官能基を有するアミンを用いたペロブスカイト化合物の作製と評価(II) −構造と表面特性に及ぼす水素結合の効果−

Fabrication and Evaluation of Perovskite Materials Composed of Amines with Functional Group (II) - Effect of Hydrogen Bond on Structure and Surface Properties -

上智大理工 [1] ○(M1)荒井良介 [1]，藤田正博 [1]，竹岡裕子 [1]，陸川政弘 [1]

Sophia Univ. [1], ○Ryosuke Arai[1], Masahiro Fujita[1], Yuko Takeoka[1], Masahiro Rikukawa[1]

E-mail: y-tabuch@sophia.ac.jp

【緒言】二次元ペロブスカイト化合物 A_2PbX_4 ($A = RNH_3^+$, $X = Cl^-, Br^-, I^-$)は安定性に優れ、ペロブスカイト太陽電池の長寿命化への貢献が期待できる。二次元ペロブスカイトのアルキルアンモニウム末端にカルボキシ基を導入することで、アンモニウム分子間に水素結合を形成し、相転移が抑制されることが明らかとなっている。[1] 本研究では、アンモニウム分子間の水素結合がペロブスカイト構造と表面特性に及ぼす効果を解明するため、カルボキシ基を含むアルキルアミンからなるペロブスカイト中に働く水素結合力を表面自由エネルギー(SFE)の観点から評価した。

【実験】(1)薄膜の作製 PbI_2 と $HOOC(CH_2)_6NH_3I$ (7-AHAI)をモル比 1 : 2 で *N*, *N*-dimethyformamide に溶解し、スピンコート法により $(7\text{-AHA})_2PbI_4$ 薄膜を作製した。比較として、$CH_3(CH_2)_6NH_3I$ (HeAI)を用いて、$(HeA)_2PbI_4$ 薄膜を同様に作製した。(2)薄膜の評価 各薄膜の XRD 測定により構造を評価した。SFE が既知のプローブ液体 3 種(水、ジヨードメタン、エチレングリコール)を用いて各薄膜の接触角を測定し、Owens-Wendt 理論により SFE (γ)を算出した。算出した SFE からメソポーラス酸化チタン m-TiO_2 (T/SP, 18NR-T)、及び spiro-OMeTAD との接着仕事(W)を求めた。

【結果と考察】$(7\text{-AHA})_2PbI_4$ 及び$(HeA)_2PbI_4$ の XRD 測定の結果、それぞれ 4.7°、4.8°を第一回折とする一連の回折が観察され、同様の層状構造の形成が示された。水、ジヨードメタン、エチレングリコールに対する$(7\text{-AHA})_2PbI_4$ と$(HeA)_2PbI_4$ 薄膜の接触角はそれぞれ 7.2°、36.5°、20.8°及び 42.8°、44.9°、18.0°であった。接触角を用い、Owens-Wendt 理論 [2] により算出した各ペロブスカイトの SFE 及び m-TiO_2、spiro-OMeTAD との接着仕事を表 1 に示す。$(7\text{-AHA})_2PbI_4$ は$(HeA)_2PbI_4$ と比較して SFE の水素結合成分である γ^h の値が大きく、その結果 γ^{Total} が大きくなった。導入したカルボキシ基により、水素結合力が増加することが明らかになった。$(7\text{-AHA})_2PbI_4$ はいずれの接着仕事 W においても$(HeA)_2PbI_4$ よりも大きな値を示した。カルボキシ基を導入することで、水素結合力が増加し、m-TiO_2 及び spiro-OMeTAD との接着性が向上することが明らかになった。

Table 1. SFE and bonding work calculated by Owens-Wendt theory

Film	$\gamma^{d\,a}$ / mJ m^{-2}	$\gamma^{h\,b}$ / mJ m^{-2}	$\gamma^{Total\,c}$ / mJ m^{-2}	$W^{T/SP\,d}$ / mJ m^{-2}	$W^{18NR\text{-}T\,e}$ / mJ m^{-2}	$W^{spiro\text{-}OMeTAD\,f}$ / mJ m^{-2}
$(7\text{-AHA})_2PbI_4$	29.6	43.5	73.1	146	148	143
$(HeA)_2PbI_4$	28.1	28.9	57.0	129	131	123

[a] Dispersion force. [b] Hydrogen bond force. [c] Total of SFE. Bonding work with [d] T/SP, [e] 18NR-T, or [f] spiro-OMeTAD.

1. R. Arai, *et. al.*, *ACS Omega*, **2**, 2333 (2017). 2. D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).