

ペロブスカイト太陽電池の材料開発と界面構造制御

(桐蔭横浜大) 宮坂 力

Development of materials and interfacial structures in perovskite solar cells
(Toin University of Yokohama) ○Tutomu Miyasaka

High power conversion efficiency of perovskite solar cell, presently recording 25.5%, has been led by the high level of open-circuit voltage (V_{OC}) which reflects excellent suppression of defect-related charge recombination. For further enhancement of V_{OC} , defect passivation is the essential method and the main target of the method is to reduce the defects at the interfaces of perovskite and charge transport materials. An example of such approach is realization of V_{OC} exceeding 1.4V for $CsPbX_3$ -based devices, which are capable of V_{OC} over 1.1V even under indoor LED illumination. This lecture will introduce research strategies for high efficiency and high V_{OC} perovskite devices based on interfacial engineering.

Keywords : Perovskite; Photovoltaics; Solar cell; Stability; Interfacial engineering

有機無機ハイブリッド組成のヨウ化鉛系ペロブスカイトを用いるペロブスカイト太陽電池¹⁾の変換効率(PCE)の認証値は 25.5%に達し、太陽電池として最高効率を記録する結晶シリコン(効率 26%)とほぼ対等のレベルとなった。ペロブスカイトはハロゲンイオンを含む極めてイオン性の高い結晶であることを特徴とし、このようなイオン結晶半導体が、欠陥構造がかかわる電荷再結合によるエネルギー損失が最小となる結果、光発電において高い電圧(開回路電圧、 V_{OC})を実現することで効率をここまで高めてきたことは驚くべきである。バンドギャップが約 1.55 eV の半導体から最大で 1.2V 近い V_{OC} が得られており、電圧損失は 0.4 eV 未満と小さい。今後、 V_{OC} 値が Shockley–Queisser 限界の値(1.3V)まで近づけば、効率は 27%まで高まる可能性がある。このように効率を牽引してきた V_{OC} 値を決める要素の 1 つが、結晶や結晶と電荷輸送層の界面に分布する構造欠陥であり、この欠陥の密度を減じることが V_{OC} の向上につながる。とくに重要なのは、界面の欠陥の低減であり、ペロブスカイト結晶が化学組成の全く異なる有機材料(すなわち電荷輸送材料)と接合する界面には物理的な空隙(void)や化学組成が乱れた不純物が存在する。これを化学的に修復するあるいは化学的に保護して電子や正孔のトラップ現象に対して不活性化することによって、再結合によるエネルギーの熱的損失が減少する。この方法として、ペロブスカイト光電変換分野ではこの 1 年間に多くの有機分子が添加剤として試され、これを使った欠陥構造の保護(passivation)が試みられた。Passivation の効果として V_{OC} と効率が改善される。また、有機分子がフェニルエチルアミンのようなペロブスカイトのカチオンとして鉛と結合して二次元ペロブスカイト(2D-PVS)を形成するものであれば界面に 2D-PVS の分子層が形成されてセルの疎水性が高まり、安定性/耐久性も改善される。このようなアプローチによってペロブスカイト光電変換素子の特性が高まり、以前に問題となっていた光電流-電圧特性のヒステリシスの発生も解消されつつある。

筆者らのグループはペロブスカイトとしてオール無機の組成である CsPbX_3 ($\text{X}=\text{halogen}$) の高効率化に注力している。無機組成ということで耐熱性の高いことが実用化のメリットである²⁾。ここでハロゲンがヨウ素組成である CsPbI_2Br を選んだ。バンドギャップ 1.9 eV は 650 nm までの可視光吸収に対応する。この CsPbI_2Br が接する電子輸送層に非結晶の SnO_x 、正孔輸送層にチオフェン系共重合体を用いて素子を作った結果、界面の再結合損失が大きく抑制され、高い V_{oc} を得ることに成功した。図1はその断面構造と光電流-電圧特性であり V_{oc} は 1.4V 以上に達している³⁾。可視光吸収の単セルとしては V_{oc} の最高値であると考えられ、効率は 17% を超えるレベルとなった。バンドギャップの小さいペロブスカイト素子をもつ 20% 以上の効率には届かないが、この素子は可視光の利用に特化しているために、屋内照明の下での発電では極めて高い効率を与える。すなわち IoT デバイス用電源として優れた能力を発揮する。効率は LED 照明(200 Lux)のもとで 30% を超えることが可能であり、その原資となっているのが、200 Lux という太陽光強度 1/1000 の光環境の下でも 1.1V 以上の V_{oc} を生ずる能力である。産業においては軽量でフレキシブルな特長を持つ有機系光電変換素子を IoT デバイスに応用する方向が有力であるが、ペロブスカイト素子はそのなかでも最も発電出力が高いことは明らかである。さらに、ペロブスカイト素子をプラスチックフィルム基板に製膜して薄いフィルム素子とする研究も進んでおり、筆者らはこの応用において 21% を超える効率の素子作りを報告している⁴⁾。講演ではこれらの成果を含めてペロブスカイト素子開発の産業発展性にも触れる。

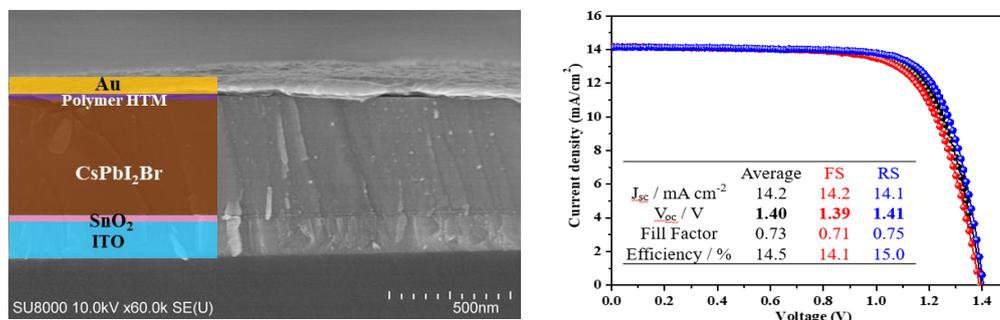


図1 CsPbI_2Br ペロブスカイト光電変換素子の断面構造と光電流-電圧特性

[References]

1. A. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 3036-3103.
2. T. Miyasaka, A. Kulkarni, G. M. Kim, S. Oez, A. K. Jena, *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 1902500.
3. Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, G. M. Kim, M. A. Kamarudin, Y. Sanehira, A. Ishii, Y. Numata, S. Hayase, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 9725-9734.
4. L. Yang, Q. Xiong, Y. Li, P. Gao, B. Xu, H. Lin, X. Li and T. Miyasaka, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 1574-1582