

ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

太陽光発電研究センター

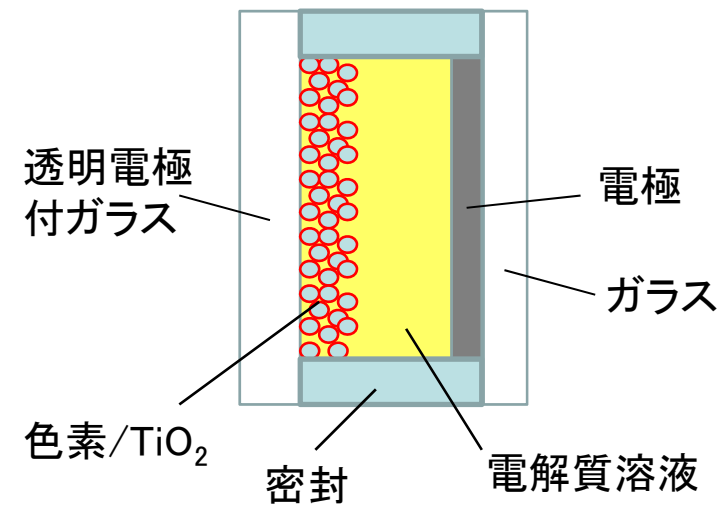
有機系薄膜チーム

近松 真之

有機系

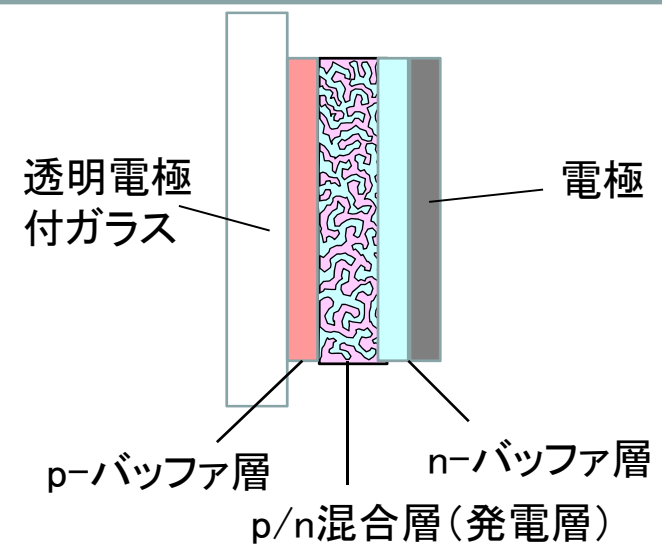
色素増感太陽電池

- ◆ 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

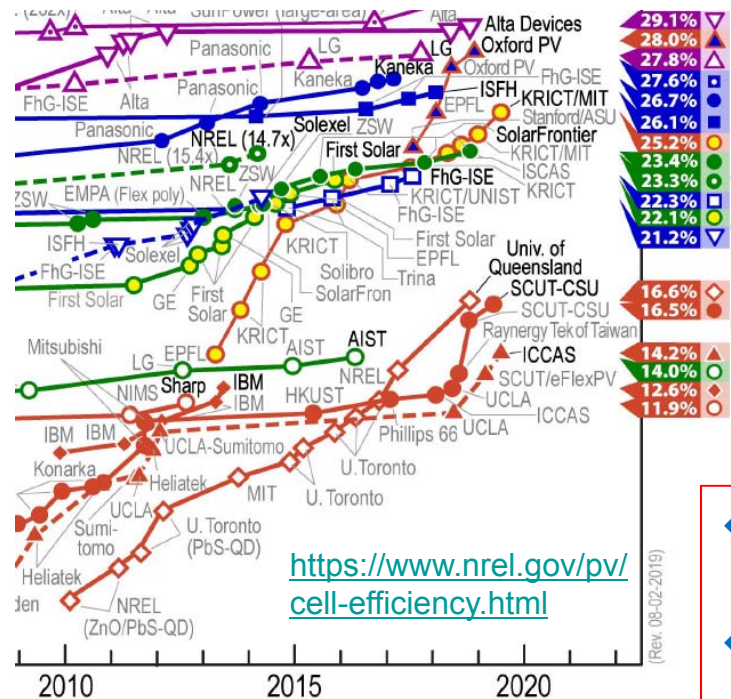


有機薄膜太陽電池

- ◆ 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)



- ・ペロブスカイト/c-Si タンデム (28.0%)
- ・c-Si (26.7%, HIT型)
- ・ペロブスカイト (25.2%)
- ・CIGS (23.4%)
- ・CdTe (22.1%)
- ・有機薄膜 (16.5%)

◆ 2012年に10%を超えてから、急速に変換効率が上昇。
 ◆ 塗布・印刷プロセスで作製可能な為、大幅な低コスト化に期待。

ペロブスカイト太陽電池の特徴

□ 軽量・フレキシブル

□ 高効率(タンデム)

フィルム型太陽電池
モジュール

出展: 東芝

ソーラープレーン 重さ当りの発電量最大

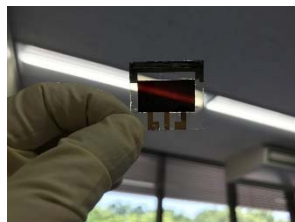
Nature Mater. 2015, 14, 1032.

ペロブスカイト

c-Si

Nature Materials 17, 820 (2018).

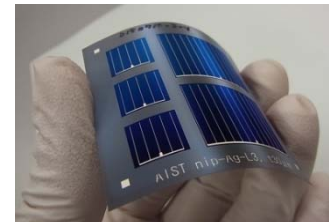
	ペロブスカイト	有機薄膜	シリコン	CIGS
変換効率(セル)	~25%	~17%	~27%	~23%
コスト	○→◎	○	◎	○
耐久性	△→○	○	◎	◎
軽量	◎	◎	△	○
フレキシブル	◎	◎	○	○
ローラブル	◎	◎	×	△
シースルー	◎	◎	△	△



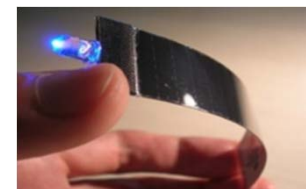
シースルー型ペロブスカイト太陽電池(AIST)



フレキシブル有機薄膜太陽電池モジュール(AIST)



フレキシブルSiヘテロ接合太陽電池(AIST)



フレキシブルCIGS太陽電池モジュール(AIST)

Saule Technologies (ポーランド)

- ・インクジェット法でペロブスカイト太陽電池を作製
- ・2019年には1 m²のモジュールが作製可能なパイロットラインを立ち上げると発表

アプリケーションの例

BIPV

Roofing

ハウステンボスでの導入例
(出典: 日経エレクトロニクス)

Carports

Transportation

Saule Technologies HPより

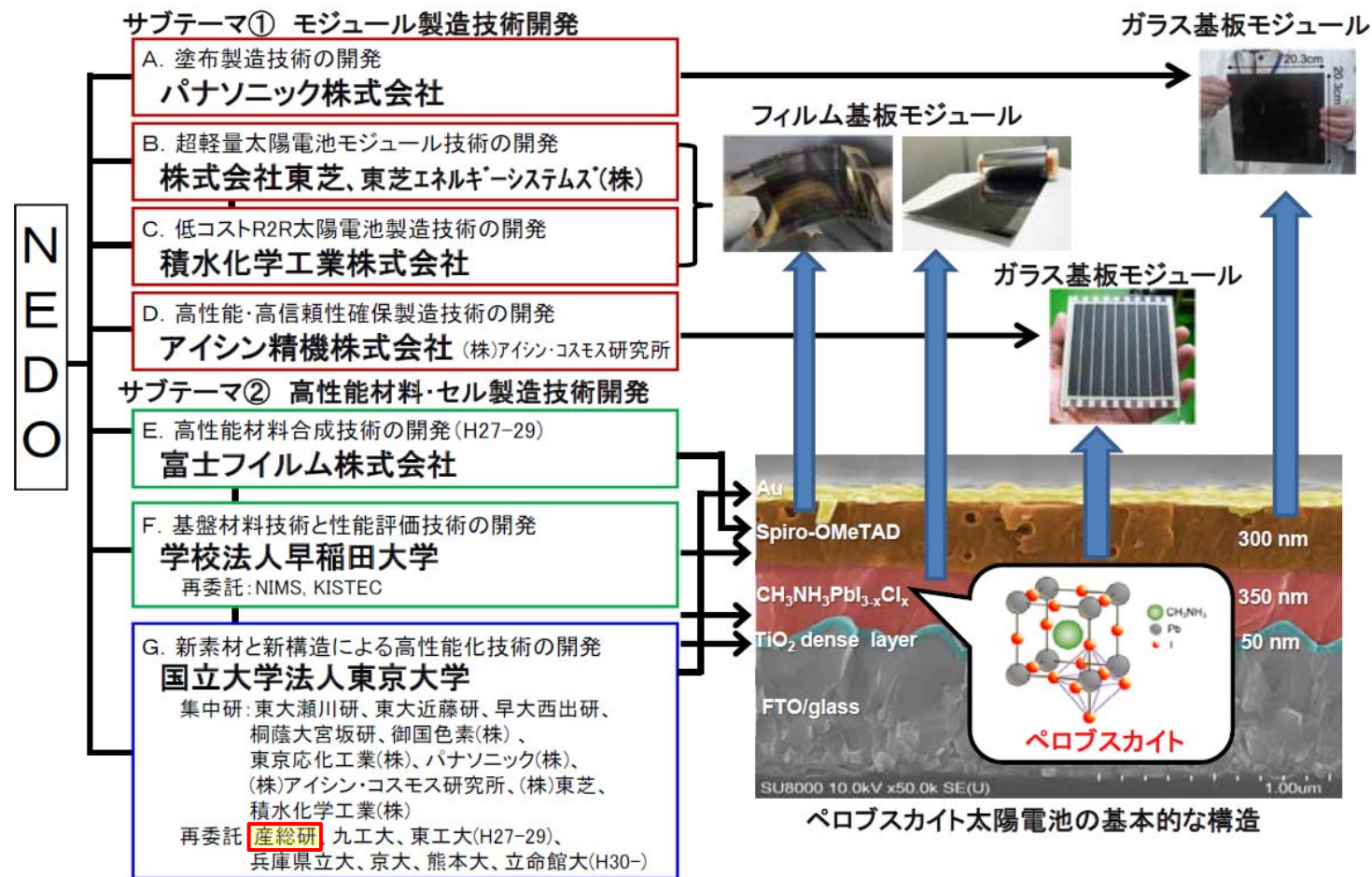
Oxford PV (イギリス)

