

スズ系ペロブスカイト太陽電池が 電子輸送層の改良で高効率化するメカニズムを解明

鉛を含まず環境負荷が少ないペロブスカイト太陽電池として注目されているスズ系ペロブスカイト太陽電池において、電子輸送層の改良でより高い開放電圧が実現されるメカニズムを、電子スピン共鳴法を用いて解明しました。スズ系ペロブスカイト太陽電池のさらなる高効率化を目指す上で重要な成果です。

ペロブスカイト太陽電池は軽量で柔軟性があり、印刷技術で製造が可能であるなどの特徴を持つため、次世代型太陽電池として注目されています。その中でも高効率なペロブスカイト太陽電池には、鉛系ペロブスカイトが用いられてきました。しかし、鉛には毒性の懸念があるため、幅広い実用化に向けて、鉛を環境負荷の少ないスズで代替したスズ系ペロブスカイトが注目されています。

スズ系ペロブスカイト太陽電池は、鉛系ペロブスカイト太陽電池と比べてエネルギー変換効率が低いことが新たな課題となっていました。炭素原子が球状になったフラーレン (C_{60}) にインデンという炭化水素分子を二つ結合させたインデン- C_{60} 二付加体 (ICBA) を電子輸送層に用いると、性能が向上することが知られていました。しかし、その詳細なメカニズムは未解明でした。

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。本研究では、電子スピン共鳴法を用いてスズ系ペロブスカイトと電子輸送層の界面の電子拡散を観測し、その界面におけるバンド曲がり調べました。

その結果、これまで一般的だったフラーレン誘導体の PCBM を電子輸送層に用いた場合、スズ系ペロブスカイトとの界面において、開放電圧 (取り出せる最大電圧) が低下する原因となる電荷再結合が生じやすいバンド曲がりが生じていました。一方、高い開放電圧が得られることが知られている ICBA を用いた場合には、電荷再結合の抑制に有利なバンド曲がりに近づくことが明らかになりました。

本研究で得られた知見をもとにすることで、スズ系ペロブスカイト太陽電池のさらなる効率化への取り組みが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

丸本 一弘 教授

研究の背景

ハロゲン化金属ペロブスカイトを発電層に用いたペロブスカイト太陽電池（図 1a）は、軽量かつフレキシブルな構造を持つ次世代型太陽電池として注目されています。特に、鉛を原料に用いた鉛系ペロブスカイト太陽電池では単結晶シリコン太陽電池に迫る高いエネルギー変換効率が実現されています。しかし、鉛は毒性が高いため、ペロブスカイト太陽電池の幅広い応用に向けて、原料に鉛を含まないペロブスカイト太陽電池が求められています。その中でも、最も期待されているのがスズ系ペロブスカイトですが、エネルギー変換効率は鉛系ペロブスカイト太陽電池よりも低いことが課題となっています。

スズ系ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率が低い要因の一つとして、得られる開放電圧^{注1)}が低いことが挙げられます。そうした中、炭素原子が球状になったフラーレン（ C_{60} ）にインデンという炭化水素分子を二つ結合させたインデン- C_{60} 二付加体（ICBA、図 1b）を電子輸送層^{注2)}に用いたスズ系ペロブスカイト太陽電池は、高い開放電圧が得られることが近年、明らかになりました。しかし、ICBAを電子輸送層に用いたスズ系ペロブスカイト太陽電池で高い開放電圧が実現される詳細なメカニズムは未解明のままでした。

研究内容と成果

この課題に対し、本研究チームは、電子スピン共鳴（ESR）法^{注3)}を用いてスズ系ペロブスカイトと電子輸送層との界面における電子拡散を観測することにより、界面におけるバンド曲がりを検討することにしました。電子輸送層としては従来からの材料であるフラーレン誘導体 PCBM（図 1c）や近年注目されている ICBA（図 1b）を用いて検討を進めました。

