

ペロブスカイト太陽電池における 電子輸送層界面の制御

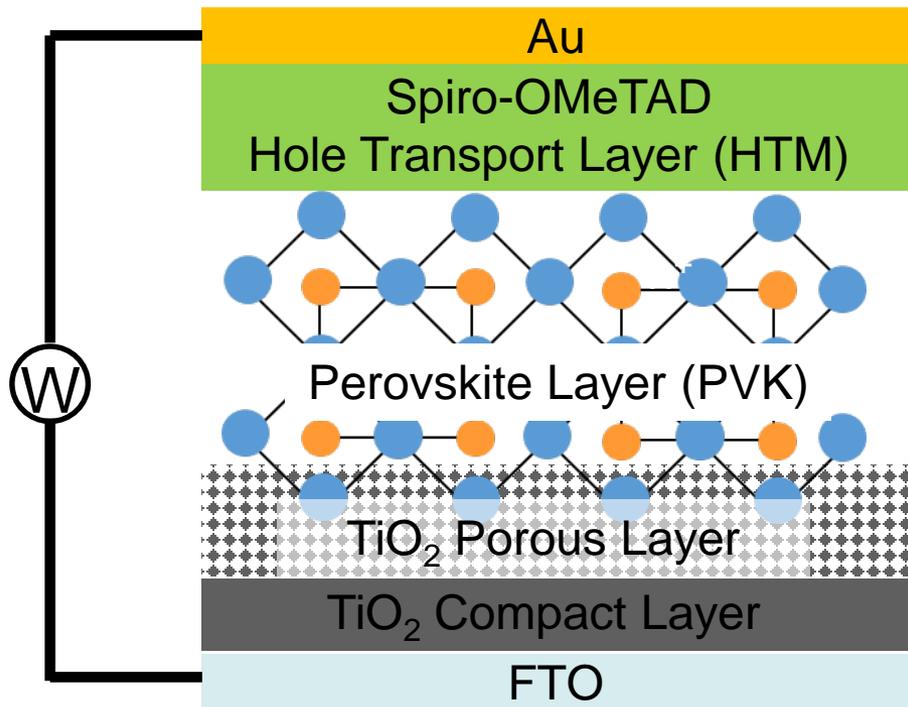
¹産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター

² 東京大学・先端科学技術研究センター

³ 東京大学・大学院総合文化研究科

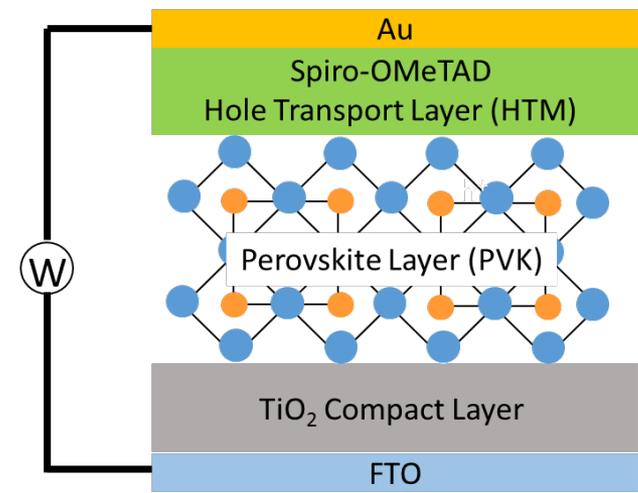
村上拓郎*¹, 宮寺哲彦¹, 舩木 敬¹, Cojocaru Ludmila¹,
Kazaoui Said², 近松真之¹, 瀬川浩司^{2, 3}

