

令和 元年 (2019 年) 5 月 日

山 形 大 学

高効率な低温形成逆型ペロブスカイト太陽電池を開発

～電荷輸送層の改良により製造再現性に優れた逆型で初めて変換効率 20%を実現～

【本件のポイント】

- 塗布型で高い性能を実現可能な次世代太陽電池として、ペロブスカイト太陽電池の研究が進められています。
- 今回、低温形成プロセス (150°C以下)、逆型構造という方法で作製したペロブスカイト太陽電池として初めて、20%を超える変換効率を実現しました。有機 EL で培った知見をもとに、ホール輸送層及び電子輸送層において、新材料を適用したこと、ペロブスカイト層の結晶サイズを最大化する方法を開発したことが成功のポイントです。
- 今回の研究成果は **Advanced Functional Materials** (インパクトファクター: 13.325) のインサイドフロントカバーに選出されました。

【概要】

山形大学学術研究院の楊 道賓 (ヤン ダオビン) 研究員、佐野 健志 (さの たけし) 教授、城戸 淳二 (きど じゅんじ) 教授らは、ペロブスカイト太陽電池の新たな製法を開発し、低温形成・逆型構造で形成したペロブスカイト太陽電池として初めて、20%を超える変換効率を実現しました。

ペロブスカイト太陽電池は、塗布形成で簡便に形成でき、高い変換効率を実現可能な次世代太陽電池として、世界中で研究が進められています。当初、変換効率は 3.8% (2009 年) でしたが、わずか 10 年間で 23%を超える効率が報告されるまで基礎研究が進展しています。作製方法としては、通常、高温プロセス (450~500°C) で焼成したチタニア (TiO₂) を電子輸送層とし、その上にペロブスカイト層を形成する方法が用いられていますが、高温では、汎用の透明導電膜であるインジウム錫酸化物 (ITO) やプラスチック基板が使用不可であることや、TiO₂ に起因して特性バラつきやヒステリシスを示す場合があります。製造面で多くの課題がありました。

山形大学では、製造法が簡便で再現性に優れ、将来的にプラスチック基板上にも形成可能な「低温形成」プロセスに着目し、ホール輸送層・ペロブスカイト層・電子輸送層の順に形成する「逆型」構造を選択して研究開発を進めてきました。有機 EL で培った知見をもとに、これまで太陽電池では使われていなかったホール輸送層 (TFB) や、山形大学で開発された高性能な電子輸送層 (B4PyMPM)、さらには、ペロブスカイト層の結晶サイズを最大化する形成法を開発した結果、これまで低温形成・逆型としては 17~19%であった変換効率の壁を破り、初めて 20%を超える変換効率を実現しました。

本製法で作製したペロブスカイト太陽電池は、変換効率のバラつきやヒステリシスが全般に抑えられ、基礎的な安定性も確認されています。今後、本形成法をさらに進展させることで、高効率な次世代塗布型太陽電池としての応用が期待されます。

なお、本研究は、科学技術振興機構 (JST) センター・オブ・イノベーション (COI) プログラムの支援を受けて行われました。

【問合せ先】

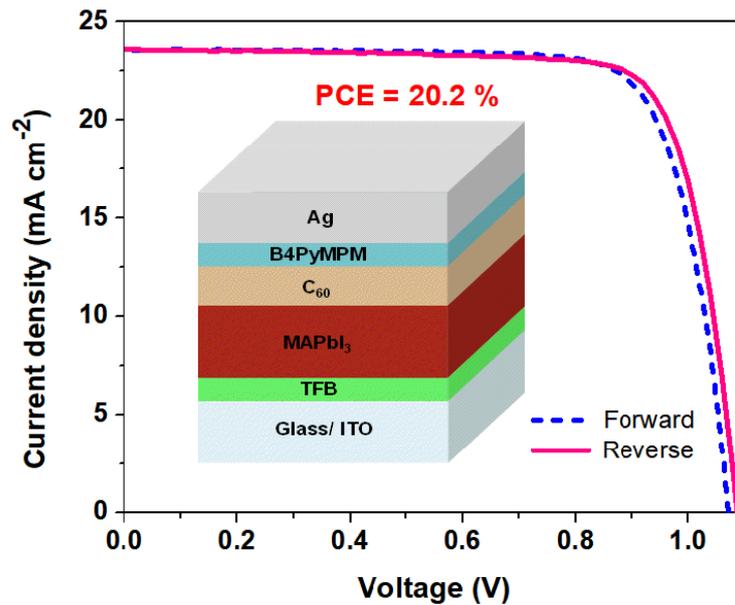
山形大学 有機材料システム研究推進本部 教授 佐野 健志 (さの たけし)

