鉛フリーのペロブスカイト型太陽電池の研究

大阪産業大学 大阪桐蔭高等学校 中島 哲人

1. はじめに

2009年に桐蔭横浜大学の宮坂力教授が開 発したペロブスカイト型太陽電池が世界中 から注目されている1)。普段生活で利用さ れている太陽電池には様々な問題がある。 例えば、シリコン型太陽電池は高価であり、 色素増感型太陽電池は液漏れするなどの問 題がある。

ペロブスカイト型太陽電池は、薄い膜を 使うため単位面積当たりのコストが安い上、 シリコン型太陽電池に迫る16%を超える効 率を得られている。ただし、ヨウ化鉛とヨ ウ化メチルアンモニウムからメチルアンモ ニウムヨウ化鉛のペロブスイカイト層を使 うため、鉛の毒性に問題がある。この毒性 の問題を解決する必要があり、鉛フリーの スズ型のペロブスカイト太陽電池の研究2) が重要である。

ペロブスカイト層で生成した正孔と電子 を分離するために使われている正孔輸送層 として、主に、p型の有機半導体であるSpiro -MeOTAD[2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフ ルオレン]が使用されている。ただし、この 試薬は高価なので、もっと安価なp-型半導 体の材料の使用が望まれる。p-型の有機半 導体として、もっと安価な金属フタロシア ニン(金属としては銅、亜鉛、塩化アルミ ニウム、鉄)や、ルブレンなどの材料を使 うことができるか、その場合に得られる電 流や電圧に問題がないか検討することが重 要である。

ペロブスカイト型太陽電池が起電力をも つ原理は、表面積の大きなメソポーラスTiO₂ 層を用いてペロブスカイト光吸収体の体積 を増やし、光による電子励起を増やす。光 生成された電子はメソポーラスTiO₂層に注 入され、最終的に集電体の電極に達する。 一方で、正孔はSpiro-MeOTADや銅フタロシ アニンに移動し正極金属のAuに到達するこ



図1 ペロブスカイト太陽電池と実験概要

とで、起電力を生じる (図1参照)。

高校の化学基礎・化学の酸化還元の単元 における電池の教材として、今話題のペロ ブスカイト型太陽電池を取り上げることは、 生徒の興味を引き付けることができ、大変 有意義である。さらに高校の部活動の課題 研究として、ペロブスカイト太陽電池の作 製に取り組むことは、生徒の研究心を育て ることができ、非常に重要である。

本研究目的は、ペロブスカイト型太陽電 池の問題点(鉛の問題、高価な正孔輸送層 など)の解決に向けて、高校の課題研究と して取り組み、高校の化学の教材として提 供することにある。

2. 研究方法

<試薬・材料>

チタニウム(IV)オキシアセチルアセトナー ト(CH₃COCHCOCH₃)₂TiO、エタノール、酸化チタ ン粉末P-25(日本アエロジル社製)、硫酸チタ ニル、過酸化水素、ポリエチレングリコール、 氷酢酸、ヨウ化メチルアンモニウム、ヨウ化 鉛(II)、ジメチルホルムアミド、Spiro-MeO TAD {2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メトキ シフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレ ン}、銅フタロシアニン、クロロベンゼン、 リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニ ル)イミド、2,6-ルチジン、臭化スズ(II)、 臭化メチルアンモニウム、導電性ガラス板FT 0(10 Ω /sq.)、金箔

<器具>

超音波洗浄機、電気炉(城田電気炉材、GT-2)、ドラフト装置、乳鉢、ガラス棒、ミノム シクリップ、テスター、電流計、電圧計、ホ ットプレート、マイクロピペット、赤外線温 度計、650Wタングステンランプ、150Wキセ ノンランプ、ミニコンプレッサー(キソパワ ーツール)、エアーブラシ、赤外線ホットプ レート(IR-4000)

<実験方法>

(1) 緻密ブロッキング層の作成

Ti0₂前駆体溶液のスプレー塗布・化学熱 分解法(スプレーパイロリシス法):

チタニウム (IV) オキシアセチルアセト ナート (CH₃COCHCOCH₃)₂TiO (約63 %イソプ ロピルアルコール溶液) 0.600 mLをエタノ ール50.0mLに加え、0.0300mo1/Lの溶液を作 った。スプレーされないようにアルミ箔で 一部をマスクした導電性ガラス板FTOを550 ℃にした赤外線ホットプレートの上に置い た。チタニウム (IV) オキシアセチルアセ トナートのエタノール懸濁液をガラス容器 (エアーブラシ用ボトル) に入れ、コンプ レッサーに接続したエアーブラシよりスプ レーした。スプレーはドラフト装置内で空 気を吸引しながら行った。

