

低炭素社会の実現に向けた  
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく  
イノベーション政策立案のための提案書

**炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に  
関する提案（Vol.4）**

令和 4 年 5 月

**Strategy for Hole-Transport-Material-Free Perovskite Solar Cells Using  
Carbon-Based Electrodes (Vol. 4)**

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action  
toward Low Carbon Societies

**国立研究開発法人科学技術振興機構  
低炭素社会戦略センター**

LCS-FY2021-PP-18

## 概要

低コストで高安定性を有する炭素（カーボンナノチューブ）電極のみを用いたペロブスカイト太陽電池の高効率化を実現するための課題を明らかにすることを目的として、異なる溶媒を用いてペロブスカイト結晶膜の成長過程を検討した。

劣化した炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池がホットプレス法により自己修復することが見出された。炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池は、劣化しても回復機能が十分に期待できる。

## Summary

The growth process of perovskite crystal films in different solvents was investigated to clarify the issues involved in achieving high efficiency of perovskite solar cells using only low-cost, highly stable carbon (carbon nanotube) electrodes.

Perovskite solar cells with degraded carbon electrodes were found to self-heal by hot-pressing. Hole-Transport-Material-Free Perovskite solar cells using carbon-based electrodes are expected to have sufficient recovery function even after degradation.

## 目次

### 概要

1. はじめに .....	1
2. ペロブスカイト型太陽電池の研究背景 .....	1
3. ペロブスカイト太陽電池の結晶成長 .....	2
3.1 ペロブスカイト膜の作製方法 .....	2
3.2 炭素電極を用いたペロブスカイトの結晶成長 .....	2
4. ペロブスカイトの自己修復メカニズムの検討 .....	4
5. まとめと今後の課題 .....	5
5.1 まとめ .....	5
5.2 今後の課題 .....	6
6. 政策立案のための提案 .....	6
参考文献 .....	6

## 1. はじめに

作製プロセスの簡便なペロブスカイト太陽電池の開発は現在活発に進められており、単セルでは既に 25% 程度の効率が報告されている [1]。また、異なるバンドギャップを持つペロブスカイト、あるいは他の半導体とのタンデム型太陽電池の開発も注目されているが、現状ではタンデム化をしても十分に効率が上がらず、ペロブスカイトの単接合よりも効率が低い [2, 3]。これはセルの効率がペロブスカイト膜およびその接合界面を形成するプロセスによって大きく左右されるためであると考えられる。作製が容易ではあるが制御しにくい低温での液相法において、どのようにして結晶欠陥を抑え、強固な接合を形成するかという課題は効率向上を図る最も重要な課題の一つである。

また、これまでの我々の研究 [4-7] で見出したペロブスカイトの自己修復機構を活かすために、その自己修復の挙動の詳細についても検討が必要である。

本提案書では炭素電極を用いた、ペロブスカイト太陽電池の高効率化を実現するための課題を明確にし、開発研究の方向性を提案することを目的として、異なる溶媒を用いてペロブスカイト結晶膜の成長を検討した。さらに劣化した炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に対して、ホットプレス法による自己修復機能の効果を検証した。その結果、炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の場合は、劣化しても回復機能が十分に期待できることが分かった。

