

国産の大量生産可能なカーボンナノチューブを 透明電極とした有機薄膜太陽電池を開発

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の松尾 豊 教授、林 昊升 助教らの研究グループは、名城ナノカーボン株式会社（愛知県瀬戸市）と共同で、大量生産可能なカーボンナノチューブ^{注1)}として国内で製造される MEIJO eDIPS を用いて、インジウムスズ酸化物を用いない有機薄膜太陽電池を開発しました。

有機系太陽電池^{注2)}の作製に必要な透明電極として一般に、希少元素であるインジウムを含むインジウムスズ酸化物が用いられます。本研究グループはこれまでも海外（フィンランド）製の研究用途のカーボンナノチューブを透明電極として用いて有機系太陽電池を作製してきましたが、今回、国産で大量製造されているカーボンナノチューブを用いて、インジウムを含まない有機薄膜太陽電池を作製することに成功しました。カーボンナノチューブに正孔を注入することにより正孔捕集能を高め、4.9%の中程度のエネルギー変換効率を示す、有機薄膜太陽電池が作製されました。用いたカーボンナノチューブは、スプレー塗布により膜状に成形され、有機系太陽電池の大面積化や大量製造に有利です。本研究成果は、自然エネルギーの利用や豊かな情報技術社会の発展に寄与するものと期待されます。

この研究成果は、2022年3月9日付公益社団法人応用物理学会刊行雑誌「Applied Physics Express」オンライン版に掲載されました。

【ポイント】

- ・ 国産の大量生産可能なカーボンナノチューブを、有機薄膜太陽電池の透明電極として用いた。
- ・ 用いられたカーボンナノチューブ透明電極は、スプレー塗布により作製されている。
- ・ スプレー塗布は、有機系太陽電池の面積化や大量製造に有利である。
- ・ カーボンナノチューブに正孔を注入することにより、カーボンナノチューブの性能を高め、有機薄膜太陽電池としては中程度の4.9%のエネルギー変換効率を得た。
- ・ ペロブスカイト太陽電池など、他の有機電子素子^{注3)}での利用も可能であり、次世代太陽電池の実用化に寄与すると期待される。

【研究背景と内容】

脱炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーの利用の拡大が望まれています。CO₂を排出せずに電力が得られる太陽電池は、将来の主力電源となることが期待されています。軽くて、垂直面でも設置可能な有機薄膜太陽電池は、次世代太陽電池の一つとして注目されています。有機薄膜太陽電池は、有機半導体^{注4)}色素の薄い膜の上下を電極で挟んだ構造を持ち、上下の電極の片側は、太陽光の入射のため透明電極である必要があります。この透明電極として一般に、インジウムスズ酸化物電極が用いられます。つまり有機物の太陽電池でありながら、金属で希少元素（レアメタル）であるインジウムが使われています。研究グループでは、インジウムスズ酸化物透明電極の代わりに、カーボンナノチューブ薄膜透明電極を有機薄膜太陽電池に用いる研究を行ってきました。これまでは海外（フィンランド）で製造された、ドライプロセスにより成膜されたカーボンナノチューブ薄膜を使ってきましたが、今回、面積化と大量生産に有利な、国産のウェットプロセスにより成膜されたカーボンナノチューブ薄膜を用いて、有機薄膜太陽電池を作製することに成功しました。

工場で作製されるカーボンナノチューブ粉末（図1左）を溶媒に分散させ、ガラス基板上にスプレーコートすることにより、カーボンナノチューブ薄膜が形成されます（図1右）。この上に、有機半導体材料を塗布・成膜し、最後に裏面電極となるアルミニウム金属を真空蒸着し、有機薄膜太陽電池が作られます。電圧を変えながら光電流を測定し、エネルギー変換効率を算出し、4.93%の光エネルギーが電気エネルギーに変換されることがわかりました（図2）。この有機薄膜太陽電池の断面を、走査型電子顕微鏡により調べました（図2中の写真）。透明電極となる薄いカーボンナノチューブ膜の上に、有機半導体層と裏面電極が成膜されていることがわかります。

これまで、カーボンナノチューブ薄膜を透明電極として用いた有機薄膜太陽電池では、2014年頃までエネルギー変換効率が4%以下に留まっていた（図3）。研究グループでは、2015年にドライプロセスにより成膜するカーボンナノチューブ薄膜電極を用い、6%から8%の高いエネルギー変換効率を達成してきました。しかし、ドライプロセスによる成膜は面積化が容易ではなく、将来のカーボンナノチューブ電極を用いた有機薄膜太陽電池の面積化や大量製造を見据え、ウェットプロセスによる成膜に再び注目しました。最新のウェットプロセス成膜手法として、将来の面積化が容