これらの電子輸送層をスズ系ペロブスカイトに積層させた試料の ESR 測定から、電子輸送層をペロブスカイト上に膜状にして載せる（重ねて積層する）（図 1a）と、ペロブスカイトから電子輸送層への電子拡散が生じることが明らかになりました（図 2、赤線の ESR 信号）。また、ペロブスカイトから電子輸送層への電子拡散は、電子輸送層として ICBA を用いた場合（図 2、左図）よりも PCBM を用いた場合（図 2、右図）に、より多く生じていることが明らかになりました。さらに、PCBM や ICBA に類似した異なる電子輸送層を用いた試料の ESR 測定から、スズ系ペロブスカイトから電子輸送層への電子拡散は、両者のフェルミ準位^{注4)}が一致するように生じていることが示されました。

ペロブスカイトから電子輸送層への電子拡散が生じると、両者の界面においては、ペロブスカイトと電子輸送層において、それぞれ下向きと上向きのバンド曲がり^{注5)}が生じます（図 3）。このようなバンド曲がり界面における電荷再結合の原因となり、開放電圧の向上に不利に働きます。ペロブスカイトから ICBA への電子拡散（図 3e）が、PCBM への電子拡散（図 3b）よりも少ないことから、電子輸送層として ICBA を用いた場合には、界面における電荷再結合の原因となるバンド曲がりが抑制されていると考えられます（図 3c,f）。このように、電子輸送層とペロブスカイトとの界面における電子拡散によって生じるバンド曲がりが、開放電圧の向上に影響していることが示されました。

今後の展開

本研究では、ペロブスカイトと電子輸送層との界面における電子拡散を観測し、界面におけるバンド曲がりを明らかにしました。これにより、電子輸送層に新たな材料を用いることで、スズ系ペロブスカイト太陽電池が高効率化するメカニズムを示しました。今後、本研究で示した高効率化メカニズムに基づいた材料開発やデバイス構造の改良が進展することで、スズ系ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率がさらに向上することが期待されます。

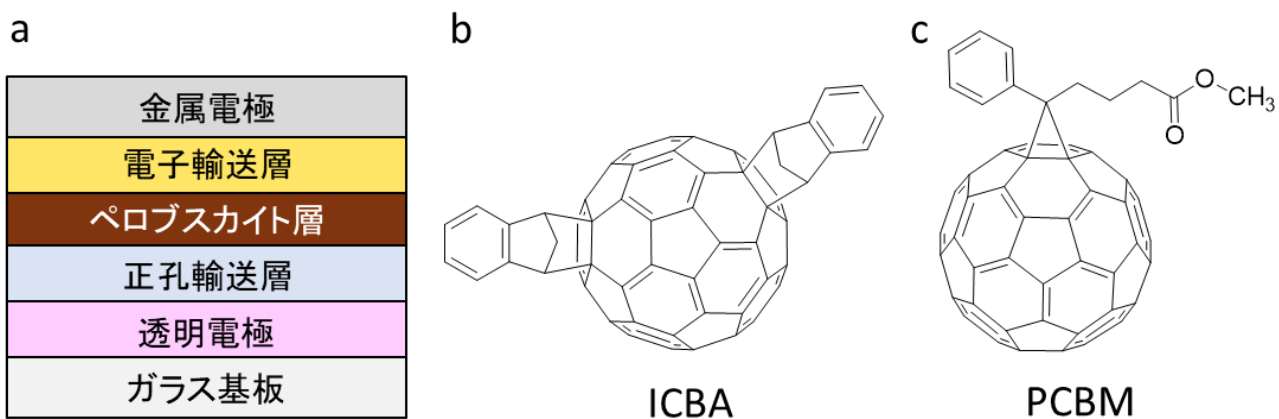


図1 ペロブスカイト太陽電池の構造と本研究で電子輸送層に用いた主なフラーレン誘導体
(a) ペロブスカイト太陽電池の構造。(b) ICBA と (c) PCBM の分子構造。

