

SPring-8 NEWS

113

2023.9

研究成果トピックス

ペロブスカイト太陽電池 ～実用化研究の最前線～ SPring-8で開発のスピードを加速



SPring-8 NEWS アドレス

<http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news>

登録施設利用促進機関

公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

SPring-8


ペロブスカイト太陽電池 ～実用化研究の最前線～ SPRING-8で開発のスピードを加速

塗って作る 折り曲げ可能な太陽電池

地球に降り注ぐ太陽の光は、無限に手に入るエネルギーのひとつです。光のエネルギーを電気に変換する機器「太陽電池」の利用は、現在では、ずいぶん広まってきました。民家の屋根や、山の斜面、工場の敷地などで、青く光る太陽電池のパネルを見たことがある人も多いでしょう。

私たちがよく目にする太陽電池は、シリコンという材料を利用して作られています。シリコン以外の材料を使った太陽電池も次々と開発されてきています。そのなかで次世代の太陽電池として大きく期待されているのが「ペロブスカイト太陽電池(図1)」です。

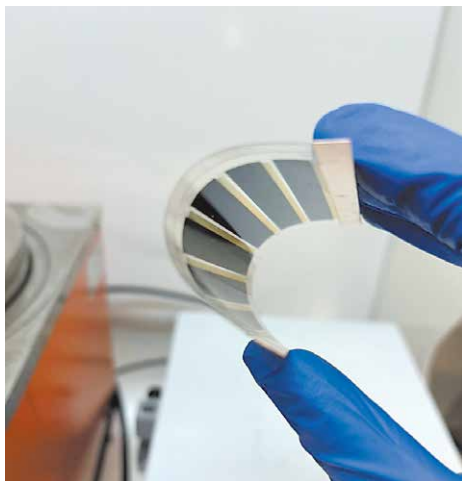


図1 曲げられるフィルム型のペロブスカイト太陽電池

発電するために一定の厚みを必要とするシリコン系太陽電池とは違って、ペロブスカイト太陽電池は、0.5～1 μm の薄さで発電することができます。そのため、軽量で柔軟性のある太陽電池を作ることができ、応用の幅が広がります。薄いフィルム型にして手軽に持ち運ぶこともできますし、今まで太陽電池を設置しづらかった垂直な壁面や丸い屋根などの曲面にも使用できるのです。

ペロブスカイト太陽電池の生みの親である桐蔭横浜大学の宮坂さんは、ペロブスカイト太陽電池の有望な応用先として、電気自動車を例に挙げて説明してくれました。

「太陽光発電のみで電気自動車を走らせるようになるには、まだしばらく時間がかかりますが、非常用発電装置としての使い道は有望です。電気自動車の充電切れが起きたときに、電気スタンドまでのあと少しの距離を太陽電池で発電して補うのです。ペロブスカイト太陽電池は曇りでも発電できます。また、重くて分厚いシリコン太陽電池は自動車の屋根に載せると『電費』が悪くなりますが、ペロブスカイト太陽電池なら軽いいため、電費の心配もありません。現在、様々な企業がペロブスカイト太陽電池導入に向けて、取り組みを進めています」

シリコンに匹敵する発電効率

もともと「ペロブスカイト」は、灰チタン石とも呼ばれる鉱物の名前で、その名は発見者のロシアの鉱物学者ペロフスキーさんに由来しています。灰チタン石は、カルシウムとチタンの2種類の金属と酸素からなる鉱物で、図2のような結晶構造を取ります。

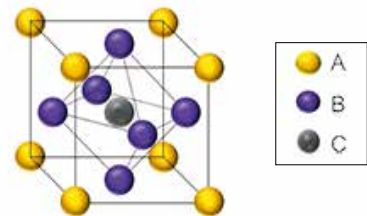


図2 ペロブスカイト型結晶の構造

灰チタン石の場合は、Aがカルシウム、Bが酸素、Cがチタンに相当します。このような結晶構造を「ペロブスカイト型構造」と呼び、同じ構造で、違う原子の組み合わせの物質が存在します。ペロブスカイト太陽電池はペロブスカイト(灰チタン石)を使った電池ではなく、ペロブスカイト型構造を取る結晶で作られた太陽電池です。