(2) メソポーラス TiO ₂層の作成

酸化チタン粉末P-25を1.00g、ポリエチレ ングリコール1.49~1.55g、氷酢酸0.80~ 1.70mLをそれぞれ量って混ぜた。これをペ ースト状にしたものをチタンペーストとす る。テスターを用いて導電性ガラスの抵抗 を調べ、抵抗が低い部分(スプレーされて いない部分)を残し、それ以外の部分にガ ラス棒を用いてチタンペーストを薄く塗り 広げた。チタンペーストを塗った伝導性ガ ラスを100℃にしたホットプレートで乾燥さ せた後、電気炉を用いて450℃で10分間、ペ ーストが一度茶色くなり、再度白くなるま で加熱した。焼きあがったガラスが割れな いように常温でゆっくり冷やした³)。

(2-2) 緻密ブロッキング層とメソポーラ

スTiO₂層の低温合成法による作成

導電性ガラス板ITOの表面に緻密ブロッキング層とメソポーラス TiO₂ 層を化学溶液析 出法により製膜した4)。50mLのビーカーに0.03



写真1 化学溶析出法

mol/L硫酸チタニルと0.03mol/L過酸化水素 になるように入れ、ITO板を入れ、80℃の水 浴で10分間マグネチックスターラーで攪拌 し(写真1)、生成した膜を150℃で加熱し た。この操作を数回繰り返し、厚さが異な るものを作成した。

(3) ペロブスカイトの作成

鉛ペロブスカイト型太陽電池ヨウ化メチ ルアンモニウム0.160gとヨウ化鉛(Ⅱ)0.154 gをモル比3:1でジメチルホルムアミド20.0mL に溶解し、チタンペーストの上に4.00µL塗 布した。電気炉を使い100℃で30分間アニー ル処理し、溶媒と過剰のヨウ化物を昇華さ せ除去した。これらの処理はドラフト装置 内で空気を吸引しながら行った。また、研 究2以降では鉛フリー (スズ)型ペロブス カイト太陽電池も作製しており、ヨウ化メ チルアンモニウムまたは臭化メチルアンモ ニウムとヨウ化スズ(Ⅱ)または臭化スズ (Ⅱ)をモル比3:1になるようにジメチルホ ルムアミドに溶解させたものを用いた。ヨ ウ化メチルアンモニウム・臭化メチルアン モニウムとヨウ化スズ(Ⅱ)・臭化スズ(Ⅱ) をジメチルホルムアミドに溶かして、スピ



写真2 ペロブスカイト層

ンコーターを使って、メソポーラス層の上 から薄く塗布した。電気炉で100℃に30分間 加熱してCH₃NH₃SnI₃、CH₃NH₃SnBrI₂、CH₃NH₃Sn Br₂I、CH₃NH₃SnBr₃の4種類のスズ型のペロ ブスカイト層を作製した(写真2)。

(4) 正孔輸送層の作成

試薬の作製:

Spiro-MeOTADを0.0610g、クロロベンゼン 5.00mLに溶かした(0.0996mo1/L)。さらに、 正孔移動度の増幅のために、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル)イミド を43.0mg(0.0300mo1/L)、2,6-ルチジンを 0.110g(0.0200mo1/L)加えた。銅フタロシア ニンの場合は0.107gをクロロベンゼン10.0mL に溶かし、リチウムビス(トリフルオロメチ ルスルホニル)イミドを86.0mg(0.0300mo1/ L)、2,6-ルチジンを0.230mg(0.0400mo1/L) 加えた。

正孔輸送層 (Spiro-MeOTAD、銅フタロシア ニン)の成膜:

乾燥膜厚が約100nm(0.100µm)になるよう にマイクロピペットを用いて4.5µL塗布し、 100℃で1分間乾燥して、成膜した(写真3)。



写真3 銅フタロシアニンの膜

短絡しないように、正孔輸送層がついて いない部分はマスキングテープを使い、マ スキングし、金箔を貼り完成させた。

(5) I-V特性曲線の測定方法

IT0板を負極に接続し、金属箔を張った面 を正極に接続し、キセノンランプからの光 を照射する。抵抗を0(短絡電流)、10、20、 51、100、200、1000、10000、∞(開放電圧)Ω に切り替えて、電流と電圧を同時に測定し、 電流-電圧曲線を作成する。電流と電圧から 得られる電力を計算し、光源の光強度と比 較することにより、エネルギー変換効率を 求める。

