

スズ系ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の研究

大阪桐蔭高等学校(理科研究部)

肥田 誠史

指導教諭:有馬実 木下光一 中島哲人

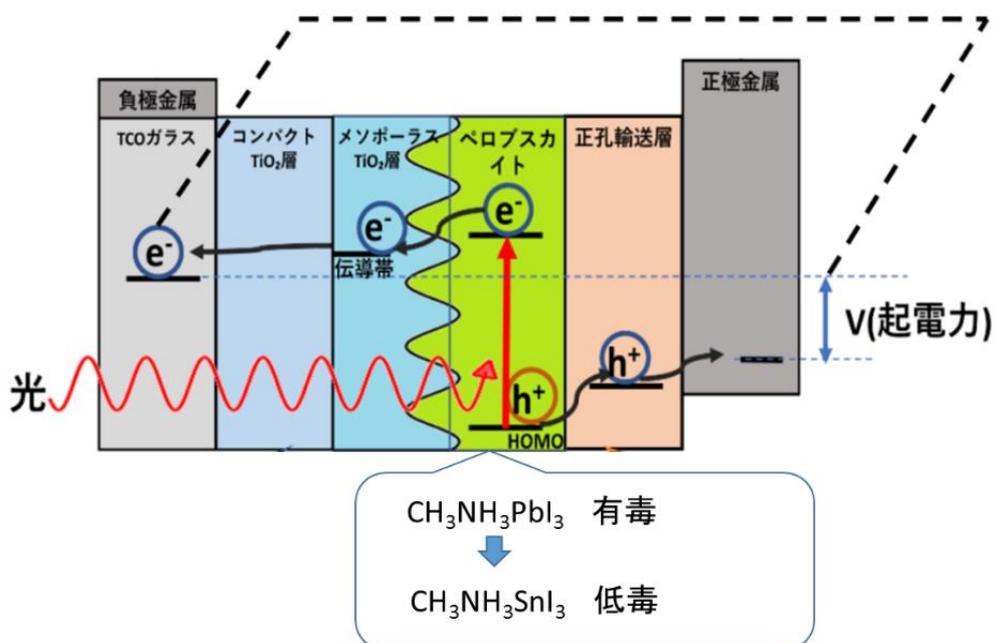
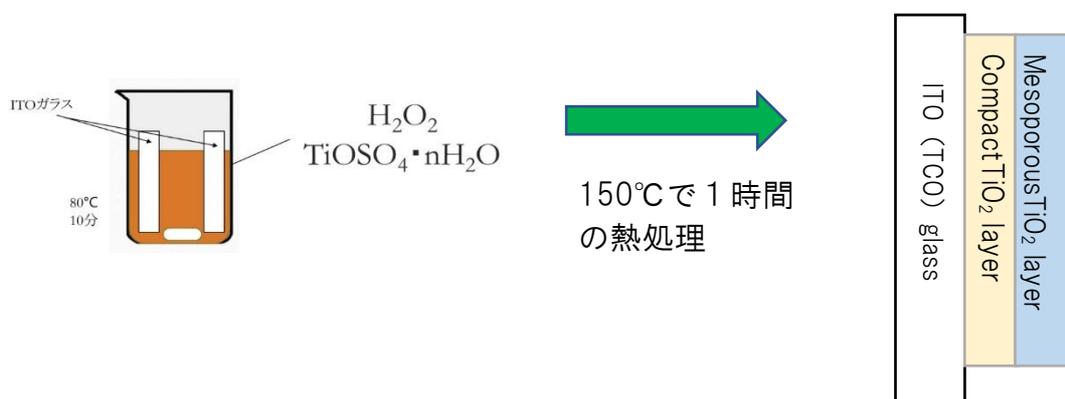
研究概要

近年、世界ではペロブスカイト型太陽電池が日本で開発されたということもあり、注目されている。しかし、そこに鉛が使われていて、毒性があることが問題視されている。そこで、毒性の少ない物質で作る方法を考えると、安全に使えるのではないかと考えた。

ペロブスカイト層に今まで使っていた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ へと鉛フリーに変えると安全にすることができる。

導電性ガラス ITO に酸化チタンを付けたものに、自作のグローブボックスの中、アルゴンガス中でペロブスカイト層及び、正孔輸送層の塗布から加熱処理させる所から光照射まで行うことで、酸化されずに変化することなくすすめることができるようにした。

今後の課題として現在正孔輸送層材料として使っている Spiro-MeOTAD は高価であるため銅フタロシアニンを使うことで安価でかつ安全なものの作成を行っていきたい。



1. はじめに

普段私たちの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。

しかし、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はそれらの問題を解決することができる(文献1)。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%を超える効率だからである。現在研究が進んでいるペロブスカイト型太陽電池は、ペロブスカイト材料を用いる。また、正孔輸送材料として、Spiro-MeOTADなどを使用する。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、正孔は有機半導体内(本実験では Spiro-MeOTAD)を移動し正極金属の Au に到達することで、起電力を生じる。

2. 研究目的

スズ系ハロゲン化のペロブスカイト材料として CH₃NH₃SnI₃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(文献2, 3, 4)。

3. 実験方法

<試薬類>

過酸化水素、硫酸チタニル、ヨウ化メチルアンモニウム、ヨウ化スズ(II)、ジメチルホルムアミド、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}、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、4-t-ブチルピリジン、アルゴンガス(10L型)、金箔

<器具>

水浴、マグネチックスターラー、攪拌子、電気炉(城田 GT-2)、ワニロクリップ、テスター、ホットプレート(AS ONE EHP-170N)、マイクロピペット、簡易グローブボックス、真空ポンプ、赤外線温度計、酸素濃度計(堀場 DO METER OM-12)、メンディングテープ、蒸着装置(JFC-11100E)、プラスチック容器、ジャッキ、フレキシブルスタンド、タングステンランプ(600W)、電流計、電圧計

<実験方法>

- (1) 緻密ブロッキング層・メソポーラス TiO₂層の化学溶液析出法による作製(文献5)
 - ① 硫酸チタニル 0.280 g に水 49 mL と過酸化水素 0.170 g を加えた。 $\text{TiOSO}_4 \rightarrow \text{TiO}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
 - ② ①で作製した溶液中に ITO ガラスを浸し、溶液を攪拌しながら 10 分間放置した(写真1)。
(溶液中: 80°Cでの反応 過酸化物の生成)
$$\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$$

(溶液中: ガラスの表面に水酸化物として沈着)
$$\text{TiO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2$$
 - ③ ②の ITO ガラスを 150°Cの電気炉で 1 時間加熱した。
$$\text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 - ④ ②、③の工程を 2 回行った



写真1-1:直後



写真 1-2:3 分後



写真 1-3:10分後

(2) ペロブスカイトの作製

- ① ヨウ化メチルアンモニウム 0.0227 g とヨウ化スズ (II) 0.0242 g をモル比 3:1 でジメチルホルムアミド 2.00 mL に溶解した。
- ② 簡易グローブボックスにホットプレートを入れ、酸素濃度計で確認しながらアルゴンガス雰囲気にした。100 °C にして、①を 50.0 μ L 塗布した (写真 2)。アニールによる溶媒と過剰のヨウ化物の昇華除去を 30 分間行った。



写真2:アルゴンガス中でのホットプレートによる加熱処理

(3) 正孔輸送層の作製

Spiro-MeOTAD を 0.031 g、クロロベンゼン 2.5 mL に溶かした (0.010 mol/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 21.5 mg (0.030 mol/L)、4-t-ブチルピリジンを 54 mg (0.16 mol/L) 加えた。

アルゴンガス中で、70°C で塗布し、5 分間加熱した。

(4) 金蒸着

メンディングテープで保護し、正孔輸送層の上に、蒸着装置 (写真 3) で、10 mA で 5 分間、金を蒸着した (写真 4)。



写真3-1:蒸着装置



写真 3-2:蒸着中



写真4:金蒸着後の様子

(5) 電流-電圧曲線の測定方法

負極の導電性ガラス部分をワニ口クリップではさみ、テスターのマイナスに接続した。正極の金蒸着部分をワニ口クリップではさみ、テスターのプラスに接続した。

測定部分をガラス板を張り付けたプラスチック容器に入れ、アルゴンガスで置換した。

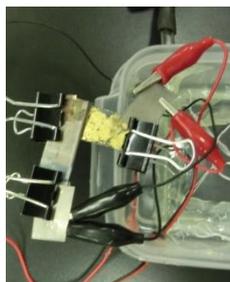


写真5:接続



写真6:プラスチック中をアルゴンガスで置換

650 W タングステンランプからの光を照射し、起電力(開放電圧)を測定した。さらに抵抗(1K~10 Ω)に接続し、直流と電圧を同時に測定した。



写真7：光照射と測定の様子

4. 実験結果と考察

(1) ペロブスカイト層を厚くすると、起電力が得られなかった。



写真8 厚く塗った場合

(2) ペロブスカイト層を薄く塗ると、起電力が 3.7 mV 得られた。



写真9 薄く塗った場合

5. 謝辞

京都大学化学研究所の若宮淳志教授に、スズ系ハロゲン化のペロブスカイト型太陽電池の作成時に問題点(ズズ(II))は空気中で酸化されやすく、アルゴン雰囲気中で行うことや、試薬の純度について)について教えていただき、感謝申し上げます(文献3、4)。

6. 参考文献

- [1] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J., *Science* 338, 643–647 (2012), Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites.
- [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] Tomoya Nakamura, Taketo Handa, Richard Murdey, Yoshihiko Kanemitsu, and Atsushi Wakamiya, *Applied Electronic Materials* 2 (12), 3794-3804(2020) Materials Chemistry Approach for Efficient Lead-Free Tin Halide Perovskite Solar Cells
- [4] Tomoya Nakamura, Shinya Yakumaru, Minh Anh Truong, Kyusun Kim, Jiewei Liu, Shuaifeng Hu, Kento Otsuka, Ruito Hashimoto, Richard Murdey, Takahiro Sasamori, Hyung Do Kim, Hideo Ohkita, Taketo Handa, Yoshihiko Kanemitsu & Atsushi Wakamiya, *Nature Communications*, 11, Article number: 3008 (2020) Sn(IV)-free tin perovskite films realized by in situ Sn(0) nanoparticle treatment of the precursor solution
- [5] Takayuki Kuwabara, Hirokazu Sugiyama, Mitsuhiro Kuzuba, Takahiro Yamaguchi, Kohshin Takahashi, *Organic Electronics*, 11, 1136-1140(2010) Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer