

# 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	Eze Vincent Obiozo
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博 甲 第 56 号
学位授与	平成 30 年 3 月 23 日
学位授与条件	学位規定第 3 条第 3 項該当
論文題目	Morphology Control and Efficiency Improvement in Solution-Processed Organic Perovskite Solar Cells Fabricated by Solution-Process under Ambient Air Condition (大気下で溶液プロセスにより作製された有機ペロブスカイト太陽電池におけるモルフォロジー制御と効率改善)
論文審査委員	(主査) 教授 森 竜雄 <sup>1</sup> (審査委員) 教授 清家 善之 <sup>1</sup> 教授 鈴置 保雄 <sup>1</sup> 教授 大澤 善美 <sup>2</sup>

## 論文内容の要旨

**Morphology Control and Efficiency Improvement in Solution-Processed Organic Perovskite Solar Cells Fabricated by Solution-Process under Ambient Air Condition** (大気下で溶液プロセスにより作製された有機ペロブスカイト太陽電池におけるモルフォロジー制御と効率改善)

化石燃料の資源枯渇、原発事故発生リスクなど従来の電力供給から再生可能エネルギーに重点をおいた電力供給が望まれている。再生可能エネルギーの中で、太陽光発電は風力発電と共に中心となる電力供給源である。福島原発事故以降、強力に太陽光発電が推進され、日本における出荷量は 2015 年には 8.5GW、2016 年は 6.7GW、2017 年(9 月まで)は 4.7GW となっている。その大半はシリコン系太陽電池であるが、太陽電池の低価格化や汎用化のためにはより低価格な太陽電池の実現が望まれている。その次世代太陽電池として、有機系太陽電池は有機薄膜太陽電池と有機ペロブスカイト太陽電池が注目されている。本論文で取り上げる有機ペロブスカイト太陽電池は 2009 年に桐蔭横浜大学の宮坂博士より色素増感太陽電池の増感色素として初めて利用されることによって提案された。それまでペロブスカイト材料は発光素子などの光学・電気素子への展開が模索されていたが太陽電池への展開は全くされてこなかった。しかしながら、色素増感太陽電池への展開

は電解液を利用する構造のため、変換効率は 4%と一般の色素増感太陽電池の変換効率 11%に比べても低かった。そのため、その後の研究進展が見られなかったが、2012 年に全固体化有機ペロブスカイト太陽電池が提案され、その変換効率が 11%を示し、世界中で研究開発競争が始まった。2017 年現在、変換効率は 22%が報告され、次世代太陽電池候補として大いに注目を浴びている。

有機薄膜太陽電池に利用する狭バンドギャップポリマーやフラーレン材料を利用しないので、低価格化が容易である。有機ペロブスカイト太陽電池は真空蒸着法で作製することもできるが、塗布法によっても簡便に作製することができる。しかしながら、変換効率は作製方法に強く依存するので、簡便に安定なデバイス作製技術を検討することはデバイス実現には非常に重要である。本論文では、新規なデバイス作製方法を提案し、そのデバイス特性について評価した。

本論文は全 6 章よりなる。第 1 章は太陽電池、有機ペロブスカイト太陽電池の概要を示すことに研究背景を示した。第 2 章は実験方法である。第 3 章から第 5 章は研究内容であり、第 6 章は総括である。以下に詳述する。

第 1 章の前半では、再生可能エネルギーの必要性和太陽電池への期待を示し、太陽電池の種類と現状について解説した。後半ではその中で進展著しい有機ペロブスカイト太陽電池の特徴を示し、その問題点を明らかにした。本研究では吸収波長がほぼ可視光全体(400-800nm)に広がる鉛系

<sup>1</sup> 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

<sup>2</sup> 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

有機ペロブスカイト太陽電池を利用した。鉛には毒性があるが、太陽電池に含まれる鉛は  $3.4 \times 10^{-4}$  mol/m<sup>2</sup> であり、この量は鉛ガラスの含有量より遙かに低い濃度である。それ故適切に管理をした状況であれば、有機ペロブスカイト太陽電池の実用化には大きな問題とはならないと考えられる。有機ペロブスカイト太陽電池の作製手法には、塗布法には、すべての原材料を混合した溶液から一気にペロブスカイト化する 1 ステップ法と事前に PbI<sub>2</sub> 層を形成し、その後ペロブスカイト化する 2 ステップ法がある。

