ペロブスカイト太陽電池実用化へ向けた 課題と取り組み

Issues and Activities for Practical Use of Perovskite Solar Cells

松下明生·松井太佑·根上卓之*

1. 序論

2017年末時点における太陽電池システム累積導入量は、全世界において402.5 GW、日本において49GW に達し¹⁾、太陽電池は社会を支える重要な電力源の一つとなりつつある.しかしながら、現在の太陽光発電の発電コストは約20円/kWhと基幹電源(約7円/kWh)と比較して高額であり、更なる普及に向け発電コストの低減が求められている²⁾.

近年,ペロブスカイト構造を有するハロゲン化合物を発電層として用いた太陽電池(以下,ペロブス カイト太陽電池)が注目されている³⁴⁵⁾.ペロブス カイト太陽電池は,材料の持つ優れた電子特性から 20%を超える非常に高い変換効率を有する⁶⁾.加え て,低温での塗布プロセスにより形成可能であると いう利点から,太陽電池の製造コストを大幅に低減 できる可能性がある.我々は上記利点に着目し,高 い変換効率を有しかつ基幹電源並みに低い発電コス トの太陽電池を実現すべく,ペロブスカイト太陽電 池の実用化に向けた開発を推進している.

上記のように多くの利点を有するペロブスカイト 太陽電池であるが、実用化を目指す上で大きな課題 となるのが、その長期信頼性である.太陽電池は屋 外設置で10~20年単位の長期間動作の保証が必要 であり、そのために様々な項目に対する耐久性が要 求される.我々は太陽電池に要求される耐久性項目 の中から、材料固有の課題となる可能性がある「耐 熱性」に着目し検討を実施した.

本稿では、ペロブスカイト太陽電池に対し高温曝 露試験を実施し、熱劣化による太陽電池の変換効率 低下の挙動と、それに伴う各種物性変化の調査から、 劣化メカニズムの解明を試みた結果について報告す る.また、解明した劣化要因に対し対策を実施し、 高温曝露による劣化の抑制を試みた結果について報 告する.

2. ペロブスカイト太陽電池の構造と作成方法

図1に検討に使用したペロブスカイト太陽電池セルの断面構造を示す.図1に示すように、本検討において使用したペロブスカイト太陽電池は、ガラス基板上に透明電極(TCO)、電子輸送層(Electron Transport Layer: ETL)、ペロブスカイト層、ホール輸送層(Hole Transport Layer: HTL)、電極の順に積層した構造であり、ガラス基板側より太陽光を入射することにより発電を得る.

ETL は、TiO₂ 薄膜(c-TiO₂)とTiO₂ 微粒子膜(mp-TiO₂)を積層した構造である. c-TiO₂の膜厚は10nmであり、スパッタリング法を用いて形成した.mp-TiO₂ は粒径 30nmのアナターゼ型TiO₂ ナノ粒子を積層した構造であり、ナノ粒子の分散液をスピンコート法により塗布し、焼成することにより作製した.

ペロブスカイト層には組成式 ABX₃として表現さ



^{*}パナソニック株式会社 テクノロジーイノベーション本部

れるペロブスカイト構造の材料が用いられる.本検 討では、高い変換効率の実現が報告されている A サイトが複数のカチオンにより構成されている材 料: (FA, MA) Pb (I, Br)₃を使用した⁷⁾.ここで FA は Formamidinium カチオン (CH(NH₂)₂⁺) を, MA は Methylammonium カチオン (CH₃NH₃⁺) を 示している.ペロブスカイト層は、原料である PbI₂, PbBr₂, FAI, MABr を DMSO と DMF の混 合溶媒に溶解させた後、スピンコート法を用いて ETL 上に塗布し、100℃で加熱することにより作製 した.

HTLには、p型の有機半導体材である Spiro-OMeTAD (2,2,7,7'-Tetrakis(N,N-di-pmethoxyphenylamino)-9,9'spirobifluorene) を用い た.溶媒であるクロロベンゼンに Spiro-OMeTAD を溶解した後、添加物として 4tert-butylpyridine, Li-TFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide) および Co-TFSI(tris(2-(1H-pyrazol-1-yl) -4-tertbutylpyridine)cobalt(III)tri[bis (trifluoromethane)sulfonimide])を混合した.この 混合溶液をペロブスカイト層上にスピンコート法を 用いて塗布することによりHTLを形成した.最後 に、抵抗加熱を用いて金を蒸着することにより電極 を作製した.

