

高効率ペロブスカイト太陽電池に向けた水蒸気加熱法による ITO 基板上への高結晶性酸化チタン膜の低温製膜

Low-Temperature Synthesis of Highly Crystalline TiO_2 Layer on ITO Substrates for Efficient Perovskite Solar Cells by Steam-Annealing Method

桐蔭横浜大院工¹, 東京大学先端研² °實平 義隆¹, 沼田 陽平², 池上 和志¹, 宮坂 力¹

Toin Univ. of Yokohama¹, Univ. of Tokyo², °Yoshitaka Sanehira¹, Youhei Numata², Masashi Ikegami¹,
Tsutomu Miyasaka¹

E-mail: sanehira@toin.ac.jp

【緒言】フィルム基板上へのペロブスカイト太陽電池の作製を視野に入れた低温プロセスとして、これまでに、結晶性の高い酸化チタン膜が得られる水蒸気加熱処理について報告してきた^{1,2}。水蒸気加熱処理では、前駆体となるチタン化合物溶液を基板上に塗布し、飽和水蒸気雰囲気下で加熱する。このとき、表面に薄い反応溶液層が形成され、その中で水熱反動的にナノ粒子の成長が起きることで結晶性の高い酸化チタン膜が得られる。しかし、これまで前駆体に用いた四塩化チタンでは、反応中の溶液層は酸性となって ITO を侵食するため、太陽電池特性を損なうことになる。そこで、前駆体に中性のチタニアゲルを用い、水蒸気加熱処理による ITO 上への結晶性酸化チタン膜の合成と、ペロブスカイト太陽電池への適用について検討した。

【実験】中性チタニアゲルは、硫酸チタニル水溶液に炭酸アンモニウムを加えて生じた白色沈殿をチタン源とし、十分な量の水での洗浄と、遠心分離を繰り返して硫酸イオン、アンモニウムイオンを除去した。この沈殿を適量の水とともにサンプル瓶に入れ、過酸化水素水を加えて溶解することで黄色の中性ゲルとした。水蒸気加熱処理は、このゲルをスピコートした ITO 基板を、少量の水とともにテフロン製密封容器に封入して 125°C で 4 時間行った。ペロブスカイト太陽電池は、 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.80}\text{MA}_{0.15}\text{Pb}(\text{Br}_{0.85}\text{I}_{0.15})_3/\text{DME,DMSO}$ 溶液をスピコートして 120°C で 1 時間の加熱によりペロブスカイト層とし、*spiro*-OMeTAD/CB 溶液のスピコートによるホール輸送層、Au 膜の熱蒸着による対向電極の形成により作製した。

【結果と考察】四塩化チタン、または中性チタニアゲルを前駆体として水蒸気処理により FTO および ITO 基板上に形成した酸化チタン膜の SEM 画像を図 1 に示す。四塩化チタンを前駆体とした場合、FTO 基板上では八面体形状のナノ粒子の形成が見られるが、ITO 基板上では GI-XRD により未反応の非晶質のままであることが示された。一方、中性チタニアゲルの場合、いずれの基板上でもナノ粒子が形成されており、アナターゼ、ルチル、ブルッカイト相の混合物となっていることが示された。発表では、これらの前駆体の違いによる酸化チタン

形成への影響、またペロブスカイト太陽電池としたときの電池特性への影響について報告する。

[1] 實平、沼田、池上、宮坂、2017, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 16a-303-7.

[2] 實平、沼田、池上、宮坂、2017, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 7a-A501-8.

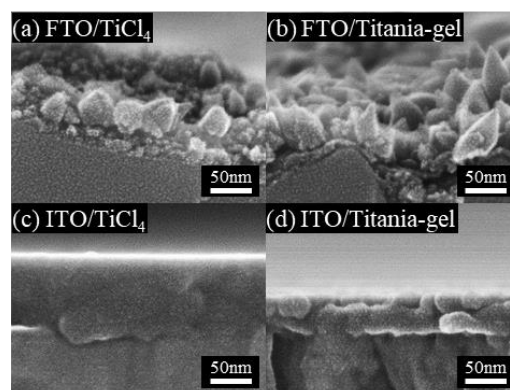


図 1 水蒸気加熱により形成した酸化チタン膜の SEM 画像 (a)FTO/ TiCl_4 , (b)FTO/チタニアゲル, (c)ITO/ TiCl_4 , (d)ITO/チタニアゲル