

金属電極を使わない両面カーボンナノチューブ太陽電池 —電子を受け取るカーボンナノチューブ—

1. 発表者：

- 松尾 豊 (東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 特任教授)
田 日 (東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 特任助教)
Seungju Seo (東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 修士課程2年)
丸山 茂夫 (東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 教授/産業技術総合研究所
クロスアポイントメントフェロー エネルギーナノ工学研究ラボ長)
末永 和知 (産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 首席研究員/東京大学大学院工学系
研究科機械工学専攻 教授)

2. 発表のポイント：

- ◆従来の電極であった金属や金属酸化物を使わず、上下2つの電極ともカーボンナノチューブ薄膜(注1)を用いたペロブスカイト太陽電池(注2)の開発に成功しました。
- ◆電子と正孔(注3)の2つの電荷のうち、正孔を受け取るカーボンナノチューブ電極はこれまでにありましたが、今回初めて電子を受け取るカーボンナノチューブ電極を構築しました。
- ◆真空プロセスを必要としない有機系太陽電池(注4)の作製が可能となり、将来的に太陽電池の製造コストを下げることにつながることが期待されます。

3. 発表概要：

太陽のエネルギーを電力へ直接変換する太陽電池は、環境を汚染しないクリーンなエネルギー源として今世紀注目が高まっています。なかでも材料開発により高効率化が進み、安価に製造されることが期待される有機系太陽電池は、近年ますます研究が盛んになっています。シリコンの太陽電池と同等のエネルギー変換効率を示すペロブスカイト太陽電池も、有機系太陽電池のひとつです。東京大学大学院工学研究科の松尾豊特任教授、田日特任助教、丸山茂夫教授らは、産業技術総合研究所の末永和知首席研究員、フィンランド・アールト大学のエスコ・カウピネン教授らと共同で、従来用いていた金属や金属酸化物の電極を用いず、上下2つの電極ともカーボンナノチューブ薄膜を用いたペロブスカイト太陽電池を開発することに成功しました。これまで正孔を捕集するカーボンナノチューブ電極は知られていましたが、今回初めて電子を捕集するカーボンナノチューブ電極をつくることに成功しました。太陽電池の作製に真空プロセスを必要としないため、将来的に太陽電池の製造コストを下げる技術につながることが期待されます。

4. 発表内容：

太陽のエネルギーを電気のエネルギーに変える太陽電池は、地球環境の保護や持続可能な社会の構築の観点から、今世紀に入ってますます重要視されています。最近屋根の上だけでなく空き地や山中などあちこちで太陽電池を目にする機会が増えましたが、一方で、世界中で新しい太陽電池を開発する研究が続けられています。軽くて曲げられ、塗って作れることを特徴とする有機系太陽電池も盛んに研究されています。そのうちのひとつ、有機金属ペロブスカイト太陽電池は、従来からあるシリコン太陽電池と同等の最高22%のエネルギー変換効率(注5)を示し、注目されています。原理的には安く作れると言われてはいますが、実際にはまだそうでは

なく、耐久性やコストの面で課題が残っています。また、ペロブスカイト太陽電池を高性能化する材料のさらなる検討も続いており、進歩は日進月歩です。

今回、研究グループは、金属や金属酸化物（注6）電極を用いず、上下2枚の電極の両方ともにカーボンナノチューブ（CNT）薄膜を用いたフレキシブルなペロブスカイト太陽電池を開発することに成功しました（図1）。通常、太陽電池の電極にはインジウムスズ酸化物などの金属酸化物電極を透明電極、貴金属やアルミニウムなどの金属を裏面電極として用いますが、これらの電極の作製にはスパッタ（注7）や真空蒸着（注8）といった真空プロセスが必要でした。カーボンナノチューブ薄膜は機械的な転写により太陽電池基板上に成膜でき、透明電極として用いることができ、機械的な曲げにも強く、インジウムや金などの貴重な金属を含まず地球上に普遍的に存在する炭素原子で構成されているという特徴を有しています。

ペロブスカイト発電層が太陽光を吸収するとプラスの電荷である正孔とマイナスの電荷である電子が生じます。発電層の上下の電極それぞれで、正孔のみ、電子のみを捕集することが必要です。カーボンナノチューブに正孔を注入することは比較的容易で、これまでに正孔のみを捕集するカーボンナノチューブ電極のアノード（注9）は知られていました。本研究グループは、フラーレン誘導体をカーボンナノチューブに浸透させることにより、電子のみを捕集するカーボンナノチューブ電極のカソード（注10）を構築することに成功しました。このことが鍵となり、両面カーボンナノチューブペロブスカイト太陽電池が作製されました。