- ・ペロブスカイト/Siタンデムを開発
- ・1 cm²のタンデムセルで28%を達成

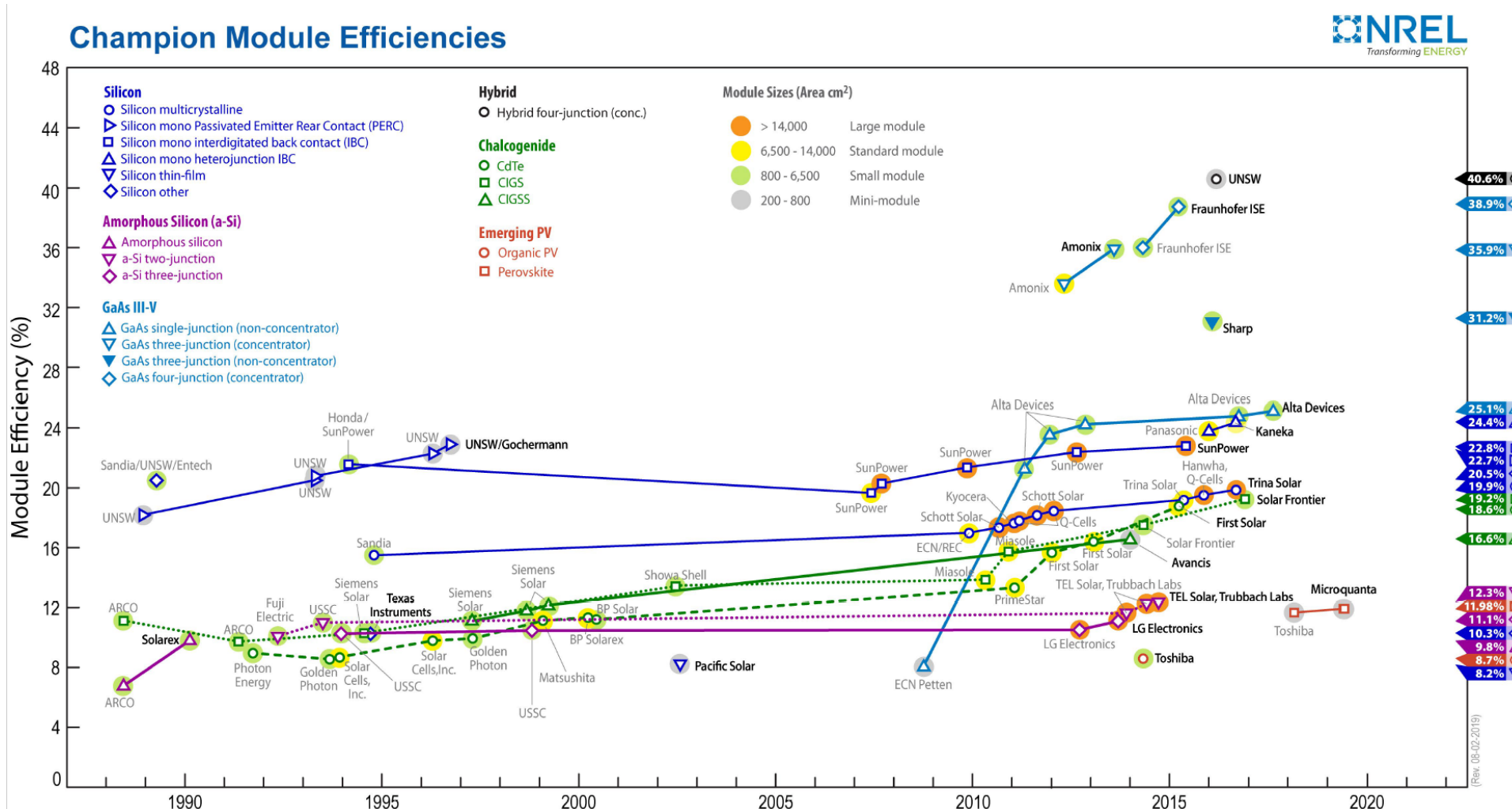
パイロットライン(Brandenburg、ドイツ)

NEDOプロジェクト(2015-2019年度)

2030年に7円/kWhという発電コスト低減目標の実現に向けてペロブスカイト太陽電池の実用化を目指す。最終目標としてモジュール変換効率20%を設定し、2030年までにモジュール製造コスト15円/Wを実現しうる新コンセプト製造装置の開発、信頼性確保技術の開発、発電原理の検証と性能評価技術の確立、更なる性能向上をめざす新構造や新材料の基礎研究などを産官学連携による集中研体制で進める。

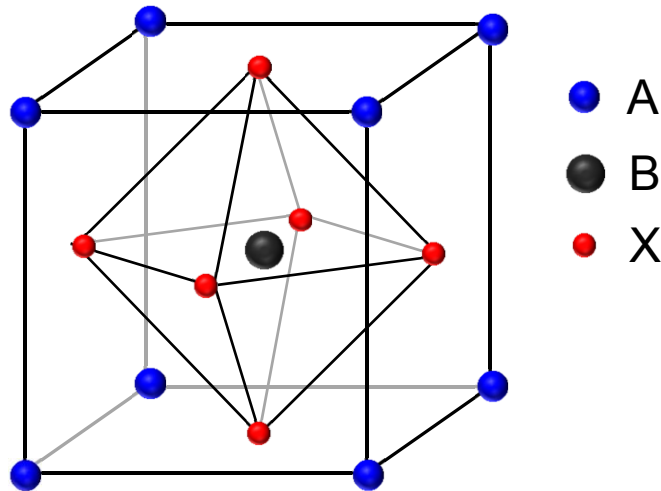


平成30年度NEDO新エネルギー成果報告会公開資料



<https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>

◆ ペロブスカイト: 11.98%(ミニモジュール, 200-800 cm²)



● 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

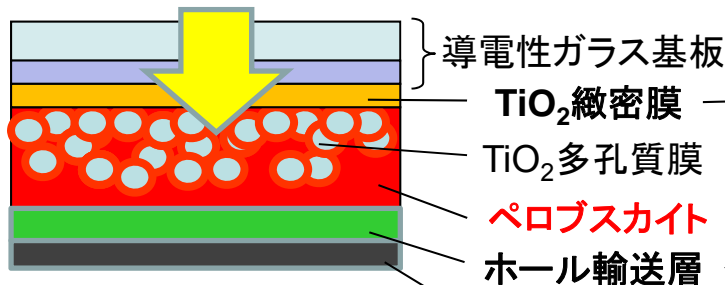
- ・超電導材料 (YBCO → 超電導送電線)
- ・圧電材料 (チタン酸ジルコン酸鉛 → 超音波振動子)
- ・強誘電体材料 (チタン酸バリウム → コンデンサー)



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

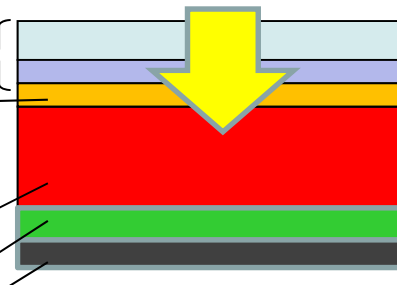
ペロブスカイト太陽電池
の一般的な組成

Meso-porous型



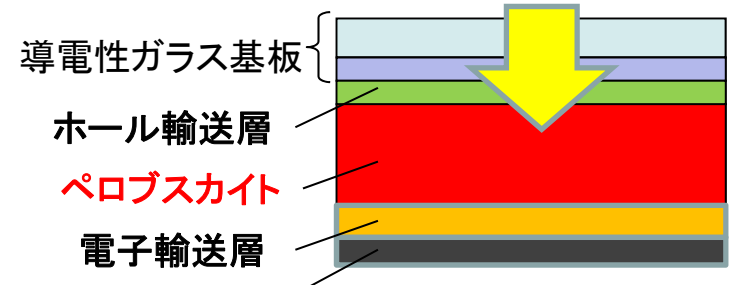
順構造

Planar型



順構造

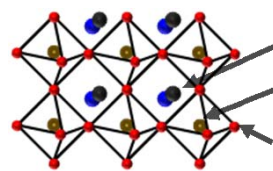
Planar (OPV) 型



逆構造

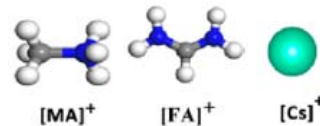
Pbフリー・ペロブスカイト太陽電池

ABX₃構造



A: 有機カチオン
B: 鉛代替金属
X: ハロゲン

有機カチオンの例



代替金属の理論計算例
(Filip et al.)

先行研究

各種代替材料の変換効率報告値

Sn : 9.0% (*Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702019)

Bi : 4.3% (*ChemSusChem* **2017**, 10, 3754), 平均は1.5%程度

Sb : 0.49% (*ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 309)

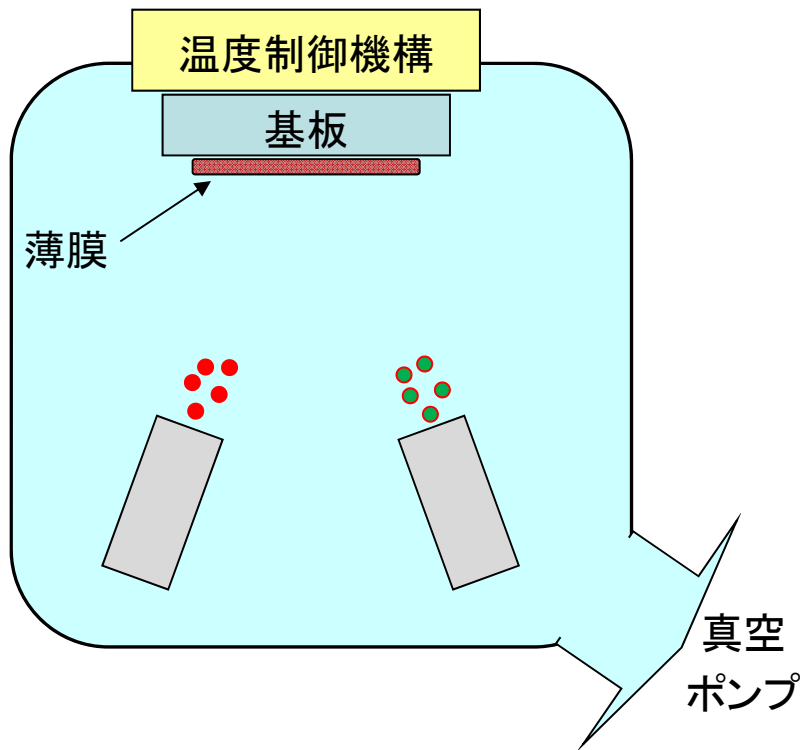
Ge : 3.2% (CN Pat. CN201410173750, **2014**), 論文ベースでは1%以下

Cu : 0.017% (*Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1044)

現状はSnで10%弱、Sn、Bi以外の代替材料で論文ベースのデータは1%以下。

真空蒸着法

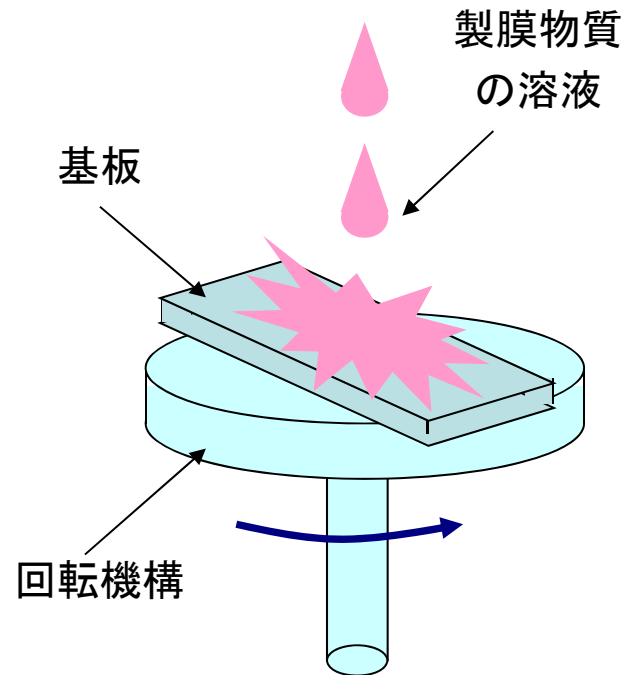
共蒸着法



$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 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

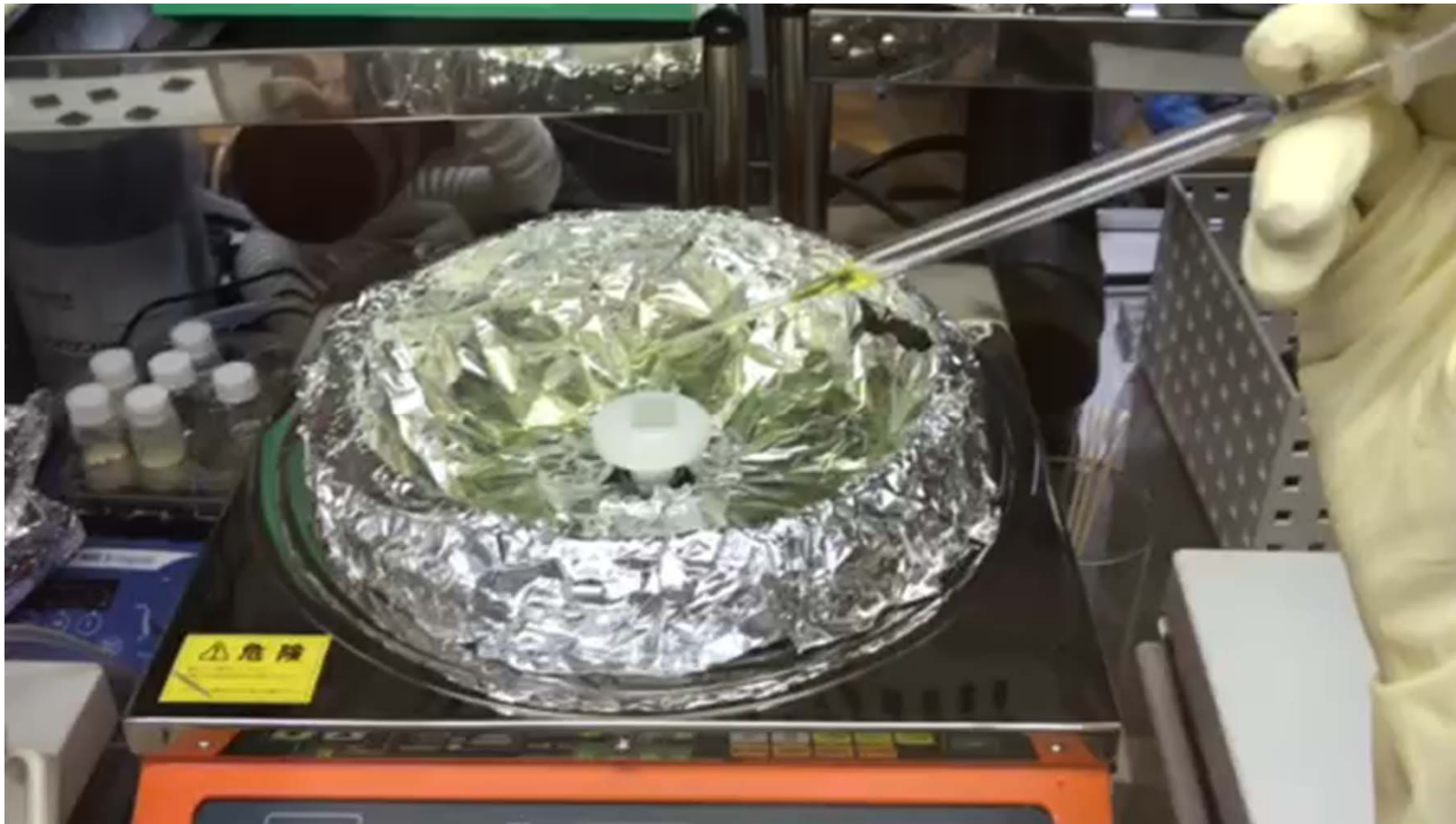
スピンドコート法



$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 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 (1ステップ法)

※ 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ステップ法) などもあり

ペロブスカイト薄膜作製(1ステップ法)－①塗る



ペロブスカイト薄膜作製(1ステップ法) – ②焼く



論文での報告

- ◆ Qi Jiang, Jingbi Youら(CAS, 中国) : Nature Photonics **13**, 460 (2019).
PCE=**23.3%** (Area: 0.0739 cm²), デバイス構造: **Planar型** (塗布型、FAMAPbI₃)

- ◆ NREL Chart: PCE=**25.2%**, KRICT (韓国) /MIT (米国)
デバイスの詳細は不明
- ◆ Efficiency Table 基準: PCE=**20.9%** (Area: **0.991 cm²**), KRICT (韓国)
デバイスの詳細は不明

- ◆ さらなる高効率化を目指して、c-SiやCIGS太陽電池とのタンデム化の動きあり。
(計算上では、効率30%以上が可能)

ペロブスカイト/c-Siタンデム

- Sahliら(EPFL, CSEM, スイス) : Nature Materials (2018)
PCE=**25.2%** (Area: 1.42 cm²)

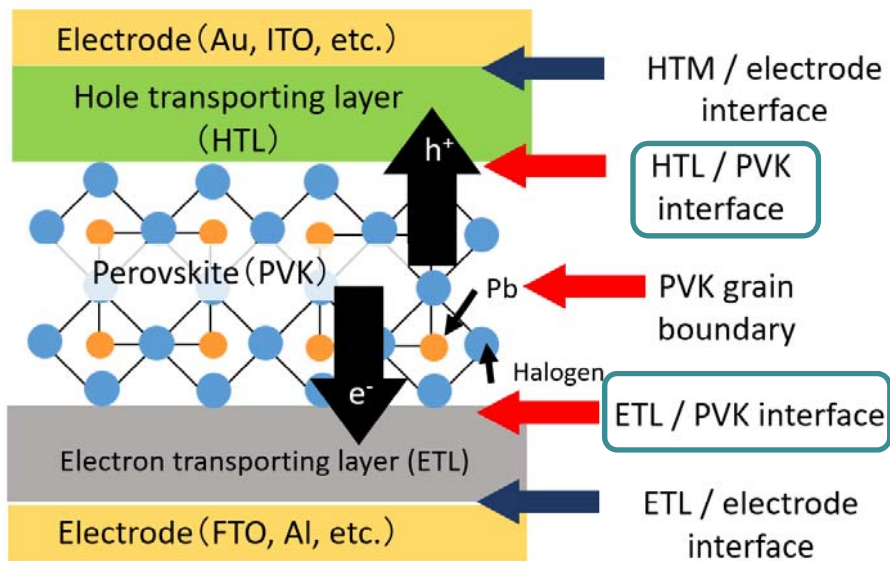
ペロブスカイト/CIGSタンデム

- Kranzら(EMPA, スイス) : J. Phys. Chem. Lett. **6**, 2676 (2015)
PCE=**19.5%** (Area: 0.213 cm²)

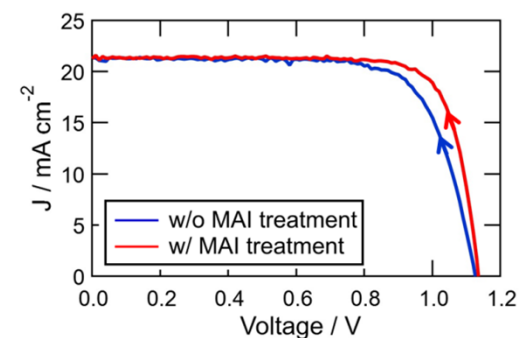
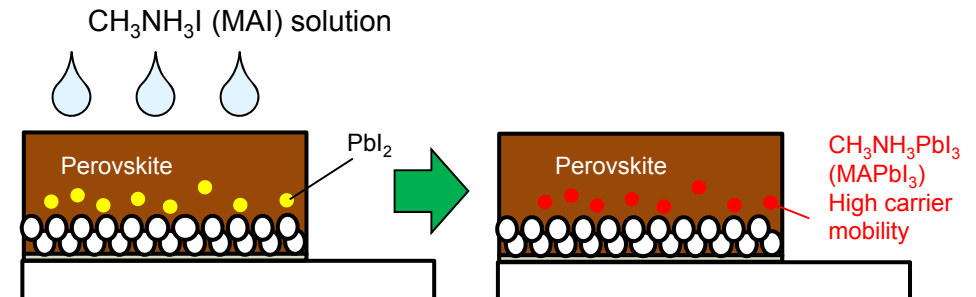
ペロブスカイト太陽電池の取り組み

- 色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池、無機化合物太陽電池、材料計算科学等の知見を総合して、ペロブスカイト太陽電池の高性能化に取り組む。

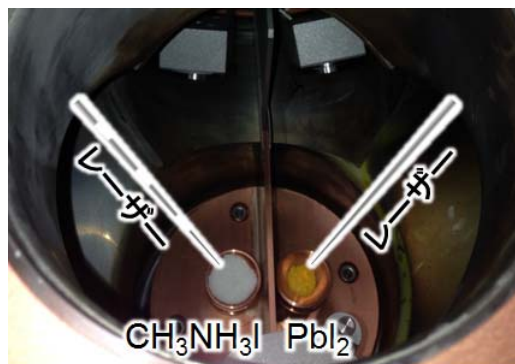
- 界面制御による高性能化



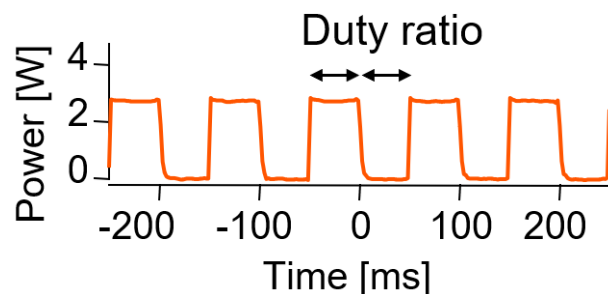
- 未反応材料の反応完了による特性改善



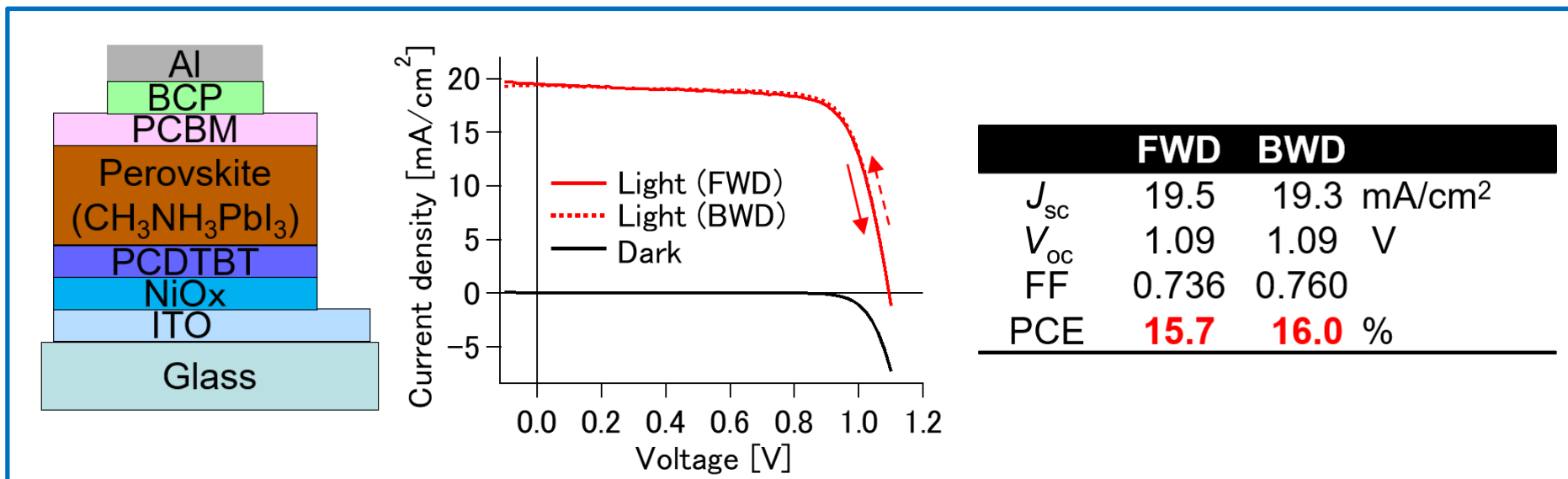
レーザー蒸着法の開発



CH₃NH₃I側を10 Hzで変調
供給エネルギーをDuty比で制御



- ・溶媒フリーな新規蒸着プロセス
- ・レーザー変調の制御により安定したレート制御を実現

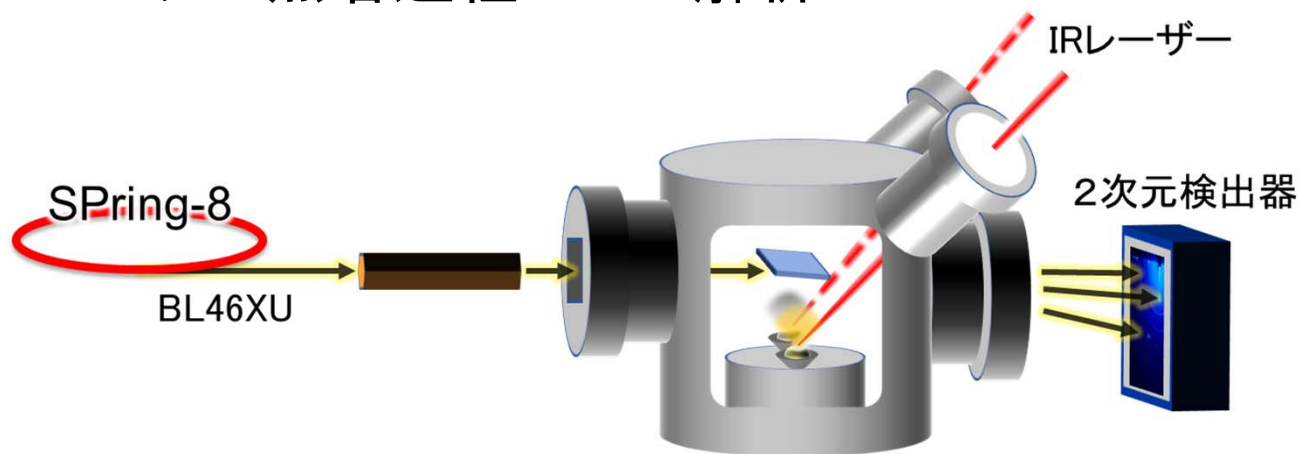


特願2014-175492

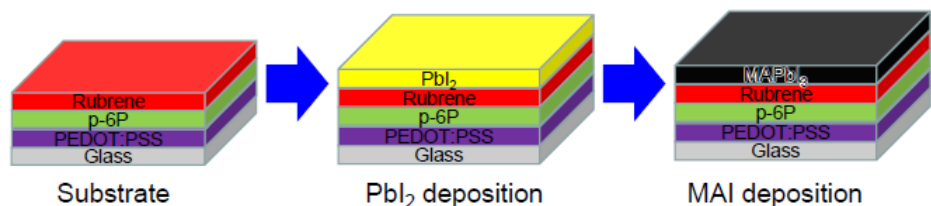
T. Miyadera et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 26013.

レーザー蒸着過程 *in-situ* 解析

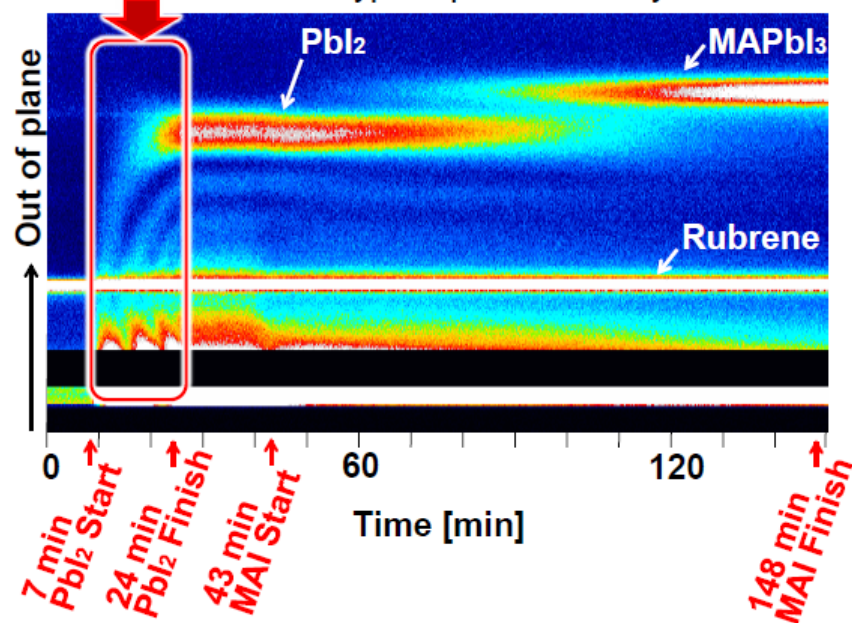
P19 (宮寺)



プロセス: 交互積層法



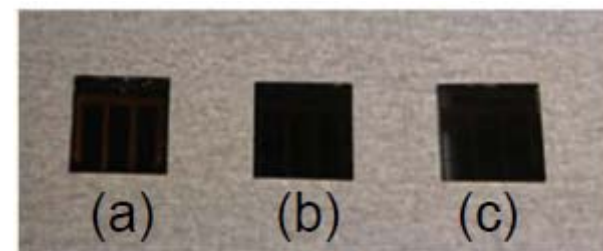
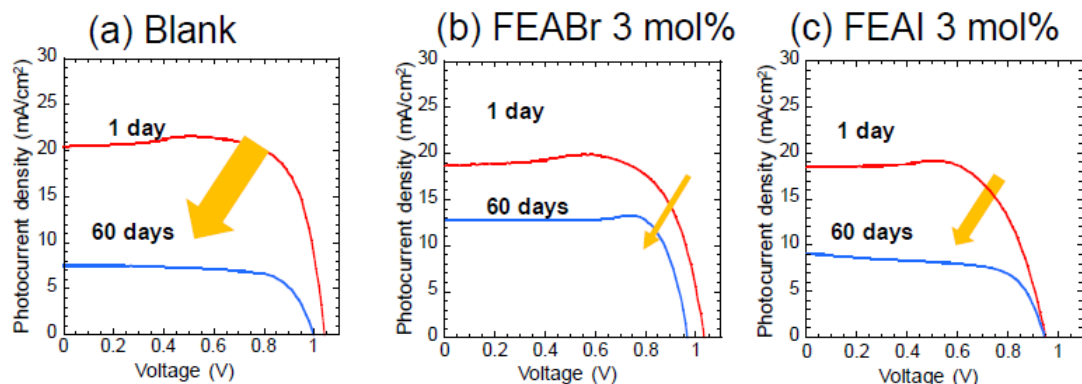
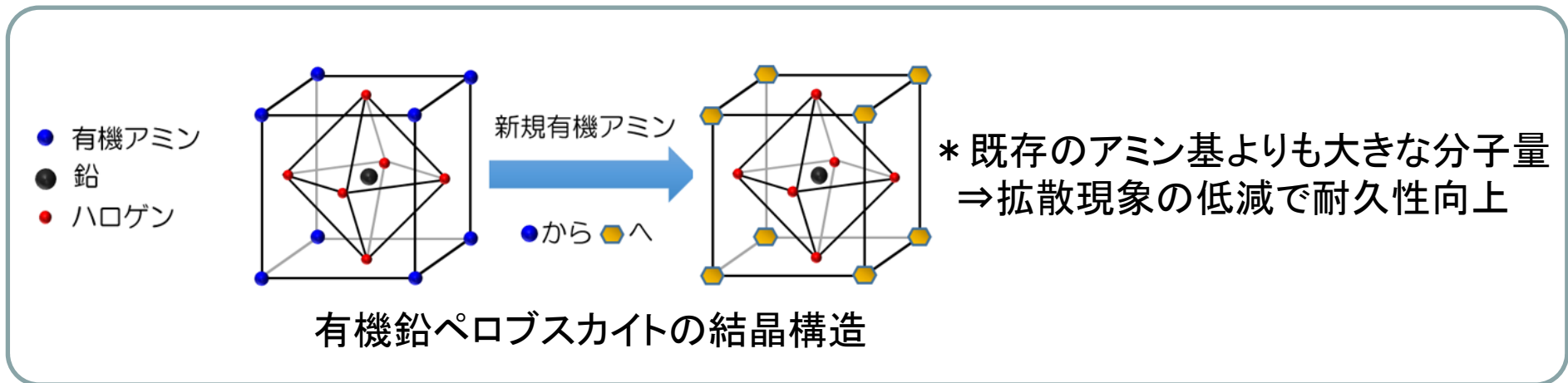
Laue Oscillation ⇒ Typical pattern in very flat film.



