

スズペロブスカイト太陽電池の性能向上機構の解明

次世代の太陽電池として注目されている RP スズペロブスカイト太陽電池内部の電荷の状態や動きを電子スピン共鳴技術で観測し、従来の 3 次元スズペロブスカイト太陽電池に比べて性能が向上する仕組みを解明しました。高効率で長寿命な太陽電池を開発する上で重要な手がかりとなる成果です。

ペロブスカイト太陽電池は次世代太陽電池として注目されています。効率が高く、柔軟性がある、印刷が可能などの特長があるからです。しかし、当初は鉛が用いられ、その毒性が環境面での課題でした。このため、鉛を環境負荷の少ないスズで置き換える方法が提案されていますが、スズは酸化されやすく、鉛を用いたペロブスカイト太陽電池より効率や耐久性が低いことが新たな課題となっています。

スズの酸化を抑制し、耐久性を上げる改善策として、スズペロブスカイト結晶に大きな有機陽イオンを導入し、2 次元層状構造を持たせた Ruddlesden-Popper (RP) スズペロブスカイトを形成する手法が提案されています。しかし、その内部状態や通常のスズペロブスカイト太陽電池に比べて性能が向上する仕組みは、まだ十分に解明されていませんでした。

本研究では電子スピン共鳴を用い、微視的な視点から駆動中のデバイスの内部状態を調べました。

ペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト構造を持つ結晶を、正孔輸送層と電子輸送層が挟んだ構造をしています。まず、RP ペロブスカイト太陽電池に光を照射しない状態では、正孔輸送層から RP ペロブスカイトへ正孔が拡散していることが観測されました。それにより、正孔輸送層と RP スズペロブスカイトの界面に電子の逆流を抑制するエネルギー障壁が形成され、性能向上につながる事が分かりました。次に、太陽光照射下では、RP スズペロブスカイトから正孔輸送層へ電子が移動したことが観測されました。これは、紫外線などの短波長の光により生成した高いエネルギーを持つ電子に由来するものと分かりました。この電子移動により、正孔輸送層と RP スズペロブスカイト界面におけるエネルギー障壁が高くなり、デバイスの効率がさらに向上することも分かりました。

デバイス駆動中における性能向上の仕組みの解明は、高効率で長寿命な太陽電池の開発を進める上で極めて重要で、今後の研究の発展に貢献することが期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

丸本 一弘 教授

研究の背景

有機無機ハイブリッドペロブスカイト^{注1)}太陽電池は、高効率、柔軟性、印刷可能などの特長から、次世代太陽電池として注目されています。2009年に提案されてからわずか十数年間で、シリコン太陽電池と匹敵する26%越えの光エネルギー変換効率を達成しています。しかし、従来のペロブスカイト太陽電池は鉛を使用しており、その毒性が環境面での課題となっています。その解決策として、鉛を環境負荷の少ないスズで置き換える方法が提案されています。しかし、スズは酸化されやすいため、スズペロブスカイト太陽電池の効率と安定性は鉛ペロブスカイト太陽電池よりも低くなっています。

スズペロブスカイト太陽電池の効率と安定性向上させるために、ブチルアンモニウムイオン (BA^+ 、図 1a) やフェニルエチルアンモニウムイオン (PEA^+ 、図 1b) などのスパーサー陽イオン^{注2)}を導入し、2次元層状構造を持つ Ruddlesden-Popper (RP) スズペロブスカイト (図 1c) を形成させる方法が提案されています。しかし、RP スズペロブスカイト太陽電池の内部状態や、3次元スズペロブスカイト太陽電池に比べ性能が向上する仕組みの解明は、十分にはなされていませんでした。

研究内容と成果

本研究では、電子スピン共鳴 (ESR)^{注3)}を用いて、RP スズペロブスカイト ($BA_{0.5}PEA_{0.5})_2FA_3Sn_4I_{13}$ と正孔輸送層^{注4)} PEDOT:PSS を積層した試料や太陽電池 (図 1d) に対して、微視的な視点から研究を行い、RP スズペロブスカイト太陽電池の駆動中における性能向上の仕組みを解明することに成功しました。

