

ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上

Improved Durability of Perovskite Solar Cells

藤村 慎也
Shinya Fujimura

松下 明生
Akio Matsushita

山本 輝明
Teruaki Yamamoto

松井 太佑
Taisuke Matsui

内田 隆介
Ryusuke Uchida

根上 卓之
Takayuki Negami

要 旨

高い効率を有し、塗布プロセスが可能で、革新的低コスト化が期待できるペロブスカイト太陽電池の耐久性向上の実証研究を行った。従来のペロブスカイト材料よりも高い効率が期待できるメチルアンモニウム (MA) とホルムアミジニウム (FA) のカチオン種を含むペロブスカイト層を用い、正孔輸送層由来のドーパント元素の拡散を抑制することによって85℃高温耐久試験における初期劣化(100時間以下)しない効果を得た。さらには、MA、FAに加えてCsをカチオンサイトへ添加することによって、ペロブスカイト層の相変化による後期劣化(200時間以上)を抑制し、85℃高温環境、1000時間曝露(ばくろ)において変換効率低下のないペロブスカイト太陽電池を実証した。

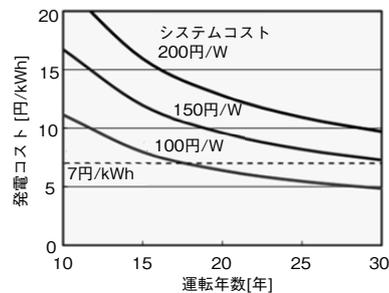
Abstract

We have studied ways to improve the reliability of perovskite solar cells with high efficiency and low production costs using coating processes. In this study, we focused on a perovskite material containing a plurality of cations of methylammonium (MA) and formamidinium (FA), which can achieve a higher efficiency than conventional perovskite materials. Suppressing the dopant diffusion from the hole transport layers to the perovskite layers resulted in preventing the deterioration in efficiency in the initial period (up to 100 hours) under high-temperature exposure at 85 °C. Furthermore, the addition of Cs to the cation site of the perovskite films suppressed the deterioration due to the phase change of the crystal structure in the late-stage period (after 200 hours). The perovskite solar cells with these improvements demonstrated that the conversion efficiency was maintained under high-temperature exposure at 85 °C, for 1000 hours.

1. はじめに

2012年7月に再生可能エネルギー電力の固定価格買取制度が開始され、住宅、非住宅用を合わせた太陽電池システムの累積導入量は2015年10月末時点で28 GWを越え、太陽光発電の大量導入社会の実現が着実に進んでいる[1]。しかし、一方で太陽光発電による発電コストは化石燃料による発電と比べても依然として割高であり、固定買い取り制度による電気料賦課金を含めた国民負担の増大などの課題も抱えている。そのような状況のなか、従来の太陽電池に変わり、革新的に発電コストを低減できる太陽電池が求められている。第1図は太陽電池の運転年数に対する発電コスト (円/kWh) の関係性を示すグラフである[2]。基幹電源として活用するのに必要な7円/kWhの発電コスト実現には、太陽電池の変換効率や部材・プロセスコストが影響する太陽電池システムの低コスト化とともに運転年数の長期化、すなわち太陽電池の高耐久化は重要な要素となっている。

ペロブスカイト太陽電池 (以下、PSC) は、有機/無機ペロブスカイト構造を有する光吸収層を用いた特徴をもっており、2009年に宮坂らによって報告されて以来、研究開発は世界中で一気に活発化している[3]。PSCの変換効率は急速に向上しており、今やCIGSやCdTeなどの化

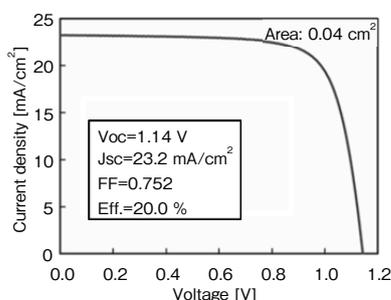


第1図 太陽電池システムの運転年数と発電コスト

Fig. 1 Year of operation and power generation cost of solar cell system

合物半導体太陽電池に並ぶ状況にある[4]。また、PSCは、変換効率の高さに加えて塗布プロセスによって形成できるという特長から、従来方式の太陽電池に比べて圧倒的に低コストの太陽電池が期待できる[5]。2015年度に当研究プロジェクトでは、光吸収層にCs/ホルムアミジニウム (FA) /メチルアンモニウム (MA) の3種のカチオンを含むペロブスカイト層を採用したPSC素子によって第2図に示す20.0%の変換効率を実証 (自社測定) し、世界トップレベルの研究を進めている[6]-[9]。なお、第2図は基準太陽光スペクトル (1000 W/m²) の擬似太陽光をPSC素子に照射し、温度25℃で測定したときのJ-V曲線を示

