

ハライド系ペロブスカイトの電気輸送特性と化学的安定性： イオン伝導性の影響

Electrical Transport Properties and Chemical Stability of Halide Perovskite:

Effect of Ionic Conductivity

東大工¹ ◯山口 周¹, (D)Wang, Kai²

Univ. of Tokyo¹

E-mail: yamaguchi@material.t.u-tokyo.ac.jp

臭化物系ならびにヨウ化物系ハイブリッドペロブスカイトの電気輸送特性や化学的安定性については未だに謎が多い[1]。特に、イオン伝導性については、当初よりその影響が示唆されてきているものの[2, 3]、定性的な議論に終始しているのが現状である。本研究では、筆者らが行ってきた固体電気化学的方法による電子及びホールの部分伝導度、ならびに交流インピーダンス法による全電気伝導度測定の結果を基にして最近の報告との比較を行い、電気輸送特性について総括する。臭化物系ならびにヨウ化物系ともに常温付近の暗条件では、高ハロゲン活量領域を除くほとんどの領域でイオン伝導性が優勢な「電解質」として機能していることが明らかになった[4]。高ハロゲン活量領域では、ホール伝導とイオン伝導が同等（臭化物系）あるいはホール伝導が高く（ヨウ化物系）、臭化物系の方がイオン伝導性が高く観察されている。

欠陥化学的な考察から、常温付近では陽イオンサイトの欠陥が凍結された状態で、アニオンサイトの欠陥平衡だけが生じる Schottky 型欠陥の部分平衡状態であると推定される。高ハロゲン活量では p 型伝導が、低ハロゲン活量では n 型伝導がイオン伝導に次ぐ少数キャリアとなり、中間で p-n 遷移が生じる。低ハロゲン活量（還元）領域で期待される n 型伝導が優勢になることはなく、比較的深い準位に電子トラップが生じていると考えられる。

ペロブスカイト相の相平衡実験から、臭化物系は幅広いハロゲン活量の範囲でペロブスカイト相が安定となると推定される。一般に電解質の安定領域は電気化学（電位）窓によって決定されるため、多くの場合バンドギャップより低エネルギー（低電位差）で電気分解が生じる。例えば水の場合には、室温では電位窓の 1.23V という低電圧で電気分解が起こり、水素ガスと酸素ガスが発生する。臭化物およびヨウ化物系ではバンドギャップはそれぞれ約 2.3 eV および 1.7eV と報告されているが、電位窓は前者では最大で 1.3 V 程度、後者では更に小さいと考えられ、反応進行に必要な過電圧を無視するとこの電圧を超えると電気分解が起こる。このイオン移動による電気化学的反応がこれらの系の化学的不安定性の原因と考えられる。

本研究は科学研究費補助金（17H01317）による成果である。

参考文献

- [1] Snaith, H. J., *Nat. Mater.* 17, 372–376 (2018).
- [2] Yang, T. Y. *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54, 7905–7910 (2015).
- [3] Senocrate, A. *et al.*, *Solid State Ionics* 321, 69–74 (2018).
- [4] Wang, K. *et al.*, Submitted