

経営講演会

講演録

『ペロブスカイト太陽電池の開発と実用化の動向』

— 中小企業と新しい電池の世界 —

(2023 年 10 月 25 日 講演)

講師 桐蔭横浜大学 医用工学部 特任教授

宮坂 力 氏



りそな中小企業振興財団



講師 桐蔭横浜大学 医用工学部 特任教授 宮坂 力 氏

◆プロフィールご紹介

●主な経歴

- 1976年3月 早稲田大学理工学部応用化学科卒業
- 1978年3月 東京大学大学院工学系研究科工業化学修士課程修了
- 1980～81年 カナダ・ケベック大学大学院生物物理学科客員研究員
- 1981年3月 東京大学大学院工学系研究科合成化学博士課程修了
- 1981年4月 富士写真フイルム（株）入社，足柄研究所研究員
- 1992年7月 同、足柄研究所 主任研究員
- 2001年12月～2017年3月 桐蔭横浜大学大学院工学研究科教授
- 2017年4月より 桐蔭横浜大学医用工学部 特任教授
- 2017年10月より 東京大学先端科学技術研究センター・フェロー

●主な受賞

- 平成 28 年度 第 69 回日本化学会賞「有機無機ペロブスカイト太陽電池の創製」
- 2017年 クラリベート・アナリティクス引用栄誉賞
- 2022年 英国 Rank Prize 2022 受賞 他

●著 書

- 大発見の舞台裏で！ペロブスカイト太陽電池誕生秘話（2023年） ほか

この講演録は、2023年10月25日にウェブサイト開催およびYouTubeによるライブ配信した、当財団主催の経営講演会を収録・編集したものです。なお、財団ホームページにも掲載しております。<https://www.resona-fdn.or.jp>

ペロブスカイト太陽電池の開発と実用化の動向

—中小企業と新しい電池の世界—

はじめに	1
日本の直面するエネルギー事情	2
自動車によるCO ₂ 排出量	3
思い切った省エネが必須	4
目標は水力発電、火力発電よりも安く	4
ペロブスカイトとは「結晶の形」の名前	5
天然鉱物としてのペロブスカイト	6
ペロブスカイト太陽電池の誕生	6
大学発ベンチャー、ペクセル・テクノロジーズ	7
ペクセルが供給する研究開発用機器・資材	8
ペロブスカイト誕生の舞台裏	10
効率10%を超え、増え続ける研究者	12
ペロブスカイト太陽電池の競争力	13
ペロブスカイト太陽電池の特徴	14
ペロブスカイト太陽電池のトレンドは、柔らかくてフレキシブル	15
開発がグローバル化するペロブスカイト太陽電池	17
高い電圧の秘密は、バンドギャップの浅さ	19
ペロブスカイト太陽電池の層構成	20
効率を最大化するために必要なエレクトロニクスや電気工学	21
結晶の大粒子化が効率アップの要	23
欠陥を修復するためにカフェインやノロウイルスが作用する不思議	26
屋内LED照明でも驚くべき効率を実現するペロブスカイト	27
日本で生産することの優位点	29
原料の調達から技術的な蓄積まで、優位に立つ日本	30
ペロブスカイトがシリコンに置き換わる日	31

はじめに

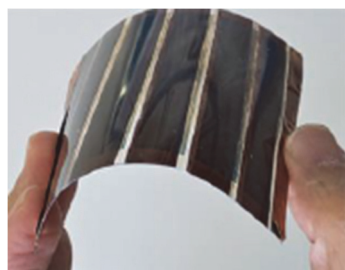
ペロブスカイト、難しい名前ですが、いろいろな特徴のある物質です。特にこの結晶を使った太陽電池の研究は日本で始まり、しかも、ほとんどの原料を日本国内で調達できて——太陽電池の原料は、シリコンを中心に現在はほとんど海外から輸入しています——、かつ原料が安いという性質を持っています。

今日の会場は中小企業の経営層の方が多いと思いますが、実はペロブスカイト太陽電池は、中小企業でも十分に作ることができます。普通太陽電池は、事業化のために大量生産が必要で、シリコン太陽電池を作る大きな工場なら、投資額はおそらく 100 億円ぐらいになります。太陽電池の生産量は W(ワット)で表しますが、最低でも年間 100 メガ W。中国の企業などは、そのさらに上の年間 1 ギガ W を生産することで、初めて投資した額を回収できる可能性が出てくるといわれているほどです。これでは、とても中小企業は参入できません。

しかし、ペロブスカイトを使い、日常生活で気軽に持ち歩ける太陽電池を作っていくのであれば、このセミナー会場ぐらいの工場で十分可能だと思います。

例えば、私がいつも持ち歩いているペロブスカイト太陽電池は、名刺ホルダーに入る大きさで、非常に薄くて厚さ 0.13mm しかありません。しかも、屋内照明でも発電できます。

(写真 1)



(写真 1)

太陽電池は、屋内では発電能力が極端に下がるのが普通です。太陽電池に光が当たると、電流(A)と電圧(V)が出てきて、それをかけ合わせた電力(W)が出力になりますが、どんなに大電流が出て、電圧が出なければ出力ゼロになってしまうからです。

シリコンの太陽電池は、曇りの日にはかなり電圧が下がってしまい、屋内ではほとんど電圧が出ません。そんなわけで、光を当てれば電流は出るけれども、電圧が出ないために発電できなくなる。

ところがペロブスカイト太陽電池は、おそらくろうそくの光でも感じて発電することができます。また薄いですから、バッグに付けたり帽子のキャップに置いたり、いろいろな形で携帯して、小型無線などなら動かすことができるわけです。

実はそういう用途の太陽電池は、もう何十年も前から提案がありました。それがどうして産業化できなかったかということ、2 つ理由があり、1 つはエネルギー変換効率が低かったこと。例えばシリコン太陽電池は最高で 20%出ますが、もし効率が 2%しか出なければ、面

積は 10 倍必要です。ところが現在、このペロブスカイト太陽電池は、なんとシリコン太陽電池の最高効率とほとんど肩を並べてしまいました。そうすると、小さいサイズでも発電ができるため、この問題はクリアできます。

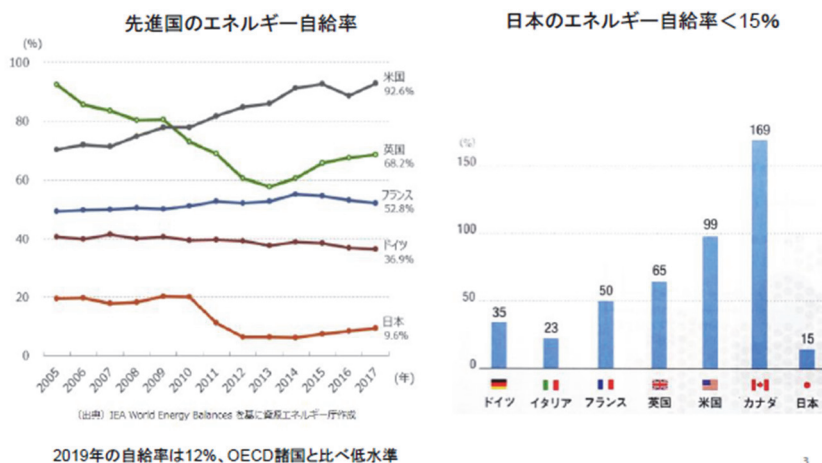
もう 1 つの理由は、小さな電力で動かせる機器がなく、用途が少なかったことです。

今は IoT もそうですが、例えば家庭とかオフィスのトイレで使われる温水洗浄便座の無線式壁リモコンなど、小さな電力で動作する無線機器がどんどん広まってきました。こうして、エネルギー変換効率と用途の両方で、ペロブスカイトが今、非常に注目されているわけです。

日本の直面するエネルギー事情

それではここで、日本のエネルギー事情を復習しておきたいと思います。日本はエネルギー自給率が十数パーセントで非常に厳しい状態にあります。太陽電池や水力発電、水素でエネルギーを作る創エネも必要ですが、消費電力の抑制、省エネも必要になってきます。創エネと省エネを進めることで、なんとかわが国の自給率を半分以上に上げて、有事の際に日本が鎖国しても、国内のエネルギーで生活できるようにしたいと考えているわけです。

他の先進国のエネルギー自給率はかなり高く、イギリスは日本と同じ島国でありながら 7 割のエネルギーを自給しています。ドイツは日本とちょうど国の面積が同じですが、4 割を自給。アメリカは油田を持っており、フランスは原発をやっていますから、先進国でいかに日本だけエネルギー事情が逼迫しているかが分かります。(図 1)



(図 1)

石油、石炭の埋蔵量は、昔から半世紀もつかもたないかという議論があるにもかかわらず、なかなか枯渇する日が来ないのは、油田を掘る技術が発達してきたせいです。ところが今、さすがにその技術も天井を迎え、いよいよあと半世紀で本当に石油がなくなる時代が来るといわれています。われわれが生きている時代はなんとか持つとしても、われわれの孫、あるいはひ孫の時代になると枯渇が現実の問題になってくるわけです。

ですからやはり若い人たちに、この局面の重要性を伝えていかなければいけないと思います。それは一つにはエネルギーを作る新しい技術、もう一つは省エネの重要性です。

ドイツのエネルギー自給率が高いのは、日本以上に古いものを大切にしているからです。衣類すら何世代も使っているように、冬になって暖房が必要になった時に、エアコンを使わず、自然エネルギーである木炭の暖炉を使っているというのが、大きな違いだと思います。デンマークは、全電力の半分を風力発電で賄っています。

日本の石油備蓄量は、国では 5 カ月、民間では 3 カ月といますから、輸入が途絶えれば本当に 1 年ももたないわけです。私たちはコロナの本当に厳しい時期をもう 3 年も過ごしてきて、いかに 1 年が短いかというのは身に染みっていますが、日本の石油は、そのたった 1 年で尽きてしまうということです。

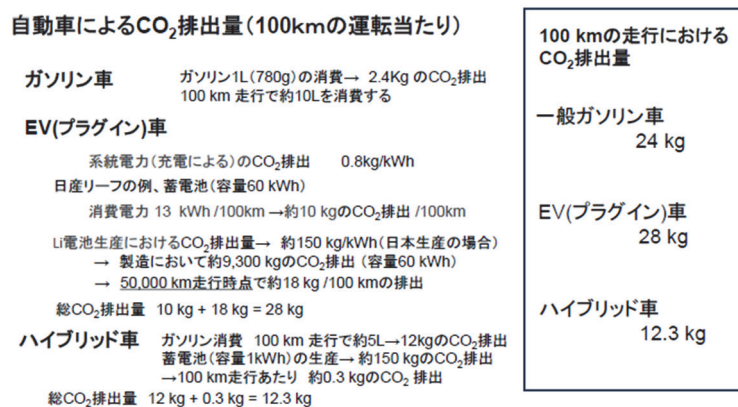
自動車による CO₂ 排出量

中国とヨーロッパでは EV 車がどんどん普及しているわけですが、EV は走っている最中は CO₂ を出さないものの、電池を生産する時に膨大なエネルギーを必要とします。

ちょっと手計算をしてみると、ガソリン車の燃費をリッター10km とした場合、100km の走行で約 24kg の CO₂ を排出します。

一方国内生産の EV 車では、搭載しているリチウム電池を作る過程で、1kWh のキャパシティーを持つ電池では 150kg の CO₂ が出ます。これは EV 車を 10 年、15 年大切に使い回せば取り返すことができますが、途中で廃棄すると、むしろ CO₂ 排出を増やす側に回ってしまうこととなります。この数字を元にとすると、EV 車を 5 万 km 走らせた時に、100km 当たり 18kg の CO₂ 排出量に相当し、充電のための発電や送電で発生するものを加えると 100km 当たり 28kg という数字が得られます。

ハイブリッド車の CO₂ 排出量は、この半分だといわれています。どうしてかといいますと、走行中はガソリンを使いますが燃費がよく、載せている電池の量が圧倒的に小さいからです。しかも、外からの充電は一切しません。そんなわけで、現在ではもしかするとハイブリッド車が一番環境に優しくて、EV 車、ガソリン車は対等ぐらいだと考えられます。しかしこれから、EV 車の CO₂ 排出量は、どんどん改善していきます。(図 2)



4 (図 2)

その方法の一つが、太陽電池の搭載です。新聞報道などでは、亜酸化銅(Cu₂O)とシリコンとを組み合わせた変換効率 28%の太陽電池をボディ全面に貼り付けると、1日当たりの走行可能距離は15km。これが実用化すれば、サラリーマンがマイカー通勤で使う1日のエネルギーを全部太陽光から賄う時代が来るかもしれません。

思い切った省エネが必須

ただ現在のシリコン太陽電池は非常に重くて、戸建て住宅の屋根に効率が15%の太陽電池パネルを載せた場合、約300kgになるようです。この重たいものを車に積むと、当然燃費が下がってきます。だからこういう動くものについては、なるべく軽いものを搭載したいというわけで、今、車にもペロブスカイト太陽電池を載せようという動きが始まっています。

