

# ペロブスカイト太陽電池における 自発的ヘテロ界面制御

飛翔する  
若手研究者

# 第一級有機アンモニウムからなる有用イオン液体の創製

西村直之

国立研究開発法人産業技術総合研究所 主任研究員

次世代太陽電池の有力候補として注目が集まるペロブスカイト太陽電池は多種材料の積層構造からなる。この構造のために形成されるヘテロ界面は、欠陥を形成しやすく、これを高度に制御することが高性能太陽電池の作製に重要である。筆者らはこれまでに、構成層の原料溶液に混ぜ込むだけで、その構成層の堆積時にヘテロ界面を自発的に制御することができる材料・技術を開発してきた。本稿では、この機能のために設計することで開発された新系統イオン液体の有用性と特異性について紹介する。

## ペロブスカイト太陽電池の積層構造

ペロブスカイト太陽電池は、比較的簡易な塗布・湿式工程により高性能なセルを作製できることから、この15年ほどの短期間で次世代太陽電池の有力候補として台頭してきた<sup>1)</sup>。この太陽電池は、有機と無機イオンからなるペロブスカイト構造の光吸収層から構成されることが特徴である（図1）。このペロブスカイト材料の秀出した半導体特性が、高性能な太陽電池の構築に大きく寄与している。一方、実際の太陽電池構造は、多種材料の積層構造となっている（図1）。これは、真性半導体（*i*型）に近いペロブスカイト材料を *p* 型の正孔輸送材料と *n* 型の電子輸送材料で挟み込むことで、効果的に電荷を引き抜くためである。この多層構造のために、ペロブスカイト材料以外

の構成材料の開発および欠陥を形成しやすいヘテロ界面の高度な制御が、高性能な太陽電池の構築に肝要である。

筆者らは、この太陽電池構成層の原料溶液に混ぜ込むだけで、その構成層の堆積時に自発的にヘテロ界面を制御する材料・技術を開発してきた（模式図：図2、総説<sup>2)</sup>）。本稿では、この機能を指向して開発した新系統のイオン液体について紹介する。

## 自発的にヘテロ界面を制御する 正孔輸送材料への添加剤

正孔輸送材料には、spiro-OMeTAD のような有機半導体が用いられるが（図1）、素の状態では、正孔移動度が不足する。そのため、添加剤により正孔移動度を向上させることが基本的な方策となっている。これまで最も主要な添加剤はリチウム-ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド

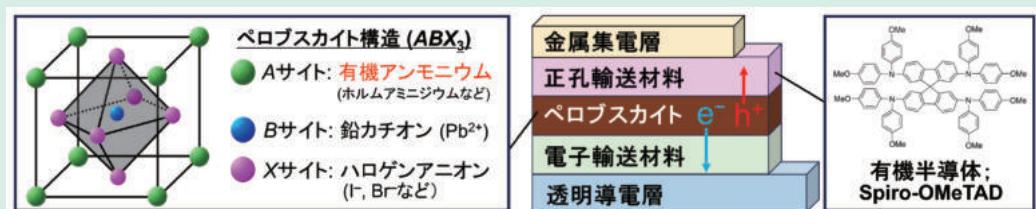


図1 ペロブスカイト太陽電池の積層構造



図2 OA-TESAを正孔輸送材料への添加剤とした自発的ヘテロ界面制御の模式図<sup>2)</sup>

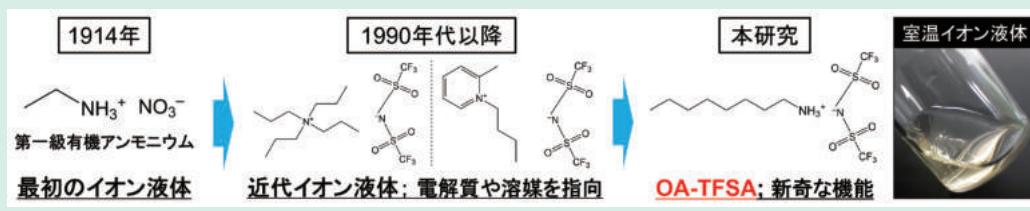


図3 イオン液体の発展の歴史と第一級有機アンモニウムからなるイオン液体の特異性<sup>3)</sup>

(Li-TFSA) である。この構成アニオンの TFSA<sup>-</sup>が spiro-OMeTAD のカチオンラジカルと効果的に反応して正孔移動度を向上させる。その一方、この対カチオンの Li<sup>+</sup>は太陽電池性能の低下を招くことが知られている。そのため、TFSA 系添加剤の Li<sup>+</sup>に代わるカチオンの開発が求められてきた。

