

ペロブスカイト太陽電池で目指す グリーンエネルギー社会の実現



再エネ型の経済社会の創造：2050年カーボンニュートラルの実現には ペロブスカイト太陽電池の社会実装が必要不可欠

「カーボンニュートラル社会」の実現には、
「ペロブスカイト太陽電池」の社会実装が鍵

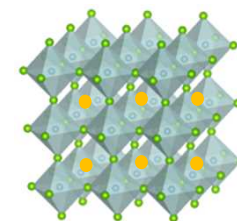
カーボンニュートラルに向けた動き
電源の脱炭素化（再エネ化）
2050年には50~60%を再エネで賄う必要
（ESG経営・投資の観点からも重要性増大）

メガソーラの例
260 MW（岡山）



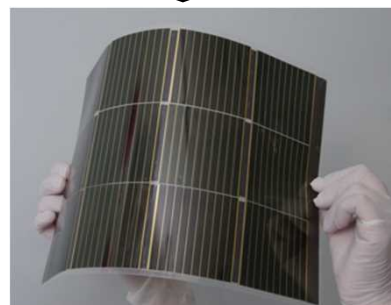
日本は国土面積当たりの太陽電池導入量は主要国で1位
しかし、太陽電池の設置のための**適地が不足している**
→ 耐荷重の小さい工場屋根、ビルの壁面、高速道路の防音壁、法面等への導入が必要
→ “設置場所の制約を克服する”柔軟・軽量・高効率な（>20%効率）太陽光発電（**新型太陽電池**）の**社会実装**が強く求められる

本研究
塗布で作製できる半導体
GaAsに匹敵する優れた特性



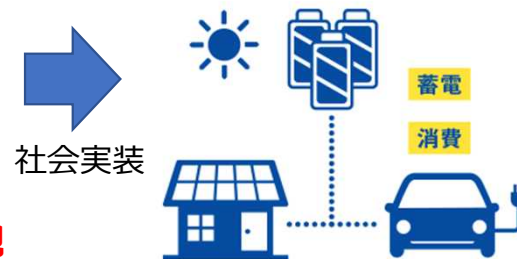
金属ハライド型ペロブスカイト半導体

金属ハライド型ペロブスカイト

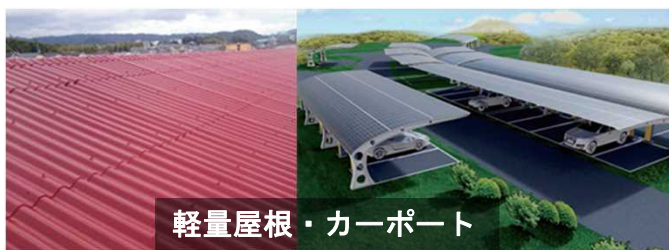


ペロブスカイト太陽電池

オフグリッド電力社会
（電力の地産地消）



ペロブスカイト太陽電池の普及が変える再エネ型経済社会（>20%）

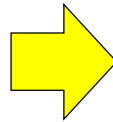
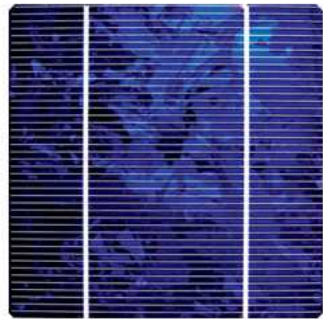


給電要らずのEVなど(>30%)



次世代型太陽電池：ペロブスカイト太陽電池

従来：シリコン太陽電池



電力固定価格買取制度後、広く普及



シリコン インゴット

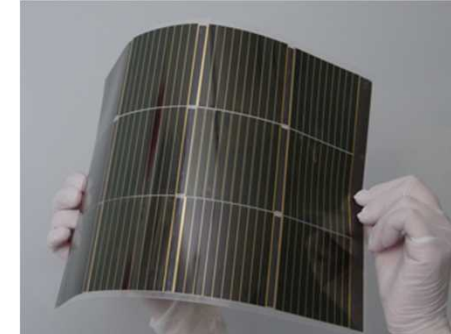
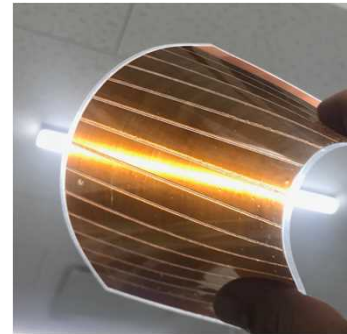
原料の製造に高温・エネルギーを必要とし
CO₂も多く排出

高い光電変換効率(PCE) ~26%
(パナソニック、カネカなど)
高い耐久性、長寿命デバイス
製造コストが高い。

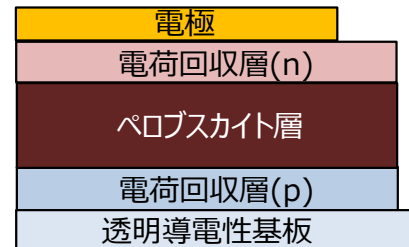
重い
62.5 g/W

**朝夕、曇り、
室内光など
低照度に弱い**

印刷で塗って作れる太陽電池



ペロブスカイト太陽電池



各層を塗り重ねて作製

厚さ：数百 nm
髪の毛の100分の1



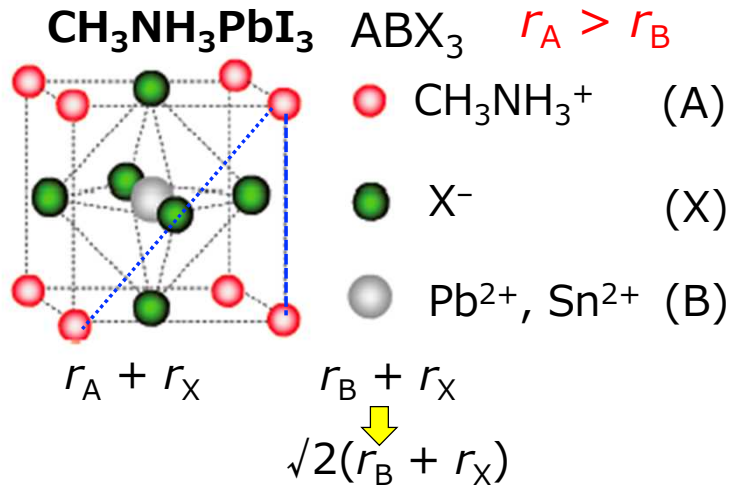
軽い
< 2.5 g/W

**低照度でも
高効率発電**

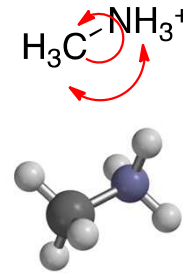
- 1) 印刷技術で作製できる
→ 低コストで製造
- 2) フィルム状の太陽電池
→ 軽い&曲がる

ペロブスカイト (ABX₃)半導体とは？ : 構成イオン

Perovskite (ABX₃)



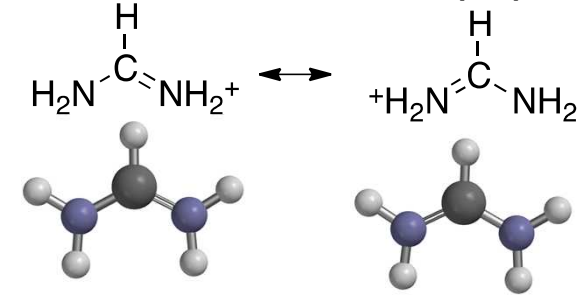
Methylammonium (MA)



Tolerance factor

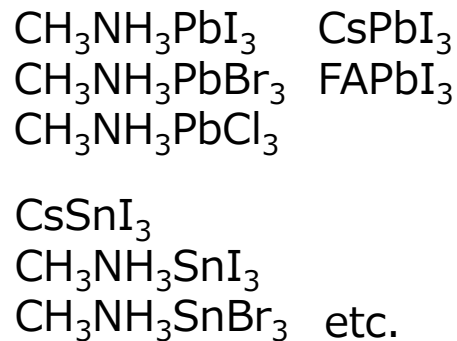
$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Formamidinium (FA)



$t : 0.75-1.00$
Stable structure

Various combination...

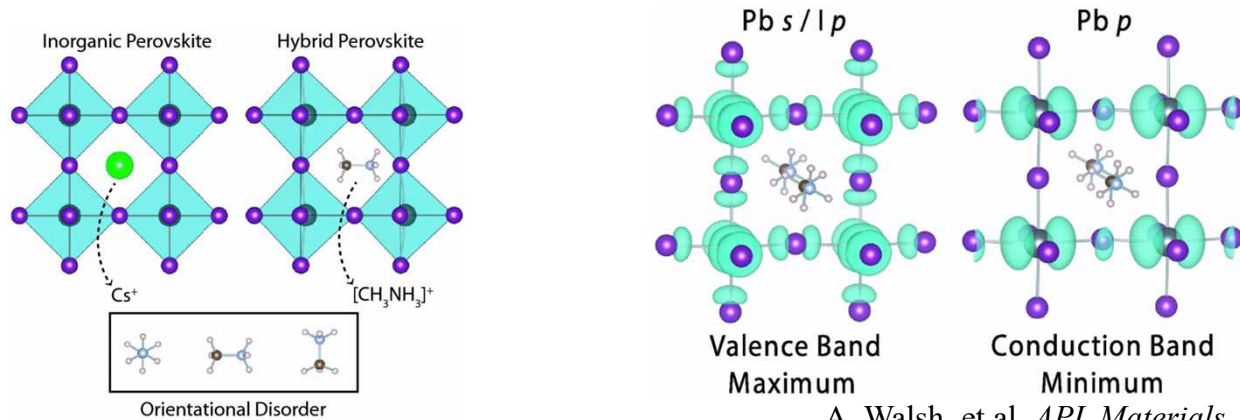


Periodic Table of the Elements

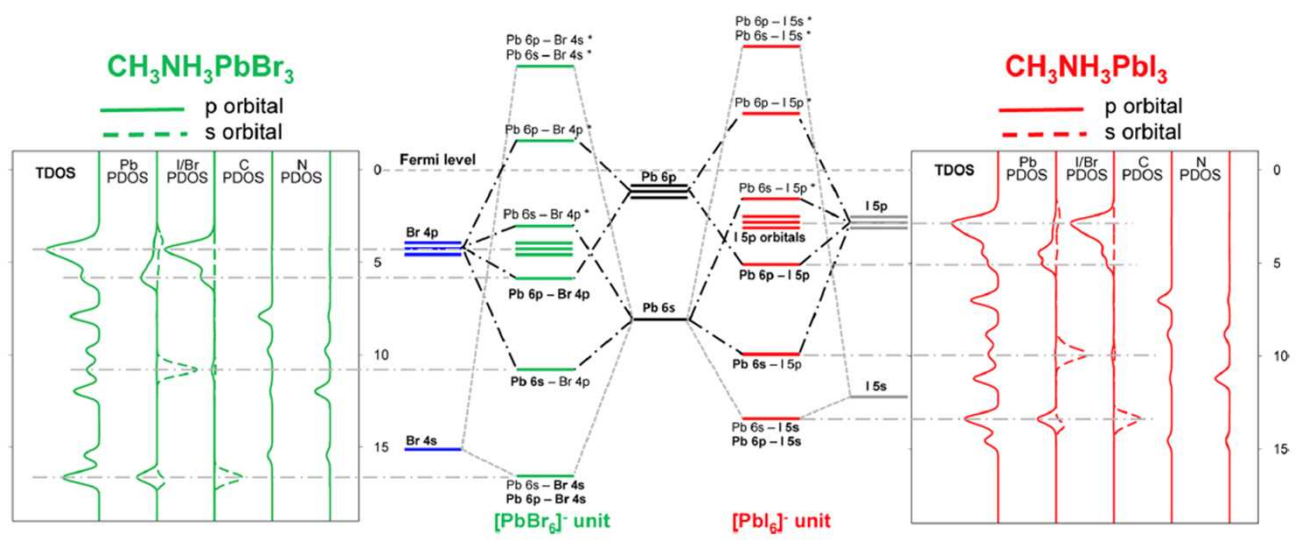
1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

ペロブスカイト (ABX₃) : バンド構造形成の本質

Bサイト (Pb²⁺ or Sn²⁺) とXサイト (I⁻ or Br⁻) の s,p 軌道の3次元的なネットワーク



A. Walsh, et al. *APL Materials*, 2013, 1, 04211.

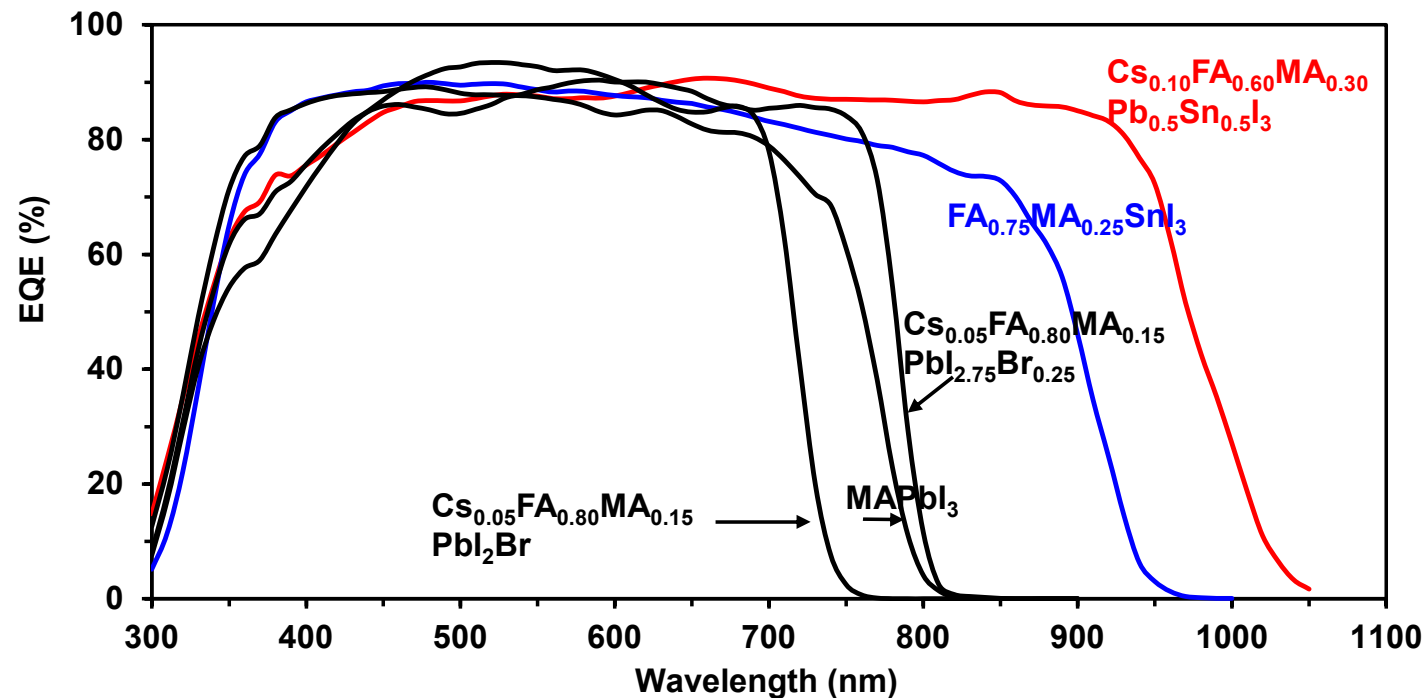


B. Philippe, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 26655.

バンドギャップ（光吸収特性）を容易に制御可能

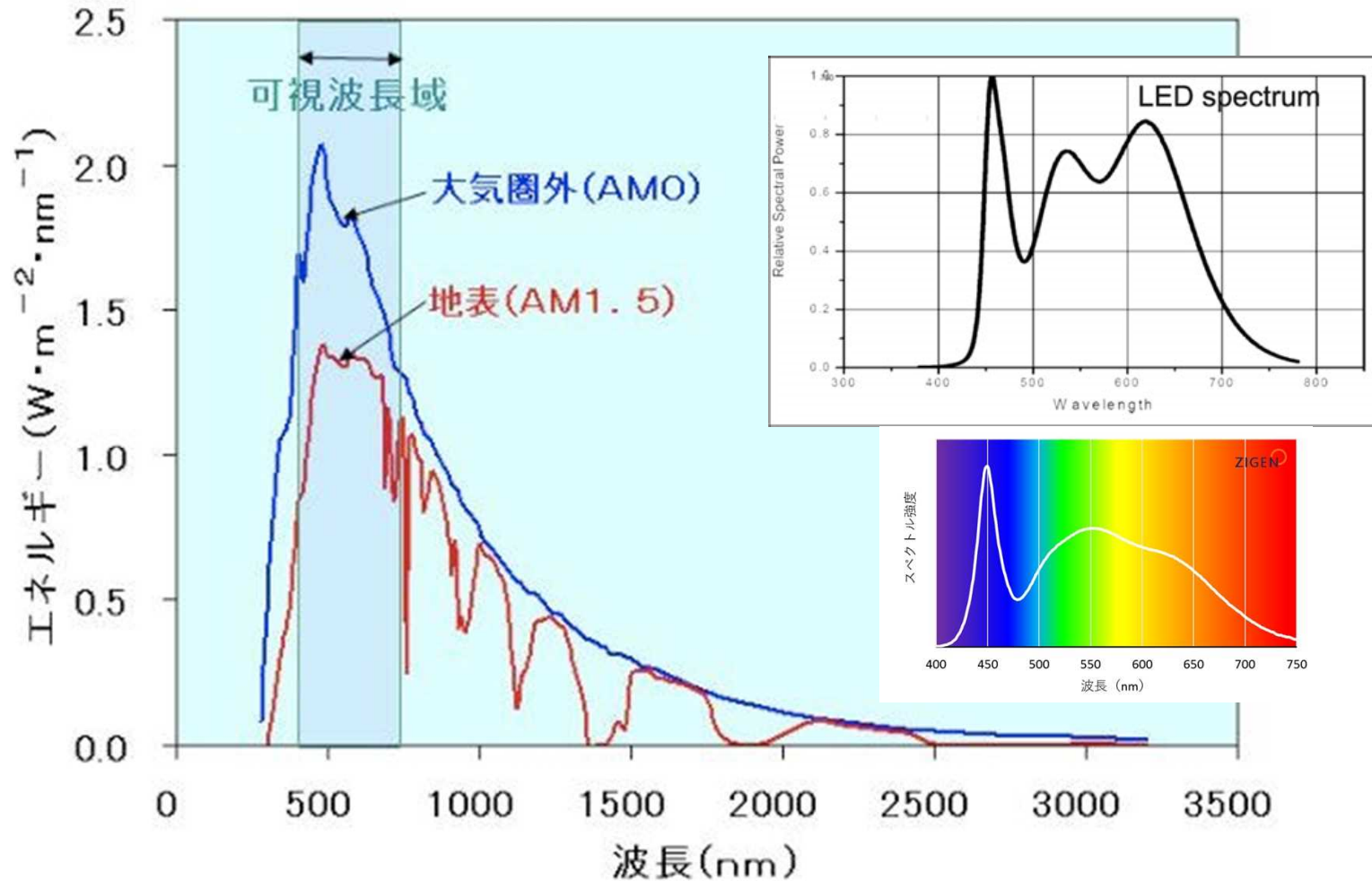
ABX₃に用いるイオンの組み合わせで、バンドギャップを自在に制御可能

Pb系	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.80}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_2\text{Br} \\ \text{MAPbI}_3 \end{array} \right.$	750 nm (1.65 eV)
		800 nm (1.55 eV)
Sn系	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.80}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25} \\ \text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3 \end{array} \right.$	810 nm (1.53 eV)
		940 nm (1.32 eV)
Pb-Sn系	$\text{Cs}_{0.10}\text{FA}_{0.60}\text{MA}_{0.30}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	1050 nm (1.24 eV)



発電に利用する光の波長

太陽光のスペクトル：エネルギーの半分は赤外領域

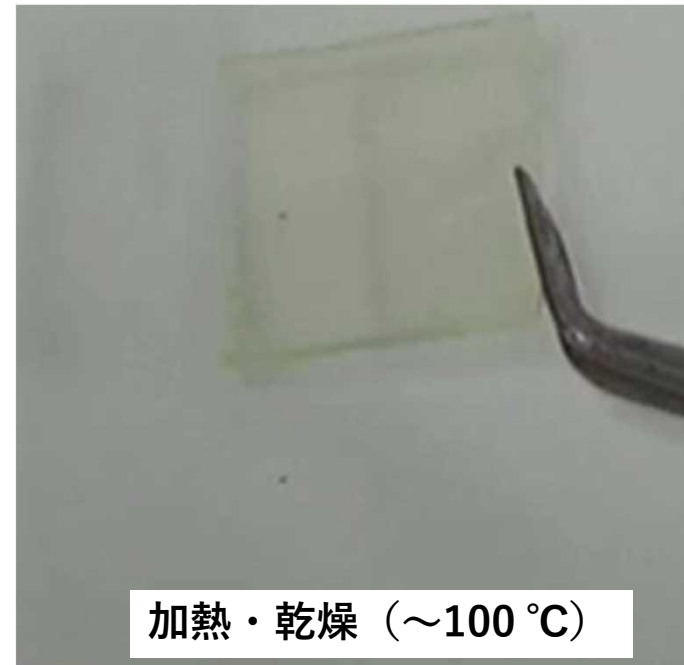
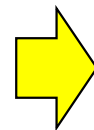
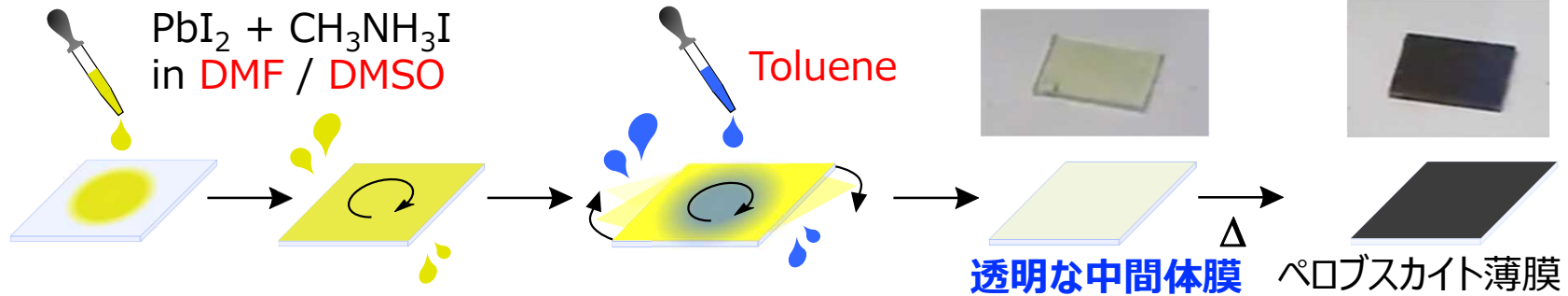


ペロブスカイト薄膜の作製法の例

Patent 2016

Angew. Chem., Int. Ed. 2019, 58, 9389.

Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019, 92, 1972.

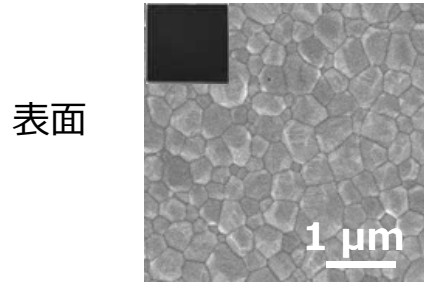


ペロブスカイト層の品質：デバイス特性に重要

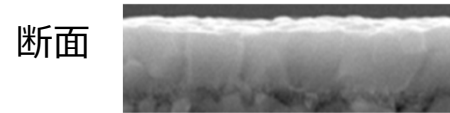
塗布・加熱乾燥の0.2秒～数十秒でペロブスカイト構造が形成
電子顕微鏡像（膜厚は数百nm：髪の毛の100分の1）

塗って作れるが、高品質膜の成膜には
化学の知見に基づくノウハウが重要

◎緻密で平坦性の高い膜



◎均一で大きなグレイン

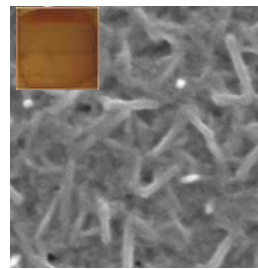


温度・溶媒・
添加剤・手法

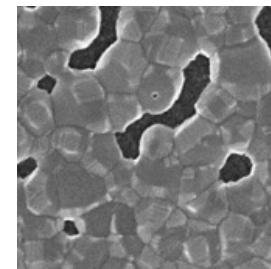


塗布成膜条件
わずかな違い

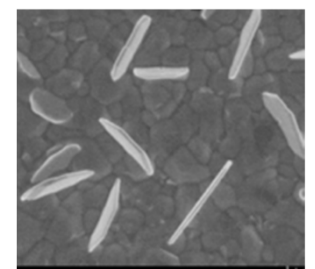
×形成が不完全



×ピンホールの形成



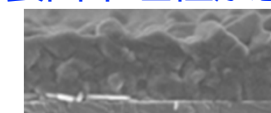
△異物が混在・析出



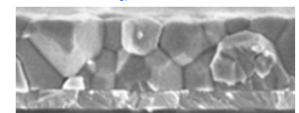
×内部に空洞



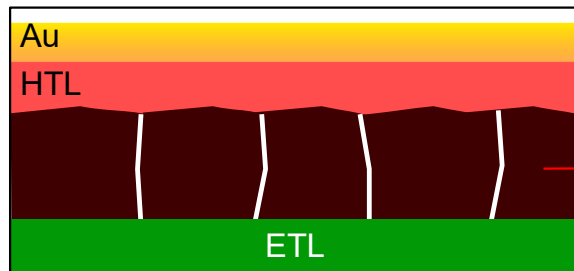
×表面平坦性が悪い



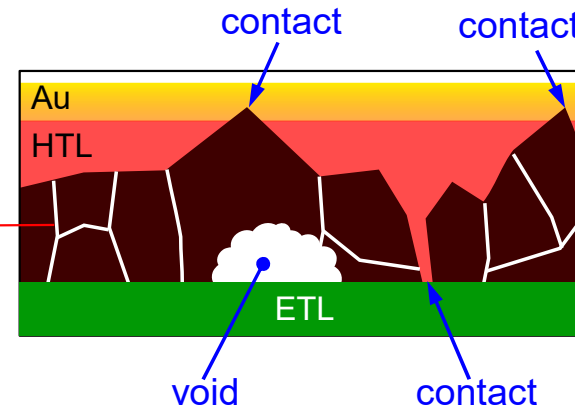
△石垣状のグレイン



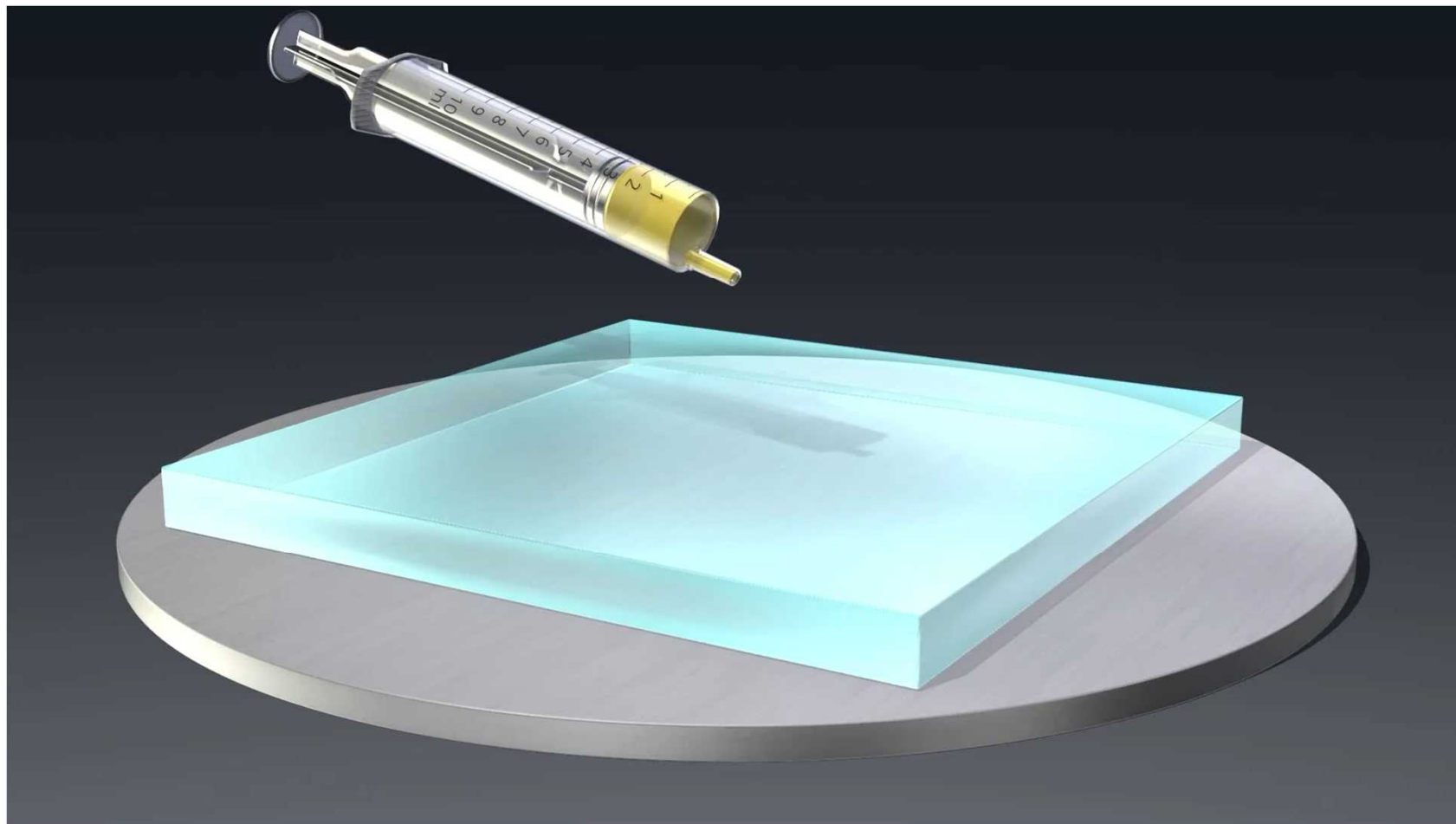
求める積層構造



ペロブスカイト層



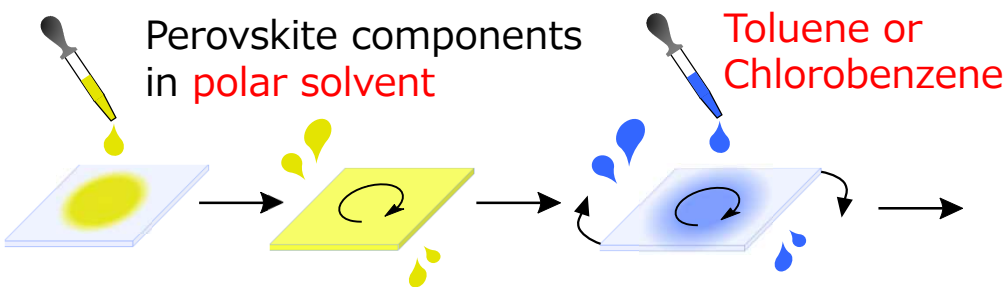
**塗布・乾燥過程で3次元のペロブスカイト構造が組み上がる
～化学のドラマ（0.2秒～数十秒）～**



