

フッ化物系有機無機ペロブスカイト太陽電池の理論設計

Theoretical Design of Fluoride Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells

工学院大先進工 〇本郷 達也, 高橋 潤樹, 高羽 洋充

Kogakuin Univ. 〇Tatsuya Hongou, Junna Takahashi, Hiromitsu Takaba

E-mail: takaba@cc.kogakuin.ac.jp

1. 緒言 ペロブスカイト構造は ABX_3 の結晶構造からなり、特に有機無機ペロブスカイト化合物 $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI₃) は、高効率な太陽電池材料として注目されている。また様々な組成が考えられることからバンドギャップや光吸収に関する量子化学計算を用いた研究がなされている。しかし一般的な MAPbI₃ は、水との反応によって構造が変化してしまい、劣化するという問題がある。そのため、耐水性を有する組成の探索が課題となっている。そこで本研究では A サイトに疎水性材料であるフッ化物を含有したペロブスカイト構造の安定性と電子状態および水の吸着特性を密度汎関数法(DFT)で評価した。

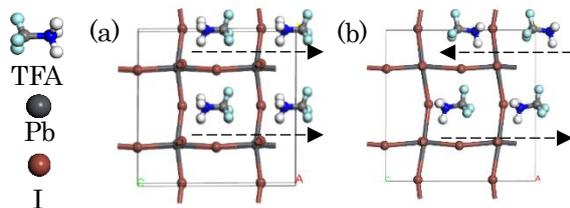
2. 計算方法 安定構造と電子構造の解析には平面波を基底とする一般化勾配近似 (GGA, PBE)を用いた。また、初期構造は立方晶 MAPbI₃ の A サイトを置換することで構築した。A サイトイオンの分子配向を、(a)同一方向にしたものと(b)一列おきに配向性を変えた2つの構造を考慮した。水の吸着エネルギーは、(001)表面上に水分子を配置した計算から求めた。

3. 結果と考察 フッ化物の一例として CH_3NH_3 (TFA)の計算結果を示す。DFT 計算から得られた TFAPbI₃ 構造最適化後の構造を Fig.1 に示す。Fig.1 に見られるように Pb-I 格子の歪みに違いが見られた。格子定数、バンドギャップおよび全エネルギーについてまとめたものを Table 1 に示す。A サイトの向きを変えることで b 軸方向に格子が伸長していることがわかる。これにより A サイトの周りに空間ができ、Pb-I の距離が変化することで、バンドギャップに変化が出たと考えられる。また、構造(a)と(b)の全エネルギーの比較から、(b)の構造が安定していると言える。また、MAPbI₃ (001)表面モデルと Fig.1(a)の表面モデルにおける水分子の吸着エネルギーの計算結果を Table 2 に示す。TFAPbI₃ 表面モデルにおける吸着エネルギーは MAPbI₃ よりも小さく、A サイトに TFA を置換することで水分子の吸着を抑制することができると考えられる。

参考文献 1) H. Takaba et al., Chem. Phys., 485-486, 22-28 (2017)

Table 1 Calculated lattice constants and energy

組成	格子定数 a,b,c [Å]	バンドギャップ [eV]	全エネルギー [eV]
MAPbI ₃	12.66 12.68 12.82	1.56	-25010.31
Parallel 型	12.90 12.91 13.09	1.94	-40506.94
Opposite 型	12.92 13.12 12.91	1.65	-40507.34

Fig.1 TFAPbI₃ model

(a)Parallel 型 (b)Opposite 型

Table 2 Adsorption energy of water

表面モデル	吸着エネルギー [kcal/mol]
MAPbI ₃	-8.34
Parallel 型 TFAPbI ₃	1.25