



兵庫県立大学
UNIVERSITY OF HYOGO



令和3年11月13日
兵庫県立大学
紀州技研工業株式会社
科学技術振興機構（JST）

炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池の性能が光照射で回復

～世界最長となる屋外環境20年相当の耐久性を実証～

ポイント

- 次世代型太陽電池として期待されるペロブスカイト太陽電池^{*1}は寿命が短い（耐久性が低い）ことが最大の課題でした。
- 炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池の性能が光照射によって回復する新メカニズムを提唱し、その寿命（耐久性）を屋外環境20年相当まで改善できることを実証しました。
- 低コストな次世代型太陽電池の実用化に大きく前進し、SDGsへの貢献が期待されます。

概要

戦略的国際共同研究プログラム（SICORP）EIG CONCERT-Japan^{*2}「超空間制御による機能材料」において、兵庫県立大学大学院工学研究科 伊藤 省吾 教授、同大学大学院工学研究科 辻 流輝 大学院学生（博士後期課程）、紀州技研工業株式会社 小林 英治 研究員、Solaronix S.A.（スイス）David Martineau 研究員、Fraunhofer ISE（ドイツ）Andreas Hinsch シニア・リサーチ・フェローからなる共同研究グループは、炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池の性能が光照射によって回復するメカニズムを提唱し、ペロブスカイト太陽電池で世界最長となる屋外環境20年相当の寿命（耐久性）を加速劣化試験（ダンブヒート試験および熱サイクル試験、共にIEC 61215：2021を準拠、規格に対して試験期間を3倍に延長）^{*3}により実証しました。

炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池は、①真空プロセスを必要とせず、炭素電極は金属電極に比べて安価であること（製造コスト削減）、②完全塗布型の工程で軽量基板の利用が容易であり、軽量性を確保しやすいこと、③主要な材料である炭素電極（グラファイト）とヨウ素の生産量は、日本が世界シェア20～30%を占めており、高い競争力を持つことが期待されます。一方、ペロブスカイト太陽電池は寿命が短い（耐久性が低い）ことが最大の課題でした。

本研究の成果はペロブスカイト太陽電池の実用化に向けて大きな前進となりました。従来技術と比較して軽量で作製可能なペロブスカイト太陽電池であれば、これまで導入が困難であった場所にも太陽電池の設置ができるようになり、SDGsの達成に向けた貢献が期待されます。

本研究成果は、2021年11月13日（日本時間）に、世界的に権威のある米国CellPressのオープンアクセス誌「Cell Reports Physical Science」で公開されます。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的国際共同研究プログラム（SICORP）

研究領域：EIG CONCERT-Japan「超空間制御による機能材料」

研究課題：印刷による完全無機多孔質金属酸化物を基礎としたペロブスカイト太陽電池：

高効率・低価格デバイス構造のための電荷選択酸化物の決定（PROPER）

研究代表者：伊藤 省吾（兵庫県立大学 大学院工学研究科 教授）

研究期間：2019年4月1日～2022年3月31日

1. 研究の背景と経緯

米政府が主催する気候変動に関する首脳会議（サミット）が2021年4月22日にオンラインで開催され、日本は13年度比で46%の温室効果ガス削減を表明しました。実効性確保のために、太陽光発電などの再生可能エネルギーの導入促進が必要ですが、日本は既に国土面積当たりの太陽光発電導入量が主要国で首位であり、更なる導入促進のためには簡易設置が鍵となります。軽量でかつ、性能と製造コストで既存技術に匹敵、あるいはそれらを凌駕する次世代太陽電池の開発が不可欠となっています。

太陽電池は大きく3種類（シリコン系、化合物系、有機系）に分類されます。これまでコストを含む性能面でシリコン系太陽電池に匹敵する技術はありませんでした。一方、有機系のペロブスカイト太陽電池は、シリコン系太陽電池が40年の開発期間を要して改善された変換効率にわずか10年で追いついたことに加え、シリコン系に対して約300分の1の厚み（薄膜）で発電できることから軽量化も容易であるなどの特徴を有し、シリコン系に対抗可能な太陽電池として有望視されています。