宮坂さんが2009年に発表したペロブスカイト太陽電池には、ABCの位置にそれぞれ、メチルアンモニウム(CH₃NH₃)、ヨウ素(I)、鉛(Pb)が配置された、有機材料と無機材料をハイブリッドしたハライドペロブスカイト結晶が使われました。

それから14年。製造方法の検討や材料の高純度化

などの研究が進められ、光を電気に変換する変換効率は、開発当時の3.8%から、シリコン太陽電池に匹敵する26%超まで高められました。さらに、ペロブスカイト太陽電池の材料に添加物を加えたり、元素の組み合わせを変えたりすることで、太陽電池の特性が改善することもわかってきました。しかし、現在はまだ改善のメカニズムにまで迫ることができていません。また、実用的な太陽電池として社会に普及させるためには、安定して大量生産ができるようになることや、劣化を防ぐことなど、まだまだ多くの課題が残されています。

宮坂さんの共同研究者である柴山直之さんは、「結晶がどのように生成されるのか？ また、どのように劣化するのか？」をしっかりと調べることの重要性を強調します。

「ペロブスカイト太陽電池は、現在実用化に向けて機能を高めるフェーズに入っています。今までのような手当たり次第に試していくという方法では効率が悪く、人的資源の少ない日本では世界と競争することができません。結晶生成や劣化の過程を解析できる基盤を確立し、実行することが重要です。太陽電池の特性が変化するメカニズムを解明できたなら、開発のスピードは大きく加速します」

そこで柴山さんたちはSPring-8を使って、ハライドペロブスカイト結晶の生成過程や劣化過程を可視化する測定系を確立することを試みました。

SPRING-8で結晶生成過程と劣化のメカニズムを可視化

まず柴山さんたちの研究グループは、SPring-8のビームラインBL19B2において、最も代表的なペロブスカイト太陽電池の材料である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶化過程を、2次元広角X線散乱（2D-WAXS）測定法を用いて調べました。この手法はX線回折法の一つで、物質の結晶構造や分子構造が得られる分析法です。化合物が含まれる溶液を加熱して結晶化させながら1秒ごとに測定をし、その結果を独自のプログラムで解析したところ、溶媒によって結晶化のスピードが変わることや、結晶化のスピードが速いほど結晶が大きく成長することが観察できました。これらの結果は、従来の研究データと合致し、柴山さんたちが構築した解析システムの有効性が示されました。

次に、柴山さんたちは、ペロブスカイト太陽電池の実用化の鍵を握る「劣化」のメカニズムに迫りま

した。ペロブスカイト太陽電池は、水に弱く、湿気と光の両方に同時にさらされると急速に劣化が進むことがわかっていましたが、その理由は不明のままでした。

柴山さんたちはビームラインBL19B2に、図3のような実験システムのレイアウトを組みました。試料が置かれた箱の中を湿気で満たし、光ファイバーを通じて光刺激を与えながら、SPring-8の放射光で2D-WAXS測定を行いました。この研究によって柴山さんたちは、世界で初めてペロブスカイト太陽電池の材料が劣化する様子を詳細に解明しました。

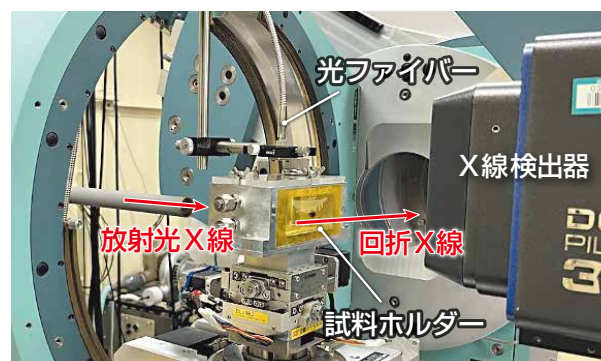


図3 劣化のメカニズムを調べるために使った実験装置のレイアウト

今回明らかになったのは、光照射の有無で劣化過程とそれによって生じる生成物が大きく異なることだと、柴山さんは説明します。

「ペロブスカイト太陽電池が湿度に曝されると、特性が低下することは知られていました。これは、発電層に用いられるペロブスカイト結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が PbI_2 に変化することで引き起こされる現象です。また、湿度暴露に加えて光照射が行われると、ペロブスカイト太陽電池の性能がさらに急速に劣化することも知られていました。しかし、この同時暴露の際の劣化メカニズムは明らかになっていませんでした。今回SPring-8の実験環境を用いて、湿度暴露と光照射を同時に行うことで、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が NH_4PbI_3 と水分子が結合した $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ という物質に変化することを発見し、これが太陽電池の特性が急速に劣化する原因であることを特定しました」

