

氏名	Md. Emrul Kayesh
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 8978 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	Performance Enhancement of Solution-Processed Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells (溶液プロセスによって作製された有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の性能向上)
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 博士(理学) 櫻井 岳暁
副査	筑波大学 教授 博士(理学) Ashraful Islam

## 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電力変換効率が高いため、近年、注目を集めている。世界中の研究者らの精力的な研究により、PSCの電力変換効率はこの数年間でSi太陽電池に匹敵する値に達した。しかしながら、水分や酸素に対する安定性および鉛含有であるが故の毒性の問題が、PSCの商品化を妨げている。一方、ペロブスカイト膜のモルフォロジーおよび結晶性がPSCのデバイス性能に強く影響することもわかってきた。ペロブスカイト膜がピンホールを含むと、酸素や水分が膜内部の粒界に容易に浸透して酸化が進む。よって、ピンホールのない均一で良質の膜形成は、高効率で安定なPSCを得るための必要条件と言える。

審査対象論文では、高効率で安定したPSCを実現するために良質のペロブスカイト膜を形成する技術を開発することをまず一つ目の目的としている。第2章では、ペロブスカイト膜の作製に広く使用されているアンチソルベント法をMAPbI<sub>3</sub>膜（MAはメチルアミン）の形成に適用し、貧溶媒としてトルエン、クロロベンゼン、p-キシレンおよびエーテルを使用して、デバイス性能の最適化を試みている。異なる貧溶媒を使用すると、膜のモルフォロジーが変化し、それに対応してデバイス性能が変化することを明らかにしている。特に、貧溶媒としてトルエンおよびクロロベンゼンを用いて成膜されたペロブスカイト膜は高い安定性を示し、膜の断面が単一粒界構造

となつて暗所でも連続光照射下でも非常に効率的で安定した太陽電池性能を示すことを見出している。

次に、第3章では、ペロブスカイト膜の結晶化速度を制御するために、塩化銅(II)を添加剤として使用している。この場合、 $\text{Cl}^-$ イオンは $\text{PbI}_2$ と中間相を形成し、結晶化速度を遅くする。その結果、最適な光電子特性を有するより大きくかつ均一な粒径のペロブスカイト膜が形成され、塩化銅を添加したPSCは添加をしていないPSCと比較して56%ほど高い電力変換効率を示している。

鉛を使ったPSCの電力変換効率は23.7%に達しているが、含有する鉛の毒性がPSCの広範囲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。しかしながら、Snベースの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、 $\text{Sn}^{2+}$ が酸化されやすい傾向にあり、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る。Sn系ペロブスカイト膜の作製では、添加剤として $\text{SnF}_2$ を用いて低い $\text{Sn}^{4+}$ 含有の連続膜の形成が報告されている。しかしながら、10モル%を超える $\text{SnF}_2$ の添加は相分離を引き起こし、多くのピンホールが出現する。

そこで、第4章では、塩化ヒドラジニウム( $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ )を用いた共添加エンジニアリングによって、Sn系ペロブスカイト膜の結晶成長速度を制御し、 $\text{Sn}^{2+}$ の酸化を抑える試みがなされている。作製した膜に対して $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ の効果を明らかにするために、モルフォロジー、結晶構造および光・電子特性の詳細な評価がなされている。その結果、 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ の添加が $\text{Sn}^{4+}$ の濃度を20%まで減少させ、それによってキャリア再結合が抑制され、ピンホールのない均一な成膜が可能となると結論付けている。この膜質の著しい改善が、Sn系のPSCの電力変換効率と安定性の両方の向上を実現させている。ただし、実用化には、太陽電池の光照射下の安定性が最も重要である。

そこで、Sn系PSCの光照射安定性を改善するための試みとして、第5章では、二官能基有機添加剤として5-ammonium valeric acid iodide (5-AVAI)が用いられている。1H NMR分析から、前駆体溶液への5-AVAIの添加によって5-AVAIがその二官能基( $\text{COOH}^-$ および $\text{NH}_3^+$ )を介して $\text{SnI}_6^{4-}$ 八面体と水素結合を形成することを明らかにしている。この水素結合は、ペロブスカイト膜の結晶化速度を減速させ、隣接する粒界を架橋して、優先配向を有するピンホールのない均一な結晶性の膜を形成することを可能としている。5-AVAIの添加によって、 $0.25\text{ cm}^2$ の面積を有するSn系PSCにおいて3.4%から7.0%へ電力変換効率を向上させている。さらに、この添加剤は、ペロブスカイト膜を水分および酸素から保護する疎水性被膜層を形成し、これにより空気安定性が向上し、連続光照射下で100時間にわたって初期性能を維持することを確認している。最後に第6章で、本研究を総括している。

## 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ペロブスカイト太陽電池において、まず高効率で安定したペロブスカイト太陽電池を作製するために良質のペロブスカイト膜を形成する技術を検討している。その上で、鉛フリーで高効率か

つ安定で光耐久性の高い Sn 系ペロブスカイト太陽電池の開発研究を行っている。

成膜法としてアンチソルベント法を吟味し、良好なデバイス特性を引き出すための最適な貧溶媒について重要な知見を得ている。さらに、成膜で使用する前駆体溶液への  $\text{CuCl}_2$  添加によって結晶性の向上と粒界サイズの増大を実現し、デバイス性能の飛躍的向上に成功している。これらの知見を基に、Sn 系ペロブスカイト太陽電池で問題となっていた  $\text{Sn}^{2+}$  の酸化を抑制し、かつ膜質を向上させるために  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  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。この成果は高く評価できる。さらに、2 官能基を有する 5-AVAI の添加によって Sn 系ペロブスカイト膜の結晶化速度を減速させ、隣接する粒界を架橋して、優先配向を有するピンホールのない均一な結晶性膜の作製に成功している。その結果、 $0.25 \text{ cm}^2$  の面積を有する Sn 系ペロブスカイト太陽電池において電力変換効率 7.0 % を実現し、空気安定性が向上し、連続光照射下で 100 時間にわたって初期性能を維持させることに成功している点はこの研究分野へのインパクトが大きいと判断できる。

本論文は、ペロブスカイト型太陽電池の作製において、共添加エンジニアリングを活用した添加剤を提案し、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〕

平成31年2月19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。