

配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2023年12月20日

報道機関 各位

真空蒸着が可能なフラーレン誘導体を用いた 高耐久性ペロブスカイト太陽電池 ～次世代太陽電池の実用化へ前進～

【本研究のポイント】

- ・次世代太陽電池として注目されるペロブスカイト太陽電池^{注1)}の、実用化に向けた最大の課題は耐久性向上である。
- ・真空蒸着^{注2)}が可能で、形態的に安定な薄膜を与えるフラーレン誘導体^{注3)}を開発した。
- ・電子輸送層^{注4)}として用いることにより、ペロブスカイト太陽電池の耐久性を向上させた。
- ・有機光ダイオード等、有機エレクトロニクスの実用化への貢献も期待される。

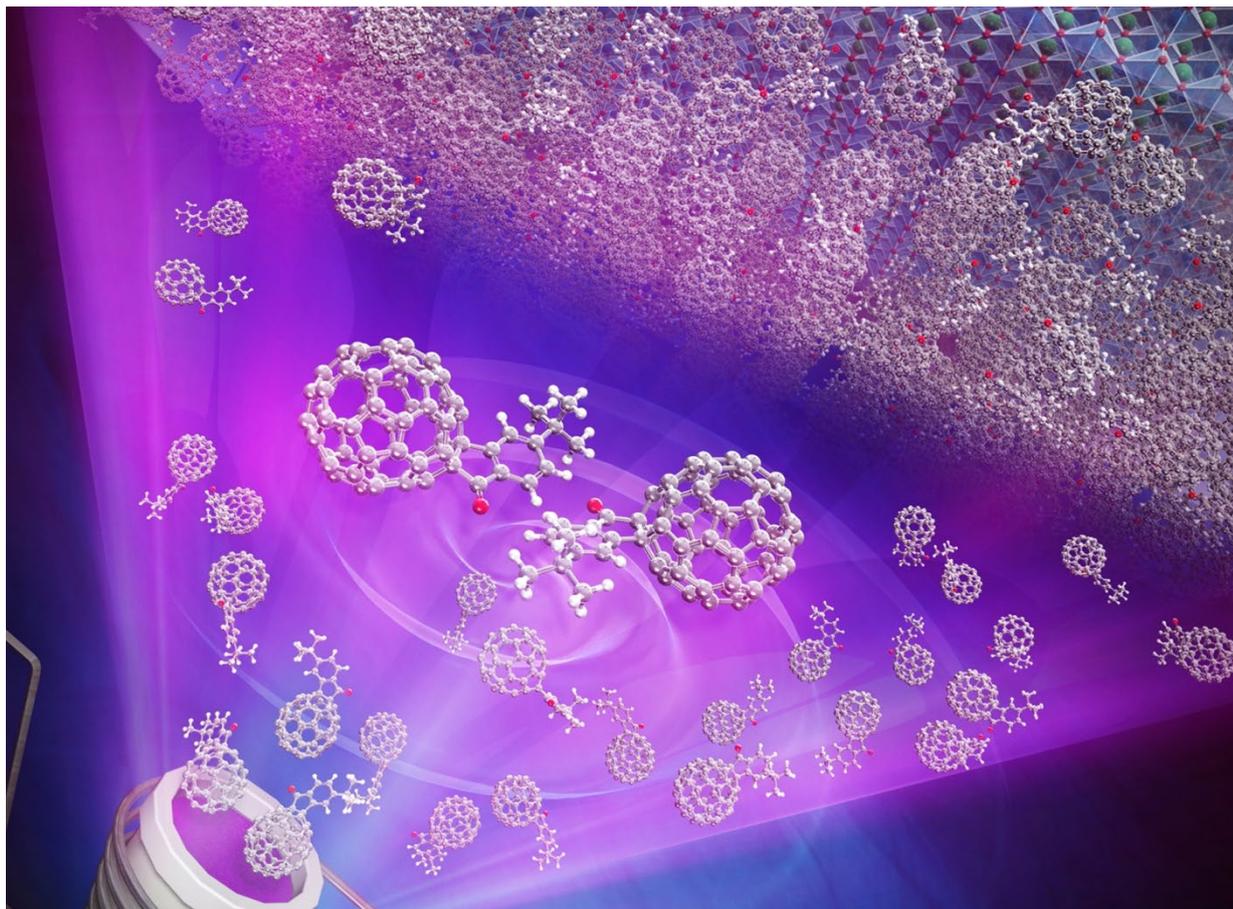
【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科および未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所の松尾 豊 教授らの研究グループは、**真空蒸着プロセスに使用でき、形態的に安定な蒸着膜を与えるフラーレンの誘導体を開発しました。これを電子輸送層に用い、耐久性が高いペロブスカイト太陽電池を作製しました。**

このフラーレン誘導体の薄膜は、真空蒸着直後も 150℃に加熱した後もアモルファス^{注5)}薄膜であり、加熱により薄膜の形態が変化しませんでした。このような形態安定性はペロブスカイト太陽電池の耐久性向上に寄与しました。通常のフラーレン(C₆₀)を用いたペロブスカイト太陽電池では C₆₀ の結晶化のために薄膜形態が変化し、作製直後から性能が低下しましたが、今回作製した、フラーレン誘導体を用いたペロブスカイト太陽電池では、このような特性低下はみられませんでした。

ペロブスカイト太陽電池は現在主流の太陽電池に比べて低コスト化・軽量化が見込まれ、次世代の太陽電池として期待されています。今回の研究成果は、普及における最大の課題であった耐久性の向上を実現したことで、実用化へ貢献することが期待されます。また、形態的に安定な真空蒸着膜を与えるフラーレン誘導体は、高い熱安定性、耐光性をもち、塗布プロセスにも蒸着プロセスにも使用できる扱いやすいn型有機半導体^{注6)}であり、有機薄膜太陽電池や有機光ダイオードなどの光電変換素子^{注7)}の実用化にも寄与することが期待されます。

本研究成果は、2023年12月8日付アメリカ化学会誌『Journal of the American Chemical Society』のオンライン速報版に掲載されました。



【研究背景と内容】

1. 真空蒸着が可能で、良好な形態安定性を示すフラーレン誘導体の開発

フラーレン(C₆₀)は1985年の発見以来、特異なサッカーボール型の形状とそれに由来する優れた電子機能が研究者の興味を引きつけてきました。実際に、フラーレンは電子を流すn型有機半導体として、有機エレクトロニクス分野において重要な材料です。フラーレンの電子機能を向上させ、集合形態を最適化するために、フラーレンに有機分子を取り付けたフラーレン誘導体が設計・合成されます。

フラーレン誘導体のような有機半導体を有機電子デバイスに用いるためには、これらの有機材料を薄い膜(薄膜)にする必要があります。薄膜を作製する方法として、塗布と真空蒸着があります。大学の研究では塗布がよく用いられますが、産業界では製品の信頼性や耐久性を考慮して、良質な薄膜を与える真空蒸着が好まれます。

今回、真空蒸着に用いることができ、アモルファスな蒸着膜を与える tBu-FIDO というフラーレン誘導体を新たに開発しました。アモルファス薄膜は熱によっても結晶化せず、良好な形態安定性を示しました(図1)。C₆₀ は真空蒸着により、ある程度の結晶性を示す蒸着膜を与えます。薄膜を 150℃に加熱すると結晶化の度合いが大きくなります。我々が以前に開発した無置換のインダノフラーレンケトン(H-FIDO)は、蒸着直後はアモルファス薄膜ですが、150℃に加熱すると結晶性の薄膜になります。今回開発したターシャリーブチル基置換のインダノフラーレンケトン(tBu-FIDO)は蒸着後アモルファス薄膜です

