

# 第一原理計算を用いたペロブスカイト太陽電池の劣化経路の解明

## Study of the Degradation Pathways for Perovskite Solar Cells by First Principles Calculations

○三浦 昌平<sup>1</sup>、山口 直也<sup>2,3</sup>、澤端 日華瑠<sup>3</sup>、Md. Shahiduzzaman<sup>3</sup>、

當摩 哲也<sup>1,2,3\*</sup>、石井 史之<sup>2,3</sup> (1. 金大院新、2. 金大院自、3. 金大 NanoMaRi)

○S. Miura<sup>1</sup>, N. Yamaguchi<sup>2,3</sup>, H. Swahata<sup>3</sup>, M. Shahiduzzaman<sup>3</sup>, T. Taima<sup>1,2,3\*</sup>, F. Ishii<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup>GRAfiniti, Kanazawa Univ., <sup>2</sup> Grad. Sch. of Sci. & Tech., Kanazawa Univ., <sup>3</sup>NanoMaRi, Kanazawa Univ.)

\*E-mail: taima@se.kanazawa-u.ac.jp

【はじめに】近年、ペロブスカイト (ABX<sub>3</sub>)太陽電池について、無機有機混合のトリプルカチオン型ペロブスカイト太陽電池では 25%を超える高い変換効率と高い耐久性が報告されているが、無機材料の CsPbI<sub>3</sub> ペロブスカイト太陽電池は耐久性が低いことが問題である。我々は、CsPbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> (x=0, 2, 3)の系において、I から Br に段階的に置換させて X サイトのイオンサイズを変えることにより、材料安定性の指標である Tolerance factor が向上し、耐久性が向上することを報告した<sup>1)</sup>。しかし、劣化経路などが特定できず、耐久性向上の原因が不明であった。現在、第一原理計算でエンタルピーを求め、金属酸化物、金属硫化物<sup>2)</sup>やペロブスカイト太陽電池<sup>3)</sup>の耐久性を評価する手法が確立されている。本研究では、CsPbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> (x=0, 1, 2, 3)について、第一原理計算を用いてエンタルピーを求め、ペロブスカイト太陽電池の劣化経路の特定を行った。

【研究方法】以前報告したデバイス作製の研究で得られた CsPbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> (x=0, 1, 2, 3) の Black 相 (α 相, cubic) の成膜直後と成膜後 72 時間大気暴露した実際の XRD データーを用いて、分解される物質のピーク変化の情報を取得した。Pearson's Crystal Data、Atom works、Materials Project の結晶構造データベースから、結晶構造を取得し、擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算の計算コードである Openmx3.8 を用い、ピーク変化の計算を行った。密度汎関数における交換相関汎関数には、GGA-PBE を用いた。また、計算には北陸先端大の HPC システムである KAGAYAKI を用いた。

【結果と考察】各種ペロブスカイト膜の XRD パターンを Fig. 1 に示す。CsPbI<sub>3</sub> は大気暴露後にピークが消失し、新たなピークが現れるが、分解後の物質の同定はできなかった。CsPbI<sub>2</sub>Br, CsPbIBr<sub>2</sub>, CsPbBr<sub>3</sub> は大気暴露後もピークを保持した。CsPbBr<sub>3</sub> は、大きな分解は見られなかった。エンタルピー(ΔH)を計算するため、分解前と分解後の状態を Table. 1 のように仮定した。ΔH は下記の (1) 式より求めた。

ΔH = (分解後の物質の持つエンタルピーH) - (分解前の物質の持つエンタルピーH) …… (1)

ΔH < 0 であれば、分解が進むことを意味する。CsPbI<sub>3</sub> では ΔH < 0 なので、分解が大きく進む。CsPbI<sub>2</sub>Br, CsPbIBr<sub>2</sub> は CsPbI<sub>3</sub> より ΔH が大きいことから、より安定に存在できる。CsPbBr<sub>3</sub> は ΔH > 0 なので、分解せずに安定に存在できることになる。以上のように、ペロブスカイト膜の安定性はエンタルピーにより説明が可能であり、エンタルピーが大きい材料系により安定なペロブスカイト膜を作製できることが示唆された。

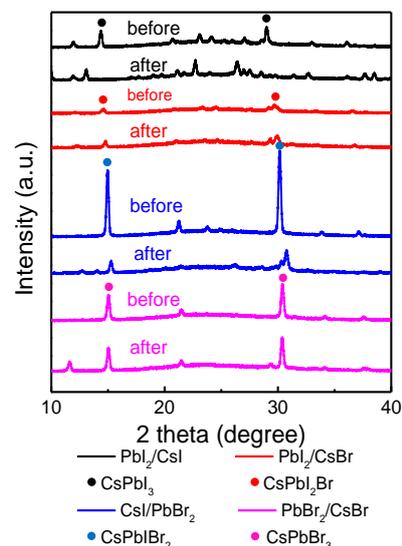


Fig. 1 大気暴露前後の XRD パターン

Table. 1 CsPbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> (x=0, 1, 2, 3)からの分解経路別のエンタルピー変化

分解前の状態	分解後の状態	ΔH (kJ/mol)
CsPbI <sub>3</sub> (α, cubic)	CsI (cubic), PbI <sub>2</sub> (hexagonal)	-9.8015
CsPbI <sub>2</sub> Br (α, cubic)	CsI (cubic), PbI <sub>2</sub> (hexagonal), PbBr <sub>2</sub> (orthorhombic)	-3.6041
CsPbIBr <sub>2</sub> (α, cubic)	CsI (cubic), PbBr <sub>2</sub> (orthorhombic)	10.2376
CsPbBr <sub>3</sub> (α, cubic)	CsBr (cubic), PbBr <sub>2</sub> (orthorhombic)	29.3825

【参考文献】1) 深谷 翔子他 : 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, no. 20a-PB2-17 (2019). 2) V. Stevanovic *et al.*, Phys. Rev. B, **85**, 115104 (2012). 3) A.Ciccioli *et al.*, J. Phys. Chem. Lett., **9**, 3756-3765 (2018).