図4は光と湿気の同時存在下での結晶の劣化過程を、SPring-8の *in situ* 2D-WAXS測定というその場観察技術で観測したものです。よく見ると光照射下(図4左)では左の方に生成物を表す小さなピークが見えています。

このような小さなピークは、研究室レベルのX線装置では検出できません。ノイズの中に埋もれてしま

うのです。SPring-8の放射光を用いたことで、初めて存在が明らかになりました。

SPring-8を用いて、劣化過程を観察できたことで、性能を高めるヒントが得られたと柴山さんは説明します。

「今回の結果から、劣化の過程には、アンモニウム塩 (NH_4PbI_3) が関与することがわかりました。ペロブスカイト太陽電池において重要なのは、アンモニウム塩ではなく、鉛です。ですから、アンモニウム塩を水に強い物質に置き換える方法を考えれば、劣化しにくい電池の開発につながるかもしれません」

現在、柴山さんは、より良い条件のペロブスカイト太陽電池の材料を開発するために、多くの研究者や企業と共同研究を行っています。

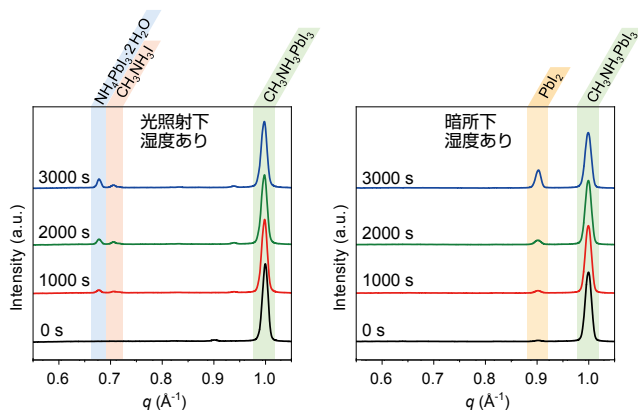


図4 *in situ* 2D-WAXS測定での解析結果

ペロブスカイト太陽電池を日本の重要な産業に

ペロブスカイト太陽電池の産みの親である宮坂さんは、どのような気持ちで今の状況を見ているのでしょうか。

「開発した当初は、ここまで性能が上がるとは思っていなかったもので、非常に驚いています。現在、約4万件の研究論文が発表され、世界中の研究者が実用化に向けた研究や開発に取り組み、激しい競争が行われています。その中でも最も盛んに行われているのが、耐久性を高めるための研究です。これだけの人が取組みれば、実用化は遠い未来ではありません。今回の成果のような解析技術も、研究の質を底上げしていくと期待しています」

ペロブスカイト太陽電池の材料は、レアメタルを用いないため、すべて日本国内で調達できるという特徴があります。エネルギー資源の乏しい日本では、重要な産業になると、宮坂さんは期待しています。

「多少出遅れても高性能で信頼できる国産品のペロブスカイト太陽電池をしっかりとつくっていく必要があると考えています。そのためには日本の研究者人口を増やしていかなければなりません」

宮坂さんたちの研究室では、若い大学院生たちが熱心に研究をしていました。いつかペロブスカイト太陽電池で発電された電気を使うことが当たり前になるその日まで、研究のリレーのバトンが受け渡され続けることでしょう。

Column コラム

ペロブスカイト太陽電池が、産業として普及するためには、専門家以外の人たちにも存在を知られる必要があります。これから研究を始める若い人や、製品開発を行う人、できた製品を使う人など、多くの人たちが関わって初めて産業として成立するからです。そのため、宮坂さんと柴山さんは、研究内容をわかりやすく伝えるアウトリーチ活動にも力を入れています。

