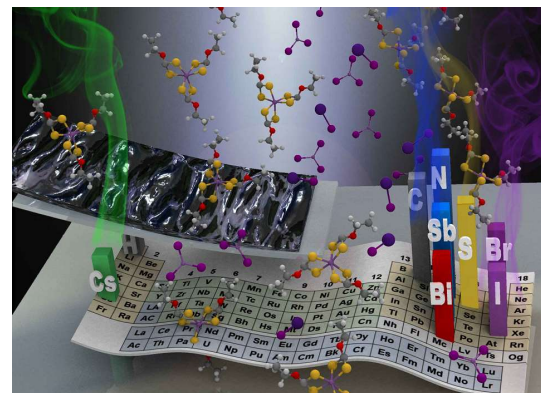
多様な材料を測定

1章：まず硫化鉍 (Bi_2S_3) に注目



J. Phys. Chem. Lett., **2018**, 9, 5392.

2章：次にSb複合アニオン材料に注目

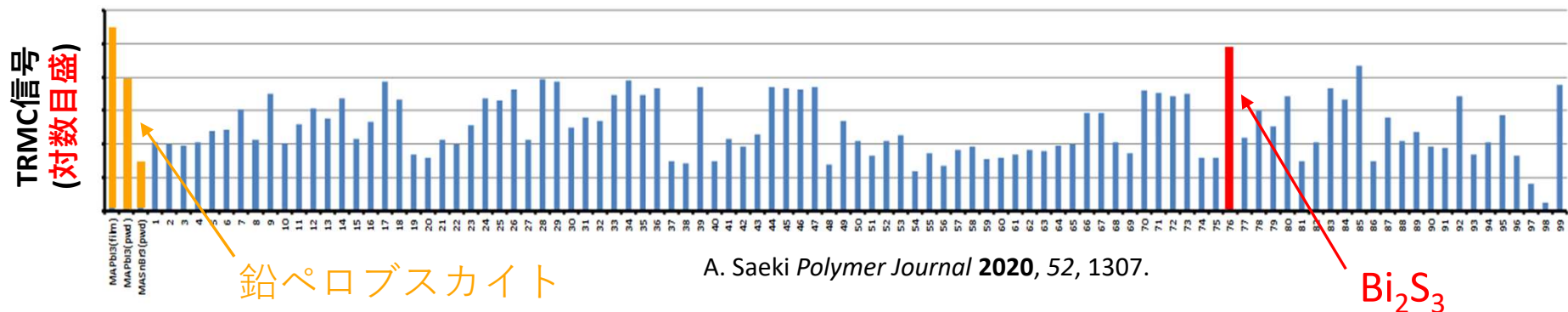


Chem. Mater. **2020**, 32, 6416.

1章 イントロダクション

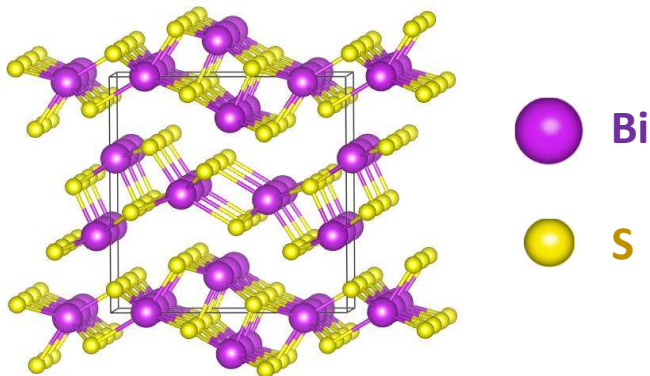
研究背景

まずはTRMCを用いて既存材料を大量に測定



⇒ 無機半導体の中でも高い伝導度信号を示す**硫化鉍 (Bi_2S_3)** は有望。

Bi_2S_3 の結晶構造



Bi_2S_3 の特長

- ✓ 比較的安価・安全
- ✓ 広い範囲の光を吸収できる
- ✓ 安定性・耐久性が高い

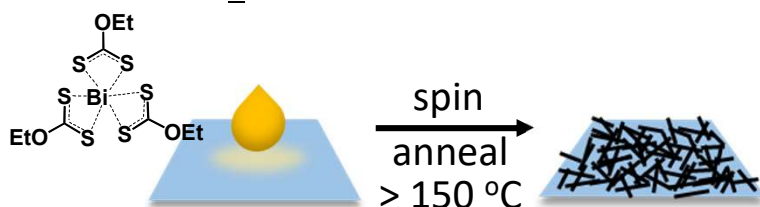
1章 イントロダクション

問題点

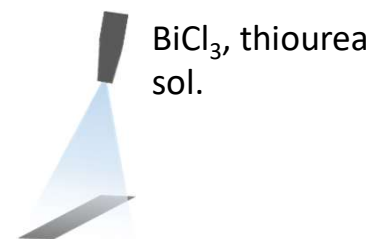
Bi_2S_3 は有機溶媒に不溶 $\Rightarrow$ 鉛ペロブスカイトのような塗布成膜が不可。

