

再生可能基幹エネルギーとしての完全印刷カーボンベース多層多孔質電極ペロブスカイト太陽電池

Fully-Printed Carbon-Based Multiporous-Layered-Electrodes Perovskite Solar Cells for Main-Renewable Energy Resource

伊藤省吾*

1. はじめに

地球温暖化に拍車がかかってきた現在、炭酸ガスを排出しないエネルギーシステムの構築は人類にとって火急の責務である。本稿では特に、将来の再生可能自然エネルギーのひとつとして非常に重要な太陽光発電に関して述べる。太陽光発電は、太陽光発電パネルという電子デバイスを使用して、太陽光のエネルギーから電力を得る手法である。つまりは、その安価な太陽光パネルの継続的生産が、再生可能自然エネルギーとして成立するためのカギを握ることになる。

これまで主流となっていた太陽光パネルの種類は「シリコン太陽電池」であり、その生産量は2005年時点¹⁾では、日本のメーカーが世界マーケットのトップシェアのかなりの部分を占めていたが、2018時点²⁾では完全に世界シェアは中国のメーカーに置き換わり、現在も同様の状況である(表1)。その原因としては、中国政府の支援による中国メーカーからの超低価格なシリコン太陽電池パネルが日本国内に入荷されるようになり、その価格競争において日本メーカーが追従できなかった事が原因であった。

それに対して、アメリカ国内ではその中国の超低

価格太陽電池パネルに対して、十分にビジネスとして太刀打ちできる商品が存在した。ファースト・ソーラー社により生産される「カドミニウム・テルル(CdTe)太陽電池」である。CdTe太陽電池は印刷プロセスによって製造される太陽電池であり、透明導電性電極基板も安価なF-doped SnO₂ (florin-tin-oxide:FTO) コート透明導電性ガラス(以下、「FTOガラス」と呼称)を使用している。FTOガラスは建材(熱線反射ガラス「Low-E」)として普及しており、非常に低価格で供給が可能である。CdTe太陽電池パネルの変換効率は、2009年度は11%程度で出力当たりのコストは0.80 USD/Wと示されていた³⁾。現在、中国のシリコン太陽電池パネルは0.18~0.44 USD/Wとなっているが⁴⁾、中国国外への輸送コストおよび関税の付加により、CdTe太陽電池は十分に中国産のシリコン太陽電池とビジネス的に対峙できる状態であると聞き及んでいる。

しかし、CdTe太陽電池にはカドミニウムが使用されている。日本国は多数の公害患者を出すこととなった「イタイイタイ病」を経験した背景から、カドミニウムに関しては社会的アレルギーがあり、日本国ではCdTe太陽電池の導入使用はハードルが高い。アメリカのファースト・ソーラー社では、CdTe太陽電池は完全に回収・リサイクルを行うことで環境配慮をしているため、公害に関しては問題がないということで事業を進めている。このように、パネル製造企業が回収・リサイクルに責任を持つことで、安価な印刷プロセス太陽電池は、ビジネスとして十分に成り立つ可能性がある。さすがにカドミニウムは日本国内での普及は困難であるが、ペロブスカイト太陽電池に使用される鉛などの材料であれば市場化の可能性がある。特に現在、シリコン太陽

表1 太陽電池メーカーの世界マーケットシェア

Year	2005 [1]		2018 [2]	
	Share/%	Company	Share/%	Company
1	24.3	シャープ	12.8	Jinko Solar
2	9.1	Q-Cells	9.7	JA Solar
3	8.1	京セラ	8.9	Trina Solar
4	7.1	三洋電機	7.9	Lerri Solar
5	5.7	三菱電機	7.0	Canadian Solar

* 兵庫県立大学 大学院工学研究科 教授
e-mail: itou@eng.u-hyogo.ac.jp

電池パネルの劣化・廃棄が問題となっており、今後太陽電池パネルのリサイクルは重要な課題である。

以上から当面の太陽光発電としてのビジネスモデルとしての目標は、既に成功したCdTe太陽電池を参考にすると、「**変換効率 11%程度、耐久性はシリコン太陽電池パネルと同程度（20年保証）、CdTe太陽電池と同程度の価格（0.8 USD/W）およびCd以外の材料で製造されるリサイクル可能な太陽電池パネルの作製**」にならうかと考えられる。これは、日本における太陽光照射量の概算値として、年間稼働時間を1000 h/yearとして考えて、パネルの総コストを全体の3分の2とすると8.25円/kWhとなり、NEDOの掲げる7円/kWhにぐっと近づくことが出来る（ただし、パワー・コンバーターの10年目での交換費用は非計上）。そして、「リサイクルの実施」を義務付けることで、日本国内での地産地消な再生可能エネルギー社会の構築が可能となる。

