

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05596

研究課題名(和文)ペロブスカイト太陽電池への色素導入による吸収増強

研究課題名(英文)Enhancement of Photo-absorption of Perovskite Solar Cells by Dye-sensitization

研究代表者

中崎 城太郎 (NAKAZAKI, Jotaro)

東京大学・大学院総合文化研究科・特任准教授

研究者番号：10444100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト太陽電池に色素を導入し、従来は相対的に弱かった600～800nmの吸収を増強することを目指した。この中で、ペロブスカイト層作製法を改良した結果、ペロブスカイトの吸収が十分強くなり、性能面では色素による増強の余地がないレベルに達した。一方、下地層に各種有機分子を吸着させた上にペロブスカイト層を製膜したところ、太陽電池性能が向上するものが見出された。界面の接触が改善したことで性能が向上したとみられ、酸化チタン表面に吸着した有機分子が表面修飾分子として機能することが示された。当初の予定とは異なるが、デバイスの性能向上につながる結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Enhancement of photo-absorption of perovskite solar cells around 600-800 nm, where lower external quantum efficiency had been reported, was intended by the introduction of organic dyes. However, the improvement in the preparation method of the perovskite layer enhanced the photo-absorption of perovskite itself, making no room for the enhancement by organic dyes in terms of their performance. Adsorption of organic molecules over the under-layer of the perovskite layer improved solar cell performances in some cases. The improvement in solar cell performances may be derived from the improvement in interfacial contacts, indicating that those organic molecules on TiO₂ layer can work as surface functionalizing molecules. The results will contribute for the enhancement of device performances of perovskite solar cells.

研究分野：物理有機化学

キーワード：太陽電池 ペロブスカイト 有機無機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電の普及拡大に向け様々な施策が進められているが、実際の導入量はまだまだ少なく、種々の問題が顕在化しつつある。有機系太陽電池は、低コスト化や光量依存性緩和が可能で意匠性に富むなど、既存の太陽電池が抱える課題を一挙に解決し、これまで導入が難しかった場所への太陽光発電導入拡大に寄与すると期待されている。有機系太陽電池のエネルギー変換効率は従来、最高でも12%程度で、まだ実用的ではないとも言われていたが、2013年には有機鉛ハライドペロブスカイトを用いた太陽電池で効率15%が報告され(Nature 2013, 499, 316)、その後も続々と変換効率記録が更新された。2018年現在では22.7%に達している。しかし、本研究開始当初は、ペロブスカイト太陽電池が既存の太陽電池に対して競争力をもつには、鉛の使用量を抑えつつ、更なる効率向上が必要とされる段階にあった。

ペロブスカイト太陽電池の基本的な作製手順は簡便で、性能にこだわらなければ容易に作製できる。しかし、本研究開始当初は、文献等で開示されている情報だけでは同等の性能を発揮するデバイスを再現できず、材料、作製環境などを含めて標準的な作製条件を確立することが、まず必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、有機鉛ハライドペロブスカイトの吸収が不足している部分を有機色素で補い、鉛の使用量を増やすことなく太陽電池効率を向上させることを当初の目的として掲げた。2013年に光電変換効率15%が報告されたペロブスカイト太陽電池のLHE(光捕集効率)スペクトルを見ると、短波長側に比べ、600~800nm付近の光を吸収できていないことが現れていた。有機系太陽電池の高効率化に向けては、より長波長側の光を吸収させる試みが多いが、ペロブスカイト太陽電池の高い変換効率には出力電圧の高さの寄与も大きく、電圧低下につながる長波長化は、この場合には望ましくない。また、光吸収量を増やすにはペロブスカイト層を厚くすることも一つの手段であるが、厚いペロブスカイト層は電子移動に課題があると共に、鉛の使用量が増えることから、できれば避けたいアプローチでもある。そこで、有機鉛ハライドペロブスカイトの吸収の不足する部分を補うため有機色素併用を検討することとした。

一方、ペロブスカイト太陽電池に関する検討を実際に進めていく上で、再現性良くデバイスを作製できる条件を設定することが何よりもまず必要であった。特に本研究開始当初は、既報においても再現性が十分でないことが問題とされており、新事象を見出したはずの結果が、単に実験誤差の影響だった例も多い。このため本研究の中で、再現性を確保できるデバイス作製条件の検討に関して、特に注力することとした。

