

ペロブスカイト太陽電池における ジチオフェン-ベンゼン共重合体正孔輸送層への P型ドーピング効果

西原 佳彦^{1), 3)}・小野澤 伸子¹⁾・橘 浩昭²⁾・近松 真之¹⁾・吉田 郵司^{1), 3)}

- 1) 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 有機系薄膜チーム
- 2) 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 メゾスコピック材料グループ
- 3) 筑波大学

研究の背景および目的

研究の背景

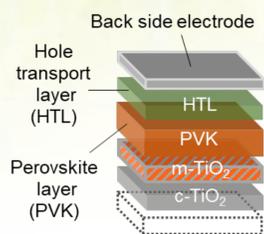


Fig. 1 一般的なメソポーラス型PSCの基本構造。

ペロブスカイト太陽電池 (PSCs) の変換効率 (PCE) は 25.2% まで向上。

PSCs の素子構造の内、正孔輸送層に使われる材料 (HTMs) は、活発な研究分野の一つ

- 重視されている特性:
- 1) 大気下での長期安定性。
- 2) 高い正孔移動度。
- 3) ペロブスカイト層に対するエネルギー準位の適合性。

Spiro-OMeTAD

→ 標準的な HTM の1つで、Li-TFSI などの添加が必須。
→ 比較的高価。

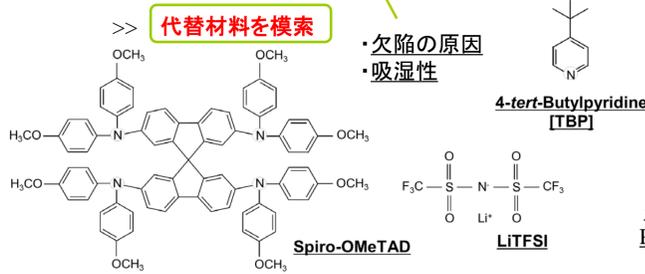


Fig. 2 Spiro-OMeTAD とドーパントの分子構造。

目的

- Stille coupling > High Mw (1.55 × 10⁴)
- Suzuki coupling > Low Mw (4.52 × 10³)

DTB copolymer

→ 安価 高安定性 [1]

ドーピング効果は良く分かっていない。

各分子量の DTB 共重合体で PSC 素子を作製、乾燥大気下保管による酸素ドーピングの効果を検証した。

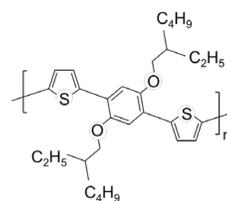


Fig. 3 DTB の分子構造。

実験

素子の作製

Perovskite および HTM 層の製膜はGB内で実施した。

● グローブボックス内部 ●

内部環境: N₂ 雰囲気下
O₂ < 15 ppm, H₂O < 10 ppm.

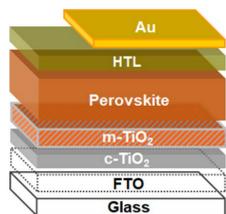


Fig. 4 本研究で作製したPSC素子の構造。

- Compact TiO₂ layers (c-TiO₂)
 - スプレー熱分解法。
- Mesoporous TiO₂ layers (m-TiO₂)
 - TiO₂ 微粒子の分散溶液をスピコート
 - >> 電気炉による熱焼成 / 450°C.
- Perovskite layers (PVK)
 - PVK前駆溶液。(溶媒: DMSO+DMF)
[Cs_{0.05}FA_{0.79}MA_{0.16}PbI_{2.52}Br_{0.48}]
 - >> ペロブスカイト層は、前駆溶液のアンチソルベント法で形成。
- Hole Transporting Layers (HTL)
 - HTM 溶液。(溶媒: Chlorobenzene)
[DTB] (予備加熱: 80°C)
 - >> スピコート製膜
- Au electrodes
 - 真空蒸着。

● デシケータ内部 ●
内部環境: 乾燥大気下
湿度: < 5%RH
内部温度: 20 ~ 25°C

乾燥大気下で保管

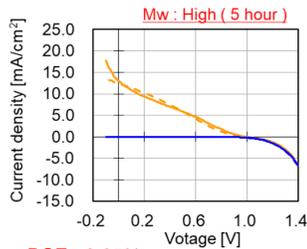
結果

素子の J-V 測定結果

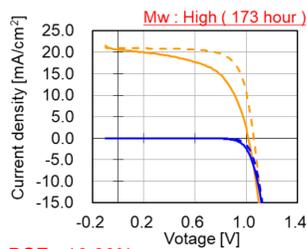
高分子量の DTB を使用した場合、大気下に出して 5 h 時点での J-V 特性が顕著に悪い。

酸素ドーピングが不十分

PCE 16.2% を記録



Keeping in dry air



DTB の分子量で PCE を比較すると、保管 173 h 時点では高分子量 DTB サンプルの方が高い。一方で、5 h では低分子量 DTB の方が高い。

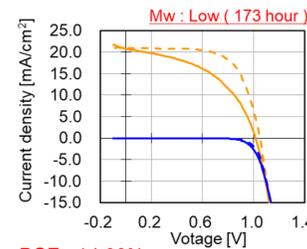


Fig. 5 DTB を HTL として使用した PSCs の J-V 特性。

考察

UV-Vis 測定

高分子量 DTB のメインピークが 9 nm 長波長側にシフトしている。また、溶液状態では見られない 540 nm 近辺のピークが高分子量 DTB の方で顕著。

>> 高分子量 DTB の方が凝集性が高い

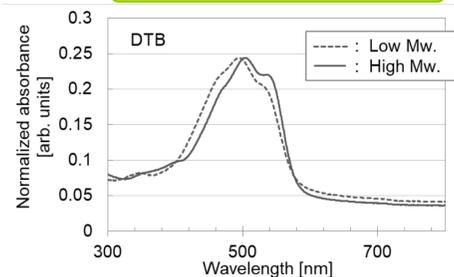


Fig. 6 高分子量および低分子量 DTB 単層膜の UV-Vis 吸光スペクトル。

AFM 観察

高分子量 DTB: グレインが強く凝集。
>> 酸素の拡散はゆっくりだが分子秩序性が高い。

PCE に影響

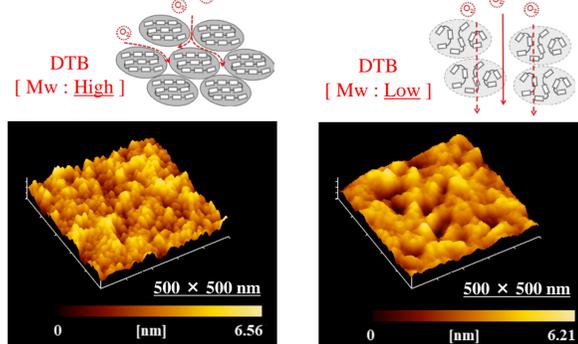


Fig. 7 高分子量および低分子量 DTB 膜表面の AFM 観察画像

低分子量 DTB の場合では逆になる。

BCF 添加

新規 P 型ドーパント BCF [2] の添加。
>> 酸素ドーピング併用で 16.89% を記録。

Tris(pentafluorophenyl) borane [BCF]

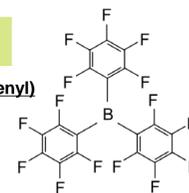


Fig. 8 BCF の分子構造

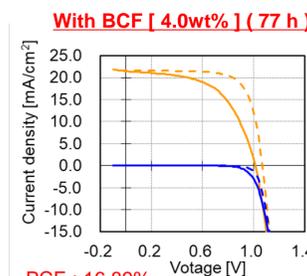
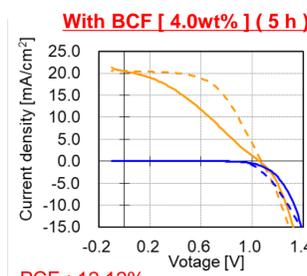


Fig. 9 DTB に BCF を添加した PSCs の J-V 特性

結論

- 高分子量および低分子量の DTB 共重合体を用い、窒素雰囲気下においてメソポーラス型の PSC 素子を作製し評価した。
- 高分子量の DTB を用いた場合、PCE の初期値はかなり低く、3.05% を示した。しかし、乾燥大気下保管による酸素ドーピングにより素子特性は大きく向上し、16.20% を記録した。
- 酸素ドーピングが飽和した後では、その分子秩序性の高さから、高分子量 DTB で作製した素子の方が低分子量 DTB で作製した素子よりも高い PCE を示した。
- BCF をドーパントとして添加した素子の場合、初期の PCE は 12.12% を示し、酸素ドーピングにより 16.89% に向上した。この値が本研究における PCE の最高値である。

参考文献

- [1] L. Zhang *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1804028 (2018).
- [2] T. Ye *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces. **9**, 17923 (2017).

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成により行われた。