2. ペロブスカイト太陽電池

上記の目標を達成出来る太陽電池として、ペロブスカイト太陽電池が挙げられる。ペロブスカイト太陽電池は有機鉛ハロゲンから形成されるペロブスカイト構造結晶を光吸収層として機能させる太陽電池のことであり、代表的なペロブスカイト結晶材料として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が挙げられる。これは2009年に桐蔭横浜大学の宮坂教授のグループにより見出された太陽電池であるが、当初は3.8%の変換効率であった。現在、最高変換効率の太陽電池はペロブスカイト結晶材料が $(\text{NH}_2)_2\text{CHPbI}_3$ であり（「 $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$ 」はホルムアミジニウム）、その結晶化の最適化が進

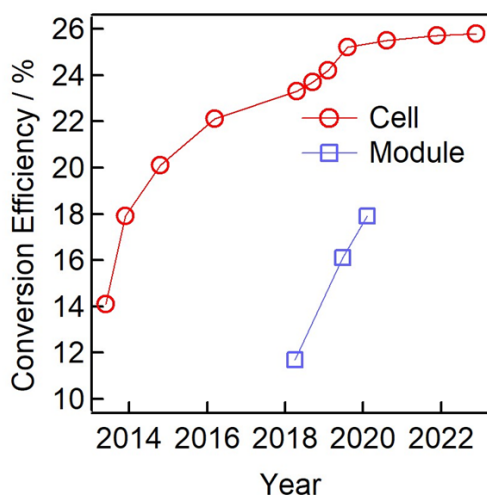
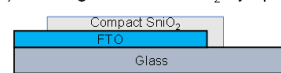


図1 ペロブスカイト太陽電池の第三者機関で確認された変換効率の推移（○：研究室レベルの小セル；□：大型モジュール（面積700 cm²以上））^{5,6)}

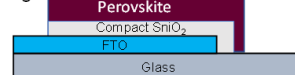
められることで、25.7%もの変換効率が達成されている（図1）⁵⁾。ペロブスカイト太陽電池の一般的な構造とその作製手順を図2に示す。これを本稿では「薄膜型ペロブスカイト太陽電池（thin-film perovskite solar cells：TF-PSC）」と呼ぶこととする。

実験室レベルでは、最高効率のTF-PSCは韓国のチーム（Sang Il Seok教授のグループ）により小型基板上にスピンコート法により作製されている⁷⁾。その最高変換効率のペロブスカイト太陽電池は、<FTOガラス/SnO₂/ペロブスカイト/2,2',7,7'-tetrakis [N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD)/Au>の多層薄膜構造となっている。作製方法であるが、まずFTOガラス（Asahi VUガラス、12～13 Ω cm²）基板を、アセトン、洗剤およびエタノールでそれぞれ20分間順次超音波処理して、その洗浄後のFTOガラスを、SnCl₂·2H₂O (108 mg)、尿素 (500 mg)、チオグリコール酸 (10 μl) およびHCl (500 μl) を40 mlの水溶液に6時間浸してSnO₂薄膜をコートしている。次に、その基板を150℃で1時間アニールした後、KCl水溶液 (40 mM) をスピンコーティングし、再び150℃で15分間アニールする。ペロブスカイト

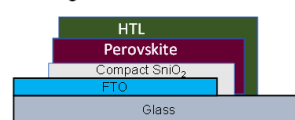
(a) Coating of dense SnO₂ by spin coating



(b) Deposition of perovskite layer by spin coating



(c) Deposition of hole transporting material (HTL, e.g. spiro-OMe TAD) by spin coating



(d) Deposition of metal back contact (e.g. Au) by thermal vacuum deposition

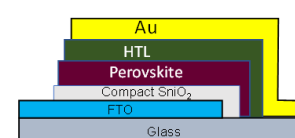


図2 高効率薄膜型ペロブスカイト太陽電池 (TF-PSC) の作製スキーム

前駆体溶液は、methylenediamine dihydrochloride (MDACl₂) (3.8 mol%) および MACl (35 mol%) を DMF : DMSO = 8 : 1 の混合溶媒に溶解したものに、1.4 M FAPbI₃ 粉末を溶解し、そこに propylamine hydrochloride (PACl, 10 mol%) を加えてペロブスカイト結晶の前駆体溶液としている。そのペロブスカイト前駆体溶液を基板上に1,000 rpm で10秒間、5,000 rpm で15秒間スピコートイングし、回転中の基板上にさらに1 mlのエチルエーテルを滴下し、スピコート乾燥中のペロブスカイト前駆体を結晶化させる。スピコート後のペロブスカイト層を室温で一定時間エージングしてから、120 °C で1時間熱処理する。その上にホール輸送層として、4-*tert*-butylpyridine (*t*-BP), bis (trifluoromethane) sulfonimide lithium salt (Li-TFSI) および FK209 Co (III) TFSI salt をドーピングした Spiro-OMeTAD をスピコートして、最後に背面電極として金を蒸着して TS-PSC の完成である。得られたペロブスカイト太陽電池は、外部第三機関による認

証測定により、短絡光電流密度 25.80 mA cm⁻², 開放起電力 1.179 V, 曲率因子 84.6%, および太陽光エネルギー変換効率 25.73% であり、これが最高効率となっている (研究室内部での測定では太陽光エネルギー変換効率 26.08%)。

しかしながら、上記の最高効率のペロブスカイト太陽電池が作製されたスピコート方法は大型生産には不向きな方法として考えられる。大型のモジュールではパナソニックから報告されおり、これはインクジェット印刷法により製作されている。変換効率は 17.9% であり、これが大型モジュールとしては世界最高値である (図1)⁶⁾。

TF-PSC の問題点としては、背面電極に金や銀の電極を真空蒸着法により積層することであり、貴金属および真空プロセスを使用することによるコストアップおよび金および銀電極がペロブスカイト結晶内部のヨウ素により腐食されるという問題がある。さらに、外部からの水の侵入に対し非常に敏感であり、製造時のドライルームもしくはグローブボックスの使用による水分の侵入遮断が必要となり、これもコスト高の一因となっている。

3. 完全印刷カーボンベース多層多孔質電極ペロブスカイト太陽電池

上記の TF-PSC の問題点を解決するために、「多層多孔質ペロブスカイト太陽電池 (multiporous-layered-electrodes perovskite solar cells : MPLE-PSC)」が開発された^{8, 9)}。図3にその作製スキームと構造を示す。これは、高額で耐久性に問題がある金や銀の電極の代わりにカーボン電極を使用するものであり、完全に印刷プロセスで製造され、されに製造時にグローブボックスも必要無ことから、耐久信頼性およびコスト面で大きなメリットがある。我々兵庫県立大学の研究グループでは、MPLE-PSC の耐久性に関する研究を進めており、表2の結果を得ている (光耐久性に関しては、スイス連邦工科大学ローザンヌ校 (EPFL) のデータを記載)¹⁰⁻¹³⁾。

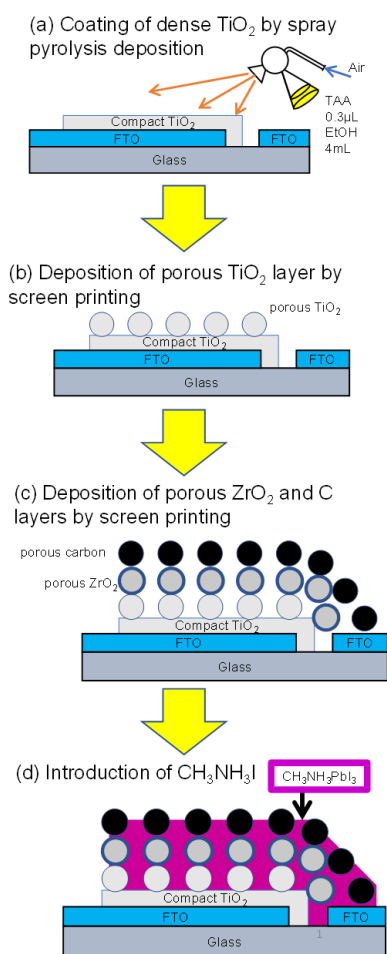


図3 完全印刷プロセスによるカーボンベースの多層多孔質電極型ペロブスカイト太陽電池 (MPLE-PSC) の作製スキーム

表2 MPLE-PSC の耐久試験結果

Stress contents	Stability duration	Ref.
Heat (100 °C, dark)	4,000 h	10
Heat and humid (85 °C-85%RH, dark)	3,000 h	11
Heat (140 °C, dark)	100 h	12
Light (100 mW/cm ²)	10,000 h	13

