

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05268

研究課題名（和文）グラフェン電極による有機無機ペロブスカイト太陽電池の多機能化

研究課題名（英文）Multi functionalization of organic-inorganic perovskite solar cells by graphene electrodes

研究代表者

藤井 俊治郎（Fujii, Shunjiro）

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80586347

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、大気圧化学気相成長(CVD)装置を用いて、ニッケル基板および銅基板上に多層グラフェンをCVD成長することに成功した。また、酸化膜付きシリコン基板上にあらかじめパターンニングした銅薄膜を作製することにより、多層グラフェンを目的の位置に簡便に直接成長させる手法を開発した。さらに、多層グラフェンを色素増感太陽電池の陽極として使用可能であることを示した。最終的には、実用性を考え、カーボンペーストを印刷したカーボン電極をペロブスカイト太陽電池の陽極として採用したペロブスカイト太陽電池の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した目的形状のグラフェンを直接成長する手法は、グラフェンの電子デバイス応用を加速し、二次元材料成長のための新プロセスにつながると考えられる。また、当初目標としていたグラフェンを電極に用いたペロブスカイト太陽電池の実現には至らなかったが、高価な金属電極の代わりに、安価なカーボン電極を採用したペロブスカイト太陽電池の作製に成功した。本研究成果は、ペロブスカイト太陽電池の低コスト化に向けた要素技術として貢献するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, multi-layer graphene was successfully grown on nickel and copper substrates using an atmospheric pressure chemical vapor deposition apparatus. We also developed a method to grow multi-layer graphene easily and directly at the desired location by fabricating a pre-patterned copper thin film on SiO<sub>2</sub>/Si substrate. In addition, we demonstrated that multi-layer graphene can be used as the anode of the dye-sensitized solar cells. Finally, considering practicality, we succeeded in fabricating the perovskite solar cells which uses the carbon electrodes printed with carbon pastes as the anode of the perovskite solar cells.

研究分野：ナノテク・材料 / ナノ材料科学

キーワード：グラフェン ナノカーボン 二次元材料 有機無機ペロブスカイト ペロブスカイト太陽電池 カーボン電極

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、製造コストが高いシリコン太陽電池の代替技術として、新型太陽電池の研究が活発に行われている。中でも、ペロブスカイト電池は、有機無機ハイブリッドペロブスカイト結晶を用いた新しい太陽電池の一つであり、発電効率が高い、塗布形成が可能、軽量であるという特長を持ち、低コストかつ大面積化が可能であることから、実用化が望まれている。2009年に宮坂らのグループは、有機無機ペロブスカイト結晶の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (図1)を色素増感太陽電池の増感剤として色素の代わりに用い、最初のペロブスカイト太陽電池の作製に成功し、その発電効率は3.8%であった。その後、英国のH. J. Snaithと宮坂らは、電解液を使用しない全個体型太陽電池を試作し、その発電効率は有機無機ハイブリッド型としては2012年当時最高値である10.9%に達した。これ以後、ペロブスカイトを使用した太陽電池の発電効率向上の競争が起こり、発電効率はこの十数年間で単結晶シリコン太陽電池に並ぶ程に急激に上昇している。これからのペロブスカイト太陽電池の研究は、いかに発電効率を向上させるかだけでなく、いかに安価に作製できるか、何にどう利用するかが重要になってきている。

### 2. 研究の目的

一般に、ペロブスカイト太陽電池の上部電極には仕事関数の関係で、高価な金属電極(金や銀など)を使うのが一般的である。上部電極を安価なカーボン系の電極に置き換えることができれば、より安価な太陽電池を実現することができると考えられる。ナノカーボン材料であるグラフェンは高い導電性と透過率を持つ二次元層状物質であり、炭素元素のみからなる電極材料として、応用が期待されている。また、グラフェンの仕事関数はペロブスカイトとのマッチングも良いことから、上部電極に用いる金属電極の代替として適した材料になりうると考えられる。本研究では、従来のペロブスカイト太陽電池に用いられている金属の代替電極として、グラフェンをはじめとするカーボン材料を適用可能であるかを検証することを目的とした。

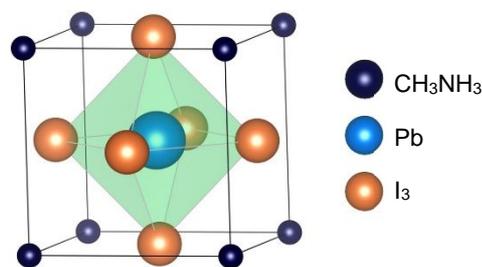


図1 有機無機ペロブスカイト結晶の模式図

### 3. 研究の方法

本研究では、まず、グラフェン合成技術を開発する。化学気相成長(CVD)装置を新たに立ち上げ、グラフェンの成長温度やガス流量などの条件の最適化を行う。ニッケル基板および銅基板上に作製した試料をラマン分光法により評価する。次に、目的の形状のグラフェンを目的の場所に簡便に直接成長させる手法の開発を行い、合成技術を押し進める。図2に示すように、通常は他の基板に転写した後にプラズマエッチングやフォトリソグラフィでパターンニングするが、グラフェン膜中の欠陥生成や品質低下が問題となる。そのためグラフェンを成膜後に加工するのではなく、最初から目的の形状のグラフェンを目的の場所に直接成膜する手法の開発が望まれている。 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上にあらかじめパターンニングした銅薄膜を作製し、グラフェン成膜を行う。ラマンマッピング測定により、パターンニングした形状のどおりに多層グラフェンが成長しているかを調べる。

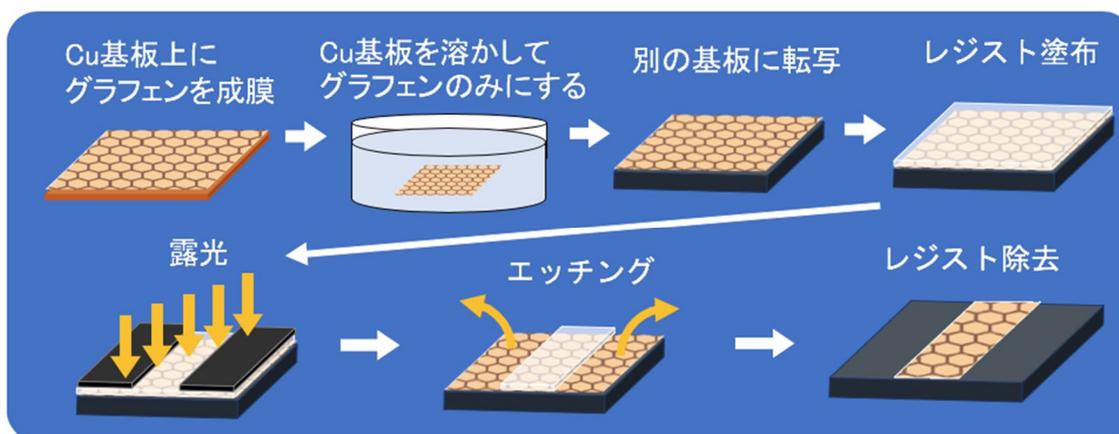


図2 グラフェンのパターンニングプロセスの模式図

次のステップとして、グラフェンの有機系太陽電池電極への応用可能性を探るため、陽極に多層グラフェンを用いた色素増感太陽電池の試作を行う。導電性ガラス基板上的酸化チタン膜に色素を担持した後、電解液を滴下し、多層グラフェン電極と重ね合わせ色素増感太陽電池を作製する。電流電圧特性および外部量子効率特性を測定し、多層グラフェンを色素増感太陽電池の陽極として使用可能かどうかを調べる。

