

同時発表：

筑波研究学園都市記者会（資料配布）

文部科学記者会（資料配布）

科学記者会（資料配布）



単純構造化による安定したペロブスカイト太陽電池構築に成功 —実用化に向けて着実に進歩—

配布日時：平成27年3月18日14時

独立行政法人物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人 物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）（以下「NIMS」という）ナノ材料科学環境拠点（拠点長：魚崎 浩平）（以下「GREEN」という）、ペロブスカイト太陽電池特別推進チーム（チームリーダー：宮野健次郎）は安価で高効率な次世代太陽電池として期待されるペロブスカイト太陽電池について、再現性や安定性が良く、理想的な半導体特性を示すペロブスカイト太陽電池の構築に成功しました。

2. ハロゲン化鉛系ペロブスカイト（以下、ペロブスカイトと省略、用語解説①）の太陽電池への利用が6年前から始まりました。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ること、高い光吸収能力を示すことで大きな電流を得ること、そして高い開放電圧を得ることから安価で高効率な次世代太陽電池として急速に研究が進んでいます。ペロブスカイトの半導体としての特徴を明らかにし、高効率な太陽電池材料の開発指針を得る目的で、NIMSでは昨年10月にGREENにおいて副拠点長をチームリーダーとしたペロブスカイト太陽電池特別推進チームを発足させました。

3. これまでペロブスカイト太陽電池は高い変換効率を示すものの、再現性が低く、また電流—電圧曲線の電圧掃引方向によって電流が変わるヒステリシスが観測され、安定性に足りる太陽電池ができていませんでした。そのため、ペロブスカイトの半導体特性も明らかにされていませんでした。

今回、以下のような2つの検討から再現性のある、安定したペロブスカイト太陽電池が得られました。

(1) 雰囲気制御が厳格な有機薄膜太陽電池の作製手法をペロブスカイト太陽電池の作製工程に導入することにより、水分や酸素濃度を除くと共に、太陽電池構造をできるだけ単純化したペロブスカイト太陽電池を作製しました。

(2) 今回、作製したペロブスカイト太陽電池は電流—電圧曲線におけるヒステリシスが観測されなかったことから安定性に問題が無いことがわかりました。さらに理想的なダイオード特性を示すことが明らかとなり、ペロブスカイト材料が太陽電池として優れた半導体であることが示されました。

4. 今回、ペロブスカイト太陽電池の内部抵抗解析から、ペロブスカイトの半導体特性を説明する等価回路モデルも提案しています。本モデルの1つの特徴は、ペロブスカイト層の電荷輸送過程において、伝導帯—価電子帯間に存在する不純物準位に由来する輸送過程の存在を示すものです。この輸送過程により、ペロブスカイト太陽電池の効率が十分に上がっていない可能性があります。

5. 今後、不純物準位の由来とその太陽電池への影響を明らかにしていきます。また、不純物準位を取り除き、太陽電池の高効率化を行い、エネルギー環境問題に貢献していきます。

6. 今回の研究成果は、文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」に基づいたGREENにおいて得られたものです。

7. 本研究成果は、アメリカ合衆国の物理学協会誌 *Applied Physics Letters* にて2015年3月に掲載されます。

研究の背景

近年、化石燃料を利用することによって放出される温室効果ガスによって、地球温暖化が加速し、極地豪雨や豪雪による災害、干ばつによる農作物被害など、社会に甚大な被害を引き起こしていると指摘されています。また一方で、温室効果ガスを放出しない原子力発電は2011年に起きた東日本大震災による東京電力株式会社 福島第一原子力発電所事故をきっかけに、安全性の一層の向上が求められています。その中で再生可能エネルギーのひとつである太陽光発電が注目を集め、日本やドイツなどでは太陽光発電の電力買い取り制度による普及が進められています。しかし、太陽光発電コストは、化石燃料（石油・石炭等）を利用した火力発電に比べて依然として高いことが大きな問題です。今後、太陽光発電を飛躍的に普及していくためには、新しい材料を使った低コストの次世代型太陽電池の実現が不可欠です。

ハロゲン化鉛系ペロブスカイト（以下、ペロブスカイトと省略）を太陽電池へ利用する試みが2009年に初めて行われ、太陽光に対する光電変換効率が10%を超えた3年前から、世界各国で研究が急速に進められています。(a) 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ること、(b) 500 nm（用語解説②）の厚みでほぼ100%の光を吸収できることで大きな電流が得られること、(c) 1V程度と他の太陽電池と比較して高い開放電圧が得られることなどから安価で高効率な次世代太陽電池として世界各国で研究が活発に行われています。一方で、高い光電変換効率が得られるものの、データばらつきが大きく、再現性が低い状態でした（例えば、同じ作製条件においても変換効率が1%程度から10%と広く分布すると報告されています。）。また、これまでペロブスカイト太陽電池では電流-電圧曲線において電圧掃引方向によって得られる電流が異なる現象（ヒステリシス）が観測され、安定性の問題や実用化への影響が懸念されてきました。そのためにペロブスカイト材料自体の半導体としての電気特性も正確に評価できていませんでした。

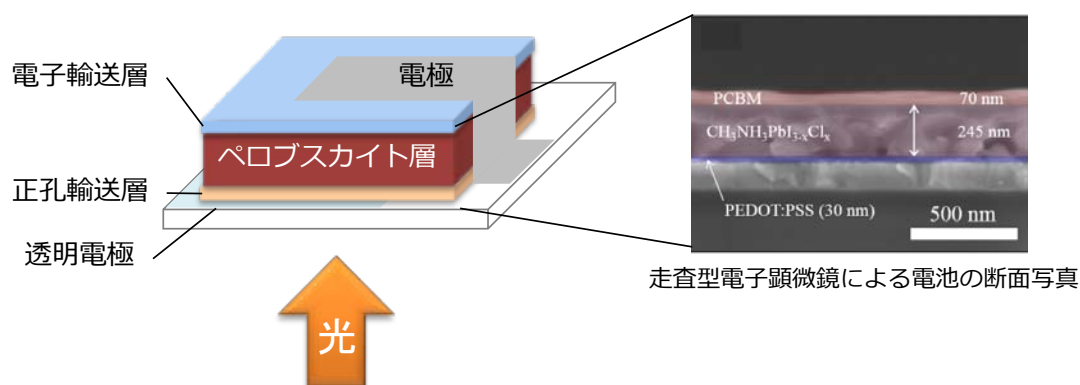


図1 ペロブスカイト太陽電池の模式図と走査型電子顕微鏡による電池の断面写真。
光は電池の透明電極側から照射されます。ペロブスカイト層において、光を吸収し、光励起によって電子と正孔の電荷が発生します。ペロブスカイト層中の電子は電子輸送層（PCBM）へ輸送され、電極から取り出されます。正孔は正孔輸送層へ輸送され、透明電極から取り出されることで電力を得ます。

研究内容と成果

昨年(2022年)の10月にナノ材料科学環境拠点(GREEN)において副拠点長をチームリーダーとしたペロブスカイト太陽電池特別推進チームを発足させ、ペロブスカイト材料の半導体としての特徴をとらえて、より高効率な太陽電池材料を開発する目的で、研究体制を整えました。今回、以下のような2つの検討により、安定したペロブスカイト太陽電池の構築に成功しました。

(1) 作製方法の改良とデバイス構造の単純化

有機薄膜太陽電池は利用する有機材料が酸素や水によって分解を起こすことから、作製する雰囲気制御をグローブボックス中で厳格に行っています。ペロブスカイト太陽電池の作製工程においても塗布プロセスは、溶媒揮発過程(乾燥)において水分や酸素濃度などの雰囲気が大きく影響されることから、有機薄膜太陽電池の作製手法を導入しました。

これまで、酸化物半導体や絶縁体の多孔構造を利用するとペロブスカイト層の形成が容易になることから、多孔構造を導入したデバイス構造が多く用いられてきまし

たが、多孔構造の複雑さと様々なサイズのペロブスカイト結晶の形成、多孔構造とペロブスカイト結晶の間の複雑な界面などが、再現性の低さやヒステリシスの要因になると考えられました。そこで不安定や未確定要因を徹底的に排除し、太陽電池のデバイス構造をなるべく簡素化、単純化しました。

