

2024年12月24日

報道機関 各位

耐久性を大幅改善！フッ素系化合物を添加した 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を開発

【本研究のポイント】

- ・単層カーボンナノチューブ電極を用いるとペロブスカイト太陽電池^{注1)}の耐久性が向上。
- ・電極にフッ素系化合物を添加すると、この太陽電池の耐久性がさらに向上。
- ・ペロブスカイト太陽電池の実用化への課題とされている耐久性の問題解決に寄与する。

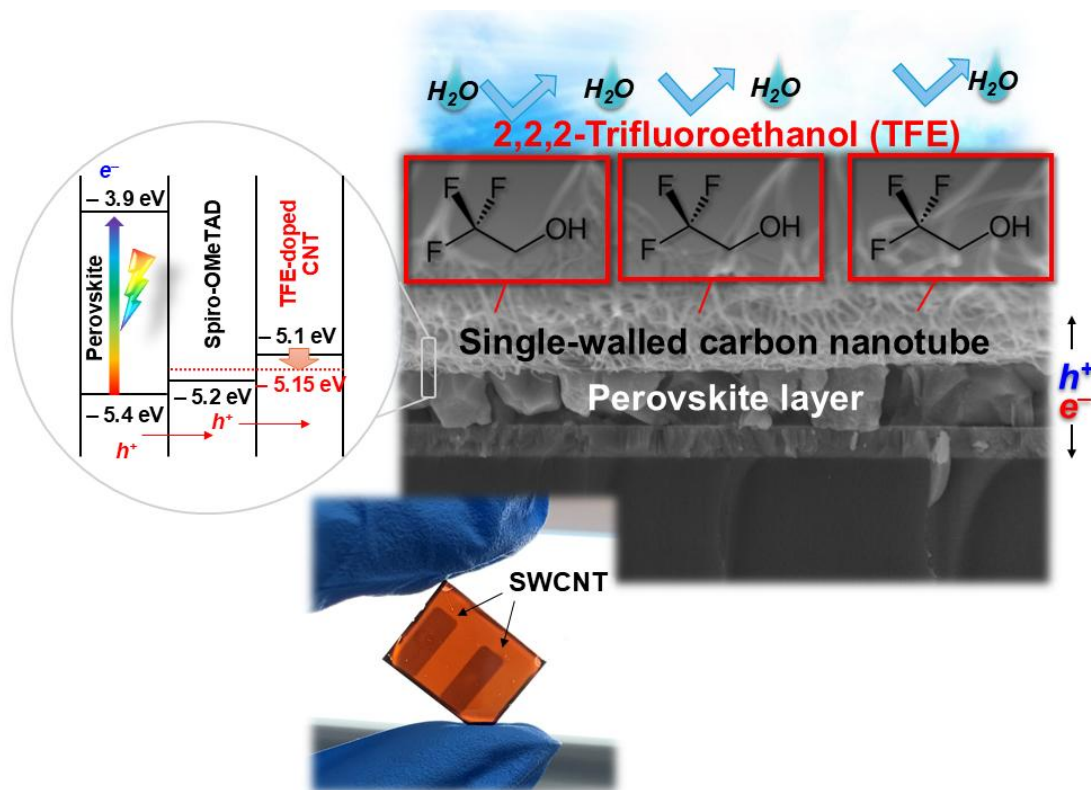
【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科および未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所の松尾 豊 教授、上岡 直樹 助教らの研究グループは、2,2,2-トリフルオロエタノールを添加した単層カーボンナノチューブ電極がペロブスカイト太陽電池の耐久性を格段に向上させることを見出しました。この太陽電池は、作製時に 14.1%のエネルギー変換効率を示していましたが、未封止・大気下で 280 日間保管した後も 8.2%の変換効率を記録しました。一方、従来の銀電極を用いた参照素子は、作製時に 16.4%の変換効率を示していましたが、未封止・大気下で 260 日間保管した時点で、銀電極下のペロブスカイト層が黄色に変色し、変換効率は 0%にまで低下していました。解析の結果、2,2,2-トリフルオロエタノールを添加した単層カーボンナノチューブ薄膜を電極として使用した場合、ペロブスカイト結晶の分解が抑制されていることが明らかになりました。

