

プリンタブル光電変換部分を有する 円筒形太陽電池

Cylindrical Solar Cells with Printable
Photo-Conversion Sheet

国立大学法人九州工業大学
生命体工学研究科
教授

理学博士 早瀬 修二
Shuji Hayase



1. はじめに

日本の 2016 年時点における太陽光発電の累積導入量は 42.8GW であり、大型タービン発電約 50 設備に相当する¹⁾。2017 年度に発電された全発電量の 5.7%が太陽光発電であったと報告されており、太陽光発電の普及が急速に進んでいる²⁾。現在生産されている大部分の太陽電池はシリコンを光吸収層として用いており、平面型太陽電池モジュールは家庭の屋根から大規模太陽光発電所まで広く設置されている。太陽光発電で得られる電力の料金は 16 円/kWh 程度であり³⁾、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) は 7 円/kWh を目指した太陽光発電ロードマップ(PV2030+)を作成⁴⁾、それを達成するための研究プロジェクトが進行している⁵⁾。低コストを目指した研究の中にプリンタブル太陽電池の開発がある⁵⁾。シリコン系太陽電池に使われる Si は高効率と高い耐久性を持っているが、作製には 1500℃以上の高温が必要である。

プリンタブル太陽電池は太陽電池を印刷でしかも 150 度以下の低温で作製しようとするもので、スループットを高くし、プロセスコストを格段に低下しようとする狙いがある。プリンタブル太陽電池のひとつであるペロブスカイト太陽電池は多結晶シリコン型太陽電池に近い高効率を達成し大きな注目を集めている。本報告では、ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向とプリンタブル太陽電池に高い耐久性と使いやすさを提供する円筒形太陽電池について解説する。

2. 太陽電池の概論

太陽電池は図 1 に示すように透明電極/n 型半導

体/光吸収層/p 型半導体/金属電極からなる。透明電極/p 型半導体/光吸収層/n 型半導体/金属電極と n と p 型が入り替わってもよい。光吸収層がどのような物質でできているかによって種々の太陽電池が存在する。図 2 に各種太陽電池の公認世界最高効率を示す⁵⁾。単結晶シリコン太陽電池の効率は 26.7% であり、通常用いられる太陽電池の中では効率が一番高い。多結晶系のシリコン太陽電池、化合物系太陽電池(CIGS, CdTe)の効率は 21~22%である。一方、無機太陽電池でもアモルファスシリコンを使った太陽電池効率は 10.2%と多結晶系太陽電池と比較すると低い。プリンタブル太陽電池としてこれまで研究されてきた色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池は光吸収層として有機色素、半導体ポリマーをそれぞれ使用しており、効率は 10~12%である。ペロブスカイトを吸収層として用いる太陽電池の効率はプリンタブル、低温プロセスで作製されるにもかかわらず、20.9%と無機多結晶型太陽電池に迫る高効率が報告されている。このため、ペロブスカイト太陽電池は低コストプロセスで作製される高性能太陽電池として脚光を浴びている。

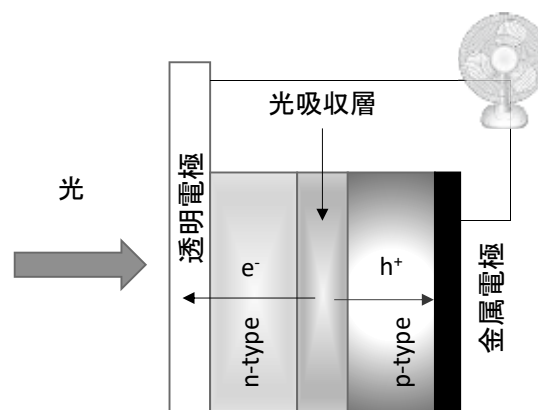


図 1 太陽電池の構造

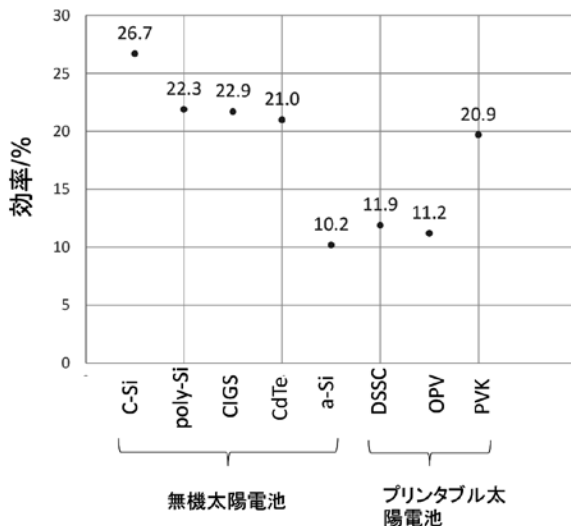


図2 セル面積約 1cm^2 以上、C-Si:単結晶シリコン、Poly-Si:多結晶シリコン、CIGS:CuInGa(S)Se、a-Si:アモルファスシリコン、DSSC:色素増感太陽電池、OPV:有機太陽電池、PVK:ペロブスカイト太陽電池

3. ペロブスカイト太陽電池の研究開発状況について

図1のn型層、光吸収層(ペロブスカイト層)、p型層とも有機溶剤を使ったスピコート法、スキージ法、インクジェット法、スプレー法等のウエット塗布工程で順次作製される。透明導電層を具備したガラス基板上に順次塗布・成膜するため、各層を成膜する場合には下の層が溶解しない溶剤を選択する必要がある。透明導電膜基板から光が導入されペロブスカイト層が光を吸収し、ペロブスカイト層が励起されることによって電子とホールが形成される。電子はn型層にホールはp型層に収集され、電圧、電流が発生する。n型層にはフラーレン、 TiO_2 、 SnO_2 が、p型層にはP3HT、トリアリールアミン構造を持った低分子化合物および高分子化合物、NiOが用いられる。ペロブスカイトの構造を図3に示す。一般に AMX_3 で示され、Aは一価の陽イオン、Mは二価の陽イオン、Xはハロゲンイオンである。Aとして CH_3NH_3^+ イオン(MA)、フォルマジウムイオン(FA)、 Cs^+ イオンが用いられる。Mとしては Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 、XとしてI、Br、Clのハロゲンイオンが用いられる。ペロブスカイト構造は Pb^{2+} とIが作る八面体を八面体の一点を共有して連なっている構造でその隙間をAサイトである MA^+ イオンが埋め

ている。ペロブスカイト型太陽電池が高効率を発揮できる要素のひとつがこの Pb-I-Pb-I と連なる結合にあるといわれている。 MAPbI_3 に代表されるこのハロゲン化ペロブスカイトが励起したときに電子とホールに分離するが、そのときの分離のためのエネルギーロスが非常に小さいこと(エキシトン束縛エネルギーが小さい)、解離した電子とホールが再結合しにくいためにこれらの電荷の寿命が長く、有効にロスなく各電極に収集される(小さな有効質量、長い電荷寿命、および長い電荷拡散距離が実現できている)ことが高効率を実現できるゆえんである。普通、高温で作製した半導体結晶で得られる電子物性が 100°C 程度の低温で成膜することで得られるところが特異的なところである。詳細は総説を参考にしていきたい⁽⁷⁾。

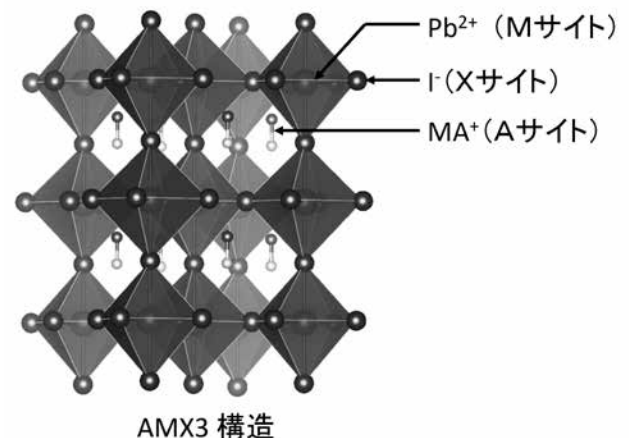


図3 ペロブスカイトの構造

今後の研究として①さらなる高効率化、②耐久性の向上、③Pbを使わないペロブスカイトの高効率化、④タンデム化、⑤大面積、モジュール化などがあげられる⁽⁸⁾。高効率化については赤外域を光電変換できるペロブスカイトが検討されている⁽⁹⁾。図3のMサイトにPbを含むペロブスカイトを光吸収層とした太陽電池は 800nm 程度までの可視光(バンドギャップ: 1.55eV)を光電変換するが、それよりも長波長の近赤外域は光電変換できない。Shockley-Queisserの効率予測ではバンドギャップが $1.2\text{-}1.4\text{eV}$ (吸収端が 900nm から 1050nm 程度)の光吸収層を有する太陽電池のほうが高い効率が期待できる。Mが Sn^{2+} と Pb^{2+} が混合されたペロブスカイト