易なスプレー塗布に着目し、今回、ウェットプロセス成膜によるカーボンナノチューブ薄膜を透明電極として用いた有機薄膜太陽電池において、最高のエネルギー変換効率を得ました。

スプレー塗布により成膜されたカーボンナノチューブ薄膜には、少量の電荷キャリア^{注5)}（電子や正孔の運び手）が残存していると言われていたのですが、カーボンナノチューブ薄膜を酸に触れさせることにより、プロトン（H⁺）^{注6)}を結合させ、これによりカーボンナノチューブに正孔を注入しました。酸添加後のイオン化ポテンシャルを光電子収量測定により測定したところ、イオン化ポテンシャルが深くなっていることを確認し、正孔が注入されていることを確認しました。このようにして、カーボンナノチューブ透明電極は、正孔を効率良く捕集して輸送できるようになります。

今回適用した方法は、カーボンナノチューブの粉末さえあれば、それを溶媒に分散させてスプレー塗布して、有機薄膜太陽電池の電極を形成できることを示しています。国内にはMEIJO eDIPS以外にも多種のカーボンナノチューブが製造されており、原理的にはそれらも使用可能であることを示しています。このようにして、レアメタルの使用を回避した有機薄膜太陽電池が製造できることとなります。スプレー塗布によるカーボンナノチューブ薄膜形成により、透明電極の面積化が容易となり、それにより有機薄膜太陽電池の商業化と大量生産に弾みが付くと期待されます。



MEIJO eDIPS
(名城ナノカーボン社製)

特徴：
商業化されている
大量生産可能
スプレー塗布可能



ガラス基板上的カーボンナノチューブ膜

図 1. 国内で製造される粉状のカーボンナノチューブ（MEIJO eDIPS、左）。スプレー塗布によりガラス基板上に成膜される（右）。

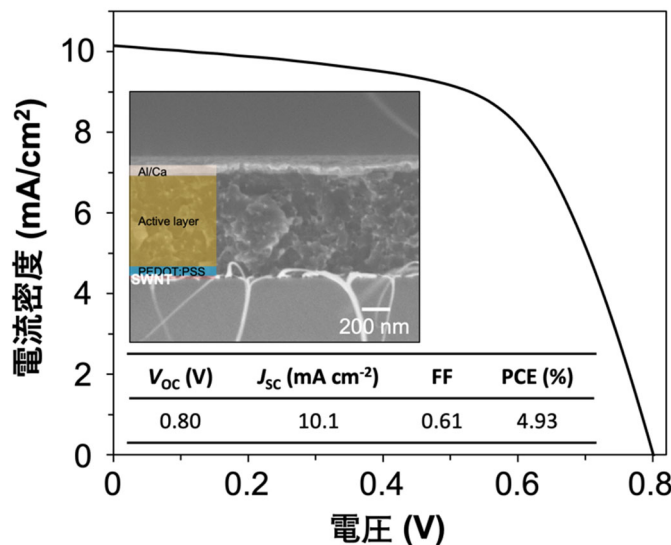


図 2. カーボンナノチューブ薄膜を透明電極とした有機薄膜太陽電池の断面走査型電子顕微鏡写真と電流-電圧曲線。V_{oc} = 開放端電圧、J_{sc} = 短絡電流密度、FF = 曲線因子、PCE = エネルギー変換効率。

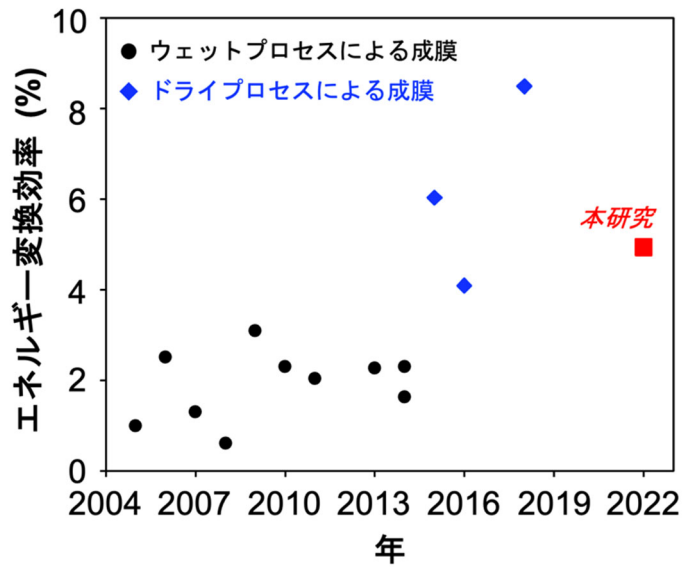


図 3. カーボンナノチューブ薄膜を透明電極とした有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の伸び。黒丸はウェットプロセスによる成膜、青菱はドライプロセスによる成膜。ドライプロセスによる成膜のほうが高性能であるが、ウェットプロセスによる成膜には大面積化と大量生産に有利という利点がある。赤四角が今回の成果（ウェットプロセス）。