ペロブスカイト太陽電池の構造

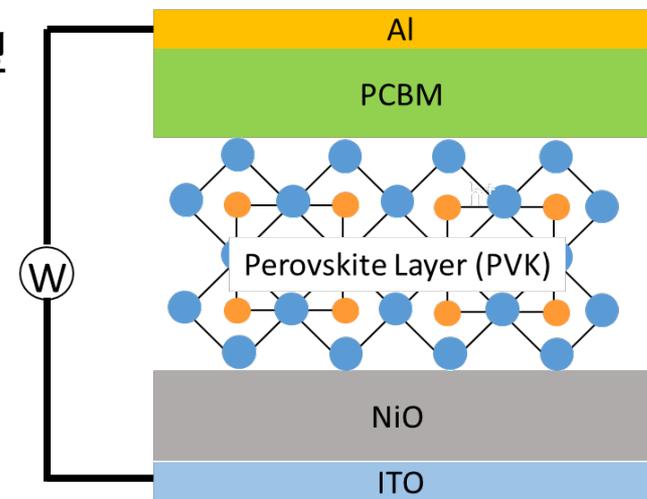


ポーラス型

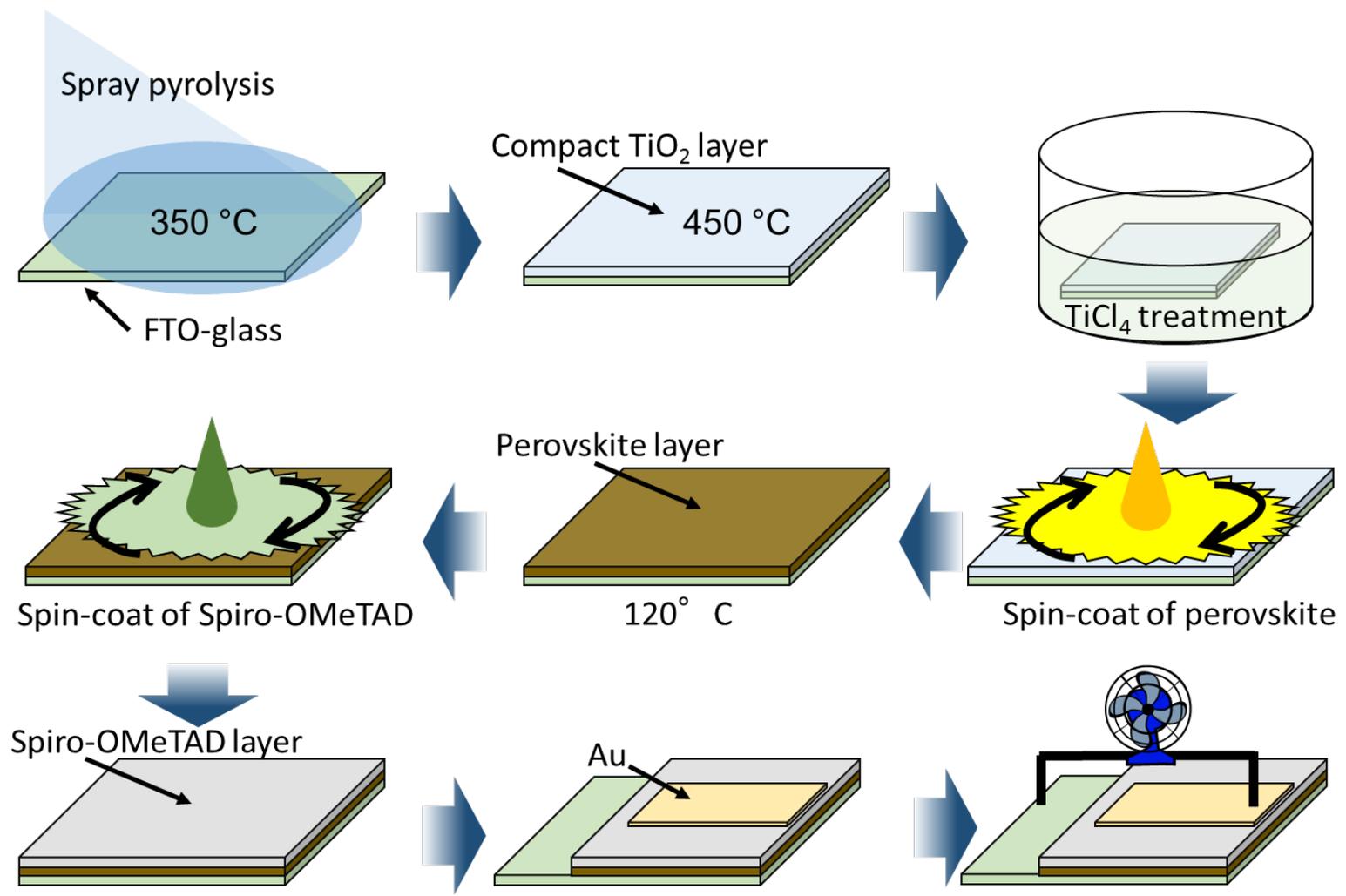
プラナー型



OPV型
(逆型)



