

太陽電池光吸収材料用ペロブスカイト型 Sn(II)ハロゲン化物の水溶媒からの合成

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 緒言

1-1 ペロブスカイト太陽電池

近年の地球温暖化を危惧する背景より、再生可能エネルギーを用いたクリーンな発電方式に注目が集まっている。その発電方式は多種多様であるが、太陽光発電は規模に応じた発電が可能であり、騒音を発生させない等の利点がある。現在、家庭や企業など最もよく使用されている太陽電池にシリコン系太陽電池があり、その電機変換効率(PCE)は最大で26%¹⁾を達成している。ペロブスカイト太陽電池は、Pb(II)を用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で23.3%²⁾というシリコン系太陽電池に匹敵する高いPCEを得られることや低い製造コスト、軽量さから次世代の太陽電池として注目を集めている。このペロブスカイト太陽電池の光吸収材料に使用されるペロブスカイトハロゲン化物(ABX_3)はFig.1に示す単位格子から成る結晶構造をもつ。

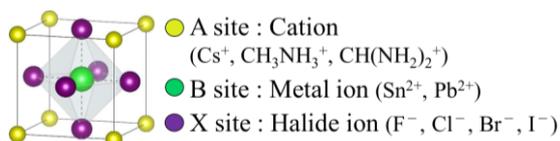


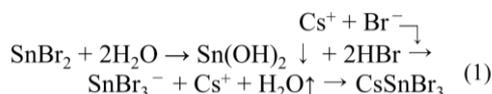
Fig.1 Crystal structure of perovskite halide.

1-2 ASnX_3 の欠点

デバイスとして実用化が期待される $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は有害元素であるPbを含み、デバイスとして使用する際の毒性が懸念されている。このために比較的毒性の低いSn(II)を用いた ASnX_3 が代替材料として近年研究されている。しかしながら、水溶液中においてSn(II)は酸素により自発的にSn(IV)に酸化されやすく、この不要なSn(IV)のドーピングによって ASnX_3 構造中に欠陥の形成や電子伝導性が付与され、本来の半導体的特性が失われてしまう欠点を抱えている。したがって、Sn(IV)がドーピングしない ASnX_3 を得るための合成法の検討やSn(IV)の存在を検知する測定が必要である。

1-3 従来の合成法と新規合成法の提案

従来の ASnX_3 の合成や製膜過程では、DMFやクロロベンゼンなどの有機溶媒もしくは、原料 SnX_2 の加水分解を避けるために酸性水溶液中から合成される。しかし、有機溶媒は環境負荷、酸性溶媒からの合成ではSn(II)の酸化という欠点がある。我々はこれらの問題に対し、水を溶媒とした液相合成によって ASnX_3 が合成可能であることを見出した。³⁾以下に CsSnBr_3 の液相合成の反応式を示す。



(1)の反応においてははじめに SnBr_2 が水により加水分解され $\text{Sn}(\text{OH})_2$ を得る。従来はこの加水分解を進行させないために酸性溶媒を加えるが、あえて酸性溶媒を加えずに水を蒸発させたところ、目的物質 CsSnBr_3 が得られることが確認できた。これは SnBr_2 の加水分解と同時に発生したHBrによって溶液中が酸性に傾き、 SnBr_3^- が得られることと同時に、添加した原料 CsBr 水溶液との反応と水の蒸発による二つのプロセスが進行することで、目的物 CsSnBr_3 が得られたと考えられる。しかし、この特異な液相合成によって合成した ASnX_3 の純度の評価や光学的特性などの詳細な物性データは多くない。本報告では太陽電池材料への応用を目指した液相合成から不要なSn(IV)を含有しないSn(II)ペロブスカイトハロゲン化物(ASnX_3)を合成することを目的とした。

2 実験操作

(1)の反応式に基づいて ASnX_3 (CsSnBr_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$)の合成を行った。使用する水は窒素によってバブリングさせ、脱酸素水として使用した。化学量論比1:1の原料 SnX_2 とAXにこの水溶媒をそれぞれ加え、溶解させた。二種の原料を混合した前駆体溶液を減圧加熱装置(Fig.2)によって蒸発

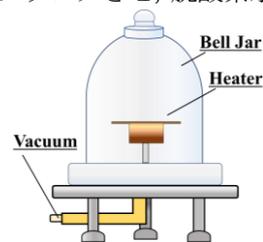


Fig2. Scheme of synthesis equipment.

Synthesis of Perovskite Sn(II) Halides for
Solar Cell Light-Absorbing Materials from Water Solution

Kazuki FUJISE, Yohei YAMANE, Koji YAMADA and Tatsuro NAKAGAMA

乾固することで ASnX_3 を得た。合成した試料の結晶構造をXRD測定により同定し、相転移を示差熱分析(DTA)より観測した。更に、 Sn(IV) のドーピングを観測するために ^{119}Sn NMRスペクトルとスピン格子緩和時間を測定した。また、上記の方法で合成した試料(Sample A)の光学的物性や Sn(IV) のドーピングによる ^{119}Sn NMRスペクトルの差異を確認するために、大気中で蒸発乾固させて合成したSample Bと Sn(IV) に対して還元的作用をもたらす $^4\text{SnF}_2$ を添加したSample Cをそれぞれ比較として合成した。

3 結果および考察

本項目では CsSnBr_3 (A ~ C)についてまとめる。Fig.3にSample(A)のXRD測定結果を示す。シミュレーションピークと合成試料のピークが一致し、立方晶ペロブスカイト構造に帰属する結果が得られた。このことから、水溶媒を用いた液相合成によって目的生成物 ASnX_3 が得られることが確認できた。

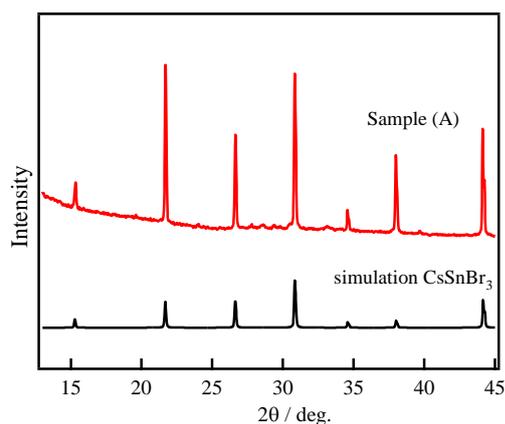


Fig.3 XRD pattern of CsSnBr_3 .

次に、合成したSample (A ~ C)の昇温過程における ^{119}Sn NMRスペクトル測定結果をFig.4, 5に示す。観測結果からSample (B)では低温でのピーク幅が広く、高周波側へのシフトが見られた。これは結晶構造中に Sn(IV) が含有されたことによる電子伝導の出現に関連付けられる。伝導電子の存在は ^{119}Sn NMRスペクトル測定で観測されたスペクトルにおいて高周波側にシフトするKnight shiftとして観測される。大気中での合成により溶液中の溶存酸素濃度が上昇し、Sample (B)の酸化が促された結果であるといえる。Fig.4に示すSample (A)では低温における顕著なブロードニングが抑えられたが、 Sn(IV) によるKnight shiftが確認できた。また、Sample (C)の ^{119}Sn NMRスペクトル測定の結

果より、低温でのKnight shiftがなく、 Sn(II) 本来の共鳴周波数を維持したスペクトルが見られた。これによって SnF_2 を用いて合成した場合には Sn(IV) の含有を限りなく抑えることができると確認できた。この SnF_2 の添加によって考えられる反応を(2)式に示す。

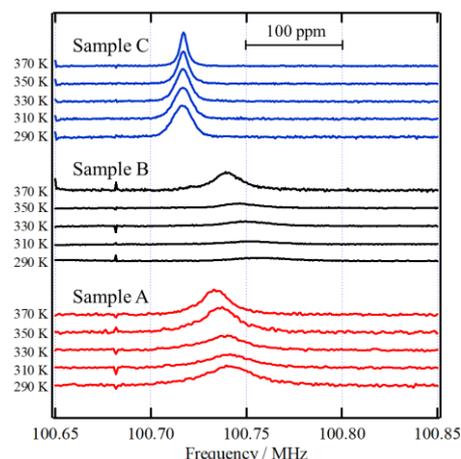
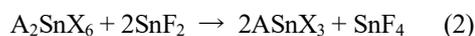


Fig.4 ^{119}Sn NMR spectra of CsSnBr_3 (A ~ C) at 290-370 K.

Table 1に合成したSample(A ~ C)の T_1 の結果を示す。試料にごく少量でも伝導電子や常磁性不純物が含有されるとその時間(T_1)は早くなる。 $^{51}\text{Sn(IV)}$ の影響が観測された試料では短い T_1 を示し、 T_1 が最も長い SnF_2 を添加した試料との差が顕著に示された。

Table 1 Relaxation time T_1 (s) of CsSnBr_3 (A ~ C)

	CsSnBr_3 (A)	CsSnBr_3 (B)	CsSnBr_3 (C)
T_1 (s)	0.132	1.62×10^{-2}	1.47

以上の結果から Sn(II) ペロブスカイトハロゲン化合物を液相合成によって合成することが可能であり、デバイスへの応用が期待できると結論づけた。

参考文献

- [1] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, K. Yamamoto *et al.* *Nature Energy*. **2**, 17032 (2017).
- [2] Xiao-Lei Li, Li-Li Gao, Qian-Qian Chu, Yan Li, *et al.* *ACS Appl. Mater.* **11**, 3053-3060 (2019).
- [3] 日野里海 平成28年度日本大学大学院修士論文.
- [4] M. K. Kumar, *et al.* *Adv. Mater.* **26**, 7122-7127 (2014).
- [5] T. C. Farrar, E. D. Becker, パルスおよびフーリエ変換 NMR 理論及び方法への入門, 株式会社 吉岡書店 (1976), p 69 ~ 75, p195 ~ 197.