

大面積ペロブスカイト太陽電池モジュールの高効率化

Efficiency Improvement in Large-Area Perovskite Solar Modules

樋口 洋

Hiroshi Higuchi

松井 太佑

Taisuke Matsui

西原 孝史

Takashi Nishihara

熊澤 謙太郎

Kentarō Kumazawa

山本 輝明

Teruaki Yamamoto

根上 卓之

Takayuki Negami

要 旨

既存の太陽電池では対応が難しい建材一体型太陽電池（BIPV）を目指して、塗布工法が特徴のペロブスカイト太陽電池モジュールの開発を行っている。この度、あらゆる形状が想定されるBIPVの製造に適用可能なインクジェット塗布工法による高効率太陽電池モジュールの作製に取り組んだ。ペロブスカイト構造のAサイトを CH_3NH_3 とした場合、禁制帯幅 $E_g=1.55$ eVと太陽電池の理想値1.3 eVより大きい E_g がより理想値に近い $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ($E_g=1.48$ eV)をAサイトの主成分とし、かつ複数のアルカリ金属元素を添加したことにより、単セルの変換効率が21.8%まで向上した。また、基板内の性能ばらつき要因であるペロブスカイト光吸収層の厚さを均一にする手段として、フリーデザインの特長を有し、OLEDで実績があるインクジェット塗布工法を採用した。300 mm角ガラス基板を用いたペロブスカイト太陽電池モジュールを作製し、世界最高変換効率17.9%を達成した。

Abstract

In order to develop building integrated photovoltaic (BIPV) systems that are difficult to realize with existing solar cells, we have been conducting basic research and development of perovskite solar cells, which are characterized by a coating method. We challenged to realize highly efficient solar module by using inkjet method that can be applied to the production of BIPV where all patterns are expected. When the A site of the perovskite structure is CH_3NH_3 , the band gap of $E_g=1.55$ eV was larger than the ideal value 1.3 eV for a solar cell, but we achieved $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ($E_g=1.48$ eV), an E_g that is closer to the ideal value of the main component of the A site, improving single cell conversion efficiency to 21.8% by adding multiple alkali metal elements. Possessing the feature of free design, inkjet application with a good record of performance in OLED was adopted as the method to make a uniform thickness in the perovskite light absorption layer, which produces performance variation in the substrate. A perovskite solar module with 300 mm rectangular glass substrates was made, achieving the world's highest conversion efficiency, 17.9%

1. はじめに

2009年にペロブスカイト半導体が初めて太陽電池の光吸収材料として報告されて以来、ペロブスカイト型太陽電池は、短期間に研究開発が進み[1]-[5]、2022年3月における単セル（受光面積 1 cm^2 ）の最高変換効率は25.5% [6]である。既存の太陽電池がこのレベルに達するのに30年以上かかったのに比べるとかなり速い[7]。

それらのペロブスカイト太陽電池の高性能化の結果は、溶液塗布という簡便な方法によってもたらされている。この太陽電池の主要な機能層は、材料を溶解したインクを塗布・乾燥することで作製できる。通常は困難だった材料組成変更は、溶解させる材料の重量比変更を行うだけでできるようになった。また、蒸着やCVDのような高価な真空成膜装置は不要になり、スピンドクター、ホットプレートに置き換わり、研究開発における経済的負担が十分に低くなった。前述の単セルの変換効率向上は、これらの理由により、より多くの研究者が取り組んだ結果と考えられる。

一方、ペロブスカイト太陽電池を大面積化して実用的なものとするには、CIGS、CdTe、a-Si等の薄膜型太陽電池と同様に、直列抵抗の影響を抑制するために、受光面を複数の

セルに分断し、直列接続することで電流値を抑制して、集積型モジュール（以下、モジュールと記す）という構造とすることが必要である。2016年、最も基本的なペロブスカイト材料である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を用い、当時所有していた製造設備で原理検証を行い、35直列の20 cm角サイズ集積型モジュールで変換効率12.6%を得た。これは、当時の設計値13.2%にかなり近い値であり、技術的に致命的な問題がないことを示す[8]。