している。太陽電池モジュールの設計適格性及び形式認証の規格 (IEC61215) において、太陽電池材料は高温高湿試験 (85 °C, 85 %RH, 1000時間) のクリアが必須となっている[10]。



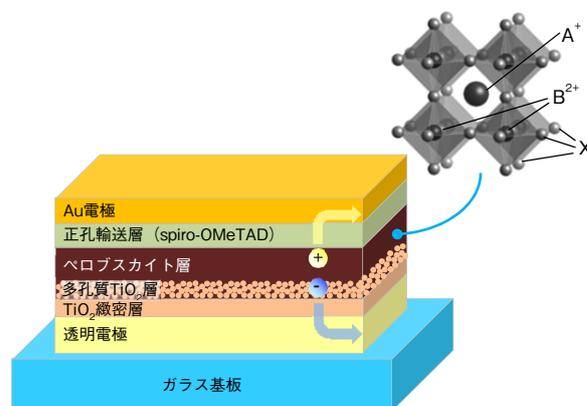
第2図 Cs/FA/MAカチオンを含むペロブスカイト層を用いたPSCのJ-V曲線 (自社測定)

Fig. 2 J-V curve of PSCs using perovskite layer containing Cs/FA/MA cation (in-house measurement)

PSCの変換効率向上に関する研究[6]-[9]は世界中で盛んに行われている一方で、耐久性向上に対する研究は発展途上にあり、劣化メカニズムに関する報告例は少ない[11]。そこで、筆者らはPSCを構成する各層の材料としての本質的な課題となる熱的劣化にまずは焦点を絞り、湿度 (水分) による劣化とは切り分けて、高耐久化に関する検討を進めた。湿度に対する劣化はモジュール化における封止法によって進入する水分を防ぐといった対策が可能である。また、太陽光 (紫外線) に関してはUVカットフィルムなどの遮光による対策が可能である。一方で、熱による材料劣化は湿度や光のようなモジュール、デバイス構造での対策が困難なため、熱的劣化課題の解決を優先した。

ペロブスカイト層は、主として ABX_3 型の結晶構造を有しており、Aサイトに MA^+ , FA^+ などの1価のカチオン[12], [13], Bサイトに Pb^{2+} , Sn^{2+} などの2価の金属[14], [15], XサイトにI, Brなどのハロゲンのアニオン[16], [17]が配置する (第3図)。筆者らは光吸収層として最適なバンドギャップ (以下, E_g) を有する材料として $FAPbI_3$ に着目した。 $FAPbI_3$ は1.48 eVの E_g を有し、 E_g 値と理論変換効率の関係性[18]における理論変換効率が極大値をとる E_g 値に近く、高い変換効率を実現できる光吸収層として期待できる。しかし、 $FAPbI_3$ は結晶構造の安定性が悪く、常温、大気雰囲気において結晶の相変化が生じ、材料の安定性に乏しい[19]-[22]。そこで、筆者らはFAを主要カチオンとしながら相変化を抑制できるFA/MA混合型カチオンを用いたペロブスカイト層に着目して高耐久化を目指した。FA/MA混合型ペロブスカイト層を用いた太陽電

池の“段階的な”効率低下の現象と、それを引き起こす材料劣化を解析し、劣化メカニズムを踏まえた高耐久化を実証したので報告する。



第3図 PSCの構成とペロブスカイト結晶構造

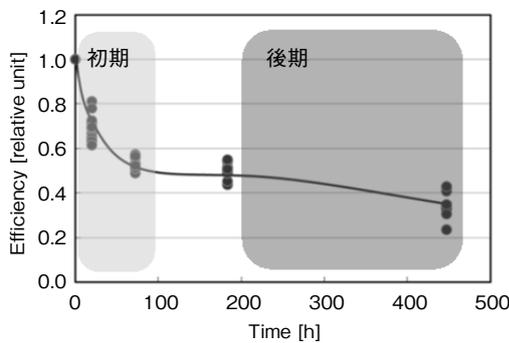
Fig. 3 Structure of PSCs and perovskite crystal structure

