

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）



ペロブスカイト太陽電池の劣化問題の原子レベル機構が理論計算から明らかに ～耐久性と安定性向上への貢献に期待～

平成 27 年 8 月 21 日

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
国立研究開発法人 科学技術振興機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）国際ナノアーキテクニクス研究拠点の館山 佳尚グループリーダー、NIMSナノ材料科学環境拠点の春山 潤ポスドク研究者らの研究グループは、ペロブスカイト太陽電池¹⁾の実用化にむけた重要課題である、劣化が速いこと、変換効率の再現性が低いことの原因として、陽イオン分子の拡散が重要な役割を果たすことを、原子レベルからの理論計算により世界で初めて証明しました。
2. ペロブスカイト太陽電池は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。しかし、劣化が非常に速く耐久性に大きな問題を抱えています。また電流-電圧曲線に大きなヒステリシス²⁾が現れることが多く、電圧のかけ方によって変換効率変動するという問題もあります。これらは実用化に対して大きな障壁となっており、多くの研究者がその解消法の開発に取り組んでいます。
3. 本研究では、第一原理計算³⁾と反応経路の探索手法⁴⁾を組み合わせることにより、代表的なペロブスカイト材料⁵⁾内において、すでに予想されていた空孔を媒介とする陰イオンの拡散に加えて、これまで注目されて来なかった陽イオン分子も空孔を媒介として容易に拡散し、移動しうることを世界で初めて証明しました。この陽イオン分子はペロブスカイト材料の構造維持に重要な役割を果たし、その移動は大きな構造の歪みをもたらすことから、速い劣化や変換効率のヒステリシスの有力な原子レベル機構であると言えます。さらに、これらの結果から空孔密度の減少やイオンサイズの制御が劣化等の抑制に有効であることが示されました。この知見はNIMSをはじめ最近の実験研究により発表された劣化やヒステリシスが改善されたペロブスカイト太陽電池⁶⁾の原子レベルでの機構を明らかにするものとなっています。
4. 本研究成果は、いまだに不明な点が多いペロブスカイト太陽電池内の原子レベル過程の理解を増進させ、高耐久性かつ高安定性を実現するための材料設計指針を与えるものであり、実用化可能なペロブスカイト太陽電池開発に大きく貢献することが期待されます。
5. 本研究は国立研究開発法人 科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さがけ）「エネルギー高効率利用と相界面」研究領域の研究課題「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・励起過程の解明」（研究者：館山 佳尚）および文部科学省委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」の一環として行われました。本研究成果は米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン速報版に掲載され、近日中に正式掲載されます。

研究の背景

ペロブスカイト太陽電池は、塗布などの低温溶液プロセスで簡単に作製できること、高い光吸収能力を示しかつ大きな短絡電流と高い開放電圧が得られることから、安価で高効率な次世代太陽電池として大きな期待を受け、急速に研究開発が進んでいます。

しかし、劣化が非常に速いケースが多く耐久性に大きな問題を抱えています。さらに電流-電圧曲線に大きなヒステリシスが現れることが多く、正確な変換効率測定が難しい、つまり電圧のかけ方によって変換効率が変わってしまうという問題もあります。これらはペロブスカイト太陽電池の実用化に対して大きな障害となっており、多くの研究者がその解消法の開発に取り組んでいる所です。NIMSにおいても太陽光発電材料ユニットおよび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によって、ヒステリシスがなくなり劣化が遅い、または大面積のペロブスカイト太陽電池の開発を行ってきました⁶⁾。しかしながら、これまでの実験研究では作製方法と耐久性・安定性の関係は判明するものの、原子レベルでのメカニズムが明らかになっていないために、まだ直感的または試行錯誤的な取り組みが主となっているのが現状です。そこで本研究では、よりシステムティックな開発につなげるために、劣化やヒステリシスの根幹をなす原子レベル機構の解明に取り組みました。