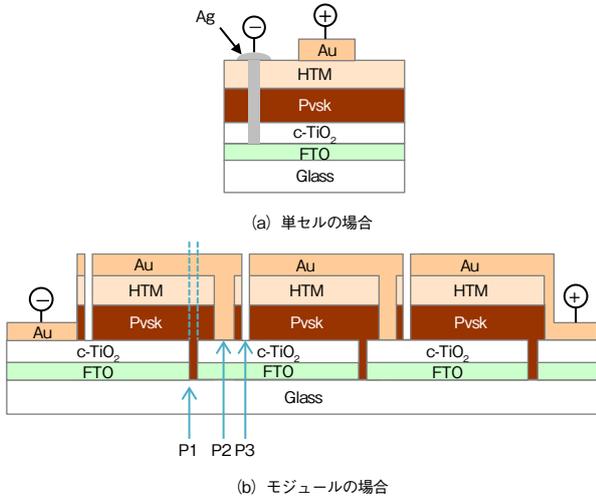
2016年末に単セル・モジュールの基本技術の確認を完了し、2017年より、商品としての強みの明確化を念頭に研究開発を継続した。

本報では、前報に続いて実施したペロブスカイト光吸収層の材料組成の開発と、同層の工法開発について述べる。

2. 太陽電池の単セルとサブモジュール

第1図 (a), (b) は、ペロブスカイト太陽電池の単セルとサブモジュールの断面構造図である。FTOは、フッ素ドープ酸化錫（すず）からなる透明導電性酸化物（TCO）、 c-TiO_2 は電子輸送層、Pvskはペロブスカイト光吸収層、HTMは正孔輸送層である。サブモジュールは、単セルを直列接続し

たものである。



第1図 ペロブスカイト太陽電池の構造図
Fig. 1 Schematic cross-sectional view of (a)Perovskite solar cells and (b)modules

発電現象は、光がPvsK層に達した際に、PvsKの価電子帯電子の伝導帯への励起（光電効果）が生じ、伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が発生、電子は電子輸送層に、正孔は正孔輸送層にそれぞれ到達することで発現する。

第1図 (b) のサブモジュールは、単セルを直列接続した構造である。主にFTO膜の抵抗ロスを抑制するために、受光面積を分割して電流値を小さくしている。積層工程を経る際に3つの溝 (P1, P2, P3) を作製する。P1~P3の領域は、出力を取り出すことが不可能な非発電領域であり、可能な限り狭くすることが好ましい。この構造は、「薄膜太陽電池」の最も基本的なものである。

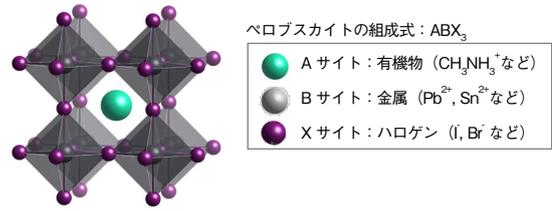
3. PvsK組成変更による単セル性能の向上

前稿で用いたPvsK光吸収層の材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ による小面積セルでの変換効率は15.2%と低かったが、その原因の1つは、PvsK光吸収層の禁制帯幅 E_g が、太陽電池に最適とされる1.3eVに対して、1.55eVと大きかったためである。さらに、 CH_3I の蒸気圧が高いことによると思われる分解反応が生じ、耐熱性能に課題が見られた。そこで、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を別材料に変更して、 E_g を1.3eVに近づけることを試みた。

化学式 APbX_3 ($X=\text{Br}, \text{I}$) で表されるPvsK光吸収層は、第2図のような立方晶系に分類されるペロブスカイト構造をとる。

PvsKの E_g は、Pbの5s軌道が占める価電子帯と、Pbの5p軌道が占める伝導帯のエネルギー差で決まるが、その状態は、

Pb^{2+} の周囲にある A^+ 、Xに影響を受けることから、 E_g はA、Xによって調整することが可能である。



第2図 ペロブスカイト構造の模式図
Fig. 2 Structure of perovskite

A、Xの組合せとしては数多く可能であるが、それを制限する経験則がある。組成式 ABX_3 で示されるペロブスカイト型材料は、(1)式で定義される t (tolerance factor) が、 $0.8 \leq t \leq 1$ を満たす範囲でペロブスカイト構造をとるとされる[9][10]。

