

ペロブスカイト太陽電池ホール輸送層への新規コバルト錯体の添加効果

小野澤 伸子^a・船木 敬^a・カザウイ サイ^a・村上 拓郎^a・佐山 和弘^b

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター ^a有機系薄膜チーム、^b機能性材料チーム

研究の目的

ペロブスカイト型太陽電池

ABX₃ (A = CH₃NH₂, B = Pb, and X = Cl, I)

変換効率はこの2-3年で急激に伸びている。
塗布プロセスで作製可能、低コストかつ高効率な新しい太陽電池として大きな期待

ホール輸送剤の代表例と今後の課題

Spiro-OMeTAD **PTAA** **P3HT**

これまでの報告例

- Spiro-OMeTAD, PTAAやP3HTなどの有機系の材料
- トリフェニルアミン骨格を持つ新規材料(有機系)
- CuSCN, CuIなど無機系の材料

有機ホール輸送材料の課題

- 伝導性が低い
- 安定性が低い(spiro-OMeTADの場合)
- コストが高い
- 伝導性を向上するために添加剤が必要 (Li塩、塩基、Co錯体など)

ピフェニルは直交している

Spiro-OMeTADとコバルト錯体の相互作用

導電性の向上
V_{oc}, FFの向上

S. Seok et al., J. Mater. Chem., A, 1, 11842 (2013)

ホール輸送層を成膜する際、溶媒にはクロロベンゼン(非極性溶媒)を用いる(少量のアセトニトリル(極性溶媒)を含む)

非極性溶媒へのCo錯体の溶解性は低いので成膜時にCo錯体が結晶化

溶解性の高いCo錯体が必要

TFSI: lithium bis(trifluoromethylsulfoni)imide

コバルト錯体の構造

Fの導入により非極性溶媒(クロロベンゼン等)への溶解度が増すことが期待される

Co1 **Co2** **Co3** **Co4**

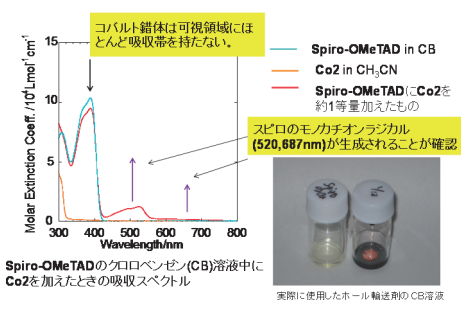
合成

Co²⁺還元電位 (DPV法 vs NHE, 0.1M in CH₃CN)

	Co1	Co2	Co3	Co4	Spiro-OMeTAD
還元電位	0.83	0.71	0.90	0.80	0.66

Co1-4、どれもSpiro-OMeTADを酸化するのに十分な還元電位を有する。

吸収スペクトル



セルの作成

2液法によるペロブスカイト太陽電池の作製方法

ドライチャンパー(湿度20%)中で作製
Ref. M. Grätzel, et al., Nature, 499, 316 (2013).

70°C/30 min 加熱

室温下、MAIのIPA溶液中に10 min 浸漬

70°C/1 h 加熱

真空蒸着で電極をつける

できあがり

電池性能

Co1-4をホール輸送剤の添加剤として使用した場合の電池性能 (AM1.5)

Co錯体	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /V	ff	η/%
無	20.6±0.5	0.95±0.02	0.66±0.02	12.9±0.6
Co1	20.2±0.6	0.98±0.01	0.64±0.02	12.7±0.4
Co2	20.0±0.5	0.98±0.02	0.66±0.02	12.8±0.4
Co3	14.7±1.2	0.95±0.03	0.56±0.10	7.9±1.8
Co4	19.8±0.6	0.96±0.02	0.64±0.02	12.2±0.5