塗布法のセル作製プロセス



NEDOプロジェクトの取り組み: 界面制御によるペロブスカイト系太陽電池性能の向上

<中間目標(平成29年度末)>

変換効率20%に向けて界面制御により、 J_{sc} 23 mA/cm² 以上、 V_{oc} 1.2V以上の条件でFF 75%以上を実現する。

<最終目標(平成31年度末)>

界面制御によりモジュールでFF 75%以上にするための指針を確立し、**変換効率23%達成**に貢献する。

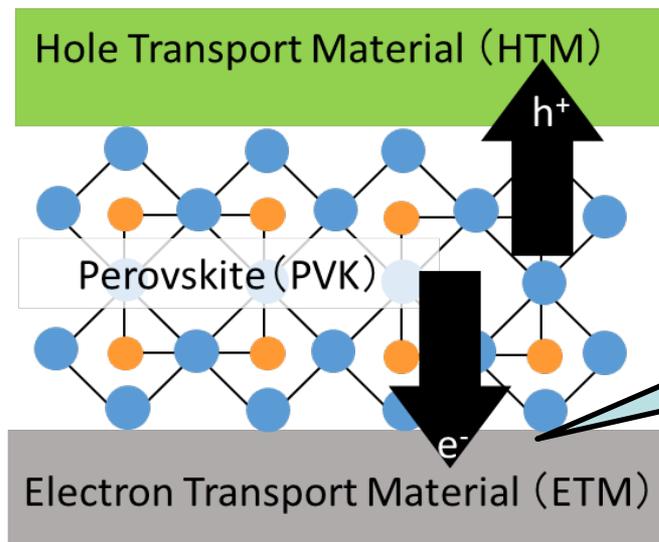


ペロブスカイトで発生した電荷を高効率で取り出す界面制御技術

研究方針

- 界面修飾材料を導入
- 界面の電荷再結合抑制および直列抵抗成分減少→FFを向上→高効率化
- J_{sc} 23 mA/cm² 以上、 V_{oc} 1.2V以上、FF 75%以上→ 効率 20%以上

Planar型セルではPVK / TiO₂界面の電子輸送が遅い

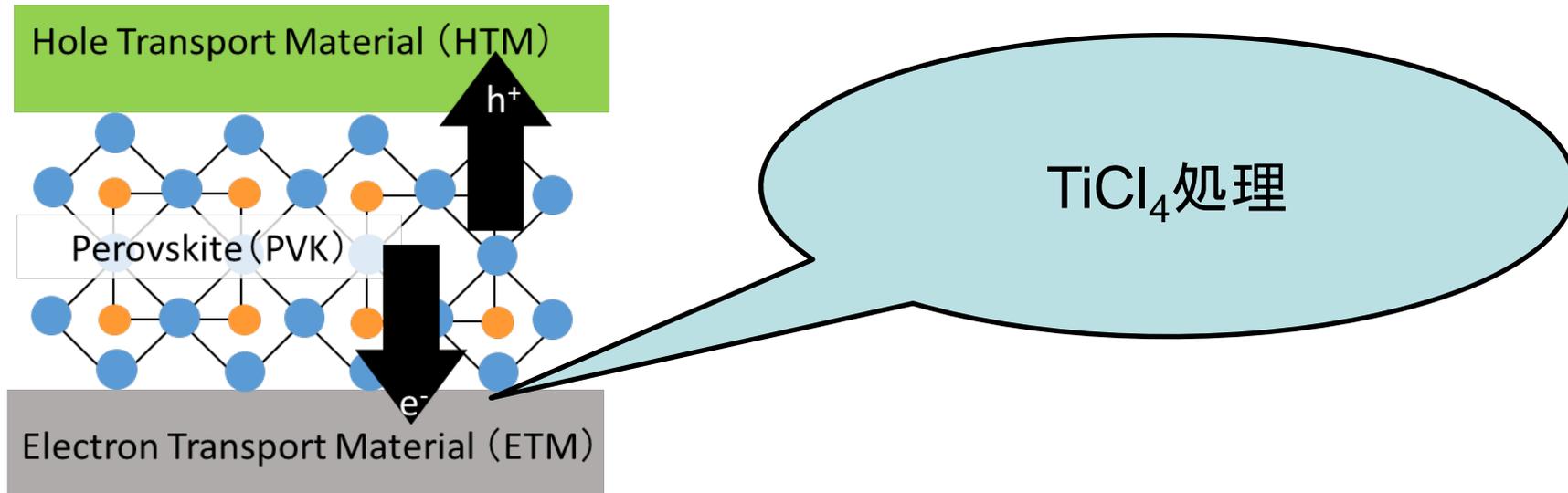


C₆₀系SAMを導入！

Wojciechowski, K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Sadoughi, G.; Sadhanala, A.; Kopidakis, N.; Rumbles, G.; Li, C.-Z.; Friend, R. H.; Jen, A. K.-Y.; Snaith, H. J.; Heterojunction Modification for Highly Efficient Organic-inorganic Perovskite Solar Cells, ACS Nano, 2014, 8, 12701–12709.

- ペロからスプレー処理したTiO₂への電子移動が遅い。
- 一方、ペロからスピロへのホール輸送は速い。
- 従ってペロ内部に電子が蓄積されてからTiO₂へ電子移動が起こる。
- スプレーTiO₂にC₆₀を吸着させるとTiO₂への電子輸送が改善(蛍光量子収率が0.5%)
- TiO₂表面のトラップも減少→これはC₆₀に限らず安息香酸でもOK