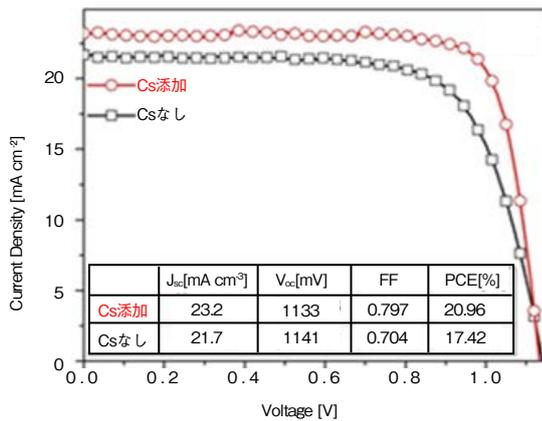
$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 r_A 、 r_B 、 r_X は、それぞれA、B、Xのイオン半径である。 $0.8 \leq t \leq 1$ を満たしつつ、 E_g が1.3eVに近づく材料を探した。

Aサイト材料としてホルムアミジニウムイオン FA^+ を用いた場合、禁制帯幅は1.4 eV程度とより理想に近い状態にすることができる。しかし、実際に FAPbI_3 を作製すると、時間の経過とともに、急速に性能が低下する。これは、 FAPbI_3 の場合に t が1.0程度の境界値付近の値をとり、わずかなエネルギーでペロブスカイト構造とは異なる結晶構造に変化するためであると考えられる。その対策として、 t の値を1未満とするためAサイトにイオン半径の小さいCsを加えると、結晶構造の変化が抑制されて性能低下が抑制できたが、この時の変換効率は11%に留まった[11]。

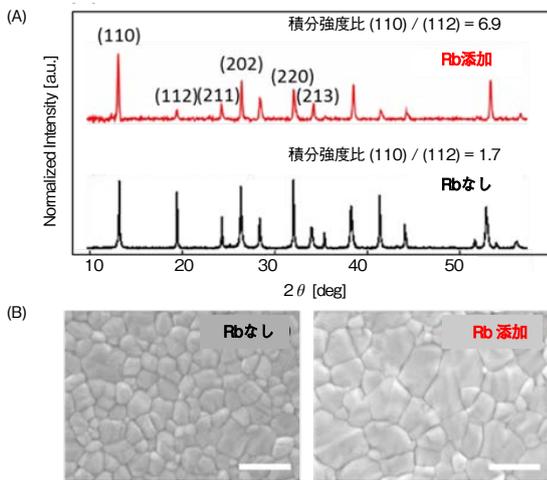
その後の検討で、ヨウ素の一部を臭素に置き換えることによって、性能が著しく改善することが判明した。第3図は、Cs添加効果を示すI-V曲線の比較図である。変換効率が17.4%まで向上している。さらに、Csを添加することにより20.96%まで向上している。電流密度の上昇が見られているが、これは、Csの添加によりペロブスカイトではない相 ($E_g=2.76\text{ eV}$) が発生したためと考えられる。

さらに、AサイトにRbを添加した場合、第4図のように、結晶の配向性および結晶粒の増大がみられ、高品質な結晶が得られることを見出した。その結果、第5図のように、開放電圧 V_{oc} の上昇が観測され、変換効率は21.8%まで向上した[9]。



