

2025年 9月 26日

金沢大学産学連携協力会 御中

## 第9回 若手研究者奨励賞 研究経過レポート

所 属 金沢大学ナノマテリアル研究所  
職 名 准教授

ふりがな シャヒドゥザマン・モハマド  
氏 名 **Shahiduzzaman MD**

## 1. 研究の概要

### (1) 採択研究テーマ名

Elucidating detail of the degradation mechanism and expand the lifetime of perovskite solar cells by multifaceted approaches

(多次元的手法によるペロブスカイト太陽電池の劣化メカニズムの詳細解明と安定性の拡大)

### (2) 採択された研究の目的及び要旨

水分、熱、紫外線によるペロブスカイトの構造や化合物の複雑な変化を、複数の物性評価とシミュレーションを組み合わせた多面的なアプローチにより、劣化メカニズムの詳細を解明する。このプロジェクトでは、「ペロブスカイト太陽電池の寿命を低下させる劣化メカニズムは何か、どうすれば長寿命化できるのか」という課題に取り組む。劣化メカニズムの全貌を解明するためには、ペロブスカイトの物理構造や化合物が、水分、熱、紫外線などの要因によって複雑に変化していることを明らかにする必要がある。そのため、ケルビンプローブフォース顕微鏡

(KPFM)、固体核磁気共鳴分光法 (固体 NMR)、線光電子分光法 (XPS)、そして分子・デバイスシミュレーションを複合的に組み合わせることで、新しい学術的知見を得ることであり、この研究により新しい「劣化メカニズムおよび長寿命メカニズムの解明」という融合学術領域を形成することができる。(図 1)

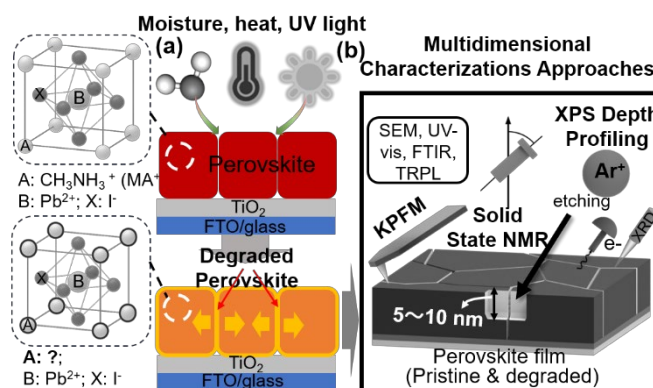


図 1 (a) 一般的な ABX<sub>3</sub>ペロブスカイト構造 (図は MAPbI<sub>3</sub>) (b) ペロブスカイトの劣化機構を解明するために用いられる多次元的解析手法。

## 2. 研究の遂行

### (1) 研究経過

これまでの研究で当研究室ではイミダゾール系のイオン液体(IL)である 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride を発電層であるペロブスカイト層に組み込むことで耐水性を向上させることを報告している。しかしその他の熱や光などといった要因への耐久性はいまだ不明である。そこでこれまでの研究期間では IL 添加型ペロブスカイト膜に対し 85°C で 20 時間耐熱試験を行い XRD や XPS などの基本的な測定に加え KPFM と固体 NMR によりの熱劣化メカニズムの評価を行った。

### (2) 研究成果

まず、X 線回折 (XRD) 測定の結果、IL の添加有無にかかわらず、加熱後の試料において 12°付近にピークが出現した。(図 2a, b)このピークは、ペロブスカイトの分解により生成された PbI<sub>2</sub>に由来すると考えられる。さらに、Pb と C 原子に対し固体 NMR 測定を追加実

施し、加熱処理前後のスペクトル変化を確認した。その結果、加熱前には観測されなかった  $\text{PbI}_2$  に起因するピークが明瞭に出現した。また、ペロブスカイト由来の配位ピークが低 ppm 側にブロードする現象が確認された。これは結晶構造の乱れ、すなわち構造の劣化であるためこれらの固体 NMR の結果は、XRD により観測された  $\text{PbI}_2$  への分解を支持しており加熱によってペロブスカイト結晶構造が破壊されることを明確に示している。(図 2c)

