助成番号 210537	５－２

研 究 成 果 報 告 書

研究テーマ（和文）	高性能鉛フリーペロブスカイト太陽電池のための基礎研究		
研究テーマ（英文）	Research toward high-performance lead-free perovskite solar cells		
研究期間	2021年 ～ 2024 年	研究機関名 京都大学化学研究所	
研究代表者	氏名	（漢字）	中村 智也
		（カタカナ）	ナカムラ トモヤ
		（英文）	NAKAMURA, Tomoya
	所属機関・職名		京都大学化学研究所・助教
共同研究者（計＿＿名）＊２名をこえる場合は、【別紙追加用紙】（P3）に３人目以降を追記してください。	氏名	（漢字）	
		（カタカナ）	
		（英文）	
	所属機関・職名		
	氏名	（漢字）	
		（カタカナ）	
		（英文）	
	所属機関・職名		

概要 （600 字～800 字程度にまとめてください。）

$ASnX_3$ 型のスズハライドペロブスカイト半導体を光吸収層に用いた太陽電池は、鉛を含まない塗布型太陽電池として期待されている。本研究では、高純度化技術および電子輸送材料の開発により、本太陽電池の高性能化に取り組んだ。

[成果１] X サイトに Br^-を含む $ASnI_{3-x}Br_x$ 型材料は $ASnI_3$ 系より広いバンドギャップをもち、屋内の LED などの照明の波長に対応する可視光領域の光を効率的に光電変換できる。しかし、その材料となる $SnBr_2$ は純度の高い試薬が市販されていないという問題があった。そこで、$SnBr_2$ を DMF から再結晶することにより合成した $SnBr_2$(dmf) 錯体を高純度前駆体材料として用い、さらに還元剤を用いた Sn^{4+}スカベンジャー法を組み合わせることで、Sn^{4+}種の混在がない含 Br スズペロブスカイト薄膜を作製できることを見出した。高純度化技術により、再現性よく太陽電池性能を向上することができた。

[成果２] スズ系ペロブスカイト太陽電池の開放電圧を向上するために、電子輸送材料として、従来のフラーレン C_{60} よりも浅い LUMO 準位をもつフラーレン二付加体を用いることが有効である。しかし、フラーレン二付加体の合成においては、付加が起こる結合の位置の組み合わせによって複数の異性体が生じてしまうという課題があった。そこで本研究では、フラーレンに付加する２つのピロリジン環をフェニレン部位で架橋した構造に着目した。フェニレン架橋ビスピリジノフラーレン誘導体 **Bis-PC** は、フラーレン C_{60} から 1 段階で簡便に合成でき、純粋な化合物として単離することができた。本化合物の薄膜は、異性体混合物として用いる従来のフラーレン誘導体よりも高いアモルファス安定性をもつことがわかった。本化合物を電子輸送材料として用いたスズ系ペロブスカイト太陽電池では、12.3%の光電変換効率と、窒素ガス雰囲気下での保管で 3000 時間以上初期性能を維持する高い安定性を実現できた。

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）

雑誌	論文課題	Composition-Property Mapping in Bromide-Containing Tin Perovskite Using High Purity Starting Materials								
	著者名	T. Nakamura, A. Wakamiya, et al.	雑誌名	*ACS Applied Energy Materials*						
	ページ	14789～14798	発行年	2	0	2	2	巻号	12	
雑誌	論文課題	A Universal Surface Treatment for p-i-n Perovskite Solar Cells								
	著者名	S. Hu, T. Nakamura, A. Wakamiya, et al.	雑誌名	*ACS Applied Materials & Interfaces*						
	ページ	56290～56297	発行年	2	0	2	2	巻号	50	
雑誌	論文課題	Single-isomer bis(pyrrolidino)fullerenes as electron-transporting materials for tin halide perovskite solar cells								
	著者名	T. Nakamura, A. Wakamiya, et al.	雑誌名	Chemical Science						
	ページ	2265～2272	発行年	2	0	2	5	巻号	5	
雑誌	論文課題	Thiazolidinone-Based Electron-Collecting Monolayers for n-i-p Perovskite Solar Cells								
	著者名	Y. Miyake, T. Nakamura, A. Wakamiya, et al.	雑誌名	Chemistry -An Asian Journal						
	ページ	e202401344	発行年	2	0	2	5	巻号	6	

英文抄録（100 語～200 語程度にまとめてください。）

Tin halide perovskite semiconductors attract attention for environmentally friendly, solution-processable solar cells.

Result 1: The bromide-containing tin perovskite, $ASnI_{3-x}Br_x$, has a wide bandgap and can efficiently convert indoor visible light into electricity. However, high-purity $SnBr_2$ is not commercially available. Here, by using $SnBr_2$(dmf) complex synthesized through recrystallization in DMF as a high-purity precursor material, combined with a Sn^{4+} scavenging method using a reducing agent, we could fabricate Br-containing tin perovskite thin films without Sn^{4+} contamination, improving the solar cell performance and reproducibility.

Result 2: To improve the open-circuit voltage of tin-based perovskite solar cells, using fullerene bis-adducts with shallower LUMO levels than conventional fullerene C_{60} as electron transport materials is a promising approach. However, synthesizing fullerene bis-adducts usually results in the formation of multiple isomers. In this study, we focused on a structure where two pyrrolidine rings are bridged by a phenylene linker. The phenylene-bridged bis(pyrrolidino)fullerene derivative, **Bis-PC**, can be synthesized from fullerene C_{60} in one step as a pure compound. The thin films of this compound showed higher amorphous stability than conventional fullerene derivatives used as a mixture of isomers. Using **Bis-PC** as an electron transport material in tin-based perovskite solar cells, we achieved a photoelectric conversion efficiency of 12.3% and high stability, maintaining initial performance for over 3000 hours.