光源からの熱による影響を調べるために、 ドライアイスを使って冷やすことにより、 性能の変化を調べた。

3. 研究目的

(1) 鉛 (Pb) 型

ペロブスカイト材料としてCH₃NH₃PbI₃を用い る。メソポーラスTiO₂層の膜厚や、正孔移動 度増幅剤の有無、正孔輸送層と正極の間に挟 む金箔の有無、用いるランプの違いや、温度 がそれぞれ性能にどう影響するのかを研究する。

(2) 鉛フリー (スズ) 型

ペロブスカイト材料としてCH₃NH₃SnBr_xI_{3-x} (X=0,1,2,3)を用いることで、鉛型ペロブスカ イト太陽電池より毒性を少なくする。正孔輸 送層にはSpiro-MeOTADを用いる。また、ペロ ブスカイト材料に何を用いると開放電圧が高 くなるのか、あるいは何を用いると短絡電流 が大きくなるのかを研究する。

(3) 正孔輸送層

正孔輸送層に銅フタロシアニンを用い、 ペロブスカイト材料にCH₃NH₃SnBr_xI_{3-x}(X=0, 1,2,3)、CH₃NH₃PbI₃を用いることで、3.の(2) と比較し、正孔輸送層に用いる材料が性能 にどう影響するのかを調べる。

4. 実験結果と考察

|研究1|| 鉛型太陽電池(ペロブスカイト:CH₃ NH₃PbI₃正孔輸送層:Spiro-Me0TAD)

研究1−1:Ti0₂膜厚と開放電圧の関係 <実験条件>

実験方法(2)でチタンペーストを塗る量を 変えてメソポーラスTiO₂層の膜厚を変化さ せ、開放電圧を測定した。正孔輸送層には Spiro-MeOTADを用いた。また、実験方法(4) で正孔移動度増幅剤を加えたものと加えて いないものの2種類を作製した。さらに、 接触をよくするために、金箔を挟んだもの とそうでないものを作製した。

<実験結果>

作製した鉛型ペロブスカイト太陽電池の 中で膜厚の最も薄いもののI-V特性曲線は 次のようになった(図2-5参照)。また、TiO $_2$ の膜厚の違いによる開放電圧、短絡電流の 差は次のようになった(図6-a, b参照)。 <考察>

今回作製した鉛型ペロブスカイト太陽電 池の開放電圧や短絡電流がより大きくなる 条件は、次の3点である。

①メソポーラスTiO2層の厚さを薄くする。

②リチウムビス(トリフルオロメタンス ルホニル)イミド、2,6-ルチジンを正 孔輸送層に添加する。

③金箔を正孔輸送層と正極の間に挟む。 以上の条件を含むと、電池の性能が含まな い時よりよくなるということがわかった。

研究1-2:ランプによる差、および温度によ る差

<実験条件>

研究1-1で作製した、正孔輸送層にSpiro-MeOTADを用い、正孔移動度増幅剤を混ぜた 鉛型ペロブスカイ太陽電池を使って、測定 の際にタングステンランプではなくキセノ ンランプを用いてI-V特性曲線を調べた。



図 2 I-V特性曲線(鉛型, Spiro-MeOTAD, 増幅 いたい (金箔なし、タングステンランプ, 室温)



図 4 I-V 特性曲線 (鉛型, Spiro-MeOTAD, 増幅的あり, 金箔なし、タングステンランプ, 室温)



また、測定の際に温度が上がってしまうと 性能が落ちてしまうため、太陽電池をドラ イアイスで冷やしながら測定した。

<実験結果>

上記条件でI-V特性曲線を調べると次の ようになった(図7、8参照)。

<考察>

タングステンランプを用いた図5と、キ



図 3 I-V 特性曲線 (鉛型, Spiro-MeOTAD, 増幅的なし、金箔あり、タングステンランプ、室温)



図 5 I-V 特性曲線 (鉛型, Spiro-MeOTAD, 増幅剤あり, 金箔あり, タングステンランプ, 室温)