一方、ペロブスカイト太陽電池は寿命が短い（耐久性が低い）ことが実用化に向けての最大の課題でした。本研究グループは耐久性に優れたペロブスカイト太陽電池の開発を目標に定め、「炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池」を開発ターゲットにしました。

炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池は、①真空プロセスを必要とせず、炭素電極は金属電極に比べて安価であること（製造コスト削減）、②完全塗布型工程で軽量基板の利用が容易であり、軽量性を確保しやすいこと、③主要な材料である炭素電極（グラファイト）とヨウ素の生産量は、日本が世界シェア20～30%を占めており、高い競争力を持つことが期待されます。国際競争力のある研究体制を構築するために、E I G C O N C E R T - J a p a nの枠組みで欧州機関（F r a u n h o f e r I S E（ドイツ）、S o l a r o n i x S . A .（スイス）など）との共同研究プロジェクトが2019年4月に立ち上がりました。日本からは、炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池で開発実績のあった兵庫県立大学が研究リーダーとなり、インクジェットプリンター技術を有する紀州技研工業株式会社が参画しました。

2. 研究の内容

炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池の作製方法に関する検討を日欧の参画企業である紀州技研工業株式会社とS o l a r o n i x S . A .が進めた過程で、紀州技研工業株式会社が該太陽電池に特定の条件下*⁴において光を照射すると性能が回復する現象（以下、光改善）を発見しました。紀州技研工業株式会社は兵庫県立大学とF r a u n h o f e r I S Eに分析で協力を仰ぎ、光改善のメカニズム解明に取り掛かりました。

炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池は、予め多孔質構造の酸化チタン、酸化ジルコニウム、カーボン電極の3層を印刷で形成し、ペロブスカイトインクを下部まで染み込ませて、ポストアニール処理*⁵によりペロブスカイト層を結晶化させることで太陽電池として機能させます（図1A左）。該太陽電池に疑似太陽光（100 mW / c m²）を照射すると、太陽電池の出力パラメータである開放電圧と曲線因子（導電性に関する特性値）が改善する現象が観測されました（図1B）。詳細調査を実施した結果として、ペロブスカイト内のイオン移動が光改善に関与していると考察し、電気化学インピーダンス分光*⁶においてイオンが関連する低周波数領域のキャパシタンス*⁷を調査したところ、キャパシタンスが光照射中に増大する様子を観測することに成功しました（図1C）。

複数の実験結果に基づき、本研究グループが提唱したメカニズムについて説明します。ペロブスカイト太陽電池は光発電中に大きな電界がかかり、ペロブスカイト結晶のAサイトカチオン^{*1}であるメチルアンモニウムイオン (MA^+) は陰極側 (酸化チタン側) に移動するものと考えられます。イオン移動はペロブスカイト結晶の構造維持に支障を生じさせるデメリットを有している反面、 MA^+ によるイオン移動が酸化チタン/ペロブスカイト界面で活発に生じるほど、色素増感太陽電池^{*8}での電子の導電原理^{*9}と同様に、電子の導電性が向上するメリットも有しています。すなわち、光照射の開始に伴いイオン移動が活性化して電荷の蓄積が起こり (図1 A右)、電子の導電性が向上しているものと考えられます。我々は、ペロブスカイトに添加した5-アミノ吉草酸 ($5-AVA^+$) が酸化チタン/ペロブスカイト界面の結晶構造に変化をもたらしたことが、イオンの活性化を利用した電子の導電性機構を実現できた理由と推測しており、今後更なる調査を進める予定です。