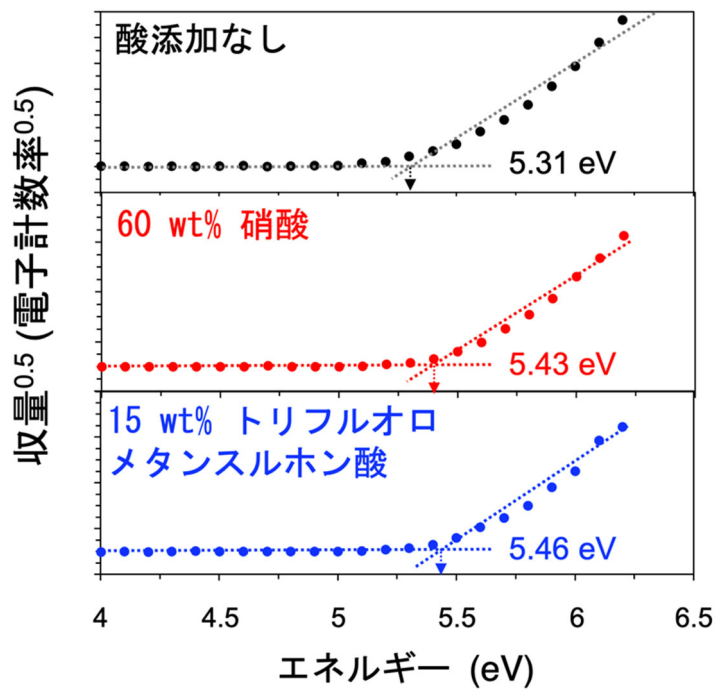


図 4. 正孔注入によるカーボンナノチューブ薄膜のイオン化ポテンシャルの変化。酸に触れさせることにより、カーボンナノチューブにプロトン (H⁺) が注入され、正孔がドーブされる。

【成果の意義】

今回研究した国産カーボンナノチューブ薄膜は、ペロブスカイト太陽電池等の次世代太陽電池の透明電極として利用可能であり、再生可能エネルギーのさらなる利用拡大に寄与すると期待されます。その他、有機 EL 素子や有機トランジスタなど、様々な有機エレクトロニクスデバイスにおいても利用可能だと考えられます。新しいデジタル機器に組み込まれて、情報技術の発展にも寄与すると考えられます。

【用語説明】

注 1) カーボンナノチューブ :

炭素でできた直径 1 から 2 ナノメートルの筒状の材料。1 ナノメートルは 1 ミリメートルの百万分の 1 (1/1,000,000)。フラーレン、グラフェンとともにナノカーボン材料のひとつとされる。

注 2) 有機系太陽電池 :

有機半導体を発電層とする有機薄膜太陽電池や、ペロブスカイト材料を発電層とするペロブスカイト太陽電池がある。軽量、フレキシブルといった特徴がある。

注 3) 有機電子素子 :

有機半導体を用いたエレクトロニクスデバイス。有機物は電気をたくさん通すわけではないので、有機半導体を薄膜にして構築される場合が多い。有機太陽電池、有機 EL 素子、有機トランジスタ、有機イメージセンサ、有機フォトダイオードなどがある。

注 4) 有機半導体 :

電気を流す有機化合物。電子のみを流す n 型有機半導体と、正孔のみを流す p 型有機半導体がある。

注 5) 電荷キャリア (charge carrier) :

電荷には、プラスの電気をもつ正孔とマイナスの電気をもつ電子がある。正孔や電子を運ぶ担い手を電荷キャリア (電荷担体) という。一般にカーボンナノチューブは正孔を運ぶことが得意である。研究ではカーボンナノチューブに酸を作用させることにより、プロトン (H^+) を付与し、正孔を運ぶ能力を上げている。

注 6) プロトン (H^+) :

水素原子から電子が一つ取れたもの。水素イオン。物理学では陽子である。化学では様々な酸が解離可能なプロトンをもち、対象物にプロトンを付与できる。

【論文情報】

雑誌名 : Applied Physics Express

論文タイトル : Scalable eDIPS-based single-walled carbon nanotube films for conductive transparent electrodes in organic solar cells

著者 : Hao-Sheng Lin (名古屋大学助教), Riku Hatamoto (名古屋大学学生), Daisuke Miyata (名古屋大学学生), Miftakhul Huda (名古屋大学特任助教), Il Jeon (成均館大学校准教授), Satoru Hashimoto (名城ナノカーボン株式会社), Takeshi Hashimoto (名城ナノカーボン株式会社), Yutaka Matsuo* (名古屋大学教授, *は責任著者)

DOI : 10.35848/1882-0786/ac5c02

URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.35848/1882-0786/ac5c02>