本研究グループではこれまで、単層カーボンナノチューブ電極がペロブスカイト太陽電池の耐久性を向上することを示し続けてきましたが、フッ素系化合物をカーボンナノチューブ電極に添加することで、耐久性が一層向上することがわかりました。

ペロブスカイト太陽電池の実用化において、耐久性が最大の問題となっており、厳密な封止技術が検討されています。しかし、封止なしでも耐久性があるペロブスカイト太陽電池は、封止を施すことで、さらに実用レベルの耐久性に達する可能性があると期待されます。

本研究成果は、2024年7月14日付で光化学の専門誌『Photochem』のオンライン速報版に掲載されました。



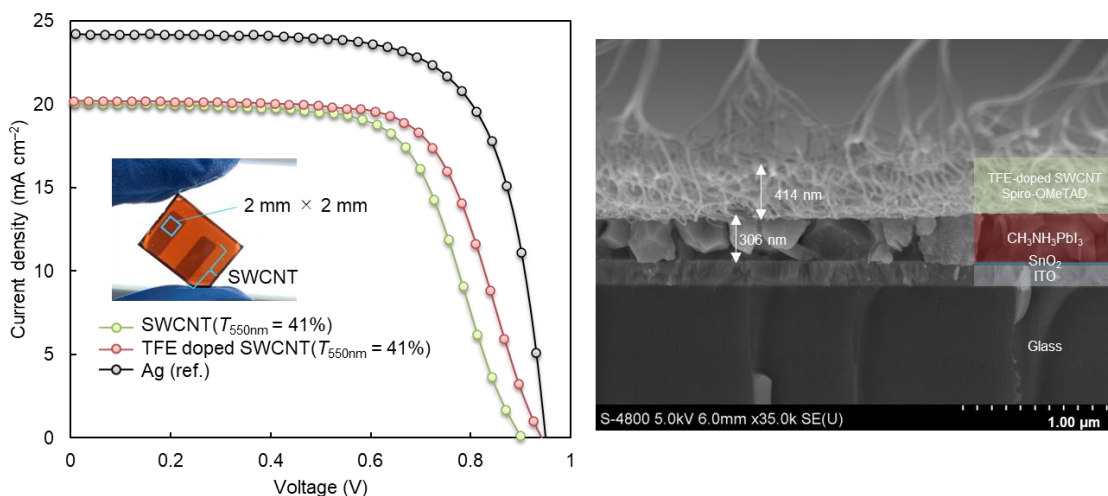
【研究背景と内容】

ペロブスカイト太陽電池は、一般的に有機無機ハイブリッド型のペロブスカイト結晶構造である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が使用されています。この材料は、優れた光吸収特性と高い電荷キャリア移動度を有するため高い発電効率を実現します。ところが、耐久性が低く、これがペロブスカイト太陽電池の最大の課題とされています。この耐久性の低さの要因として、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が大気中の酸素や湿気に弱く、 PbI_2 結晶へと分解してしまうことが挙げられます。

さらに、金属電極材料も耐久性の問題を引き起こします。例えば、銀電極はペロブスカイト構造に含まれるヨウ素と反応し、ヨウ化銀を形成することでペロブスカイト構造を分解します。銀電極以外にも、金電極が頻りに使われていますが、ペロブスカイト太陽電池内部で原子状の金が拡散し、ペロブスカイト構造の分解の要因となります。このように、ペロブスカイト太陽電池の耐久性の問題を解決するためには、電極の課題を克服することが不可欠です。

今回、金属電極の代わりに、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 電極を使用し、SWCNT 電極の性能を向上させる p-ドーパントに 2,2,2-トリフルオロエタノール (TFE) を用い、耐久性の高いペロブスカイト太陽電池を開発しました。従来の p-ドーパントは硝酸など強酸性であり、ペロブスカイト層に貼り付けた SWCNT 電極の上に直接滴下すると容易にペロブスカイト層を破壊します。一方、TFE は弱酸性で、濃度の調整などの調合も不要、スピコートで簡単に滴下することができます。SWCNT 電極のみだと発電効率が 13.0% であり、TFE を滴下することによって 14.1% に上昇しました (図 1)。SWCNT