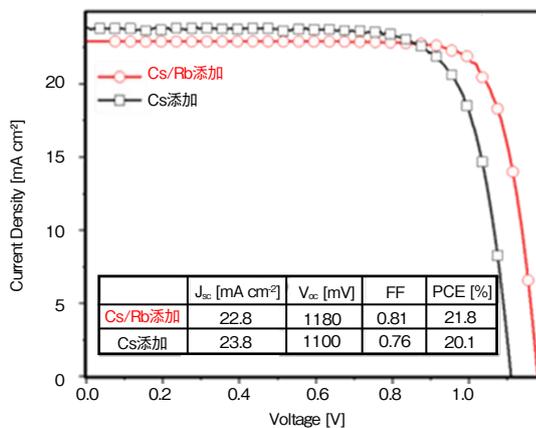
第3図 PvsK光吸収層へのCs添加効果を示すI-V曲線

Fig. 3 I-V curves showing the effect of addition of Cs to PvsK light absorption layer



第4図 PvsK光吸収層へのRb添加効果を示すXRD (A)とSEM像 (B)

Fig. 4 XRD (A) and SEM images (B) showing the effect of addition of Rb to PvsK light absorption layer



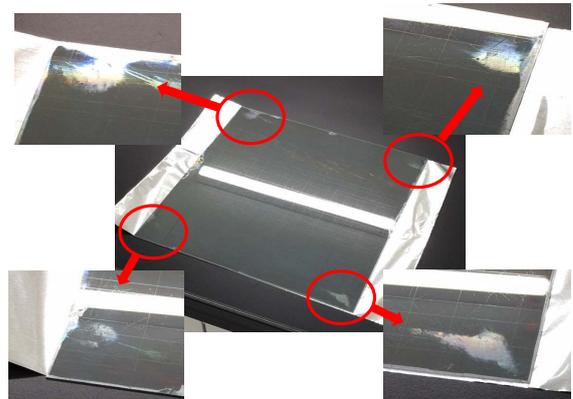
第5図 PvsK光吸収層へのRb添加効果を示すI-V曲線の比較図

Fig. 5 I-V curves showing the effect of addition of Rb to PvsK light absorption layer

4. ペロブスカイト光吸収層用インク塗布におけるスピコートの問題点

光吸収現象は光吸収層の厚さに比例して生じるため、厚い方が好ましい。しかし、光励起で生じた電子および正孔が移動できる距離（拡散長）に比べて厚い場合、電子は電子輸送層に、正孔は正孔輸送層にそれぞれ到達することができず、途中で再結合して消滅してしまう。したがって、基板面内においてペロブスカイト光吸収層結晶としての品質（主に結晶性）を高く維持しつつ、厚さを均一に制御することが重要である。

第6図は150 mm角の基板を用い、ペロブスカイト光吸収層のインクをスピコート法で塗布した場合の外観写真である。照明光の反射により、表面凹凸が確認できる角度で撮影した。基板の四隅付近に荒れた表面があることが確認できる。その部分のペロブスカイト光吸収層厚は目標値の0.5 μmに対して1 μm以上と厚く、電子、正孔の拡散長と同程度以上であることから、性能低下が予想された。

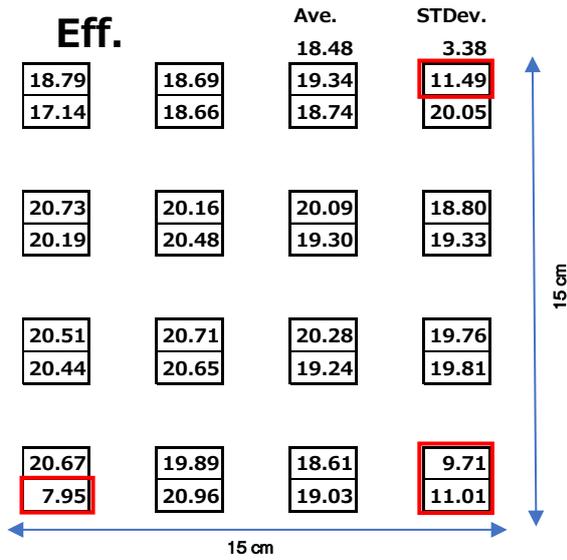


第6図 PvsK光吸収層用インクをスピコート法で矩形基板に塗布して作製したPvsK光吸収層の外観写真（基板サイズ：150 mm×150 mm）

Fig. 6 Photographs of PvsK light absorption layer produced by applying ink to a rectangular substrate by a spin-coating method. (Substrate size=150 mm × 150 mm)

第7図は、150 mm角基板の32カ所に単セルを作製し、その変換効率を測定した結果である。150 mm角基板の四隅に位置するセルは、著しく変換効率が低くなっている。

このような四隅の膜厚異常は、スピコート法で矩形基板に塗布した場合に特有の現象であって、円形基板の場合には発生しないことから、四隅は液溜まりと乾燥が原因と推測される。



第7図 Pvk光吸収層用インクを矩形基板上にスピコート法で作製したペロブスカイト太陽電池の変換効率の分布 (単位: %, 基板サイズ: 150 mm×150 mm)

Fig. 7 Distribution diagram of conversion efficiencies of perovskite solar cells produced by spin-coating on a rectangular substrate (Substrate size=150 mm × 150 mm)

5. インクジェット塗布工法

スピコート法に代わる塗布方法の候補として第1表の手法を選定し、特長を整理した。評価項目は、コスト要因となる3項目 (設備費, 材料ロス, メンテナンス) と多品種生産に関わる3項目 (塗布パターン自由度, 塗布パターン切り替え速度, 大型基板対応) である。ディップ, ダイコート, インクジェットが優れているが, 多品種生産の項目はインクジェットが特に優れている。

以上の考察に基づき, 多品種生産を訴求点として2018年にペロブスカイト光吸収層用インクと300 mm角に対応したインクジェット塗布装置を開発, 太陽電池としての実証を行った。同装置の特徴は, ①溶存ガス除去機能を備えたインク循環, ②1パス塗布対応ペロブスカイト塗布用吐出ヘッド, ③不吐出ノズル検出・補正機能の3点である。

第1表 インク塗布工法の特長比較

Table 1 Comparison of features of ink coating methods

| 項目 | 製造要件 | スピナー | ディップ | 印刷 | ダイコート | インクジェット |
|--------------|-------|------|------|----|--------|---------|
| 設備費 | コスト | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 材料ロス | コスト | × | △ | △ | ○ | ○ |
| メンテナンス | コスト | ○ | ○ | △ | ○ | △ |
| 塗布パターン自由度 | 多品種生産 | △ | ○ | △ | △ (矩形) | ○ |
| 塗布パターン切り替え速度 | 多品種生産 | △ | ○ | △ | △ | ○ |
| 大型基板対応 | 多品種生産 | × | △ | △ | △ (矩形) | ○ |



第8図 インクジェット塗布装置で作製したPvk光吸収層 (基板サイズ=300 mm×300 mm)

Fig. 8 A panoramic photograph of a perovskite layer produced by inkjet-printing (Substrate size = 300 mm × 300 mm)

第8図は, 300 mm角サイズの基板に対してPvk光吸収層用インクをインクジェット塗布工法で塗布して得たPvk光吸収層の外観写真である。第6図にあった四隅の膜形状の乱れがなく, 隅々まで平滑に形成できている。



第9図 Pvk光吸収層用インクをインクジェット塗布工法で塗布したペロブスカイト太陽電池の性能分布 (単位: %, 基板サイズ: 300 mm×300 mm)

Fig. 9 Distribution diagram of conversion efficiencies of perovskite solar cells (Substrate size=300 mm × 300 mm)

第9図は、同膜を使って作製したペロブスカイト太陽電池の変換効率の基板内分布図である。第7図で見られた四隅の性能低下は改善され、他の部位と同様の性能が確保できている。性能が低い部分が2箇所みられるが、10 μm ~100 μm サイズの粉塵（ふんじん）が原因と思われる。

