



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.3)

令和3年9月

Strategy for Hole-Transport-Material-Free Perovskite Solar Cells Using
Carbon-Based Electrodes (Vol. 3)

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-FY2020-PP-16

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。本提案書では、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たペロブスカイト太陽電池を調査した結果に、炭素に官能基を導入して電池の再現性・安定性を向上させた独自の研究結果も含めて、炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の課題をまとめた。

Summary

To generate electric potential and current, conventional perovskite solar cells utilize titanium oxide (TiO_2) for collecting electrons generated by light, and the hole conducting material (HTM/Au) for collecting holes, both of which are oppositely configured on either side of a perovskite layer ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). In this paper, we present problems to be addressed for perovskite solar cells using carbon-based electrodes by taking into account the results of a survey on perovskite solar cells in which using only carbon-based electrodes of carbon nanotube, which is a low cost and highly stable conducting material, without the use of HTM/Au electrodes. We also present the results of our original research to improve the reproducibility and stability of cells by incorporating functional groups onto carbon nanotube.

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. 炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の研究動向	1
3. 炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の効率を決める要因	3
3.1 ペロブスカイト材料	4
3.2 ペロブスカイト / 炭素電極の接合	5
4. まとめと今後の課題	7
5. 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に用いられる有機無機ハイブリッド型ペロブスカイト ABX_3 は、A, B, X それぞれのサイトが、有機カチオン、金属カチオン、ハロゲンアニオンで構成されている。典型的な材料として、 $A=CH_3NH_3^+$, $B=Pb^{2+}$, $X=I^-$ となる $CH_3NH_3PbI_3$ (以降 $MAPbI_3$) が挙げられる。溶液法で容易に作製できるにもかかわらず、キャリアの寿命が長いことから、高効率の次世代太陽電池として期待されている。既に25%以上の効率が報告されているが [1]、再現性や安定性などの課題がまだ多く残されている。

ペロブスカイト太陽電池の研究としては、 $MAPbI_3$ の両側に、電子を収集するための電子伝導層 TiO_2 とホールを収集するためのホール輸送層 (HTM) を設け、それぞれ電極と金電極で外部回路に繋がる n-i-p 構造を持つ電池を対象とするものが主流になっている。さらに、ペロブスカイト材料においては、電子とホールの両方とも移動度が高く、正と負の電荷キャリアの両方を輸送できる両極性 (ambipolar) を持つため、電子輸送層やホール輸送層がなくても、励起されたキャリアが FTO や金電極に集電され高い効率を得ることができる。その中で、HTM フリー炭素電極が多く研究者に注目されている理由として、炭素電極は電気伝導性が高くかつ安定性に優れているため、HTM/Au 電極のように電池の劣化を引き起こさないことや、疎水性を持つためペロブスカイトを水による劣化から保護する効果があること、塗布で大面積化が期待できること、などが挙げられる。しかし、その一方で、微粒子や繊維状の構造を持つ炭素電極は、HTM ポリマーのような柔軟性はなく、また炭素とペロブスカイト間の相互作用が弱いことから、緻密な接合を形成することが難しいと考えられる。

さらに、接合界面の構造はセルの効率のみならず、安定性において重要だと考えられ、強固な接合界面を得ることが重要な課題である。当初は数%程度の効率 [2] しかなかったが、炭素電極材料、ペロブスカイトの膜質、セルの構造など最適化が行われ、最近では17%ほどの高効率が報告されている [3-5]。異なる研究グループによる様々な方法を用いたセルの改良は報告されているが、これらの結果をまとめて高効率と高耐久性の要因を抽出することがより重要である。本提案書ではこれらの研究報告の一部をまとめ、筆者の研究経験も含めた考察を行い、炭素電極を用いた太陽電池の研究方針を提案することを目的とする。

2. 炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の研究動向

カーボンブラック、グラファイト、ナノチューブなど様々な構造を持つナノ炭素は、いずれも固体材料であり、ペロブスカイト膜との接合を形成するために、炭素を溶液に分散してドロップする、またはペースト状にして塗布するという簡易な湿式法が一般的に用いられている。ペロブスカイトと接合させ、緻密で均一な接合界面を得るために炭素電極の制御が重要であると思われる。しかし、近年市販のカーボンペーストを用いた研究が数多く報告されており、炭素電極に特別な制御がなくとも効率が14~17%と高いものが得られている (表1 [3-13])。まだあまり検討されていないが、炭素電極の制御についての研究も報告されている (表2 [14-19])。これらの研究の相違を考察することがセルの高効率化において重要であり、本提案書で提案したい内容である。これらのセルにおいて効率を決める要因について第3節でまとめて考察をする。

HTM フリー炭素電極を用いる場合のセル構造は通常2通りが考えられる。図1に示したように、FTO ガラス上に順に TiO_2 の緻密膜→メソポラス構造を持つ TiO_2 など電子伝導層→ペロブスカイト膜→炭素電極という構造 (左) と FTO ガラス上に順に TiO_2 の緻密膜→メソポラス構造を持つ TiO_2 など電子伝導層→ ZrO_2 などの絶縁層→炭素電極→ペロブスカイト材料を細孔に充填する構造 (右) がある。