2. PSCの駆動原理と劣化挙動

PSCの駆動原理について述べる。第3図のPSCの構成において、太陽光がペロブスカイト層で光吸収されると電子励起によって伝導帯と価電子帯に電子、正孔がそれぞれ形成される。伝導帯に形成された電子は、電子収集層となる多孔質 TiO_2 層の伝導帯へ輸送され、緻密 TiO_2 層を経て透明電極を経由し、外部回路を通じて対極へ移動する。一方、価電子帯に形成された正孔は正孔輸送層 (spiro-OMeTAD : 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenyl amino)-9,9'-spirobifluorene (有機正孔輸送材料)) のHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) へ輸送され、Au電極へ拡散し移動する。以上のサイクルが太陽光照射によって連続的に行われる [5]。

次にPSCの作製方法について述べる。ペロブスカイト原料となる PbI_2 , $PbBr_2$, CH_3NH_3Br , $C_2H_5NI_2$ の混合溶液を調整し、多孔質 TiO_2 上へ塗布、乾燥の過程を経てペロブスカイト層を形成する。ペロブスカイト層の上に正孔輸送層を塗布した後、乾燥工程を経てAu電極を蒸着形成することによってPSC素子ができる (第3図)。なお、正孔輸送層であるspiro-OMeTADはカチオン化を促進するための酸化剤としてコバルト塩 ([Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine)cobalt(III) Tris(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)], 以下Co-TFSI) を少量添加している。85 °C高温耐久性においては、PSC素子を露点40 °C以下のドライ環境でシリカゲル (乾燥剤) を同封し、フィルム封止を行うことで、PSCが曝 (さら) される雰囲気を制御している。

FA/MA混合型ペロブスカイト層を光吸収層に用いたPSC素子の85℃高温試験による高温曝露時間に対する効率維持率(初期効率を1としたときの相対値)の変化を第4図に示す。85℃曝露時間に対して効率維持率が、0~100時間で急激な低下をし(以下、初期劣化)、100~200時間で変化せず、200時間以上で緩やかな低下をする(以下、後期劣化)ことが確認された。なお、この85℃曝露時間と効率維持率の変化挙動は短絡電流密度(以下、 J_{sc})の変化とほぼ一致する。そこで、筆者らは初期劣化、後期劣化で生じるペロブスカイト層の変化を解析し、PSCの耐久性向上を目指した。



第4図 85℃高温試験における変換効率変化

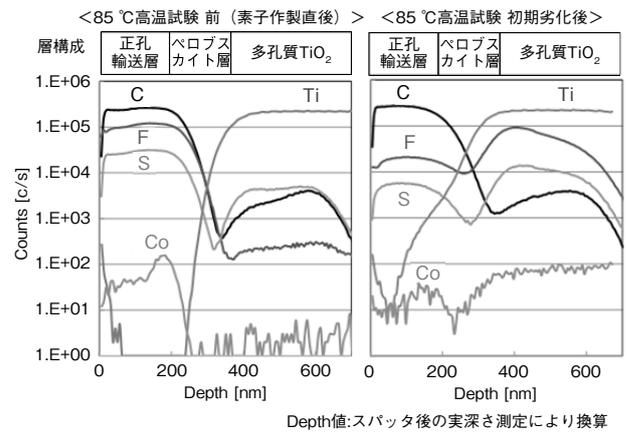
Fig. 4 Change in conversion efficiency in 85 °C high-temperature exposure test of PSCs

