

高効率ペロブスカイト太陽電池のための電子回収層材料の開発

Electron Collecting Materials for High-Performance Perovskite Solar Cells

京都大学化学研究所 助教 中村 智也

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Tomoya Nakamura

要旨

金属ハライドペロブスカイト半導体 (ABX_3 型: A=1価カチオン、B=2価金属イオン、X=ハライド) を光吸収層に用いた太陽電池が、次世代の塗布型太陽電池として注目を集めている。本太陽電池の特性向上には、ペロブスカイト層の高品質化に加え、光励起により生じた電荷を効率的に取り出す電荷回収材料の開発も重要となる。本研究では、(1) 電荷回収を促進するためのペロブスカイト層—電荷回収層界面の構造修飾法の開発、および(2) 単分子で用いる新規電子回収材料の開発に取り組んだ。

1. はじめに

近年、ペロブスカイト半導体材料を用いた太陽電池が、材料の溶液を塗って作製できる次世代型太陽電池として注目を集めている。この材料は、 ABX_3 型 (A=1価カチオン、B=2価金属イオン: Pb^{2+} or Sn^{2+} 、X=ハライド) 構造で表される (図1)。本太陽電池は、材料を基板やフィルムに「塗る」ことにより作製でき、軽量で柔軟な形状をもたせられることを特徴とする。その光電変換効率は2012年以降急速に向上し、わずか10年程度で25%を超え、シリコン太陽電池にも匹敵するレベルまで向上してきた。所属グループでは、材料化学の観点から、用いる前駆体材料に含まれる不純物に着目し、「独自の高純度化材料の開発」と、塗布・乾燥過程でのペロブスカイト半導体薄膜の形成メカニズムの解明に基づいた「独自の成膜法の開発」というアプローチにより、ペロブスカイト太陽電池の高性能化に取り組んできた^[1]。

本太陽電池の特性向上には、ペロブスカイト層の高品質化に加え、光励起により生じた電荷を効率的に取り出す電荷回収材料の開発も重要となる。そこで本研究では、(1) ペロブスカイト層—電荷回収層界面の構造修飾により、電圧のロスを抑えて電荷を効率的に回収する手法の開発を行った。また、(2) バルクの膜ではなく非常に薄い単分子膜として用いる新規電荷回収材料の開発にも取り組んだ。

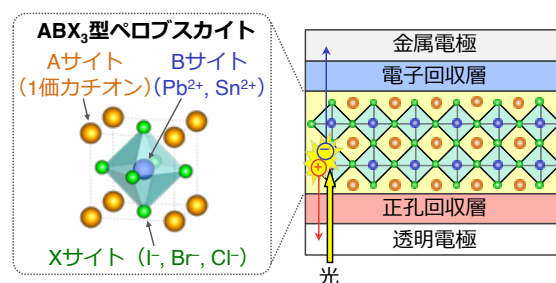


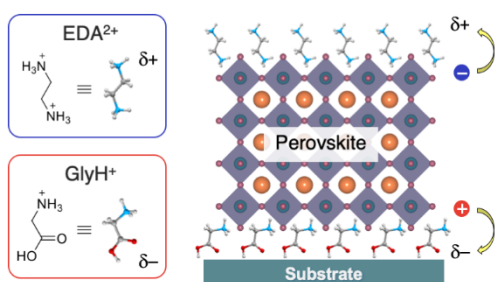
図1. ABX_3 型ペロブスカイト半導体の構造およびペロブスカイト太陽電池の素子構造。