最終的なステップとして、グラフェンをはじめとするカーボン材料を陽極として用いたペロブスカイト太陽電池を作製する技術を確認する。まず、大気中において塗布プロセスにより有機無機ペロブスカイト結晶を作製する。前駆体であるヨウ化鉛 ( $\text{PbI}_2$ ) とヨウ化メチルアンモニウム ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) を溶かしたペロブスカイト前駆体の溶液を調整し、酸化チタン膜付導電性ガラスに塗布した後、ホットプレートでアニールする。作製した試料を X 線回折 (XRD) 装置で測定し、有機無機ペロブスカイト ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) 結晶の形成を調べる。最後に、グラフェンをはじめとするカーボン材料を上部電極 (陽極) として用い、大気下でペロブスカイト太陽電池の作製を行う。電流電圧特性および外部量子効率特性を測定し、その性能を評価する。

#### 4. 研究成果

##### (1) グラフェンの化学気相合成

まず、グラフェン合成のための大気 CVD 装置の開発に取り組んだ。新たに大気圧 CVD 装置を立ち上げ、グラフェンの成長温度や原料となるメタンガス流量などの条件の最適化を行った。成膜温度 1000、メタンのガス流量 40 sccm の条件で銅基板上にグラフェンを成膜した試料のラマンスペクトルには、グラフェンに特有の 2D バンドが確認された。G バンドと 2D バンドの強度および 2D バンドのピーク位置から、数層のグラフェンが形成されていることがわかった。ニッケル基板および銅基板上に多層グラフェンを成長させることに成功した。

次にグラフェンの合成技術を推し進めるため、目的の形状のグラフェンを目的の場所に簡便に直接成長させる手法の開発を行った。図 3 に示すように、あらかじめパターニングした銅薄膜上に CVD 成膜することによって、位置選択的にグラフェンを簡便に直接成長させる手法を試みた。グラフェン成膜後に、パターニングした領域内の 1 箇所ではラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルには、グラフェン特有の 2D ピークが確認された。G バンドと 2D バンドの強度および 2D バンドのピーク位置から、数層のグラフェンが形成されていることがわかった。次にパターニングした領域内のラマンマッピング測定を行った。測定領域における D、G、2D バンドの強度のマッピング像を図 4 に示す。マッピング像の結果から、パターニングした形状のどおりにグラフェンが成長していることがわかった。本結果より、パターニング銅薄膜上のみならずグラフェンが成膜される性質を利用することで、目的形状どおりグラフェン成膜が可能であることを実証した。本研究成果を基に、SAT テクノロジー・ショーケース 2021 (SAT2021、2021 年 1 月) で発表した。高い評価が得られ、総得点賞を受賞した。