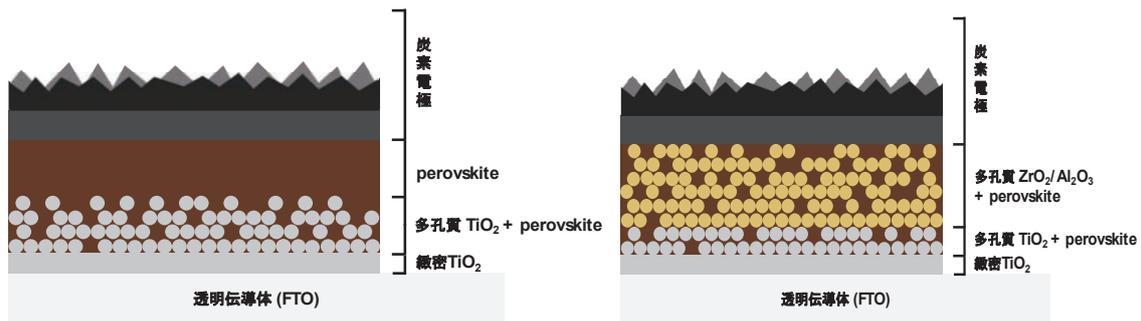


図1 炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の構成

後者の場合（表1の [3, 6, 9, 12]）は、ペロブスカイト材料が電子伝導層（ETM）とホール伝導層の両方と複合化したような構造となり、接合界面が多く形成されるのが特徴である。キャリアを収集する接合界面が多いことは界面での電荷移動抵抗を低減させる効果があると考えられる。しかし、その反面、界面での再結合が増えることやETMとHTMが接触しないように構造を制御する必要があることなどから、前者の構造を用いた研究が多い。表1に示したセル効率などの特性を見ると、両者の構造による性能の違いは特に見受けられないことが分かる。つまり、それぞれの構造に相応しいペロブスカイトの結晶などを制御出来れば効率は得られる。また、このようにカーボンペーストを使用して電極を作製する方法としては、一般的にスクリーン印刷、ドクターブレードなど容易に大面積化可能な工業的にも望ましいプロセスが用いられている。

表1 ペロブスカイト膜の制御による炭素電極を用いたセルの効率向上の研究例 [3-13]

電極	セル構造と電極の作製方法	効率向上の要因	面積 (cm ²)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	効率%	文献 (年)	Ref.
炭素ペースト (市販)	FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /ZrO ₂ /C/MAPbI ₃ (+添加物) one step(drop-casting) 炭素電極(スクリーン印刷)	ペロブスカイトに5-AVAを添加することによる、 トラップとなる欠陥濃度の不活性化。	0.07	0.855 ↓ 0.858	13.9 ↓ 22.8	0.61 ↓ 0.66	7.2 ↓ 12.84	2014	[6]
炭素ペースト (市販)	FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /perovskite*/C *Cs _{0.06} (MA _{0.17} FA _{0.83})Pb(I _{0.84} Br _{0.16}) ₃ one step(spin-coating on m-TiO ₂) 炭素電極(スクリーン印刷)	ペロブスカイト膜を形成中にCNTを含む溶液を滴 下し膜に混入することで、CNTがペロブスカイト 膜と炭素電極を連結	0.12	0.98 ↓ 1	18.07 ↓ 18.97	0.65 ↓ 0.71	11.62 ↓ 13.57	2017	[7]
炭素ペースト (市販)	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Mg-doped p-TiO ₂ /MAPbI ₃ (+添加物)/C one step(spin-coating) 炭素電極(ドクターブレード)	ペロブスカイトにTPAを添加することによる、ト ラップとなる欠陥濃度の不活性化	0.09	0.943 ↓ 0.970	19.34 ↓ 22.78	0.6114 ↓ 0.6469	11.15 ↓ 14.29	2017	[8]
炭素ペースト (市販) (graphite/carbon black)	FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (SrCl ₂) _{0.1} /C one step(drop-casting) 炭素電極(スクリーン印刷)	SrCl ₂ の添加によるトラップとなる欠陥濃度の減 少	0.16	0.95 ↓ 1.05	19.5 ↓ 20.2	0.7 ↓ 0.75	13.0 ↓ 15.9	2017	[9]
炭素ペースト (市販)	FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /MAPbI ₃ /MAPbI ₃ Br ₃ /C. One step(spin-coating) 炭素電極(ドクターブレード)	MAPbI ₃ Br ₃ の伝導帯がより高いため、炭素電極へ 電子の流れをブロックする炭素のエネルギー準位 にマッチしキャリアの再結合が低下	0.068	1.00 ↓ 1.07	18.9 ↓ 20.8	0.60 ↓ 0.73	11.3 ↓ 16.2	2019	[10]
炭素ペースト (市販) (Li-TFSI添加)	FTO/cTiO ₂ /FA _{0.85} MA _{0.15} PbI _{2.85} Br _{0.15} /C. One-step(電子スプレー印刷) 炭素電極(電子スプレー印刷)	電子スプレー印刷はドクターブレード法と比べ て、より緻密な電極を形成することが可能	0.096	0.98 ↓ 1.03	21.97 ↓ 24.35	0.523 ↓ 0.577	11.14 ↓ 14.41	2021	[11]
炭素ペースト (市販)	FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /ZrO ₂ /C/MAPbI ₃ (+添加物) one step(drop-casting) 炭素電極(スクリーン印刷)	N,1-fluoroformamidinF-FAの添加により、MAPbI ₃ の結晶性を高め、I-空孔をバシペートし、ホールの 収集抵抗を低減など	0.13	0.893 ↓ 0.981	23.23 ↓ 23.87	0.69 ↓ 0.73	14.23 ↓ 17.01	2021	[3]
炭素ペースト (self-made ; graphite/carbon black)	FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /Al ₂ O ₃ /C(MAPbI ₃) two step(drop coated Pbl2 then dipped into MAI) 炭素電極(スクリーン印刷)	SWCNTsを炭素電極に添加することにより、 炭素電極のホール収集と導電率を向上	0.196	0.889 ↓ 1.01	20.26 ↓ 21.26	0.55 ↓ 0.69	9.9 ↓ 14.7	2016	[12]
炭素ペースト (self-made ; graphite/carbon black/SWCNT (1wt%)	FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /MAPbI ₃ /C one step(spin-coating) 炭素電極(ドクターブレード)	CNTをペロブスカイトと炭素電極の両方にブリッ ジすることにより、炭素電極のホール収集と導電 率を向上	0.09	0.95 ↓ 0.97	20.92 ↓ 22.36	0.697 ↓ 0.722	13.86 ↓ 15.73	2019	[13]
炭素ペースト (市販)	Ni:TiO ₂ /perovskite*/CuPc/C. *Cs _{0.05} (FA1-xMAx) _{0.95} Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃ one step(spin-coating) 炭素電極(ドクターブレード)	TiO ₂ にNiをドーブ、CuPc(Copper phthalocyanine)を HTMとして導入し、電荷移動を促進	0.071	1.040 ↓ 1.073	21.76 ↓ 22.41	0.699 ↓ 0.726	15.82 ↓ 17.46	2018	[4]
炭素インク (self-made) Carbon dispersed in 1 mL chlorobenzene	FTO/cTiO ₂ /mTiO ₂ /perovskite*/CuSCN/MWCNTs *Cs _{0.05} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.95} Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃ one step(spin-coating) 炭素電極(drop-casting)	CNTによる電極の伝導率の向上、 HTM(CuSCN)を導入することによるホール収集 の促進、	0.067	0.85 ↓ 1.01	22.2 ↓ 23.7	0.649 ↓ 0.734	12.25 ↓ 17.58	2019	[5]

3. 炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の効率を決める要因

炭素電極を用いるペロブスカイト太陽電池の基本構成は、電子伝導層、ペロブスカイト層、炭素電極であり、その特性を決めるのはそれぞれの層の構造特性だけではなく、層間の接合特性が極めて重要と考えられる。いずれにしても、炭素電極の作製プロセスが重要な鍵を握っているが、低温な液相法で簡単に作ることができてしまう反面、プロセスの制御は簡単ではない。そのため、セルの再現性や信頼性が問われ、また大面積化も課題となる。

電子伝導層に関しては、色素増感型太陽電池で用いられているTiO₂の緻密膜/メソポラス膜構造が一般的である。しかし、TiO₂が光触媒特性を持つため安定性や、伝導帯のエネルギーレベルがペロブスカイト材料より若干高くなることなどからSnO₂がより適しているという報告[20]もあるが、既に作製法が確立されているためにTiO₂がよく使われている。本提案書は炭素電極の検討を中心としているので、ペロブスカイト/炭素電極の接合界面を中心に考察を行う。以下、その接合に関わるペロブスカイト膜と炭素電極の要因について述べる。

3.1 ペロブスカイト材料

当初は数%の効率しかなかったものの、表1にある最近の研究例は市販の炭素ペーストでは15～17%の効率が得られているというのは驚異な進歩である。これらの効率向上の要因は、炭素の制御が決め手ではなく、ペロブスカイト膜の改良にある。ペロブスカイト材料は正と負の電荷キャリアの両方を輸送できる両極性 (ambipolar) を持つため、ホール輸送層がなくても、励起されたキャリアが炭素電極に集電され高い効率を得られると考えられる。これは、良質なペロブスカイト膜を用いた場合に成り立つ。ペロブスカイトは、生成自由エネルギーが低い故に溶液法での結晶化が非常に容易である一方、多くの欠陥構造を持つと考えられる。マクロな欠陥として結晶間の空洞や粒界、結晶の欠陥としてI空孔、MA空孔、格子間I、水素空孔、Pb原子 (Pb⁰) などさまざまなものが考えられる。最近では、還元されたPb⁰が深い準位を形成し、再結合中心になると報告されている。また、MAに水素が一つ不足するという水素空孔が再結合中心にあるケースも報告された。図2に様々な欠陥の模式図をまとめて示す。どのような欠陥が再結合中心として効率を左右するかは、膜の組成や作製プロセスなどによるが、高効率化の鍵はこれからの欠陥形成を抑えるか、形成された欠陥をパシベート (不活性化) するかである。