前述の光照射による性能改善を有する太陽電池は、加速劣化試験 (ダンプヒート試験および熱サイクル試験、共に IEC 61215 : 2021 を準拠、規格に対して試験期間を3倍に延長) により非常に優れた耐久性を有することが実証されました (図2)。85℃/85%相対湿度環境下でのダンプヒート試験において、発電出力が初期値の90% (T_{90}) に至るまでに要した時間は3,260時間であり、これは屋外環境で20年の耐久性 (寿命) に相当します。結果として、シリコン系太陽電池に匹敵し得る耐久性をペロブスカイト太陽電池において初めて実証することができました。この優れた耐久性は封止技術^{*10}との組合せにより達成しましたが、光改善がなければ達成できませんでした。例えば、光改善が発現しないペロブスカイトの組成比 ($CS_{0.1}FA_{0.9}PbI_3 : Cs^+$ はセシウムイオン、 FA^+ はホルムアミジニウムイオン) においては、封止構造を有していてもダンプヒート試験中に性能が劣化しました (図2左)。光改善が発現するペロブスカイト太陽電池は温湿度耐性にも優れていることをこれらの結果は示しています。

3. 今後の期待

本研究ではシリコン系太陽電池に匹敵し得る屋外環境20年相当の耐久性をペロブスカイト太陽電池として初めて実証しました。本研究の炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池におけるシングルモジュールの変換効率は12%前後^{*11}ですが、多結晶シリコン太陽電池に匹敵する16%以上のモジュール変換効率を達成することができれば、本格的な実用化が視野に入ります。高耐久性を維持しつつ、変換効率を向上させる技術開発が期待されます。

4. 論文情報

- <タイトル> Light-induced performance increase of carbon-based perovskite solar module for 20-year stability
- <著者名> Eiji Kobayashi, Ryuki Tsuji, David Martineau, Andreas Hinsch, Seigo Ito
- <雑誌> Cell Reports Physical Science
- <DOI> D O I : <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100648>