3. 研究の方法

本研究では、ペロブスカイト太陽電池の基本構造として2種類検討した(図1)。透明導電電極上に酸化チタン層、ペロブスカイト層、正孔輸送層、対極の順に積層した構造(順構造)および透明導電電極上に電子供与体層、ペロブスカイト層、電子受容体層、対極の順で積層した構造(逆構造)である。

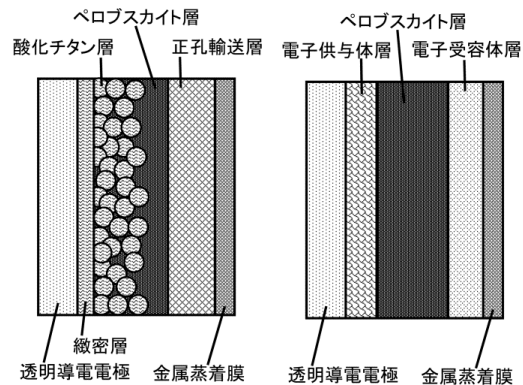


図1 本研究で検討したペロブスカイト太陽電池の2種類の構造(左:順構造、右:逆構造)の模式図

まず、それぞれの構造でデバイス作製条件の再検討を行なった。研究代表者が所属する研究室において、複数の研究者が順構造デバイスの性能向上に関する研究を行っており、順構造については情報交換することで研究進捗を加速した。一方、逆構造デバイスに関しては周囲に情報源がなく、手探りでの検討となった。順構造デバイスにおけるペロブスカイト層作製は、研究開始当初は、当時主流であった、塩化鉛($PbCl_2$)とヨウ化メチルアンモニウム(MAI)の混合溶液をスピコートする方法により行なった。続いて、その後の主流となった、最初にヨウ化鉛(PbI_2)を製膜し、これをMAI溶液に浸漬する二段階法を検討した。さらに、現在主流となっている、混合溶液をスピコートしている途中に貧溶媒を滴下して急速に結晶化させる方法を検討した。

デバイスへの色素導入に関して、順構造では、色素増感太陽電池と同様に酸化チタン表面に色素を吸着させることで検討した。初めに、エチニル連結ポルフィリンダイマー、エチニル連結ポルフィリントライマー、ドナー・アクセプター構造リン(V)ポルフィリン誘導体などを酸化チタン表面に吸着させた。しかし、ペロブスカイト層を上に乗せる段階で、表面の疎水性が問題になり、これらの誘導体に関しては、本格的なデバイスでの検討には至らなかった。並行して、より簡単な構造の有機分子による酸化チタン表面の修飾を検討し、ペロブスカイト層の性能に対する影響を調べた。

逆構造デバイスでは、再現性良くデバイスを作製できる条件の検討に力を入れた。

4. 研究成果

ペロブスカイト太陽電池に改良を加えるにあたり、基本構造となるデバイスを再現性よく作製できることが重要である。ペロブスカイト太陽電池の特性は、作製方法だけでなく、作製環境などの影響も受けやすく、再現性を確保することが難しいとされている。このため、標準的な作製手順を確立すべく文献等を十分吟味するとともに、平成27年度に導入したスピンコーターを用いて製膜条件を検討した。実際に原料溶液を調製してみると、溶解度や溶液の色が文献とは異なるようであった。原料の純度や作業環境によってこれらが影響を受けていることが考えられ、本研究場所での最適条件を確立するために溶液濃度等を変更して試行することが必要になると想定された。製膜した試料をアニール（加熱処理）する際に、実験室内のどこで行うかということでも着色状態が変化した。

最初に検討した、塩化鉛(PbCl_2)とヨウ化メチルアンモニウム(MAI)の混合溶液をスピンコートする方法は、特に作業環境の影響を受けやすく、時折高性能の試料が得られるものの、十分な比較検討に入ることができなかった。続いて検討した、最初にヨウ化鉛(PbI_2)を製膜し、これをMAI溶液に浸漬する二段階法についても、再現性良く太陽電池として働くものを得ることが難しかった。条件を揃え、見た目も同じようにできたものでも、性能評価してみるとばらつきがあり、色素を適用したことの効果よりもばらつきの影響が大きくなることが予想される状況であった。