6. ペロブスカイト太陽電池モジュールの作製

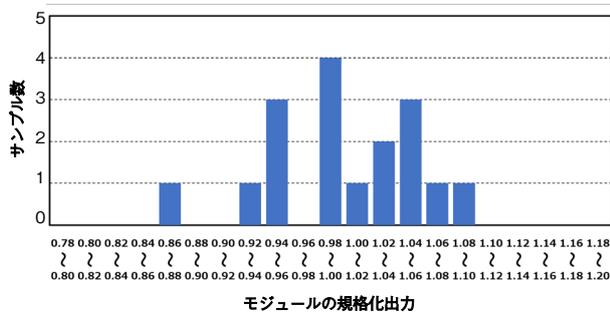
以上の結果に基づき、Pvsk光吸収層の作製にインクジェット塗布工法を用いたペロブスカイト太陽電池モジュールの作製を行った。Pvsk光吸収層は、インクジェット塗布工法の導入により塗布面全域で膜厚の平坦度が確保された結果、前報においては厚さが一定しないPvsk光吸収層を除去するために、レーザー照射によるP2の前に実施していた超硬刃によるメカニカルスクライブは省略した。受光面積804 cm^2 、直列セル数は55である。

17枚のサブモジュールを作製し、社内の評価装置にてベストモジュールを選別、同サイズのガラスと組み合わせて、第10図に示す構造を形成して、外気の侵入を封じ、太陽電池モジュールとした。また、光が入射するガラス面には、反射防止シートを貼付した。



第10図 作製したペロブスカイト太陽電池モジュールの封止部の断面模式図

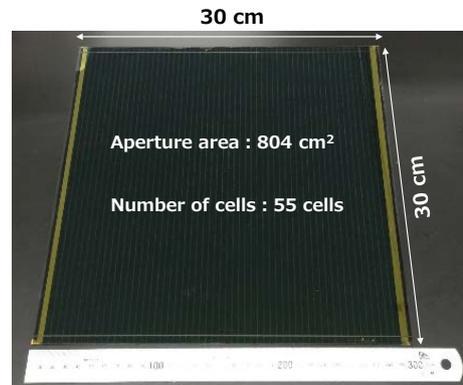
Fig. 10 Schematic cross-sectional view of the sealed part of the manufactured perovskite solar module



第11図 単一条件で製造した太陽電池サブモジュールの性能ばらつきを示す度数分布図

Fig. 11 Frequency distribution diagram showing performance variations of solar submodules manufactured under a single manufacturing condition

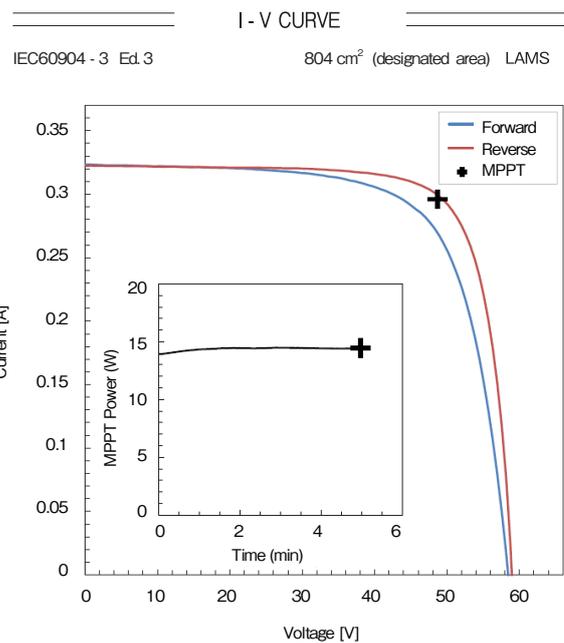
第11図は、単一条件で製造した太陽電池サブモジュールの性能ばらつきを示す度数分布図である。横軸は、規格化変換効率である。平均値に対して $\pm 14\%$ 以内に収まっている。



第12図 Pvsk光吸収層の作製にインクジェット塗布工法を適用した太陽電池モジュールの外観写真

Fig. 12 Photograph of the perovskite solar module produced by applying the inkjet method to the production of the perovskite light absorption layer