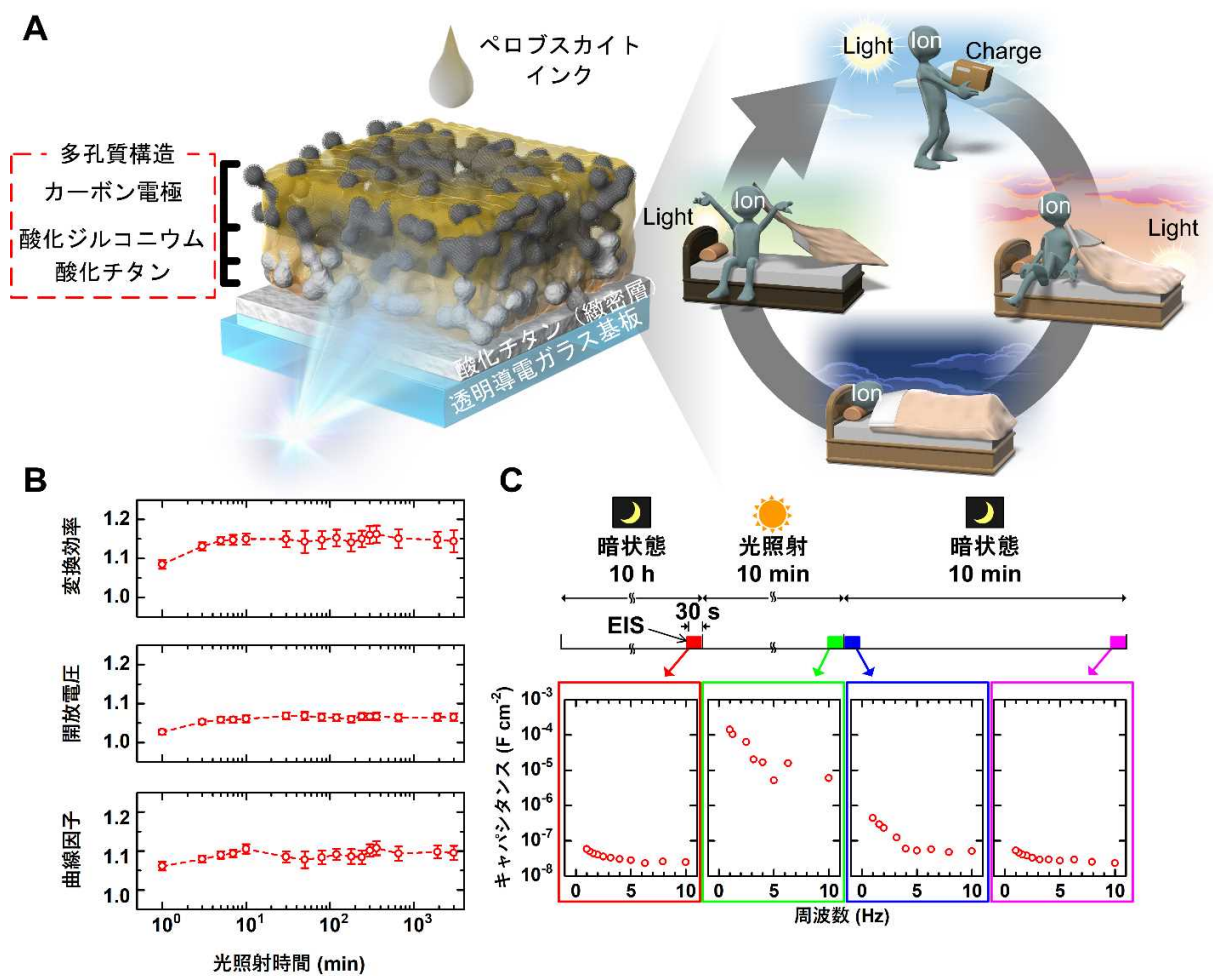


図 1 実験結果について抜粋したものです。(A) 炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池の構造を示しています(左図)。光照射により生じるイオン移動と電荷蓄積の概略を示しています(右図)。(B) 炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池に疑似太陽光 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) を照射した際の発電出力特性の変化を示しています(光照射前の初期値を 1 として規格化)。(C) 電気化学インピーダンス分光によりイオンが関連する低周波数領域のキャパシタンスについて、光照射中および光照射前後の変化を示しています。