第 2 章は全体に利用した実験方法とその実験から得られる物理量について簡単に説明した。各章において、特に個別に利用した試料作製方法や実験手法については、各章に説明を加えた。

第 3 章はエアフローを利用した 2 ステップ法による作製方法を提案し、その作製と得られた薄膜およびデバイスの特性評価を行った。有機ペロブスカイト活性層はペロブスカイトが塩である故に湿度に非常に影響を受けやすい。愛工大のクリーンルーム中では温度管理(ただし、通常エアコンのため温度差が 5 °C 以上で運転がオンオフなので温度変化が激しい)ができるものの湿度は全く制御できない。そのため、夏季はデバイス性能がばらつくだけでなく、性能が全く得られないこともあった。そこでドライエアーを成膜時に吹き付けることにより、活性層成膜時に影響が小さくなるように工夫したのがエアフロー法である。

本作製では、PbI<sub>2</sub> 形成時、ヨウ化メチルアミン塗布時にそれぞれドライエアーを 10 cm 上部より 0.2 MPa で吹きつけた。これによりエアフローなしでは、ピンホールが数多く見られるが、エアフローありでは、最終的なペロブスカイト層にはピンホールはほとんど見られなかった。ペロブスカイト膜のグレインサイズの分布でも、エアフローなしでは 280 nm あたりが中心粒径であったが、エアフローありでは 200 nm あたりが中心粒径であった。また、グレインサイズのばらつきはエアフローになると小さくなった。セルの特性では、短絡光電流密度  $J_{sc}$  はエアフローを行った試料の方が大きかった。それ以外の開放電圧、形状因子もエアフローあり試料の方が大きくなった。結果として、エアフローを行うことで試料間の特性のばらつきが小さくなり、変換効率 14 % を超える良好なデバイスが実現できることを明らかにした。

第 4 章では、1 ステップ法でアンチソルベントバジッジを行って、ソルベントアニール法を行い、その作製と得られた薄膜およびデバイスの特性評価を行った。良質な活性層を実現する後処理として、貧溶媒を直後に展開するソルベントエンジニアリング(アンチソルベント)法と溶媒飽和雰囲気(DMSO)中に放置するソルベントアニール(SA)法が知られている。これを組み合わせると良質な活性層が形成できることを見いだした。アンチソルベントバジッジ法ではペロブスカイトグレインは小さくなったが、SA 法を組み合わせることにより、逆にグレインサイズが平均 1.2 μm

と大きく成長し、結晶サイズも大きくなることが分かった。両者の組み合わせを組み合わせさせたデバイス特性は最適な 10 分間の SA で変換効率 17 % を実現することに成功した。

第 5 章では、非常に重要な要因である活性層からのキャリア注出を改善するために WO<sub>x</sub> とフラーレン C<sub>60</sub> の組み合わせを提案し、有効であることを確認した。ここで利用した WO<sub>x</sub> は 500 °C を超える熱処理が必要な TiO<sub>2</sub> と異なり、低温成膜が可能な電子注入・正孔ブロック層として利用できる。有機系太陽電池の量子収率は  $\eta_{EQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}$  で表すことができ、 $\eta_A$  は活性層の光吸収効率、 $\eta_{ED}$  は生じた励起子の界面への拡散効率、 $\eta_{CT}$  は励起子からの光キャリア生成効率、 $\eta_{CC}$  は光キャリアの外部取り出し効率である。有機ペロブスカイト太陽電池では、シリコンと同様に吸収と共に励起子は解離し、結晶中の電子・正孔の拡散長は数 100 nm に及ぶので、 $\eta_{ED}$  と  $\eta_{CT}$  はほぼ 1 と考えられる。それゆえ、いかにキャリアを取り出すかが重要であり、界面制御は課題である。ここでは緻密層としてよく利用される TiO<sub>x</sub> の代わりに WO<sub>x</sub> を利用した。しかしながら、単独での置換は必ずしも良好でなかったため、フラーレン C<sub>60</sub> 層を WO<sub>x</sub> と活性層との界面に挿入して、改善を図った。WO<sub>x</sub> 層の上に 1 ステップ法&SA 法によって作製した活性層よりも、WO<sub>x</sub>/C<sub>60</sub> 層の上に形成した活性層の方が大きなグレインを形成することができた。その結果、本手法を用いたデバイスの特性は 15 % の変換効率を実現した。低温成膜によるペロブスカイト太陽電池作製はフィルム基材を利用した軽量・フレキシブル太陽電池の作製に有利である。

