

博士学位論文審査報告書




申請者氏名 <sup>ふ</sup> <sup>り</sup> <sup>が</sup> <sup>な</sup> <sup>う</sup> <sup>え</sup> <sup>か</sup> <sup>な</sup> <sup>お</sup> <sup>き</sup>  
上岡 直樹

学位の種類 博士（工学）

論文題目 ペロブスカイト系太陽電池の光起電力特性と  
微細構造に関する研究

学籍番号 1868002

学歴 平成 29 年 4 月 滋賀県立大学大学院工学研究科  
材料科学専攻博士前期課程入学  
平成 30 年 3 月 同上修了  
平成 30 年 4 月 滋賀県立大学大学院工学研究科  
先端工学専攻博士後期課程進学  
令和 3 年 3 月 同上修了見込

論文審査委員 (主査) 滋賀県立大学工学研究科 教授 奥 健夫   
滋賀県立大学工学研究科 教授 バラチャントラン ジャヤデーラン   
滋賀県立大学工学研究科 教授 酒井 道 

論文の内容の要旨

本論文は、次世代の光起電力デバイスに資する学術および応用技術に関する研究として、ペロブスカイト系太陽電池の光起電力特性と微細構造に関する研究（以下、本研究と呼称する）をとりまとめたものである。まず微細構造制御によるペロブスカイト結晶成膜技術の確立を推し進め、そこから得られた基礎的知見をもとに、ペロブスカイト結晶への他元素導入による結晶構造安定化及び Pb 微量低減の実現可能性について論じている。

まず、第 1 章で、ペロブスカイト系太陽電池の研究の背景として、代表的な  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の結晶構造・電子構造、様々な積層構造の光電変換デバイス、電子

状態—構造安定性—変換効率との相関関係について示している。そしてその実用化において、①デバイス特性安定性の向上、②Pb 使用量の削減、が重要な課題となっている点について言及している。これらの課題解決のために、これまでの先行研究において得られた知見を基に、ペロブスカイト結晶を大気中で安定的に成長させるための微細組織構造制御技術、ペロブスカイト結晶中の元素置換による Pb 微量低減の実現および結晶構造安定化技術の確立を目的とし、そのためにはペロブスカイト下地層形成や添加物制御法の確立が重要であることについて記述している。

第 2 章においては、本研究で使用する光電変換素子の形成方法として、添加元素の混合法、製膜方法、熱処理条件等について説明している。また、各デバイスの光起電力特性や微細組織構造解析を行うために使用した装置や評価方法について記述している。

第 3 章では、ペロブスカイト結晶の微細構造制御による成膜技術を確立していくため、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  前駆体溶液に CsI と  $\text{SnCl}_2$  を添加したペロブスカイト太陽電池を作製し、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の導入効果について評価している。ペロブスカイト層の下地層に  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を導入することによる、ペロブスカイト結晶粒子成長や電荷輸送への影響と界面構造の関係について調査している。

第 4 章では、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子および  $\text{PbI}_2$  添加が、ペロブスカイト結晶の微細組織構造や光起電力特性に与える影響について調べている。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  の形成反応における  $\text{PbI}_2$  の役割について考察し、 $\text{TiO}_2$ /ペロブスカイト界面における電子輸送特性とペロブスカイト結晶微細構造への影響について評価している。

第 5 章では、ペロブスカイト結晶構造の経時変化を詳細に調査しながら、ペロブスカイト系太陽電池の耐久性向上も実現している。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液の濃度調整を行い、ペロブスカイト層の微細組織や  $\text{PbI}_2$  結晶の生成について調べ、ペロブスカイト層の反応形成過程、ペロブスカイト結晶分解および  $\text{PbI}_2$  結晶析出に関するメカニズムを考察している。

第 6 章では、Pb サイトへの Cu 導入および  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  サイトへのアルカリ金属同時導入という新しい概念を提案した。第一原理計算による、電荷分布、構造安定性、ギブズエネルギー等の計算結果から、Cu—アルカリ金属の同時添加がペロブスカイト構造の電子状態に影響し、光電変換特性向上と構造安定化に寄与する可能性が示されている。実際に、第 5 章で最適化した  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液に、 $\text{CuBr}_2$  およびアルカリ金属ヨウ化物 (NaI, KI, RbI, CsI) を同時に混合添加した新規結晶組成によるペロブスカイト太陽電池セルを作製・評価し、光電変換効率の向上と構造安定性を実証している。