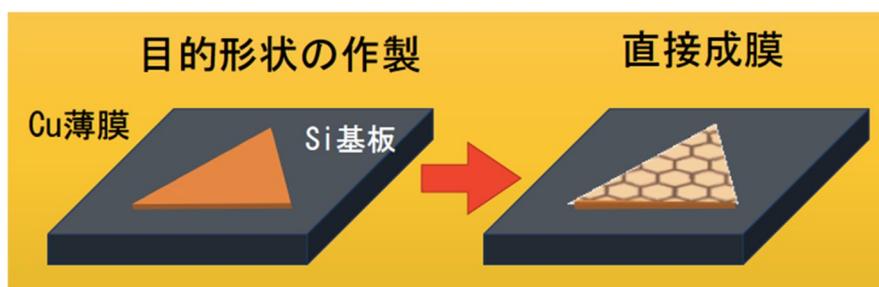


図 3 パターニング銅薄膜を用いたグラフェン成膜の概念図

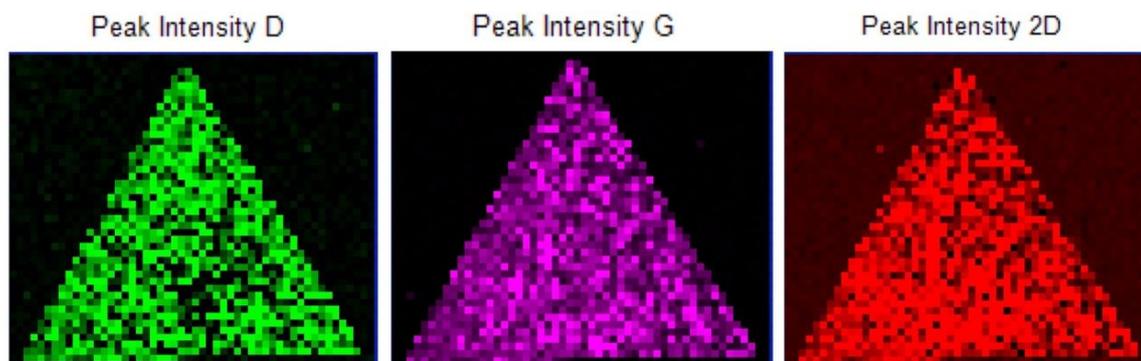


図 4 グラフェン成膜後のパターニング基板のラマンマッピング像

## (2) グラフェン電極を用いた色素増感太陽電池

次のステップとして、グラフェンの太陽電池電極への応用可能性を探るため、陽極に多層グラフェンを用いた色素増感太陽電池の試作を行った。導電性ガラス基板上的酸化チタン膜に色素D131を担持した後、電解液を滴下し、多層グラフェン電極と重ね合わせ色素増感太陽電池を作製した。図5に、グラフェン電極を用いた色素増感太陽電池の模式図を示す。従来の白金電極との比較をするために、太陽電池の正極として、白金電極、多層グラフェン電極それぞれを用いた色素増感太陽電池を作製した。

多層グラフェン電極を用いて作製した色素増感太陽電池の疑似太陽光(AM1.5)照射下の電流密度-電圧特性および外部量子効率を図6に示す。電流密度-電圧特性から、変換効率を算出すると、0.1%程度であった。外部量子収率は、400~500nmの領域で大きくなっていることから、色素D131の光吸収に起因する光電流が確認され、色素を介して発電していることがわかる。この結果より、多層グラフェンを色素増感太陽電池の陽極として使用可能であることがわかった。しかしながら、多層グラフェン電極を用いた場合の変換効率は、白金電極を用いた場合の10分の1程度と性能は低い結果となった。変換効率が低いことから、グラフェンをペロブスカイト太陽電池に用いるには改善が必要であり、すぐには使用できないことがわかった。そこで、実用性を考え、グラフェンではなく、カーボンペーストを印刷したカーボン電極をペロブスカイト太陽電池の陽極として採用することに方針を変更した。その結果を以降に記す。