光を照射しない暗状態において、RP スズペロブスカイトを PEDOT:PSS に積層する過程で、フェルミ準位の整列^{注5)}による PEDOT:PSS から RP スズペロブスカイトへの正孔拡散^{注6)}が観測されました (図 2)。この正孔拡散により、PEDOT:PSS/RP スズペロブスカイトの界面に電子の逆流を抑制する電子障壁^{注7)}が形成されます。このため、界面における電子と正孔の再結合^{注8)}が抑制されて太陽電池デバイスの開放電圧^{注9)}や短絡電流密度^{注10)}が増加し、光エネルギー変換効率が向上することが示されました。

一方、太陽光照射下では、RP ペロブスカイトから PEDOT:PSS への電子移動が観測され、電子移動と RP スズペロブスカイト太陽電池の開放電圧の向上に明らかな相関性が示されました (図 3)。しかし、太陽光から紫外線部分を取り除くと、RP ペロブスカイトから PEDOT:PSS へ移動した電子数が徐々に減少しました。また、開放電圧はいったん向上後、その値を維持できずに低下する現象が観測されました (図 4a (v))。これらの結果から、RP スズペロブスカイトから PEDOT:PSS への電子移動は紫外線など短波長の光の照射により生成した高いエネルギーを持つ電子に由来することが示唆されました。この電子移動によって PEDOT:PSS/RP スズペロブスカイト界面における電子障壁が高くなり、太陽電池動作時の開放電圧が向上すると考えられます。

正孔輸送層/RP スズペロブスカイト界面における電子障壁の形成、および太陽光照射下での電子障壁の増強に関するこれらの知見は、高効率で長寿命な太陽電池の設計や開発を進める上で極めて重要であると考えられます。

今後の展開

本研究チームが開発した手法により、RP スズペロブスカイト太陽電池内部にある界面での電荷状態や、太陽光照射下における電荷状態の変化など、他手法で得ることが困難な情報を微視的な視点から提供することが可能となりました。本手法を他の太陽電池デバイスの研究に活用すれば、内部の界面特性などを効率的に調べることができると考えられます。今後、さまざまな太陽電池の界面特性のデータを蓄積することで、電池の性能を向上させる道筋が示される可能性があります。そのような研究の進展は、ペロブス

カイト太陽電池の効率と耐久性を向上させる重要な理論的基盤を提供し、ひいては持続可能な社会の発展に貢献すると考えられます。

参考図

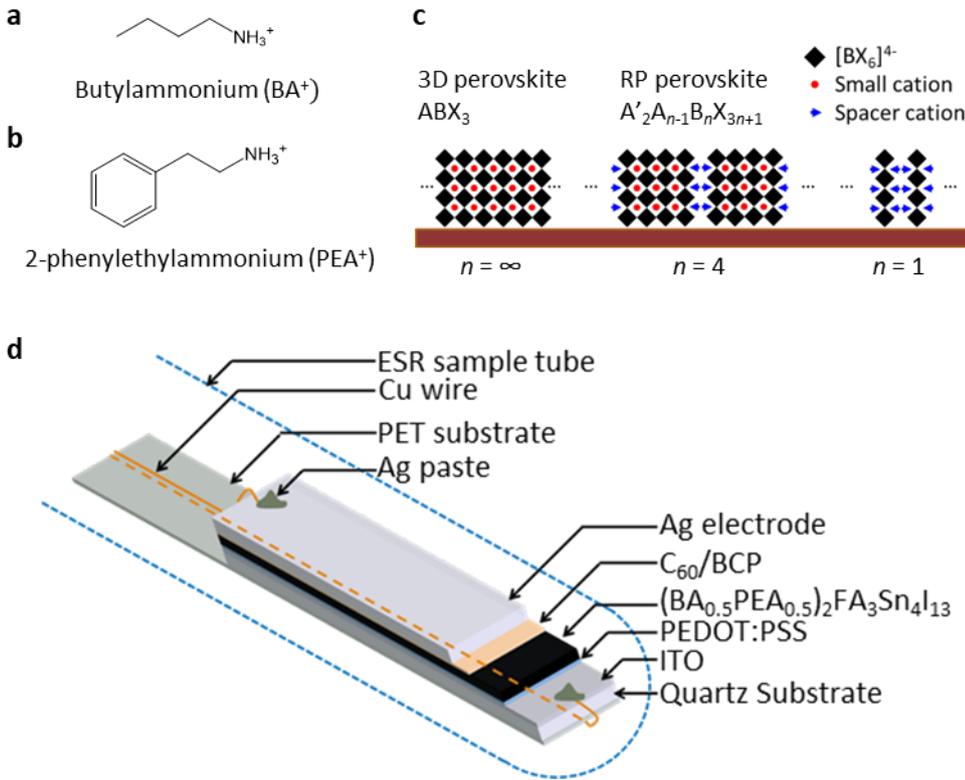


図1 大きい有機陽イオンの化学構造と RP ペロブスカイトの結晶構造とデバイス構造
 (a) BA⁺と(b) PEA⁺の化学構造式。(c) RP ペロブスカイトの化学式は A'₂A_{n-1}B_nX_{3n+1} として知られている。
 A'、A、B、X は、それぞれスペーサー陽イオン、有機陽イオン、金属陽イオン、ハロゲン陰イオンを意味する。 $n = \infty$ の時、完全な3次元構造を示す(左図)。 $n = 1$ の時、完全な2次元構造を示す(右図)。 $1 < n < \infty$ の時、3次元構造がスペーサー陽イオンで分断された2次元層状構造を示す(中図)。(d) 本研究で使用した ESR 測定が可能なスズペロブスカイト太陽電池の模式図。

