

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07471

研究課題名(和文) ナノカーボン材料を用いたフレキシブルペロブスカイト太陽電池の開発

研究課題名(英文) Fabrication of flexible perovskite solar cells using nanocarbon materials

研究代表者

楽 優鳳 (YUE, Youfeng)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：00784109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト太陽電池は、太陽光発電技術の分野において世界的な注目を集めている。高温熱処理を用いるペロブスカイト太陽電池は、最高で変換効率22%超の報告がある。しかし、材料によって高温処理や長期安定性を持たないの欠点である。本研究では、電気特性・耐久性・機械特性に優れるナノカーボン材料(グラフェン、カーボンナノチューブCNT、フラレーン)を導入し、低温・溶液プロセスを用いてペロブスカイト太陽電池を開発した。ナノカーボン材料の分散液を製膜し、膜の表面やペロブスカイト膜との界面の制御技術を開発した。CNTとグラフェンの配合比率を変えることで、太陽電池の光電変換効率が大きく変化することを解明した。

研究成果の概要(英文)：Perovskite solar cells (PSCs) are attracting worldwide attention in the field of photovoltaic technology. The highest power conversion efficiency of perovskite solar cells has reached more than 22%. However, they have problems with high temperature process and stability. In this study, the nanocarbon materials (graphene, carbon nanotube, fullerene) which have excellent electrical, mechanical properties, were successfully used in perovskite solar cells by interfacial control technology. The power conversion efficiency of the devices was largely affected by the ratios between carbon nanotube and graphene oxide.

研究分野：デバイス関連化学

キーワード：ナノカーボン材料 ペロブスカイト太陽電池

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト (例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) は 2009 年に桐蔭横浜大学の宮坂力教授らにより色素増感太陽電池の増感材料として初めて用いられた。その時には 3% の光電変換効率しか出せなかったが、液体の電解液を固体のホール輸送材料で置き換える事により 10% を超える変換効率が得られ、世界中でペロブスカイト太陽電池の開発競争が始まる事となった。特に、2016 年に、 TiO_2 メソ多孔質層を持つタイプで 22% を超える驚異的な変換効率が報告されている。現在まで報告されている最高効率は、メソスコピック構造に基づく PSCs で得られたものである。しかし、 TiO_2 メソ多孔質層の製造には $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ という高温での焼成が必要とされる。また、正孔輸送材料は、正孔を受け取った状態での安定性を求められる。現段階では高分子材料の (3,4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリ (4-スチレンスルホン酸) (PEDOT:PSS) が高性能で広く用いられたが、強い酸性と吸湿性を持つため、活性層や電極など素子のさまざまな部分を損なう恐れがあり、素子の寿命が大きな問題となっていた。

研究代表者は、透明導電膜 (ITO/FTO) の上に、有機無機材料を利用することで、ペロブスカイト太陽電池の高性能化に向けた研究開発に携わってきた。例えば、ホモポリマーであるポリ(メタクリル酸メチル)を添加した溶液のスピコートによるゾル-ゲル法により、数十 nm の粒子がつながった構造を有する多孔質酸化チタン薄膜を得ることに成功した。得られた多孔質酸化チタン膜を用いたペロブスカイト型太陽電池では、再現性よく光電変換効率を向上してきた。また、ペロブスカイト太陽電池の高耐久性を実現するためには界面材料の開発を行ってきた。

しかし、これまでの材料系で太陽電池の高性能化に実証したが、材料系によって高温処理や長期安定性を持たない等の欠点もあり、

高性能太陽電池の実用化に向け、課題も多く残っている。ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けて、高性能・高耐久性はもちろん、ロール・ツー・ロールで対応可能な製造技術も不可欠である。本研究では、これらの技術と知見を踏まえ、電気特性・耐久性・機械特性に優れるナノカーボン材料 (グラフェン、カーボンナノチューブ、フラレーン) を導入し、これまでないペロブスカイト太陽電池を開発する着想に至った。

2. 研究の目的

ナノカーボン材料を用いることで、耐久性をもつペロブスカイト太陽電池を開発する。耐屈曲性・環境安定性にも優れる CNT・酸化グラフェンを活用することで、低コストかつ高信頼性のフレキシブルペロブスカイト太陽電池を目指している。具体的には、グラフェンとカーボンナノチューブを複合化させることにより高耐久性かつ高性能な電荷輸送・電荷捕集を実現する界面層の構築、ナノカーボン材料を活用したペロブスカイト構造の構築を行うことにより、安定性をもつ太陽電池を実現する。

3. 研究の方法

(1) CNT・酸化グラフェン (GO) の分散液の調成と製膜

研究室独自の調整方法を用いて、有機高分子のセルロースのヒドロキシプロピルセルロースを分散剤として使用し、単層カーボンナノチューブの CNT 分散液を作製した (遠心処理で精製)。グラフェン分散液はシグマ アルドリッチから購入した。CNT 分散液と酸化グラフェン分散液を各種の割合で混合して使用した。清浄した ITO ガラスの上に、スピコート法を用いて、製膜した。

