

氏名	Muhammad Abdelshakour Muhammad Youssef			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第 10231 号			
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	Effects of N and O-based Lewis base additives on crystallinity, carrier recombination and performance of perovskite solar cells (ペロブスカイト太陽電池の結晶性、キャリア再結合および性能におけるNおよびOベースのルイス塩基添加剤の効果)			
主査	筑波大学教授	工学博士	松石 清人	
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	丸本 一弘	
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	鈴木 義和	
副査	筑波大学准教授	Ph.D.	Jung Mincherl	
副査	筑波大学教授	博士(理学)	Islam Ashraful	

論 文 の 要 旨

ペロブスカイト型太陽電池(PSC)は、製造が簡単で低コストでありかつこの数年間でSi太陽電池に匹敵する高い電力変換効率を達成してきたことにより、近年、最も注目されている太陽電池のひとつである。用いられるペロブスカイト材料は、優れた光電特性、長いキャリア再結合寿命、小さい電子及び正孔の有効質量、高いキャリア移動度、広い可視光吸収帯を有しており、これらの驚くべき特徴によりPSCは太陽電池の開発研究において最前線に躍り出てきた。しかしながら、溶液法によって作製されるペロブスカイト膜では、表面や粒界に欠陥が生じ、それらがトラップ状態を形成してキャリア再結合中心として働き、PSCの光起電力性能と安定性に大きな影響を及ぼしてしまう。また、ペロブスカイト膜のモルフォロジーや結晶性がPSCのデバイス性能に強く影響することもわかっている。ペロブスカイト膜がピンホールやクラックを含むと、酸素や水分が膜内部の粒界に容易に浸透して劣化が進んでしまう。このように、結晶欠陥や低い結晶性の膜ではキャリア移動度の低下やキャリア再結合が起これ、デバイス性能が著しく低下する。よって、欠陥の少ない均一で良質の膜を作製する技術を開発することは高効率で安定なPSCを得るための必須条件といえる。そこで、審査対象論文では、高効率で安定したPSCを実現するために、ルイス塩基を添加することによって良質で安定性に優れたペロブスカイト膜を形成する技術を開発することを目的としている。具体的には、様々なタイプのNおよびOベースのルイス塩基添加剤を用いてペロブスカイト膜を作製し、結晶性、キャリア再結合、キャリア移動度および光起電力性能に対するルイス塩基の添加効果を調べている。

まず、本論文では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の成膜において、クロロベンゼン貧溶媒中に β -ジケトンルイス塩基添加剤acac(2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトン))またはR-acac(3-メチル-2,4-ノナンジオン)を添加することによる表面欠陥の不動態化とそれによるデバイス性能の向上について記述している。acac、R-acacの添加によって電力変換効率は無添加のものに比べてそれぞれ19%、45%向上することを明らかにしている。

鉛を使ったPSCの電力変換効率は25.6%に達しているが、含有する鉛の毒性がPSCの広範な用途を妨げている。そこで、鉛の代替物として、優れた光起電力特性を示すSn系ペロブスカイト半導体が研究されてきたが、Sn系PSCはデバイス性能が不十分で安定性の問題を抱えていた。これは、 Sn^{2+} が酸化されやすい傾向にあり、また膜成長が速いためにクラックやピンホールのない均一なペロブスカイト膜を形成することが困難であるためであった。そこで、本論文では次に、Sn系ペロブスカイト膜の良質化と、そのペロブスカイト膜で光生成された電子・正孔の再結合を抑制して効率良く電子輸送層(ETL)へ電子を引き抜くために、ジアミノマレオニトリル(DAMN)ルイス塩基添加剤を提案し、その添加効果を詳しく調べている。

DAMNの添加によって結晶歪が減少し、ペロブスカイト層からETL層へ電子が効率良く引き抜かれるために電子の移動度が向上してキャリア再結合が抑制されることを明らかにしている。その結果、電力変換効率が6.6%から8.1%に向上すると共に、連続光照射下で300時間以上にわたってデバイス安定性が維持されることを見出している。

さらに、本論文では、Sn系PSCにおいて Sn^{2+} から Sn^{4+} への酸化を抑制するために、強力な還元剤であるホルムアミジンスルホン酸(FASO_2H)ルイス塩基の添加効果を調べている。その結果、 FASO_2H を添加すると、ペロブスカイト膜の結晶性が向上し、膜のモルフォロジーが改善され、 Sn^{2+} から Sn^{4+} への酸化が抑制されることを明らかにしている。また、 FASO_2H には疎水性のスルホン酸基が構造に含まれているため、Sn系PSCの光起電力性能の向上のみならず、安定性においても著しく改善されることを見出している。

本論文は4章から構成されている。第1章では、PSCやルイス塩基に関する研究背景が詳細に記述され、研究の動機と研究目的が述べられている。第2章では、使用する材料や添加剤、Pb系及びSn系PSCの作製方法、測定方法について記されている。第3章では、実験結果と考察が述べられている。特に、第3章1節では、Pb系PSCにおける β -ジケトンルイス塩基添加剤(acacとR-acac)の Pb^{2+} 未結合手欠陥(ヨウ素欠損)の不動態化について説明されている。2節では、DAMNルイス塩基添加剤によるSn系PSCのペロブスカイト/ETL界面での電子のpull-push効果について記述されている。3節では、Sn系PSCへの FASO_2H ルイス塩基の添加による Sn^{2+} の酸化抑制とそれによる顕著なデバイス安定性の向上について述べられている。

審 査 の 要 旨

[批評]

溶液プロセスによって比較的容易に低コストで作製可能な高効率太陽電池として注目されているPSCにおいて、高効率で安定したデバイス性能を実現するために、審査対象論文では様々なタイプのNおよびOベースのルイス塩基の添加効果を調べ、良質で安定性に優れたペロブスカイト膜を形成する技術を開発している。ルイス塩基の添加剤を用いてペロブスカイト膜の表面欠陥を不動態化する研究はこれまでも報告されていたが、Pb系PSCとSn系PSCの両方で様々なルイス塩基の添加効果を吟味し、その内の3種類のルイス塩基についてその効果を系統的に調べてPSCの高性能化を実証した点は高く評価できる。

Pb系PSCにおいては、成膜で使用する前駆体溶液へ β -ジケトンルイス塩基(acacとR-acac)を添加することにより、その2つのカルボニル基がペロブスカイト膜の Pb^{2+} 未結合手と結合して表面欠陥を効率よく不動態化することを実験的に明らかにしている。さらに、アルキル鎖の長いR-acacの方が短いacacよりも安定な結合を形成するため、より高い効果を生み出すことも確認している。これらの知見は二座配位子を有するルイス塩基がPSCの表面欠陥を効率良く不動態化することを示すものであり非常に興味深い。

さらに、Sn系PSCで問題となっていた Sn^{2+} の酸化を抑制し、かつ膜質と電子移動度を向上させるために、2つの NH_2 基と2つのCN基を有するDAMNルイス塩基の添加を考案し、見事に電力変換効率とデバイス安定性の両方の向上に成功している。特に、DAMNの添加によってペロブスカイト膜で光生成された電子・正孔の再結合が抑制され、且つ効率良くETLへ電子が引き抜かれることにより電子輸送が向上していることを実験的に実証した点はインパクトが大きい。

また、疎水性のスルホン酸基を構造に含む強還元剤 FASO_2H をSn系PSCに添加することにより、ペロブスカイト膜の結晶性が向上し、 Sn^{2+} の酸化が抑制され、その結果、光起電力性能が向上するのみならず、2880時間にわたって電力変換効率を初期値の90%以内に維持できることを見出している点も高く評価できる。

本論文は、ペロブスカイト型太陽電池の作製において、NおよびOベースのルイス塩基の添加剤を提案し、慎重に成膜条件を検討してデバイス作製に取り組み、丁寧な実験と慎重な解析によってまとめられたものである。特に、Sn系ペロブスカイト太陽電池については、ルイス塩基添加によってデバイス性能の改善と耐久性の向上を実現し、今後の実用化に向けた研究に貢献する重要で貴重な知見を提供しており、優れた博士論文であるといえる。

[最終試験結果]

令和4年2月17日、数理工学研究所科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。