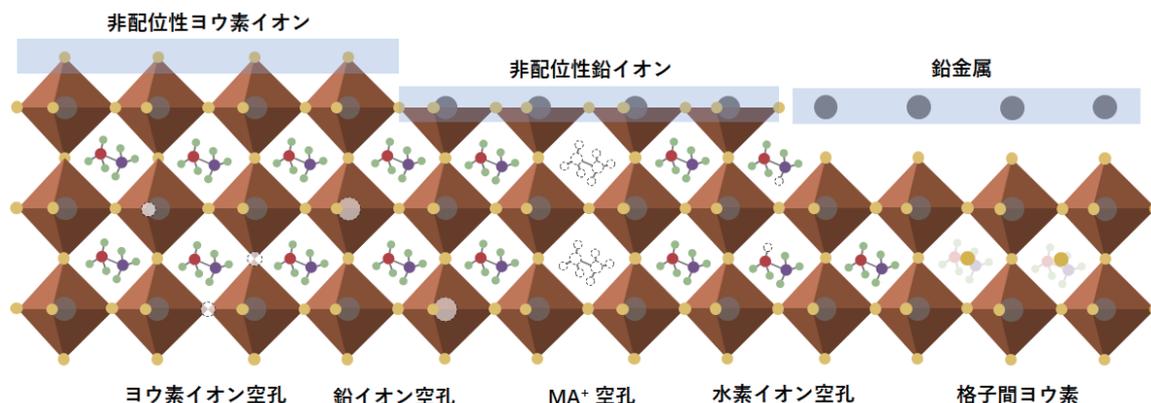


図2 MAPbI₃における欠陥の模式図

ペロブスカイト層の生成は低温プロセスであり温度や結晶化速度の制御が難しいため、欠陥形成を抑えるには、よりバンドギャップが大きく結合エネルギーの高いペロブスカイトを選ぶ方法もあるが、一方で添加物による欠陥のパシベーション手法がよく使われている。表1の文献に示した添加物として、F-FAI (N, 1-fluoroformamidine)、5AVA (5-Aminovaleric acid)、TMA (Trimesic acid)、TPA (Terephthalic acid) などが挙げられる。図3にはペロブスカイト材料の欠陥を不活性化できると報告された添加物の構造を示す。これらの添加物はハロゲン結合や水素結合などの相互作用で欠陥構造に由来するトラップを不活性化した結果、光励起したキャリアの寿命を伸ばし、開放起電力、短絡電流、FF (フィルファクター) が共に改善されたと考えられている。添加物による効率向上はこれまで最も高いのはF-FAIを使用したもので、14.23%の効率から17%以上の効率に向上されたと報告されている (Voc=0.893 → 0.981, Jsc=23.23 → 23.87, FF=0.69 → 0.73)。しかし、電流の増大が僅かしかかないため、キャリアの寿命の改善による電流の増大が特に見られず、その効果は主に接合界面におけるトラップ準位の低減による擬フェミレベル (quasi-femi-level) の向上による起電力の改善と界面抵抗の低減であると考察される。

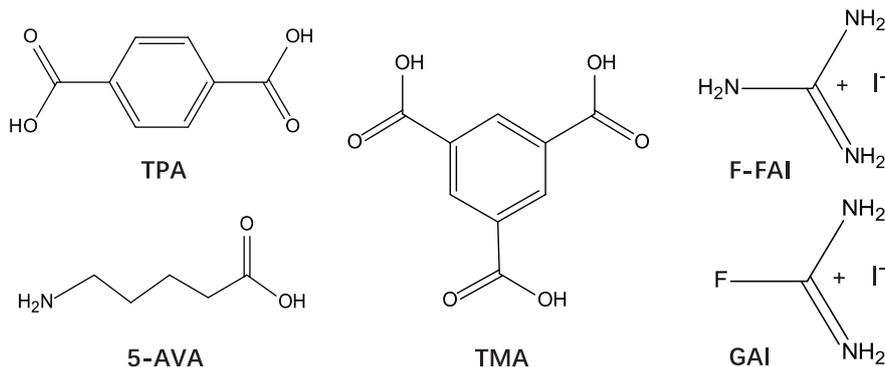


図3 MAPbI₃に加える種々の様々の添加物の化学式

また、ここで特筆すべき報告として挙げられるのは、添加物を使わずに MAPbI₃ と炭素の間に同じくペロブスカイト材料である MAPbI_xBr_{3-x} を挿入するだけで効率の向上が見られるという結果である [10]。つまり、炭素との界面において MAPbI₃ 中の I を一部だけ Br で置換することで性能向上が望めるということである。その理由として、Br の置換によりバンドが MAPbI₃ より上にシフトをし、光に励起された電子の炭素電極への流れがブロックされることと、価電子帯が MAPbI₃ より炭素のエネルギー準位に近いこと、電解移動の抵抗が下がると考えられている。これは、バンドの広いペロブスカイト層を MAPbI₃ と炭素電極間に設けることで、HTM の代わりにある程度電子の流れをブロックする効果があるということを示している。

以上、ペロブスカイト膜に添加物を加えることなど、ペロブスカイト膜の構造を制御した結果、TiO₂ や炭素との接合界面に効果をもたらすことが多い。そのため、炭素電極は市販のものでも、ある程度の効率改善は十分に期待されるものの HTM/Au 電極を用いたセルほどの効率を達成するためには更なる研究を進める必要がある。

3.2 ペロブスカイト/炭素電極の接合

市販のカーボンペーストを使用し、炭素電極または接合界面の構造制御をしなくても 17% 以上の効率が得られるという結果から、炭素電極との接合をさらに制御をすれば、より高い効率が期待できると考えられるが、調査した範囲ではそのような報告例はなかった。通常の高価な金電極は高価だけでなく、蒸着などの真空装置で作製することで原子レベルの金がペロブスカイト膜内へ拡散し、膜内にシャントパスが形成されやすいなどの課題がある。一方炭素電極における炭素原子は共有結合で強く結ばれているため安定性が高く、電極の作製も塗布などで容易に大面積化できる。そのため、炭素電極を用いた場合、ペロブスカイト膜に HTM を設けなくても比較的高い効率が得られる。しかし、金電極を用いる場合 HTM はペロブスカイト中に励起された電子を金側に流れるのを抑制し、TiO₂ 側のみへ収集され電流ロスを防ぐ大切な役割をしているため、HTM の導入が更なる高効率化のために必要だと考えられる。炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池において、不安定な有機 HTM の代わりに CuSCN などの無機 HTM を試みた研究が 17.58% [5] という効率を記録した。図 4 に通常のペロブスカイト太陽電池のセル構造と HTM なし・ありの炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池のエネルギーの構図を示す。図から分かるように、HTM の導入は炭素電極への励起電子の流れをブロックするためだけではなく、HTM の HOMO 準位がよりペロブスカイトに近いこと、ホール移動もスムーズになる可能性がある。実際に CuSCN を HTM として用いたセルの方が HTM なしのセルの交流インピーダンス測定よりホール移動抵抗が減少したことも確認された。

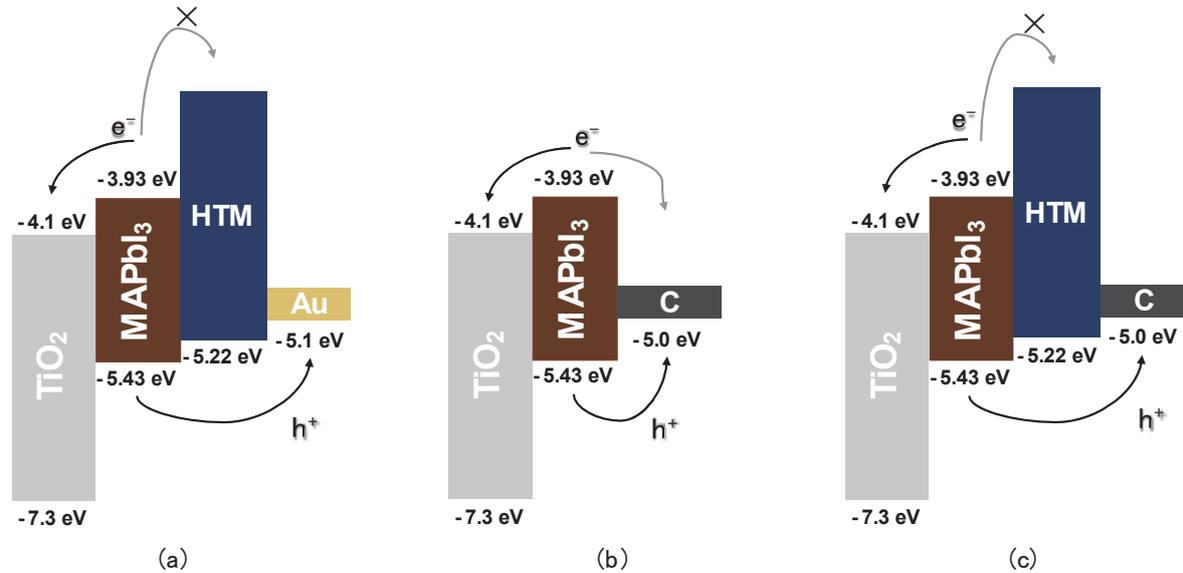


図4 セルを構成する材料のエネルギー準位

一方で、炭素電極との緻密な接合界面の形成は高効率を得るためだけでなく、ペロブスカイト膜の安定性においても重要だと考えられる。また、炭素電極がファンデルワールス力のみでペロブスカイト膜と接合をする場合は、強固な接合界面を得ることが困難だと予想される。炭素電極の構造制御は、界面の形成において重要だと考えられるが、それに関する研究は多く見られない。表2に示した文献は炭素の構造などを制御して接合の改善を図ったものである。

