

氏名	五反田 武志
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 8960 号
学位授与年月日	平成 31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	

大面積ペロブスカイト太陽電池の新規成膜法による光エネルギー変換効率の向上

主査	筑波大学教授	理学博士	黒田 眞司
副査	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	産業総合技術研究所チーム長	博士(理学)	近松 真之

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、有機系太陽電池の一つであるペロブスカイト太陽電池に関するものであり、大面積ペロブスカイト太陽電池の新規成膜法開発と光エネルギー変換効率の向上の研究を行った結果を報告している。第1章では、有機系太陽電池の背景と目的が述べられ、2009年に宮坂(桐蔭横浜大)によってペロブスカイト太陽電池が発見されて以降、有機系太陽電池であってもエネルギー変換効率が20%を超えるようになったこと、そしてシリコン系太陽電池では実現が難しい軽量や柔軟性といった有機系太陽電池の特徴を活かしたアプリケーションの実現が期待されている点について述べられている。その実現のためには、エネルギー変換効率の再現性の低さを改善でき、且つ、シリコン系太陽電池のモジュールのような大面積で作製できる成膜法が必要とされ、更に、有機系太陽電池は、塗布成膜された膜で光電変換できることが学術的にも大変興味深い、塗布で成膜された有機バッファと活性層の電子状態については十分に理解されているとは言えない状況について述べられている。

第2章では、大面積化に適した新規な成膜法を検討した結果について述べている。逆型ペロブスカイト太陽電池は低温成膜できる材料で構成されるため、ポリマーフィルム基板上に作製することができ、軽量で柔軟な太陽電池の実現が期待できるデバイス構造である。しかし、逆型ペロブスカイト太陽電池は、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)のような有機層上にペロブスカイト結晶を形成する必要があり、代表的な成膜法の一つである1ステップ法では、ペロブスカイト層に多くのポイドが発生し、エネルギー変換効率が低下する問題がある。大面積化に適した成膜法を検討した結果、ペロブスカイトの前駆体溶液が乾燥する過程で、液膜の自由界面側にガスを吹き付けると(以下、ガスブロー法)、欠損が少ない平滑膜が得られる事について明らかにしている。化学気相成長等であれば、結晶性の基板を起点にしてその

上に綺麗な結晶を成長させることができるが、PEDOT:PSS バッファーのような非晶質の有機バッファー上に結晶成長させる場合、結晶成長の起点が不足することになる。ガスブロー法は、塗布された溶液中に積極的に結晶核を多数生成させることで、全体的に均一な結晶成長が進み、ペロブスカイト層のボイドを抑制できることを述べている。デバイス特性とペロブスカイト層の分析結果を交えて、更に詳しくガスブローの効果の説明している。更に、研究者の多くは、発電エリアが数 mm 角の太陽電池しか作製できないが、申請者は有機薄膜太陽電池の研究において開発した基板構造を利用して、1cm 角のペロブスカイト太陽電池を試作した点も述べており、逆型ペロブスカイト太陽電池でエネルギー変換効率 14% が得られた事についても記述している。また、同じ 1cm 角のペロブスカイト太陽電池の報告例と比較して、ガスブロー法はエネルギー変換効率のばらつきが小さい事も述べている。よって、生産性の向上が期待できる手法であることが示されている。

第 3 章では、逆型ペロブスカイト太陽電池の特性向上のための PEDOT:PSS バッファーの仕事関数の効果について記述している。PEDOT:PSS バッファー上にペロブスカイト層を成膜する手法を見出した一方で、PEDOT:PSS バッファーを使った逆型ペロブスカイト太陽電池は、開放電圧が 0.9V 程度しか得られないという問題があり、これは申請者に限った問題ではなく、他グループの研究機関でも同じ状況である。そこで、PEDOT:PSS バッファーとペロブスカイトの接合界面に着目し、PEDOT:PSS バッファーの仕事関数が、ペロブスカイトの最高占有分子軌道(HOMO)よりも深くなるように変更したことを述べている。これにより本来のペロブスカイト太陽電池と同じように 1V 以上の開放電圧が得られたことについて明らかにしている。これについては、発表者の報告以降、他の研究グループからも PEDOT:PSS バッファーの仕事関数と開放電圧の関係が議論されるようになってきている点も記載されている。なお、深い仕事関数の PEDOT:PSS バッファーとペロブスカイトの界面において電荷移動が起こった結果、真空準位のシフトが起こっている可能性についても明らかにしている。このような界面における電荷移動現象を検討することについては、後述の電子スピン共鳴(ESR)の研究で展開されている。さらに、逆型ペロブスカイト太陽電池のモジュールの作製についても述べられている。5cm 角モジュールのペロブスカイト層を、塗布、ガスブロー、ディップの3つの行程で成膜し、モジュールサイズでエネルギー変換効率 15.0% が得られ、ヒステリシスが少ない良好な IV 特性を得ることが出来たことを明らかにしている。