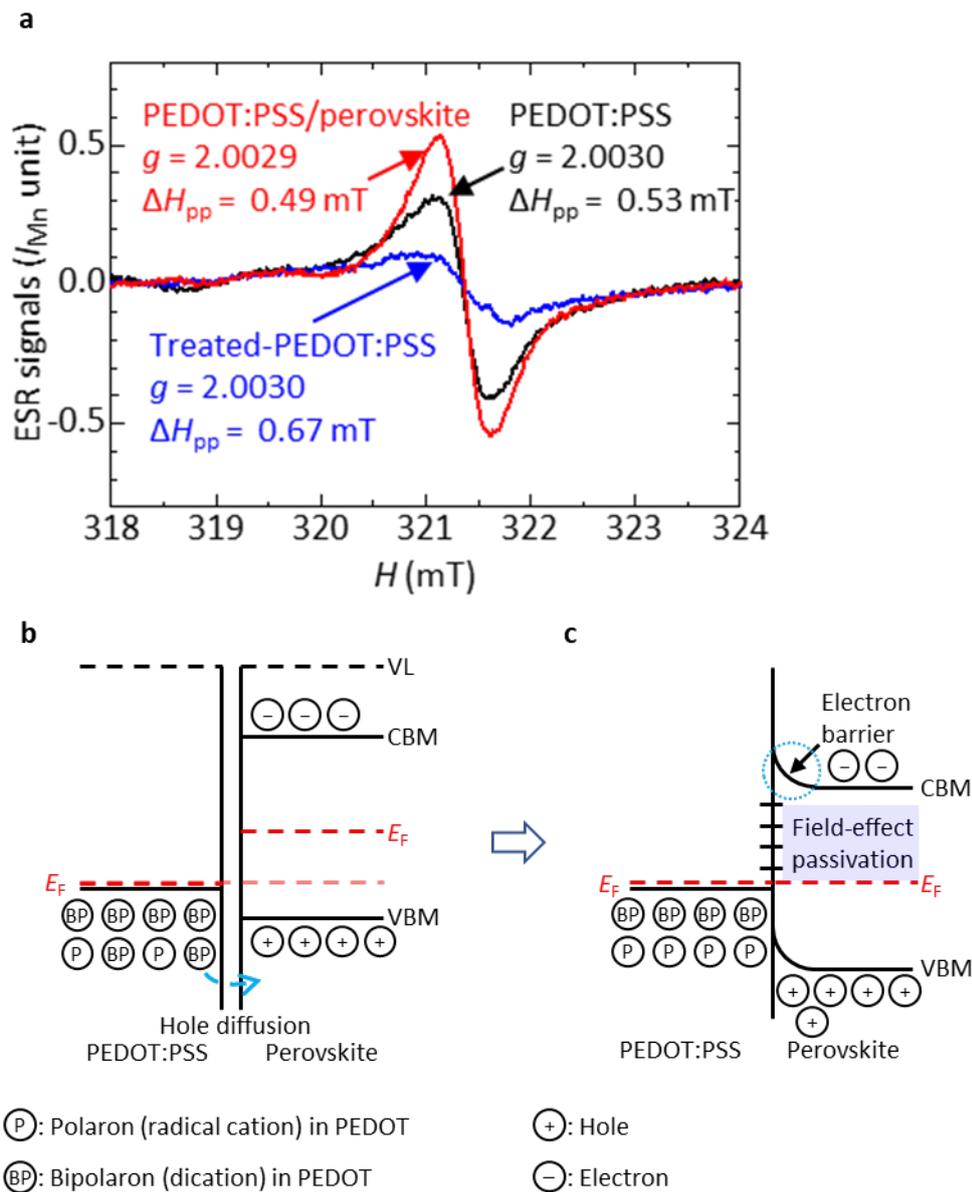


図2 暗状態での正孔輸送層/RP スズペロブスカイト界面における正孔拡散メカニズム

(a) 暗状態における薄膜と積層膜の試料の ESR スペクトル。(b, c) フェルミ準位の整列に起因する正孔拡散により、PEDOT:PSS/RP スズペロブスカイト界面において、破線の丸で示すように電子障壁が形成される。

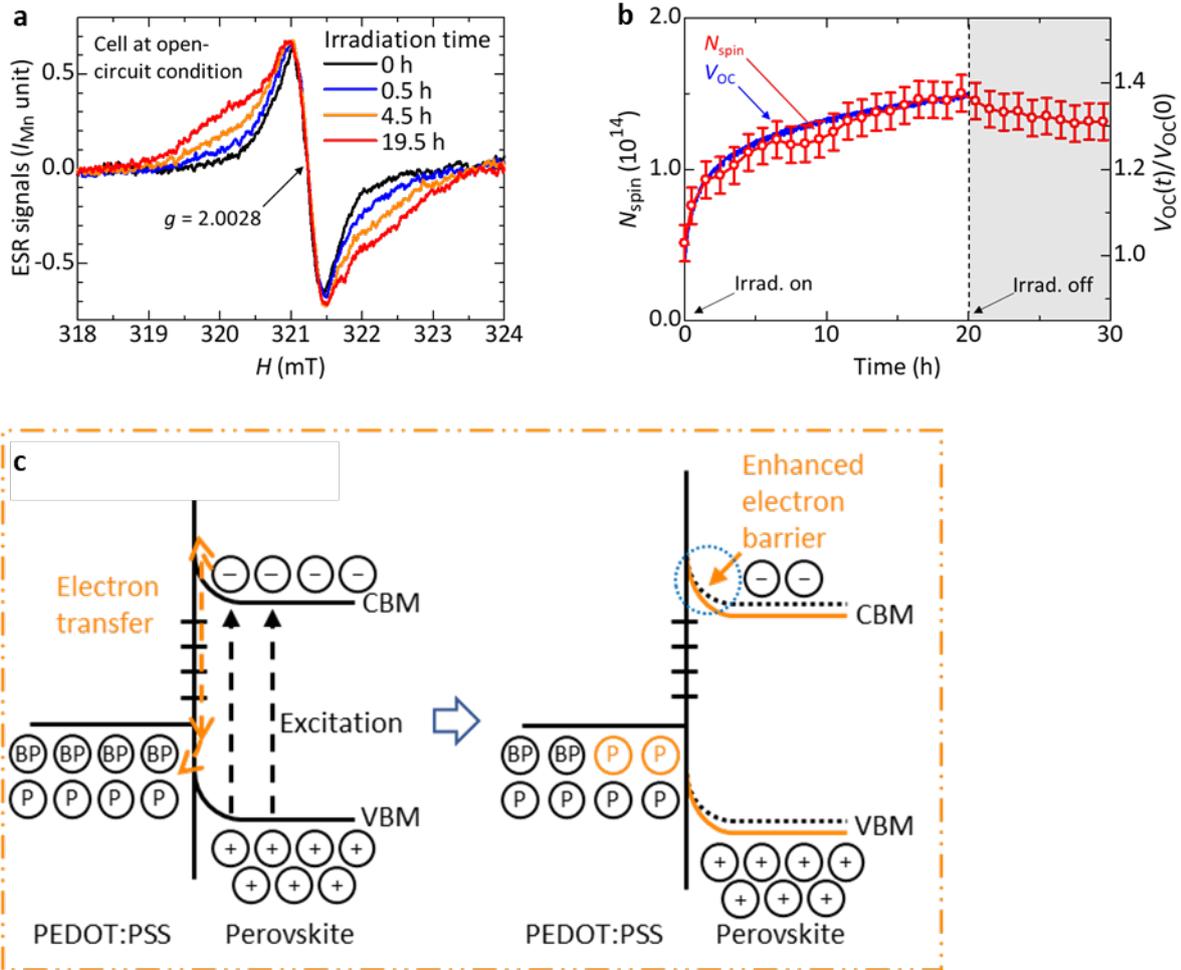


図3 太陽光照射下における RP スズペロブスカイト太陽電池の性能向上メカニズム

(a) 太陽光照射下の RP スズペロブスカイト太陽電池の ESR スペクトル。(b) ESR 信号から得られた移動した電子数 (N_{spin}) と太陽電池性能である開放電圧 (V_{oc}) との相関。(c) RP スズペロブスカイトから PEDOT:PSS への電子移動により、界面における電子障壁が高くなる。

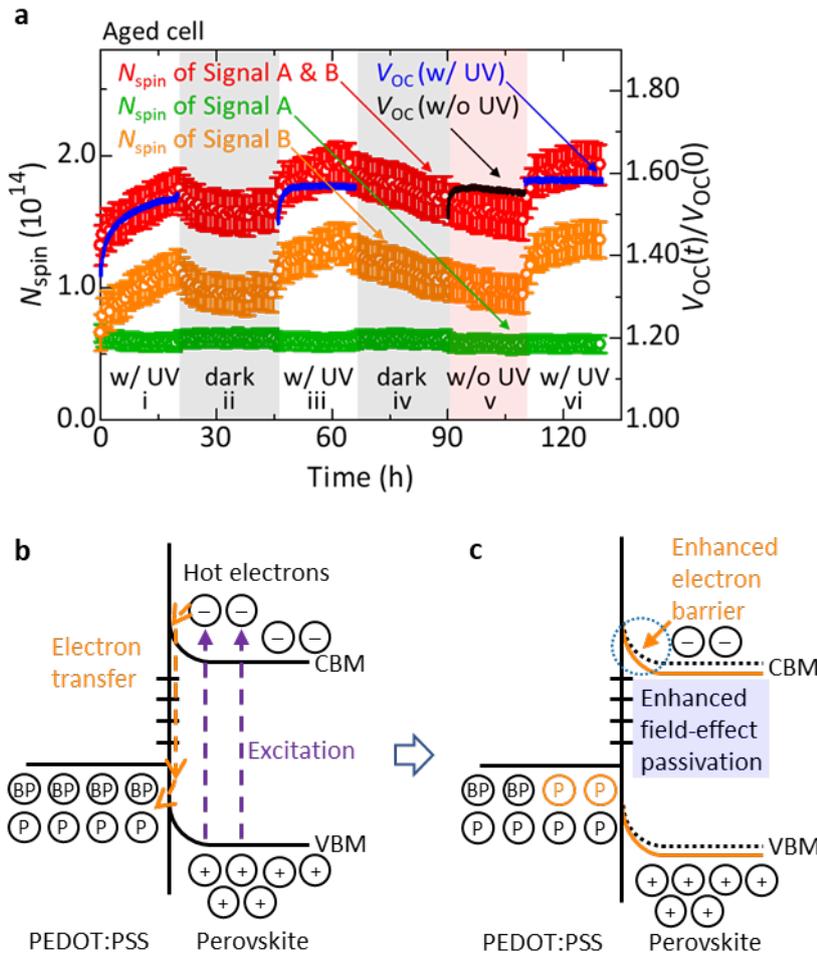


図4 PEDOT:PSS/RP スズペロブスカイトの界面での電子移動への紫外線の影響

(a) N_{spin} と V_{OC} の時間依存性。紫外線がある場合(i, iii)、太陽光照射とともに N_{spin} が増加し V_{OC} が向上する。紫外線が取り除かれた場合(v)、光照射とともに N_{spin} が増加せず減少し、 V_{OC} が向上後、徐々に低下する。(b, c) 紫外線などの短波長の光により生成した高いエネルギーを持つ電子が PEDOT:PSS へ移動し、PEDOT:PSS/RP スズペロブスカイト界面における電子障壁が増強される。

用語解説

注1) 有機無機ハイブリッドペロブスカイト

有機無機ハイブリッドペロブスカイトは、有機陽イオン、金属陽イオンおよびハロゲン陰イオンから構成される材料で、特有の ABX_3 型の結晶構造を持つ。ここで、A は有機陽イオン（例：メチルアンモニウム）、B は金属陽イオン（例：鉛やスズ）、X はハロゲン陰イオン（例：ヨウ素、臭素）を指す。

注2) スペース陽イオン (spacer cation)

イオンサイズが大きく、 ABX_3 型の結晶構造に入ることができない有機陽イオンのこと。

注3) 電子スピン共鳴 (ESR = Electron Spin Resonance)

電子の持つ自転の自由度 (スピン) を用いた磁気共鳴現象。スピんに磁場と電磁波を加えた場合に生じる。核磁気共鳴 (NMR) の電子版。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る。そのスピん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する。

注4) 正孔輸送層

正の電荷（正孔）を運ぶ薄膜。

注5) フェルミ準位の整列

フェルミ準位が異なる材料を接触させると、フェルミ準位が一致するまで、材料間で電荷の移動が生じること。

注6) 正孔拡散

正の電荷（正孔）が異なる材料間で移動すること。

注7) 電子障壁

負の電荷（電子）が流れるのを妨げるエネルギー的な障壁。

注8) 界面再結合

太陽電池の内部で、電子と正孔が材料の境界面で消滅する現象。界面に存在する欠陥や不完全な結晶構造が原因で生じる。再結合が発生すると、デバイスの効率が低下するため、この現象を抑えることが高性能デバイスの実現には重要である。

注9) 開放電圧（open-circuit voltage, V_{OC} ）

太陽電池が負荷に接続していない状態で測定される最大電圧。

注10) 短絡電流密度（short-circuit current density, J_{SC} ）

太陽電池の正極と負極を直接に接続した状態で測定される電流を、デバイスの活性面積で割ることで得られる最大電流密度。

研究資金

本研究は、科学技術振興機構未来社会創造事業（JPMJMI20C5, JPMJMI22C1, JPMJMI22E2）、新エネルギー・産業技術総合開発機構グリーンイノベーション基金事業、日本学術振興会科学研究費助成事業（24K01325）、筑波大学研究戦略イニシアティブ推進機構、JST 次世代研究者挑戦的プログラム（JPMJSP2124）の助成を受けて実施されました。

掲載論文

【題名】 Operando spin observation elucidating performance-improvement mechanisms during operation of Ruddlesden–Popper Sn-based perovskite solar cells

（Ruddlesden–Popper スズペロブスカイト太陽電池の動作時における性能向上機構を解明するオペランドスピン観測）

【著者名】 Yizhou Chen¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Atsushi Sato¹, Dong Xue¹ and Kazuhiro Marumoto^{1,2,3*}

¹Department of Materials Science, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

²Research Center for Organic-Inorganic Quantum Spin Science and Technology (OIQSST), University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

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

陳 奕舟¹, 山口 世力^{1,2}, 佐藤 睦¹, 薛 冬¹, 丸本 一弘^{1,2,3*}

¹筑波大学数理物質系

²筑波大学有機無機量子スピサイエンス・テクノロジー研究センター（OIQSST）

³筑波大学エネルギー物質科学研究センター (TREMS)

【掲載誌】 npj Flexible Electronics

【掲載日】 2025年1月9日

【DOI】 10.1038/s41528-024-00376-2

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 教授

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

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

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