

ペロブスカイト太陽電池の常温熟成機構の解明

概要

京都大学工学研究科の大北英生 教授、チョウ・ヨンユン 同日本学術振興会特別研究員、キム・ヒョンド 同助教、京都大学化学研究所の若宮淳志 教授、シドニー大学物理学科のジャンフィ・ジョン 博士、ジュエミン・ビン 同博士、ニューサウスウェールズ大学のリ・ヨン 博士課程学生、グリーン・マーティン 同教授、ファン・シュジュアン 同准教授、ジャン・モン 同博士、ホ・バイリー・アニタ 同教授（研究当時、現：シドニー大学ナノサイエンス拠点ジョン・フック講座および物理学科）らの研究グループは、ペロブスカイト太陽電池を空气中で保管することにより効率が向上する機構を包括的に解明しました。ペロブスカイト太陽電池を空气中に保管すると、ワインが常温保管で熟成するように、効率が向上することは経験的に知られていましたが、その機構については十分に理解されていませんでした。

今回の研究により、ペロブスカイト太陽電池を構成する材料の基本物性と電圧損失の原因を明らかにすることができました。これらの知見は、ペロブスカイト太陽電池のさらなる効率向上ならびに安定な材料設計をもたらすと期待されます。

本成果は、2021年2月16日に米国化学会の国際学術誌「ACS Energy Letters」にオンライン掲載されました。



1. 背景

ペロブスカイト太陽電池は、室温にて溶液プロセスでの作製が可能な次世代太陽電池であるとともに、高いエネルギー変換効率^{注1}を示すことから注目されています。優れた光学および電気的特性により、太陽電池のみならず発光ダイオードやシンチレーション素子、フレキシブルなデバイスへの応用も期待されています。

ペロブスカイト太陽電池は、ワインやチーズが常温保存で熟成するように、空気中でしばらく保管することにより効率が向上することが経験的に知られていました。太陽電池のエネルギー変換効率は短絡電流密度^{注2}、開放電圧^{注3}、曲線因子^{注4}で決まりますが、このうちの開放電圧と曲線因子が主に向上します。これまでの研究により、空気中の保管によってペロブスカイト太陽電池を構成する有機材料が酸化ドーピング^{注5}されることにより電導度^{注6}が向上することが知られており、曲線因子の向上はこれにより定性的には説明することができます。しかし、開放電圧がなぜ向上するのかについては十分に理解されていませんでした。

2. 研究手法・成果

本研究では、ペロブスカイト太陽電池の保管条件を変えて、効率の経時変化を追跡しました。その結果、室温にて相対湿度 20%程度の空気中で 2 日間保管することによって効率が一番大きく向上することを明らかにし、最高 20.4%のエネルギー変換効率を得ることができました。図 1 に示すように、開放電圧と曲線因子の向上が顕著です。

本研究グループはまた、電圧向上の起源を調べるため、光照射強度や温度を変えて素子特性を測定して電荷の再結合過程を詳細に解析しました。その結果、空気保管前は電極界面での電荷再結合が支配的であり、保管後には界面での再結合は抑制され、ペロブスカイトバルク層での電荷再結合のみとなっていることを明らかにしました (図 2)。

次に、再結合機構の変化が何に由来するのかを明らかにするため、ペロブスカイト太陽電池を構成する各材料の経時変化を一つずつ調べました。その結果、ペロブスカイト層に形成していた欠陥サイトが空気中での保管により修復され、25%程減少していることが分かりました。また、正孔輸送層は酸化ドーピングにより電導度が向上するだけでなく、HOMO 準位^{注7}が大幅に低下していることが分かりました (図 3)。これらの複合的要因により電圧が向上していることを明らかにしました。