第 7 章では、アルカリハロゲン化合物の中でも安価である NaCl の添加量を制御したペロブスカイト系太陽電池作製を試み、光起電力特性と結晶構造の相関

関係を調べている。結晶構造の対称性について考察し、キャリアトラップ密度の低減を可能とすることを示し、実際に光電変換特性の耐久性の向上を実現し、Na が微細構造と結晶構造安定化に果たす役割等について考察している。

第 8 章では、前章までの結果からペロブスカイト結晶への Na-Rb-Cu 導入を新規に提案し、第一原理計算により Cu が及ぼす結晶構造歪みを明らかにし、Na や Rb の導入によるバンド構造や電子密度分布を評価し、ペロブスカイト結晶構造歪みの緩和を見出している。またハロゲン元素が構造安定性に及ぼす影響についても考察している。実際にこれらの元素を導入したデバイスを作製し、高い長期安定性を示すことを実証している。

最後に、第 9 章では、本研究で得られた成果を総括するとともに、本研究が契機となりその展開が期待されるペロブスカイト系太陽電池に関する基礎的な学術領域と、今後期待される工学的応用展開について述べている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、ペロブスカイト系太陽電池におけるペロブスカイト結晶微細構造制御に関する基礎研究および光電変換素子形成プロセスの応用研究に関する論文である。

以下に、本論文で示された主な成果をまとめる。

- (1)  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子および  $\text{PbI}_2 \cdot \text{SnCl}_2 \cdot \text{CsI}$  添加が、ペロブスカイト結晶の微細組織構造や光起電力特性に与える影響を調べ、ペロブスカイト結晶の微細構造制御による大気中成膜基礎技術を確立した。
- (2) ペロブスカイト結晶層における微細組織構造や  $\text{PbI}_2$  結晶の生成についての基礎的解析に取り組み、ペロブスカイト結晶の形成・分解過程および  $\text{PbI}_2$  結晶析出に関するメカニズムを詳細に解析したと同時に、ペロブスカイト系太陽電池の耐久性向上も実現した。
- (3) Pb サイトへの Cu 導入、 $\text{CH}_3\text{NH}_3$  サイトへのアルカリ金属同時導入という新しい概念を提案した。第一原理計算による電荷分布、構造安定性等の評価結果から、Cu-アルカリ金属の同時混合添加が、光電変換特性向上と構造安定化に有効である可能性を示し、実際に新規結晶組成によるペロブスカイト系太陽電池を作製し、光電変換効率向上と構造安定化を実証した。また NaCl 添加が結晶構造対称性の改善やキャリアトラップ密度の低減を可能とすることを示し、実際に光電変換特性の耐久性の向上を実現した。
- (4) さらにペロブスカイト結晶への Na-Rb-Cu 混合導入を新規に提案し、第一原理計算から元素導入が及ぼす結晶構造歪み、バンド構造変化や電子密度分布を評価し、実際のデバイスが高い長期安定性を示すことを実証した。

本論文に示された成果は、従来不活性ガス雰囲気中で作製されてきたペロブスカイト系太陽電池を、大気中高温条件で作製可能とするプロセスであり、工学的観点からも有用性の高い成果である。また学術的観点からも、ペロブスカイト結晶形成における  $\text{PbI}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  の役割およびペロブスカイト結晶分解機構についても明らかにし、新規に提案したペロブスカイト結晶への Cu-アルカリ金属元素の同時混合添加が、高い長期安定性を有するデバイス形成に有効であることを、第一原理計算より予測し実験的検証により実証した。以上の研究業績は、工学研究科における課程修了による博士の学位授与に関する内規の運用方針に定める基準に関する要件を満たしている。

以上に基づいて、本論文は博士（工学）の学位論文として価値があるものと認める。また、令和2年11月26日の公聴会に引き続き実施した最終試験の結果、合格と判定した。