3. PSCの劣化メカニズム

3.1 初期劣化メカニズム

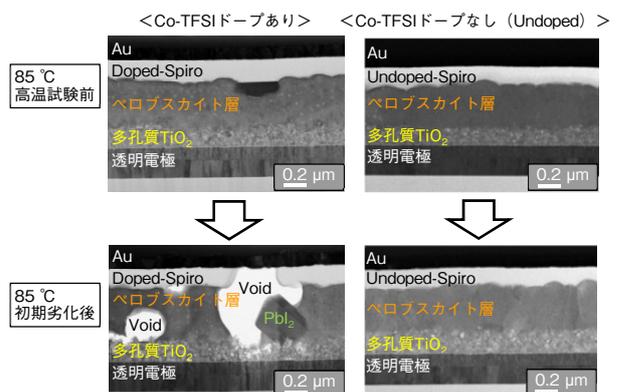
前章における初期劣化に影響する変化から課題抽出を行った。第5図に作製直後と初期劣化後のPSC素子の深さ方向の元素のデプスプロファイル(横軸:深さ[nm],縦軸:イオン強度[c/s])を示す。分析は飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用い、Au電極を剥離した正孔輸送層表面から分析を行った。素子作製直後と初期劣化後では、Co-TFSIに起因する元素Co, S, Fのイオン強度が正孔輸送層で低下しているのに対し、ペロブスカイト層/多孔質TiO₂層/緻密TiO₂層にかけては相対的に増加していることがわかった。これは正孔輸送層へ添加されたCo-TFSIが初期劣化において拡散移動していることを示している。初期劣化を経た正孔輸送層単膜の抵抗値上昇は認められなかったことから、初期劣化での変換効率低下は正孔輸送層の変化による影響ではないと言える。第6図に85℃高温試験前後のPSCの断面構造(走査型透過電子顕微鏡(STEM))を示す。初期劣化後のペロブスカイト層では白色で示されるボイドの形成が確認され、さらにはそのボイドに隣接するようにPbI₂の結晶

粒が確認でき、PbI₂の形成とボイド形成の強い関係性が確認された。PbI₂およびボイドの形成はペロブスカイト層の光吸収性能の低下を示しており、 J_{sc} 低下を引き起こす要因になり得る。一方、Co-TFSIをドーブしない正孔輸送層を用いたPSC素子では、PbI₂およびボイド形成は確認されない。現状、Co-TFSIの拡散とペロブスカイト層におけるPbI₂、ボイド形成の関係性については結論が出ていないが、Co-TFSIの影響を除去することによって、劣化抑制できることを示す結果を得た。



第5図 85℃高温試験前(素子作製後)と初期劣化後のデプスプロファイル(TOF-SIMS)

Fig. 5 Depth profile (TOF-SIMS) before and after 85 °C high-temperature exposure test of PSCs



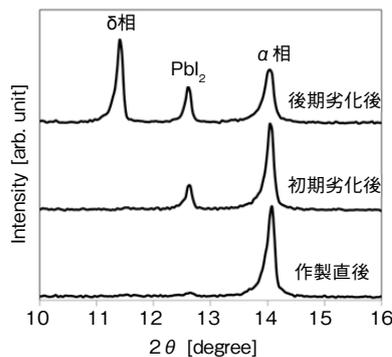
第6図 Spiro-OMeTADへのCo-TFSIドーブ有無による85℃高温試験前と初期劣化後の断面構造(STEM)

Fig. 6 Cross-sectional STEM images before and after 85 °C high-temperature exposure test of PSCs with and without Co-TFSI doping to spiro-OMeTAD

3.2 後期劣化メカニズム

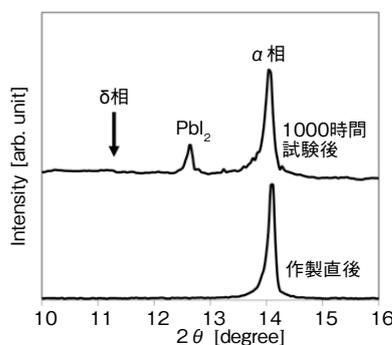
第2章で示した後期劣化で生じる劣化挙動を確認するために、ペロブスカイト層単膜の結晶構造解析を実施した。第7図に作製直後、初期劣化後、後期劣化後のX線回折測定(XRD)結果を示す。作製直後では、 $2\theta=14.0^\circ$ 付

近にピークとして現れる α 相がほぼ単一に存在している一方で、初期劣化後では PbI_2 ($2\theta=12.5^\circ$ 付近のピーク)、後期劣化後ではさらに δ 相 ($2\theta=11.3^\circ$ 付近のピーク) への変化が確認された。 PbI_2 や δ 相は、 α 相に比べて E_g が大きく、吸収係数も大幅に低下するため、光吸収量の低減により、変換効率の低下につながる。



第7図 85 °C高温試験におけるFA/MA混合型ペロブスカイト層の単膜の結晶構造変化 (XRD)
Fig. 7 Crystal structure change of XRD patterns of perovskite films containing FA/MA cation in 85 °C high-temperature exposure test