3. 劣化試験による効率変化とその要因解明

ペロブスカイト太陽電池を実用化するためには、 様々な項目に対する信頼性が必要となる.例えば、 「耐熱性」、「耐湿性」、「耐 UV」、「耐衝撃」「耐荷重」 などの項目が挙げられ、実用化にはそれらすべての 課題を解決する必要がある.上記の中から最初に取 り組む課題として、我々は耐熱性に着目し検討を実 施した.湿度やUVに対しては、封止技術やUVカッ ト材料の使用など、モジュールやセルの構成により 対策可能である.一方、熱による劣化は材料固有の 課題となる可能性があり、モジュールやセル構成に よる回避が困難である.したがって、ペロブスカイ ト太陽電池を長期的に使用するうえで本質的な課題 となることが予想される.

我々はこの耐熱性に関する課題を解決するため, 高温曝露試験を実施し,それによるペロブスカイト 太陽電池の変化について調査を実施した.高温曝露 試験では,結晶シリコン太陽電池モジュールの国際 工業規格 IEC61215⁸⁾ に記載されている高温高湿試 験 (Damp heat test)の条件を参考に,85℃の温度 に曝露した際の変換効率の維持率を評価した.なお, 高温曝露試験の際には、作製したペロブスカイト太 陽電池を乾燥剤と一緒にラミネート封止して実施し た.この簡易的な封止により、試験時における湿度 の影響を排除している.簡易封止したセルを85℃ の恒温槽に投入し、一定時間ごとに取り出して物性 評価を実施した.

図2に、高温曝露試験によるペロブスカイト太陽 電池の変換効率の変化を示す. 図2に示すように, 変換効率は単調に一定量ずつ低下するのではなく, 試験初期と後期で異なった傾向を示す.まず,図2 中に①として示す加熱初期の試験時間 100h 以下の 領域において、急激な効率低下が起こる、その後、 図2中に②として示す領域においては、変換効率の 低下率は緩やかになる.更に加熱を続けると,図2 中の③として示す試験時間 200h 以上の領域におい て. 再度変換効率の低下率が大きくなる. 上記のよ うに高温曝露による変換効率の低下は、段階的に起 きていることが確認できた.以下,試験時間100h 以下における変換効率低下を「初期劣化」、試験時 間 200h 以上における変換効率低下を「後期劣化」 と定義し、この2種類の劣化について、それぞれ要 因の調査を実施した.

初めに初期劣化の要因について、セル内部の元素 組成を分析することにより調査した.図3は、ペロ ブスカイト太陽電池内部の元素分布を、飛行時間型 二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用いて分析 した結果を示している.図3において、(a)は高温 曝露試験前における元素分布を、(b)は120時間の 高温曝露試験後における元素分布を示している.図 3(a)に示すように、試験前のセルではHTLへの 添加物に含有されている成分である Co, F, Sが、 HTLの内部に保持されているのが確認できる.一 方、図3(b)に示すように、試験後のセルではこ れらの元素が HTL 内部において減少し、ペロブス



カイト層やETL内部において増加していることが 確認できる.これはHTL内の添加物がペロブスカ イト層側に移動していることを示している.この HTL内部での添加物移動による内部物性の変化が, 初期劣化を引き起こす要因と推測される.

次にもう一つの劣化モードである後期劣化につい て要因の解明を試みた. 図4は高温曝露試験による ペロブスカイト材料自体の結晶構造変化を,X線回 折(XRD)を用いて測定した結果である. 図4に 示すように,試験時間の経過に伴い初期には見られ ない2つのピークが増大しているのが確認できた. 図4中に①として示すピークはFAPbI₃の異相であ る δ 相を表している⁹. FAPbI₃の δ 相は α 相と比 較するとバンドギャップが広いため,太陽光下での 変換効率が低い.したがって, δ 相の増加はセルの 発電量の低下を引き起こす.また図4中に②として 示すピークはPbI₂を表している.PbI₂はFAPbI₃ の分解により生成したものと考えられる.したがっ



図3 高温曝露試験前後におけるセル内部の元素組成分布 (a)高温曝露試験前,(b)高温曝露試験後



図4 高温曝露試験前後における結晶構造変化

て PbI₂ の増加は発電に寄与する FAPbI₃ の減少を 伴い,セル発電量低下の要因になるものと考えられ る.上記のように,高温曝露に伴う FAPbI₃ の相変 化と分解が後期劣化の原因と考えられる.

4. 耐久性向上に向けた取り組み

以上のように、ペロブスカイト太陽電池の初期劣 化と後期劣化について、それぞれ要因を推測できた. 以下、それぞれの劣化要因について対策を実施した 結果を報告する.

初めに初期劣化について対策を実施した.初期劣 化の要因はHTLからの添加物拡散であると推測さ れる.したがって,添加物量自体の抑制が,初期劣 化の抑制に繋がるものと考えられる.そこでHTL 材料を添加物量が少なくても動作する別材料に変更 することにより,初期劣化抑制を試みた.本検討で はHTLを従来使用されているSpiro-OMeTADか ら,添加物の種類や量が少なくても動作し,HOMO の準位がSpiro-OMeTADに近いPTAA (Poly [bis (4-phenyl) (2.4.6-trimethylphenyl) amine) に変更 したセルを作製し,その効果を確認した.

図5は、HTLの材料変更前および変更後のセルの、 高温曝露試験による変換効率の変化を示している。 図5に示すように、HTLの材料をPTAAへと変更 することにより、Spiro-OMeTADにおいて観測さ れていた初期劣化が抑制できることが確認できた。

次に後期劣化について対策を試みた.前述のよう に後期劣化はペロブスカイト材料自体の分解や相変 化により引き起こされていると推測される.した がって、ペロブスカイト材料自体の構造的な安定性 を高めることが、後期劣化抑制に繋がるものと考え らえる.



図5 HTL 材料の異なるセルの効率変化

一般的にペロブスカイト材料の構造的な安定性 は、構成する元素のイオン半径から計算される Tolerance factor(t)により評価できる¹⁰⁾. FAPbI₃ の Tolerance factor はt=1.03 であり、安定性が高 いとされる範囲(0.8<t<1.0)からは外れている¹¹⁾. そのため結晶には歪を有しており、構造の安定性が 低い要因になっていると考えられる.これまでにも、 FAPbI₃と比較しtの値がより低い材料、例えば MAPbBr₃と混合することにより、ペロブスカイト 材料を安定形成することが試みられている⁷⁾. 本検 討では、ペロブスカイト材料のAサイトに、更に イオン半径が小さな金属カチオンを添加することに よりtの値を下げ、熱に対し構造的に安定なペロブ スカイト材料を実現することを検討した.

初めに一価の金属カチオンである Cs⁺の添加効 果を確認した. Cs⁺の添加は,前述したセルの作製 工程において,ペロブスカイト塗布液に対しモル濃 度比 5%の CsI を混合することにより実施した. 図 6 は Cs⁺添加セルの高温曝露試験による結晶構造変 化を,XRD を用いて測定した結果を示す. 図6に 示すように,Cs⁺を添加したペロブスカイト材料に おいては,高温曝露試験後においてδ相が検出され ないことが確認できた.Cs⁺添加によりペロブスカ イトの構造安定性が向上し,α相からδ相への変化 が抑制されたものと考えられる.

次に Cs⁺よりも更にイオン半径が小さい Rb⁺を 添加し,その効果を確認した.Rb⁺の添加は Cs⁺と 同様に,作製工程においてペロブスカイト塗布液に 対しモル濃度比 5%の RbI を混合することにより実



図6 Cs 添加セルの高温曝露試験による結晶構造変化

施した. 図7は、Rb⁺添加セルおよび未添加セルの, 高温曝露試験による結晶構造の変化を,XRDを用 いて測定した結果を示すものである. 図7(a)は Rb⁺未添加セルの,図7(b)はRb⁺添加セルの結 晶構造変化をそれぞれ示す.図7(b)に示すように, AサイトにRb⁺を添加することにより,高温曝露 試験後のPbI₂のピークが減少することが確認でき た.一方,図7(b)からはRbPbI₃のピークが測定 されている.RbPbI₃が形成され,結晶表面を覆う ことにより,PbI₂への変質が抑制されていることが 推測される.以上のようにRb⁺の添加によりペロ ブスカイト材料の分解生成物であるPbI₂の生成を 抑制できることが確認できた.

以上,初期劣化に対しては,ドーパント含有量の 少ないHTLに変更することにより抑制できること が,後期劣化に対してはペロブスカイト材料にCs⁺ およびRb⁺を添加することにより抑制できること が確認できた.上記の各劣化に対する対策を同時に 実施したセルを作製し,高温曝露試験を実施した. 作製したセルの高温曝露による変換効率の変化を図 8に示す.図8に示すように劣化対策を実施したセ ルにおいては,初期劣化と後期劣化を同時に抑制す ることができ,85℃-1000hの条件において変換効



図8 劣化対策を実施したセルの高温曝露試験による変換 効率の変化

率が維持可能であることを確認できた.

我々はこの技術をベースに,高耐久性と共に高効 率化を実現するため,組成やセル構造の最適化を検 討している.最適化の検討により,面積1cm²のセ ルにおいて20.80%の認証変換効率を実現した(測 定:産業技術総合研究所).この変換効率は1cm² のセルにおける世界最高変換効率⁶⁰に匹敵する値 であり,当社の材料およびセル構造により,高耐久 と共に世界最高レベルの高効率が実現できることを 確認できた.

5. まとめと今後の展開

高温曝露試験を実施することにより,ペロブスカ イト太陽電池において初期劣化と後期劣化の2種類 の劣化があることを確認した.また,各劣化の要因 を解析し,その対策を実施した.HTLをドーパン トの含有量が少ない材料に変更することにより,初 期劣化の抑制を実現した.また,ペロブスカイト材 料のAサイトにCs⁺と Rb⁺を添加することにより, 後期劣化の抑制を実現した.これら2つの対策を同 時に実施することにより,85℃の高温曝露試験にお いて,変換効率が1000時間以上維持可能であるこ とを確認した.

当社では実用化に向けた更なる取り組みとして, 大面積モジュールの試作検討を実施している. 試作 中の大面積モジュールの外観を図9に示す. 試作モ ジュールの大きさは20.3 × 20.3cm²,変換効率は 12.6%であった¹²⁾. この値は大面積のモジュールと しては世界トップレベルであり,面積を拡張しても 高い変換効率を維持し動作可能である見通しを得ら れた.

今後、高効率・高耐久を実現するための材料・セ



図9 試作したペロブスカイト太陽電池モジュールの外観

ル構造開発と共に,更なる大面積化かつ大量生産に 適したプロセスの開発を行っていくことにより,高 変換効率かつ革新的低電力コストな太陽電池の実現 が期待できる.

謝辞

本研究の一部は,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)の委託を受け実施 したものであり,関係各位に感謝する.

参考文献

- International Energy Agency Photovoltaic Power System Programme (IEA PVPS), Snapshot of Global Photovoltaic Markets, http://www.iea-pvps.org/index.php?id=trends0
- 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), 太陽光発電開発戦略 (NEDO PV Challenges), http://www.nedo.go.jp/ content/100575154.pdf
- 3) Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, J. Am. Chem. Soc vol.131-No.17 (2009), 6050-6051.
- 4) Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K. Nazeeruddin and Michael Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, Nature vol.499 (2013), 316-319.
- 5) Mingzhen Liu, Michael B. Johnston and Henry J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, Nature vol.501 (2013), 395-398.
- 6) Martin A. Green, Yoshihiro Hishikawa, Ewan D. Dunlop, Dean H. Levi, Jochen Hohl-Ebinger, Anita W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 52), Prog Photovolt Res Appl. vol.26 (2018) 427-436.
- 7) Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo & Sang II Seok, Compositional engineering of perovskite materials for highperformance solar cells, Nature vol.517 (2015), 476-480.
- 8) IEC61215-1: 2016. Terrestrial photovoltaic (PV)

modules - Design qualification and type approval - Part 1 : Test requirements.

- 9) Fusheng Ma, Jiangwei Li, Wenzhe Li, Na Lin, Liduo Wanga and Juan Qiao, Stable α / δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission, Chemical Science, vol.8 (2017), 800-805.
- 10) Zhen Li, Mengjin Yang, Ji-Sang Park, Su-Huai Wei, Joseph J. Berry, and Kai Zhu*, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor : Formation of Formamidinium and

Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, Chem. Mater., vol.28-No.1 (2016), 284-292.

- 11) W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon and R. G. Palgrave, On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites : a revised system, Chemical Science, vol.7 (2016), 4548-4556.
- 12) Hiroshi Higuchi and Takayuki Negami, Largest highly efficient 203 × 203 mm² CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar modules, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.57 (2018), 08RE11.