## 2. ペロブスカイト型太陽電池の研究背景

単一接合の太陽電池の理論効率は半導体材料のバンドギャップによって決まり、GaAs のように 1.4 eV 程度のバンドギャップを持つ半導体が最も高い効率 (30.8%) を持つことが知られている [8]。一方で、典型的なシリコン太陽電池で単結晶を使った場合では既に理論値に近い 27% 程度の効率が達成されている。より高い効率を得るために最も現実的な方法としては複数の接合を形成させるモノリシックタンデム型太陽電池がある。このタンデム型は複数の太陽電池が直列に接合をする構造であり、2 接合が約 45%、接合の数を増やすことで理論的には 60% を超える効率を得ることも可能である。近年、3 接合で集光型のセルでは 43% を超えるものも報告されている [9]。一方で、このような多接合セルでは材料間の接合によって生成した欠陥が大きく性能を左右し、僅かな格子定数の違いでも大きく効率が低下する。それに対して、従来の半導体接合とは異なり、ペロブスカイトのような材料では単セルにおいて全く結晶系の違う電子伝導層である多孔質  $\text{TiO}_2$  と簡単に接合ができ高い効率を出していることから、界面におけるキャリアの再結合は通常の太陽電池と比べて起きにくいことがわかる。これは、ペロブスカイト材料では結晶内や界面で通常のシリコンなどの半導体にあるダングリングボンドのような深い欠陥準位によるトラップが少ないためであると考えられ、ペロブスカイト材料を太陽電池に用いる利点の一つといえる。また、ペロブスカイトのような材料は  $\text{ABX}_3$  の構成元素によってバンドギャップを 1 eV から 1.8 eV 以上まで、幅広く光吸収を制御させることが可能である [10]。しかし、ペロブスカイト太陽電池の利点である低温・液相による簡便な作製法では、結晶成長は容易であるが制御しにくいという問題点がある。さらに、タンデムセルの作製時にトップセルを形成させるための溶液がボトムセルを溶出させてしまうという問題もある。作製プロセスにおけるこのような背景のなかで、本研究では、より簡便な溶液法として異なる溶媒を用いたペロブスカイトの結晶成長を検討する。欠陥の生成と自己修復プロセスを理解し、取り組むべき課題を明らかにすることが目的である。

### 3. ペロブスカイト太陽電池の結晶成長

#### 3.1 ペロブスカイト膜の作製方法

ペロブスカイト材料  $ABX_3$  では A, B, X のそれぞれのサイトに異なる元素を構成させることによってバンドギャップの制御が可能となるが、本研究では素性が最も単純でよく用いられている  $A = CH_3NH_3^+$ ,  $B = Pb^{2+}$ ,  $X = I^-$  となる  $CH_3NH_3PbI_3$  (MAPbI<sub>3</sub>) に着目している。このペロブスカイトのバンドギャップは約 1.5 eV 程度であることが知られている [11]。図 1 に示すように、ペロブスカイト膜の作製法は構成元素を同じ溶液に混ぜる one-step 法と two-steps 法がよく用いられている。その他に、蒸着などの気相法もあるが、熱によって原料となる  $PbI_2$  や MAI (Methylammonium iodide) が分解しやすいことから質の良い膜が得られにくい。高い効率を持つペロブスカイト太陽電池はほとんど one-step 法で作られているが、その理由としては多元系膜の組成の調整が可能であること、スピンコーティングや塗布中に溶媒が蒸発し短時間に膜を形成させ固体化することによって平らな表面を形成することができることなどがあげられる。均一で細孔の少ない膜が形成された後に、100℃程度の加熱により結晶性の高いかつ凹凸や細孔の少ない緻密な膜が得られる。

