

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

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 (Vol.2)

令和 2 年 3 月

Strategy for Hole-Transport-Material-Free Perovskite Solar
Cells Using Carbon-Based Electrodes (Vol.2)

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-FY2019-PP-15

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伝導体 HTM/Au を設けることで、電圧・電流を発生させる。本提案書で紹介する研究で、低コストで高安定性を有する電子伝導材の炭素 (カーボンナノチューブ) 電極のみを、HTM/Au 電極の代わりに用いてセル特性を評価した結果、官能基の導入が電池の再現性、安定性を向上させることが明らかになった。接合界面における電極とペロブスカイト層の相互作用強化が電池性能と安定性の鍵になることについて報告する。

Summary

The emergence of organometal halide perovskites solar cells brings great hope to both photovoltaics research and the industry due to their excellent performance and relative ease of processing. Many issues, however, must still be overcome before their practical application, such as reproducibility and stability. In our study, hole-transport-material-free perovskite solar cells using carbon nanotube electrode CNTs were studied in depth. In this proposal, the ability of functionalized CNTs to bond to perovskite is shown and hole-transport-material-free perovskite solar cells using carbon electrodes are revealed to improve 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の背景.....	1
2. CNT 電極を用いたペロブスカイト太陽電池の作製とその再現性.....	2
3. まとめ.....	7
4. 今後の検討課題.....	8
参考文献.....	8

1. ペロブスカイト太陽電池の炭素電極の研究の背景

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。典型的な構造は、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 : \text{MAPbI}_3)$ の両側を、励起された電子を収集する電子伝導層 TiO_2 と透明電極のフッ素ドープ酸化スズ (FTO)、ホールを収集するホール伝導層 (HTM) と金電極ではさむ構造になっている。実用化のための課題として、高効率化、大面積化、耐久性向上などが挙げられる。中でも、材料の安定性が低いことやペロブスカイトの結晶化が制御しにくいことから、作製したセルの再現性が得られにくいことがまず大きな問題となっている。一般に、光吸収層であるペロブスカイト材料だけではなく、ホールを収集するための HTM/Au 電極も高湿度の環境下で劣化し、電池の安定性を下げることが知られている。現在、水分を排除する環境下で作製・封止されたセルにおいて、発電効率 25%以上が報告されているが、再現性や安定性に課題があり、非常に小さい面積においてしか高効率を得られない問題があり、実用に資するとは言い難い。

従来の HTM/Au 電極に代わり、安定性向上とコスト低減への期待から、炭素材料を使用する HTM フリーのペロブスカイト太陽電池が近年注目されている。しかし、報告されている発電効率は HTM/Au 電極を使用した場合よりも低く、ペロブスカイト層で光励起されたホールを速やかに引き出すためには、界面での電荷移動抵抗を下げることなどが必要である。図 1 に近年報告された HTM/金属電極を持つ高効率のペロブスカイト太陽電池[1]と炭素電極を用いたセルの効率遷移を示す[2-4]。HTM を使用した電池はすでに 25%以上、HTM フリー炭素電極を用いたセルでも 15%以上の効率を達成したと報告されたものの、いずれも小さい面積で得られた結果であり、再現性や安定性の課題を浮き彫りにするものと言える。

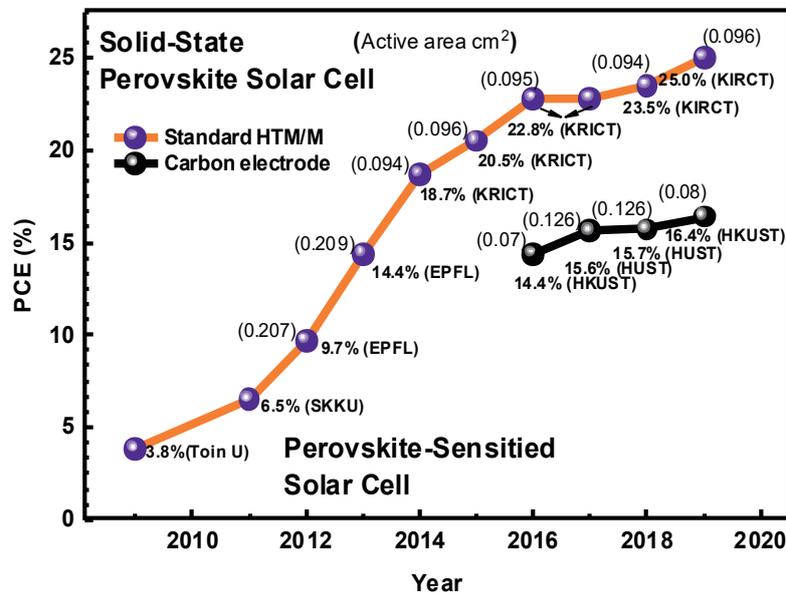


図 1 ペロブスカイト太陽電池の効率の変遷
 (文献[1,2-4]を元に作図)

その一方で、HTM フリー炭素のみの電極も材料の組み合わせによって 16.4%の効率を達成できることは炭素電極のポテンシャルの高さを示している。我々は長年多層カーボンナノチューブ (CNT) を用いて作成した紙状電極 (bukypaper: BP) の欠陥制御の研究を行っており (例えば[5])、カルボキシル基 (-COOH) やフェノール基 (-OH) などの酸素官能基を導入すると、炭素の仕事関数や電気化学的な性質を変化させることが可能であると提案してきた。また、仕事関数などの電子構造の影響のみならず、官能基を導入した CNT はペロブスカイト材料との相互作用を変化させ、異なる接合界面の形成や電荷移動プロセスに大きく影響すると考えている。そこで本提案書で紹介する研究[6]では、このようにペロブスカイト材料と強い相互作用を持つ CNT と未処理の CNT を用いた電極でセルの特性を検討することで課題を明らかにし、炭素電極の開発の指針を示すことを目的とする。

2. CNT 電極を用いたペロブスカイト太陽電池の作製とその再現性

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は、接合界面の緻密化、均一化、大面積化などが必要である。また、その構造が特に接合界面の安定性において重要だと考えられ、よって作製プロセスの最適化が必要である。特に、ペロブスカイト膜との相互作用がファンデルワールス力のような弱いものでは、強固な接合界面を得ることが困難だと予想される。そこで官能基の導入、特にペロブスカイトまたはその前駆体である PbI_2 の I 原子と水素結合する H 原子を含む官能基が望ましい。本研究[6]では、非常に簡便な二段階溶液法 (図 2) を用いてセルの作製を試みた。

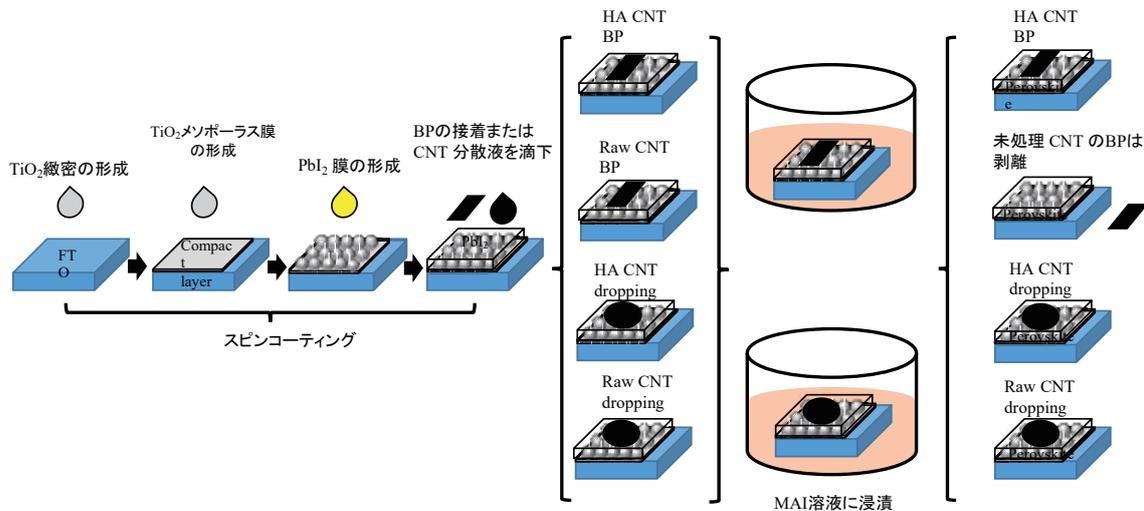


図 2 CNT を用いたペロブスカイト太陽電池の作製プロセス (二段階溶液法)
 (文献[6]を元に再作図)

その結果、官能基を修飾した BP はメチルアミンヨウ化水素酸塩 (MAI) 溶液に浸して数時間放置しても電極が剥がれない一方で、官能基なしの BP では電極が剥がれ落ちるため電池の作製が困難である。これは、 PbI_2 薄膜中の I と BP 中の酸素官能基が強い相互作用を持つことを示唆している。そこで、官能基の効果を確かめるために、官能基ありの BP 電極を使った HADセルに加えて、BP ではなく CNT の分散液をドロップする方法でもセル (HAD、RD) を作製した。得られた電池の初期変換効率は 3~8% であり、IV 曲線 (図 3(b),(d),(f),(h)の赤線) を見てもばらつきが

大きく再現性が得られていないことがわかる。これらのセルの経時変化を調べるために、試料を乾燥剤入りのケースに入れて常温常圧で長期間保管し、相対湿度 (RH) が 20 ~ 50% の条件下において異なる頻度で測定を行なった。その結果、官能基を有する HAPB は長期間保存することによって IV 特性が改善され効率が上がった (図 3(a),(b)) のに対して、HAD は改善するグループ (図 3(c),(d)) とそうではないグループ (図 3(e),(f)) があつた。また、官能基のない RD は劣化した。さらに、乾燥剤入りの試料ケースに保管して常温常圧で一定時間放置するだけで、CNT に導入した -COOH、-OH などの酸素官能基が時間の経過とともに MAPbI₃ 膜と強い相互作用を有し、その構造が本来持つべき電流-電圧特性にまで次第に向上することが明らかになった。インピーダンス測定から、電池を暗所に放置すると MAPbI₃/CNT 界面の抵抗のみならず、特に変換効率が 3% 程度しかないセルは初期において MAPbI₃/TiO₂ 界面の電子移動抵抗も大きかったが、時間が経つと低下することもわかつた。その一例を図 4 に示す。これらの結果は作製プロセスの精度が多少悪くても、酸素官能基が存在することで、常温常圧でペロブスカイト結晶内部の再構成だけではなく、接合界面も再構成されることによって強固に安定化することを示唆している。ここで興味深いのは、HAD のセルの経時変化である。HAPB と同様に、効率の上昇が見られるグループ (図 3(c)) の初期の IV 曲線は印加電圧が 0 付近の電流がほぼ一定 (電流曲線がフラット) である。一方で効率の上昇が見られないグループ (図 3(e)) は、初期の IV 曲線は印加電圧が 0 付近の電流が、電圧の増大に伴い顕著に下がっていることがわかつた。これは、電子とホールが再結合するシャントパスがあることに起因すると考えられる。つまり、電圧を印加することによって、シャントパスを経由して逆電流が生じるために、光電流が下がるのである。このように、初期の特性の違いは膜内の結晶の質と接合界面の質に左右される。これは、ペロブスカイトの結晶が非常に低い活性化エネルギーをもち、容易に形成される少しの条件の揺らぎでも大きく結晶構造に影響するためだと推測できる。電子顕微鏡で CNT 電極を剥がして観察した像を見ると、結晶のサイズはどれもバラバラで再現しにくいことがわかつた。一例を図 4 に示す。

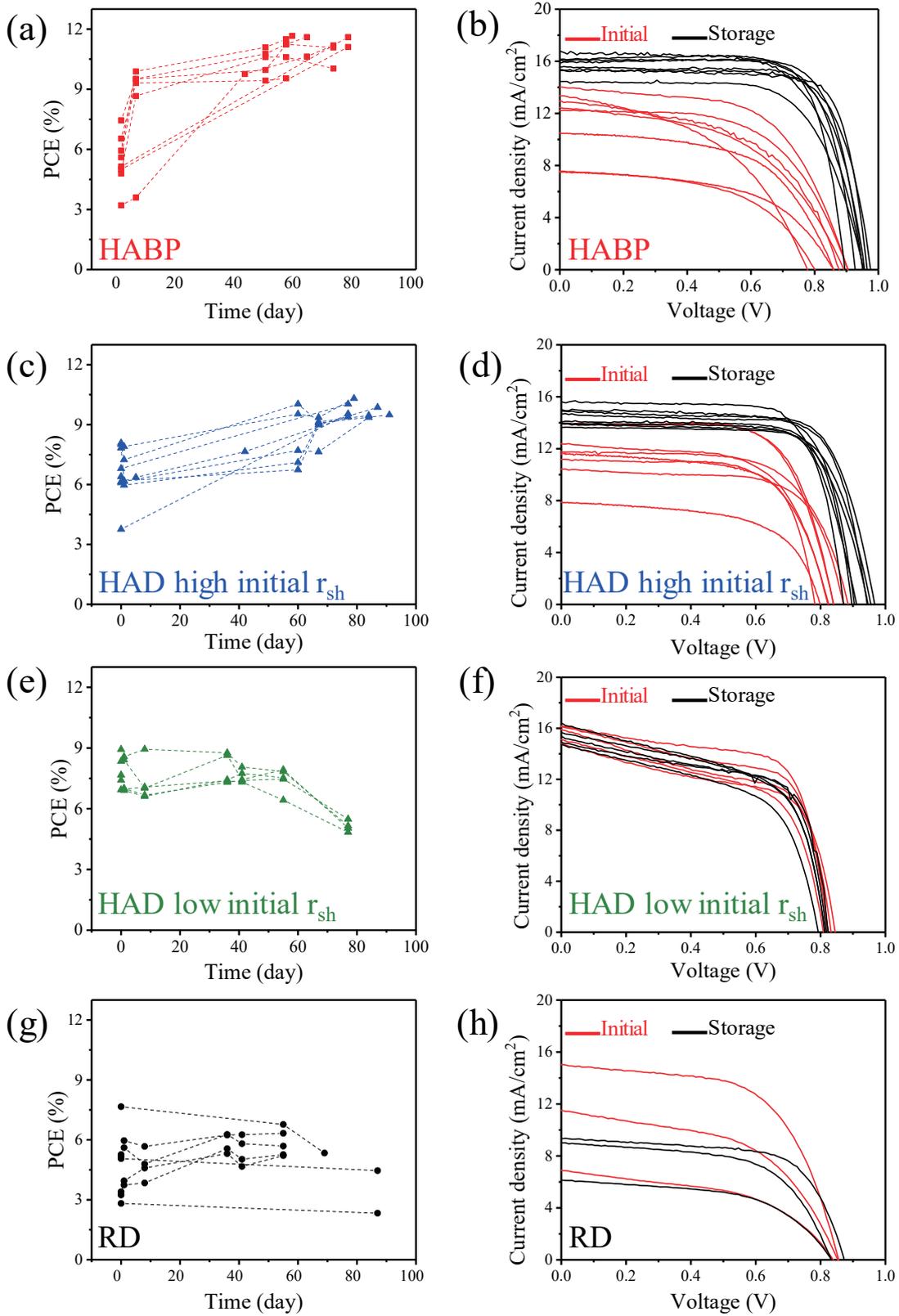


図3 様々なセルの効率の経時変化 (左、(a),(c),(e),(g)) とIV曲線 (初期:赤、数十日放置後:黒)
 (文献[6]を元に再作図)

