

研究成果報告（概要）

1.研究課題

和文
ペロブスカイト型太陽電池高効率化に向けた有機半導体材料開発
英文
Development of Organic Semiconductors toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells

2.代表研究者

氏名	ローマ字表記
若宮 淳志	Atsushi Wakamiya
所属大学・機関名	英訳表記
京都大学	Kyoto University
研究科専攻名・部課名等	英訳表記
化学研究所	Institute for Chemical Research
役職名	英訳表記
准教授	Associate Professor

3.共同研究者（下段 英訳表記）

氏名	所属機関名・研究科等名・役職
(氏名) 西村 秀隆 (英訳表記) Hidetaka Nishimura	京都大学・化学研究所・博士後期課程3年生 (英訳表記) Institute for Chemical Research, Kyoto University, D3
(氏名) 村田 靖次郎 (英訳表記) Yasujiro Murata	京都大学・化学研究所・教授 (英訳表記) Institute for Chemical Research, Kyoto University, Professor
(氏名) ジェイヒョン リ (英訳表記) Jaehyun Lee	京都大学・化学研究所・博士研究員 (英訳表記) Institute for Chemical Research, Kyoto University, Postdoctoral Fellow
(氏名) アネシュ ゴパル (英訳表記) Anesh Gopal	京都大学・化学研究所・博士研究員 (英訳表記) Institute for Chemical Research, Kyoto University, Postdoctoral Fellow

5.研究について 1/2

研究目的

近年、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ といったペロブスカイト材料を光吸収材料に用いた太陽電池が国内外で急速に注目を集めている。本太陽電池は、従来の有機太陽電池と同様に塗布により作製することができ、また、光電変換の際の電圧損失が小さく、高い光電変換効率を得ることが可能である。これまで、主にペロブスカイト層の作製法の改良・開発を中心にその光電変換効率が急速に向上してきた。さらに、高い光電変換効率を実現するためには、光吸収によりペロブスカイト層にフリーキャリアとして生成する各電荷を選択的かつ効率的に速やかに各電極へと回収するための優れたバッファ層材料の開発が重要な鍵を握ると考えられる。そこで本研究では、準平面構造を鍵骨格に用いた独自の分子設計により、ペロブスカイト太陽電池の高効率化を実現するための新規有機半導体材料の開発に取り組んだ。

成果

ペロブスカイト太陽電池の代表的な素子構造を図1に示す。基本的には、光吸収層であるペロブスカイト層をn型のバッファ層 (TiO_2 など) と p 型のバッファ層 (有機半導体など) で挟んだ構造である。Fig. 1 に示す構造の素子では、これまで p 型材料としては、Spiro-OMeTAD と呼ばれる有機半導体材料が標準材料として用いられてきた。本化合物は固体の色素増感型太陽電池の正孔輸送性材料として開発されたものであり、製造コストが高く、その正孔移動度も $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$ 程度であるなど、課題があった。これまでに、ペロブスカイト太陽電池の新たな p 型バッファ層材料として、様々な有機半導体材料の開発研究が活発化しているが、Spiro-OMeTAD を凌駕する太陽電池特性を示す材料は依然限られている状況にあった。

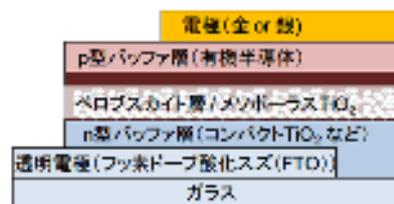


Fig. 1 Device structure of perovskite solar cells.

では、どのようにバッファ層材料として有機半導体材料を設計・開発すれば良いか。バッファ層材料も基本的には電荷を輸送する半導体材料であり、まずは高い電荷輸送特性をもつことが求められる。有機半導体材料での高い電荷輸送特性の発現には、骨格内での π 共役の広がりといった分子内の電子構造の制御に加えて、固体状態でどのように電荷輸送に最適な分子の配向配列を制御するかが重要となる。これに対して、我々は、有機半導体材料の「分子の形」に着目し、これによる固体状態での分子配向の制御という観点から、「準平面型構造」といった独自の骨格を用いた材料開発を進めてきた¹⁻²⁾。本研究では、本骨格を鍵骨格に用いて、より二次元的に π 共役骨格を拡張するという視点から、新規塗布型の有機半導体材料 (Fig. 2) の開発に取り組み、これらを p 型バッファ層材料として用いることでペロブスカイト太陽電池の高効率化の実現を目指した³⁻⁵⁾。

まず、アズレン骨格を核構造に用いて、これに準平面型の骨格を4つ導入した HND-Azulene を開発した³⁾。これを用いてペロブスカイト太陽電池を作製したところ、従来の Spiro-OMeTAD を用いた場合 (PCE = 13.6%) に比べて、開放電圧及び曲線因子が顕著に向上して、15.7%とより