「今日も高校で講演をしてきました」と宮坂さん。

「少しでも多くの人に知ってもらうことも、今の私の役目だと思っています。若い人にはどんどん研究をしてもらいたいですね」

取材対応やテレビ出演などを通して、ペロブスカイト太陽電池の認知度はじわじわ上がってきています。

そんなおふたりが共通して好きなものはコーヒーです。柴山さんのおすすめの店は、東京にいくつか店舗を構える「堀口珈琲」です。こだわりのブレンドコーヒーを飲むことができます。宮坂さんは東京に行くついでがあると、生豆を選び注文してから焙煎する「やなか珈琲」でコーヒー豆を買って帰るそうです。

研究に疲れたときは、おふたりのおすすめのお店に足を運んでみてはいかがでしょうか。



大学の実験室でペロブスカイト太陽電池を持つ宮坂さん(右)とその原料を持つ柴山さん(左)

文：チーム・パスカル 寒竹 泉美

BL19B2多目的6軸回折計を用いたX線回折・散乱実験

“研究成果・トピックス”で紹介された「ペロブスカイト太陽電池～実用化研究の最前線～」は、BL19B2 (X線回折・散乱II) で行われました。BL19B2は学術・産業界による放射光X線回折・散乱測定の利用拡大を主な目的とした汎用的な偏向電磁石ビームラインで、粉末回折装置、多目的6軸回折計、小角散乱装置がそれぞれのハッチで利用可能です。実験ハッチ2の上流側には、HUBER社製の多目的6軸回折計が設置されており、各種の回折実験を実施することができます。多目的6軸回折計の基本的な構成は、ゴニオ部が4軸 ($\chi, \varphi, \theta, \theta_z$)、検出部が2軸 ($2\theta, 2\theta_z$)、合計6軸の構成となっています。試料ステージは φ ステージ上に x, y, z, r_x, r_y の5軸から選択して設置可能です。X線検出器には測定に応じて0次元検出器 (シンチレーションカウンター)、1次元検出器 (6連装MYTHEN)、2次元検出器 (PILATUS3 300K) を選択することができます。X線エネルギーは5~72 keVの範囲で単色X線が利用可能です。試料環境としては試料高温・低温装置や湿度制御装置、引張試験機などを使用することで、多様な試料環境の変更が可能です。さらに、ユーザー持ち込み装置の設置も可能です。また同タイプの装置がBL13XU (X線回折・散乱I) 実験ハッチ1にもあり、より高輝度なX線が必要な測定はBL13XUで実施できます。

今回紹介された研究では、2次元広角X線散乱 (2D-WAXS) 測定法が用いられました。これは、2次元検出器を使って反射配置で回折測定を行い、試料中の結晶の格子定数や配向性を評価する手法です。放射光の高輝度X線と2次元検出器の組み合わせにより、市販のX線回折装置で数時間から数十時間かかる測定が数秒から数十秒で完了します。このため、その場観察測定に適した評価手法となります。今回の実験では、湿度制御試料ホルダーと光照射用の半導体レーザーを設置し、湿度暴露下および光照射下でのその場観察2D-WAXS測定をおこないました。また、湿度発生装置で高湿度化した窒素を、試料ホルダーに流すことで湿度制御をおこないました。その結果、湿度暴露下および光照射下でのペロブスカイト太陽電池材料の劣化過程が明らかになりました。BL19B2およびBL13XUの多目的6軸回折計では、このような試料環境を変えながら測定を行うその場薄膜回折実験が頻繁に行われています。



BL19B2に設置された多目的6軸回折計の全景

第29回：立教大学大学院 理学研究科 化学専攻 博士課程前期課程2年 若狭 優惟さん

今回は立教大学大学院の若狭さんです。若狭さんは今年7月に開催された「第23回SPring-8夏の学校」の参加者でした。SPring-8での実験経験があるとのことですが、なぜ“SPring-8夏の学校”に参加されたのでしょうか。

Q. 現在の研究されているテーマについて教えてください。

A. 炭素族高周期元素 (Si, Ge, Sn, Pb) が含まれる新しい化学結合を有する未踏分子の合成研究を行なっています。炭素族のおもとの炭素は、有機化学が“炭素の化学”とも呼ばれるほど、この分野で多くの研究が行われています。一方、炭素族高周期元素の化学は、未解明な点が多く、今後新しい物性の発現や基礎研究の発展が期待されている分野です。私達が合成している分子のほとんどは高い反応性を有しているため、実験で新しい分子を合成し構造決定を行うには細心の注意が必要で、このような場合は、単結晶X線構造解析法などをもちいて化学結合の性質を明らかにしています。私はSPring-8のBL02B1をよく使い、併設されているアルゴングローブボックスにはいつもお世話になっています。そして実験中に新しい分子の構造が明らかになる瞬間に立ち会えた時は、とても感動的です。

