

京都大学	博士 (工学)	氏名	尾 崎 雅 司
論文題目	High Performance Solar Cells Based on Perovskite Layers Prepared from Purified Precursor Materials (高純度前駆体材料を用いて作製したペロブスカイト層に基づいた高性能太陽電池の開発)		
<p>本論文は、「高純度化された前駆体材料の開発」と「均一なペロブスカイト膜を得るための成膜法の開発」によって、高効率 Pb 系および Sn 系ペロブスカイト太陽電池の開発に取り組んだ成果についてまとめたものであり、序章を含む6章からなっている。</p> <p>序章では、ペロブスカイト太陽電池のデバイス構造と発電メカニズムを示し、本太陽電池の光電変換効率がペロブスカイト層の膜質に大きく依存し、その作製手法や用いる材料の純度に大きく影響することを示した。また、これまで報告されているイオン混合型ペロブスカイトや Sn 系ペロブスカイトを用いたペロブスカイト太陽電池の特性とその現状・問題点について、具体例を挙げながら示した。最後に、本研究の2つのアプローチについてその概要を示した。</p> <p>第1章では、代表的な Pb 系ペロブスカイト材料である <math>\text{MAPbI}_3</math> (<math>\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3</math>) に着目し、XRD 測定および SEM 観察により、スピコートと続く加熱過程で形成されるペロブスカイト層の生成メカニズムの解明に取り組み、得られた知見に基づいて、高性能ペロブスカイト太陽電池を作製できる手法の開発を行った。その結果、スピコート中にペロブスカイトを溶かさないう溶媒（貧溶媒）を滴下することで、直径が 50 nm 以下の <math>\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}</math> の針状結晶が基板に対して並行方向に配向した中間体薄膜が形成されることを明らかにし、これが最終的に形成するペロブスカイト層の形態にも強く影響を与えることを見出した。さらに、加熱により中間体薄膜からペロブスカイト薄膜へ変化する過程を電子顕微鏡観察によって検討した結果、40 °C から 100 °C まで段階的に昇温加熱することで、平坦かつ緻密なペロブスカイト薄膜を作製できることを見出した。これにより、20% を超える高い光電変換効率を再現性よく示す太陽電池の作製が可能であることを示した。</p> <p>第2章では、より大面積の基板にペロブスカイト膜を作製するために、プロセス幅の広い塗布工程を可能にする塗布方法の開発に取り組んだ。まず、そのための鍵前駆体材料として、結晶中に DMF が取り込まれた <math>\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}</math> 錯体を開発した。本材料は単結晶として単離可能なため、極めて高い純度 (99.998%) を有するだけでなく、錯体であることに起因して、従来の MAI と <math>\text{PbI}_2</math> の混合物を用いる場合に比べても、DMF や DMSO 等の極性溶媒に速やかに溶解する特徴をもつ。これらの特性を活かして、本材料の DMSO 溶液を用いたより広いプロセス幅をもつ塗布法を開発し、本手法でも 19.8% の高い光電変換効率を示す太陽電池を再現性よく作製できることを示した。さらに、本手法を用いることで、8 cm × 8 cm の基板を用いて 5 cm 角の太陽電池モジュールの作製にも成功し、14.2% の変換効率と 8.62 V の出力を得ることを示した。</p> <p>第3章では、近年、本太陽電池の光吸収層材料として盛んに研究が展開されている <math>\text{FAPbI}_3</math> (<math>\text{FA} = \text{NH}_2\text{CHNH}_2</math>) を主成分にもつイオン混合型ペロブスカイトに着目し、その高純度前駆体材料として、新たに <math>\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}</math> 錯体を開発した。さらに、これを主原料に用いて、独自のイオン混合型ペロブスカイト半導体材料 (<math>\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.80}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}</math>) を開発した。本材料を用いて作製した太陽電池は、作製後に大気雰囲気下 (約 25% RH) で 4~5 日間保管することで、その光電変換特性が 14~18% から 18~20% へと飛躍的に向上することを見出した。ペロブスカイト材料の電</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	尾 崎 雅 司
<p>子物性測定とデバイスのインピーダンス測定の結果、デバイスのエージング効果により、大気雰囲気下でペロブスカイト材料電子構造が変化して、用いる電子輸送層材料の <math>\text{SnO}_2</math> とのエネルギー準位のマッチングが改善すること、正孔輸送層との界面での電荷の再結合が抑制され、太陽電池特性が向上することを明らかにした。</p> <p>第4章では、Sn系ペロブスカイト半導体のための、高純度前駆体材料の開発に取り組み、これらの前駆体を用いて作製したSn系ペロブスカイト半導体の光・電子物性を明らかにした。すなわち、熱分析および固体 <math>^{119}\text{Sn}</math> NMR 測定の結果、99.9% (残存金属純度) として市販されている <math>\text{SnI}_2</math> でも、10 wt%もの <math>\text{SnI}_4</math> が混入していることがわかった。混入している <math>\text{SnI}_4</math> は昇華精製によって取り除くことが可能であったが、それ以外にも微量の <math>\text{SnO}_2</math> も不純物として含まれていることが明らかになった。そこで、昇華精製した <math>\text{SnI}_2</math> を用いて、DMF や DMSO の溶液から再結晶することにより、<math>\text{SnI}_2</math> に1分子の DMF、DMSO が配位した <math>[\text{SnI}_2(\text{dmf})]</math>、<math>[\text{SnI}_2(\text{dms})]</math> を Sn系ペロブスカイト材料の高純度前駆体材料として用いることができることを示した。本錯体を用いて作製したSn系ペロブスカイト材料の結晶粉末および薄膜試料に対して、真空下で光電子分光測定を行うことで、<math>\text{MASnI}_3</math> と <math>\text{FASnI}_3</math> の価電子帯準位がそれぞれ <math>-5.02</math> eV および <math>-5.16</math> eV と、Pb系ペロブスカイト <math>\text{MAPbI}_3</math> の <math>-5.45</math> eV より高いことを見出した。この場合、一般的な正孔輸送材料 (HOMO: <math>-5.0\sim-5.2</math> eV) と組み合わせたデバイスでは、ペロブスカイト内で生成した電荷を効率的に取り出せないのは明らかであり、従来のSn系ペロブスカイト太陽電池の高性能化に向けた課題とデバイスの設計指針を明らかにすることができた。</p> <p>第5章では、第4章で得られた高純度 <math>\text{SnI}_2</math> 材料を用いて、高効率Sn系ペロブスカイト太陽電池の作製を検討した。Sn系ペロブスカイトはPb系と比較して、被覆率が高く均一な薄膜を作製することが難しく、これがSn系ペロブスカイト太陽電池の課題の一つであることがわかった。これに対して前駆体溶液のスピンコート時に「温かい貧溶媒を用いる」というHAT法と、スピンコート後の膜に対して「蓋をして加熱する」ことで溶媒蒸気を制御するSVA法という二つの簡便な独自の塗布法を開発し、これらを組み合わせることにより、均一性が高く高品質なSn系ペロブスカイト薄膜の作製が可能であることを見出した。本手法で作製した薄膜を用いることで、再現性よく7%を超える光電変換効率を示す太陽電池デバイスが作製できることを実証した。</p> <p>以上のように、本研究では、高純度前駆体材料の開発と均一なペロブスカイト膜を得るための成膜法の最適化によって、高効率Pb系およびSn系ペロブスカイト太陽電池の作製法を開発した。これらのアプローチは、他の様々なペロブスカイト材料においても有効であると期待され、今後、この技術をもとに、Pb系およびSn系ペロブスカイト材料開発及びデバイス構造の改良・開発研究が大きく進み、ペロブスカイト太陽電池の実用化にむけて、開発研究がさらに活発化するものと期待される。</p>			