PVK / TiO₂界面のぬれ性向上により効率向上する例



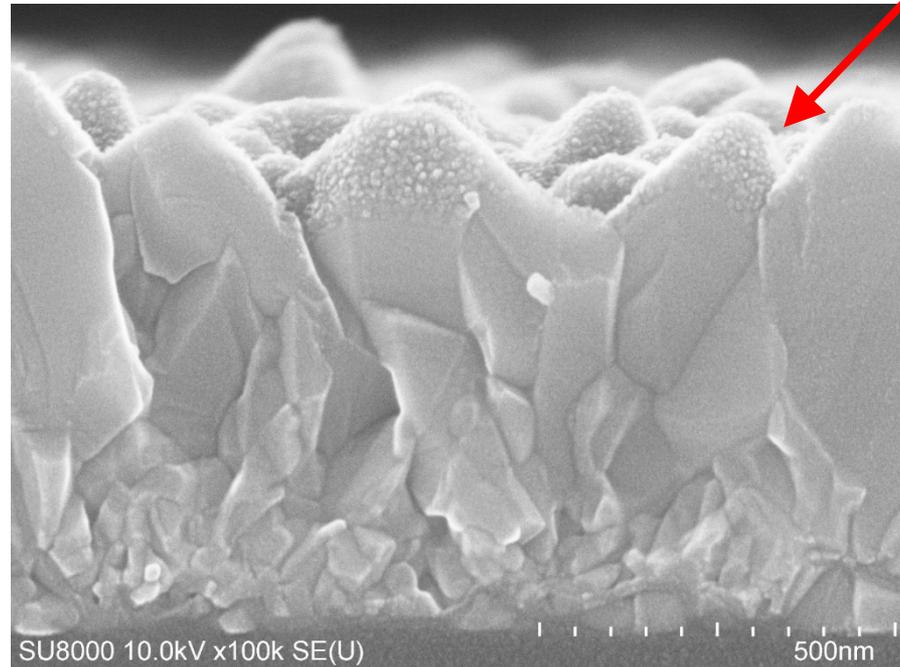
Cojocaru, L.; Uchida, S.; Sanehira, Y.; Nakazaki, J.; Kubo, T.; Segawa, H.; Surface Treatment of the Compact TiO₂ Layer for Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells, Chem. Lett., 2015, 44, 674–676.

ぬれ性向上でペロブスカイト前駆体溶液がTiO₂緻密膜上に広がり高効率化

TiCl₄ 処理でTiO₂緻密膜の伝導帯準位がシフトする可能性が知られていない

TiCl₄処理で生成したTiO₂の特性に着目

TiCl₄処理で生成したTiO₂

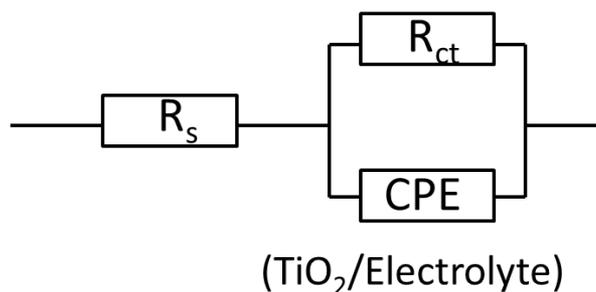


スプレーパイロリシスで製膜したTiO₂

TiCl₄ 処理により生成したTiO₂薄膜のC.B.E.シフト

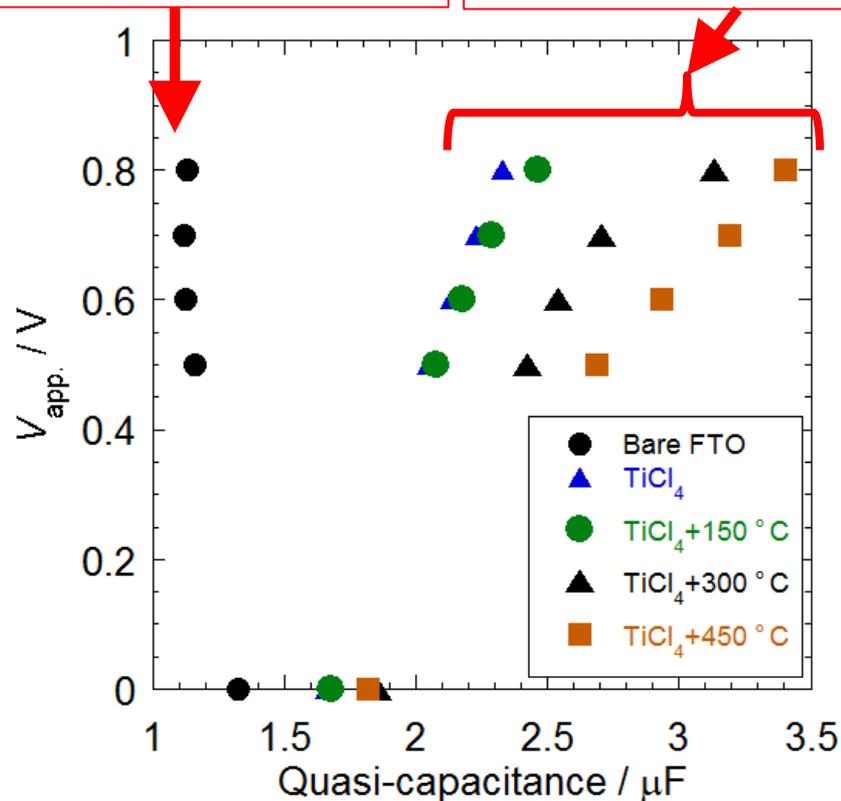
Geometric Capacitance

Chemical Capacitance



$$C = \left[T \left[\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right]^{(p-1)} \right]^{\frac{1}{p}}$$