セル16-18個の平均値での比較
ホール輸送剤: Spiro-OMeTAD (65 mM in CB)
添加剤: 4-tert-butylpyridine (TBP), lithium bis(trifluoromethylsulfoni)imide (Li-TFSI)をSpiro-OMeTAD:TBP:LiTFSI=1:3:0.5(モル比)の場合で添加
Co錯体はどれもSpiro-OMeTADに対して9%添加 (モル%) (Co1-4 0.02 M CH₃CN溶液を添加)
データはすべてI-V方向スキャンの値のみ記載

**Co3は大きく効率低下。
Co1,2,4は効率はコバルト無しの場合と同程度であるがV_{oc}が向上した。**

Co2錯体の添加量を変化させた実験

Spiroに対するCo2添加量の割合/モル%	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /V	ff	η/%
無	20.6±0.5	0.95±0.02	0.66±0.02	12.9±0.6
4.5	21.2±0.4	1.00±0.01	0.68±0.01	14.2±0.4
9	20.0±0.5	0.98±0.02	0.66±0.02	12.8±0.4
18	19.9±0.3	1.00±0.03	0.66±0.02	13.2±0.5
45	18.4±0.5	0.96±0.01	0.65±0.02	11.6±0.7

セル9個の平均値での比較
Spiro-OMeTAD:TBP:LiTFSI=1:3:0.5(モル比) Co錯体はどれもSpiro-OMeTADに対するモル%

最適な条件下(Co2錯体4.5%添加)では無添加の場合に比べてV_{oc}が約0.05V、効率約1.3%上昇することが確認できた。

アセトニトリルをホール輸送剤に加えた場合の影響

HTM溶液に対するアセトニトリルの割合%	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /V	ff	η/%
0	20.6±0.2	0.97±0.01	0.67±0.01	13.3±0.2
3	20.8±0.2	0.95±0.02	0.65±0.02	12.9±0.4
13	20.4±0.5	0.96±0.02	0.64±0.02	12.6±0.7

アセトニトリルをホール輸送剤に多く加えると効率低下、データのばらつきが多くなる。

FK209を添加剤として使用した場合の電池性能

Spiroに対するFK209添加量の割合%	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /V	ff	η/%
無	20.3±0.4	0.95±0.02	0.64±0.02	12.3±0.5
4.5	20.6±0.2	0.98±0.02	0.64±0.02	13.0±0.7
9	20.7±0.5	0.96±0.01	0.67±0.02	13.3±0.5
18	19.9±0.5	0.97±0.01	0.63±0.03	12.0±0.2

Spiro-OMeTAD:TBP:LiTFSI=1:3:0.5
セル9個の平均値での比較

セルの構造

0.115 cm²のマスクを使用して測定

最高値を出したセルのI-V特性

Co2を4.5%添加して作製したセル(最高値)のI-V特性とIPCEスペクトル

	行き	戻り	平均
J _{sc} /mA cm ⁻²	21.63	21.58	21.64
V _{oc} /V	1.00	1.01	1.01
FF	0.63	0.68	0.65
η/%	13.6	14.8	14.2

結論

1. 新規コバルト錯体Co1-4を合成した。これらの錯体は、すべてSpiro-OMeTADを酸化し相互作用することがわかった。
 2. Co1,2,4を用いてセルを作製することにより、V_{oc}が向上することがわかった。また、Co2について添加量の最適化を行ったところ、Spiro-OMeTADに対し4.5%添加した場合に発電効率が最高となった。この値はFK209を同様に添加剤として使用した場合より高い効率を示した。添加量を増やすと逆に電池性能が低下する。
 3. ホール輸送剤の溶媒として使用しているクロロベンゼンに対するアセトニトリルの割合が増加すると、効率が低下することがわかった。Co3のみ芳香環上に疎水性の置換基がなく、クロロベンゼンへの溶解度が低い。一般に、ホール輸送層が不均一な膜になると性能が低下すると知られており、ホール輸送剤の溶媒に対するコバルト錯体の溶解度が電池性能に影響を与えていると考えられる。
- 謝辞** 本研究は、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されたものである。