が、加熱してもアモルファス薄膜のままです。つまり、tBu-FIDO の薄膜は、真空蒸着により作製することができ、かつ、形態安定性をもちます。

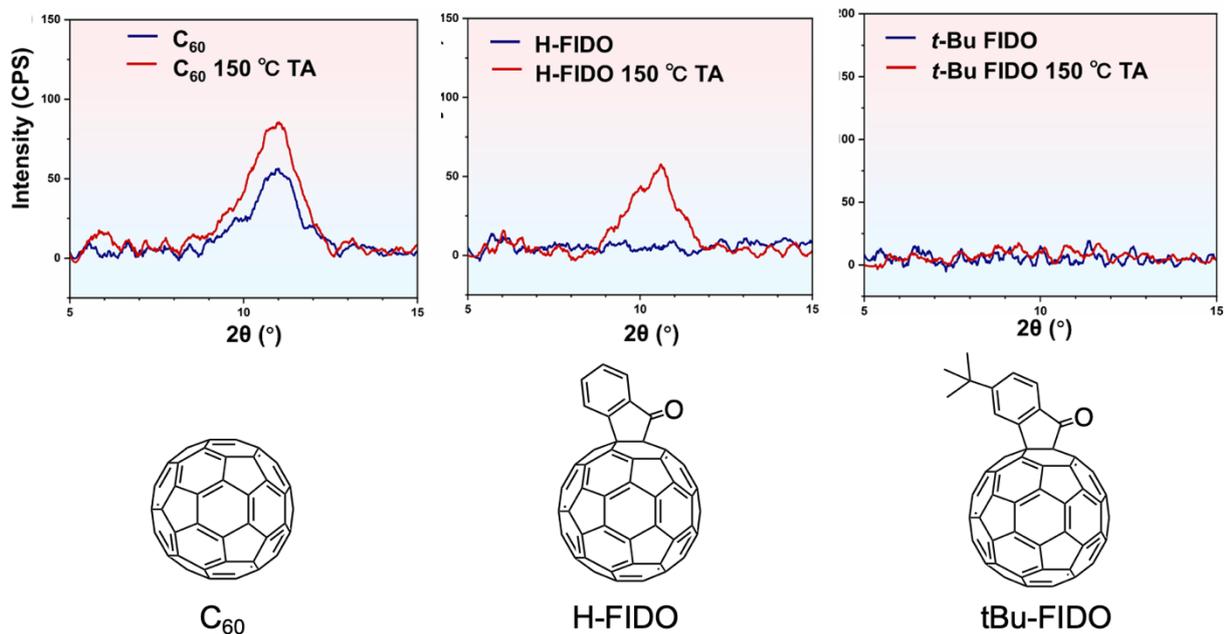
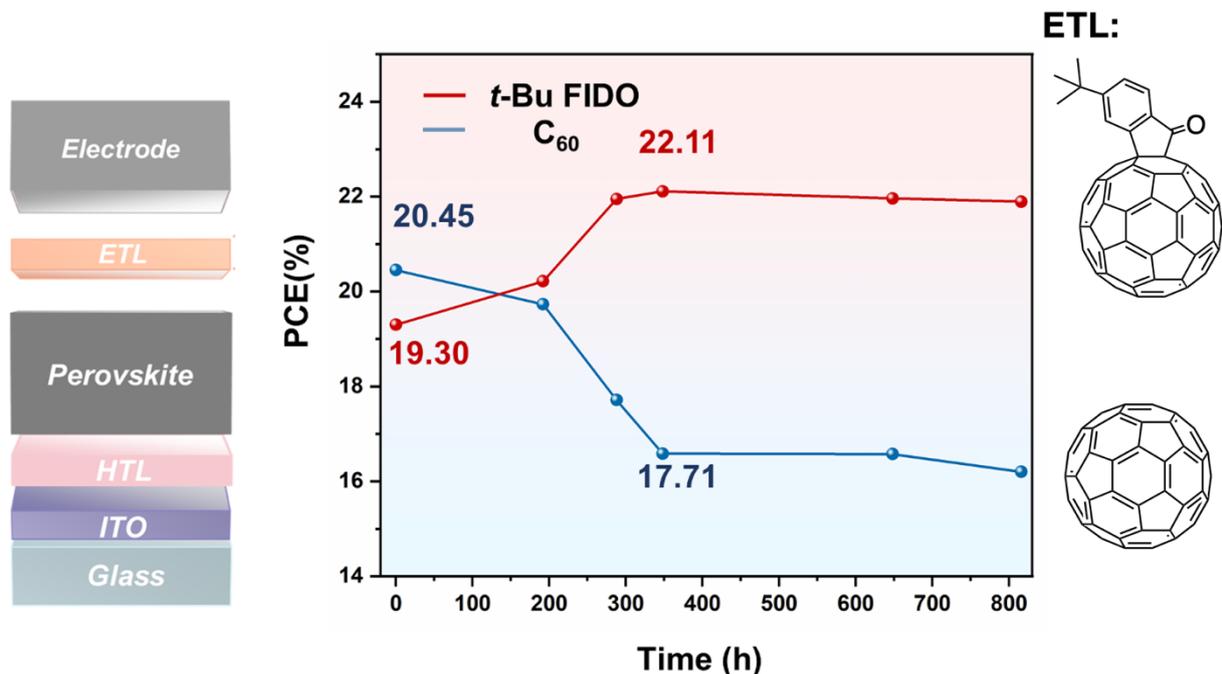