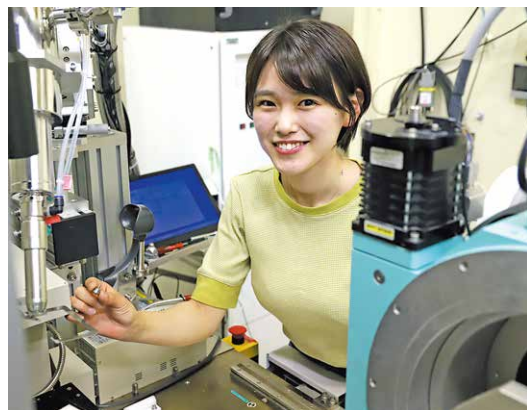
Q. なぜ“SPring-8夏の学校”に参加しようと思ったのですか。また参加されてどのような感想を持ちましたか。

A. SPring-8は自分の研究でよく利用していることもあり、その中で「SPring-8の仕組みをより深く理解し、知っておきたい」と思い参加を決めました。参加した中では、BL431Rを用いた毛髪を使った実験がとても印象に残りました。また昨年までコロナの影響で学会もオンラインがほとんどで、他の大学の方や、異なる分野で研究されている方と実際に交流することはあまりなかったのですが、夏の学校でたくさんの方と話すことで、良い刺激をたくさんもらい「自身の研究へのモチベーションの向上に繋がった」と参加して思いました。

Q. 今後“SPring-8夏の学校”に参加を考えている学生さんに「ひとこと」をお願いします。

A. “SPring-8夏の学校”では普段みることができない場所の見学や、自分の研究分野以外の講義を受けることができ、貴重な経験をすることができました。SPring-8の仕組みを知ることで、日本が世界に誇る高い技術をもつ装置を自分の研究で利用することができる環境にあることを再認識し、それらを支えて下さる皆様に感謝の気持ちを新たにしました。また、大学や分野の異なる友人と研究に関して話すことは非常に楽しく、得られるものも多かったです。自分の知識や視野を広げるだけでなく、研究に対するモチベーションの向上のためにも是非みなさんに参加していただきたいです。

今回参加して一番印象に残ったのは、「BL431Rを用いた実験」と笑顔で答えてくれた若狭さん。研究の一環で、自分の分野に係ったビームラインは使いますが、他の分野のビームラインはほぼ使うことはありません。SPring-8では様々な分野や分析手法のビームラインがたくさんあります。このような「自分の研究では使わないビームライン」で実験できるのもSPring-8夏の学校の魅力のひとつです。



BL02B1の実験ステーション内にて若狭さん

行事報告

第23回SPring-8夏の学校を開催しました。

2023年7月9日(日)～12日(水)の日程で、第23回SPring-8夏の学校が開催されました。ここ数年のコロナ禍においても感染症対策などを施し開催を続け、今回で23年連続の開催となりました。

今年のSPring-8夏の学校の参加者は大学院生が中心で、今回は全国31の大学から総計87名が参加されました。みなさん講義と実習に積極的に取り組み、最終日には笑顔で帰途につかれました。

集合写真を1日目に撮影しましたが、あいにくの雨でした。しかし、いつもと違うSOR-Ringの前で、さらにはマスクを外しての写真撮影となりました。SPring-8夏の学校の参加者には、「学部生でSPring-8秋の学校に参加して、大学院生になりSPring-8夏の学校に参加する」と言う生徒もおり、事務局と“顔見知り”の生徒さんもいたりします。皆さんもSPring-8夏の学校/秋の学校に参加して放射光について学びませんか？



第23回SPring-8夏の学校における集合写真



SPring-8 NEWS

No.113 September 2023
SPring-8 Document D 2023-013

編集 SPring-8 NEWS 編集委員会

発行 公益財団法人高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号

TEL (0791)58-2785 FAX (0791)58-2786

E-mail: jasri-event@spring8.or.jp <http://www.spring8.or.jp/>