

同時発表：

筑波研究学園都市記者会（資料配布）

文部科学記者会（資料配布）

科学記者会（資料配布）



## 新規添加剤の開発によるペロブスカイト太陽電池の安定性の向上

～光照射下での安定性が6倍向上 早期実用化へ前進～

配布日時：平成28年10月4日14時

解禁日時：平成28年10月5日19時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 韓 礼元 首席研究員をはじめとする研究グループは、ペロブスカイト太陽電池のホール輸送層<sup>(1)</sup>に用いる新規添加剤を開発し、安定性を大幅に向上させることに成功しました。暗所保存では1000時間を経ても性能の劣化が見られず、連続光照射下においても、初期効率の85%まで劣化するのに要する時間は従来の添加剤より6倍長くなり、安定性が大幅に改善されました。今後、ペロブスカイト太陽電池の実用化への取り組みが加速すると期待されます。
2. 塗布プロセスで製造可能なペロブスカイト太陽電池は20%以上の変換効率が報告されてから大きな注目が集まり、現在世界中で熾烈な研究開発競争が行われています。その結果、効率は着実に向上してきましたが、安定性には大きな課題が残されています。特に酸化チタン/ペロブスカイト/ホール輸送層で構成された順セル構造のペロブスカイト太陽電池は最も高い変換効率を示していますが、安定性が非常に低く、光照射のない状態でも劣化が進み、200時間で約3割も変換効率が低下します。そのため安定性の低さの原因究明と新規材料開発による長期安定性の向上が、実用化のために大きな課題となっていました。
3. 今回研究グループは、順セル構造のホール輸送層に用いるピリジン系の添加剤 TBP に注目しました。実験結果の解析により TBP とペロブスカイト材料が化学反応を起こすことが安定性を低下させる大きな原因となっていることを明らかにしました。さらに赤外分光やX線回折による分析の結果、反応は主にピリジン環にある窒素原子とペロブスカイト結晶の間で生じることが分かりました。そこで、この反応を防ぐために、窒素原子の隣接位置にアルキル基を導入することで、立体障害効果（二つの反応原子を空間的に近づくことを防ぐこと）が生じ、この化学反応の抑制に成功しました。その結果、今回開発した新規ピリジン誘導体を用いたペロブスカイト太陽電池は、暗所において1000時間を経ても性能の低下が認められませんでした。連続光照射下においても、初期の変換効率から85%まで劣化する時間が、従来の添加剤の場合は25時間弱だったものが、今回開発した新規添加剤を使用すると150時間まで伸ばすことができ、安定性が6倍以上改善しました。
4. 今回の成果は、ペロブスカイト太陽電池の劣化メカニズムの解明による新規材料開発というアプローチが、安定性の向上に非常に有効なアプローチであることを実証しています。今後は、引き続き安定性に影響を及ぼす原因を究明し、新規材料の開発を行うことで、ペロブスカイト太陽電池の早期の実用化を目指します。
5. 今回の研究成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が実施中の「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発」プロジェクトの一環として得られたものです。本成果は、「Advanced Materials」誌オンライン版にて10月5日（現地時間）に公開される予定です。

## 研究の背景

環境・エネルギーは人類の直面する最も大きな課題の一つです。この解決には再生可能エネルギーの利用をさらに進める必要があります。太陽電池はその一つとして近年急速に普及しています。現在主流になっているのはシリコン系太陽電池ですが、さらなる普及を目指し、低コストで高性能な太陽電池の開発が進められています。特に大きな注目を集めているのが、ペロブスカイト太陽電池です。この太陽電池は、塗布法などの安価な手法で製造でき、また効率も研究室レベルでは既に 20%を超える値が得られていることから大きな注目を集めており、現在熾烈な研究開発競争が行われています。

