

ペロブスカイト太陽電池における 正孔輸送層/ペロブスカイト層の 界面制御

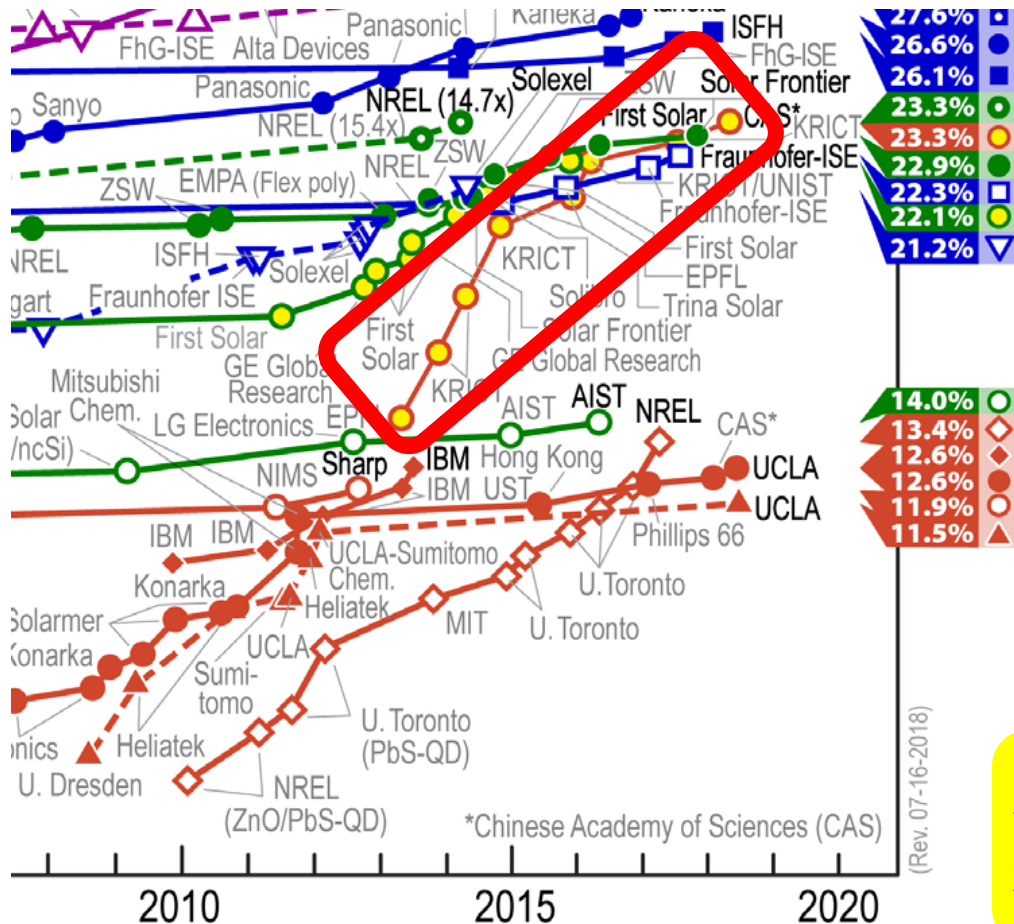
産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター

¹有機系薄膜チーム、²化合物薄膜チーム、

³熊本大学、⁴東京大学

小野澤 伸子¹、村上 拓郎¹、舩木 敬¹、KAZAOUI Said¹、
近松 真之¹、反保 衆志²、WANG Wei-Wei^{3,4}、杉本学^{3,4}

ペロブスカイト太陽電池の変換効率の推移



ペロブスカイト
23.3% (CAS, 中国)

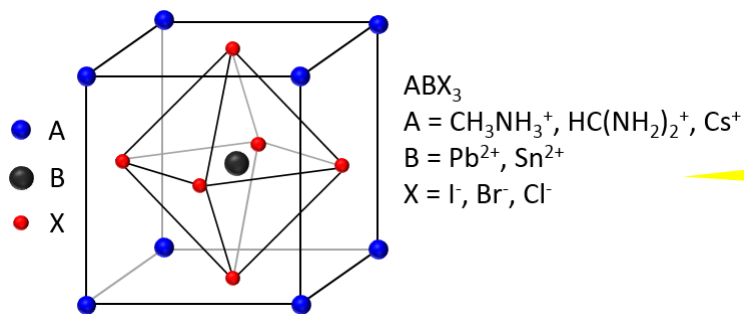
有機薄膜、色素増感など

ペロブスカイト太陽電池の変換効率は近年急激に上昇している。

- Dye-sensitized cells
- Perovskite cells (not stabilized)
- Organic cells (various types)

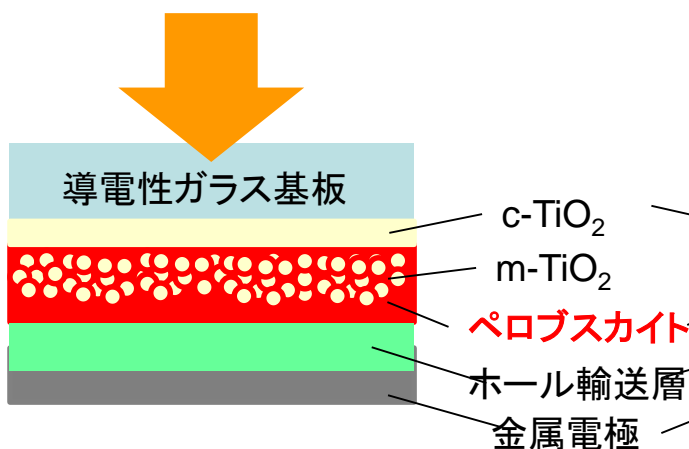
NRELのBest Research-Cell Efficienciesより抜粋 (2018.7)

ペロブスカイト太陽電池の素子構造

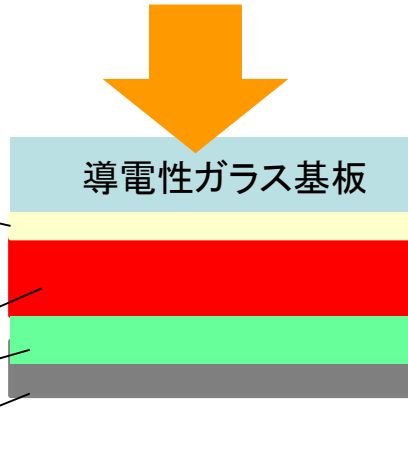


ペロブスカイト太陽電池の一般的な組成

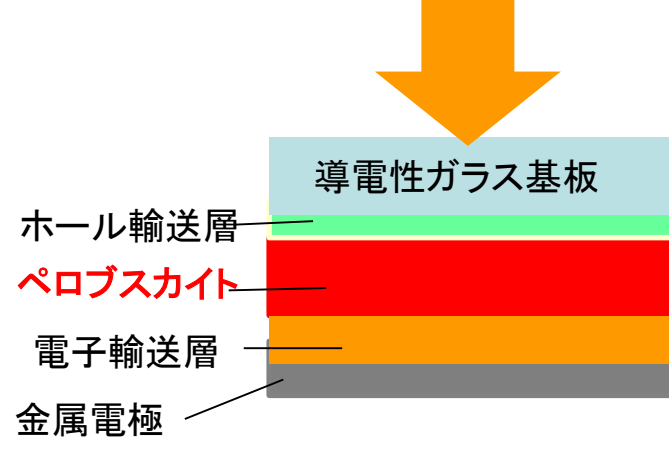
順構造(メソポーラス)型



プラナー型

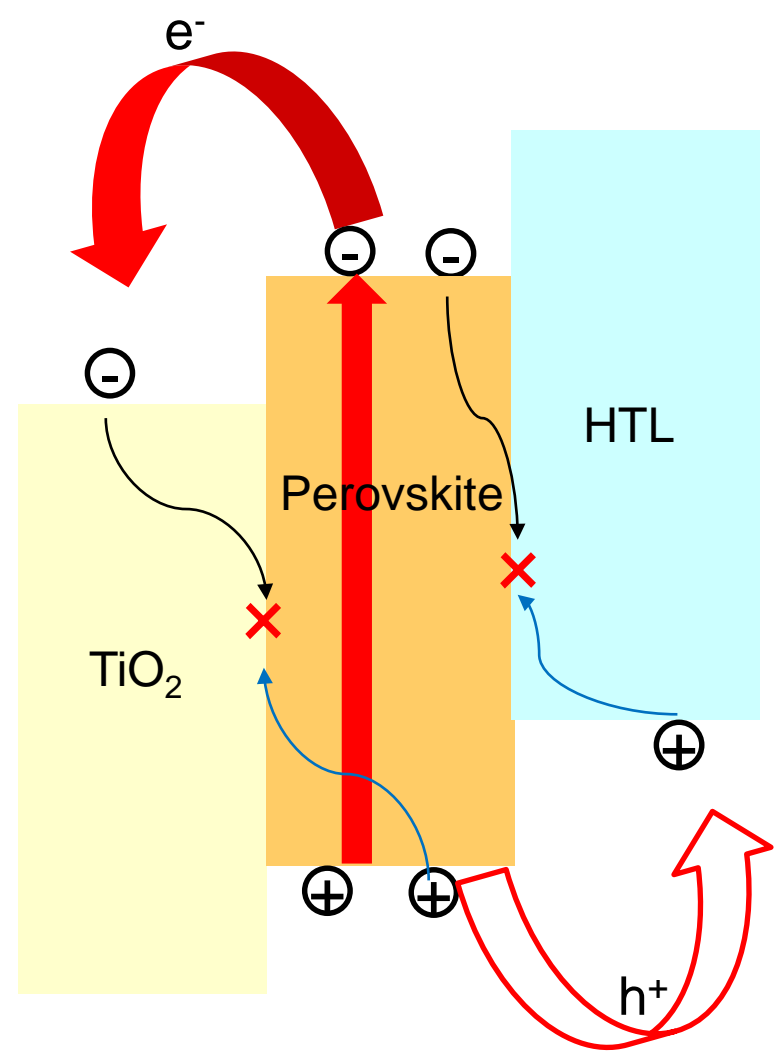


逆構造(OPV)型



ここ数年で大幅に性能向上し、実用太陽電池並みの高変換効率を達成。
 塗布・印刷プロセスで作製可能な為、大幅な低コスト化に期待。
 超軽量・フレキシブル化により用途拡大も可能。