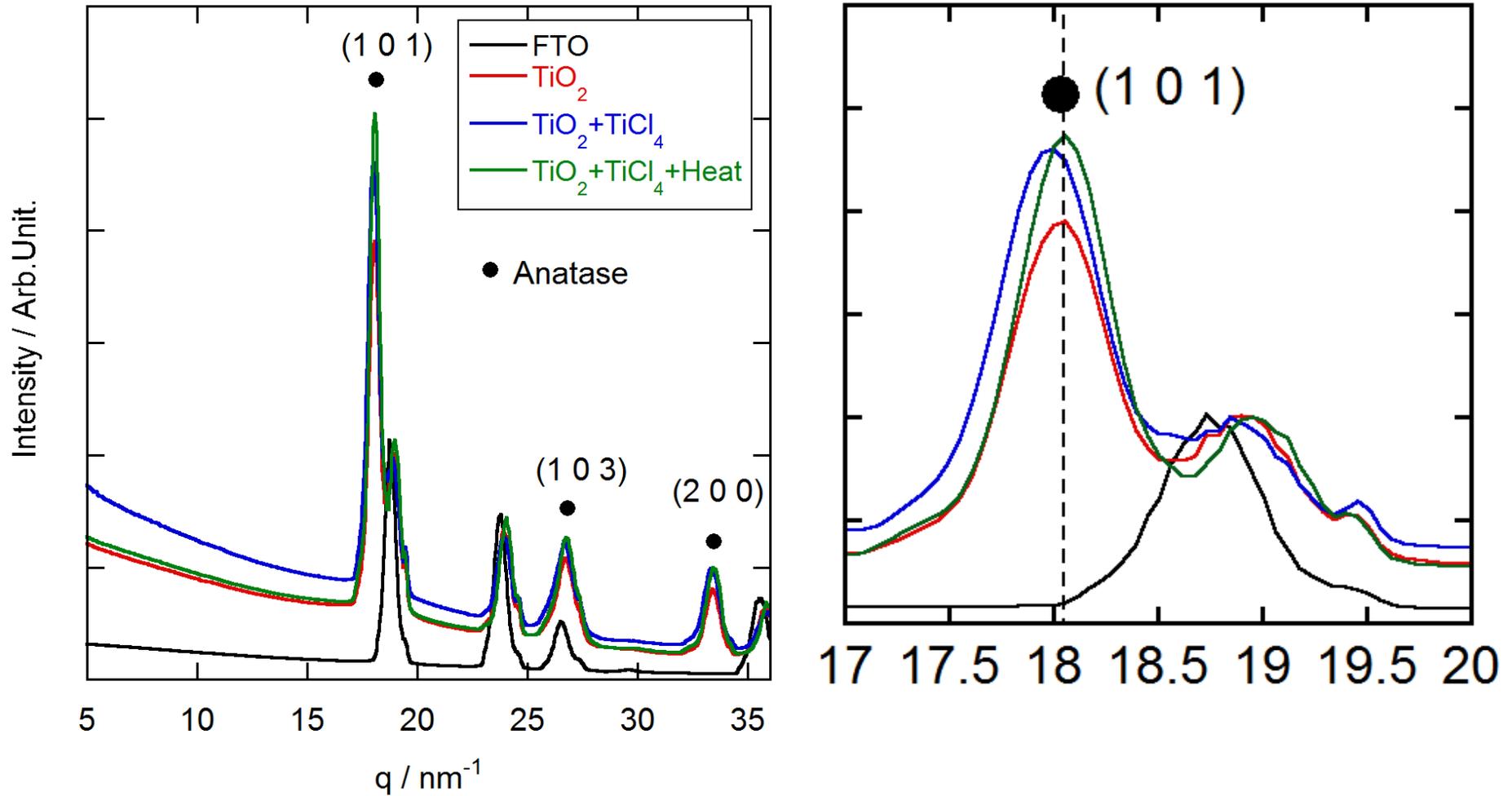
C: estimated interfacial capacitance
 T: constant phase element coefficient
 p: index parameter of CPE