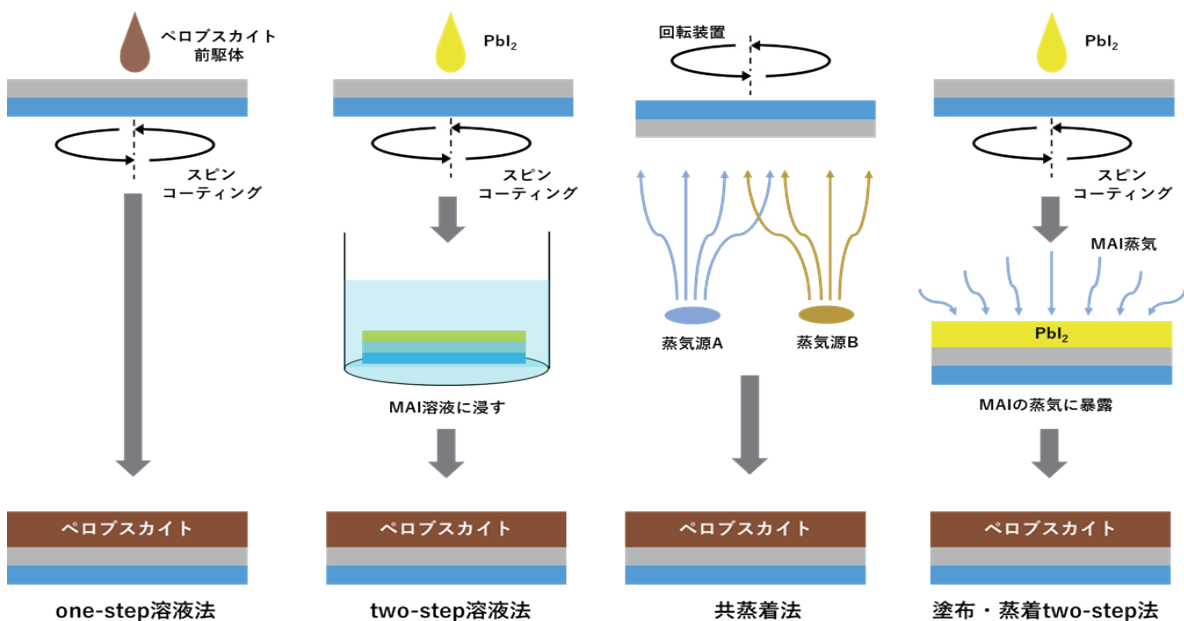


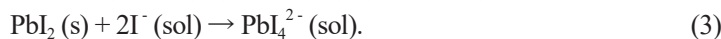
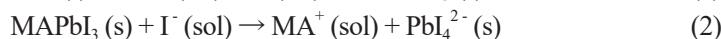
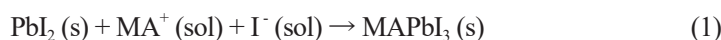
図 1 ペロブスカイト膜の作成法

一方で、two-steps 法では溶媒中にペロブスカイトが形成されるため、雰囲気中にある水や酸素分子に由来する劣化が抑えられるという利点が考えられる。また、あらかじめ作製した  $PbI_2$  膜を MAI 溶液に浸すだけで MAPbI<sub>3</sub> を得ることができ、煩雑な組成調整を必要としない利点があり、溶液中でのペロブスカイトの溶出・再結晶反応によって結晶性の高い膜ができるものの、細孔の多い・凹凸の大きい膜となる。

#### 3.2 炭素電極を用いたペロブスカイトの結晶成長

ペロブスカイトの結晶性や光吸収層としての質はその作製法に大きく依存する。ペロブスカイト膜は簡便な溶液法を用いて作成できるが、一方で結晶成長や接合界面の制御が難しいという側面もある。また、作製に使用する溶媒や溶液が膜の質を大きく左右する。さらに一旦形成した結晶が溶液中で溶解・再結晶化することが知られている。溶液中で起きる反応を式 (1) - (4) に示す [11]。

(1) は  $\text{PbI}_2$  膜が溶液中で MAI と反応しペロブスカイトを形成する反応、(2) と (3) は  $\text{MAPbI}_3$  膜と  $\text{PbI}_2$  膜が溶出する反応である。また、反応 (4) は  $\text{MAPbI}_3$  結晶の再析出反応である。



