

氏 名	岡本 裕二
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 8976 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	Production and efficiency improvement of perovskite solar cells using the new 3-step method (新規 3-step 法によるペロブスカイト太陽電池の創製と高効率化)
主 査	筑波大学准教授 博士(工学) 鈴木 義和
副 査	筑波大学教授 工学博士 松石 清人
副 査	筑波大学教授 博士(工学) 所 裕子
副 査	物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 主幹研究員 博士(工学) 安田 剛

論 文 の 要 旨

【論文内容の要旨】

審査対象の論文は、次世代の高効率・低コスト太陽電池として活発に研究開発が進められているペロブスカイト太陽電池について、主要なペロブスカイト活性層製造プロセスである 2-ステップ法の飛躍的改善をめざし、新たに「3-ステップ法」を確立したことを報告するものである。従来の 2-ステップ法では、 TiO_2 電子輸送層とペロブスカイト活性層の界面に未反応の PbI_2 が残存することが、光電変換特性改善の妨げとなっていた。本研究では、2-ステップでのスピコーティング後に、適切な追加スピコーティングを行うことで、未反応 PbI_2 をペロブスカイト相に転換し活性層の比率を高めるとともに、バンド構造を階層的に制御することで光吸収に有利なデバイス構造を実現するものである。以下、本論文内容の要旨を示す。

本論文、第 1 章では、従来報告されているペロブスカイト太陽電池について、2-ステップ法を中心とする先行研究を俯瞰的に紹介するとともに、活性層の組成制御及びバンド構造制御が太陽電池特性に及ぼす影響について詳述している。特に、環境負荷が小さく、低コスト化に適した湿式プロセスを用いるという制限を課した上で、高効率化を目指すためのアプローチを提案している。

第2章では、ヨウ化メチルアンモニウムおよび臭化メチルアンモニウム溶液を追加スピコートすることにより、未反応 PbI_2 を約 76% 削減することに成功し、追加スピコート溶液中のハロゲン種を変化させることで活性層のバンドギャップを細かく制御できることを見出している。これに加え、追加スピコーティングによるペロブスカイト結晶粒同士の接合性の改善も実現されており、光電変換効率については、2-ステップ法での 12.9% から、ヨウ化メチルアンモニウムを用いた 3-ステップ法での 14.4% にまで改善できたことを報

告している。

第3章では、追加スピコート溶液中のハロゲン化有機アミンに着目し、ヨウ化メチルアンモニウム中のメチルアンモニウム(MA)基をホルムアミジン(FA)基に置換することでさらなる高効率化を検討している。ペロブスカイト構造 ABX_3 の A サイトに入る有機カチオンのサイズは、 MA^+ から FA^+ へと置換することで大きくなることから、活性層のバンドギャップが 1.58 eV から 1.54 eV へと狭窄化し、FA リッチ層が電子輸送増近傍に形成されることで、より太陽光の吸収に適した階層型バンド構造を実現することが可能となった。これにより、光電変換効率を 17.2%にまで改善できたことを報告している。

第4章では、正孔輸送層側にも階層型バンド構造を実現することをめざし、FAI-NaI 溶液を追加スピコートすることにより、ペロブスカイト活性層両面でのバンドギャップ勾配の形成を検討した。XPS 測定により、ペロブスカイト活性層の表面に Na^+ イオンが存在することが示され、NaI 添加量の増加に伴って、バンド構造だけではなく、表面の粒子形状にも良い影響を与えていることが確認できた。このような最適化を実施することで、光電変換効率 19.07%を得ることが可能となった。

第5章では、本研究を総括している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文で研究対象としているペロブスカイト太陽電池は、その歴史はいまだ 9 年間と短いながらも、急激に光電変換効率が改善され続けており、シリコン太陽電池の変換効率に迫る勢いである。本論文は、大気中・湿式成膜でどれだけ効率を上げることが可能か、という問いに真摯に挑んだ研究報告である。審査に際しては、Na ドープ層が形成するバンド位置のデバイス全体としての妥当性、圧力等による格子ひずみの影響、Naドープのデバイス寿命への影響などについても詳しく質疑が行われ、基礎科学的なデバイス構造・プロセス設計に加えて、コストや寿命も含めた工学的な意義が議論された。現在、ペロブスカイト太陽電池の世界最高効率は 23.7%と報告されており、大気中での湿式成膜プロセスでの 19%級デバイスは、世界的に見てもトップレベルの研究成果であると言える。今後、より詳細な物理現象の解明等を通して、さらなる研究の発展が期待される。

また、本論文の主題である 3-ステップ法を記述した2, 3, 4章にそれぞれ対応する部分が、著名な論文誌に掲載・アクセプトされていることに加え、本論文着手のきっかけとなった電子輸送層の多層化(補章)についても論文として公表されていることは高く評価できる。今後の更なる進展が期待される。

〔最終試験結果〕

平成 31 年 2 月 18 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員全員出席のもと、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。