(2) ペロブスカイト太陽電池特性の再現性と安定性の確認

今回、作製したペロブスカイト太陽電池における電流-電圧曲線は、図3に示したように、再現性が良く、ヒステリシスが観測されませんでした。従ってペロブスカイト太陽電池において安定性に問題が無いことがわかりました。またヒステリシスは電圧掃引速度に依存すると言われていましたが、電圧掃引速度にも依存しないことがわかりました。

また理想的な太陽電池における電流-電圧曲線は1つのダイオード特性と直列抵抗さらにシャント抵抗からなる基本的な式で表されます(用語解説③)。図4で示したようにペロブスカイト太陽電池の電流-電圧曲線は短絡状態(0V)から開放状態(1V)まで大きくずれることなくフィッティングができ、理想因子が1に近いことがわかりました。理想因子が1に近いことはペロブスカイト太陽電池が理想的なダイオード特性を有することを示しており、ペロブスカイト材料が太陽電池として優れていることが示されました。以上のことからペロブスカイト太陽電池は高い安定性を示していることがわかりました。

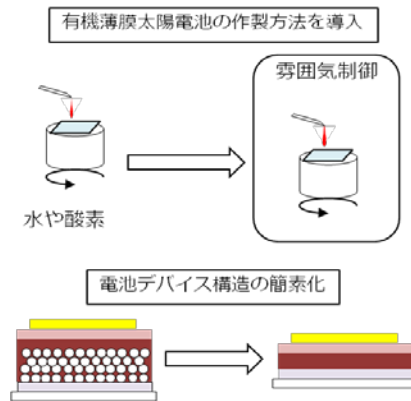


図2 再現性の良いペロブスカイト太陽電池の作製のための改良点

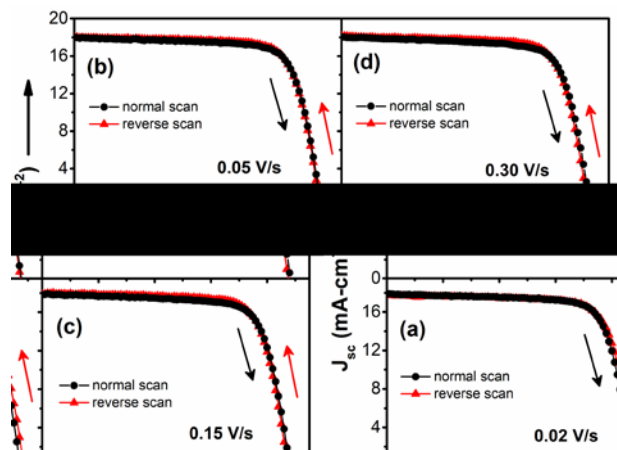


図3 疑似太陽光照射下でのペロブスカイト太陽電池の電流-電圧曲線。●は0Vから1Vへの電圧掃引、▲は1Vから0Vへの電圧掃引。電圧掃引速度(a)は0.02V/秒、(b)は0.05V/秒、(c)は0.15V/秒、(d)は0.30V/秒

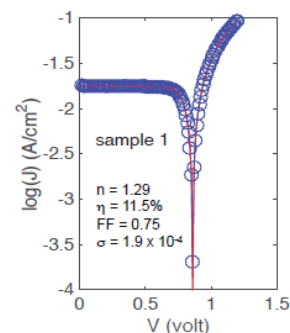


図4 光照射下におけるペロブスカイト太陽電池の電流-電圧曲線のフィッティングの結果

今回、ペロブスカイト太陽電池のインピーダンス測定法による内部抵抗解析からペロブスカイトの半導体としての電気特性を説明する等価回路モデル（用語解説④）も提案しています。本等価回路モデルの直列抵抗 (R_s)、可変抵抗 (R_v)、容量 (C)、 Z_{trap} などの各因子から太陽電池の高効率化の指針が得られるようになりました（図 5(a) 参考）。本モデルの特徴の1つは、ペロブスカイト層の電荷輸送過程において、伝導帯一価電子帯間に存在する不純物準位に由来するトラップ-デトラップ輸送過程（図 5 の Z_{trap} ）の存在を示すものです（図 5(b) 参考）。トラップ-デトラップ輸送過程とは伝導帯電子が不純物準位に捕捉され、また不純物準位から伝導帯へ電子が逃れる過程を言います。この過程により、ペロブスカイト太陽電池の効率が充分に上がっていない可能性があります。

今後の展開

今後、不純物準位の由来とその太陽電池特性への影響を明らかにしていきます。また、ペロブスカイト層の形成過程をさらに厳密に制御することによって、不純物準位を取り除き、太陽電池の高効率化を行っていきます。

以上の研究から安価で高効率な太陽電池を普及することにより、エネルギーや環境問題の解決に貢献していきます。

掲載論文

題目：Simple characterization of electronic processes in perovskite photovoltaic cells

著者：宮野健次郎、柳田真利、Neei Tripathi、白井康裕

雑誌：Applied Physics Letters

掲載日時：2015年3月

用語解説

①ペロブスカイト

ABX_3 の組成をもつ結晶構造の名称、ペロブスカイト太陽電池ではヨウ化鉛メチルアンモニウム ($CH_3NH_3PbI_3$ 又は製法により $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$) をペロブスカイト層として用いている。結晶構造ではBサイトに鉛 (Pb^{2+})、Aサイトにヨウ素 (I) Xのサイトにメチルアンモニウム ($CH_3NH_3^+$) が規則構造を形成している。

② ナノメートル (nm)

百万分の一ミリメートル

③理想的な太陽電池における電流 (J) — 電圧 (V) 曲線の式

$$J(V) = J_{ph} - J_0 \left[\exp\left(\frac{eV + JR_s}{nk_B T}\right) - 1 \right] - \frac{V + JR_s}{R_{sh}}$$

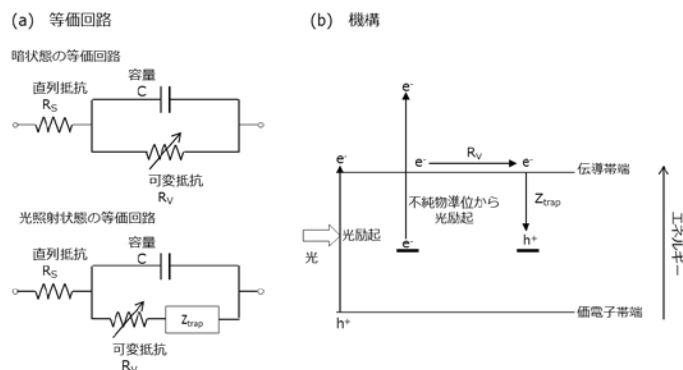


図 5 提案した等価回路モデルと等価回路モデルを説明する機構の模式図

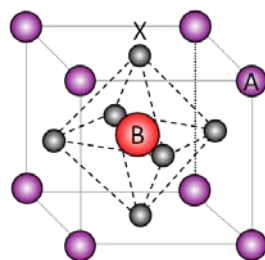


図 6、ペロブスカイト構造

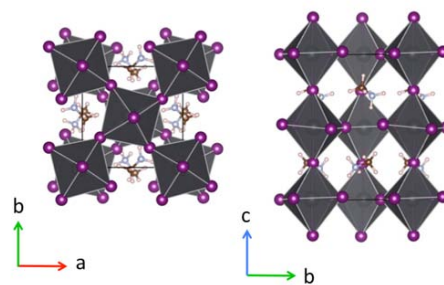


図 7、ヨウ化鉛メチルアンモニウムの結晶構造

J_{ph} : 光照射下の光発生電流密度

J_0 : 逆方向飽和電流密度

e : 電子素量

R_s : 直列抵抗

R_{sh} : シヤント抵抗

k_B : ボルツマン定数

T : 絶対温度

n : 理想因子 (1 が理想状態)

④等価回路モデル

等価回路モデルは太陽電池の発電機構を抵抗又は、コンデンサーなどの因子に分けて、電気特性を理解する有効な手法で太陽電池では古くから利用されてきました。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構

ナノ材料科学環境拠点 ペロブスカイト太陽電池特別推進チーム 柳田真利

TEL:029-859-2252 FAX:029-859-2304

YANAGIDA.Masatoshi@nims.go.jp

URL: <http://www.nims.go.jp/GREEN/research/perovskitepvcells.html>

(報道・広報に関すること)

独立行政法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp