

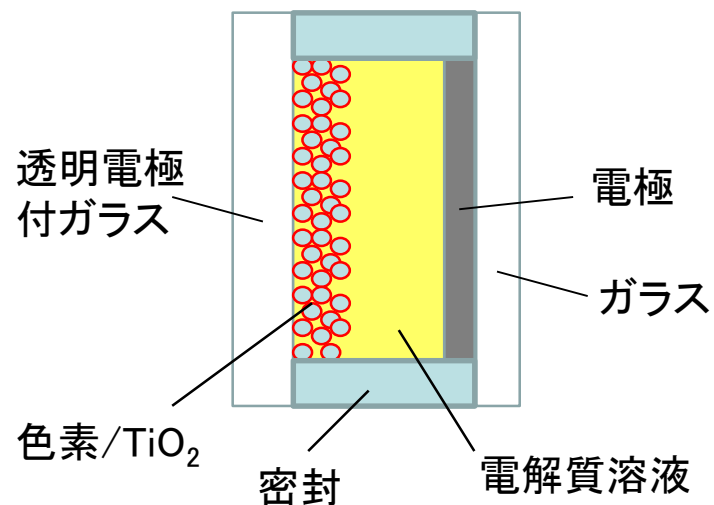
有機無機ハイブリッド太陽電池の 研究開発動向

産業技術総合研究所
太陽光発電研究センター
有機系薄膜チーム
近松 真之

有機系

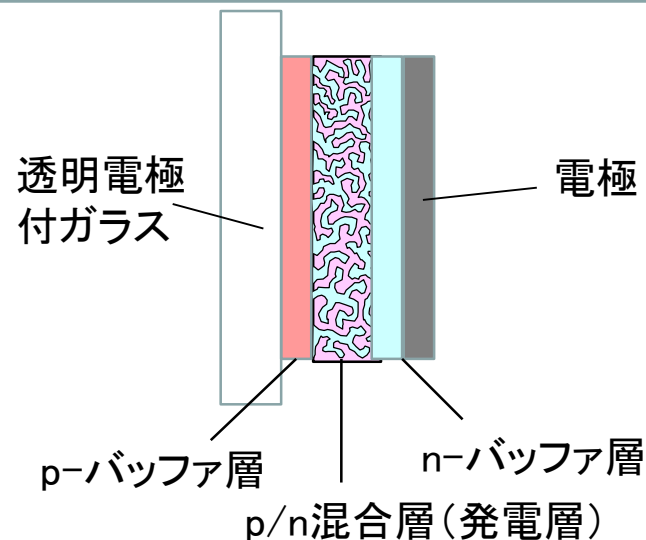
色素増感太陽電池

- ◆ 電気化学反応を用いた湿式セル
- ◆ 厚さ数10 μm程度
- ◆ 液漏れ対策のため固体化の動きもあり



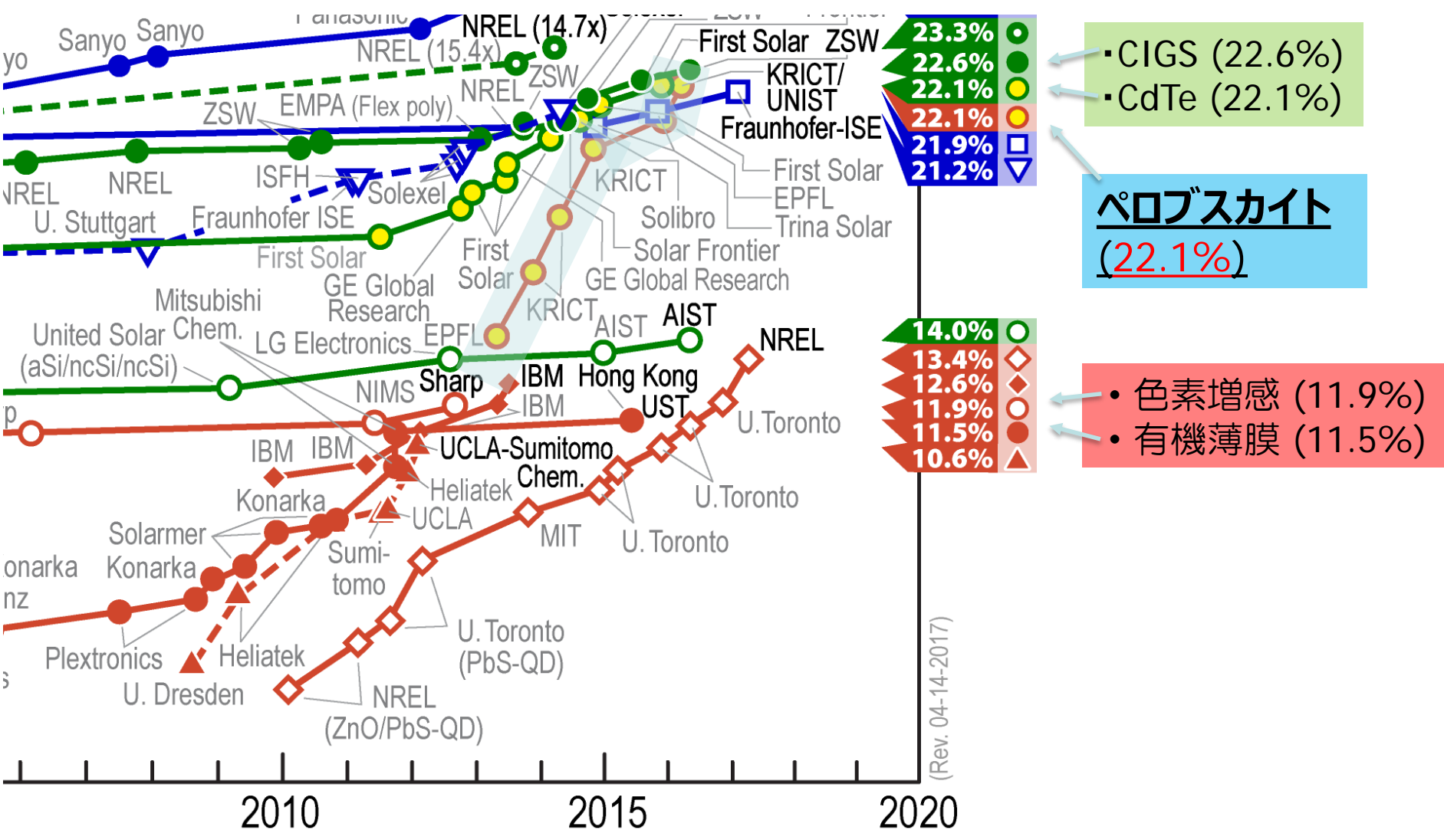
有機薄膜太陽電池

- ◆ 半導体物理に則した固体セル
- ◆ 厚さ100~300 nm程度



有機無機ハイブリッド太陽電池(ペロブスカイト太陽電池)

Best Research-Cell Efficiencies



<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>

既存市場

屋外用途 (オングリッド)

メガソーラー、ルーフトップ、
建材一体(BIPV)

→ 大規模供給電源



BIPVでの応用例

新規市場

屋外用途 (オフグリッド)

サインボード、自動車、
農業ハウス、ドーム屋根

→ 照明、空調補助電源



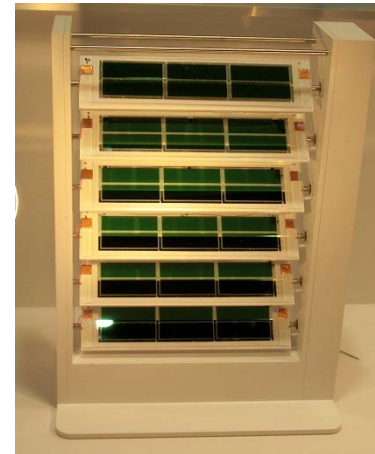
農業ハウスでの応用例

新規市場

屋内用途

カーテン、ブラインド、
透明窓材、壁材

→ センサー、電子タグ



ブラインドでの応用例

新規市場

携帯電源用途

電子機器一体(EIPV)、
巻き取り・折り畳み型、
衣服、調度品

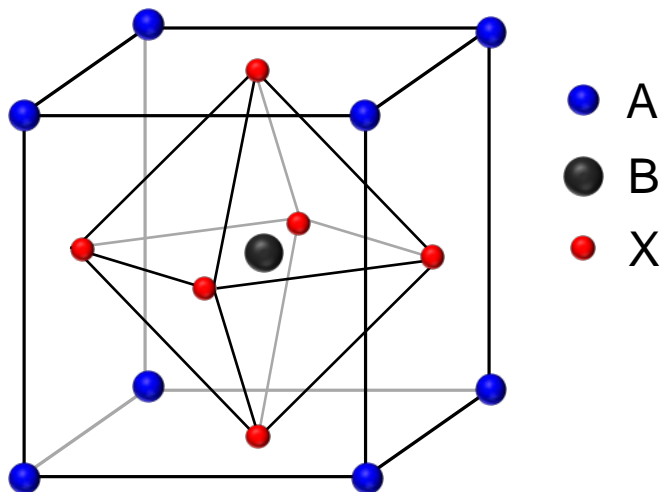
→ 電子ペーパー、他



調度品での応用例

ペロブスカイト

有機薄膜・色素増感



● A
● B
● X

ペロブスカイトは結晶構造の名前
ロシア人科学者Lev Perovskiiに由来
地殻の鉱物に多数存在している

ペロブスカイト構造材料の応用例

- ・超電導材料 (YBCO → 超電導送電線)
- ・圧電材料 (チタン酸ジルコン酸鉛 → 超音波振動子)
- ・強誘電体材料 (チタン酸バリウム → コンデンサー)



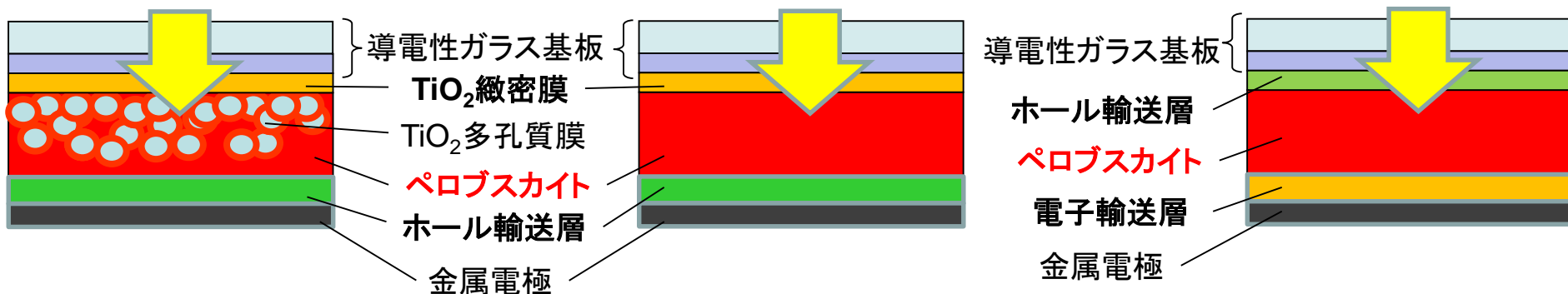
A = $CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+
B = Pb^{2+} , Sn^{2+}
X = I⁻, Br⁻, Cl⁻

ペロブスカイト太陽電池
の一般的な組成

Meso-porous型

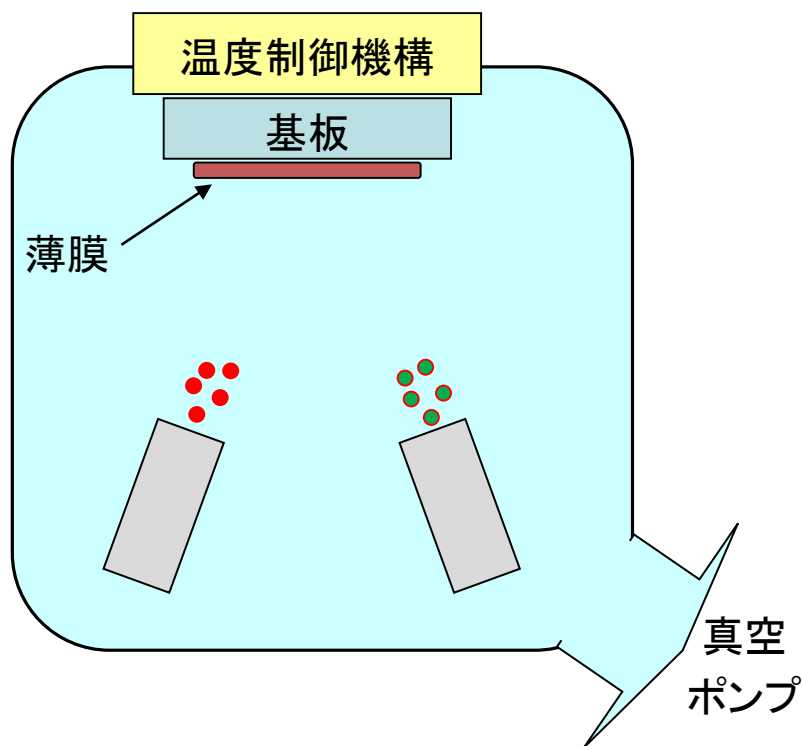
Planar型

Planar (OPV) 型



真空蒸着法

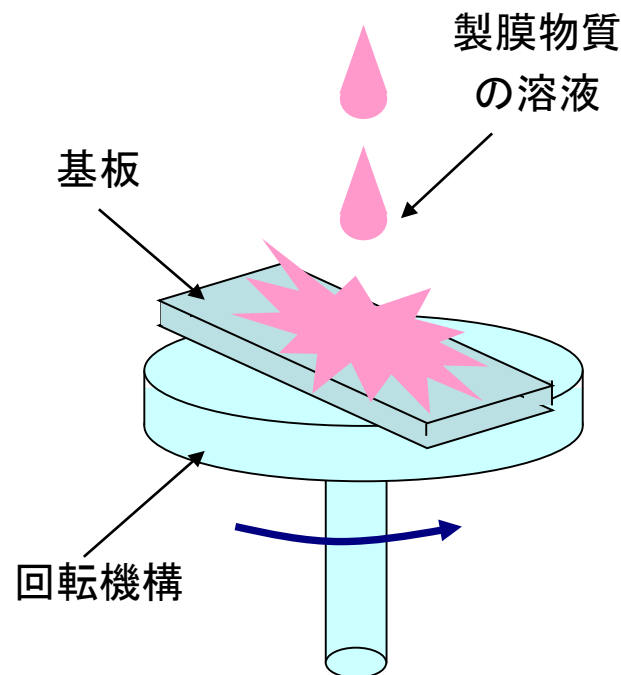
共蒸着法



$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ と PbX_2 を共蒸着し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) 薄膜を作製