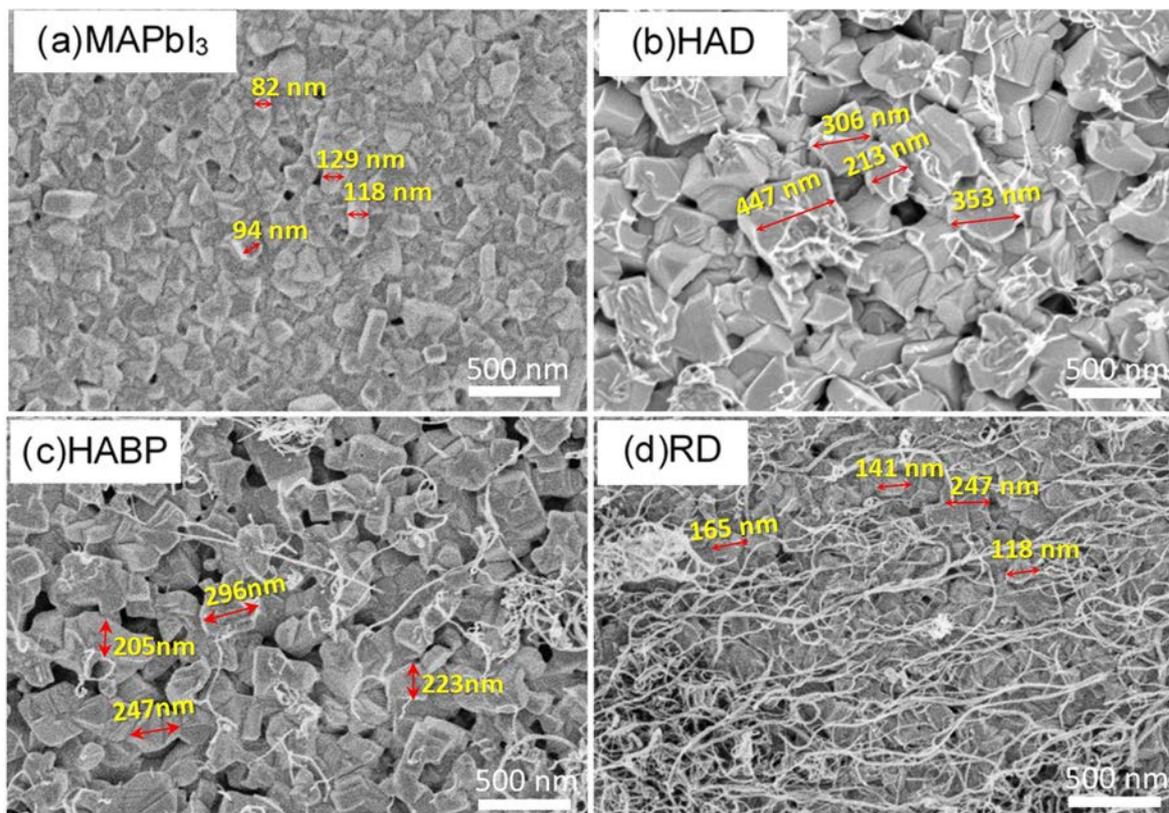


図4 (a)MAPbI₃のみを成長させた膜と(b)HAD, (c)HABP, (d)RD セルの表面に CNT を除去した界面の電子顕微鏡像 (文献[6]を元に再作図)

図4を見てわかるように、同じ官能基を修飾したCNTを使っても結晶のサイズは異なる。また、官能基のあるCNTを使った場合は空洞の多い膜ができており、高い効率は期待できないこともわかる。官能基には結晶を大きく成長させる効果があることから、官能基と強い相互作用をしている結晶核が選択的に成長する可能性があると考えられる。いずれにしても、MAI溶液に浸したPbI₂膜にMAIが拡散して結晶化するプロセスは、数多くの因子に影響されるため現象が複雑であり、制御も困難であるため、ここではその検討は行わないことにした。高い効率を得るために緻密で空洞の少ない膜の形成が重要であるため、既往の研究では様々な溶媒を用いるなどプロセスを工夫した報告が数多くある。本研究[6]では、制御しにくい結晶成長というペロブスカイトの特性に着目した。MAPbI₃中のイオンが拡散しやすいことがこれまでの研究で知られており、それが劣化要因の一つでもある。その特性を逆に利用し、炭素電極が接合界面を水分から保護することができれば、ペロブスカイトが簡単に再結晶化し、接合界面も最適化される可能性が秘められている。この現象は図3のセル性能の向上という結果で証明された。ここで、重要なのはペロブスカイト膜とCNTの接合界面の相互作用である。H原子を持つ官能基がPbI₂膜のI原子と水素結合を作ることができれば、水分子がI原子との水素結合によって劣化を引き起こすことを防ぐことが可能である。また、ファンデルワールス力のみでの接合よりも強固な界面を形成することが可能である。

図5に数十日間放置したセルの電子顕微鏡像を示す。ここでHABPのみならず全てのセルのMAPbI₃層の粒子が繋がりと、空洞が少なくなっていることがわかる。つまり、CNTの官能基あり・なしに関係なく、再結晶化のプロセスはMAPbI₃中のイオンの拡散・移動によって起きるためである。しかし、結晶が大きくなることだけでは効率の向上につながらない。官能基ありのCNTを使ったセルのみ、MAPbI₃の再結晶化に伴い接合界面が再構成され強固になることで界面の電荷移動抵抗が下がる。これは、初期ではCNTの官能基がMAPbI₃と十分に強い結合を作れないが、放置後に強い結合をする界面が増えるということを示す。図6にその変化の模式図を示す。また、このような再構成は、測定の回数や光があたる頻度、つまりエネルギーを与える強度や量によっても変わる。

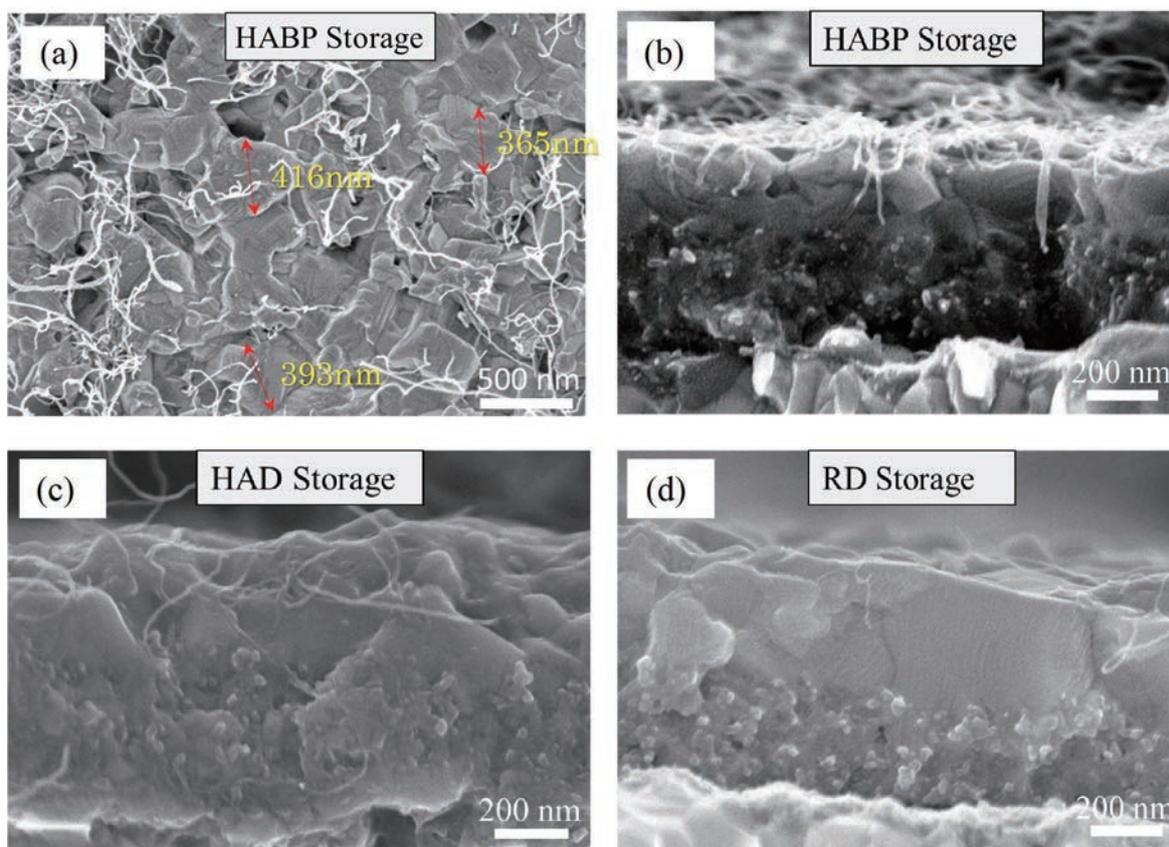


図5 数十日間放置したセルの電子顕微鏡像
(a) (a) HABPのCNT除去後の表面 (b) HABP (c) HAD (d) RDの断面
(文献[6]を元に再作図)

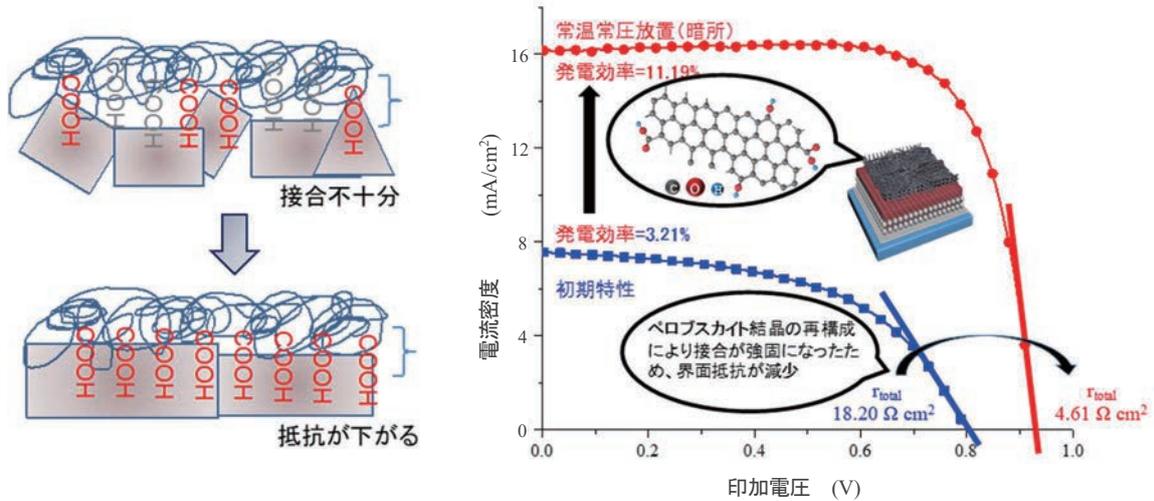


図6 界面再構成と強固化による効率向上の模式図

3. まとめ

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は、安定性の低いホール伝導体や金を使用することなく、簡便な溶液法を用いて作製することができる。これまでの報告では、 MAPbI_3 を使った典型的なセルの効率より劣るが、16%以上の効率が報告されている。しかし、これまで高い効率が得られたものは、小さい面積で評価したものであり、再現性も十分とは言えない。本研究[6]では、ペロブスカイト/電極の接合界面における相互作用が十分に強いものであれば、ペロブスカイト層が保護され、再結晶化によってペロブスカイト膜中の結晶の質も界面の質もともに向上することが明らかになった。ペロブスカイト太陽電池の高効率・高耐久・低コスト化は電極との強固な接合界面形成が鍵で、炭素材料がその役目を果たすことを本研究[6]は示した。

具体的には、セルの変換効率やペロブスカイト結晶の粒径、モフォロジーの再現性が得られにくいことを MAPbI_3 膜の結晶性や空洞の密度だけでなく、電極間の接合の強さで説明できることを明らかにした。これらのセルの経時変化を観察した結果、官能基を付与したCNTのみを電極に用いた場合、セル性能の向上が見られ、初期の効率に関係なく性能が収束することを見出した。極端な例として3%程度のものが77日程度で11%以上に向上した。これはヨウ化鉛 (PbI_2) あるいはペロブスカイト (MAPbI_3) 層と強い相互作用をする酸素官能基をCNTに導入すると、ペロブスカイト層への水分侵入が抑制され、(ペロブスカイト層は常温のイオン拡散速度が大きいため) 再構成して電極界面が強固になり、電荷移動抵抗が下がって光起電力、光電流が共に増大し、その特性が向上したためと考えられる。また、界面における接合の強さがセルの耐久性を左右する重要な鍵の一つであることを明らかにした。今後はCNTの官能基濃度、ペロブスカイト材料、作製プロセスの更なる最適化で、大面積かつ高効率の太陽電池作製を実現することが可能だと考えられる。

4. 今後の検討課題

更なる高効率化や高耐久性化のために、炭素電極の構造や仕事関数の制御、ペロブスカイト材料やTiO₂メソポーラスの最適化などの基礎研究を行うことが重要である。

以下に、今後の課題についてまとめる。

1) ペロブスカイト材料と炭素材料の接合の最適化：

ナノ炭素を湿式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、大面積化などが必要である。界面の再構成ができるものの、炭素の構造や作製法によって効率限界が決められる。特に、ペロブスカイト膜が電極以外の外部に触れることなく構造的安定性を保つためには、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すことが電極の要件としてあげられる。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：

官能基を導入した炭素電極を用いる場合、界面は保護され劣化は抑えられるが、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ため、可逆と不可逆の劣化反応を明らかにし、定量的に検討する必要がある。

参考文献

- [1] Martin A. Green *et al.*, Solar cell efficiency tables (version 54), 2019. <https://doi.org/10.1002/pip.3171>.
- [2] Haining Chen *et al.*, Advanced Energy Materials, 2016. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502087>.
- [3] Yaoguang Rong *et al.*, Nat Commun 8, 14555, 2017. <https://doi.org/10.1038/ncomms14555>.
- [4] Chengbo Tian *et al.*, Nano Energy Volume 53, November 2018, Pages 160-167.
- [5] Bo Gong, Akitoshi Ikematsu, Keiko Waki, Carbon 114, 526-532, 2017.
- [6] Jie Chen *et al.*, MAPbI₃ Self - Recrystallization Induced Performance Improvement for Oxygen - Containing Functional Groups Decorated Carbon Nanotube - Based Perovskite Solar Cells, Sol. RRL, 3, 2019. <https://doi.org/10.1002/solr.201970121>.

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

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 (Vol.2)

令和2年3月

Strategy for Hole-Transport-Material-Free Perovskite Solar
Cells Using Carbon-Based Electrodes (Vol.2)

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2020.3

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 (WAKI Keiko)
- 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/>

© 2020 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。