車の場合のもう一つの問題は、ものすごく激しい光の変化にさらされることです。どんなに晴れた日でも、日の当たらないビルの谷間を走ると急激に光強度が下がります。この時シリコンに何が起きるかという、電圧が低下して発電がうまくできなくなってくる。ところがペロブスカイトは、電圧のばらつきが小さいのが特徴で、このような屋内でも発電できるわけですから、曇っていても問題ないし、雨になっても問題ありません。

ちなみに昼間晴れていれば、屋外の明るさは10万ルクスぐらいありますが、屋内の光の強さはその500分の1か1000分の1となります。そうすると、発電できたとしても電力はものすごく小さい。しかし、ちょっと無線を飛ばそうとかBluetoothを飛ばそうという時には、これでも十分使えるわけです。そういった小型無線は、エアコンの中の温度をコントロールしたり、大電力の節電を制御したりするような情報ネットで使います。つまり、小型のデバイスも、結果的にはエネルギー節減に貢献できるわけです。

さて、省エネでどこをターゲットとするかといえば、一つは自動販売機です。海外に行くと自販機はほとんどありません。日本には400~500万台ありまして、この消費電力を全部集めると、一つの原子力発電所の出力の半分ぐらいになるそうです。だから、こういった自販機の台数を減らす、あるいは自販機をもっと効率化するだけでも、かなりのエネルギーの節約ができることになります。

目標は水力発電、火力発電よりも安く

そして、節電する一方、太陽光発電などで創電していくわけですが、太陽光発電が目標とするエネルギーコストは、石炭、石油による火力発電、水力発電よりも安いことが求められます。昔、石炭火力発電は安くて、原価で7円。私たちが払っている小売価格、家庭の電気料金は1kW時で23円でした。今30円ぐらいまで上がっており、石炭火力も原価が10円を超えています。

経済産業省所管のNEDO(国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構)のプロジェクト「グリーンイノベーション基金事業/次世代型太陽電池の開発」では、ペロブスカイト太陽電池を使った発電コストは、当面1kWhが目標となっています。2030年の最終

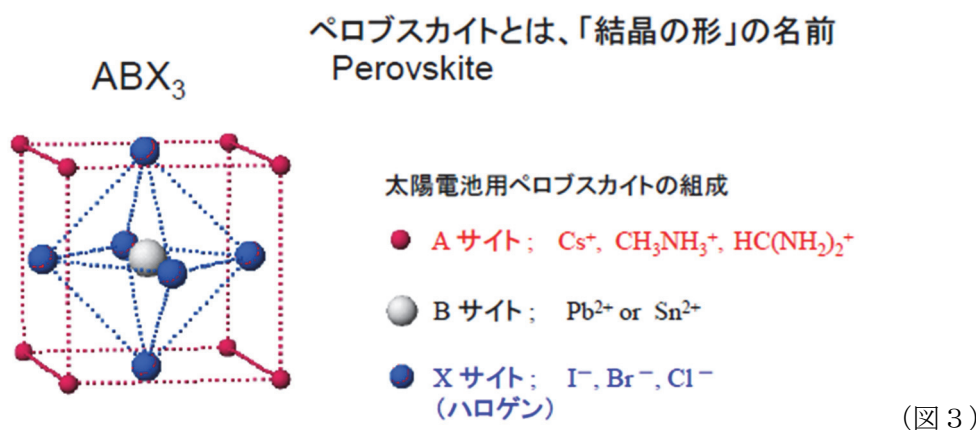
目標は 7 円/kWh。20 円に対して 7 円ですから半分以下ですが、ペロブスカイトならこれがたぶん可能です。どうしてかといいますと、非常に原料が安いからです。

水力発電はダム建設に膨大なエネルギーを使いますから、水力と火力とでは安いのは火力です。しかし、火力発電に使う化石燃料は、CO₂の排出という問題からも、資源の枯渇という面から考えても、早急に減らしていく必要があります。

日本は今、必要なエネルギーの 7 割以上を石油、天然ガス、石炭といった化石燃料に依存しています。一方、再生可能エネルギー、別名自然エネルギーという、使っても使っても減ることがない太陽光や風力、地熱などが注目を浴びています。日本は、この再生可能エネルギーが電力比率で 18%(2019 年度)となっており、ここをなんとか増やしていく必要があります。

ペロブスカイトとは「結晶の形」の名前

ペロブスカイト(Perovskite)は、結晶構造の名前です。この結晶は“ABX₃”という構造になっており、A を頂点とした立方体の中に、X を頂点とする八面体が入っています。八面体の中心 B には、金属である鉛とかスズが入ります。ペロブスカイトは天然にも存在し、この場合 X は酸素です。(図 3)



太陽光発電で使用するペロブスカイトは、全部合成で作ります。A と B と X にさまざまな元素を入れて実験していますが、どんな元素でもいいわけではなく、この結晶構造がきちっとできるようなサイズの元素を使っていきます。

もう一つ面白いのは、ペロブスカイトが全部イオンでできたイオン結晶であることです。イオンできているということは、水に溶かしてインクにすることができます。私が持ち歩いているペロブスカイト太陽電池も、インクジェットプリンターで作ったものです。

プラスイオンとしては、B に鉛やスズ。それから A にはプラスイオンとして、無機物であるセシウムなどのほか、珍しいことにメチルアンモニアなどの有機物も入ります。

さらに独特なのが、Xに酸素だけではなく、ハロゲンも入ることができることです。ハロゲンというのは、うがい薬に入っているヨウ素のほか、臭素、塩素、それからフッ素などのことですが、この中のヨウ素については、日本が世界で第2位の生産国となっています。

太陽電池用ペロブスカイトで、一番量を必要とするのはXで、その候補であるヨウ素を、まさに日本は世界第2位の生産国として、安く手に入れことができるわけです。

天然鉱物としてのペロブスカイト

ペロブスカイトは、プロシアの研究者グスタフ・ローゼが、1839年にウラル山脈で発見しました。その黒光りする石を持ち帰って分析してみたら、未発見の結晶構造を持つチタン酸カルシウムだということが分かったわけです。そこで、同時代のロシアの鉱物コレクター、レフ・ペロブスキーに敬意を表して、ペロブスカイトと名付けました。

工業用のペロブスカイトとして一番よく知られるのが、コンデンサー用のチタン酸バリウムです。ペロブスカイトの酸化物は強誘電材料で、電圧をチャージすると、プラスとマイナスに分極する性質を利用しています。

それからインクジェットプリンターのヘッド。これはペロブスカイトをピエゾ(圧電)素子として使うもので、このほか、今建設が進んでいるリニアモーターカーの超電導材にもペロブスカイトが活用されています。これらは全部、金属の酸化物です。

しかし太陽電池に使っているのは、同じペロブスカイトでも酸化物ではなくハロゲン化物で、これは天然には存在せず、全部合成しています。

有機物であるアンモニアが入ったペロブスカイトが初めて合成されたのは、1978年のことでした。その後、アメリカ・デューク大学のデヴィッド・ミッチー教授が、2000年前後にペロブスカイトを網羅的に合成しました。どうやって合成したかという、だいたい使う金属は鉛かスズですけれども、それをハロゲン化して有機物を付けて、有機と無機のハイブリッドペロブスカイトを作っていたわけです。つまり有機物が入っている。無機物も入っている。ハロゲンも入っている、有機無機複合ペロブスカイトです。

ペロブスカイト太陽電池の誕生

私はいろいろなセミナーの中で、なぜペロブスカイトに興味を持ったのか、どうしてペロブスカイトを選んだのかについて説明してくれとよく言われます。けれども、実はこれは私が選んだわけではありません。たまたま目の前を通過していたものを、つまんでみたらおいしかったという、回転ずしの寿司みたいなものです。

普通は、こんなもので発電できるとは思いません。有機物が入って、鉛が入っている。ハロゲンが入っている。学者は普通、たとえこんなものが発電したのを見たとしても、たまたま偶発的な反応が出たのだらうと考えて、わざわざ実験まではやりません。ところがこれが大化けしまして、今、太陽電池で世界トップの効率を持っているわけです。

さて、先ほどのデヴィッド・ミッチー教授は、ペロブスカイトの有機物を長くしていった時、電圧を加えると光る性質を持つことを発見しました。

その研究を受けて、日本では2000年前後に文部科学省のCRESTというプログラムで、上智大学の研究者を中心にしたプロジェクトがさまざまなペロブスカイトを合成していきました。その中で、有機物を長くしていくと、有機物と無機物が分層して、量子閉じ込め効果が起き、無機物のところだけに光が当たってできた電子が閉じ込められ、その結果、エネルギーを放出する時に、一切熱を出さずに、全部光として放出することが分かりました。でもこの時の研究者の先生方は、今私と一緒にプロジェクトをやっている東大の近藤高志先生を含め、当時、誰もこれを発電に使うとは思わなかったそうです。

ペロブスカイトは半導体ではないかという提案をしたのは、東北大学の石原輝也先生です。石原先生がこの不思議な材料を、1989年の論文でセミコンダクター、半導体と言われています。私はこのペロブスカイトを最初に研究した時は、これが半導体とは思わず、量子ドットだとばかり思っていました。ところがペロブスカイトは、分厚くしても固体にしても、非常に優秀な半導体になるということが後で分かったわけです。

大学発ベンチャー、ペクセル・テクノロジーズ

私が代表を務める中小企業、ペクセル・テクノロジーズ株式会社は、大学発ベンチャーで、2004年に設立しました。Pecellという社名の最後の“cell”は、電池という意味です。“P”はPhoto=光で、“ec”というのはelectro・chemical、電気化学の略ですから、全体では“光電気化学セル”。つまり、「発電する電池」という会社を作ったわけです。(図4)



Pecell

本社及び研究開発部
〒225-8503 神奈川県横浜市青葉区鉄町1614

営業部・総務部
〒215-0004 神奈川県川崎市麻生区万福寺1-1-1 TEL 044-967-1035
ホームページ: <http://www.pecell.com>

会社の沿革と研究成果

2001年	10月	桐蔭横浜大学工学部 宮坂研究室発足
2004年	3月	ペクセル・テクノロジーズ株式会社設立(代表 宮坂力)
2004年	10月	横浜市ベンチャービジネスプランコンテストにおいて「アカデミー賞」を受賞
2004年	11月	経済産業省NEDOプロジェクト「革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発」を受託
2006年	7月	NEDOプロジェクト「太陽光発電システム未来技術研究開発」を受託
2006年	8月	JSTプロジェクト「革新技术開発研究事業」を受託
2008年	10月	ペロブスカイト太陽電池の全固体型素子を学会発表(米国ECS会議、ハワイ)
2009年	4月	GSC賞 文部科学大臣賞「印刷技術によるプラスチック色素増感太陽電池の開発と教育・普及活動」を受賞
2009年	4月	ペロブスカイト太陽電池の最初の論文発表(宮坂教授、米国化学会誌)
2009年	4月	川崎市、新百合ヶ丘ビルディングにペクセル社営業オフィスを開設
2018年	6月	当社の第16期の代表取締役役に宮坂力が就任
2021年	10月	ペロブスカイト成膜用自動回転塗布機の販売を開始

主な製品

- 作用スペクトル測定装置、●変異型ソーラーシミュレータ、●I-V特性計測装置、●透明導電ITO-PENフィルム、●低温成膜用酸化チタンペースト、●ペロブスカイト自動回転塗布装置

(図4)

この会社は、2004年に作って、数年後には「日経新聞」で日本を代表するベンチャー100

社の中に数えられました。大学発ベンチャーで成功した典型的な例です。昨年度は19年やってきて、売上が最高になりました。それ以前も売上高最高はありましたが、経産省からのプロジェクトを受託していましたので、その研究助成金が売上に計上されたものでした。2022年度は、自力で全部稼いだ売上で達成した数字です。

何が大学発スタートアップの典型かといいますと、まず大学の部屋を貸していただいているので賃料はなしです。それから、社員の多くは教員で大学から給料をもらっていますから、会社が給料を払う必要はありません。光熱費も、大学の水道電気を使わせてもらっているので払っていない。税理士や公認会計士は、全部横浜市の支援で派遣してくれましたから、こちらの経費も不要です。私たちがやったのは、はんこを作ったぐらいでしょうか。

それからもう一つは、大学の研究室で作っていたものを、すぐ販売できたことです。それまでもいろいろな企業からの要請で、研究室で作ったサンプルなどを提供するケースはけっこうありました。ただ研究室では無償で提供していたものを、会社を作ってから有償で提供できるようになったわけです。例えば太陽電池用の、酸化チタンの塗布用インクペースト、これを10g数万円で売りました。

そんなわけで、3月1日に会社を作って3月末が最初の決算でしたが、もうそこで黒字になっていました。もちろん、出ていくお金が少ないこともありますが……。以降も、大学時代におつきあいがあった企業からいろいろ注文を受けることで、まさに大学で培った材料やノウハウをすぐに販売することができたわけです。

なぜこうした事業の話をするのかというと、ペロブスカイト発見の最初のきっかけになったのが、この大学ベンチャーだからです。ペクセルを作ることによって、ここで雇った社員がペロブスカイトを持ってきて、ペロブスカイト太陽電池の研究が始まりました。その時私はペロブスカイトなど名前も知らないし、そんなもので発電できると思っていません。たまたまそれに光を当てたら、反応が出てきたというのが始まりでした。だから、この大学ベンチャーがなければ、たぶん今も、ペロブスカイト太陽電池は日本になかったと思います。

また、そもそも、この大学ベンチャーを株主として支援してもらった桐蔭横浜大学を傘下に持つ学校法人桐蔭学園、ここに私が就職していなければ、たぶんペロブスカイト太陽電池は今ありませんし、それ以前に、私が富士フイルムから大学に転職していなければ、ペロブスカイト太陽電池は今世の中に存在していないでしょう。さらにその後、研究に関わってきた人たちの誰一人欠けても、今ペロブスカイト太陽電池は日本になかったと思います。

ペクセルが供給する研究開発用機器・資材

ペクセルで扱っている「ソーラーシミュレータ」は、太陽の光と同じ性質の白い光を出す疑似太陽光源で、これは昔1000万円ぐらいしました。今われわれは、持ち歩けるサイズのソーラーシミュレータを100万円ぐらいで売ってしまっていて、これが日本で一番普及しているシミュレータです。(図5)

Peccell Technologies, Inc.
Dye-sensitized solar cells and Perovskite solar cells

Contact us
TEL: +81-44-967-1030
Yokohama, JAPAN
E-mail: eq@peccell.com

Top Page Products Solar Simulator Solar Cells Kit Company Profile Access Map

Top Page

Portable Solar simulator, L15

Automatic spin coater

ITO plastic film substrates for flexible solar cell making

PECF-IP

Film substrate material	polyethylene naphthalate (PEN)
Size	A4 (29.7 cm x 21 cm)
Film thickness	125 μm
Transmission factor	80 % @550 nm
Conductive material	Indium Tin Oxide; ITO
Sheet resistance	< 15 Ω /cm ²

Transmission %

Wavelength (nm)

All range service for Perovskite photovoltaics
Our agent in India: Bat Sol Co.

13

(図5)

太陽電池に光を当てますと電流と電圧が出てきますけれども、電圧はこのような部屋の中でも、外に置いてもだいたい近い値が出て、あまりぶれません。明るさで大きく変わるのは電流で、電流と照度はだいたい比例します。つまり、今外の光が 10 万ルクスで、この部屋が 200 ルクスだとすると、電流は 500 分の 1 に減るわけです。ということは、照度が一定の条件下で測らないと太陽電池の正確なエネルギー変換効率は分からないことになり、研究開発の現場などで、太陽と同じ強さの光を出すソーラーシミュレータが求められることとなります。

公的に太陽電池の性能を証明するためには、日本では筑波の産業技術総合研究所(産総研)に持って行って、そこにある数千万では買えないような大きな設備で光を当てて、出力を測って効率を出すことが必要です。しかしこの方法は時間もかかるし、また予約も必要ですので、屋内で簡易的に測定できる機器が求められます。私どもの会社で出しているソーラーシミュレータは、小型軽量で、しかも産総研の設備とほとんど同じ数値が出てくることから、研究機関や企業など多くの場所で活用されています。

小さい部屋の中で太陽電池を作るためには、回転塗布機をぐるぐる回し、上から液を落としてもものすごく薄い液膜を作り、最後にそれを乾かして溶媒をすべて蒸発させます。ペクセルでは、この作業をロボット化した装置を開発し、これは去年から販売しています。

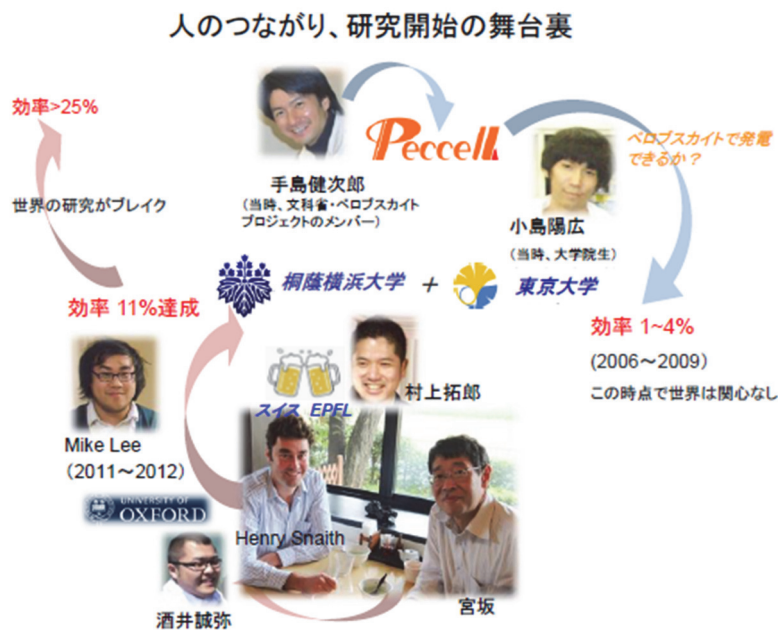
ペクセルのもう一つの商品が、「導電性プラスチックフィルム」です。これは光を通す透明な導電性フィルムで、ガラスとプラスチックがありますが、われわれはペロブスカイト太陽電池でシリコンにない特徴を出そうということで、全部薄いプラスチックフィルムを使っています。

携帯電話に付いているタッチパネル用のフィルムにはもっと安いものが使われていますが、太陽電池の場合、それより抵抗が 1 桁下の性能が要求されるため、これが実はペロブスカイト太陽電池の値段を高くしています。普通の導電性プラスチックと違い、ITO(Indium

Tin Oxide)、酸化インジウムスズという透明導電膜を特殊な方法で載せていったものですが、この成膜にお金がかかるからです。ITO プラスチックフィルムは、仕入れ値で 1 m² 5000 円ぐらいします。

ペロブスカイト誕生の舞台裏

ここからは、どんな人とのつながりでペロブスカイト太陽電池を発見したかというお話をします。(図6)



まず、ペクセルで大学外部から一般公募したら、東京工芸大学の講師だった手島健次郎先生が入社してきました。彼は大学の時に大学院生を指導しており、その大学院生がペロブスカイトを使った発光機能を測定していた小島陽広君です。

彼はペロブスカイトの発光を見ていたのですが、もともと太陽電池をやりたいと思っていたそうです。ペクセルの母体である桐蔭横浜大学は、色素増感太陽電池という、色素を使って発電する電池の研究で知られていました。だから、手島先生に付いていけば太陽電池の研究をできるかもしれないということで、共同研究をすることになりました。こうして、他大学の学生である小島君が桐蔭横浜大学に来て、実験を始めたのが 2005 年のことです。

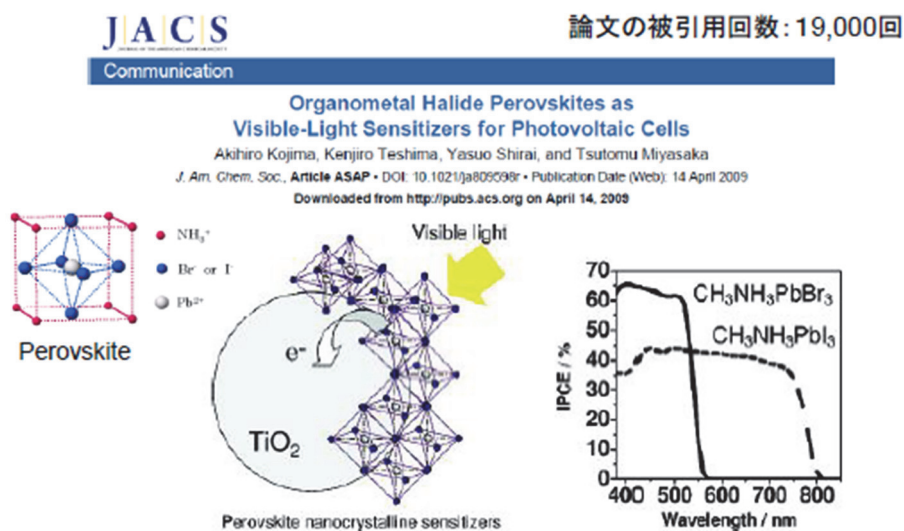
その頃私は、東京大学の客員教授になったのですが、突然東大に来た教員に学生がすぐ付くわけはありません。それで小島君に声を掛けて東大に来てもらい、東大の学生として桐蔭横浜大学でペロブスカイトの実験を続けてもらいました。そうしたら、1~4%という非常に低い効率ですが、発電できることが分かったのです。

そして小島君は、2009 年にペロブスカイトを用いた光電変換に関する世界で初めての論文を発表しました。これはまだ液体と量子ドットを使ったものです。

しかし当時は、非常に変わった材料で、効率も低いということで、世界中でほとんど誰の関心も集めませんでした。ストーリーがここで終わっていたら、たぶん今でもペロブスカイ

ト太陽電池は世の中になかったと思います。(図7)

ペロブスカイトを用いる光電変換、最初の論文



液体を用いる光電気化学セルであり、TiO₂/ペロブスカイト/酸化還元電解液/白金の構成

(図7)

一方、桐蔭横浜大学の私の研究室の学生だった村上拓郎君をスイスの連邦工科大学(EPFL)に送ったのは、その少し前のことです。そこで飲み仲間になったのがイギリスのオックスフォードから来ていたヘンリー・スネイス(Henry Snaith)君で、彼は、色素増感太陽電池を全固体化する研究をやっていました。

全固体化は、今いろいろなところでトレンドとなっています。現在商品化されているデバイスで液体を使ったものは、液晶とバッテリーくらいしかありませんが、スマホのバッテリーも車のバッテリーも今固体化しようとしています。固体化すれば液漏れしないし、火を着けても燃えないからです。

スネイス君は、色素増感太陽電池を固体化しようと新しい材料を使っていたのですが、実は色素増感太陽電池は液体を使うからこそ変換効率が出ていたことが分かり、固体化がうまくいかずくすぶっていたわけです。そんな時にペロブスカイトという、なんだかよく分からない、低効率の材料の話聞きまして、それならその固体化の材料をペロブスカイトにしてみようかということで実験を始めました。彼はその後、母校のオックスフォードに戻り、博士課程の学生を桐蔭横浜大学に送ってペロブスカイト太陽電池の作成方法を学ばせました。その学生がオックスフォードに帰って、スネイス君と研究を進めた結果、固体化したペロブスカイト太陽電池は、効率がなんと11%近く上がったのです。

どんなおかしな材料でも、エネルギー変換効率が10%近くまで上がれば、ちょっと試してみようかという研究者が出てきます。結果何人かの研究者がやってみたら、さらに性能が上がったわけです。それを見て、推定たぶん4万人の研究者が、寄ってたかって実験をやった結果、現在では、とんでもなく高い25%まで効率が上がった。こういうストーリーです。

効率 10%を超え、増え続ける研究者

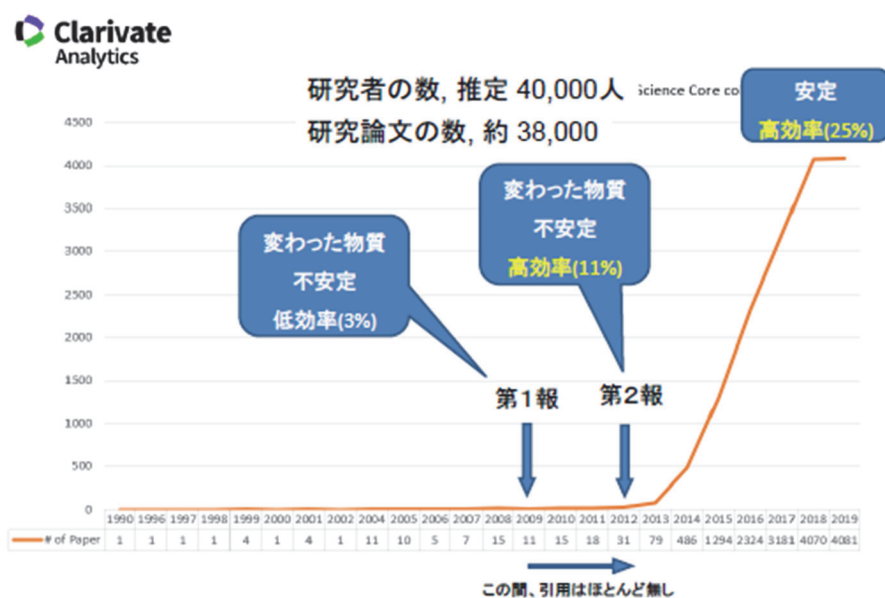
後で聞いた話ですが、中国は太陽電池に関して大きな政策転換を行ったらしく、太陽電池の研究者を一堂に集めてクローズドの会議を開き、今やっている太陽電池の研究をペロブスカイトに乗り換えてくれれば、例えば研究者 1 人当たり 100 万円出しますとか、そういう方法で研究者を動かしたようです。中国は日本と同様、色素増感太陽電池では一番活発に研究が行われていた国でした。ところが、その時点で中国の色素増感太陽電池をやっていた研究者が全部それを手放して、ペロブスカイトにくら替えしたそうです。