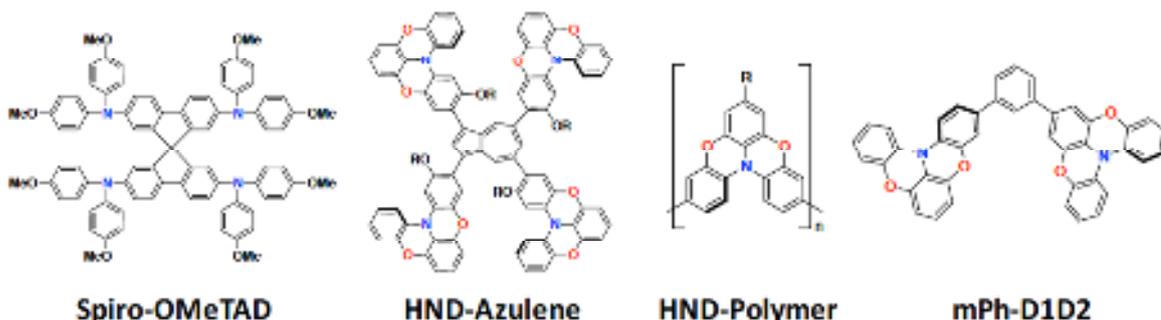


Fig. 2. Structures of hole-transporting materials using quasiplanar skeletons and standard materials.

5. 研究について 2/2

高い光電変換効率が得られることを見出した。さらに、ペロブスカイト層の作製方法を改良し、より平坦な層を用いることで、その効率は16.5%にまで向上した (Fig. 3.)。

さらに、Spiro-OMeTAD と一連の誘導体との基礎特性と光電変換特性を比較することにより、ペロブスカイト太陽電池の p 型バッファ層材料として求められる基礎特性を明らかにし、明確な分子設計指針を提唱することができた。

一般に、ペロブスカイト太陽電池の p 型バッファ層として有機半導体材料を用いる際には、ほとんどの場合で電導率向上のため LiTFSI 塩などの添加剤とともに用いられている。最近の研究から、この添加剤の潮解性や Li^+ の拡散が素子の劣化の原因の一つであることが明らかになってきた。太陽電池としての長寿命化という観点から、添加剤を用いなくても高い特性を示す有機半導体材料の開発が求められている。

これに対して、本研究では、準平面型骨格を用いたポリマー材料 (HND-Polymer) を新たに設計し、その合成と特性評価に取り組んだ。具体的には、酸素架橋トリフェニルアミン骨格にアルキル基を導入し、これを鈴木-宮浦クロスカップリング反応によりポリマー化することで HND-Polymer を合成した (Fig. 2)。本化合物の薄膜に対して Space-Charge-Limited Current-Voltage (SCLC) 法により正孔移動度を測定したところ、 $2.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$ が得られた。本材料を p 型バッファ層に用いてペロブスカイト太陽電池を作製したところ、p-型バッファ層に LiTFSI 塩や Co 錯体などの添加剤を用いない場合でも 12.1% の光電変換効率を示すことが明らかになった⁴⁾。本材料の有用性を示す結果である。

また、ペロブスカイト太陽電池の実用化の一つの方向性として、本太陽電池をトップセルに用いて、シリコン太陽電池や化合物太陽電池と組み合わせたタンデム型太陽電池の開発研究も活発化している。ペロブスカイト太陽電池をトップセルとして用いるためには、その p 型バッファ層材料として、可視光領域に吸収をもたない透明な有機半導体材料の開発が求められている。一般に、高い電荷輸送特性を発現させるためには、 π 共役を拡張した骨格を用いるが、その場合、吸収波長の長波長化を伴って可視光領域に吸収を生じてしまうといった分子設計上の難しさがある。このジレンマに挑戦すべく、本研究では、酸素架橋型トリフェニルアミン骨格をベンゼン環のメタ位を介して連結した mPh-D1D2 を新たに開発した。本材料は、薄膜状態でも吸収ピークを 382 nm と紫外線領域に示し、高い可視光透過性を保つ一方で、SCLC 測定の結果からその正孔移動度は $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と良好な値を示すことが明らかになった⁵⁾。

今後の見通し

本成果をもとに、上記のポリマー材料を用いたペロブスカイト太陽電池の作製条件を詳細に検討する。これにより、さらに高い光電変換効率が見られるものと期待できる。また、透明性有機半導体材料として開発した mPh-D1D2 は、その蒸着膜が高い非晶質膜安定性を示すことも明らかになっており、本材料を蒸着により成膜したペロブスカイト太陽電池の作製とその特性評価を行う予定である。さらに、本太陽電池をトップセルに用いたタンデム型太陽電池の開発へと展開していきたい。

参考文献

- 1) A. Wakamiya, H. Nishimura, Y. Murata et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5800.
- 2) H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.
- 3) H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656.
- 4) 若宮淳志、西村秀隆、アネシュ ゴパル、ジェイヒュン リ、村田靖次郎ら、特願 2016-013870.
- 5) H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata et al., to be submitted.

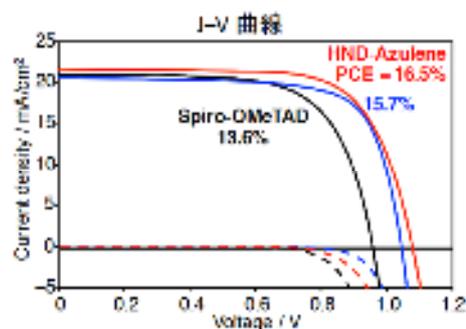


Fig. 3. Performance of perovskite solar cells using HND-Azulene as a p-type buffer layer.