特に、高温（85℃）・高湿（85% RH）で3000時間以上の耐久性を示し、これは太陽電池メーカーとしては屋外使用20年保証に相当する耐久信頼性を示すデータである。

さらに、MPLE-PSCの大型セルに関しては、兵庫県立大学とスウォンジー大学（英国）およびフラウンホッフ研究所（ドイツ）との共同研究により、iPad（B5）サイズのモジュール（図4）で11.5%の変換効率が得られている。価格に関しても、CdTe太陽電池と同様のFTO透明導電性ガラスを使用していることから、非常に安価に作製が可能である。よって、MPLE-PSCは、CdTe太陽電池と同様の「耐久性」、「変換効率」および「製造コスト」を示すことが出来、上記で記載した「再生エネルギー太陽光社会システム」の実現が可能となる。

しかしながら、MPLE-PSCの既報最高変換効率は19%程度であり¹⁴⁾、TF-PSCに比べて7パーセント劣っている状態である。今後のさらなる進展に期待したい。

4. さいごに

以上から、多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池（MPLE-PSC）により、「変換効率11.5%」、「屋外使用20年耐久信頼性」および「超低価格コスト」の太陽光パネルの作製の目途が立つこととなった。これは、アメリカ国内で成功しているCdTe太陽電池のかつてのデータと同程度のものであり、中国メーカーからの超低価格シリコン太陽電池パネルに対しても十分成立できるビジネスモデルが確立できる。もちろん、太陽光発電としての最終目標は、NEDOの掲げる「7円/kWhを可能とする太陽電池パネルの作製」であり、より高変換効率の太陽電池パネルの研究開発が必要である。

現在の太陽光発電の問題点として、「太陽光パネ

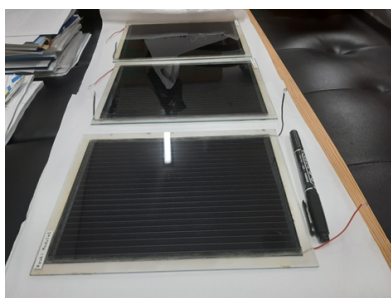


図4 iPad（B5）サイズのMPLE-PSCモジュール写真（スウォンジー大学（英国）およびフラウンホッフ研究所（ドイツ）との共同研究により、兵庫県立大学博士後期課程辻流輝氏（当時）が作製）

ルの価格が高額なこと」および「リサイクルが出来ない事」が挙げられる。これらをクリアしたCdTe太陽電池がアメリカで生産設置されているが、日本では多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池（MPLE-PSC）で上記の問題を解決し、さらにリサイクルシステムを日本国内で確立することで、「エネルギーの地産地消」が達成可能となる（TF-PSCではすでにリサイクルの実績がある¹⁵⁾）。特に近年では、中国政府による太陽電池製造メーカーへの補助もストップし、中国国内での人件費も向上してきたことから、中国メーカーからのシリコン太陽電池の価格が上昇してきており、アメリカでは新たなシリコン太陽光発電システムの設置が困難になってきているという情報も出ている。これを機に、MPLE-PSCによる再生可能エネルギー社会システムの構築に期待したい。

また、太陽電池のもう一つの欠点である「太陽光発電による日中の電力を夜間に使用できないこと」に関しては、安価な大容量蓄電池の出現および水素エネルギー社会の構築を待ちたい。

謝辞

本稿を記載する契機となった日本太陽エネルギー関西支部シンポジウムを開催して頂いた甲南大学教授池田茂先生に、本稿の結果を出した兵庫県立大学伊藤省吾研究室の学生諸子に感謝します。

