

FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃/MO₂ (M = Ti, Sn) の熱安定性評価Evaluation of thermal stability of FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃/MO₂ (M = Ti, Sn) at high temperature早大理工¹, 宇宙研², 桐蔭横浜大学³° 小藪江幹太^{1,2}, 池上和志³, 宮坂力³, 小林大輔², 山本知之¹, 廣瀬和之^{1,2}Waseda Univ.¹, ISAS/JAXA², Toin Univ.³° Kanta Osonoe^{1,2}, Masashi Ikegami³, Tsutomu Miyasaka³, Daisuke Kobayashi²,
Tomoyuki Yamamoto¹, Kazuyuki Hirose^{1,2}

E-mail: osono-kan0402@ruri.waseda.jp, tymmt@waseda.jp

<研究背景と目的> カチオンが有機分子と無機イオン、アニオンがハロゲンである有機無機ハイブリッドペロブスカイト (以下ペロブスカイトと呼ぶ) の中で、CH₃NH₃⁺ (MA⁺) や (NH₂)₂CH⁺ (FA⁺) を含むものは、可視光に対して高い吸光係数を持つ。そのため、それに電極や正孔輸送層、電子輸送層を加えて太陽電池として用いることが期待されている[1]。しかしながら、MA⁺を含むペロブスカイト MAPbI₃ を吸光層とした太陽電池は、長期間使用した際に熱や空気中の水分、X線などの様々な外的要因により組成や構造が変化しエネルギー変換効率が低下することが問題点として挙げられる[2]。特に、熱による効率低下が著しく、85°Cで24時間加熱することにより変換効率が11%から3%まで低下している[3]。その原因として、加熱によるPbI₂への分解や、ペロブスカイトと電子輸送層の界面での剥離によるvoidの生成などが報告されている[3]。また、その効率低下が電子輸送層の物質種に依存することが知られており、例えば電子輸送層にTiO₂を用いた場合、50分の使用で効率が15%から6%に大幅に低下するが、SnO₂を用いた場合は18.5%から13%の低下に留まるとの報告がある[4]。組成や構造、効率の観点から高い熱安定性が期待されているFA_{1-x}Cs_xPbI₃における、上記のような電子輸送層の物質種の違いによる熱安定性の変化については、未だ検討が進められていない[5]。そこで、本研究では、FA_{1-x}Cs_xPbI₃を異なる二種類の電子輸送層の上に成膜し、熱安定性を分解や、結晶構造及び形態の変化の観点から評価した。

<実験方法> 電子輸送層として、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層に最も多く利用されているTiO₂と、TiO₂と同様に高効率な電子輸送層として期待されているSnO₂を選択した。TiO₂の場合、まず、洗浄したガラス基板の上にTi(IV)diisopropoxide bis(acetylacetonate)溶液をスピコートし、それを加熱してTiO₂層を成膜した。SnO₂の場合は前駆体溶液をSnCl₂・2H₂Oと替えて同様に成膜した。次に、それらの上にFA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃前駆体溶液をスピコートし、加熱することでFA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃層を成膜した。これら試料を窒素中にて85°Cで0、1、3、12、24時間保持した。なお、加熱時間が24時間でない試料は、加熱時間と保管時間の合計が24時間になるよう、窒素中で加熱せずに保管した。その後、結晶構造の変化と分解による第2相の出現をX線回折測定(XRD)で、また形態変化を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた断面観察で評価した。

<実験結果と考察> XRDの測定結果(Fig. 1)から、両試料のFA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃からの回折パターンは加熱の有無で変化しておらず、結晶構造は変化していないことが確認された。一方、分解により現れる第2相であるPbI₂が、0時間加熱後(24時間保管後)の両試料においてもわずかに出現していたが、24時間加熱後は、電子輸送層にTiO₂を用いた場合はその強度が増加したのに対して、SnO₂を電子輸送層とした場合はほとんど増加しなかった。また、断面SEM観察像(Fig. 2)から、24時間加熱後の試料は共にFA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃にvoidが観察され、voidの大きさは両試料共に同程度であることが確認された。以上の結果から、分解相PbI₂の出現は電子輸送層によって程度が異なるが、voidの成長は電子輸送層に影響されないことが確認され、voidの成長がPbI₂の増加とは関係無く起こることが示唆された。

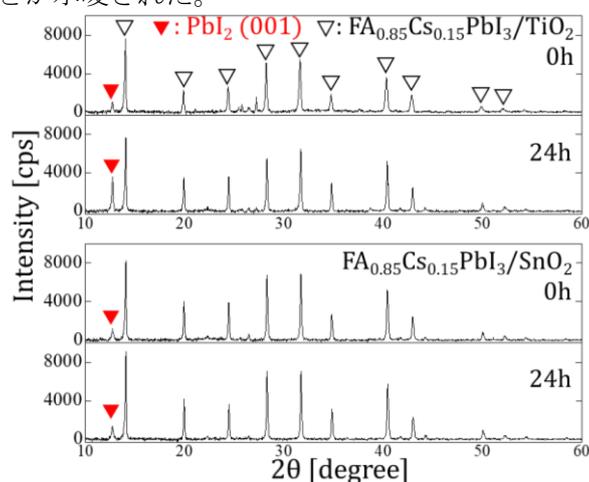


Fig. 1: XRD patterns of FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃/TiO₂ and FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃/SnO₂ after heat treatments at 85°C for 0 and 24 hours.

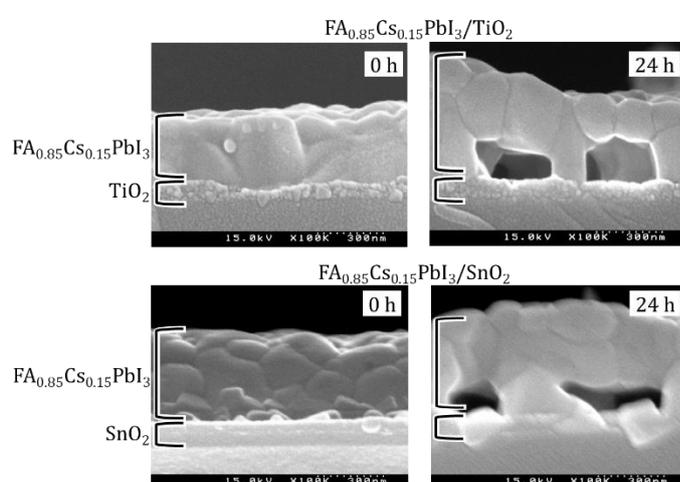


Fig. 2: Cross-sectional SEM images of FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃/TiO₂ and FA_{0.85}Cs_{0.15}PbI₃/SnO₂ after heat treatments at 85°C for 0 and 24 hours.

参考文献

- [1] M. Saliba et al., Energy Environ. Sci., **9**, 1989-1997 (2016). [2] D. Wang et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, **147**, 255-275 (2016).
[3] B. Conings et al., Adv. Energy Mater., **5**, 1500477 (2015). [4] W. Ke et al., Am. Chem. Soc. Chem. Mater., **137**, 6730-6733 (2015).
[5] Z. Li et al., Am. Chem. Soc. Chem. Mater., **28**, 284-292 (2016).