この85 °C高温試験における後期劣化による δ 相への変化は、高温耐久性に対してペロブスカイト層のさらなる結晶構造安定化が必要であることを示している。FA単一よりもFA/MA混合型ペロブスカイトは、熱的な構造安定性をもたらすことが報告されている[23], [24]。これは、イオン半径の小さいMAを添加することによって考えられる。そこで、ペロブスカイト構造の安定化のため、MAよりもイオン半径の小さい1価のカチオン種としてCsを選択し[25]-[27]、Cs/FA/MA混合型ペロブスカイト層による高温安定化を試みた。Cs/FA/MA混合型ペロブスカイト

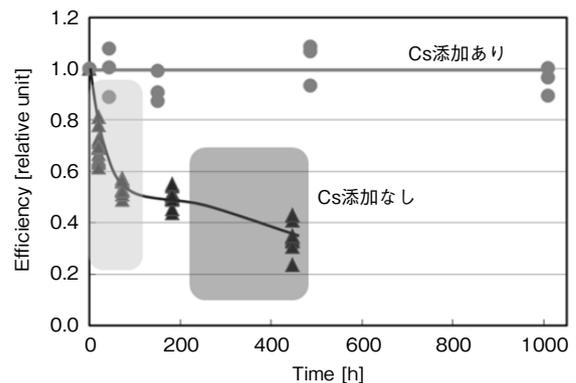


第8図 Cs/FA/MA混合型ペロブスカイト層単膜の85 °C高温試験後の結晶構造変化
Fig. 8 Crystal structure change of XRD patterns of perovskite films containing Cs/FA/MA cation after 85 °C high-temperature exposure test (1000 hours)

層単膜の85 °C高温試験における1000時間後のXRD (第8図) から、FA/MAカチオンで見られた δ 相への変化がないことが確認され、Cs/FA/MA混合型ペロブスカイト層による高温耐久性の向上効果が確認された。

4. 高温耐久性実証

第2章、第3章で述べた初期劣化および、後期劣化で起きるPSC素子の材料劣化現象を基にPSCの高耐久化検証を試みた。第3.1節で正孔輸送層中のドーパント (Co-TFSI) による初期劣化への影響を除去するため、ドーパント添加を必要としない正孔輸送層にPTAA (Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]) を用い、さらには、第3.2節による後期劣化による結晶相変化抑制のためにCs/FA/MA混合型ペロブスカイト層を用いたPSC素子の85 °C高温試験を実施した。PSC素子の85 °C高温曝露時間に対する効率維持率 (初期効率を1としたときの相対値) の変化を第9図に示す。なお、Cs添加ペロブスカイト層を用いたPSCの初期の変換効率は11%~12%であった。第9図に示す85 °C高温試験結果から、初期劣化、後期劣化による変換効率の低下は確認されず、85 °C、1000時間においてもほぼ劣化のない高耐久PSCを実証できた。このことから、正孔輸送層中のドーパントの拡散による影響の排除および、カチオンサイトの制御によるペロブスカイト層の結晶構造の安定化が、PSCの高温耐久性の改善に大きく寄与することがわかった。



第9図 85 °C耐久性試験におけるCs添加有無の変換効率変化
Fig. 9 Change in conversion efficiency with or without addition of Cs in 85 °C high-temperature exposure test

5. まとめ

本稿で筆者らは、ペロブスカイト太陽電池の耐久性の向上を行った。FA/MA混合型ペロブスカイトを用いたPSCでは、85 °C高温試験において“段階的な”効率低下を

伴う劣化を明らかにした。さらには、正孔輸送層のドーパント添加量抑制によってペロブスカイト層における PbI_2 およびボイド形成がなくなり初期劣化を抑制できること、カチオンサイトの制御によって結晶相変化を抑制し、後期劣化が抑制できることを実証した。

ペロブスカイト太陽電池にとって、実用化に向けた重要な課題は高温耐久向上であるとされてきた。それはペロブスカイト層が有機無機のハイブリッドな構造であることが大きな要因の1つとなっている。その状況下において、本論文におけるペロブスカイト太陽電池の高耐久化技術は実用化に向けた1つのブレークスルーになり得る。

しかしながら、PSCの実用化に向けてはまだいくつかの課題を解決する必要がある。今後、正孔輸送材料やペロブスカイト層の組成を検討することによって、高変換効率（20%以上）／高耐久の両立を目指す予定である。また、実用化に向けたさらなる耐久性の確立のために、耐湿性、耐光性（耐紫外線含む）の向上を図っていく予定である。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託を受け実施したものであり、関係各位に感謝する。