ペロブスカイト太陽電池の界面制御について



ペロブスカイト太陽電池の高効率化のために

- 適切な材料の選択
- デバイス構造
- 成膜性の向上
- **適切な界面の制御**

界面のトラップサイトは電荷の再結合を引き起こす

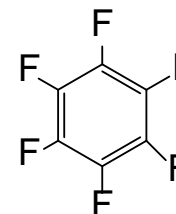
性能低下の要因となる

ペロブスカイト/正孔輸送層 (HTL) の界面制御

報告例 1

報告例 2

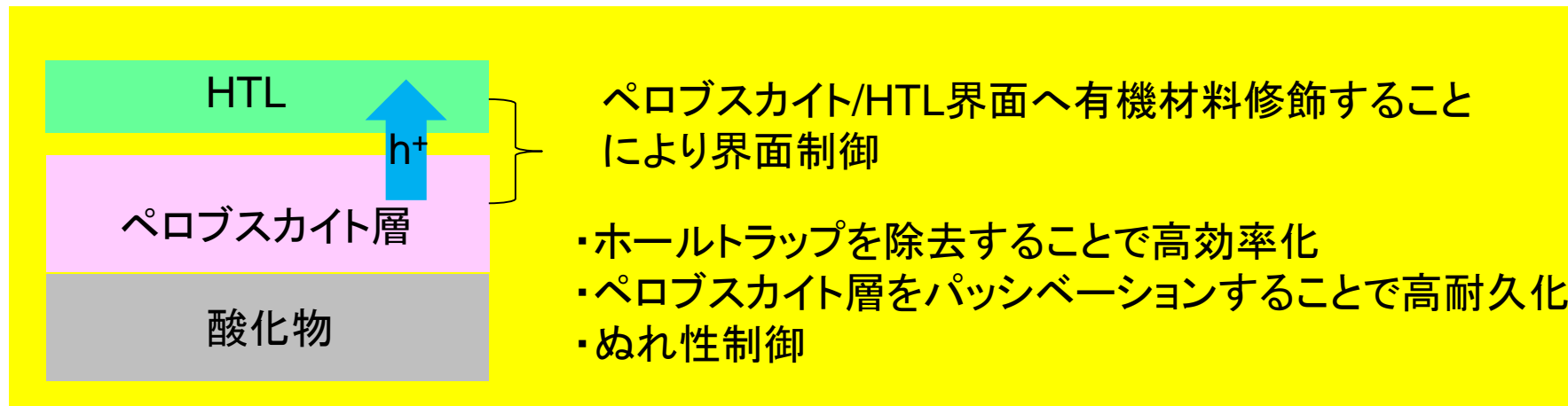
ヨードペンタフルオロベンゼン (IPFB)



D. W. deQuilettes *et al.*, *Science*, **348**, 683 (2015).

A. Abate, H. J. Snaith *et al.*, *Nano Lett.* **14**, 3247 (2014).

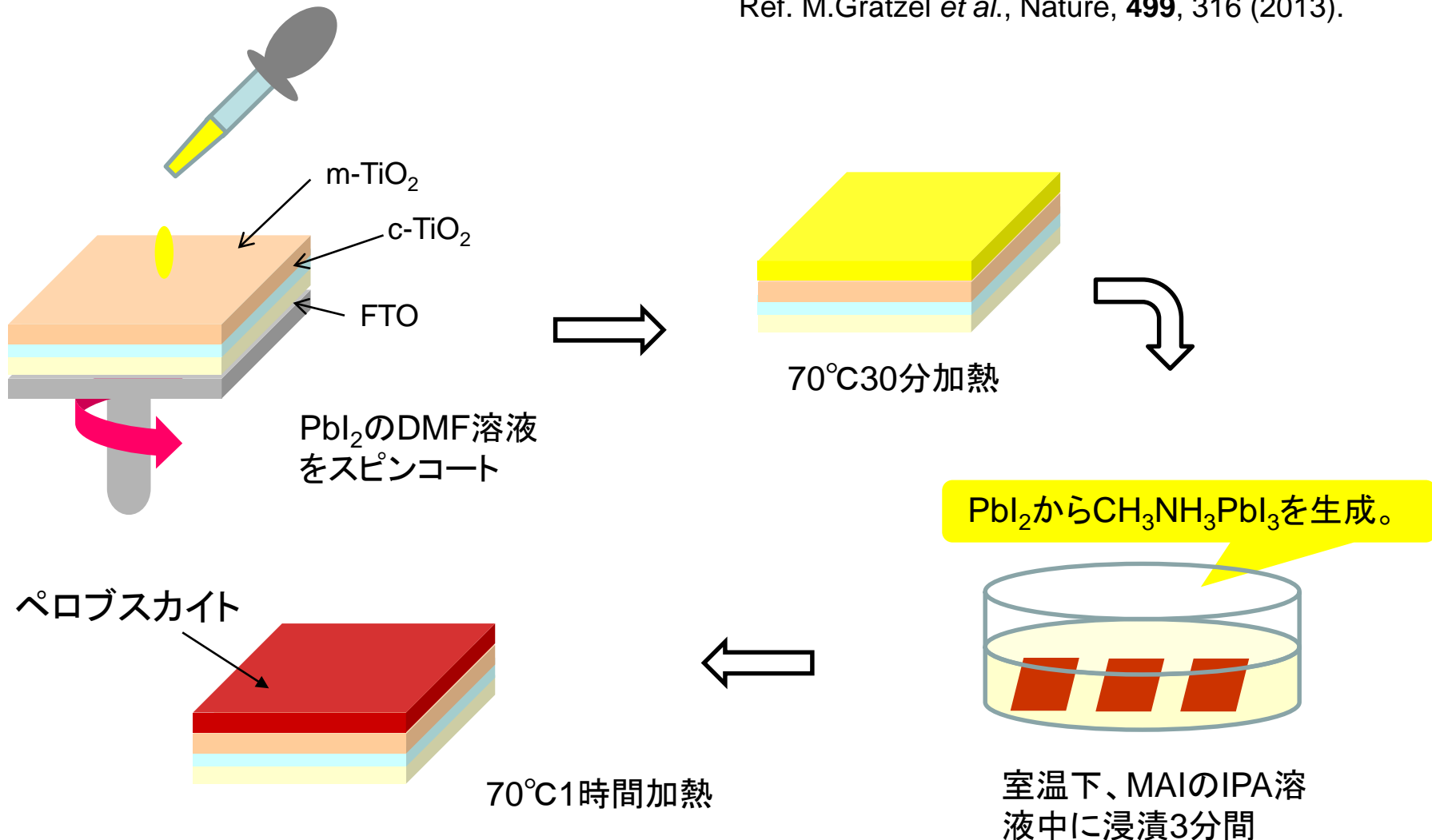
ルイス酸、ルイス塩基等を用いた報告例があり。



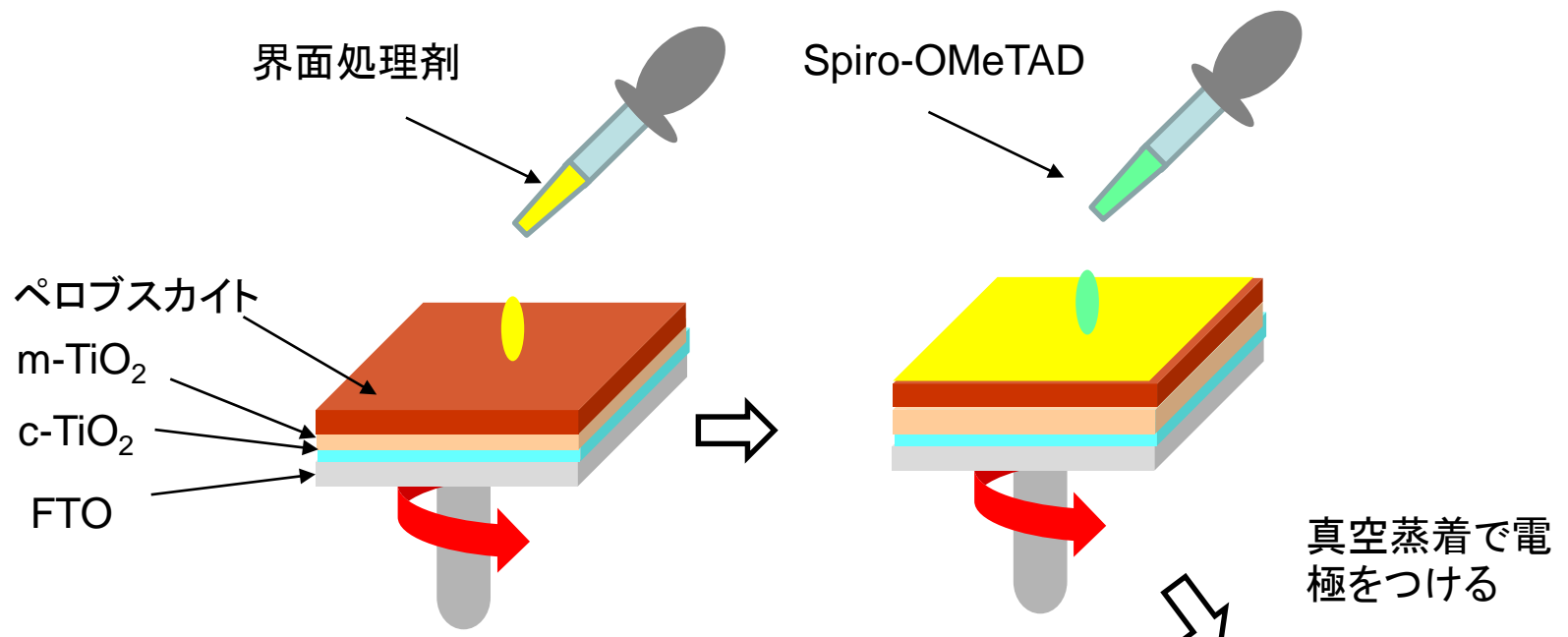
2液法によるペロブスカイト太陽電池の作製方法

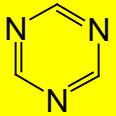
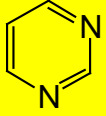
ドライチャンバー内で作製

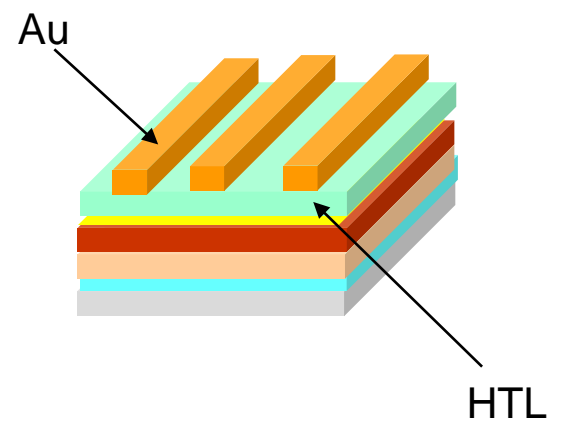
Ref. M.Grätzel et al., Nature, 499, 316 (2013).