これらの反応により溶液中に膜を浸しておくと、粒径が小さく安定性の低い結晶は溶解し、大きい結晶がどんどん成長することになる。また、溶媒によって溶解度が異なるので、MAI やペロブスカイトの溶解度が高い溶媒を用いた場合は結晶の溶解析出が起こりやすく、結晶が大きく細孔の多い膜が得られると考えられる。図 2(左) に溶解度の高いイソプロパノール (isopropanol) を用いて作製した結晶の SEM 写真を示す。写真から分かるように、大きい結晶ができており多数の細孔が確認される。本研究ではこれまで炭素電極を用いてペロブスカイト太陽電池のセルの性能や自己修復機構を検討してきたが、ペロブスカイトの溶出・再結晶を抑えるために、イソプロパノールに MAI の溶解度が低いシクロヘキサン (cyclohexane) を加えた混合溶媒を用いてきた。混合溶液を用いた場合は比較的に平坦で細孔の少ない膜ができることが分かった(図 2(右))。しかし、混合溶媒を用いた場合は溶液が不安定であり、室温などの制御しにくい変化によって溶液が黄色に変色し、MAI の分解が生じやすい。それによって欠陥形成に伴う再現性低下のリスクはあると考えられるが、本研究の場合は、炭素の紙状電極を  $\text{PbI}_2$  上に固定してからペロブスカイトを成長させたため、イソプロパノールを用いても炭素電極が溶解・再析出を抑え、平らな膜を形成できる可能性がある。結果を図 3 に示す。図 2 と図 3 を比較すると、イソプロパノール溶媒を用いた two-step 法においては、ペロブスカイトの結晶成長時の炭素電極の有無でペロブスカイトの凹凸の高さに違いがある。図 2 は  $\text{PbI}_2$  膜を MAI 溶液に浸して作製したペロブスカイト膜であり、溶媒によって表面のモフォロジ (Morphology) が明らかに違う。一方で、図 3 は  $\text{PbI}_2$  膜に酸処理をしたカーボンナノチューブで作製した炭素電極 (HABP) を密着させてから、MAI 溶液に浸して作製したペロブスカイト膜である。図 2 と 3 の結果から、溶媒による違いは小さく、炭素電極による溶出・再結晶の抑制効果を確認することができた。

この結果は、酸素官能基を持つ炭素電極が  $\text{PbI}_2$  やペロブスカイトと強い相互作用をしていることを意味する。溶液が HABP の細孔を通して  $\text{PbI}_2$  膜と反応し溶出も抑えられるだけでなく、成長界面を水分やその他の劣化因子から保護する機能もあると考えられる。

