

ペロブスカイト太陽電池向け低コスト材料の性能が低い原因を解明

高効率な太陽電池として注目されているペロブスカイト太陽電池に使われる低コスト材料の内部状態を電子スピン共鳴でミクロな視点から調べ、局所的な電荷移動度は高いのにデバイス性能が低くなる理由を解明しました。太陽電池の性能向上につながる設計指針を提供する上で極めて重要な成果です。

ペロブスカイト太陽電池は光エネルギーを電気エネルギーに変える効率が高く、次世代太陽電池として注目されています。しかし、代表的な正孔輸送材料である spiro-OMeTAD は、合成が複雑でコストが高いなどの難点がありました。これらの欠点を克服するため、合成が容易で低コストな正孔輸送材料 HND-2NOMe が開発されました。HND-2NOMe 分子は準平面型構造を持ち、結晶中で分子が1次元方向に重なった形で並ぶため電荷が移動しやすくなります。しかし、それにもかかわらず、電流が減少するような性能の低下がみられる弱点があり、その原因はまだ解明されていませんでした。

本研究では、電子スピン共鳴を用いてミクロな視点から内部状態を明らかにすることで、性能低下の原因を解析しました。その結果、光を当てない暗条件下では、ペロブスカイトから HND-2NOMe へ正孔が移動することが観測されました。これによりペロブスカイト/HND-2NOMe 界面に正孔が流れにくくなるエネルギー的な障壁が形成され、性能低下につながっていることが分かりました。一方、このような障壁が形成されるものの、HND-2NOMe を用いた太陽電池では、太陽光照射下で正孔の蓄積が少なく、これが正孔を運ぶ機能の安定に関係していることも分かりました。

性能は低いが機能が安定している原因は、デバイスの性能を向上させるための作製指針を提供する上で極めて重要であり、今後の研究発展に有用であると考えられます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

丸本 一弘 教授



研究の背景

CH₃NH₃PbI₃ などのペロブスカイト半導体を光吸収材料とするペロブスカイト太陽電池は、低コスト、高電力変換効率、フレキシブル性などの特徴を持つ、印刷技術でも作製可能な次世代太陽電池として注目を集めています。その電力変換効率は 26% を超えており、実用化に向けた開発・研究は世界的に加速しています。現在までに、ペロブスカイト層の作製方法を最適化することで、さまざまなタイプのペロブスカイト太陽電池が開発されています。しかし、光によって発生した正孔電荷をペロブスカイト層から取り出す正孔輸送材料^{注1)} で優れた特性を示すものは spiro-OMeTAD (図 1a) などごくわずかです。これらの有機半導体材料は標準的な正孔輸送材料として用いられてきましたが、合成が難しく、製造コストが極めて高いなどの欠点がありました。

こうした困難を克服するために、合成が容易で低コストの正孔輸送材料が開発されてきました。HND-2NOMe (図 1b) はその一つです。HND-2NOMe は、準平面的な構造を持つため、局所的な電荷移動度が高いと考えられ、高い性能が得られると期待されていました。しかし、HND-2NOMe を用いて作製した太陽電池は、spiro-OMeTAD を用いた場合よりも低い性能を示しました (図 2)。この性能低下の原因はまだ解明されていませんでした。

研究内容と成果

本研究では、電子スピン共鳴 (ESR) ^{注2)} を用いてペロブスカイト太陽電池の内部電荷と欠陥状態を微視的な視点から明らかにすることで、HND-2NOMe を用いた太陽電池の性能低下の原因を解明することに成功しました。

典型的な鉛ペロブスカイト CH₃NH₃PbI₃ に HND-2NOMe を積層した薄膜試料とペロブスカイト太陽電池 (図 1c) について、微視的な視点から研究を行いました。また、対照実験として spiro-OMeTAD を用いた薄膜試料と太陽電池についても調べ、HND-2NOMe の場合と比較をしました。

