

平成29年3月21日

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学
国立大学法人 九州工業大学

正電荷のドーピングが太陽電池を高効率化させる ～太陽電池の構成材料のミクロな挙動を実験的に解明～

研究成果のポイント

1. ペロブスカイト太陽電池中の正孔輸送材料のドーピングによる効率向上の微視的な機構を解明しました。
2. 太陽電池の更なる効率向上や、新しい材料の開発指針になることが期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 丸本一弘准教授らの研究グループは、国立大学法人九州工業大学 生命体工学研究科の尾込裕平助教、早瀬修二教授の研究グループと共同で、ペロブスカイト太陽電池中の正孔輸送材料のドーピング(添加)による効率向上の微視的機構を解明することに成功しました。

有機無機混成材料であるペロブスカイトは太陽電池の最も有望な新しい材料の1つとして注目されています。ペロブスカイトは比較的安く作製でき、軽量かつフレキシブルな特長を持ち、この数年間で著しいエネルギー変換効率の向上が達成され、従来の最も優れた光電池材料と匹敵する特性が得られています。従来の研究では、主にペロブスカイト太陽電池の効率の向上に焦点が置かれてきました。しかし、効率に寄与する具体的な微視的機構については、十分に解明されていませんでした。

本研究では、ペロブスカイト太陽電池に使用される典型的な材料であるspiro-OMeTADと、伝導性を向上させるために添加されるリチウム塩(Li-TFSI)に着目し、電子スピン共鳴(ESR)分光を用いて、材料内の正孔(正電荷)の形成と移動の状態を検出しました。その結果、リチウム塩によりspiro-OMeTAD内に正孔がドーピングされ、それにより他の正孔が自由に移動できるようになることで、電流を運ぶ能力が向上するメカニズムを明らかにしました。

今回の研究結果は、ペロブスカイト太陽電池の更なる効率向上や新しいより良い材料の開発指針を与えるものとして期待されます。

本研究の成果は、2017年3月21日付「Applied Physics Letters」で公開される予定です。

* 本研究の一部は、JSTが助成するALCA事業・革新技術領域課題「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(研究代表者:京都大学 若宮淳志)」(研究期間:平成28～32年度(予定))によって実施されました。

研究の背景

太陽電池は光エネルギーを電気に変換して動作します。ペロブスカイト太陽電池においては、光子がペロブスカイトに吸収されると、自由な電子が生成されます。負電荷である電子が放出されてきた空の箇所は正孔と呼ばれ、正に帯電した粒子として振る舞います。その後の電子と正孔の運動が、電流を生成します。

ただし、ペロブスカイトのみでは正孔を十分に電極に移動させることが出来ないので、太陽電池として利用する際には、電流の流れを促進させるための正孔輸送材料の層が必要となります。典型的な正孔輸送材料は

spiro-OMeTADと呼ばれる化合物です。さらにその伝導性を向上させて太陽電池の効率を向上させるために、リチウム塩(Li-TFSI)がspiro-OMeTADに添加されています。

Spiro-OMeTADはアモルファス材料であり、幾つかの特有な性質があります。大抵の固体材料はいわゆる電子バンド構造を持っており、それにより材料中の電子の離散的なエネルギー準位が記述されます。例えば、結晶では、トラップ準位の無いバンド構造を持っています。しかし、アモルファス材料はトラップ準位のあるバンド構造を有しており、正孔はある特定のエネルギー準位にトラップされてしまうため、材料中を正孔が移動するのはスムーズにいかなくなります。

このような正孔のトラップは、理論的には、spiro-OMeTADをLi-TFSIでドーピングすることにより防止できます。電子のペアはspiro-OMeTAD中のそれぞれのエネルギー準位を占めていますが、Li-TFSIが添加されると、それらの電子の1つが取り除かれ、その箇所に正孔を残します。その正孔の存在は他の正孔がそのエネルギー準位にトラップされることを妨げます。その結果、他の正孔が自由に動くことができ、電流が生成されます。

しかしながら、これまで、このLi-TFSIドーピングによる正孔形成の過程は実験的に確認されていませんでした。この正孔が形成されるときにその箇所に電子スピンが形成されます。本研究では、電子スピン共鳴(ESR)分光を用いることでこのスピンを検出し、それによりこの正孔形成がspiro-OMeTADの電流を運ぶ能力を向上させることの原因であることを明らかにしました。

研究内容と成果

ESR分光は1つのペアになっていない電子のスピンを測定します。そのスピンはspiro-OMeTADがLi-TFSIによりドーピングされた時に形成されるものです。まず、光照射をしない状態でspiro-OMeTAD薄膜試料のESR分光を行い、そのスペクトルからスピン数を計算したところ、spiro-OMeTAD中の電子スピンの数がドーピングにより2桁増加することが見いだされました。その実験結果を図1に示します。これはspiro-OMeTAD薄膜試料のESRスペクトルのLi-TFSIドーピング依存性であり、赤線はLi-TFSIドーピング試料のデータ、青線はLi-TFSI未ドーピング試料のデータを示します。ドーピングにより信号強度が著しく増強されていることが分かります。この増強により、Li-TFSIドーピングの効果は微視的な観点から実験的に立証されました。

また、光照射下でペロブスカイトとspiro-OMeTADの積層試料に対して同様の実験を行うと、ドーピングによりペロブスカイトからspiro-OMeTADへの光誘起正孔移動が増加しました。図2にその実験結果を示します。これはペロブスカイト/spiro-OMeTAD積層試料中の光誘起スピン数の疑似太陽光照射時の過渡応答特性であり、赤丸はペロブスカイト/spiro-OMeTAD(Li-TFSIドーピング)積層試料、黄四角はペロブスカイト/spiro-OMeTAD(Li-TFSI未ドーピング)積層試料のデータをそれぞれ示します。光誘起スピン数は光誘起ESR信号から算出されます。図2で示されるように、光照射下でLi-TFSIドーピング積層試料はLi-TFSI未ドーピング積層試料よりもスピン数が増加し、ペロブスカイトで生成された正孔がspiro-OMeTADへドーピングにより効率的に移動していることが分かります。この結果は光照射下でのLi-TFSIドーピングの効果立証しており、ドーピングによる素子効率の向上を説明することができます。

今後の展開

今回の研究で、ESR分光が太陽電池の発電メカニズム解明に利用できることが明らかになりました。今後、様々な正孔輸送材料等の素子構成材料や積層試料、あるいはペロブスカイト太陽電池そのものにESR分光を適用することにより、従来の研究では得られない微視的な機構の解明が進み、ペロブスカイト太陽電池の更なる効率向上やより良い材料の開発に寄与すると考えられます。

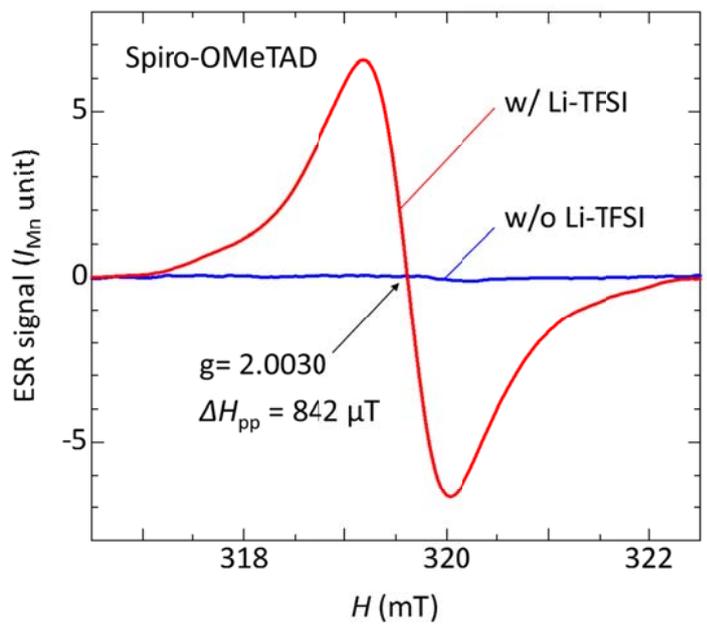


図1 Spiro-OMeTAD 薄膜試料の ESR スペクトルの Li-TFSIドーピング依存性。赤線は Li-TFSIドーブ試料のデータ、青線は Li-TFSI 未ドーブ試料のデータを示す。

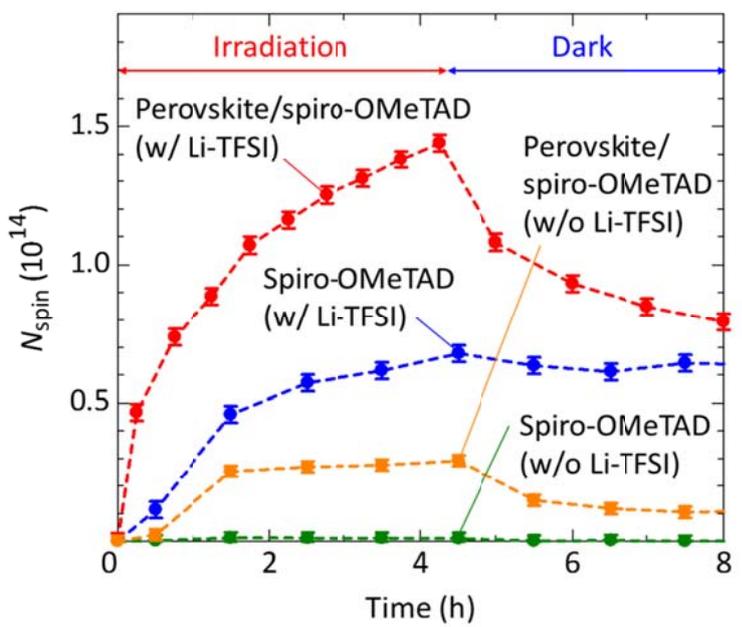


図2 ペロブスカイト/spiro-OMeTAD 積層試料および spiro-OMeTAD 薄膜試料の spiro-OMeTAD 中の光誘起スピンの疑似太陽光照射時の過渡応答特性。赤丸はペロブスカイト/spiro-OMeTAD(Li-TFSIドーブ)積層試料、黄四角はペロブスカイト/spiro-OMeTAD(Li-TFSI未ドーブ)積層試料、青丸は spiro-OMeTAD(Li-TFSIドーブ)薄膜試料、緑四角は spiro-OMeTAD(Li-TFSI未ドーブ)薄膜試料のデータをそれぞれ示す。光誘起スピンの数は光誘起 ESR 信号から算出された。

掲載論文

- 【題名】 Direct observation of dramatically enhanced hole formation in a perovskite-solar-cell material spiro-OMeTAD by Li-TFSI doping
(ペロブスカイト太陽電池材料 spiro-OMeTAD 中のLi-TFSIドーピングによる劇的に増強された正孔形成の直接観測)
- 【著者名】 Miki Namatame, Masaki Yabusaki, Takahiro Watanabe, Yuhei Ogomi, Shuzi Hayase, and Kazuhiro Marumoto
- 【掲載誌】 Applied Physics Letters

問い合わせ先

丸本 一弘(まるもと かずひろ)
筑波大学 数理物質系 物質工学域(准教授)
〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1
E-mail: marumoto@ims.tsukuba.ac.jp
Tel: 029-853-5117

早瀬 修二(はやせ しゅうじ)
九州工業大学大学院生命体工学研究科 生体機能応用工学専攻(教授)
〒808-0196 福岡県北九州市若松区ひびきの 2-4
E-mail: hayase@life.kyutech.ac.jp
Tel: 093-695-6044