参考文献

- [1] 松本真太郎, “太陽光発電技術開発の取組,” PVTECニュース, vol. 72, pp. 2-3, Mar. 2016.
- [2] 経済産業省・資源エネルギー庁, “代表的な新エネルギーの経済性試算例の算定方法,” http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/new_energy_subcommittee/pdf/010705b.pdf, 参照 Apr. 19. 2017.
- [3] A. Kojima et al., “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.131, pp.6050-6051, Apr. 2009.
- [4] Martin A. Green et al., “Solar cell efficiency tables (version 48),” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 24, pp.905-913, July 2016.
- [5] ペロブスカイト薄膜太陽電池の開発と最新技術, 初版, 技術教育出版(有), 東京, 2014, pp.11-12.
- [6] H. Zhou et al., “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” *Science*, vol. 345, pp.542-546, Aug. 2014
- [7] W. S. Yang et al., “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science*, vol. 348, pp.1234-1237, June 2015.
- [8] M. Saliba et al., “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp.1989-1997, Mar. 2016.
- [9] M. Saliba et al., “Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance,” *Science*, vol. 354, pp.206-209, Sept. 2016.
- [10] 地上設置の結晶シリコン太陽電池（PV）モジュール設計適格性確認及び形式認証のための要求事項, IEC61215, 2005.
- [11] B. Li et al., “Advancements in the stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and improvement approaches,” *RSC Adv.*, vol. 6, pp.38079-38091, Apr. 2016.
- [12] T. M. Koh et al., “Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16458-16462, 2014.
- [13] M. M. Lee et al., “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites,” *Science*, vol. 338, pp.643-647, Nov. 2012.
- [14] H. S. Kim et al., “Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%,” *Sci. Rep.*, vol.2, pp. 591-597, Aug. 2012.
- [15] F. Hao et al., “Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 8, pp. 487-494, May 2014.
- [16] J. H. Heo et al., “Planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ Hybrid Solar Cells with 10.4% Power Conversion Efficiency, Fabricated by Controlled Crystallization in the Spin-Coating Process,” *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 8179-8183, Oct. 2014.
- [17] P. Prajontat et al., “Precipitation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2$ in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Its Impact on Modulated Charge Separation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 9926-9933, Apr. 2015.
- [18] 浜川圭弘 他 (編), 太陽エネルギー工学, 初版, (株) 培風社, 東京, 2000, pp. 34-36.
- [19] C. C. Stoumpos et al., “Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, pp.9019-9038, July 2013.
- [20] G. E. Eperon et al., “Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp.982-988, Jan. 2014.
- [21] J. W. Lee et al., “High-Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$,” *Adv. Mater.* vol. 26, pp. 4991-4998, June 2014.
- [22] N. J. Jeon et al., “Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells,” *Nature*, vol. 517, pp. 476-480, Jan. 2015.
- [23] A. Amat et al., “Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting,” *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 3608-3616, May 2014.
- [24] H. Choi et al., “Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells,” *Nano Energy*, vol. 7, pp. 80-85, July 2014.
- [25] J. W. Lee et al., “Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, pp. 1501310-1501318, Sept. 2015.
- [26] C. Yi et al., “Entropic stabilization of mixed A-cation ABX_3 metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp.656-662, Dec. 2015.
- [27] D. P. McMeekin et al., “A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells,” *Science*, vol. 351, pp.

151-155, Jan. 2016.

執筆者紹介



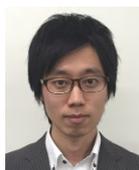
藤村 慎也 Shinya Fujimura
エコソリューションズ社
エネルギーシステム事業部
Energy Systems Business Div.,
Eco Solutions Company
(2017年4月15日まで先端研究本部に所属)



松下 明生 Akio Matsushita
先端研究本部 材料・デバイス研究室
Materials and Devices Research Lab.,
Advanced Research Div.



山本 輝明 Teruaki Yamamoto
エコソリューションズ社
エネルギーシステム事業部
Energy Systems Business Div.,
Eco Solutions Company
(2017年4月15日まで先端研究本部に所属)



松井 太佑 Taisuke Matsui
先端研究本部 材料・デバイス研究室
Materials and Devices Research Lab.,
Advanced Research Div.



内田 隆介 Ryusuke Uchida
先端研究本部 材料・デバイス研究室
Materials and Devices Research Lab.,
Advanced Research Div.



根上 卓之 Takayuki Negami
先端研究本部 材料・デバイス研究室
Materials and Devices Research Lab.,
Advanced Research Div.
博士 (工学)