

学位論文の要約

題目 Synthesis of Solution-Processable Defect Passivation Materials
 for Metal Halide Perovskite Thin Films and Their Application for Solar Cells
(メタルハライドペロブスカイト薄膜のための塗布型欠陥制御材料の合成と太陽電池への応用)

氏名 長谷川 晃央

序論

ABX₃ 組成を有する金属ハライドペロブスカイト半導体を光吸収層として用いる太陽電池 (PSC) は、近年著しい関心を集めている。これらのデバイスは溶液塗布プロセスにより低コストで作製できるうえ、従来のシリコン太陽電池と比較して軽量かつ柔軟な形状が可能であることから、次世代太陽電池としての社会実装が大いに期待されている。高効率化に向けて、ペロブスカイト薄膜表面の構造修飾は欠陥修復や電荷回収効率向上に寄与する重要な技術である。しかし、従来用いられてきた構造修飾材料の多くは高極性溶媒にのみ溶解し、溶液処理の段階でペロブスカイト薄膜が溶媒ダメージを受けやすいという課題があった。したがって、ペロブスカイト薄膜への損傷を最小限に抑えつつ、再現性良く表面を修飾できる実用的な塗布型材料の開発が求められている。本博士論文では、低極性溶媒への溶解性を高めた一連の有機系構造修飾材料の創製に取り組み、それらを用いたペロブスカイト層の欠陥構造制御効果を詳細に検証した。さらに、得られたデバイス特性と材料の構造・物性との相関に基づき、その機能発現要因および材料設計指針を明らかにした。

エチレンジアンモニウムに対アニオン効果

第二章では、エチレンジアンモニウム (EDA) 塩を用いたペロブスカイト表面改質において、対アニオンの選択により低極性溶媒にも可溶なジアンモニウム塩を新たに開発した。p-i-n 型太陽電池においては、ペロブスカイト層上部の表面をエチレンジアンモニウムジヨウ化物 (EDAI₂) 溶液で処理することで双極子が誘起され、高い開放電圧が得られることが報告されている。しかし、EDAI₂ は 2-プロパノール (IPA) のような一般的な表面処理用溶媒にほとんど溶解せず、実用的な表面構造修飾法としての再現性に課題が残されていた。そこで本研究では、EDAI₂ の対アニオンをヨウ化物 (I⁻) からテトラフルオロホウ酸 (BF₄⁻) やヘキサフルオロリン酸 (PF₆⁻) といった、よりイオン半径の大きなアニオンへと置換した一連の EDA 塩を合成した。X 線結晶構造解析および IPA への溶解性評価の結果、対イオン

のイオン半径が大きくなるにつれて溶解性が著しく向上することを確認した。これらの材料を p-i-n 型の鉛系 PSC に適用したところ、光電変換効率 (PCE) は 22%を超え、さらに $\text{EDA}(\text{BF}_4)_2$ 使用時に 2.1%であった標準偏差は、 $\text{EDA}(\text{BF}_4)_2$ で 0.7%、 $\text{EDA}(\text{PF}_6)_2$ で 0.4%へと大幅に低減した。また、 $\text{EDA}(\text{PF}_6)_2$ は酢酸エチルなどの低極性溶媒にも高い溶解性を示し、鉛系よりも溶媒ダメージを受けやすいスズ系ペロブスカイト薄膜にも適用可能であることが明らかとなった。

スズハライドペロブスカイトへ溶液塗布可能なクロロスタニレン錯体の合成

第三章では、スズ系ペロブスカイトに対する金属ハライドによる表面処理を溶液法で実施するための材料開発を行った。スズ系ペロブスカイトは鉛系に比べて高品質な薄膜を得ることが難しく、そのため SnF_2 などの過剰スズイオンを添加して欠陥構造を抑制する必要がある。作製後のペロブスカイト薄膜に対し、さらにスズイオンで表面を修飾することは、B サイト欠陥を制御する上で有効なパッシベーション手法となり得る。しかし、一般的なハロゲン化スズは非極性溶媒への溶解性が低く、溶液塗布による表面構造修飾が困難であった。そこで本研究では、非極性溶媒に可溶なハロゲン化スズ源として、ベンゼン環との相互作用に優れるトリプチセン骨格を導入した新規スズ錯体「(9-トリプチシル)クロロスタニレン」を合成した。本化合物は当初、環状五量体として単離されたが、ピリジンとの錯形成により単量体ユニットへと変換することに成功した。この単量体錯体は非極性溶媒であるトルエンにも高い溶解性を示し、スズ系ペロブスカイトにダメージを与えることなく溶液塗布することが可能となった。本化合物を用いた表面パッシベーションの結果、太陽電池デバイスの開放電圧は 0.56 V から 0.65 V へと向上し、PCE も 9.3%から 10.5%へ改善された。

結論

本博士論文において筆者は、溶解性の制約により従来ペロブスカイト上への塗布が困難であった材料に対し、その母骨格の機能を損なうことなく溶解性を改善し、塗布プロセスへの適用を可能にする手法を確立した。これらの知見は、ペロブスカイト太陽電池の界面修飾による高性能化および実用化研究を飛躍的に促進させるものである。