

太陽電池への応用を目指した Sn(II)ペロブスカイト化合物の評価

日大生産工 ○藤瀬 和貴
日大生産工(院) 山根 庸平 山田 康治 中釜 達朗

1 まえがき

近年、性能の向上が著しいペロブスカイト型太陽電池は、その製造コストの観点から注目を集めている。この太陽電池に用いられるペロブスカイトは A サイトに Cs^+ や CH_3NH_3^+ (以下 MA)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (以下 FA) など一価のカチオンを、B サイトに Sn^{+2} や Pb^{+2} 、X サイトにハロゲン化物イオンをもつ化合物である。これらのペロブスカイト化合物はその特徴的な電子状態により、可視光領域の光を吸収することができ、新たな太陽電池の光吸收材料として期待されている。主な太陽電池の光吸收材料に用いられる化合物は MAPbI_3 である。2009 年の報告以来、Pb を用いたペロブスカイト型化合物が太陽電池の光吸收材として研究されてきた。しかし、Pb の毒性による環境負荷が懸念されるため、代替材料の開発が必要視されている。この代替材料として Sn のペロブスカイト型化合物が有望であることが確認されており、現在 Pb と並行して研究が盛んに行われている。この Sn のペロブスカイトである FASnI_3 を用いた太陽電池では、7.14% と高い変換効率が報告されている。¹⁾ しかし、このヨウ化物は合成環境構築の難易度が高く、またペロブスカイト相が室温安定型でないなどの課題が多い。²⁾ そこで本研究ではヨウ素の代替として、室温で安定にペロブスカ

イト構造を維持する一連の臭化物 ASnBr_3 のペロブスカイト型化合物の合成法の検討と物性評価を行った。

ペロブスカイトにおける A サイトカチオンとして Cs^+ 、MA⁺ 及び FA⁺ を用い、カチオンの置換による構造の安定性、ならびに太陽電池として用いる場合の光学的特性や物性変化についても併せて評価を行った。

2 実験方法および測定方法

ペロブスカイト型ハロゲン化物の合成や製膜過程では通常、加水分解を避ける目的で酸性水溶液や有機溶媒が用いられてきた。Pb(II)は溶媒中で Pb(IV) に酸化されることはないとため、これらの方で良質な結晶が得られる。しかし、スズのペロブスカイト型ハロゲン化物の合成においては、これらの方法では Sn(II) が Sn(IV) に酸化されやすい。その結果、Sn(IV) が取り込まれた ASnX_3 が得られる。Sn(IV) がドープされると ASnX_3 は電子伝導性が高まり、本来の半導体的特性が失われる。そのため、Sn(II) が酸化しない新たな合成法の検討が必要である。先行した当研究室の研究より、Sn を用いたペロブスカイト型臭化物は原料の SnBr_2 、 ABr 及び少量の水を用いることで簡易且つ、不純物である Sn(IV) の混入が少ないペロブスカイト構造を構築できることが報告されている。³⁾ よって我々は、中性の水を溶媒として用いた液相法で ASnBr_3 の合成を行った。合成では、脱気した H_2O に SnBr_2 を溶解し加水分解後、 CsBr 水溶液を加え、水流ポンプを用いてベルジャー内で減圧乾燥し CsSnBr_3 を得た。MASnBr₃、FASnBr₃ の合成手順も同様に行った。合成した試料は XRD 測定による構造の同定、示差熱分析 (以下 DTA) によるペロブスカイト構造特有の相転移の確認、¹¹⁹Sn NMR 測定による Sn(II) の配位環境と純度の評価を行った。更に、 SnF_2 を ASnX_3 に添加す

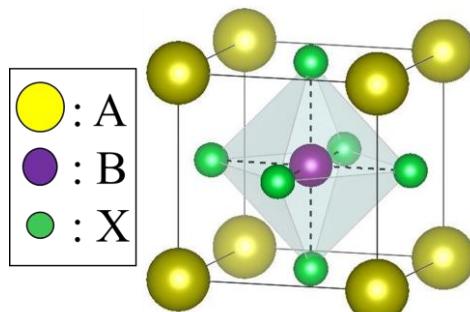


Fig.1 ペロブスカイト構造

Characterization of Perovskite Sn(II) Halide for Solar Cell Applications

Kazuki FUJISE, Yohei YAMANE, Koji YAMADA and Tatsuro NAKAGAMA

ると、Sn(IV)に対する還元的作用が確認されていることから⁴⁾、SnF₂を添加した試料の¹¹⁹Sn NMRも測定し、評価を行った。尚、Sn(II)の酸化を防止するため作業は窒素雰囲気下で行った。

3 実験結果および考察

これまでの先行研究から、バンドギャップが狭いCsSnBr₃(E_g=1.6 eV)では含まれるSn(IV)不純物の影響が¹¹⁹Sn NMRの半値幅とピーク位置に大きく表れることが確認されている。³⁾即ち、構造中にSn(IV)が含まれるとホールドーピング状態となり、電子伝導性が出現する。この電子伝導性が現れると¹¹⁹Sn NMRで観測されたスペクトルは高周波側にシフト(Knight shift)し、同時にブロードになる。Fig.2に示すのはAサイトをCsとし、300 Kから430 Kの温度範囲で測定した¹¹⁹Sn NMRのスペクトルである。Fig.2より、SnF₂を添加していないCsSnBr₃は低温でのスペクトルは幅広く高周波側にシフトし、伝導電子の影響を受けていることが確認できた。しかし、5 mol %のSnF₂を添加したCsSnBr₃ではスペクトルのピーク位置に温度変化は見られなかった。これは結晶中に取り込まれたSn(IV)が少ないことを示唆している。Fig.3にはCsSnBr₃及びMASnBr₃の化学シフト(スペクトル頂点)を300 Kから430 Kの温度範囲でプロットした。Fig.2に示す様にSn(IV)がドープされたCsSnBr₃では低温側で高周波側にシフトする特徴的な温度変化を示した。伝導電子の磁化により発現するKnight shiftは低温ほど大きいと考えられる。SnF₂の添加によってそれが改善されたことが明瞭に確認できた。

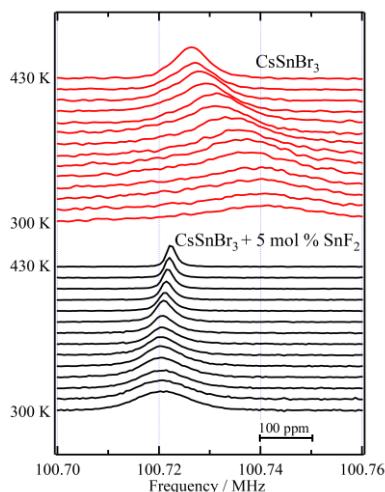


Fig.2 CsSnBr₃の¹¹⁹Sn NMRスペクトル

また、MASnBr₃ではSnF₂を添加した試料と、添加していない試料とで化学シフトに差は見られなかった。これはイオン半径が大きいMA⁺によってバンドギャップが広がり、Sn(IV)による影響が少なくなったためと考えられる。このことは逆に、バンドギャップが狭いCsのペロブスカイトが不純物の影響を受けやすいことを示唆している。以上の結果から、¹¹⁹Sn NMRを用いることで半導体物性を維持したCsSnBr₃の調製法とSnF₂の還元効果を明らかにすることことができた。更に、¹¹⁹Sn NMRの緩和時間の試料依存性を測定した。緩和時間(T₁)が長いほど、不純物(Sn(IV))による電子伝導性の影響が少ないと見える。図として記載していないが、この伝導電子の濃度に敏感な¹¹⁹Sn NMR T₁による評価を行った結果、SnF₂を添加したMASnBr₃やFASnBr₃は添加していないものより長いT₁を示した。このことより、¹¹⁹Sn NMRのスペクトルには、不純物の影響を受けていないと思われたMASnBr₃においても、T₁測定から合成におけるSnF₂の添加の必要性を確認することができた。

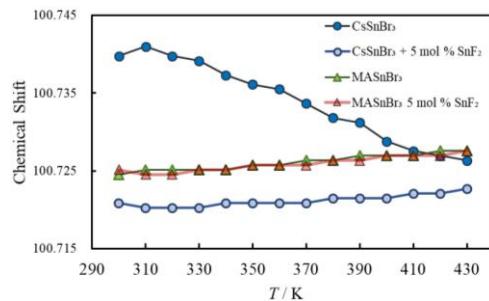


Fig.3 各試料における¹¹⁹SnNMR化学シフトの温度変化

参考文献

- Lin-Jer Chen, et al., "Efficient Lead-Free Solar Cells Based on Hollow {en}MASnI₃ Perovskites", *J. Phys. Chem. Lett.* 139, (2017) p.14800-14806.
- K. Yamada, et al. "Structural Phase Transitions of the Polymorphs of CsSnI₃ by Means of Rietveld Analysis of the X-Ray Diffraction", *Chem. Lett.* (1991) p.801-804.
- 日野里海 平成 28 年度日本大学大学院修士論文.
- M. K. Kumar, et al. "Lead-Free Halide Perovskite Solar Cells with High Photocurrents Realized Through Vacancy Modulation", *Adv. Mater.* 26, (2014) p.7122-7127.