既存の塗布成膜法と問題点

1. $\text{Bi}(\text{EtXa})_3$ 熱分解

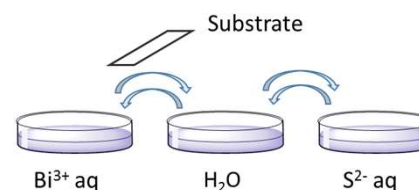


2. Spray-Pyrolysis

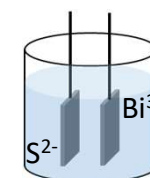


1, 2 $\Rightarrow$ 膜平坦性や純度が劣る。

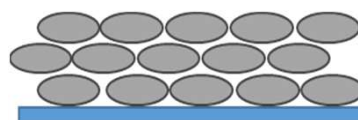
3. SILAR法



4. Chemical bath deposition (CBD)



5. ナノ粒子塗布



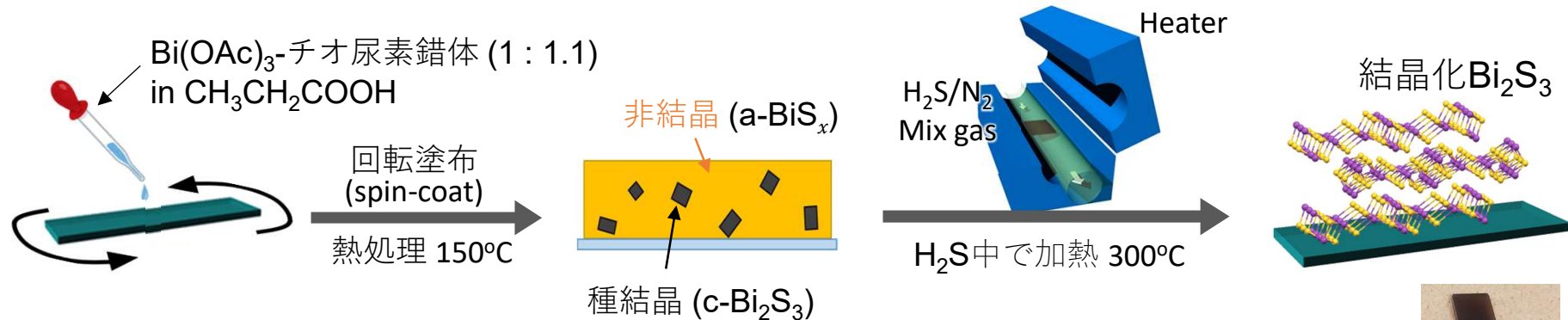
3~5 $\Rightarrow$ 膜を形成する結晶が小さいため、電気が流れにくい。

対策

膜平坦性・結晶の大きさ・純度を向上させる新しい塗布プロセスを開発することでデバイス応用を行う。

新規塗布法(CASC法)の概要図と特長

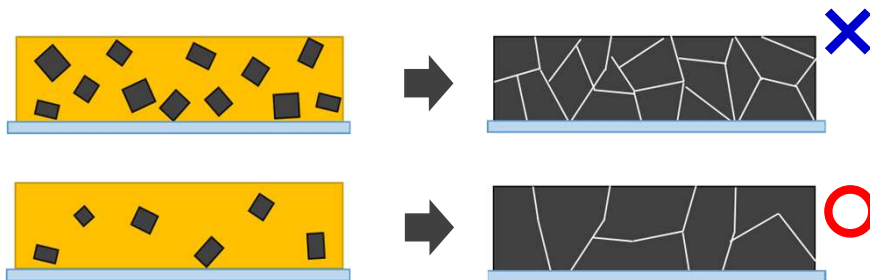
Chemically-assisted spincoat & crystallization (CASC) process



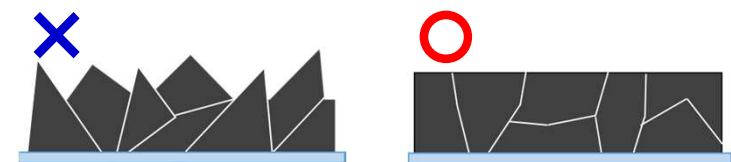
新規プロセスを開発 → Bi_2S_3 結晶相が高品質に得られた。

CASC法の特長

1. 結晶が大きく成長



2. 高純度、かつ膜表面の平坦性が高い



SI (TRMCによる光電気物性評価)

◆ TRMC信号

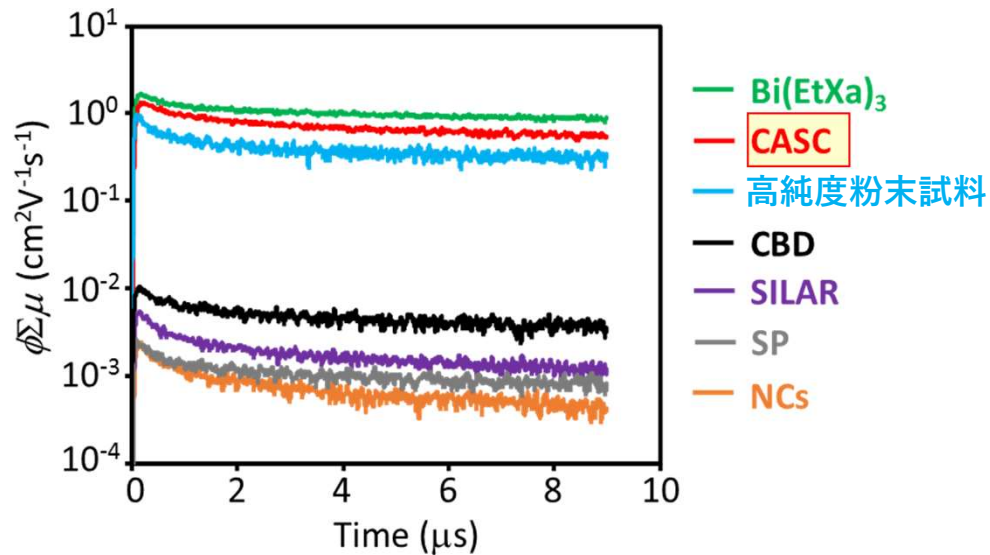


Fig. TRMC decay of Bi₂S₃ films prepared by various methods.