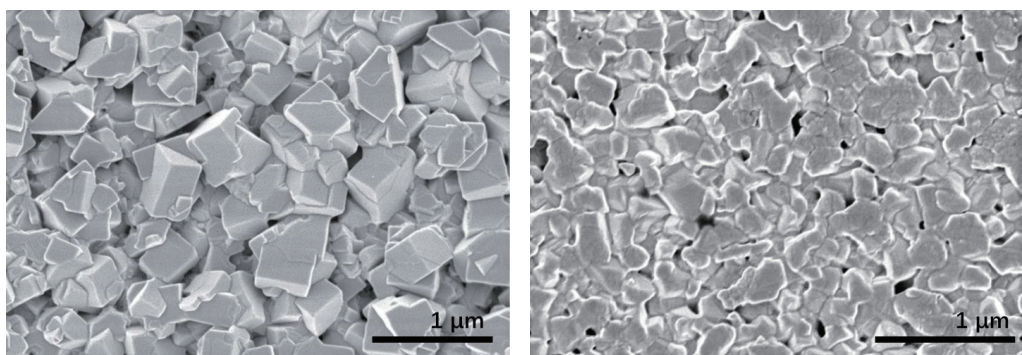


図 2 イソプロパノール溶媒 (左) とシクロヘキサン / イソプロパノール混合溶媒 (右) を用いたペロブスカイト膜の表面



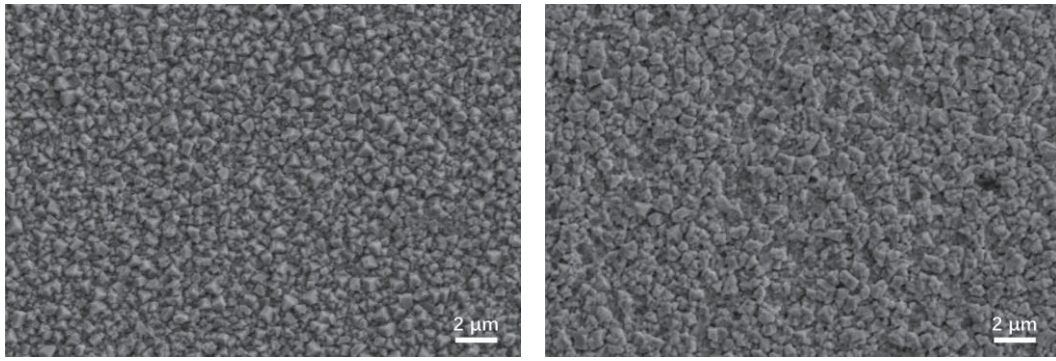


図3  $\text{PbI}_2$  に炭素電極を載せてから成長させたペロブスカイト膜  
溶媒がイソプロパノール(左) とシクロヘキサン / イソプロパノールの混合溶媒(右)

#### 4. ペロブスカイトの自己修復メカニズムの検討

これまで我々の研究で既に報告したが [4]、酸素官能基 ( $-\text{COOH}$  など) を付与したカーボンナノチューブを電極に用いることで、電極と  $\text{PbI}_2$  薄膜ペロブスカイト膜が強く相互作用することが可能となる。これらのセルは初期のセル性能に関わらず、数日から数十日の暗所保存で膜も接合界面の質も自然に向上し 11%以上の効率に収束することが分かっている [4]。しかし、セルをより長時間、大気下に保存すると効率の低下がみられた。セルの劣化は空気中の水、酸素、光などがかわると考えられている [12]。また、発電測定中の劣化は条件によって一部、またはほぼ全体が回復されることも実験で観測された [4, 13]。再現性が得られにくいことと同じように、劣化挙動も複雑で理解することが困難である。

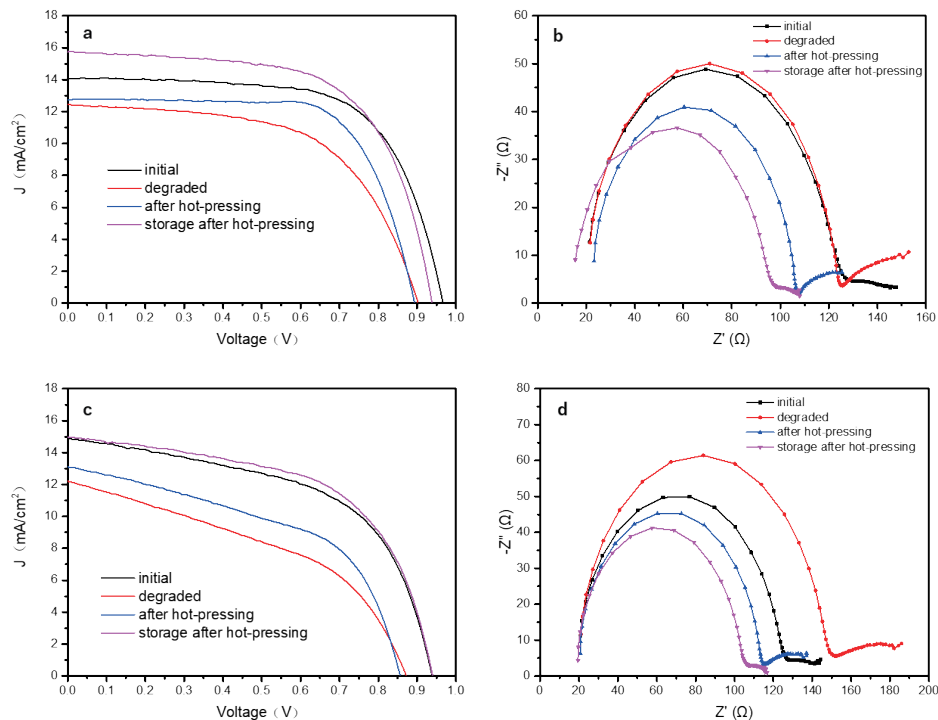


図4 様々な状態で測定したセルのI-V曲線とインピーダンスの結果

ここでは、劣化したセルの回復機能を検討した結果について述べる。HABP 電極を用いて作製したセルを 200 日放置し、劣化を確認した後、ホットプレスを施し、性能を評価した。同条件下に放置した二つのセルについて、図 4 に I-V 曲線 (a, c) とインピーダンスの測定結果 (b, d) を示す。