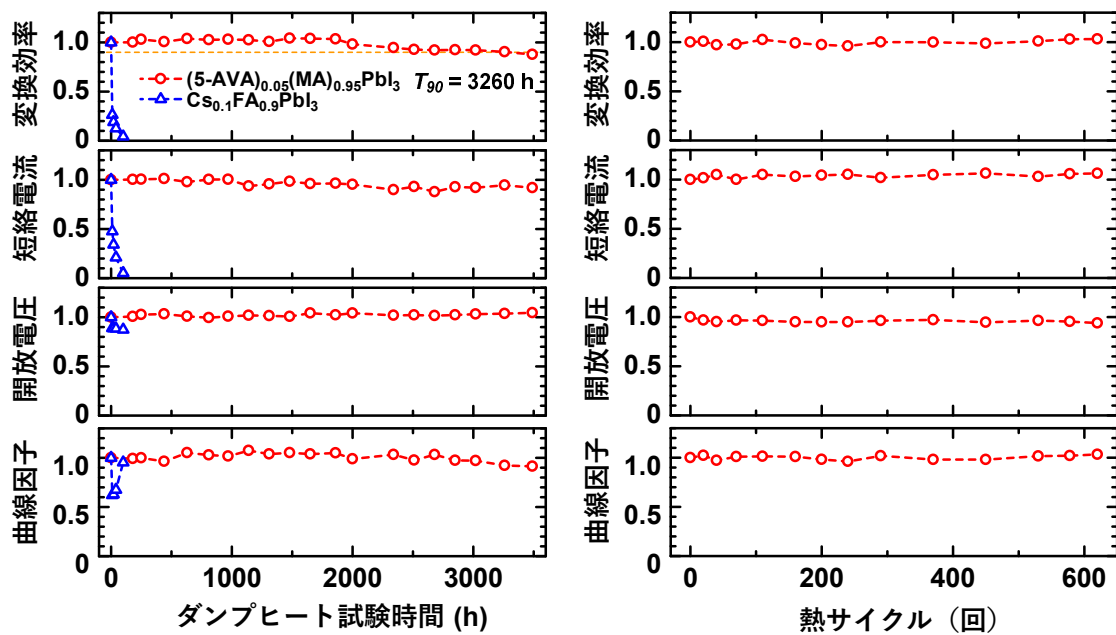


図2 炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池における耐候性加速試験の結果を示しています。電流—電圧特性を評価する前に10分間の光照射（光改善を狙った処理）を行っています。ペロブスカイト結晶の組成比が $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ および $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ である太陽電池における $85^\circ\text{C}/85\%$ 相対湿度環境下でのダンプヒート試験の結果です（左図、図中の T_{90} は初期値に対して90%の出力となるまでに要した時間を表しています）。ペロブスカイト結晶の組成比が $(5\text{-AVA})_{0.05}(\text{MA})_{0.95}\text{PbI}_3$ における $-40^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ での熱サイクル試験の結果です（右図）。各値は、初期値によって規格化されています。

5. 用語の説明

* 1) ペロブスカイト太陽電池は、有機物と無機物のイオンからなるペロブスカイト型化合物を光吸収材料に用いた太陽電池です。ペロブスカイト型化合物の一般的な構造は、 ABX_3 (A : 1 価カチオン、B : 2 価カチオン、X : 1 価ハロゲンアニオン) であり、 $A = CH_3NH_3^+$ (メチルアンモニウムイオン、 MA^+)、 $B = Pb^{2+}$ (鉛イオン)、 $C = I^-$ (ヨウ化物イオン) となります。これまでの研究から ABX_3 の材料組成が変換効率と耐久性の改善に重要な役割を果たすことが明らかにされています。例えば、本研究では $A = MA^+$ の一部を 5-アミノ吉草酸 ($5-AVA^+$) に置換したペロブスカイト結晶を用いています。また、 $5-AVA^+$ を含んだペロブスカイト結晶の一部は MA^+ の置換構造ではなく、擬二次元構造のペロブスカイト結晶が成長するとの報告もなされています。

* 2) E I G C O N C E R T - J a p a n は、科学技術イノベーション分野における日本と欧州 11 カ国 13 機関による共同公募を中心とした協力活動を行う多国間プログラムで、社会のための科学の発展と日欧間のネットワーク強化を目指しています。

* 3) 「I E C 6 1 2 1 5」は国際電気標準会議 (I E C) が定めた結晶シリコン系などの太陽光パネルを対象とした性能評価のための規格です。ただし、「I E C 6 1 2 1 5」は屋外太陽電池において最小限必要な耐久性を示しています。本研究では、市販されているシリコン系太陽電池の加速劣化試験を参考にして、該規格における加速劣化試験期間を 3 倍に延長することで、20 年の屋外環境を模擬しました。

* 4) 光改善は太陽電池に電界がかかっている時のみ発現します。一般的に太陽電池の光照射試験は光劣化を抑制するために短絡状態 (電圧 = 0 V) で実施されることが多いのですが、光改善は短絡状態では観測されず、負荷接続時あるいは開放状態において観測されます。

* 5) ペロブスカイトインクの溶媒を加熱 (アニール) することにより蒸発させ、ペロブスカイト結晶を成長させる処理を行います。本研究では 110 °C 以下のアニール温度で処理を実施しました。

* 6) 太陽電池に交流信号を印加したときの電圧と電流の比を取った値が、太陽電池のインピーダンスとなります。交流信号の周波数を変化させることで電気化学的解析が可能となり、非破壊で太陽電池の電気的な特性を調べることができます。

* 7) キャパシタンスとは、電荷量に関連した特性値です。太陽電池のインピーダンスを調べることで、キャパシタンスを評価することができます。電気化学インピーダンス分光測定における交流信号の周波数を変化させることで、イオン移動に関連したキャパシタンスの評価を本研究で実施しました。

* 8) 色素増感太陽電池は酸化チタンナノ粒子の表面に色素を吸着させた構造となっています。酸化チタン単体では紫外線しか吸収できませんが、吸着した色素により可視光でも感度をもつ (発電できる) ようになります。ペロブスカイト太陽電池は桐蔭横浜大学の宮坂先生の実験室で誕生しましたが、元々は色素増感太陽電池の色素に変わる増感剤としてペロブスカイト型化合物が用いられたことが始まりでした。また、本研究の

炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池（図 1 A）は色素増感太陽電池の構造（英語で Monolithic と表される構造）を応用したものです。色素増感太陽電池の研究開発で得られた知見の多くはペロブスカイト太陽電池に引き継がれています。

* 9) 陰極側の酸化チタンそのものに導電性は無く、ナノ粒子表面のエネルギー準位に電子が留まる際に周りのプラスイオンが電子に近づくことでチャージのシールドが行われ、電子が他の酸化チタンナノ粒子に移動する度に、そのプラスイオンが離れたり近づいたりすることで、電子の移動が可能となります。すなわち、プラスイオンが無い状態だと、電子は移動できません。この現象は、酸化チタンナノ粒子多孔質層内部のアンバイポーラーディフュージョンと言われます。

* 10) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を基本構造とするペロブスカイト太陽電池は水と反応して PbI_2 になってしまい、発電なくなります。このため、水蒸気侵入による太陽電池劣化を防ぐ封止フィルムを用いて、水蒸気が太陽電池内に浸透するのを防いでいます。従来のシリコン系太陽電池や有機エレクトロルミネッセンス（EL）デバイスで培われた封止技術をペロブスカイト太陽電池に応用することができます。一方、一般的なシリコン系太陽電池（出力保証 = 20 年）においては、太陽光発電出力が公証最大出力値の 80% を 20 年間に渡って上回ることが要求されるため、年間あたりの出力劣化は 1% 未満に抑制する必要があります。この耐久性に関する要求事項を有機系太陽電池で達成することがこれまで難しく、屋外使用でのペロブスカイトを含む有機系太陽電池は普及していません。従って、有機系向けに高性能な封止が求められますが、シリコン系太陽電池は製造コストの低減が進んでおり、高価な封止技術を適用した有機系太陽電池は価格競争力を失ってしまいます。本研究では、シリコン系太陽電池で実績のある熱可塑性樹脂フィルム（アイオノマー系）とシリコンポッティングなどを組み合わせた封止を実施しており、従来のシリコン系太陽電池の封止コストとほぼ同等となっています。比較的低コストな封止であっても、光改善を有するペロブスカイト太陽電池と組み合わせることで 20 年相当の耐久性を実現できることが本研究で実証されました。

* 11) 電流 - 電圧特性測定時の開口面積は 0.64 cm^2 です。このときの開口面積幅は 8 mm であり、太陽電池モジュールを作製する際のパターンニング幅と比較可能な数値です。従って、実際の太陽電池モジュールに類似した抵抗損失を含んだ状態で出力特性を評価することができます。

6. お問い合わせ先

<研究に関する事>

伊藤 省吾 (イトウ セイゴ)

兵庫県立大学 大学院工学研究科 材料・放射光工学専攻 教授

〒671-2280 兵庫県姫路市書写2167

T e l 079-267-4908

E - m a i l itou[at]eng.u-hyogo.ac.jp

小林 英治 (コバヤシ エイジ)

紀州技研工業株式会社 開発本部 PE開発部

〒641-0015 和歌山県和歌山市布引466

T e l 073-445-6621

E - m a i l ekobayashi[at]kishugiken.co.jp

<JST事業に関する事>

佐藤 正樹 (サトウ マサキ)

科学技術振興機構 国際部

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's五番町

T e l 03-5214-7375

E - m a i l concert[at]jst.go.jp

<報道担当>

兵庫県立大学 姫路工学キャンパス経営部 総務課

種谷 佐由美 (タネタニ サユミ)

〒671-2280 兵庫県姫路市書写2167

T e l 079-266-1661

E - m a i l soumu_kougaku[at]ofc.u-hyogo.ac.jp

紀州技研工業株式会社

野上 直里 (ノガミ ナオリ)

〒641-0015 和歌山県和歌山市布引466

T e l 073-445-6610

お問い合わせフォーム <https://www.kishugiken.co.jp/contact/inquiry/>

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

T e l 03-5214-8404

E - m a i l jstkoho[at]jst.go.jp