第 6 章は総括であり、本博士論文の成果についてまとめると共に、その工学的意義についてまとめた。また有機ペロブスカイト太陽電池に関する作製への指標を指摘し、今後の研究への発展について述べた。

## 論文審査結果の要旨

本論文は全 6 章よりなる。第 1 章は太陽電池、有機ペロブスカイト太陽電池の概要を示すことに研究背景を示し、第 2 章は実験方法である。第 3 章から第 5 章は研究内容であり、第 6 章は総括である。第 1 章の前半では、再生可能エネルギーの必要性和太陽電池への期待を示し、太陽電池の種類と現状について解説した。後半ではその中で進展著しい有機ペロブスカイト太陽電池の特徴を示し、その問題を明らかにした。本研究では吸収波長がほぼ可視光全体(400-800nm)に広がる鉛系有機ペロブスカイト太陽電池をターゲットとしている。

第 2 章は全体に利用した実験方法とその実験から得られる物理量について簡単に説明した。各章において、特に個別に利用した試料作製方法や実験手法については、各章に説明を加えた。

第 3 章はエアフローを利用した 2 ステップ法による作製

方法を提案し、その作製と得られた薄膜およびデバイスの特性評価を行った。有機ペロブスカイト活性層はペロブスカイトが塩である故に湿度に非常に影響を受けやすい。愛工大のクリーンルーム中では温度管理(ただし、通常エアコンのため温度差が 5 °C 以上で運転がオンオフなので温度変化が激しい)ができるものの湿度は全く制御できない。そのため、夏季はデバイス性能がばらつくだけでなく、性能が全く得られないこともあった。そこでドライエアーを成膜時に吹き付けることにより、活性層成膜時に影響が小さくなるように工夫したのがエアフロー法である。

本作製では、 $PbI_2$  形成時、ヨウ化メチルアミン塗布時にそれぞれドライエアーを 10 cm 上部より 0.2 MPa で吹きつけた。これによりエアフローなしでは、ピンホールが数多く見られるが、エアフローありでは、最終的なペロブスカイト層にはピンホールはほとんど見られなかった。ペロブスカイト膜のグレインサイズの分布でも、エアフローなしでは 280 nm あたりが中心粒径であったが、エアフローありでは 200 nm あたりが中心粒径であった。また、グレインサイズのばらつきはエアフローになると小さくなった。セルの特性では、短絡光電流密度  $J_{sc}$  はエアフローを行った試料の方が大きかった。それ以外の開放電圧、形状因子もエアフローあり試料の方が大きくなった。結果として、エアフローを行うことで試料間の特性のばらつきが小さくなり、変換効率 14 % を超える良好なデバイスが実現できることを明らかにした。

第 4 章では、1 ステップ法でアンチソルベントバジジを行い、ソルベントアニール法を行い、その作製と得られた薄膜およびデバイスの特性評価を行った。良質な活性層を実現する後処理として、貧溶媒を直後に展開するソルベントエンジニアリング(アンチソルベント)法と溶媒飽和雰囲気(DMSO)中に放置するソルベントアニール(SA)法が知られている。これを組み合わせると良質な活性層が形成できることを見いだした。アンチソルベントバジジ法ではペロブスカイトグレインは小さくなったが、SA 法を組み合わせることにより、逆にグレインサイズが平均 1.2  $\mu m$  と大きく成長し、結晶サイズも大きくなることが分かった。両者の組み合わせを組み合わせさせたデバイス特性は最適な 10 分間の SA で変換効率 17 % を実現することに成功した。

第 5 章では、非常に重要な要因である活性層からのキャリア注出を改善するために  $WO_x$  とフラレーン  $C_{60}$  の組み合わせを提案し、有効であることを確認した。ここで利用した  $WO_x$  は 500°C を超える熱処理が必要な  $TiO_2$  と異なり、低温成膜が可能な電子注入・正孔ブロック層として利用できる。有機系太陽電池の量子収率は  $\eta_{EQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}$  で表すことができ、 $\eta_A$  は活性層の光吸収効率、 $\eta_{ED}$  は生じた励起子の界面への拡散効率、 $\eta_{CT}$  は励起子からの光キャリア生成効率、 $\eta_{CC}$  は光キャリアの外部取り出し効率である。有機ペロブスカイト太陽電池では、シリコンと同様に吸収と共に励起子は解離し、結晶中の電子・正孔の拡散

長は数 100 nm に及ぶので、 $\eta_{ED}$  と  $\eta_{CT}$  はほぼ 1 と考えられる。それゆえ、いかにキャリアを取り出すかが重要であり、界面制御は課題である。ここでは緻密層としてよく利用される  $TiO_x$  の代わりに  $WO_x$  を利用した。しかしながら、単独での置換は必ずしも良好でなかったため、フラレーン  $C_{60}$  層を  $WO_x$  と活性層との界面に挿入して、改善を図った。 $WO_x$  層の上に 1 ステップ法&SA 法によって作製した活性層よりも、 $WO_x/C_{60}$  層の上に形成した活性層の方が大きなグレインを形成することができた。その結果、本手法を用いたデバイスの特性は 15 % の変換効率を実現した。低温成膜によるペロブスカイト太陽電池作製はフィルム基材を利用した軽量・フレキシブル太陽電池の作製に有利であることを示してある。

第 6 章は総括であり、本博士論文の成果についてまとめると共に、その工学的意義についてまとめた。また有機ペロブスカイト太陽電池に関する作製への指標を指摘し、今後の研究への発展について述べてある。

以上、次世代太陽電池として期待されている有機ペロブスカイト太陽電池の新規作製法の確立と、その手法を用いた活性層の形態制御と効率との関係について議論している。有機ペロブスカイト太陽電池は、近年、多くの研究機関で精力的に検討され、効率の向上の点で著しい進展が見られるが、その作製方法として、高コストな真空蒸着法や、雰囲気(特に湿度)を精密に管理した塗布法が必須であった。本研究では、大気下で乾燥したエアフローを供給しながら、溶液プロセスである塗布法を行うという、新規で、非常に簡便な手法での電池セル合成を試みており、本手法が確立されれば、有機ペロブスカイト太陽電池セル製造の低コスト化、スケールアップ化が可能になると期待され、産業界に与えるインパクトも大きく、研究の着目点として大変興味深いと判断した。

研究成果として、例えば、エアフローを行いながら 2 ステップ塗布法により有機ペロブスカイト膜を作製すると、ピンホールがほとんど無く、グレインサイズのバラツキも小さい膜が得られることを見出しており、本手法の有効性を明らかにしている。さらには、より簡便な 1 ステップ塗布法により膜を合成し、後処理としてソルベントアニール(SA)法を組み合わせることで、より大きく良質なグレインが成長し、変換効率 17% に達するという成果も得ている。

以上の研究成果からみて、本研究によって非常に簡便でありながら安定した特性が得られる新規電池セル作製技術が提案されたと考えられ、その工学的意義は高いと思われる。又、本研究に関連した 7 件の原著論文(筆頭著者として 4 件)が報告されており、学術的成果も充分に見られる。以上のことより、本論文は、博士論文に値するものと判断した。