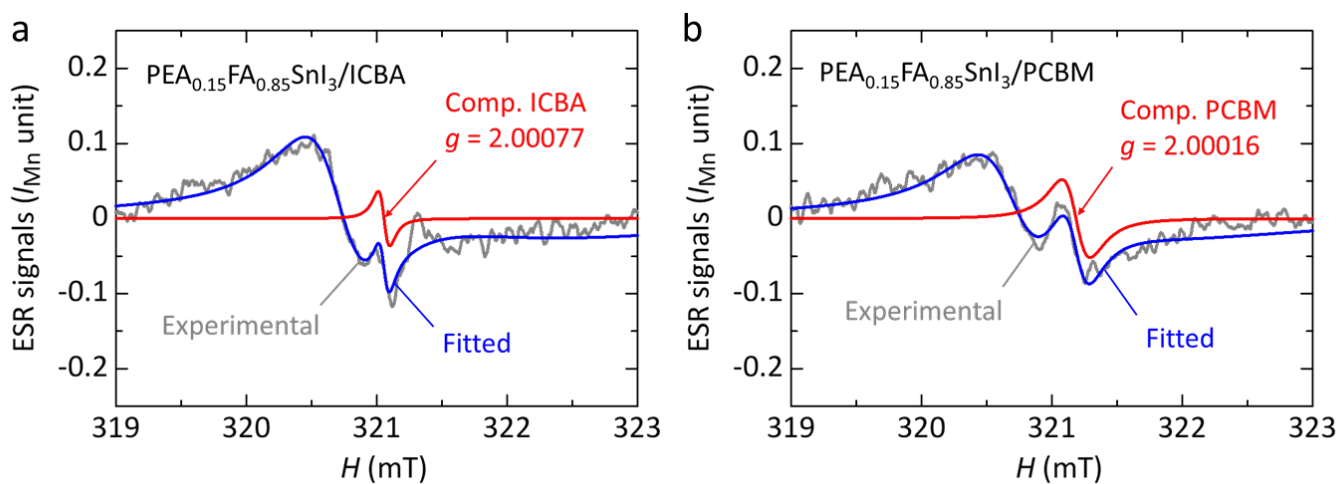


図2 ペロブスカイトから電子輸送層への電子拡散により形成された電子輸送層の ESR 信号(赤線部分)
ICBA アニオンの ESR 信号(左図、赤線)が PCBM アニオンの ESR 信号(右図、赤線)よりも小さく、ICBA への電子拡散が少ないことを示している。