HND-2NOMe は準平面構造を持つため、局所的な電荷移動度が高いことが、実験的に分かりました。そして、ペロブスカイトと HND-2NOMe の界面における正孔拡散^{注3)} は、暗条件下で明らかに実証されました (図 3)。この結果により、ペロブスカイトと HND-2NOMe との界面に正孔障壁^{注4)} が形成され、性能低下につながることを示されました。このような障壁が形成されるものの、HND-2NOMe を用いた太陽電池では、太陽光照射下での正孔の蓄積数の変化は少ないことが示されました (図 4)。これはおそらく、spiro-OMeTAD に比べて局所移動度が高いためであり、特に短絡条件下での安定した太陽電池性能である短絡電流密度に関係していると考えられます。

また、ペロブスカイトと HND-2NOMe の界面で観測された正孔拡散は、暗条件下でペロブスカイトから spiro-OMeTAD への電子拡散が起こる spiro-OMeTAD を用いた場合とは対照的な結果です (図 3)。これらの電荷拡散は、ペロブスカイトと正孔輸送材料間のフェルミ準位の整列^{注5)} によって説明が可能です (図 3)。

HND-2NOMe では、特に短絡条件下で、光エネルギーから電気エネルギーへの変換効率は低い安定であることの原因に関するこれらの知見は、微視的な視点からデバイス性能を向上させるための作製指針を示唆する上で重要であると考えられます。

今後の展開

本研究成果は、ペロブスカイト太陽電池の安定した性能を達成する提案につながる可能性があります。例えば、HND-2NOMe のような準平面構造によって正孔輸送層の局所的な移動度を維持しながら、正孔輸送層のエネルギー準位をより深くすることによって正孔障壁が弱まるようにできれば、ペロブスカイ

ト層から正孔輸送層に正孔が移動しやすくなり、太陽電池の特性が改善することが期待できます。このような高性能なペロブスカイト太陽の開発は、持続可能な社会の発展にもつながると考えられます。

参考図

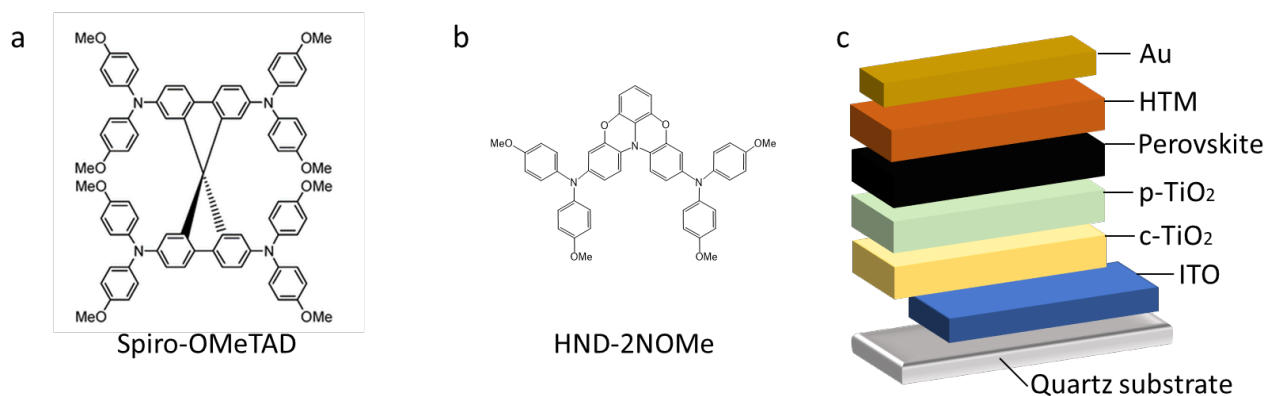


図1 本研究に用いた正孔輸送材料の化学構造と素子構造

(a)標準的な正孔輸送材料 spiro-OMeTAD。合成が難しく、製造コストが極めて高いなどの欠点がある。(b)本研究で用いられた、合成が容易で低コストの正孔輸送材料 HND-2NOMe。(c)ペロブスカイト太陽電池の素子構造。正孔輸送材料 (HTM) はペロブスカイト層から金電極に正孔を輸送する。

