

SnF₂ 添加による Sn(II)ペロブスカイトの合成

日大生産工 (院) ○日野 里海

日大生産工 山根 庸平 中釜 達朗 日大生産工 (非常勤) 山田 康治

1 緒論

近年, 地球温暖化やエネルギー枯渇の問題から自然エネルギーを用いた発電方法が重要視されている. 中でも太陽エネルギーを利用した太陽電池の開発が盛んに行なわれており, シリコン系太陽電池だけでなく化合物系, 有機系など様々な種類の太陽電池がある. その中で, 最近高い変換効率を示す太陽電池として注目されているのがペロブスカイト型ハロゲン化物(Fig. 1)を用いたペロブスカイト太陽電池である (Fig. 2). ペロブスカイト型ハロゲン化物は ABX₃ (A = カチオン, B = 金属イオン, X = ハロゲン化物イオン) と表現でき, 各サイトにおいて異種元素の固溶が可能である. そのため, 固溶体の合成によってバンドギャップ(E_g)を制御することが可能である.

光吸収材料として多く報告されているペロブスカイト化合物は CH₃NH₃PbI₃ (以下 MAPbI₃) や CH(NH₂)₂PbI₃ である. これらのペロブスカイト化合物を用いて作製した太陽電池では 20 % を超える変換効率が報告されている¹⁾. しかし, Pb の毒性による環境負荷が問題点として残っている. そこで, B = Sn²⁺ とした Sn(II)ペロブスカイト(ASnX₃)での代用が検討されている. ASnX₃ を用いる際に問題となるのは Sn(IV)の混在である. Sn(II)は大気中で Sn(IV)へ酸化しやすく, Sn(IV)が結晶中に混在することで半導体的な特性が失われ, 金属的な伝導性を示す. したがって, 高純度な Sn(II)ペロブスカイト化合物の合成及び薄膜作製方法が求められている.

我々はペロブスカイト結晶中に取り込まれた Sn(IV)を除去する手法として SnF₂ の添加²⁾に着目した. 本報告では Sn(IV)化合物である (CH₃NH₃)₂SnBr₆ (以下 MA₂SnBr₆) に SnF₂ を添加し, その反応を追跡した.

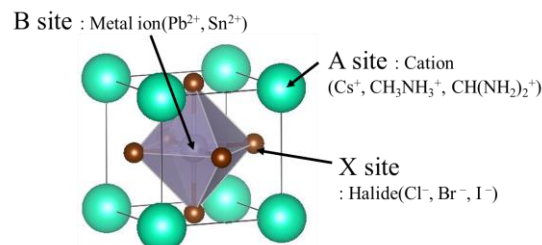


Fig. 1 Perovskite structure.

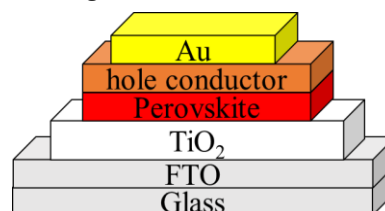
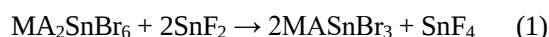


Fig. 2 Structure of perovskite solar cells.

2 実験操作

2-1 MA₂SnBr₆ の合成及び構造解析

金属 Sn に HBr 溶液を過剰量加え, Sn²⁺水溶液を調製した. Sn²⁺水溶液を大気中で数日間放置し, Sn⁴⁺水溶液を調製した. この水溶液に CH₃NH₂ 溶液を加え, 大気中に放置させることで MA₂SnBr₆ の結晶を析出させた. 得られた結晶の X 線回折測定 (以下 XRD 測定) を行い, Rietveld 解析より構造解析を行った.

2-2 還元剤 SnF₂ の添加効果

(1)式を想定して MA₂SnBr₆ : SnF₂ = 1 : 2 の量論比で混合し, その後ガラス管に封管し 150 °C で 5 日間焼成した. なお, 混合及び封管は窒素雰囲気下で行った.

得られた試料の XRD 測定, ¹¹⁹Sn NMR 測定を行い, 構造及び Sn(II)と Sn(IV)の存在状態について調査した. さらに物性評価として光学特性を検討するために拡散反射スペクトル測定を行った.

Synthesis of Sn(II) perovskite compounds by adding SnF₂
Satomi HINO, Yohei YAMANE, Taturou NAKAGAMA and Koji YAMADA

3 結果及び考察

3-1 MA_2SnBr_6 の合成及び構造解析

合成により得られた黄色い結晶の Rietveld 解析結果及び結晶構造を Fig. 3 に示した。

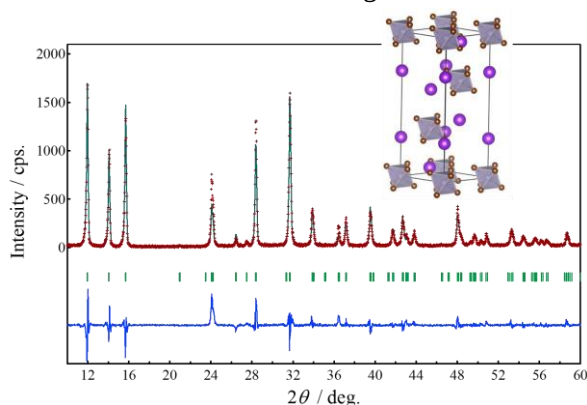


Fig. 3 Rietveld analysis of MA_2SnBr_6 and crystal structure.

Crystal system : Tetragonal (Hexagonal lattice)
Space group : $R\bar{3}$ (#148), $R_p = 0.160$, $R_F = 0.058$,
 $S = 1.59$, Lattice parameters : $a = b = 7.567(4)$ Å,
 $c = 22.16(1)$ Å

3-2 還元剤 SnF_2 の添加効果

焼成後の試料の XRD パターンを Fig. 4 に示した。Fig. 4 より MASnBr_3 のピーク位置と一致したことから SnF_2 の添加により MA_2SnBr_6 から MASnBr_3 が合成されたことが確認された。

次に、 ^{119}Sn NMR の結果を Fig. 5 に示した。化学シフトの基準には $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ を用いた。Fig. 5 (a) に示した MA_2SnBr_6 と SnF_2 を混合した試料では -280 ppm, -680 ppm, -2000 ppm にそれぞれ $\text{MASn}^{\text{III}}\text{Br}_3$, $\text{Sn}^{\text{II}}\text{F}_2$, $\text{MA}_2\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Br}_6$ に帰属できるピークが見られた。一方、加熱後 (Fig. 5 (b)) では $\text{Sn}^{\text{II}}\text{F}_2$ 及び $\text{MA}_2\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Br}_6$ の $\text{Sn}(\text{IV})$ のピークが消え、 $\text{MASn}^{\text{III}}\text{Br}_3$ のピーク強度が強くなったことから (1) 式の反応が起こっていると考えられる。

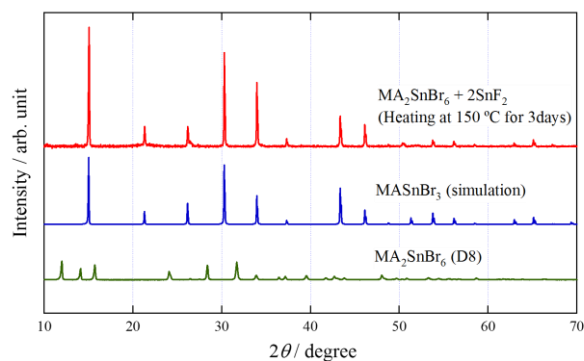


Fig. 4 XRD patterns of $\text{MA}_2\text{SnBr}_6 + 2\text{SnF}_2$.

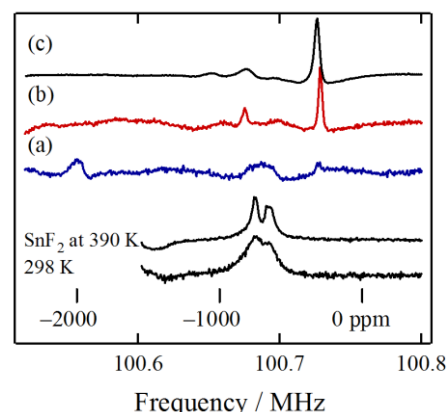


Fig. 5 ^{119}Sn NMR spectrum.

(a) $\text{MA}_2\text{SnBr}_6 + 2\text{SnF}_2$ before heating at 298 K.
(b) $\text{MA}_2\text{SnBr}_6 + 2\text{SnF}_2$ after heating at 430 K measured at 390 K and (c) 298 K.

さらに、物性として光学特性を評価した。拡散反射スペクトル測定の結果 (Fig. 6) より算出した E_g は 2.1 eV であり、 SnBr_2 と MABr の固相反応より合成した場合 ($E_g = 2.1$ eV) と同様の結果が得られた。

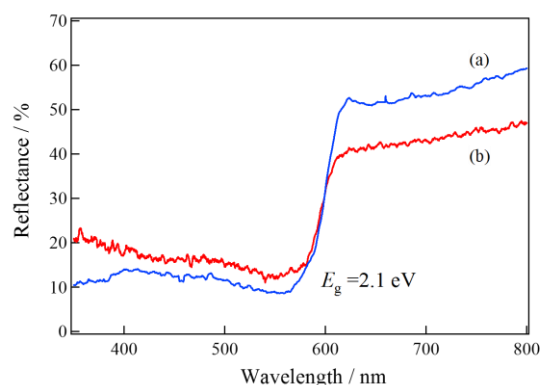


Fig. 6 Diffuse reflectance spectra.
(a) Synthesis by solid method and (b) adding SnF_2 .

本結果より MA_2SnBr_6 に還元剤として SnF_2 を添加することで MASnBr_3 が合成された。また、 SnF_2 の添加の有無に関らず光学特性の点においては差異は無かった。したがって、ペロブスカイト太陽電池の光吸収材料への応用に向けた高純度な薄膜作製法において SnF_2 の添加は有用であると期待される。

4 参考文献

- [1] T. Miyasaka, *Chem. Lett.* 2015, 44, 720–729.
- [2] M. H. Kumar, S. Dharani, W. L. Leong, P. P. Boix, R. R. Prabhakar, T. Baikie, C. Shi, H. Ding, R. Ramesh, M. Asta, M. Graetzel, S. G. Mhaisalkar, N. Mathews, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 7122–7127.