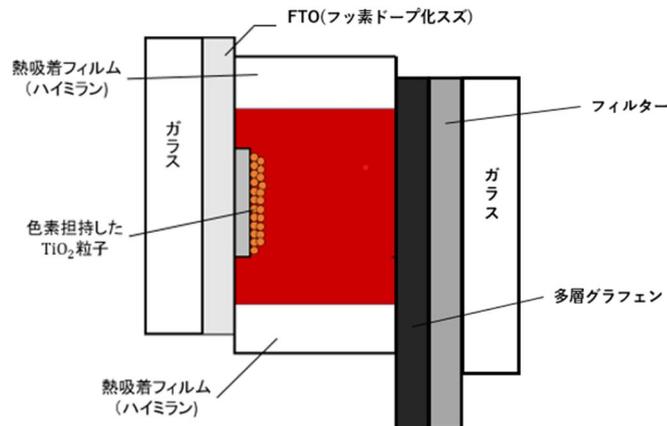


図5 多層グラフェン電極を用いた色素増感太陽電池の模式図

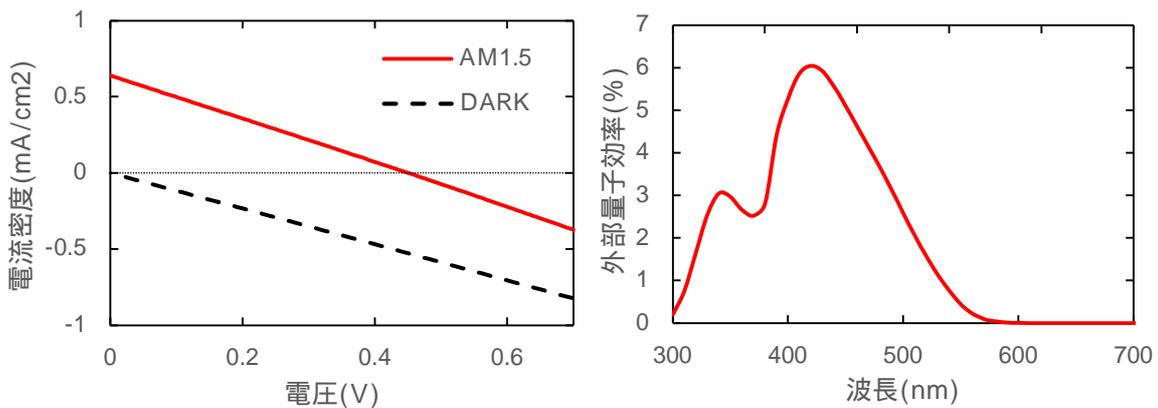


図6 電流密度-電圧特性(左)および分光感度特性(右)

## (3) ペロブスカイト太陽電池の作製と評価

前述のように、グラフェンではなく、カーボンペーストを印刷したカーボン電極をペロブスカイト太陽電池の陽極として採用することに方針を変更した。カーボン電極には、グラファイトとカーボンブラックを含有したカーボンペーストを印刷したものを使用した。図7に示すように、カーボン電極を用いたペロブスカイト太陽電池は、大気圧中でドロップキャスト法により作製した。まず、カーボンペーストを印刷した基板を400℃で焼成した。また、ペロブスカイト前駆体であるヨウ化鉛とヨウ化鉛メチルアンモニウムを $\gamma$ -ブチロラクトンに溶かした溶液をホットプレート上で70℃に加熱した。次に、前駆体溶液をカーボン電極側から基板全体が濡れる程度滴下して基板内に浸透させ、50℃のホットプレート上で1時間加熱して $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を結晶化させた。作製したペロブスカイト太陽電池のXRDパターンを測定した結果、26°付近にカーボン電極に由来するC(002)ピークが現れた。また、有機無機ペロブスカイト( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )結晶に由来するピークとして、14.1°に(110)、28.3°に(220)、31.8°に(310)、43.0°に(330)のピークが観察され、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 結晶の形成を確認することができた。

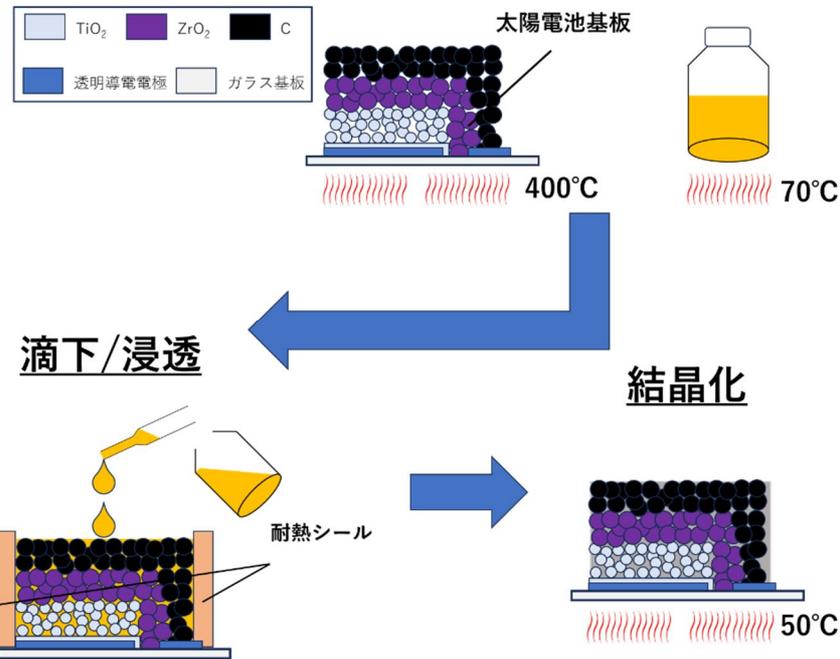


図7 カーボン電極を用いたペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

図8(a)に、作製したペロブスカイト太陽電池の基準太陽光(AM1.5)照射下での電流密度-電圧特性を示す。短絡電流密度は  $18.4 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧は  $0.92 \text{ V}$ 、曲線因子は  $0.44$ 、変換効率は  $7.4\%$  であった。図8(b)に示す分光感度特性においては、ペロブスカイトのバンドギャップ( $1.55 \text{ eV}$ )に相当する波長( $800 \text{ nm}$ )で明瞭な吸収端が観察された。ペロブスカイト太陽電池を12個作製した時の性能パラメータの分布を図8(c)に示す。開放電圧、短絡電流、曲率因子および変換効率の平均値はそれぞれ、 $0.91 \text{ V}$ 、 $17.7 \text{ mA/cm}^2$ 、 $0.39$ 、 $6.3\%$ であった。以上のように、カーボン電極を用いたペロブスカイト太陽電池の作製に成功した。

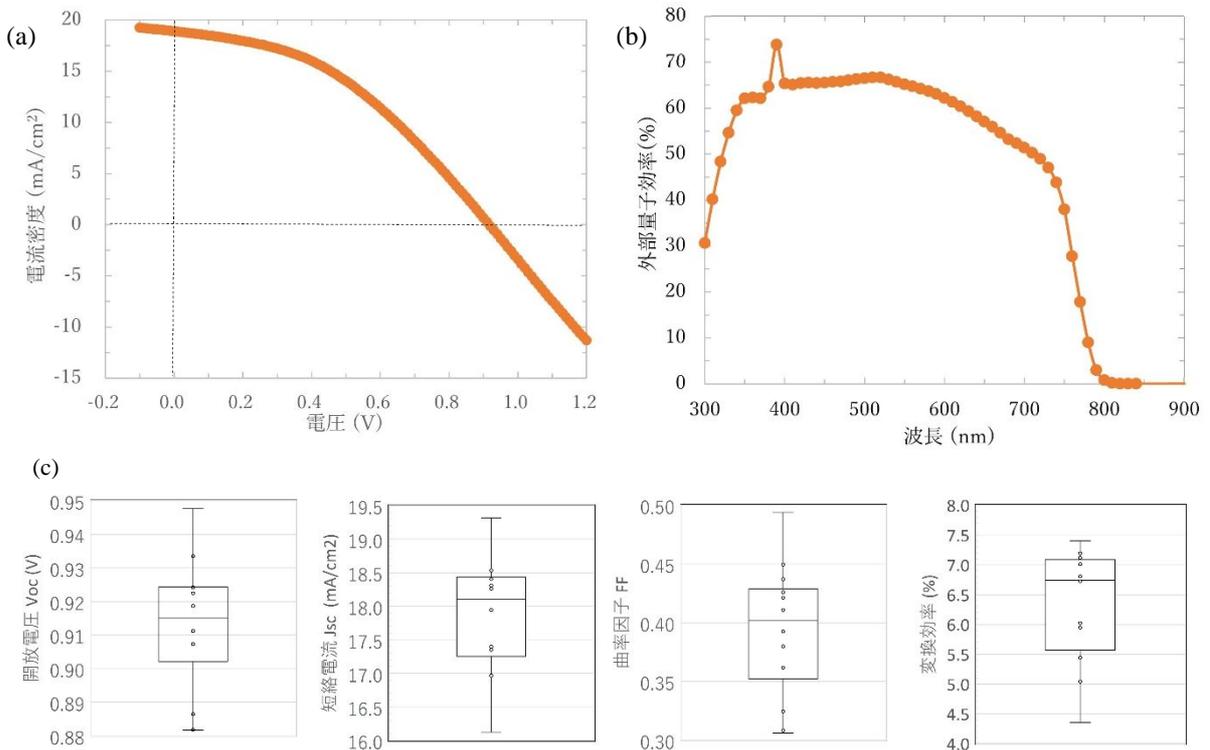


図8 (a)電流密度-電圧特性、(b)分光感度特性および、(c)性能パラメータの分布 (n=12)

当初目標としていたグラフェンを電極に用いたペロブスカイト太陽電池の実現には至らなかったが、高価な金属電極の代わりに、安価なカーボン電極を採用したペロブスカイト太陽電池の作製に成功した。本研究成果は、ペロブスカイト太陽電池の低コスト化に向けた要素技術として貢献するものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shunjiro Fujii	4. 巻 978
2. 論文標題 Fabrication of Liquid-Metal Printed 2D Tin Oxide Nanosheets for Optoelectronic Applications	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Key Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 73-77
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/p-Clz1kT	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shunjiro Fujii, Shin-ichi Honda, Yoshihiro Oka, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito	4. 巻 16
2. 論文標題 Dispersion of Long and Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Using a Hydrodynamic Cavitation Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 466 ~ 471
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma16020466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 森下 裕貴、藤井 俊治郎、本多 信一、久保 利隆、清水 哲夫	4. 巻 65
2. 論文標題 熱酸化法により作製した酸化銅ナノワイヤーにおけるCu <sub>2</sub> O/Cu <sub>0</sub> ヘテロ接合の観測	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 388 ~ 393
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.65.388	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松下 駿、藤井 俊治郎、伊藤 和輝、小林 健洋、岡本 隆一、鷲津 仁志
2. 発表標題 ポリマーラッピング法を用いた半導体型単層カーボンナノチューブ分離解明に向けた分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 応用物理学会関西支部講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森下 裕貴、藤井 俊治郎、本多 信一、久保 利隆、清水 哲夫
2. 発表標題 熱酸化法により作製した酸化銅ナノワイヤーにおけるCu <sub>2</sub> O/Cu <sub>0</sub> ヘテロ接合の観測
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Fujii, T. Nakanishi, S. Honda, Y. Oka, Y. Kuwahara, T. Saito
2. 発表標題 Large-scale dispersion of long and isolated single-wall carbon nanotubes
3. 学会等名 New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森下 裕貴、藤井 俊治郎、岡田 光博、清水 哲夫、久保 利隆
2. 発表標題 パターニング銅薄膜を用いたCVDグラフェン膜の位置選択成長
3. 学会等名 S A Tテクノロジー・ショーケース2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤井 俊治郎
2. 発表標題 ナノカーボン材料研究の最新動向と応用展開
3. 学会等名 令和2年電気関係学会関西連合大会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森下 裕貴、藤井 俊治郎
2. 発表標題 Ga2O3を電子輸送材料に用いたペロブスカイト太陽電池のシミュレーション
3. 学会等名 令和2年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

兵庫県立大学：藤井俊治郎 <a href="https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/faculty/fujii/index_ja.html">https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/faculty/fujii/index_ja.html</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鷺津 仁志  (Washizu Hitoshi)  (00394883)	兵庫県立大学・情報科学研究科・教授   (24506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------