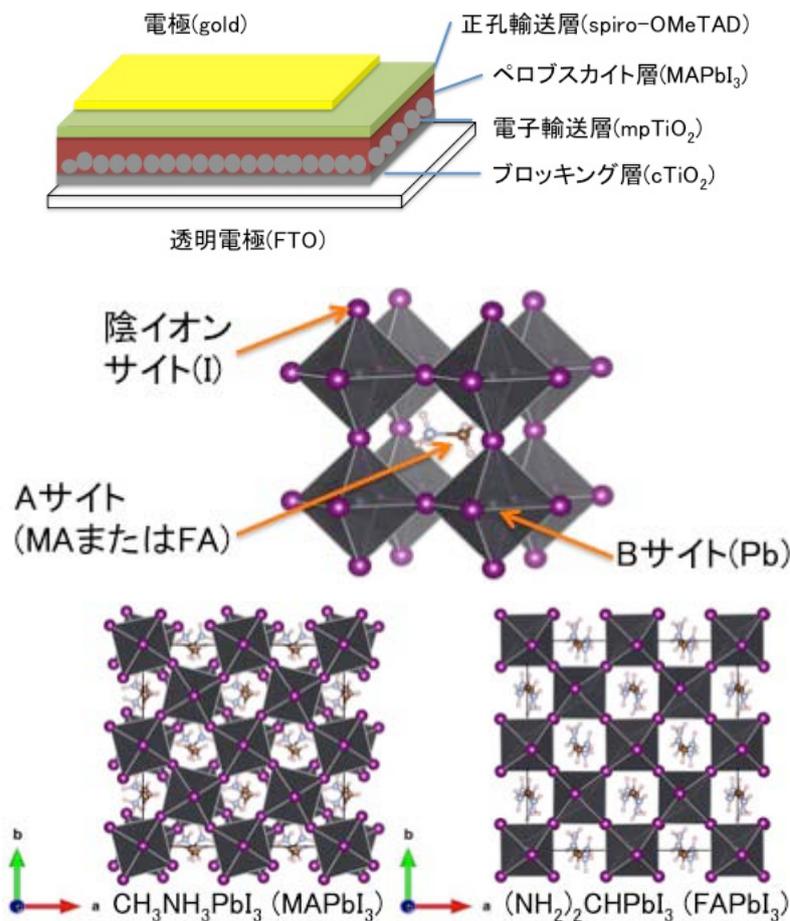


図1. (上) ペロブスカイト太陽電池の模式図。(中) ペロブスカイト構造の各イオンサイト。(下) ペロブスカイト太陽電池材料の代表的な物質で、本研究で解析した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (左) と $(\text{NH}_2)_2\text{CHPbI}_3$ (右) の模式図。紫色がヨウ化物イオン (I^-)、分子状のものがメチルアンモニウムイオン (MA^+)、ホルムアミジニウムイオン (FA^+)、黒い八面体が PbI_6 ユニット。

研究成果の内容

本研究では、第一原理計算と反応経路の探索手法を組み合わせ、メチルアンモニウムヨウ化鉛 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、以降MAPbI₃)とホルムアミジニウムヨウ化鉛 ($(\text{NH}_2)_2\text{CHPbI}_3$ 、以降FAPbI₃)という代表的なペロブスカイト材料内の、空孔を介したイオン拡散メカニズムについて調べました。その結果、すでに予測されていたヨウ化物イオン(I⁻)に加えて、これまで注目されて来なかった陽イオン分子(MA⁺など)も容易に拡散しうることを世界で初めて証明しました。

図2にMAPbI₃内におけるMA⁺イオン(中央上)とI⁻イオン(中央下)の拡散経路⁷⁾の模式図を示します。本研究によると、ヨウ化物イオンはMAPbI₃、FAPbI₃ともに、拡散障壁が約0.45 eVで、この値はヨウ化物イオンが室温で容易に移動することを示します。さらにMA⁺イオンが0.57 eV、少し大きいFA⁺イオンが0.61 eV程度の拡散障壁しか持たないことがわかりました。この値は、通常のイオン伝導体と比較しても小さい方であり、陽イオン分子も容易に拡散することが示されました。これまで陽イオン分子のペロブスカイト構造Aサイト(図1(中))内での回転についてはよく議論されてきましたが、本計算により回転に加えて空孔媒介により隣のAサイトに容易に移動することが示されました。これは発電時にペロブスカイト材料に電場が誘起される際にさらに促進されることが予見されます。

ペロブスカイト構造Aサイトの陽イオン分子は、ペロブスカイト構造のサイズを決める役割を持つことが知られており、陽イオンの移動・流出・流入は、ペロブスカイト材料の安定性に大きなダメージを与えることが予測され、これが速い劣化や変換効率測定におけるヒステリシス出現の、原子レベルでの主要な起源であることが示されました。

さらに本研究では、陽イオン分子をよりサイズの大きいものに置換して拡散を抑制するといった方向性が、劣化やヒステリシスの抑制に有効であることを提案しました。また媒介する空孔数を減らした結晶性の良い粒の生成も重要であることを指摘しました。最近の実験研究を詳細に解析すると、この方向性に沿ったペロブスカイト材料を使用した実験では、劣化速度やヒステリシスの軽減が見られており、本研究で得られた原子レベルメカニズムが主要な役割を果たすことが強く示唆されます。

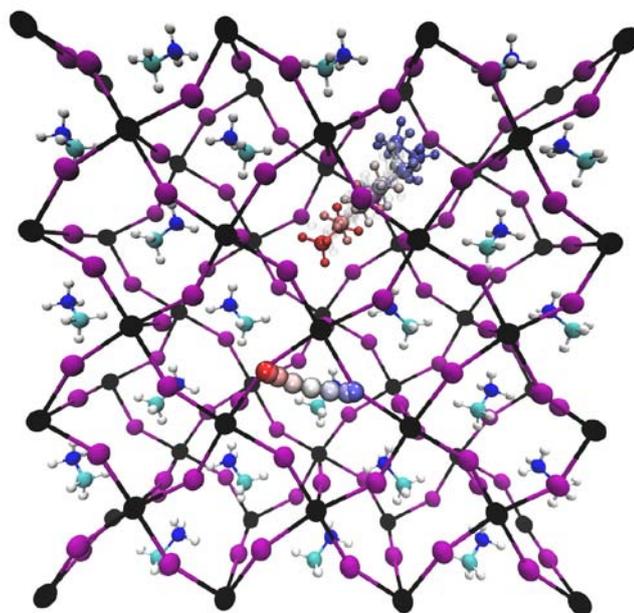


図2. MAPbI₃内におけるMA⁺イオン(中央上)とI⁻イオン(中央下)の拡散経路の模式図。赤色の状態から白色の経路を通して青色の状態に到達します。前者の活性障壁が0.57 eV程度、後者が0.45 eV程度であり、室温で陽イオン・陰イオンともに十分拡散することが示されました。

波及効果と今後の展開

本研究は、いまだに不明な点が多いペロブスカイト太陽電池内のイオン反応プロセスの理解を大きく増進し、より高耐久性・高安定性を持つペロブスカイト太陽電池材料の設計指針を微視的観点から与えるものとなっており、新規材料開発への貢献が期待されます。

今後は大気環境下や連続光照射下など、より実用的な条件における耐久性、安定性について、現在 NIMS 内で進んでいる新規ペロブスカイト太陽電池開発の実験研究と連携しながら、原子レベル機構の研究をさらに進め、ペロブスカイト太陽電池の実用化の促進に貢献していく予定です。

備考

本研究は、国立研究開発法人 科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業・個人型研究（さきがけ）「エネルギー高効率利用と相界面」領域（研究総括：花村 克悟 東京工業大学教授）の研究課題「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・励起過程の解明」（研究者：館山 佳尚）の一環で行われました。また文部科学省委託事業「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 NIMS ナノ材料科学環境拠点の一環として行われました。本研究のシミュレーションは九州大学情報基盤研究開発センターのスーパーコンピュータを用いて実行しました。また文部科学省 HPCI 戦略プログラム利用課題（課題番号：hp140110、hp140179、hp140232）および計算物質科学イニシアティブ（統括責任者：常行 真司 東京大学教授）の協力を受けました。