IV 特性 (左) の結果からは、二つのセルの初期の I-V 曲線 (黒) は直列抵抗とシャント抵抗の違いによって異なるが、短絡電流と開放端電圧の値は互いに近い (図 4 a, c)。大気中に 200 日放置後は二つのセルともに性能の劣化 (図 4 の赤線) が観測された。劣化したセルに対して、ホットプレス (80℃, 5Mpa (上) と 15Mpa (下)) を施し直ちに性能を評価した結果、両方とも若干の回復が見られた (図 4 の青線)。さらに、ホットプレスをしてから 2 週間放置したセルは短絡電流、開放端電圧ともに、ほぼ初期性能まで、あるいはそれ以上に回復している。一方で、交流インピーダンスの測定結果 (図 4b, d) を見ると、左の円弧 (60 Ω 以下) は劣化に伴い必ずしも大きくなった訳ではない。図 5 に等価回路を示すが、これを用いた考察から左側の円弧はペロブスカイトの両側にある界面における抵抗であり、右側のカーブはペロブスカイト層の再結合抵抗に関わるものである。また、測定の周波数から界面での抵抗はほぼ HABP 電極側の抵抗に由来することが分かる。ただし、インピーダンスの測定は開放端条件下で行ったものなので、開放端電圧が異なる場合においては抵抗の電圧依存性を考慮しなければならない。ほぼ同じ開放起電力を持つセルの抵抗を比較すると、200 日放置で劣化したセルにホットプレスを施すことによって、界面抵抗が大きく下がっている (図 4 の赤→青) が、I-V 曲線では僅かな性能回復しか見られなかった。これは、ホットプレスによって界面の密着性が向上したことで電気伝導の抵抗値は下がったが、何らかの欠陥が形成され性能の回復が妨げられた結果と考えられる。さらに、ホットプレスを施したセルを 2 週間休ませることによって性能はほぼ劣化前と同じ程度か若干向上した (図 4 の黒→紫)。I-V 曲線から見た性能はほぼ回復しているものの、一方でインピーダンスの測定結果を見るとセルの構造は変化していることが分かる。非常に興味深い現象であるが、具体的にどのような欠陥が導入されたか、セルの構造はどのように変化をしたかについて調べることは非常に難しい。今後、性能の低下したセルを回復させる様々な条件を見出し、詳細な検討を行う必要がある。また、短絡回路の条件下でインピーダンス測定を行い、再結合の抵抗を評価・検討する必要がある。いずれにしても、本研究の結果からペロブスカイト太陽電池は非常に流動性を持ち、その自己修復機能が高いため、多少の欠陥が導入されても性能の回復が望めるといえる。