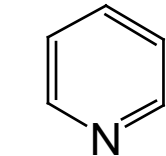
スピンドコートによるペロブスカイトの界面処理法



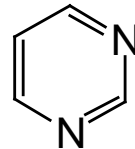


 芳香族N-ヘテロ環化合物に効果があることに着目し、検討した。



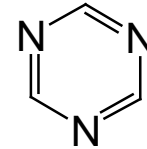
3種類の芳香族N-ヘテロ環化合物を界面処理剤として用いたセルの電池性能（9個のセルの平均値）



ピリジン



ピリミジン



トリアジン

Treatment	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
Blank	20.6 ± 0.6	0.97 ± 0.02	0.62 ± 0.03	12.4 ± 0.9
Pyridine	19.2 ± 1.0	0.99 ± 0.01	0.65 ± 0.01	12.6 ± 0.8
Pyrimidine	21.1 ± 0.2	1.00 ± 0.02	0.68 ± 0.02	14.2 ± 0.9
Triazine	21.3 ± 0.4	1.01 ± 0.01	0.69 ± 0.03	14.8 ± 0.6

芳香族N-ヘテロ環化合物を中心に検討を行ったところ窒素数の増加に伴い電圧向上

トリアジン塗布による電池性能の比較

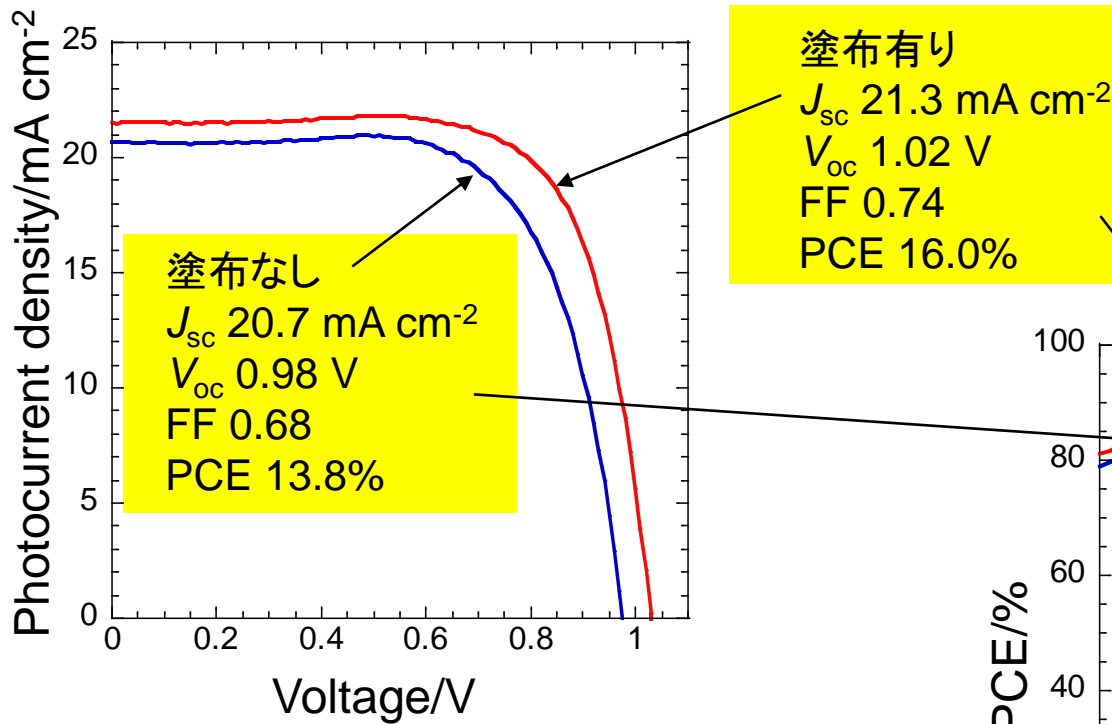


Fig.1 J-V 曲線

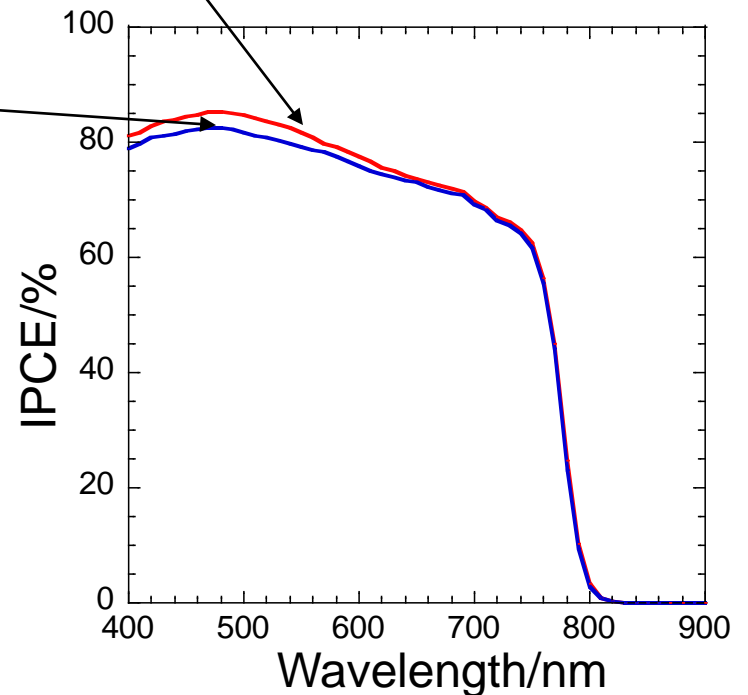
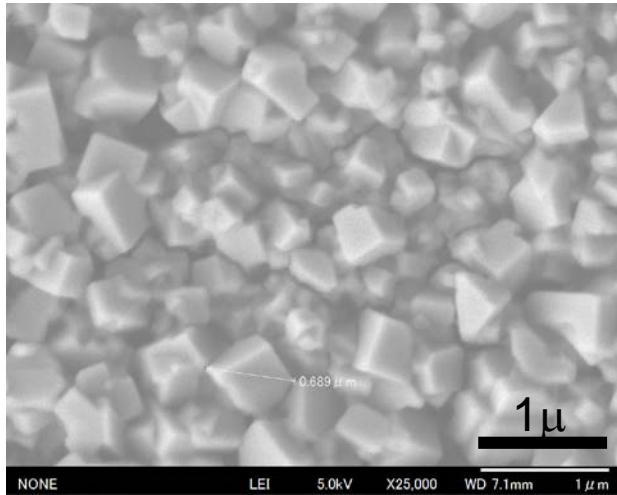