◆ 電荷キャリア寿命 (指数関数近似より)

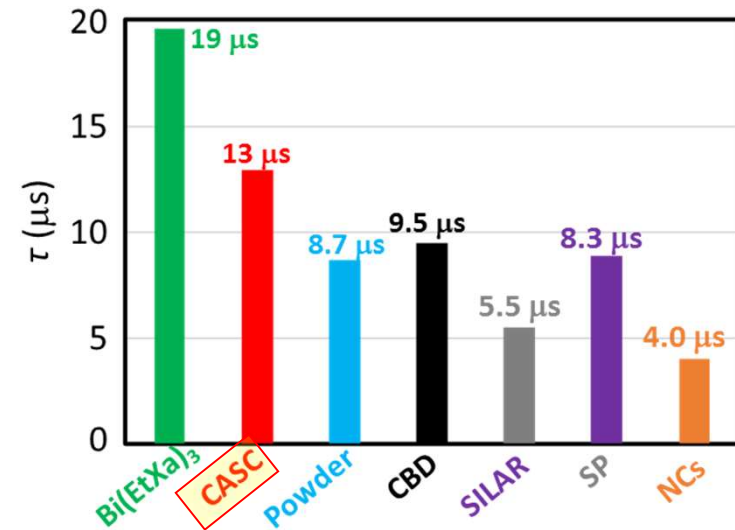


Fig. Effective lifetimes (τ s) of the TRMC decays obtained by analysis with a double-exponential function: $A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$, $\tau = (A_1(k_1)^{-1} + A_2(k_2)^{-1})(A_1 + A_2)^{-1}$.

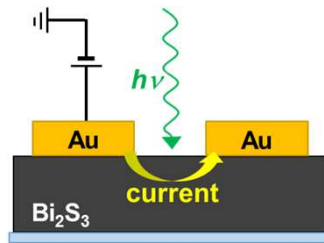
CASC法・Bi(EtXa)₃熱分解で得られた薄膜は伝導度信号が高く、キャリア寿命も長い。



大きな結晶サイズ、低いトラップ密度による。

光センシング機能

Bi₂S₃ 光センサー作製

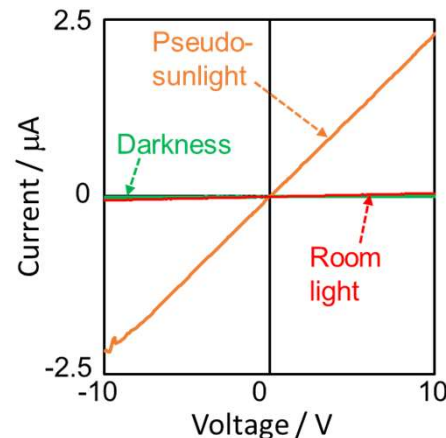


露光時の電極間の伝導度変化から光の on/off を感知
($\text{on/off} = J_{\text{light}}/J_{\text{dark}}$)

高い明電流、低い暗電流が必要

光センシング性能 (on/off比) 評価

◆ CASCサンプルのJV測定



on/off比

室内灯：8

Xeランプ：460

Fig. JV measurement result of CASC-Bi₂S₃ photoresistor.

◆ 各Bi₂S₃薄膜のon/off比の比較

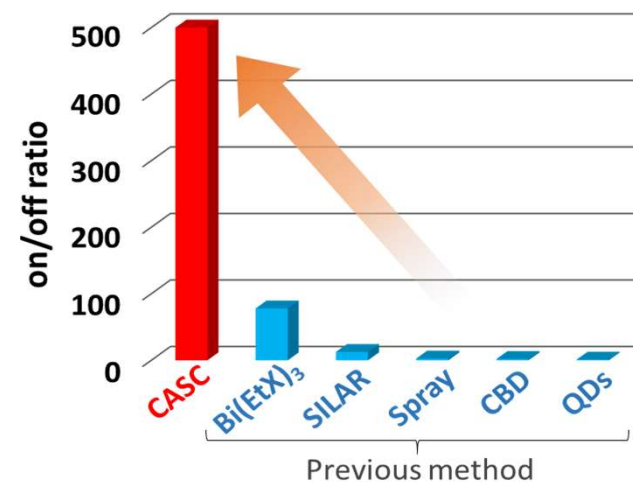


Fig. On/off ratio of Bi₂S₃ photoresistor prepared by various methods.

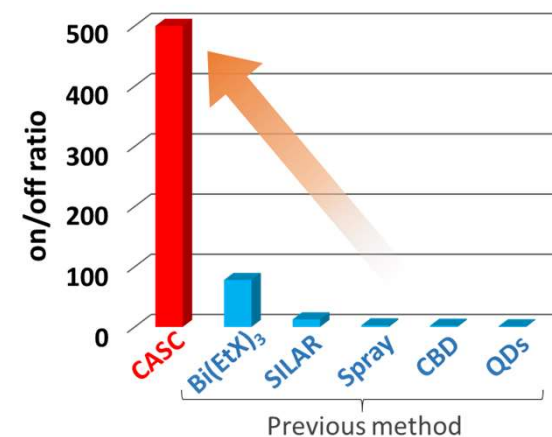
CASC膜では他手法で得られた薄膜に比べ、高いon/offセンシング機能

硫化鎘 (CdS) 光センサーの代替として有望

1章 結論

- ✓ 高い平坦性と大きな結晶サイズを両立する新規プロセス（CASC法）を開発。
- ✓ CASCプロセスで得られた薄膜は、光センサーとして高いon/off比を示し、従来のCdS光センサーの代替として有望。
- ✓ しかし、太陽電池としては利用できなかった。（ Bi_2S_3 は電子の輸送には優れているが、正孔の輸送は苦手）

R. Nishikubo, A. Saeki, "Solution-Processed Bi_2S_3 Photoresistor Film To Mitigate a Trade-off between Morphology and Electronic Properties", *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9, 5392–5399.



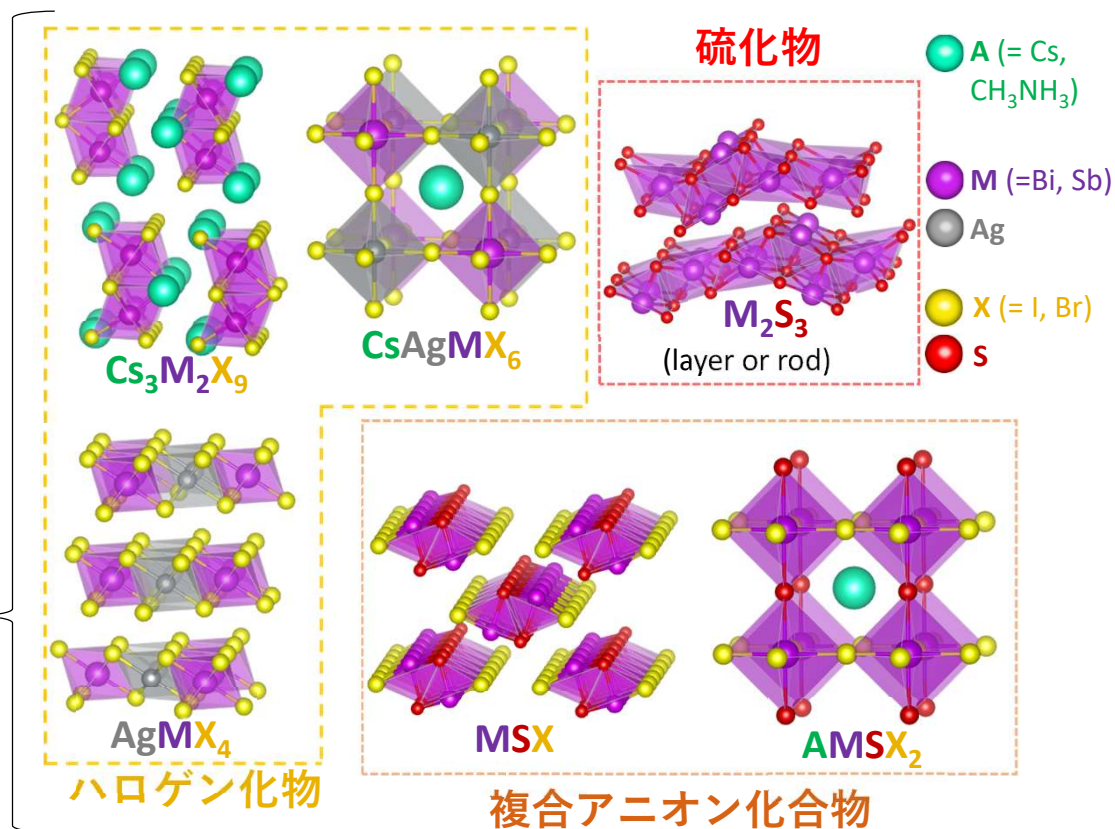
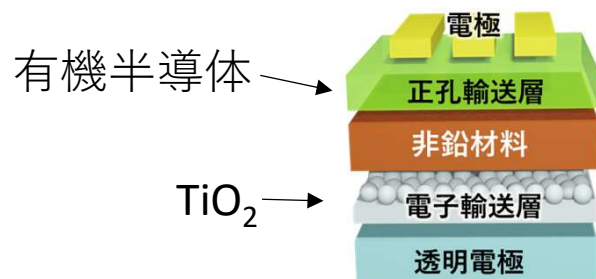
2章 イントロダクション

研究背景

硫化ビスマスは太陽電池に不向き



ビスマス・アンチモン系材料に注目し、さらに多くの材料を探索。

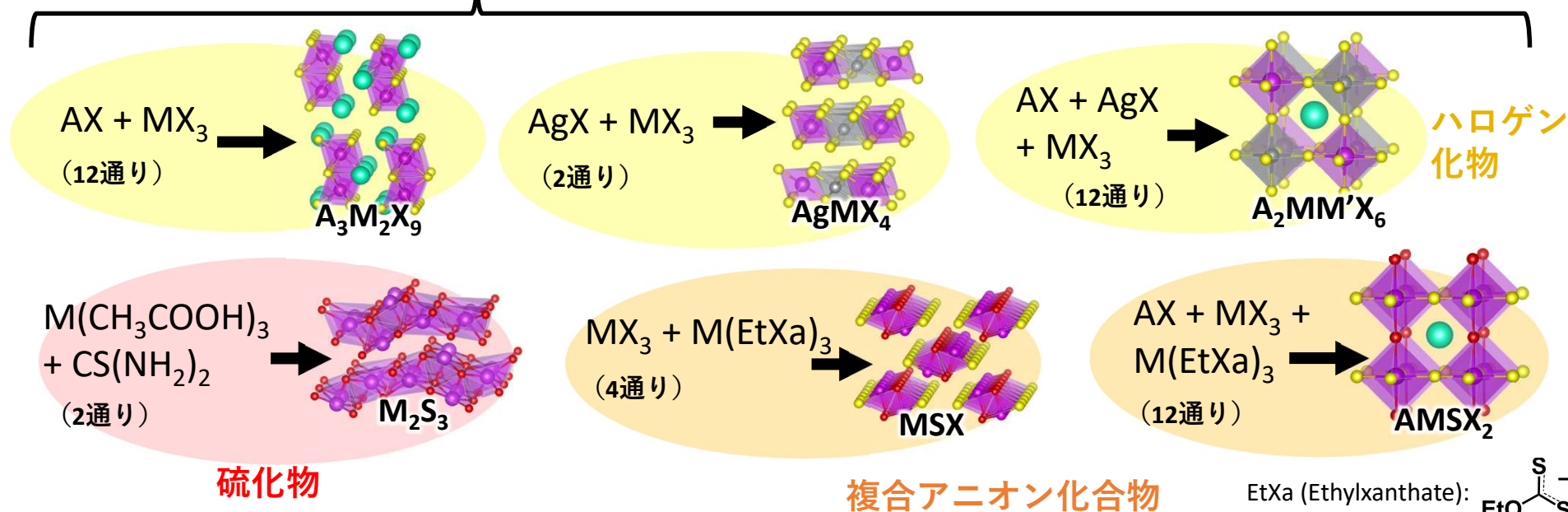
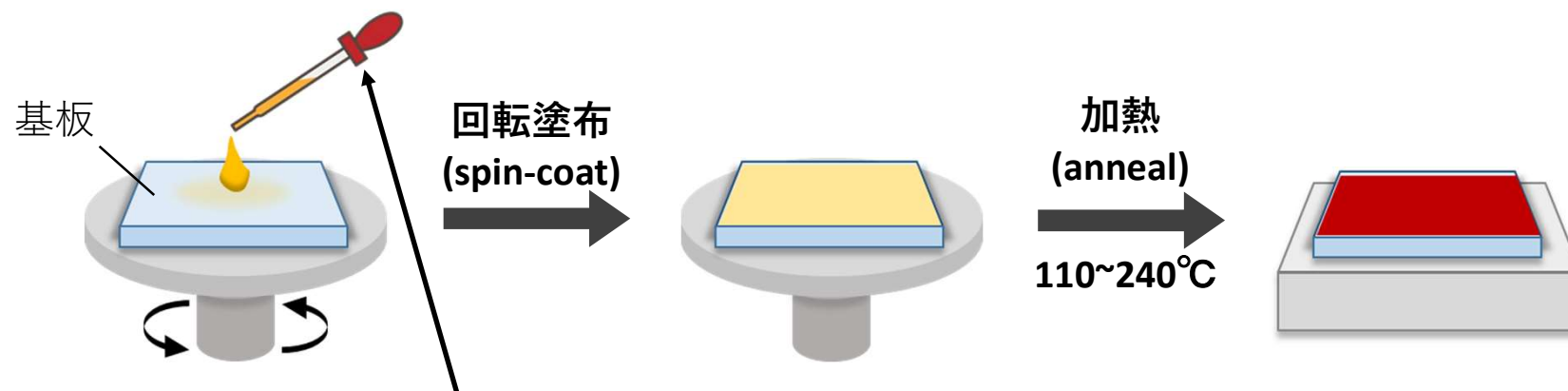