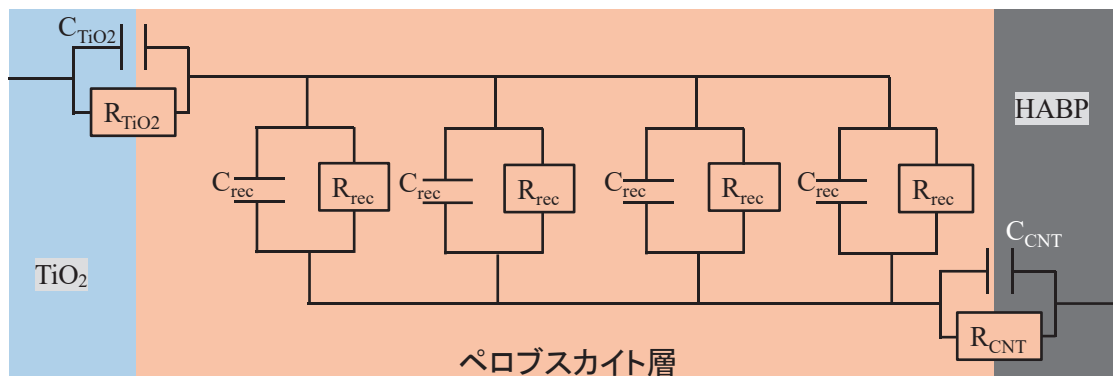


図 5 セルのインピーダンスの等価回路

## 5. まとめと今後の課題

### 5.1 まとめ

1) 異なる溶媒を用いて結晶成長を検討した結果から、本研究で用いたカーボンナノチューブ



電極は溶液中でのペロブスカイト結晶の溶出・再結合を抑え、平らな膜の形成に役立つことが分かった。

- 2) 劣化したペロブスカイト太陽電池を用いて、ホットプレス法で界面を再形成させることによって、太陽電池の性能が回復することが分かった。実際に界面で形成された欠陥などは今後明らかにする必要はあるが、ホットプレス法により接合界面の抵抗を低減させることでペロブスカイトが再び自己修復し、性能を回復させる可能性がある。

## 5.2 今後の課題

- 1) MAI の濃度による結晶成長の影響を調べ、更に細孔の少ない平らなペロブスカイト膜を形成する条件を検討する必要がある。
- 2) ペロブスカイト結晶の自己修復機能が発揮できるように、ホットプレスの温度や時間などの条件の最適化の検討が必要である。また、炭素の構造、TiO<sub>2</sub> の構造の検討も必要である。更に具体的に欠陥を調べる方法の検討が必要である。

## 6. 政策立案のための提案

炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池の実現に向けての取り組みについて以下2点を提案する。

- 1) 高効率・長寿命のペロブスカイト太陽電池の性能向上とコストダウンを進めるために、ペロブスカイト結晶のみならず炭素電極の欠陥を理解する基礎研究をより緻密に行う必要がある。また、ペロブスカイト膜の結晶性やモフォロジは作製方法や条件によって大きく異なるので、それらについての詳細な検討が必要である。さらに効率の向上を目指す研究だけではなく、基礎データの蓄積と同時に物性評価の手法も開発する必要がある。
- 2) 安定性やフレキシビリティの高いペロブスカイト太陽電池の耐久性は従来のものと異なるので、劣化の要因や、劣化したセルの性能回復のための条件、方法を検討する必要がある。

## 参考文献

- [1] Jaeki Jeong, Minjin Kim, Jongdeuk Seo, Haizhou Lu, Paramvir Ahlawat, Aditya Mishra, Yingguo Yang, Michael A. Hope, Felix T. Eickemeyer, Maengsuk Kim, Yung Jin Yoon, In Woo Choi, Barbara Primera Darwich, Seung Ju Choi, Yimhyun Jo, Jun Hee Lee, Bright Walker, Shaik M. Zakeeruddin, Lyndon Emsley, Ursula Rothlisberger, Anders Hagfeldt, Dong Suk Kim, Michael Grätzel & Jin Young Kim, “Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells”, Nature, vol. 592, no. 7854, pp. 381-385, Apr. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03406-5.
- [2] Eike Köhnen, Marko Jošt, Anna Belen Morales-Vilches, Philipp Tockhorn, Amran Al-Ashouri, Bart Macco, Lukas Kegelmann, Lars Korte, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Bernd Stannowski and Steve Albrecht, “Highly efficient monolithic perovskite silicon tandem solar cells: analyzing the influence of current mismatch on device performance”, Sustainable Energy & Fuels, vol. 3, no. 8, pp. 1995-2005, 2019, doi: 10.1039/C9SE00120D.
- [3] Amran Al-Ashouri, Artiom Magomedov, Marcel Roß, Marko Jošt, Martynas Talaikis, Ganna Chistiakova, Tobias Bertram, José A. Márquez, Eike Köhnen, Ernestas Kasparavičius, Sergiu Levenco, Lidón Gil-Escrig, Charles J. Hages, Rutger Schlatmann, Bernd Rech, Tadas Malinauskas, Thomas Unold, Christian A. Kaufmann, Lars Korte, Gediminas Niaura, Vytautas Getautis and Steve Albrecht, “Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells”, Energy

