

早瀬 修二

九州工業大学 大学院生命体工学研究科  
教授

酸化半導体プリカーサーを用いる相互侵入型無機・有機(無機)バルクヘテロナノ界面の一括構築と太陽電池への応用

## §1. 研究実施体制

### (1) 九州工業大学グループ

- ① 研究代表者: 早瀬修二 (九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授)
- ② 研究項目
  - ・ 高効率、低コストを実現する BHJ 太陽電池の設計指針の提案と実証
  - ・ n 無機半導体/dye/p 有機半導体 BHJ 三相電荷分離界面の構築

### (2) 電気通信大学グループ

- ① 主たる共同研究者: 沈 青 (電気通信大学・大学院情報理工学研究科、准教授)
- ② 研究項目
  - ・ 無機・有機バルクヘテロジャンクション界面での電荷分離・電荷再結合プロセスの検討

### (3) 宮崎大学グループ

- ① 主たる共同研究者: 吉野 賢二 (宮崎大学・工学教育研究部電子物理工学科、准教授)
- ② 研究項目
  - ・ 無機半導体、化合物半導体色素の作製と光学的、電気的物性の解明および大気生成プロセスの解明

## §2. 研究実施の概要

### (1) 九州工業大学グループ

全固体薄膜太陽電池の光吸収層として、Pb ペロブスカイト、Pb/Sn カクテルペロブスカイトを用いた太陽電池の電荷分離界面と太陽電池特性の関係を調べ、電荷分離界面の設計指針を提案した。ペロブスカイト光吸収層とチタニア層の間にアミノ酸の HI 塩を導入し、カルボン酸はチタニア表面に結合し、アミノ基の HI 塩はペロブスカイトに結合する分子設計を行った。アミノ酸のメチレン鎖の数を 1,2,3 と長くしたところ、 $n=3$  で最も高い効率が得られた。アミノ酸による界面修飾は、電荷再結合の防止だけでなく、ペロブスカイト結晶成長にも大きな影響を与えることが分かった。現時点で、Pb ペロブスカイト太陽電池の効率として14.3%の値が得られている。一方、我々は Sn/Pn カクテルペロブスカイトを用いて初めて 1000nm を超える近赤外域でのペロブスカイト太陽電池の発電に成功した。赤外域での光電変換が可能であることを実証し、タンデム太陽電池のボトム電極としての可能性が示唆できたこと、カクテル化によって吸収端波長、HOMO-LUMO がコントロールでき、単セルでの高効率化に貢献できることが分かったこと、また Pb free ペロブスカイト太陽電池への第一歩を踏み出せたところに本研究の意義がある。

### (2) 電通大グループ

TiO<sub>2</sub>/ペロブスカイト/spiro-OMeTAD 系太陽電池の TiO<sub>2</sub> 表面にホールブロッキング層として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を形成し、電荷分離と再結合ダイナミクスへの影響について検討した。TiO<sub>2</sub>/ペロブスカイト界面と TiO<sub>2</sub>/spiro-OMeTAD 界面における電荷再結合時間はそれぞれ 0.14  $\mu$ s と 60  $\mu$ s であった。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を形成後、TiO<sub>2</sub>/ペロブスカイト界面と TiO<sub>2</sub>/spiro-OMeTAD 界面における電荷再結合が著しく抑制されることを見出した。TiO<sub>2</sub>/ペロブスカイト/spiro-OMeTAD の界面準位をパッシベーションすることにより、光電変換特性の向上が十分可能であることが分かった。無機色素である半導体量子ドットの作製と固体型ヘテロジャンクション太陽電池への応用を検討した。PbS 量子ドットの合成に成功し、FTO/ZnO 緻密層/ZnO ナノロッド層/PbS 量子ドット/Au 電極の太陽電池に適用した。短絡電流値は 33.3 mA/cm<sup>2</sup> で、開放電圧は 0.39 V で、フィルファクターは 0.43 で、エネルギー変換効率は 5.58%に達成した。

### (3) 宮崎大グループ

ジエチル亜鉛 (DEZ) 原料とした溶液 (東ソー・ファインケム株式会社提供) を用いてスピコート法により多孔質酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の作製を検討した。150°C 程度の低温で結晶性酸化亜鉛の緻密膜、多孔質膜を作製することに成功した。酸化亜鉛緻密膜/多孔質膜上にペロブスカイト太陽電池 (Au/Spiro-OMeTAD/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> /Porous ZnO/Dense ZnO/ITO/glass) を作製して、7.7%の変換効率を得た。ペロブスカイト型プラスチック太陽電池の作製が期待できる。X線回折法により、ペロブスカイト (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) の結晶構造解析を行った。ガラスやTiO<sub>2</sub>基板では、ペロブスカイトは配向面が少なく多結晶であるが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板では、(220)面に配向する傾向がみられた。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上のペロブスカイトは低抵抗を示し、この配向性 (結晶性の良さ) が電気伝導に大きく寄与していると考えられる。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報(国際)

1-1. Yuhei Ogomi,\* Atsushi Morita, Syota Tsukamoto, Takahiro Saitho, Naotaka Fujikawa, Qing Shen, Taro Toyoda, Kenji Yoshino, Shyam S Pandey, Tingli Ma, and Shuzi Hayase\* “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>S<sub>n</sub>xPb(1-x)I<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, pp. 1004–1011, 2014 (DOI: 10.1021/jz5002117).

