

高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発
革新的新構造太陽電池の研究開発

ペロブスカイト系革新的低製造コスト
太陽電池の研究開発

発表者：瀬川 浩司

委託先：パナソニック(株)、(株)東芝、東芝エネルギーシステムズ(株)、積水化学工業(株)、
アイシン精機(株)、(学)早稲田大学、(国)東京大学

再委託先：(株)アイシン・コスモス研究所、(国研)物質・材料研究機構、(地独)神奈川県立産業技術総合研究所、
(国研)産業技術総合研究所、(国)電気通信大学、(公)兵庫県立大学、(国)京都大学、(国)熊本大学、(学)立命館

2019年10月18日

問い合わせ先：
東京大学先端科学技術研究センター 瀬川浩司
E-mail: csegawa@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp
TEL: 03-5452-5297

研究開発体制

サブテーマ① モジュール製造技術開発

A. 塗布製造技術の開発

パナソニック株式会社

B. 超軽量太陽電池モジュール技術の開発

株式会社東芝、東芝エネルギーシステムズ(株)

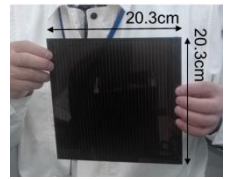
C. 低コストR2R太陽電池製造技術の開発

積水化学工業株式会社

D. 高性能・高信頼性確保製造技術の開発

アイシン精機株式会社 (株)アイシン・コスモス研究所

ガラス基板モジュール



フィルム基板モジュール



ガラス基板モジュール



NEED

サブテーマ② 高性能材料・セル製造技術開発

E. 高性能材料合成技術の開発(2015-2017)

富士フイルム株式会社

F. 基盤材料技術と性能評価技術の開発

学校法人早稲田大学

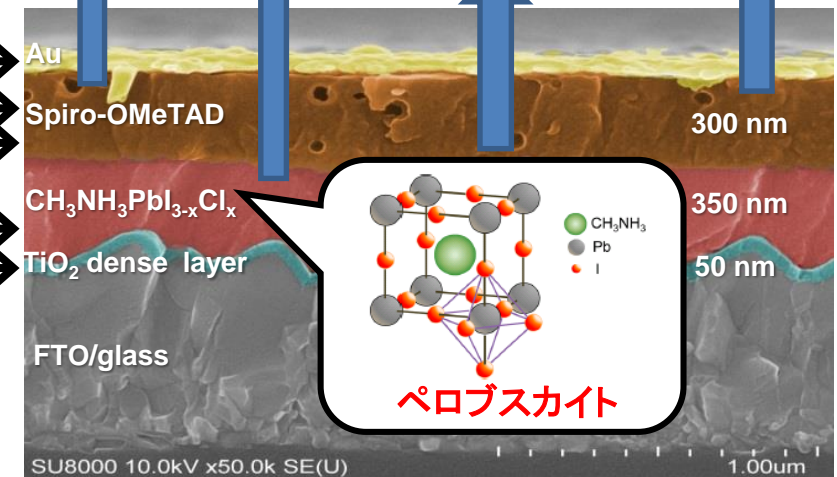
再委託: NIMS, KISTEC

G. 新素材と新構造による高性能化技術の開発

国立大学法人東京大学

集中研: 東大瀬川研、東大近藤研、早大西出研、
桐蔭大宮坂研、御国色素(株)、
東京応化工業(株)、パナソニック(株)、
(株)アイシン・コスモス研究所、(株)東芝、
積水化学工業(株)

再委託: 産総研、九工大(2015-2018)、電通大(2019)、
東工大(2015-2017)、兵庫県立大、京大、
熊本大、立命館大(2018-)



ペロブスカイト太陽電池の基本的な構造

事業概要

2030年に7円/kWhという発電コスト低減目標の実現に向けてペロブスカイト太陽電池の実用化を目指す。中間目標としてセル変換効率20%、最終目標としてモジュール変換効率20%を設定し、2030年までにモジュール製造コスト15円/Wを実現しうる新概念製造装置の開発、信頼性確保技術の開発、発電原理の検証と性能評価技術の確立、更なる性能向上をめざす新構造や新材料の基礎研究などを産官学連携による集中研体制で進める。

1. 期間

開始: 2015年5月

終了(予定): 2020年2月

2. 最終目標

A. 30cm角モジュール効率20%(パナソニック)

B. 30cm角超軽量モジュール効率15%

または15cm角17%(東芝)

C. 超軽量セル(2mm角)効率18.8%(積水化学)

B/C. 超軽量モジュール(5cm角)のJIS C8938

耐久性試験で相対低下率10%以下

D. 小面積セルの8割以上の効率の30cm角

モジュールの材料・製造技術確立(アイシン)

A~D. 製造コスト15円/Wが見える技術の確立

(スライド15へ続く)

3. 成果・進捗概要

A. 塗布製造技術の開発(パナソニック)

・インクジェット法で30cm角モジュール作製

・ペロブスカイト表面処理で光照射安定化に目途

B. 超軽量太陽電池モジュール技術の開発(東芝)

・5cm角超軽量ミニモジュールで効率14.4%

・電子輸送層改良で光耐久性向上

C. 低コストR2R太陽電池製造技術の開発(積水化学)

・全工程R2Rプロセスミニセルで効率14.3%

・R2R30cm角モジュール効率11.4%、屋外6ヶ月試験

D. 高性能・高信頼性確保製造技術の開発(アイシン)

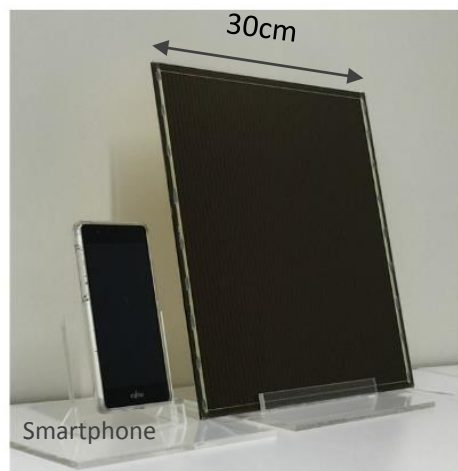
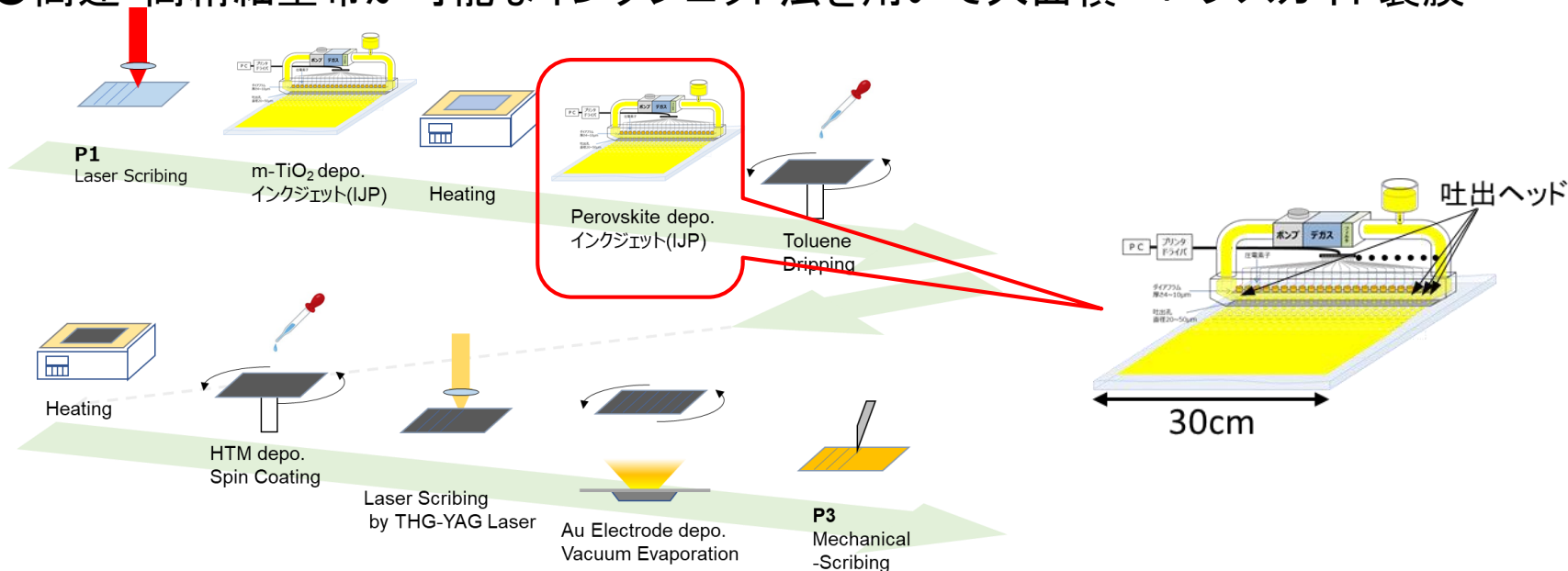
・スプレー製膜10cm角モジュールで効率17%

・カーボン対極30cm角モジュールで効率13%

(スライド15へ続く)

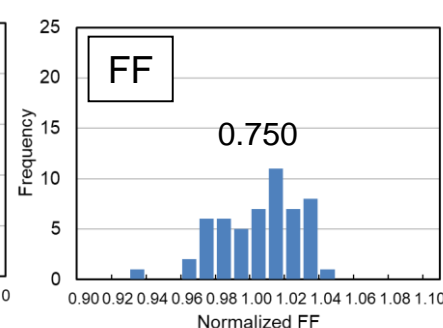
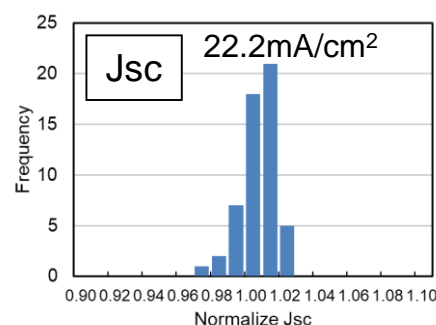
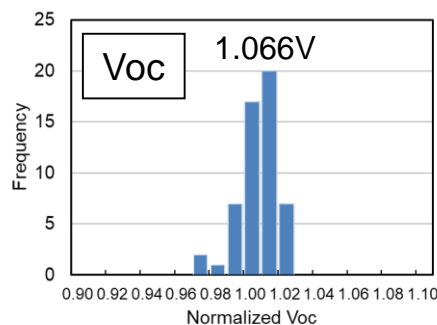
インクジェット法による30cm角モジュール作製

●高速・高精細塗布が可能なインクジェット法を用いて大面積ペロブスカイト製膜



30cm角モジュールの外観

30cm角内に作製した54個のセルの特性分布(数字は中央値)

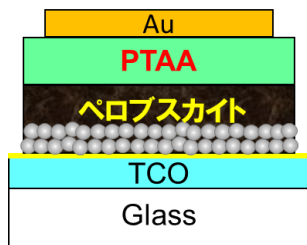


開放電圧(Voc)、短絡電流(Jsc)は±2%内の均一な面内分布
曲線因子(FF)の面内分布改善でモジュール高効率化を図る

高耐久化：光照射安定化

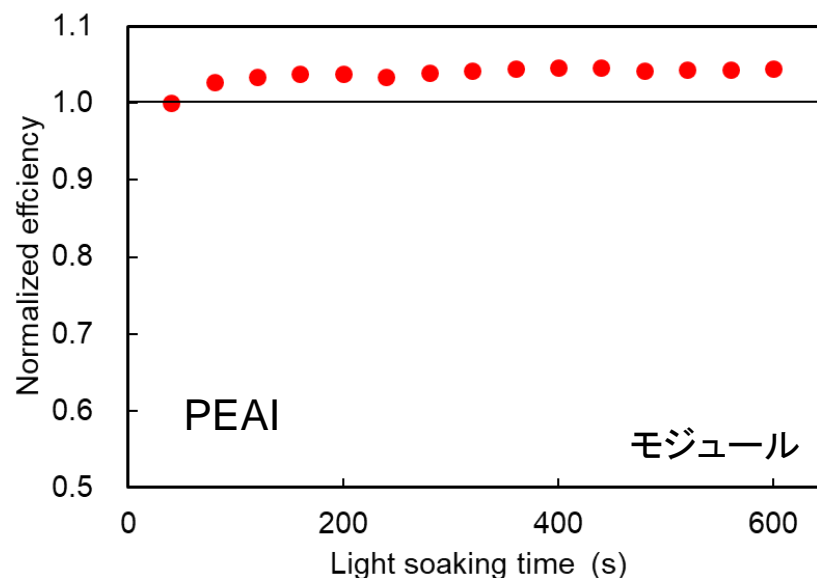
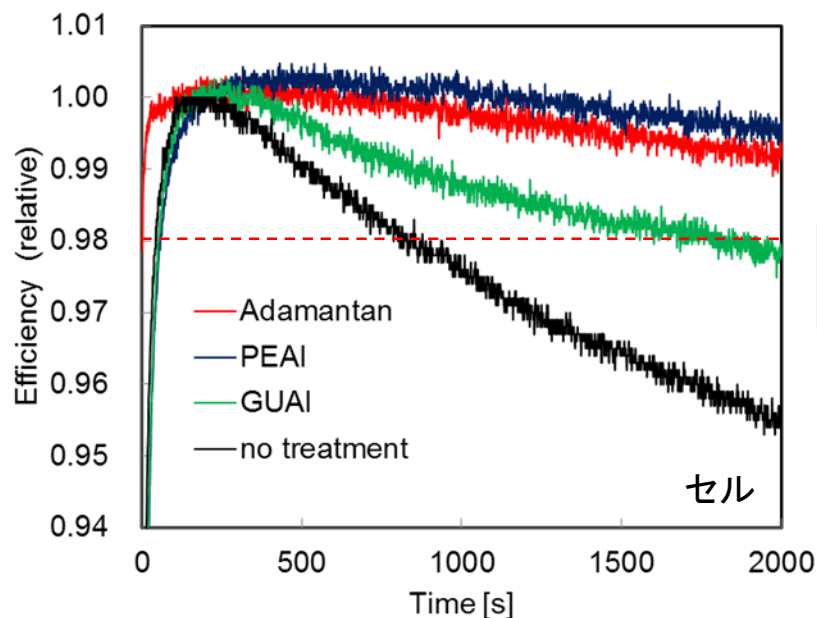
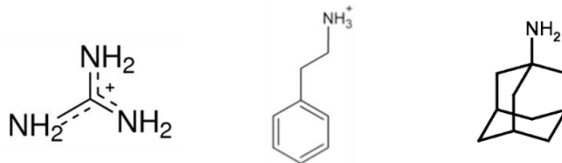
●ペロブスカイト/ホール輸送層(PTAA)界面処理で光照射安定化に目途

【課題】 光照射による効率低下 ただし、暗状態で一部回復



【界面処理】

← アミン系化合物/IPA溶液をペロブスカイト膜に塗布後、PTAA塗布

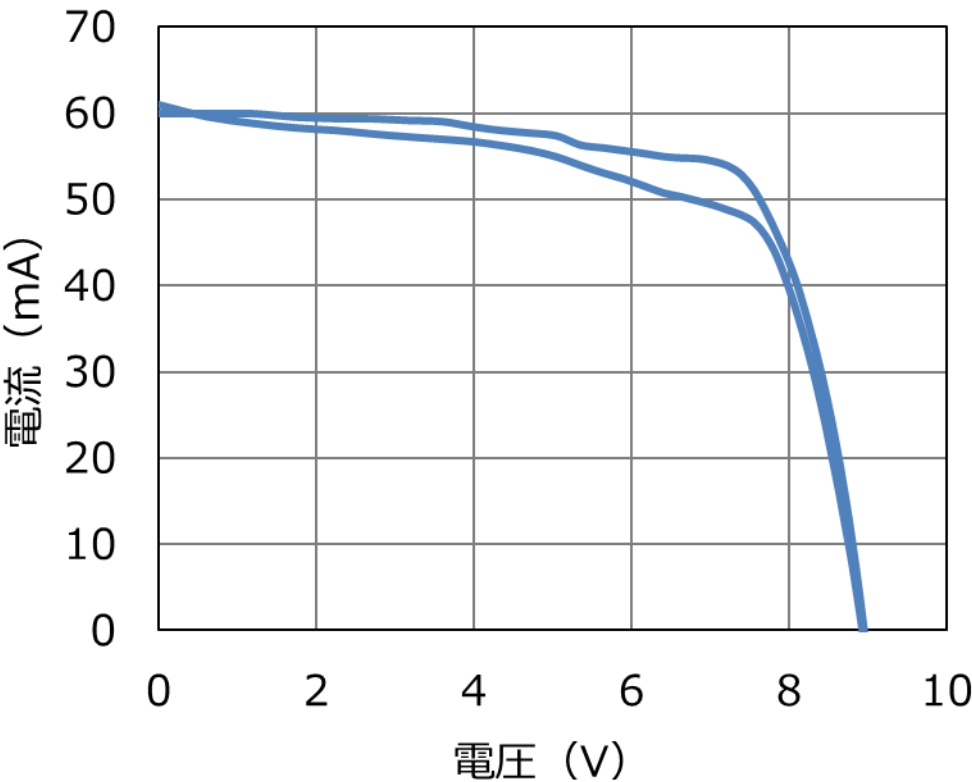


ラージカチオン処理で効率安定性向上

モジュールにおいても光照射安定化を確認

超軽量ミニモジュールの効率向上

5cm×5cmフィルム型ミニモジュール(8直列)



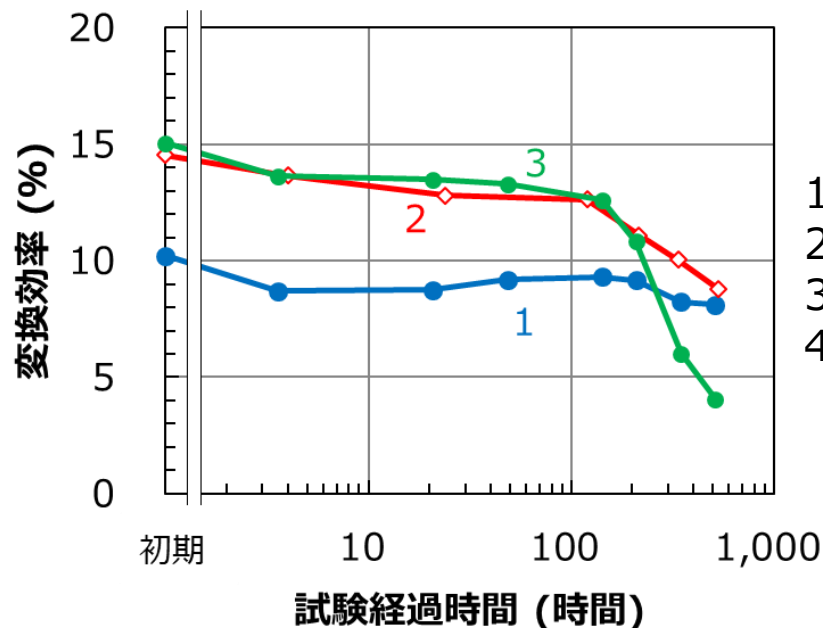
往復測定	行き	戻り
短絡電流 Isc(mA)	60.9	59.9
開放電圧 Voc(V)	8.92	8.95
曲線因子FF	0.658	0.729
直列抵抗 Rs(Ω)	17.2	14.7
並列抵抗 Rsh(Ω)	1330	3510
受光部面積 (cm2)	27.04	
変換効率 η(%)	13.2	14.4

PEN/ITO/ホール輸送層/MAPbI₃/PCBM/NBphen/Ag

- 5cm×5cm フィルム型ミニモジュールの変換効率が14.4%（戻り）まで向上

光照射に対する耐久性の検討

1cm × 1cmセル(ガラス基板)



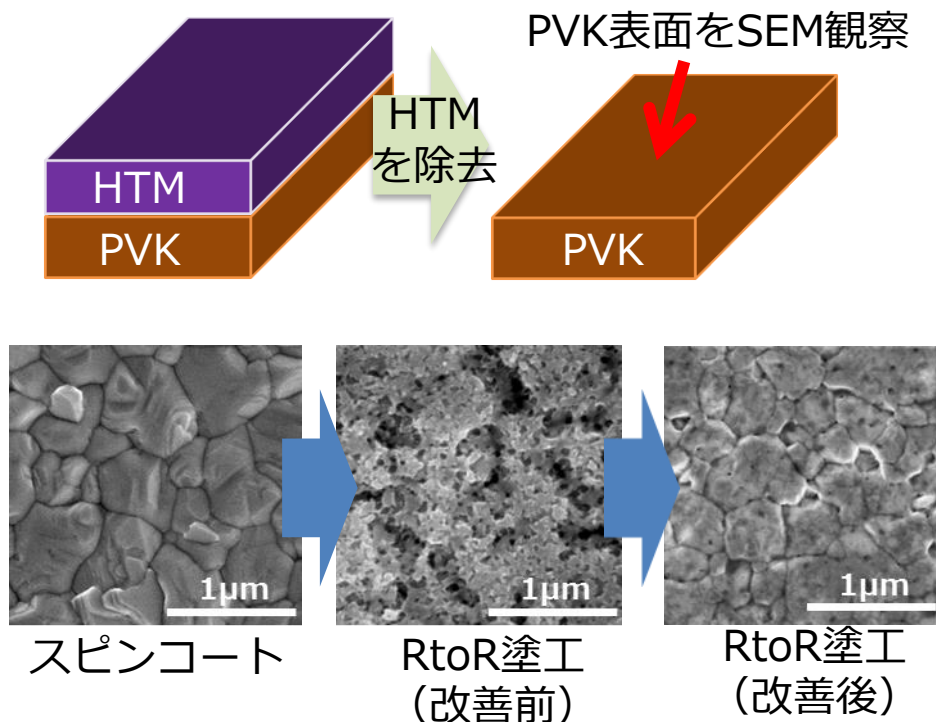
プレーナ型ペロブスカイト太陽電池の劣化要因 (推測)

1. セル内のカチオン、ハロゲンイオンの移動
2. 金属陰極表面におけるハロゲンイオンとの反応
3. メチルアミンガス発生によるVoidの発生
4. 有機系電子注入層 (BCP、NBphen) の劣化の可能性

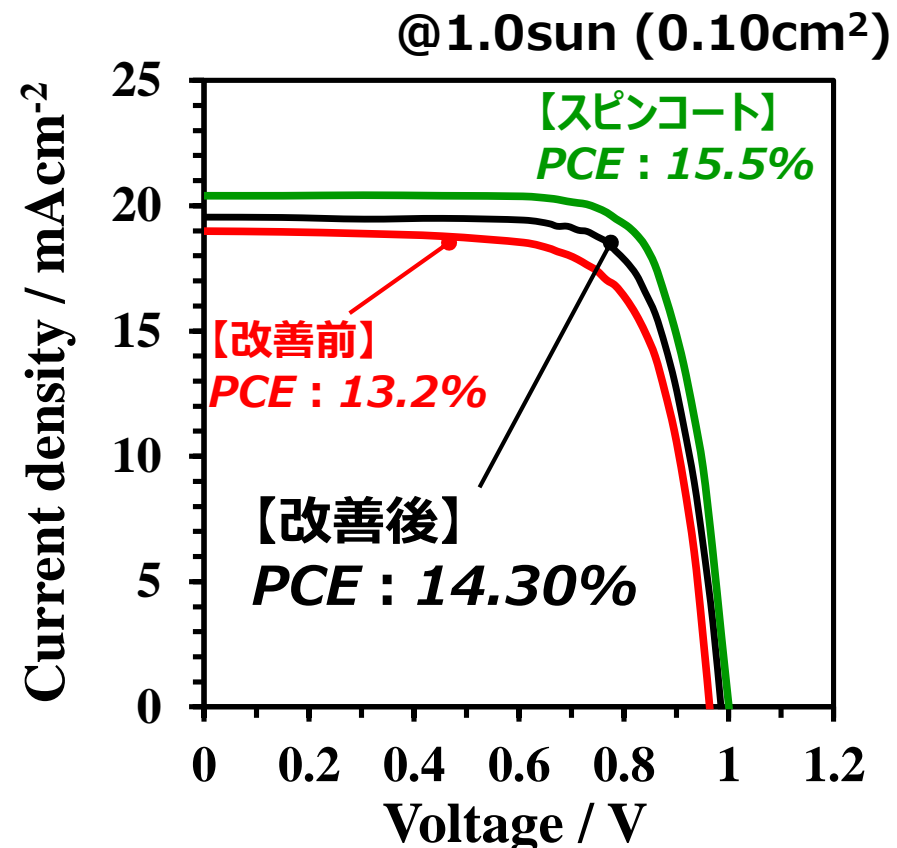
- 1 ガラス/ITO/ホール輸送層/MAPbI₃/電子輸送層/Ti/Al (MPP)
- 2 ガラス/ITO/ホール輸送層/MAPbI₃/PCBM/NBphen/Ti/Al (MPP)
- 3 ガラス/ITO/ホール輸送層/MAPbI₃/PCBM/BCP/Ag (MPP)

- 有機電子注入層が無いセルの光耐久性が高い。ただし、初期効率は低い。電子注入材料の探索が必要。

RtoR塗エプロセス技術開発



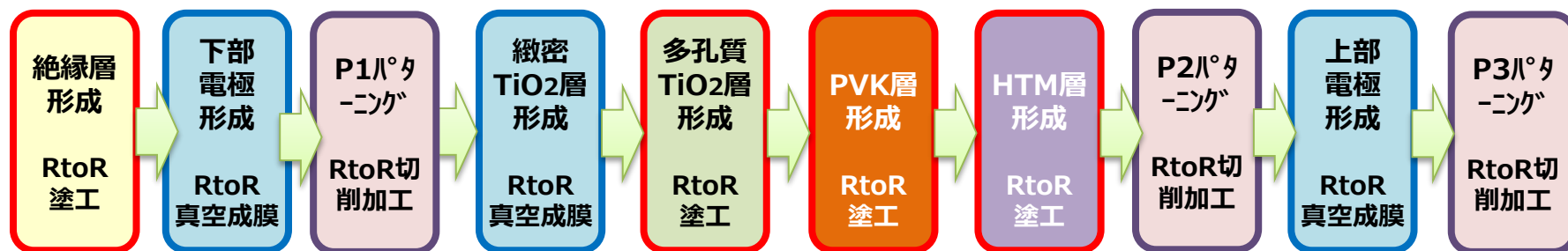
- ◆ HTM層内の添加剤によってPVKが変性
⇒ HTM層の組成をRtoR用に再調整



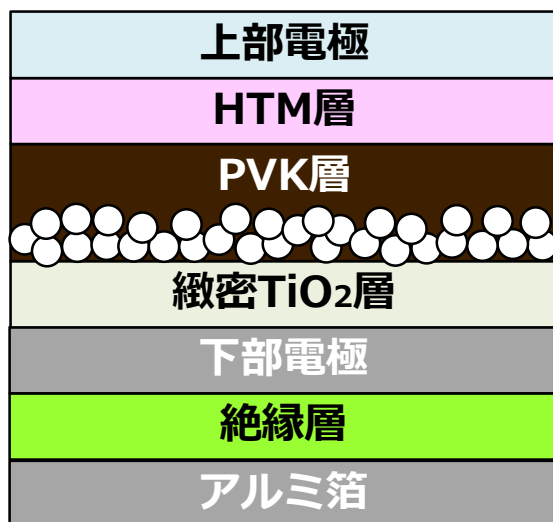
※ RtoR塗工後にロールから切り出して評価

★ 全工程RtoRプロセスにてミニセル14.3%まで達成 (スピncコート15.5%)

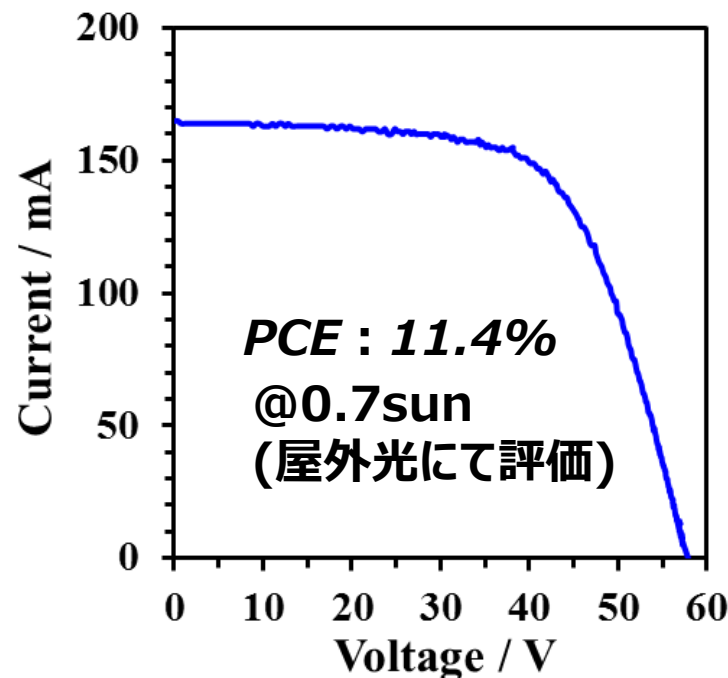
全工程RtoRプロセスによる30cm□サブモジュール



SEKISUI PVK太陽電池セル構成

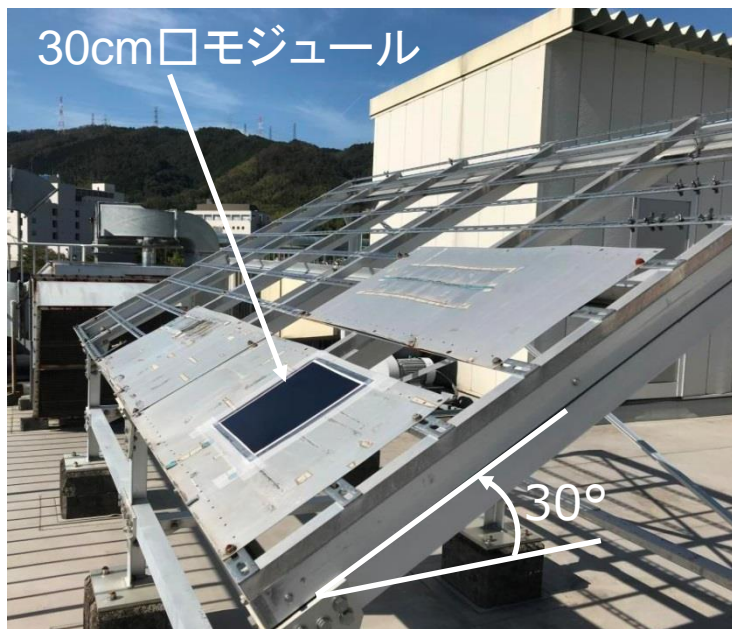


30cm□サブモジュールのI-V曲線



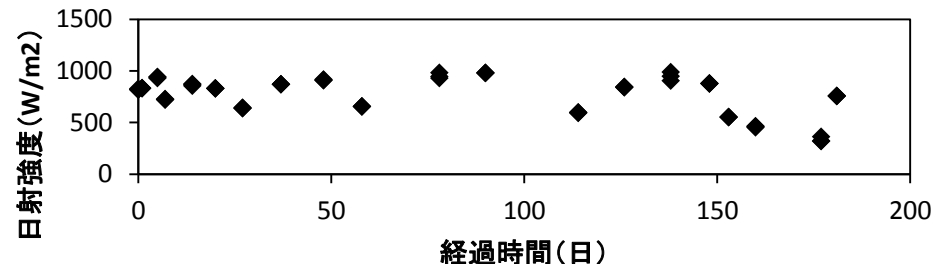
全工程RtoRプロセスで作成した30cm□モジュールにて11.4%達成

RtoRプロセスで作成したモジュールを屋外へ設置し経時変化を観察

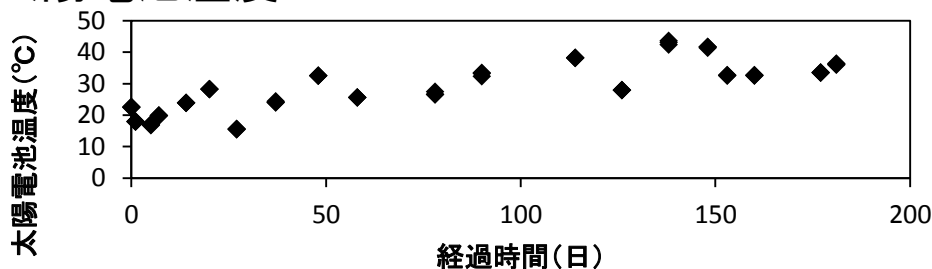


積水屋上にて評価

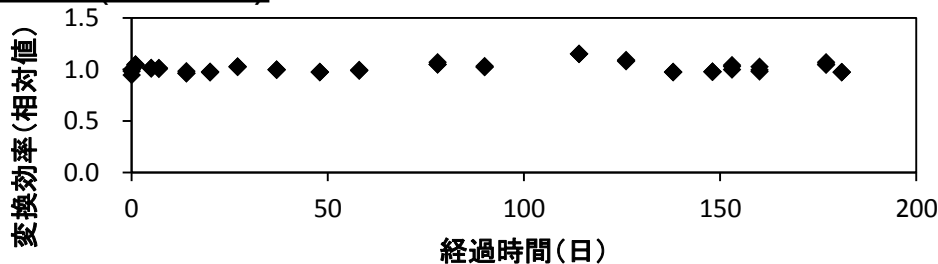
日射強度 / Wcm^{-2}



太陽電池温度 / $^{\circ}\text{C}$



PCE(相対値)



★ 30cm□モジュールを屋外に設置し、経時観察 ⇒ 6カ月経過後、大きな劣化無し

低コスト製造技術開発：スプレー法に適した溶媒の選定

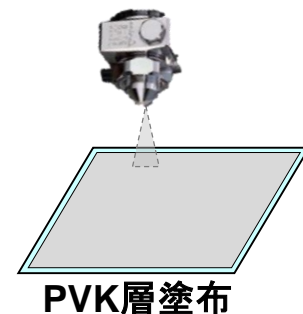
○貧溶媒工程レスで、平滑なPVK薄膜を直接形成

貧溶媒工程レス化の意義：

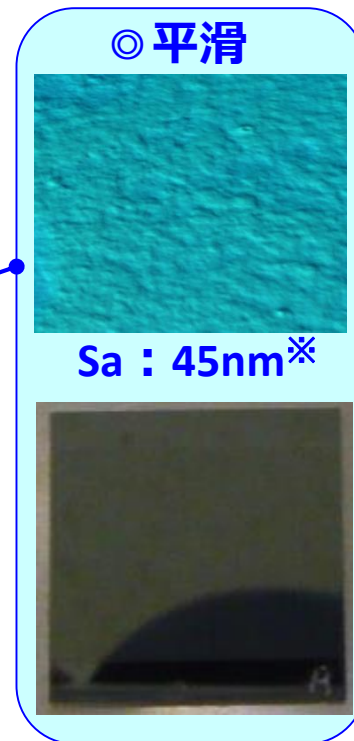
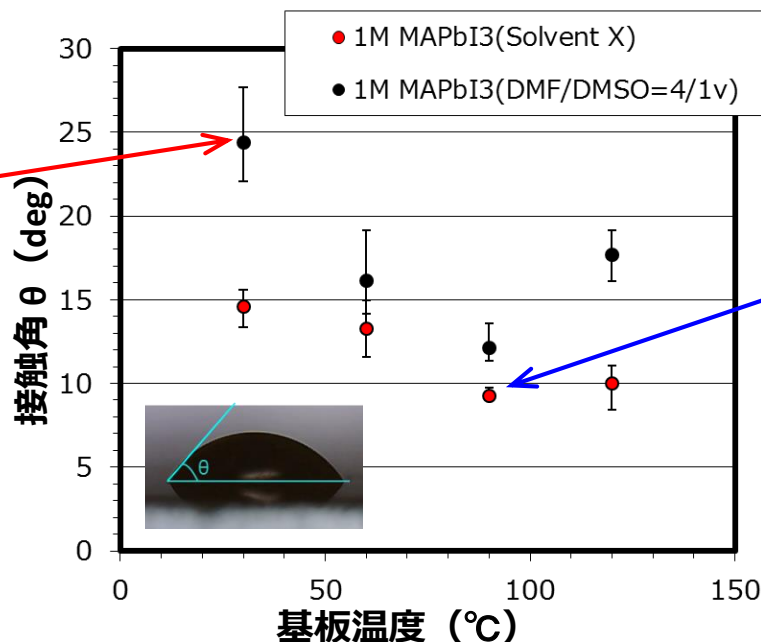
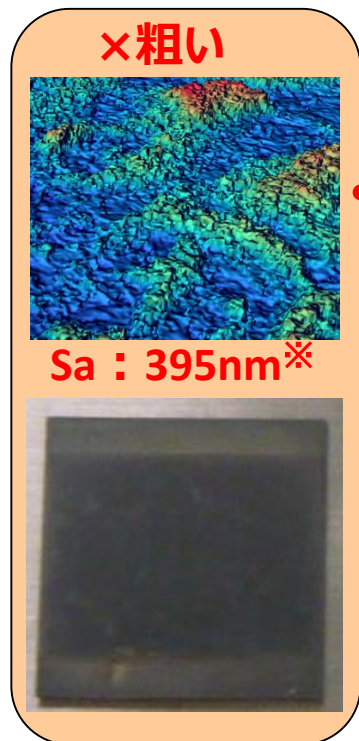
- ・大面積化で不安定要素となる工程の排除
- ・工程と使用材料の削減による低コスト化
- ・環境負荷の高い溶媒の使用廃止



モジュール製造工程の簡素化
ばらつき低減



基板温度と接触角の関係 及び スプレー成膜したPVK薄膜の表面状態

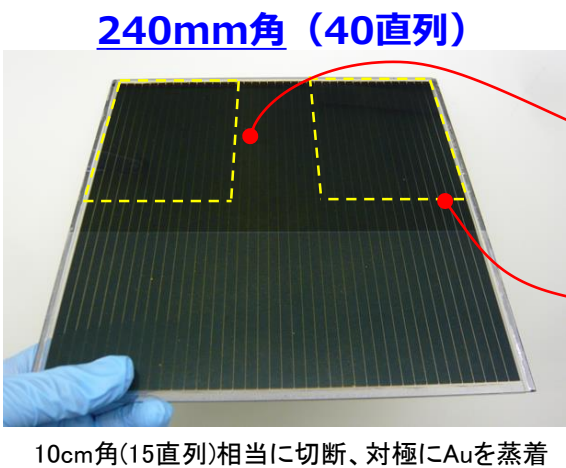
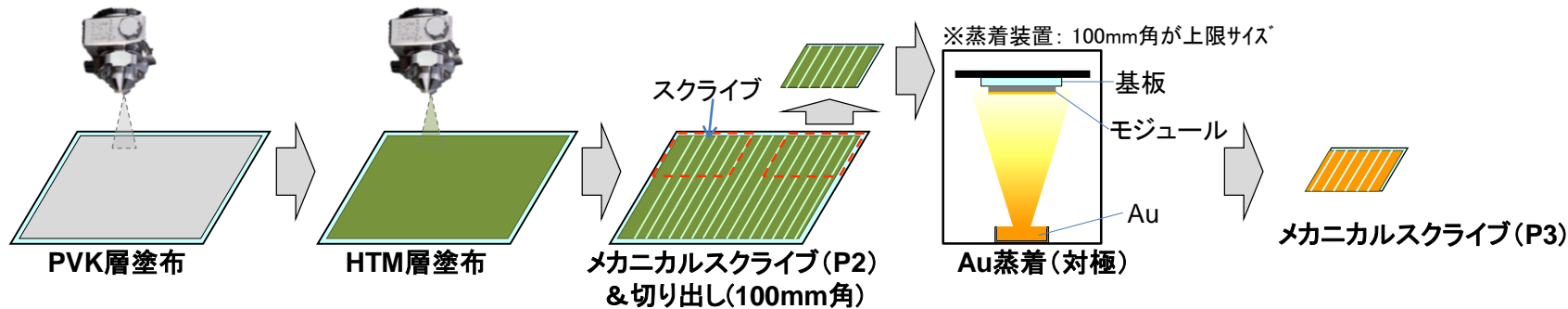


※ 走査型白色干渉顕微鏡により表面粗さを測定

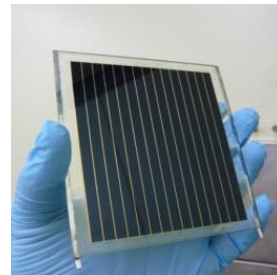
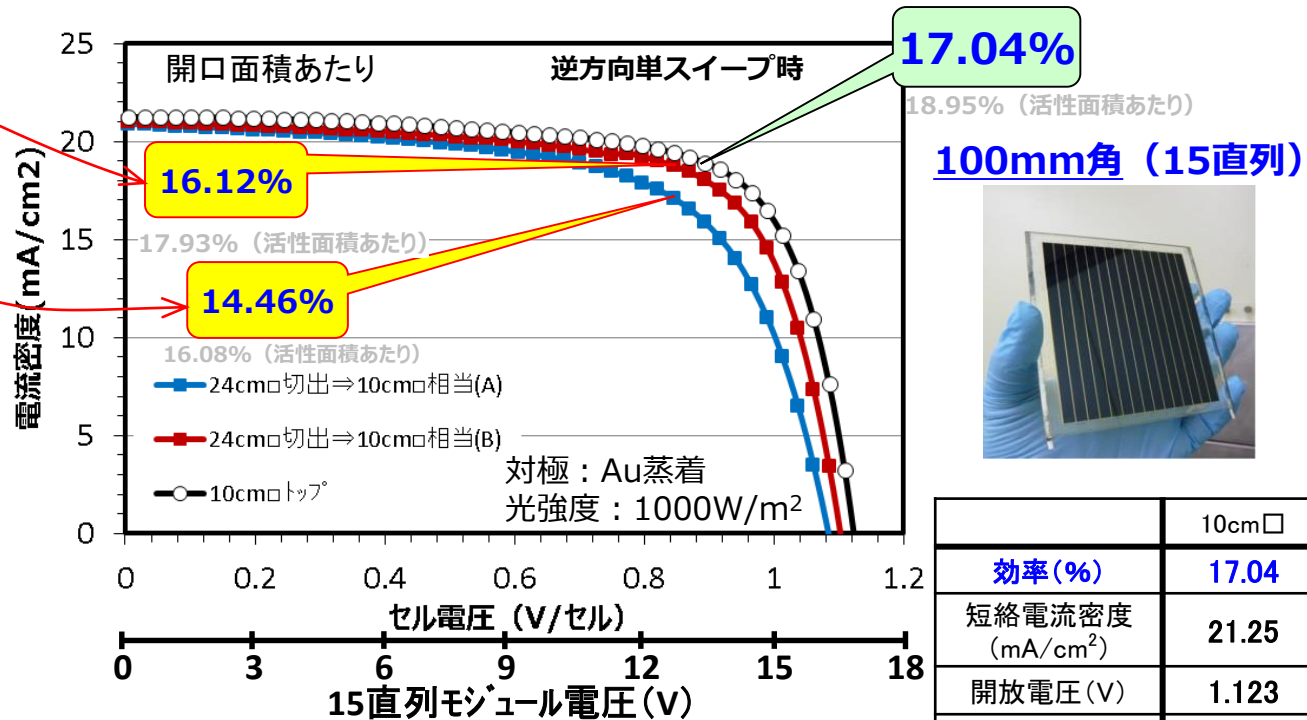
●スプレー塗布用溶媒として、接触角:小 & 平滑な表面 の 極性混合溶媒 X を選定

スプレー法によるペロブスカイトモジュールの作製

- 100mm角 モジュールで、効率:17% に到達
- 240mm角 ヘスケールアップし、効率:14~16% を確認



	10cm□相当A	10cm□相当B
効率(%)	14.46	16.12
短絡電流密度 (mA/cm ²)	20.90	21.02
開放電圧 (V)	1.084	1.102
曲線因子	0.638	0.695



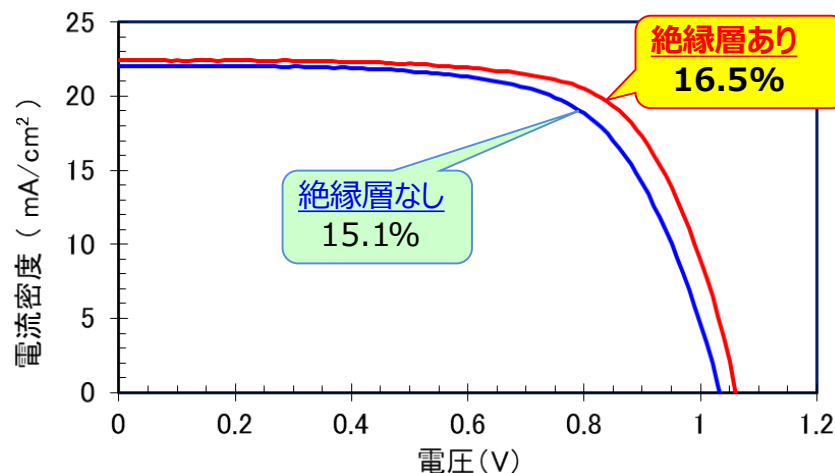
	10cm□
効率(%)	17.04
短絡電流密度 (mA/cm ²)	21.25
開放電圧 (V)	1.123
曲線因子	0.714

低コスト材料技術開発：新規正孔輸送材料と対極材料

＜新規HTM＞

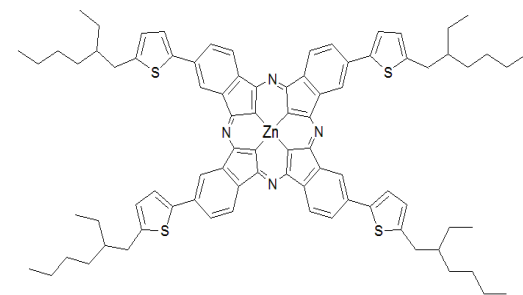
Spiro-OMeTADに代わる新規HTM を用い、PVK層/HTM層の界面を改質（絶縁層：PMMA を挿入）

●新規HTMで、FF と V_{oc} を向上、効率：16.5%まで向上



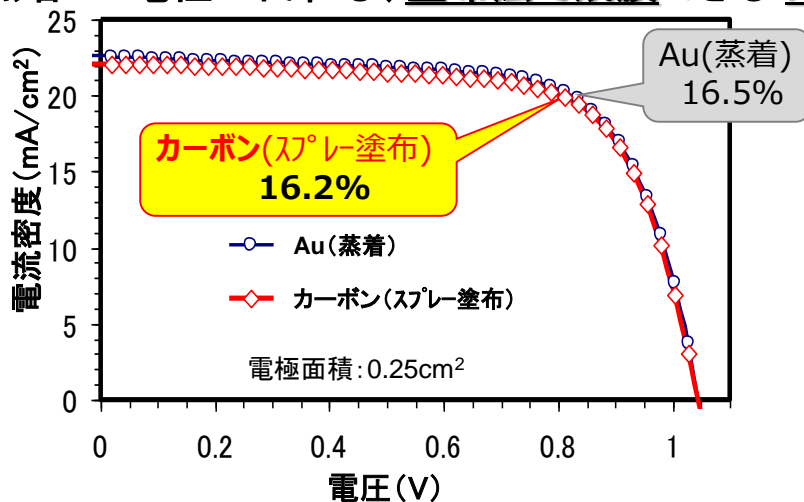
絶縁層	あり	なし
効率(%)	16.5	15.1
短絡電流密度 (mA/cm ²)	22.4	22.0
開放電圧(V)	1.06	1.03
曲線因子	0.69	0.66
直列抵抗(Ω)	14.4	21.7

新規HTM：Sym-HTPcH-5



＜対極（背面電極）材料＞

蒸着 Au電極に代わる、塗布法で成膜できる カーボン電極 を開発



●カーボン電極の材料組成と塗布法の改良で、Au電極と同等の性能 を実現

対極	塗布型カーボン	蒸着 Au
効率(%)	16.22	16.51
短絡電流密度 (mA/cm ²)	22.10	22.57
開放電圧(V)	1.045	1.046
曲線因子	0.702	0.700

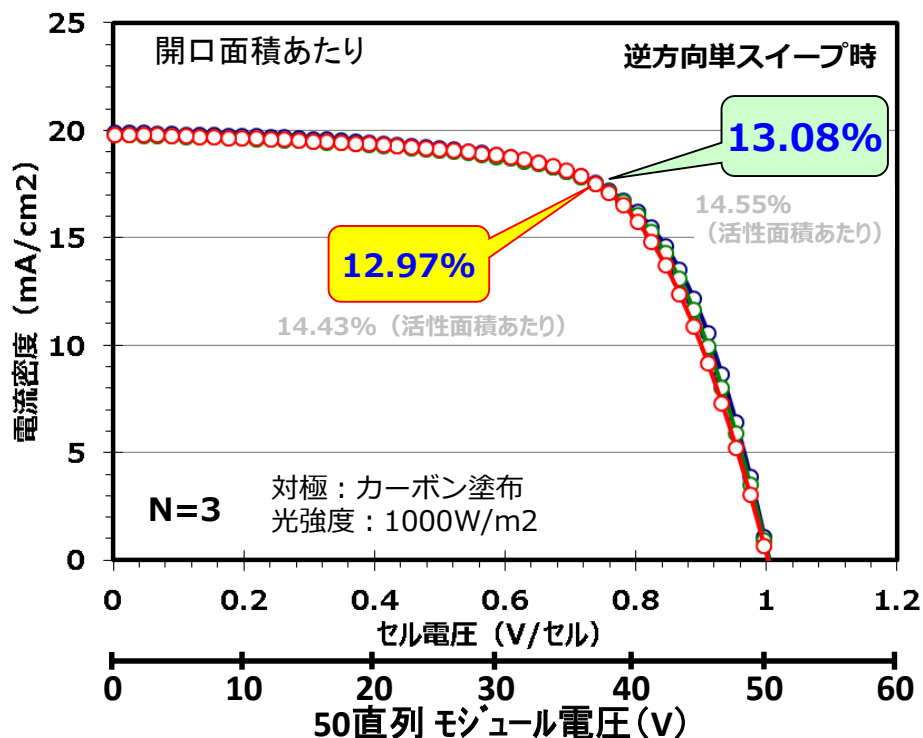
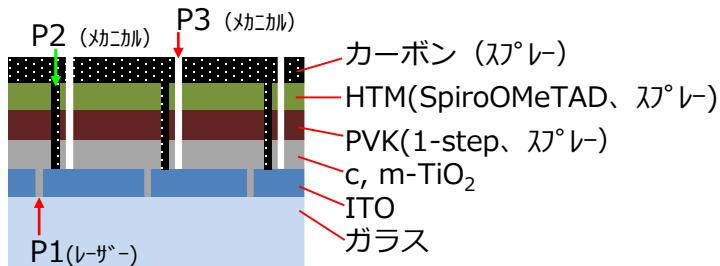
膜厚
カーボン：20μm
Au：100nm

スプレー法でのペロブスカイトモジュールの大型化

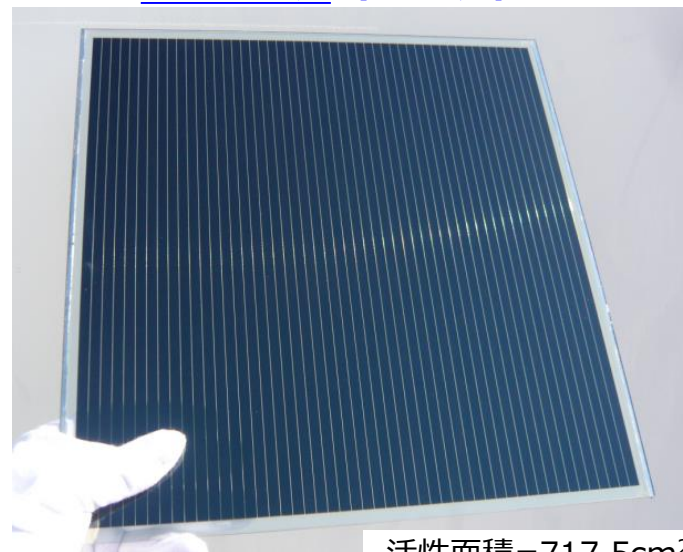
○240mm角 から 300mm角 へ スケールアップ

○塗布型カーボン対極 のスプレー塗布

モジュール構成・工法



300mm角 (50直列)



活性面積=717.5cm²
開口面積=789.1cm²

	モジュール 1	モジュール 2
効率 (%)	13.08	12.97
短絡電流密度 (mA/cm ²)	19.90	19.81
開放電圧 (V)	1.004	1.002
曲線因子	0.655	0.653

● 300mm角 × カーボン対極で、効率: 13%

大型化しても、性能ばらつきが小さいことを確認

2. 最終目標 (スライド3から続く)

F, G. 小面積セル変換効率25%

F1-1. 効率20%可能なHTM 100円/m²の要素技術確立

F1-2. 効率20%可能な材料でHTL製造コスト150円/m²
(早稲田大学)

F2-1. 連続光照射1000時間超で安定なセルを作製

F2-2. ヒステリシスを効率で1%以内にするセル構造実証
(NIMS)

F3. モジュール発電性能を標準化(不確かさ5%以内)、
連続光照射下の耐久性・加速試験法を確立 (KISTEC)

G1-1. 蒸着により20mm角でラフネスが±30nm以内の
薄膜を作成 (東京大学)

G1-2/3/5. ホール輸送材フリー構造モジュール／カー
ボン対極を用いたモジュール／バックコンタクト構造
モジュールを作製 (東京大学/御国色素/東京応化工業)

G1-4. Voc 1.4V以上のセルを、低温製膜による低コスト
工程で作製。大面積モジュールの作製に使える
製膜法を開発 (東京大学/桐蔭横浜大学)

G2. 界面制御によりモジュールでFF 75%以上にする
ための指針を確立 (産総研)

G3. Sn系ペロブスカイト太陽電池でJsc 34mA/cm²(九工大)

G5. 150円/m²無機系ホール輸送材で効率20%(兵庫県立大)

G6. 材料高純度化・広帯域化によりJsc:26-35mA/cm²、
Voc:1.2-0.9V、FF>0.8を実現する課題を抽出(京大)

G7. 第一原理計算シミュレーションと太陽電池デバイス・シ
ミュレーターを駆使し有望物質を理論的に予測(熊本大)

G8. 半導体デバイスシミュレーションにより効率25%の
理論的な要求仕様を解明(立命館大)

3. 成果・進捗概要 (スライド3から続く)

F. 基盤材料技術と性能評価技術の開発

F1. 高性能基盤材料技術の研究開発(早稲田大学)

界面へのポリマー+アンモニウム塩導入で効率21.8%
TEMPOポリマー導入で活性酸素による劣化抑制

F2. 基盤技術の改良と性能計測技術の研究開発(NIMS)
鉛フリーペロブスカイトで認証効率9.2%

G. 新素材と新構造による高性能化技術の開発

G1. 新素材と新構造の開発(東京大学)

K添加ペロブスカイトセルで効率22.3%

同 3直列ミニモジュールで効率20.7%(世界最高)
MAフリーペロブスカイトを用いて効率21.9%

G2. 界面制御技術(産総研)

MAI後処理で性能向上し効率20.7%

G3. 高電流材料技術(九州工業大学/電気通信大学)

Sn系ペロブスカイトを用いた逆構造型セルで
Jsc 33mA/cm²、効率20.4%(世界最高)

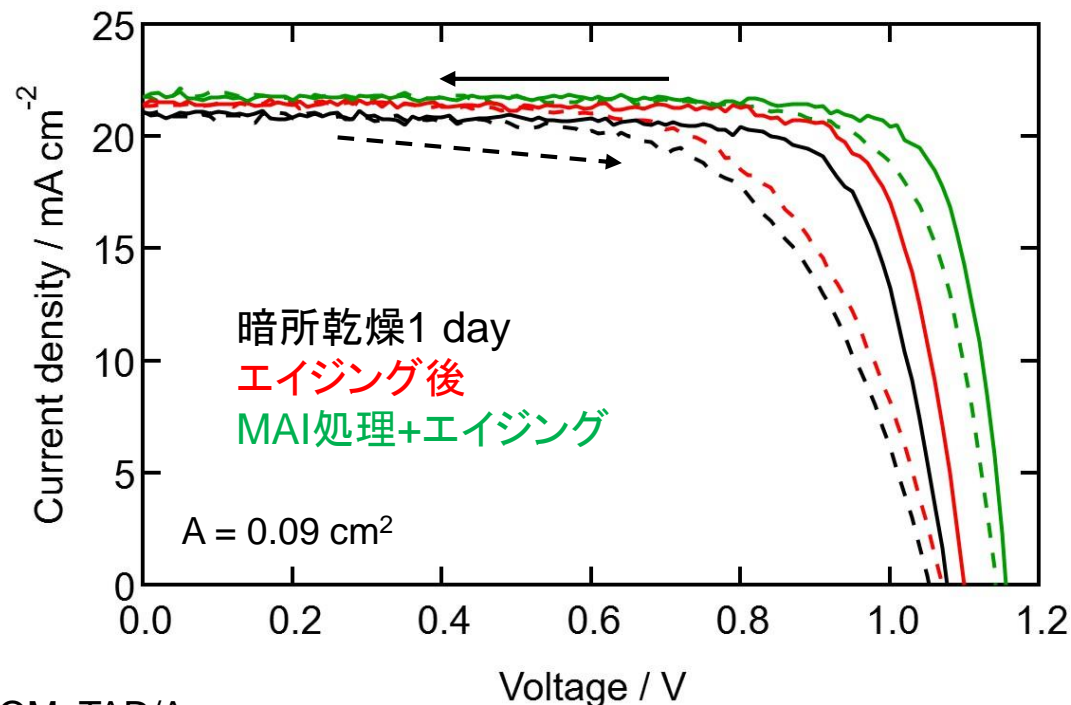
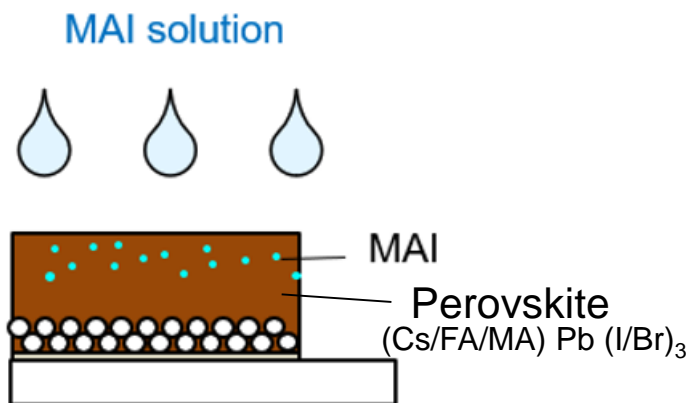
G5. 電極材料技術(兵庫県立大学)

無機HTMとしてNiO_xを用いたセルで効率19.6%

G6. 高純度材料技術(京都大学)

FAI/iBAI後処理で性能向上し効率21.8%

有機ハライド後処理：ペロブスカイト層にMAI処理を施し性能向上



構造：FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsFAMAPbI₃Br/Spiro-OMeTAD/Au

エイジング条件	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
暗所乾燥1 Day	21.1	1.08	0.77	17.4
エイジング後	21.5	1.10	0.81	19.2
MAI表面処理+エイジング	21.8	1.16	0.82	20.7

- ◆ 大面積化にも対応可能な後処理プロセスを開発。
- ◆ MAI後処理および作製条件の最適化により、形状因子0.82、変換効率20.7%を達成。

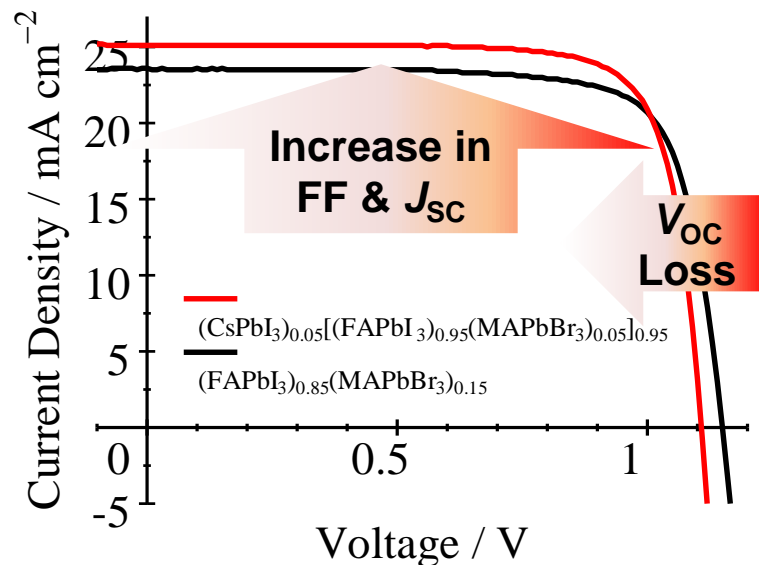
パッシベーション処理と組成変化

パッシベーション処理: FAI + iBAIのIPA溶液をペロブスカイト層にスピコート

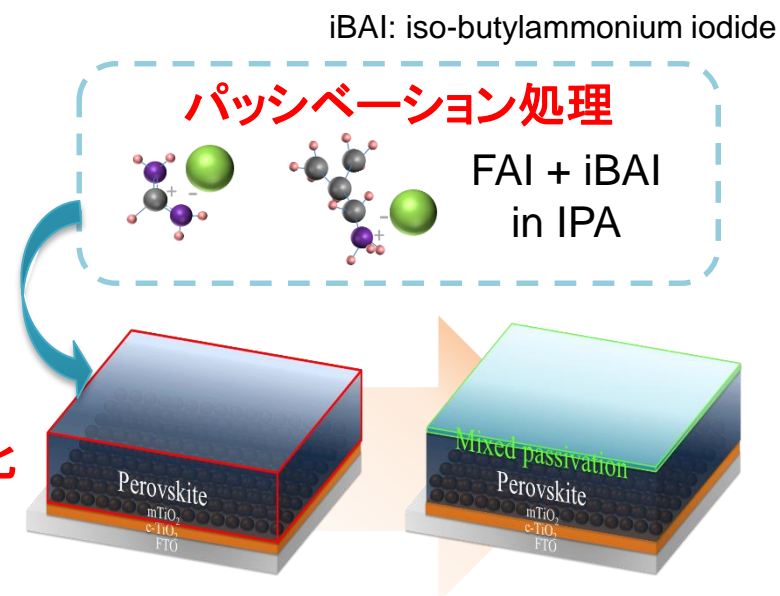
— 欠陥抑制による電圧増加 (V_{oc} ロスの減少)

バルクペロブスカイト層の組成変化: FA分率の増加

— Low-bandgap化による電流増加



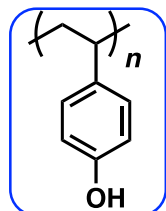
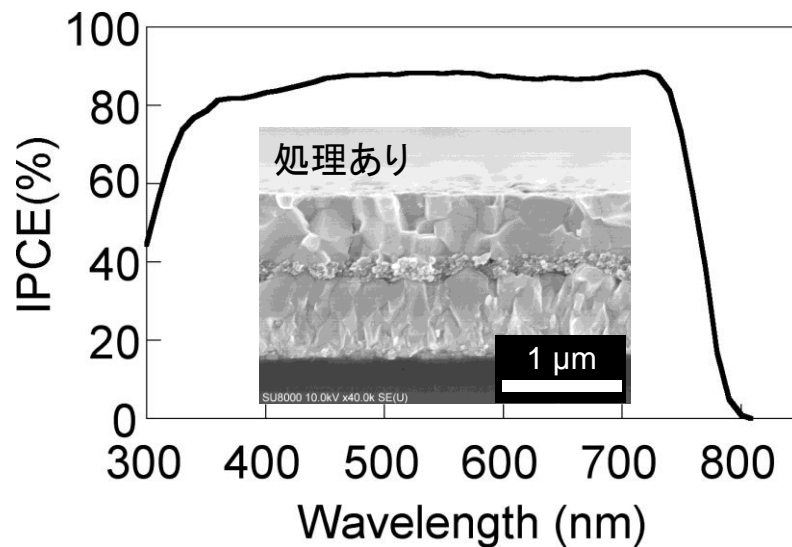
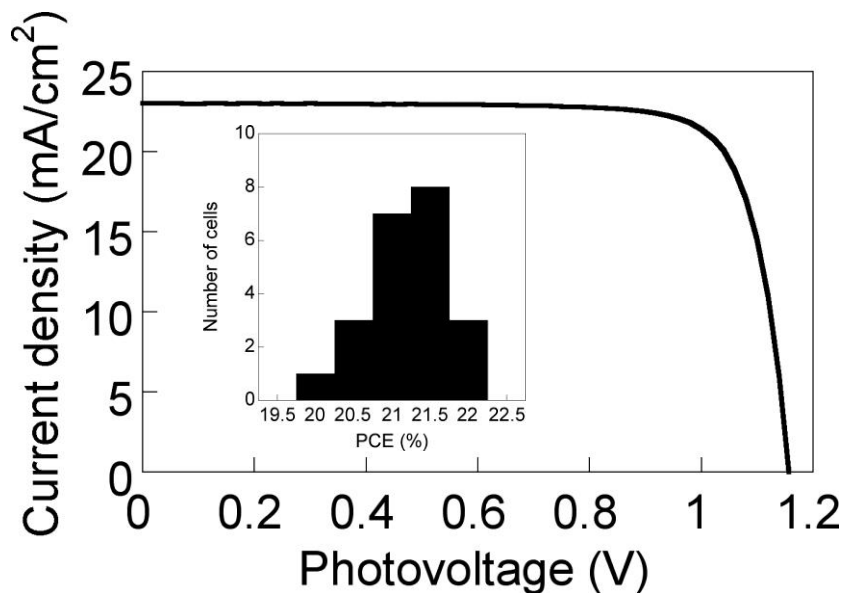
組成変化



Device	J_{SC} / mA cm ⁻²	V_{OC} / V	FF	PCE / %	E_g / eV	E_{loss} / eV
Cs _{0.05} (FA _{0.95} MA _{0.05}) _{0.95}	25.1	1.11	0.783	21.8	1.53	0.42
FA _{0.85} MA _{0.15}	23.6	1.15	0.770	20.9	1.58	0.43
FA _{0.85} MA _{0.15} (w/o passivation)	23.7	1.10	0.726	18.8	1.58	0.49

界面制御・高分子補強によるセル効率向上

ペロブスカイト/HTL界面のポリマー+アンモニウム塩による修飾: 変換効率 21.8%



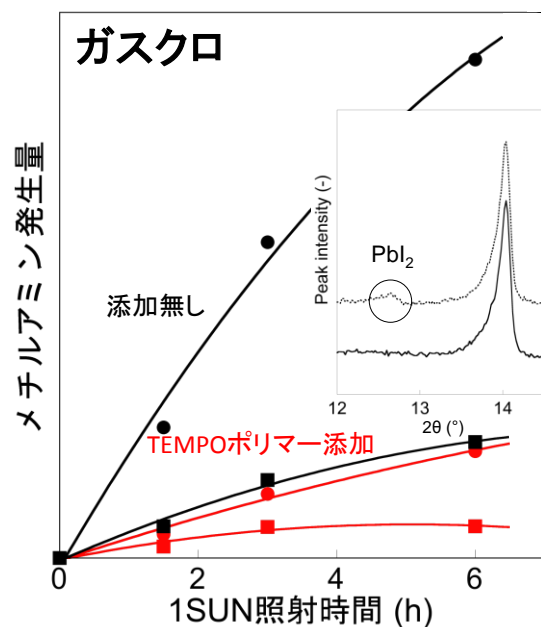
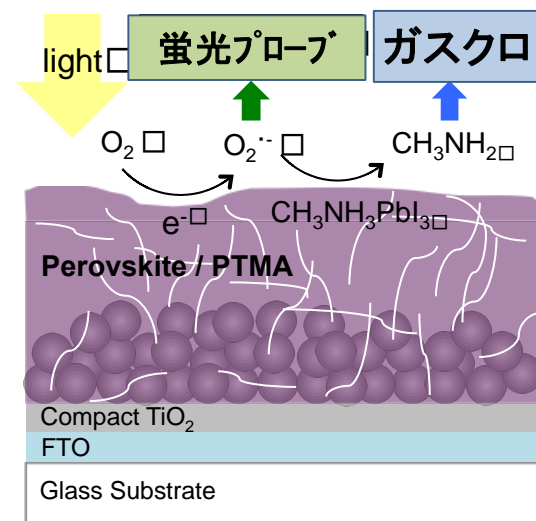
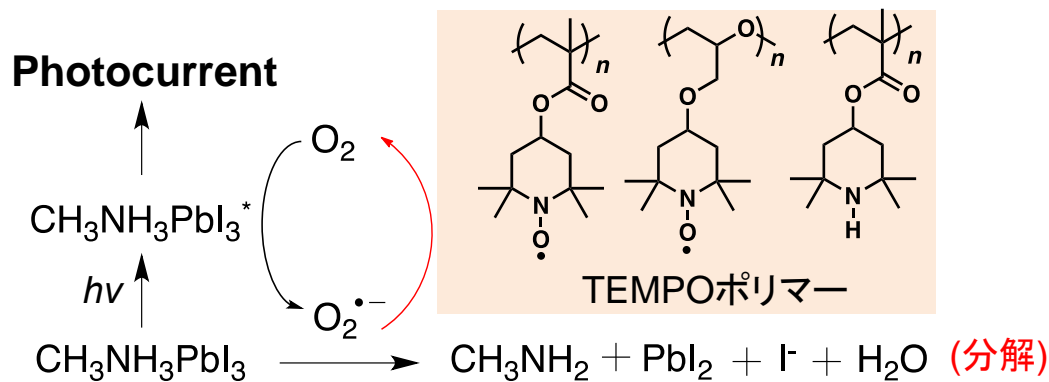
Poly(4-vinylphenol)

Passivation	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (-)	η (%)
None	22.3	1.06	0.76	17.9
FABr	22.0	1.14	0.78	19.6
FABr + poly(4-vinylphenol)	22.7	1.14	0.78	20.3
GABr + poly(4-vinylphenol)	23.1	1.18	0.80	21.8

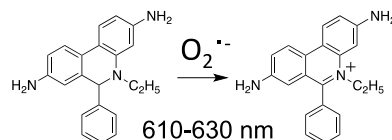
FA: ホルムアジニウム; GA: ゲアジニウム

光劣化機構の一つとその抑制

酸化還元能あるTEMPOポリマーで活性酸素クエンチ

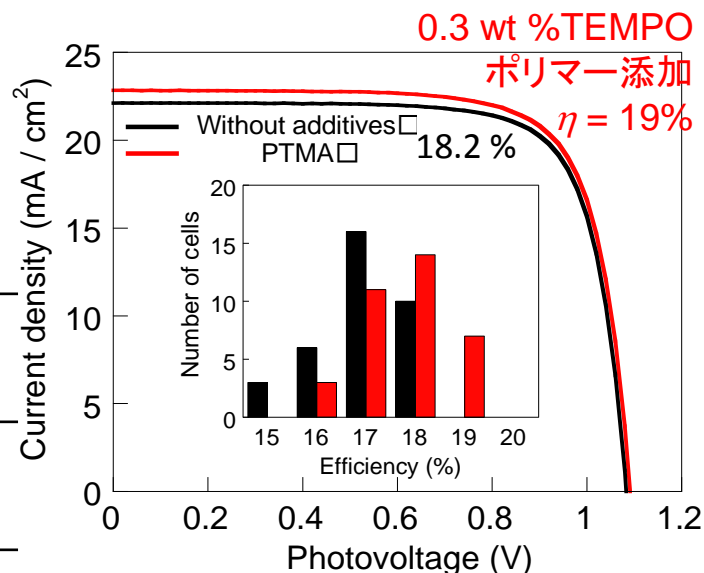


蛍光プローブ



ペロ層表面に塗布し、発生した活性酸素量の定量

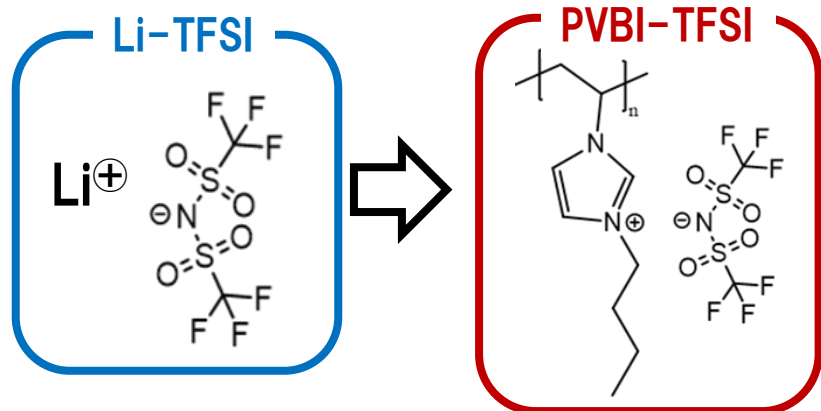
下地層	添加なし	TEMPOポリマー
	nmol	nmol
SnO ₂	20	6.6
m-TiO ₂	14	10



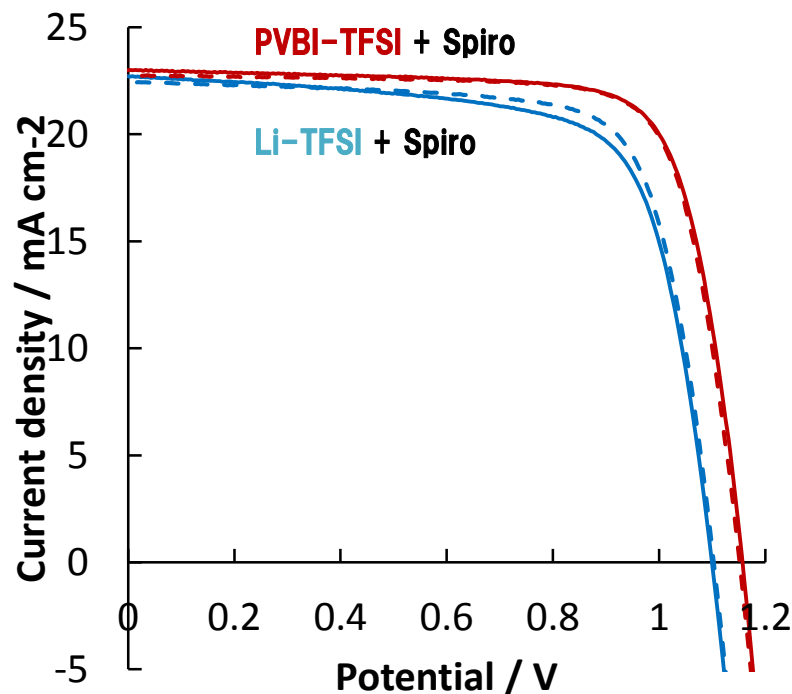
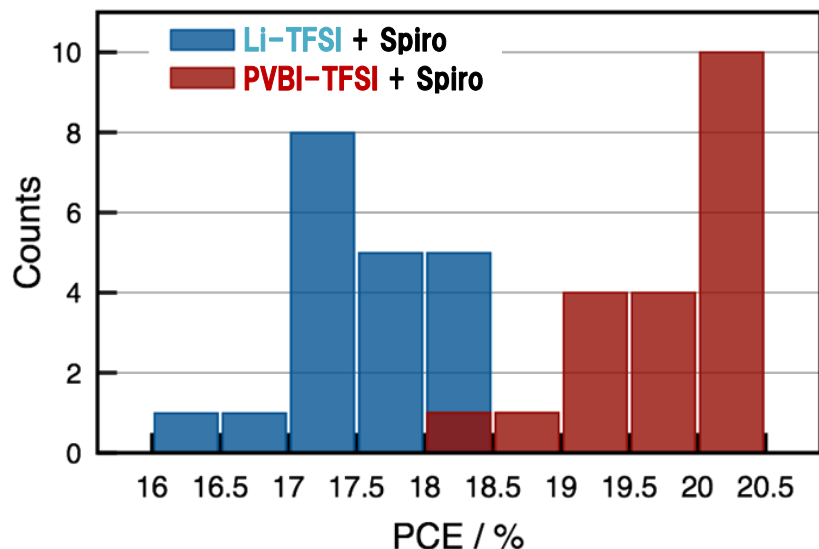
TEMPOポリマーを添加したペロブスカイト層でメチルアミン・PbI₂への分解抑制
ペロブスカイト層の高耐久化

TEMPOポリマーの電荷輸送性でJ_{SC}低下せず

正孔輸送材料開発：非拡散ドーブ材料の検討



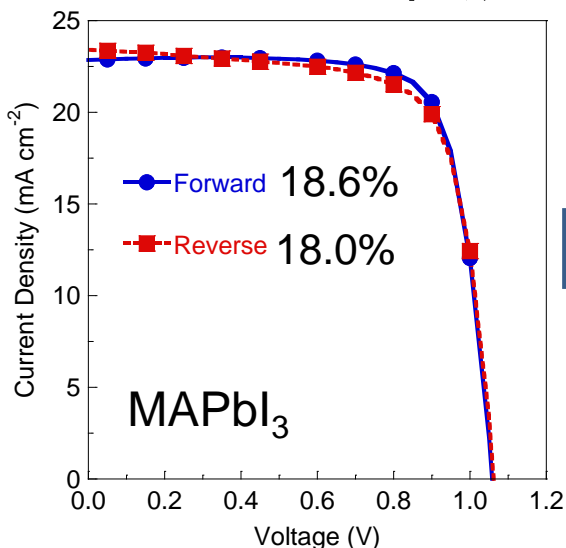
カチオン部をLiからイミダゾリウムへ変更
発電効率は増加。
最高値として20.3%を確認。
ヒステリシスも減少。



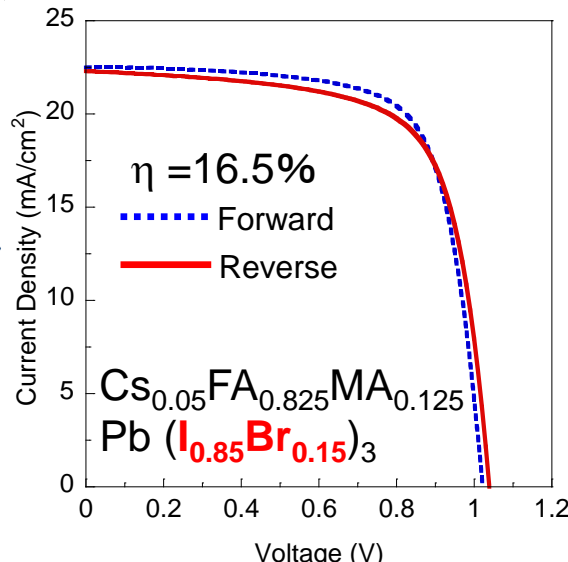
Dopant	Reverse scan				Forward scan				HF
	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %	
Li-TFSI	22.45	1.10	0.73	18.44	22.71	1.10	0.71	17.71	0.039
PVBI-TFSI	22.75	1.15	0.77	20.29	22.99	1.16	0.76	20.33	0.002

無機ホール輸送材料を用いたペロブスカイト太陽電池

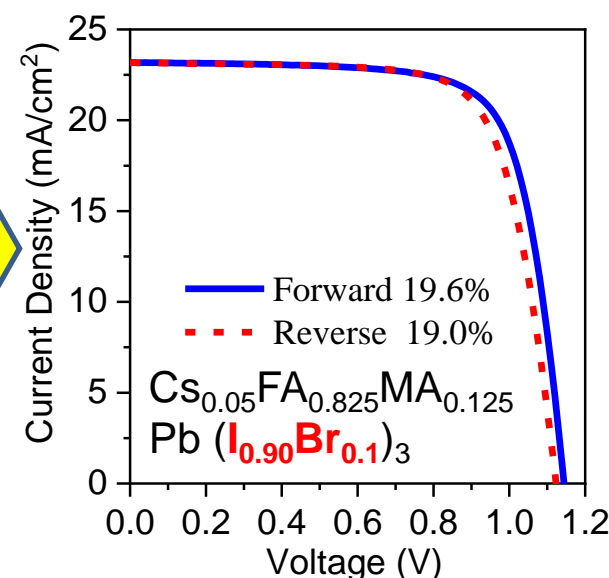
ペロブスカイト組成の最適化



前回からMAPbI₃膜厚増加しJsc改善

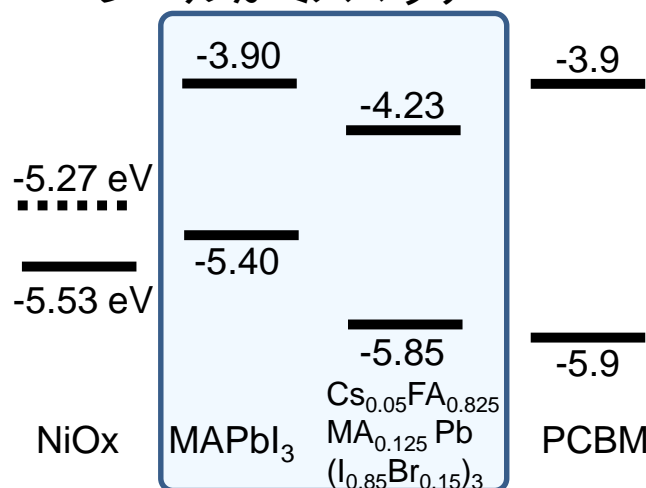
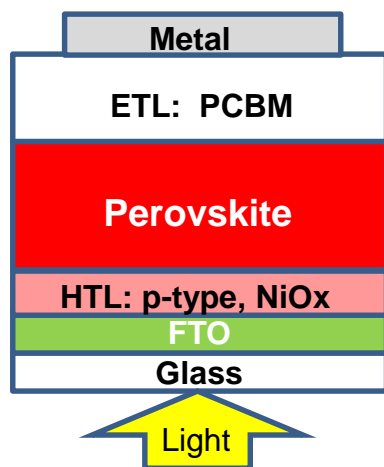


この組成ではエネルギーレベルがミスマッチ



ペロブスカイト層のBr比率を減らし、バンドのミスマッチ改善

無機HTLで
効率19.6%

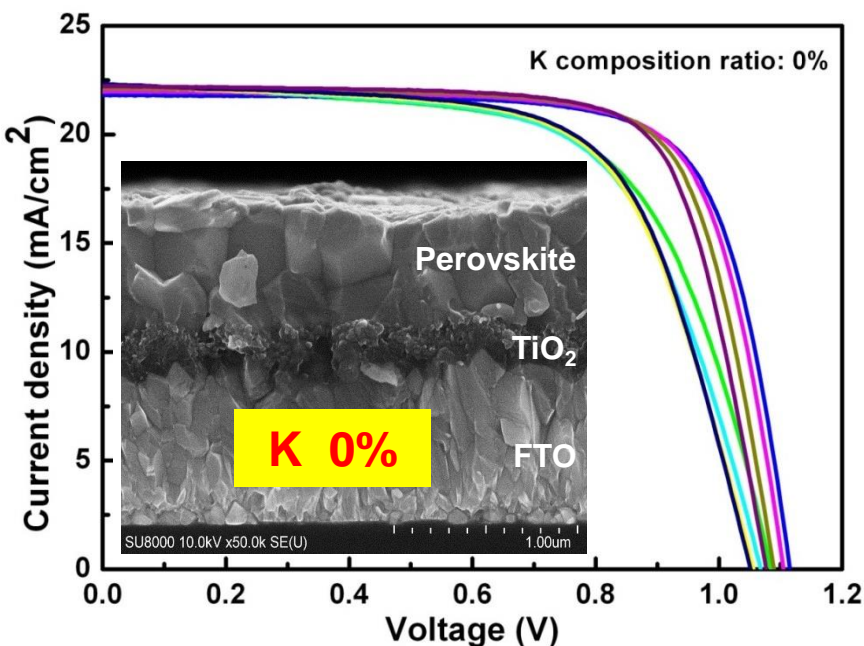


新素材を用いたペロブスカイト太陽電池の高性能化

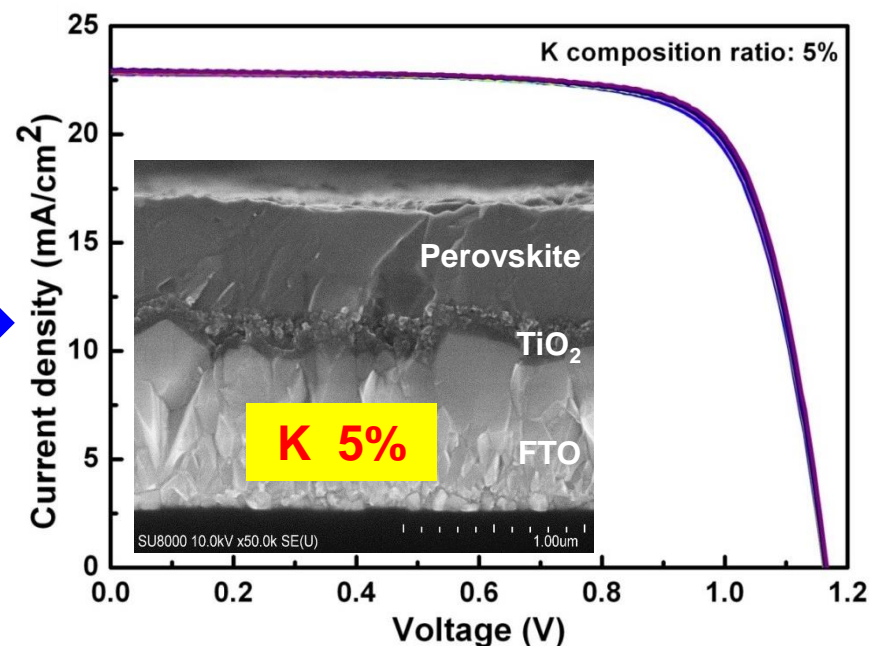
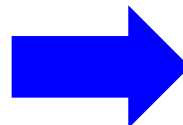
5%カリウム(K)添加で大幅な効率向上とヒステリシス低減

$\text{K}_{0.05} \text{MA}_{0.16} \text{FA}_{0.79} \text{PbI}_{2.49} \text{Br}_{0.51}$ **最高効率 20.5%** area 0.18 cm²

カリウム添加によるヒステリシスの抑制効果

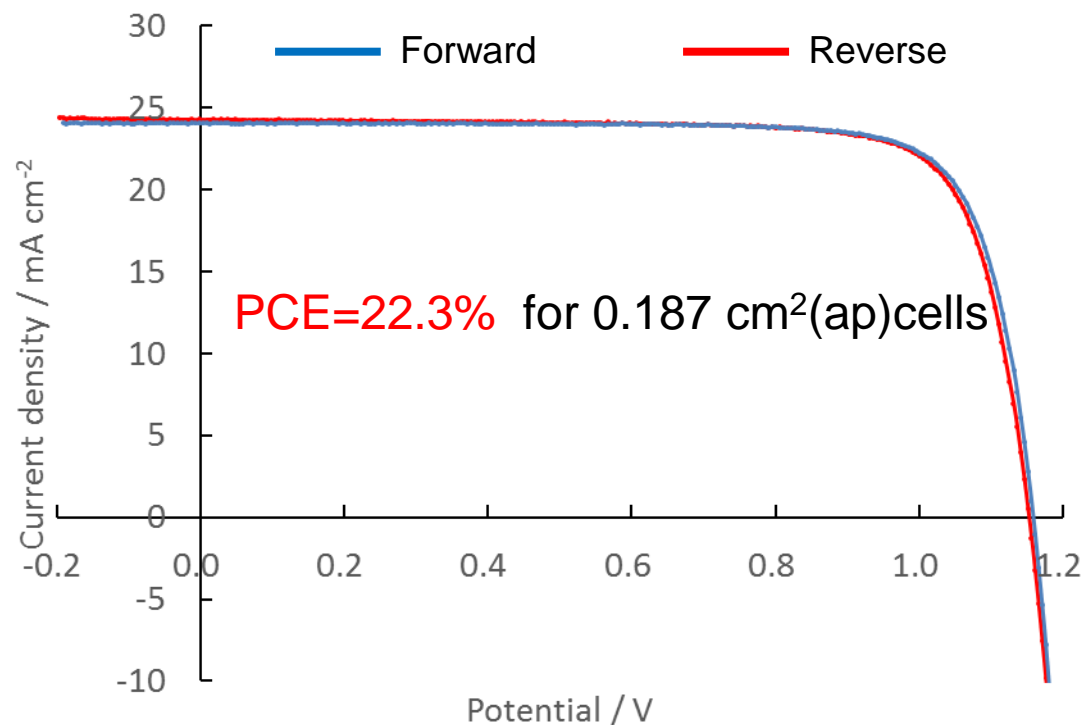
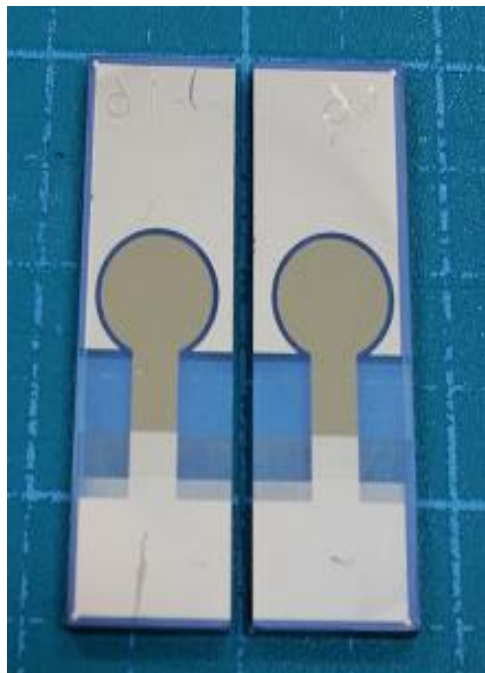
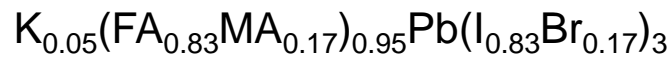


K 添加



Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M. M. Maitani, R. Jono, T. N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, H. Segawa, *Scientific Reports* **2017**, 7, 12183. DOI: 10.1038/s41598-017-12436-x

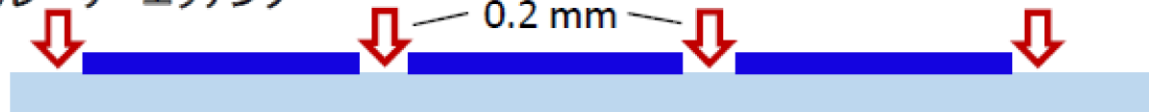
カリウムドーブペロブスカイトの作成条件最適化で効率22.3%達成



Scan	$J_{\text{sc}} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %	HF
Forward	24.29	1.153	0.790	22.1	0.009
Reverse	24.07	1.159	0.800	22.3	

モノリシック3直列ミニモジュールの作製手順

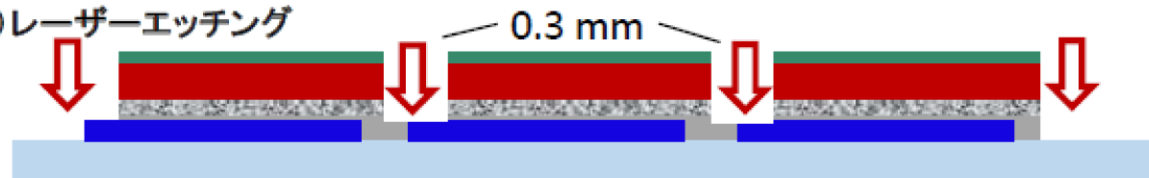
(1) レーザーエッチング



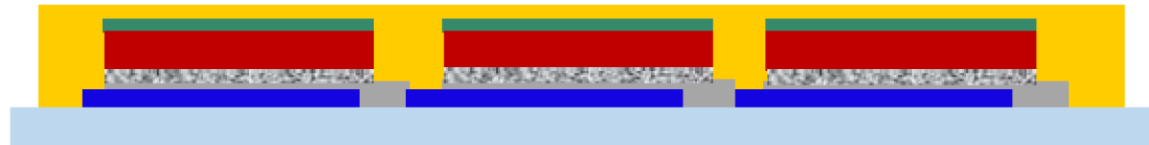
(2) 緻密層・メソポーラス層・ペロブスカイト・HTL製膜



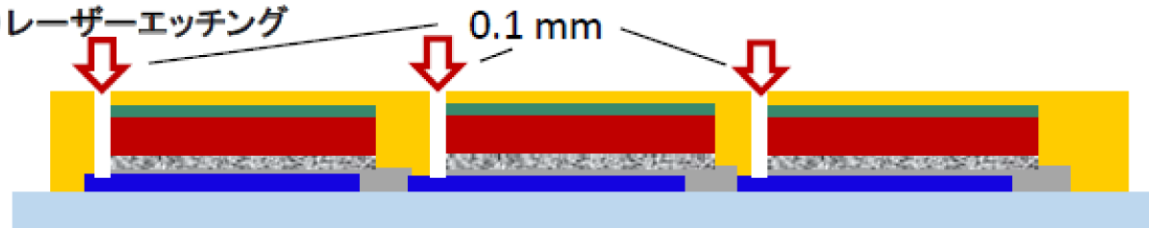
(3) レーザーエッチング



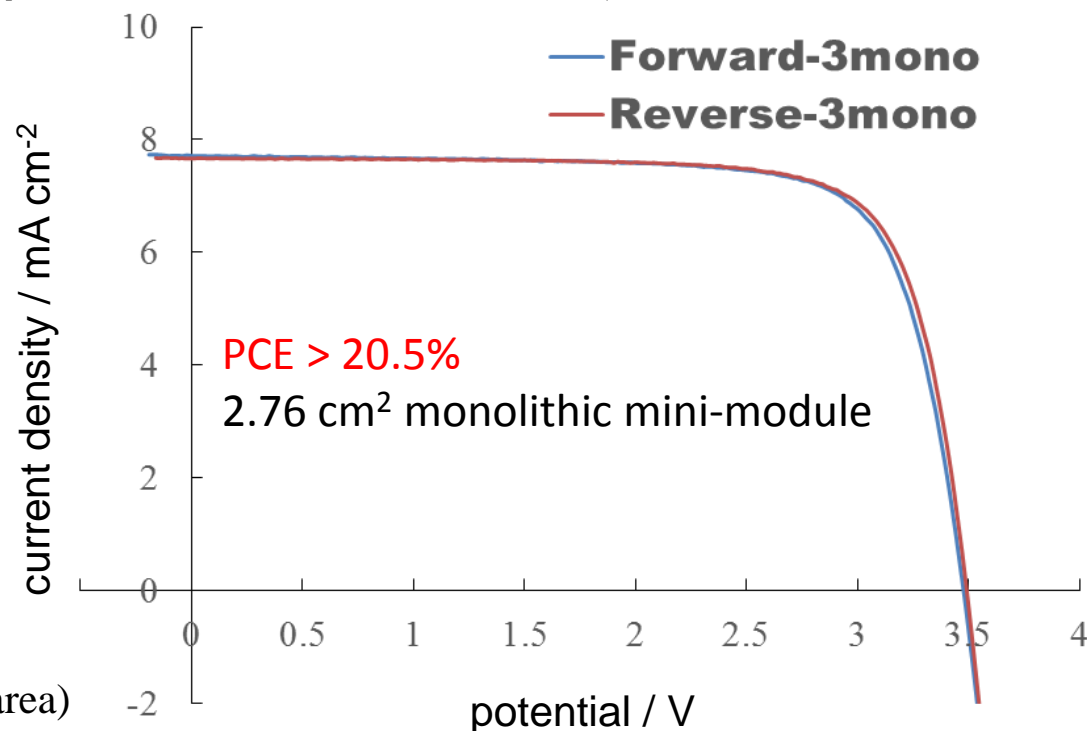
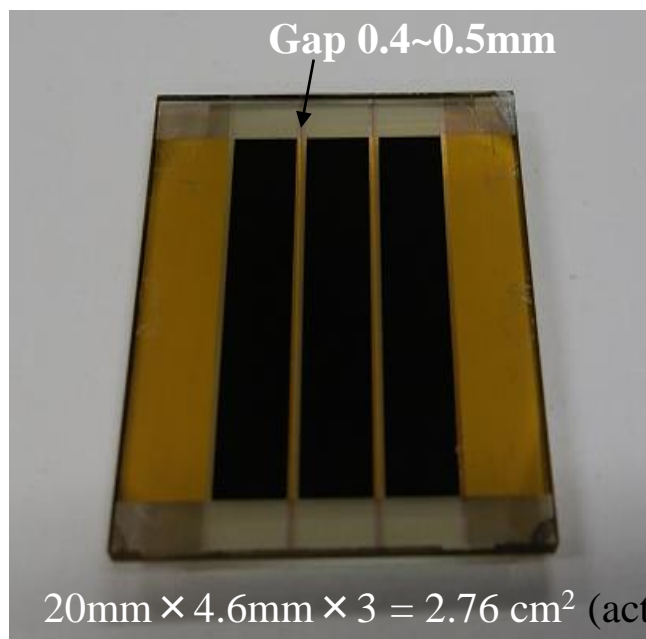
(4) 金蒸着



(5) レーザーエッチング

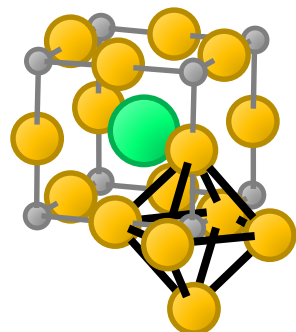
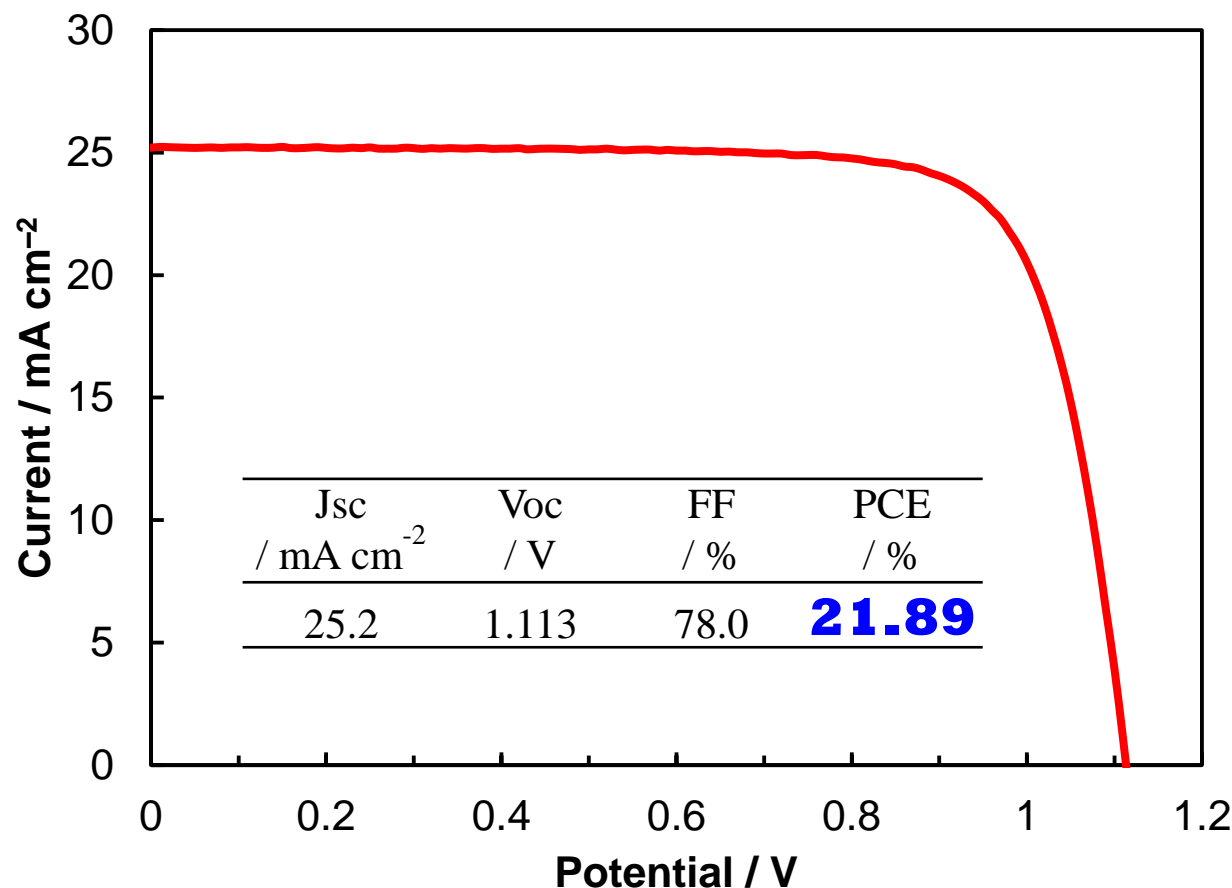


K⁺ドープPSCモノリシック3直列ミニモジュールで効率20.7%達成



Scan	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF	PCE / %	HF
Forward	7.717	3.477	0.763	20.5	
Reverse	7.667	3.492	0.773	20.7	0.011

MAフリーペロブスカイトでも効率22%級

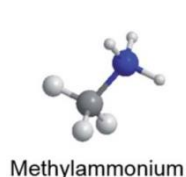


ペロブスカイト構造 ABX₃

● Aサイトカチオン (MA, FA, etc.)

● Bサイトカチオン (Pb, Sn)

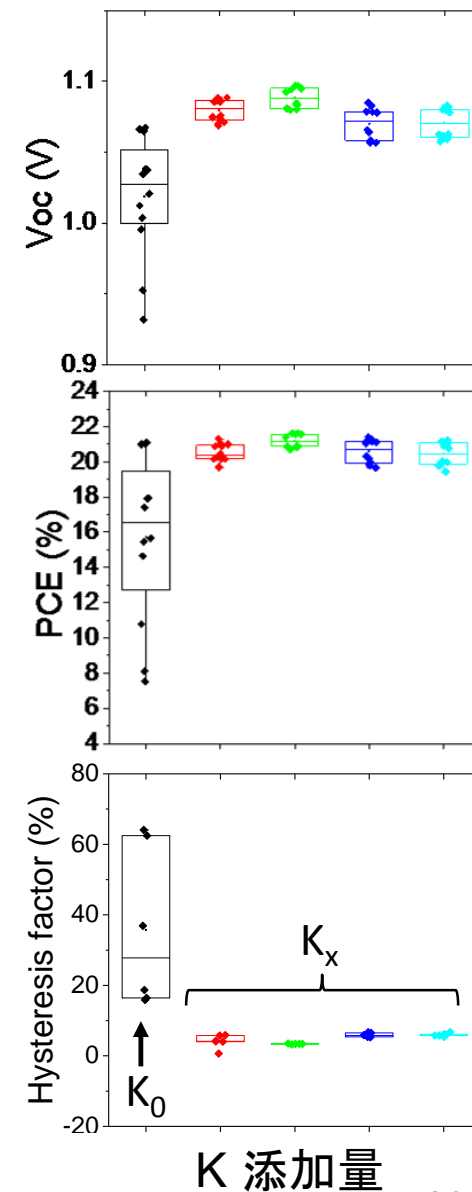
● ハロゲン化物イオン (I, Br, Cl)



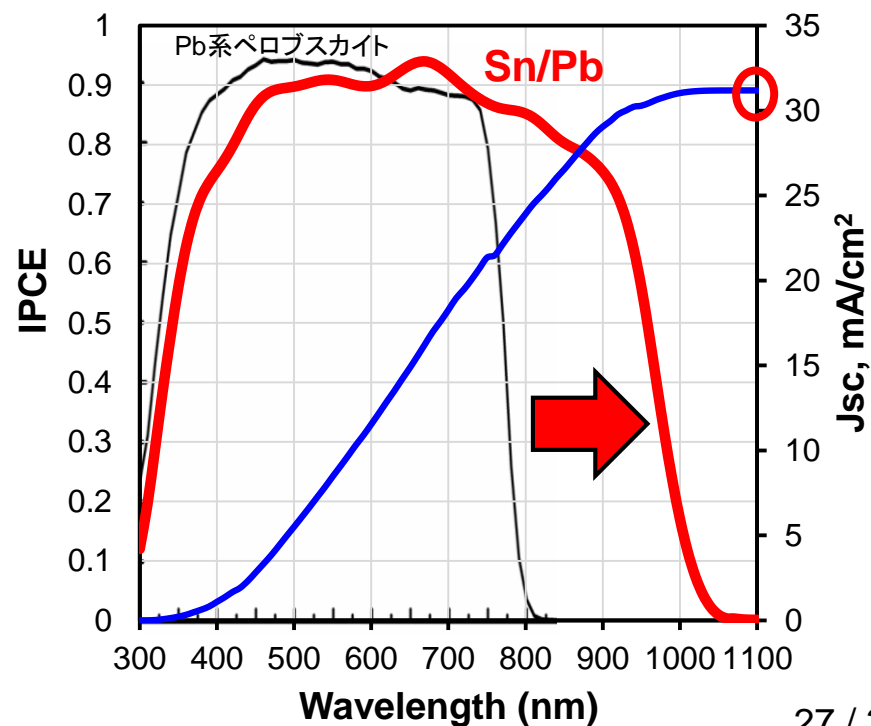
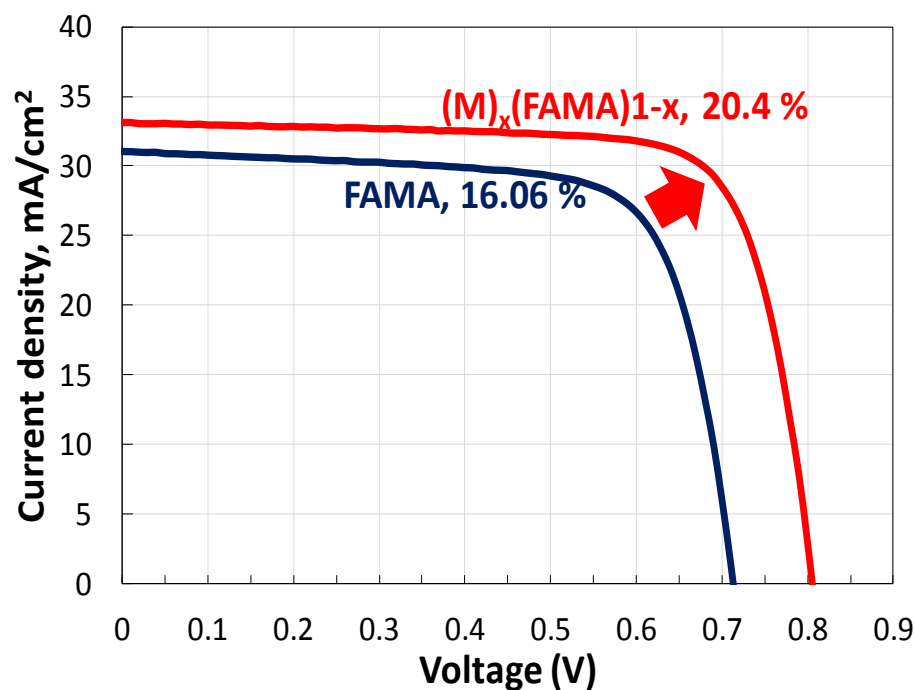
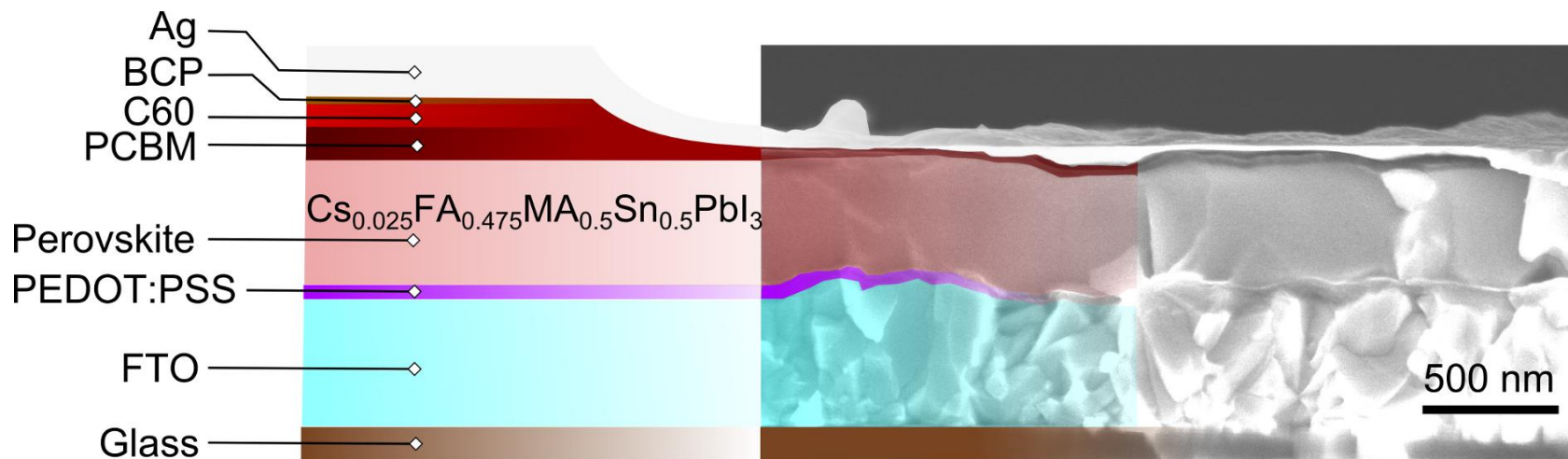
MA