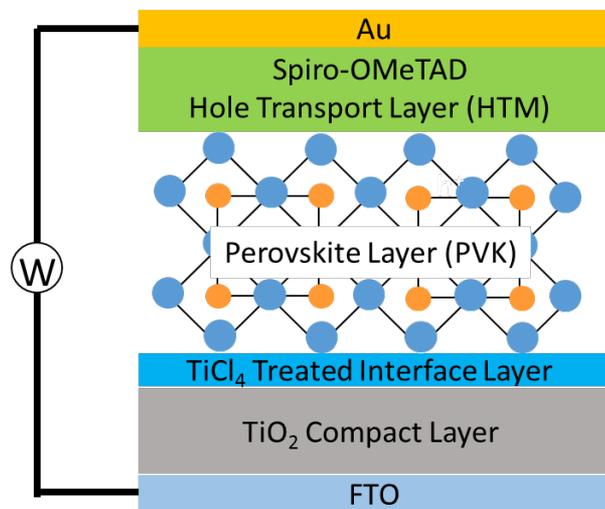
M. E. Orazem, B. Tribollet, The Electrochemical Society Series, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Wiley, p. 236.

G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 176, 275 (1984).

FTO ガラス上のTiO₂コンパクト層のGIWAX測定



TiCl₄ 処理に伴う太陽電池性能の変化

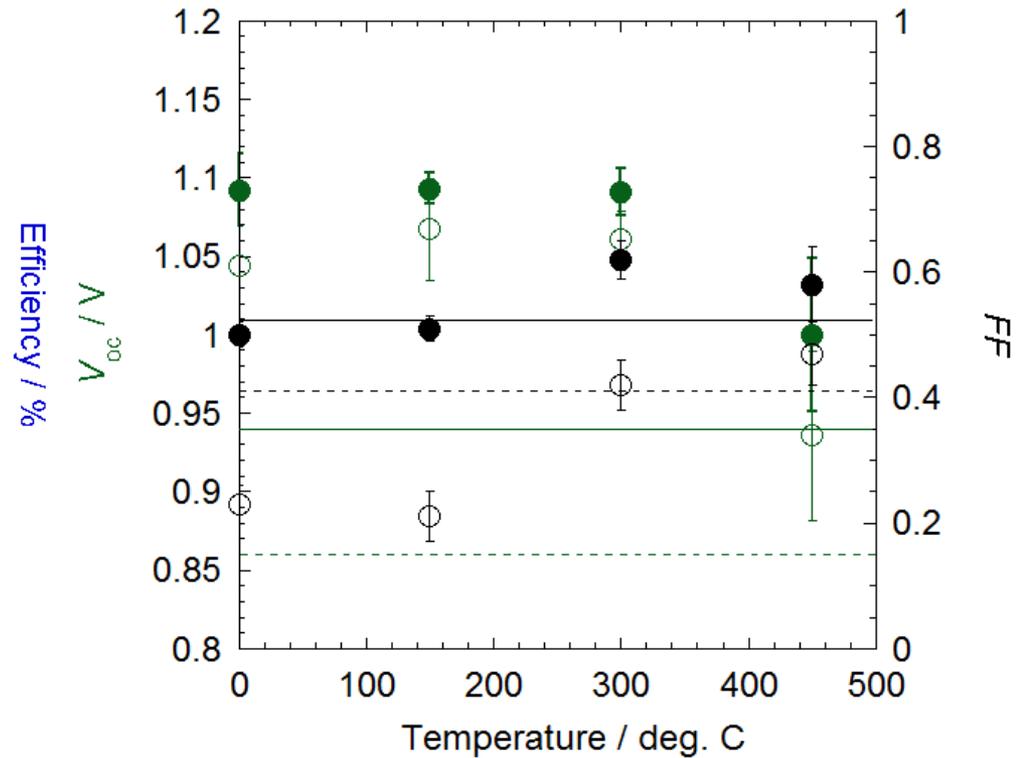
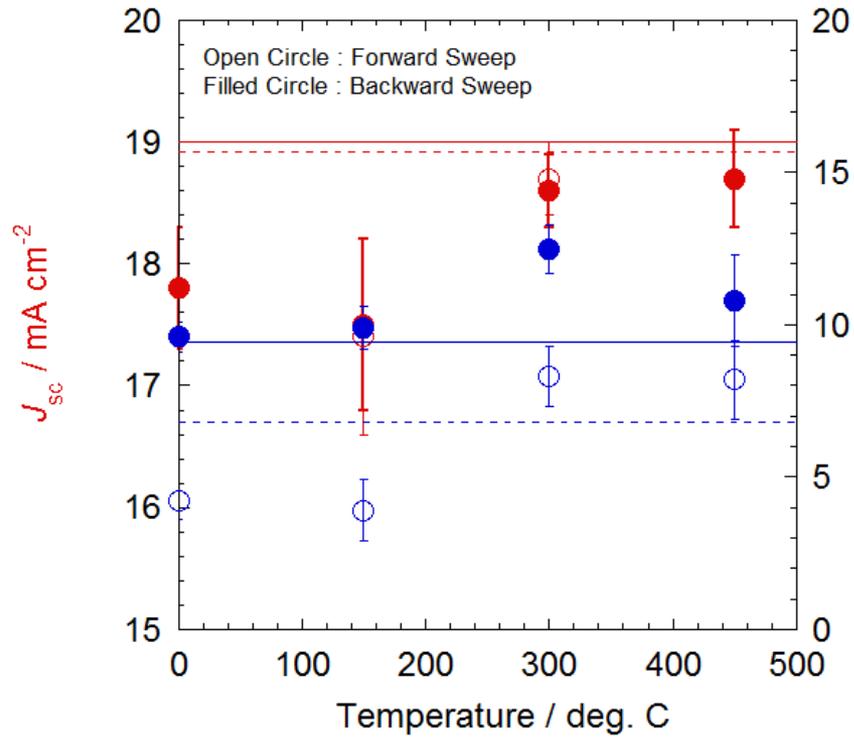