塗布法

スピンドコート法



$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ と PbX_2 を溶媒に溶かして塗布製膜・乾燥後、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) 薄膜が形成

※ 先に PbX_2 薄膜を作製し、その上に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ を塗布してペロブスカイトを作製する方法 (2段階溶液法) などもあり

2009年 ・宮坂ら: J. Am. Chem. Soc. 131, 6050 (2009)
PCE=3.8%, 色素の代わりにペロブスカイト結晶を使い光電変換成功。



湿式

2012年 ・Grätzel, Parkら: Scientific Reports 2, 591 (2012)
PCE=9.7%, Meso-porous型 (塗布MAPbI₃, meso-TiO₂)
・Lee, 村上、Snaithら: Science 338, 643 (2012)
PCE=10.9%, Meso-porous型 (塗布MAPbI₂Cl, meso-Al₂O₃)



全固体

2013年 ・Grätzelら: Nature 499, 316 (2013)
PCE=15.0%, Meso-porous型 (2段階溶液法MAPbI₃, meso-TiO₂)
・Snaithら: Nature 501, 395 (2013)
PCE=15.4%, Planar型 (蒸着MAPbI_{3-x}Cl_x)

2014年 ・Seokら: Nature Materials 13, 897 (2014)
PCE=16.2%, Meso-porous型 (塗布MAPbI_{3-x}Br_x, meso-TiO₂)
・Yang Yangら: Science 345, 542 (2014)
PCE=19.3%, Planar型 (塗布MAPbI_{3-x}Cl_x)

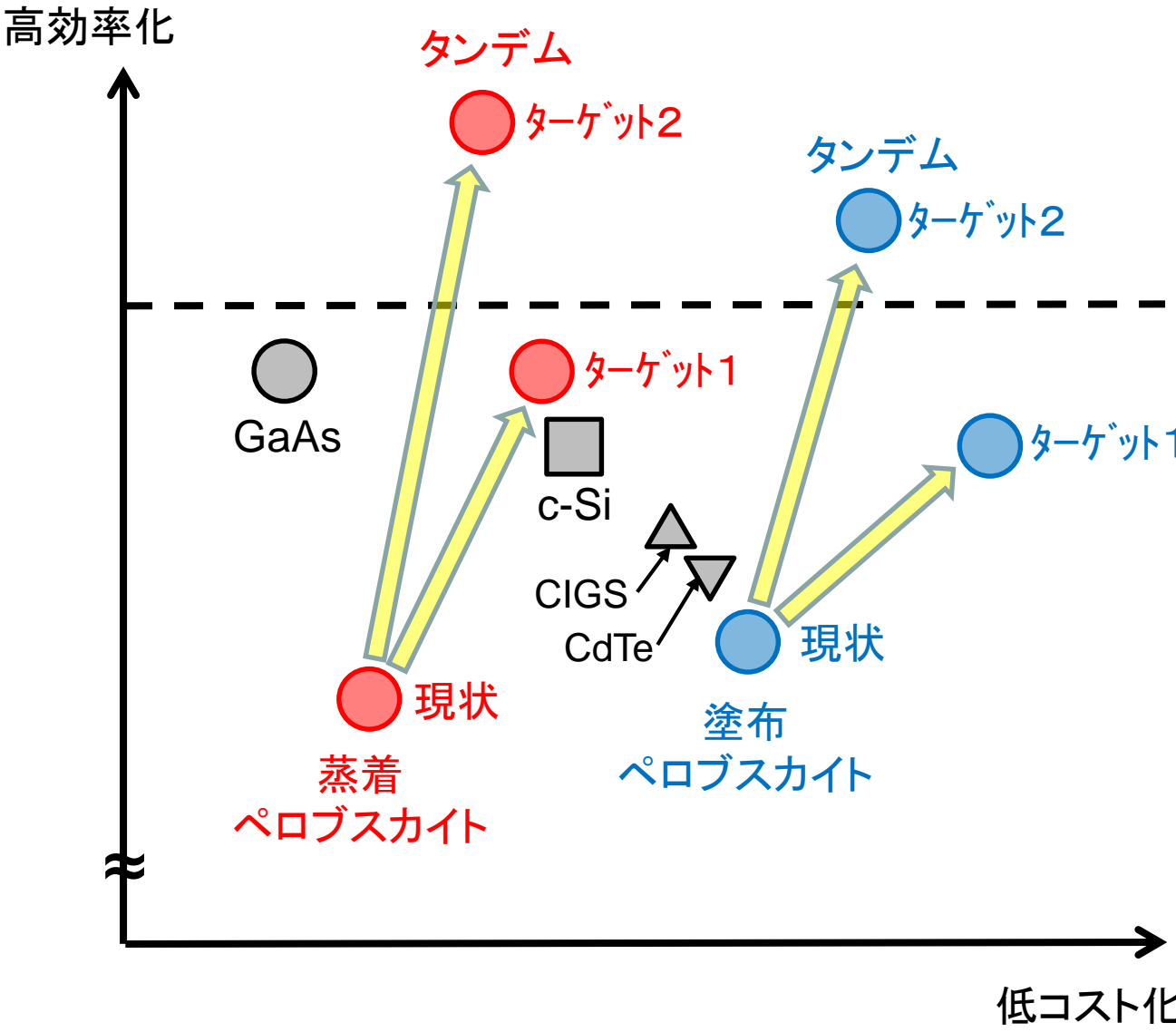
2015年 ・Burn, Meredithら: Nature Photonics 9, 106 (2015)
PCE=16.5%, Planar (OPV)型 (蒸着MAPbI₃)
・Seokら: Science 348, 1234 (2015)
PCE=20.1%, Meso-porous型 (塗布(FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x, meso-TiO₂)

論文での報告

- ◆ Grätzelら(EPFL, スイス) : Science 10.1126/science.aah5557 (2016)
PCE=21.6% (Area: 0.1225 cm²)
デバイス構造: Meso-porous型 (塗布型、Rb, Cs, FA, MAの4種のカチオン)