FA

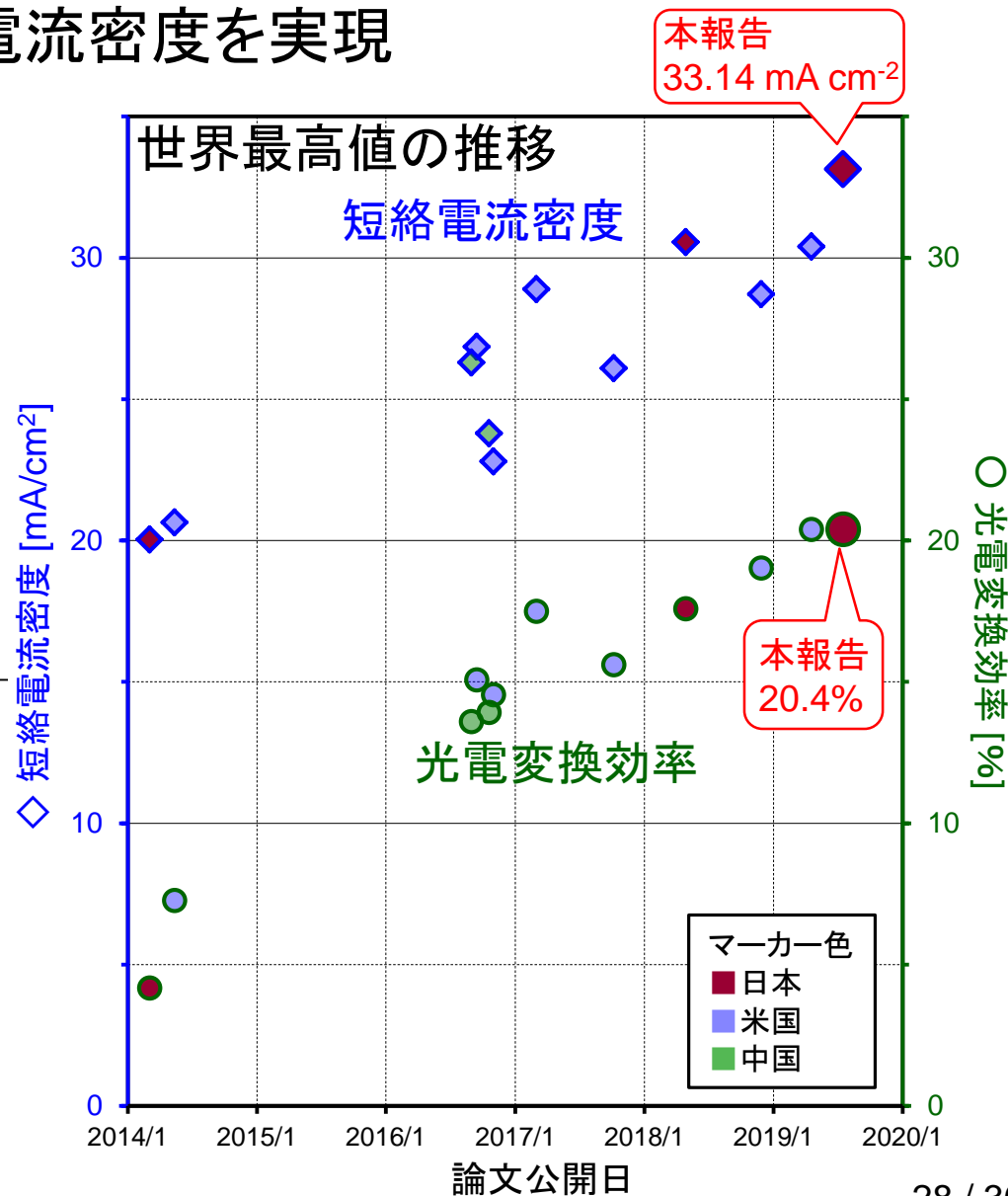
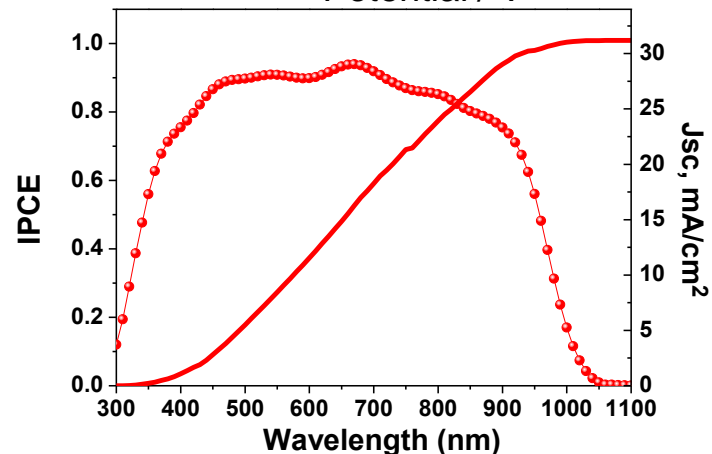
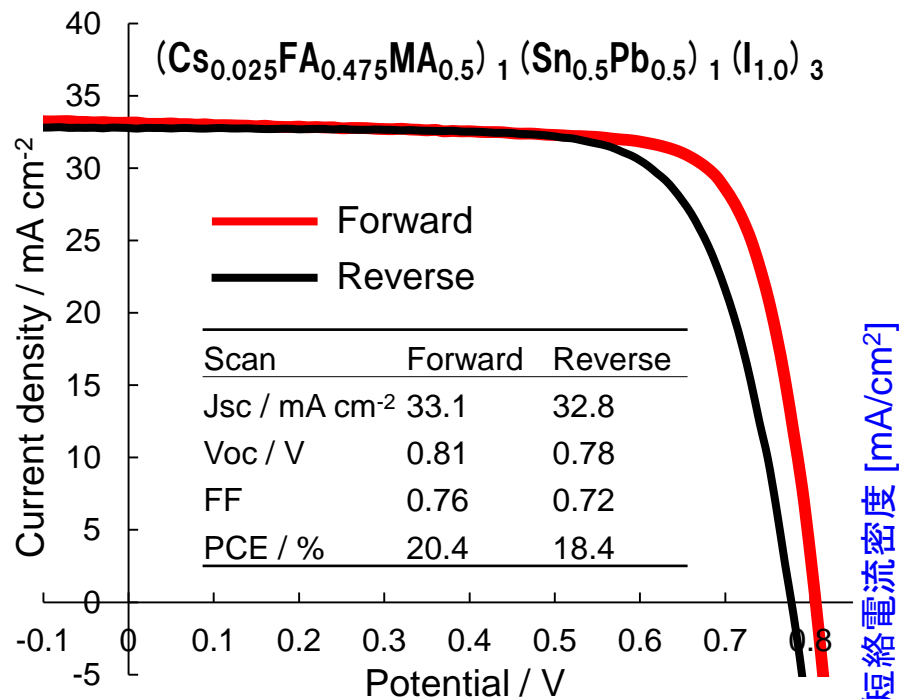


Sn系ペロブスカイトの組成最適化と電極制御



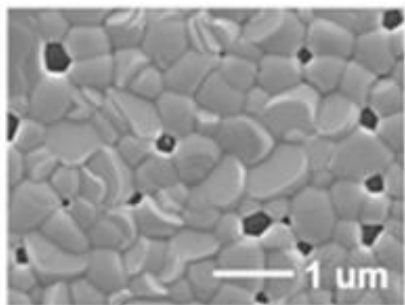
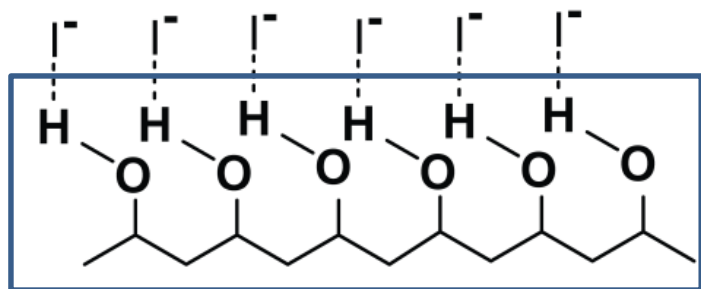
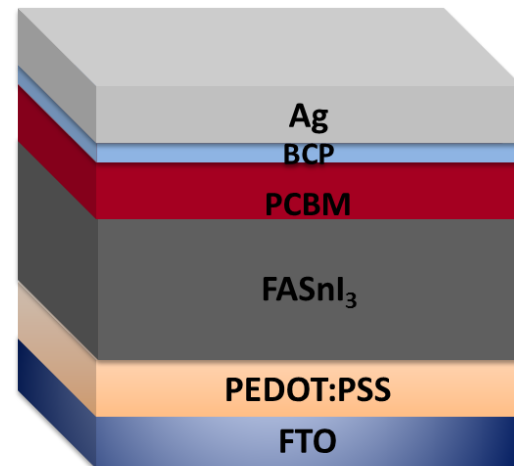
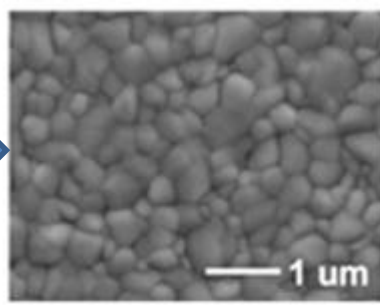
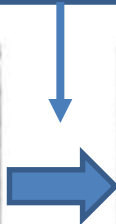
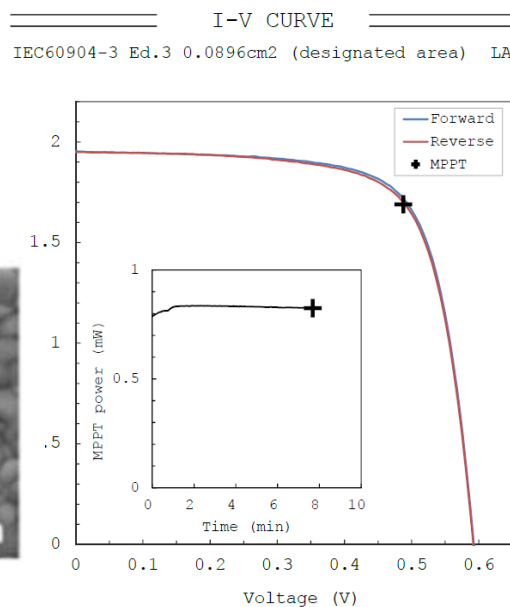
高電流型近赤外光電変換太陽電池

世界最高の変換効率と短絡電流密度を実現



鉛フリーペロブスカイト太陽電池で認証効率9.2%

FASnI₃ペロブスカイト太陽電池について、Polyvinyl alcohol (PVA) を用い、ペロブスカイト結晶成長を制御することにより、**変換効率9.2%**がAISTにて確認された。さらに、**400時間の光照射**でも効率が低下しない。

FASnI₃FASnI₃-PVA

S Date	:2 Jul 2019			
Sample No.	:SN-20190701-A1			
Repeat Times	:1			
Scan Mode	Forward	Reverse	MPPT ⁺	
I _{sc} (mA)	1.953	1.950	-	
V _{oc} (V)	0.593	0.592	-	
P _{max} (mW)	0.839	0.830	0.825	
I _{pmax} (mA)	1.721	1.726	1.690	
V _{pmax} (V)	0.487	0.481	0.488	
F.F. (%)	72.4	71.9	-	
Eff (da) (%)	9.36	9.26	9.20	
DTemp. (°C)	25.0	25.0	25.0	
MTemp. (°C)	25.1	25.0	25.2	
Dirr. (mW/cm ²)	100.0	100.0	100.0	
Mirr. (mW/cm ²)	100.1	100.1	100.1	
Ref.Device No.	1439-6			
Cal.Val.of Ref.	25.77 (mA at 100mW/cm ²)			
	+: After MPPT 7.7 min			
	Total Illumination Time : 9.7 min			

I-V測定	Dynamic I-V	MPPT
<ul style="list-style-type: none"> ○ どのようなセルに対しても同じ測定を実施できる ○ Pmax, Voc, Isc, FFを同時に測定可能 × 最適条件を見つけるまでに長い測定時間が必要となる 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 定常電流を自動判別するので応答速度に合った最短時間での測定が可能 ○ Pmax, Voc, Iscを同時に測定可能 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pmaxを測定し続けることができる ○ 測定自体は比較的短時間で終了する △ ヒステリシスを考慮した複雑なアルゴリズムが必要 × Voc, Isc, FFを得るために別の測定が必要

- 汎用性の高さからDynamic I-Vを中心に検証を続けてきた。
- (a)ヒステリシスを考慮したアルゴリズムによるMPPT測定例。
測定開始後20分ほどで安定している。
 - (b)Dynamic法によるI-V測定の生データ
 - (c)Dynamic法によるI-VおよびP-V曲線。
条件の最適化によりヒステリシスを解消できている。

上記2手法の結果は良く一致しており、セルの発電特性を求める場合にはDynamic I-V法を、長時間にわたる出力測定の場合にはMPPT法をと場面によって使い分けることが可能となった。

