

ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上とバンドギャップ制御による高電圧化

High stability and high voltage output of bandgap tunable perovskite solar cells

白井康裕*

1. はじめに

ペロブスカイト太陽電池は塗布などの低温プロセスで作製でき、安価で高効率な次世代太陽電池の有力候補として世界各国で研究が活発化し、執筆時点の最新データでは23%超が報告されている。ただし、長期耐久性については解決すべき課題も多い。また、ペロブスカイト太陽電池の高効率を支える特性の一つがその開放電圧 (V_{oc}) の高さである。例えば、バンドギャップ約 1.6 eV に対して最高で 1.2V 程度の極めて優れた V_{oc} も報告されており¹⁾、この場合の電圧損失は約 0.4V と極めて少ない。本稿では、最初にペロブスカイト太陽電池の低温・溶液プロセスによる作製方法とその耐久性向上や 1000 時間超の長期動作テスト結果について述べ、さらに開放電圧 1.24V で変換効率も 16% 超を示すペロブスカイト太陽電池のバンドギャップ制御とその応用例について紹介する。

2. 逆型ペロブスカイト太陽電池の構造

ペロブスカイト太陽電池の主なセル構成を図 1 に示す。ペロブスカイト太陽電池はもともと色素増感

太陽電池の研究から派生したため、初期の頃は色素増感太陽電池とよく似たナノ構造（メソポーラス構造）型がよく研究されていた。そして、メソポーラス層を取り除いた、最も単純な薄膜の形である平面構造でもペロブスカイト太陽電池は問題無く機能する事が示された。逆構造型のペロブスカイト太陽電池は低温溶液プロセスで作製が可能であり、また、出力特性にヒステリシスが出にくいなど利点も多いが、平均的には変換効率が他のタイプより若干劣る。ただし、ペロブスカイト太陽電池はまだまだ発展途上にあるため、今後は図 1 に示すそれぞれの構造がどの様に発展するか予測は難しい。我々の研究グループでは、これまで有機薄膜太陽電池で得た知見を活用しやすい点や低温プロセスによるフレキシブル素子の将来的な可能性、単純な平面構造などに着目し、さらに、ヒステリシス特性が無く耐久性にも優れた信頼性の高いデバイスの実現を目指し、低温溶液プロセスによる逆構造型ペロブスカイト太陽電池の作製に取り組んでいる。

ペロブスカイト太陽電池では高い光電変換効率が得られるもののデータのばらつきが大きく、再現性が低いなどの問題も指摘されている。ペロブスカイト太陽電池に関する研究が大きく広がり始めた当初より、例えば同じ作製条件においても実験室毎に得られる物が異なるなどの指摘があり²⁾、現在もその傾向は変わらず、今後解決すべき課題の一つであると考えられる。また、ペロブスカイト太陽電池の性能測定では、電圧掃引方向など測定条件によって得られる光電変換効率が異なる現象（ヒステリシス）が指摘され、初期の頃に報告されている一部の交換効率の信頼性には懸念があった。しかし、ペロブスカイト太陽電池の性能評価に特有のヒステリシス現

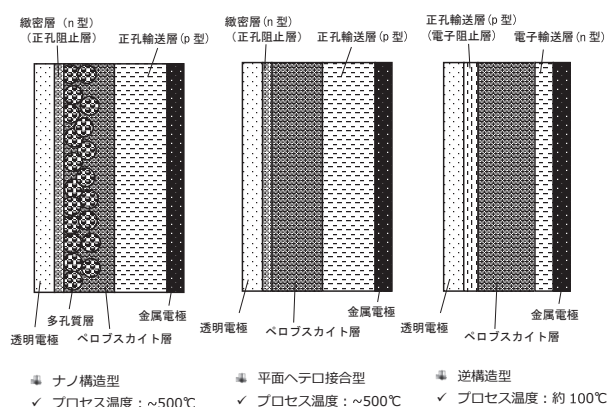


図 1 ペロブスカイト太陽電池の主なセル構造と特徴

* 特定国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 主幹研究員

象など諸問題については、測定のパストプラクティス³⁾が報告されるなど、問題が広く認識されるようになり対応が進んでいる。例えば最近の傾向として、IVカーブから得られる瞬間的な変換効率に加えて、連続光照射下で素子が定常状態にある時の変換効率も添えられる傾向にある。耐久性に関しても、その後著しく向上し⁴⁾、一部では実用化も視野に入れた研究が進行中である。

本稿で紹介する半透明ペロブスカイト太陽電池も連続発電4000時間超を達成しており、最初にペロブスカイト太陽電池を低温溶液プロセスで作製する手法、耐久性の向上、1000時間超の長期動作テストの結果について紹介する。次にペロブスカイト太陽電池の優れた高電圧特性を生かした応用例についても紹介したい。

3. 低温・溶液プロセスで作製するペロブスカイト太陽電池

低温溶液プロセスによるペロブスカイト太陽電池の作製方法を図2に示す⁵⁾。パターン済ITO基板上に、ホール輸送層(PEDOT:PSS, PTAA, 又はNiOxなど)、ヨウ化鉛(PbI₂)、ヨウ化メチルアンモニウム(Methyl Ammonium Iodide: MAI)、そして電子輸送層として、フラーレン誘導体(PCBM)とナノ粒子層(AZO: Aluminum-doped Zinc oxide)をスピコート法により順番に堆積して行き、最後に電極材料を蒸着又はスパッタ成膜して完成する。ここで、ナノ粒子層は電極材料をスパッタ成膜する際の保護層として有効である。ナノ粒子層無しで直接スパッタした場合、FFが著しく劣化

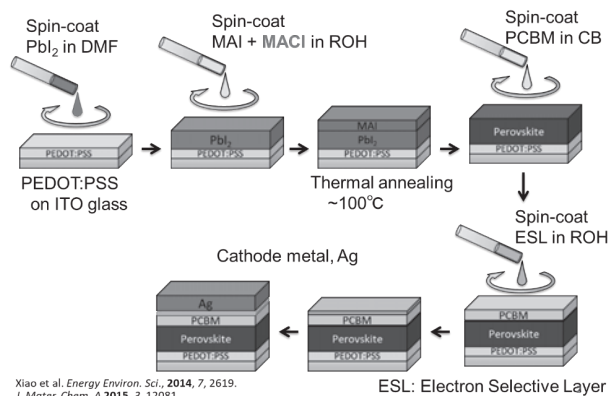


図2 Cl-mediated Interdiffusion methodを用いたペロブスカイト太陽電池の作製方法

ホール輸送層はPEDOT:PSS, PTAA, NiOxなどがあるが、ここではPEDOT:PSSを用いた例を示す。ROH: EtOH, IPAなどのアルコールを利用可。電子輸送層(PCBM)と電極間のESL層にはナノ粒子等が用いられる場合が多い。

する事が判明した。

ホール輸送層の塗布までは大気雰囲気下で実施できるが、それ以降のプロセスは全てグローブボックスの中など窒素雰囲気下で実施した。ペロブスカイト層は湿気により容易に分解するので注意が必要である。また、本手法ではペロブスカイト層は堆積したPbI₂層と数%の塩素を含むMAI層を約100℃でアニール処理する一種の固相反応(相互拡散法)で合成している。全てのプロセス温度は最高でも100℃程度であるため、例えばプラスチック基板上にペロブスカイト太陽電池を作製し、フレキシブル太陽電池を作製することも可能である。

ペロブスカイトの合成法は、従来の相互拡散法(Interdiffusion method)⁶⁾に塩素を含む材料を添加する新規合成手法⁵⁾(Cl-mediated Interdiffusion method)を開発した事により、再現性にも優れた高信頼性ペロブスカイト太陽電池を実現する事ができた。合成したペロブスカイト層の電子顕微鏡写真(SEM像)を図3に示す。従来の相互拡散法ではペロブスカイトの結晶化過程を再現性良く制御できず、大きな隆起状の構造が多数表面に形成され、薄膜太陽電池に適した平滑なペロブスカイト層を形成するのが困難であったが、塩化メチルアンモニウム(MACl)の少量添加で塩素を導入する事により、容易に平面構造を得る事が可能になった。

4. ペロブスカイト太陽電池の耐久性

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池の耐久性について最近是非常に多くの報告がある。ただし、この材料は暗状態でも徐々に劣化が進行する場合も多く、いわゆるシェルフライフ(暗所で静置した状態

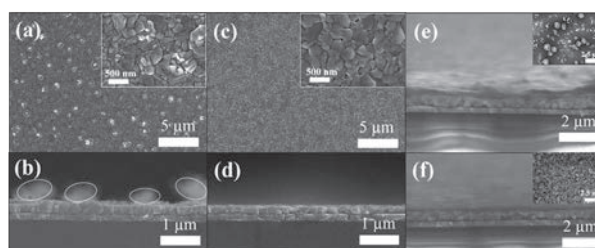


図3 ペロブスカイト層の形態 (a, b) 従来の相互拡散法により合成したペロブスカイト薄膜の表面と断面SEM像

結晶状の隆起物が表面に多数生成している。(c, d) Cl-mediated interdiffusion methodを用いて合成した薄膜の表面と断面のSEM像。表面の平滑な薄膜が得られている。(e, f) ペロブスカイト層上にPCBM塗布後のSEM像。結晶状の表面隆起物がある場合、薄いPCBM層を突き抜けている。表面が平滑な場合はペロブスカイト層とPCBM層は想定通りの積層構造を形成している。

の耐久性)を示している実験結果も多いので注意が必要である。実際、ハロゲン化鉛ペロブスカイト構造は、空気中の水分(酸素)、光、熱、電界など、様々な要因で分解が進み、太陽電池材料として用いるにはとても不都合な材料である可能性を認識しておく必要がある⁷⁾。数百時間に渡りそれなりの耐久性を示す報告例では、例外無く何らかの封止措置や封止効果の期待できる層を併用することで連続光照射下の耐久性を確保している。また、光照射下とは言いつつも、紫外線フィルターで紫外光による劣化を抑えた結果も多い。水分・酸素については、何らかの封止技術を用いて、ある程度は対処できる可能性もある。光・熱・電界等の作用については、その程度にもよるが、本当にこれら個々の要因のみで分解が進行するなら、約20年超と言われる太陽電池に求められる耐久性を考慮した場合、本質的に対応は困難になる。PEDOT:PSSをホール輸送に用いたペロブスカイト太陽電池を例に、約150日間に渡りほぼ暗状態で進行した素子劣化の特徴を図4に示す。電圧・電流共に時間の経過と共に徐々に劣化が進行し、150日後には初期値の半分以下に変換効率は劣化した。ほぼ暗状態・室温での保管(シェルフライフ)であるが、この時のペロブスカイト成膜手法と素子構造では徐々に劣化が進行する事が判明した。デバイスの作製条件・構造によっては、封止によって水分・酸素の影響を取り除き、さらに熱・光などの外部要因を除いた条件でも、ペロブスカイト太陽電池は自然に劣化する事が分かった⁸⁾。

ホール輸送材料の違いによる連続光照射下のデバ

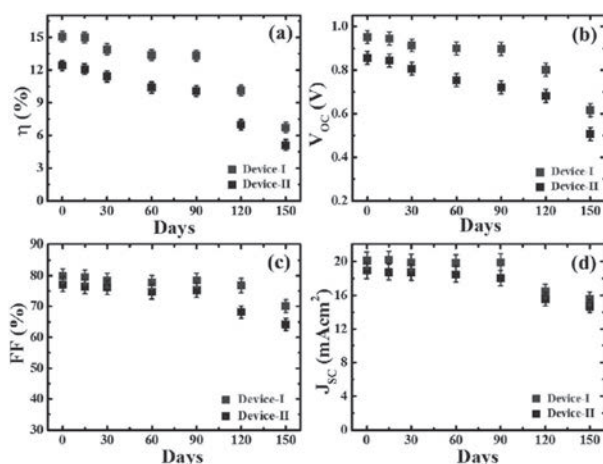


図4 約150日間に渡り進行した封止済みペロブスカイト太陽電池における劣化の様子

各保管期間でのJ-Vパラメータ(a-d)。Device-Iは、MACIアニール処理Reference⁹⁾(Device-IIは無し)により、効率、FF、開放電圧、短絡電流の全ての項目で改善している。

イス耐久性の比較を図5に示した。ホール輸送層以外は全て同じ材料を用いてペロブスカイト層は図2のプロセスとMACI雰囲気でのアニール処理⁹⁾で成膜されており、デバイスの耐久性はホール輸送層

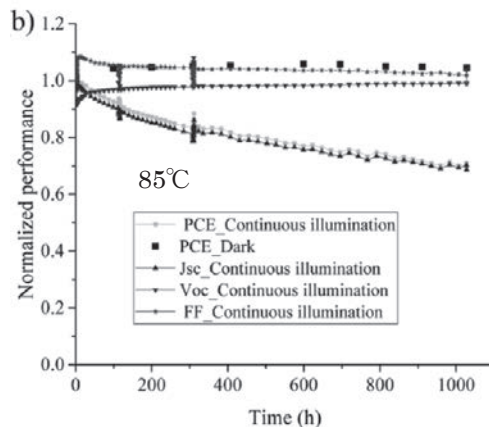
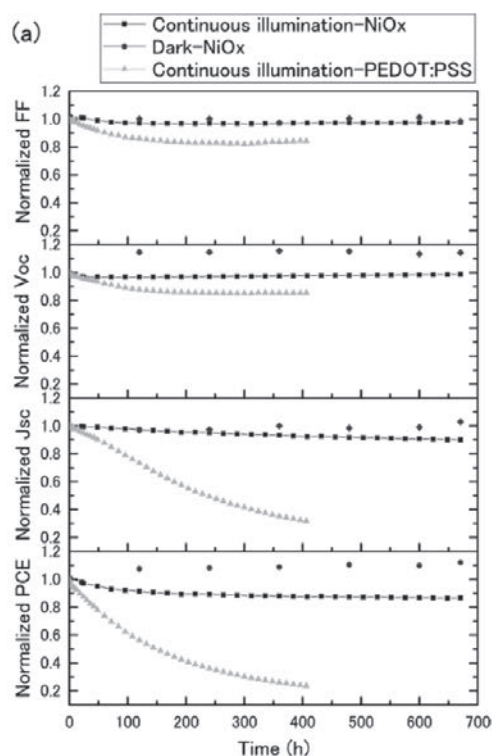
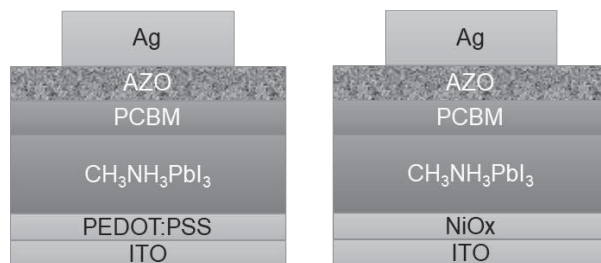


図5 各ホール輸送層(PEDOT:PSS, スパッタNiOx)を用いたペロブスカイト太陽電池の構造とペロブスカイト太陽電池の耐久性比較

(a) (Continuous illumination: 1 Sun シミュレーター光連続照射, MPPT 状態) (b) 高温(85°C)での加速試験結果

(又は光入射側のインターフェース層)に大きく依存することが判明した。なお、連続光照射による耐光試験の条件は、照射に使う光源の種類やバイアス条件など様々であるが、ここでは1 SUN (100 mW/cm²) 照度の Xe ランプ型の疑似太陽光を用いて素子を最大電力点追従 (Maximum Power Point Tracking: MPPT) 状態で発電させ、可能な限り実使用環境を想定して試験した。従来の PEDOT:PSS 層を用いた場合と比べて、スパッタ成膜の NiOx 層^{10, 11)} をホール輸送層に用いた場合は耐久性が大きく向上した。暗状態では 85℃ の環境でも 1000 時間後の劣化はほぼ無視できるレベルであり、連続光照射下 (85℃) でも初期値の 73% の発電効率を維持していた (図 5c)。さらに、電極材料を蒸着 Ag からスパッタ ITO へ変更した NiOx 素子の場合、室温付近では 4000 時間以上に渡って連続発電しても顕著な劣化は見られず、実用に近い優れた耐久性を有する半透明ペロブスカイト太陽電池を実現できた (図 6)。なお、スパッタ成膜の NiOx 層を用いた他のペロブスカイト太陽電池ではこの様な耐久性は得られておらず、高品質ペロブスカイト層作製手法とスパッタ成膜 NiOx 層の相乗効果による高耐久性の獲得と考えられる。

5. ペロブスカイト太陽電池のバンドギャップ制御と高電圧化

ペロブスカイト太陽電池の優れた特性の一つにバンドギャップ (E_g) の幅広い制御性がある。これまでに約 1.5 ~ 2.3 eV と広範囲の E_g 調整幅が報告されており、我々のグループでも $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ の系において、Br と I のハロゲン比率を変えて Br の割合を増やし、バンドギャップ 1.6 eV ($x = 0$) から 1.8 eV ($x \sim 0.4$) 程度までの変化を確認した (図 7)。実際のプロセスは、例えば Br ($x \sim 0.4$) 添加のケースでは、図 2 に示す成膜プロセスにおいて