そこで、ヨウ化鉛(PbI_2)、臭化鉛(PbBr_2)、ヨウ化ホルムアミジニウム(FAI)、臭化メチルアンモニウム(MABr)を混合して、 N,N -ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させた混合溶液を用い、これをスピンコートしている途中に貧溶媒としてトルエンを滴下して急速に結晶化させる方法を検討した。さらに、この溶液にヨウ化カリウム(KI)を少量添加して製膜した場合に、十分強い吸収を示すペロブスカイト膜が得られた。図2左に示すように、本研究開始前に報告されていたペロブスカイト太陽電池のLHE(光捕集効率)スペクトルでは長波長側の吸収が弱くなっているのに対し、図2右に示す改良されたデバイスのIPCE(外部量子効率)スペクトルの長波長側は十分高くなっており、ここまで改善されると、色素による吸収の追加の余地がない。

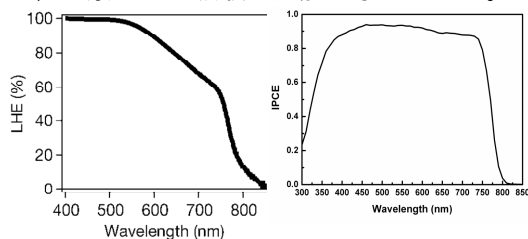


図2 (左)Nature 2013, 499, 316で報告されたLHEスペクトル、(右)貧溶媒滴下法で改良されたデバイスのIPCEスペクトル

一方、600~800nm付近の吸収を増強するための色素の検討も行なった。ここで用いる色素は600~800nm付近に強い吸収を示しつつ、吸収端がペロブスカイトと同等であることが望ましい。本研究開始までに、ポルフィリン誘導体の吸収の長波長化を狙い、ドナー・アクセプター構造の導入や、複数のポルフィリンを連結することによる共役系の拡張などを検討していた。これらの中に、エチニル連結ポルフィリントライマーおよびドナー・アクセプター構造リン(V)ポルフィリン誘導体があった。これらのポルフィリン誘導体を酸化チタン表面に吸着させたところ、図3のように吸収スペクトルが変化した。

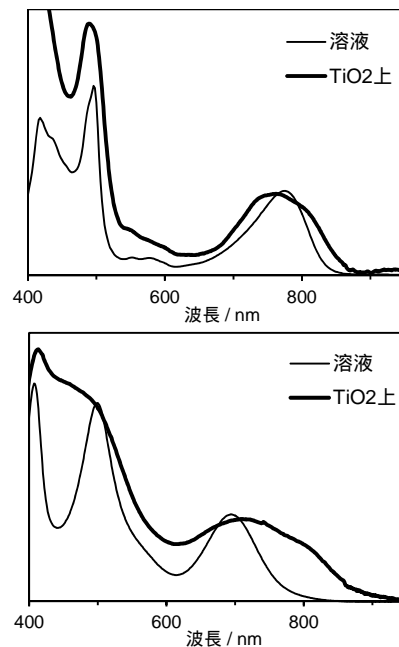


図3 検討したポルフィリン誘導体の溶液中および酸化チタン表面に吸着した状態での吸収スペクトル (上)エチニル連結ポルフィリントライマー (下)ドナー・アクセプター構造リン(V)ポルフィリン誘導体

後者の場合には酸化チタンに吸着することで長波長側にも吸収が現れ、吸収端が900nmを超えることが分かった。この場合、色素部分が最も低エネルギーとなってしまう、光励起によるエネルギーを消費してしまう可能性が生ずる。このため、用いるポルフィリンとしては電子供与性の亜鉛ポルフィリン誘導体が望ましいと言える。

順構造デバイスの場合、ペロブスカイトよりも表側に色素があり、先に光吸収することになるため、400~500nm付近のSoret帯で吸収したポルフィリンがペロブスカイトに負けない効率で発電しないと効率低下につながる。これに対し、逆構造デバイスでは順番が逆になるため、色素が吸収する光はペロブスカイトで吸収できなかったものに限られる。このため、色素がペロブスカイトの発電を邪魔する可能性は小さくなることが期待される。色素による吸収増強効果を検討する