第 4 章では、逆型ペロブスカイト太陽電池における理解を更に深めるため、PEDOT:PSS バッファーとペロブスカイト界面における電荷移動について、ESR を用いて明らかにした点について述べている。積層膜は、先行研究を参考にして、PEDOT:PSS バッファーとペロブスカイトの積層膜を用いて ESR 信号を検出できるようにしている。ペロブスカイト層の成膜法には、貧溶媒法を利用している。このきの DMSO 添加量は、メソポーラス型ペロブスカイト太陽電池における Park らの先行研究を参考にし、ペロブスカイト前駆体の一部であるヨウ化鉛に対するモル等量付近の添加量を基本条件としている。研究の結果、PEDOT:PSS バッファーの ESR シグナルは、ペロブスカイト層を積層すると減少することを明らかにしている。これは、ペロブスカイト層から PEDOT:PSS バッファーに電子移動が起こり、PEDOT:PSS バッファー中のホール準位を埋めることを示している。光照射すると、更に ESR シグナルが減少することから、ペロブスカイト層のフェルミ準位に、PEDOT:PSS バッファーの仕事関数が一致するように、真空準位がシフトしていることを明らかにしている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、逆型ペロブスカイト太陽電池に適したガスブロー法を明らかにしたことを記述している。更にガスブロー法におけるペロブスカイト材料の影響を明らかにしている。PEDOT:PSS バッファーとペロブスカイト界面については、ESR を用いて電子移動を直接的に確認することも行っている。従って、本研究は、安価でフレキシブルな太陽電池が期待される逆型ペロブスカイト太陽電池の実現の端緒を開く研究であり工学的に高い評価に値するものである。

公聴会において、ペロブスカイト層の成膜法としてガスブロー法を検討した事、及び、バッファー材料とペロブスカイト材料の検討を行った事は理解できるが、この研究における独自性についての説明を求めた。それに対して、標準的なメソポーラス型ペロブスカイト太陽電池とは異なり、逆型ペロブスカイト太陽電池は、粗大なピンホールやボイドが発生し易い特殊な課題が有り、これら課題を解決するために、従来の1ステップ法、2ステップ法、アンチソルベント法よりもガスブロー法が優れている事を実験的に明らかにしたことが研究の独自性である事の説明が得られた。従って、この新規な手法の開発は高く評価できる。ガスブロー法は 2014 年にメソポーラス型太陽電池で先行例があるが、エネルギー変換効率の変化だけが議論されており、その効果は十分に理解されていなかった。本研究では逆型ペロブスカイト太陽電池の課題であったピンホールの低減効果や、従来との結晶成長メカニズムの違いの理解を深めている事の説明も得られた。よって、学術的にも深い洞察が得られたと評価できる。

次に、PEDOT:PSS とペロブスカイトの積層膜は、吸収スペクトルからローバンドギャップ化していたことについて、ペロブスカイトから PEDOT:PSS に電子が移動する一方で、ペロブスカイトがホールドープされた事による結果だと説明があった。これは、ペロブスカイトはホールドープされることによって波動関数が広がり、バレンスバンドの位置が上がるためであり、このようなペロブスカイト材料におけるローバンドギャップ化の現象についての研究はこれまでになく、興味深い結果と考えられる。

次に、ガスブローがペロブスカイトの結晶成長だけに寄与しているとは考え難く、それ以外の効果についての意見を求めた。それに対して、太陽電池の暗電流特性の改善が確認できており、また、ペロブスカイトの結晶成長によるグレインバウンダリーの低減は、光電変換で生じたキャリアの寿命や輸送性の改善に繋がるとの意見が得られた。これは太陽電池のエネルギー変換効率を向上するために有利に働く効果であり、十分に評価できる成果である。

最後に、深い仕事関数の PEDOT:PSS を逆型ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層 (HTL) として使用した場合、開放電圧が 1V を越えるようになったが、それ以外にも IVカーブから並列抵抗が改善していること、直列抵抗が悪化したことが読み取れ、これらについて見解を求めた。それに対して、ESR を用いて、ペロブスカイトから PEDOT:PSS への電子移動が起こっていることを明らかにできたことにより、ペロブスカイトと PEDOT:PSS の界面にはバンドベンディングを生じ、それが整流性を向上させていると考察できるため、これが IVカーブの並列抵抗の改善に表れたとの説明が得られた。直列抵抗については、PEDOT は PSS 配合比が増えると仕事関数が深くなる傾向にあるが、PSS が絶縁体であるため、IVカーブの直列抵抗が悪化する方向に影響するとの説明が得られた。このような微視的な観点からの素子特性向上に関する考察はこれまで報告されておらず、学術的にも応用面でも高く評価できる成果である。

〔最終試験結果〕

平成 31 年 2 月 20 日、数理物質科学研究科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。