

ペロブスカイト結晶の光安定性の調査 Investigation of Photostability of Perovskite Crystals

柴山 直之^a, 榊 一真^a, 齋藤 直^a, 中村 唯我^b, 池上 和志^{a,c}
Naoyuki Shibayama^a, Kazuma Sakaki^a, Nao Saito^a, Yuiga Nakamura^b, Masashi Ikegami^{a,c}

^a 桐蔭横浜大学, ^b (公財)高輝度光科学研究センター, ^c ペクセル・テクノロジーズ株式会社
^a Toin University of Yokohama, ^b JASRI, ^c Peccell Technologies, Inc.

ペロブスカイト太陽電池は世界中で活発に研究されており、変換効率は過去 10 年間で 3.8% から 25.7% に急速に上昇した。ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率はシリコン太陽電池に匹敵しつつあり、研究ステージから実用化フェイズへと研究が移行する段階になってきている。しかしながら、太陽電池でありながら光に対する耐久性はいまだ低く、劣化の原因は明確になっていない。フォトルミネッセンスを用いた分解過程などの報告はあるものの、測定自体がペロブスカイト結晶の分解の原因となっており、ペロブスカイト結晶の分解過程を調査するためには不十分であった。本研究では、ペロブスカイト結晶層に光照射を実施しつつ、2 次元広角 X 線回折測定 (2D-WAXS) を用いてペロブスカイト結晶の結晶性を調査した。

キーワード： ペロブスカイト型鉛ハライド結晶、ペロブスカイト太陽電池、2 次元広角 X 線回折測定

背景と研究目的：

ペロブスカイト太陽電池は世界中で活発に研究されており、変換効率は過去 10 年間で 3.8% から 26.1% に急速に上昇した[1,2]。このペロブスカイト太陽電池の変換効率はシリコン太陽電池に匹敵するものであり、実用化の機運が高まってきた。実用化の検証が進むにつれて、ペロブスカイト太陽電池は光や水に弱く、ペロブスカイト結晶が分解し、 PbI_2 へと変化することがわかってきた[3]。そのため、ペロブスカイト太陽電池の実用化のためには、光や水による劣化過程を調査することが重要であるが今までどのような劣化過程を生じているかは分かっていなかった[4]。

本研究では、光と水分を制御した状態で 2 次元広角 X 線回折測定 (2D-WAXS) を用いてペロブスカイト結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の劣化過程を調査した。それにより、ペロブスカイト結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が経る劣化過程を明らかにした。

実験[5]：

試料作製法

ヨウ化鉛(II) (TCI 社製) とヨウ化メチルアンモニウム (TCI 社製) を 1:1 の割合で混合し、溶液濃度が 1.3 mol/L になるように DMF に溶解させた。その後、1 時間攪拌することでペロブスカイト前駆体溶液として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前駆体溶液をそれぞれ得た。これらのペロブスカイト前駆体溶液をスピコート法を用いて FTO ガラス/ TiO_2 膜上に塗布し、10 秒間 1000 rpm でプレ回転させた後、30 秒間 4000 rpm させることで成膜した。その後、130°C に設定したホットプレート上で加熱することにより、ペロブスカイト結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を得た。

測定条件：

ペロブスカイト結晶膜の 2D-WAXS 測定は BL19B2 に設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いて測定した。2 結晶分光器は X 線波長が 12.39 keV (1 Å) となるように設定し、2 結晶分光器下流に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料に入射する X 線を $0.02 \times 0.3 \text{ mm}^2$ 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの回折 X 線は、二次元検出器 PILATUS 300K を用いて検出した。光量の調整には、試料上流側にリボルバー式のアッテネータを 1 枚入れた。試料のア

ライメントは試料ステージ Zs, Rxs, Rys 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。測定の際、試料への X 線入射角は回折計 Th 軸で設定し、今回の実験では 5 度を用いた。また、ペロブスカイト結晶の水分に対する劣化を調査するために、カプトンフィルムを用いて密閉空間を作製し、レーザーで照射が可能となるように調整した (図 1)。レーザーの光量は太陽光と合わせるために、 100 mW/cm^2 を用いた。

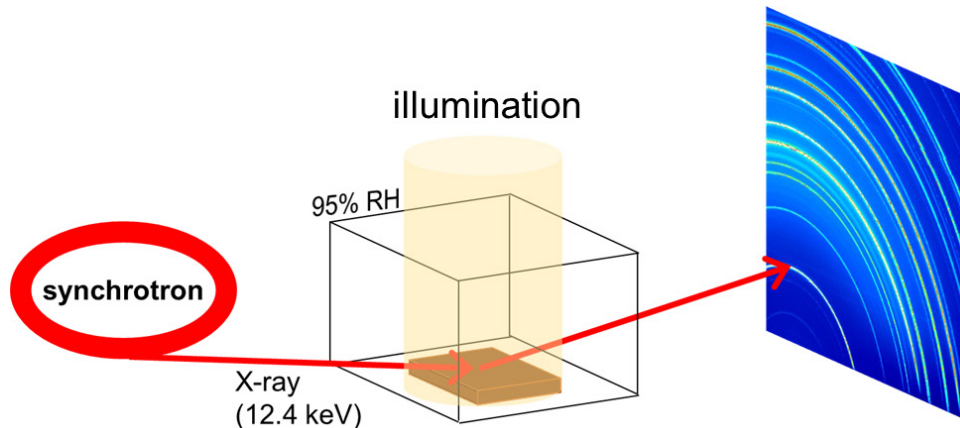


図 1 Schematic diagram of the *in situ* 2D-WAXS measurement system under light radiation and humid conditions.

結果および考察[5] :

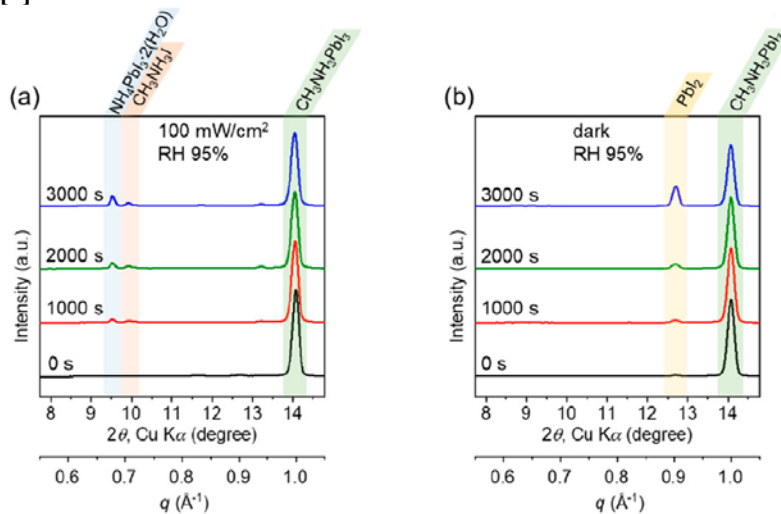


図 2 Time evolution of integrated 1D-WAXS patterns of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ polycrystalline thin films under (a) illumination and humid conditions and (b) humid conditions (black line: after 0 s; red line: after 1000 s; green line: after 2000 s; blue line: after 3000 s).

光と水分が共存しているとペロブスカイト結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と CH_3NHI に分解することが分かった。

参考文献 :

- [1] T. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1058.
- [2] X. You, et al., *Science* **2022**, *377*, 531.
- [3] H. Kanda, et al., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, 1222.
- [4] M. Abuhelaiqa, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, *4*, 3424.
- [5] N. Shibayama, et al., *ACS Materials Lett.*, **2022**, *4*, 2409.