研究目的

多様なBi/Sb系材料において、優れた性能を示すBi,Sb系発電材料、最適な素子構造を見出し、高性能化への指針を確立する。

薄膜サンプルの作製方法

原料を溶かした溶液を塗るだけのシンプルな手法で薄膜サンプルを作製。

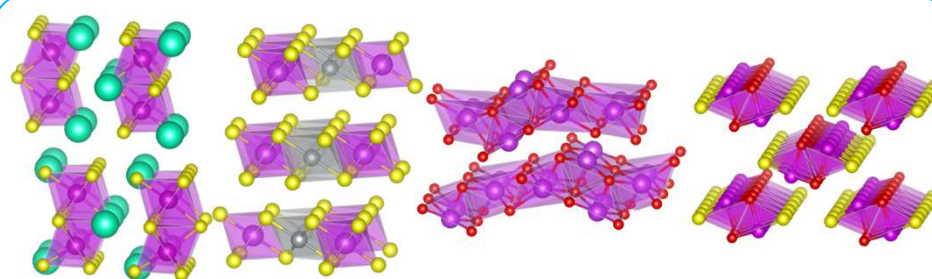


各種薄膜サンプルの同定

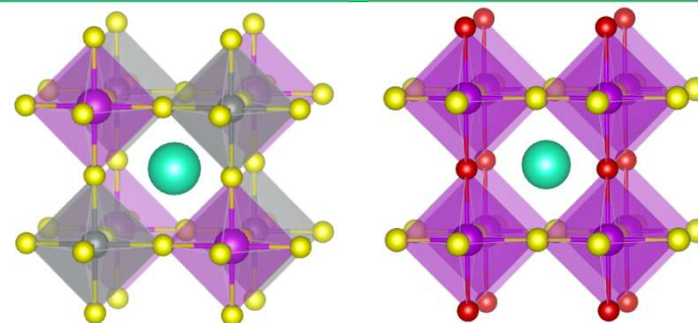
作成したサンプルの結晶構造の解析結果を分類

A: 目的物が正しく得られた
B: 別の結晶相が一部混合
C: 目的物が作れなかった
U: 解析不可能

Crystal structure	Precursor	Class	Precursor	Class
A ₃ M ₂ X ₉	Cs ₃ Bi ₂ I ₉	A	Cs ₃ Sb ₂ I ₉	A
	MA ₃ Bi ₂ I ₉	A	MA ₃ Sb ₂ I ₉	A
	FA ₃ Bi ₂ I ₉	A	FA ₃ Sb ₂ I ₉	A
	Cs ₃ Bi ₂ Br ₉	A	Cs ₃ Sb ₂ Br ₉	A
	MA ₃ Bi ₂ Br ₉	A	MA ₃ Sb ₂ Br ₉	A
	FA ₃ Bi ₂ Br ₉	A	FA ₃ Sb ₂ Br ₉	A
MSX	BiSI	B	SbSI	A
	BiSBr	A	SbSBr	U
Layered	Bi ₂ S ₃	A	Sb ₂ S ₃	A
	AgBiI ₄	A	AgSbI ₄	U
DP	Cs ₂ AgBiI ₆	C	Cs ₂ AgSbI ₆	C
	MA ₂ AgBiI ₆	C	MA ₂ AgSbI ₆	C
	FA ₂ AgBiI ₆	C	FA ₂ AgSbI ₆	C
	Cs ₂ AgBiBr ₆	A	Cs ₂ AgSbBr ₆	B
	MA ₂ AgBiBr ₆	A	MA ₂ AgSbBr ₆	C
	FA ₂ AgBiBr ₆	U	FA ₂ AgSbBr ₆	C
SAP	CsBiSI ₂	C	CsSbSI ₂	U
	MABiSI ₂	C	MASbSI ₂	B
	FABiSI ₂	C	FASbSI ₂	C
	CsBiSBr ₂	C	CsSbSBr ₂	C
	MABiSBr ₂	C	MASbSBr ₂	C
	FABiSBr ₂	C	FASbSBr ₂	C

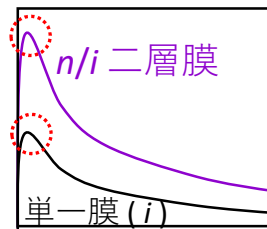
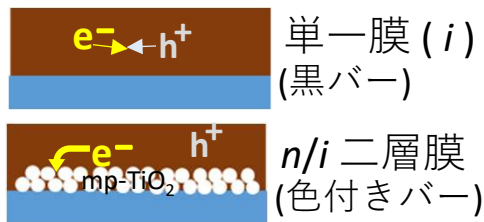