図1. 真空蒸着膜の薄膜 X 線回折測定データ。結晶性薄膜では、X 線の回折ピークがみられる。アモルファス薄膜では回折ピークを示さない。

2. 耐久性が高いペロブスカイト太陽電池の開発

ペロブスカイト太陽電池は、高いエネルギー変換効率を示し、比較的 low cost で製造が可能であるため、研究者の注目を集めています。しかしながら、耐久性や安定性の面で課題があり、それを解決するための研究が世界中で行われています。安定性には材料そのものの安定性と、材料の形態の安定性があります。フルーレン誘導体は化学的に安定ですが、上述の通り、特に C₆₀ など、形態的な安定性を示さないものがあります。

本研究では形態的な安定性を示す tBu-FIDO を電子輸送層に用いて、ペロブスカイト太陽電池を作製しました。この電子輸送層は、真空蒸着により作製されました。比較例として、C₆₀ を真空蒸着して形成した電子輸送層をもつペロブスカイト太陽電池を作製しました。C₆₀ を電子輸送層とした標準素子では、初期のエネルギー変換効率 20.45% を示しましたが、形態的な安定性の欠如、すなわち層内での C₆₀ の結晶化により界面構造が変化し、16 日間(384 時間)の保管後、変換効率は 17.71% に低下しました。それに対し、tBu-FIDO を電子輸送層としたペロブスカイト太陽電池では、初期変換効率が 19.30% だったものの、16 日間の保管後、変換効率は 22.11% に上昇し、その間変換効率の低下は見られませんでした(図2)。変換効率の上昇は、tBu-FIDO がもつ酸素原子による Pb²⁺ イオンへの配位によるペロブスカイト結晶表面の不動態化^{注 8)}によるものと考えていますが、変換効率の低下がみられなかったことに特に注目しています。

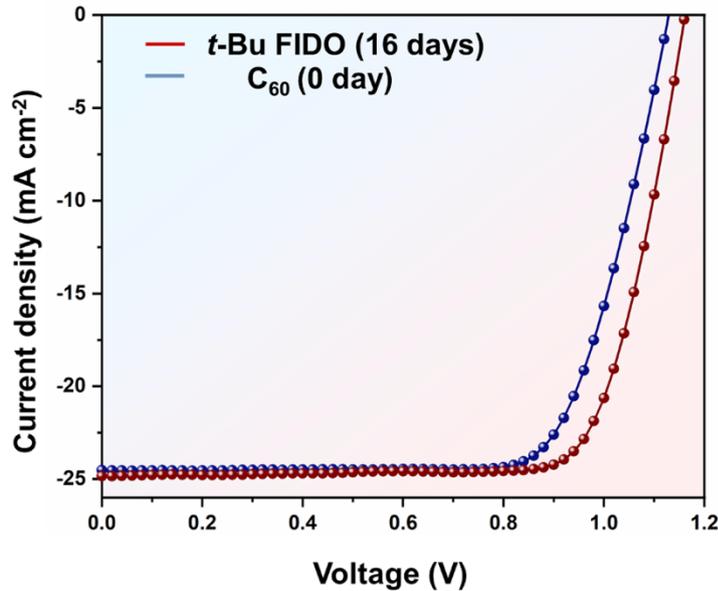


Device structure:

ITO/NiO_x/Me-4PCAZ/Cs_{0.04}(FA_{0.95}MA_{0.05})_{0.96}Pb(I_{0.95}Br_{0.05})₃/ETL/BCP/Ag

図2. ペロブスカイト太陽電池の構造とエネルギー変換効率 (PCE, power conversion efficiency)の経時変化。ETL (electron transport layer) = 電子輸送層。

それぞれのペロブスカイト太陽電池において、最高のエネルギー変換効率を示した素子 (C₆₀で0日、tBu-FIDOで16日後)の電流-電圧曲線を比較すると、開放端電圧 (V_{oc})、短絡電流密度 (J_{sc})、フィルファクタ (FF) 全てにおいて、tBu-FIDO を用いた素子でより高い値を示す傾向がみられました。太陽電池の性能が向上することはもちろん重要なのですが、16 日間性能の低下がみられなかった点が特に重要と考えています。ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上に寄与する材料は、ペロブスカイト太陽電池の実用化に寄与することができると考えています。