氏名	尾崎雅司
----	------

本論文は、「高純度化された前駆体材料の開発」と「均一なペロブスカイト膜を得るための成膜法の開発」によって、高効率ペロブスカイト太陽電池の開発に取り組んだ成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 代表的な Pb 系ペロブスカイトである  $\text{MAPbI}_3$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$ ) に着目し、XRD 測定および SEM 観察により、基板への前駆体溶液の塗布と続く加熱過程でペロブスカイト層が形成されるメカニズムを解明した。得られた知見に基づいて、平坦かつ緻密なペロブスカイト層を成膜し、20.3%の光電変換効率 (PCE) を示す太陽電池の作製に成功した。
2. 高純度前駆体材料として開発した  $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$  錯体が、従来材料である MAI と  $\text{PbI}_2$  の混合物と比べて、揮発性の低い DMSO への高い溶解性をもつことを見出した。この特徴を活かして、より広いプロセス幅をもつ塗布法を開発し、19.8%の高い光電変換効率を示す太陽電池を再現性良く作製できることを示した。さらに、本手法を大面積基板へ適用し、14.2%の PCE を示す 5 cm 角の太陽電池モジュールの作製に成功した。
3.  $\text{FAPbI}_3$  ( $\text{FA} = \text{NH}_2\text{CHNH}_2$ ) を主成分にもつペロブスカイトのための高純度前駆体として、 $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$  錯体を開発し、これを用いて、新しい混合型ペロブスカイトへ適用し、伝導帯準位を制御することにより、 $\text{SnO}_2$  層での電子の効率的回収を可能とした。この太陽電池は、810 nm の波長にまで及ぶ光電変換特性を示し、20.6%の PCE を示した。
4.  $[\text{SnI}_2(\text{dmf})]$  を利用し、Sn 系ペロブスカイトである  $\text{MASnI}_3$  と  $\text{FASnI}_3$  の粉末と薄膜を作製し、真空下での光電子分光測定および不活性雰囲気下での発光測定を行い、Sn 系ペロブスカイトの価電子帯準位が、Pb 系の  $\text{MAPbI}_3$  より高いことを明らかにした。この場合、一般的な正孔輸送材料と組み合わせたデバイスでは、ペロブスカイト内で生成した電荷を効率的に取り出せないのは明らかであり、従来の Sn 系ペロブスカイト太陽電池の高性能化に向けた課題とデバイスの設計指針を明らかにすることができた。
5. 高い被覆率を有する Sn 系ペロブスカイト膜を作製するためには、ペロブスカイト前駆体溶液を基板にスピコートした後に、加温した貧溶媒を滴下することが有効であることを見出した。本手法を  $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$  の薄膜形成に適用することにより、7%以上の PCE を示すデバイスを再現性良く作製できることを示した。

以上、本論文は、適切な前駆体材料の開発と成膜法の開発という 2 つのアプローチが、ペロブスカイト太陽電池の高効率化に有効であることを実証したものであり、今後の高効率ペロブスカイト太陽電池の開発研究にも重要な知見を提供するもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文が博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。