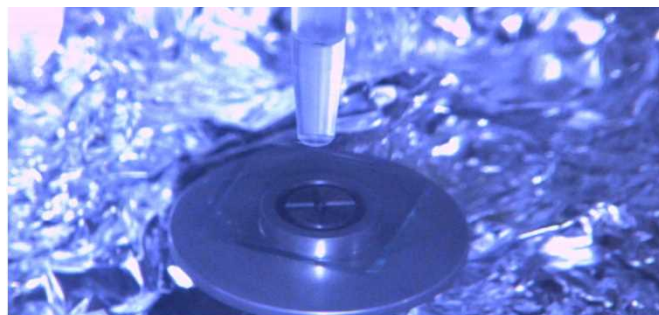
ペロブスカイト層の塗布形成メカニズム

成膜: ペロブスカイト vs 製膜: 有機材料

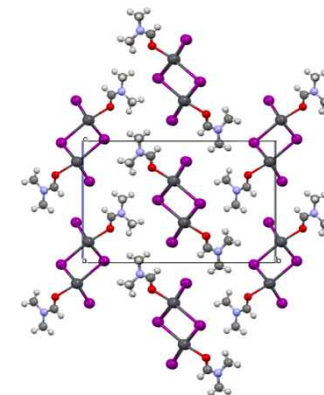
One-step method



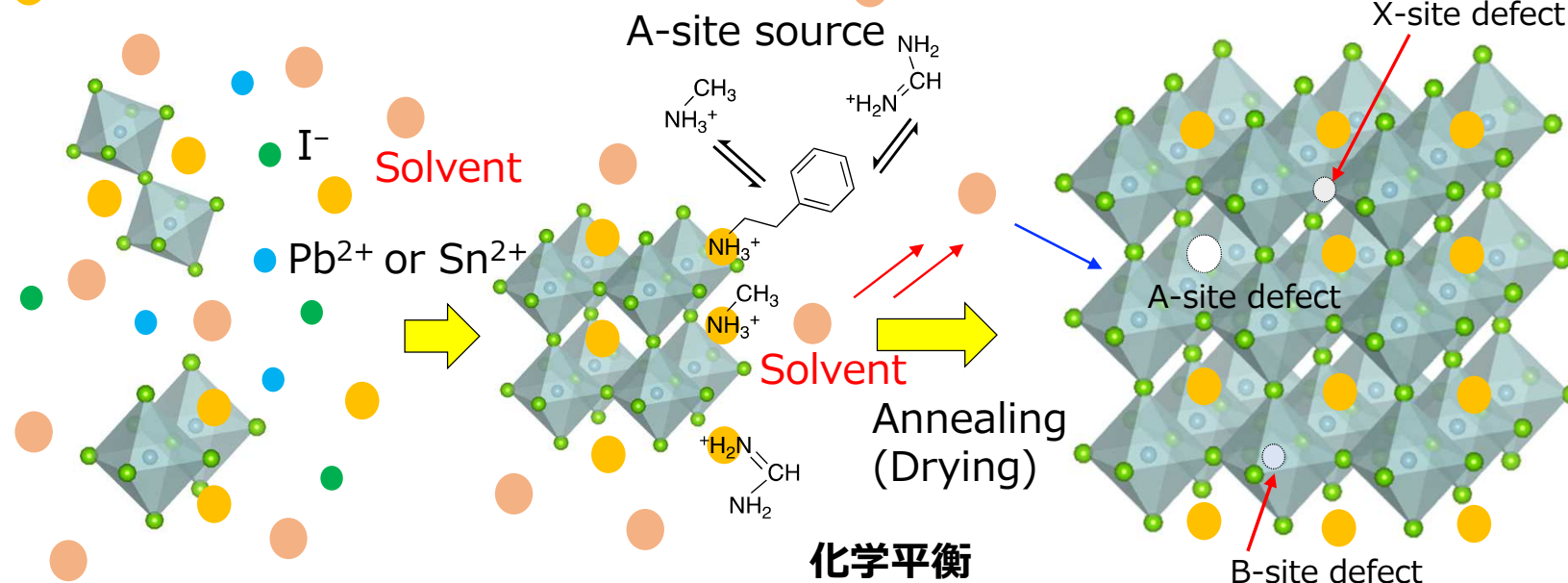
Sn-Perovskite Process in ~ 0.3 s



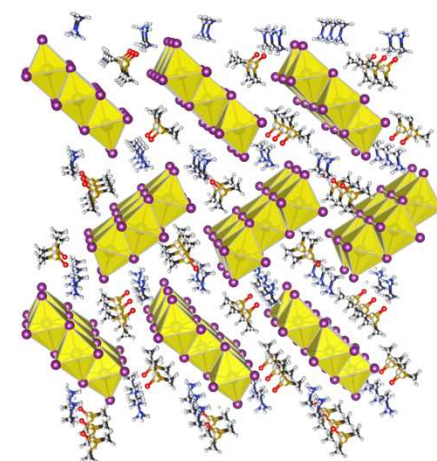
$\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$



● : A-site cation ● : B-site cation ● : X-site halide ● : Solvent



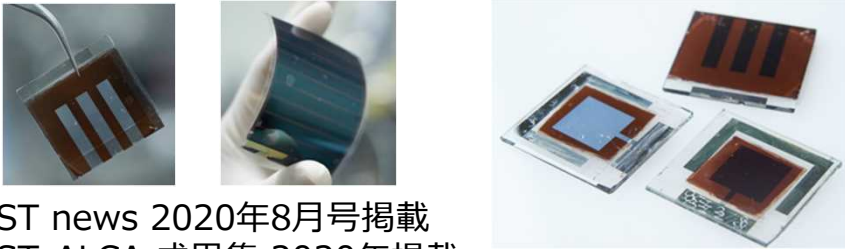
$\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$



Bull. Chem. Soc. Jpn. **2019**, 92, 1972.
(*Materials Innovation*)

これまでの研究成果：実用化に向けて

鉛フリー型太陽電池の高性能化に成功：
独自法により高純度スズペロブスカイト半導体を実現



JST news 2020年8月号掲載
 JST-ALCA 成果集 2020年掲載

認証値でも**世界最高レベル**の特性を達成
 Nature Commun. 誌に掲載、プレス発表（2020年6月）

太陽電池モジュールの作製技術の開発（屋外用途）

フィルム型モジュール：ソーラー発電シート（災害時用発電テント）
 円筒形太陽電池（農地用）



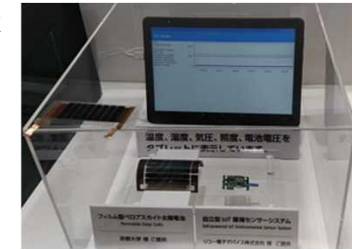
IoT センサーデバイスの電源として世界初搭載（屋内用途）



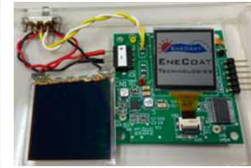
CEATEC 2019で展示発表
 Techno Frontier 2021



低照度向け太陽電池



京大 共同開発



世界初 フィルム型ペロブスカイト太陽電池を活用した
自立電源型IoT 環境センサーシステムを開発

2020年代、SDGsをリードする 14人 として紹介



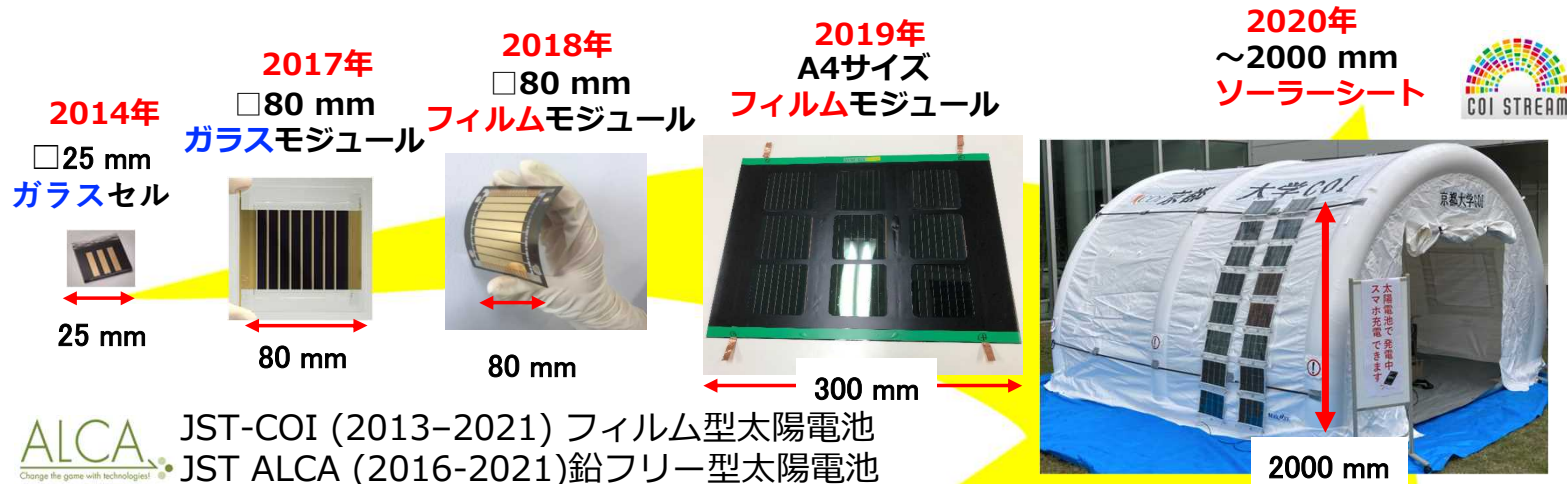
「塗って作れる」太陽電池で
 サステナブルな未来を拓く
 朝日新聞出版
 Aera.dotでも紹介



GSC賞 文部科学大臣賞受賞
 市村 地球環境 学術賞（2021年）
 日本化学会 学術賞（2021年）
 文部科学大臣表彰（2022年）など



京都大学でのフィルム型太陽電池の開発



シート型ペロブスカイト太陽電池を開発：
軽量、フレキシブル → 省スペース収納で、容易に設置、大きく使える

災害時用発電テント



小さく畳めて大きく使える

- 京都大学
- エネコート
- 尾池工業
- AGC
- SAKATA INX
- 太陽工業
- テクノスマート
- プラスコート
- フジプレミアム
- 堀場製作所, etc.

JST 未来社会創造事業 取り組み：研究の独創性、成果、体制 「SnからなるPbフリーペロブスカイト太陽電池の開発」

材料化学で「鉛フリー化技術開発」に挑む

広く社会実装するためには、鉛フリー化技術開発が強く求められる



デバイス開発技術 早瀬 グループ

(JST 未来社会創造: 2017年~2021年度)
(デバイス開発: 早瀬、解析: 沈、飯久保、峯元、吉野)

デバイス設計コンセプトの提唱 *JPC Lett.* 2019.
 Ge-Snアロイ化 *Nano Energy* 2020.
 表面パッシベーション技術 *Adv. Energy Mater.* 2021.

(株) 東芝~九州工業大 教授・副学長~電通大 特任教授
 日本化学会 化学技術賞、イノベティブPV賞、嘉村記念賞など受賞
 JST さきがけ「太陽光電変換機能」領域 総括 (2009~2017年)



電気通信大学 早瀬

All Japan 体制



材料開発技術

若宮 グループ

(JST ALCA: 2016年~2020年度)
(材料・デバイス: 若宮、解析: 大北、佐伯、丸本)

独自の高純度化材料開発 (酸化問題)

独自の成膜技術開発

i) 独自の成膜法

ii) Sn⁴⁺種のスカベンジャー法

Angew. Chem. Int. Ed. 2019.
Nature Commun. 2020.
Energy Environ. Sci. 2022.
Adv. Mater. 2023.