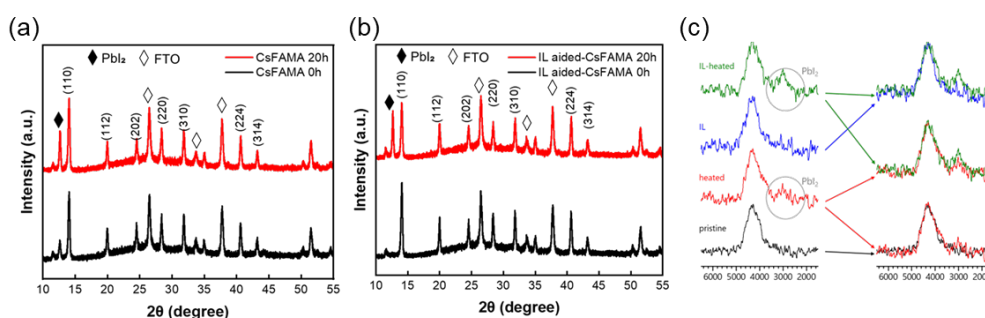
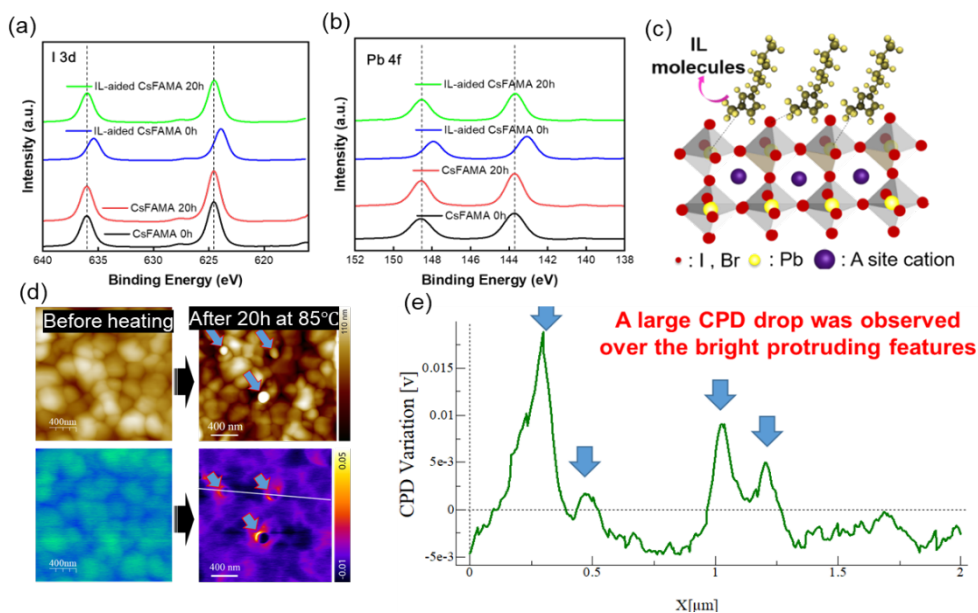


図 1 (a)IL 無添加ペロブスカイト膜 (b) IL 添加ペロブスカイト膜の XRD パターン (c)  $^{207}\text{Pb}$  固体 NMR スペクトル

続いて、IL とペロブスカイト結晶との相互作用の変化を評価するために XPS 測定を行った。結果を図 3a, b に示す。IL を添加した直後の試料では、Pb および I に対応するピークの化学シフトが観測され、これは図 3c に示すように IL 中のイミダゾール基がペロブスカイト構成元素と相互作用していることを示唆している。しかし、加熱後にはこれらのピークが IL 無添加条件と同様の位置までシフトし、IL とペロブスカイト結晶との相互作用が消失したことが示された。これは、加熱により IL とペロブスカイト表面から乖離した、すなわ



ち結合が切断されたことを示している。さらに、この結果を受けて、KPFM による表面電

図 2 ペロブスカイト膜中の (a) I 3d (b) Pb 4f の XPS スペクトル (c) ペロブスカイト結晶と IL 分子の模式図 (d) KPFM によるペロブスカイト膜表面トポグラフィ (e) d の直線部分表示部分における接触電位差の変化

位測定を行った結果を図 3d, e に示す。トポグラフィー像と電位像の比較により、加熱後試料に結晶粒界において局所的な電位変化が確認された。これは欠陥の形成およびそれに伴うイオン移動に起因するものであると考えられる。これにより粒界に欠陥が集積し新たな局所電場を形成し、ペロブスカイト膜が劣化していることが示された。以上の結果から、ペロブスカイトの熱劣化は表面から内部へと進行し、表面近傍における構造破壊や欠陥生成により、IL との相互作用が消失した可能性が高い。

最後に IL 添加型ペロブスカイト膜の熱劣化メカニズム解明に向けて短鎖および長鎖アルキル基条件を設定し既存条件と比較した。結果、加熱負荷下では短鎖および既存条件において 20 時間後に SEM や XRD 解析により  $\text{PbI}_2$  の生成が確認された一方、長鎖条件では 20 時間経過後も  $\text{PbI}_2$  は検出されず熱分解が抑制されていた。しかし変換効率の経時変化では、40 時間までは長鎖条件が優れた熱耐久性を示したものの、60 時間以降では急激な性能低下が生じ、他条件を下回った。この結果から、IL の分子構造の違いによって相互作用に変化が生じ熱耐久性が向上する。その一方 IL は熱負荷により結合が切断され結晶内に不純物として残存すると見られるため長鎖アルキル基条件のような分子量の大きい IL は顕著な劣化を引き起こすと考察される。

### (3) 今後の研究進展及び方向性

本実験により熱により IL とペロブスカイト結晶間の相互作用が切断されペロブスカイト層が劣化することが分かった。また IL の分子構造を変化させることで熱耐久性に変化が生じることを確認した。この結果を踏まえより相互作用の強い IL の探索を行うべく分子シミュレーションを用いた IL 設計を行う。また本実験では IL 添加型ペロブスカイト結晶の劣化が IL-ペロブスカイト結晶間の相互作用が切断されたのちペロブスカイト構造が分解するのか、またはペロブスカイト構造の分解により IL との相互作用が切断されたのか不明瞭である。そのため XPS デプスプロファイリングを用いて熱による劣化がペロブスカイト表面から始まって内側に伝播するのか、あるいはペロブスカイト層全体に均一に起こるのかを明らかにする。これにより IL 添加型ペロブスカイト膜の熱劣化メカニズムを解明することが出来ると考えている。

### 3. 発表論文一覧等

なし