Fig. 2 IPCE スペクトル

(a) 塗布なし



(b) 塗布有り

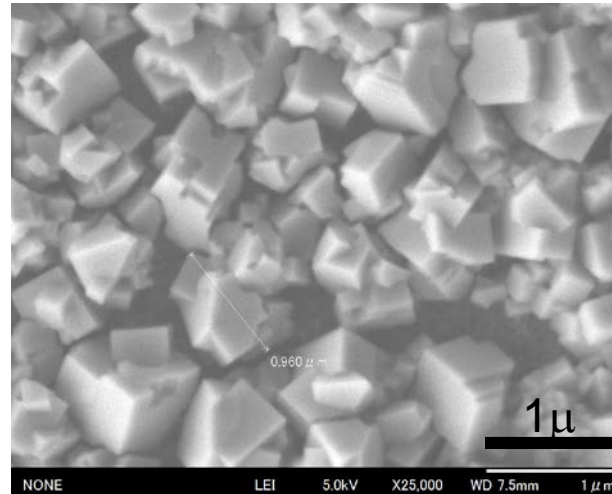
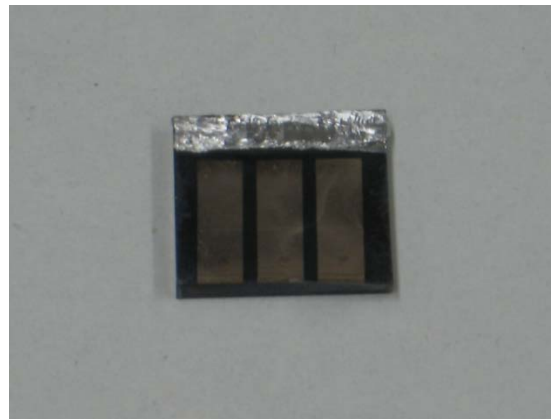


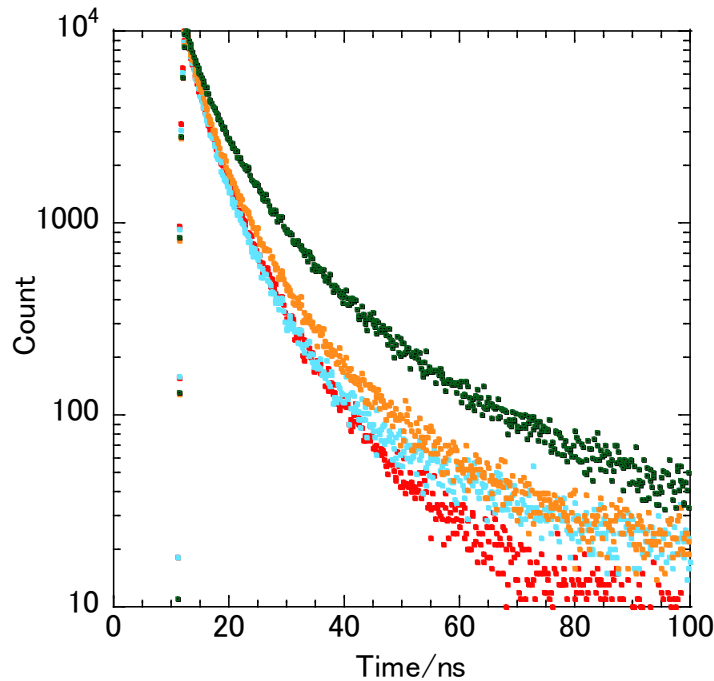
Fig. 3 トリアジン塗布なし(a)と塗布有り(b)のペロブスカイト表面のSEM画像