京都大学 若宮

関連する学術論文80報、異常
 総説・著書等 20報、特許出願 60件以上、
 基調・招待講演100回以上、
 メディア報道 40回以上
 (JSPS 日独 & 日米独FoS PGM主査)

野副記念奨励賞、
 化学技術賞、JACIステップアップ賞、
 GSC賞文部科学大臣賞、
 市村地球環境学術賞、
 日本化学会 学術賞、
 文部科学大臣表彰、など受賞

実用化技術

企業との連携

**フィルム太陽電池
 研究コンソーシアム**
 2020年10月設立
 (国内企業30社)

材料 (川上) 企業から
 社会実装 (川下) 企業まで



**京大発ベンチャー
 エネコートテクノロジーズ**
 2018年1月設立



設立者: 若宮、加藤
 代表取締役: 加藤尚哉 (CEO)
 最高科学責任者: 若宮 (取締役、CSO 兼任)
 資本金9000万円、従業員34名
 資金調達総額 >20億円

J-Startup KANSAI に選定 2020
 Japan「ビジネス大賞」受賞 2021
 モーニングピッチ 2022 ファイナリスト
 (全国206社のベンチャーから7社)
 ゼロエミチャレンジ企業 認定 (経産省)
 第21回GSC賞ベンチャー企業賞

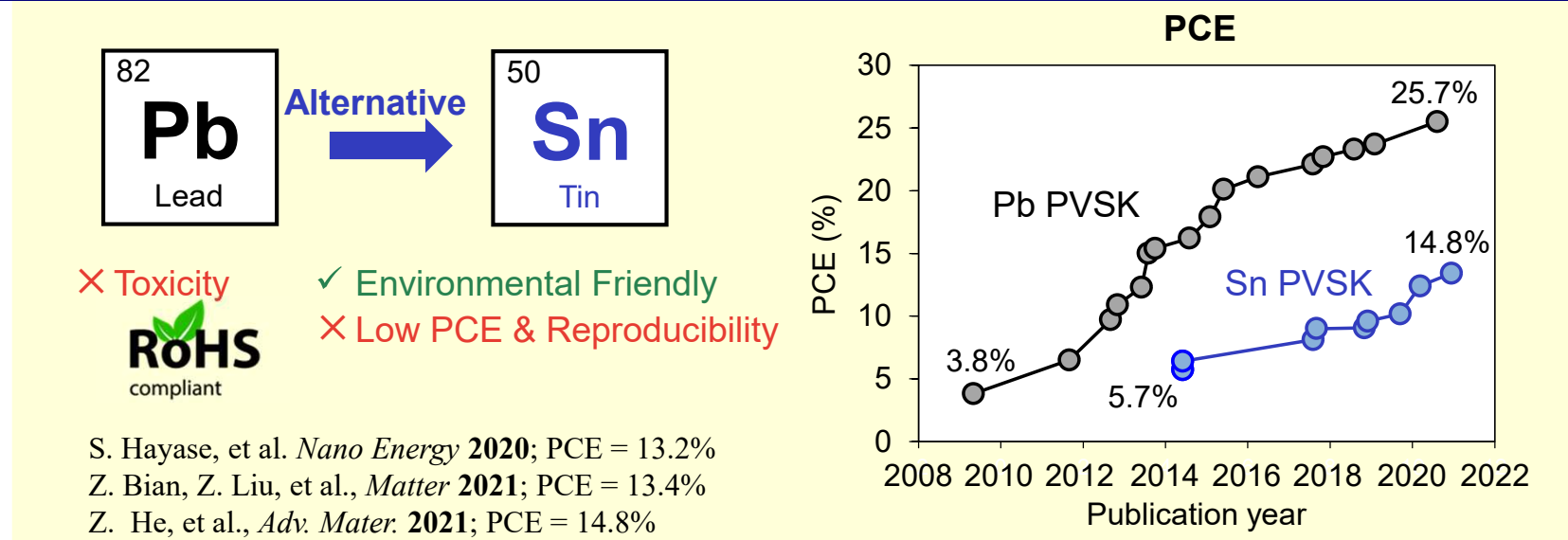
本格研究 (2022年度~)

代表 若宮

ベンチャー & 企業との連携を強化

材料・デバイス開発: 若宮、早瀬
 解析: 沈、大北、吉田、丸本
 理論・機械学習: 飯久保、佐伯

鉛フリー型ペロブスカイト太陽電池の開発：現状と課題



Bottleneck Issues on Sn-based Perovskite Solar Cells

Easily Oxidation

Pb^{2+}

$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$

“Semiconductor” to “Metallic” properties by doping effects

Shallower Valence Band

Energy

CB

Pb PVSK

Sn PVSK

VB

HTM

Rapid Crystallization Process

X site defect

A site defect

T. Nakamura, T. Handa, R. Murdey, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, *ACS Appl. Electron. Mater. (Spotlight)* **2020**, 2, 3794.

鉛フリー型太陽電池の高性能化

様々な機器の電源（どこでも電源）として実用するには、RoHs 指令の制約により、鉛フリー型太陽電池での高性能化が強く求められている。

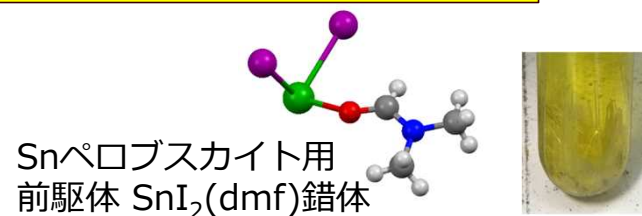
Snペロブスカイト半導体材料が有望



微量の Sn^{4+} の混在が本来の半導体特性を低下

材料の高純度化&欠陥構造の低減が極めて重要

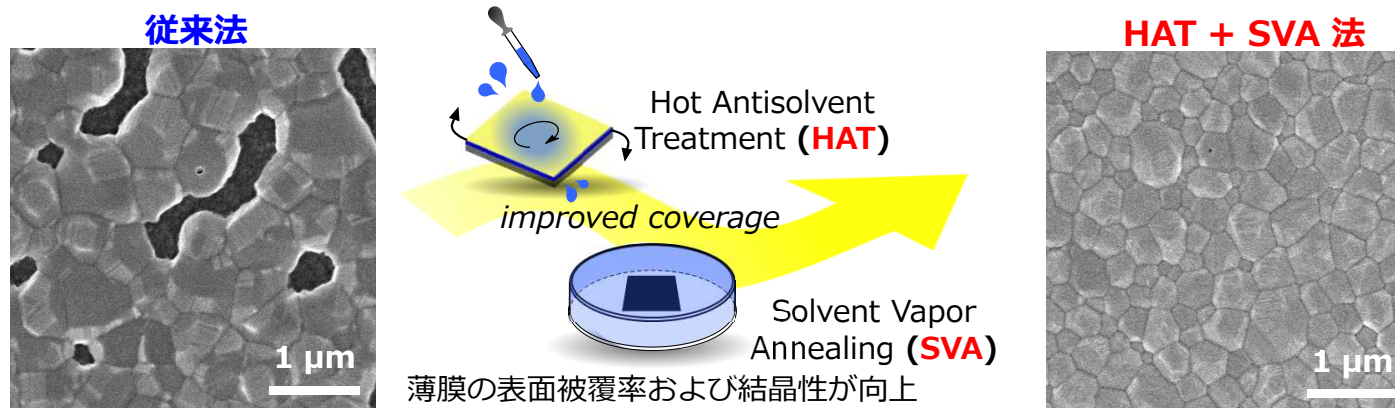
高純度化前駆体材料の開発



国際特許出願、*ACS Omega*, 2017, 2, 7016.

独自塗布法の開発（HAT&SVA法）

高品質 Snペロブスカイト薄膜の独自作製技術

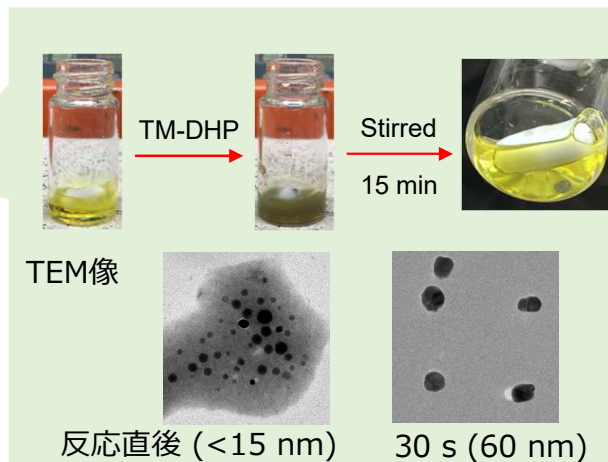
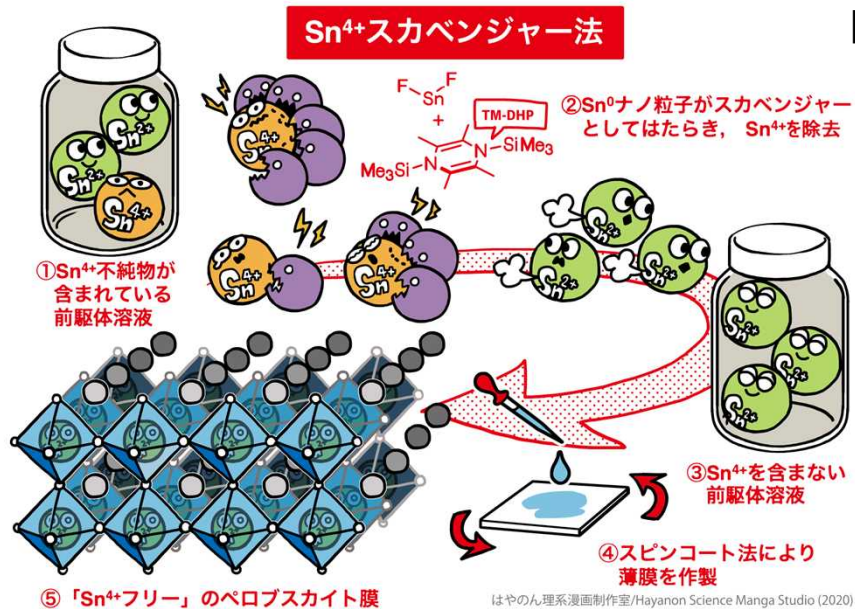


薄膜の表面被覆率および結晶性が向上

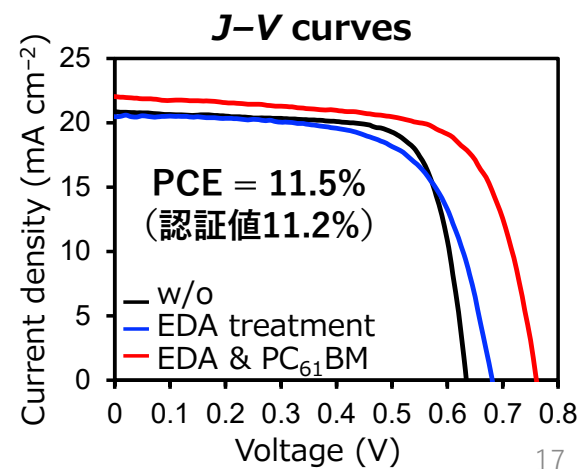
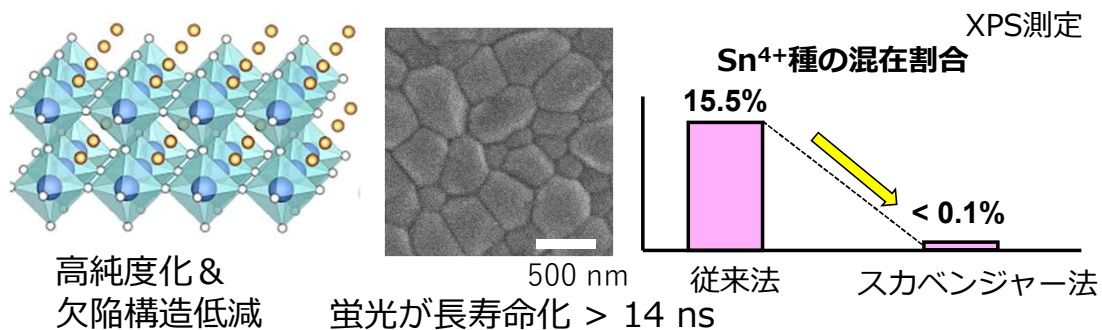
国際特許出願、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 13221.

