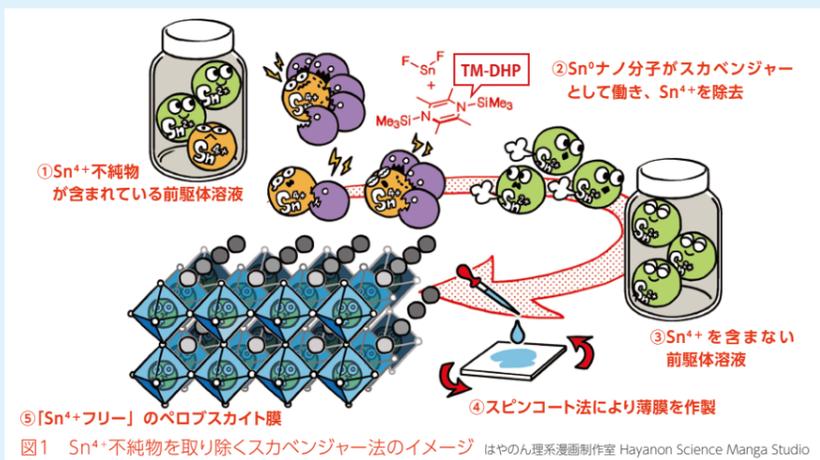


研究成果

戦略的創造研究推進事業
ALCA研究課題「環境負荷の少ない高性能ペロブスカイト系太陽電池の開発」
CREST研究課題「ハロゲン化金属ペロブスカイトを基盤としたフレキシブルフォトリソ技術開発」
革新的イノベーション創出プログラム (COI STREAM)
京都大学 活力ある生涯のためのLast5Xイノベーション拠点

不要なイオンを還元するスカベンジャー法を開発 鉛フリーペロブスカイト太陽電池の高性能化を実現



粒子がSn⁴⁺種を捕捉する掃除屋「スカベンジャー」として働き、Sn⁴⁺種を含まない前駆体溶液を得られることも明らかにしました(図1)。

この前駆体溶液を用いたペロブスカイト膜では、表面のSn⁴⁺種の割合が15.5パーセントから5.3パーセントに大幅に低下していました。そして膜内部にはSn⁴⁺種をほとんど含まないSn⁴⁺フリーな成膜に成功しました(図2)。さらに作製したペロブスカイト膜を使用した太陽電池は、開放電圧が最大0.76ボルト、光電変換効率が最大11.5パーセントという高い性能を示しました。

「スカベンジャー法に効果があることは1年以上前に確かめられていました。しかし高効率で再現性の高い太陽電池を作製し、有用性を実証するのに苦労しました。試行錯誤を重ね、誰が作っても高品質の膜が得られる手法を確立することができたので、太陽電池だけでなく発光デバイスなど幅広い材料やデバイスの研究開発の発展に貢献できます」と若宮教授は語ります。今後は京都大学発ベンチャーのエネコートテクノロジーに技術移転され、鉛フリーペロブスカイト太陽電池の実用化に向けた開発研究を進める予定です。

太陽電池などへの応用が期待されている有機無機ハイブリッドペロブスカイト半導体材料は、作製が比較的簡単でありながら高効率に太陽光エネルギーを電力に変換します。これまでは、鉛を原料に含む鉛系ペロブスカイト半導体材料が主に研究されてきましたが、鉛が及ぼす環境や人体への影響が懸念されているため、鉛を用いない新たな材料の開発が望まれています。

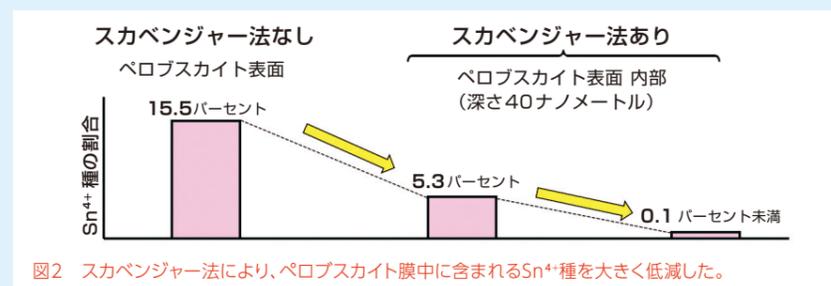
鉛系に匹敵する優れた半導体特性を持つスズ系ペロブスカイト材料はその有力候補ですが、材料中にある2価のスズイオン(Sn²⁺)が酸化されて4価のスズイオン(Sn⁴⁺)が生じ、半導体特性が低下してしまうという問題があります。このSn⁴⁺を除去した「Sn⁴⁺フリー」のスズ系ペロブスカイト薄膜の作製に挑んだのが、京都大学化学研究所の若宮淳志教授、金光義彦教授らです。