ため、逆構造デバイスの作製条件を検討し、ペロブスカイト層をあえて薄めに製膜することで、光吸収が十分でない状況を作った。このペロブスカイト層背面への含ポルフィリン電子輸送層の製膜を試みた。性能が十分なデバイスは研究期間中に実現できなかったが、鉛使用量の低減や、着色による意匠性向上につながるアプローチとして提案した。

順構造デバイスで、透明導電電極基板上に、電子輸送層となる酸化チタン層を製膜し、これに色素を含む各種有機分子を吸着させた上にペロブスカイト層を製膜する検討を行った。これらの中で、フラーレン系材料を用いた場合に太陽電池性能が向上することが見出された。光吸収については有意な差が見られなかったが、酸化チタンとペロブスカイトの界面の接触が改善したことで性能が向上したとみられる。このことから、酸化チタン表面に吸着した有機分子が表面修飾分子として機能していることが示された。このように、当初の予定とは異なるが、デバイスの性能向上につながる結果が得られた。

一方、本研究では多数の文献を詳しく調べたため、これをまとめて総説として執筆した。ペロブスカイト太陽電池は数年で急成長した分野であり、まだ情報が整理されていない。ここで整理した文献情報は、本研究において重要なだけでなく、他の研究者にとって有効に活用されるものと期待される。

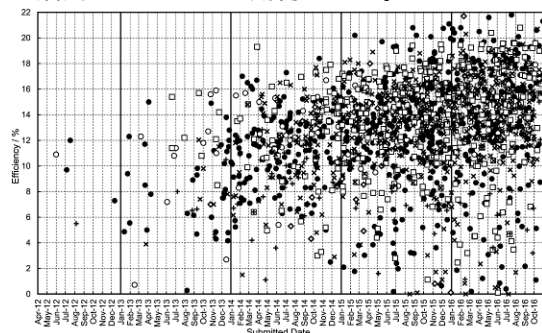


図4 ペロブスカイト太陽電池に関する論文で報告された変換効率をデバイスの構造別に整理した図。発表論文より。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計19件)

Jotaro Nakazaki and Hiroshi Segawa, 「Evolution of organometal halide solar cells」, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [査読有], Vol.35, pp.74-107 (2018). DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2018.02.002

Zeguo Tang, Satoshi Uchida, Takeru Bessho, Takumi Kinoshita, Haibin Wang, Fumiyasu Awai, Ryota Jono, Masato M. Maitani, Jotaro Nakazaki, Takaya Kubo, and

Hiroshi Segawa, 「Modulations of various alkali metal cations on organometal halide perovskites and their influence on photovoltaic performance」, *Nano Energy* [査読有], Vol.45, pp.184-192 (2018). DOI:10.1016/j.nanoen.2017.12.047

瀬川浩司, 中崎城太郎, 「有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池の高性能化に向けた最新技術」, 光アライアンス [査読無], 29巻3号, pp.6-10 (2018).

Ludmila Cojocaru, Satoshi Uchida, Piyankarage V. V. Jayaweera, Shoji Kaneko, Haibin Wang, Jotaro Nakazaki, Takaya Kubo, and Hiroshi Segawa, 「Effect of TiO₂ surface treatment on the current-voltage hysteresis of planar-structure perovskite solar cells prepared on rough and flat fluorine-doped tin oxide substrates」, *Energy Technology* [査読有], Vol.5, Issue 10, pp.1762-1766 (2017). DOI:10.1002/ente.201700308

Haibin Wang, Takaya Kubo, Jotaro Nakazaki, and Hiroshi Segawa, 「Solution-processed short-wave infrared PbS colloidal quantum dot/ZnO nanowire solar cells giving high open-circuit voltage」, *ACS Energy Letters* [査読有], Vol.2, Issue 9, pp.2110-2117 (2017). DOI:10.1021/acsenenergylett.7b00505

Ludmila Cojocaru, Satoshi Uchida, Koichi Tamaki, Piyankarage V. V. Jayaweera, Shoji Kaneko, Jotaro Nakazaki, Takaya Kubo, and Hiroshi Segawa, 「Determination of unique power conversion efficiency of solar cell showing hysteresis in the I-V curve under various light intensities」, *Scientific Reports* [査読有], Vol.7, No.11790 (2017). DOI:10.1038/s41598-017-10953-3

Jotaro Nakazaki and Hiroshi Segawa, 「Recent progress of organometal halide perovskite solar cells」, *AAPPS Bulletin* [査読有], Vol.27, pp.9-21 (2017). <http://aappsbulletin.org/myboard/read.php?Board=featurearticles&id=191>

中崎城太郎, 瀬川浩司, 「有機金属ハライド太陽電池の現状と展望」, 太陽エネルギー [査読無], 43巻2号, pp.3-14 (2017).

中崎城太郎, 瀬川浩司, 「有機金属ハライド太陽電池の現状と展望」, 日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす [査読無], 2017年3月号, 96巻2号, pp.148-155 (2017).

中崎城太郎、瀬川浩司、「世界を席卷する有機金属ハライド太陽電池」, WEB Journal [査読無], 2017年1月号, pp.32-35 (2017).

Ludmila Cojocaru, Satoshi Uchida, Piyankarage V. V. Jayaweera, Shoji Kaneko, Yasutake Toyoshima, Jotaro Nakazaki, Takaya Kubo, and Hiroshi Segawa, 「Simulation of current-voltage curves for inverted planar structure perovskite solar cells using equivalent circuit model with inductance」, *Applied Physics Express* [査読有], 10, 025701 (2017). DOI:10.7567/APEX.10.025701

中崎城太郎、瀬川浩司、「有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池の実用化最新動向」, 光触媒 [査読無], 49巻, pp. 92-99 (2016).

内田 聡、コジョカル ルドミラ、中崎城太郎、瀬川浩司、「有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池の現状と展望」, 応用物理 [査読無], 85巻8号, pp.676-683 (2016).

中崎城太郎、内田 聡、瀬川浩司、「有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池の実用化に向けて」, *Electrochemistry* [査読無], 84巻6号, pp.445-448 (2016).

Ludmila Cojocaru, Satoshi Uchida, Daiki Matsubara, Hiroaki Matsumoto, Katsuji Ito, Yoshihiro Otsu, Patrick Chapon, Jotaro Nakazaki, Takaya Kubo, and Hiroshi Segawa, 「Direct confirmation of distribution for Cl⁻ in CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x layer of perovskite solar cells」, *Chemistry Letters* [査読有], Vol.45, No.8, 884-886 (2016). DOI:10.1246/cl.160436

中崎城太郎、木下卓巳、内田 聡、瀬川浩司、「ペロブスカイト太陽電池の現状と展望」, オプトニュース [査読無], 10巻4号, pp.24-29 (2015).

Haibin Wang, Victoria Gonzalez-Pedro, Takaya Kubo, Francisco Fabregat-Santiago, Juan Bisquert, Yoshitaka Sanehira, Jotaro Nakazaki, and Hiroshi Segawa, 「Enhanced carrier transport distance in colloidal PbS quantum dot-based solar cells using ZnO nanowires」, *Journal of Physical Chemistry C* [査読有], Vol.119, Issue 49, pp.27265-27274 (2015). DOI:10.1021/acs.jpcc.5b09152

Ludmila Cojocaru, Satoshi Uchida, Piyankarage V. V. Jayaweera, Shoji Kaneko, Jotaro Nakazaki, Takaya Kubo, and Hiroshi Segawa, 「Origin of the hysteresis in I-V

curves for planar structure perovskite solar cells rationalized with a surface boundary induced capacitance model」, *Chemistry Letters* [査読有], Vol.44, No.12, pp.1750-1752 (2015). DOI:10.1246/cl.150933

Ludmila Cojocaru, Satoshi Uchida, Yoshitaka Sanehira, Victoria Gonzalez-Pedro, Juan Bisquert, Jotaro Nakazaki, Takaya Kubo, and Hiroshi Segawa, 「Temperature effects on the photovoltaic performance of planar structure perovskite solar cells」, *Chemistry Letters* [査読有], Vol.44, No.11, pp.1557-1559 (2015). DOI:10.1246/cl.150781

[学会発表](計1件)
Jotaro Nakazaki (招待講演), 「Recent development of perovskite solar cells」, 5th NextPV International Workshop (France, CNRS Meudon-Bellevue), 2016年12月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中崎 城太郎 (NAKAZAKI, Jotaro)
東京大学・大学院総合文化研究科
・特任准教授
研究者番号：10444100