Sn⁰ ナノパーティクルの発生を利用した Sn⁴⁺ スカベンジャー法

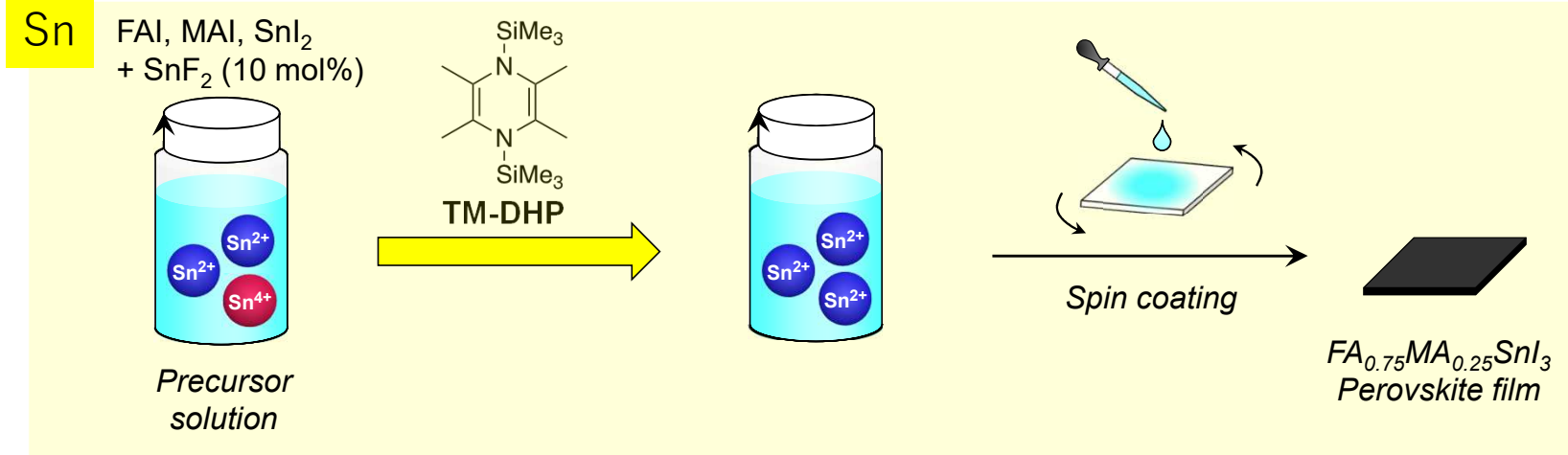
国際特許出願、*Nat. Commun.* 2020, 11, 3008.



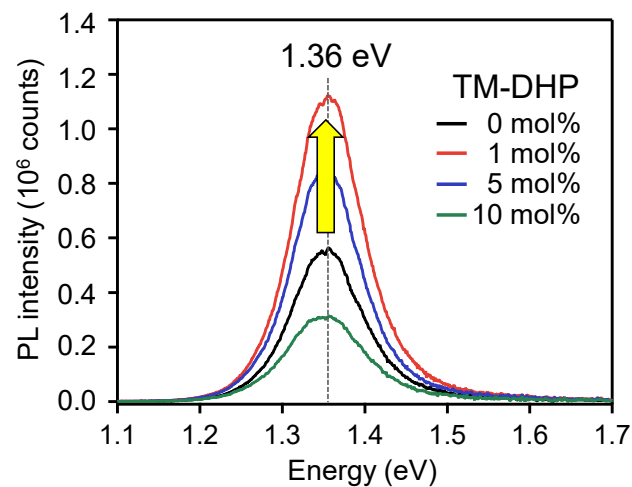
Sn⁴⁺フリーの Sn ペロブスカイト薄膜の作製を初めて実現



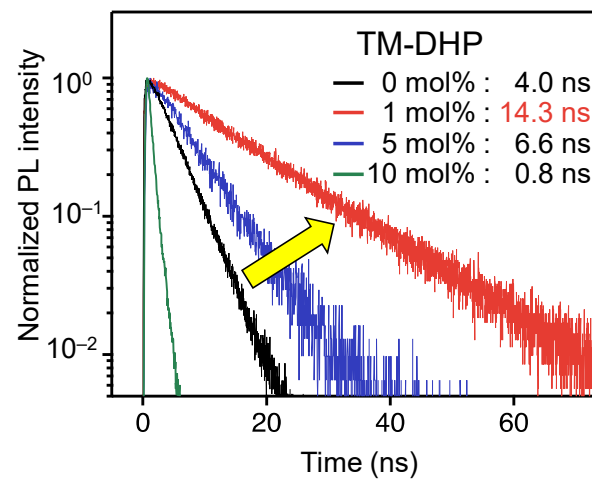
Sn⁴⁺ Scavenger Method Using TM-DHP



PL spectra



PL decay curves



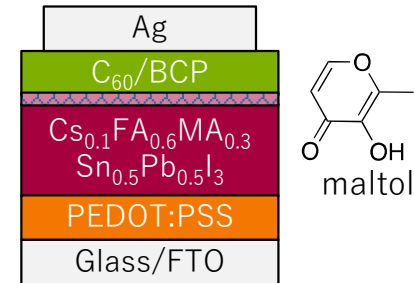
Increased carrier stability

Application of Sn⁴⁺ Scavenger Method for Sn-Pb Mixed PVSK

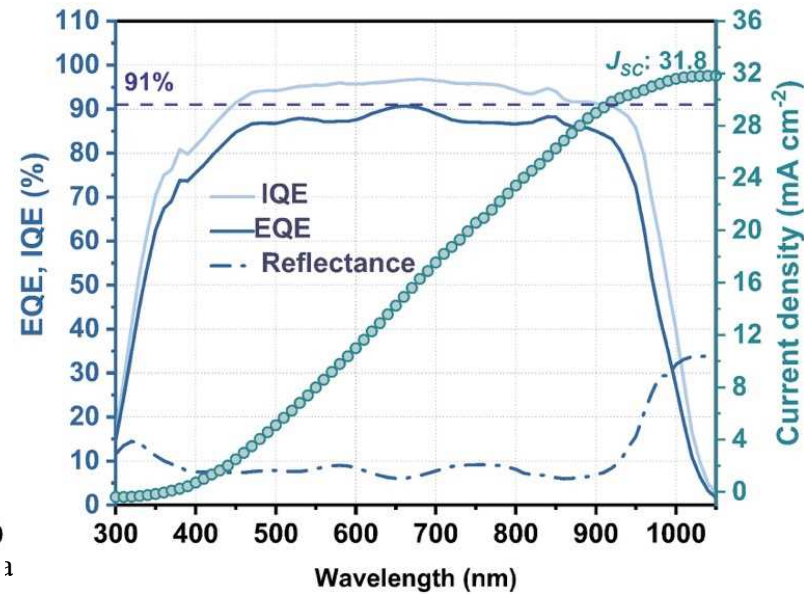
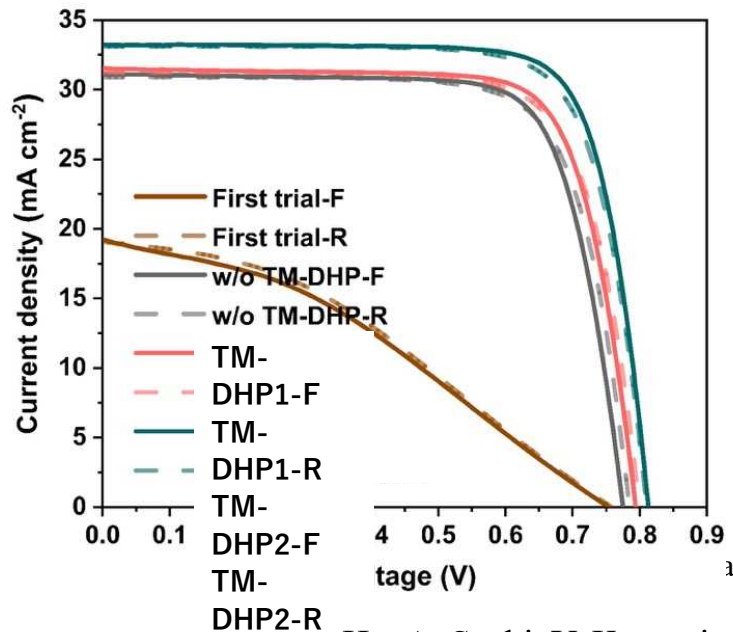
Sn-Pb

Purified Sn-Pb Mixed Perovskite : PL lifetime >7 μs !!

Sample	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
First trial-F	19.2	0.75	0.35	5.05
First trial-R	19.1	0.76	0.36	5.22
w/o TM-DHP-F	31.1	0.78	0.75	18.2
w/o TM-DHP-R	30.9	0.78	0.74	18.1
TM-DHP1-F	31.6	0.79	0.76	19.0
TM-DHP1-R	31.3	0.80	0.75	18.7
TM-DHP2-F	33.3	0.81	0.78	21.0
TM-DHP2-R	33.1	0.81	0.76	20.5



Maltol Surface Treatment



S. Hu, A. Saeki, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, et al. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13513.

ペロブスカイト層の上下界面を選択的に構造修飾

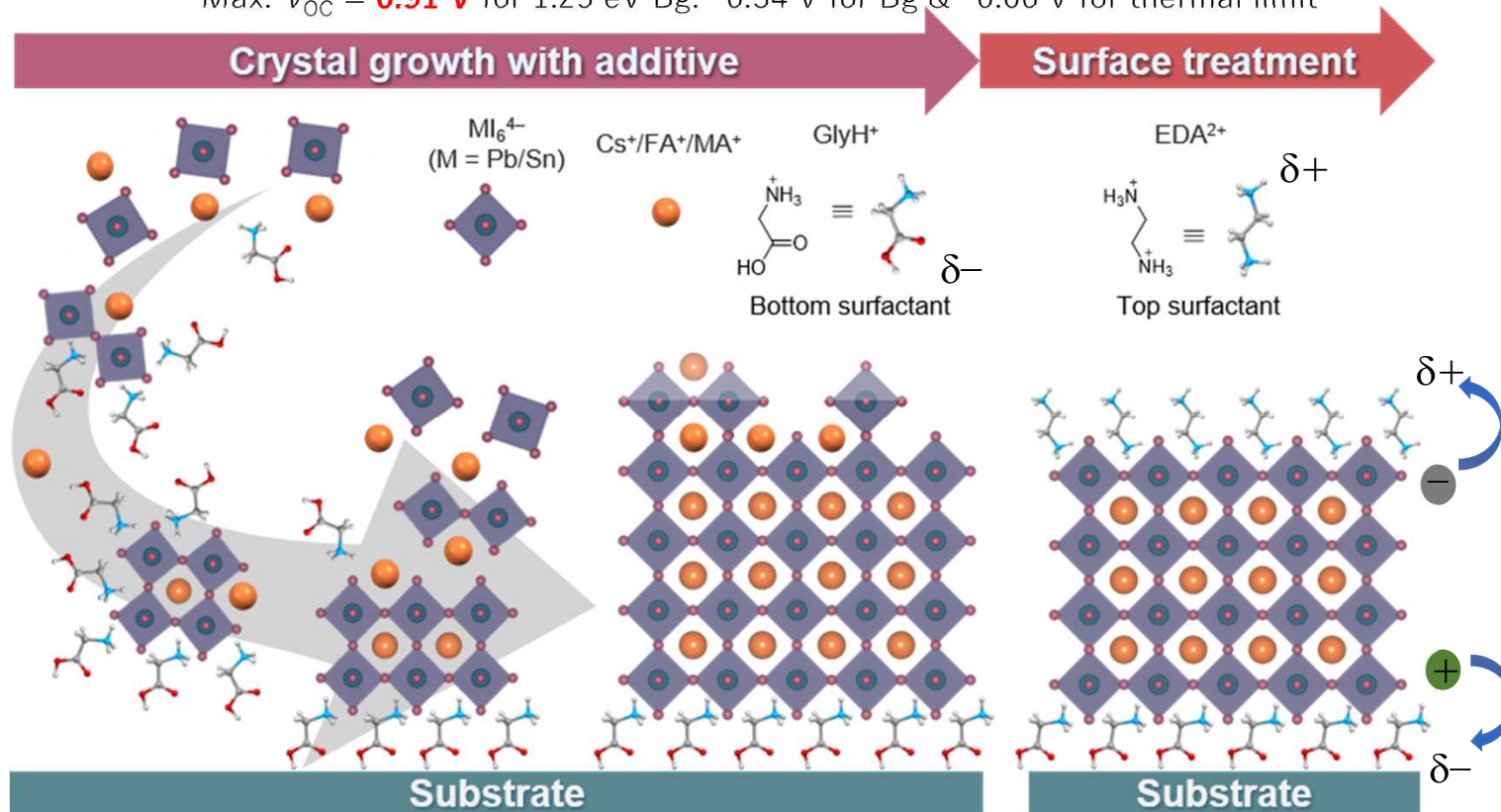
Sn-Pb

S. Hu, K. Marumoto, K. Tajima, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, et al. *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 2096.
(Preprint 2021 July, doi.org/10.21203/rs.3.rs-727823/v1)

PCE **23.6%** (**23.1%**) , **21.0%** for 1cm^2

$V_{\text{OC}} = 0.89\text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 32.5\text{ mA cm}^{-2}$, and $FF = 0.82$

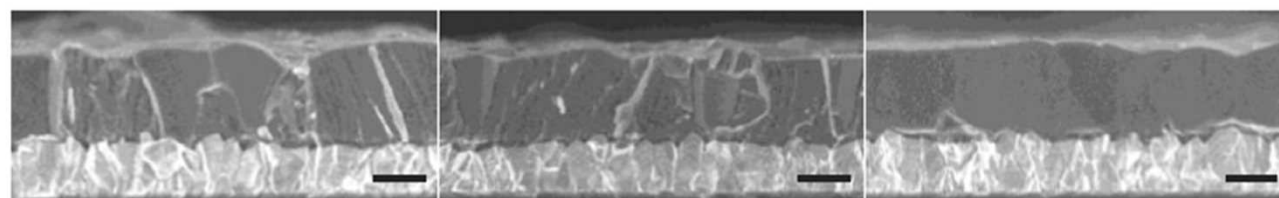
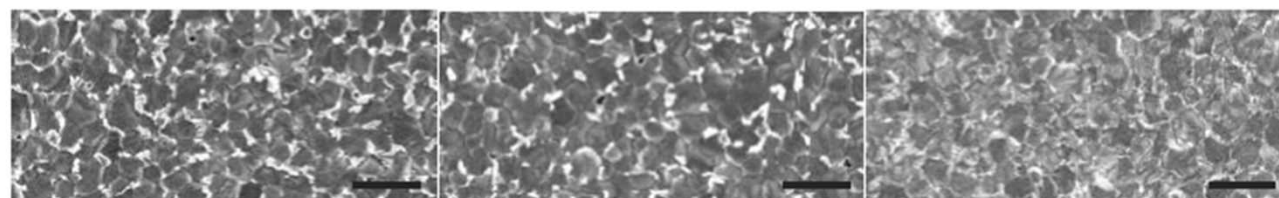
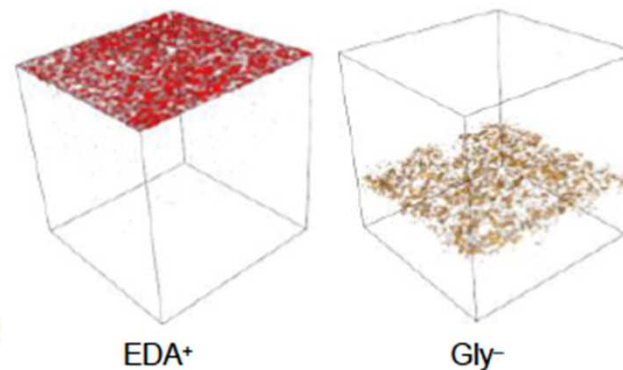
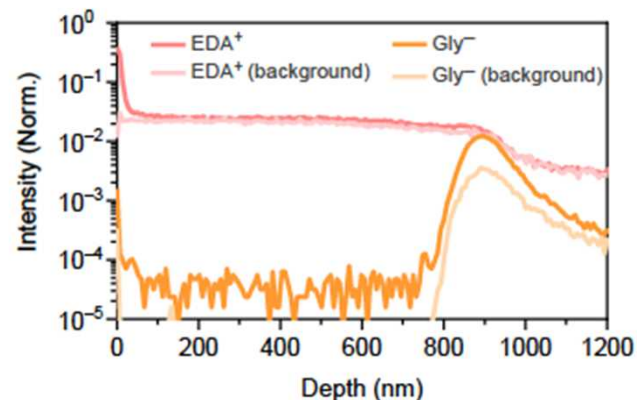
Max. $V_{\text{OC}} = \mathbf{0.91\text{ V}}$ for 1.25 eV Bg : -0.34 V for Bg & -0.06 V for thermal limit



薄膜でのイオンの分布を確認 (ToF-SIMS測定)

Sn-Pb

K. Matsuda @ Toray Research Center



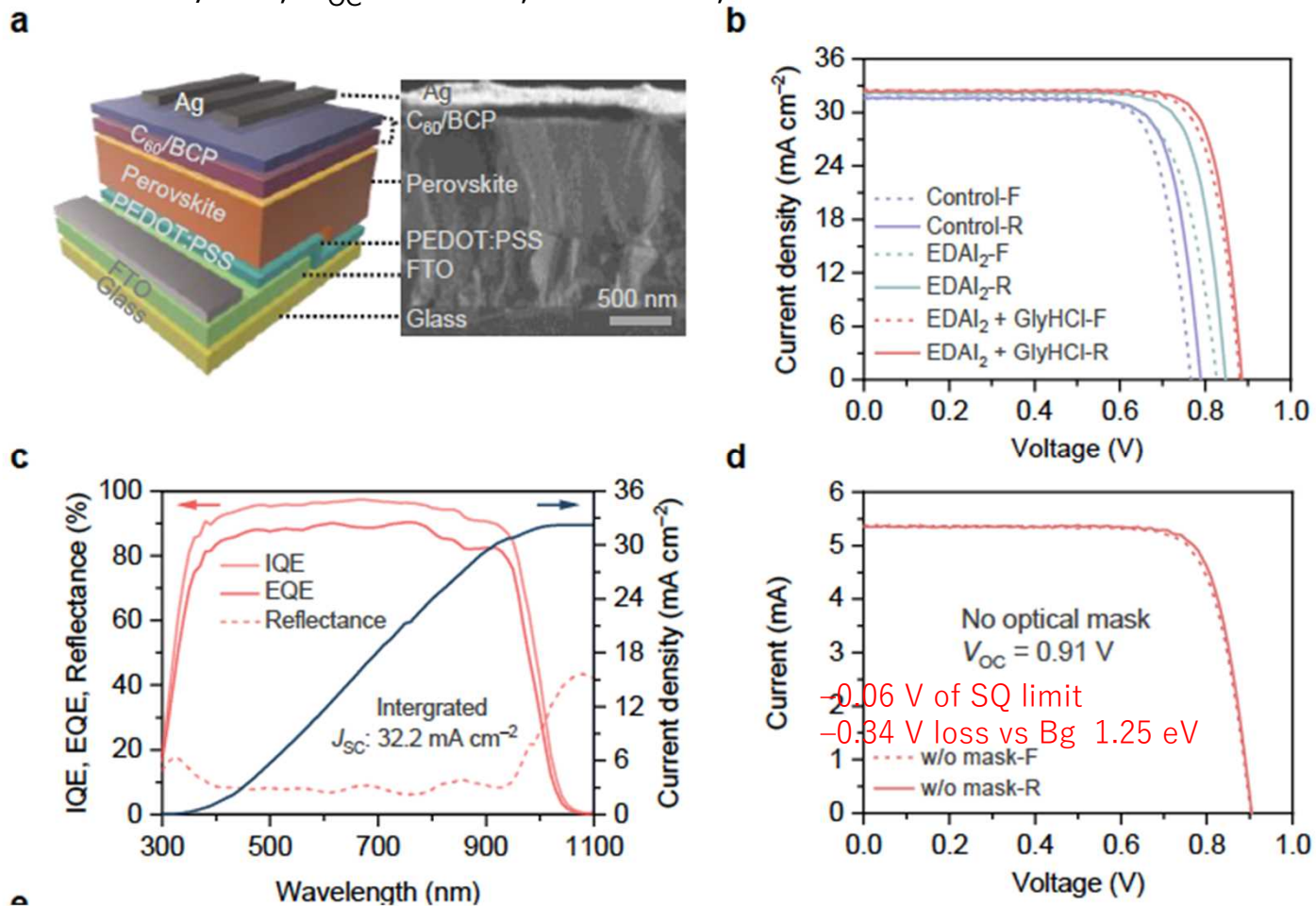
Thickness = 870 nm Thickness = 830 nm Thickness = 860 nm
Control EDAl₂ EDAl₂ + GlyHCl