今中国で色素増感太陽電池をやっている人はほとんどおらず、全部ペロブスカイトです。ちょっと日本では考えられないですけども、中国は政府のトップダウンで、お金で研究者を動かしてやっていくというすごい力があります。

そんなわけで、最初 2009 年に技術を公開した時から、その後 2 年ぐらいはほとんど誰も追試をしていません。なのに効率が 10%を超えた 2012 年以降研究者はどんどん増え、現在では論文が 3 万 8000 ぐらい出ていますので、研究者は推定 4 万人です。この 4 万人の研究者のうちで、おそらく半分が中国国内だけでなく海外の研究機関に属している人も含めた中国人です。

中国はそもそも研究者の分母が日本より多いわけですから、これだけ人数が多いと多勢に無勢で、やはりトップの若い研究者は、われわれも気が付かない新しいことをやっています。日本の研究者は、1000 人かせいぜい 2000 人。これをなんとか打開することが、大きな課題の一つです。

しかしそれも待ってられませんから、われわれ中小企業が、世界に先駆けて日本の原料、日本の非常にマニュアルな塗布技術、これを使って国産品を作っていく。日本ならこれができると思っています。(図 8)



(図 8)

ペロブスカイト太陽電池の競争力

今市場に出ている太陽電池の中で、なんといっても1番性能が高いのは結晶シリコンです。性能が高いだけでなく、値段も今一番安い。そして、今もまだじわじわ値段が下がっています。昔は高かったのですが、ものすごい大量生産をやり、しかも中国政府が後ろから全部支援してダンピングのような安い価格で出してきたものですから、日本のメーカーは全部撤退しました。

そして薄膜シリコン太陽電池でそれを追いかけていたのが、出光興産(株)と経営統合する前の昭和シェル石油(株)の子会社だったソーラーフロンティア(株)でした。しかし、これも撤退。あとは CIGS、これは銅、インジウム、ガリウム、セレンを使った化合物半導体で、かなりいい効率ですけれども、シリコンを超えるほど安くはなりません。海外にはもう一つ、CdTe、カドミウムテルライドを使った太陽電池があり、非常に堅牢で安くて性能もいいのですが、毒性のあるカドミウムを使っているため、日本ではもう生産が止まっています。

このほか、基礎研究段階のものでは色素増感や有機薄膜、それからペロブスカイトがあります。これらはかつて、太陽電池の大通りから外れた脇道の屋台みたいなものでしたが、研究がくすぶっていたのは、なかなかエネルギー変換効率が上がらなかったからです。

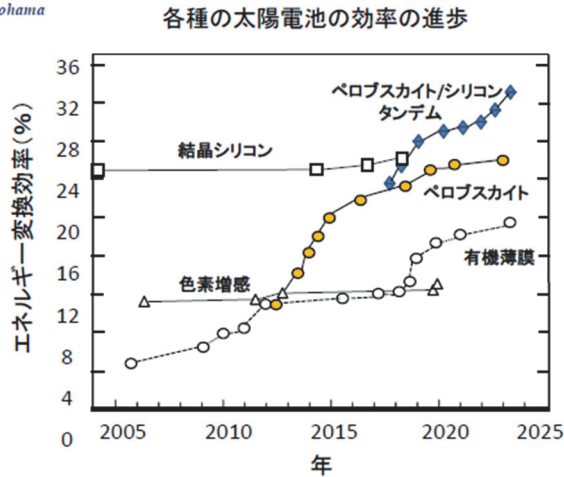
ところがこの数年でまず変化が起きたのは、有機薄膜型です。ほとんど見かけはペロブスカイトと変わらない薄くペラペラなものですが、これの効率が19%まで上がってきました。ただ、この有機薄膜は、実はまだ大面積にすると効率が落ちるという問題を抱えています。

ペロブスカイトを含む有機系太陽電池の特徴は、透明にできることです。シリコン太陽電池は不透明ですから片側からの光しか利用できませんが、透明ならば、例えば窓に貼って、裏と表の両側から当たった光をどちらも使えます。

ペロブスカイト太陽電池の変換効率は、この10年間で急激に上がっています。結晶シリコン太陽電池は、1954年にベル研究所が発明し、この半世紀ずっと研究が行われて効率が上がってきましたが、さすがに今改善の速度がゆっくりになってきました。その意味でもペロブスカイトは本当に道場破りで、いきなりどんどん効率を上げてきて、今は26%までいっています。

しかもペロブスカイトとシリコンを抱き合わせたタンデムセルというのが今活況でして、うなぎのぼりに性能が上がって、今34%までできています。これが太陽電池業界の現状です。

(図9)



(図9)

今商品になっているシリコン太陽電池は、中国がマーケットの大部分を独占している状態です。しかし、今日お話ししているペロブスカイト太陽電池の実用性や耐久性がシリコンに近づいていくことができれば、シリコン太陽電池のマーケットが、全部ペロブスカイトに置き変わる可能性があります。そうなれば、すごいことです。

なぜなら、変わらない理由がないからです。ペロブスカイトはシリコンより安くて軽く、効率はほとんど同等。残っている課題は、耐久性です。これは、耐久性が低いという意味ではなく、まだ屋外での実証試験中だからです。シミュレーションでは10年から15年は耐久性があることが分かっているのですが、まだ実証されていません。それがクリアされれば結晶シリコンは全部ペロブスカイトに変わる。ということは、ものすごい量が世界で生産されることになるわけです。

ペロブスカイト太陽電池の特徴

ここで、ペロブスカイト太陽電池の特徴を整理しておきましょう。

まず1点目として、光吸収特性が非常に高く、厚さ $1\mu\text{m}$ でも光を吸収することができます。次に、AとBとXをいろいろな物質に置き換えることで、吸収波長を変換できます。例えば、Xの臭素とヨウ素の比を変えれば、発光波長を虹の色のようなバリエーションで変化させることが可能です。

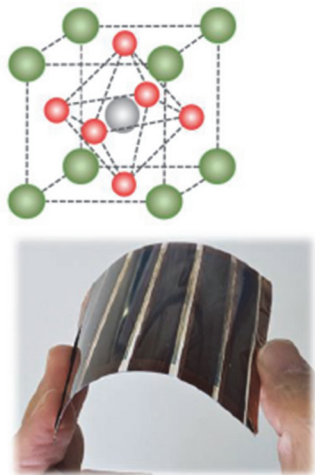
私は富士フイルムに在籍していたことがあります。写真の感光性も、臭素とヨウ素の濃度により変化します。臭素リッチでは波長が短くなるので、屋内の光に反応し、ヨウ素を増やしていけば、太陽光のほとんどの波長を吸収することができます。同じことが、ペロブスカイトもできるわけです。また写真材料と同じで、高温を使わずにせいぜい100度で合成できて、インクを使って成膜することが可能なのも大きなメリットです。

発電効率が高いというのもみそで、シリコンで発電しますと電圧は0.7Vですが、ペロブスカイトで発電すると1.2Vが出るわけです。

そして、これがわれわれ化学の分野の人間には予期しなかったボーナスですが、中身に欠

陥が多くても高い性能を出してくる。これは驚きです。(図10)

ハロゲン化ペロブスカイト：強いイオン結晶性を持つ半導体



特徴

- ・ 強い光吸収特性(バンドギャップ吸収)
1 μmの薄さで光を吸収
- ・ 組成(A, B, X)を変えて、吸収波長を変化できる
- ・ 薄膜を 室温～100℃で合成できる
- ・ インクを塗って成膜できる
- ・ 発電効率が高い、電圧が高い
- ・ 欠陥の発生に寛容な光物性

(図10)

特許はわれわれペクセル・テクノロジーが2012年に出願しまして、ほとんど登録されています。ですから、これから国産のペロブスカイト太陽電池を作っていく時には、この特許の技術公開をやっていく必要があります。われわれの会社は、特許を囲い込むのではなく、むしろ国内の生産を支援したい側ですので、これから積極的に公開していきたいと思っています。(図11)

ペクセル・テクノロジー株式会社 ペロブスカイト太陽電池に関する特許の権利化の状況

	公開番号	発明の名称	筆頭出願人 (登録公報45和抄は権利者を表示)	公開日	出願番号	出願日
登録6099036	特開2014-082377	ペロブスカイト化合物を用いた有機EL素子	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年5月8日	特願2012-923948	2012年10月17日
登録6103183	特開2014-078392	ペロブスカイト化合物を用いた電界発光素子	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年5月1日	特願2012-925267	2012年10月10日
登録6037215	特開2014-072327	有機無機ハイブリッド構造からなる光電変換素子	学校法人桐蔭学園	2014年4月21日	特願2012-216552	2012年9月28日
登録6074982	特開2014-056982	ペロブスカイト化合物を用いた光電変換素子およびその製造方法	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年3月27日	特願2012-201456	2012年9月13日
登録6069991	特開2014-056940	ペロブスカイト化合物を用いた光電変換素子およびその製造方法	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年3月27日	特願2012-200738	2012年9月12日
登録6069989	特開2014-056921	ペロブスカイト化合物を用いた光電変換素子およびその製造方法	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年3月27日	特願2012-200353	2012年9月12日
登録6069987	特開2014-056903	ペロブスカイト化合物を用いた光電変換素子およびその製造方法	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年3月27日	特願2012-200060	2012年9月12日
登録6123199	特開2014-056801	ペロブスカイト化合物を用いた導電性フィルムおよびその製造方法	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年3月27日	特願2012-202467	2012年9月14日
登録6031657	特開2014-049631	ペロブスカイト化合物を用いた光電変換素子およびその製造方法	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年3月17日	特願2012-191835	2012年8月31日
登録6031656	特開2014-049596	ペロブスカイト化合物を用いた光電変換素子およびその製造方法	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年3月17日	特願2012-191100	2012年8月31日
拒絶査定	特開2014-049551	ペロブスカイト化合物を用いた光電変換素子およびその製造方法	ペクセル・テクノロジー株式会社	2014年3月17日	特願2012-190223	2012年8月30日

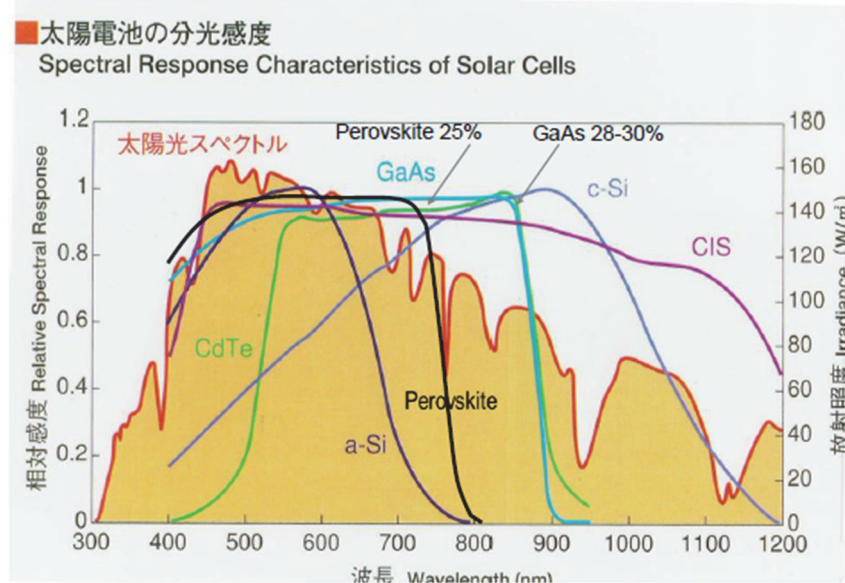
(図11)

ペロブスカイト太陽電池のトレンドは、柔らかくてフレキシブル

現在、宇宙空間で使われている最高性能の太陽電池は、ガリウムヒ素という半導体でできており、これはたった一つの太陽電池で、太陽光スペクトルに対し30%の変換効率が出てきます。ペロブスカイトもこれに特性が似ており、可視光を全部利用することができます。

シリコンは赤外まで吸収するため電流値は非常に高いものの、エネルギーの小さな波長

まで吸収するため電圧が低くなります。ペロブスカイトは電流値が低く、電圧が高い。かけ合わせた W (電力)はどうかというと、2つともほぼ同等です。(図 1 2)



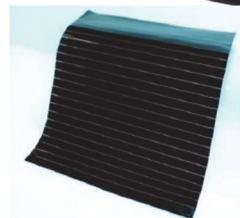
(図 1 2)

そしてペロブスカイト太陽電池の形は、柔らかくフレキシブルにしようというのがトレンドになっていまして、積水化学、カネカ、東芝など、日本で今事業化しているところは、どこも軽量でフレキシブルな太陽電池を目指しています。まだ商品化されたものはありませんが、おそらく1番進んでいるのは積水化学で、すでにロール・ツー・ロール製造プロセスを構築しており、これで歩留まりを上げていけば、次は大面積化して工場の工程を作っていくようです。(図 1 3)

東芝、フレキシブルモジュール
面積703cm²のモジュール
効率15.1%



目標: 製造コスト15円/Wの実現
石炭火力発電 12円/KWh



26 (図 1 3)

ペロブスカイト太陽電池の製造で難しいのは、この大面積化です。セルが小さければ効率は20%までいきますが、30センチ角に拡大したものは効率が15%。面積を大きくするだけで、性能が下がってしまいます。どうしてかといいますと、塗工をする時に、厚みを一定にするだけではなくて、厚みの中の結晶の質を全部均一にしなければならず、これが化学的に非常に難しいからです。

どうやってコントロールするかというと、原料の濃度、塗工をする時のスピード、それから気圧、温度湿度、その他さまざま、いろんなものを調整する必要があります。皆さん考えてください。量産しようとしたら、50センチぐらいの幅を同時に塗工するわけです。この50センチに渡って、全部均一に結晶化を起こすというのは非常に難しい作業です。

しかし私が思うに、難しければ難しいほど日本が勝つ可能性が大きくなってきます。こういう化学的にやっかいな塗工プロセスでは、いろいろなところを微妙に調整する必要がありますのでロボット化は簡単にできませんが、こうした細かいしつこい制御は、もしかしたら中国では難しいかもしれませんが、日本ならば忍耐力で実現できます。超マニュアルで、メカだけでは作れない、ここに日本の強みが生きると思います。

開発がグローバル化するペロブスカイト太陽電池

世界では台湾、アメリカ、それからヨーロッパの国が、もうすでにペロブスカイトの事業化を進めています。台湾ではもう商品が出ていますし、イギリスのオックスフォード PV はシリコンとペロブスカイトのタンデムを作って、従来のシリコンよりもさらに性能を上げていこうという方向で研究を進めています。

タンデムは 2 つの太陽電池を重ねるわけですが、同じ厚さのものを重ねるのではなく、シリコン太陽電池の上に、薄皮 1 枚ペロブスカイトが載っかっている状態です。ということは、シリコン太陽電池と同様の重さになりますから、目指しているのは屋外に置くタイプとなります。

もう一つの方向としては農業用です。これは皆さん想像がつくと思いますが、ペロブスカイト太陽電池の透明な性質を利用し、吸った光で発電して、通り抜けた光で作物を栽培します。発電した電力を何に使うかといいますと、以前私は、夜間に LED の光を照らして、夜も作物に光合成してもらおうことを考えていました。(図 1 4)

農業に使われる太陽電池(Agri-voltaics)



28 (図 1 4)

ところが最近知ったのですが、特に果樹園の場合、1 番大きな問題は鳥獣による被害だそうです。だから 24 時間赤外線カメラで監視して、獣が来た時にそれを追い払うような機器を置いておく。このシステムの電力を、太陽電池で賄うわけです。このように今、アグリボルタイクス(agrivoltaics)という、同じ土地を農業と太陽光発電の両方に利用するという研究が盛んになっています。

ペロブスカイト太陽電池を製造する、1番ポピュラーな方法が回転塗布です。これは原料インクを、3000回転、5000回転するターンテーブルに落としていくもので、そうすると溶媒が揮発していった後に、強制的にペロブスカイトの結晶ができます。その後、100度のホットプレートに乗せて、完全に乾かしてでき上がりです。(図15)



溶液塗布(印刷)で作るペロブスカイト薄膜

Coating of thin perovskite semiconductor film (<1 μm)

1. 回転塗布
Spin coating
(most popular tool in labs.)

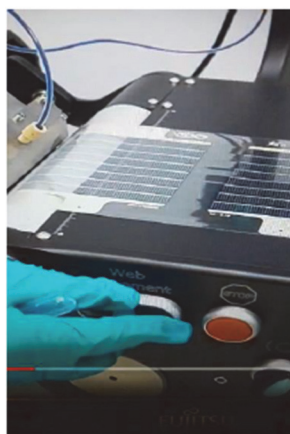


(図15)

また、バーコーターを使ってプラスチックに塗布し、ロール・ツー・ロールで作る装置も市販されていますので、われわれも今、この装置を研究室に入れて大面積のペロブスカイトフィルムを作っています。(図16)



2. バーコーターなど
Slot Die Coater
(ex. Infinity PV Ltd.)



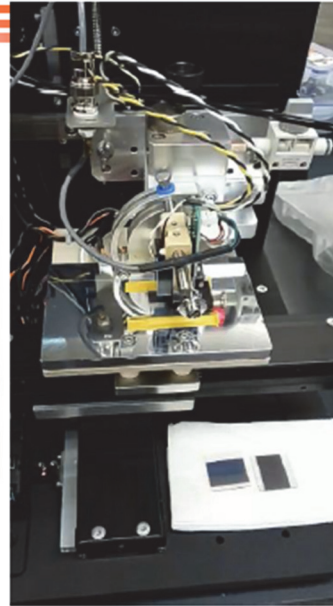
(図16)

そして次がインクジェット印刷。われわれペクセル社が、ペロブスカイトを塗るためのインクとヘッドを独自に開発し、昨年10月に販売開始しました。インクとヘッドの開発に協力してくれたのは、和歌山県にある紀州技研工業株式会社です。(図17)

3. インクジェット印刷
 Ink-jet printing
 (Toin Univ. / Pecell Technologies)



Ink-jet printed patterns of perovskite films

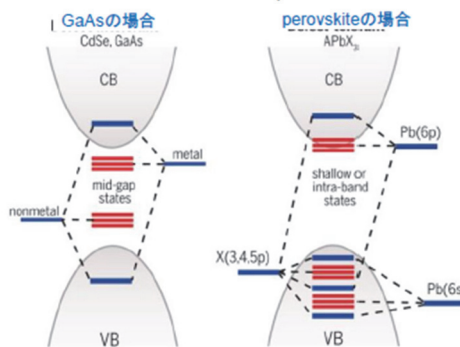


(図 1 7)

高い電圧の秘密は、バンドギャップの浅さ

さて、どうしてシリコンは暗くなると発電しないかといいますと、不純物がバンドギャップのけっこう深いところにできるからです。この不純物が電荷トラップ、落とし穴となり、発生した電子がここから出てこられなくなります。だから、徹底して純度を高めなければならず、半導体の場合はシックスナインでは不十分で、「99.99999999%」イレブンナインまで純度を高めて、電子デバイスに使えるようになります。太陽電池の場合は、もうちょっと純度が緩くても大丈夫ですが、それでもかなり高い品質が必要となります。(図 1 8)

バンドギャップ内の浅い欠陥（電荷トラップ）は
 電荷再結合の損失を抑制する性質につながる
 “Defect-tolerance of perovskites”



Kovalenko et al, *Science* 2017: 358, 745

(図 1 8)

ところがペロブスカイトは、計算で出してみても、あるいは実際に測ってみても、バンドギャップ内にできるトラップ（落とし穴）が非常に浅くなっています。落とし穴が浅いため、電子が落ちてもすぐに抜け出すことが可能です。これが原因で、屋内のような暗いところで

も発電できるのです。

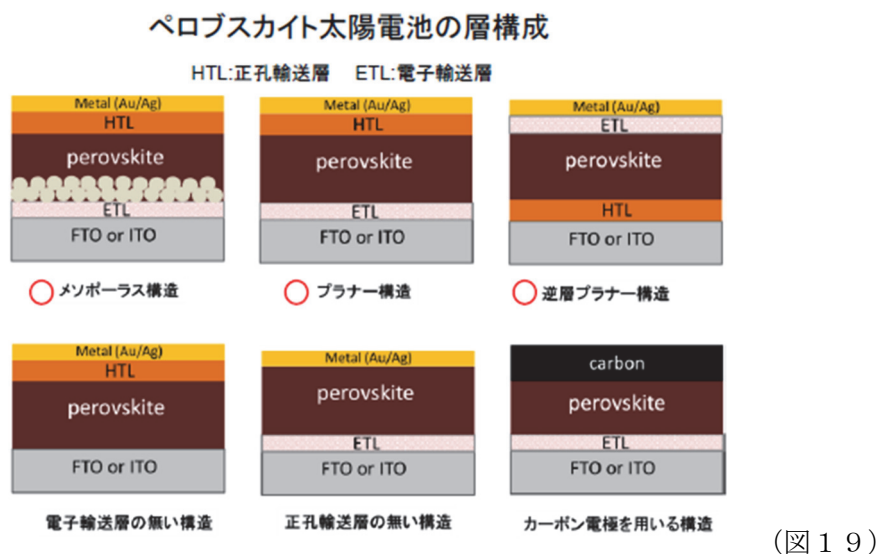
宇宙で使われているガリウムヒ素太陽電池も、屋内ですとかなり電圧が下がります。つまり、この会場のような屋内で発電させた時に、一番高い電圧が出るのはペロブスカイト太陽電池になってきます。

吸った光が中で熱に変わらずどれくらい安定かという点、紫外線を当てながらコーティングしますと、吸った光のエネルギーが中に溜まって、最後は光って出てくるわけです。韓国のサムソンさん、今やっているかどうか分かりませんが LG さんとかがディスプレイにこれを使うということで、量子ドット、ペロブスカイトの量子ドットが今ディスプレイに使われています。まさにこの前のノーベル賞です。

量子ドットがまだ実用化していないのは、ものすごく小さい粒なので、耐久性を調べていくと、凝集してしまうのです。凝集して粒子サイズが大きくなってしまふ、そうすると特性が変わってくる。今ここをなんとかしようという開発の段階にあります。

ペロブスカイト太陽電池の層構成

ペロブスカイト太陽電池は、いろいろな形のものができるのですが、1番ポピュラーなのは、ペロブスカイトの両側から、電子だけを取る層と、正孔だけを取る層でサンドイッチにしたものです。(図19)



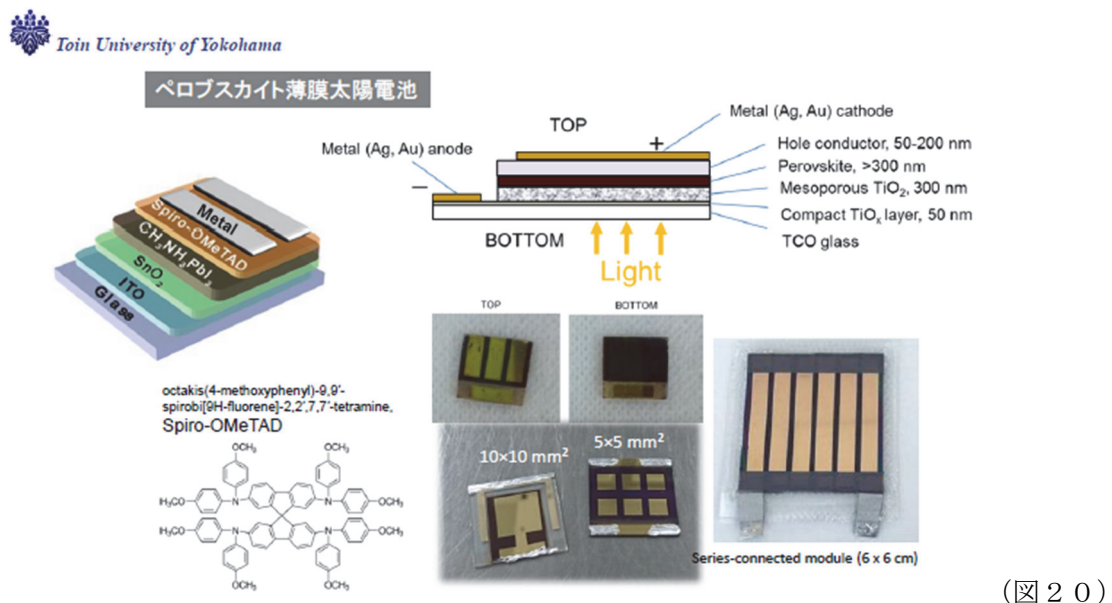
ペロブスカイトは、光を当てると中にマイナスの電子とプラスの正孔ができて、中で再結合せずに動き回ります。普通に考えると、プラスとマイナスが中にできると引き付け合って結合してしまふそうですが、ペロブスカイトの場合驚いたことに、それぞれがけっこう長い時間、けっこう長い距離を動き回ることが分かっています。しかも、電子と正孔がほとんど同等に動く真性半導体です。

なぜ引き付け合わないかというと、私は、ペロブスカイトは強いイオン結晶なので、電子ができるとその周りを結晶のプラスイオンが取り囲み、正孔ができるとその周りをハロゲン

ンの強いマイナスイオンが取り囲むことで、電子も正孔も相手が見えなくなるからだと考えています。プラスとマイナスが近づいてもほとんど相手が見えない状態といえば、電解液がそうです。例えば食塩水は、ナトリウムのプラスと塩素のマイナスが中にあるのに、どうして結合しないかという、水がそれぞれを取り囲んで、相手から見えなくしているからです。だからペロブスカイトというのは、なんとイオン電解液に近い。これは驚きです。ですから、いろいろな構造ができます。動き回っている電子だけ、動き回っている正孔だけを、選択的に捕まえることが可能だからです。

図 19 にはありませんが、この数ヶ月で新しい技術が出てきました。それはペロブスカイトだけからできているセルで、非常にハイテクで、両側の界面に有機分子の自己組織化膜というのを一層だけ入れます。これは単分子膜で、全く電子顕微鏡で見えません。それだけのことをするだけで、20%の効率が出てきました。これからペロブスカイトの構造はもっともっと単純化していくわけで、作り方はもう化学ですから、どこの産業がこれを深化するかというと、化学産業です。

これが、実際に作ったデバイスの構造です。(図 2 0)



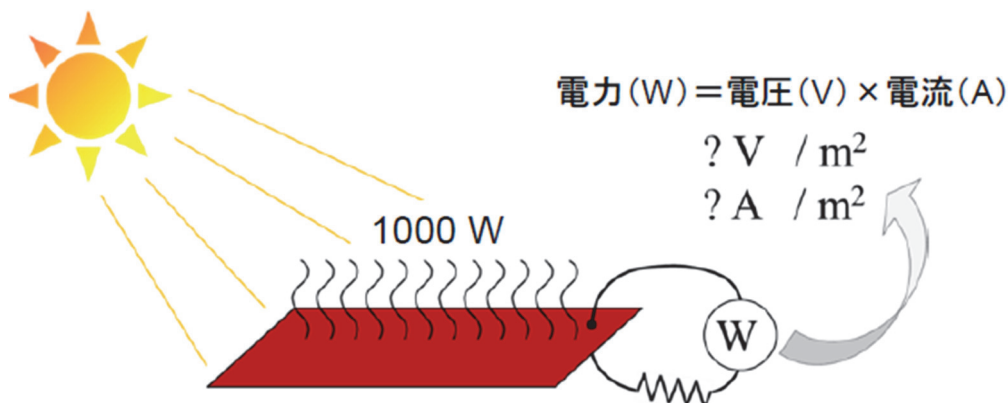
(図 2 0)

大学では 5mm 角とか 1cm 角のセルを作って、金電極を最後につけますが金は高いですから、製造工程では銅とかアルミに代わります。金を使うのは腐食しないからで、持ち歩いた時、皆さんに見せる時に腐食しないように作っています。

効率を最大化するために必要なエレクトロニクスや電気工学

さて、次はエネルギーですけれども、晴れた日の太陽光が当たった時のエネルギーは、1 m²でちょうど 1000W になります。その太陽光を受けた時、この 1000W と、太陽電池が出力する電圧(V)と電流(A)をかけ合わせた電力(W)との比が、エネルギー変換効率になるわけです。(図 2 1)

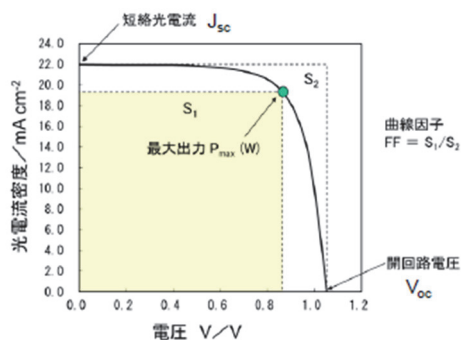
太陽光のエネルギーは、1m²あたり1000W



(図 2 1)

太陽電池の素子に光を当てながら、外部電装に負荷をかけていくと、あるところで抵抗が急激に上がって、電流がまったく出なくなります。その時の電圧が最高電圧で、これを開回路電圧といいます。逆にショートさせていくと、電流は出ますが、あるところで電圧がまったく出なくなる。これが短絡電流です。

そしてこの電圧と電流をかけ合わせた面積が出力、つまり W になります。この短絡電流から開回路電圧に至るカーブを、なるべく四角形に近い、右肩の張った状態に持つていくことによって最大出力が上がってくるわけです。(図 2 2)



$$\text{PCE} = \frac{\text{出力する最大電力の密度}}{\text{入射光エネルギーの密度}} \times 100 (\%)$$

$$\frac{\text{出力する最大電力}(\text{cm}^{-2})}{\text{入射光エネルギー}(\text{cm}^{-2})} = \frac{\mathbf{J \cdot V}}{\Sigma (F_{\lambda} \cdot h\nu)}$$

ここで、

$$\mathbf{J \cdot V} = P_{\max} = J_{sc} \times V_{oc} \times \text{FF}$$

$$J_{sc} = \phi \Sigma (A_{\lambda} \cdot F_{\lambda})$$

以上をまとめると、

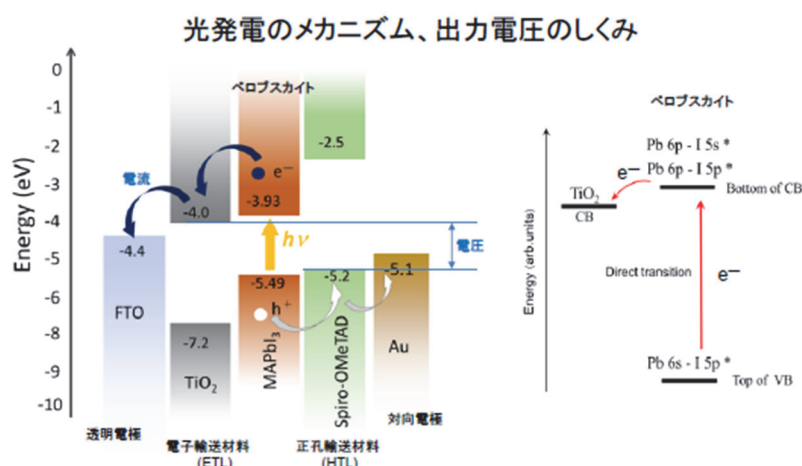
$$\text{PCE} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times \text{FF}}{E_{\text{incident}}} \times 100 (\%)$$

(図 2 2)

この短絡電流と開回路電圧を直線で結んだ四角形と、最大出力点を頂点とする四角形の割合をフィルファクター(FF、曲線因子)というのですが、私がよく例えるのは、住宅の建ぺい率です。土地が S₂ で住宅の面積が S₁。これは同じ材料を使っても、一番高いもので 85%、悪いものは 50%くらいまで変化します。素子の中の抵抗とかプラスチックフィルムとか、ペロブスカイトなどの光電変換材料以外の材料の持つ抵抗が影響するからです。そのため、太陽電池の開発は、材料工学だけではなく、エレクトロニクスとか電気工学とか、このあたりが全部関わってくるわけです。

ペロブスカイトの場合、電圧が高いというのが1番のメリットです。ただ細かい話ですが、ペロブスカイトはバンドギャップが狭く、普通はここから取り出せる電流はかなり低くなります。しかしペロブスカイトの場合、わずか0.2eV(電子ボルト)ぐらいのギャップで最も電流が出てくる。これは、他の太陽電池ではなかなかない性質です。

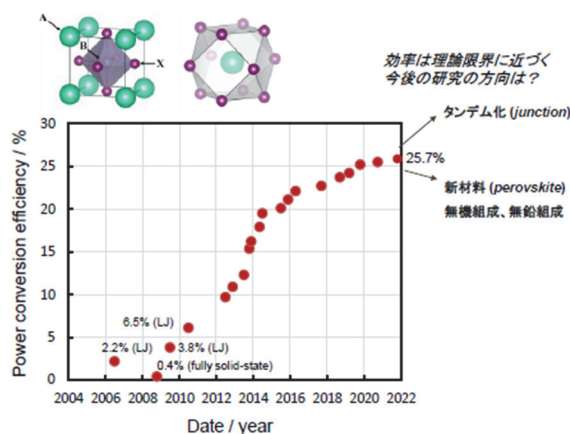
またシリコンは、バンドギャップが1.1~1.2eVで、そこから出てくる電圧は0.7Vですが、ペロブスカイトは1.2~1.55Vと非常に高い電圧を得ることができます。(図23)



(図23)

結晶の大粒子化が効率アップの要

さて、そんなわけでペロブスカイト太陽電池は、電圧が高いことを主な要因としてどんどん性能が上がってきて、これから先、さらに性能を上げていこうということになりますと、タンデム化という方法があります。シリコンと抱き合わせる。(図24)



(図24)

しかしコストも上がるため、私は個人的には、もうエネルギー変換効率は20%までいったわけですから、この高い効率をいかにして大面積でも維持させて商品に持っていくか。こ

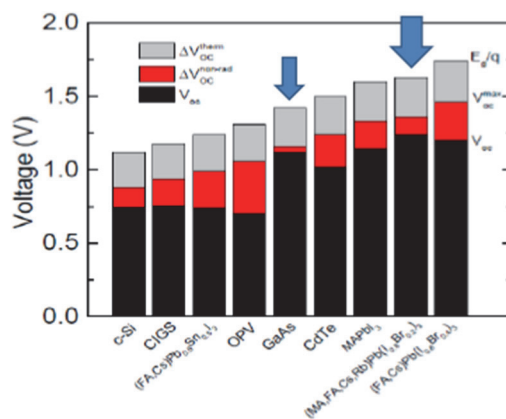
れが非常に重要だと思えます。ここで、企業の出番です。企業の設備とか、塗工のノウハウが求められます。

もう一つ、やはり鉛は嫌われますので、鉛を使わない無鉛組成、このあたりの研究を今われわれはやっております。

どの研究にも大切なのは、電圧を上げるということです。バンドギャップを最大として、熱損失による電圧低下をいかに小さくするか。ガリウムヒ素はこの熱損失が非常に小さいわけですが、ペロブスカイトもそれに次いで小さく、その点では非常に優位です。(図 2 5)



電圧出力の大きさ(熱損失の小ささ)は、GaAsに次いで優位



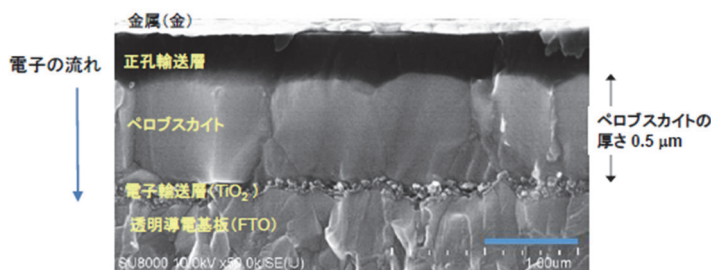
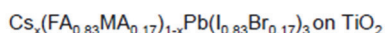
Stranks et al. *ACS Energy Letters*, 2017, 2, 1515

(図 2 5)

熱損失には、結晶構造が大きく影響します。ペロブスカイト太陽電池の断面は、 $0.5\mu\text{m}$ のペロブスカイト膜を、正孔輸送層と電子輸送層でサンドイッチした構造となっており、全部合わせても $1\mu\text{m}$ もありません。(図 2 6)



理想的な結晶粒子膜の例



Larger grain / smaller boundary area → less recombination

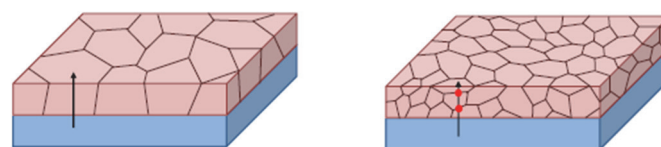
T. Singh and T. Miyasaka, *Adv. Energy. Mat.* 2017, 1700677

(図 2 6)

ですから、これはどれぐらい折り曲げられますかとよく質問されます。さすがに折ることはできませんが、計算上は曲げてもほとんどひずみが出ません。

ただ難しいのが、塗ったものを乾かすだけで出てくる結晶を、どうやって密に詰めていくかです。例えば食塩水を乾かしても、ただ粒ができるだけできれいな膜にはなりません。それを、いろいろな塗工技術を使って膜にしていきます。

しかも、粒子サイズが大きくなればなるほど、粒子の界面の面積が減って、光が弱くなっても電圧は下がらなくなっていきます。粒子が小さいと、通過する電流が必ず界面を横切ることになり、そこで熱損失が発生するからです。(図 2 7)