掲載論文

題名：First-Principles Study of Ion Diffusion in Perovskite Solar Cell Sensitizers

（ペロブスカイト太陽電池材料内のイオン拡散に関する第一原理計算研究）

著者：Jun Haruyama, Keitaro, Sodeyama, Liyuan Han, Yoshitaka Tateyama

雑誌：Journal of the American Chemical Society (2015) (巻・号・ページは現時点では未定)

DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b03615>

用語解説

1) ペロブスカイト太陽電池

2009年の桐蔭横浜大グループの発表以来、この6年の間に20%強まで変換効率が上昇した次世代太陽電池。低温溶液プロセスで安価に作製可能なことから、現在もっとも注目されている次世代太陽電池です。

2) 電流-電圧曲線のヒステリシス

太陽電池の変換効率測定には電流と電圧の関係を示す電流-電圧曲線が使われます。しかしこの電流-電圧曲線が電圧掃引方向や掃引回数によって曲線にずれが生じる現象をヒステリシス現象といい、変換効率測定および安定性の障害となっています。

3) 第一原理計算

経験パラメータを利用しない量子力学方程式に基づいた物質の安定構造や電子状態を求めることのできる計算手法。実験に依らない高精度計算手法として近年広く利用されています。

4) 反応経路の探索手法

始状態と終状態の間で最もエネルギーを使わずに変化できる構造変化（反応経路）を求める計算手法。本研究では、始状態と終状態の間を複数の構造でつなぐ Nudged Elastic Band 法を用いています。

5) ペロブスカイト材料

図1(上)のペロブスカイト太陽電池の模式図の中心にある、光を吸収し、生成した電子とホールを分離して互いに反対の電極に移動させる役割を担う物質。本研究では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ と $(\text{NH}_2)_2\text{CHPbI}_3$ の2種類のペロブスカイト材料について解析しました。

6) 劣化やヒステリシスが改善されたペロブスカイト太陽電池作製の最近の実験研究例：

A. Mei *et al.*, Science 345, 295-298 (2014).

W. Nie *et al.*, Science 347, 522-525 (2015).

W. Tress *et al.*, Energy Environ. Sci. 8, 995-1004 (2015).

K. Miyano *et al.*, Appl. Phys. Lett. 106, 093903 (2015). (NIMS)

N. Tripathi, *et al.*, J. Mater. Chem. A 3, 12081-12088 (2015). (NIMS)

W. Chen, *et al.*, Energy Environ. Sci. 8, 629-640 (2015). (NIMS)

J. Liu, *et al.*, Adv. Mater., DOI: 10.1002/adma.201501489 (NIMS)

関連する NIMS プレスリリース：

「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～」

<http://www.nims.go.jp/news/press/2015/03/201503180.html>

「ペロブスカイト太陽電池の変換効率、世界初の記録公認で15%を達成」

<http://www.nims.go.jp/news/press/2015/05/201505010.html>

「低温・溶液プロセスで高効率・高信頼性ペロブスカイト太陽電池の実現」

<http://www.nims.go.jp/news/press/2015/06/201506240.html>

「長波長の太陽光を利用できる高品質なペロブスカイト材料の開発に成功ー低コスト・高効率な太陽電池実現に前進ー」

<http://www.nims.go.jp/news/press/2015/08/201508190.html>

7) 拡散経路

原子や分子が結晶構造内を拡散する際に通る経路

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

館山 佳尚 (タテヤマ ヨシタカ)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

ナノ界面ユニット ナノシステム計算科学グループ グループリーダー

〒305-0044 茨城県つくば市並木1 -1

Tel : 029-859-2626, Fax : 029-860-4706

E-mail : TATEYAMA.Yoshitaka@nims.go.jp

(JSTの事業に関すること)

古川 雅士 (フルカワマサシ)

国立研究開発法人 科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3525, Fax : 03-3222-2066

E-mail : presto@jst.go.jp

(報道担当)

国立研究開発法人 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

国立研究開発法人 科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3

Tel: 03-5214-8404, Fax: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho@jst.go.jp