Tel: 0238-26-3585 E-mail: takeshi.sano@yz.yamagata-u.ac.jp

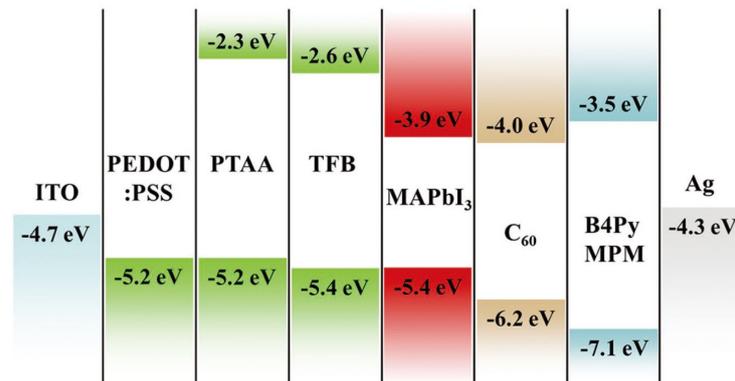
【補足説明】

- 従来のペロブスカイト太陽電池の作製方法（順型：n-i-p の順に形成）：高温への耐性を有する特殊な透明導電膜（フッ素ドーパ SnO₂）上に、高密度 TiO₂ 層と多孔質 TiO₂ 層を高温プロセス（450°C～500°C）で形成する。TiO₂ を下地の電子輸送層として、ペロブスカイト層、ホール輸送層、電極の順に形成する。ペロブスカイト層の形成方法としては、原料を 2 段階に供給して反応させる 2-ステップ法がしばしば用いられる。なお、一般的な導電膜である ITO は耐熱温度 200°C、プラスチック基板の耐熱温度は 100～150°C であり、いずれも本温度では利用不可である。
- 今回の作製方法（逆型：p-i-n の順に形成）：ITO 基板の上に、ホール輸送層、ペロブスカイト層、電子輸送層、電極の順で各層を成膜する。TiO₂ 層を使用しないため、高温プロセスでの焼結や多孔質 TiO₂ への含浸方法によるバラつき、TiO₂ の表面トラップによるヒステリシスなどの影響を受けにくい。しかし、これまで、TiO₂ を用いない低温形成・逆型構造では、変換効率 20% を超える優れた作製方法が開発されていなかった。今回、ITO 基板の上に TFB というホール輸送性ポリマーを成膜した後、ペロブスカイト層を 1-ステップ法でスピコートし貧溶媒で表面を処理する方法にて、300 nm を超える膜厚レベルの大きさの良質なペロブスカイト結晶グレインを形成することに成功した。TFB を用いることで、1.07～1.09V の高い開放電圧を確保した。電子輸送層として、C₆₀ 及び高移動度の B4PyMPM の 2 層構造を適用し、特性を最大限に引き出した。TFB と B4PyMPM はいずれも有機 EL での報告例がある材料で、各材料のエネルギーダイアグラムを参考に最適なものを選択した。

【参考図】



変換効率 20% を得た逆型ペロブスカイト太陽電池の素子構造と電流密度－電圧特性
 素子構造：[ITO/TFB/MAPbI₃/C₆₀/B4PyMPM/Ag]

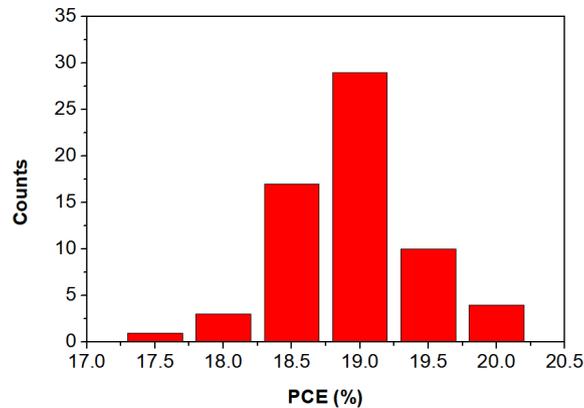


今回の検討で用いた材料のエネルギーダイアグラム

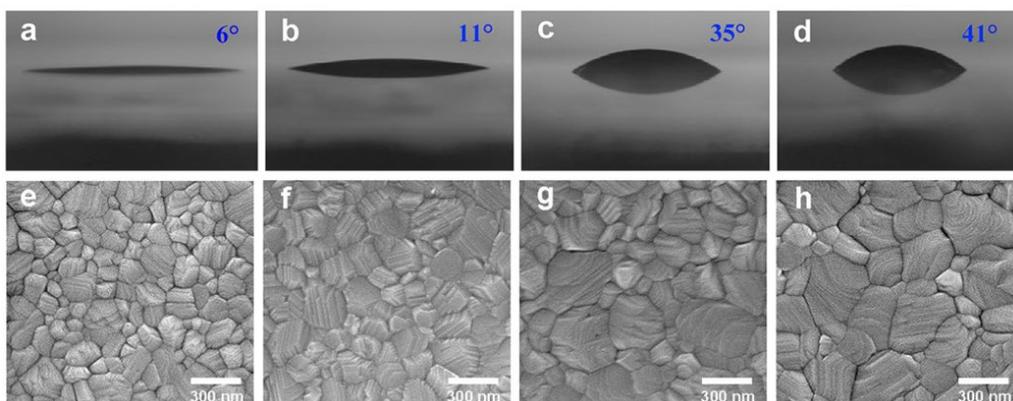
異なるホール輸送層を用いた太陽電池の特性比較（トップデータと平均値（括弧内）を記載、また電流密度－電圧特性の測定時の電圧スキャン方向それぞれの特性データを記載）

HTL	Scan direction	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	J_{sc}^{EQE} [mA cm^{-2}]	FF	PCE ^{a)} [%]
without	Reverse	0.88	21.5	21.1	0.708	13.4 (12.2)
	Forward	0.78	17.7		0.697	9.6 (8.3)
TFB	Reverse	1.09	23.6	23.0	0.786	20.2 (19.6)
	Forward	1.07	23.6		0.780	19.7 (18.9)
PEDOT:PSS	Reverse	0.94	18.6	18.5	0.773	13.5 (13.1)
	Forward	0.93	18.5		0.768	13.2 (12.8)
PTAA	Reverse	0.92	20.5	19.8	0.772	14.6 (14.0)
	Forward	0.90	20.5		0.753	13.9 (13.1)

^{a)} Average values of 12 individual cells were given in parentheses.

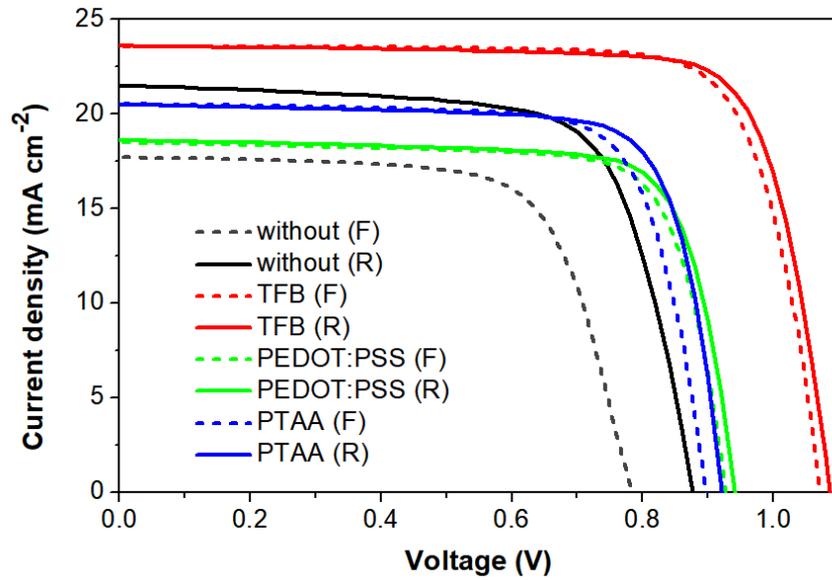


TFBを用いた素子の特性ばらつき (64素子の変換効率)

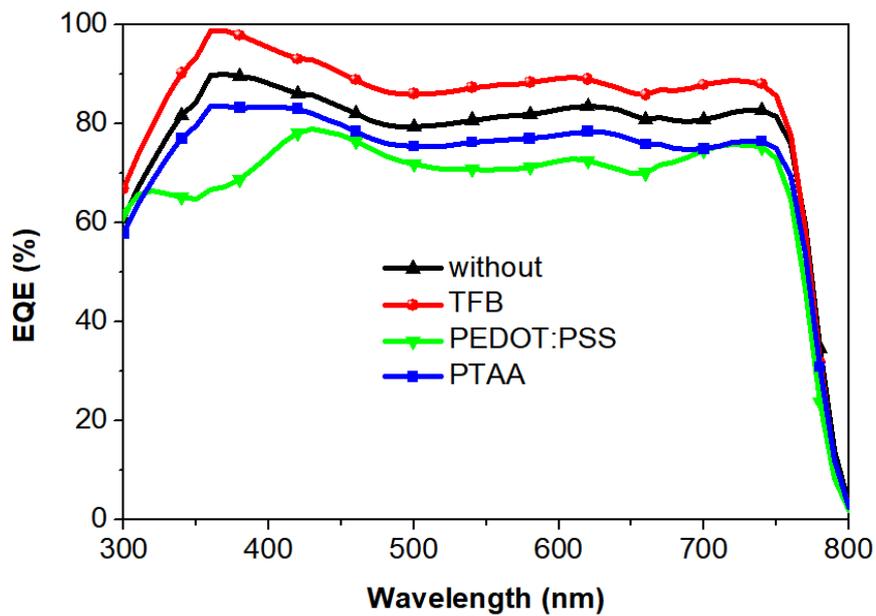


下地の接触角とペロブスカイト結晶サイズ（SEM像）との関係
 接触角：a) IT0, b) IT0/PEDOT:PSS, c) IT0/PTAA, d) IT0/TFB

ペロブスカイト層下地 : e) ITO, f) ITO/PEDOT:PSS, g) ITO/PTAA, h) ITO/TFB
 (右端下 (h) が今回最大の効率を得たペロブスカイト層のSEM像)



電流密度－電圧特性



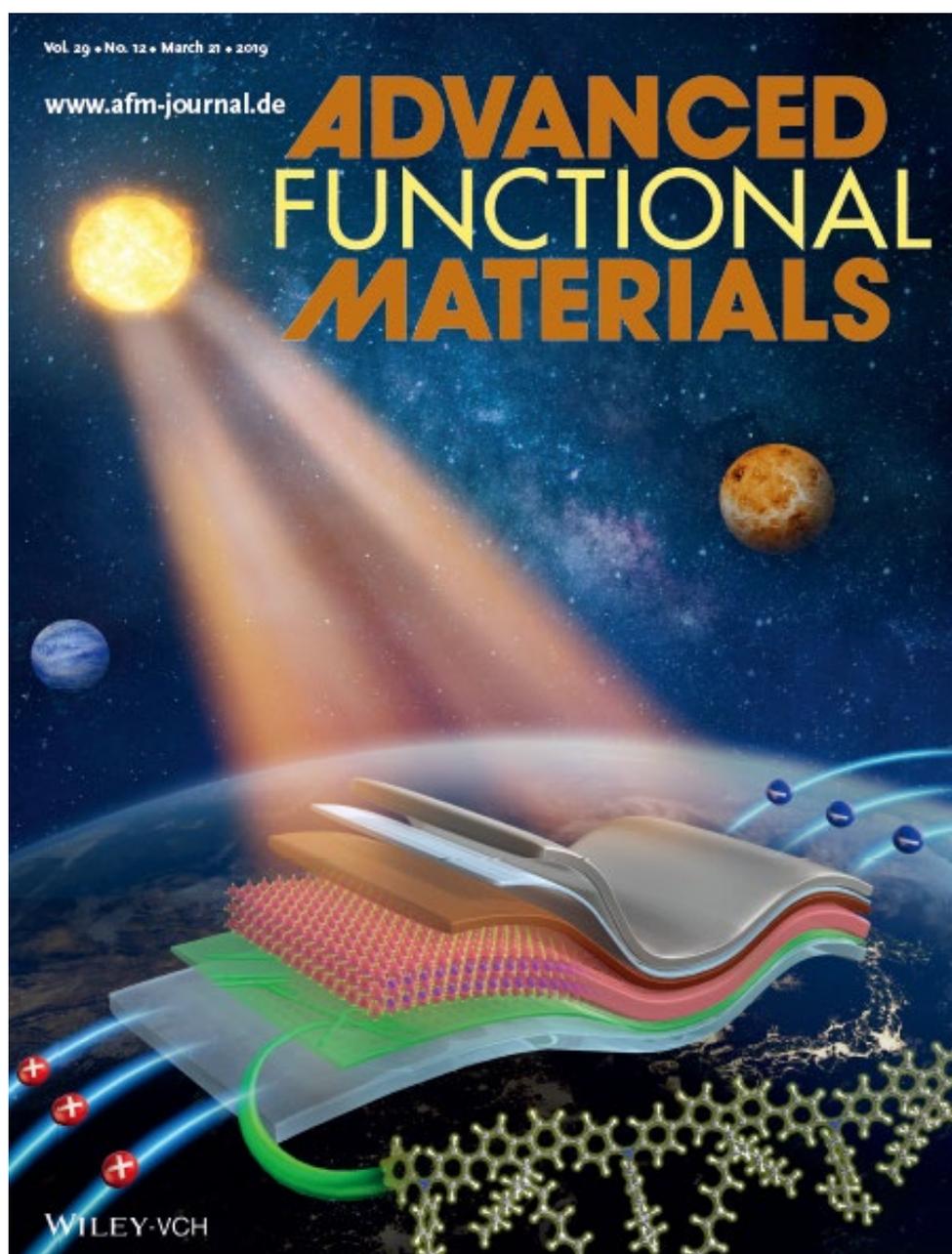
外部量子効率の波長依存性

【論文情報】

“Achieving 20% Efficiency for Low-Temperature-Processed Inverted Perovskite Solar Cells”
 Daobin Yang, Takeshi Sano, Yuma Yaguchi, He Sun, Hisahiro Sasabe, and Junji Kido,
 Advanced Functional Materials, 2019, 29,1807556.

【Advanced Functional Materials, Vol.29, No. 12, 2019. Inside Front Cover】

今回開発した低温形成・逆型ペロブスカイト太陽電池とホール輸送材料の分子構造をデザイン



以上