

(様式第5号)

## 有機無機ペロブスカイトの XAFS 測定 XAFS measurement of organic-inorganic perovskite

飯久保 智、平塚 愛美  
Satoshi Iikubo, Ami Hiratsuka

九州大学、九州工業大学  
Kyushu University, Kyushu Institute of Technology

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

スズ（Sn）ペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト太陽電池の鉛フリー化を達成する有力候補であるが、Snの酸化に起因する安定性の低さが問題となっている。本研究では、Snの酸化により生じる欠陥について調べるためにXAFS測定を行った。XAFS測定による局所構造解析の結果、ペロブスカイトおよびペロブスカイトの合成原料である物質におけるSnの酸化を確認した。

#### (English)

Tin (Sn) halide perovskite solar cells are most promising lead-free alternative. However, oxidation of  $\text{Sn}^{2+}$  causes the low stability of Sn perovskites. In this research, we took XAFS measurement to investigate defects due to oxidation of Sn. As a result of local structure analysis of XAFS, we confirmed oxidation of Sn in perovskite and synthetic material of perovskite.

### 2. 背景と目的

地球規模の環境・エネルギー問題がますます深刻化する中、太陽電池は新しいエネルギー源として社会から広く注目されてきた。今世紀に入って太陽電池の生産量、市場規模は顕著に増大しているが、現在主に使われているシリコンを用いた太陽電池は、製造コストが高いため本質的な問題解決には至っていない。そのため、世界中で新型太陽電池の研究開発が活発に行われている。近年では、有機イオンを含むペロブスカイト（以下 PVK と略）化合物の  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (Pb-PVK) が優れた光電変換効率を示すことがわかり、太陽電池の分野の新たな展開を示している<sup>[1]</sup>。太陽電池としては既に実用研究の段階に入っており、現在は実用化のための鉛フリー化や耐久性の向上が重要な研究開発項目である。鉛フリー化を達成する有力な候補物質の一つは、Pbを同族元素のSnで置き換えた  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  (Sn-PVK) と同様な半導体的性質を有するものの、熱力学的安定性はやや低く、太陽電池としての変換効率は未だ10%程度にとどまっている。

光電変換効率向上のためには、①結晶表面の電気的な不活性化、②結晶の高品質化が重要であると考えられている。①の表面の不活性化は、結晶表面に存在する未結合手を終端することで行われ、この技術を駆使することにより、変換効率10%<sup>[2]</sup>へと着実に増加の傾向を示している。その一方で後者の結晶の高品質化については、どのような対策が有効であるかがあまりわかっていない。PVK中のSnは  $\text{Sn}^{2+}$ として存在するが、 $\text{Sn}^{2+}$ は  $\text{Sn}^{4+}$ に比べてエネルギー的に不安定なため、空孔や過剰元素など

の欠陥が生じると考えられるが、そのような欠陥の原子レベルでの構造はこれまでにほとんど調べられていない。

一昨年度、本研究グループでは初めて  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  の XAFS 測定を行い、本研究の目的である局所構造の解析方法について理解を深めることができた。並行して第一原理計算による研究を進めているが、これまでに測定した Sn-PVK の類似物質である  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  では Sn-PVK とは Sn の電子状態が異なる可能性が示唆される結果を得た。このことを実験的に確かめることは、Sn-PVK の欠陥構造を理解する上で有用な知見を与える可能性があると考えている。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

XAFS測定はBL07で行った。測定した試料は、有機無機ペロブスカイトである $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 、参照試料としてペロブスカイトの合成原料である $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnBr}_2$ の4つであり、いずれも測定対象をSn K端とした。試料合成およびペレット作製はすべてアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。

#### 【試料合成】

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ の試料合成については、それぞれ粉末試料である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ と $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と $\text{SnBr}_2$ をモル比が1:1となるように秤量し、DMFを溶媒としてそれぞれ混合し、この混合試料を70℃で40分加熱した後、100℃で90分加熱することで試料を合成した。合成した試料は、X線回折測定によりペロブスカイト構造を有していることを確認した。

#### 【ペレット作製】

ペレットは測定対象の試料に適切な量の窒化ホウ素 (BN) を混合し希釈し、錠剤成型器で直径10.0 mmに形成した。試料とBN量を表1にまとめた。

表1 測定試料およびBNの量

|                                       | 試料 (mg) | BN (mg) |
|---------------------------------------|---------|---------|
| $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ | 46.63   | 173.5   |
| $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ | 70.82   | 173.5   |
| $\text{SnCl}_2$                       | 34.39   | 173.5   |
| $\text{SnBr}_2$                       | 50.52   | 173.5   |

#### 【解析方法】

測定データの解析はAthenaおよびArtemisを用いて行った。

### 4. 実験結果と考察

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnBr}_2$ の Sn K 端 XANES スペクトルを図1に示す。

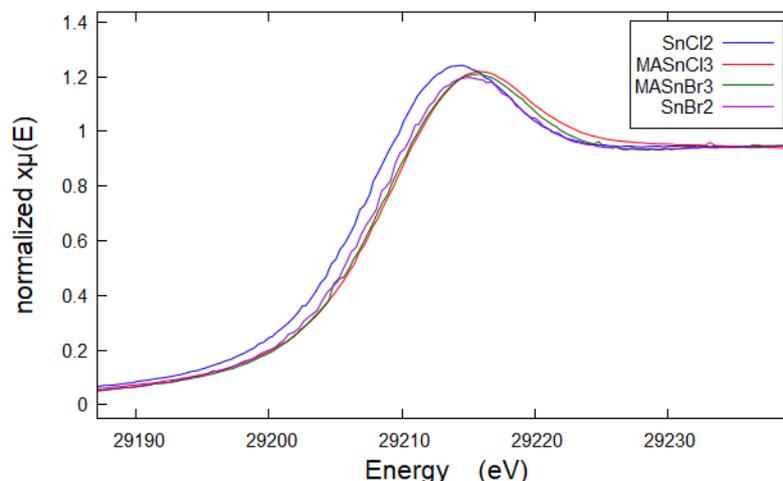


図1 各試料の XANES スペクトル

各試料中の Sn は 2 価で存在するが、参照試料  $\text{SnCl}_2$  の XANES スペクトルは他の試料のスペクトルと比較して大きくずれがあることから Sn の価数に違いがあることが示唆される。

そこでまず、 $\text{SnCl}_2$  と  $\text{SnBr}_2$ 、前回測定した  $\text{SnI}_2$  と  $\text{SnI}_4$  との比較を行った。それぞれ得られた動径構造関数 (図2、3) を比較すると、 $\text{SnBr}_2$  の動径構造関数は、第一配位圏である Br のピークが 2~2.5 Åに見られ、これは  $\text{SnI}_4$  の構造に類似することから Sn の酸化により  $\text{SnBr}_2$  から  $\text{SnBr}_4$  に変化している可能性がある。また、 $\text{SnCl}_2$  の動径構造関数は 2~2.5 Å と 2.5~3 Å にピークが見られるが、フィッティングの結果、2.5~3 Å のピークは  $\text{SnCl}_2$  の構造と一致しており、Sn の酸化による構造の変化は認められない。このことを踏まえて  $\text{MASnCl}_3$  および  $\text{MASnBr}_3$  中の Sn の価数変化を検討する必要がある。

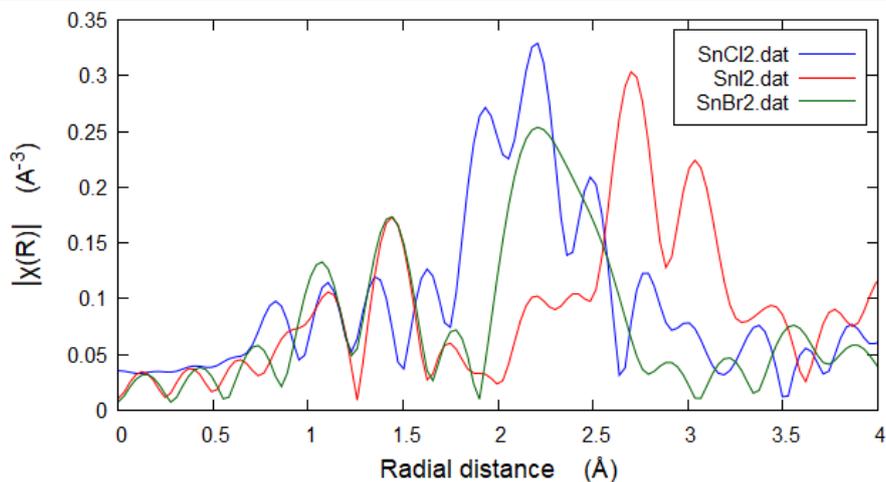


図 2 SnCl<sub>2</sub>、SnBr<sub>2</sub>、SnI<sub>2</sub> の動径構造関数

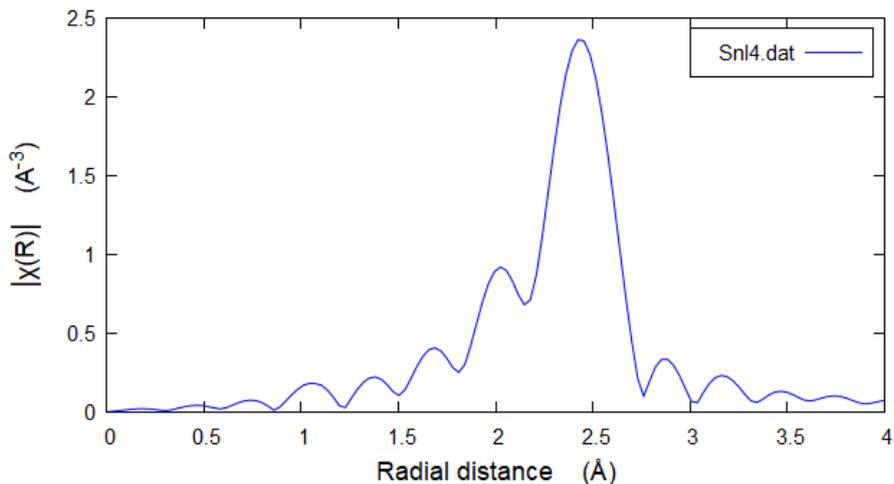


図 3 SnI<sub>4</sub> の動径構造関数

## 5. 今後の課題

参照試料として準備したペロブスカイトの合成原料である SnBr<sub>2</sub> における Sn の酸化が確認されたことから、不純物の少ないペロブスカイトを作製するために合成原料の酸化について十分注意を払う必要がある。また、単一の物質の解析のみでは欠陥の詳細について議論することが難しく、不純物の少ないペロブスカイトの合成に努めると同時に時間経過による酸化過程を計測することで欠陥の特定ができると考える。

## 6. 参考文献

- [1] A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**  
 [2] M. A. Kamarudin *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

XAFS、ペロブスカイト、欠陥

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2023年 3月)