

高効率ペロブスカイト太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明 ～低コスト長寿命な製品開発に貢献～

ペロブスカイト太陽電池は最近注目されている高効率な次世代の太陽電池です。しかし、分子レベルのミクロな観点からの劣化機構が不明で、太陽電池の長寿命化の妨げとなっていました。

本研究では、電子スピン共鳴を活用し、従来の手法では困難であったペロブスカイト太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明することに成功しました。独自に開発した太陽電池の構造を活用し、電子スピン共鳴と太陽電池の性能を同時に計測する、世界初開発の測定手法を用いた成果です。

この手法による計測の結果、太陽電池が動作している状態で、太陽電池の内部の電荷状態（スピン状態）の変化が太陽電池の性能（電流や電圧）と強く相関していることを見出しました。そして、太陽電池の性能の変化は、太陽電池の構成材料である正孔輸送層の電荷状態の変化に由来することを明らかにしました。この変化は太陽電池の電流の増加や低下と電圧の低下を生じさせます。

また、太陽光に含まれる紫外光がペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層のドーピング効果を劣化させていることも分かりました。紫外光照射下で電子輸送層に生じた電子が、本来起こってはならない正孔輸送層へ移動し、その移動が暗状態でも持続的に生じていることを示しました。

本研究チームの開発した手法により、太陽電池の性能の劣化を防ぐために必要な、これまでにない分子レベルの情報を提供することが可能となりました。

今後、本手法で得られた分子レベルの情報を基にすることで、低コスト、高効率かつ長寿命な太陽電池の製品開発が効率よく進むことが期待されます。

研究代表者

筑波大学 数理物質系

筑波大学 エネルギー物質科学研究センター

丸本 一弘 准教授

研究の背景

有機物と無機物の混合物であるペロブスカイトは、低コスト材料を用いて常温常圧で簡単に作製できるため、太陽電池、発光ダイオード、トランジスタなどの電子デバイスに有用であり、活発に研究されています。特に、ペロブスカイト太陽電池は印刷で作製できる柔軟で軽量な特徴を持ちます。また、そのエネルギー変換効率は最近著しく向上し、25%以上が達成されています。現在、実用化されているシリコン太陽電池と匹敵する性能で、更なる効率向上のための研究が行われています。

ペロブスカイト太陽電池の実用化のためには、変換効率の向上に加え、劣化機構を解明して長寿命な製品を作ることが大変重要です。この劣化機構の解明のため、水や酸素などの外因的な要因以外に、ペロブスカイト内でのイオンの移動など内因的な要因についても研究が行われてきました。

しかし、従来の研究手法では、内因的な劣化要因を詳細に、特に分子レベルのミクロな観点から直接的に解明することは出来ず、新たな手法の開発が求められていました。実現すれば、太陽電池の高耐久化、低コスト化につながるため、世界中で競って研究が行われています。

研究内容と成果

本研究では、従来の手法では困難であった、ペロブスカイト太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明することに成功しました。

電子スピン共鳴は材料を非破壊、高感度かつ高精度に研究できます。電子スピン測定用に独自に開発した太陽電池の構造を生かし、電子スピン共鳴^{注1)}と太陽電池の性能を同時に計測する、世界で初めて開発した測定手法を用いました。その独自の構造を図1に示します。

電子スピン共鳴を活用し、太陽電池が動作している状態で、太陽電池内部の電荷状態（スピン状態）の変化を分子レベルで直接的に捉えました。図2に疑似太陽光照射下で測定されたペロブスカイト太陽電池の電子スピン共鳴のデータを示します。電子スピン共鳴では電子の持つ自転の自由度（スピン）を用いた磁気共鳴現象による電磁波（マイクロ波）の吸収を測定しています。その吸収の微分形の信号が光照射時間と共に増加することが図2a,bに示されています。また、信号を2回積分して標準試料と比較することで、太陽電池に含まれるスピンを持つ電荷の数（スピン数）が算出できます。そのスピン数と疑似太陽光を太陽電池に照射した時の応答（電流や電圧の変化）を図2c,dに示します。

