

ペロブスカイト型太陽電池の登場

——色素増感から誕生した

高効率な有機無機ハイブリッド型——

宮坂 力

太陽の光エネルギーを電気に変換する太陽電池。一般的に普及しているのはシリコン太陽電池だが、安価でフレキシブルなものをつくるとして有機材料を用いたものも長く研究されてきた。そこに突如として現れたのが、有機無機ハイブリッドのペロブスカイト型である。登場以来、急激に性能を上げているこの太陽電池は、日本発の技術でもある。その仕組みを紹介する。

新しい太陽電池の躍進

太陽電池といえば、普及するシリコン太陽電池やCIGSなどの化合物半導体太陽電池のような無機系が一般的である。これに対して、光吸収に有機材料を用いる太陽電池は有機系太陽電池とよばれ、低コストでつくれることを特長とする(文献1)。有機系を代表するものに色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池がある。太陽の光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率(変換効率)は薄膜シリコン太陽電池(約10%)を超えるものもあり、太陽電池の特徴の一つである意匠性(カラフル性、光透過性、フレキシブル性)を活かした応用が広がりつつある。

もう一つ、有機系とは少し異なるタイプとして、光吸収の機能に有機と無機の材料を組合わせたハイブリッド型の薄膜太陽電池がある。たとえば、PbSなどの無機化合物の量子ドットを有機導電材料との界面で光吸収に用いるものがそれで、ゆっくりと性能を上げてきた。ところが、このハイブリッド型の中で、この1年半ほどの間に急速に研究が進み、有機系の目標値である変換効率15%を突破した新しい太陽電池がある。これが、有機無機ハイブリッドのペロブスカイト結晶を光発電材料に用いる薄膜太陽電池である。図1にこの40年の太陽電池変換効率の変遷を示した。ここで注目すべきは、急速に変換効率を上げているペロブ

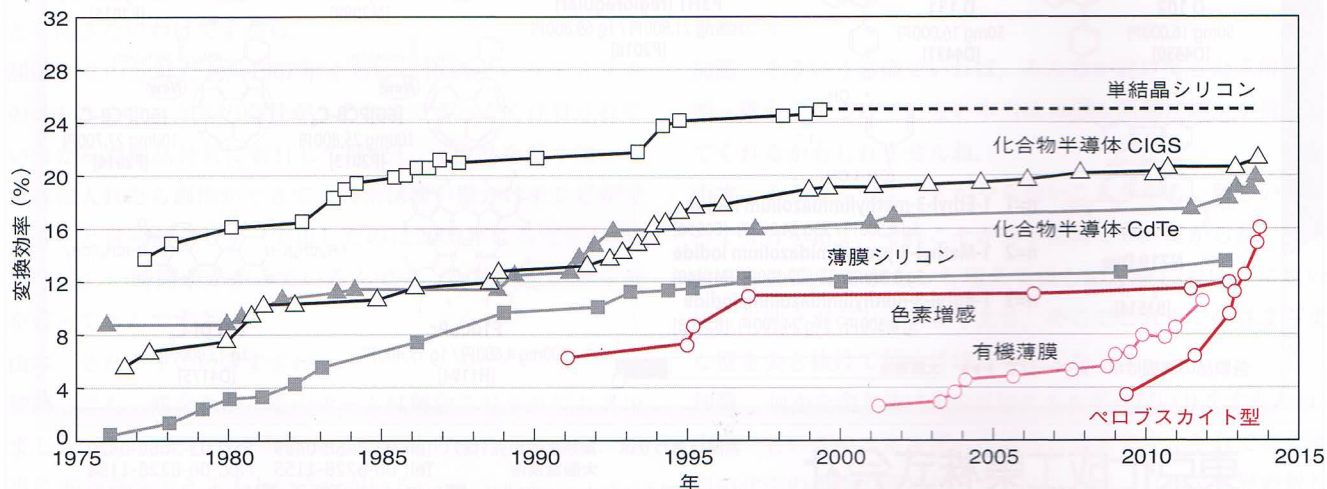
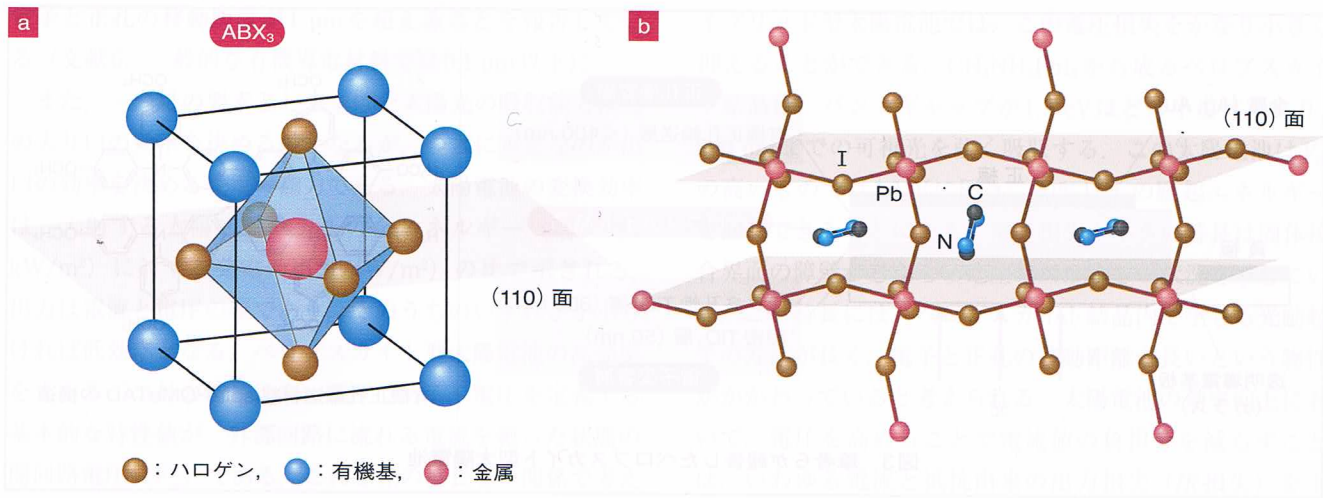


図1 各種太陽電池のエネルギー変換効率の変遷 (Science, 342, 795 (2013) を参考に作成)



a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 結晶は、有機基 CH_3NH_3 、金属 Pb。
 b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (110) 面。電荷は金属原子が配列する (110) 面に沿って伝播する。

図2 有機無機ハイブリッドのペロブスカイト結晶の構造

スカイト型が、安価で簡単な塗布法でつくれることである。

ペロブスカイト型太陽電池とは

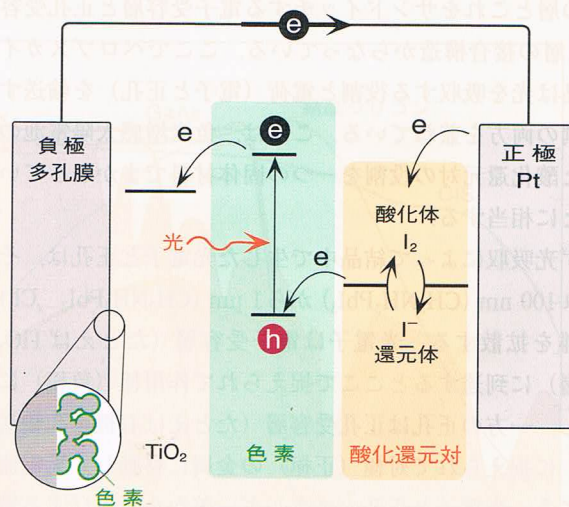
まず、有機無機ハイブリッドのペロブスカイト結晶の構造を図2に示す。この結晶材料は、わが国で1990年代には発光材料として基礎研究で扱われ、有機基が一面に配列した二次元の層状化合物を形成すると、量子閉じ込め効果と非線形光学特性を示すことが調べられた(文献2)。筆者のグループは、このユニークな構造のペロブスカイト結晶を

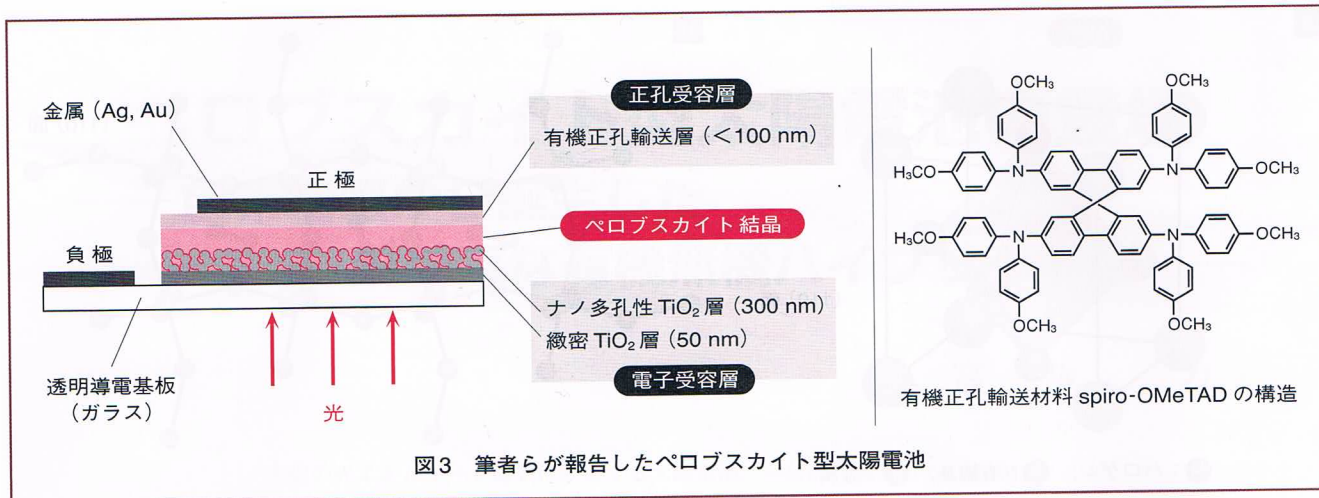
光電変換材料へ応用する実験を試み、色素増感太陽電池の色素に替わる増感剤として用いたところ(囲み)、変換効率は3.8%と低いながら、最初の光電変換の成功例を2009年に発表した(文献3)。

ここで用いたペロブスカイト結晶は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ である。原料のハロゲン化アルキルアミンとハロゲン化鉛を溶媒に溶かし、その溶液を塗布して乾かすだけで結晶性の薄膜として得られる。すなわち、太陽電池の光発電層を溶液塗布によって成膜するという簡便性につなげることができた。

囲み 色素増感太陽電池の発電の仕組み

シリコン太陽電池や化合物半導体太陽電池の基本的な構造はp型半導体とn型半導体が接合したpn接合である。太陽光が当たると半導体内に電子と正孔が生成し、電子がn型半導体へ、正孔がp型半導体へと流れるために光起電力が発生する。一方、色素増感太陽電池はこれらとは異なる“電気化学”方式な光電変換を行う。基本構造は右図のとおりである。負極に半導体である酸化チタン (TiO_2 、ナノ結晶の多孔膜) をつけ、その表面に有機色素を担持させる。 TiO_2 が吸収できるのは紫外光領域なので、太陽光の可視光領域を利用できる太陽電池にするために色素を増感剤として利用する。負極と正極の間は酸化還元対 (I^- と I_2) を溶かした電解液で満たされている。太陽光によって色素の電子が励起されると、その励起電子は TiO_2 の伝導帯に移る。一方で、生成した正孔は I^- を酸化して I_2 を生成する。この I_2 は正極で I^- へと還元される。このように電気化学的に電子の流れが生じ、光起電力が発生する。





しかし当初は、ほかの色素増感太陽電池と同様に、酸化還元電解液と組合わせて太陽電池を試作していたため、ペロブスカイト結晶が電解液に溶解し、変換効率を下げてしまうという問題点をかかえていた。

そこで、電解液を固体の有機正孔輸送材料に置き換える方法を、英国オックスフォード大学H. J. Snaithらとの共同研究で検討した。その結果、電解液に替わる有機正孔輸送材料としてビフルオレン型低分子 spiro-OMeTAD の薄膜を使って固体太陽電池 (図3) を試作したところ、変換効率は有機無機ハイブリッド型としては2012年当時最高値の10.9%に達した (文献4)。これをきっかけに、多くの研究チームがペロブスカイト型太陽電池の改良と高効率化に挑んだ。最高効率は筆者らの発表後わずか1年のうちに15%に達し、現在はさらに16%を超える効率に届いている (図1)。

典型的なペロブスカイト型太陽電池は、ペロブスカイト結晶の層とこれをサンドイッチする電子受容層と正孔受容層の3層の接合構造からなっている。ここでペロブスカイト結晶は光を吸収する役割と電荷 (電子と正孔) を輸送する役割の両方を兼ねている。これは、色素増感太陽電池の色素と酸化還元対の役割を一つの固体材料でまかなっていることに相当する。

まず光吸収によって結晶中で生じた光電子と正孔は、それぞれ100 nm ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) から1 μm ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) の距離を拡散する。光電子は電子受容層 (たとえば TiO_2 緻密層) に到達するところで捉えられて作用極 (負極) に移動し、一方の正孔は正孔受容層 (たとえば有機正孔輸送材料) に捉えられて対極 (正極) の金属に移動し、光電流が生じる。光電子と正孔のエネルギー差から抵抗による電圧損失を引いた量が電圧として出力される。光発電はペロ

ブスカイト結晶のみが担っており、たとえば正孔輸送材料をなくした構造でも、効率は下がるが (>7%) 十分な出力が得られる (文献5)。

このように発電メカニズムは単純であるが、高効率を実現する大きな特長がこの有機無機ハイブリッドの結晶には隠れている。それは、光子を集める集光能力が高いことと、光電荷分離で生じる電子と正孔が再結合なく長距離を移動して電流発生につながる仕組みである。

高効率を実現する要素

有機無機ハイブリッドのペロブスカイト結晶は、なぜ高効率なエネルギー変換を可能にするのか。一つは、典型的な化合物半導体であるため、バンドギャップ励起による強い光吸収を示すことがあげられる。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 構造では PbI_2 が可視光吸収を担い、色素増感太陽電池で用いる色素分子と比較すると、材料の厚さ当たりの吸光係数 (cm^{-1}) は1桁高い。吸収波長は、ハロゲン種によって異なり、Cl (<400 nm), Br (<550 nm), I (<800 nm) と変化し、有機基の種類とサイズによっても変化する。太陽電池用に適した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は可視光の領域を全吸収し、その色は濃い褐色である。図4は太陽光スペクトルに対する各種太陽電池の分光感度であり、ペロブスカイト型は実用化する薄膜シリコンに比べても可視光の利用率が高い。

この強いバンドギャップ光吸収とともに、ペロブスカイト結晶は室温でも強い発光を示す。強い発光は励起状態の電子と正孔が結晶中で安定 (長寿命) であることを示す。これは発電にとって有利な光物性であり、高効率変換を可能にする二つ目の要素といえる。Snaithらはハロゲン組成を調整すること (ヨウ素への塩素のドーピング) によって、

電子と正孔の移動距離が1 μm を超えることを報告している(文献6, 一般的な有機導電材料では0.1 μm 以下).

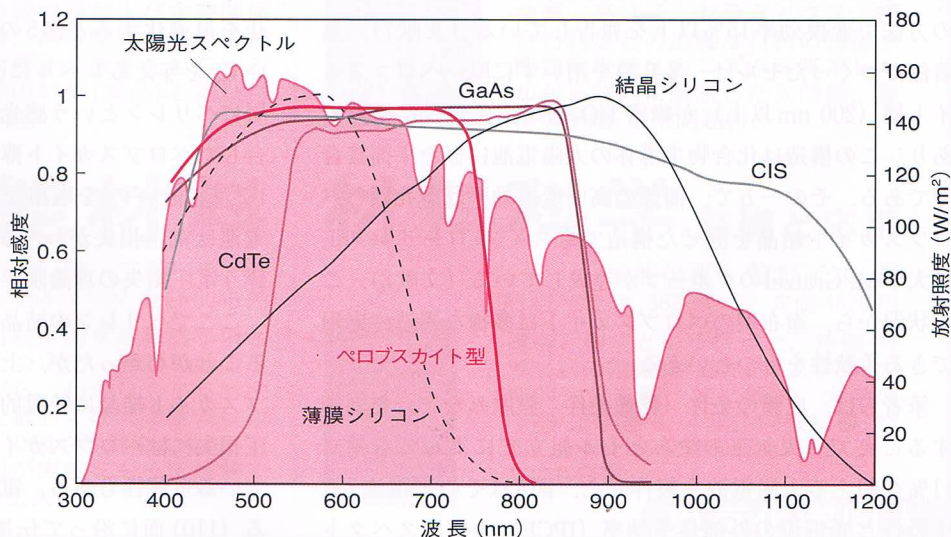
また、一つ目の要素として挙げた太陽光の吸収能力は光の入り口の効率を決める鍵となるが、つぎに重要なのが出口の効率を決める発電の能力である。太陽電池の変換効率は、入射する太陽スペクトルの全エネルギー(晴天時1 kW/m^2)に対する発電の出力(W/m^2)の比で示される。出力は電流と電圧の積であり、そのうちのいずれかが小さければ低効率となる。ペロブスカイト型太陽電池の高効率を支える三つ目の特長は高い電圧である。電圧を定義する基本的な特性値が、外部回路に流れる電流を絶った状態の開回路電圧(V_{oc})である。これを光の波長との関係で考えると、シリコン太陽電池はバンドギャップが約1.1 eVで波長約1100 nmの赤外光までを吸収するが、 V_{oc} 値は1.1 eVの半分の0.6 V以下であり、半分近くの0.5 V以上が熱として失われる。一方、“電気化学”方式の色素増感太陽電池では、可視光の長波長末端の800 nmまで(約1.5 eVに相当)を吸収する太陽電池の場合、 V_{oc} 値は0.8 V程度であり、これも残りの0.7 Vが熱として失われる。この電圧の減少分は光発電では電荷分離の駆動力に使われる部分であり、色素増感太陽電池においては色素分子から半導体(TiO_2)への一方向的電子移動を促す界面のエネルギー障壁(Schottky障壁)は、0.2 eV以上の電位の差(勾配)が必要と見積もられ、これを乗り越えるのに使われる。シリコン太陽電池のpn接合界面においても同様な電位勾配が必要となる。障壁の数にもよるが、一般には光吸収材料の励起エネルギー(eV)の6割程度が V_{oc} として取出され、残りが熱となって失われる。

ところがペロブスカイト型太陽電池を含めた有機無機ハ

イブリッド型太陽電池では、この電圧損失をかなり小さく抑えることができる。CH₃NH₃PbI₃から成るペロブスカイト結晶は、バンドギャップが1.5 eVほどの半導体であり、800 nmまでの可視光を強く吸収する。この太陽電池は V_{oc} の高いものでは1.1 Vに届き、70%以上の励起エネルギーを回収できることになる。電圧損失が小さい特長は固体接合界面の障壁がもたらす電圧ロスが小さい状況を示している。この特長には、ペロブスカイト結晶内で生じる光励起子の寿命が長く、電子と正孔の移動距離が長いという物性がかかわっていると考えられる。太陽電池の効率向上において、電圧を高めることで電流値の負担分を減らすことは、いわゆる電流と抵抗由来の出力損失(IR損失)を下げることになり、太陽電池の性能向上の重要な観点である。

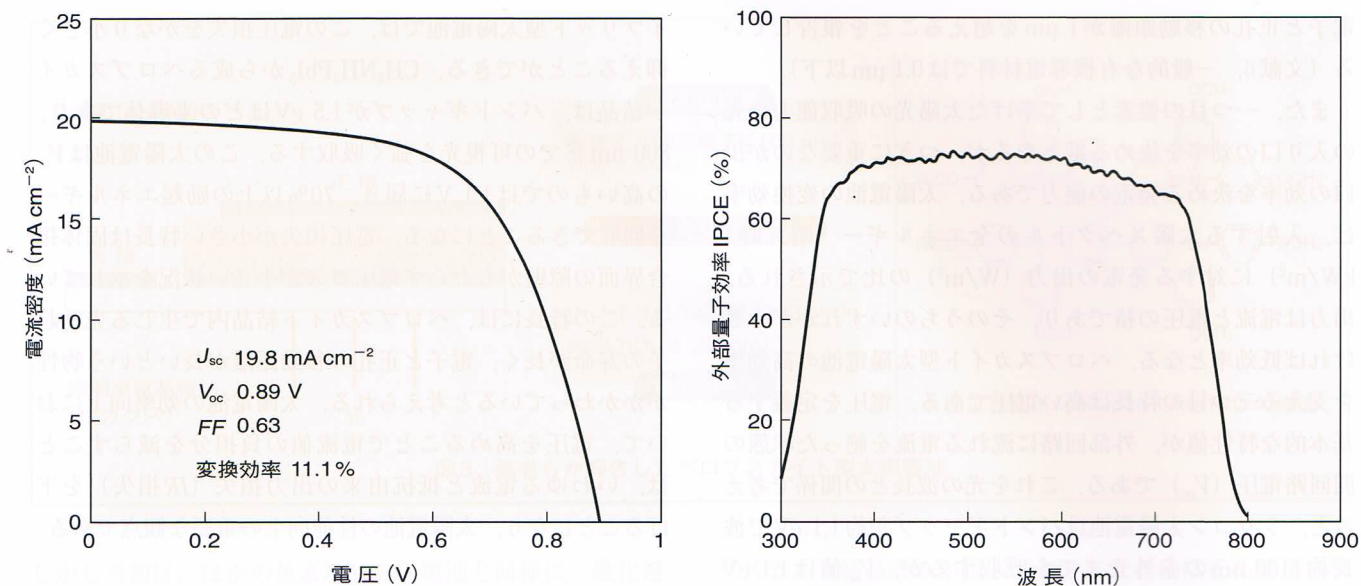
化学のレシピが詰まった “塗り”の技術

漆塗りからインクジェットまで、塗ってつくる技術では素材の化学物性、分散法、そして自己組織化の調整など、さまざまな「見えない化学」が活躍する。有機薄膜太陽電池もその例にもれないが、ペロブスカイト型の場合は、微結晶の成長の制御、有機と無機の接合がかかわることから複雑である。ペロブスカイト結晶の下地には TiO_2 などナノ多孔膜が結晶成長の場を提供しているが、この多孔膜に晶系と組成の異なるペロブスカイト結晶を緻密に乗せる方法は工夫がいる。たとえば結晶原料の溶液をスピンコートすると、数十秒後には溶媒の揮発と同時に結晶が析出して着色するが、この反応は三次元結晶を自己組織化するにはあまりに速すぎる。また温度、雰囲気(水の問題)を含めた環境の制御が層構造の均一性に大きく影響する。



CIS, GaAs, CdTeは化合物半導体太陽電池。

図4 各種太陽電池の分光感度スペクトル



大気中開放下で $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイト結晶の成膜とセル組立てを行い、晴天太陽光相当の 100 mW/cm^2 の強度の白色光のもとで計測。正孔輸送材料は spiro-OMeTAD。
 a) 光電流-電圧特性。算出された変換率は 11.1%。b) 光電流の外部量子効率の作用スペクトル。可視光全域にわたって高い効率を示す。

図5 ペロブスカイト型太陽電池の光電変換特性

ペロブスカイト結晶の下地 TiO_2 (ナノ多孔質層と緻密層) は、n型半導体として電子の受け皿となり整流にはたらくが、一方で結晶生成の核が生じ、三次元結晶に成長する場をつくる役目を担っている。正孔輸送材料は、spiro-OMeTAD だけでなく、フラーレン、ポリチオフェンなどの有機エレクトロニクス汎用導電材料や無機系のp型半導体 (CuSCN など) に置き換えることもできる。

ペロブスカイト結晶と正孔輸送材料は溶液塗布によって短時間に成膜できるが、この溶液塗布に替えて、ペロブスカイト結晶層を蒸着法によって成膜する方法もあり、膜厚みを均一にできることで高い性能を与える。Snaithらはこの方法で変換効率15%以上を報告している(文献7)。蒸着法でつくったセルは、多孔膜を用いずに厚いペロブスカイト層 (200 nm 以上) が緻密 TiO_2 層の上に乗った構造であり、この構造は化合物半導体の太陽電池に似た平面接合型である。その一方で、同等の高い変換効率は多孔膜とペロブスカイト結晶を混ぜた構造でもスイスローザンヌ工科大学 M. Grätzel のグループが達成している(文献8)。この状況から、塗布型のペロブスカイトは多様な構造に応用できる柔軟性をもつといえる。

筆者らは、成膜の条件(乾燥条件、膜厚みなど)を制御することで、大気下の塗布とセル組立てによっても効率11%を超える太陽電池を製作した。図5はその光電流-電圧特性と光電流の外部量子効率 (IPCE) の作用スペクトル

の測定例を示す。 TiO_2 多孔膜に成膜したペロブスカイト結晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) は透明で濃い褐色を呈し、図5の作用スペクトルの形から、セルが可視光をその長波長末端の800 nm までまんべんなく吸収して高い光電応答を出力していることがわかる。また、多孔膜上に成膜したペロブスカイト層は光電子の寿命が長く大気中でも強い発光を示すこともわかり(文献9)、これは発光に優れる材料が光電変換にも優れるという E. Yablonovitch 博士 (フォトリック結晶の発明者) の論理(文献10)を裏づけるよい例である。

spiro-OMeTAD を正孔輸送層に用いる方法では、成膜法を最適化すると図5の光電流-電圧特性において1 V 近い V_{oc} を与えるレベルに改善されるが、一方で、正孔輸送層にペリレンという感光性の有機半導体を高結晶状態で接合したペロブスカイト薄膜太陽電池では、可視光を吸収し1.2 V に近い V_{oc} を取出せることがわかってきた。この太陽電池は電圧損失がわずか0.3 V であり、室温の光電変換に伴う電圧損失の理論限界にかなり近いレベルである。

ここでペリレンの結晶状態も性能の引き出しに本質であることがわかったが、上述の有機無機ハイブリッドのペロブスカイト結晶に特徴的な、長い電荷移動距離と小さな電圧損失にはペロブスカイト結晶のもつ三次元配向が関係している可能性もある。電荷はこの結晶の金属原子が配列する (110) 面に沿って伝播するが(図2参照)、この面が薄

膜の厚み方向にそろそろと電荷の輸送に有利になる。このような配向には、界面における自己組織化反応を制御する工夫が必要になる。この役目を果たしているのが、下地の酸化物 (TiO₂ など) であり、筆者らの二次元X線回折の分析では、成膜法を工夫することで電極上で (110) 面の厚み方向に沿った配列も観測されている。

これからの研究展開

急速に研究が進む中で、有機無機ハイブリッドのペロブスカイト結晶が無機化合物半導体に匹敵する光伝導性をもつことが予想される。すでに述べたようにシンプルな層構成でも効率率は10%に届く場合がある。しかも、短時間の溶液塗布によって多くの構造上に結晶を成膜、配列できるという無機化合物半導体にはない利点がある。この特徴は化学でつくる太陽電池の特徴そのものであり、化学が得意とするノウハウの出番である。現在は研究のルネッサンス期であり、これから多くの有機、無機の化学素材を組み合わせる応用が展開することは間違いない。その方向は、安定な性能、高い耐久性に向けた素材の改良である。同時に、鉛に替わる金属を用いたハイブリッド三次元結晶膜の探索も進むであろう。日本でもペロブスカイト太陽電池の高性

能化に向けた研究が進みつつある (文献11)。活躍を期待したい。

参考文献

1. T. Miyasaka ed., "Trends in Advanced Sensitized and Organic Solar Cells", CMC International (2012).
2. Y. Tabuchiほか, *Nonlinear Optics*, **25**, 449 (2000).
3. A. Kojimaほか, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).
4. M. M. Leeほか, *Science*, **338**, 643 (2012).
5. W. A. Laban and L. Etgar, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3249 (2013).
6. S. D. Stranksほか, *Science*, **342**, 341 (2013).
7. M. Liuほか, *Nature (London)*, **501**, 395 (2013).
8. J. Burschkaほか, *Nature (London)*, **499**, 316 (2013).
9. A. Kojimaほか, *Chem. Lett.*, **41**, 397 (2012).
10. E. Yablonovitchほか, *IEEE Journal of Photovoltaics*, **2**, 303 (2012).
11. たとえば九州工業大学の早瀬修二, 兵庫県立大学の伊藤省吾, 京都大学の若宮淳志らがペロブスカイト型太陽電池で12%以上の効率を検証している。筆者らは科学技術振興機構の先端的低炭素化技術開発 (JST-ALCA) 研究プロジェクトにおいてこの研究を推進する。

材料科学の教科書

無機機能材料

河本邦仁 編

A5判 2色刷 272ページ 定価 3150円



工学部・理工学部の化学, マテリアルサイエンス系などの学部上級から大学院の教科書および企業関係者の参考書。無機物質がもつ機能の基本的な原理や機能を付与する方法を実際の材料 (製品) と結び付けながら解説。

材料科学・材料工学

— 基礎から応用まで —

J. Newell 著

滝澤博胤・関野 徹・林 大和 訳
B5判 2色刷 212ページ 定価 2940円



金属, 高分子, セラミックス, 複合材料などの広範な材料の特徴や機能発現のメカニズムを基本レベルから詳細に解説した入門書。豊富な例題・章末問題付。

有機機能材料

荒木孝二・明石 満・高原 淳・工藤一秋 著

A5判 2色刷 254ページ 定価 3045円



有機機能材料に関する基礎事項とその応用について, 最近の動向をふまえながら, わかりやすく解説した学部上級および大学院向け教科書。多くの図や写真によって, 有機機能材料が実感をもって理解できるように工夫。

材料科学 基礎と応用

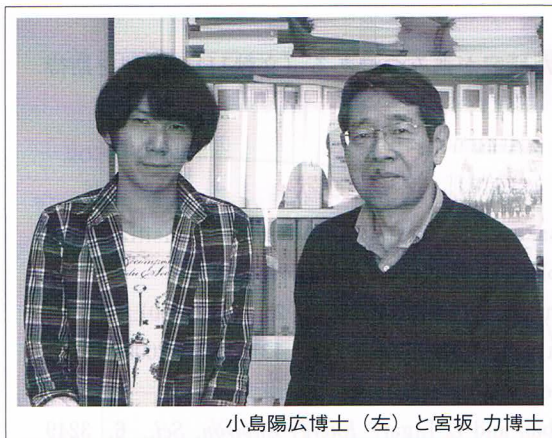
戒能俊邦・菅野了次 著

A5判 2色刷 362ページ 定価 4620円



構造と機能という視点で, 無機・有機材料の電氣的・磁氣的・工学的・力学的性質を統一的に解説。大学理化学部・工学部3, 4年生向け教科書。材料にかかわる企業の研究開発スタッフにも好適。

東京化学同人



小島陽広博士（左）と宮坂 力博士

宮坂グループに聞く

ペロブスカイト型太陽電池 誕生の瞬間

現代化学編集グループ

日本発の新しい太陽電池

昨年末の *Science* 誌と本年初めの *Nature* 誌に、そろって今年のブレークスルーに挙げられたペロブスカイト型太陽電池。2012年、4%から10%へと一気に二倍以上、変換効率が向上したことがブレークのきっかけとなった。昨年末には16%と急激に変換効率を上げ、躍進している。この新しいタイプの太陽電池を、2009年に世界で最初に報告したのが桐蔭横浜大学の宮坂 力博士のグループである。

宮坂博士は光エネルギーの利用を研究テーマに掲げ、その一環として色素増感太陽電池の研究に長く携わってきた。色素増感太陽電池は、1991年にスイスローザンヌ工科大学のM.グレッツェル博士が提案した“グレッツェルタイプ”が精力的に研究されている。このタイプは、“増感剤”とよばれる有機色素の付いた酸化チタン電極と白金などの対極、電極間を満たすヨウ素を含んだ電解液からなり、可視光を吸収できない酸化チタンの代わりに色素が太陽光を吸収する（発電メカニズムはp.25囲み参照）。従来、ルテニウム錯体などの有機色素分子が増感剤として使われてきたが、宮坂博士らは色素の代わりにペロブスカイト結晶を使って色素増感太陽電池を作動させることに成功した。

ペロブスカイト結晶を 使った理由

従来の増感剤とまったく異なるペロブスカイト結晶を使ってみようと思ったきっかけはなんだったのだろう。宮坂博士は「非常に運がよかった。僕の問題じゃなくて（笑）、人とのつながりで生まれたんです」と振り返る。

2004年に色素増感太陽電池のベンチャー企業ペクセル・テクノロジーズを設立。「色素増感太陽電池は安価でフレキシブルだけど耐久性に難あり。シリコン太陽電池のように屋外に置いて、何十年も使うというのはありえないというのは、この学術分野をやってきた人はみな同じ意見でした。ですが、写真フィルムのように薄く軽くして、安く使い捨てにすれば使えるだろうと。従来の太陽電池の概念にとらわれないで、持ち歩いて省電力として使うユビキタス電源のような方法を提案して、ベンチャー企業をつくったんです」そこに入社したのが、東京工芸大学で講師をしていた手島健次郎博士だった。

手島博士の専門はペロブスカイト結晶で、指導していた修士課程の学生に、発光材料としてペロブスカイト結晶を研究していた小島陽広ひろひろさんがいた。「手島君から優秀な学生さんがいると聞いたんです。ペロブスカイト結晶は有機ELみたいに電気で光らせる

のではなくて、光ルミネッセンス、つまり紫外光を当てると発光するんです。非常にまぶしく光る。彼は、光らせるだけでなく光電変換、発電材料に使うことにも興味をもっていると聞いたんです。それで僕が小島君を博士課程に勧誘した。すでに就職の内定が決まっていた彼を、近くのカフェに呼び出して説得しました。それで博士課程に入ってきたわけです」

博士課程3年間の結晶

小島博士は研究開始の様子をつぎのように振り返る。「そもそもは手島先生がペクセル・テクノロジーズで色素増感太陽電池を見て、ペロブスカイト結晶も色素も色をもっているから、同じような特性が出るのかなと言ったのがきっかけでした。うまくいけば電池になるだろう、くらいのスタートで。僕はペロブスカイト結晶の物性評価しかやってなかったので、色素増感太陽電池に触れるのは初めてでした。宮坂先生にいろいろと聞きながら進めました」

まず、どのペロブスカイト結晶を増感剤に使うか。有機無機層状化合物と捉えられていることからわかるように、多くの種類がある。その中で、ハロゲン化鉛ベースのものは原料を溶かしてコーティングするだけで、自然に有機物と無機物が相互に積層した形ができ

上がることが知られており、まずこれを使って電池を組もうと考えたという。「宮坂先生と相談し、太陽光を吸ってくれるので黒っぽい材料がいいという話になったんです。そこでペロブスカイト化合物の中から、黒っぽいもので半導体特性を示して…と、いろいろな条件から今のものに落ち着いていきました」それが、アルキルアミノ鉛ハロゲン化物 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, p.25 図2参照)だ。現在行われているペロブスカイト型太陽電池の研究のほとんどで、この化合物が用いられている。

「当時は、このペロブスカイト化合物を溶かしてくれる溶媒が知られてなくて、どの溶剤に溶けるか、そこらじゅうにある溶剤で試しました。やっと酸化チタン上にペロブスカイト結晶をコーティングできたんですが、今度は電解液に溶けてしまうので溶けない溶剤を探して、とにかく実験室にある試薬は溶けるか溶けないか全部試して、溶けない溶剤に対して、今度は電解質のヨウ素が溶けてくれなかったり…」

最大の問題は、酸化チタン上に析出したペロブスカイト結晶が電解液に溶けてしまうことだった。ペロブスカイト結晶は非常に不安定で、大気中の水にも反応するため固体状態を長く保てられない。ましてや液体の電解液に接触させると容易に溶け出してしまう。そこで、「結晶は溶けないが電解質は溶ける」溶剤を探さなければならなかった。

宮坂博士は言う。「なかなか安定した性能を取らせなかったのですが、最終的に結晶が溶け出さない溶剤を選んで、変換効率3.8%を出したんです。小島君の博士課程研究の結晶。まさに結晶です」

JACS論文の反響

ゼロからペロブスカイト型太陽電池のレシピをつくり上げた小島博士は、

当時の喜びを「そもそも電池になるかわからない材料でしたから、ただ電池になってくれること自体がうれしくて、もうちょっと作業効率のいい研究者だったらぼんぼんぼんと進めていったのかもしれないですけど」と語る。

研究成果が *Journal of the American Chemical Society* (JACS) 誌に掲載が決まったときには、「論文審査の際にレフェリーから面白いねってコメントいただいて、外に出してもそう言ってもらえる仕事だったんだなとすごく自信になりました」

こうして、ペロブスカイト型太陽電池の第1報が2009年JACSに掲載されたが、論文の反響はすぐには現れなかった。「シーンとしてました(笑)。国内でも海外でもしばらくノーレスポンス」と宮坂博士は苦笑する。しかし、当時すでに小島さんとともに次のステップは固体化だと考えていた。液体に接触するのがいけないのなら電池を固体にすればいい。しかし、小島さんは博士課程を修了してバクセル・テクノロジーに入社。いったん研究は棚上げとなった。

火をつけた二報の論文

固体化を次のステップと考えたのは宮坂グループだけではなかった。発表当時はノーレスポンスだったJACS論文は、1年ほど経つと海外の学会などで話題になるようになっていた。「論文見ましたよとか、つくり方を教えてほしいとか、つくってみようとしたら動かなかったというコメントをもらうようになっていきました」

「火をつけたのは、韓国のナムギョ・バク先生。最初、海外の学会で『あなたのペロブスカイト型太陽電池の論文を追試してるんだけど、なかなかうまくいかない』と声をかけられました。もともとペロブスカイト結晶をずっと研究していたんだそうです。太陽電池

ではなくて、圧電素子のようなエレクトロニクス材料として、だからあまり違和感なく、光電変換できるものが出てきたので追試してるんだと言ったんですよ」

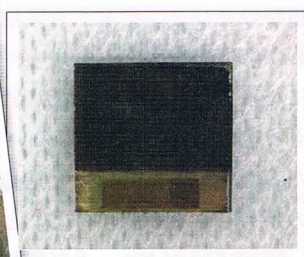
その韓国のグループが色素増感太陽電池研究の第一人者であるグレッツェル博士のグループと共同研究を始め、固体化に成功、2012年8月に *Scientific Reports* 誌に変換効率9.7%を報告した。2009年の3.8%から一気に二倍以上に変換効率は急上昇した。