- ◆ Pbl₂からCH₃NH₃PbI₃が形成されていく様子をとらえることに成功。
- ◆ 強く[1 1 0]配向したペロブスカイト結晶が形成された。

ペロブスカイト層への添加剤の検討

クレハとの共同研究
P23(小野澤)

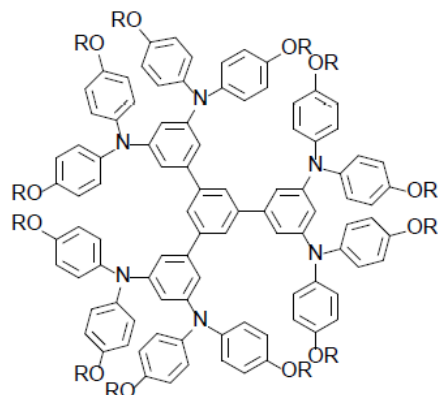


フルオロアルキルアミン臭化水素酸塩(FEABr)を添加剤として用いたセルの方が、ヨウ化水素塩(FEAl)を用いた場合よりも安定であることがわかった。

新規ホール輸送材料の開発

P24 (船木)

芳香族アミン部分を
分子内に6個持つ円盤状の化合物

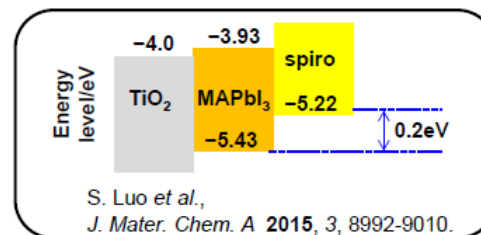


- 1 : R = CH₃ (OMe)
- 2 : R = C₃H₇ (OPr)
- 3 : R = C₆H₁₃ (OHex)

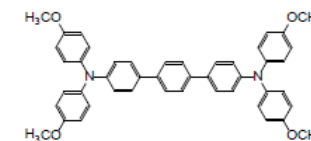
E_{HOMO} の比較

材料	E_{ox} /V vs. Fc	E_{HOMO} / eV
spiro-OMeTAD	0.14	-4.94
比較1	0.24	-5.04
比較2	0.47	-5.27
1	0.51	-5.31
2	0.55	-5.35
3	0.68	-5.48

$$E_{\text{HOMO}} = -4.8 - E_{\text{ox}}$$

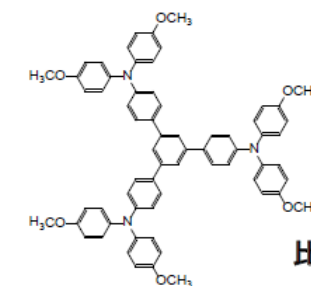


比較物質



比較1

J. Wu et al., *RSC Adv.* 2017,
7, 45478-45483.

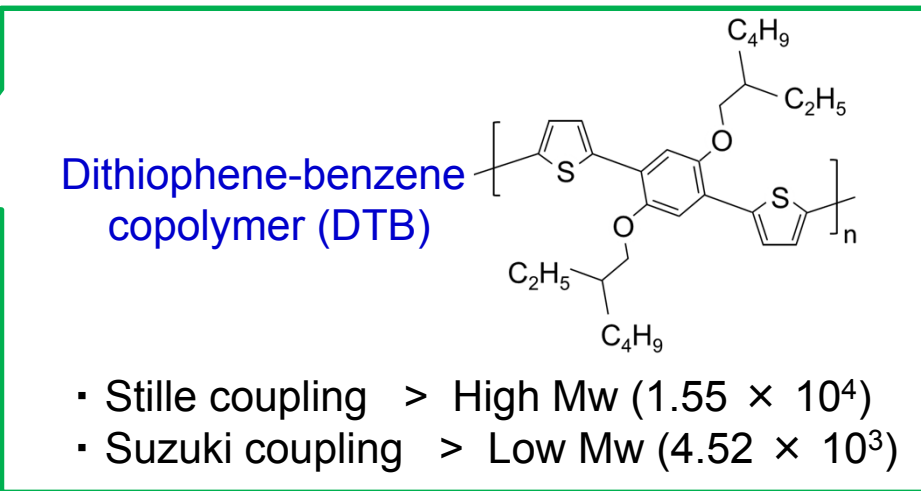
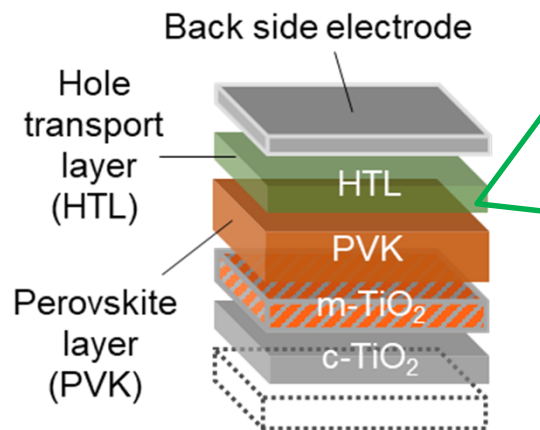


比較2

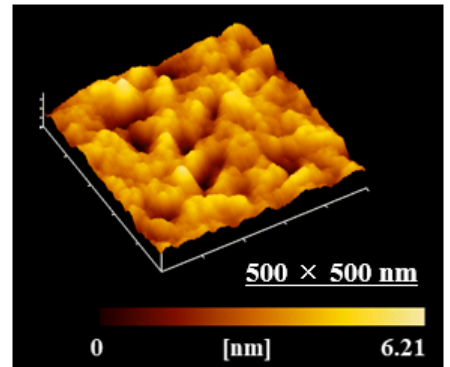
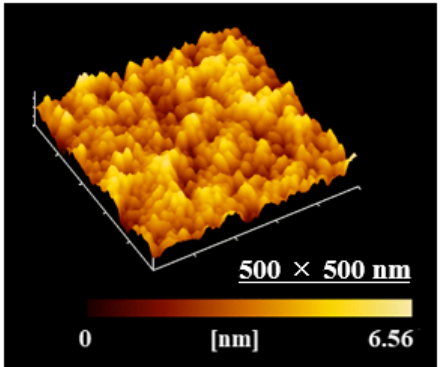
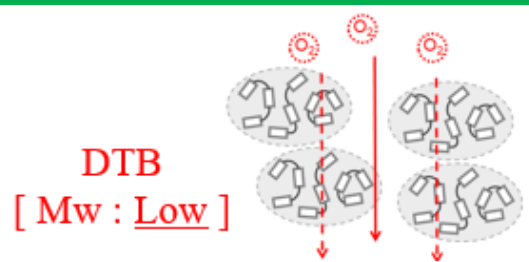
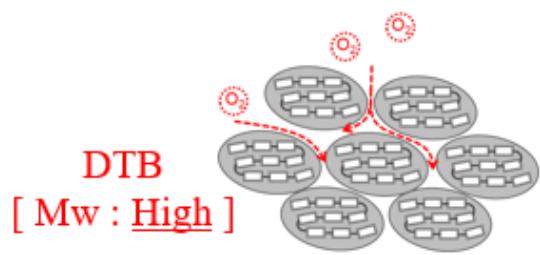
材料	濃度/mM	$J_{\text{sc}}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
spiro-OMeTAD	23	18.7 ± 1.3	1.01 ± 0.01	0.80 ± 0.05	15.1 ± 0.2
1	25	19.8 ± 1.1	1.02 ± 0.02	0.76 ± 0.06	15.3 ± 0.6

置換基にメキシ基を持つ化合物1はspiro-OMeTADとほぼ同等の光電変換効率を得られた

ジチオフェン-ベンゼン共重合体ホール輸送層へのドーピング効果



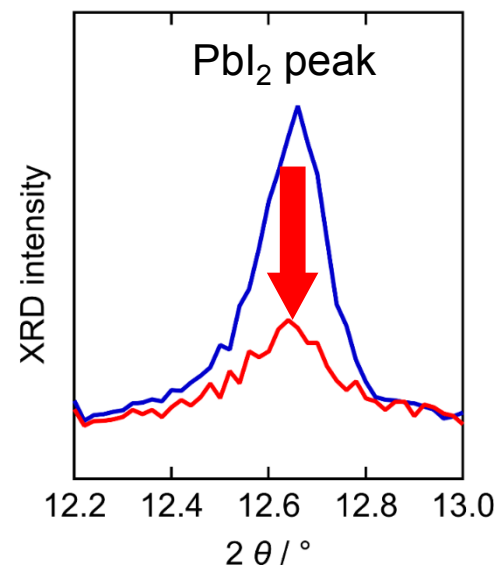
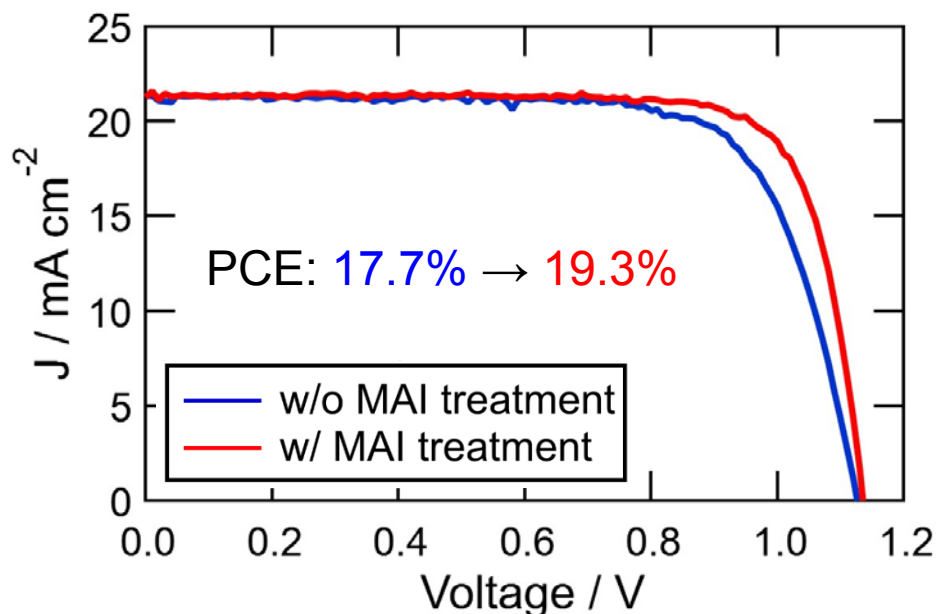
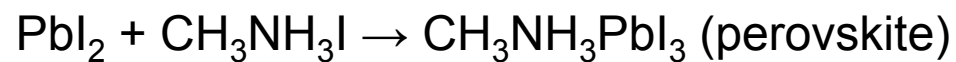
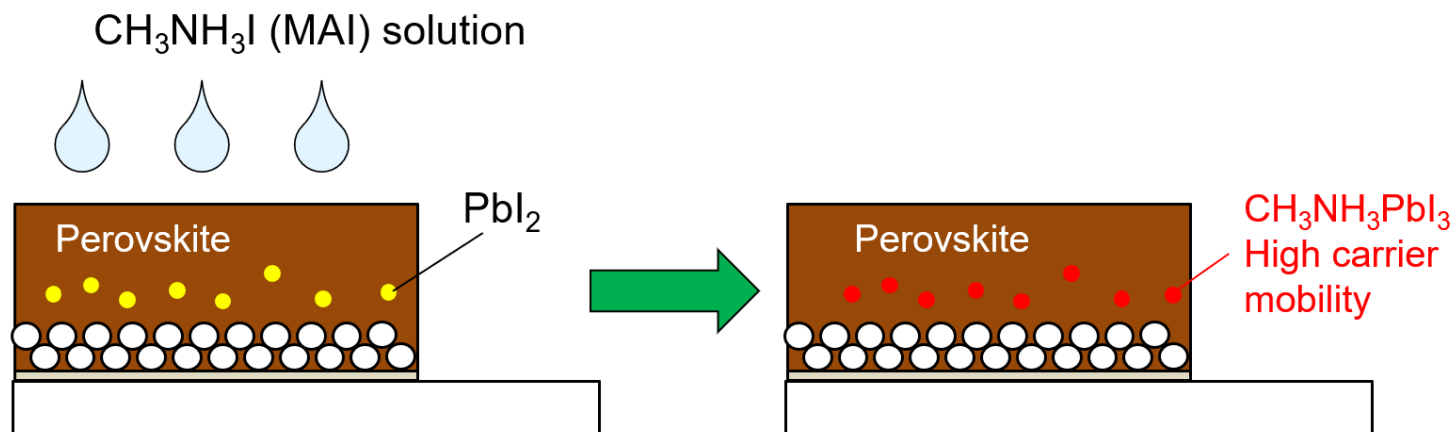
P20 (西原)



Time	Average PCE [%]	
	Low Mw	High Mw
5 h	9.07%	> 2.41%
173 h	14.09%	< 15.77%

高分子量および低分子量 DTB 膜表面の AFM 像

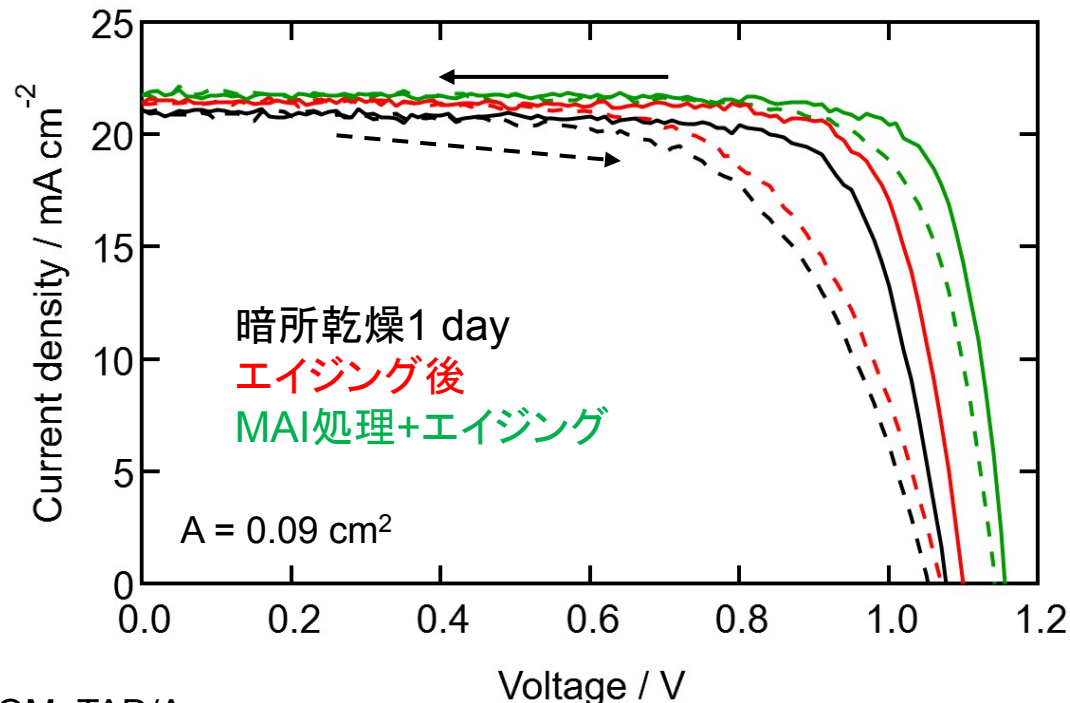
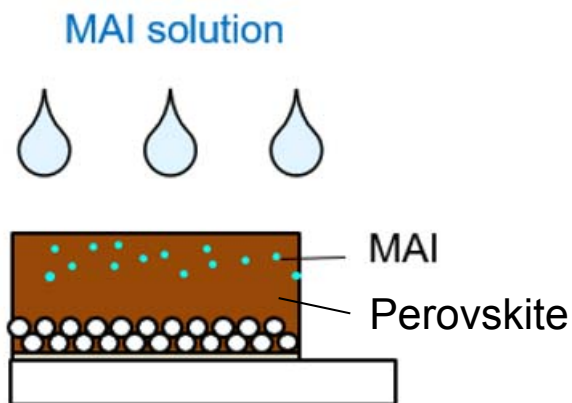
不純物PbI₂を除去することでペロブスカイト太陽電池のPCE改善



A. Kogo et al., Chem. Lett. 47 (2018) 1399.

有機ハライド処理: ペロブスカイト層に対してMAI後処理を施し性能を向上

一般講演T2、P21 (古郷)



構造: FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsFAMAPbIBr/Spiro-OMeTAD/Au

エイジング条件	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
暗所乾燥1 Day	21.1	1.08	0.77	17.4
エイジング後	21.5	1.10	0.81	19.2
MAI表面処理+エイジング	21.8	1.16	0.82	20.7

- ◆ 大面積化にも対応可能な後処理プロセスを開発。
- ◆ MAI後処理および作製条件の最適化により、形状因子0.82、変換効率20.7%を達成。

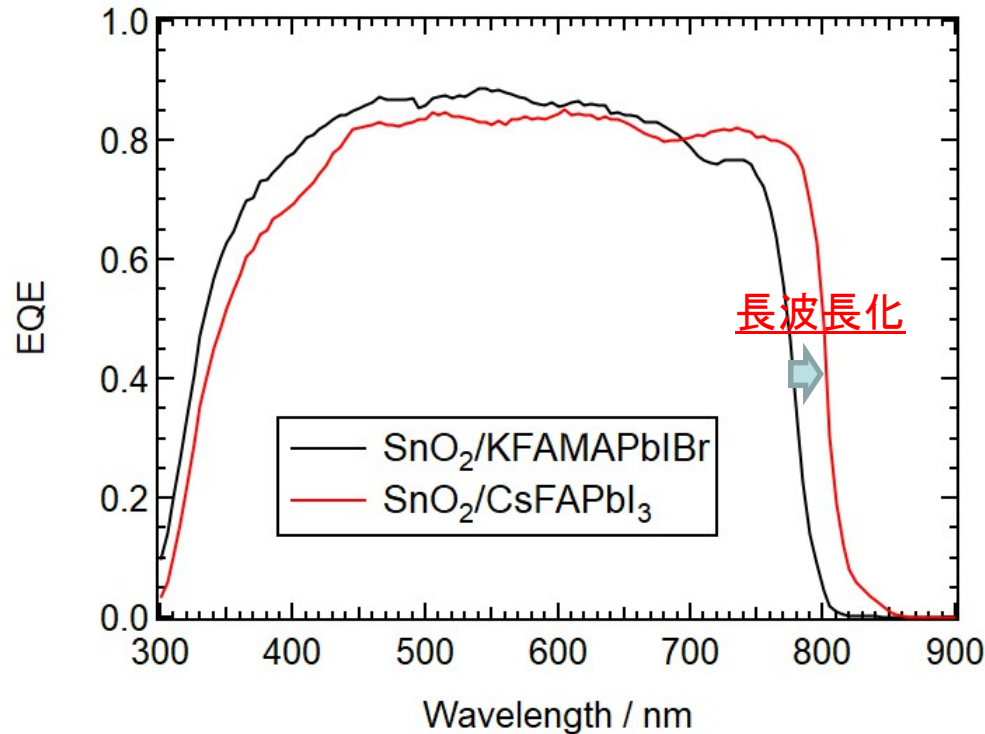
A. Kogo et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 38683.

CsFAPbI₃をペロブスカイト層としたセルの開発

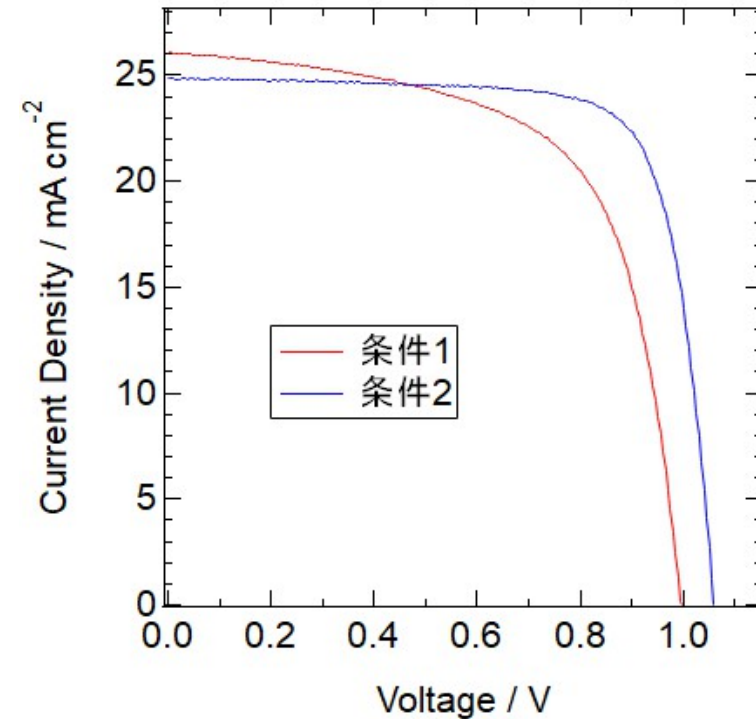
東京大学との共同研究

構造: FTO/SnO₂/Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃/Spiro-OMeTAD/Au

EQEの一例



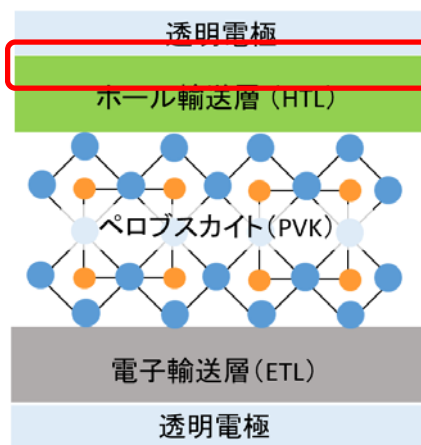
J-Vカーブ



	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
条件1	26.1	1.00	0.63	16.4
条件2	24.9	1.06	0.76	20.1

◆ CsFAPbI₃による吸収端長波長化により、 J_{sc} 26 mA/cm²を達成。

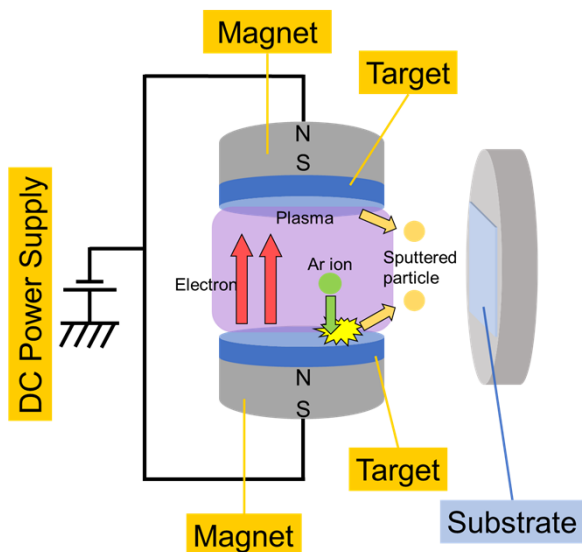
シースルー太陽電池に向けたダメージレス透明電極の開発



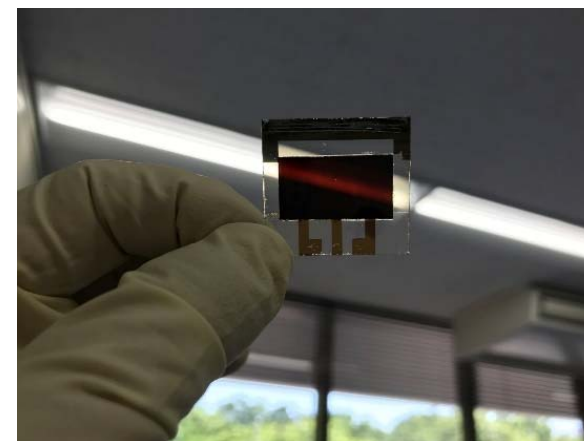
下部層に対して低ダメージで成膜が可能な透明電極を開発

OPVの関連発表 P15 (桑野)

- ・非加熱製膜でも導電性の高い Indium zinc oxide (IZO)を採用



対向式DCマグネトロンスパッタ法



シースルー型ペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイトタンデム用電極にも適用可能

- ◆ 高効率化
 - ・変換効率はセルで25%まで向上。
 - ・今後はモジュールでの高効率化が課題。
 - ・タンデム化すれば、変換効率30%以上を狙うことも可能。

- ◆ 高耐久化
 - ・耐熱・耐光化に向けた材料・デバイス開発が、進んできている。
(高 T_g 材料、Liフリー正孔輸送層、MAフリーペロブスカイト層、
界面パッシベーション層や水分ブロッキング層の挿入など)
 - ・水分のない環境ではある程度安定なため、水を通さない封止技術が重要。

- ◆ 大面積化
 - ・現在はスピコート法による作製が主流で、大面積化は困難。
 - ・ブレードコート、スリットコート、インクジェット、スプレー、メニスカス塗布など、
各種塗布技術が試されているが、実用化には歩留まりの向上が必要。

- ◆ 低コスト化
 - ・ロール・ツー・ロールプロセスにより低コスト化は可能。
 - ・市販のシリコン太陽電池も低コスト化が進んでおり、同一市場での価格競争
になると、実用化は厳しい。
 - ・ペロブスカイト太陽電池の軽量・フレキシブル・高意匠性等を活かした、新規
市場の開拓が必要。

ご清聴ありがとうございました。



謝辞

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター
関係者の皆様、有機系薄膜チーム員の皆様
東京大学瀬川研究室関係者の皆様
NEDO, METI, JSPS