

論文審査の結果の要旨

氏名 庄山 和隆

本論文は六章から構成されており、鉛ペロブスカイトを題材として機能性有機無機複合体結晶が構築される反応過程及びその結晶学的物性について論じている。

第一章では、まず機能性有機無機複合体結晶が構築される過程について鉛ペロブスカイトを例として解明するという本研究の目的を明らかにし、本研究の題材として鉛ペロブスカイトに注目する妥当性、関連するこれまでの研究、および太陽電池素子の活性層材料としての有用性について概説している。また本論文において中心的に使用される分析手法である X 線回折に関する理論を記述している。

第二章では鉛ペロブスカイト結晶ができる反応過程を、X 線繊維回折を用いて追跡し、反応機構の解明に成功している。まず塗布型薄膜を作成する際と同様の条件から繊維状の鉛酸中間体を単離し、これを介して原料であるヨウ化鉛と生成物である鉛ペロブスカイトとがヨウ化メチルアンモニウムと溶媒の可逆的な出し入れにより平衡状態になっていることを X 線による反応の追跡により明らかにしている。またこの繊維状中間体結晶と鉛ペロブスカイト結晶への化学変換過程を X 線繊維回折により追跡し、変換における結晶方位の対応を見出している。この対応づけから鉛酸中間体から鉛ペロブスカイトに変換される過程の反応機構の解析に成功している。また太陽電池の作成において極めて高頻度で使用される 2 つの溶媒系 (DMSO, DMF) について同様の実験をすることにより、溶媒の配位性に化学変換速度が依存することを見出している。これらの知見は鉛酸中間体と鉛ペロブスカイトが相互変換する過程を経て結晶が成長すること、またその成長速度論が溶媒分子の配位能に依存することを化学的に証明するものであり、これまで制御の困難であった塗布型薄膜太陽電池の作成を論理的な設計に基づき実施するために重要な成果である。

第三章では、これまで経験的な知見に過ぎなかった太陽電池作成過程における水分の影響を、水を溶媒として用いて第二章と同様の実験を行うことで化学的な見地から明らかにしている。先行研究において、水は鉛ペロブスカイトをヨウ化鉛に分解する負の効果と、鉛ペロブスカイト中間体の薄膜を水蒸気存在下でアニールすることにより反応が促進され太陽電池素子の性能が向上するという正の効果知られていたが、いずれの効果も化学的にどのような現象に基づいているか不明であった。本研究では水の存在下においては第二章で論じた鉛酸中間体と鉛ペロブスカイトの相互交換反応の反

応速度が早いことを実験的に突き止め、負の効果は相互交換の促進による系中からのヨウ化メチルアンモニウムの脱離に、また正の効果は溶媒が出入りする平衡過程の加速に起因するという知見を得ることに成功した。第二章の結果とあわせて今後の太陽電池素子作成プロセスの効率化に貢献すると考えられる。

第四章では鉛ペロブスカイト結晶の相変化に注目し、ポリマー添加物による結晶相の安定化により太陽電池素子の安定性が向上することを見出した。鉛ペロブスカイトの薄膜を塗布する際にナノ粒子の安定化に用いられるポリマーを混合することにより鉛ペロブスカイト結晶の結晶サイズが小さくなり、高温結晶相が安定化され、薄膜の熱安定性の向上、太陽電池素子の寿命の向上に繋がることがわかった。鉛ペロブスカイト結晶の持つ不安定性を克服するための方法論の一つとして太陽電池の実用化に際し重要になる有用な知見である。

第五章では、第二章、第三章の知見を前提に鉛ペロブスカイト薄膜の塗布に際して結晶生成を有機酸の添加により加速させることにより、中間体薄膜を形成するのを回避し配向性の高い鉛ペロブスカイト結晶を膜上に作成できることを議論している。二次元X線解析から本手法により鉛ペロブスカイトの擬似立方晶結晶が膜に平衡に配置し、結晶のグレイン界面数の減少、膜の均一化とともに太陽電池性能が向上した。

第六章は本研究の総括となっており、鉛ペロブスカイトの結晶生成過程が本研究において化学的に解明されたこと、それが太陽電池作成プロセスの合理設計につながること、また他の同様な材料においても本研究における知見が適用可能であるという展望が記述されている。

なお、本論文第二章は郭雲龍博士、佐藤済博士、松尾豊特任教授、井上健仁氏、原野幸治特任准教授、劉超博士、田中秀幸特任助教との、第三章、第四章、第五章は佐藤済博士、郭雲龍博士との共同研究によるものであるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究は、これまで材料科学の範疇であった鉛ペロブスカイト結晶に関する反応、結晶物性を化学の視点で探究したものであり、今後本材料の光電子素子応用に適用可能な多くの知見を与えた。したがって、本論文は博士(理学)を授与できる学位論文として価値のあるものと認める。