目的物を正しく合成できた。



一部の組成（元素の組合せ）を除き、大部分は目的物にならなかった。

TRMCによる光伝導特性評価



信号の最大値をサンプルごとにプロット

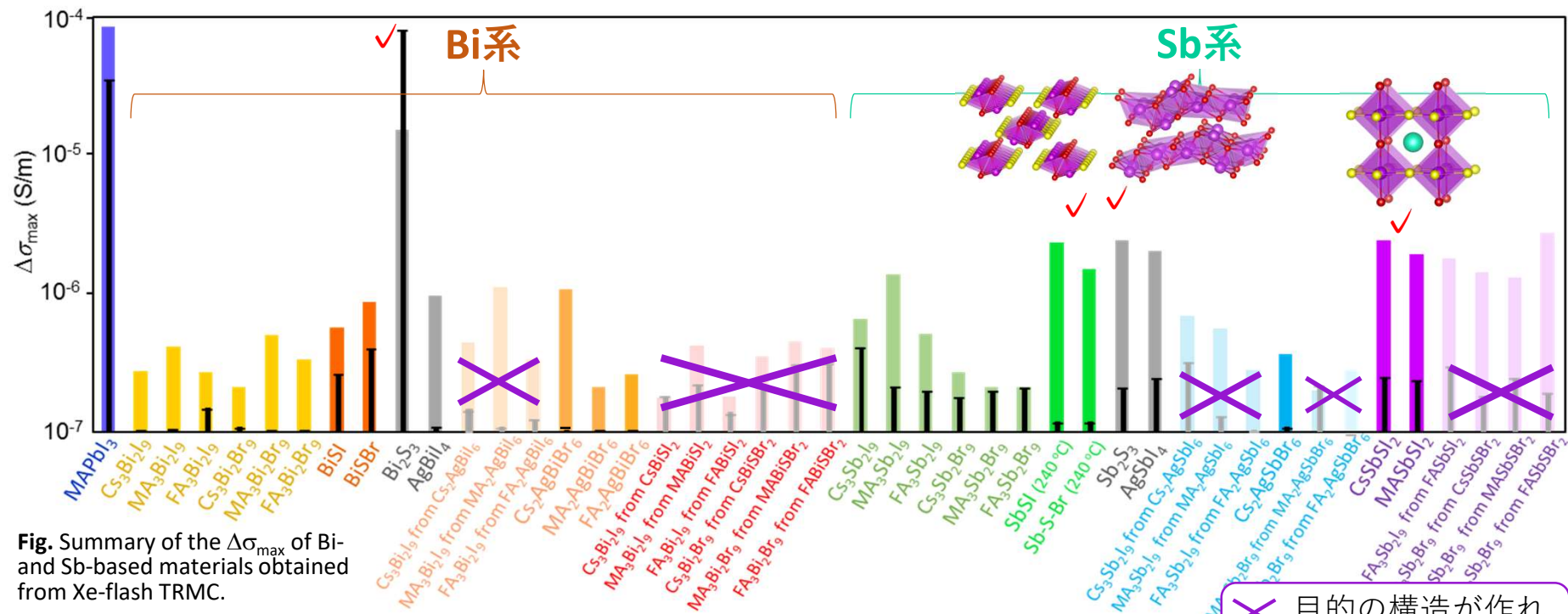


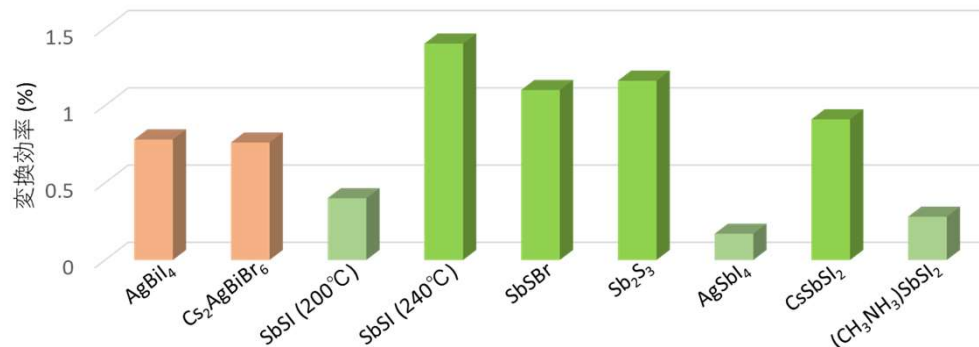
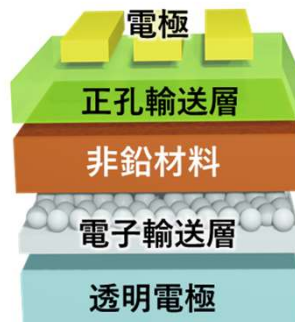
Fig. Summary of the $\Delta\sigma_{\max}$ of Bi- and Sb-based materials obtained from Xe-flash TRMC.

✓ 高いTRMC信号 $\Rightarrow$ 電子の移動速度が速く、太陽電池に有利

✓ **Sb系硫化物、複合アニオン材料**が高い信号 $\Rightarrow$ **潜在能力が高い**

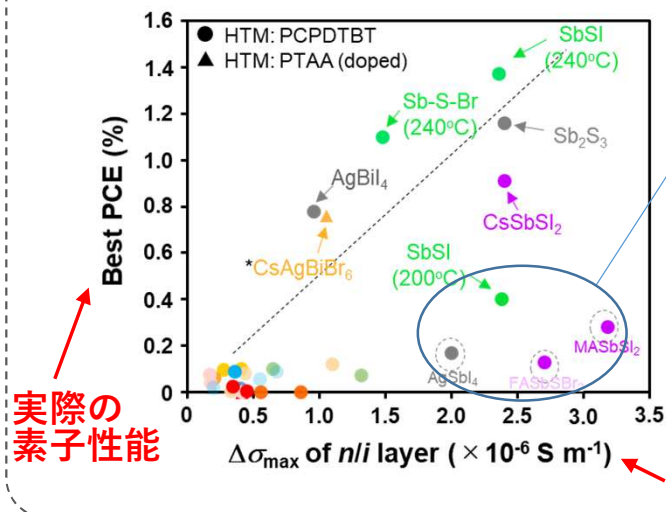
太陽電池性能

太陽電池素子を実際に試作



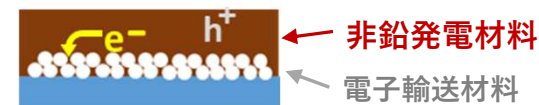
SbSIは最近報告された新しい材料であり、比較的高い性能を示した。

TRMCと素子性能の相関



TRMCの結果と相関しないものもある

➡ 今回のTRMCは電子の輸送 (マイナスの電気) のみ観察していたため。

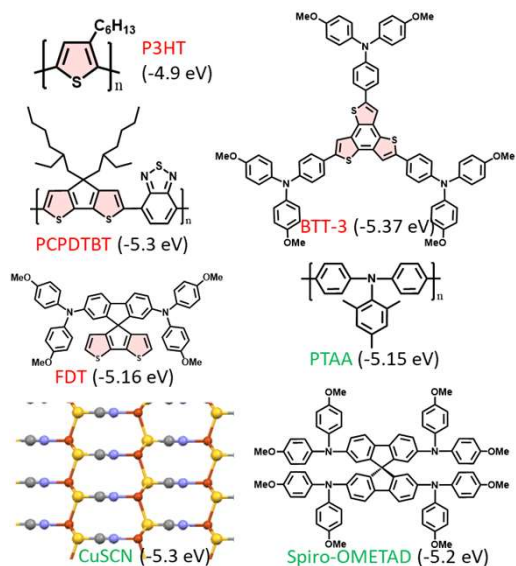


それでもTRMCは材料探索に有効

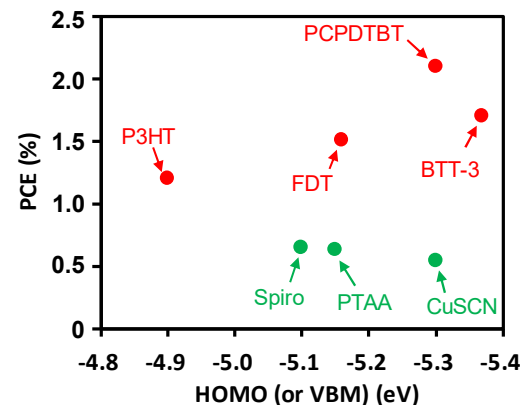
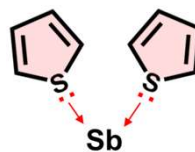
しかし変換効率は低い ⇒ 太陽電池素子の構造を改善する必要あり

正孔輸送材(HTM)の化学構造の効果

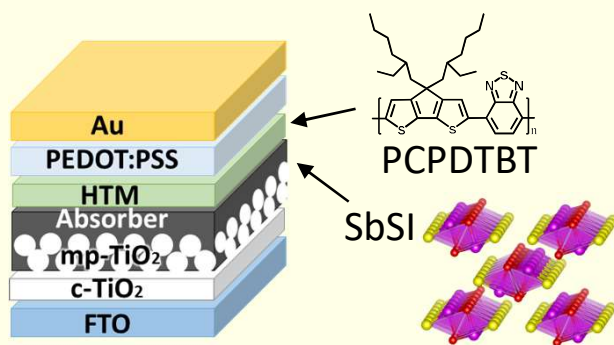
SbSIを活性層とし、異なる構造の正孔輸送材 (HTM) を用いて素子性能を評価



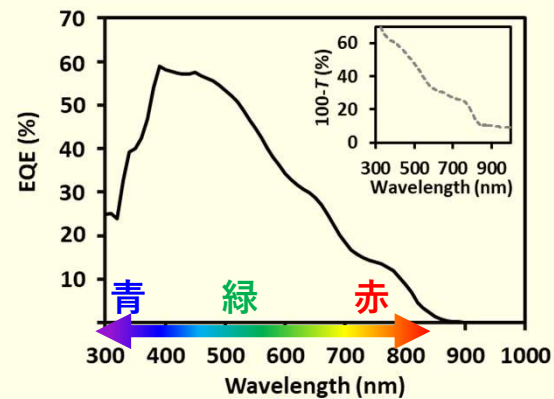
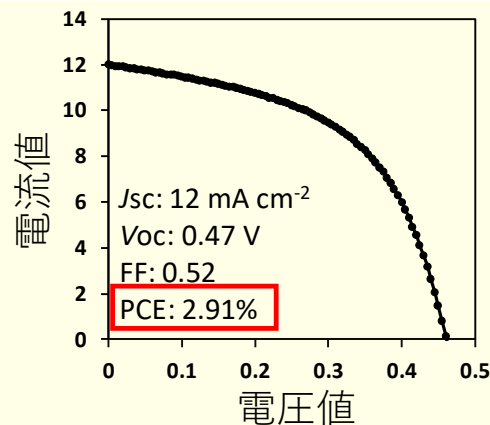
- Including thiophene unit
- Not including thiophene unit



チオフェン環含有HTMにおいて高いPCE



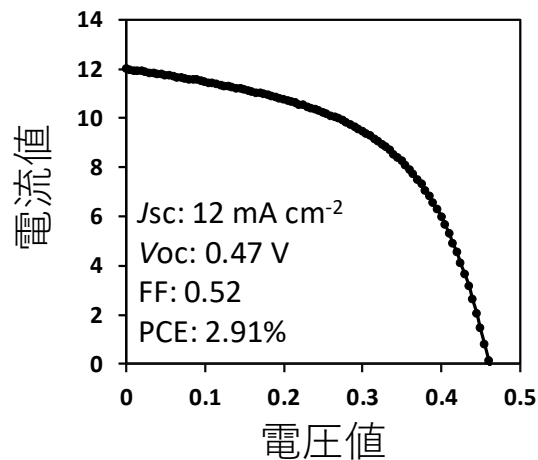
最適化したデバイス構造



非鉛材料としては非常に高い効率 (2.91%)

SbSIの問題点と、今後の材料開発の展望

◆ 問題点

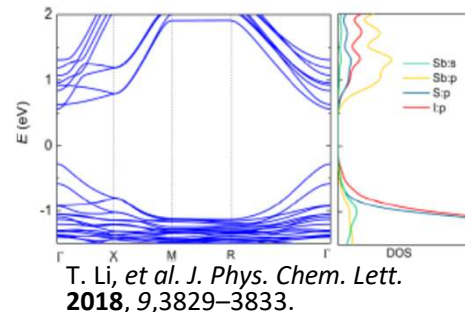
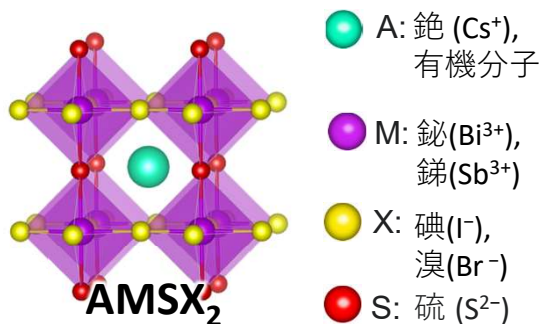


✓ 吸収した光を電気に変える効率が高いが、**光の吸収が不十分。**

✓ 「**電圧**」が低い。これは材料自体の結晶構造や品質 (純度) に問題があるため。

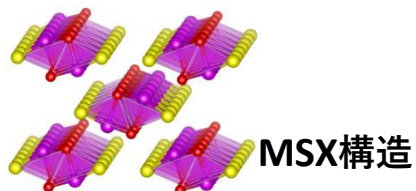
光吸収の増加、結晶構造の改善、高品質化が必要

◆ 今後の展望



理論計算によると AMSX₂ 構造が有望

しかしこの材料はまだ正確に作れない ⇒ 今後の課題



MSXでは光の色を識別する新機能を発見 ⇒ 後日論文発表

2章 結論

- ✓ Sb系複合アニオン材料では高いTRMC信号が得られ、多くの材料の中でも特に優れた電荷輸送特性を持つ。
- ✓ SbSIが最も優れた太陽電池性能を示した。また、TRMCが材料探索の手法として優れていることを示した。
- ✓ 光吸収がより強く、電圧ロスの小さい材料を新たに開発する必要がある。

R. Nishikubo, H. Kanda, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, G. Pozzi, A. M. Asiri, M. K. Nazeeruddin, A. Saeki, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 6416–6424.

谢谢