光照射下・85°Cで
500時間後にも、
効率低下ほぼ無し。

- ◆ NREL Chart: PCE=22.1%, KRICT, UNIST (韓国)
デバイスの詳細は不明
- ◆ Efficiency Table 基準: PCE=19.7% (Area: 0.9917 cm²), KRICT, UNIST (韓国)
デバイスの詳細は不明



- 蒸着法**
- ・レート制御
 - ・エピタキシー
 - ・単結晶化

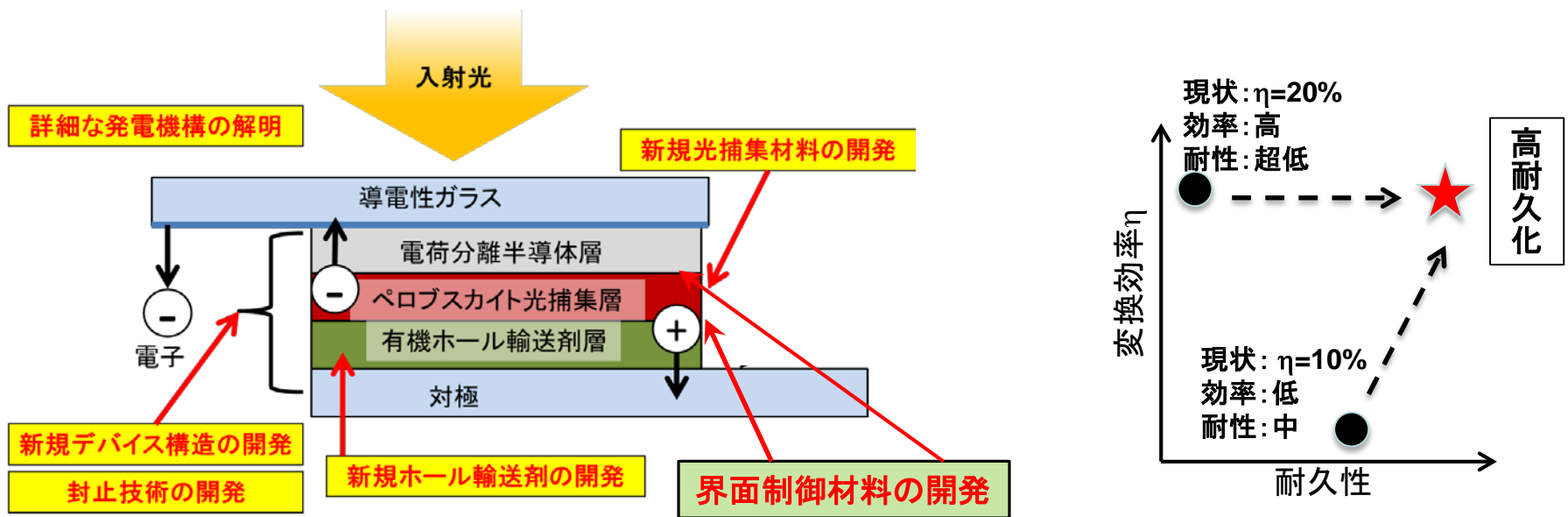
- 塗布法**
- ・低コスト材料開発
 - ・高速・高品質製膜 (Roll to Roll)
 - ・界面制御技術

↓ + 高耐久化

ターゲット1
モジュールの実用化

ターゲット2
タンデムにより高効率化
(ペロブスカイト/c-Si,
ペロブスカイト/CIGS etc.)

ペロブスカイト太陽電池の高耐久化技術開発

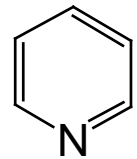


- ◆ これまで培ってきた色素増感、有機薄膜および化合物半導体太陽電池の研究ノウハウを融合して開発を推進。
- ◆ 太陽電池の2030年目標(7円/kWh, NEDO太陽光発電開発戦略)に向けて、革新的な低コスト化技術と高耐久化技術開発を行う。
- ◆ NEDOプロジェクト(H27年度~31年度)
 「ペロブスカイト系革新的低製造コスト太陽電池の研究開発」
 「高効率高耐久化に向けた材料界面制御技術の開発」を分担(東大の再委託)。

ペロブスカイトで発生した電荷を高効率で取り出す界面制御

正孔輸送層 (HTL)/ペロブスカイト層の界面制御

ピリジン類を用いた界面修飾、ホールトラップの減少を期待。



ピリジン

Treatment	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
ピリジン類A	21.4	1.026	0.72	15.7
ピリジン類B	21.4	1.011	0.70	15.1
ピリジン	20.6	1.011	0.67	13.9
未処理	21.6	0.963	0.67	14.0

HTL / ペロブスカイト界面修飾:
ピリジン誘導体による修飾に伴い開放電圧が50 mV以上向上

電子輸送層 (ETL)/ペロブスカイト層の界面制御

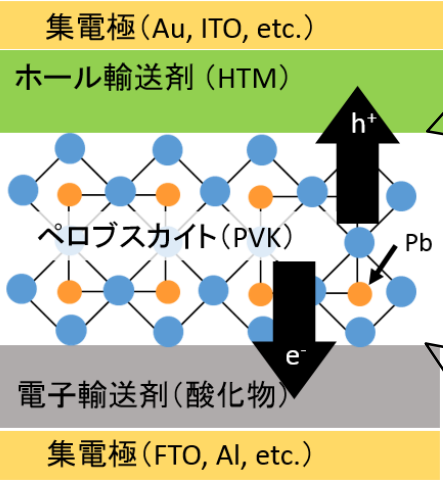
共役π電子系材料を用いた界面修飾



C₆₀ フラーレン

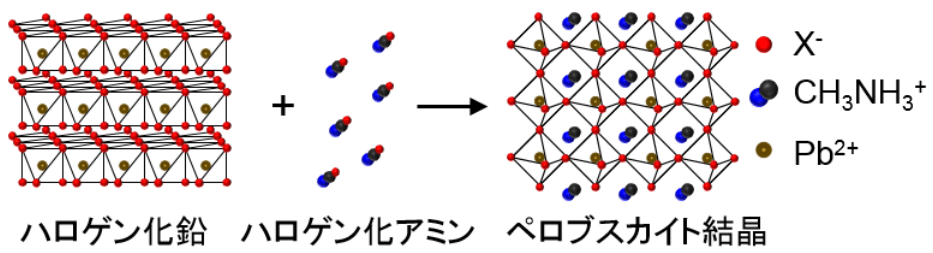
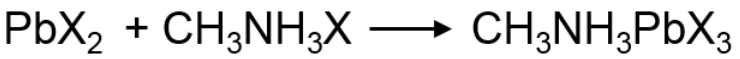
Treatment	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
共役系A	22.4	1.03	0.70	16.1
共役系B	20.7	0.971	0.65	13.0
C ₆₀	22.8	0.901	0.61	12.5
未処理	18.9	0.923	0.6	10.5