2. 電荷回収層界面の構造修飾法の開発

Bサイトのイオンとしてスズと鉛を1:1で混合したSn-Pb混合型ペロブスカイト半導体は、太陽光を近赤外領域 (~1050 nm) まで広く吸収できるという利点がある。我々は、本材料に対して、電圧のロスを抑えて電荷を効率的に回収するための、独自の表面構造修飾 (パッシベーション) 法の開発に取り組んだ。具体的には、各電荷の取り出しに有利な電気双極子モーメントをもつように工夫した2つの分子材料 (グリシンとエチレンジアンモニウム) を設計し、ペロブスカイト層の上下の表面をこれらの分子で構造修飾する手法を開発した (図2a, b)。ペロブスカイト層の上面への構造修飾は、エチレンジアンモニウムジヨード ($EDAI_2$) の溶液の溶媒や塗り方を工夫することで達成することができた。一方で、ペロブスカイト層の下面への構造修飾については、ペロブス

カイト薄膜を塗布で成膜する際に、材料の溶液に 2 mol% のグリシン塩酸塩 (GlyHCl) を加えることで実現できることを見出した。これらの構造修飾を施したペロブスカイト薄膜に対して、イオンの分布を二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) を用いて観測したところ、860 nm の膜厚のスズ-鉛混合型ペロブスカイト薄膜の上層にはエチレンジアンモニウム、下層にはグリシンが選択的に存在することが確認された。

(a) Interface modification



(b) Charge extraction

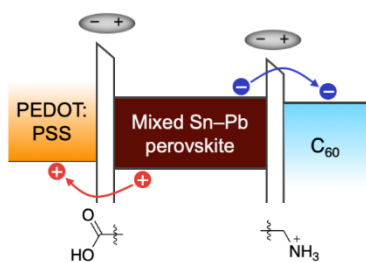
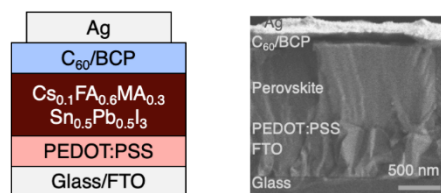


図 2. ペロブスカイト薄膜の上下表面の構造修飾 (パッシベーション) 法. (a) 模式図および (b) エネルギー準位図.

これらのペロブスカイト層の上下の表面パッシベーションにより、太陽電池の特性も大きく向上した (図 3a, b)。光電変換効率は、従来の手法で作製した太陽電池 (19.6%) に比べて、上面をエチレンジアンモニウムで構造修飾することで 21.7% へと向上し、さらに下面をグリシンで構造修飾することで 23.6% (短絡電流密度 32.1 mAcm^{-2} 、開放電圧 0.89 V、曲線因子 0.82) にまで向上することを見出した。この光電変換効率は、スズを含むペロブスカイト半導体材料を用いた太陽電池としても世界最高値となる。また、開放電圧は

最大で 0.91 V にまで向上した。これは、スズ-鉛混合型ペロブスカイト半導体をもつ 1.25 eV のバンドギャップに対してわずか 0.34 V のロスであり、ほぼ熱力学的な理論限界値を達成していることになる。今回のペロブスカイト層の上下の表面構造修飾により、なぜ開放電圧のロスが低減でき高い光電変換効率が得られるのかについても、蛍光分光、紫外光電子分光 (UPS) および電子スピン共鳴 (ESR) などの様々な先端分光法を用いた測定により、そのメカニズムと効果を明らかにした。エチレンジアンモニウムとグリシンで表面を構造修飾することで、表面にそれぞれ電子と正孔の取り出しに有利な正電荷と負電荷をもつ電気双極子を発現させることができる。ペロブスカイト薄膜から各電荷がこれらの電気双極子に引き寄せられることで、電圧のロスなく各電荷を上下の電荷回収層へと効率的に取り出すことができることがわかった (図 2b) [2]。

(a) Device structure



(b) J-V curves

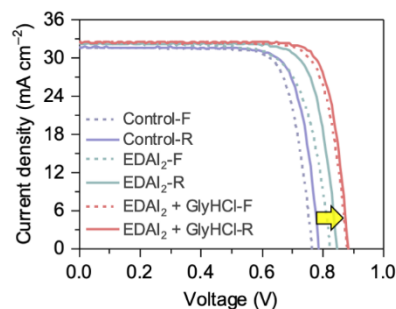
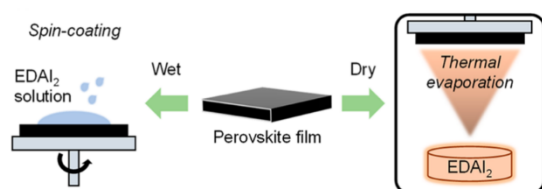


図 3. Sn-Pb 混合型ペロブスカイト太陽電池. (a) デバイス構造の模式図と断面電子顕微鏡像、および (b) 電流-電圧曲線.

EDAI₂ を用いた表面構造修飾法は、Sn-Pb 混合型に限らず、Pb 系や Sn 系のペロブスカイト太陽電池にも用いることができる (図 4a, b)。特に Sn

ペロブスカイトは、Pb や Sn-Pb ペロブスカイトと比べて溶媒に溶けやすく、非配位性極性溶媒であるイソプロパノールにも溶解してしまう。Sn ペロブスカイト薄膜の表面にスピコートによる構造修飾を行う場合 (wet 法) は、イソプロパノールに低極性のトルエンを 1:1 で混合した溶媒にエチレンジアンモニウムジヨード (EDAI₂) を飽和させた溶液を用い、接触時間を短くして薄膜の溶解を防ぐ工夫が重要であることがわかった。また、EDAI₂ を薄く真空蒸着により成膜する方法 (dry 法) によっても表面構造修飾が可能であることを見出した。

(a) Surface modification with EDAI₂



(b) Enhanced electron collection

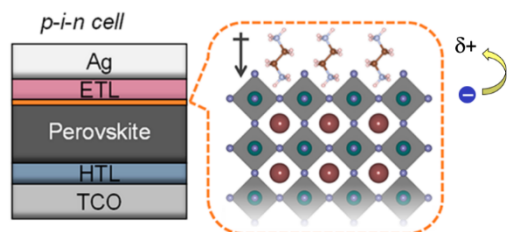
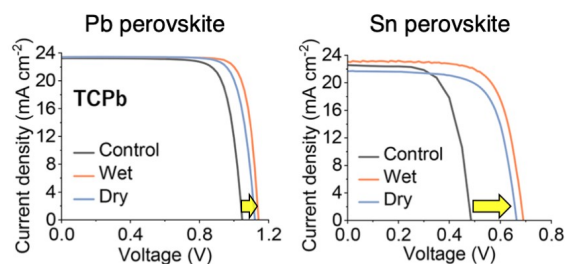


図 4. EDAI₂ を用いた表面構造修飾法. (a) wet 法および dry 法による EDAI₂ 層の成膜、および (b) 表面における電気双極子の形成.

本方法は、ペロブスカイトの種類 (Pb 系、Sn-Pb 系、Sn 系) およびその組成を問わず、逆型構造の素子 (透明電極側から正孔回収層 / ペロブスカイト層 / 電子回収層) では一般的に適用でき、開放電圧の上昇により太陽電池特性を向上できることがわかった。Pb ペロブスカイト太陽電池 (組成: Cs_{0.05}FA_{0.80}MA_{0.15}PbI_{2.75}Br_{0.25}) では、開放電圧が 1.05 V から 1.14 V (wet) および 1.13 V (dry) に、光電変換効率は 19.2% から 22.0% (wet) および 21.0% (dry) に向上した (図 5a, b)。Sn ペロブ

スカイト太陽電池 (組成: FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃) では、開放電圧が 0.49 V から 0.69 V (wet) および 0.66 V (dry) に、光電変換効率は 7.3% から 11.4% (wet) および 10.1% (dry) に向上することがわかった^[3]。

(a) J-V curves



(b) PCE distribution

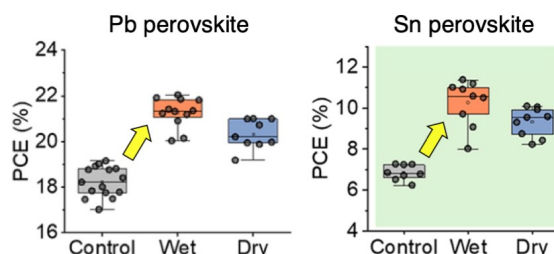


図 5. 光電変換特性の向上. (a) 電流-電圧曲線、および (b) 光電変換効率の分布.