Snを含むペロブスカイト太陽電池の世界最高効率（23.6%）を達成

Sn-Pb

S. Hu, K. Marumoto, K. Tajima, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, et al. *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 2096.
(Preprint 2021 July, doi.org/10.21203/rs.3.rs-727823/v1)

$$J_{SC} = 32.4 \text{ mA/cm}^2, V_{OC} = 0.89 \text{ V}, FF = 0.82, PCE = 23.6\%$$



Sn-Based Perovskite Solar Cells

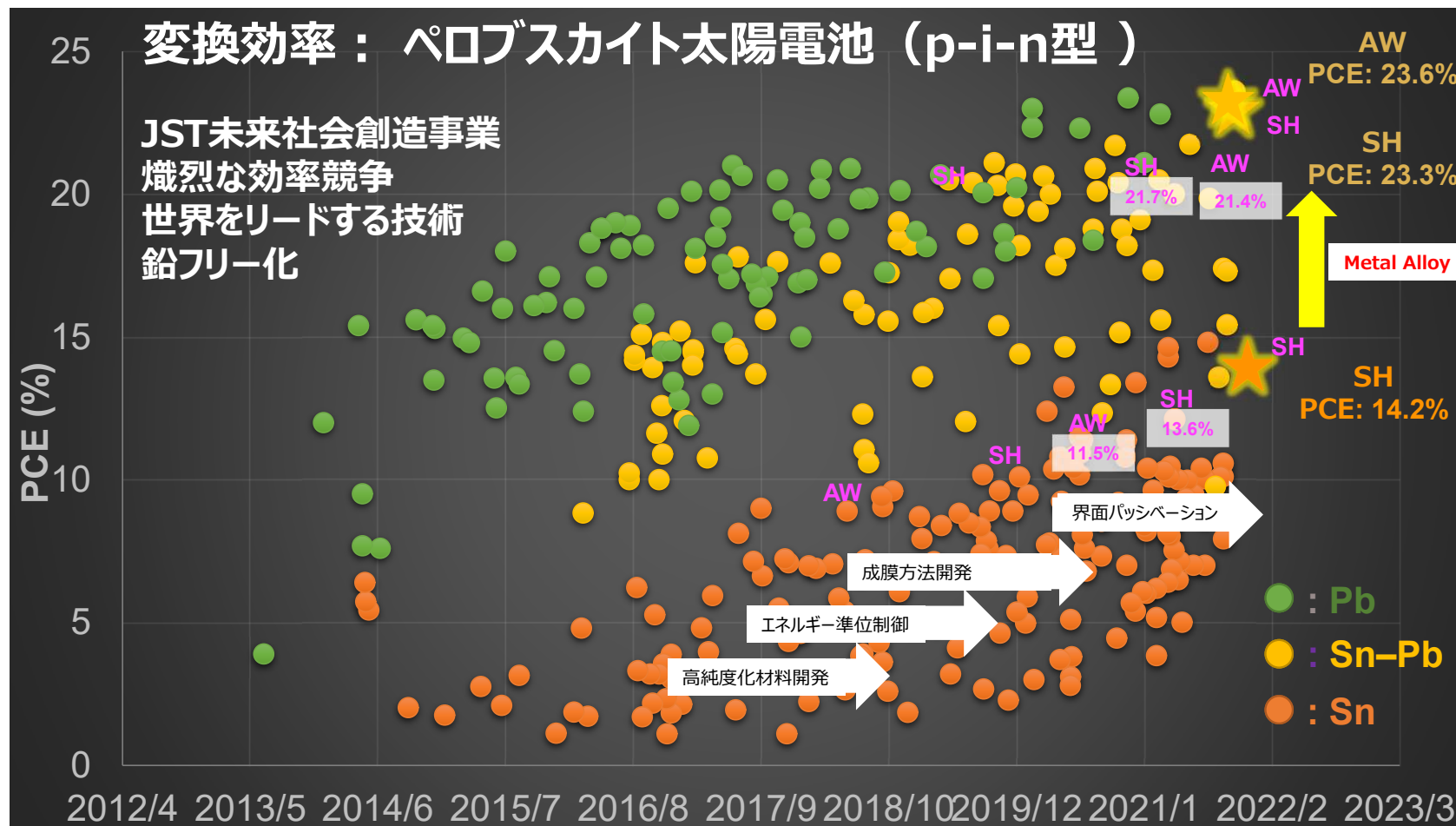


A. Wakamiya



S. Hayase

H. Ohkita
 A. Saeki
 K. Marumoto
 Q. Shen
 H. Yoshida
 S. Iikubo



実用化研究への橋渡し体制：川上から川下まで フィルム太陽電池研究コンソーシアム（2020年10月設立）

参画企業（30社）

材料・装置開発からデバイス製造・販売
社会実装 企業まで幅広く参画

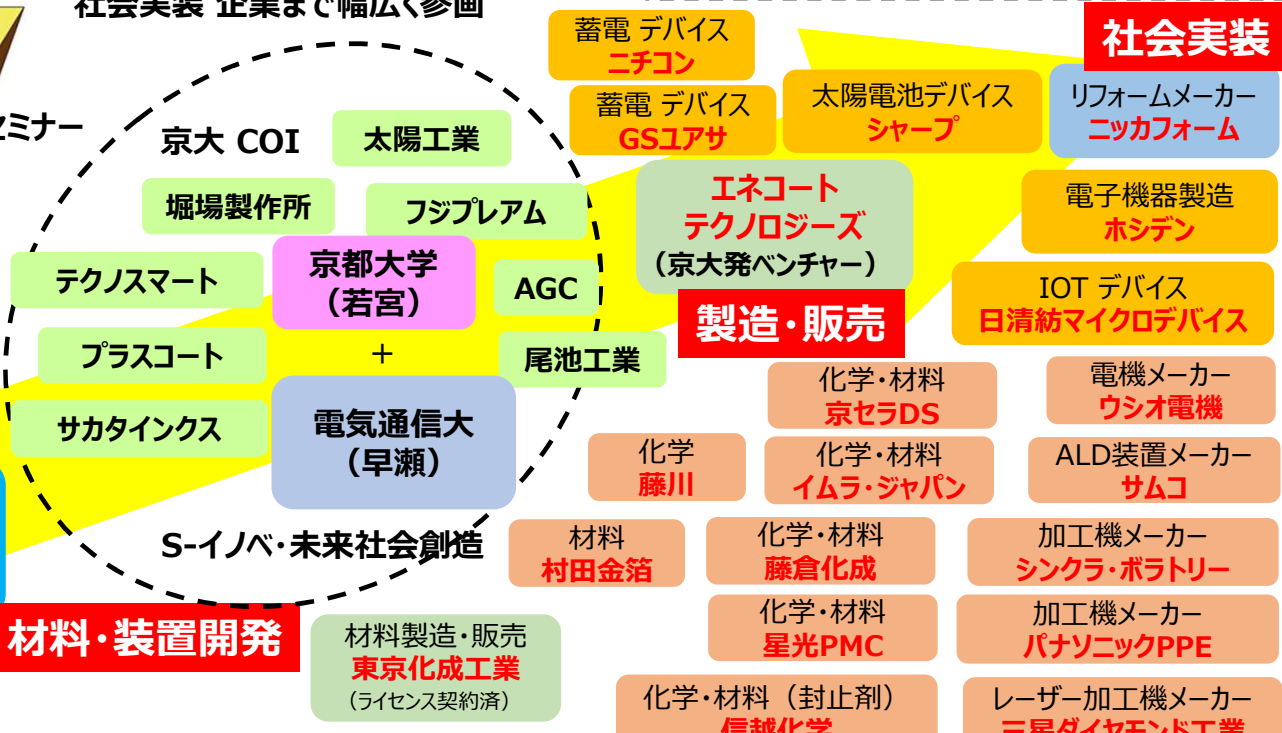
30社： 材料・装置メーカー デバイスメーカー 実用化メーカー



フロンティア太陽電池セミナー
（2016年設立）

研究機関
（18機関）

学識委員（30名）



京大発ベンチャー
(株) エネコートテクノロジーズ
2018年1月設立 (共同設立者)



資本金9000万円、従業員34名
資金調達総額 21億円
(シリーズB資金調達完了)

J-Startup KANSAI に選定 2020
Japan「ビジネス大賞」受賞 2021
モーニングピッチ 2022 ファイナリスト
(全国206社のベンチャーから7社)
ゼロエミチャレンジ企業 認定 (経産省)
第21回GSC賞ベンチャー企業賞



代表取締役 CEO 加藤 尚哉



取締役 CSO 若宮 淳志



取締役 CTO 堀内 保



製造部GM 後藤 正嗣



技術部GM 中道 真司



開発部GM 山本 修平



「どこでも電源[®]」として社会実装：エネルギーの未来を変える



Collaborators

Prof. Y. Kanemitsu (Kyoto Univ.)
Prof. H. Ohkita (Kyoto Univ.)
Prof. A. Saeki (Osaka Univ.)
Prof. K. Marumoto (Tsukuba Univ.)
Prof. T. Sasamori (Tsukuba Univ.)
Dr. K. Tajima (RIKEN)
Dr. K. Nakano (RIKEN)
Mr. K. Matsuda (TORAY)
Dr. P. Zhao (IMS)
Prof. M. Ehara (IMS)

Dr. T. Handa (Kyoto Univ.)
Dr. T. Yamada (Kyoto Univ.)
Prof. Y. Yamada (Chiba Univ.)
Prof. T. Hasegawa (Kyoto Univ.)
Prof. Y. Shimakawa (Kyoto Univ.)
Prof. K. Itami (Nagoya Univ.)
Prof. H. J. Snaith (Oxford Univ.)
Prof. H. Bolink (Valencia Univ.)
etc.

京大発ベンチャー2018年1月設立
(株) エネコートテクノロジーズ



資本金9000万円、従業員34名
シリーズB資金調達完了 (21億円)

J-Startup KANSAI に選定 2020
Japan「ビジネス大賞」受賞 2021
モーニングピッチ 2022 ファイナリスト
(全国206社のベンチャーから7社)
ゼロエミチャレンジ企業 認定 (経産省)
第21回GSC賞ベンチャー企業賞

若宮：設立者、取締役 (兼任)
最高科学責任者 (CSO)

Group Photo with the members of EneCoat Technologies (2022)