ETL / ペロブスカイト界面修飾:
共役π電子系化合物の修飾で電流、電圧、FF向上、
ヒステリシス減少、変換効率1.6倍



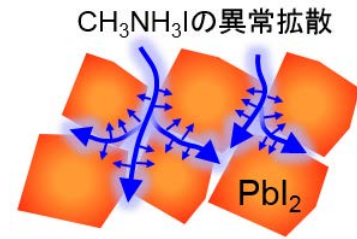
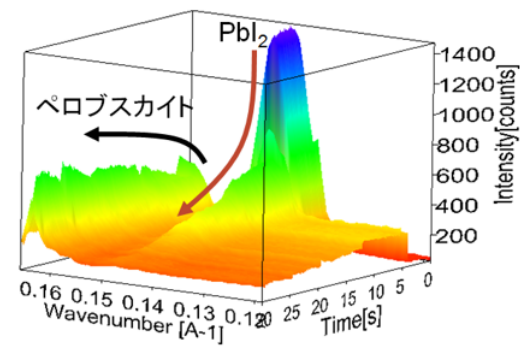
斜入射X線回折によるペロブスカイト結晶形成過程のリアルタイム解析

有機鉛ペロブスカイトの形成

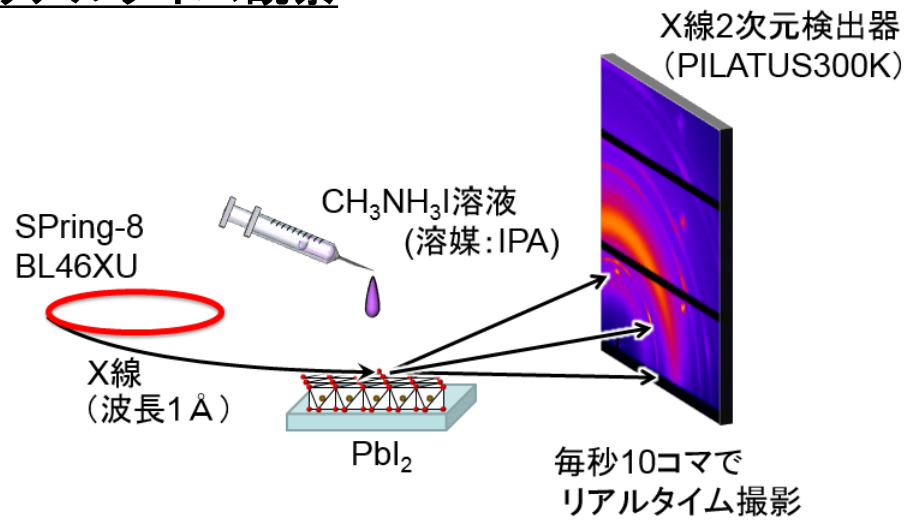


ペロブスカイト形成速度

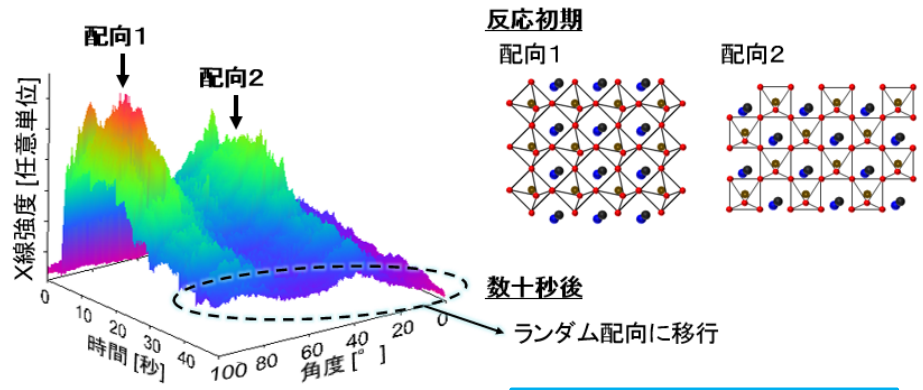
回折強度(面外方向)の時間変化



リアルタイム観察



反応中の配向変化

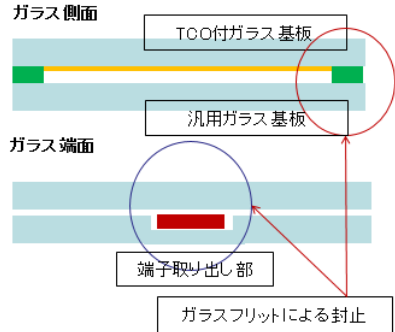
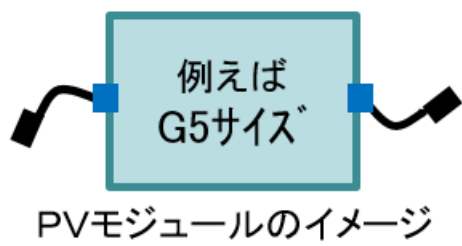


垂直、35° 配向
⇒ ランダム配向

T. Miyadera et al., *Nano Lett.* 15, 5630-5634 (2015).

モジュールのコスト試算¹⁾

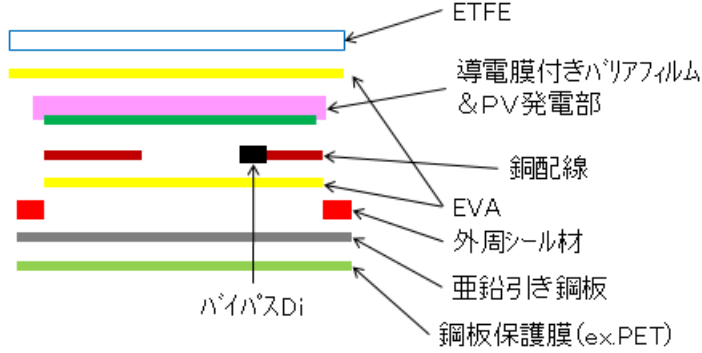
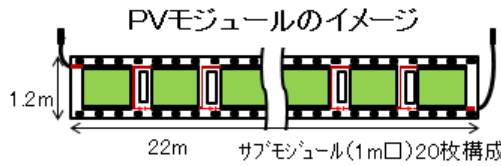
ケースⅠ：湿度フリーを達成する目的でダブルガラス＋無機材料による端面封止



推定コスト: 39.5円/W

内訳 材料費: 22.8円/W
 (内TCO付ガラス: 11.1円/W)
 償却費: 6.6円/W
 人件費: 3.9円/W
 経費・光熱費・メンテナンスetc.: 6.2円/W

ケースⅡ：塗布プロセスを使える強みを生かしたR2Rプロセス(基板PEN)



推定コスト: 29円/W

内訳 材料費: 18.7円/W
 (内PV部材料8.3円/W)
 償却費: 4.0円/W
 人件費: 2.3円/W
 経費・光熱費・メンテナンスetc.: 4.0円/W

さらなる低コスト化へのアプローチ 新規ペロブスカイト、新規HTM等の材料開発、界面制御技術、新規構造セル開発による高効率化、耐環境性向上に加え、汎用プラスチック基板等の利用、製造プロセスの簡易化、材料コストの低減等を行えば、**モジュールコスト15円/W程度**は可能と考えられる。

1) 小西、村上、宮寺、佐山、カザウイ、近松、吉田、増田、松原、ペロブスカイト太陽電池モジュール高耐久化に向けたコスト試算、AIST太陽光発電研究成果報告会2015

レーザー蒸着法

特願2014-175492

CWレーザーによる製膜

先行研究例(有機半導体)

S. Yaginuma et al., APEX, 1, 015005 (2008).

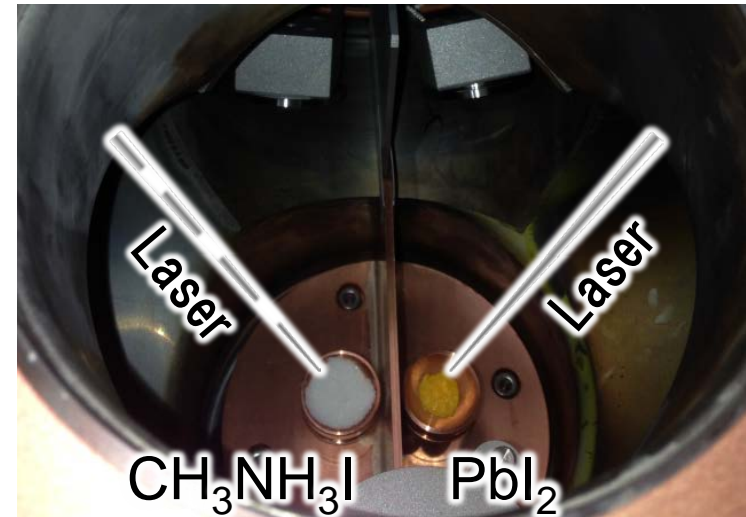
Y. Takeyama et al., Sci. Technol. Adv. Mater., 12, 054210 (2011).

本研究

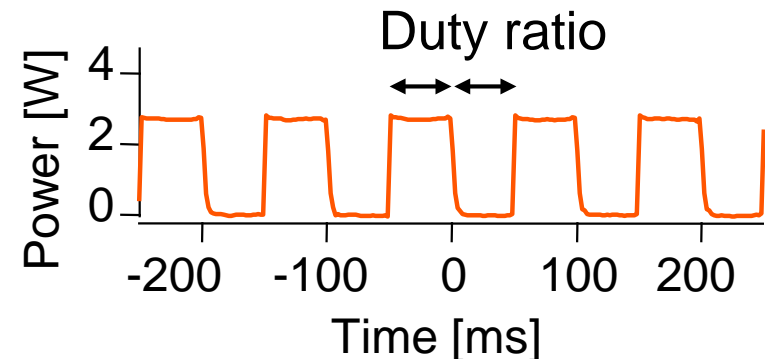
有機鉛ペロブスカイト共蒸着

製膜中真空度: $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa

製膜レート制御を実現



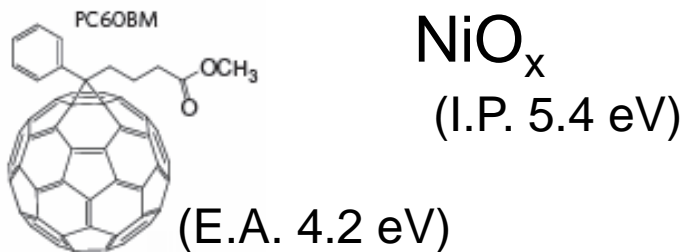
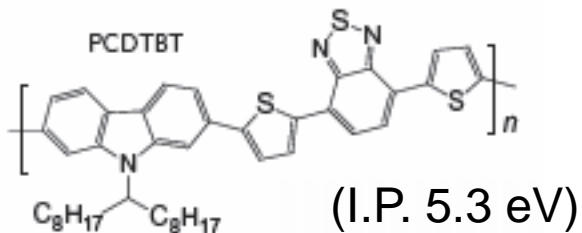
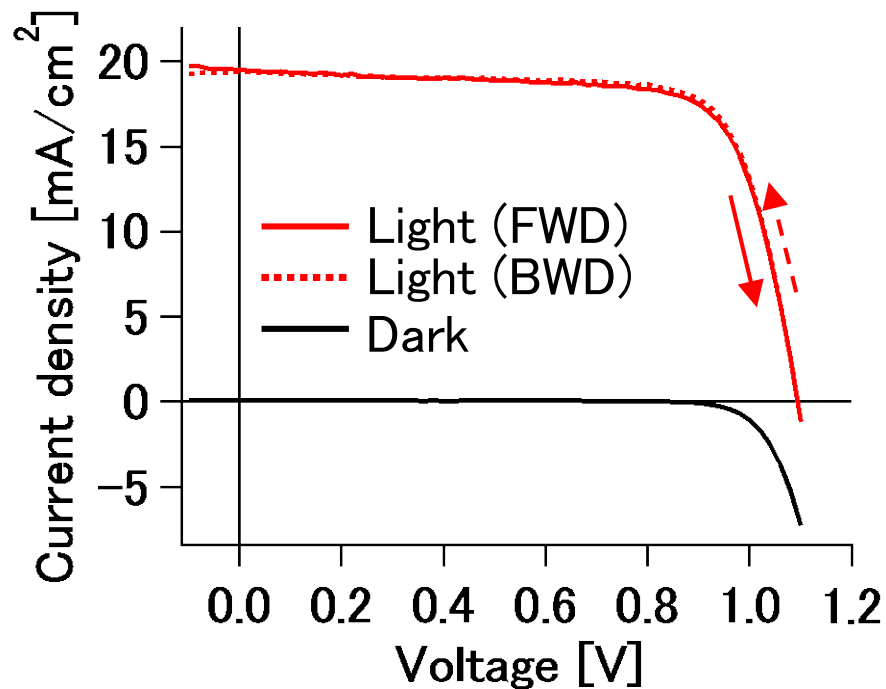
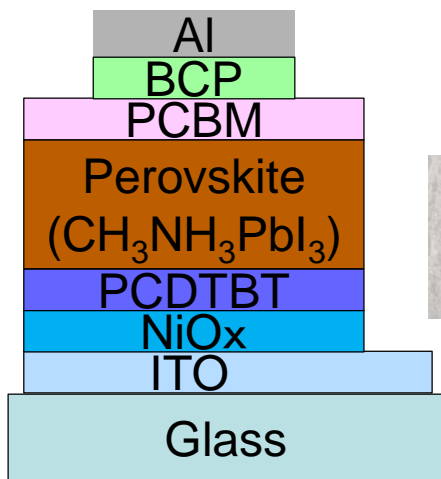
CH₃NH₃I側を10 Hzで変調
供給エネルギーをDuty比で制御



**CH₃NH₃Iのガス化の
問題を解決**

T. Miyadera et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 26013–26018.

太陽電池特性

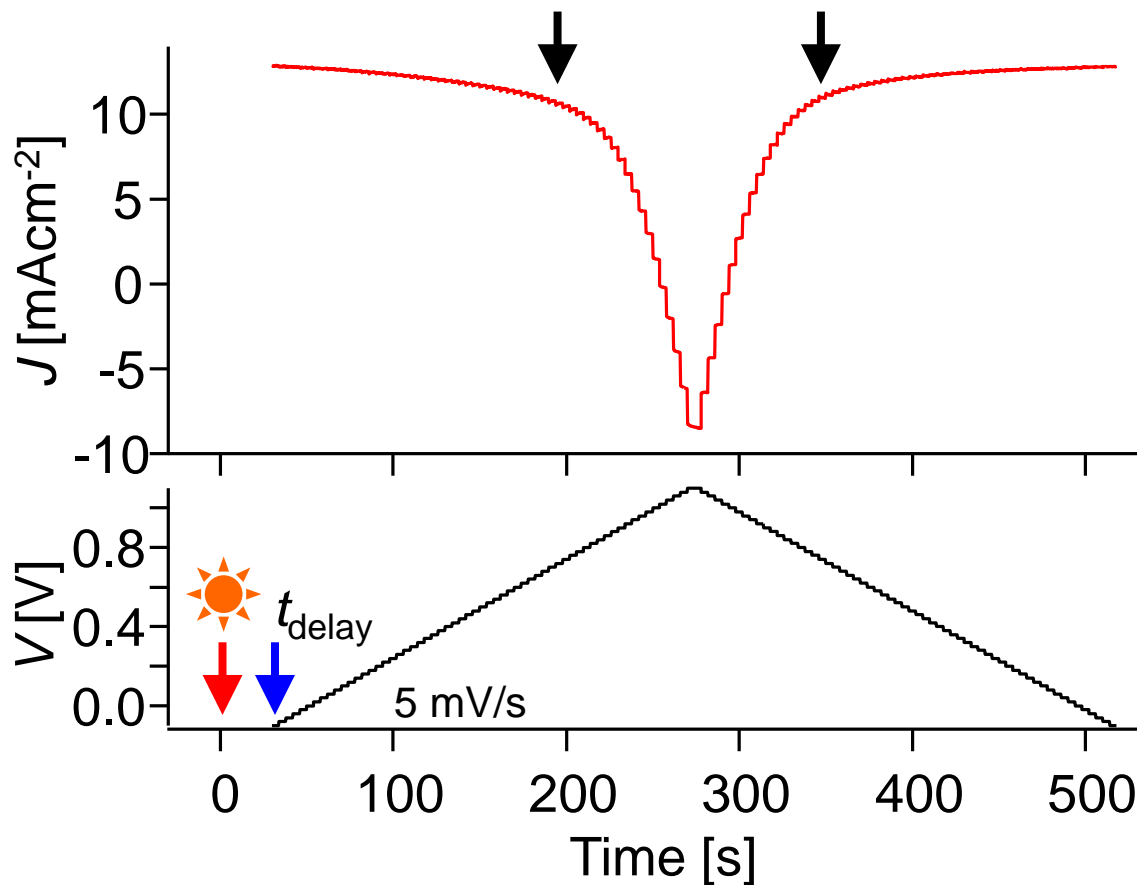


	FWD	BWD
J_{sc}	19.5	19.3 mA/cm ²
V_{oc}	1.09	1.09 V
FF	0.736	0.760
PCE	15.7	16.0 %

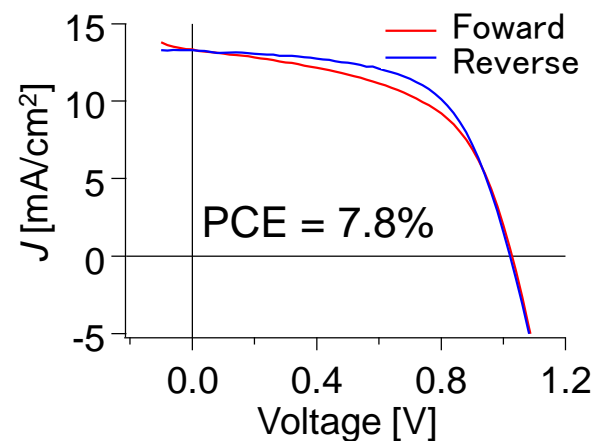
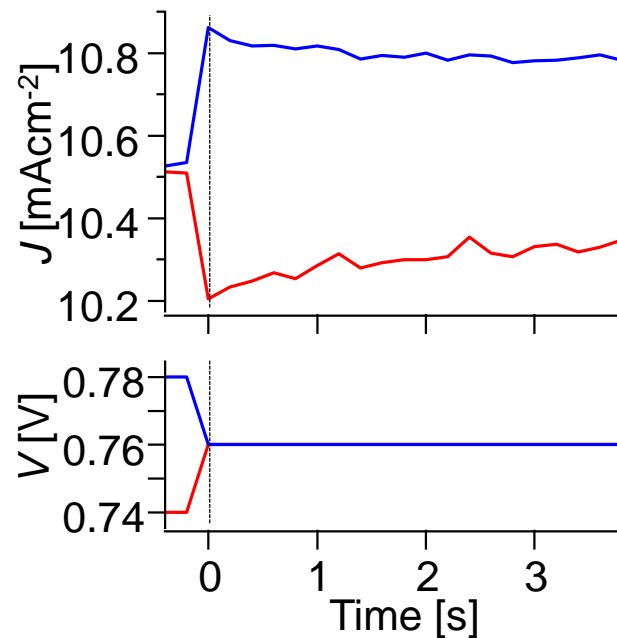
T. Miyadera et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 26013–26018.

過渡応答解析

ITO/NiOx/PCDTBT/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Al



$t = 0$: Illumination start, $t = t_{\text{delay}}$: Scan start



T. Miyadera et al., Electrochemistry, *in press*.

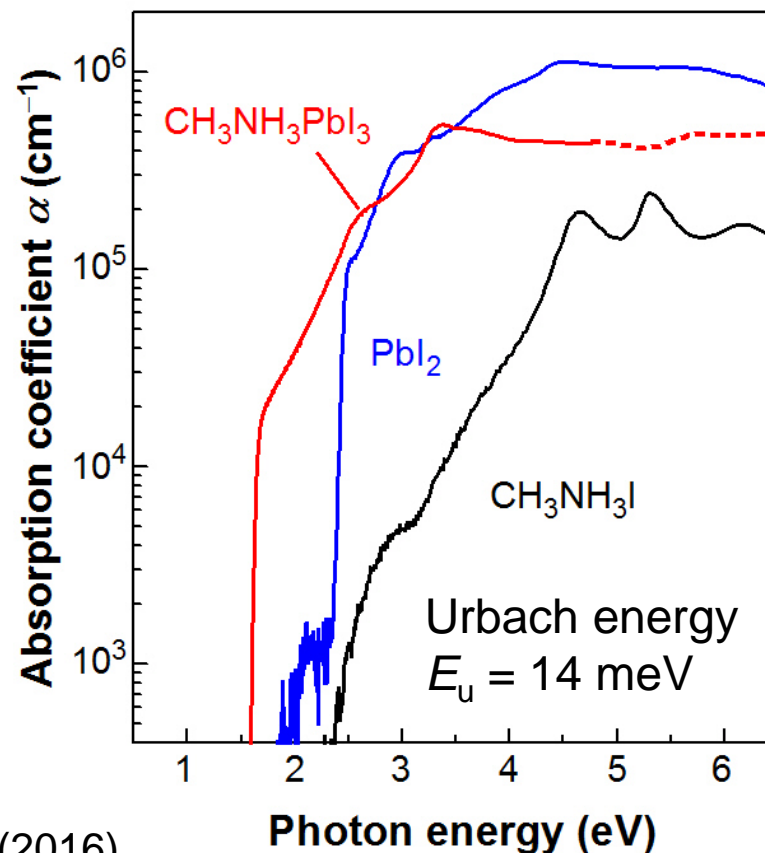
分光エリプソメトリー

共同研究: 岐阜大学 藤原先生

試料: レーザー蒸着したペロブスカイト薄膜



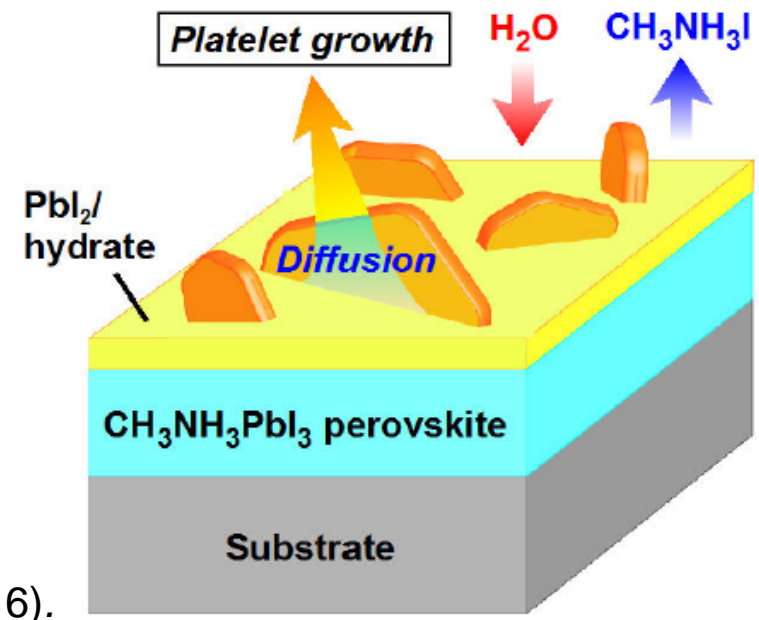
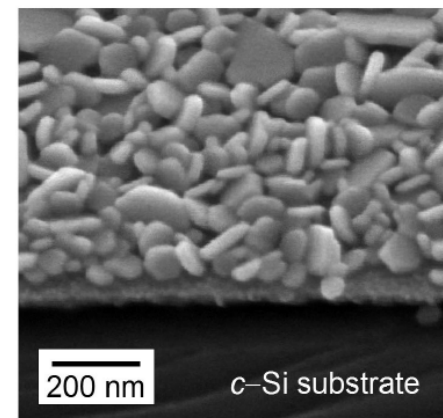
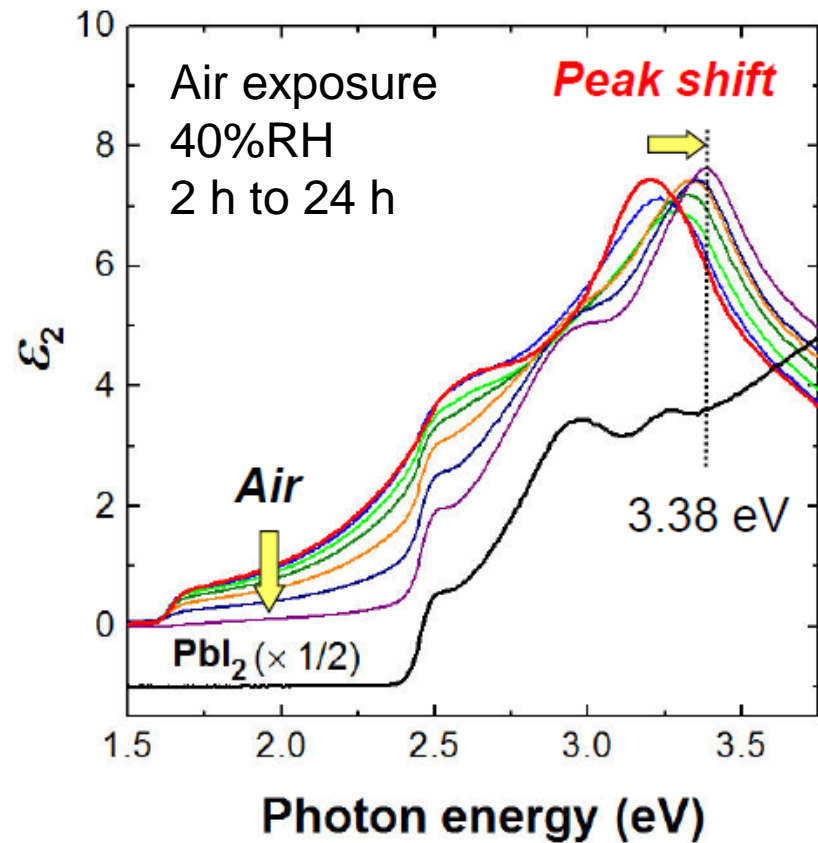
窒素雰囲気測定

M. Shirayama et al., *Phys. Rev. Appl.* 5, 014012 (2016).M. Kato et al., *J. Appl. Phys.* 121, 115501 (2017).H. Fujiwara et al., *Appl. Surf. Sci.*, in press (DOI:10.1016/j.apsusc.2016.09.113).

大気中での劣化



試料: レーザー蒸着したペロブスカイト薄膜



共同研究: 岐阜大学 藤原先生

M. Shirayama et al., *J. Appl. Phys.* 119, 115501 (2016).

ペロブスカイト太陽電池

- ・蒸着法では、クリーンな環境での組成精密制御および結晶成長技術を開発し、高品質な薄膜作製および最高効率を目指す。
- ・塗布法では、印刷プロセスに適用可能な材料・プロセス開発を行い、既存の太陽電池の製造コストを大きく下回る、低コスト化を目指す。
- ・いずれのプロセスにおいても、高耐久化に向けたデバイス開発は必須。
- ・今後、Pbフリー化に向けた取り組みも大きな課題。

謝辞



太陽光発電研究センター
 村上 拓郎 博士、カザウイサイ 博士、宮寺 哲彦 博士
 小野澤 伸子 博士、舩木 敬 博士
 有機系薄膜チーム員の皆様、関係各位



瀬川 浩司 教授
 関係各位



小金澤 智之 博士



藤原 裕之 教授
 関係各位



国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)