スピン数が太陽電池の性能（電流や電圧）と強く相関していることを見出しました。そして、太陽電池の性能が変化する要因が、太陽電池の構成材料である正孔輸送層^{注2)}のドーピング^{注3)}の状態変化にあることを明らかにしました。

この変化は、正孔輸送層での正孔輸送能力の向上や低下をもたらし、太陽電池の電流を増加や減少させます。さらに、正孔輸送層界面で電気双極子層を形成し、太陽電池の電圧を減少させます。

また、疑似太陽光に含まれる紫外光がペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層のドーピング効果を劣化させていることも分かりました。ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層は、一般的には正孔輸送能力を向上させるために、ドーピング処理されています。図3はペロブスカイト太陽電池積層膜（ITO/TiO₂/ペロブスカイト/spiro-OMeTAD）における紫外光照射効果を示します。図3aで示すように、紫外光を照射した場合、光照射終了後の暗状態においてもスピン数が減少し続けています。

この減少は、ペロブスカイト層に生じたピンホールにより、正孔輸送層と電子輸送層^{注4)}が直接接触し、紫外光照射下で電子輸送層に生じた電子が、本来起こってはならない正孔輸送層に移動し、暗状態でも持続的に正孔輸送層のドーピング効果を減少させていることを意味しています。

本研究チームは、電子スピン共鳴を用いた電子デバイスの評価手法をこれまで有機太陽電池などに適用して研究を行ってきました。本研究は、この手法を高効率なペロブスカイト太陽電池に適用した初めての研究例になります。

今後の展開

本研究チームの開発した手法により、太陽電池の性能の劣化を防ぐために必要な、これまでにない情報を提供することが可能となりました。太陽電池の動作機構と劣化機構に関連する太陽電池内部の分子レベルでの情報です。本手法は他の太陽電池の研究にも有用であると考えられます。今後、本手法で得られた分子レベルの情報を基に太陽電池の開発を進めることで、低コスト、高効率かつ長寿命な太陽電池の製品開発を効率よく推進できると期待されます。このような太陽電池の開発は、持続可能な社会の発展にもつながると考えられます。

参考図

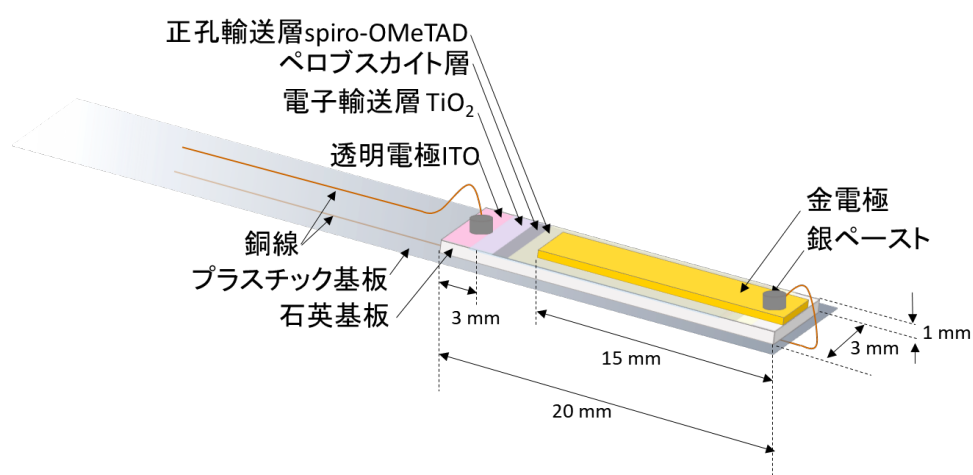


図1 本研究に用いた電子スピン測定用のペロブスカイト太陽電池の構造

高感度かつ高精度な電子スピン共鳴の測定を行うため、非磁性のプラスチック基板と石英基板を用い、銅線の配線の位置を工夫し、長方形の太陽電池構造を採用しています。電子スピン共鳴の測定に用いられる試料管の内径は3.5 mmであり、その試料管に挿入可能なサイズとなっています。この試料管を電子スピン共鳴装置の空洞共振器に挿入して、測定を行っています。

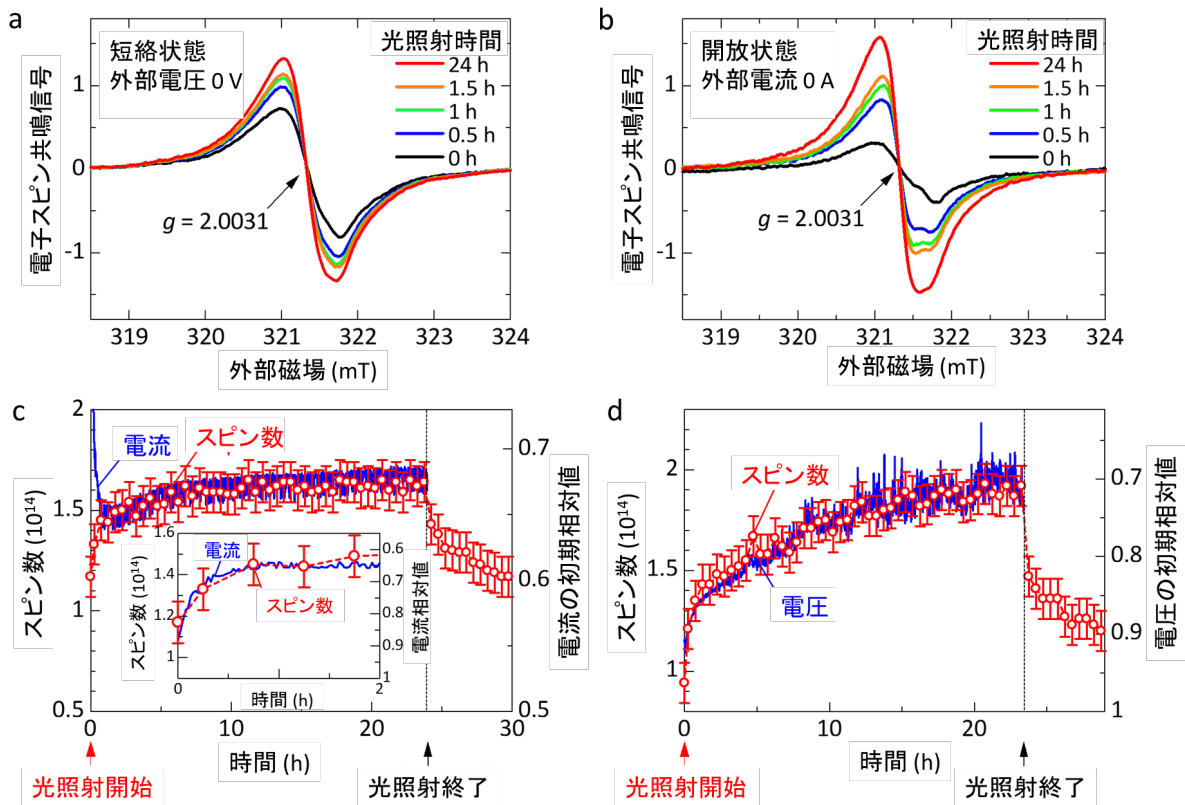


図2 ペロブスカイト太陽電池の疑似太陽光照射下における電子スピン共鳴と太陽電池性能との相関

(a)と(b)のデータは、太陽電池の動作状態における電子スピン共鳴の信号を示しています。それらの信号が疑似太陽光の照射時間と共に増加しています。(a)は短絡状態、(b)は開放状態の太陽電池動作における測定結果です。(c)と(d)のデータは、信号から得られたスピン数および太陽電池性能の疑似太陽光の光照射時の応答を示します。スピン数の変化と太陽電池性能((c)は電流、(d)は電圧)の間に明瞭な相関があることが分かります。