セノンランプを用いた図7(条件は用いた ランプのみ異なる)を比較すると、図7の 方が図5よりも電流が大きく、電圧が高く なっている。したがってキセノンランプを 用いた方がより大きな電流、より高い電圧 を出すことができると考えられる。

また、室温の状態で測定した図7とドラ イアイスで冷却しながら測定した図8を比



増幅剤あり、金箔あり、キセノンランプ、室温)

較すると、図8の方が、電流が大きくなっ ている。これは、図8の方が図7より温度 が低い条件下で実験したため、図8でのFT0 の結晶格子の振動が図7ほど激しくなかっ たため、電子が通り易かったからであると 考えられる。

<研究1 まとめ>

今回作製した鉛型ペロブスカイト太陽電 池の開放電圧や短絡電流がより大きくなる 条件は、次の5点である。

①メソポーラスTiO2層の厚さを薄くする。

- ②リチウムビス(トリフルオロメタンス ルホニル)イミド、2,6-ルチジンを正 孔輸送層に添加する。
- ③金箔を正孔輸送層と正極の間に挟む。
- ④タングステンランプではなくキセノン ランプを用いる。

⑤ドライアイスで冷却する。

また、研究2、研究3ではメソポーラスTiO₂ 層の厚さを薄くし、リチウムビス(トリフ ルオロメタンスルホニル)イミド、2,6-ル チジンを正孔輸送層に添加し、金箔を正孔 輸送層と正極の間に挟み、キセノンランプ を用い、ドライアイスで冷却して実験を行 った。



図8 I-V特性曲線 (鉛型, Spiro-MeOTAD, 増幅剤あり, 金箔あり, キセノンランプ, ドライアイス)

研究2 鉛フリー型太陽電池(ペロブスカイト H₃NH₃SnBr_xI_{3-x}正孔輸送層:Spiro-MeOTAD)

研究2-1:ペロブスカイトにCH₃NH₃SnI₃を用い

たもの

<実験条件>

ヨウ化メチルアンモニュウム0.0324gとヨ ウ化スズ(Ⅱ)0.0247g(モル比3:1)をジ メチルホルムアミド2.00mLに溶解したものを、 4.00µL塗布し、100℃のホットプレートでアニ ール処理し、溶媒と過剰のヨウ化物または臭 化物を昇華させ除去し、ペロブスカイトを作 製した。正孔輸送層はSpiro-MeOTADに正孔移 動度増幅剤を添加したものを用い、正極金属 は金を用いた。

<実験結果>

上記の条件でI-V特性曲線を調べると下 のようになった(図9参照)。



<考察>

ペロブスカイト材料にCH₃NH₃SnI₃を用いて ペロブスカイト太陽電池の作製に成功した。 電池の性能は、開放電圧142mV、短絡電流39 μAとなった。

これらは、研究1-2の図8にある従来の 鉛型ペロブスカイト太陽電池の開放電圧606mV、 短絡電流126µAと比べると、開放電圧は30% しか出ておらず、短絡電流は12%になった。

研究2-2:ペロブスカイトにCH₃NH₃SnBrI₂を用 いたもの

<実験条件>

臭化メチルアンモニウム0.0227gとヨウ化ス ズ(Ⅱ)0.0242g(モル比3:1)をジメチルホ ルムアミド2.00mLに溶解したものを用い、他 は同様に実験した。

<実験結果>

上記の条件でI-V特性曲線を調べると次のようになった(図10参照)。



図10 Ⅰ-V特性曲線

(スズ型,CH₃NH₃SnBrI₂,Spiro-MeOTAD)

<考察>

ペロブスカイト材料にCH₃NH₃SnBrI₂を用い てペロブスカイト型太陽電池の作製に成功し た。電池の性能は、解放電圧150mV、短絡電流 54µAとなった。

これらは、研究1-2の図8にある従来の 鉛型ペロブスカイト太陽電池の開放電圧606mV、 短絡電流126µAと比べると、開放電圧は25% しか出ておらず、短絡電流は43%になった。

研究2-3:ペロブスカイトにCH₃NH₃SnBr₂Iを用

いたもの

<実験条件>

ヨウ化メチルアンモニウム0.160gと臭化 スズ(Ⅱ)0.0920g(モル比3:1)をジメチ ルホルムアミド10.0mLに溶解したもの用い、 他は同様に行った。

<実験結果>

上記の条件でI-V特性曲線を調べると次のようになった(図11参照)。



図11 I-V特性曲線

(スズ型, CH₃NH₃SnBr₂I, Spiro-MeOTAD)