トリアジン塗布によるペロブスカイト表面の変化はあまり見られない。



1.5 cmx1.5 cm
Active area 0.119 cm²

蛍光寿命測定結果



- トリアジン C1=NC=NC=N1
- ピリミジン C1=CN=CN=C1
- ピリジン C1=CC=NC=C1
- 塗布なし

Fig.4 蛍光減衰曲線

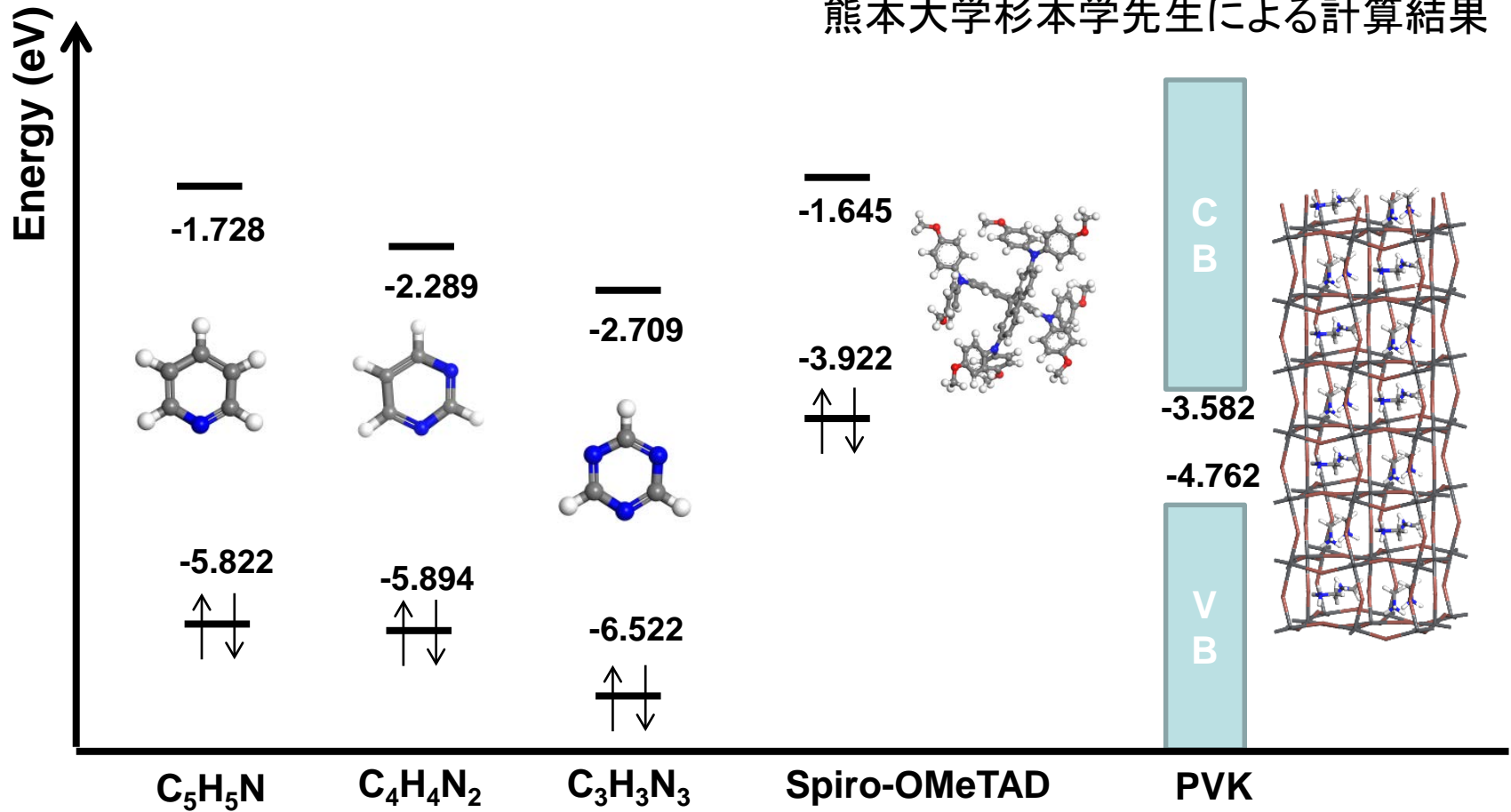
	τ_1 /ns	τ_2 /ns
Blank	2.16	7.08
Pyridine	2.53	8.19
Pyrimidine	2.77	8.92
Triazine	3.31	11.20

**トリアジン塗布による蛍光寿命の
長寿命化**

**ペロブスカイトーHTL界面における
再結合の抑制に寄与**

Energy alignments

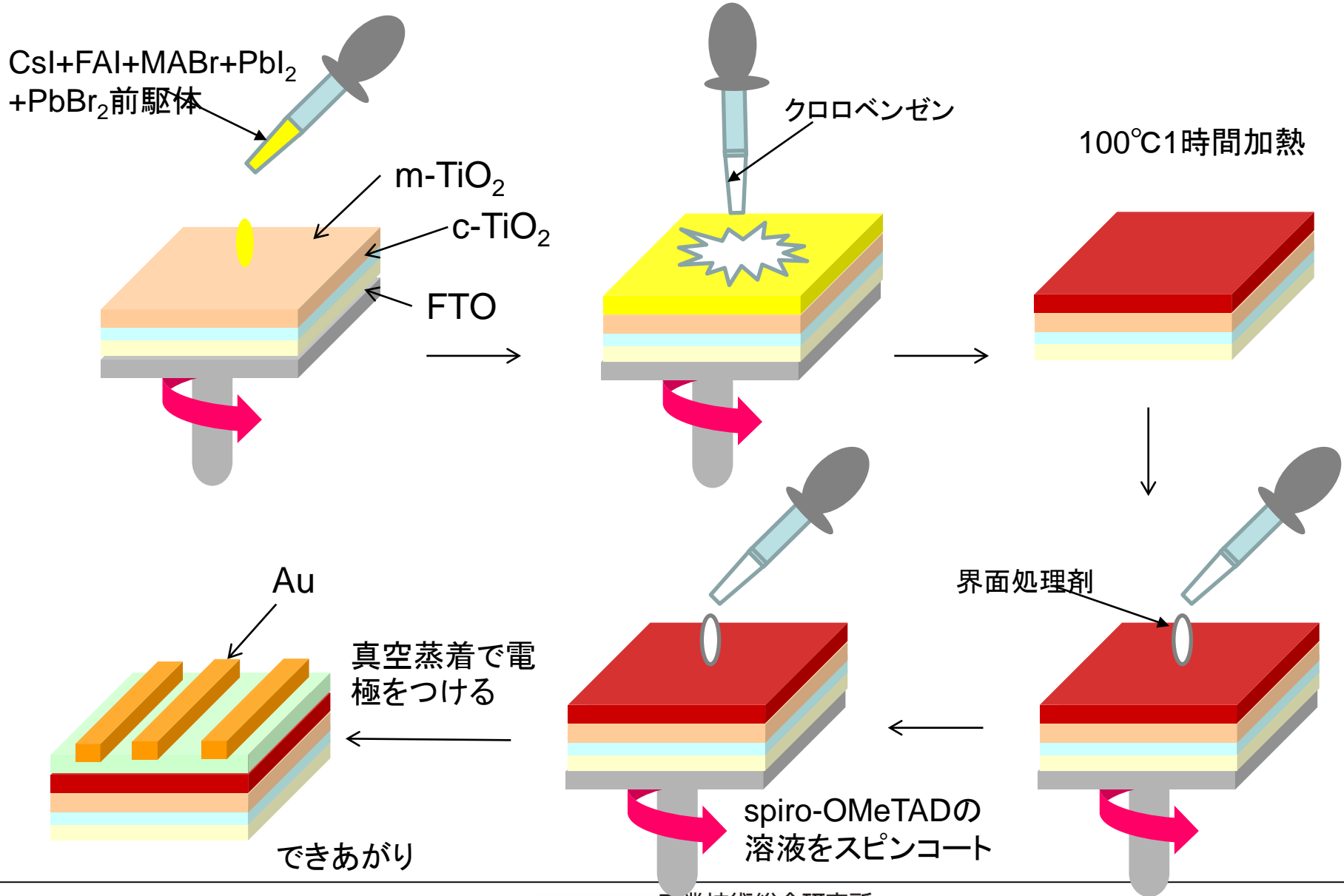
熊本大学杉本学先生による計算結果



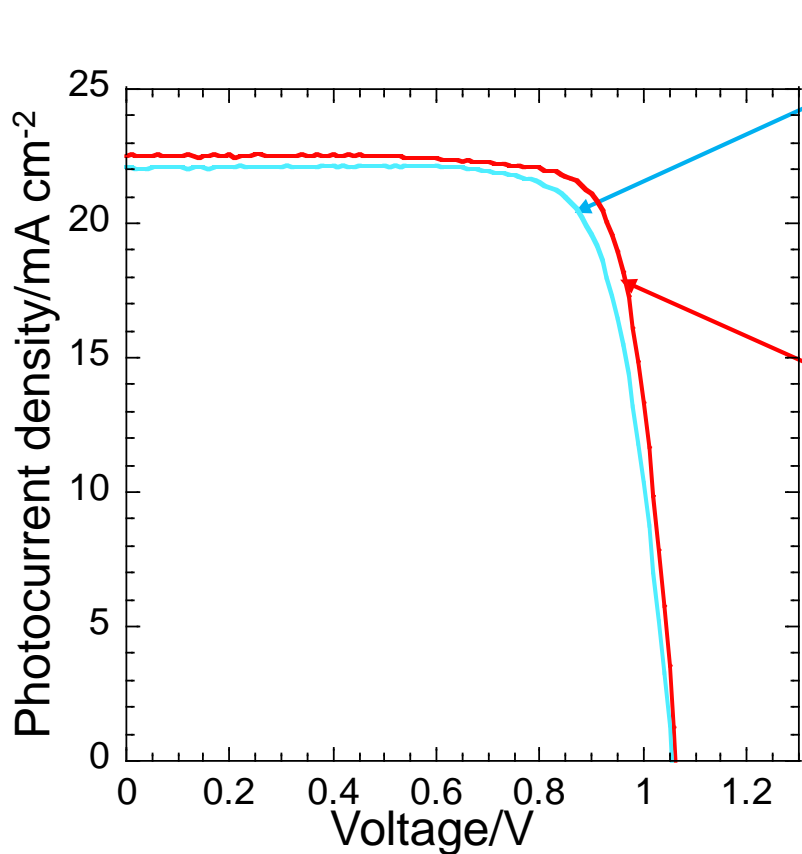
The energy alignments are obtained by slab calculations using Dmol³ software.

HOMOの準位はピリジン > ピリミジン > トリアジン

1液(貧溶媒滴下)法によるペロブスカイト太陽電池の作製方法



CsI+FAI+MABr+PbI₂+PbBr₂前駆体、m-TiO₂電極構造 Perovskite/HTM界面にトリアジン処理したセルのJ-V曲線 (1step, 貧溶媒滴下法)



塗布なし

	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
FW	22.3	1.01	0.54	12.1
BW	22.1	1.06	0.77	17.9

塗布有り

	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
FW	22.6	1.01	0.63	14.4
BW	22.5	1.07	0.79	19.0

Fig.5 J-V 曲線

2液法で作製したセルの方がトリアジン塗布による効果は大きかった。
ペロブスカイトの種類、膜質により効果の程度は差があることがわかった。

まとめ

1. 芳香族N-ヘテロ環化合物をペロブスカイト/HTLの界面処理剤として作製したセルは窒素数が増加することにより、 V_{oc} が向上し、トリアジンでは50 mV程度上昇することがわかった。
2. 蛍光寿命測定からトリアジンを塗布したものが塗布していないものよりも蛍光寿命が長いことがわかった。界面での再結合の抑制に寄与していると考えられる。
3. 計算結果からHOMOの準位はピリジン>ピリミジン>トリアジンの順で負になることがわかった。この順にHTLに移動したホールはペロブスカイトの電子と再結合しにくくなっていると推定される。

本研究内容はJpn. J. Appl. Phys., **57**, 08RE08 (2018)に掲載。

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。