ペロブスカイト太陽電池は有機無機ペロブスカイト材料を光吸収層とし、電子・ホール輸送層を介して光生成キャリアを取り出す構造です。ペロブスカイト太陽電池において、いくつかのセル構造が報告されています。その中でも、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) /ペロブスカイト/ホール輸送層で構成された順セル構造 (図 1a) が最も高い変換効率を示しましたが、安定性が非常に低く、光照射のない暗状態の環境下においても劣化が進み、200 時間で約 3 割も変換効率が低下してしまいます。そこで、安定性の低さの原因究明と新規材料開発による長期安定性の向上が実用化のためには不可欠です。

## 研究内容と成果

今回研究グループは、図 1a に示すセル構造において、ホール輸送層に用いた添加剤が安定性に影響を及ぼすことを種々の解析から明らかにするとともに、新規添加剤の開発によって安定性の大幅な向上を実現しました。

一般的に、順セル構造のペロブスカイト太陽電池において、ホール輸送層の導電性を増加させるため、ピリジン系の添加剤ターシャリーブチルピリジン (TBP) が用いられています (図 1b)。研究グループは、従来使用されている TBP は安定でなく、ペロブスカイト層と化学反応が生じることを突き止めました。例えば、TBP 溶液をペロブスカイト層に塗ると、ペロブスカイト膜が黄色くなります。X線回折によって、この黄色い物質はペロブスカイト結晶が分解して  $\text{PbI}_2 \cdot (\text{TBP})_x$  という錯体が形成されたことによるものであることが分かりました (図 2)。これはペロブスカイト太陽電池の性能が低下する原因となっています。また、赤外フーリエ分光 (FT-IR) による計測によって、反応は主にピリジン環にある窒素原子 (N) とペロブスカイト結晶の間で生じることも分かりました。そこで、窒素原子の隣接する位置にアルキル基を導入し、新規ピリジン誘導体 2-アミルピリジン (2-Py) を合成し、窒素とペロブスカイト結晶との立体障害効果 (二つの反応原子を空間的に近づくことを防ぐこと) によって、この化学反応を抑制することが可能となりました (図 2)。その結果、新規ピリジン誘導体を用いたペロブスカイト太陽電池は、暗所では 1000 時間を経ても性能の低下は生じず (図 3)、また連続光照射下でも、初期の変換効率から 85%まで劣化する時間が、従来の添加剤の場合は 25 時間弱だったものが、今回開発した新規添加材を使用すると 150 時間まで伸ばすことができ、約 6 倍以上の大幅な安定性の改善を実現しました。

## 今後の展開

今回の成果は、ペロブスカイト太陽電池の安定性を改善する新たなアプローチを提供するもので、ペロブスカイト太陽電池の実用化を妨げる課題の解決につながることを期待されます。今後、安定性とともにも効率向上にも取り組み、単結晶シリコン太陽電池に匹敵する高効率で低コストのペロブスカイト太陽電池の実現を目指します。その上で、民間企業との共同研究などを進め、さらなる太陽電池の普及に貢献します。