表2 炭素電極の制御による炭素電極を用いたセルの効率向上の研究例 [14-19]

電極	セル構造と電極の作製方法	効率向上の要因	面積 (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	効率%	文献 (年)	Ref.
炭素インク (self-made) MWCNT	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /C two step (spin coated PbI ₂ then dipped into MAI) 炭素電極 (drop-casting)	Bをドーピングしたカーボンナノチューブを用いて、ホールを導入し接合界面を改善	0.08	0.82	20.46	0.72	12.08	2017	[14]
				0.90	21.35	0.76	14.60		
炭素ペースト (self-made)	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /C one step (spin-coating) 炭素電極 (ドクターブレード)	炭素ペーストの溶媒の最適化による接合界面の改善	0.1	0.93	11.73	0.48	5.26	2018	[15]
				1.05	20.25	0.63	13.5		
炭素ペースト (self-made) graphite and carbon black weight ratios 7:3	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /ZrO ₂ /C/MAPbI ₃ one step (dropped on the mesoporous carbon) 炭素電極 (スクリーン印刷)	カーボンブラックがより酸素を含む電極による、ペロブスカイトとの相互作用の強化	—	0.88	22.98	0.672	13.6	2018	[16]
				0.98	23.20	0.691	15.7		
炭素パッキーパー (HACNT self-made)	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /C two step (spin coated PbI ₂ then dipped into MAI) 炭素電極 (パッキーパー)	酸素官能基 (-COOHなど) を修飾したカーボンナノチューブを用いて、接合界面を改善	0.07	0.873	11.94	0.664	6.92	2019	[17]
				0.957	17.26	0.735	12.14		
炭素ペースト (self-made)	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /C one step (spin-coating) 炭素電極 (スクリーン印刷)	炭素電極 (グラファイト、カーボンブラック、ファイバー) を変えて、界面をより密着に形成	—	1.02	14.57	0.60	8.92	2020	[18]
				1.01	19.9	0.69	14.1		
炭素ペースト (self-made)	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /C one step (spin-coating) 炭素電極 (ドクターブレード)	形成したセルに acetate salts を用いて後処理を施し、接合界面のMAPbI ₃ の一部をCsIに置換することで接合界面を改善	0.105	0.977	19.55	0.6588	12.58	2020	[19]
				1.035	20.18	0.7311	15.27		

その中で、炭素電極にBドーピングをすること [20]、酸素含有量を増やすこと [15] が効率の向上 (14 ~ 15%) につながるが、表1に示した17%ほどの高い効率まで至っていない。また、界面の改善によるFFの向上は確かに見られるが、炭素の構造を制御することよりペロブスカイト膜を改良した方が、短絡電流や効率の向上につながるという結論は表1と2の文献群の結果から見て取れる。

これは炭素電極の構造制御が重要ではないように見えてしまうが、実際は更なる効率と耐久性を高めるためには炭素の構造制御が不可欠である。これまで、我々は炭素の改質に着目をし、接合特性を考察した研究をしてきた [17]。酸素官能基(-COOH など)を付与したカーボンナノチューブを電極に用いることで、 PbI_2 薄膜ペロブスカイト膜と強い相互作用を持つことが可能となる。その結果、ペロブスカイト層が保護され、イオンが容易に拡散できるペロブスカイト結晶が再構成される。そのことによって、初期の効率が3%程度のもので長期間放置をすることで膜も接合界面の質も自然に向上し11%以上の効率に収束することがわかった。図5に放置前後のセルから炭素電極を取り除いたペロブスカイトの表面の電子顕微鏡写真を示す。見て分かるように、結晶が大きく成長し、空孔や粒界が減少したもののまだ十分に緻密な膜ではないことが分かる。つまり、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あることをこの研究結果は示している。しかし、このような効果を実現するために、初期のペロブスカイト膜の欠陥はある程度の制御が必要である。膜中に空洞が多く、また MAI イオンの分解やヨウ素などの組成の不足がある場合はイオンの拡散や結晶の再構成によって十分に質の高い膜を達成することが難しくなり、シャントパスを抑えるなどキャリアの寿命の向上を図ることが不可能であることも分かっている。したがって、効率や安定性の向上のために、強固な接合の下に、構造的にも組成的にも乱れの少ないペロブスカイト結晶を形成することが重要である。

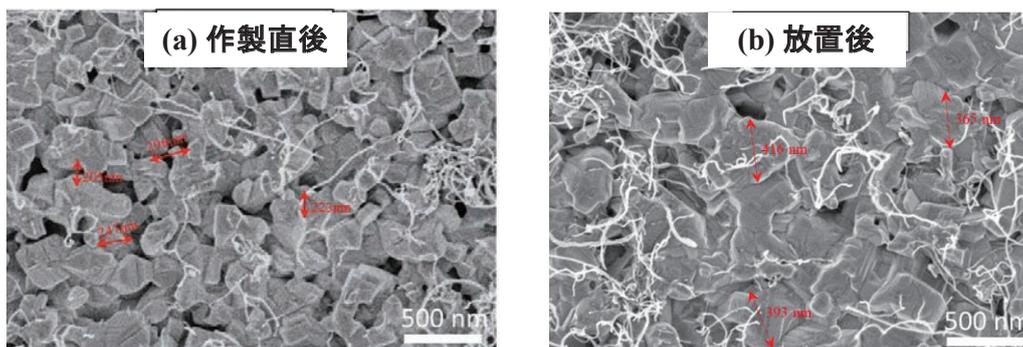


図5 酸素官能基を含む炭素電極を用いたセルにおけるペロブスカイト膜の表面の電子顕微鏡写真 [17] (a) 作製直後 (b) 放置後

4. まとめと今後の課題

炭素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はできるが、典型的なセルの効率 (25% 以上) には及ばない。本提案書の調査結果からは、ペロブスカイト膜に添加物を加える方法や、ペロブスカイトの組成を制御する方法は有効であり、すでに17%以上の効率が報告されている [10] などのことが分かった。また、炭素の制御とともにペロブスカイト膜の制御を行う研究が殆どないということも明らかになった。さらに、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、炭素材料が高いポテンシャルを持っていることを示した。

5. 政策立案のための提案

最後に、炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の更なる高効率化や高耐久性化を実現するための技術課題について、ペロブスカイト膜の欠陥制御、材料と炭素材料の接合の最適化、大面積化、高耐久化の検討の観点から提案する。詳細は以下に述べる。

1) ペロブスカイト膜の欠陥制御

光により励起されたキャリアの寿命を十分に長くし、光電流を得るためには、キャリアをトラップする欠陥の制御が不可欠である。既に様々な添加物による欠陥の不活性化が報告されているが、これらの添加物、あるいはペロブスカイト膜の構造の最適化が重要な課題となる。また、ペロブスカイト膜中の構成分子やイオンは拡散・移動しやすいため、常に再構成が行われ自己組織的に最適化できると考えられる。しかし、組成の欠損や不可逆な欠陥は再構成で改善されないため、作製プロセスなどこれらの欠陥を作ってしまう原因を検討する必要がある。

2) ペロブスカイト材料と炭素材料の接合の最適化

HTMフリー炭素電極について、ペロブスカイト膜の欠陥制御をすることによって、効率向上は図られるが、ホール収集率の観点から炭素電極への電子の移動をブロックする構造が必要と考えられる。すなわち従来のHTMの役割をする安定な材料を開発する必要がある。現状では、HTMを使わずに 23.8 mA/cm^2 の短絡電流を記録している [3] がHTM/Au電極のセルのように 26 mA/cm^2 以上の電流を得るにはどうしたら良いかを検討する必要がある。バッファ層の導入や、炭素の修飾や複合材料による電子のブロック効果を検討も必要である。

3) 高耐久化のメカニズムの検討

従来のHTM/金電極では、水や光による劣化に加えて、金原子やHTMのドーパントの拡散による劣化が問題になっている。炭素電極の場合はそれらの不純物の拡散はないものの、光や水による不可逆的な劣化反応に加えて、炭素の剥離などの物理的な劣化が考えられる。これらの現象を定量的に検討する必要がある。また、ペロブスカイト材料は非常に流動的で、光照射や電流によって構造が常に変化していることは我々の研究からも明らかである。つまり、通常安定性ではなく、ペロブスカイトの特徴に沿って常に最適な構造に戻れるようなセル構成を検討する必要がある。

