

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に
関する提案

平成 30 年 8 月

Strategy for Hole-transport-material-free Perovskite Solar Cells
Using Carbon-based Electrodes

Strategy for Technology Development

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies

国立研究開発法人科学技術振興機構
低炭素社会戦略センター

LCS-FY2018-PP-01

概要

従来のペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト層 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) の両側に、光によって生成した電子を収集する酸化チタン (TiO_2)、ホールを収集するホール輸送層 HTM/Au を設けることで、電圧・電流を発生させる。しかし、ペロブスカイト太陽電池に内在する安定性・耐久性の課題が、社会への実装・普及を難しくしている。近年、低コストで、高安定性を有する電子伝導材である炭素電極のみを HTM/Au 電極の代わりに用いても高い効率が得られることで注目されている。本稿では特にカーボンナノチューブの電極に着目し、研究の動向をまとめると共に、実験的に研究課題を検討した結果に基づいて提案をする。

Summary

The emergence of organometal halide perovskites solar cells brings great hope for both the photovoltaics research and industry fields owing to their excellent performance and relative ease of processing. However, the stability issues make them still far away from its application. It has been known that some of the degradation originates from the instability of the hole transport material (HTM)/Au electrode that is generally used as the hole collecting electrodes. In this proposal, the recent researches on the hole-transport-material-free perovskite solar cells using carbon electrodes are reviewed to reveal their issues for improving the cell performance.

目次

概要

1. ペロブスカイト太陽電池の炭素電極の研究背景..... 1

2. ペロブスカイト太陽電池の炭素電極の研究動向..... 2

3. カーボンナノチューブ電極を用いたペロブスカイト太陽電池の開発..... 5

 3.1 カーボンナノチューブの構造制御 5

 3.2 セルの作製方法と構造..... 6

4. 政策立案のための提案..... 8

参考文献..... 9

1. ペロブスカイト太陽電池の炭素電極の研究背景

ペロブスカイト太陽電池は、簡便な低温プロセスにより作製できる高効率の次世代太陽電池として期待されている。しかし、実用化するためには、高効率化、大面積化、耐久性の向上などの課題がある。その中でも性能の低下や材料の劣化による Pb 汚染物質の流出の抑制などの課題は実用化の鍵と言える。ペロブスカイト太陽電池は、日本発の太陽電池であり、2009 年に 3.8%[1] の効率が報告されてから 10 年足らずで 20%以上に向上した実績は、太陽電池の中では類を見ない。一方で、短期間の高効率化が達成されたために、材料の基礎や電池機構などの解明は、従来の半導体太陽電池と違って、基礎研究の蓄積が少ない中での効率向上の競争が激しい状況になっている。それに加えて、ペロブスカイト材料自身の安定性のみならず、ホール輸送層 (HTM) の安定性や電極構造の制御が困難なことなどから、基礎的な知見が得られにくい現状である。ペロブスカイト太陽電池の基本構造は図 1 に示しているように、一般にはペロブスカイト材料 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: MAPbI_3) の両側を、励起された電子を収集する電子伝導層 TiO_2 と透明電極 FTO (フッ素ドープ酸化スズ)、ホールを収集するホール輸送層と金電極 Au で構成されている。ペロブスカイト太陽電池のセル効率はすでに 22%台[2]の変換効率が報告されているが、性能のバラつきが大きく、大面積の電池の高変換効率の実現は容易ではない。再現性が得られにくい中、報告された論文では数多くのセルを作製し効率の分布ピークを持ってセルの特性を議論することが多く、また電流電圧特性は小さい開口面積で評価されたものがほとんどである。ペロブスカイト材料のバンドギャップは組成によって制御できるが、一般的な材料は 1.5eV 程度であり、そのため起電力も 1eV 程度得られている。シリコン太陽電池の起電力よりは高いが、電圧損失は 0.5V ぐらいであり、決して小さくない。通常の pn 接合型太陽電池の起電力は不純物のドーピングでフェルミエネルギーの差を制御し起電力を得るので、電圧損は接合機構で理解できる。

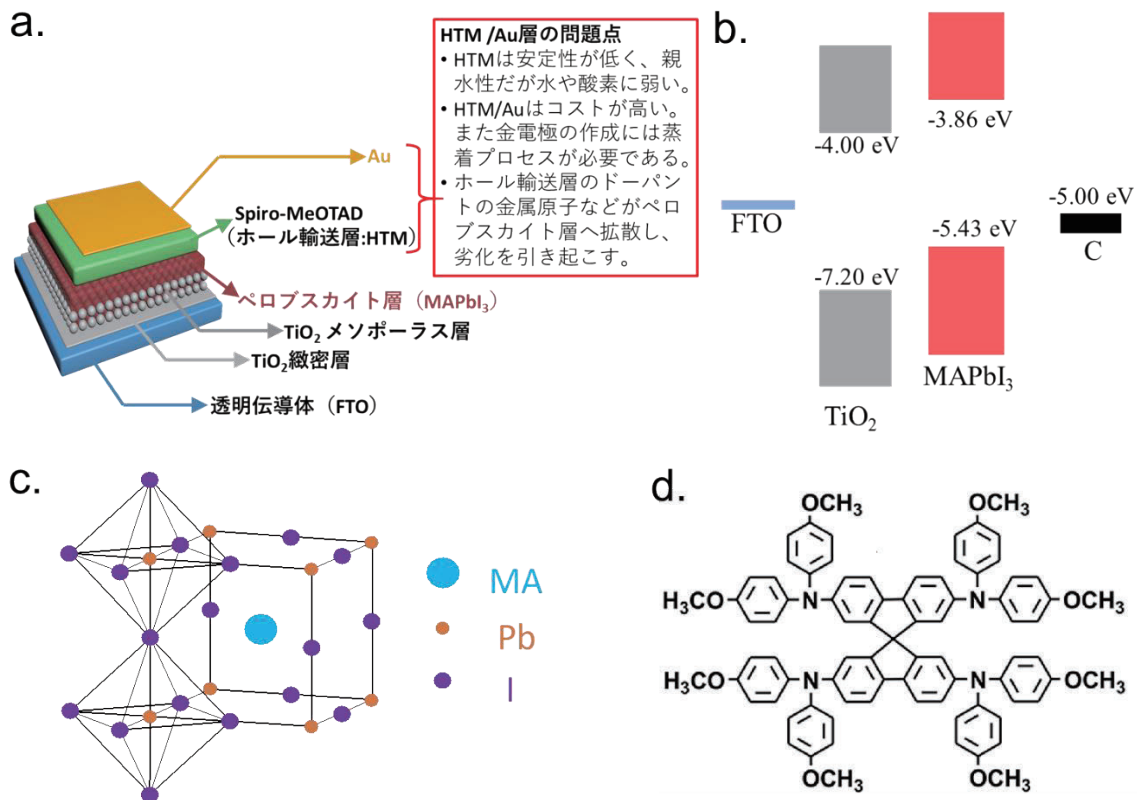


図 1 a.ペロブスカイト太陽電池の構造, b.エネルギー構造 (文献[3]), c.典型的なペロブスカイト光吸収体, d.ホール伝導体 spiro-OMeTAD

ペロブスカイト太陽電池の場合は、まだ十分に接合メカニズムは理解されておらず、光に励起された電子・ホールはどのようにエネルギーを失っているかはまだ明らかではない。しかし、電子とホールを引き出す両側の接合界面は重要な役割をしていることは予想できる。これらの界面がどのように太陽電池の性能に影響するかを理解するために、様々な電子構造或いは仕事関数を持つ材料を用いて検討する必要がある。

一方で、これまで電池の安定性や劣化に関わる様々な現象が報告されているが、まだ十分に解明されていない。セルの劣化は大まかにペロブスカイト材料、電極材料、またその接合界面の劣化に分けられるが、それらの劣化はお互いに影響を及ぼし、完全に区別することができない。ペロブスカイト材料は、水を吸着することで $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの水和物が形成され、最終的に PbI_2 と変化してしまう機構がよく知られている。また、欠陥やイオンの拡散・移動がしやすいことも安定性が低い一因と考えられている。これらの劣化現象は光や熱などによって更に加速されることも予想できる。

更に、一般にホール輸送層 (HTM) に用いられている P-type の spiro-OMeTAD 電極材料 (図 1d) も水分が吸着しやすく安定性が低いため、ドーパントのリチウムイオンがペロブスカイト中に拡散するなど、様々な要素がペロブスカイト材料そのもの、あるいは接合界面の劣化を引き起こす。これらの劣化因子の除去・制御が、ペロブスカイト太陽電池の実用化にとって非常に重要な課題であり、より安定性の高いペロブスカイト材料、ホール伝導体の開発が求められている。HTM/Au を使わない代替電極の研究の中で、共有結合で結合されており有機 HTM や Au より安定性が高く、またコストも安い炭素のみを使用するペロブスカイト太陽電池が注目されている。図 1b に、従来のペロブスカイト太陽電池に前出の炭素を電極にした場合のエネルギー構造を示す[3]。まだ研究例の少ない炭素材料を電極に用いる課題は、

- 1) ペロブスカイト材料と炭素材料の接合方法の確立
- 2) ペロブスカイト太陽電池における炭素電極のホール収集効率の検討
- 3) 安定性と耐久性の検討

などが挙げられる。

しかし、これまでの研究は、主に炭素電極を用いたことで従来の電池に比べて大きく性能が劣ることはないという効率向上を目指したものであり、上記の課題は詳細に検討されていない。次の文節にその研究動向をまとめる。

2. ペロブスカイト太陽電池の炭素電極の研究動向

ペロブスカイト材料を色素増感型太陽電池の増感材として研究を始めた宮坂らが 2012 年頃にいち早く炭素材料を電極に用いたセル (効率 0.37%) を報告した[4]。その一年後に Ku らのグループが 6.6%のセル効率[3]を達成し、更に数年後、現在最高効率が 15%以上と報告されている。表 1 に、最近の研究例をまとめた。

表 1 炭素電極の研究例

炭素電極	作製法	面積 (cm ²)	Voc ^{*1} (V)	Jsc ^{*2} (mA/ cm ²)	FF ^{*3}	効率 (%)	参考 文献
Graphite	PbI ₂ (1 M)をスピンコーティング →炭素分散液をドロップ→MAI 溶液(100 μL 10mg/mL)をスピ ンコーティング <方法:図 2-②>	0.096	0.93	10.30	0.64	6.13	[5]
MWCNT		0.096	0.88	15.60	0.75	10.30	[5]
Carbon black		0.096	0.90	15.98	0.65	9.35	[5]
CNTs	PbI ₂ (1 M)をスピンコーティング →MAI 溶液(8mg/mL)に 20 分 浸漬→CNT 膜を載せ、数滴ト ルエンをドロップ <方法:図 2-④>	0.16	0.88	15.46	0.51	6.87	[6]
T-CSCNT-50 (thermally treated cross-stack superaligned CNTs) 50 layers	TiO ₂ 層の上にアルミナ層をスピ ンコーティング→炭素分散液を ドロップ→20 μL MAPbI ₃ 溶液 をドロップ・乾燥→100 μL MAPbI ₃ 溶液をスピンコーティ ング <方法:図 2-③>	0.12	0.840	16.21	0.69	9.37	[7]
I-CSCNT-50 (iodine doping)		0.12	0.853	17.22	0.71	10.54	[7]
Carbon paste (carbon black + graphene)	PbI ₂ (1.2 M) をスピンコーティ ング→MAI 溶液(1mg/mL)に浸 漬→カーボンペーストをスク リーンペイント <方法:図 2-④>	0.07	1.04	21.27	0.65	14.38	[8]
		1	0.99	19.63	0.50	9.72	
SWCNT	アルミナ層、カーボン層をスク リーンペイント→1.5 μL PbI ₂ 溶 液をドロップ→MAI 溶液 (10mg/mL)に 15 分浸漬 <方法:図 2-③>	0.196	1.01	21.26	0.69	14.7	[9]
Mesoscopic Carbon	TiO ₂ 、アルミナ、カーボン層をス クリーンペイント→3 μL MAPbI ₃ 溶液をドロップ <方法:図 2-③>	0.09	0.893	22.43	0.75	15.0	[10]
B-MWCNT (Boron doped)	TiO ₂ 、アルミナ、PbI ₂ 層をスピ ンコーティング→B-MWCNT/クロ ロベンゼン溶液をドロップ →MAI 溶液(1mg/mL)に 12 時 間浸漬 <方法:図 2-①>	0.08	0.92	21.50	0.77	15.23	[11]
Carbon black +Graphite	スピンで多孔酸化チタン、アル ミナ、カーボンブラック/黒鉛層 を作る MAPbI ₃ (SrCl ₂) _x 溶液をドロップ する <方法:図 2-③>	0.16	1.05	20.18	0.75	15.9	[12]

*¹ Voc; 光起電力(開放電圧). *² Jsc; 電流値(短絡電流). *³ FF; 形状因子(Fill Factor).

炭素電極をペロブスカイトに導入する場合は、作製法の工夫が重要である。炭素材料に加えて接合をどう作るかは接合特性を大きく左右する。一般的に、FTO 基盤に緻密な TiO_2 とメソポーラス構造の TiO_2 を形成させ、その後ペロブスカイト材料は **one-step** あるいは **two-step** 法を用いる。ここで、**one-step** 法の場合には、炭素との接合を形成させる方法として、ペロブスカイトを作製してから、炭素をペロブスカイトに固定する方法の他に、炭素を予め TiO_2 を絶縁体 (Al_2O_3) でコーティングをした後、その上に炭素を固定し、ペロブスカイトの前駆体をスピニングによって形成する。一方で、**two-step** 法を採用する場合にも、炭素をペロブスカイトに固定する方法に加えて、メソポーラス構造の TiO_2 に PbI_2 膜を形成させ、その上に炭素を固定した後、MAI（ヨウ化メチルアンモニウム）溶液に浸すという方法が用いられている。炭素を固定・接合する方法として、溶媒に分散した炭素を滴下する、ペースト状の炭素をスクリーン印刷、炭素膜を溶媒で濡らして接着するなどの方法がある。いずれにしても、コストが低く簡便な方法で特別な装置を必要としない点においても HTM/Au 電極の作製法と比べて秀でている。表 1 に示した作製法の模式図を図 2 に示す。

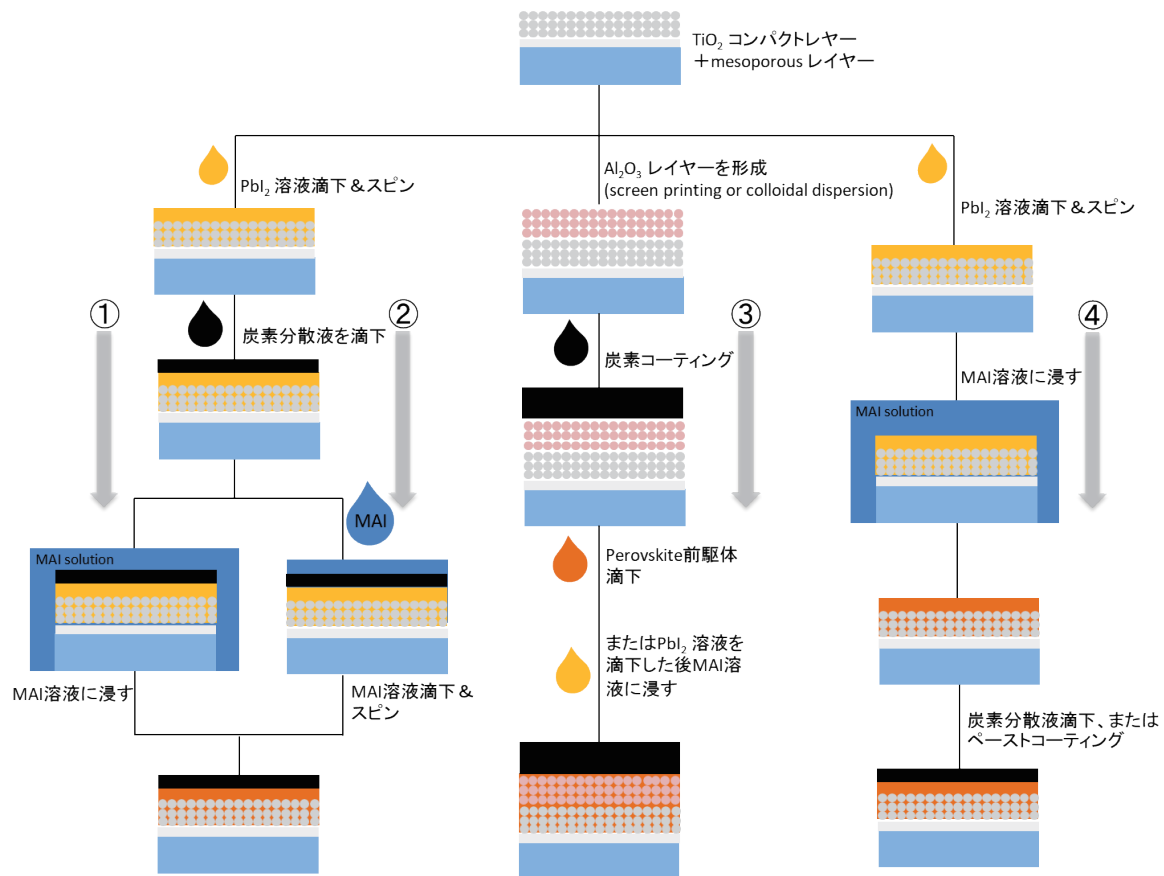


図2 炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

表 1 からわかるように、炭素電極を用いた場合、 V_{oc} 光起電力は基本的に 0.9~1V 前後のものが得られるものの、効率が 6~15%と開きが大きい。その違いは、 J_{sc} 電流値 10~23mA/cm² および FF (形状因子) の違いに起因するところが大きい。電流値を最適化するためには、光に励起されたキャリアの寿命を長くするためにペロブスカイトの結晶構造の制御を始め、電荷移動を速やかに行える接合界面が重要だと考えられる。また、両電極に収集された光電流は、ダイオードに直列或いは並列抵抗によっても取り出せる電流値や FF が低減してしまうことが予測できる。並列抵抗を大きくし、リーク電流をなくすることが重要である。具体的に、炭素がセル作製プロセスにペロブスカイトの粒界や欠陥に入り込んで、キャリアの再結合を引き起こす場合、シャントパス（並列抵抗）が形成され、 J_{sc} を引き下げ、FF も小さくなる。シャントパスやセルの抵抗（直列抵抗）などは作製法や条件の改良によって、改善することが可能であり、電極材料そのものの優劣を判断するには、接合界面における電荷移動に注目し、キャリアの収集効率（collection efficiency）を評価する必要がある。そう考えると、単純組成のペロブスカイト材料（MAPbI₃）を用いた場合、現在最も高い効率が報告されているのは、ホウ素ドープの多層カーボンナノチューブを電極に用いたセル（表 1 の文献 7）である。その理由として、ホウ素ドープによってホール伝導が増すことや仕事関数が大きくなることなどが挙げられているが、表を見てわかるように他の炭素と比べて J_{sc} も V_{oc} も大きな差はなく、FF の改善によって効率が高くなることがわかる。したがって、ホール伝導が増すこと、仕事関数が大きくなることがホールの収集効率の向上につながる結論はまだ明らかではない。

ペロブスカイト太陽電池の原理を理解し、効率や安定性の向上を図るために、今後は炭素電極の仕事関数などを制御して、詳細な検討をすることが必要である。炭素電極を用いた報告では、ホウ素ドープ MWCNT 以外の論文に用いた炭素は、carbon black、MWCNT、カーボンペーストなど様々の炭素があるものの、炭素電極の構造や仕事関数は十分に制御されていない。

本研究グループは、昨年欠陥や酸素官能基を制御した炭素のペロブスカイト太陽電池への応用を検討し始めたところで、まだ十分な性能が得られていないが、これまでの結果から見えた炭素電極の課題について述べる。

3. カーボンナノチューブ電極を用いたペロブスカイト太陽電池の開発

3.1 カーボンナノチューブの構造制御

背景で述べたように、炭素の仕事関数を制御した電極を用いた研究が必要である。本研究グループでは、これまで多層カーボンナノチューブの構造制御を行い、特に燃料電池の空気極として炭素の酸素還元触媒の評価を行ってきた[13]。MWNT に欠陥を導入することで、エッジに官能基を形成させ、電子構造を変化させ、仕事関数を制御することが可能だと考えられる。今回の研究では、未処理の MWNTs、500℃の空气中で加熱処理した HMWNTs、混酸によって酸処理した AMWNT (O 含有量: 6.3 at.%)、触媒微粒子を用いてホール欠陥を形成させた DefMWNT、AMWNT と DefMWNT を 900℃の Ar 不活性雰囲気中で酸素官能基を除去した AMWNT-900Ar と DefMWNT-900Ar、DefMWNT を 500℃の Ar 不活性雰囲気中で酸素官能基を除去した AMWNT-500Ar の試料を用いて UPS¹⁾ (真空) と PESA²⁾ (空気) の二つの測定方法で仕事関数を測定した。XPS³⁾によって評価した酸素原子含有量と合わせて、表 2 のような結果が得られた[13]。欠陥に形成した酸素官能基の中、カルボニル基が仕事関数に強く影響を及ぼすことが明らかになった。今回の研究の結果から、構造制御により多層カーボンナノチューブの仕事関数が 4.28 eV~4.84 eV (4.74eV~5.31 eV)

¹⁾ UPS (紫外光電子分光法, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

²⁾ PESA (大気中光電子分光法, Photo-Electron Spectroscopy in Air)

³⁾ XPS (X 線光電子分光法, X-ray Photoelectron Spectroscopy)

の広い範囲で制御できることがわかった。以下、通常のペロブスカイトに用いる HTM (5.22eV) と Au (5eV) に近い仕事関数を持つ AMWNT を用いてセルを作製し IV 特性を評価した。

表 2 様々の MWNTs の仕事関数[13]

Sample	Oxygen (at.%)	Φ_{UPS} (eV)	Φ_{PESA} (eV)	$\Delta\Phi$ (eV)
RMWNTs	0.7	4.28	4.82	0.54
HMWNTs	1.2	4.53	4.92	0.39
AMWNTs	6.3	4.77	5.31	0.54
DefMWNTs	4.6	4.75	5.22	0.47
AMWNT-Ar900	1.3	4.32	4.76	0.44
DefMWNT-Ar900	1.6	4.33	4.74	0.41
DefMWNT-Ar500	3.1	4.62		
ADefMWNTs	9.3	4.84		

3.2 セルの作製方法と構造

AMWCNT 電極を用いた。セルの作製は図 2-④の方法を採用した。図 3 にメソポーラス TiO_2 層の上に形成した PbI_2 膜の電子顕微鏡像を示す。表面には多少円孔がみられたが、断面写真から、全体的に緻密な膜が形成されていることがわかった。MAI 溶液に浸し、ペロブスカイト層を形成した後、MWCNT の分散液を滴下し自然乾燥のみでセルを得た。図 4 に AMWNTs 電極の光学顕微鏡写真を示す。見てわかるように AMWNTs の凝集によって、電極は緻密にできていない。図 4 にペロブスカイトと層の表面写真と得られた面積 $0.2cm^2$ のセルの IV 特性を示す。Voc が 0.9V 以上で、電流も $16mA/cm^2$ 以上あるが、表 1 に示した既往研究の中で、CNT 電極を用いて同じく図 2-④の方法を使ったセルと比べて効率は高いものの、FF が 0.53 であるため効率が 8%程度であった。

通常、太陽電池の IV 曲線はセルに直列する抵抗とダイオードに並列する抵抗によって、FF が小さくなる。直列抵抗と並列抵抗の計算は、IV 曲線における Isc と Voc 付近の勾配により求めることができる。AMWNT 電極を用いた複数のセルについて抵抗の解析を行った結果と共に Jsc、Voc、効率、FF を図 5 に示す。図を見てわかるように、Voc が 0.9V 前後で安定しているが、Jsc に開きがあり効率が 6~9%の範囲であった。最も高効率を持つセルは、並列抵抗（シャントパスの抵抗）が最も大きく、直列抵抗が最も小さいものである。効率、あるいは FF は並列抵抗と強い相関があることがわかった。したがって、異なる仕事関数による接合界面の特性を解析し、電極のキャリアを引き出す性能の優劣を議論するには、セルの作製に工夫を施し、シャントパスをなくす必要がある。表 2 に示した MWCNT のセルにおいて、高い FF を持つ効率の高い電池 (15%) は TiO_2 層にアルミナ層をコーティングしていることが構造の特徴である。これは炭素と TiO_2 層間にシャントパスの形成を防いだ結果を示唆する。

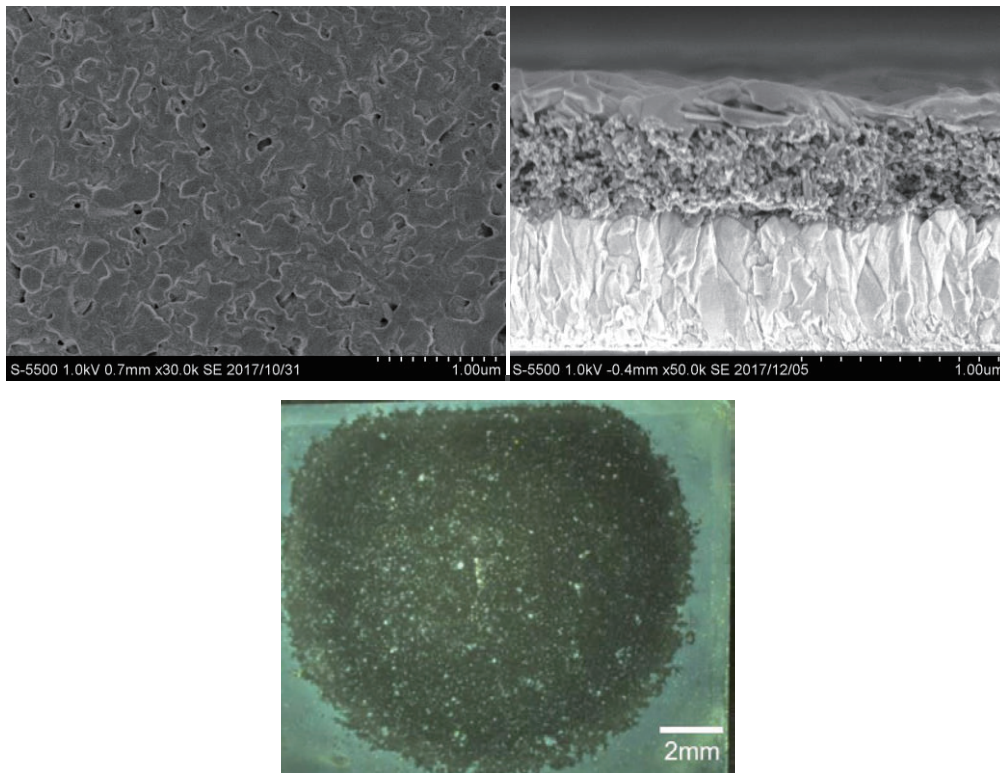


図 3 PbI₂ 膜の表面と断面の電子顕微鏡像（上）と光顕微鏡写真（下）

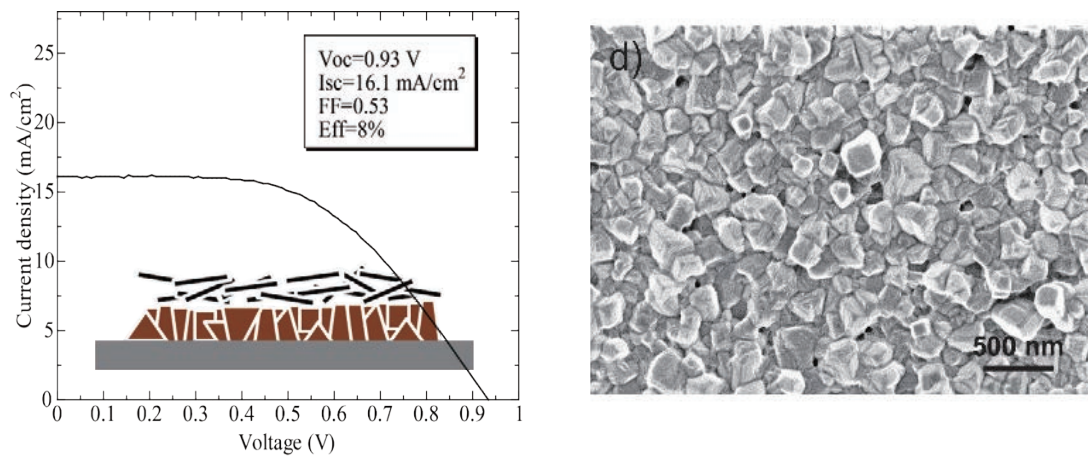


図 4 酸処理したカーボンナノチューブ（AMWNT）炭素電極の
典型的な IV 特性（左）と電子顕微鏡像（右）

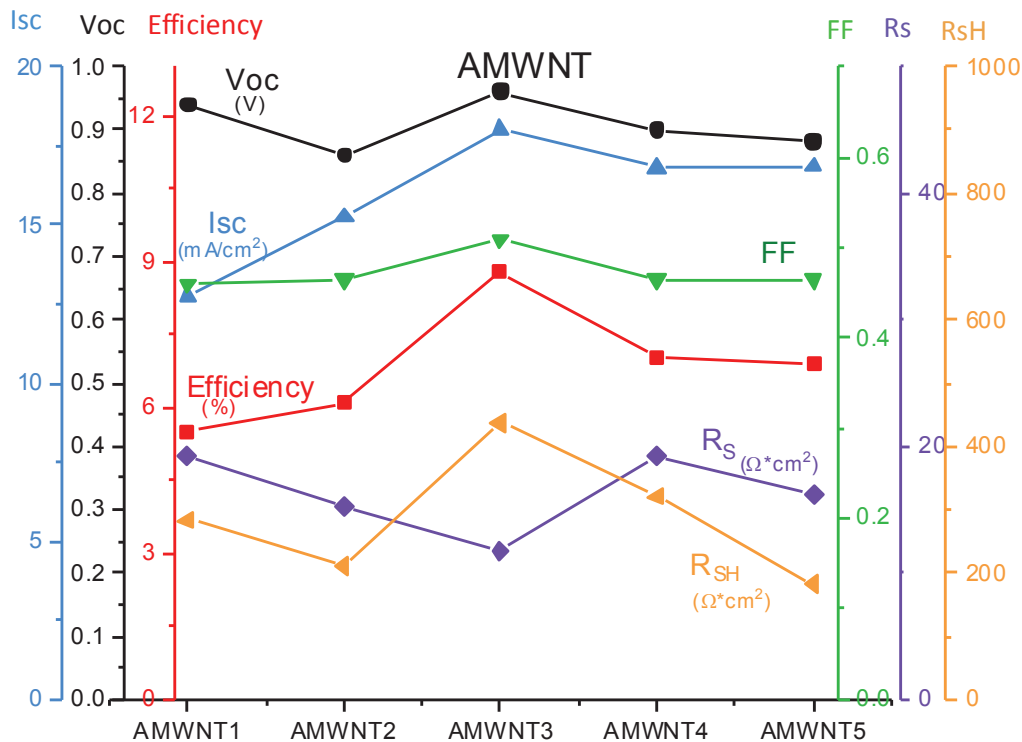


図 5 酸処理したカーボンナノチューブ炭素電極の性能特性

4. 政策立案のための提案

薄膜化合物系半導体太陽電池の一つであるペロブスカイト太陽電池は、簡便な低温プロセスにより作製できるとともに、2009 年に 3.8%と報告された効率が 10 年弱の間に 20%以上に向上するなど、高効率の次世代太陽電池の有力な技術の一つとして位置づけられる。

しかし、従来のペロブスカイト太陽電池には材料の劣化と性能の低下、環境影響の懸念等、克服すべき課題もある。本提案の炭素電極を用いた太陽電池は、従来の HTM/Au 層を用いたものに比べ、簡便な溶液法により作製可能でありセルの安定性の向上も期待できる、等の特徴があり、これらの課題を克服する可能性を有するとともに既に 15%以上の効率も報告されている。

このため、炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池を、次世代の太陽電池の研究開発における有力な技術の一つとして位置づけ、開発対象に含めることを検討すべきである。

今後の開発に際しては、特に以下の 3 点が克服すべき課題として重要である。

1) ペロブスカイト材料と炭素材料の接合方法の確立

炭素は微粒子や繊維、チューブ構造など、様々な構造を持つものがあり、ナノ炭素を湿式の方法でペロブスカイトと接合させ高い性能を得るために、接合界面の緻密化、均一化、大面積化などが重要である。またその構造は安定性においても重要だと考えられ、作製プロセスの最適化が不可欠である。

2) ペロブスカイト太陽電池における炭素電極のホール収集効率の検討

光励起でペロブスカイト中に生成したホールを速やかに引き出せることが電極の要件と

して求められる。炭素電極の電子構造や仕事関数を制御し、電極の仕事関数がホール収集効率に与える影響を明らかにする必要がある。

3) 安定性と耐久性の検討

従来のペロブスカイト太陽電池について、水分や光、不純物などによる様々の劣化現象が報告されている。炭素を電極に用いる場合は、水における安定性の低い HTM や Au などによる劣化は抑えられると考えられる。しかし、光や水による劣化メカニズムは完全に除外することができないので、セル劣化速度と試験条件の関係を定量的に検討し整理する必要がある。

参考文献

- [1] Kojima Akihiro, et al., Journal of the American Chemical Society, 131.17, 6050-6051, 2009.
- [2] Yang Woon Seok et al., Science, 356.6345, 1376-1379, 2017.
- [3] Ku Zhiliang et al., Scientific reports, 3, 3132, 2013.
- [4] A. Kojima et al. in: Meeting Abstracts, no.8, The Electrochemical Society, 352-352, 2007.
- [5] Wei Z. et al., J. Mater. Chem., A 3, 24226–24231, 2015.
- [6] Li Z. et al., ACS Nano, 8, 6797–6804, 2014.
- [7] Luo Q. et al., J. Mater. Chem., A4, 5569–5577, 2016.
- [8] Chen Haining et al., Advanced Energy Materials, 6.8, 2016.
- [9] Li H. et al., Nanoscale, 8, 6379–6385, 2016.
- [10] Tsai Cheng-Min, et al., Journal of Materials Chemistry, A5.2, 739-747, 2017.
- [11] Zheng Xiaoli, et al., Nano letters, 17.4, 2496-2505, 2017.
- [12] Zhang Hua et al., Advanced Materials, 29.15, 2017.
- [13] Bo gong et al., Carbon, Volume 114, Pages 526-532, 2017.

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に 関する提案

平成 30 年 8 月

Strategy for Hole-transport-material-free Perovskite Solar Cells Using Carbon-based Electrodes

Strategy for Technology Development,
Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2018.8

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

- 提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 特任研究員 脇 慶子 (Keiko WAKI)
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4 階
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273 E-mail : lcs@jst.go.jp

<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2018 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。