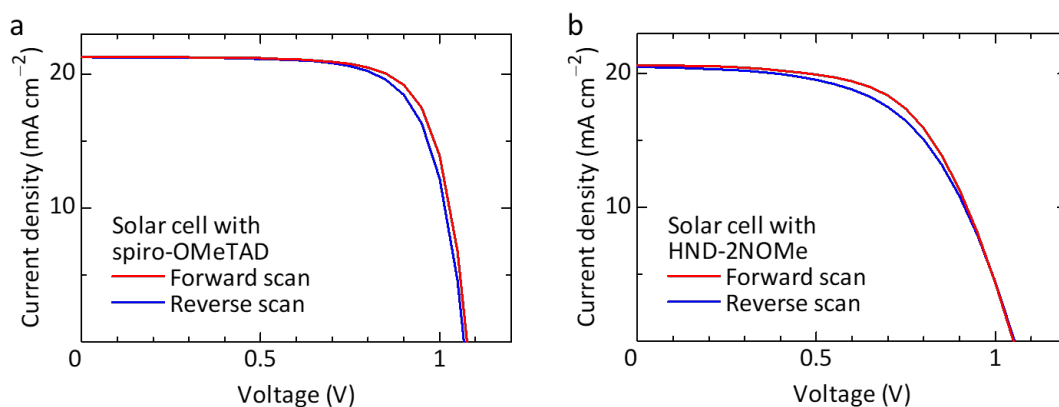


図2 ペロブスカイト太陽電池の性能を示す電流密度—電圧の特性

(a)Spiro-OMeTAD と(b)HND-2NOMe を用いたペロブスカイト太陽電池の特性。

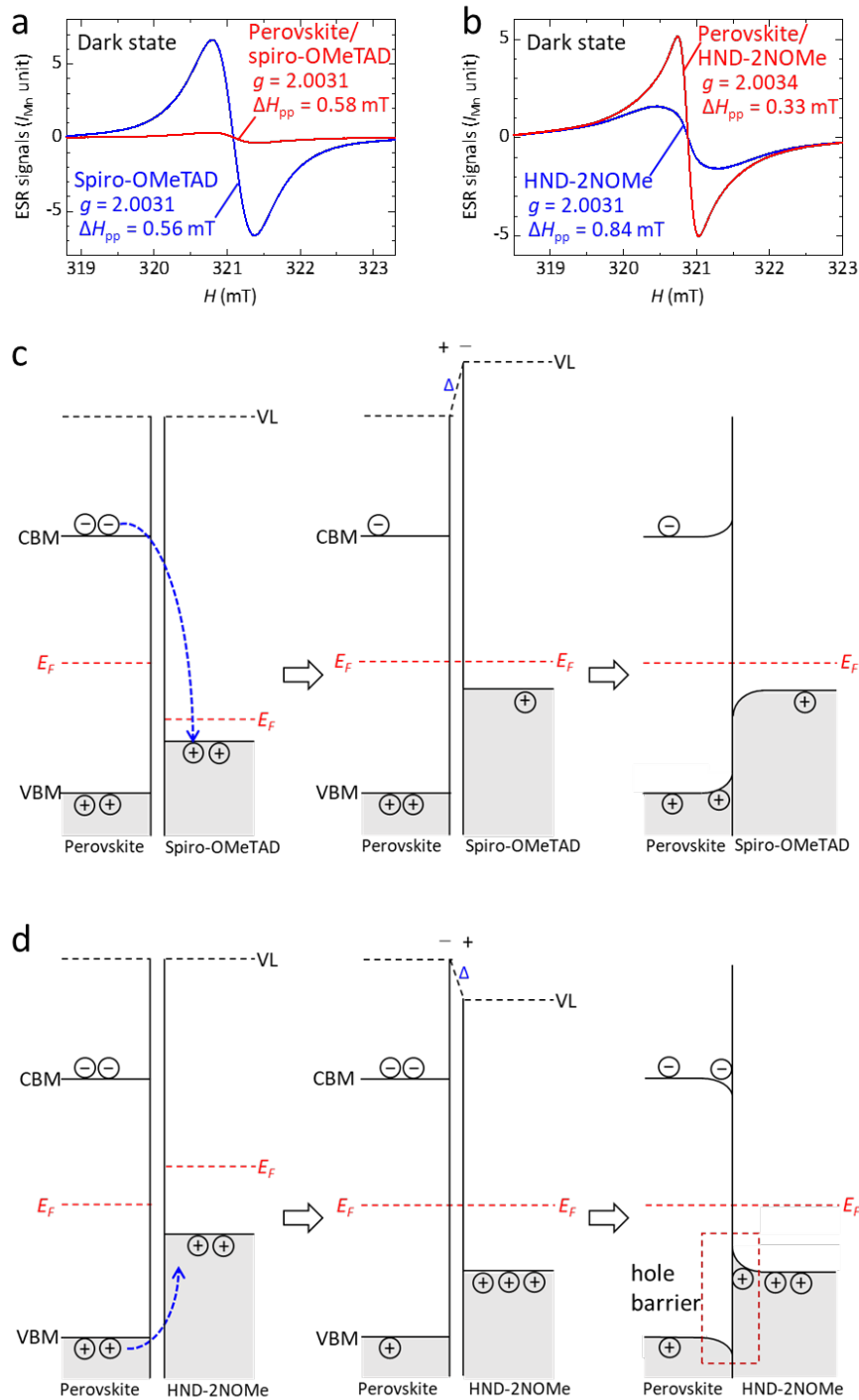


図3 暗条件下におけるペロブスカイト/正孔輸送材料積層膜の界面での電荷拡散のメカニズム
 (a, b)暗条件下での spiro-OMeTAD 膜とペロブスカイト/spiro-OMeTAD 積層膜(a)および HND-2NOMe 膜とペロブスカイト/HND-2NOMe 積層膜(b)の ESR 信号。(c, d)フェルミ準位の整列に起因する界面電荷拡散により、spiro-OMeTAD では正孔の数が減少し(c)、HND-2NOMe では増加する(d)。(d)では、破線の四角で示すように正孔障壁が形成されている。

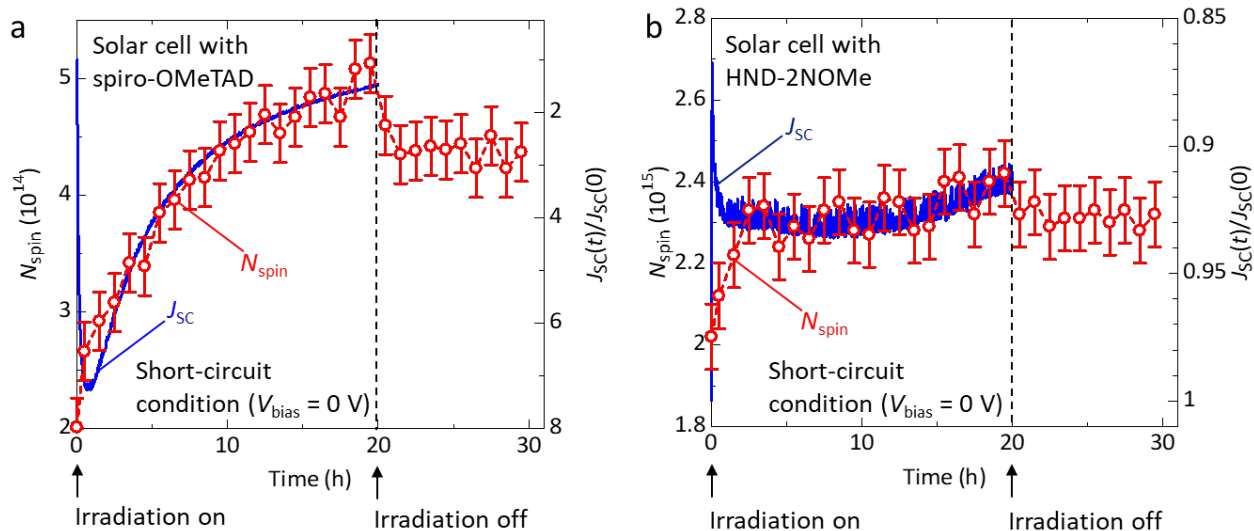


図4 ESR信号から得られた正孔の蓄積数 (N_{spin}) と太陽電池性能である短絡電流密度 (J_{sc}) との相関 (a) Spiro-OMeTAD と (b) HND-2NOMe を用いた太陽電池の光照射下での N_{spin} と J_{sc} の時間依存性。

用語解説

注1) 正孔輸送材料

正の電荷（正孔）を運ぶ薄膜を作製する材料。

注2) 電子スピン共鳴（ESR = Electron Spin Resonance）

電子の持つ自転の自由度（スピン）を用いた磁気共鳴現象。スピンの磁場と電磁波を加えた場合に生じる。核磁気共鳴（NMR）の電子版。分子が電気を帯びるとスピン（ラジカル）を生じる場合が知られている。そのスピンの磁場を加えて電子エネルギーを分裂させ、その分裂幅に等しいエネルギーを持つ電磁波（マイクロ波）が吸収される現象を利用する。

注3) 正孔拡散

正の電荷（正孔）が異なる材料間で移動すること。

注4) 正孔障壁

正の電荷（正孔）が流れるのを妨げるエネルギー的な障壁。

注5) フェルミ準位の整列

フェルミ準位が異なる材料を接触させると、フェルミ準位が一致するまで、材料間で電荷の移動が生じること。

研究資金

本研究は、科学技術振興機構未来社会創造事業（JPMJMI20C5, JPMJMI22C1, JPMJMI22E2）、新エネルギー・産業技術総合開発機構グリーンイノベーション基金事業、日本学術振興会科学研究費助成事業（24K01325）、筑波大学研究戦略イニシアティブ推進機構の助成を受けて実施されました。

掲載論文

【題名】 Microscopic analysis of low but stable perovskite solar cell device performance using electron spin resonance

(電子スピン共鳴を用いた低い不安定したペロブスカイト太陽電池デバイス性能の微視的解析)

【著者名】 Xiangtao Zou¹, Takahiro Watanabe¹, Haru Kimata¹, Dong Xue¹, Ai Shimazaki², Minh Anh Truong², Atsushi Wakamiya² and Kazuhiro Marumoto^{1,3,4*}

¹Department of Materials Science, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

²Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

³Research Center for Organic-Inorganic Quantum Spin Science and Technology (OIQSST),

University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

⁴Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS),

University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

鄒 湘濤¹, 渡邊 孝弘¹, 木全 晴¹, 薛 冬¹, 嶋崎 愛², チョン ミンアン², 若宮 淳志², 丸本 一弘^{1,3,4*}

¹筑波大学数理物質系

²京都大学化学研究所

³筑波大学有機無機量子スピンサイエンス・テクノロジー研究センター (OIQSST)

⁴筑波大学エネルギー物質科学研究センター (TREMS)

【掲載誌】 Communications Materials

【掲載日】 2024年10月24日

【DOI】 10.1038/s43246-024-00675-1

問い合わせ先

【研究に関すること】

丸本 一弘 (まるもと かずひろ)

筑波大学 数理物質系／有機無機量子スピンサイエンス・テクノロジー研究センター／エネルギー物質科学研究センター 教授

URL: http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~marumoto_lab/index.html

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp