

「有機系太陽電池評価」プロジェクト

プロジェクトリーダー 馬飼野 信一

【基本構想】

有機系太陽電池は、各種太陽電池の中で最も普及している結晶シリコン太陽電池と比較して、材料コストならびに製造コストが低く抑えられる可能性があり、また、軽量で薄く、さらには室内光のような低照度環境下では結晶シリコン太陽電池よりもエネルギー変換効率が高いという特徴がある。中でも、神奈川県発の有機系太陽電池として世界中から注目されているペロブスカイト太陽電池は、真夏の炎天下のような高照度環境下においても結晶シリコン太陽電池に匹敵するエネルギー変換効率期待され、実用化に向けた研究開発が精力的に進められている。

このような研究開発を円滑に進め、できるだけ早く実用化するためには、開発した太陽電池の性能を正しく評価する必要があるが、有機系太陽電池の中には色素増感太陽電池やペロブスカイト太陽電池のように、光強度や電圧の変化に対する電流応答がシリコン太陽電池と比較して著しく遅く、さらには光照射中に電流-電圧特性が変化してしまうものもあり、これまでシリコン太陽電池に適用されていた性能評価法がそのまま適用できないという問題がある。

本プロジェクトでは、優れた特徴を有する有機系太陽電池の研究開発および実用化を促進するために、信頼性の高い新しい性能評価法を確立することを目的とし、平成 21 年度から継続的に様々な国家プロジェクトならびに県補助金事業等に取り組んできた。

1. 平成 29 年度の研究目的

プロジェクト 9 年目となる平成 29 年度は、以下の各項目を重点項目として検討した。

(1) ペロブスカイト型太陽電池の性能評価技術の開発

H27 年度に開始した NEDO 委託研究「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発/革新的新構造太陽電池の研究開発/ペロブスカイト系革新的低製造コスト太陽電池の研究開発（基盤材料技術と性能評価技術の開発）」のうち早稲田大学から再委託された「信頼性の高い性能評価手法の確立」を引き続き実施した。

H29 年度は、大学および企業から提供された 2 種類のメソポーラス型未封止のペロブスカイト太陽電池（PSC）、および別の企業から提供されたメソポーラス型封止済みの PSC について光電変換効率（PCE）の経時変化ならびに測定結果の再現性について検討した。

(2) 低照度屋内光源下における太陽電池の性能評価技術の開発

NEDO 太陽光発電多用途化実証プロジェクト「E-SEG（緊急時自発光誘導デバイス）の開発」（H26-28 年度）において開発した太陽電池評価用低照度 LED 光源を用い、低照度屋内光源下における信頼性の高い性能評価技術の開発を行った。

(3) 川崎技術支援部における有機系太陽電池評価グループとしての依頼試験など通常業務

これまでに国家プロジェクト等で導入または開発した設備・機器、ならびに新しく開発した計測技術やノウハウを積極的に活用し、各種太陽電池の性能評価、太陽電池周辺部材や製品の耐光性評価等を依頼試験として実施した。

(4) 有機系太陽電池評価法の国際標準化

H28 年度に引き続き、IEC/TC82/WG2（国際電気標準会議/太陽光発電技術委員会/非集電モジュールワーキンググループ）において、有機系太陽電池技術研究組合（RATO）の組合員として DSC, OPV, PSC の評価法にかかわる TR（技術報告）を発行するための協議を行った。

これとは別に、平成 29 年 11 月 10 日、経済産業省「平成 30 年度国際標準開発・JIS 事業（国際電気標準分野）」において公募された標準化テーマ調査に RATO より「ペロブスカイト太陽電池の発電性能評価法に関する国際標準化」を提案した。

2. 平成 29 年度の研究成果

以下に平成 29 年度の具体的な研究成果を挙げる。

(1) ペロブスカイト型太陽電池の性能評価技術の開発

H28 年度に開発した真空置換型試料搬送容器を用いてメソポーラス型未封止 PSC をセル製作機関から KISTEC に移送し、環境制御試験槽中において乾燥素雰囲気中で PCE を測定した。ソーラーシミュレータにより 1 kW/m² の疑似太陽光を照射しながら I-V 曲線を連続 5 回測定するという操作を H29 年 3 月 3 日から 6 月 22 日まで繰り返したときの PCE の経時変化を図 1 に示す。なお、図 1 には大学から提供されたセルの測定結果を示したが、企業から提供されたセルも同様の挙動を示した。

初期の PCE は 17.8% で、セル製作機関における測定結果に近い値を示し、また、試料を約 4 時間の移動後に環境制御試験槽へ導入した際に酸素濃度および水分濃度の上昇が見られなかったため、真空置換型試料搬送容器が有効であることを確認することができた。