Perovskite: $\text{PbCl}_2 + 3 \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in DMF
 Spiro-OMeTAD: SHT263, LiTFSI, 4-tert-butylpyridine
 Back Electrode: Au with vacuum evaporation

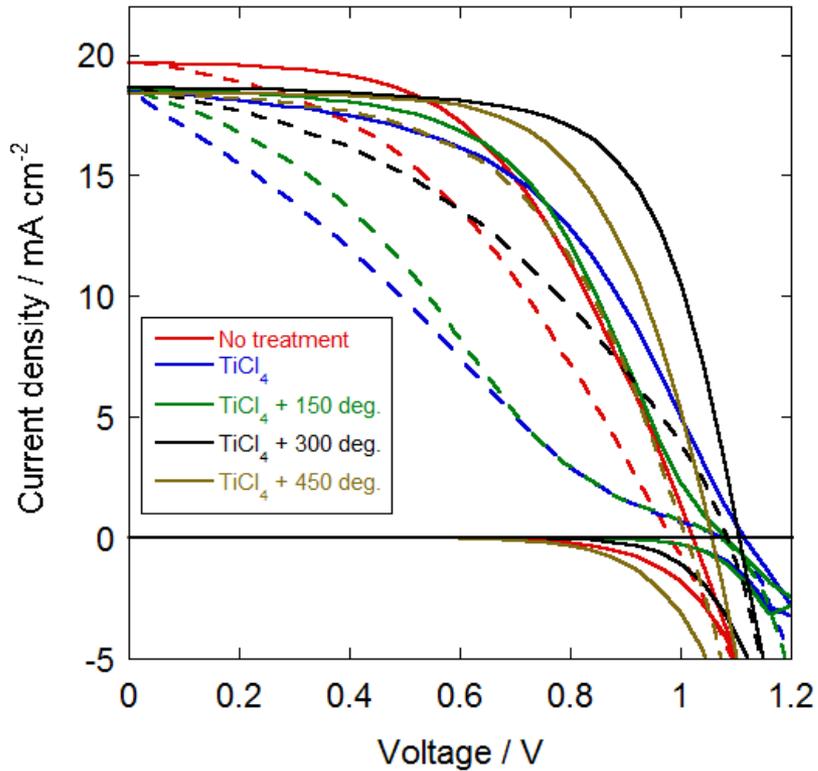
Compact TiO₂:
 0.2M Ti-Acetylaceton, 75% isopropanol solution (Stock)
 10% ethanol solution of the stock
 Spray at 350°C and then sintered at 450°C

TiCl₄ treatment: 40 mM TiCl₄ aqueous solution, 70°C for 30 min.

TiCl₄ 処理に伴う太陽電池性能の変化

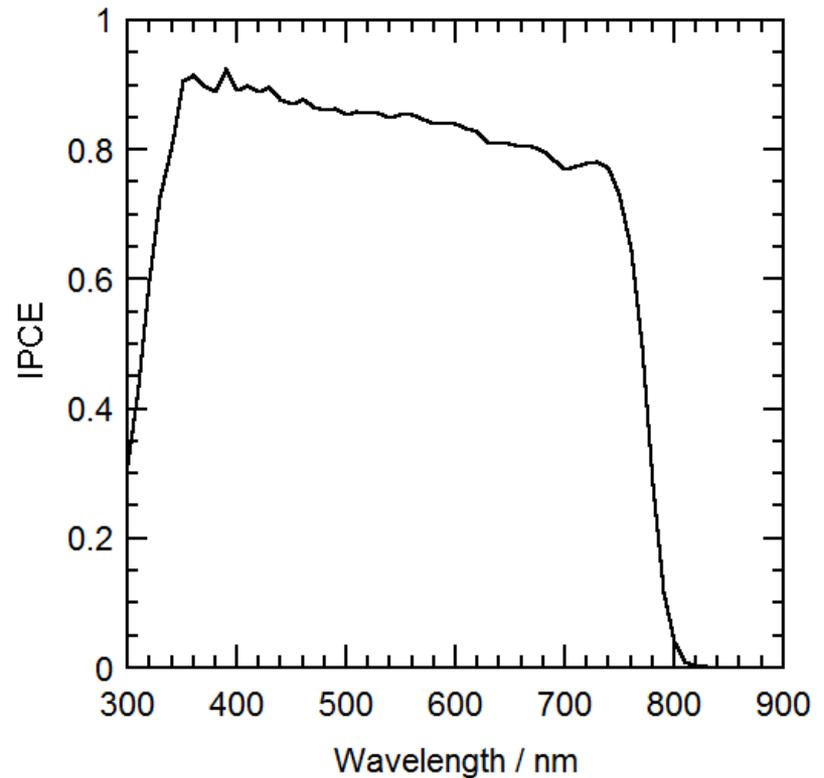
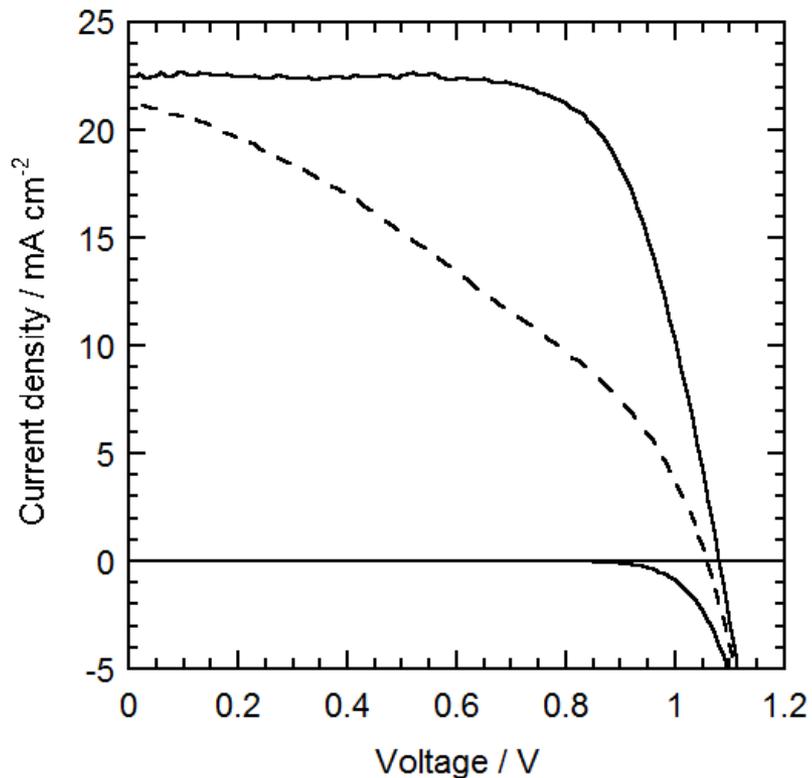


TiCl₄ 処理に伴う太陽電池性能の変化



Treatment		$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
No treatment	Open to Short	19.6	1.022	0.52	10.5
	Short to Open	19.7	0.983	0.42	8.2
TiCl ₄ only	Open to Short	18.5	1.117	0.51	10.5
	Short to Open	18.6	1.073	0.25	4.9
TiCl ₄ and 150°C	Open to Short	18.6	1.083	0.53	10.7
	Short to Open	18.6	1.073	0.28	5.7
TiCl ₄ and 300°C	Open to Short	18.6	1.107	0.67	13.9
	Short to Open	18.7	1.084	0.41	8.3
TiCl ₄ and 450°C	Open to Short	18.4	1.057	0.64	12.4
	Short to Open	18.4	1.010	0.54	10.1

Perovskite: $\text{PbI}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in DMF / DMSO
 Antisolvent methods with chlorobenzene



Treatment	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
TiCl ₄ + 300 deg. Open to Short	22.5	1.080	0.71	17.2
Short to Open	21.3	1.058	0.36	8.1

まとめ

- 酸化チタン緻密層に対して四塩化チタン処理＋加熱で酸化チタンのCBEを制御できることがわかった。
- 四塩化チタン処理で生成した酸化チタンがCBEに影響を与えていることがわかった。
- 酸化チタンのCBEを制御し、ペロブスカイト層から酸化チタンへの電子移動の最適なポテンシャルを見つけることができた。

謝 辞

研究の協力者

小金沢 智之 博士 (SPring-8, 高輝度光科学研究センター)

児玉弘美氏、知見 操氏 (産業技術総合研究所) 牧山真子氏 (東京大学)



高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発
革新的新構造太陽電池の研究開発

「ペロブスカイト系革新的低製造コスト太陽電池の研究開発」