この新しい太陽電池の作製手順は以下の通りです。基板上に転写されたカーボンナノチューブ薄膜にポリチオフェン（P3HT）溶液が塗布され、アノードとなるポリチオフェンが巻き付いたカーボンナノチューブが形成されます。次いで正孔を流すためのホール輸送材料

（PEDOT:PSS）を塗布し、その上にペロブスカイト層が塗布されます。最後にカーボンナノチューブ薄膜が再び転写され、そこにフラーレン誘導体を浸透させることによりカソードが形成されました。

こうしてプラスチック基板上に作製された両面カーボンナノチューブペロブスカイト太陽電池は、曲げにも強いことが確認されました（図2）。インジウムスズ酸化物電極や金属電極を用いた太陽電池に比べ、曲げても特性の低下がより小さいことがわかりました。

この太陽電池は比較的単純な構造をもち、作製に真空プロセスを必要としないことから、将来的に作製プロセスのコストを低下させる技術につながるものと期待されます。ロール状のプラスチック基板を繰り出し、必要な材料を転写または塗布により成膜していくことで太陽電池が作製され、比較的成本のかかる真空プロセスを回避することができます（図3）。また、電極の金属を両方とも炭素に置き換えたことから、夢の全炭素太陽電池（注11）の実現に一歩近づいたこととなります。

本研究は、科学研究費補助金・基盤研究（S）「高機能化ナノカーボン創成と革新的エネルギーデバイス開発」の支援により実施されました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「The Journal of Physical Chemistry C」（10月25日オンライン版）

本誌掲載：2017年11月22日 Volume 121, Issue 46, pp 25743–25749.)

論文タイトル：Perovskite Solar Cells using Carbon Nanotubes both as Cathode and as Anode

著者：Il Jeon, Seungju Seo, Yuta Sato, Clement Delacou, Kazu Suenaga, Anton Anisimov, Esko I. Kauppinen*, Shigeo Maruyama*, Yutaka Matsuo*

DOI 番号：DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10334

アブストラクト URL : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.7b10334>

6. 問い合わせ先 :

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻
特任教授 松尾 豊

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻
教授 丸山 茂夫

7. 用語解説 :

注1) カーボンナノチューブ

直径1ないし2ナノメートルの炭素でできた筒状の物質。鉄などの微粒子を触媒、一酸化炭素やアルコールなどを炭素源として製造される。薄いカーボンナノチューブの薄膜は、透明電極としても使うことができる。

注2) 有機金属ペロブスカイト太陽電池

無機系太陽電池に匹敵するエネルギー変換効率（注5参照）を示すことで最近注目されている新しい有機系太陽電池。効率は高いが安定性や鉛の使用などの課題が残っている。

注3) 正孔（せいこう）

ある材料からマイナスの電荷をもった電子が抜けると、プラスの電荷をもったあな、正孔（ホール）ができる。マイナスの電荷をもつ電子とプラスの電荷をもつ正孔をキャリア（運び手）という。

注4) 有機系太陽電池

現在普及しているシリコン太陽電池などの無機系の太陽電池に加え、最近では有機物を使った有機系太陽電池も盛んに研究されている。有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、有機金属ペロブスカイト太陽電池などがある。

注5) エネルギー変換効率

光のエネルギーをどのくらいの割合で電気のエネルギーに変換できるかを示す数値。より高い変換効率を目指し、材料開発、素子開発の両面から研究が続けられている。

注6) 金属酸化物

例えばインジウムスズ酸化物（ITO）という金属酸化物は、透明電極として有機系太陽電池や有機EL素子などの有機電子素子に広く使われている。しかし、ITOでは希少金属であるインジウムを用いているという問題がある。

注7) スパッタ

薄膜を作製する方法として基礎研究から産業応用まで広く使われている。真空チャンバー内に材料をターゲットとして置き、イオン化させたアルゴンなどを衝突させてはじき飛ばすことにより成膜する。酸化インジウムスズ薄膜もこの方法により成膜される。

注8) 真空蒸着

金属や有機物などを真空中で加熱して蒸発させ、基板に付着させることにより基板上に薄膜を作製すること。有機系太陽電池の作製プロセスでは、金属裏面電極の作製に利用される。

注9) アノード

英国の科学者、マイケル・ファラデーにより命名された言葉で、電子を受け取る電極のことである。注意しなければならないのは電池の外からみるか中からみるかで、太陽電池の外部からみると、図1のCNTアノードは外部回路から電子を受け取っているため、こちらの電極がアノードである。太陽電池内部では、正孔を受け取っているが、太陽電池における電極の命名では、外側からの見方が優先される。

注10) カソード

アノードの逆の言葉で、電子を放出する電極のことである。図1のCNTアノードは電池内側からみると電子を受け取っているが、外部回路へ電子を放出している。

注11) 全炭素太陽電池

発表者らは、シリコンを炭素に置き換えた、より炭素材料を多く使う新しい太陽電池の実現に向けて研究している。とりわけ、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなどのナノ炭素材料の機能化による太陽電池の高性能化を検討している。

9. 添付資料 :

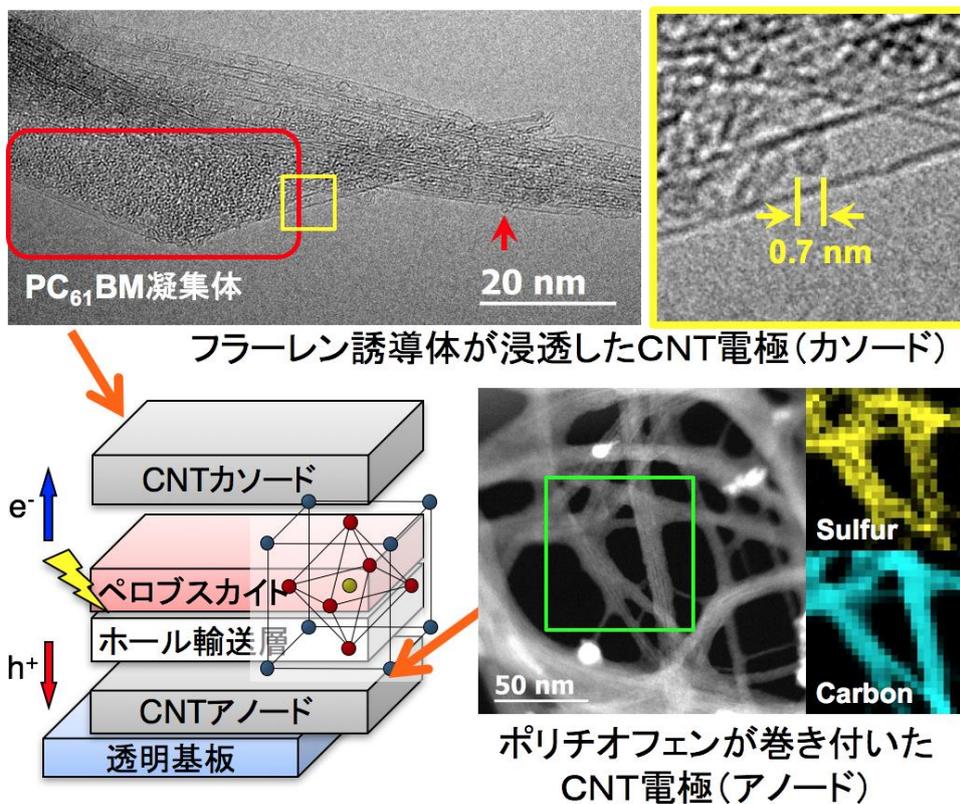


図1. 両面カーボンナノチューブ (CNT) ペロブスカイト太陽電池のシンプルなデバイス構造

電子を受け取る電極（カソード）にフラーレン誘導体 $PC_{61}BM$ を浸透させた CNT を、正孔を受け取る電極（アノード）にポリチオフェンが巻き付いた CNT を用いた。前者では、フラーレン誘導体が、CNT ネットワーク構造のすき間（赤枠）、太い CNT の内部（黄色の拡大図）、CNT の表面（赤矢印）に見られる。