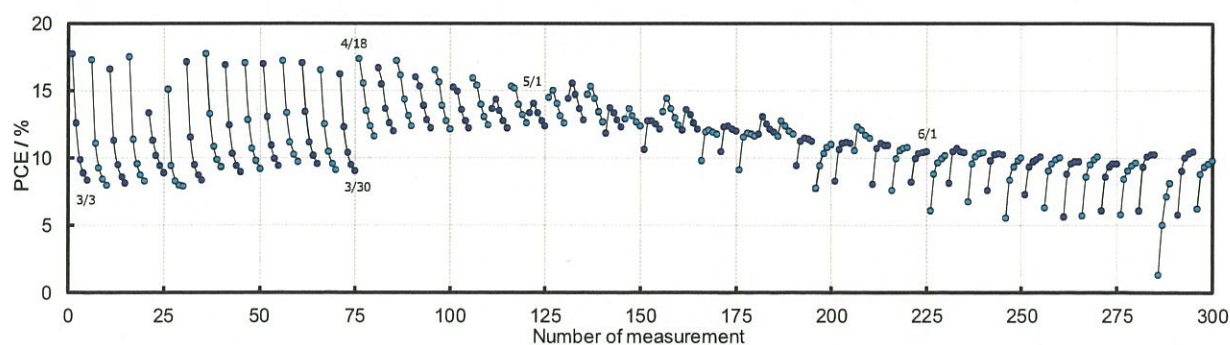


図1 メソポーラス型未封止PSCの光電変換効率(PCE)の測定結果

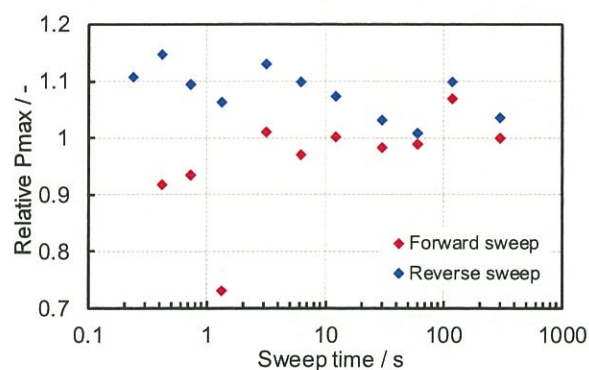


図2 メソポーラス型未封止PSCについて求めたI-V曲線のヒステリシス(最大出力で表示)と電圧掃引速度の関係

この試料のPCEは1回目の測定結果が高く、その後下降していき、翌日は1回目からほぼ同じような挙動を見せる傾向が確認できた。このような結果は、PCEは連続測定中には低下するものの、暗所保存により回復するという可逆的な変化が起きていることを示している。

しかし、この可逆的な変化は2箇月ほどで終了し、PCEは低い値から高い値へ変化するという挙動を示すようになる。現時点では、この挙動の変化が劣化に対応しているものと推定している。劣化の原因としては特定成分の揮発やUV光照射による化学構造の変化等が考えられ、この挙動変化前後におけるPSCの変化を機器分析、とくにFE-SEMによる画像観察などを応用して解析していきたいと考えている。

太陽電池のPCEはI-V曲線から求めるのが一般的であるが、PSCの多くに、短絡電圧(0V)から開放電圧に向かって電圧を順次変化させて電流を測定した場合(順掃引)と、その逆向きに電圧を変化させて電流を測定した場合(逆掃引)とで、得られるI-V曲線が異なるという問題点がある。これをヒステリシスと呼ぶが、上記のPSCでは、図2に示すように、電圧掃引速度を低下させることによってヒステリシスを低減させるができた。

一方、今回提供されたメソポーラス封止済みPSCのヒステリシスは電圧掃引速度を低下させても低減させることができなかった。

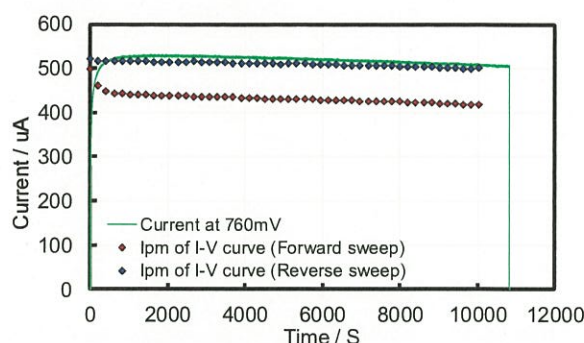


図3 最大出力動作電圧近傍において定電圧法で求めた電流値
Ipm at I-V curve (Isc - Voc) : 順掃引で求めた最大出力動作電流
Ipm at I-V curve (Voc - Isc) : 逆掃引で求めた最大出力動作電流

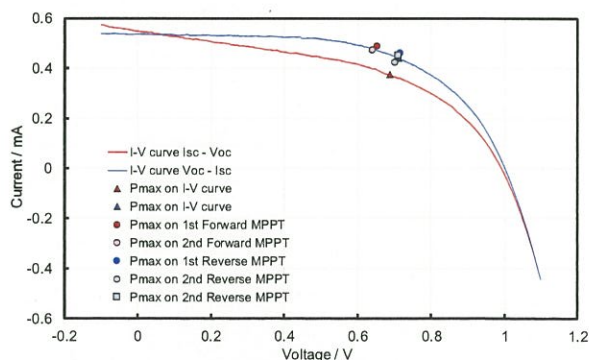


図4 MPPT法で求めた最大出力動作電圧における電流値

そこで、定電圧法ならびにMPPT(最大電力点追従制御)法により最大出力動作電圧近傍における電流を求めてみた。最大出力動作電圧付近に電圧を保持して測定した電流値を図3に示したが、得られた結果は逆掃引で求めた最大出力動作電流に近い値となり、その値はI-V測定結果と同様に時間とともに低下していく傾向を示した。また、この結果を基に定常状態と判断できるまでの時間を求めたところ、30min程度の光照射をすれば1分間の変化率が0.5%以下になることが明らかとなった。