は 1050nm の近赤外まで光電変換できる。現在 18% 程度の効率であるが、今後の研究の進展により 20% 以上の効率が期待できる¹⁰⁾。耐久性の向上については A サイトに MA^+ , FA^+ , Cs^+ , Rb^+ のイオンを混合して使用することにより、長時間の安定性が期待できるようになった¹¹⁾。耐久性の向上は 2D 構造のペロブスカイト構造を若干加えることにより、達成されると報告されている¹²⁾。今後封止を含めたモジュール構造と光、熱、電界等の相乗的的刺激に対する安定性が議論される。Pb を含まない太陽電池として有望な組成は図 3 の M サイトが Sn のハロゲン化ペロブスカイトである¹³⁾。現在 9% 程度の効率が報告されている。我々は M サイトに SnGe の混合金属を使ったペロブスカイトを光吸収層として用い、効率 8% 程度の Pb を含まないペロブスカイト太陽電池を報告している¹⁴⁾。高効率化のひとつにタンデム化が上げられる。一つの太陽電池では Shockley-Queisser の効率の限界の 30~33% 程度を超えることができない。可視光を光電変換できる太陽電池 (トップセル) と赤外域を光電変換できる太陽電池 (ボトムセル) を重ねたタンデム太陽電池は高効率化に有効である。OXFORD PV はトップセルとしてペロブスカイト太陽電池、ボトムセルとして Si 太陽電池を用いて、27.3% の効率を達成したと発表した¹⁵⁾。Si 単結晶の効率が 26.7% であるため、塗布型ペロブスカイトの助けを借りて、Si 太陽電池の最高効率をさらに向上したとも考えられる。一方、トップセル、ボトムセル両方をペロブスカイトを用いて、タンデム太陽電池を作製することができる¹⁶⁾。ボトムセルにはバンドギャップ 1.2 eV の SnPb ペロブスカイトの太陽電池、トップセルには 1.8eV のペロブスカイト太陽電池を使う¹⁷⁾。4 ターミナル接続ではあるが効率 21% を報告している¹⁶⁾。企業では大型モジュール化に関する研究が進んでいる。Microquanta は 277cm² の 7 直列ミニモジュールを作製し 17.25%、東芝は 703 cm² の 44 直列セルを作製し 11.7% の効率を報告しており、これらがミニモジュール、サブモジュールの最高効率である。1cm² の最高効率 20% と比べるとその差は大きいですが、塗布の均一化を進めることにより、大面積でも 20% に近いモジュールが作製できると考えられる⁹⁾。

4. プリントブル太陽電池の耐久性を向上できる円筒形太陽電池

プリントブル太陽電池は低温印刷プロセスで作製できる利点はあるが、酸素、水分等の存在下で、熱、光との相乗効果で劣化が起こりやすいという欠点がある。そのため、安価な封止方法が必須である。プラスチック基板上でデバイスを構築するとフレキシブル太陽電池が作製できるが、フィルムには水分透過性、酸素透過性の少ない高性能バリアフィルムが必要となりコスト上昇の一因となっている。九州工業大学・株式会社フジコー・CKD 株式会社は JST 戦略的イノベーション創出推進プログラム (S-イノベ) に採択され、ウシオ電機株式会社の協力のもと円筒形太陽電池システムの開発を行っている (図 4)¹⁸⁾。



図 4 円筒形太陽電池の概観

円筒形内部の光電変換部分は九州工業大学、円筒形太陽電池は株式会社フジコー、円筒形封止装置の開発は CKD 株式会社が担当し、ウシオ電機株式会社の協力のもと、円筒形 IoT センサーネットワークシステムを動かすための孤立電源としての実証試験を行っている。その外観を図 5 に示す。先端部には温度、照度などをセンシングできるシステムと発信機が内蔵されており、それらのデバイスに円筒形太陽電池と発電された電力を貯蔵する二次電池からなる電源システムから電力が供給されている。封止はランプの封止技術を応用し完全に酸素と水分を遮断できるため、酸素と水分に弱いプリントブル太陽電池でも高い耐久性が低コストで実現できる。また、消費者側からは①縦に設置する場合、少ない設置面積で設置できる、②消費者自身によって蛍光灯と同じように設置、交換が可能である、③風雨、雪に強い、④農作物の上に並べて設置でき、植物と発電のソーラーシェアリングが容易にできる¹⁹⁾、⑤風圧がかかりにくいいため、架台を強固にする必要は

なく容易に設置できる、⑥一日の総発電量が多い、などの利点がある。このため、ベランダへの設置、ビルへの設置（ゼロエネルギービルディング）²⁰⁾、農業用地への設置、室内環境発電用設置など平板型シリコン太陽電池で設置が難しいところにも設置が可能である。災害用非常電源としても期待される。



図5 円筒形太陽電池の実証試験風景

5. まとめ

プリンタブル太陽電池は低温印刷で作製できるためスループットが高く、製造プロセスの低コスト化が期待される。プリンタブル太陽電池の中でもペロブスカイト太陽電池は20%を超える高効率太陽電池として注目されている。プリンタブル太陽電池の欠点である耐久性は酸素と水分を完全にシャットアウトできる円筒形太陽電池構造を使うことにより解決できる。高効率、高耐久性円筒形太陽電池の実現に向け、フレキシブルペロブスカイト太陽電池(封止なし)のさらなる高効率化と大面積化が必要である。

参考文献

- 1) 太陽光発電協会資料,
<http://www.nedo.go.jp/content/100866077.pdf>
- 2) 環境エネルギー政策研究所資料,
<https://www.isep.or.jp/archives/library/10930>.
- 3) <https://www.solar-partners.jp/pv-eco-informations-66815.html>.
- 4) 太陽光発電ロードマップ (PV2030+)」概要版
<http://www.nedo.go.jp/content/100080327.pdf>
- 5) 高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発 http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100101.html.
- 6) Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta

- W., Dunlop E. D., Levi H. D., Hohl-Ebinger J., Ho-Baillie W.H.A., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2018, <https://doi.org/10.1002/pip.3040>
- 7) Manser, Joseph S. and Christians, Jeffrey A. and Kamat, Prashant V., "Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites". Chemical Reviews. 116 (21): 12956–13008, 2016.
- 8) Hayase, S., Research following Pb perovskite solar cells, Electrochemistry, 85, p.222-225, 2017.
- 9) Ogomi, Y., Morita, A., Tsukamoto, S., Saitho, T., Fujikawa, N., Shen, Q., Toyoda, T., Yoshino, K., Pandey, S. S., Ma, T., Hayase, S. CH₃NH₃SnxPb(1-x)I, perovskite solar cells covering up to 1060 nm, Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5, 1004-1011 または、早瀬修二、赤外領域での光電変換を可能に一カクテルペロブスカイト太陽電池、応用物理、2014, 83, 660.
- 10) Kapil, G., Ripolles, T.S., Hamada, K., Ogomi, Y., Bessho, T., Kinoshita, T., Chantana, J., Yoshino, K., Shen, Q., Toyoda, T., Minemoto, T., Murakami, T.N., Segawa, H., Hayase, Highly Efficient 17.6% Tin-Lead Mixed Perovskite Solar Cells Realized through Spike Structure, Nano Letters, 2018, 18, 3600-3607.
- 11) Wanliang Tan, Andrea R. Bowring, Andrew C. Meng, Michael D. McGehee, and Paul C. McIntyre, Thermal Stability of Mixed Cation Metal Halide Perovskites in Air, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10, 5485-5491.
- 12) Tsai, H., Nie W., Blancon C-C., Stoumpos C. C., Asadpour R., Harutyunyan B., Neukirch J. A., Verduzco R., Crochet J. J., Tretiak S., Pedesseau L., Even J., Alam A. M., Gupta G., Lou J., Ajayan M. P., Bedzyk J. M., Kanatzidis G. M., Mohite D. A., High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells,

- Nature, 2016, 536 312
- 13) Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Mercuri G. Kanatzidis, “ Unleaded ” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin - Based Perovskite Solar Cells”, *Adv. Mater.*, <https://doi.org/10.1002/adma.201803230>, 2018.
 - 14) Ito, N., Kamarudin, M.A., Hirotsu, D., Zhang, Y., Shen, Q., Ogomi, Y., Iikubo, S., Minemoto, T., Yoshino, K., Hayase, S., Mixed Sn-Ge Perovskite for Enhanced Perovskite Solar Cell Performance in Air, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9, p.1682-1688, 2018.
 - 15) <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-set-s-world-record-perovskite-solar-cell>
 - 16) Zhao, Dewei, Yu, Yue, Wang, Changlei, Liao, Weiqiang, Shrestha, Niraj, Grice Corey R., Cimaroli, Alexander J., Guan, Lei, Ellingson, Randy J., (2017). "Low-bandgap mixed tin-lead iodide perovskite absorbers with long carrier lifetimes for all-perovskite tandem solar cells". *Nature Energy*. 2017, 2, 17018.
 - 17) Rajagopal A., Yang Z., Jo S. B., Braly I. L., Liang P.-W., Hillhouse H. W., Jen A. K. Y, Highly Efficient Perovskite-Perovskite Tandem Solar Cells Reaching 80% of the Theoretical Limit in Photovoltage, *Advanced Materials*, 2017, 29, 1702140.
 - 18) 早瀬修二ら、完全封止型円筒型色素増感太陽電池の作製と特徴、技術総合誌 OHM、2014年01月 p54-56.
 - 19) 農振第2657号
<http://www.maff.go.jp/j/press/nousin/noukei/pdf/130401-01.pdf>
 - 20) <http://www.meti.go.jp/committee/materials2/downloadfiles/g91224b08j.pdf>.