

## 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を実現

配布日時：平成27年6月24日14時  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点の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・軽量・フレキシブルなどの特徴を備えた次世代太陽電池実現に必要な不可欠な低温・溶液プロセスを用いて、高い再現性や安定性を有するペロブスカイト太陽電池を作製することに成功しました（図1）。

2. 従来の低温・溶液プロセスで作製されたペロブスカイト太陽電池は、安定性や再現性に問題があり詳細な動作メカニズムの解明が困難でした。今回、ペロブスカイト結晶を生成する過程に塩素を添加する相互拡散法（Chlorine-mediated interdiffusion method）を新たに開発し、下記に示す優れた特徴を有する高効率ペロブスカイト太陽電池を低温・溶液プロセスにて実現しました。

- (1) 最大でも140°C未満のプロセス温度（フレキシブル基板等への高い親和性）
- (2) 長期間に及び一定の出力特性が得られる優れた安定性
- (3) 約2時間の連続光照射下でも安定した出力特性を維持する優れた耐久性
- (4) 電圧掃引方向等に関係なく常に一定の変換効率が得られる信頼性の高い出力特性と再現性

3. 低温・溶液プロセスでの実現は、プラスチックなどの軽量でフレキシブルな基板を用いた太陽電池の製造を可能にします。さらに、本成果に基づく高い安定性・耐久性・再現性を有する素子の実現により、連続光照射下でも長時間に渡り詳細に動作を解析可能であり、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の解明が飛躍的に進むと期待できます。

4. 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」に基づいたナノ材料科学環境拠点において得られたものです。本研究成果は、英国王立化学会刊行のJournal of Materials Chemistry A 誌にて2015年6月14日発行号に掲載されました。また、最新の成果を含めて第10回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム（6月25日開催）にて発表される予定です。

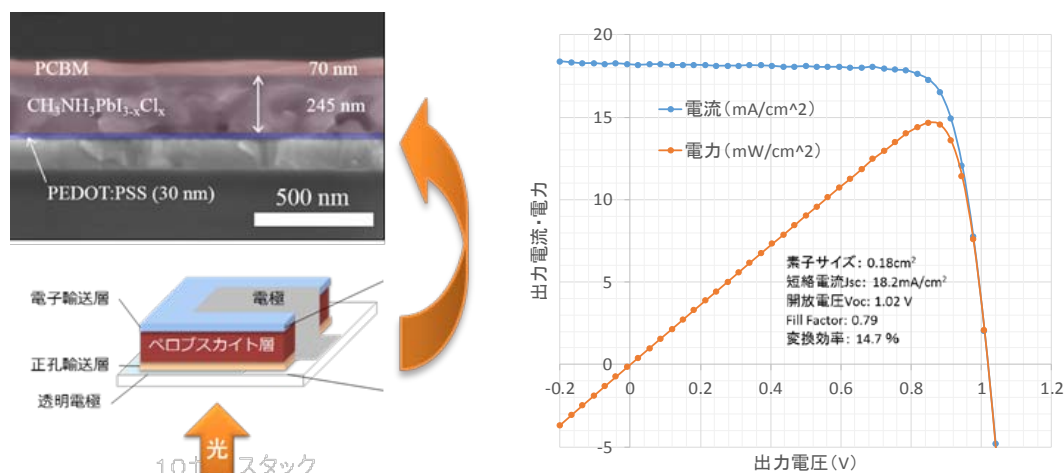


図1 今回開発したペロブスカイト太陽電池の模式図と素子断面の走査型電子顕微鏡写真（左側）と出力特性（右側）  
ペロブスカイト層で光を吸収し、光励起によって発生した電子と正孔の電荷は、電子は電子輸送層（PCBM）へ輸送され、正孔は正孔輸送層へ輸送され、電極から取り出されることで右側に示すような出力特性の電力を得ます。

## 研究の背景

太陽光発電は今後の持続可能社会を支えるキーデバイスの一つと考えられています。しかしその一方で、従来のシリコン素材が中心の太陽光発電はコストが高いといった問題があり、従来技術の壁を突破する画期的な次世代太陽電池素材の開発が強く求められています。

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、用語解説①）を利用した太陽電池（図1左）は、比較的安価な方法で作製できること、500 nm（用語解説②）の厚みでほぼ100%の光を吸収できること、1 V程度と他の太陽電池の中でも特に高い開放電圧が得られること（図1右）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、データのばらつきが大きく再現性が低い状態でした。また、ペロブスカイト太陽電池では電圧掃引方向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）が観測されると指摘され、これまで報告されている高い変換効率の信頼性にも懸念がありました。さらに数回の測定で素子が劣化するなど耐久性に問題がある事も多く、ペロブスカイト材料自体の半導体としての電気特性を正確に評価できていませんでした。