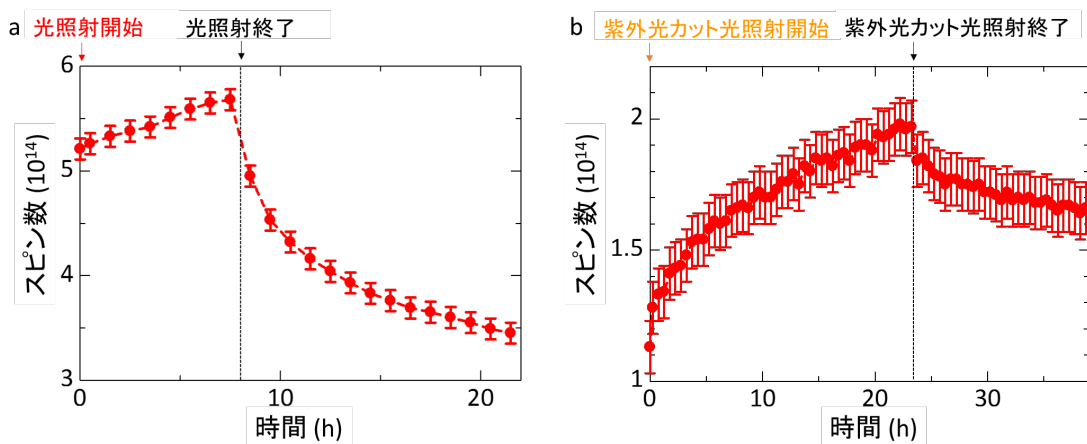


図3 ペロブスカイト太陽電池積層膜 (ITO/TiO₂/ペロブスカイト/spiro-OMeTAD) における紫外光照射効果

(a)のデータは疑似太陽光照射時のスピン数の応答、(b)のデータは紫外光をカットした疑似太陽光照射時のスピン数の応答を示します。

用語解説

注1) 電子スピン共鳴

電子の持つ自転の自由度（スピン）を用いた磁気共鳴現象です。スピンの磁場と電磁波を加えた場合に生じます。核磁気共鳴（NMR）の電子版です。分子が電気を帯びるとスピン（ラジカル）を生じる場合が知られています。そのスピンに磁場を加えて電子エネルギーを分裂させ、その分裂幅に等しいエネルギーを持つ電磁波（マイクロ波）が吸収される現象を利用しています。

注2) 正孔輸送層

正の電荷（正孔）を運ぶ薄膜の層です。本研究では有機材料 spiro-OMeTAD で作製されています（図 1 参照）。

注3) ドーピング

本研究では、不純物を添加することにより正孔輸送層に正孔の電荷を生成しています。

注4) 電子輸送層

負の電荷（電子）を運ぶ薄膜の層です。本研究では無機材料 TiO_2 で作製されています（図 1 参照）。

研究資金

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業（ALCA）、JST 戦略的創造研究推進事業（PRESTO）、科研費、日立財団、御器谷科学技術財団、双葉電子記念財団、筑波大学リサーチユニット強化事業、TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」の研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Deterioration mechanism of perovskite solar cells by operando observation of spin states.
(スピン状態のオペランド観測によるペロブスカイト太陽電池の劣化機構)

【著者名】 Takahiro Watanabe¹, Toshihiro Yamanari², and Kazuhiro Marumoto^{1,3}

¹Division of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

²Chemical Materials Evaluation and Research Base (CEREBA), Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

³Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS), University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

渡邊孝弘¹、山成敏広²、丸本一弘^{1,3}

¹筑波大学数理物質系

²次世代化学材料評価技術組合（CEREBA）

³筑波大学エネルギー物質科学研究センター（TREMS）

【掲載誌】 Communications Materials

【掲載日】 2020年12月4日

【DOI】 10.1038/s43246-020-00099-7

問合わせ先

【研究に関すること】

丸本 一弘（まるもと かずひろ）

筑波大学 数理物質系 准教授

URL: http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~marumoto_lab/index.html

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp