

有機鉛ペロブスカイトの材料劣化機構の in-situ 解析 In-situ Analysis of the Degradation Process of Organo-Lead Halide Perovskite

宮寺 哲彦^a, 新井 康司^b, 杉田 武^a, 小金澤 智之^c
Tetsuhiko Miyadera^a, Koji Arai^b, Takeshi Sugita^a, Tomoyuki Koganezawa^c

^a(国研)産業技術総合研究所, ^b埼玉大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bSaitama Univ., ^cJASRI

有機鉛ペロブスカイト太陽電池は高い変換効率が報告されている一方で、有機化合物を含むイオン結晶であることから材料の耐久性が課題となっており、材料劣化メカニズムを解明することが重要となる。代表的なペロブスカイト材料である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に対して、不活性雰囲気から大気暴露、水蒸気暴露と環境を変化させた際の構造変化を GIWAXS により in-situ 観察した。水蒸気暴露することで回折像が変化していく様子を観察することに成功した。

キーワード： 有機鉛ペロブスカイト太陽電池、GIWAXS、劣化機構

背景と研究目的：

有機鉛ペロブスカイト太陽電池は、ここ 2 年で急速に発展し、20%を超える変換効率が実現していることから高い注目を集め、世界中で研究・開発が加速されている。また、軽量かつフレキシブルな素子を作製することができることから、屋外および屋内問わず設置が可能であり、様々な所で発電に用いることが期待され、新たな市場の創出が期待されている。高い変換効率が報告されている一方で、有機化合物を含むイオン結晶であることから材料の耐久性が課題となっており、材料劣化メカニズムを解明することが重要となる。本研究では劣化のダイナミクスを解析することを目的とし、真空蒸着により作製した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜を不活性雰囲気から大気暴露、水蒸気暴露と環境を変化させた際の構造変化を GIWAXS により in-situ 観察した。

実験：

測定は専用の密閉容器を用いて行った(図 1)。GIWAXS 測定を可能とするため、前後にカプトン窓を有し、外部からガスを導入することにより雰囲気を制御することができ、水蒸気量を計測する露点計を備えている。

測定条件としては、X 線の波長を 0.1 nm とし、 0.25° の角度で入射した。X 線による照射ダメージを避けるため、アッテネータを 3 枚挿入した。検出器は PILATUS300 を用い、カメラ長 144.0 mm とした。露光時間 1 秒で連続的に in-situ 測定を行った。

サンプルは、産総研において真空蒸着法により $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜を作製した。製膜後、大気にさらすことなく N_2 封止し、不活性雰囲気を保ったまま SPring-8 に移送した。SPring-8 において、Ar 置換グローブボックス中で密閉測定容器にサンプルを設置し、BL46XU 測定ステージにセットした。不活性雰囲気下で GIWAXS 像を測定した後、送気ポンプを用いて測定治具内に大気を導入し、GIWAXS 像の経時変化を観察した。15 分後、さらに湿度を増大させるため、測定治具に呼気を導入し、GIWAXS 像の経時変化を観察した。

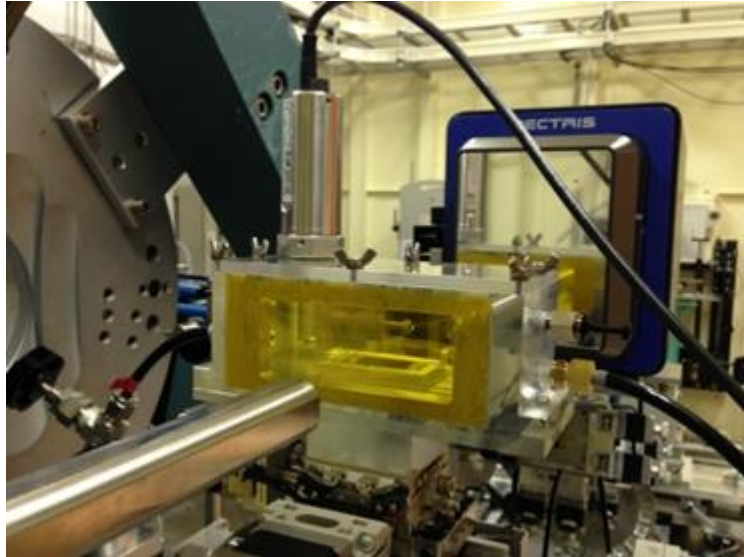


図 1. BL46XU 測定ステージ上に設置した密閉測定容器。パーシラインを通して外部からガスを導入することが可能。露点計を備えており水蒸気量を計測可能。

結果および考察：

測定開始時の回折像を図 2(a)に示す。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 回折を示すリングパターンが観察された。不活性雰囲気測定チャンバーの露点は -31°C だった。送気ポンプを用いて大気を導入し、15 分後(露点 -3°C)の GIWAX 像を図 2(b)に示す。回折像にはほとんど変化は見られなかった。測定ハッチの外部から送気ラインを経由して呼気を吹き込み、水蒸気過剰な条件とした。呼気導入 35 分経過後(露点 23°C)の GIWAXS 像を図 2(c)に示す。新たな回折パターンが観察されており、これは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が分解して PbI_2 が生成したものと考えられる。その後チャンバーを 8 時間放置した後(露点 4°C)測定した GIWAXS 像を図 2(d)に示す。分解生成物の回折強度が強くなっていることが分かった。

以上のことから、呼気による水蒸気過剰な条件で劣化が促進され、 PbI_2 等に分解されていくことが分かった。

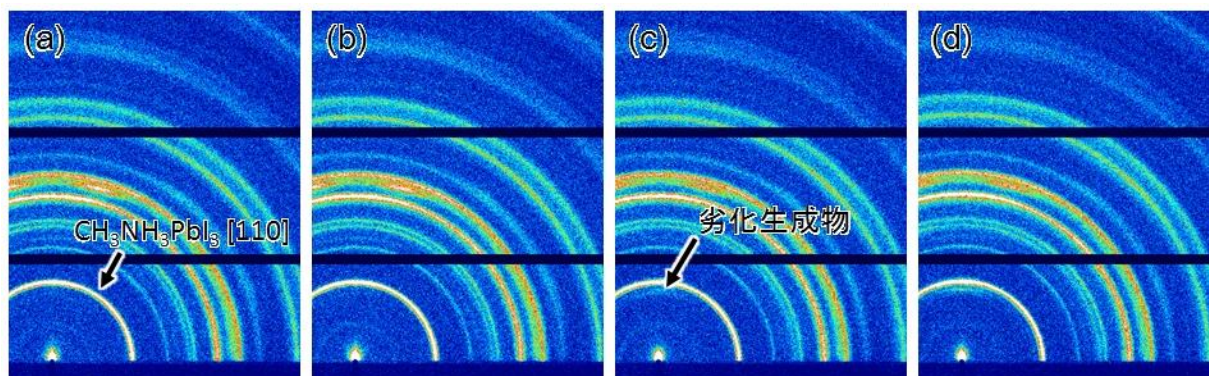


図 2. 各種ガス雰囲気下での $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の GIWAXS 像。(a)窒素雰囲気、(b)大気導入 15 分後、(c)呼気導入 35 分後、(d)呼気導入 8 時間後。

今後の課題：

今回は過剰な水蒸気条件を簡便に実現するために呼気を用いた。今後は、水蒸気量をより定量的に制御することが課題であり、次回以降はバブルリングにより水蒸気を導入する機構を構築したうえで実験を行う予定である。水蒸気濃度の違いによる影響や劣化速度等に関する定量的な解析を行い、劣化のダイナミクスを明らかにしていく。