参考文献

- 1) 東洋経済オンライン（accessed April, 25, 2023）, <https://toyokeizai.net/articles/-/1822?page=2&ismark=e>
- 2) Renewables Now（accessed April, 25, 2023）, <https://renewablesnow.com/news/jinkosolar-leads-global-pv-module-supplier-ranking-in-2018-643729/>
- 3) 日経クロステック（accessed April, 26, 2023）, <https://xtech.nikkei.com/dm/article/NEWS/20100225/180628/?ST=PV>
- 4) PVXCHANGE（accessed April, 27, 2023）, <https://www.pvxchange.com/Price-Index>
- 5) Best Research-Cell Efficiency Chart（NREL, USA）（accessed April, 28, 2023）, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- 6) Champion Photovoltaic Module Efficiency Chart

- (NREL, USA) (accessed April, 27, 2023)
<https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>
- 7) J. Park, J. Kim, H.-S. Yun, M. J. Paik, E. Noh, H. J. Mun, M. G. Kim, T. J. Shin, S. I. Seok, Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides, *Nature* **616**, 724–730 (2023).
 - 8) Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, H. Han, Full printable processed mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ heterojunction solar cells with carbon counter electrode, *Sci. Rep.* 33132 (2013).
 - 9) A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability, *Science*, 345 (6194), 295-298 (2014).
 - 10) A. K. Baranwal, H. Kanda, N. Shibayama, H. Masutani, T. A. N. Peiris, S. Kanaya, H. Segawa, T. Miyasaka, S. Ito, Thermal degradation analysis of sealed perovskite solar cell with porous carbon electrode at 100°C for 7000 h, *Energy Technol.* **7**, 245 (2019).
 - 11) E. Kobayashi, R. Tsuji, D. Martineau, A. Hinsch, S. Ito, Light-induced performance increase of carbon-based perovskite solar module for 20-year stability, *Cell Reports Physical Science*, **2** (12), 100648 (2021).
 - 12) S. Ito, Y. Sakai, R. Tsuji, T. Shioki, Carbon-Based Multi-Porous-Layered-Electrodes for Highly-Stable Perovskite Solar Cells for Space Application, *ECS Trans.* **109**, 11 (2022).
 - 13) G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nature Communications* **8** (2017) 15684.
 - 14) S. Liu, D. Zhang, Y. Sheng, W. Zhang, Z. Qin, M. Qin, S. Li, Y. Wang, C. Gao, Q. Wang, Y. Ming, C. Liu, K. Yang, Q. Huang, J. Qi, Q. Gao, K. Chen, Y. Hu, Y. Rong, X. Lu, A. Mei, H. Han, Highly oriented MAPbI₃ crystals for efficient hole-conductor-free printable mesoscopic perovskite solar cells, *Fundamental Research*, **2** (2), 276-

283 (2022).

- 15) B. J. Kim, D. H. Kim, S. L. Kwon, S. Y. Park, Z. Li, K. Zhu, H. S. Jung, Selective dissolution of halide perovskites as a step towards recycling solar cells, *Nature Commun.* **7**, 11735 (2016).

著者略歴



伊藤省吾 (いとう せいご)

学歴

昭和 63 年 3 月 兵庫県立神戸高校
卒業

平成 7 年 3 月 京都大学工学部石油化学工学科卒業

平成 9 年 3 月 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻修士課程修了

平成 12 年 3 月 東京大学大学院工学系研究科化学・生命工学専攻博士課程単位取得中退

平成 12 年 9 月 東京大学大学院工学系研究科化学・生命工学専攻博士 (工学) 学位取得

職歴

平成 12 年 4 月 大阪大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー中核的研究機関研究員

平成 13 年 12 月 関西学院大学理工学部博士研究員

平成 14 年 4 月 (財)地球環境産業技術研究機構研究員

平成 15 年 2 月 スイス連邦国立工科大学ローザンヌ校博士研究員

平成 18 年 9 月 株式会社京セラ正社員

平成 19 年 10 月 兵庫県立大学 大学院工学研究科電気系工学専攻准教授

平成 27 年 4 月 兵庫県立大学 大学院工学研究科材料・放射光工学専攻 准教授

平成 29 年 4 月 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

現在に至る

受賞歴

平成 30 年 7 月 12 日 NANO CONVERGENCE, Best Paper Award

(Presented by Prof. Ki-Bum Kim, Editor in Chief, Nano Convergence, Springer Nature)

令和 5 年 3 月 15 日 兵庫県立大学大学院工学研究科 功績賞