図4にMPPT法で求めた最大出力動作電圧における電流値をI-V曲線から求めた電流値と合わせて示したが、MPPT法で求めた電流値も電圧掃引方向の影響を受けており、MPPT法のアルゴリズムについても検討する必要があることを示唆する結果となった。

(2) 低照度屋内光源下における太陽電池の性能評価技術の開発

以前に作製した低照度 LED 光源に改良を加え、1800 mm の範囲で光源高さを無段階調整できる機構（図 5）および試料台を前後にスライドする機構を追加した。上下無段階機構は任意の照度を得るための機構で、試料台のスライド機構は照度計と試料の位置再現性を確保するための機構である。これらの改良により、低照度光照射の自由度と再現性が大幅に向上した。なお、この機器は実用新案出願済みである。

また、低照度環境下で基準となる照度計の機種による照度測定値の差について検討した結果、図 6 に示すように、10%程度の差が存在することを確認した。このような結果を受け、所有している全ての照度計に校正を実施した。今後は照度計メーカーと連携し、照度計における測定誤差発生原因について詳細に検討する予定である。

(3) 川崎技術支援部における有機系太陽電池評価グループとしての依頼試験など通常業務

H26年度から開始した受託分析実績の推移を図 7 に示す。実績を年度別に比較すると、3 年目の H28 年度から増え始め、H29 年度は H28 年度実績の 600 万円から 80% 増えて 1080 万円となり、受託分析実績の大幅な増大が達成された。

この受託分析実績の大幅な増大には特定の企業からの大型受託分析が影響しており、H30 年度以降も同様な実績が挙げられるかどうかは不明であるが、NEDO プロジェクト等における研究開発の遂行過程で蓄積してきた技術・ノウハウの活用が受託分析の増大につながっているものと考えられる。

例えば、FIRST-PG で色素増感太陽電池の長所を生かすために作製した角度可変試料台と E-SEG PJ で作製した低照度 LED 光源を組み合わせた評価の利用が増大している。これらは本 PJ でアイデアを生み出し、メーカーに特注して製作した一品物であるため、他試験機関では対応できない。

このように KISTEC の特徴と言える部分を強調した広報戦略を展開し、国際評価技術センターとしての体制を整えていきたいと考えている。

(4) 有機系太陽電池評価法の国際標準化

IEC/TC82/WG2 において、DSC、OPV、PSC の評価法にかかわる TR を発行するために、Web ミーティングを中心に、H28 年 6 月 21 日から H30 年 1 月 25 日までに、全体会議を 6 回、タスクグループ会議を 4 回開催し、現在、最終的な調整に入っており、H30 年度中に WG2 メンバーへの最終回覧、投票、TR の発行へと進む予定である。

これとは別に、経済産業省「平成 30 年度国際標準開発・JIS 事業（国際電気標準分野）」において公募された標準化テーマ調査に RATO より提案した「ペロブスカイト太陽電池の発電性能評価法に関する国際標準化」が H30 年 1 月 30 日付で採択された。その後、3 月 19 日に実施事業者の

公募が開始され、RATO は提案書を提出した。この提案書が採択されれば事業が開始され、KISTEC は RATO からの外注として測定法の検証を実施する予定である。

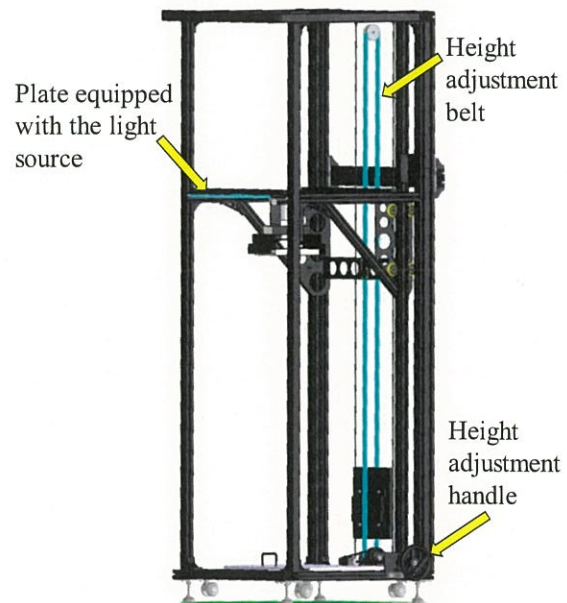


図 5 低照度 LED 光源に追加した光源高さを無段階に調整できる機構

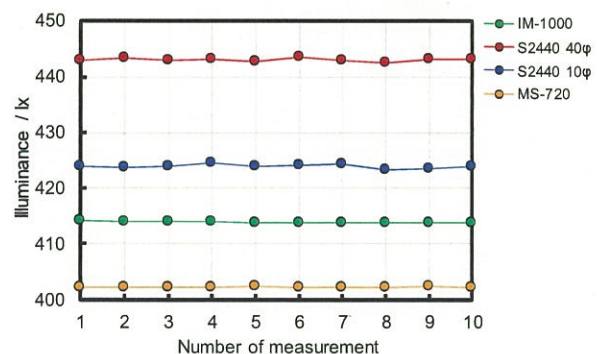


図 6 照度計の機種による照度測定値の差

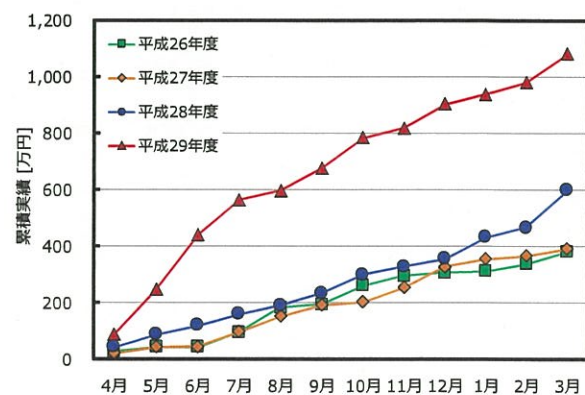


図 7 受託分析実績の推移

有機系太陽電池の性能評価と光関連受託分析

斎藤 英純, 青木 大輔

1. ペロブスカイト太陽電池の性能評価

KISTEC（平成 28 年度までは KAST）は東大先端研・瀬川教授を中心とする「ペロブスカイト系革新的低製造コスト太陽電池の研究開発 PJ」に参画し、性能評価を担当している。H29 年度は PJ に参画している企業から封止済みセルの提供を受けることができた。

このセルは光電変換効率性能こそ若干低めだが耐久性重視のため安定性が非常に高いもので、これまで課題となっていた温度特性や I-V 測定以外の手法についての検討を行うことが可能となった。

図 1 は基本となる連続 I-V 測定の結果である。測定開始当初は一日あたり 5 回測定、13 日目からは 50 回連続の測定（約 3 時間）を行った。50 回の測定には約 3 時間を要し、その後約 21 時間暗所保管して翌日同様の測定という繰り返して 45 日間測定した結果である。

測定開始当初の結果に乱れが認められるが、これは温度特性評価の実験などを合わせ、一日あたりの測定数が多かったためと考えられる。温度特性評価が終わった頃からは安定し、非常に再現性の高いデータとなっている。

これまで測定してきた未封止セルと同様に 1 回目の数値が高く、その後徐々に低下している様子が確認できるため、この傾向は PSC の特徴であると推察される。

次に温度特性の結果を図 2 に示す。光照射履歴の影響を確認するため、実験は全て温度上昇・下降（下降・上昇の場合もあり）を 1 サイクルとして実施した。数日間にわたり同様の実験を繰り返したことにより温度に対する傾向は掴めたが、特に短絡電流 I_{sc} のばらつきが大きいことも明らかとなった。このばらつきは光照射履歴に起因しているものと推察される。もし、一日 1 回だけの測定であれば、電流値の変動はもっと小さくなるものと予想される。今年度は提供されたセルが 2 個と少なかったが、今後もっと多くのセルを提供してもらえることになっている。数多くのセルを使用して光照射履歴に関して検討を進めていく予定である。

短絡電流 I_{sc} 、開放電圧 V_{oc} はともに温度が上昇するにつれて値が低下しているが、特に V_{oc} は直線的な低下を示している。

ここで興味深い結果を示しているのは変換効率 PCE で、順掃引側は上昇、逆掃引は低下、つまり温度上昇とともにヒステリシスが解消していく傾向が確認できた。この結果に関しても今後検討を続けていく予定である。

安定した PSC が入手できたので、以前から課題となっている『I-V 測定以外の手法』についても検討を行った。

色素増感太陽電池などヒステリシスが大きい PV については I-V 測定だけでなく、電圧を固定した際の電流変動に関する検討が行われている。

まず初めに図 3 に示した装置を用いてクロノアンペロメトリー（電圧固定法とも呼ばれる）法により、最大出力発生点付近に電圧を固定し、電流値が順掃引・逆掃引どちらの結果に近づくかを確認した。

結果は図 4 に示すとおり、電流値は逆掃引の結果に近いものとなった。なお、760mV というのは I-V 測定の往復掃引によって得られた最大出力点の平均値である。

この測定は日を改めて再度行ったが、結果は同じく逆掃引に近いものであった。しかし、完全に一致したわけではなく、ここでも光照射履歴が影響を与えている可能性を確認した。

続いて MPPT（Maximum Power Point Tracking）法による測定結果を図 5 に示す。MPPT 法とは、出力が常に最大になるよう、電圧を小刻みに変動させていく方法である。既に実用化されている手法で、電力用モジュールには組み込まれているものである。

MPPT 法においてもクロノアンペロメトリー法同様に逆掃引の値に近い結果を得ることができた。

しかし、逆掃引 I-V と重なったとはいえ MPPT 法同士で完全に一致したわけではない。

この方法の場合、I-V 測定と同様に電圧を変化させるスタート地点を I_{sc} 側か V_{oc} 側かを選択することができる。例えばノイズにより小さなピークがあった場合に、そのピークを最大出力点と判断している可能性も捨てきれない。

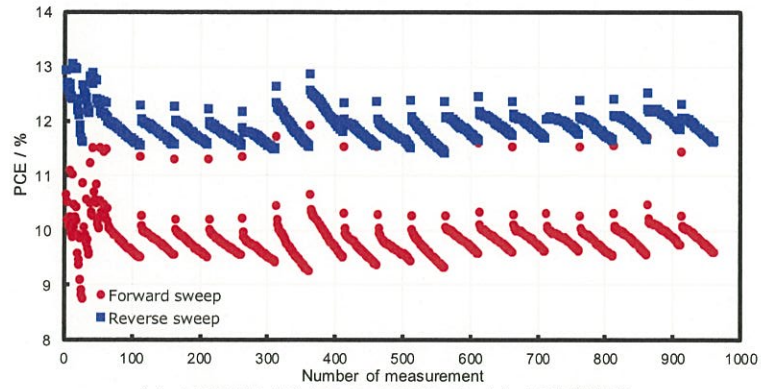
今後、測定のアルゴリズムを検討し、条件の最適化を進める予定である。

しかしながら、今回クロノアンペロメトリー法、MPPT 法ともに逆掃引 I-V の結果とほぼ同じ値を得ることができた。

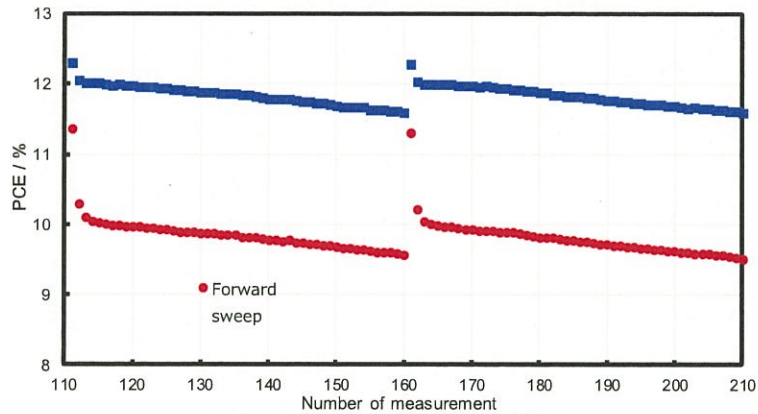
今後 KISTEC の測定でこのような結果になった場合には、逆掃引の結果を真値と判断して依頼者に提出することとする。

その他、長期連続測定を行っている途中で発電挙動が不安定になることがたびたび発生した。これは電極材料が薄すぎるため、測定用クリップにより傷付けられ、場合によっては電極の膜が破れるもしくは剥離しているものと考えられる。