参考文献

- [1] Kim, Gwisu; Min, Haul; Lee, Kyoung Su; Lee, Do Yoon; Yoon, So Me; Seok, Sang Il (2020), Impact of strain relaxation on performance of a-formamidinium lead iodide perovskite solar cells, *Science* 370, 108-112.
- [2] Ku, Z.; Rong, Y.; Xu, M.; Liu, T.; Han, H.(2013) Full Printable Processed Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells with Carbon Counter Electrode. *Sci. Rep.*, 3, 3132.
- [3] Liu, C.; Liu, S.; Wang, Y.; Chu, Y.; Yang, K.; Wang, X.; & Han, H.; (2021). Improving the Performance of Perovskite Solar Cells via a Novel Additive of N, 1 - Fluoroformamidinium Iodide with Electron - withdrawing Fluorine Group. *Advanced Functional Materials*, 2010603.
- [4] Liu, X.; Liu, Z.; Sun, B.; Tan, X.; Ye, H.; Tu, Y.; & Liao, G. (2018). 17.46% efficient and highly stable carbon-based planar perovskite solar cells employing Ni-doped rutile TiO_2 as electron transport layer. *Nano Energy*, 50, 201-211.
- [5] Wu, X.; Xie, L.; Lin, K.; Lu, J.; Wang, K.; Feng, W.; & Wei, Z. (2019), Efficient and stable carbon-based perovskite solar cells enabled by the inorganic interface of CuSCN and carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(19), 12236-12243.
- [6] Mei, A.; Li, X.; Liu, L., Ku, Z., Liu, T.; Rong, Y.; & Han, H. (2014). A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *science*, 345(6194), 295-298.
- [7] Ryu, J.; Lee, K.; Yun, J.; Yu, H. Lee, J. & Jang, J. (2017). Paintable carbon - based perovskite solar cells with engineered perovskite/carbon interface using carbon nanotubes dripping method. *Small*, 13(38), 1701225.
- [8] Zhang, C.; Luo, Q.; Deng, X.; Zheng, J.; Ou-Yang, W.; Chen, X.; & Huang, S. (2017). Enhanced efficiency and stability of carbon based perovskite solar cells using terephthalic acid additive. *Electrochimica Acta*, 258, 1262-1272.
- [9] Zhang, H.; Wang, H.; Williams, S. T. Xiong, D.; Zhang, W.; Chueh, C. C.; & Jen, A. K. Y. (2017). SrCl_2 Derived Perovskite Facilitating a High Efficiency of 16% in Hole - Conductor - Free Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 29(15), 1606608.
- [10] Liu, J.; Zhou, Q.; Thein, N. K.; Tian, L.; Jia, D.; Johansson, E. M.; & Zhang, X. (2019). In situ growth of perovskite stacking layers for high-efficiency carbon-based hole conductor free perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(22), 13777-13786.
- [11] Wu, C.; Wang, K.; Jiang, Y.; Yang, D.; Hou, Y.; Ye, T., & Priya, S. (2021). All Electro Spray Printing of Carbon - Based Cost - Effective Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 31(6), 2006803.
- [12] Li, H.; Cao, K.; Cui, J.; Liu, S.; Qiao, X.; Shen, Y.; & Wang, M. (2016). 14.7% efficient mesoscopic perovskite solar cells using single walled carbon nanotubes/carbon composite counter electrodes. *Nanoscale*, 8(12), 6379-6385.
- [13] Wang, Y.; Zhao, H.; Mei, Y.; Liu, H.; Wang, S.; & Li, X. (2018). Carbon nanotube bridging method for hole transport layer-free paintable carbon-based perovskite solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 11(1), 916-923.
- [14] Zheng, X.; Chen, H.; Li, Q.; Yang, Y.; Wei, Z.; Bai, Y.; & Yang, S. (2017). Boron doping of multiwalled carbon nanotubes significantly enhances hole extraction in carbon-based perovskite solar cells. *Nano letters*, 17(4), 2496-2505.
- [15] Chu, Q. Q.; Ding, B.; Qiu, Q.; Liu, Y.; Li, C. X.; Li, C. J.; & Fang, B. (2018). Cost effective perovskite solar cells with a high efficiency and open-circuit voltage based on a perovskite-friendly carbon electrode. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(18), 8271-8279.
- [16] Tian, C.; Mei, A.; Zhang, S.; Tian, H.; Liu, S.; Qin, F.; ... & Han, H. (2018). Oxygen management in carbon

- electrode for high-performance printable perovskite solar cells. *Nano Energy*, 53, 160-167.
- [17] Chen, J.; Chen, T.; Xu, T.; Chang, J. Y.; & Waki, K. (2019). MAPbI₃ Self - Recrystallization Induced Performance Improvement for Oxygen - Containing Functional Groups Decorated Carbon Nanotube - Based Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 3(12), 1900302.
- [18] Chu, Q. Q.; Sun, Z.; Ding, B.; Moon, K. S.; Yang, G. J.; & Wong, C. P. (2020). Greatly enhanced power conversion efficiency of hole-transport-layer-free perovskite solar cell via coherent interfaces of perovskite and carbon layers. *Nano Energy*, 77, 105110.
- [19] Liu, T.; Wang, Z.; Lou, L.; Xiao, S.; Zheng, S.; & Yang, S. (2020). Interfacial Post - Treatment for Enhancing the Performance of Printable Carbon - Based Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 4(2), 1900278.
- [20] Govindhasamy Murugadoss; Hiroyuki Kanda; Soichiro Tanaka; Hitoshi Nishino ; Seigo Ito; Hiroshi Imahori; Tomokazu Umeyama (2016); An efficient electron transport material of tin oxide for planar structure perovskite solar cells, *Journal of Power Sources*, 307, 891-897.

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.3)

令和3年9月

Strategy for Hole-Transport-Material-Free Perovskite Solar Cells Using
Carbon-Based Electrodes (Vol. 3)

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2021.9

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 8階
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2021 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。