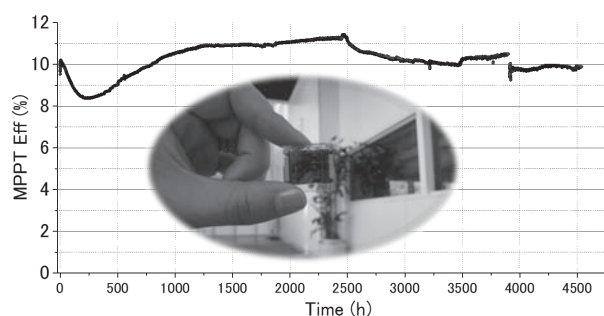


図 6 半透明ペロブスカイト太陽電池の外観と連続発電試験結果 (1 Sun シミュレーター光連続照射, MPPT 状態)

MAI を MABr で置き換えるだけであり、簡単に約 1.8 eV まで E_g を広げる事が可能である。このバンドギャップ制御性により、ペロブスカイト太陽電池の応用範囲はさらに広がる。例えば、現在幅広く普及しているシリコン太陽電池の E_g は約 1.1 eV 付近なので、理論的には約 1.7 ~ 1.8 eV の E_g を持つペロブスカイト太陽電池をトップ層として組み合わせれば、変換効効 30% 超のペロブスカイト-Si タンデム太陽電池を実現可能と考えられており、既に 27% を超えた報告例も存在する¹²⁾。また、今後の IoT デバイスの普及等に伴い、屋内照明など可視光成分を主に利用した環境光発電素子にもペロブスカイト太陽電池の高電圧出力は有望である。この場合も E_g は 1.7 eV 以上にワイドバンドギャップ化して可視光域へ吸収帯をチューニングすると共に高電圧化する事で、従来検討されていた色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池を用いた環境発電素子よりも高電圧・高効率のデバイスを期待できる。

ただし、一般的に太陽電池の電圧損失 (E_g と V_{oc} の差) の低減は、 E_g の増加に伴い困難となる。

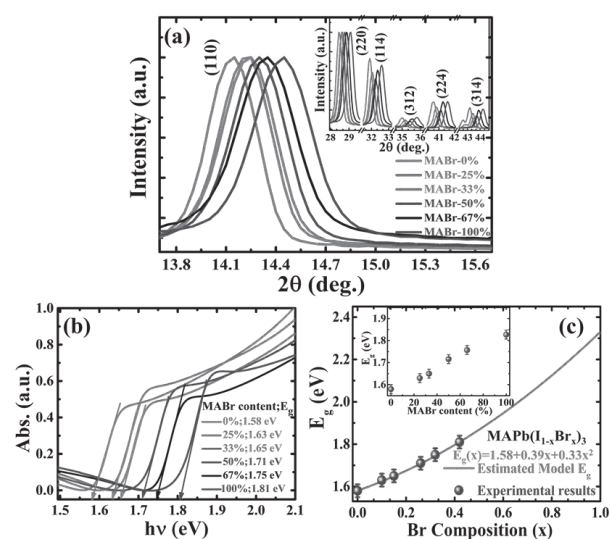


図 7 ペロブスカイト太陽電池のバンドギャップ制御性 (100%MABr の条件は図 2 の作製プロセスにおいて、MAI を MABr で完全に置き換えた場合)¹³⁾

