

グラフェン/ペロブスカイト太陽電池のグラフェン層数変化による特性評価

Evaluation of characteristics of graphene / perovskite solar cell

by changing number of graphene layers

新潟大工 〇石川 亮佑 山崎 荘平 渡部 翔 坪井 望

Niigata Univ. 〇Ryousuke Ishikawa, Sohei Yamazaki, Sho Watanabe, Nozomu Tsuboi

E-mail: ishikawa@eng.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

ペロブスカイト太陽電池は桐蔭横浜大の宮坂教授によりその可能性が見出され[1], 2012年にOxford大との共同研究により10%を超える変換効率が報告されたのを皮切りに世界での研究開発競争は非常に激しくなり、変換効率は著しく伸び既に20%を超えている。高効率で報告されているもの多くは正孔輸送層に有機物であるspiro-OMeTADが用いられているが、精製が困難なため高価であり、水を透過させやすいために太陽電池特性の劣化を加速させているという報告もある。そこで我々は変換効率の向上と長期安定化を目指して、特異的な電子状態を示す二次元材料であるグラフェンをペロブスカイト層に接合させて正孔を取り出すペロブスカイト太陽電池の開発を行ってきた[2]。

本報告では、グラフェン層の効果を調べるために、異なる層数のグラフェンを用いたペロブスカイト太陽電池を作製し、太陽電池特性のグラフェン層数依存性について考察した。

2. 実験方法

FTO被覆ガラス基板にオルトチタン酸テトラブチル溶液をスピコートして大気中焼成後、四塩化チタン処理をすることでcompact-TiO₂層を堆積した。また、酸化チタンナノ粒子分散溶液をスピコートし、大気中焼成することでmesoporous-TiO₂層を堆積した。(CH₃NH₃)PbI₃層は改良型Solvent-Bathing法により堆積した[3]。

一方グラフェン層は熱化学気相堆積装置により炭素源としてメタンガスを用いてCu箔上に単層のグラフェン膜を合成した。次にグラフェン上にジメチルポリシロキサン(PDMS)層を堆積させ、過硫酸アンモニウム溶液によりCu箔をエッチング・除去してgraphene/PDMS積層膜を作製した。また、多層(約7層)グラフェンを合成する際はCu箔ではなくNi薄膜を使用した。

FTO/TiO₂/(CH₃NH₃)PbI₃積層膜とgraphene/PDMS積層膜とを真空貼り合せ装置により1.4kNの力で貼り合せた後、PDMSを剥がすことによりグラフェン層のみをペロブスカイト層上に転写した。この転写プロセスを複数回繰り返すことによって、異なる層数のグラフェンを有するペロブスカイト太陽電池を作製した。最後に、真空蒸着により4mm角のマスクを用いて金電極を堆積して、FTO/TiO₂/(CH₃NH₃)PbI₃/graphene/Au構造の太陽電池セル:図1(c)を作製した。なお、比較のため、spiro-OMeTADを正孔輸送層とした典型的なFTO/TiO₂/(CH₃NH₃)PbI₃/spiro-OMeTAD/Auセル:図1(a)と正孔輸送層を無くして直接金電極を蒸着したFTO/TiO₂/(CH₃NH₃)PbI₃/Auセル:図1(b)も作製した。

3. 結果と考察

表1に作製したペロブスカイト太陽電池セルの特性を比較したものをまとめた。正孔輸送層を無くし、金を直

接堆積させたセルと比べて、グラフェンを1層挿入したセルは短絡電流(J_{sc})・開放電圧(V_{oc})ともに増加し、変換効率(η)も向上した。グラフェンを1層でも挿入することで正孔抽出層として機能することを示している。また、グラフェンの層数を増加させると、 $J_{sc} \cdot V_{oc}$ ともに増加し、 η も改善された。これはペロブスカイト/グラフェン界面の違いによるものと考えられる。1層グラフェンの場合、ペロブスカイトのフェルミ準位とグラフェンの仕事関数の差が小さいためにオーミック的な接触となり、電子もグラフェンに移りやすくなり、再結合による電流ロスが大きい。一方で多層グラフェンの場合、層数が増加すると仕事関数が大きくなることから、フェルミ準位と仕事関数のエネルギー差が大きくなる。その結果バンドの曲りが生じてショットキー的接触となることで、電子の追い返しによる再結合の抑制と正孔抽出の促進により、性能の向上に繋がったと考える。

今後、グラフェンの層数と界面状態の最適化により太陽電池特性のさらなる改善を図る。さらに、太陽電池の安定性も調べることで、グラフェン導入の優位性を示していきたい。

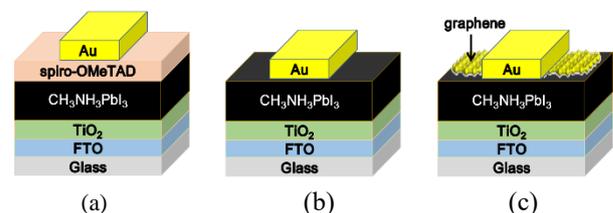


図1. (a) spiro-OMeTAD, (b)正孔輸送層なし, (c)グラフェン層を挿入したセルの太陽電池構造

表1. ペロブスカイト太陽電池の特性比較

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
spiro-OMeTAD	20.7	1.02	0.62	13.2
無	5.4	0.62	0.60	2.0
1層	7.5	0.77	0.49	2.8
2層	9.7	0.95	0.59	5.6
3層	14.5	0.82	0.52	6.3
約7層	17.5	0.83	0.50	7.3
約14層	14.0	0.89	0.54	6.7
約30層	11.9	0.85	0.48	4.8

参考文献

1. Kojima, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050
2. Ishikawa et al.: *ACS Appl. Energy Mater.* just accepted.
3. Ishikawa et al.: *Thin Solid Films.* **661**, 60 (2018)

謝辞

本研究は科研費 若手 B(16K18356)の援助を受けた。