- & Environmental Science, vol. 12, no. 11, pp. 3356-3369, Nov. 2019, doi: 10.1039/C9EE02268F.
- [4] Jie Chen, Ti Chen, Tangliang Xu, Jia-Yaw Chang, Keiko Waki, “MAPbI<sub>3</sub> Self-Recrystallization Induced Performance Improvement for Oxygen-Containing Functional Groups Decorated Carbon Nanotube-Based Perovskite Solar Cells”, Solar RRL, vol. 3, no. 12, pp. 1-12, 2019, doi: 10.1002/solr.201900302.
- [5] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に関する提案”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2018 年 8 月.
- [6] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に関する提案 (Vol.2)”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2020 年 3 月.
- [7] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, “炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に関する提案 (Vol.3)”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2021 年 9 月.
- [8] Martin A. Green, Ewan D. Dunlop, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, Nikos Kopidakis, Xiaojing Hao, “Solar cell efficiency tables (Version 58)”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 29, no. 7, pp. 657-667, Jul. 2021, doi: 10.1002/pip.3444.
- [9] Press Release, Sharp Corporation, 31 May 2012 (accessed at <http://sharp-world.com/corporate/news/120531.html> on 25 March 2022).
- [10] Zhaosheng Hu, Zhenhua Lin, Jie Su, Jincheng Zhang, Jingjing Chang, Yue Hao, “A Review on Energy Band-Gap Engineering for Perovskite Photovoltaics”, Solar RRL, vol. 3, no. 12. Wiley-VCH Verlag, Dec. 01, 2019. doi: 10.1002/solr.201900304.
- [11] Yongping Fu, Fei Meng, Matthew B. Rowley, Blaise J. Thompson, Melinda J. Shearer, Dewei Ma, Robert J. Hamers, John C. Wright, and Song Jin, “Solution growth of single crystal methylammonium lead halide perovskite nanostructures for optoelectronic and photovoltaic applications”, J Am Chem Soc, vol. 137, no. 17, pp. 5810-5818, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b02651.
- [12] Taame Abraha Berhe, Wei-Nien Su, Ching-Hsiang Chen, Chun-Jern Pan, Ju-Hsiang Cheng, Hung-Ming Chen, Meng-Che Tsai, Liang-Yih Chen, Amare Aregahegn Dubaleb and Bing-Joe Hwang, “Organometal halide perovskite solar cells: Degradation and stability”, Energy and Environmental Science, vol. 9, no. 2, pp. 323-356, 2016, doi: 10.1039/c5ee02733k.
- [13] Yongyoon Cho, Hyung Do Kim, Jianghui Zheng, Jueming Bing, Yong Li, Meng Zhang, Martin A. Green, Atsushi Wakamiya, Shujuan Huang, Hideo Ohkita, and Anita W.Y. Ho-Baillie, “Elucidating Mechanisms behind Ambient Storage-Induced Efficiency Improvements in Perovskite Solar Cells”, ACS Energy Letters, vol. 6, no. 3, pp. 925-933, 2021, doi: 10.1021/acsenerylett.0c02406.

---

低炭素社会の実現に向けた  
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく  
イノベーション政策立案のための提案書

## 炭素電極を用いたペロブスカイト太陽電池に 関する提案（Vol.4）

令和4年5月

### Strategy for Hole-Transport-Material-Free Perovskite Solar Cells Using Carbon-Based Electrodes (Vol. 4)

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action  
toward Low Carbon Societies,  
Center for Low Carbon Society Strategy,  
Japan Science and Technology Agency,  
2022.5

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

---

#### 本提案書に関するお問い合わせ先

- 提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 特任研究員 脇 慶子（WAKI Keiko）
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ 8 階  
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273  
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2022 JST/LOS

許可無く複写・複製することを禁じます。  
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。