

「放射光を用いたハロゲン化ペロブスカイト結晶の結晶化ダイナミクスの解明」

公益財団法人高輝度光科学研究センター 中村唯我

1 研究の背景と目的

持続可能な社会の実現には、革新的な発電デバイスの開発が不可欠である。なかでもペロブスカイト太陽電池は、従来のシリコン太陽電池に代わる次世代の太陽電池として注目されており、実用化の一手手前まで開発が進んでいる。

しかしながら、現在主流となっているハロゲン化ペロブスカイト結晶では、塗布直後に複数種の晶系ドメインおよび結晶子が形成され、それぞれが加熱によって急速に成長する。その結果、小粒径の結晶が多数生成され、結晶サイズにばらつきが生じる。こうした結晶粒の不均一性により、結晶粒界が多数存在する領域が形成される。この問題は小面積のデバイスでは回避可能だが、大面積化を前提とする実用化段階においては、性能の低下を招く主要因となっている。

したがって、ペロブスカイト太陽電池の実用化を実現するには、結晶粒径を大きくかつ均一に制御する技術の確立が必要不可欠である。そのためには、結晶層の形成メカニズムを詳細に明らかにし、成長過程における因子を精密に理解する必要がある。

本研究では、ハロゲン化ペロブスカイト結晶の結晶化メカニズムを解明し、大粒径の結晶形成を可能にすることを目的とした。とくに、組成の異なる複数の材料における結晶化過程を可視化し、それぞれの組成に応じた成長ダイナミクスを比較・分析することで、より高度な構造制御の指針を得ることを目指した。

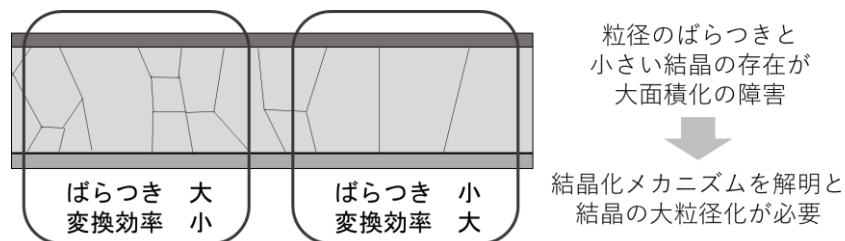


図1 ペロブスカイト太陽電池の課題

2 研究方法・研究内容

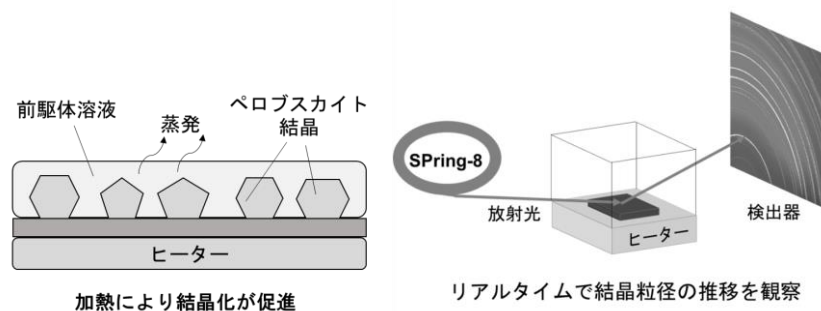


図2 研究方法の概要

ハライドペロブスカイト結晶のその場観察加熱 2D-WAXS 測定

本研究では、大型放射光施設 SPring-8 を活用し、加熱によるその場観察が可能な 2 次元広角 X 線散乱 (2D-WAXS) 測定を実施した。この手法により、ペロブスカイト結晶の形成過程をリアルタイムで観察した。

具体的には、ハロゲン化ペロブスカイトの前駆体溶液を基板上に塗布し、加熱によって溶媒を除去しつつ、結晶化を促進した。照射には放射光 X 線を反射配置で用い、回折 X 線を 2 次元半導体検出器により記録することで、成長中の結晶の格子定数や配向性、粒径などを詳細に解析した。

また、本測定技術を応用して、ペロブスカイト太陽電池の開発に関連する劣化過程や結晶評価の研究にも取り組んだ。これにより、構造観察にとどまらず、デバイス安定性や性能向上に資する知見の獲得を図った。

3 研究成果

ハライドペロブスカイト結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ の結晶化過程の調査

これまでに、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を溶液法により成膜し、その場観察加熱 2D-WAXS 測定を行った。前駆体溶液に使用する溶媒として、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、およびガンマブチロラクトン (GBL) の 3 種類を選定し、それぞれの条件で結晶化挙動を比較した。その結果、溶媒の種類によって形成される錯体に違いがあり、結晶成長速度にも明確な差異が見られた。さらに、得られた時間依存の回折パターンに対してシェラー解析を適用し、シェラー粒径の時間変化を評価した。その解析結果から、結晶成長速度が速い場合には、最終的に得られる粒径も大きくなる傾向が示された。

続いて本研究では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に関する結果を踏まえ、 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ についても同様に DMF、DMSO、GBL の三種の溶媒を用いて成膜し、結晶化挙動を比較した。その結果、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の場合とは異なり、いずれの溶媒においても錯体の形成は確認されず、代わりに非ペロブスカイト相である δ 相が形成されることが明らかになった。また、結晶成長の挙動も $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ とは大きく異なる様相を示していた。この結果は現在、学術論文として投稿準備中である。

ハライドペロブスカイト結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の複合環境下での劣化過程の観察

ペロブスカイト太陽電池の研究は世界中で盛んに行われており、変換効率は着実に向上してきたが、デバイス特性の最適化だけでなく、安定性など太陽電池材料としての実用化における大きな課題が残っている。特に、湿度や熱、光等の外部因子が太陽電池の変換効率低下に関わっていることが知られている。しかしながら、これらの外部因子と劣化機構の関係は明らかになっていない。これらの劣化機構を明らかにすることは、ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上のための指針を得るために不可欠である。そこで私は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を溶液法により成膜し、その場観察加熱 2D-WAXS 測定を行った。

ペロブスカイト太陽電池に使用されるハロゲン化ペロブスカイト結晶の多結晶薄膜における光と湿度が共存する環境下での劣化機構を、結晶化ダイナミクスの観察に利用される測定システムを応用して観察した。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 多結晶薄膜に、①湿度暴露と光照射を同時に行った場合 ②湿度暴露のみの場合のそれぞれの場合について 2D-WAXS 測定を行った。測定は BL19B2 の多軸回折計を用い、X 線波長を $1 \text{ \AA}$ とした。光照射は波長 405 nm 、光強度 100 mW/cm^2 のレーザー光を用いた。湿度暴露条件は相対湿度 95% とした。

実験の結果、湿度暴露のみの場合には PbI_2 が生成した一方で、湿度暴露と光照射を同時

におこなった場合には、 $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ が生成していることが明らかになった。 $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ が生成されるという結果はこれまで報告されていないが、 $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の回折ピークは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 結晶の回折ピークと比較して低角かつ微弱であり、一般的な実験室レベルの X 線回折装置では観測が困難であったと考えられる。

この結果により、ペロブスカイト太陽電池の劣化機構が光と湿度の共存環境下で詳細に解明されたことは、今後の開発に向けた大きな前進である。これらの知見をもとに、ペロブスカイト太陽電池の劣化を防ぐ技術開発が進むことが期待できる。さらに、本研究で用いた放射光を用いたその場観察測定手法は、ペロブスカイト太陽電池の評価手法として広く活用されることが期待できる。



図3 劣化過程観察のために開発した測定系と、今回明らかになった複合環境下における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の劣化過程

学術論文

1. Y. Nakamura, N. Shibayama, K. Fujiwara, T. Koganezawa, T. Miyasaka, "Degradation Mechanism of Halide Perovskite Crystals under Concurrent Light and Humidity Exposure", *ACS Mater. Lett.*, **4**, 2409–2414 (2022).

メディア報道

「次世代太陽電池の有力候補、ペロブスカイト太陽電池の複合環境下での劣化機構の観察手法を確立」 2023年3月8日 (読売新聞他)

ペロブスカイト太陽電池向けのパッシベーション材料の配向性評価

ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上や高性能化に向けては、ペロブスカイト結晶層を被覆するパッシベーション層が重要な役割を果たす。そこで本研究では、複合機やレーザープリンターの基幹部品である感光体材料を応用し、光電変換層を被覆するパッシベーション層に導入することで、ペロブスカイト太陽電池の耐久性を向上させた。本研究において、2D-WAXS 測定を用いてパッシベーション材料分子の配向性評価を行った。これにより、ペロブスカイト太陽電池の長期安定性と性能向上を両立する上での有効な設計指針を得ることができた。

学術論文

2. T. Ohsawa, N. Shibayama, N. Nakamura, S. Tamura, A. Hayakawa, Y. Murayama, K. Makisumi, M. Kitahara, M. Takayama, T. Matsui, A. Okuda, Y. Nakamura, M. Ikegami, T.

Miyasaka, “A phthalocyanine-based polycrystalline interlayer simultaneously realizing charge collection and ion defect passivation for perovskite solar cells”, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 22510–22515 (2024).

メディア報道

「キヤノンがペロブスカイト太陽電池向けの高機能材料を開発 耐久性と量産安定性の向上に期待」 2024 年 6 月 18 日 (日本経済新聞他)

その他に紹介しきれない成果もあるが、以下のように成果発表を実施した。

3. Y. Nakamura, N. Shibayama, H. Hayashida, K. Sugimoto, T. Miyasaka, “Thermal Expansion Behavior of Halide Perovskite Single Crystals Across a Broad Temperature Range”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **28**, e202400682 (2025).
4. T. Tobe, N. Shibayama, Y. Nakamura, M. Ikegami, H. Kanda, T. Miyasaka, “Investigation of the Temperature Coefficients of Perovskite Solar Cells for Application in High-Temperature Environments”, *Chem. Asian J.*, **19**(19), e202400686 (2024).

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究で開発・適用された SPring-8 を用いたペロブスカイト結晶のリアルタイム評価技術は、太陽電池の研究開発において極めて有用であり、今後の産業応用に向けた展開が期待される。特に、実用化の鍵となる劣化メカニズムの解明や信頼性評価に対して、放射光によるその場観察手法は大きな貢献を果たすと考えられる。

また、この手法はペロブスカイトに限らず、他の次世代太陽電池材料やさまざまな機能性材料の研究・開発に波及し得る。材料内部で起こる構造変化や反応過程をリアルタイムで捉えることにより、新材料の設計や最適化の加速が期待される。

さらに、ペロブスカイト太陽電池は、シリコン型と比較して製造コストが低く、製造プロセスも簡便であるという特長を持つ。そのため、将来的には大規模太陽光発電所から家庭用エネルギーシステムに至るまで、幅広い分野での普及が見込まれている。この普及が進むことで、環境負荷の低減や温室効果ガス排出の削減、そして化石燃料依存からの脱却といった地球規模の課題解決にも貢献できる。

総じて、本研究は、持続可能なエネルギーの普及、環境問題への対策、および新たな材料研究の発展に寄与することが期待される。