第12図は、Pvsk光吸収層の作製にインクジェット塗布工法を適用した太陽電池モジュールの外観写真、第13図は、(国研)産業技術総合研究所(AIST)によって計測されたAM1.5、1 kW/m^2 の擬似太陽光照射下での電流-電圧曲線(I-V曲線)を示している。受光面積が800 cm^2 を超える小型モジュールとしては世界最高の変換効率17.9% (十字点)を達成した。



| | | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|---------|--------|
| Date | : 29 Jan 2020 | | |
| Sample No. | : 200123-4 | | |
| Repeat Times | : 1 | | |
| Scan Mode | Forward | Reverse | MPPT |
| I_{sc} (A) | 0.3234 | 0.3224 | - |
| V_{oc} (V) | 58.4 | 59.0 | - |
| P_{max} (W) | 13.25 | 14.61 | 14.42 |
| V_{mp} (V) | 47.1 | 49.5 | 48.7 |
| I_{mp} (A) | 0.2815 | 0.2951 | 0.2960 |
| F.F. (%) | 70.1 | 76.9 | - |
| Eff (cla) (%) | 16.48 | 18.18 | 17.93 |
| DTemp. (°C) | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| MTemp. (°C) | 24.8 | 24.9 | 24.6 |
| Dirr. (mW/cm ²) | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| Mirr. (mW/cm ²) | 100.4 | 100.4 | 100.4 |
| Ref.Device No. | CS113+KG3-2t | | |
| Cal.Val.of Ref. | 54.56 (mA at 100 mW/cm ²) | | |
| | +: After MPPT 5.0 min | | |
| | Total Illumination Time:25 min | | |



第13図 Pvs光吸収層の作製にインクジェット塗布工法を適用したペロブスカイト太陽電池モジュールの出力特性

Fig. 13 Output characteristics of perovskite solar module produced by an inkjet method for ink for the perovskite light absorption layer

7. まとめ

ペロブスカイト太陽電池モジュールの実用化に向けて、材料組成変更による単セルの変換効率向上と、多品種生産が可能なインクジェット塗布工法によるモジュールの製作を行った。単セル変換効率は従来の15.2%から21.8%に向上し、さらに、この材料組成のインクをインクジェット塗布工法に展開することにより、従来のスピコート塗布工法よりも均一な塗布を実現し、ペロブスカイト太陽電池モジュールの世界最高となる17.9%の変換効率を達成した。

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) 委託事業「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発」の成果である。

参考文献

- [1] A. Kojima et al., "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," J. Am. Chem. Soc. vol. 131, pp. 6050-6051, 2009.
- [2] M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells," Nat. Mater. vol. 13, pp. 838-842, 2014.
- [3] M. M. Lee et al., "Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites," Science 338, pp. 643-647, 2012.
- [4] J. S. Kim et al., "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%," Sci. Rep. 2, 591, pp. 1-7, 2012.
- [5] J. H. Heo et al., "Efficient inorganic-organic hybrid hetero-junction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors," Nat. Photonics 7, pp. 486-491, 2013.
- [6] Martin A.Green et al., "Solar cell efficiency tables (Version 58)," Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 29, pp. 657-667, 2021.
- [7] The National Renewable Energy Laboratory, "Best research-cell efficiencies," <https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>, 参照Apr. 25, 2022.
- [8] 樋口洋 他, "紫外レーザ改質による大面積ペロブスカイト太陽電池モジュールの高効率化," パナソニック技報, vol. 65, no. 1, pp. 54-59, 2019.
- [9] M. Saliba et al., "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance," Sci., vol. 354, no. 6309, pp. 206-209, 2016.
- [10] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," Die Naturwissenschaften, vol. 14, pp. 477-485, 1926.
- [11] 藤村慎也 他, "ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上," パナソニック技報, vol. 63, no. 1, pp. 66-71, 2017.

執筆者紹介



樋口 洋 Hiroshi Higuchi
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



西原 孝史 Takashi Nishihara
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



山本 輝明 Teruaki Yamamoto
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



松井 太佑 Taisuke Matsui
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.
博士 (学術)



熊澤 謙太郎 Kentaro Kumazawa
パナソニック
プロダクションエンジニアリング (株)
生産設備事業センター
Customized Machinery Business Center,
Panasonic Production Engineering Co.,Ltd.



根上 卓之 Takayuki Negami
立命館大学 総合科学技術研究機構
Research Organization of Science and Technology,
Ritsumeikan Univ.
博士 (工学)