電極の表面シート抵抗が $37.4 \text{ } \Omega/\text{sq}$ から $32.7 \text{ } \Omega/\text{sq}$ に低下しました。さらに電荷トラップ密度が $9.77 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ から $8.64 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ に低下することがわかり、光起電力特性を向上させる効果があることが判明しました。

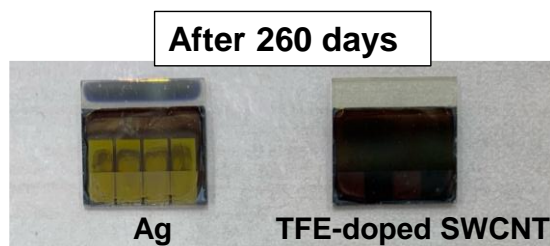


Electrode	J_{SC} (mA cm^{-2})	V_{OC} (V)	FF	η (%)	R_S ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{Sh} ($\Omega \text{ cm}^2$)
SWCNT($T_{550nm} = 41\%$)	20.1	0.901	0.647	13.0	10.0	3446
TFE doped SWCNT($T_{550nm} = 41\%$)	20.2	0.941	0.670	14.1	10.3	5723
Ag (ref.)	24.2	0.948	0.711	16.4	3.0	8041

図 1. SWCNT 電極を採用したペロブスカイト太陽電池の電流-電圧特性曲線と断面走査型電子顕微鏡 (SEM)^{注2)} 観察像。表は電流-電圧特性から得られた光起電力パラメータ。 J_{SC} : 短絡電流密度、 V_{OC} : 開放電圧、FF: 曲線因子、 η : 発電効率、 R_S : 直列抵抗、 R_{Sh} : 並列抵抗。

その後、大気中、未封止の環境下でセルを保管し、発電効率の経時変化を測定しました。その結果、30 日後には発電効率 9.2% を示し、TFE を再滴下すると 10.3% に上昇することが確認されました。このことから、再添加を繰り返すことで耐久性を維持できる可能性が示唆されました。さらに、260 日後に同様の環境で保管したセルに TFE を再添加したところ、発電効率 8.6% を示しました。TFE を滴下していない SWCNT 電極だけのセルでは 4.8% であり、TFE が耐久性に大きく寄与することが明らかになりました。260 日後のセルの状態を観察すると、銀電極を用いた参照セルでは、銀電極の周辺でペロブスカイト層が黄色化し、 PbI_2 結晶に分解が進行していることが確認され、発電もしませんでした。それに対し、TFE を滴下した SWCNT 電極を使用した太陽電池では、ペロブスカイト層が構造を維持していることがわかりました (図 2)。

さらに、280 日後の発電効率も調査しました。この時点では、銀電極を用いた参照太陽電池ではペロブスカイト層が完全に分解し、全く発電しない結果となりました。それに対し、TFE を滴下した SWCNT 電極を用いた太陽電池では、SWCNT 電極の周りでペロブスカイト層の色が維持され、発電効率 8.1% を記録しました。一方、TFE を滴下していない SWCNT 電極を用いた太陽電池では発電効率が 1.7% まで低下し、TFE による長期耐久性の効果が実証されました。



Electrode	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
After 30 days				
TFE-doped SWCNT ($T_{550nm} = 41\%$)	18.9	0.937	0.521	9.2
Re-doping after 30 days				
TFE-doped SWCNT ($T_{550nm} = 41\%$)	19.0	0.915	0.596	10.3
Re-doping after 260 days				
SWCNT ($T_{550nm} = 41\%$)	19.0	0.834	0.299	4.8
TFE-doped SWCNT ($T_{550nm} = 41\%$)	18.1	0.928	0.510	8.6
Re-doping after 280 days				
SWCNT ($T_{550nm} = 41\%$)	7.6	0.945	0.237	1.7
TFE-doped SWCNT ($T_{550nm} = 41\%$)	19.3	0.881	0.476	8.1

図 2. 大気下、封止なしで 260 日保管後のペロブスカイト太陽電池の写真。銀電極周辺で黄色に変色した(左)。SWCNT 電極を用いるとペロブスカイト層の茶褐色を維持(右)。表は各太陽電池の発電効率の経時変化の結果。