このカチオンの開発には、ペロブスカイト材料表面の欠陥を補填する技術に着眼した。ペロブスカイト材料を構成する有機アンモニウムは比較的揮発性が高く、脱離して欠陥を形成しやすい。そのため、この欠陥補填がペロブスカイト層の高機能化に重要である。n-オクチルアンモニウム (OA<sup>+</sup>) は、この欠陥補填をする代表的カチオンとして知られている。この特徴は、OA<sup>+</sup>のペロブスカイト欠陥への吸着エネルギーが大きいことである（大きな発熱反応である）。

ここから、OA<sup>+</sup>をカチオンとした TFSA 塩 (OA-TFSA: 図3) を正孔輸送材料の添加剤として起想した。正孔輸送材料の堆積時に、OA<sup>+</sup>がその大きな吸着エネルギーを活用して自発的にペロブスカイト材料の表面欠陥を補填してくれるのではないかと考えた（図2）。実際に OA-TFSA を合成してみると室温で液体になった（室温イオン液体: 図3）。これを正孔輸送材料の添加剤としたヘソクリ実験をしてみると、予想していた自発的ヘテロ界面制御が思いのほか効果的に進行し、本業績とすることことができた。

OA-TFSA による自発的ヘテロ界面制御は、ペロブスカイト太陽電池の高効率化と高耐久化を同時に実現した<sup>3)</sup>。OA-TFSA 添加剤により初期の太陽光エネルギー変換の最高効率を 20% 程度 (Li-TFSA 使用時) から 23% 程度まで向上させることができた。さらに、太陽電池の耐久性も改善できた。ペロブスカイト表面を覆う OA の脂肪鎖の疎水性から、30 °C 相対湿度 50% (日本の初

夏ほど) の環境でも約 2 カ月後には初期性能の 9 割程度を保持することができた (Li-TFSA だと 6 割程度まで低下)。

### 第一級有機アンモニウムからなるイオン液体の特異性

このような経緯で開発した OA-TFSA は、イオン液体としても特異な材料である。これまでイオン液体は、電解質や溶媒などの用途を指向して発展してきた。その結果、構成カチオンはこれら用途に優れる、第四級有機アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウムなどに限られてきた（近代イオン液体: 図3）。これらのイオン液体を正孔輸送材料への添加剤とする検討もなされてきたが、ペロブスカイト太陽電池の高効率化と高耐久化の同時実現は難しかった。

そのため、第一級有機アンモニウムからなるイオン液体は、これまでその価値が見逃されてきた材料系である。開発した OA-TFSA によって、この系統のイオン液体が有用な材料群であることを示せた（無用の用）。また、くしくもこのカチオンは、一世紀以上前に発見された最初のイオン液体と同系列である（図3）。本研究により、この材料に長い時を超えて再度脚光を浴びることができた。この開発したイオン液体は構成イオン開発などにより現在も発展中であり<sup>2)</sup>、さらなる用途探索も検討している。

これらは、現所属でペロブスカイト太陽電池の研究を始めて 3 年程度で得られた業績である。本研究の急速な立ち上げにご助力いただいた共同研究者の皆様に厚く感謝申し上げます。

- 1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- 2) N. Nishimura, *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 9816.
- 3) N. Nishimura, T. Tachibana, R. Katoh, H. Kanda, T. N. Murakami, *ACS Appl. Mater. Int.* **2023**, *15*, 44859.



にしむら・なおゆき  
〔経歴〕2013年東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士後期課程修了（指導教官：堂免一成教授），同年4月旭化成株式会社研究員，17年同主査，うち17～19年ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所 Visiting Researcher (PI: Akshay Rao 教授) を経て，22年より現所属。〔これまでの研究テーマ〕光触媒・光電極による水分解、メタン・CO<sub>2</sub>変換による化学品合成、三重項消滅による光アップコンバージョン、ペロブスカイト太陽電池。〔趣味〕テニス（最近は観戦専門），旅行（海外20カ国以上、国内は全都道府県制覇まで残り3県）。

E-mail: naoyuki-nishimura@aist.go.jp