

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20475

研究課題名（和文）錯体種の設計と反応場の制御による高結晶鉛フリーペロブスカイトの水中合成法の創出

研究課題名（英文）Aqueous phase synthesis of highly crystalline lead-free perovskites by designing complex species and controlling reaction fields

研究代表者

横山 幸司（Yokoyama, Koji）

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：00911158

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：ヨウ化スズ系ペロブスカイト光電変換材料の大気中・水中合成では、ヨウ化スズ原料の可溶化剤であるヨウ化水素酸の劣化と、原料水溶液中や材料中でのスズの酸化が課題であった。そこで本研究では、ヨウ化水素酸よりも安定なアルカリ金属ヨウ化物を可溶化剤に用い、高濃度（0.5 mol/L）でありながら大気中でも安定な原料水溶液を調製した。さらに、還元剤としてアスコルビン酸を添加した原料水溶液中ではスズの酸化が抑制できる上、この水溶液から得られた材料は、既報の材料と比較しても大気暴露後の劣化が抑えられた。以上から、原料水溶液の最適設計と安定化により、大気中・水中でも高品質ペロブスカイト材料の合成が達成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、低環境負荷で安全な合成系を用いて、既存の材料をも凌ぐ高品質・高耐久なヨウ化スズ系ペロブスカイト材料を合成する新規プロセスを確立した。本合成法をベースとすれば、原料水溶液の塗布によるハライドペロブスカイト光電変換層の大気中成膜が実現でき、酸素・水分に弱いとされてきたハライドペロブスカイト材料の化学的転換点となり得るとともに、ハライドペロブスカイト材料と酸素・水分との相互作用に関する基礎研究の進展にも寄与し得る。さらに、本合成法は、禁水設備などの特殊な製造設備を必要としないペロブスカイト太陽電池製造法に展開可能であるため、次世代型太陽電池の実用化・社会実装を加速するものと期待される。

研究成果の概要（英文）：The degradation of the hydroiodic acid solubilizer for tin iodides and the oxidative degradation of tin species in precursor solutions/perovskite materials have been obstacles to the ambient aqueous-phase synthesis of tin iodide perovskites. In this study, alkali iodides, which are more stable than hydroiodic acid, were used as a solubilizer to prepare high-concentration (0.5 mol/L) and stable precursor aqueous solutions in ambient air. Furthermore, the addition of ascorbic acid as a reducing agent in the aqueous solutions inhibited the oxidation of tin species. The perovskite samples obtained from these aqueous solutions exhibited less degradation after exposure to air than previously reported samples. In conclusion, the ambient aqueous-phase synthesis of high-quality perovskite materials was achieved through the optimization and stabilization of precursor aqueous solutions.

研究分野：無機材料化学

キーワード：鉛フリーペロブスカイト ペロブスカイト太陽電池 水中合成

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

簡便な塗布プロセスのみを用いて製造でき、高い変換効率と長期耐久性を兼ね備える次世代型太陽電池は、エネルギー供給システムそのものをより持続可能な構造に変革する可能性を秘めている。有機鉛ハライドペロブスカイト材料は、塗布形成可能でありながら高い変換効率を実現可能であることから、次世代型太陽電池の光電変換材料として注目されているが、人体に有害な鉛を含有するため、鉛をスズ( $\text{Sn}^{2+}$ )に置き換えたスズハライドペロブスカイトの研究が進められている。しかし、この材料は、その環境耐久性(安定性)の低さゆえに実用化には至っていない。スズハライドペロブスカイト材料の耐久性は材料自身の結晶性にも依存するため、実用化に資する高耐久性の実現には、材料の高い結晶性が求められる。しかし、スズハライドペロブスカイト材料の合成系に水分や酸素が存在すると、スズハロゲン化物前駆体が「水和」構造をとるとともに、「酸化」によってその価数が増える。こうした変化はスズペロブスカイト結晶内に望ましくない空孔欠陥を生じ、結晶性を低下させる要因となる。このため、これまでの合成系においては、無水・真空環境の特殊設備や非水系有機溶媒が必須であり、多大な環境負荷とエネルギーが投入されていた。

### 2. 研究の目的

将来に亘って持続可能なスズハライドペロブスカイト材料合成プロセスを実現するには、簡易で低環境負荷な設備や試薬を用いる必要がある。そこで本研究では、大気中・水中で高結晶スズペロブスカイト材料を合成するプロセスを新たに創出することを研究目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 計算予測・機器分析による水溶液中錯体種の同定と最適設計

高結晶スズハライドペロブスカイトの水中合成の実現には、スズハロゲン化物前駆体の水中における「水和」の抑制が鍵となる。そこで、スズ錯体の安定度定数や熱力学データを駆使し、水溶液中でのスズハロゲン化物錯体種の pH、温度およびハロゲン化物イオン濃度依存性などを計算予測する。また、飛行時間型質量分析や紫外可視吸光分析など複数の機器分析による未知錯体種の同定も並行して実施し、「水中でも水和していない」ハロゲン高配位錯体種が安定に得られる前駆体水溶液調製条件を確立する。

#### (2) 還元反応場の構築による錯体種の酸化抑制技術の確立

高結晶スズハライドペロブスカイトの大気中・水中合成を実現するためには、スズハロゲン化物前駆体の「酸化」の抑制も重要である。そこで、反応場の電位を適切に制御し、錯体種を所望の価数に安定化することを試みる。具体的には、低環境負荷な還元剤であるアスコルビン酸(AA、別名: ビタミン C)などの適切な還元剤を選定・添加し、還元剤-スズハロゲン化物錯体種共存の水中合成系において適切な還元反応場を構築する。

#### (3) スズハライドペロブスカイト材料の大気中・水中合成と結晶性・光学特性・耐久性の評価

水和と酸化を抑えた理想的なスズハロゲン化物錯体種を含む前駆体水溶液と有機カチオン源を含む水溶液とを混合し、スズハライドペロブスカイト材料の大気中・水中合成を試みる。得られた材料の結晶性と光学特性を機器分析により評価する。さらに、大気中や高温・高湿環境での結晶性や光学特性の変化を追跡評価し、長期耐久性を評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) 計算予測・機器分析による水中錯体種の同定と最適設計

錯体濃度計算の結果、水溶液中でのスズハロゲン化物錯体種は、低 pH (酸性) 環境で安定に存在し、かつ、ハロゲン化物イオン濃度が高いほどハロゲン高配位錯体種が安定に得られることが明らかとなった。このため、当初はハロゲン化水素酸(HX)をハロゲン化物イオン源に用いて検討を行っていたが、特にヨウ素の場合( $X=I$ )には、ヨウ化水素酸が大気中で容易に酸化してヨウ素が遊離してしまい、所望のスズヨウ化物錯体が得られないことが判明した。そこで研究代表者は、ヨウ化水素酸よりも大気中で安定なヨウ化リチウムやヨウ化ナトリウムを用いた新規合成系を構築することで、高配位のスズヨウ化物錯体を水溶液中で安定に形成することに成功した。最終的には、臭素・塩素系においても同様に、安定なリチウム塩やナトリウム塩を用いても高配位のスズハロゲン化物錯体を水溶液中で安定に形成できることを見出した。ただし、ハロゲン化リチウムやハロゲン化ナトリウムは弱塩基性であり、これら単体では水溶液を酸性環境にすることができなかった。しかし、後述の還元剤であるアスコルビン酸を酸性試薬としても利用することで、スズハロゲン化物錯体種の安定化を達成することができた。

### (2) 還元反応場の構築による錯体種の酸化抑制技術の確立

アスコルビン酸を還元剤として添加した水溶液中のスズハロゲン化物錯体種のスズイオンは、99%が  $\text{Sn}^{2+}$  であり、酸化が効果的に抑制できていることがエレクトロスプレーイオン化飛行時間型質量分析により明らかとなった。代表的な還元剤であるホスフィン酸を添加した系では  $\text{Sn}^{2+}$  比率は 88%にとどまっている。還元剤の還元力の強さはホスフィン酸 > アスコルビン酸であるため、これは還元剤の還元力の強さのみでは説明できない。そこで研究代表者は、アスコルビン酸の特異なキレート作用に着目し、アスコルビン酸分子がスズに配位した錯体を形成して安定化しているのではないかと仮説を提示した。エレクトロスプレーイオン化飛行時間型質量分析において、 $[\text{Sn}-(\text{AA})_n]$  錯体が検出され、本仮説の妥当性を実証した。

### (3) スズハライドペロブスカイト材料の大气中・水中合成と結晶性・光学特性・耐久性の評価

スズハロゲン化物錯体種を含む前駆体水溶液と有機カチオン源を含む水溶液を混合したところ、水溶液中で黒色の粉末試料が過飽和析出した。本試料は、X線回折分析(XRD)により、有機溶媒から得られた既報のスズハライドペロブスカイト材料と同一の結晶構造を持ち、結晶子径が 150 nm を超える、非常に良質な結晶性を示すことが明らかとなった。また、紫外可視近赤外分光(UV-Vis-NIR)分析による光学特性(バンドギャップ)評価でも既報のスズハライドペロブスカイト材料と大差ないことを確認した。大気暴露試験(12時間)を行った結果、アスコルビン酸とハロゲン化ナトリウムを用いて合成したスズハライドペロブスカイト材料は、既報のスズハライドペロブスカイト材料よりも高い耐久性を示し、ほぼ劣化しないことが明らかとなった。これは、アスコルビン酸の還元作用に加え、アスコルビン酸やナトリウムイオンの表面保護作用によるものと考えられるが、X線光電子分光による表面分析からは、アスコルビン酸が表面に多量に存在しているとはいえず、今後は、詳細な劣化抑制メカニズムの解明を行う必要がある。また、スズハライドペロブスカイト試料単体での高温・高湿環境での耐久性は非常に乏しく、特に水分による分解劣化が顕著である。今後は、薄膜化と太陽電池セルの試作を行ったのち、高温・高湿環境での耐久性評価などを改めて検討する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 横山幸司、横山俊、高橋英志
2. 発表標題 アスコルビン酸を用いた高安定なヨウ化スズペロブスカイト光吸収材料の大気中・水中合成法の開拓
3. 学会等名 第73回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池谷駿之介
2. 発表標題 二重ペロブスカイト光発電材料の水溶液中合成に向けた銅・インジウム-ハロゲン化物錯体の同定と制御
3. 学会等名 第4回環境科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池谷駿之介、横山幸司、横山俊、高橋英志
2. 発表標題 二重ペロブスカイトの水溶液中合成を目的とした銅・インジウム-ハロゲン化物錯体構造の最適設計
3. 学会等名 資源・素材2022（福岡）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池谷駿之介、横山幸司、横山俊、高橋英志
2. 発表標題 二重ペロブスカイト光発電材料の水中合成に向けたCu/In-ハロゲン化物錯体構造の制御
3. 学会等名 第15回資源・素材学会東北支部若手の会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------