1-2. Yuhei Ogomi,\* Kenji Kukihara, Shen Qing,\* Taro Toyoda, Kenji Yoshino, Shyam Pandey, Hisayo Momose, and Shuzi Hayase\* “Control of Charge Dynamics through a Charge-Separation Interface for All-Solid Perovskite-Sensitized Solar Cells”, *ChemPhysChem.*, 2014 (DOI: 10.1002/cphc.201301153).

1-3. Sandeep K. Das\*, Daiki Yamashita, Yuhei Ogomi, Shyam S. Pandey, Kenji Yoshino, and Shuzi Hayase “Single-step fabrication of all-solid dye-sensitized solar cells using solution-processable precursor” *Phys. Status Solidi A*, Vol. 210, No. 9, pp. 1846–1850, 2013 (DOI: 10.1002/pssa.201329076).

1-4. Sandeep K. Dasa,\* Katsunori Abe, Kenji Yoshino, Yuhei Ogomi, Shyam S. Pandey, and Shuzi Hayase, “Controlling the processable ZnO and polythiophene interface for dye-sensitized thin film organic solar cells” *Thin Solid Films*, Vol. 536, pp. 302-307, 2013 (DOI: 10.1016/j.tsf.2013.04.019).

1-5. Yuhei Ogomi\*, Atsushi Morita, Shota Tsukamoto, Takahiro Saitho, Qing Shen,\* Taro Toyoda, Kenji Yoshino, Shyam S. Pandey, Tingli Ma, and Shuzi Hayase All-solid Perovskite Solar Cells with HOCO-R-NH<sub>3</sub>+I<sup>-</sup> Anchor-group Inserted Between Porous Titania and Perovskite. *J.Phys. Chem.*, Submitted.

2-1. Naotaka Maeda, Hiroaki Hata, Naoya Osada, Qing Shen\*, Taro Toyoda, Shota Kuwahara and Kenji Katayama\*: Carrier dynamics in quantum-dot sensitized solar cells measured by transient grating and transient absorption methods, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, Vol.15, No.266, pp. 11006-11013, 2013. (DOI: 10.1039/C3CP51542G)

2-2. Naoya Osada, Takuya Oshima, Shota Kuwahara, Taro Toyoda, Qing Shen\* and Kenji Katayama\*, “Photoexcited carrier dynamics of double-layered CdS/CdSe quantum dot sensitized solar cells measured by heterodyne transient grating and transient absorption methods”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, No. 12, pp.5774-5778, 2014 (DOI: 10.1039/c3cp55177f).

2-3. Feng Liu, Jun Zhu\*, Junfeng Wei, Yi Li, Linhua Hu, Yang Huang, Oshima Takuya, Qing Shen\*, Taro Toyoda, Bing Zhang, Jianxi Yao, and Songyuan Dai\*, “Ex Situ CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Employing Inorganic Ligand Exchange To Boost Efficiency”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 118, No. 1, pp.214-222, 2014 (DOI:

10.1021/jp410599q).

2-4. Qing Shen,\* Yuhei Ogomi, Sandeep K. Das, Shyam S. Pandey, Kenji Yoshino, Kenji Katayama, Hisayo Momose, Taro Toyoda and Shuzi Hayase\*, “Huge suppression of charge recombination in P3HT–ZnO organic–inorganic hybrid solar cells by locating dyes at the ZnO/P3HT interfaces”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.15, No. 34, pp.14370-14376, 2013 (DOI: 10.1039/c3cp52093e).

2-5. Witoon Yindeesuk, Qing Shen\*, Shuzi Hayase, and Taro Toyoda\*, “Optical absorption of CdSe quantum dots on electrodes with different morphology”, *AIP Advances*, Vol. 3, No. 10, pp.102115-1-102115-9, 2013 (DOI: 10.1063/1.4825231).

2-6. Taro Toyoda\*, Yuhei Onishi, Kenji Katayama, Tsuguo Sawada, Shuzi Hayase, and Qing Shen\*, “Photovoltaics and photoexcited carrier dynamics of double-layered CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells”, *J. Mater. Sci. Eng. A&B*, Vol. 3, No. 9, pp.601-608, 2013.

2-7. Shota Kuwahara, Hiroaki Hata, Soichiro Taya, Naotaka Maeda, Qing Shen, Taro Toyoda and Kenji Katayama, “Detection of non-absorbing charge dynamics via refractive index change in dye-sensitized solar cells”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.15, No. 11, pp. 5975-5981, 2013 (DOI: 10.1039/C3CP44597F).

### (3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数 (国内1件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内1件)