「いきなりでした。これが火つけ役になった」

さらに、その2カ月後、宮坂グループと英国オックスフォード大学のH. スネース博士のグループが、固体化に成功し、変換効率10.9%と *Science* で報告した。

「ついた火が激しかったのは、僕たちがそのすぐあとに10%を超える効率の論文を出したからでしょうね。スネースはもともとグレッツェルグループの中で固体化をやっていた若手でしたが、オックスフォード大学に自分のラボをかまえて、色素増感太陽電池の固体化研究だけをがんがんやっていた。固体化セルは、光を吸収する材料と正孔輸送材の二つの接合でできるんですけど、スネースは正孔輸送材はいつも決まったものを使って、光を吸収する材料をいろいろと変えて研究していました。そこで、ペロブスカイト結晶はものすごくユニークだと目をつけたんですね」

宮坂博士とスネース博士の接点は、宮坂ラボで博士号をとりグレッツェルグループで研究をしていた村上拓郎博士だった。「また運がよかったという話なんですけど、村上拓郎君がスネースと友達だったんです。そこからスネースが僕を紹介してくれないかと、ペロブスカイト結晶のつくり方を学ばせるために博士課程の学生を送りたいとい



上) ペロブスカイト型太陽電池

左) スネース博士と宮坂博士

う話がきた」それが共同研究の経緯だった。

固体化研究でも、ペロブスカイト結晶の不安定性は依然として問題だった。正孔輸送材は固体だが、溶かしてからペロブスカイト結晶の上に塗るため、結晶が溶けてしまう。「ところが帰る寸前に、その学生が一つ発見したと言いますよ。溶けない方法が見つかったと。それがペロブスカイト結晶に塩素をドーピングするという方法なんです。そうしたら、あとで測って見たら性能もよくて、結晶内を電子が移動する距離が10倍上がるということがわかったんです」

「それからしばらくスネースからは連絡がなくて、今でも覚えてるんですけど2012年8月、スネースからのメールに10.9が出たとあった。びっくりしてね、そんなわけで、2012年の8月と10月にいきなり2本続けて変換効率が大幅に上がったという論文が出たんです」

“色素増感”ではない？

宮坂グループが色素増感太陽電池の増感剤を色素からペロブスカイト結晶に置き換えたことで生まれたペロブスカイト型太陽電池は、当然、色素増感太陽電池の延長として考えられていた。ところがスネース博士は、ペロブスカイト型は色素増感の延長線上ではなく、まったく別の新しいタイプの太陽電池だと考えた。

「色素増感太陽電池では、増感剤は色素“分子”です。太陽光を吸収して分子内の電子が励起されて酸化チタンに入って流れる。分子は一つ一つのいかなれば粒で、電子や正孔を流せないのので電荷分離はできません。でもペロブスカイト結晶は光を当てると電子が励起されて、しかも“構造”の中を電子も正孔もけっこうな距離、移動できるんですよ。そういうことであれば、ペロブスカイト結晶そのものに光電変換反応機能がある、光を吸収して電子を出して移動できる光半導体で、酸化チタンと正孔輸送材料は発電を助けるアクセサリだということになるんです」

スネース博士は色素増感太陽電池に必須の酸化チタンをはずし、アルミナに置き換えた太陽電池でも発電効率が高いことを示した。

「グレッツェルは自分の築いた色素増感太陽電池の分野が新たなペロブスカイト色素の登場でこれだけ成長したと言いたかった。でも、スネースは一線をひいていて、この論文が出る前、ペロブスカイト型が色素増感ではないことを誰の目から見ても明らかに明確に示したいと言っていました」

現在、色素増感とペロブスカイト型は異なるタイプの太陽電池と区別されている。

研究のルネッサンス期

2012年以降、アカデミックでは注目

の分野に成長したペロブスカイト型太陽電池は、企業の関心も高い。

「ペロブスカイト型が注目されているのは、効率が強烈に上がってきたというのがあるからです。値段が安いとか、塗るだけでできて簡単ということもありますが、何より性能そのものが高い。しかし、実際にものをつくるところまで、という会社は限られています。というのは、今言ったようにペロブスカイト型は色素増感や有機薄膜の延長ではなくなってしまったからです。けっこうな年月と人材を投じてきたのに、その延長ではなくまったく別の新しいものへ乗り換えるのはなかなかやりにくいようです」

ブレイクしてからまだ1年あまり、宮坂博士の解説記事 (p.24) にもあるように研究課題は多々ある。ペロブスカイト結晶自体、グレッツェル博士もスネース博士も宮坂博士らが最初に報告したヨウ化鉛系のペロブスカイト結晶を使っており、環境負荷の高い鉛を使わない材料探査が望まれる。

「これからいろいろな素材が出てくると思います。今使われているヨウ化鉛系も、ヨウ素をほかのハロゲンを変えると色味が変わって吸収波長が変わるし、金属を変えると物性が変わる。それだけでも無数の組み合わせがあるから、ほとんど無限の組み合わせがある。どんどん変わっていくと思います」まさに研究のルネッサンス期。今後の進展に期待したい。

最後に、現在はベクセル・テクノロジーズで新しい研究に携わっている小島博士に、固体化研究を自らの手で行えなかったことは悔しくなかったのか聞いてみた。返ってきたのは「僕としてはこのテーマを3年間がつつりやったので(笑)」という言葉。ゼロから新しい材料、新しい分野をつくりあげた研究者ならではの充実した研究生活をうかがわせた。