TFE とエタノール(EtOH)をそれぞれ滴下した SWCNT 表面の X 線光電子分光法(XPS)^{注3)}の測定結果では、TFE の場合、COO や CO に由来する官能基のピーク強度が減少しました(図 3 上段)。また、30 日後の X 線回折測定(XRD)^{注4)}の結果では、TFE を滴下していない太陽電池において、12°付近に PbI₂ 結晶のピークが検出されました。それに対し、TFE を滴下した太陽電池では、そのピークが現れていないことが確認されました(図 3 下段左)。これにより、TFE を滴下してもペロブスカイト結晶が維持されていることが示されました。この PbI₂ 結晶は、大気中の酸素や湿気の影響で、ペロブスカイト結晶が経時変化する際に徐々に分解して形成されたものと考えられます。TFE を滴下すると、SWCNT の添加効果によって表面シート抵抗が下がるだけでなく、表面に付着した親水性物質を取り除くことができます。さらに、TFE はペロブスカイト層の表面にも直接塗布できるため、酸素や湿気に対する分解反応を抑制する保護層として一時的に機能したと考えられます。これは、従来の強酸性 p-ドーパントでは得られなかった効果であり、再添加を繰り返すことで、280 日という長期耐久性を封止なしで実現することができました。

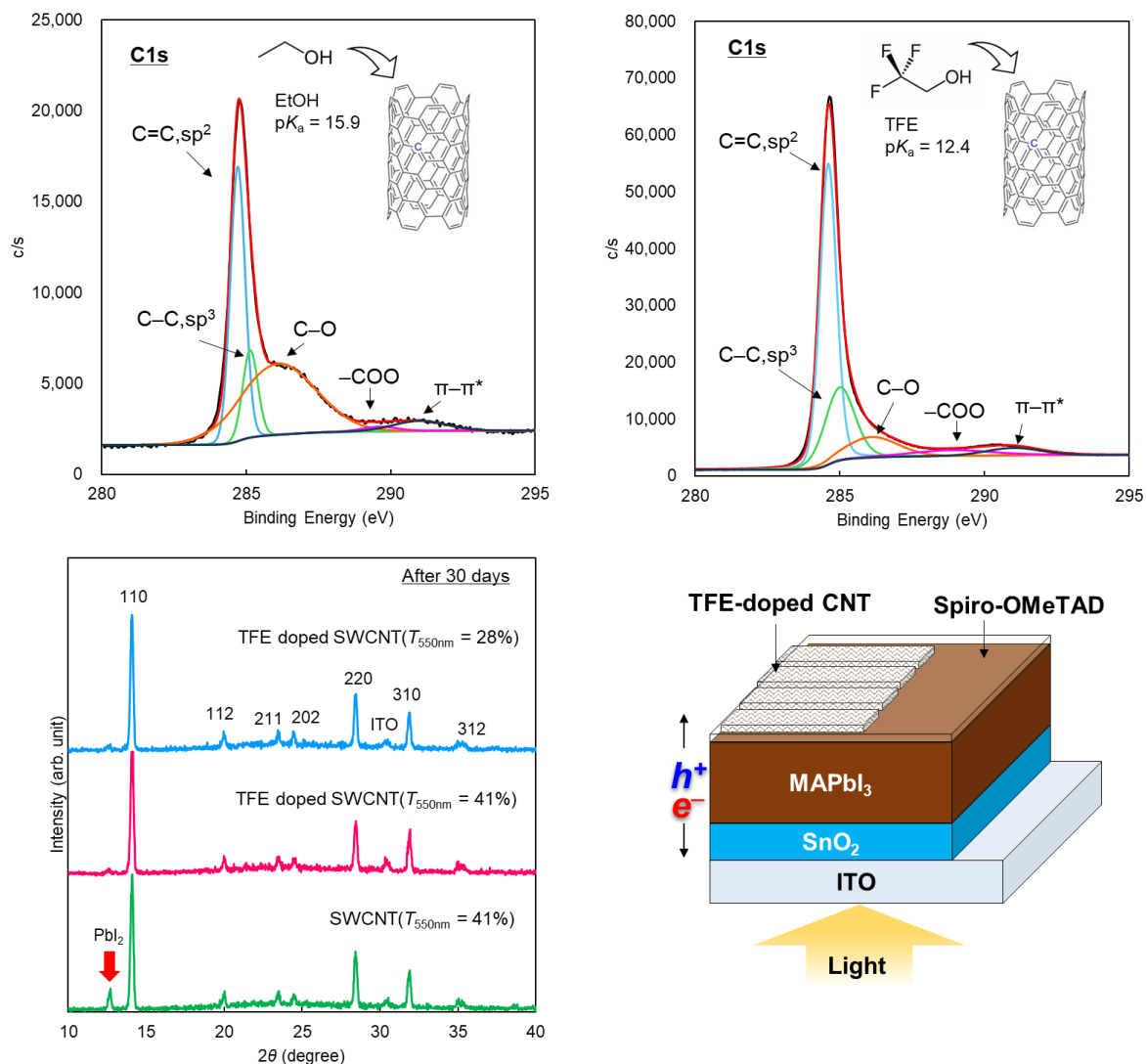


図 3. X 線光電子分光測定(上段)、X 線回折測定(下段左)の結果。TFE 滴下で官能基 CO や COO が減少し 30 日後も PbI₂ 結晶の形成を抑制した。太陽電池概略図(下段右)。

2023 年 1 月、ヨーロッパを中心にフッ素化合物が PFAS^{注5)}として使用が制限されており、日本国内でも PFAS に対する対応が強化されようとしています。TFE はフッ素が含まれていますが、炭素鎖が短く、低沸点なため揮発性が高く、環境中の持続性や生物蓄積性が低い狭義には PFAS に該当していません。全てのフッ素系化合物が使用できないと一括りにするのはではなく、環境負荷が低く、有用なフッ素系化合物を賢く活用することが求められます。

【成果の意義】

ペロブスカイト太陽電池の実用化・市場化において最大の課題であった、耐久性について、SWCNT 電極と TFE を用いることで大幅に改善することに成功しました。特に、大気中での使用においても耐久性が確保され、容易な添加手法であるため産業用途への適用も可能です。加えて、PFAS としての観点においても、慎重な対応が求められる一方で、