(2) 膜の表面やペロブスカイト膜との界面の制御

上記製膜した膜を $70^\circ\text{C} \times 7 \text{ h r}$ ホットプレートで静置した後に、プラズマで処理した。

(3) ペロブスカイトの良質薄膜の構築

上記(2)で得られたCNT・酸化グラフェンの薄膜の上に、グローブボックス中でDMSOなどの溶媒と反応物であるMAIおよびPbI₂の予混合溶液(premixed solution)を使用して1段階で堆積を行う方法でペロブスカイト成膜を形成した。

(4)ペロブスカイト太陽電池を作製と評価
ペロブスカイト層の上に、電子収集能力を向上させるために、フェニルC61 醜酸メチルエステル(PCBM)とバソクプロイン(BCP)をそれぞれ用いてスピコートを行い、太陽電池素子を完成した。完成した電池について、電流-電圧曲線と光電流の外部量子効率特性を測定した。

4. 研究成果

(1)CNT・酸化グラフェンの分散液などを製膜し、膜の表面やペロブスカイト膜との界面の制御技術を開発した。

作製したCNT・酸化グラフェン薄膜の疎水性により、ペロブスカイト前駆体溶液がCNT・酸化グラフェン薄膜へ浸潤は困難であることが分かった。CNT・酸化グラフェンの分散液中、CNTの含量が増加すると疎水性が強くなる傾向である。そして、作製したCNT・酸化グラフェン薄膜をプラズマ処理することで、薄膜の疎水性を抑えることができた。更に、グラフェン中CNTの含有量を制御することにより、ペロブスカイト薄膜の平滑度をコントロールすることに成功した。



図1 CNT・酸化グラフェンの分散液

(2)CNT・酸化グラフェン薄膜を活用し、積層構造のペロブスカイト太陽電池の作製を行い、素子の性能を調べた。

その結果、CNTの添加により、薄膜の導電性の向上が見られるが、添加量の増加と共に、ペロブスカイトの薄膜の平滑度が落ちていき、素子の性能悪化を引き起こすことが観察した。図2、図3に示しているように、GO/CNTの比率が1:0.2の時に、電流値が高い(18.07 mA cm⁻²)が、電圧が非常に小さく(0.52 V)、太陽エネルギー変換効率が2.87%しかない。なお、GO/CNTの比率が1:0.0125の時に、電流値が15.06 mA cm⁻²で、電圧値が0.88 Vで、太陽エネルギー変換率が8.01%に上がった。

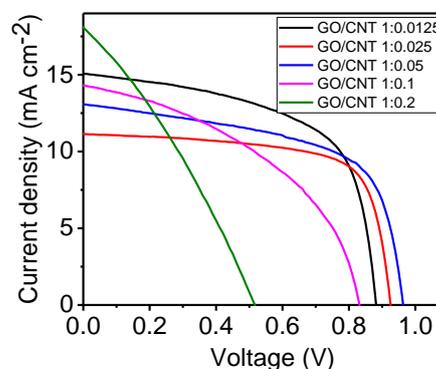


図2 CNT・酸化グラフェンを用いたペロブスカイト太陽電池の電流-電圧曲線

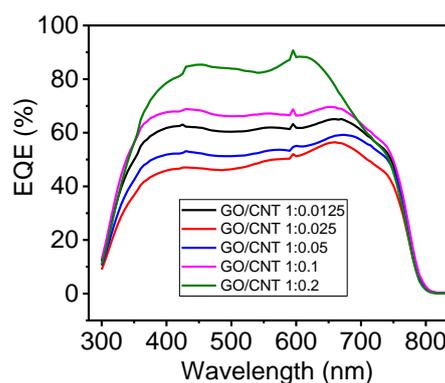


図3 CNT・酸化グラフェンを用いたペロブスカイト太陽電池の外部量子効率スペクトル

以上の結果から、導電性と平滑度がトレードオフの関係だと分かった。そして、CNTと酸化グラフェンの配合比率を変えることで、

素子の光電変換効率が大きく変化する。CNTとグラフェン配合を制御することで、素子の光電変換効率の最大化に必要な配合比率を見つけ出した。

上記の素子作製は、溶液法とスピコート法を用いているから、印刷技術によって製造できるため、低価格化が期待される。また、太陽電池以外にも発光ダイオード、半導体レーザーとしての用途も可能性が見いだされており、今後の研究の進展が期待されている。引き続き光電変換効率の最大化及びプロセスの最適化を行うことで、ペロブスカイト太陽電池の早期の実用化を目指します。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1) Yanbo Wang, Youfeng Yue, Xudong Yang, Liyuan Han, “Toward Long-Term Stable and Highly Efficient Perovskite Solar Cells via Effective Charge Transporting Materials”. *Advanced Energy Materials*, 2018, 1800249-1800273, (査読有), DOI:10.1002/aenm.201800249.

2) Rui Fang, Shaohang Wu, Weitao Chen, Zonghao Liu, Shasha Zhang, Rui Chen, Youfeng Yue, Linlong Deng, Yi-Bing Cheng, Liyuan Han, Wei Chen, “[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester/Cerium Oxide Bilayer Structure as Efficient and Stable Electron Transport Layer for Inverted Perovskite Solar Cells”, *ACS Nano*, 2018, 12 (3), 2403-2414, (査読有), DOI: 10.1021/acsnano.7b07754.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

楽 優鳳 (YUE, Youfeng)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・

電子光技術研究部門・研究員

研究者番号：00784109