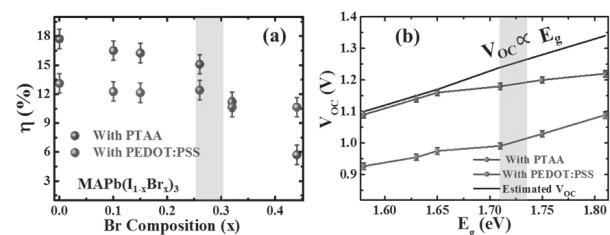


図 8 (a) 各ホール輸送層におけるハロゲン比率と光電変換効率の依存性。 (b) V_{oc} のバンドギャップ E_g 依存性¹³⁾。

図8に示す結果では、ホール輸送層にPEDOT:PSS または PTAA を用いたデバイス構成における E_g と V_{oc} の乖離状況を一例として示した。PTAA を用いた方が全域に渡って高い V_{oc} を得られているが、 E_g の増加に V_{oc} はあるところまでしか比例して追従せず、1.65 eV 付近で V_{oc} は頭打ちとなった。この問題を解決するため、我々のグループでは電子輸送層の結晶性に着目した。逆型構造ペロブスカイト太陽電池で標準的に用いられている PCBM 電子輸送材料はアモルファス層を形成する事が知られているため、PCBM とは異なる結晶性薄膜を期待できる各種フラーレン誘導体（図9、10）を評価した。この中でも C60MC12 フラーレン誘導体は図10（b）に示す様に優れた結晶性薄膜を得られる事を確認でき、 V_{oc} は $E_g \sim 1.7$ eV 付近までは比例して E_g 増加に追従するようになり、PCBM と比較して V_{oc} は約 70 mV 向上して 1.24 V を 16.7% の光電変換効率で得る事ができた¹³⁾。さらに電圧向上のメカニズムを確認するために各種インピーダンス手法^{13, 14)} を用いた測定を実施したところ、デバイス中の欠陥準位・密度の低減を確認することができた。

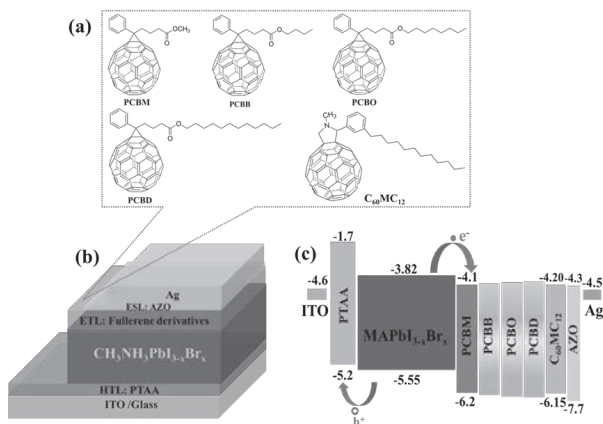


図9 各種フラーレン誘導体を用いたワイドバンドギャップ化ペロブスカイト太陽電池の構造とそのバンド構造¹³⁾

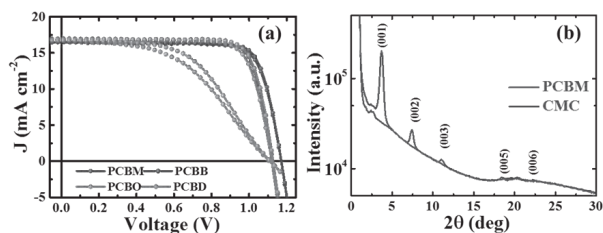


図10 (a) 各種フラーレン誘導体におけるワイドバンドギャップ化 ($E_g \sim 1.7$ eV) ペロブスカイト太陽電池の出力特性. (b) C60MC12 (CMC) (結晶性薄膜) と PCBM (アモルファス薄膜) の XRD パターン¹³⁾

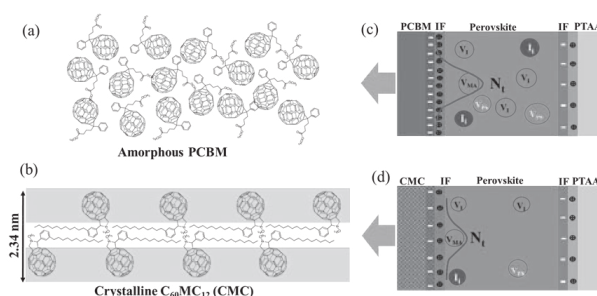


図11 (a,b) XRD パターンより導かれたアモルファス性 PCBM と結晶性フラーレン誘導体薄膜の模式図 (c, d) 各種インピーダンス測定に基づくペロブスカイト層 / 電子輸送層の界面欠陥密度の状態¹³⁾

図11に示す様に結晶性向上に伴いペロブスカイト層界面での欠陥が減少し、開放電圧の向上に寄与したと考えられる。

6. まとめ

塩素を添加する相互拡散法 (Cl-mediated interdiffusion method) を利用したペロブスカイト薄膜の成膜（図2）⁵⁾ と MACl 雰囲気でのアニール手法⁹⁾ の併用により、信頼性に優れたペロブスカイト太陽電池を低温・溶液プロセスで実現することができた。高い再現性や安定性を有する素子の実現により、連続光照射下でも詳細に動作を解析可能となり、ペロブスカイト太陽電池の実用化へ向けて、これまでは困難であった動作メカニズムや劣化メカニズムの解析が行えるようになった¹⁵⁻¹⁷⁾。また、ホール輸送層や電極材料など、周辺材料の開発も進み、ほぼ無劣化で4000時間以上に渡り連続発電可能な半透明ペロブスカイト太陽電池を開発できた。半透明ペロブスカイト太陽電池は可視光域の透過率が約16%以上あり、発電する窓材などの応用等が期待できる。また、低温プロセスで作製できる半透明ペロブスカイト太陽電池は、既存のその他の太陽電池に重ねて用いることも可能であり、例えば、半透明ペロブスカイト太陽電池をトップ層、シリコン太陽電池をボトム層とするタンデム太陽電池で30%超の変換効率を得ることも現実的な目標である。

また、ペロブスカイト太陽電池の応用範囲はそのバンドギャップ制御性によりさらに広がる可能性を示した。標準的に用いられる PCBM 薄膜よりも結晶性に優れたフラーレン誘導体 C60MC12 を用いた薄膜により、バンドギャップ約 1.7 eV (730 nm 相当) にて 1.2 V を超える高電圧と 16.7% の光電変換効率を両立する素子が得られた。ワイドバンドギャップのペロブスカイト太陽電池は、タンデム太陽電池の

トップ層や主に可視光域で動作する環境光発電素子として期待できる。

参考文献

- 1) M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W.R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt and M. Grätzel : *Science*. **354** [6309] (2016) 206.
- 2) D.A. Egger, E. Edri, D. Cahen and G. Hodes : *J. Phys. Chem. Lett.* **6** [2] (2015) 279.
- 3) J.A. Christians, J.S. Manser and P.V. Kamat : *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **6** [5] (2015) 852.
- 4) G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel and M.K. Nazeeruddin : *Nature Communications*. **8**(2017) 15684.
- 5) N. Tripathi, M. Yanagida, Y. Shirai, T. Masuda, L. Han and K. Miyano : *Journal of Materials Chemistry A*. **3** [22] (2015) 12081.
- 6) Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao and J. Huang : *Energy Environ. Sci.* **7** [8] (2014) 2619.
- 7) S. Wang, Y. Jiang, Emilio J. Juarez-Perez, Luis K. Ono and Y. Qi : *Nature Energy*. **2** (2016) 16195.
- 8) D.B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida and K. Miyano : *Journal of Materials Chemistry C*. **6** [1] (2018) 162.
- 9) D.B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, T. Masuda and K. Miyano : *Sustainable Energy & Fuels*. **1** (2017) 755.
- 10) M.B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani and K. Miyano : *ACS Omega*. **2** [5] (2017) 2291.
- 11) M. Yanagida, L. Shimomoto, Y. Shirai and K. Miyano : *Electrochemistry*. **85** [5] (2017) 231.
- 12) F. Sahli, J. Werner, B.A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet-Salomon, L. Barraud, L. Ding, J.J. Diaz Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen and C. Ballif : *Nature Materials*. **17** [9] (2018) 820.
- 13) D.B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, T. Noda and K. Miyano : *ACS Applied Materials & Interfaces*. **10** [26] (2018) 22074.
- 14) 白井康裕：次世代の太陽電池・太陽光発電（技術情報協会，2018）p.^pp. 248.
- 15) D.B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, J.W. Ryan and K. Miyano : *Journal of Materials Chemistry C*. **5** [34] (2017) 8819.
- 16) K. Miyano, M. Yanagida, N. Tripathi and Y. Shirai : *The Journal of Physical Chemistry Letters*. (2016) 2240.
- 17) K. Miyano, N. Tripathi, M. Yanagida and Y. Shirai : *Acc. Chem. Res.* **49** [2] (2016) 303.

著者略歴

特定国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 主幹研究員。

2006 年 Rice University 博士課程修了，PhD.

2007 年物質・材料研究機構。

2010 年より現職。ペロブスカイト太陽電池の動作メカニズム解明や材料開発に従事。