粒子サイズが電荷移動に与える影響の比較。大粒子(左)では粒界を横切る電荷移動(矢印)は起こらないが、小粒子(右)では電荷移動が粒界を横切る頻度が高まる

(図 2 7)

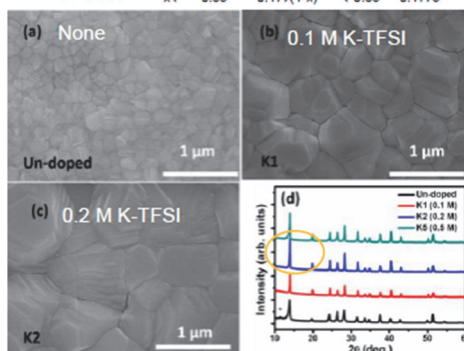
ですから、城壁の石垣のように、大きな結晶をすき間なく積んでいく必要があるわけです。ただペロブスカイトの場合、自己組織化結晶ですから、条件を決めたらあとは見ているしかありません。そのため、いかに早く乾かすか、濃度どうするか、塗る時の湿度はどうかなど、最適な条件、レシピを探します。こうしたレシピの開発では、私は絶対に日本が強いと思っています。

例えば結晶を生成させる下地に、ちょっとカリウムを入ただけで結晶サイズが変わります。結晶角の数が変わることで、結晶が成長する時に小さい粒子同士がオストワルド熟成でお互い融着するからです。(図 2 8)



結晶成長の下地(TiO₂)にカリウム(K)をドーピングして結晶を大粒子化

ペロブスカイト組成: Cs_x(FA_{0.83}MA_{0.17})_(1-x)Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃



T. Singh, T. Miyasaka, et al, *Adv. Func. Mat.* 2018, 1706287-1706296

(図 2 8)

このあたりの技術は、写真工学のハロゲン化銀の粒子作りに近いものがあります。ハロゲン化銀も、実はペロブスカイトと同じハロゲン金属です。写真フィルムのメーカーは、フィ

ルム、現像、プリントで利益が出るおいしい商売なのに、コダック、富士フイルム、ユニカとアグファぐらいしかなかったのは、技術的な参入障壁が高いからです。おそらく工場の工程をすべて見せてもらっても、まねできないと思います。そういう分野は、日本にいっぱいあるはずで。中小企業でも、高い技術を持っているところはたくさんある。だからペロブスカイトの製造においても、こういう技術やノウハウを生かしていくことができれば、海外との競争に勝っていけると思います。

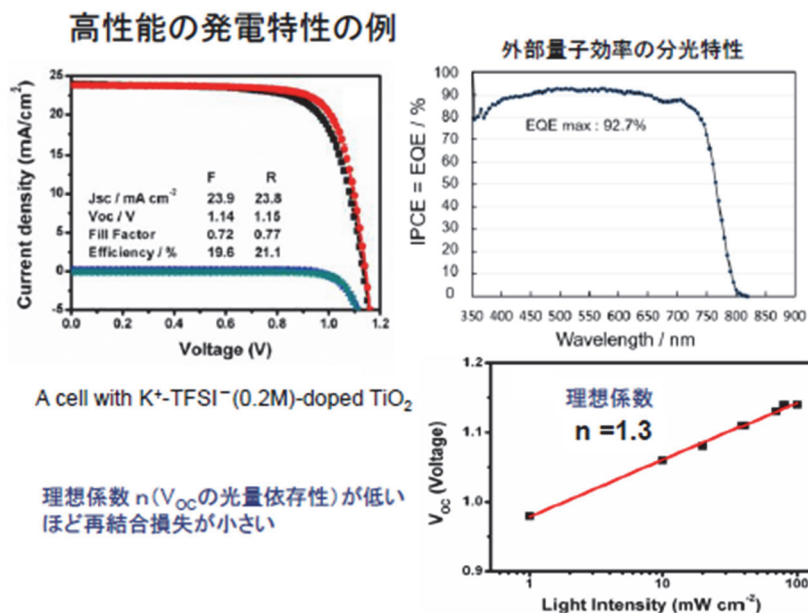
欠陥を修復するためにカフェインやノロウイルスが作用する不思議

ハロゲンとしてヨウ素と臭素を使ったペロブスカイトでは、臭素を増やすと波長が少し短波長側に動きます。逆に、MA(メチルアンモニウム)とFA(ホルムアミジニウム)というちょっとサイズが大きい有機物が混ざると、今度は波長が長波長に移動してきます。片方で長波長に移動して片方で短波長に移ることで、これを相殺します。

またゲルマニウムを添加すると、電圧が 1.16V とか、1.18V に上がっていく。このように、少しずつ組成を変えていくことで 20%を超える性能が出てくるわけで、私たちのチャンピオンデータとしては 1.19V が出ています。(図 2 9)



Toin University of Yokohama



T. Singh, T. Miyasaka, et al, *Adv. Func. Mat.* 2018, 1706287-1706296

(図 2 9)

ペロブスカイト膜のグレインバウンダリー、結晶粒界には、いろいろな不純物や欠陥が存在します。これを修復するためにパッシベーション法というものがあり、いろいろな有機物が使われます。欠陥を不活性化することが目的で、これにはグリシン、ヒドラジン、フラーレンなどさまざまな物質が試されています。

例えばカフェインを添加しますと、粒界のところにしみこんでいって、表面の欠陥が悪さ

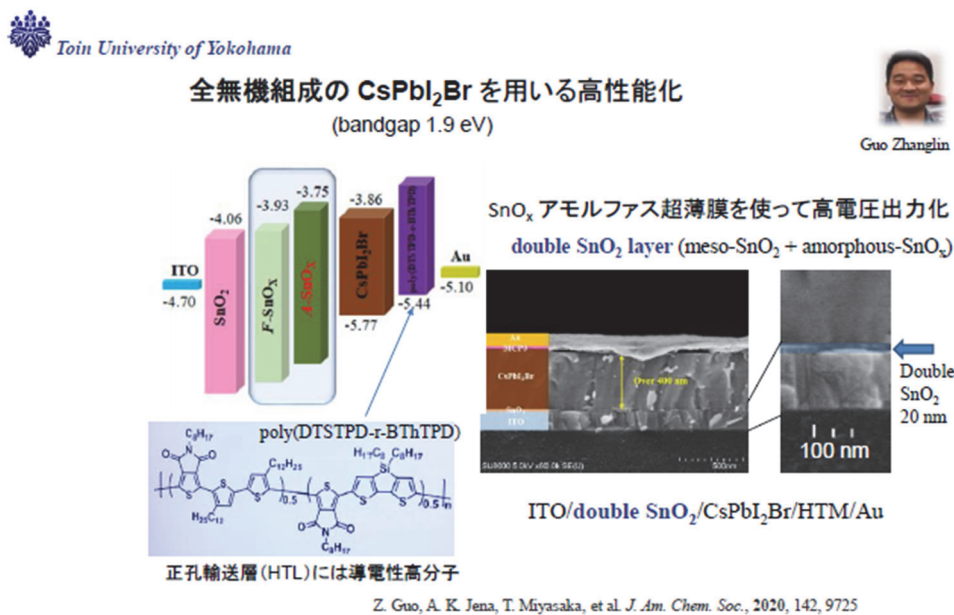
をする反応を抑制してくれます。

しかし、カフェインのような有機物を使って発電する材料を修復するというのは、これまでの半導体ではあり得ず、ペロブスカイトならではです。なぜかという、ペロブスカイトそのものに有機物が入っていますし、イオン結晶というのは、いわば半分生ものだからです。

先日、私の知っている若い韓国の研究者が、ペロブスカイトの結晶の中にノロウイルスを入れてパッシベーションするという、かなりレベルが高い論文を出しました。こんなものまで入ってしまうからペロブスカイトは本当に面白いです。

屋内 LED 照明でも驚くべき効率を実現するペロブスカイト

次は、すべてに無機材料を使ったペロブスカイト太陽電池の可能性です。有機物はマッチの火でも燃えてしまいますので、400 度以上の熱耐性を持たせるために、全無機組成としたわけです。われわれが使ったのは、セシウム鉛(CsPb)と、三菱ケミカルが合成したアモルファス超薄膜の導電性ポリマーです。(図 3 0)



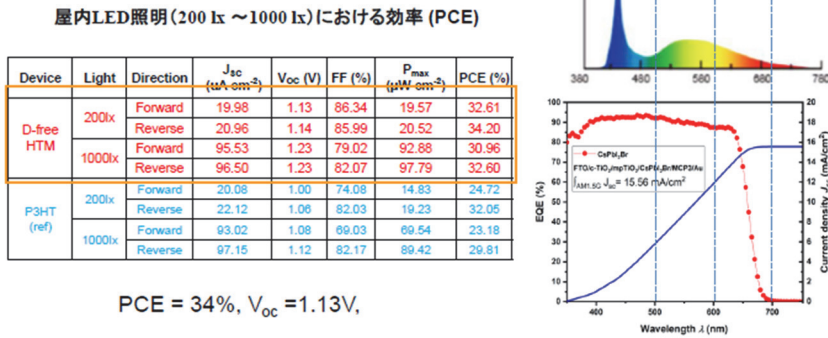
Guo Zhanglin

(図 3 0)

この素子は、太陽光の下では性能が 17%を超えませんでした。屋内に持って行くと、その 2 倍の 34%の効率が出ました。どうしてかという、屋内照明の光というのは今全部 LED に変わっているわけですが、ちょうどその LED の発光にぴったり合うような吸収特性を持っていたからです。それだけではなく、電圧も出ました。屋内に持っていっても、1 個の素子から 1.2V が出てくる。(図 3 1)

これは非常に珍しく、いろいろな電機会社の方に話を聞いても、小さな素子が、屋内の光で、乾電池に近い 1.1 から 1.2V という電圧を出すのは、今まで見たことないということでした。

CsPbI₂Brの光吸収はLED照明の波長と良く一致

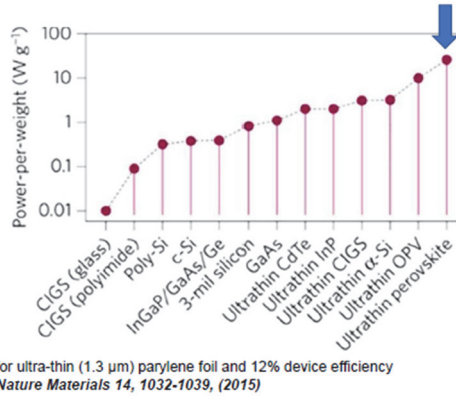


Z. Guo et al, *Adv. Func. Mat.* 2021, 31, 2103614

(図 3 1)

こういうものができ上がってくると、太陽光発電というよりは、屋内照明で発電する用途に向けての応用が広がります。そのためには、やはり軽い方がいい。重量と出力の比を取りますと、ペロブスカイトが今最高です。(図 3 2)

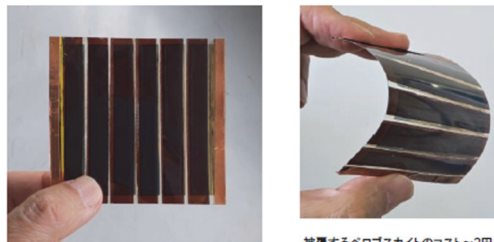
出力 / 重量 (W/g)比はペロブスカイト太陽電池がもっとも高い(軽量で高効率)



(図 3 2)

大学の研究室で、インクジェットプリンターで作った、大きさが 7cm×7cm、厚さ 126μm、重さ 2.0g のペロブスカイト太陽電池では、ペロブスカイトの材料コストは 2 円です。非常に安い。(図 3 3)

大学研究室で作る軽量フレキシブルなペロブスカイト太陽電池
Plastic film perovskite PV module with 6-cells series connection
Thickness: 126μm, Size: 7x7cm, weight: 2.0g



被覆するペロブスカイトのコスト~2円

Completed with gas-barrier film encapsulation, Oct, 6, 2021

(図 3 3)

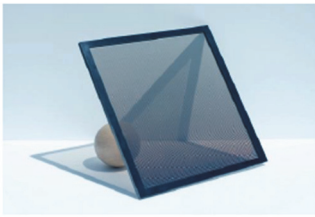
そんなわけで、いろいろな塗布工程を考案して、今企業がビジネスをスタートしています。硬いガラス基板を使ったものでは、パナソニックが藤沢のモデルハウスのバルコニーのフェンスに使っているもので 17%出ているようです。これは、けっこう高い数字だと思います。(図 3 4)



Toin University of Yokohama

パナソニック ホールディングス

「Fujisawaサステナブル・スマートタウン」のモデルハウスの南南東に面する地上2階のバルコニー部分(幅3876mm×高さ950mm)。ここにグラデーション状の透過型ペロブスカイト太陽電池を配置。配線はバルコニーの手すり部分に埋め込む。



窓ガラス、カーテンウォール、トップライト、バルコニー、ショーウィンドーなど、ガラス建材一体型は太陽電池の設置面積を大幅に拡大できる

54 (図 3 4)