2017年、研究グループは市販のヨウ化スズ中に含まれているSn⁴⁺種を取り除いた高純度の前駆体を開発し、スズ系ペロブスカイト太陽電池

の変換効率を向上させましたが、この手法で作製したペロブスカイト膜にも依然としてSn⁴⁺種が含まれていました。

この原因はSn²⁺を保管している間にごく微量の酸素と反応するためだと考え、高い反応性を持つ0価のスズナノ粒子(Sn⁰)をペロブスカイト膜の作製直前に発生させ、Sn⁴⁺種を還元させてSn²⁺にしようと試みました。

Sn⁰ナノ粒子を発生させるためにはペロブスカイト前駆体溶液に添加されている10パーセントのフッ化スズを利用し、この溶液に対して高い反応性を持つジヒドロピラジン化合物を加えることで、フッ化スズを選択的に還元し発生させることがわかりました。また、発生させたSn⁰ナノ

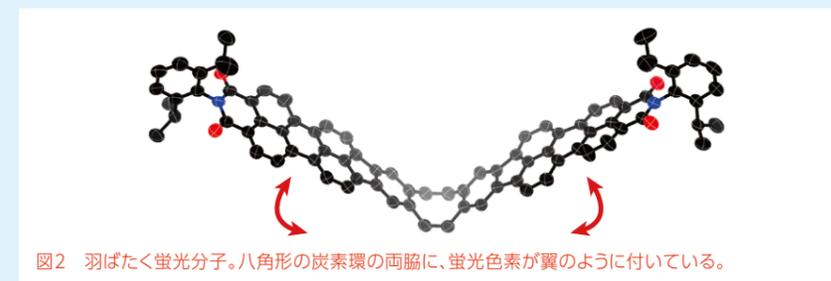
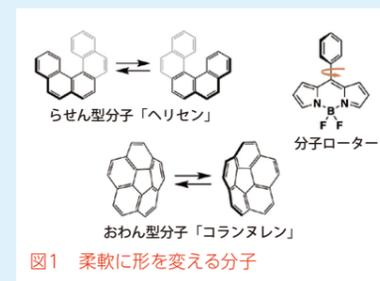


研究成果

戦略的創造研究推進事業さきがけ
研究領域「光の極限制御・積極利用と新分野開拓」
研究課題「局所応カイメージング技術の限界を突破する「光分子力学」の開拓」
「極限的電子分光法の開発による反応研究の革新」



光り羽ばたく分子 粘度のわずかな差を感じ取る



ぱたぱたと羽ばたく蛍光分子が開発されました。「誰も想像したことのない分子の使い方、人の心を動かし、社会を驚かせたい」と語るのは、京都大学大学院理学研究科の齊藤尚平准教授。自然科学研究機構分子科学研究所の倉持光准教授との共同研究の成果です。2人はそれぞれ、さきがけ「光極限」研究領域に採択されて出会いました。「数ピコ秒(ピコは1兆分の1)の分子の動きなら十分に追跡できる」と言う倉持准教授に、齊藤准教授はすぐ声を掛けたそうです。

骨格に動く部分があり柔軟に形を変える分子は、らせん型やおわん型で自ら反転を繰り返すものなどが以前から知られています(図1)。このような分子骨格の可動性を工夫して、関節に相当する八角形の炭素の環の両脇に、翼に相当する蛍光色素を付けた分子「FLAP」を合成しました(図2)。蛍光を伴って羽ばたき、周囲の粘度を鋭敏に感じ取ります。

レーザーを照射したとき、周りの粘度が高ければ、活性化されたFLAPはV字型のままオレンジ色に光り、周りの粘度が低ければ、平面型の光らない状態になります。周りがねばねばなほど、FLAPは平面化しにくいので明るく光るのです。これを利用すれば、通常の粘度測定装置では難しかった不均一

な物質の粘度分布も可視化し、粘度のリアルタイムな変化を高精度に追跡できます。

以前に開発したFLAPは、接着剤の硬化むらを可視化することに成功しましたが、可視光の吸収効率が低いため波長の短い紫外光を照射する必要があり、紫外光のエネルギーで徐々に劣化していくという問題がありました(図3)。レーザー顕微鏡を使った高精度の蛍光イメージング技術に応用するには、蛍光色素の改良が必要でした。

こうして開発したオレンジ色に光るFLAPは、可視光の吸収効率が高く、強い紫外光やレーザーを照射しても劣化しません。試料にごく少量を混ぜるだけで、極めて低い粘度でも、局所的でわずかな粘度の差をピコ秒レベルの蛍光寿命の違いで評価できます(図4)。接着剤やゼリーなどのゲル状物質にLEDをかざしてむらを可視化したり、レーザー顕微鏡で微量の血液の粘度を測定し診断に役立てたりといった応用も見込めます。