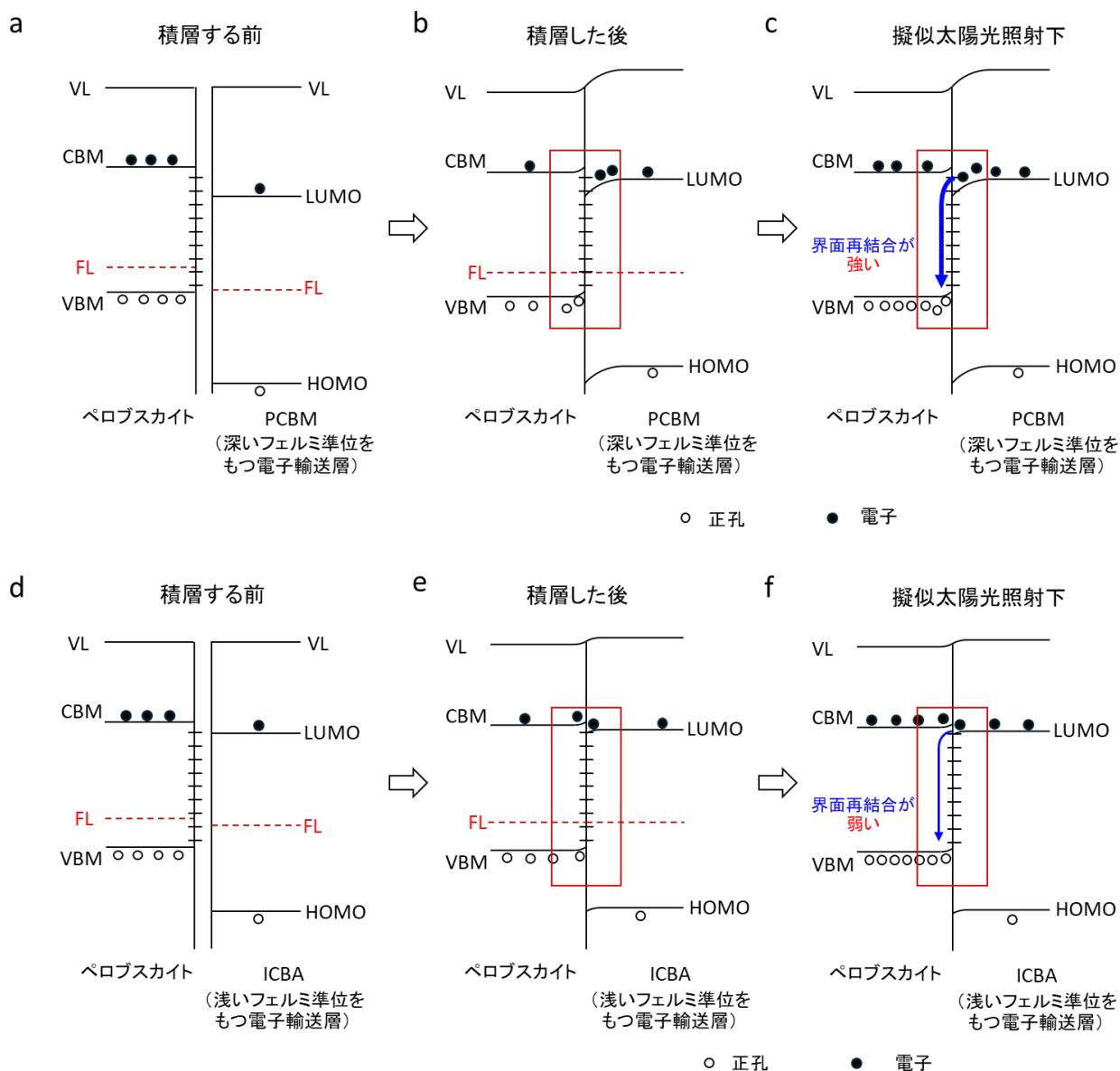


図3 ICBAを電子輸送層に用いることによる開放電圧向上のメカニズム

PCBMの場合(図3b、赤枠内)と比較して、ICBAを電子輸送層に用いることで、ペロブスカイトにおける上向きのバンド曲がりと電子輸送層における下向きのバンド曲がり小さくなる(図3e、赤枠内)。このバンド曲がりの変化により、PCBMの場合(図3c、赤枠内)と比較して、電荷再結合が抑制され(図3f、赤枠内)、開放電圧が向上する。

用語解説

注1) 開放電圧

太陽電池から取り出すことができる最大の電圧。

注2) 電子輸送層

光励起により発電層で生じた電子を選択的に取り出す役割を担う層。

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

電子のスピンを用いた磁気共鳴分光法。ゼーマン分裂した不対電子による電磁波の磁気共鳴吸収を原理とする。

注4) フェルミ準位

物質のエネルギー準位において、電子が存在する確率が 50%となるエネルギー準位。電子がどこまでエネルギー準位を占有しているかを示す基準となる。

注5) バンド曲がり

エネルギーバンドの曲がりのこと。二つの物質の界面で電荷拡散が生じることにより形成される。

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】 Electron diffusion at Sn perovskite/fullerene derivative interfaces and its influence on open-circuit voltage

(Sn ペロブスカイト/フラーレン誘導体界面における電子拡散とその開放電圧への影響)

【著者名】 佐藤 睦¹, 山口 世力^{1,2}, 長谷川 晃央³, 下位 幸弘^{1,2}, 中村 智也³, 若宮 淳志³, 丸本 一弘^{1,2,4}

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）

³京都大学化学研究所

⁴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 5 月 29 日

【DOI】 10.1038/s41528-025-00424-5

問い合わせ先

【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