3. 単分子で機能する電荷回収材料の開発

近年、逆型構造の素子 (透明電極側から正孔回収層 / ペロブスカイト層 / 電子回収層) において、正孔回収層 (p 型半導体材料) として有機単分子層を用いることで、高い太陽電池特性と耐久性が得られることがわかってきている^[4]。一方、順型構造の素子 (透明電極側から電子回収層 / ペロブスカイト層 / 正孔回収層) の電子回収層 (n 型半導体材料) には、酸化チタンや酸化スズなどの金属酸化物が用いられるのが一般的である。低温プロセスによる成膜や素子の耐久性の観点から、有機電子回収材料の開発が求められている。そこで本研究では、単分子層で用いる有機電子回収材料の開発に取り組んだ。

高い電子受容性をもつ骨格としてロダニンおよびチアゾリジン骨格に着目し (図 6a)、これらをイサチン骨格と縮合させた化合物を標

的化合物として合成を行った。これらの化合物の窒素原子上には、ITO などの透明電極への吸着基として、ホスホン酸基を導入した (図 6b)。

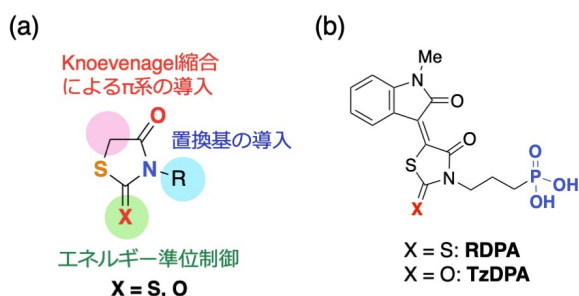


図 6. (a) ロダニンおよびチアゾリジンジオン骨格、(b) 本骨格を用いた単分子電子回収材料。

電気化学測定から、ロダニン誘導体 RDPA の LUMO 準位、HOMO 準位はそれぞれ -4.22 eV、 -6.43 eV、チアゾリジンジオン誘導体 TzDPA の LUMO 準位、HOMO 準位はそれぞれ -3.92 eV、 -6.37 eV と見積もられ、ペロブスカイト半導体から電子を受け取り正孔をブロックするのに適したエネルギー準位をもつことがわかった (図 7a)。

そこで、これらの化合物を単分子電子回収材料として用いて、実際にペロブスカイト太陽電池の作製を行った (図 7b)。電子回収材料のない場合 (0.63 V) と比べ、開放電圧がロダニン誘導体 RDPA で 0.94 V、チアゾリジンジオン誘導体 TzDPA で 1.02 V にそれぞれ向上することがわかった (図 7c)。TzDPA を用いた素子では 9.7% (Forward scan) および 12.9% (Reverse scan) の光電変換効率を得られた。さらなる素子特性の向上のためには、これらの化合物がどのような膜を形成しているのかを分析する必要がある。今後は被覆率や分子配向の評価を行いながら、成膜法の最適化を進める予定である。

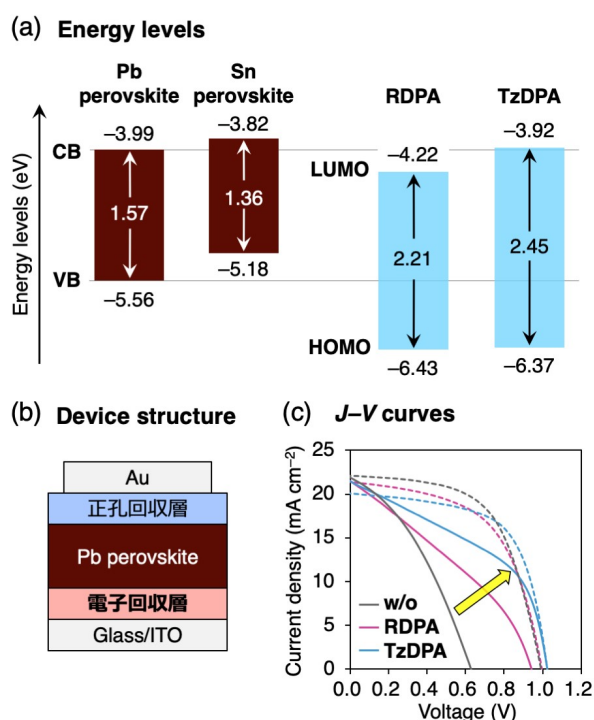


図 7. (a) 開発した単分子電子回収材料のエネルギー準位、(b) デバイス構造の模式図、および (c) 電流-電圧曲線。

4. まとめ

本研究では、ペロブスカイト層-電荷回収層界面の構造修飾法の開発を行った。スズ-鉛混合型ペロブスカイト材料について、エチレンジアンモニウムとグリシンで薄膜上下の表面を構造修飾することにより、理論限界に迫る開放電圧と最高で 23.6% の光電変換効率を実現した^[2]。エチレンジアンモニウムを用いた表面構造修飾は、鉛およびスズペロブスカイト太陽電池にも適用可能であり、鉛系で 22.0% 、スズ系で 11.4% の光電変換効率を得ることができた^[3]。また、ロダニンおよびチアゾリジンジオン骨格をもつ単分子電子回収材料の開発を行った。これらの化合物を電子回収材料として用いたデバイスで、比較的良好な光電変換効率を得ることができた。

謝辞

本研究は京都大学化学研究所の若宮淳志教授、同金光義彦教授との共同研究です。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝致します。

参考文献

- [1] T. Nakamura, T. Handa, R. Murdey, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, *2*, 3794.
- [2] S. Hu, K. Otsuka, R. Murdey, T. Nakamura, M. A. Truong, T. Yamada, T. Handa, K. Matsuda, K. Nakano, A. Sato, K. Marumoto, K. Tajima, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 2096.
- [3] S. Hu, J. Pascual, W. Liu, T. Funasaki, M. A. Truong, S. Hira, R. Hashimoto, T. Morishita, K. Nakano, K. Tajima, R. Murdey, T. Nakamura, A. Wakamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 56290.
- [4] M. A. Truong, T. Funasaki, L. Ueberricke, W. Nojo, R. Murdey, T. Yamada, S. Hu, A. Akatsuka, N. Sekiguchi, S. Hira, L. Xie, T. Nakamura, N. Shioya, D. Kan, Y. Tsuji, S. Iikubo, H. Yoshida, Y. Shimakawa, T. Hasegawa, Y. Kanemitsu, T. Suzuki, A. Wakamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7528.

研究成果発表（抜粋）

- [1] Tomoya Nakamura, Kento Otsuka, Shuifeng Hu, Ruito Hashimoto, Tarou Morishita, Taketo Handa, Takumi Yamada, Minh Anh Truong, Richard Murdey, Yoshihiko Kanemitsu, Atsushi Wakamiya, Perovskite and Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP23), Kobe, 2023 年 1 月 24 日.
- [2] 中村 智也, 若宮 淳志, 日本太陽光発電学会ペロブスカイト太陽電池分科会 2022 年度研究会, 京都, 2023 年 2 月 9 日.
- [3] 中村 智也, 原田 布由樹, 山田 琢允, 金光

義彦, Minh Anh Truong, Richard Murdey, 若宮淳志, 応用物理学会 2023 年春季年会, 東京, 2023 年 3 月 15 日.

- [4] 三宅 悠季, 中村 智也, Minh Anh Truong, Richard Murdey, 若宮 淳志, 日本化学会第 103 春季年会, 千葉, 2023 年 3 月 23 日.