TFE はそれに該当せず、SWCNT 電極とペロブスカイト太陽電池の性能を向上します。

本研究は、株式会社デンソーとの共同研究のもとで行われたものです。

【用語説明】

注1)ペロブスカイト太陽電池:

ペロブスカイト構造とよばれる結晶構造を持つ物質を用いて作られた太陽電池。従来のシリコン太陽電池よりも軽量で柔軟性があり、再生可能エネルギー分野における次世代太陽電池に位置づけられている。

注2)走査型電子顕微鏡(SEM):

高エネルギーの電子ビームを試料表面に照射し、表面から放出される二次電子や反射電子を検出することで、試料の表面構造を高倍率で観察することが可能。

注3)X線光電子分光法(XPS):

試料表面にX線を照射し、試料表面の元素組成や化学状態、酸化状態などを分析する技術。

注4)X線回折測定(XRD):

試料にX線を照射し、結晶性材料の同定や構造解析、結晶の方向性などの情報を得るための分析技術。

注5)PFAS:

ピーファスと読まれ、Per- and Polyfluoroalkyl Substances(ペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル化合物)の頭文字から。2023年、デンマーク、ドイツ、オランダ、ノルウェー、スウェーデンの5つの当局から提案され、フッ素化されたアルキル鎖を含むフッ素化物質をPFASとして制限の対象とした。

【論文情報】

雑誌名:Photochem 2024, 4(3), 319-333.

論文タイトル:Facile Doping of 2,2,2-Trifluoroethanol to Single-walled Carbon Nanotubes Electrodes for Durable Perovskite Solar Cells

著者:上岡 直樹, Achmad Syarif Hidayat, 大島 久純, 土方 啓暢, 松尾 豊*

(*は責任著者、下線は本学関係者)

DOI: 10.3390/photochem4030019

URL: <https://doi.org/10.3390/photochem4030019>



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。

東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