安定した測定を継続するためにも、電極を保護する方法を検討する必要がある。

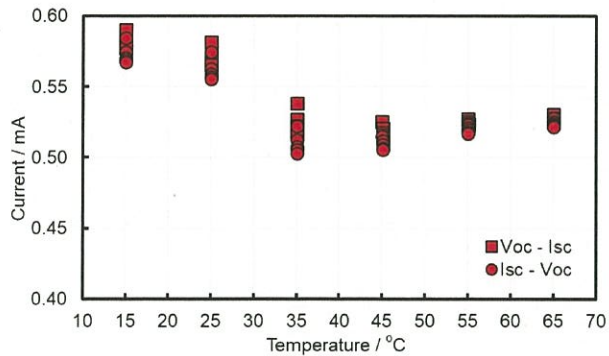


(a) 1 回目(10/16)から 960 回目(11/29)までの変換効率

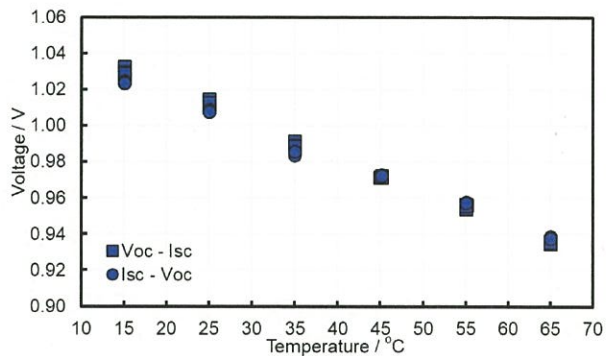


(b) 111 回目から 210 回目までの変換効率

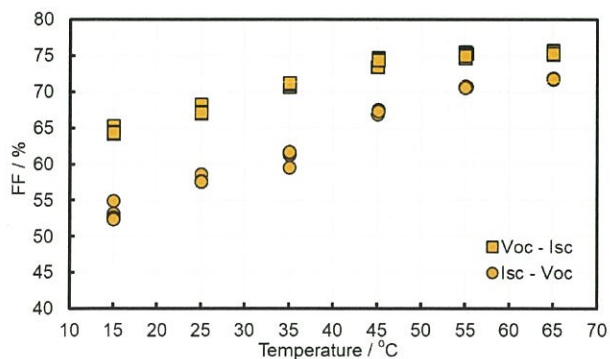
図 1 PJ 参画企業から提供された封止済み PSC の連続 I-V 測定結果



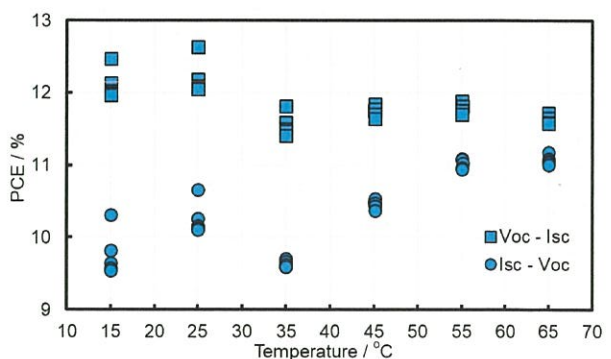
(a) 短絡電流 Isc
温度上昇とともに低下する



(b) 開放電圧 Voc
温度上昇とともに低下する



(c) 曲線因子 FF
温度上昇とともに増加する



(d) 変換効率 PCE
順掃引は温度上昇とともに増加逆掃引は低下する

図 2 PJ 参画企業から提供された封止済み PSC の温度特性

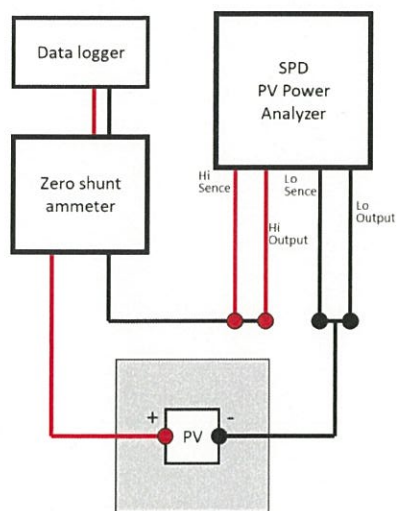


図3 クロノアンペロメトリー法の配線

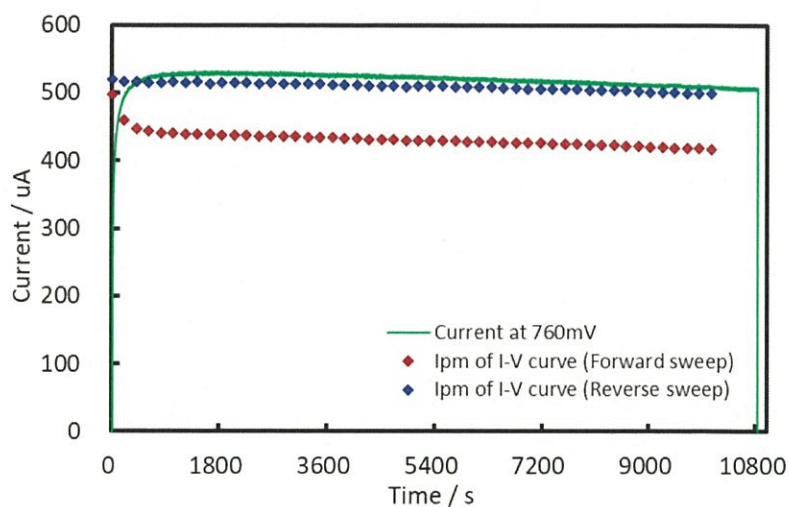


図4 クロノアンペロメトリー法による測定結果

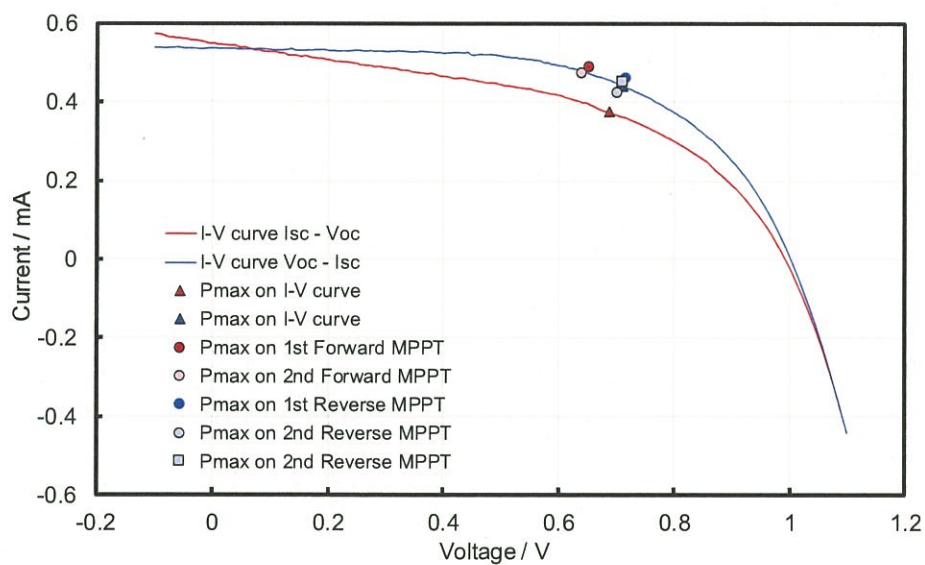


図5 I-V 測定と MPPT 法による結果の比較

2. 低照度屋内光源下における太陽電池の性能評価

以前に作製した低照度 LED 光源に改良を加え、1800mm の範囲で光源高さを無段階調整できる機構および試料台を前後にスライドする機構を追加した（図 6）。

上下無段階機構は任意の照度を得るため、試料台のスライド機構は照度計と試料の位置再現性を確保するためである。これらの改良により、低照度光照射の自由度と再現性が大幅に向上した。なお、この機器は実用新案出願済みである。

また、低照度環境下で基準となる照度計の機種による測定値の差に関して実験を行い、10%程度の差が存在することを確認した（図 7 参照）。

今年度、所有している全ての照度計に校正を施した。今後はその校正基準などを比較し、照度計における測定誤差について検討する予定である。

既に相馬光学とは受光方式の改良について検討を開始している。

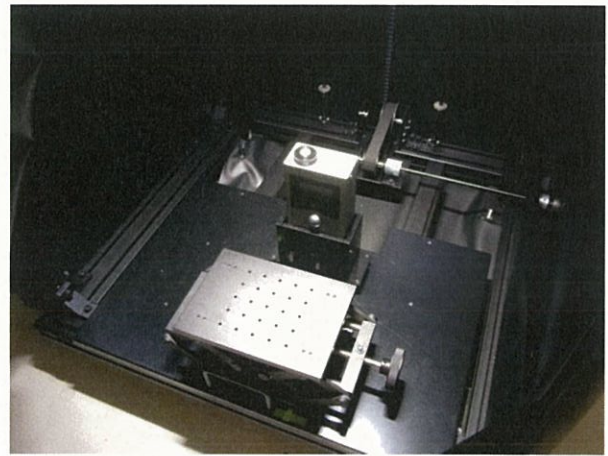


図 6 低照度光源の高さ調整と試料台のスライド機構

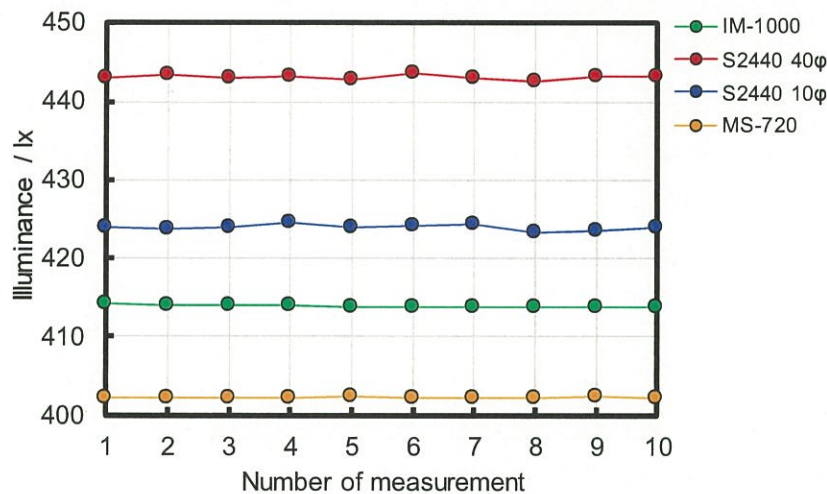


図 7 同一光源下における照度計の測定値不確かさ

3. 光関連受託分析

平成 26 年度に開始した試験計測業務で、H29 年度の実績目標は 800 万円と設定したが、リピーターを獲得できたこともあり最終的には 1083 万円の実績を挙げることができた。しかし、この 1083 万円という金額は幸運が幾つか重なった出来過ぎの結果であるともいえる。

特に、全体のうち大口顧客一社の占める割合が 63% とバランスが悪過ぎるため、今後は利用企業数を増やし、平均的に実績が上がるような広報を展開していきたいと考えている。

その一方で、FIRST-PG 時代から蓄積してきた技術・ノウハウが広く活用され始めている傾向が確認できているのも事実である。

例えば、FIRST-PG で色素増感太陽電池の長所を生かすために作製した角度可変試料台と E-SEG PJ で作製した低照度 LED 光源を組み合わせた評価の利用が集中している。

これらは本 PJ でアイディアを生み出し、測定器メーカーに特注して製作した一品物であるため、他試験機関では

対応できない。このように KISTEC の特徴と言える部分を強調した広報戦略を展開し、国際評価技術センターとしての体制を整えていきたいと考えている。

さらに、今年度の利用内訳を見ると、太陽電池以外の製品に対して精度の良い疑似太陽光を照射したいという希望が多いためソーラーシミュレータを利用する企業が増えているのに対し、太陽電池評価（特に有機太陽電池）の場合は低照度環境の希望が多いためソーラーシミュレータ以外の人工光源を使用するケースが多いという傾向がある。

しかし、恒温槽による温度制御は全ての測定に関わってくるため、恒温槽付きソーラーシミュレータのマシントイムを確保できずに機会損失を起し始めている。今後はこの問題を解決するため、人工光源に対応できる恒温槽の導入を検討したいと考えている。

なお、H30 年度は今年度目標 800 万円の 5% 増である 840 万円を目標とする。

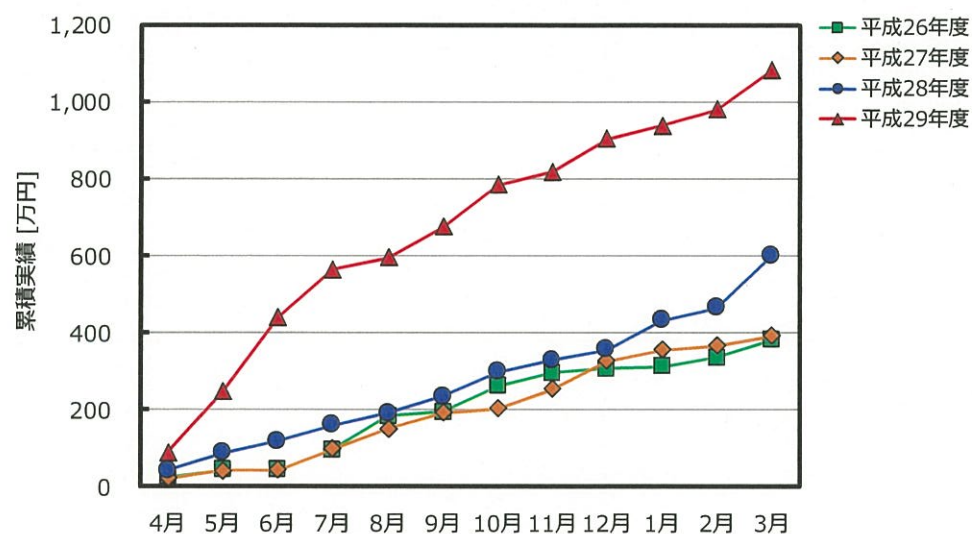
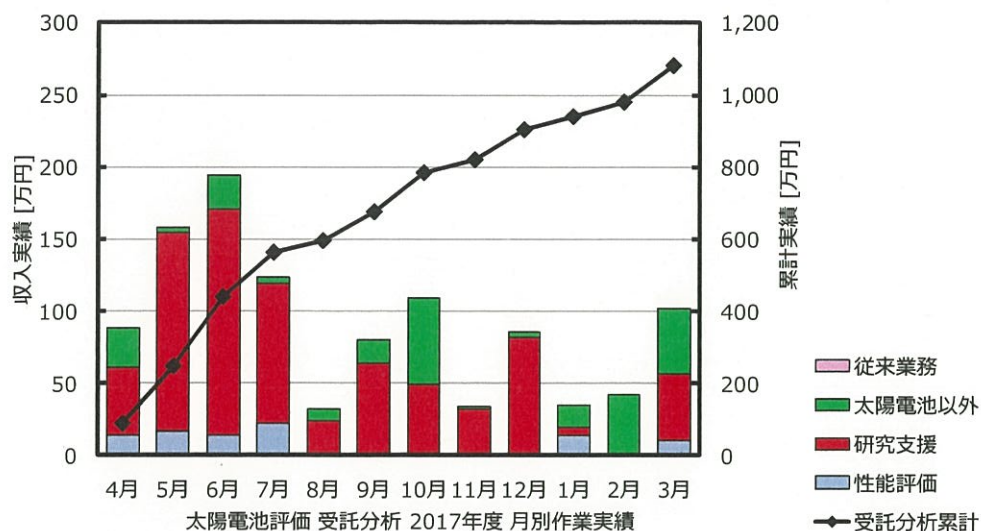


表1 これまでの実績内訳

H26年度		H27年度		H28年度		H29年度	
総合		総合		総合		総合	
9 社	25 件	18 社	51 件	25 社	69 件	23 社	98 件
3,268,080 円		3,884,544 円		5,976,288 円		10,799,892 円	
太陽電池評価		太陽電池評価		太陽電池評価		太陽電池評価	
4 社	15 件	9 社	26 件	6 社	28 件	5 社	40 件
2,627,208 円		2,901,960 円		4,155,408 円		8,320,428 円	
太陽電池以外		太陽電池以外		太陽電池以外		太陽電池以外	
5 社	10 件	9 社	25 件	19 社	41 件	18 社	58 件
640,872 円		982,584 円		1,820,880 円		2,479,464 円	

業 績

【口頭発表】

1. Shinichi Magaino, International standardization for electrical characterization of organic photovoltaics, IEC TC82 WG2 Meeting, May 14, 2017
2. Daisuke Aoki, Keita Andou, Hidenori Saito, Shinichi Magaino, Katsuhiko Takagi, Study on Evaluation Methods of Perovskite Solar Cells, Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference, January 29, 2018
3. Hidenori Saito, Daisuke Aoki, Shinichi Magaino, Katsuhiko Takagi, Shuzi Hayase, Photoelectric conversion performance, stability and durability evaluation of Perovskite solar cell performance under the controlled atmosphere conditions, Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference, January 29, 2018
4. Masahide Kawayaya, Tatsuo Toyoda, Shoichi Doi, Daisuke Kitazawa, Hidenori Saito, Hiroshi Segawa, Katsuhiko Takagi, Development of Emergency Self Emitting Guide Device using the Organic Solar Cells, Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference, January 29, 2018
5. 斎藤英純, 青木大輔, 馬飼野信一, 高木克彦, 早瀬修二
ペロブスカイト太陽電池の性能評価法に関する検討
(複数の手法による比較)
電気化学会第 85 回大会, 2018 年 3 月 11 日, 北九州市