日本で生産することの優位点

海外の動向を見ると、台湾ではガラス型のものを作る事業が始まっています、中国は8社か10社ぐらいやっていますが、どこも異口同音に100メガWの量産ラインを準備したいと言っています。これで成功したら、さらに投資をして1ギガWを目指すと言います。このあたりは全部シリコンに代わる発電用です。ちょっと立ち位置が違うのが、中国の大正マイクロナテクノロジーという会社で、ここはフレキシブルなプラスチック型を作っています。

プラスチック型というのは、軽量・フレキシブルで、どちらかというと屋内用途などに使うのですが、完璧に屋内用途に向けているのがサウル・テクノロジーというポーランドの会社で、スーパーのプライスタグを全部ペロブスカイトで動かそうとしています。

耐久性に皆さん興味があると思いますが、これも今、国際規格の 61215 という標準を通じていまして、湿度 85%で 1000 時間、温度は-40°Cから 85°Cをパスしています。(図 3 5)



Toin University of Yokohama

22-6ポリマーフロンティア21

ペロブスカイト太陽電池の安定性・耐久性(規格適合試験)

Organic-inorganic cells passed IEC61215:2016 standard test (generally required to Si cells) comprising the 1800 hours of Damp Heat test and 75 cycles of Humidity Freeze test
L. Shi et al., *Science*, 2020, 368, 1

Sample cells (encapsulated): $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{MA}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})$, $\text{FA}_{0.95}\text{MA}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})$

Tests	Conditions	Min. T ₉₅
Damp Heat (DH)	85°C, 85%RH	1000 hours
Thermal Cycling (TC)	-40°C (15 min dwell) to 85°C (15 min dwell) Ramp rate of 100°C / hr	200 cycles
Humidity Freeze (HF)	50 TC as pre-requisites followed by -40°C (30 min dwell) to 85°C. 10 cycles 85%RH (20 hours dwell). Ramp rate of 100°C / hr for 0°C → 85°C Ramp rate of 200°C / hr for 0°C → -40°C	

Estimated life, ~15 years in outdoor

60

(図 3 5)

連続光照射も通っているので、だいたい15年は屋外で使用しても大丈夫だろうといわれています。

原料の調達から技術的な蓄積まで、優位に立つ日本

日本で産業化する場合の、海外との競争における優位点としては、まずこれまでの太陽電池と違い、原材料をほぼ全部国内で調達できることがあります。ただし、電極に使うインジウム、これだけは現在多くを輸入に頼っています。あとの材料はほとんど国内で調達でき、特においしいのは国内で豊富に採れるヨウ素です。だから、今後中国が本格的に作ろうとすると、日本からヨウ素を輸入することになるかもしれません。

次の優位点は、特に塗布工程で化学技術の高いレシピとノウハウを必要とすること。

さらに、電池をシステム化・複雑化する技術が必要なことも挙げられます。経済複雑性指標(Economic Complexity Index)では、日本はずっとドイツとスイスを抑えて世界1位の座を占めています。つまり日本は、複雑化したものを作るのに大きな強みを持っているわけです。これは経済だけではなくて、商品製造の面でも同じです。例えばペロブスカイト太陽電池だけではエネルギーの自給自足はできませんから、蓄電池が必要となります。また、デザイン性や付加価値を付ける時も、日本の複雑化の能力は競争力を持つと思います。

それから低コスト生産。これから海外の件費は、中国も含めて上がってきますので、これまでのように大きなギャップはなくなってくるはずですが。

車への応用については、軽いこととフレキシブルなこと、安いことがペロブスカイトのメリットです。軽いということは、燃費が低いことにつながります。それから、先ほども申し上げましたが、激しい光量の変化に対して電圧が安定していることも大きいと思います。

そして車のディーラー側に一番おいしい部分は、完全な回収が可能なことです。バッテリー交換と同じように3年～5年で交換する仕組みを作れば、そもそも10年の耐久性はたぶん要らなくなります。もちろん、そこで何十万円も請求されるようではだめですが、今のバッテリーと同じぐらいで交換できれば、今後車のディーラーの新しいビジネスにつながるでしょう。この仕組みができれば、太陽電池ごと回収しますから、鉛の問題も解決できます。

あとは船舶用ですが、こちらも軽いことが大きなメリットとなります。(図36)



車載用としてのペロブスカイト太陽電池の優位点



ユーザー(自動車メーカー)側に有利

- ✓ 軽量でフレキシブル(曲面可能)
- ✓ 高効率
- ✓ 安価
- ✓ 激しい光量の変化に対して安定に発電
- ✓ 透明なフィルムとして窓も利用できる

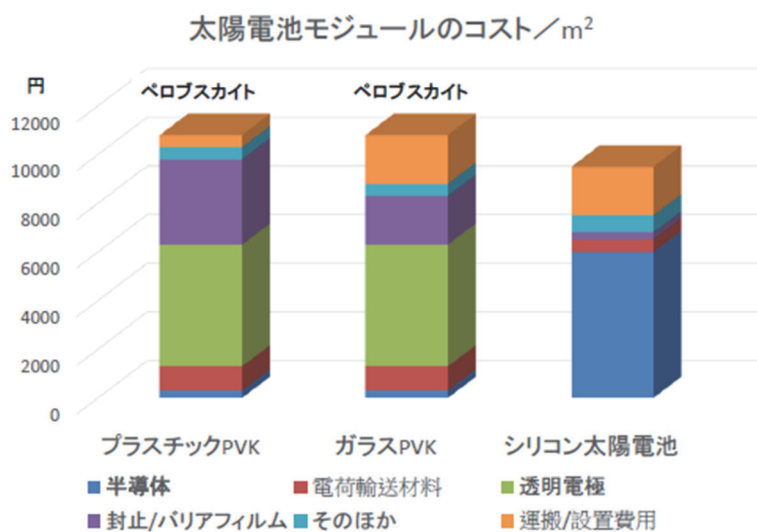
太陽電池販売側に有利

- ✓ 10年の耐久性は必要ない(3～5年で交換)
- ✓ 完全な回収が可能(バッテリーと同様)

(図36)

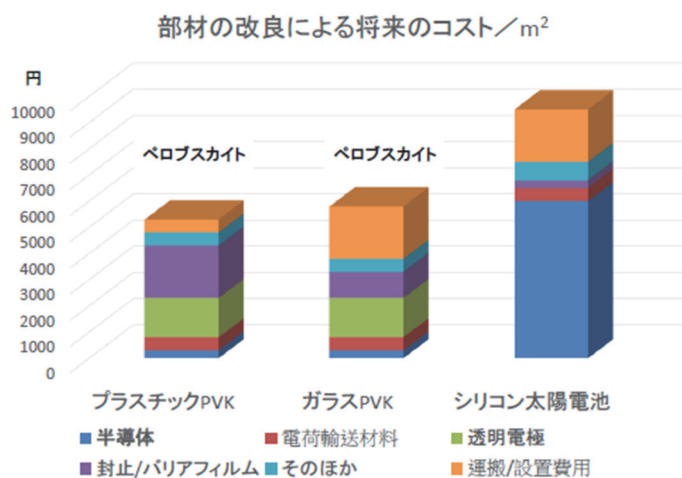
ペロブスカイトがシリコンに置き換わる日

次はコストですが、シリコン太陽電池とペロブスカイトを比べると、現状ではペロブスカイトが高くなっています。何が高いかというと、ペロブスカイト本体ではなく、プラスチックの透明電極や湿気を防ぐためのバリアフィルムなどの周辺部材が高価だからです。シリコン太陽電池はほとんど半分以上が半導体そのもののコストが占めますが、ペロブスカイト太陽電池は数%でしかありません。(図37)



(図37)

でもこれらは周辺部材ですから、いろいろな方法で安くできます。例えば透明電極は金属メッシュを使う方法で、かなり安くできます。それからバリアフィルムも、量産すればかなり安くなるでしょう。こういう形で周辺部材を安くできれば、最終的にはシリコン太陽電池のトータルコストの半分ぐらいになると予想されます。(図38)



(図38)

次は発電の能力ですが、ペロブスカイト太陽電池は曇天雨天も使えますので、年間の発電量は1割ほど増加し、本体のコストが安いですから、それを全部かけ合わせて計算すると、1kW時の電力料金は石炭火力より安い6円～7円まで下がる可能性があります。(図39)



Toin University of Yokohama

ペロブスカイト太陽電池による発電のコスト試算

比較: 結晶Si モジュール	ペロブスカイトモジュール
製造コスト	Siのコストの約1/2
原材料コスト 180,000円 Si-wafer/m ² (\$1.0/inch ²)	原材料コスト 約200円 MAPbI ₃ /m ² +TCO+α
市場のモジュール価格(効率18%) 180,000円/kW	工程コスト、設置コスト Siのコストの約2/3 市場のモジュール価格 110,000円/kW
年間発電量(1kW/パネル当たり) ~1,000 kWh/年 (日本の年間日照時間~2000時間)	年間発電量 >1,100 kWh/年 (曇天・雨天の駆動を加算)
電気料金/kWh(寿命15年とする) 11~12円/kWh	電気料金/kWh 6~7円/kWh
石炭火力発電と同レベル	石炭火力発電より安価

(図39)

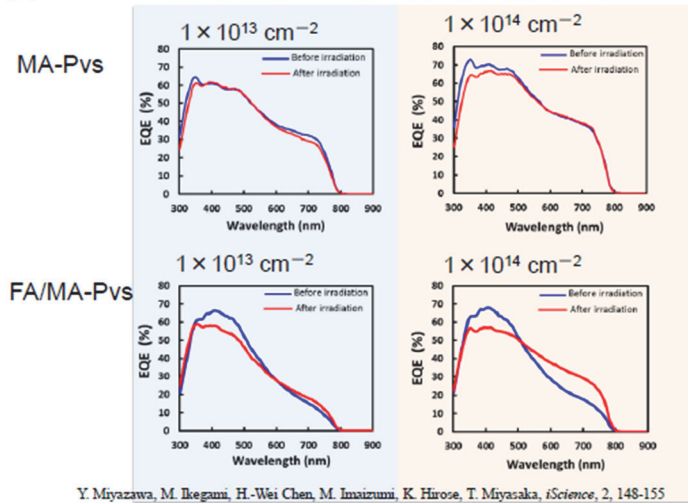
現実にもこういうコストが実現できれば、ものすごい量が普及すると思います。どういう形で普及するかというと、私が期待しているのは、冷蔵庫やテレビと同じように、一家に1台ペロブスカイト太陽電池があるという状況です。自分の家に屋根がないマンションやアパートでも、ベランダがあり壁はあるはずで、大電力を取ることが目的ではありませんから、例えばベランダ菜園にテーブルの大きさぐらいの太陽電池を広げておき、蓄えた電力をいろいろな形で使っていくというイメージです。

全世帯が、田舎も都市部もこれをやり出すともものすごい量の電力を賄うことができるようになります。簡単に、原発の何基分かの電力量が出てくるはずで、これをぜひ実現したいと思っています。

横浜の湾岸等の苛烈環境におけるペロブスカイト太陽電池の活用に関する開発を進めていくという環境省のプロジェクトが最近始まりました。ペロブスカイト太陽電池のモジュールを塩害にさらす。熱射に、紫外線にさらして、どれぐらい耐久性があるかを実証することが目的です。われわれが中心でいろいろ旗振りをやっていますが、これもがんばっていきたいと思っています。同時に、これとは別に企業連携コンソーシアムを作りました。

このほかには、宇宙への応用も広がっていきまして、今 JAXA と共同研究をやっています。

宇宙、風もない湿気もない、酸素の心配もない、ところが激しいのは放射線なのです。めちゃくちゃ大きい放射線です。放射線が当たったら、ガラスの色も変わるぐらい激しい、人間が当たったら死んでしまうのですけれど、ペロブスカイトは非常に堅牢だということが分かりまして、10の14乗という放射線の粒子の量を浴びても、まだ一部生き残っているのです。(図40)



Y. Miyazawa, M. Ikegami, H.-Wei Chen, M. Imaizumi, K. Hirose, T. Miyasaka, *iScience*, 2, 148-155

69

(図 4 0)

なぜ生き残るのかと言いますと、レントゲンと同じで、放射線が中で止まらないで通過したのです。薄いということが、ここでもプラスに働いているわけです。

このようなさまざまな方面で事業化を支援し、一刻も早くペロブスカイト太陽電池の国産化を進めていきたいと考えております。

ご清聴ありがとうございました。



リそな中小企業振興財団

The Resona Foundation
For Small And Medium Enterprise Promotion

〒141-0021

東京都品川区上大崎三丁目 2 番 1 号

Tel. 03-3444-9541 Fax. 03-3444-9546

URL: <https://www.resona-fdn.or.jp>

Facebook: <https://www.facebook.com/Resona.fdn>

E-mail: staff@resona-fdn.or.jp