

## 材料化学的アプローチによるスズペロブスカイト太陽電池の高性能化

(京大化研<sup>1</sup>) ○中村 智也<sup>1</sup>

Materials Chemistry Approach for Efficient Tin Halide Perovskite Solar cells

(<sup>1</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Tomoya Nakamura<sup>1</sup>

Tin-based perovskite semiconductors are promising lead-free materials with low environmental impact for next-generation photovoltaics. However, the power conversion efficiency of tin-based solar cells remains significantly lower than their lead-based counterparts. This presentation summarizes the key challenges limiting the performance of tin perovskite solar cells and introduces our latest research findings based on materials chemistry approaches to address these issues.

*Keywords* : Solar Cells; Tin Perovskite; Materials Chemistry

金属ハライドペロブスカイト (一般式  $ABX_3$ : A = 1 価カチオン, B =  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ , X =  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ) を用いた太陽電池は、塗布により作製できる次世代太陽電池として注目を集めている。特に、B サイトにスズ (Sn) を用いた系は環境負荷低減の観点から期待されているが、その光電変換効率は鉛 (Pb) を用いたものの半分程度にとどまっている。本研究では、Sn と Pb の化学的性質の違いに基づき、性能低下の要因となるボトルネック課題を抽出し、以下の材料化学的アプローチによりその改善に取り組んだ。

### 1. 材料の高純度化: $Sn^{4+}$ 不純物の除去

Pb と Sn は同じ 14 族元素であるが、 $Pb^{2+}$ が安定であるのに対し、 $Sn^{2+}$ は容易に酸化され  $Sn^{4+}$ を生じる (図 a)。 $Sn^{4+}$ が混在すると、p 型ドーピングにより太陽電池特性を著しく低下させる要因となる。そこで、 $8\pi$  電子系化合物であるジヒドロピラジン誘導体 (TM-DHP) を合成し、前駆体溶液から  $Sn^{4+}$ 種を取り除く手法を開発した。TM-DHP は溶液中で添加剤  $SnF_2$  と反応して  $Sn^0$  ナノ粒子を生成し、これが溶液中の  $Sn^{4+}$ 種を効果的に捕捉する「 $Sn^{4+}$ スカベンジャー」として機能することを見出した。本手法により、 $Sn^{4+}$ 含有率が極めて低い (<0.1%) 高純度 Sn ペロブスカイト薄膜の作製に初めて成功した<sup>1)</sup>。本手法は、室内用途やタンデム太陽電池に適した広バンドギャップ材料にも適用可能であり、再現性よく太陽電池性能を向上させることができた<sup>2)</sup>。

### 2. 界面パッシベーション法の開発

材料中の不純物に起因する欠陥に加え、薄膜形成時に生じる各イオンの空孔欠陥 (vacancy) も、太陽電池特性低下の要因となる。結晶内部よりも欠陥が生じやすいペロブスカイト層表面の構造修飾法を開発した (図 b)。A サイトのパッシベーション材料として、二つのアンモニウム基をもつエチレンジアンモニウム ( $EDA^{2+}$ ) と、アンモニウム基とカルボキシル基をもつグリシン (Gly) を用いた。これらの分子を上下界面に配置し、電荷回収層に向かうダイポール (双極子) を形成することで、キャリアを効率的に取り出すことが可能になった。その結果、Sn-Pb 混合型ペロブスカイト太陽電池で、Sn を含む系として世界最高値となる 23.6%の光電変換効率を達成した<sup>3)</sup>。この手法は純 Sn ペロブスカイト太陽電池にも有効であり、光電変換効率を 9.9% から 11.4%まで向上させることができた<sup>4)</sup>。また、B サイトのパッシベーション材料としてトリプチル基を導入したクロロスタニレンを開発し、ペロブスカイト層表面

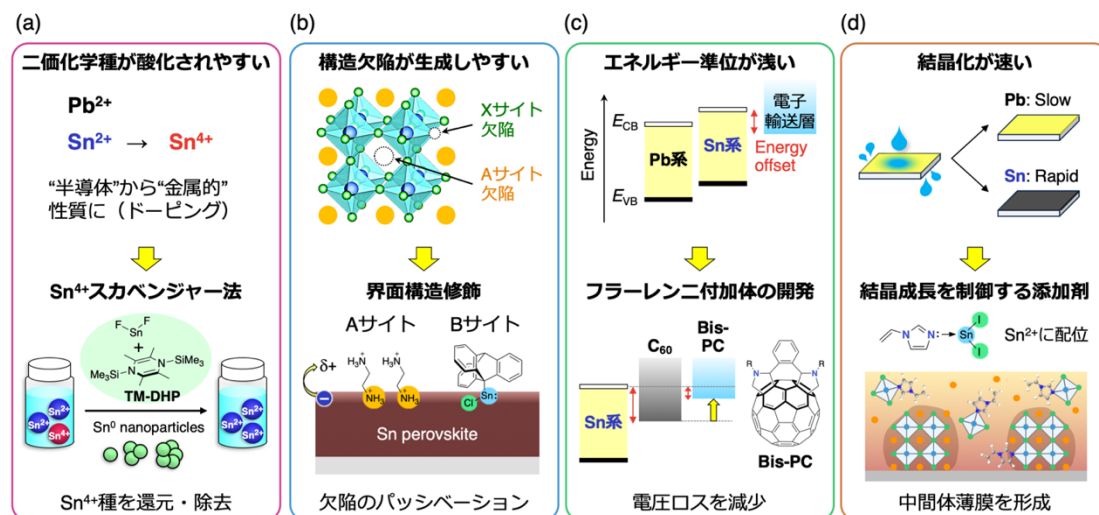
への塗布により開放電圧を向上できることを見出した<sup>5)</sup>。

### 3. 電子輸送材料のエネルギー準位制御

Sn ペロブスカイトの伝導帯準位は Pb 系よりも浅く、電子回収材料 C<sub>60</sub> の LUMO 準位とのエネルギー差が開放電圧ロスの要因となる (図 c)。LUMO 準位の浅いインデン-C<sub>60</sub> 二付加体 (ICBA) が有効とされるが、付加結合位置の組み合わせにより異性体混合物を生じる課題があった。そこで、フェニレン基で架橋した二つのピロリジン環を導入したフラーレン二付加体 (Bis-PC) を開発した。異性体を含まない純粋な化合物として単離した Bis-PC を用いることで、12.3%の光電変換効率と、従来の ICBA (異性体混合物) よりも高いデバイス安定性を実現した<sup>6)</sup>。

### 4. 結晶成長制御剤を用いた Sn ペロブスカイト成膜法の開発

Sn ペロブスカイトは Pb 系と比べて結晶化が速く、通常の成膜法 (スピンコート中に貧溶媒を滴下して結晶化させる方法) では親水的な下地の上にしか成膜できず、作製できるセルの大きさも 1 cm<sup>2</sup> 以下に限られていた (図 d)。そこで、Sn イオンに対し強い配位能をもつイミダゾール誘導体を「結晶成長制御剤」として用いる独自の成膜法を開発した。本手法では、減圧乾燥過程で形成される非晶質錯体中間体を経由することで結晶成長を遅延・制御できる。これにより、従来困難であった疎水性基板上への緻密な成膜や、ダイコーターを用いた大面積塗工が可能となった<sup>7)</sup>。



- 1) T. Nakamura, T. Sasamori, H. Ohkita, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya\* et al., *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3008.
- 2) T. Nakamura, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya\* et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 14789.
- 3) S. Hu, T. Nakamura, K. Marumoto, K. Tajima, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya\* et al., *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 2096.
- 4) S. Hu, J. Pascual, K. Tajima, T. Nakamura, A. Wakamiya\* et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 56290.
- 5) A. Hasegawa, T. Nakamura,\* A. Wakamiya\* et al., *Chem. Mater.* **2025**, *37*, 6246.
- 6) T. Nakamura,\* T. Nagai, H. Yoshida, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya\* et al., *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 2265.
- 7) F. Harata, T. Nakamura,\* A. Wakamiya\* et al., *ACS Energy Lett.* **2025**, *20*, 5047.