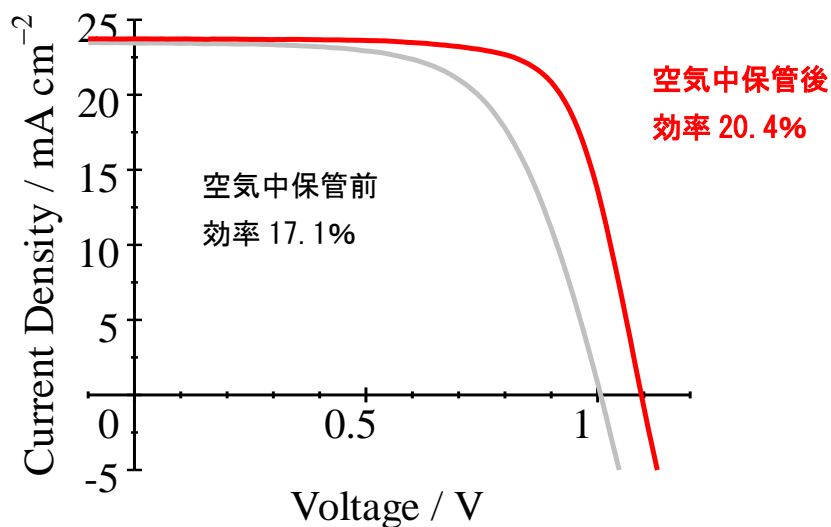


図 1. 空気中での保管前後での素子特性の変化

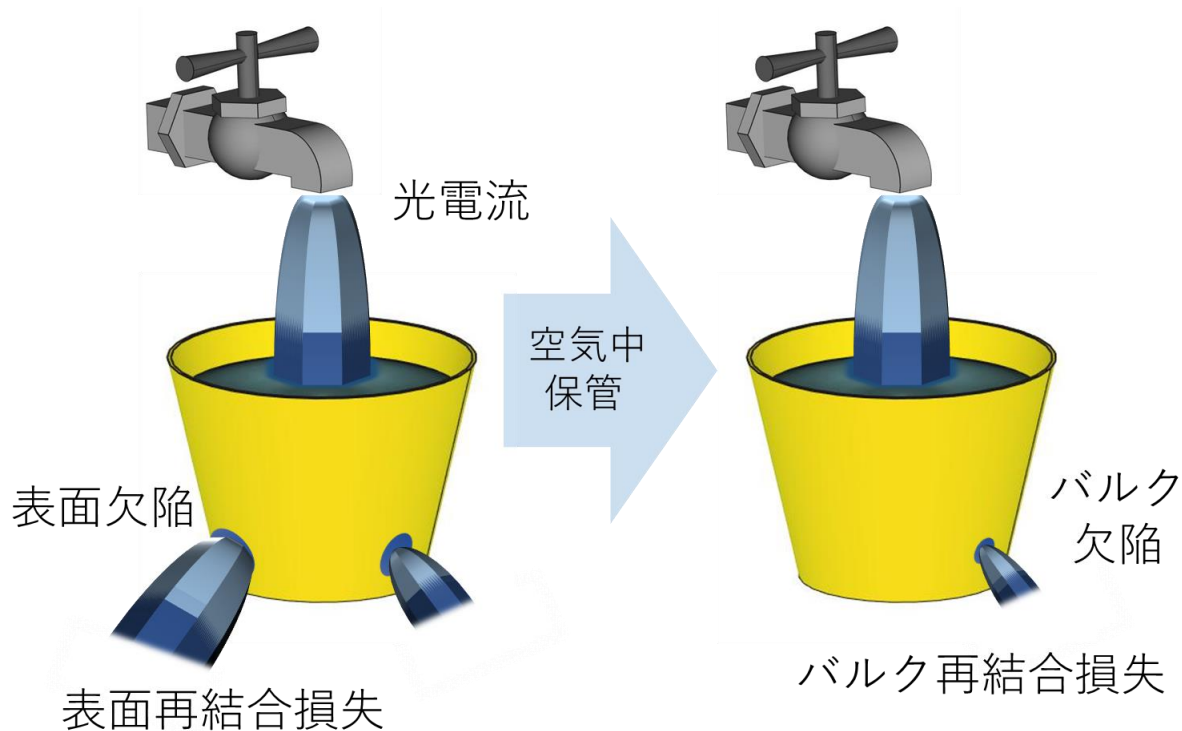


図2. 空気中での保管前後での電荷再結合損失の変化

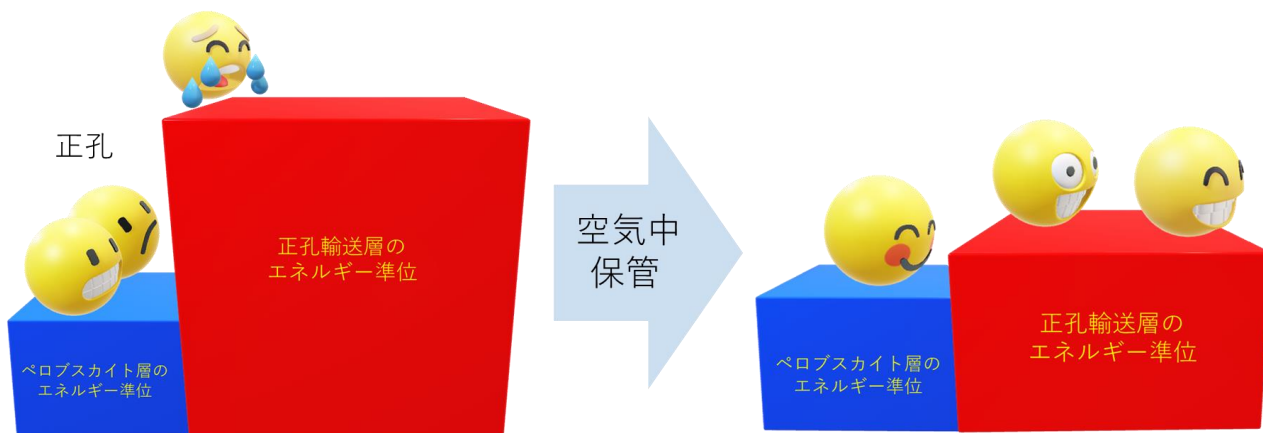


図3. 空気中での保管前後での電子準位変化

3. 波及効果、今後の予定

今回の成果により、ペロブスカイト太陽電池には電圧向上の余地がまだあることが分かりました。さらなる高効率化のためには、材料のさらなる高純度化や界面での欠陥サイトを抑制する表面パッシベーション処理などが有効だと考えられます。また、耐久性、安定性の観点からは、空気中での保管による経時変化に頼ることなく、初期から最適な電子準位、光・電子特性を有した新材料の開発が望まれます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究成果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の再委託業務（研究開発課題

名：「新素材と新構造による高性能化技術の開発」、研究開発代表者：（東京大学 瀬川 浩司教授）ならびに研究開発課題名：「界面制御による高性能化技術と性能評価技術の開発」、研究開発代表者：（産業技術総合研究所 近松 真之博士）、科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発（ALCA）（研究開発課題名：「環境負荷の少ない高性能ペロブスカイト系太陽電池の開発」、研究開発代表者：（京都大学 若宮 淳志教授）の支援、科研費 JP20F20031 の支援を受けて行われました。

<研究者のコメント>

ペロブスカイト太陽電池に用いられる正孔輸送層の HOMO 準位は、経時変化する前の材料単体に対して測定された値で議論されることがほとんどでしたが、実際に経時変化を追跡すると予想以上変化していることが分かりました。変化しないとみなされていたパラメータについても実際に調べてみることを改めて痛感しました。

<用語解説>

注1 エネルギー変換効率

太陽電池において、素子に照射された太陽光のエネルギーを電力に変換する効率。日本などの中緯度地域では太陽光のエネルギーは 100 mW cm^{-2} であるので、短絡電流密度 (mA cm^{-2})、開放電圧 (V)、曲線因子の積によりエネルギー変換効率の百分率 (%) が求められる。