<考察>

Sn (スズ)を用いて作製したペロブスカイ ト型太陽電池では開放電圧が334mVで、研究1 -2の図8のデータの開放電圧の52%得られた。

研究2-4:ペロブスカイトにCH₃NH₃SnBr₃を用 いたもの

<実験条件>

臭化メチルアンモニウム0.112gと臭化ス ズⅡ) 0.0920g(モル比3:1) をジメチル ホルムアミド10.0mLに溶解したものを用い、 他は同様に実験した。

<実験結果>

上記条件で電流一電圧曲線を調べると次 のようになった(図12参照)。 <考察>

CH₃NH₃SnBr₃を用いて作製したペロブスカ イト型太陽電池では開放電圧が研究1-2の



(スズ型, CH₃NH₃SnBr₃, Spiro-MeOTAD)

図8のデータの短絡電流の5%得られた。 CH₃NH₃PbI₃の方が、短絡電流が得られると 考えられる。

研究2-5: 鉛フリー (スズ)型ペロブスカイト
 太陽電池のBr含有量と電池の性能
 <実験結果>

研究2-1~研究2-4で測定したI-V特性 曲線から、開放電圧・短絡電流の値をCH₃NH₃S nBr_xI_{3-x}のXの値とともにグラフを作製した (図13、14参照)。



図13 Br含有量と開放電圧の関係



図14 Br含有量と短絡電流の関係

<考察>

正孔輸送層にSpiro-MeOTADを用いた鉛フリ ー型ペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカ イト材料のBrの数が増えるにしたがって、電 圧はやや増加し、電流は減少した。参考文献 2)によると、それぞれのペロブスカイト材 料のHOMO-LUMOのエネルギーギャップは表1の ようである。

この表のエネルギーギャップと各鉛フリー ペロブスカイト太陽電池の開放電圧、短絡電 流との関係は次のようになった(図15、16参照)。



図15 NUMO-LUMOエネルキー 左と 開放 电圧の 関係



開放電圧はエネルギーと正の相間がある と考えられ、短絡電流はエネルギーギャッ プと負の相関があると考えられる。図1に

 ペロブスカイト
 エネルギーギャップ (eV)
 対応する波長 (nm)

 CH₃NH₃Snl₃
 1.30
 954

 CH₃NH₃SnBrl₂
 1.56
 795

 CH₃NH₃SnBr₂I
 1.75
 709

 CH₃NH₃SnBr₃
 2.15
 577

表1: 鉛フリー(スズ)型ペロブスカイト材料のエネルギーギャップ

示したように、起電力はHOMO-LUMOのエネル ギーギャップに対応しているため、正の相 関があることは納得できる。

短絡電流については、タングステンラン プの光のうち、電子励起できる波長の光の 割合が、エネルギーギャップが大きいほど 少なくなるため、単位時間あたりに励起さ れる電子が減少し、電流が小さくなったと 考えられる。

<研究2 まとめ>

ペロブスカイト材料にCH₃NH₃SnI₃を用いる と、従来の鉛型ペロブスカイト太陽電池の開 放電圧606mV、短絡電流126µAと比べると、開 放電圧は23%しか出ておらず劣るものの、短 絡電流は13%増加した。

CH₃NH₃SnI₃、CH₃NH₃SnBr₂I、CH₃NH₃SnBrI₂を それぞれ用いたものの、短絡電流を比較す ると、CH₃NH₃SnI₃では39µA、CH₃NH₃SnBr₂Iで は30µAであるのに対し、CH₃NH₃SnBrI₂では54 µAであった。これより、CH₃NH₃SnBrI₂を用い ると他より電流が良くなると考えられる。

また、開放電圧を比較すると、CH₃NH₃SnI₃ では142.0mV、CH₃NH₃SnBrI₂では、150mVであ るのに対し、CH₃NH₃SnBr₂Iでは334mVであ った。これより、CH₃NH₃SnBr₂Iを用いると、 他より電圧が良くなると考えられる。

研究3 正孔輸送層を銅フタロシアニンに変 えたもの

研究3-1:鉛型(ペロブスカイト:CH₃NH₃PbI₃,

正孔輸送層:銅フタロシアニン)

<実験条件>

正孔輸送層をSpiro-MeOTADから銅フタロ シアニンに変えて作製した。メソポーラス TiO₂層の膜厚は0.0720µmであった。

<実験結果>

上記条件でI-V特性曲線を調べると次の ようになった(図17参照)。



(鉛型, CH₃NH₃PbI₃, 銅フタロシアニン)

<考察>

正孔移動度増幅剤を添加し正孔輸送層に銅 フタロシアニンを用いた図17と、正孔移動 度増幅剤を添加し正孔輸送層にSpiro-MeOTAD を用いた図8を比較すると、図17の短絡電 流の値は図8のものの71%になった。

このことから酸化チタンを酸化タンタル に変更し、改良することで銅フタロシアニ ンを用いたペロブスカイト型太陽電池は Spiro-MeOTADを用いたものに劣らない性能 が期待できる。

研究3-2: 鉛フリー (スズ)型 (ペロブスカ

イト: CH₃NH₃SnBrI₂, 正孔輸送層: 銅フタロシアニン)

<実験条件>

臭化メチルアンモニウム0.0227gとヨウ化 スズ(Ⅱ)0.0242g(モル比3:1)をジメチ ルホルムアミド2.00mLに溶解したものを用 い、正孔輸送層は正孔移動度増幅剤を添加 した銅フタロシアニンを用いた。その他は 同様に行った。

<実験結果>

上記条件でI-V特性曲線を調べると次の ようになった(図18参照)。





(スズ型, CH₃NH₃SnBr I₂, 銅フタロシアニン)

<考察>

Sn (スズ)を用いたペロブスカイト型太陽 電池では、開放電圧が49mVで短絡電流は21µAと なった。つまり、図10の開放電圧の数値の33 %となり、短絡電流の数値の39%である。

このことから銅フタロシアニンの代わり にSpiro-MeOTADを使用した方が、開放電圧 が高くなると考えられる。

研究3-3:鉛フリー (スズ)型 (ペロブスカイ ト:CH₃NH₃SnBr₂I,正孔輸送層:銅 フタロシアニン)

<実験条件>

ヨウ化メチルアンモニウム0.160gと臭化 スズ(Ⅱ)0.0920g(モル比3:1)をジメチ ルホルムアミド10.0mLに溶解したもの用い、 正孔輸送層は正孔移動度増幅剤を添加した 銅フタロシアニンを用いた。その他は同様 に行った。

<実験結果>

上記条件でI-V特性曲線を調べると次の ようになった(図19参照)。



図19 I-V特性曲線 (スズ型, CH₃NH₃SnBr₂I, 銅フタロシアニン)

<考察>

Sn (スズ)を用いたペロブスカイト型太 陽電池では開放電圧が400mVで、研究2-3 の図12の開放電圧より20%高くなった。こ のことから、Spiro-MeOTADの代わりに銅フ タロシアニンを使用したもので、開放電圧 が高くなると考えられる。

また、短絡電流は20µAで、66%程度得られた。このことから、Spiro-MeOTADを使用した方が銅フタロシアニンを用いたものより、短絡電流は得られると考えられる。

<研究3 まとめ>

ペロブスカイト材料に、CH₃NH₃PbI₃、CH₃NH₃ SnBrI₂、CH₃NH₃SnBr₂Iの三種類を用いた場合、 いずれの時も正孔輸送層に銅フタロシアニン を用いたものより、Spiro-MeOTADを用いた時 の方が短絡電流の値が大きくなった。 ところが、これらの3種類のうち、CH₃NH₃S nBr₂Iを用いた場合のみ、正孔輸送層にSpiro-MeOTADを用いた場合より銅フタロシアニン を用いた場合の方が、開放電圧が高くなった。

研究4 緻密ブロッキング層とメソポーラ スTi0₂層の低温合成法により作成 したもの

非常に薄く、均一な TiO² の緻密ブロッキン グ層とメソポーラス層を同時に作れること がわかった。この方法で作ると、電流密度 が大幅に改善され、変換効率の向上するこ とがわかった。

5. 結論

(1)メソポーラスTiO2層の厚さを薄くすることで、開放電圧、短絡電流がより大きくなった。また、正孔移動度増幅剤としてリチウム(トリフルオロメチルスルホニル)イミドと2,6-ルチジンを添加することで、開放電圧が大きくなった。さらに、正孔輸送層と正極の接触をよくするために、金箔を挟むことで、開放電圧、短絡電流が大きくなった。

タングステンランプよりも強度の大き いキセノンランプを用いることで、開放 電圧、短絡電流が大きくなった。今回の 実験では用いてはいないが、さらに強度 の強い疑似太陽光を用いることで、本実 験よりも良い結果が得られると期待できる。

また、ドライアイスなどで電池を冷却 することにより、開放電圧、起電力の低 下を抑えることができた。

 (2)ペロブスカイト材料に従来のCH₃NH₃PbI₃
 を用いたものと比べると、起電力はやや 低いが、鉛フリーのCH₃NH₃SnBr_xI_{3-x}(X=0, 1,2,3)をペロブスカイト材料に用いた4 つのペロブスカイト型太陽電池の作製に 成功した。 4つの中では、CH₃NH₃SnBr₂Iを用いたも ので開放電圧が最大になり、CH₃NH₃SnBrI₂ を用いたもので短絡電流が最大となった。

(3) 鉛フリー (スズ) 型太陽電池では、ペロ ブスカイトのHOMO-LUMOエネルギーギャッ プと開放電圧、短絡電流に関係があるこ とがわかった。エネルギーギャップが大 きくなると、開放電圧が大きくなる傾向 にあり、エネルギーギャップが小さくな ると、短絡電流が大きくなる傾向がある。

このことから、最大作用点での電力が 最も大きくなるのは、スズ型の4種類の 中では、CH₃NH₃SnBrI₂やCH₃NH₃SnBr₂Iなど 中間のエネルギーギャップをもつもので あると推測できる。

(4)ペロブスカイト材料として、従来の鉛型 CH₃NH₃PbI₃を用いたものと、鉛フリーのCH₃N H₃SnBrI₂、CH₃NH₃SnBrI₂を用いたペロブス カイト型太陽電池で、正孔輸送層を従来 のSpiro-MeOTADから銅フタロシアニンに 変えた太陽電池の作製に成功した。

さらに驚くべきことに、CH₃NH₃Sn Br₂I を用いたものでは、Spiro-MeOTADを用い たものよりも開放電圧が20%程度高くな った。安価で低毒なペロブスカイト型太 陽の実現に期待できる。

(5) 緻密ブロッキング層とメソポーラスTiO₂ 層の低温合成法を用いると、均一な膜厚 を非常に薄くできるので、電流密度が異 常に大きくなることがわかった。

6. 今後の展望

- (1) 正孔輸送層に金属フタロシアニンとし て、今回銅フタロシアニンを用いたが、 Fe、Znなどの金属フタロシアニンや無金 属フタロシアニンなどを使って、作製し たい。
- (2)鉛フリー(スズ)型太陽電池では、ペロ ブスカイトのHOMO-LUMOエネルギーギャッ

プと開放電圧、短絡電流ペロブスカイト 材料のLUMOのエネルギーレベルが酸化チ タンの伝導帯より十分にマイナスにある ことから、酸化チタン以外の酸化タンタ ルなどを使うことにより、さらに起電力 の高い電池の作製が可能になると考えら れるので、今後作製していきたい。



中島 哲人先生 (なかしま てつと)

【参考文献】

- 1) Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J., <u>Science</u> 338, 643-647(2012), Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskite.
- 2) Feng Hao, Constantinos C. Stoumpos, Duyen Hanh Cao, P. H Chang, Mercouri
 G. Kanatzidis, *Nature Photonics*, 8 (6), 489-494 (2014), Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells
- 3) Seigo Ito, Takutou N. Murakami 1, Pascal Comte 1, Paul Liska 1, Carole Gratzel 1, Mohammad K. Nazeeruddin 1, Michael Gratzel, *Thin Solid Films* 516, 4613-4619 (2008). Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power comversion efficiency over 10%
- 4) T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi and K. Takahashi, Org. Electron., (2010), 11, 1136-1140 Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer

<略歴>

- 1950年生まれ
- 1972年 九州大学理学部化学科 卒業
- 1977年 九州大学大学院理学研究科化学専 攻 博士課程修了
- 1979年~2009年 千葉県立の高等学校(天羽・流
- 山中央・流山東・柏中央)勤務 2010年 市川学園市川高等学校・大阪桐蔭

高等学校 勤務 現在に至る

<研究歴>

- ・光触媒、バイオマスからエチレンガスの製造などを研究
- ・2015年度よりペロブスカイト太陽電池 の作成法を研究

<勤務校>

学校法人 大阪産業大学 大阪桐蔭高等学校 〒574-0013 大阪府大東市中垣内3-1-1

電話 072-870-1001