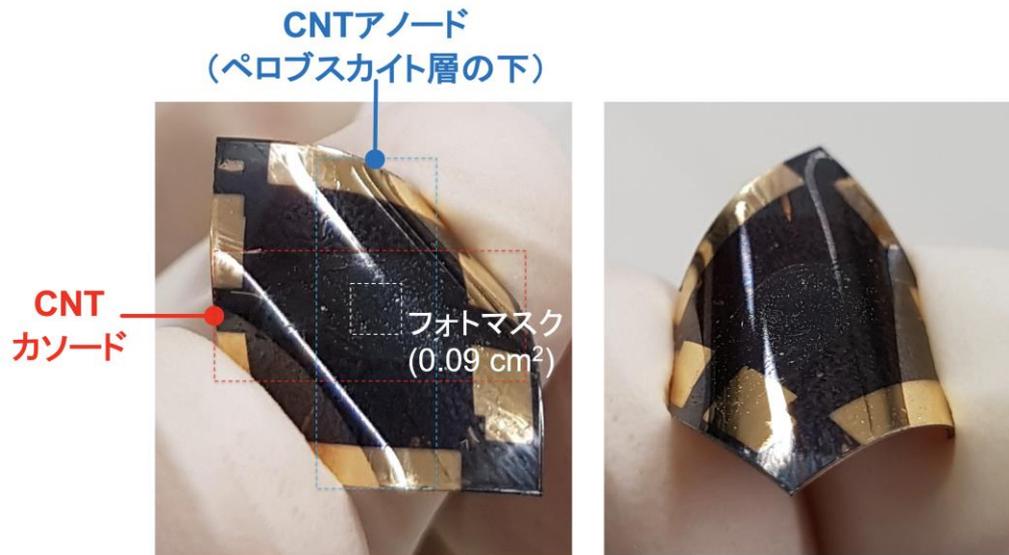


図2. フレキシブル透明基板の上に作製した両面 CNT ペロブスカイト太陽電池
インジウムスズ酸化物電極や金属電極を用いた素子に比べ、両面 CNT 電極を用いた素子は曲げに強く、曲げることによる特性低下が小さかった。

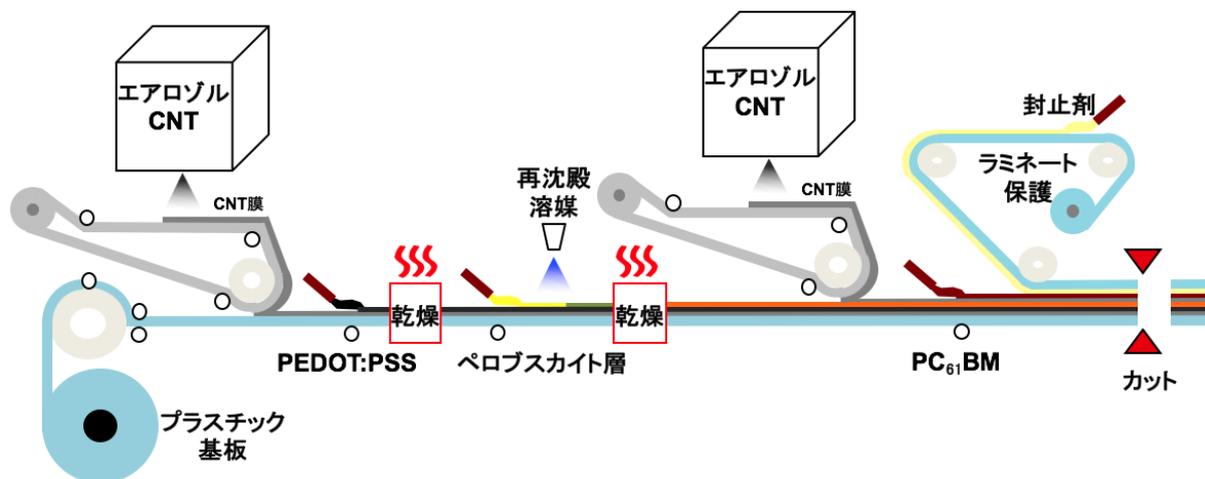


図3. 将来的に期待される、真空プロセスを使わない太陽電池作製プロセス
まず、エアロゾル CNT から CNT 膜の形成とその転写、ポリチオフェン（P3HT）の浸透により、CNT アノードが作製される。次いで正孔を流すためのホール輸送層（PEDOT:PSS）の塗布、乾燥、ペロブスカイト層の塗布、再沈殿溶媒の塗布、乾燥を経て、CNT 膜の転写とフラーレン誘導体（ $PC_{61}BM$ ）の浸透が行われる。最後にラミネート保護され、カットされる。