Date	ETLs	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF	R_s (Ω cm ²)	PCE (%)
0	C ₆₀	1.14 ± 0.02 (1.16)	21.33 ± 3.18 (24.51)	70.8 ± 3.14 (74.01)	170.88 ± 24.96 (195.84)	17.23 ± 3.22 (20.45)
16	t-Bu FIDO	1.15 ± 0.01 (1.16)	24.64 ± 0.20 (24.84)	75.98 ± 2.28 (78.26)	110.70 ± 15.45 (126.15)	21.46 ± 0.65 (22.11)

図3. 真空蒸着により成膜した C₆₀ または tBu-FIDO を電子輸送層としたペロブスカイト太陽電池の電流-電圧曲線。表中の値は平均値、カッコ内の値は最高値。

【成果の意義】

ペロブスカイト太陽電池の実用化・市場化において最大の問題であった、耐久性の向上に寄与する材料を創出することに成功しました。我が国発の技術であるペロブスカイト太陽電池の発展に貢献することが期待されます。

また、真空蒸着が可能なフラーレン誘導体は、ペロブスカイト太陽電池に用いられるだけでなく、有機薄膜太陽電池、有機光ダイオード等の光電変換素子に用いられることも期待されます。特に有機光ダイオードの工業的な生産には、真空蒸着が可能な p 型有機半導体と n 型有機半導体が使われており、このうち真空蒸着が可能なフラーレン誘導体は、この目的の n 型有機半導体として使われると考えられます。

本研究は、2021 年度から始まった株式会社レゾナックとの共同研究のもとで行われたものです。

【用語説明】

注 1)ペロブスカイト太陽電池:

ペロブスカイト構造とよばれる結晶構造を持つ物質を用いて作られた太陽電池。従来のシリコン太陽電池よりも軽量で柔軟性があり、再生可能エネルギー分野における次世代太陽電池に位置づけられている。

注 2)真空蒸着:

物質を真空中で加熱して蒸発させ、その蒸気を被覆対象の表面に堆積させて物質の薄膜を作製する方法。

注 3)フラーレン誘導体:

フラーレン(C₆₀)に有機分子を取り付けた化合物をフラーレン誘導体という。フラーレンの性能向上のために、有機合成により有機物が取り付けられる。

注 4)電子輸送層:

太陽電池の発電層において生成した電子と正孔のうち、電子のみを捕集し電極に渡す層。電子輸送層の中では電子のみが輸送される。

注 5)アモルファス:

物質が結晶構造を持たず、定期的なパターンや結晶性が欠如している状態を指す。結晶性がないため、原子や分子はランダムに配置されており、特定の長距離秩序が形成されていない。このような状態の物質は、結晶性を持つ物質とは異なる物理的特性を示すことがある。

注 6)n型有機半導体:

半導体として振る舞う有機物のうち、電子を受け取り、電子を輸送する材料。負の電荷をもつ電子のみを流し、正の電荷をもつ正孔(ホール)は流さない。このような電荷の選択性をもつ材料は、太陽電池のような電子デバイスを構築するにあたり必須となっている。太陽電池の発電層が光を吸収して電子と正孔が生じ、n型有機半導体は電子のみを選択的に受け取り、流すことができる。

注 7)光電変換素子:

光を電気信号に変換させる素子。フラーレン誘導体などの有機半導体を用いて作製される有機光電変換素子は、デジタルカメラの高解像度化、スマートフォンの全画面指紋認証などに応用されることが期待されている。

注 8)不動態化:

水や酸素などに不安定な物質の表面を別の安定な物質で覆い、安定化すること。

【論文情報】

雑誌名: Journal of the American Chemical Society

論文タイトル: Evaporable Fullerene Indanones with Controlled Amorphous Morphology as Electron Transport Layers for Inverted Perovskite Solar Cells

Press Release

著者: Qing-Jun Shui, Shiqi Shan, Yong-Chang Zhai, 青柳 忍, 伊澤誠一郎,
Miftakhul Huda, Chu-Yang Yu, Lijian Zuo, Hongzheng Chen*, Hao-
Sheng Lin*, 松尾 豊*

(*は責任著者、下線は本学関係者)

DOI: [10.1021/jacs.3c07192](https://doi.org/10.1021/jacs.3c07192)

URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.3c07192>