## 研究内容と成果

物質・材料研究機構では、昨年10月にナノ材料科学環境拠点においてペロブスカイト太陽電池特別推進チームを発足させ、高効率な次世代太陽電池材料の開発指針を得る研究体制を整えました。今回、相互拡散法（Interdiffusion method）（用語解説③）と呼ばれるペロブスカイト太陽電池の作製プロセスに塩素を含む材料を添加する新規作製法を開発したことにより、優れた光電変換効率と下記の特徴を有するペロブスカイト太陽電池を低温・溶液プロセスにて実現することに成功しました。

### （1）最大でも140℃未満のプロセス温度（フレキシブル基板等への高い親和性）

今回開発した低温・溶液プロセスによる作製工程は、高温熱処理を必要とする金属酸化物膜等が不要で簡単なスピコート法にて最大でも140℃未満、実用上は120℃未満での実施も可能なため、例えばペットボトルに用いられるようなプラスチック等を使った軽量・フレキシブルな太陽電池の製造へ適用することが可能です。

### （2）長期間、一定の出力特性が得られる優れた安定性

高効率を示すペロブスカイト太陽電池でも、その性能が僅か数日間しか持続しない場合や、素子が数回の測定で劣化してしまう場合が多いため、性能を正確に評価し解析する事は困難でした。今回の素子は、ガラスを用いて封止した場合、通常室内保管した状態で定期的に性能をチェックしたところ、図2に示すように、2ヶ月以上に渡ってほぼ初期の性能を維持していることが分かりました。また、数十回以上の測定を実施しても、出力特性が劣化することは無く、詳細なメカニズム解析に必要な安定性を十分備えている素子を作製する事に成功しました。

### （3）約2時間の連続光照射下でも安定した出力特性を維持する優れた耐久性

作製した素子へ太陽光に相当する光を照射しながら出力特性を測定したところ、図3に示す様に、通常の相互拡散法

（Interdiffusion method）で作製した素子（黒線）は光照射開始から2時間以内に出力電流（ $J_{sc}$ ）に劣化が見られましたが、今回開発したプロセスで作製した素子（赤線）に顕著な劣化は見られず、優れた耐久性を備えている事が分かりました。

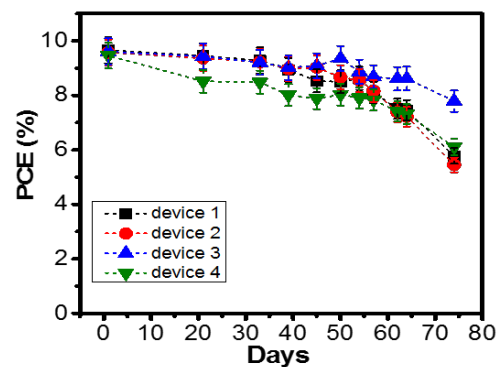


図2：室内保管し、定期的に出力特性を測定した結果

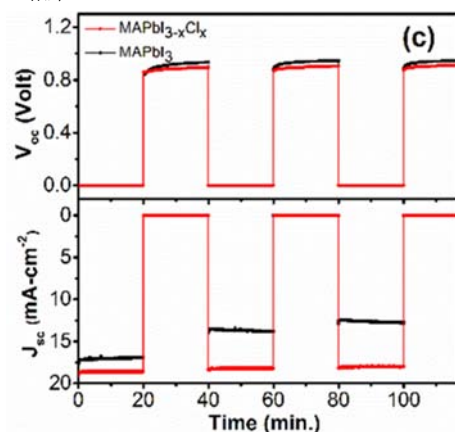


図3：約2時間に及ぶ連続光照射下、安定した出力特性の維持を確認

#### (4) 電圧掃引方向等に関係なく常に一定の変換効率を得られる信頼性の高い出力特性と再現性

今回のプロセスを用いて作製したペロブスカイト太陽電池の電流-電圧曲線においては、図4に示すようにヒステリシスが観測されませんでした。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すが、電圧掃引速度にも依存しないことがわかりました。測定方法に影響されず、正確に光電変換効率を求めることができる太陽電池を、図5に示すように高い再現性を持って作製することに成功しました。

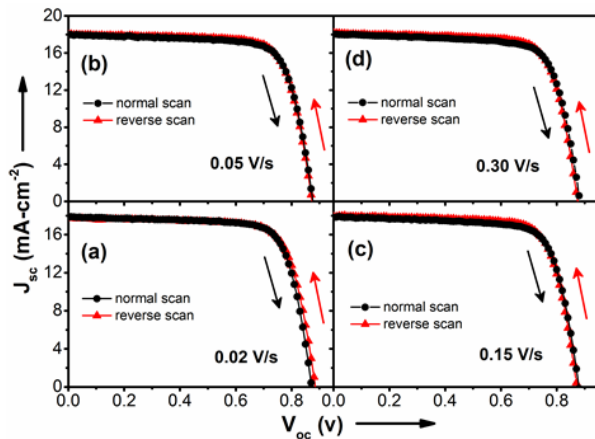


図4 疑似太陽光照射下でのペロブスカイト太陽電池の電流-電圧曲線。●は0Vから1Vへの電圧掃引、▲は1Vから0Vへの電圧掃引。電圧掃引速度(a)は0.02V/秒、(b)は0.05V/秒、(c)は0.15V/秒、(d)は0.30V/秒

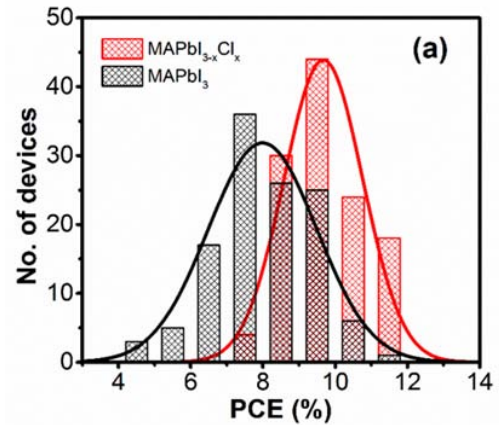


図5 作製した素子の発電効率の分布。今回開発した方法で120個(赤色)、Interdiffusion methodで120個(黒色)作製した結果

#### 今後の展開

優れた耐久性を有する本素子を基に、太陽電池内部におけるペロブスカイト結晶状態やペロブスカイトと接する各電荷輸送層の界面状態について、等価回路モデルやインピーダンス測定等による解析を進めて性能との相関関係を明らかにし、次世代太陽電池の高効率化と耐久性のさらなる向上に貢献します。

#### 掲載論文

題目: Hysteresis-free and highly stable perovskite solar cells produced via a chlorine-mediated interdiffusion method

著者: Neeti Tripathi、柳田真利、白井康裕、増田卓也、Liyuan Han、宮野健次郎

雑誌: Journal of Materials Chemistry A

掲載日時: 2015年6月14日号に正式掲載

## 用語解説

### ① ペロブスカイト

結晶構造 (図 6、7) 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( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  又は製法により  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) 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 ( $\text{Pb}^{2+}$ )、X サイトにヨウ素 (I)、A サイトにメチルアンモニウム ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) が規則構造を形成している。

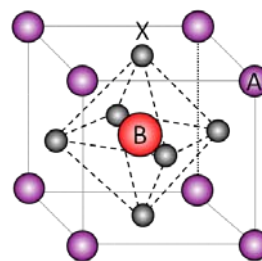


図 6 : ペロブスカイト構造

### ② ナノメートル (nm)

百万分の一ミリメートル

### ③ 相互拡散法 (Interdiffusion method)

University of Nebraska-Lincoln の Jinsong Huang らにより開発された、ペロブスカイト層を溶液プロセスで作製する際に用いる成膜法の一つ。順番に塗布プロセスで堆積したヨウ化鉛層とメチルアンモニウム層を約  $100^\circ\text{C}$  にてアニール処理する事でペロブスカイト薄膜を作製する方法。

Xiao, Z., et al., *Efficient, high yield perovskite photovoltaic*

*devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers.* Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): p. 2619-2623.

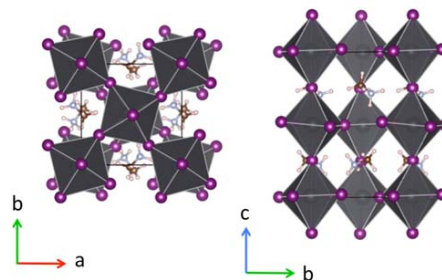


図 7 : ヨウ化鉛メチルアンモニウムの結晶構造

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 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

白井康裕

TEL:029-860-4792 FAX:029-860-4981

SHIRAI.yasuhiro@nims.go.jp

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

(報道・広報に関すること)

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](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)