注2 短絡電流密度

回路が短絡状態（電圧ゼロの状態）にある太陽電池が光照射による発生する光電流を電極面積で割ったものの。

注3 開放電圧

回路が開放状態（電流ゼロの状態）にある太陽電池が光照射による発生する電圧（光起電力）のこと。

注4 曲線因子

太陽電池の最大出力電力を短絡電流と開放電圧の積で割ったもの。電荷を電極に効率よく回収できているかを表す指標となる。

注5 酸化ドーピング

少量の材料を添加することによって酸化反応により正孔キャリアを発生させること。

注6 電導度

電流の流れやすさを表す指標。電荷キャリア濃度、移動度、電気素量の積で求められる。

注7 HOMO

Highest Occupied Molecular Orbital（最高被占軌道）の略。分子の中の電子は限られた空間（軌道）に閉じ込められ、個々の軌道のエネルギーは別々に異なる不連続な値をとる。電子は安定な軌道から最大二個ずつ占有していくが、二個の電子で占有された軌道のうちエネルギーが最も高いものをHOMOとよぶ。電流に関与するのは主にこの軌道の電子や正孔であるので、太陽電池の電流の流れを議論するにはこのエネルギーの位置（準位）が重要となる。

注8 表面パッシベーション処理

固体薄膜の表面は不完全な結晶構造などにより一般に欠陥が形成されやすい。このような欠陥は電荷キャリアを捕捉するトラップサイトとして働くので素子性能低下の原因となる。素子性能を向上させるために

固体表面を物理的あるいは化学的に処理することにより欠陥を不活性化させることを表面パッシベーション処理という。

<論文タイトルと著者>

タイトル Elucidating mechanisms behind ambient storage induced efficiency improvements in perovskite solar cells (ペロブスカイト太陽電池の大気中保管による効率向上機構の解明)

著者 Yongyoon Cho, Hyung Do Kim, Jianghui Zheng, Jueming Bing, Yong Li, Meng Zhang, Martin A. Green, Atsushi Wakamiya, Shujuan Huang, Hideo Ohkita and Anita W. Y. Ho-Baillie

掲載誌 ACS Energy Letters

DOI 10.1021/acsenergylett.0c02406