

ペロブスカイト太陽電池の耐久性について

伊藤省吾*†

*兵庫県立大学大学院工学研究科材料・放射光工学専攻 兵庫県姫路市書写2167 (〒671-2280)

† Corresponding Author, E-mail: itou@eng.u-hyogo.ac.jp

(2016年6月21日受付, 2016年7月28日受理)

要 旨

未来の人類の新エネルギーとして実用化が期待されている有機無機ハイブリッド $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト結晶太陽電池であるが、その耐久性に関しては非常に問題がある。本稿では、ペロブスカイト太陽電池の開発経緯と、おもにこれまでに明らかになったペロブスカイト太陽電池の耐久性に関する知見をまとめた。とくに、光、水分(湿度)および TiO_2 の3元要素が同時に存在すると、とくに劣化が加速されることが判明した。

キーワード: 湿度, 湿気, 光, 酸化チタン, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

ペロブスカイトとは、200年前にロシア人科学者であるペロブスキーが発見した結晶構造であり、立方晶を基本とし、 ABX_3 の3元系元素組成比率をとる(図-1)¹⁾。一般的なペロブスカイト結晶は、Aサイトに2価金属カチオン、Bサイトに4価金属カチオン、そしてOサイトに2価酸素イオンからなる酸化物結晶である(代表的なものとしては、 CaTiO_3 および BaTiO_3)。それに対し、1価のアルカリカチオン(Cs^+ , K^+)、2価鉛イオン(Pb^{2+})および1価のハロゲンアニオン(Cl^- , Br^- , I^-)からなるペロブスカイト結晶がウェルズによって発見され²⁾、さらに1価カチオンとして有機分子イオンであるメチルアンモニウムカチオン(CH_3NH_3^+)を使用した有機無機ハイブリッド型のペロブスカイト結晶がモラーによって発見された³⁾。とくに、その有機無機ハイブリッド型ペロブスカイト結晶は優れた半導体としての光学特性をもつことがMitziらに

より1995年Scienceに報告され⁴⁾、その発表を受けて日本でも戦略的創造研究推進事業(CREST, JST)の研究が立ち上がり、精力的に物性研究が行われた。

その後、CRESTの研究者であった手島博士が、色素増感型太陽電池を開発していた桐蔭横浜大学の教授宮坂研究室に異動し、当時学生であった小島博士を指導することで、有機無機ハイブリッド型ペロブスカイト結晶は太陽電池として初めて使用された⁵⁾。当初は正孔輸送材料としてヨウ素電解液が使用され、効率はわずか3.8%であった。その3年後に、宮坂教授とスネイス教授(オックスフォード, 英国)の共同研究、およびパク教授(成功館大学, 韓国)とグレッツェル教授(EPFL, スイス)の共同研究が同時に立ち上がり、10%前後の効率をもつペロブスカイト太陽電池がほぼ同時期に2件報告された^{6,7)}。開発の大きなポイントとしては、ヨウ素電解液を使用せずに、有機のホール輸送材である $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}_7, \text{N}_7, \text{N}_7, \text{N}_7$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine (spiro-OMeTAD)を使用したことであった。セルの構造は、前者の宮坂教授とスネイス教授の共同研究によるものは、 $\langle \text{glass}/\text{F-doped tin oxide (FTO)}/\text{flat TiO}_2/\text{porous Al}_2\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au} \rangle$ であり、後者のパク教授とグレッツェル教授の共同研究のものは $\langle \text{glass}/\text{F-doped tin oxide (FTO)}/\text{flat TiO}_2/\text{porous TiO}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au} \rangle$ であった(図-2)。

その後、ペロブスカイト太陽電池の開発は進み、わずか4年の間に効率は20%にまで至るようになった⁸⁻¹²⁾。第3機関に認証されたデータとしての最高値は、ソック教授(ウルサン大学/KRICT, 韓国)であり、その光電特性は、開放起電力(Voc) 1.11 V, 短絡光電流密度(Jsc) 25.0 mA cm^{-2} , 曲率因子(FF) 0.817, および変換効率(PCE) 22.6%である^{8,13)}。また、非認証データとしては、イム教授(キュンヒー大学, 韓国)によるものであり、開放起電力(Voc) 1.28 V, 短絡光電流密度(Jsc) 23.2 mA cm^{-2} , 曲率因子(FF) 0.81, および変換効率(PCE)

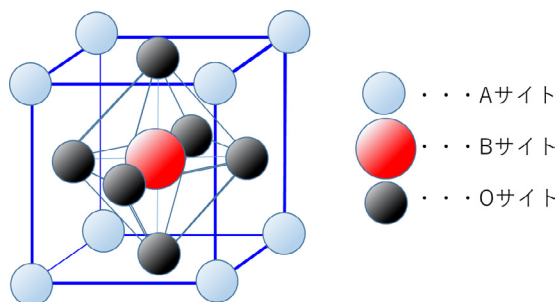


図-1 ペロブスカイト結晶の構造図



【氏名】 いたう せいご
 【現職】 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
 【趣味】 漕艇(ボート漕ぎ)
 【経歴】 学歴: 平成7年京都大学工学部石油化学科卒業, 平成12年東京大学大学院工学研究科化学生命工学専攻博士(工学)学位取得。
 職歴: 大阪大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー, 関西学院大学, RITE, スイス連邦国立工科大学ローザンヌ校, 横浜セラ, 兵庫県立大学大学院工学研究科 准教授, 現在に至る。