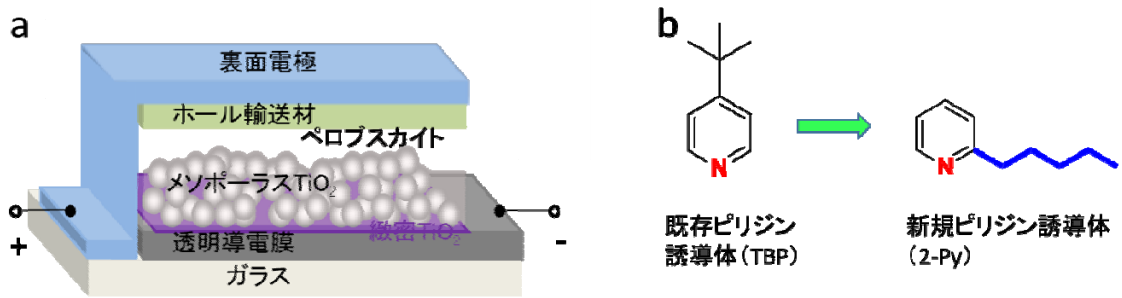


図1a： 順セル構造ペロブスカイト太陽電池の模式図、b：ピリジン誘導体の分子構造（左）と青色で示すアルキル基のついた新規ピリジン誘導体の分子構造（右）。

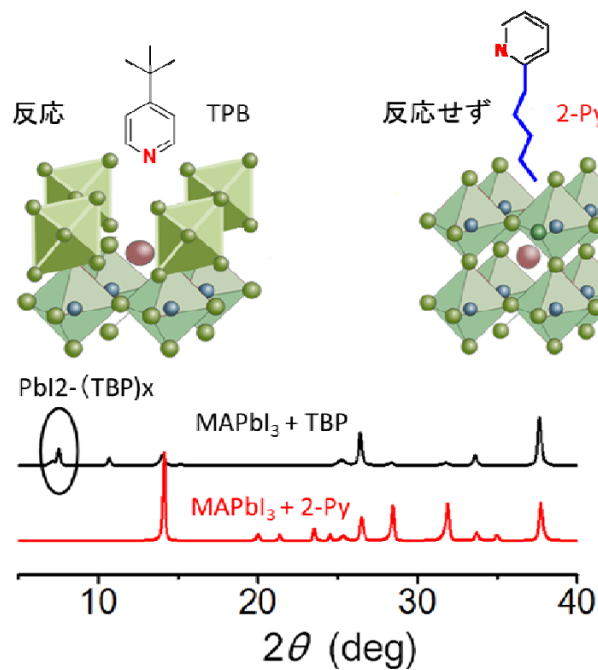


図2 TBP とペロブスカイト結晶の反応によってできる  $PbI_2-(TBP)_x$  錯体 (左上) と新規ピリジン誘導体のアルキル基の立体障害によるペロブスカイト結晶との反応抑制の説明図 (右上)。下図はX線回折チャートを示す。  $6.9^\circ \leq 2\theta \leq 7.5^\circ$  のところのピークは  $PbI_2-(TBP)_x$  錯体に起因する。この錯体の形成がペロブスカイト太陽電池の性能を低下させる原因となっている。

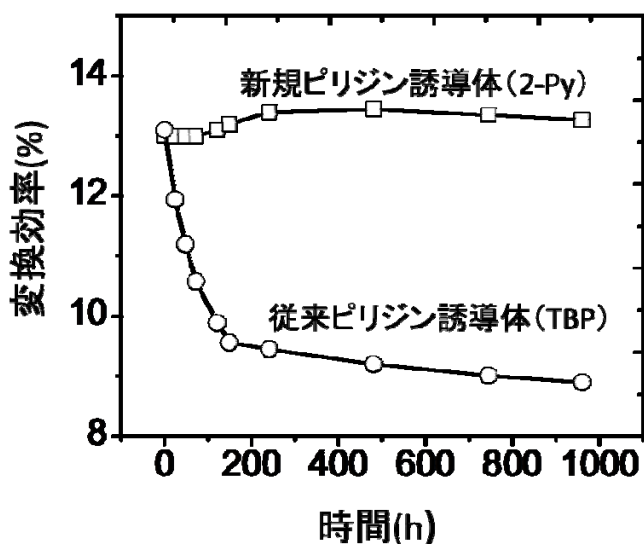


図 3、新規ピリジン誘導体を用いたペロブスカイト太陽電池の安定性試験の結果。セルは未封止で暗状態、乾燥雰囲気下で保管。

#### 掲載論文

題目：Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells through Corrosion-Free Pyridine Derivatives in Hole-Transporting Materials

著者：Youfeng Yue, NovianaTjitra Salim, Yongzhen Wu, Xudong Yang, Ashraful Islam, Wei Chen, Jian Liu, Enbin Bi, Fengxian Xie, Molang Cai, Liyuan Han

雑誌：Advanced Materials

掲載日時：2016年10月5日（現地時間）

#### 用語解説

##### (1)ホール輸送層

ホールを電極まで輸送する層のこと。ペロブスカイト結晶で形成されたホールがホール輸送層に入り電極まで輸送される。

#### 本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 太陽光発電材料グループ 上席  
 研究員 韓 礼元

E-mail : apvc@nims.go.jp

TEL: 029-859-2305

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp