

ナノカーボン材料を活用したフレキシブルで安定なペロブスカイト太陽電池

Flexible and Stable Perovskite Solar Cells Utilizing Nanocarbon Materials

松尾 豊*

1. はじめに

本稿執筆時点での最新の2017年のデータ（ISEP 環境エネルギー政策研究所）では、日本の自然エネルギーの全発電量に占める割合は15.6%である。水力や風力などの自然エネルギーの割合が横ばいのなか、太陽光発電の割合は、前年の4.4%から5.7%に増加した。一方、LNG火力や石炭火力などの火力発電の割合は81.6%であり、依然高い水準である。限りある資源の使用をできるだけ抑制し、美しい地球環境を保全するために、これを自然エネルギーにシフトし、今世紀末には太陽光発電が主たる発電に用いられると予測されている。しかしながら、太陽光発電の発電コストが高いことが問題で、普及には電力買い取り制度や補助金を要し、現在、再エネ出力制限などの問題が起きている。発電コストのさらなる低減が必要であることを踏まえ、有機薄膜太陽電池、ペロブスカイト太陽電池などの有機系太陽電池の研究が世界中で活発に行われている。有機薄膜太陽電池、ペロブスカイト太陽電池の論文で報告されている最高のエネルギー変換効率は、執筆時点でそれぞれ17.3%、22.7%となっている^{1,2)}。

ペロブスカイト太陽電池において、エネルギー変換効率と耐久性の向上は、光電変換活性層であるペロブスカイト層やその上下にある電荷選択層の性質やモルフォロジに大きく関わってくる。前者のペロブスカイト層においては、最近、mixed cation（メチルアンモニウムカチオンに加え、ホルムアミジニウムカチオンを添加、さらにはCs⁺の添加）や、mixed anion（ヨウ化物イオンに加え、臭化物イオンなど）のアプローチがある。後者の電荷選択層の向上として、無機化合物の積極的利用や、それにドーピングをして導電率を上げ、膜厚の向上とピンホールの防止による電荷再結合の抑制などがある³⁾。また、

シリコンや化合物半導体などの無機系太陽電池との差別化を意識して、ペロブスカイト太陽電池のフレキシブル性なども議論される。本稿では、電荷選択層や透明電極としてのナノカーボン材料の利用について、筆者らの最近の研究について紹介する。さらに、フレキシブル性や安定性の向上、ヒステリシスの低減についても議論する。

2. カーボンナノチューブ透明電極を用いた有機薄膜太陽電池

通常の有機系太陽電池では、透明電極にインジウムスズ酸化物（ITO）電極が、光を透過しない裏面電極には金、銀、アルミニウムなどの金属電極が用いられる。ITOはレアメタルであるインジウムを含むため、国際情勢などにより価格変動を受ける懸念があり、金や銀はもちろん高価である。有機系太陽電池において、柔軟性の面で通常最も脆弱なのはITO電極であり、有機活性層や蒸着された裏面電極は曲げに耐える。プラスチック基板上にスパッタされたITO薄膜では、曲げすぎるとITOの多結晶構造にひびが入るためである。また、有機系太陽電池のコスト面で、価格を最も高めるのは真空蒸着が必要な裏面金属電極である。このような問題点は、伸縮性に優れ、炭素の元素としては無限に存在するカーボンナノチューブ電極を使用することにより解決できる。

カーボンナノチューブは、元素として炭素のみで形成される円筒状の新素材であり、優秀な機械的特性、電気的選択性、優れた電界放出の特性、高効率の水素貯蔵媒体特性などを持つ。その高い導電性と透明性は太陽電池のような光電変換素子において、ITO電極や金属電極を代替できるということを意

* 東京大学大学院工学系研究科 特任教授

味する。グラフェンと比較して、カーボンナノチューブは少ない欠陥と大面積対応が容易、そして機械的特性がより高いという理由で、産業面や実用化において有利であると考えられている⁴⁾。また、カーボンナノチューブの中では、単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWCNT) は、最も高い導電性をもつことで知られている。

本稿ではナノカーボン材料を用いたフレキシブルなペロブスカイト太陽電池について主に紹介するが、まず、その元となった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について述べる。カーボンナノチューブ薄膜は、鉄微粒子を触媒、一酸化炭素を炭素源とした、浮遊触媒気相成長法によって成長させたエアロゾル状のカーボンナノチューブを、気相から直接フィルターに濾取することによって得られる。固体の粉にして集めてしまうとカーボンナノチューブのバンドルを解くことはできないが、エアロゾル状態からフィルター上に直接集めることにより、高品質なカーボンナノチューブ薄膜が得られる。フィルター上のカーボンナノチューブ薄膜を、ガラス基板やプラスチック基板上、あるいは有機薄膜やペロブスカイト薄膜上に直接ニトロセルロースフィルターの裏から押し付けることで、溶媒を用いた塗布プロセスや真空蒸着プロセスを必要とせず容易に転写できる。ただ、全てのナノカーボン電極がそうであるように、導電性を高めるためにはドーピングが必要である。しかしながら、ドーピングの安定性とドーパントが素子内の電流の流れを阻害するという問題があった。例えば高いドーピング効果を示しよく用いられる硝酸 (HNO₃) ドーパントは、腐食性ガスを出し、ドーピング効果

が短いという短所がある。相対的に安全な塩化金 (AuCl) ドーパントも結局電気性能を下げる問題がある。筆者らはこの二つの制約を超える MoO₃ 熱ドーピングを、有機太陽電池に用いるカーボンナノチューブ透明電極に初めて適用した (図 1a)⁵⁾。カーボンナノチューブ上に MoO₃ を蒸着し、これを熱処理することによりカーボンナノチューブから MoO_x に電子移動させ、カーボンナノチューブがホールドーピングされるとともに電子を受けて部分的に還元された MoO_x がホール輸送層の役割を果たすこととなり、ホールを選択的に捕集するカーボンナノチューブ透明電極を構築することができた。MoO_x 自体のエネルギー準位はホール輸送層に適しており、MoO_x は揮発しないため優れた安定性と安全性を併せもつドーピングを実現することができた。この技術により安定的かつ高効率なフレキシブル有機薄膜太陽電池の構築が可能になり (図 3b)、筆者らが報告した時点でカーボンナノチューブ透明電極を用いた有機薄膜太陽電池のなかで最高のエネルギー変換効率 (6.0%) を示した (図 3c)。

上に紹介した MoO_x ドーピングは効果的で安定的だが、MoO₃ の真空蒸着と高温の熱アニーリングが必要となるという大きな短所がある。真空での熱蒸着法は真空のための特殊装置が必要で設置費はもちろん、大面積化に対しても制限的である。加えて、熱アニーリングに耐えるプラスチック基板に限定されるので、フレキシブル応用の観点からは完全ではない。したがって塗布プロセスが可能なドーパントが好まれるが、上に述べたように、酸性のドーパントは安全性に問題がありドーピング効果の寿命が短い。筆者らはこれに対する解決策として、酸性のポリマーをカーボンナノチューブへのドーパントとして適用し、カーボンナノチューブ電極を用いた有機太陽電池において最高のエネルギー変換効率を更新し、最長の寿命を達成した (図 2)⁶⁾。ポリマー酸となるナフィオン (Nafion) は、従来の酸性ドーパントと違い分子量が大きいので揮発せず、ポリマー主鎖がカーボンナノチューブに巻き付きカーボンナノチューブとの親和性が良い。このため、p-ドーピングされたカーボンナノチューブ薄膜が安定的に維持される。また、Nafion 自体の酸性と化学反応性が低いため人体への影響は低く、極限環境でも安定性を維持する。信頼性における安定性評価のため筆者らは PBTZT-stat-BDTT-8 という安定な電子ドナーを活性層に用い、インジウムフリー有機薄膜太陽電池を作製した。Nafion ドーピングを適用したカーボ

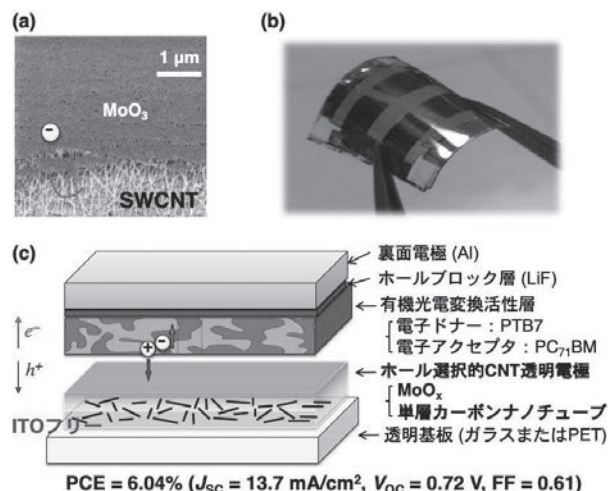


図 1 カーボンナノチューブをホール選択的な透明電極とする有機薄膜太陽電池

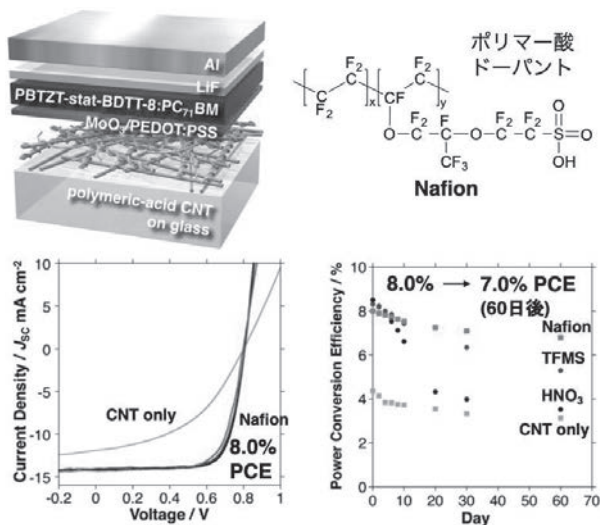


図2 高分子酸によりホールドープしたカーボンナノチューブ薄膜を透明電極とした有機薄膜太陽電池

ンナノチューブ有機薄膜太陽電池は8.0%の高い変換効率を示し、2ヵ月後7.0%まで維持した。一方で、従来の酸性ドーピングを使用したカーボンナノチューブ有機薄膜太陽電池の場合では、変換効率が同じ時間で半分近くに減少した。興味深いことに、ITO電極を使用し同じ電子ドナーを用いた参照素子では、デバイス作製直後9%の変換効率を示したが、2ヵ月後ではNafionドーピングを使用したカーボンナノチューブ有機薄膜太陽電池より変換効率が低くなった。この理由として、酸性のPEDOT:PSSがITOをエッチングしてイオンマイグレーションがおき、それによりITOを用いた有機薄膜太陽電池の効率が落ちたと考えている。

3. カーボンナノチューブ透明電極を用いたペロブスカイト太陽電池

MoO₃でドーピングしたカーボンナノチューブ有機薄膜太陽電池を報告した年と同年、光電変換活性層をポリマー/フラーレンからペロブスカイトに変えた、カーボンナノチューブ透明電極-ペロブスカイト太陽電池を報告した(図3)⁷⁾。まずMoO₃でドーピングを試みたが、カーボンナノチューブから電子を受容して生成するMoO_xあるいは残留するMoO₃とMAPbI₃ペロブスカイトのエネルギー準位が合わないためか、両者とも結晶性の物質であり密着性に問題があるためか、太陽電池としての特性が出なかった。希釈した硝酸でドーピングすることとし、硝酸の濃度を検討した結果、35 v/v%まで希釈してもカーボンナノチューブへのホールドープの効果が見られることを確認した。次なる問題は、カーボンナノチューブ

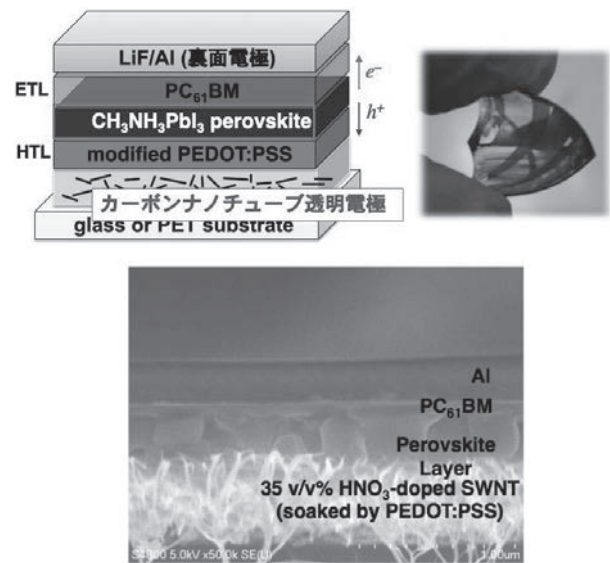


図3 カーボンナノチューブ透明電極を用いた初めてのペロブスカイト太陽電池

ブが本質的には疎水性であり、ペロブスカイト層が親水性という点である。また、残った硝酸がペロブスカイト層にダメージを与えてしまう懸念もある。これらの問題を解決するために、カーボンナノチューブ薄膜とペロブスカイト層の間にPEDOT:PSS層を適用した。また、親水性のPEDOT:PSSをカーボンナノチューブ薄膜にうまく載せるために、PEDOT:PSSの水分散液に、イソプロパノールや少量の界面活性剤を加えて若干の疎水性を与える工夫をした。カーボンナノチューブ薄膜自体も硝酸でドーピングされて親水性が少し高まっている。このようにしてカーボンナノチューブ薄膜/PEDOT:PSS層/ペロブスカイト層の密着性を担保し、最後に電子輸送層としてPC₆₁BMを用いて逆型(p-i-n)素子を構築した。エネルギー変換効率はガラス基板上の素子において6.3%、フレキシブルPET基板上の素子において5.4%にとどまったが、インジウムフリーのカーボンナノチューブ透明電極を用いたペロブスカイト太陽電池として、最初の報告となった。

4. カーボン同素体サンドイッチペロブスカイト太陽電池

上記のカーボンナノチューブ透明電極-ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率を満足のいくものとすべく種々の検討を行ったところ、ペロブスカイト層を二種類の炭素同素体、すなわちC₆₀とカーボンナノチューブでペロブスカイト層をサンドイッチした素子が、高い安定性と優れたヒステリシス特性、高い変換効率を与えることがわかった(図4)⁸⁾。

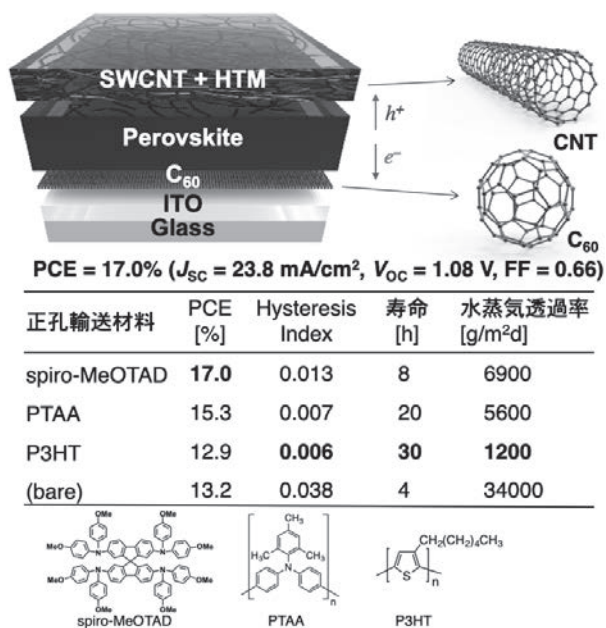


図4 カーボン同素体で挟んだペロブスカイト太陽電池

順型 (n-i-p) 素子で、基板に ITO ガラスを用いるが、その上に C₆₀ を蒸着して電子選択層とし、ペロブスカイト層の成膜の後、その上にカーボンナノチューブフィルムを転写した。ここに硝酸ドーピングは不可能であるためドーピングをせず、エネルギー変換効率は 13.2% であった。カーボンナノチューブ薄膜はメソポーラスな構造をもち、透明性が高いが、水蒸気透過率もそれなりにある。変換効率の向上と水蒸気に対するバリア性の向上を目的として、様々な正孔輸送材料の溶液をドロップし、カーボンナノチューブのネットワーク構造の隙間を埋めた。P3HT を適用したとき、封止なしでの素子の寿命が 6 倍以上向上した。P3HT を染み込ませたカーボンナノチューブ薄膜の水蒸気透過率を測定したところ、34,000 g/m²d から 1,200 g/m²d に大きく改善されており、これが非封止素子の長寿命化の理由だと考えられる。また、キャパシタンスを生む隙間を埋めたことにより、もともとあまり大きくなかったヒステリシスが、さらに小さくなった。電子顕微鏡観察により、P3HT がカーボンナノチューブの表面を完全に覆いながら、まとわりついている様子が観察された。正孔輸送材料として spiro-MeOTAD を浸透させたとき、最も高い変換効率である 17.0% が得られた。しかし寿命は、P3HT を浸透させた素子に劣った。また、PTAA を浸透させた素子は、変換効率、寿命などのパラメータにおいて P3HT 素子と spiro-MeOTAD 素子の中間を示した。P3HT を浸透させた素子において、封止した素子の寿命を Maximum

Power Point Tracking (MPPT) 法で評価したところ、2200 時間 (約 90 日) で変換効率の低下が 20% にとどまることがわかり、ナノカーボン材料でペロブスカイト層をサンドイッチすることの寿命やヒステリシス特性に対する有効性が示された。

5. 両面カーボンナノチューブ電極ペロブスカイト太陽電池

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ホールとマイナスの電荷である電子が生じる。発電層の上下の電極それぞれで、ホールのみ、電子のみを捕集することが必要である。上に述べたように、カーボンナノチューブにホールを注入することは比較的容易で、これまでにホールのみを捕集するカーボンナノチューブ電極のアノードは知られていた。次の挑戦は、電子のみを捕集するカーボンナノチューブ電極 (カソード) の開発であった。著者らは、フラレン誘導体 (PC₆₁BM) 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を構築することに成功した。このことが鍵となり、両面をカーボンナノチューブ電極としたペロブスカイト太陽電池を作製することができた (図 5)⁹⁾。

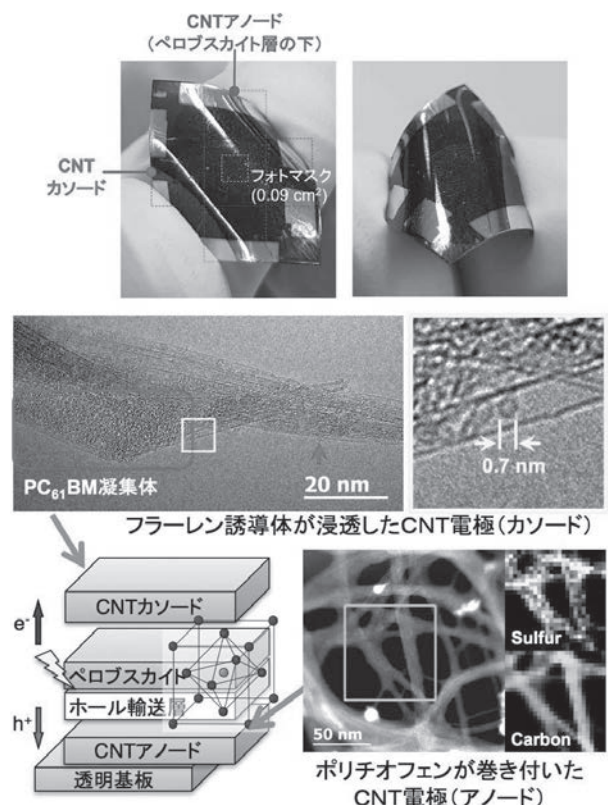


図5 フレキシブルな両面カーボンナノチューブ電極ペロブスカイト太陽電池とシンプルなデバイス構造

この両面カーボンナノチューブ電極ペロブスカイト太陽電池の作製手順は以下の通りである。基板に転写されたカーボンナノチューブ薄膜に P3HT 溶液を浸透させ、アノードとなる P3HT が巻き付いたカーボンナノチューブ薄膜を形成する。次いでホールをより流すためとカーボンナノチューブネットワークの表面をより平らにする目的で、ホール輸送材料として PEDOT:PSS を塗布し、その上にペロブスカイト層が塗布・成膜される。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る。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電極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た。ITO 電極や蒸着による金属電極を用いたペロブスカイト太陽電池に比べ、曲げても特性の低下がより小さいことがわかった。また、電子顕微鏡により、カソードでは、フラーレン誘導体をカーボンナノチューブネットワーク構造のすき間（長方形の枠）、太いカーボンナノチューブの内部（正方形の枠）、カーボンナノチューブの表面（矢印）に観察した。

この両面カーボンナノチューブ電極ペロブスカイト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る（図 6）。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、コストのかかる真空プロセスを回避することができる。まず、エアロゾルカーボンナノチューブからカーボンナノチューブ膜の形成とその転写、P3HT の浸透により、CNT アノードが作製される。次いでホール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、カーボンナノチューブ膜の転写とフラーレン誘導体の浸透が行われる。最後にラミネート保護され、カットされる。電極の金属および金属酸化物

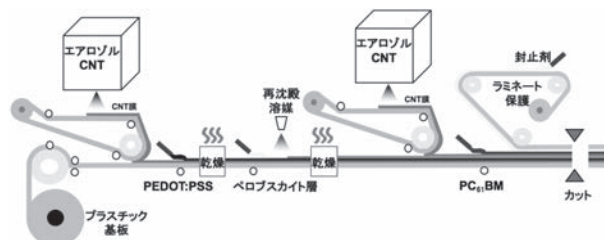


図 6 将来的に期待される、真空プロセスを使わない太陽電池作製プロセス

を両方とも炭素に置き換えることで、炭素を主成分とする新しい太陽電池の実現に大きく近づいた。

6. 電子輸送層となるフラーレン誘導体の高機能化

ホールを抽出し輸送する材料として、カーボンナノチューブは本質的に有望であるが、電子を輸送するカーボン材料としては、電子アクセプター性の観点からフラーレンやその誘導体が有望である。逆型 (p-i-n) ペロブスカイト太陽電池において、ペロブスカイト層の上に塗布する電子輸送層としてのフラーレン誘導体は、入手容易性や溶解度の良さから PC₆₁BM が用いられる。より高い特性を与えるフラーレン誘導体は他にないか？ 筆者らは glass/ITO/NiO/DEA/MAPbI₃/fullerene/PN4N/Ag という構成の逆型ペロブスカイト太陽電池において、電子輸送層として PC₆₁BM の代わりにメタノインデンフラーレン (MIF, C₆₀(CH₂)(Ind)) を用いることを検討した (図 7)¹⁰。ホール輸送材料としてゾルゲル法により成膜する NiO を用い、界面の改質のためジエタノールアミン (DEA) 自己組織化単分子膜で修飾した。また、裏面の銀電極には PFN のようなポリアミンである PN4N を用い、仕事関数を調整している。同じ素子構造で PC₆₁BM と MIF を用いた素子を比較したところ、MIF を用いた素子のほうが高い開放電圧 (V_{oc} = 1.13 V) を与えた (図 7a)。これは MIF のほうが本質的に高い LUMO 準位を有しているためであることと、MIF が位置異性体の混合物であり、アモルファス性が高く、そのことにより電子輸送層におけるピンホールができにくいためと考えている。実際、漏れ電流を比較すると、MIF を用いた素子のほうが小さかった (図

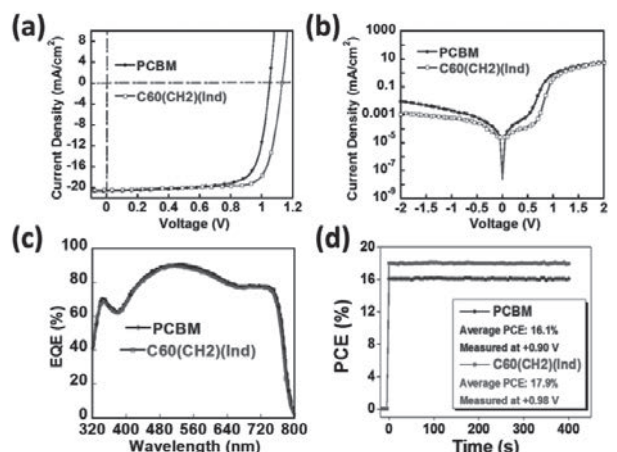


図 7 メタノインデンフラーレンを電子輸送層として用いたペロブスカイト太陽電池の特性

7b). なお, これにより, 高い FF (80.0) を実現できた. また, 短絡電流密度 ($J_{SC} = 20.4 \text{ mA/cm}^2$) や EQE (図 7c) はトレードオフで低下せず, あまり変わらなかった. 全体として, MIF を用いた素子のほうが高い変換効率 (最高 18.1%, 平均 17.9%) を示し, 0.98 V の電圧における MPPT においても安定な特性を示した.

順型 (n-i-p) のペロブスカイト太陽電池においては電子輸送層としてナノカーボン材料が用いられる場合, 通常, ITO や FTO などの透明電極の上に C_{60} が蒸着され, その上にペロブスカイト層が成膜される. これに対して筆者らは, 電子輸送層の簡便な成膜法を提案している¹¹⁾. 透明電極基板とペロブスカイト層の間に C_{60} を蒸着するためには, まず基板を蒸着機に入れ, 膜厚計を見ながら印加電圧を調整する必要があるため時間がかかるうえ, 前述のとおり産業面においては蒸着機のコストもかかる. 塗布により成膜することが簡便だが, C_{60} を塗布により成膜すると溶液中で C_{60} が結晶化してしまい, 均一な膜が得られない. この問題を回避するため, C_{60} に少量の C_{70} を加えた mix- フラーレンの *o*-ジクロロベンゼン溶液を用いた. $C_{60} : C_{70}$ の混合比が 9 : 1 の溶液を ITO 上にスピコートし, 低真空下 (0.01 MPa), 100 °C で 10 分間加熱して電子輸送層を成膜した. その上に MAPbI_3 をペロブスカイト層, spiro-MeOTAD をホール輸送層とした順型のペロブスカイト太陽電池において, 18.0% の変換効率を得た. この値は, 同様の素子構成で蒸着 C_{60} を電子輸送層として用いた参照素子の変換効率 (16.7%) より高く, ヒステリシスもなかった. なお, $C_{60} : C_{70}$ の混合比を C_{60} のみ, 9:1, 1:1, 1:9, C_{70} のみと変えたところ, 混合比 9:1 の素子だけ特異的に性能が高かった. 様々な混合比の mix- フラーレン膜の UV-vis スペクトルを評価したところ, この混合比付近では C_{60} の固体中の凝集による隣あった分子間の HOMO-LUMO 遷移に由来する 450 nm 付近の吸収が下がっていた. この結果から, C_{70} を少量混ぜることで C_{60} 間の分子間相互作用が抑制され, 均質な膜が得られたものと考えられる. また, 100 °C の熱アニール, 200 °C の熱アニール, 減圧下での 100 °C の熱アニールを検討したところ, 一番後者が最も高い特性を与えた. これは, *o*-ジクロロベンゼン溶液が除去される際に, C_{60} が結晶化されないためだと考えている.

7. リチウムイオン内包フラーレンをホール輸送層に加えた安定なペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト太陽電池は 20% 以上のエネルギー変換効率を示すものの, 耐久性に大きな課題を残している. ペロブスカイト太陽電池の発電層に使われる有機金属ペロブスカイトは水や酸素に不安定で, その課題の克服へ向けた研究も広く行われるようになってきている. そもそもペロブスカイト太陽電池は, 研究の初期段階において, 電荷選択層であるホール輸送層に spiro-MeOTAD などの有機半導体を用いることで効率が大きく向上し, 研究が発展してきた経緯がある. しかしながら, 有機半導体そのもののホールを輸送する特性は十分でなく, 有機半導体にリチウム塩やコバルト錯体を混ぜて, 有機半導体から電子を引き抜く (ホールをドーピングする) 必要がある. 用いるリチウム塩は吸湿性を持ち, 水分を引き寄せる. また, リチウム塩を用いる場合, 電子を引き抜くのに酸素が必要である. 水や酸素を避けたいはずのペロブスカイト太陽電池で, 吸湿性材料や酸素が必要という矛盾があった.

従来のリチウム塩 (LiTFSI) の代わりに, リチウムイオン (Li^+) をフラーレン C_{60} の殻で包んだ新しいリチウム塩 (リチウムイオン内包フラーレン, $\text{Li}^+ @ C_{60}$)¹²⁾ を用いると, 未封止のペロブスカイト太陽電池の耐久性が 10 倍向上することがわかった (図 8)¹³⁾. リチウムイオン内包フラーレンは, リチ

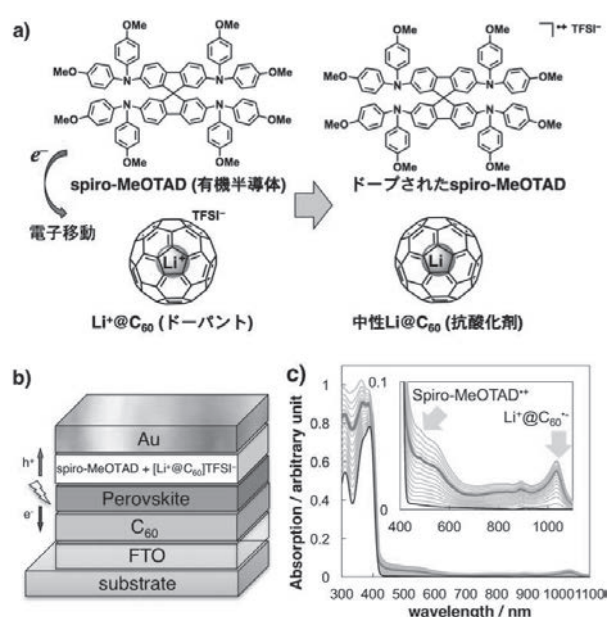


図 8 spiro-MeOTAD のリチウムイオン内包フラーレン ($\text{Li}^+ @ C_{60}$) によるドーピングとそれをホール輸送層としたペロブスカイト太陽電池

ウムイオンが疎水性の C_{60} 中にあるため吸湿性が低く、陽イオンがフラーレン内部にあるため高い電子親和力をもつ。電子を引き抜く酸素を別途必要とせず、混合するだけで spiro-MeOTAD から速やかに電子を引き抜くことができた。spiro-MeOTAD からリチウムイオン内包フラーレンに電子移動が起こり、ホールがドーパされた spiro-MeOTAD と、中性のリチウム内包フラーレン ($Li@C_{60}$) ができる (図 8a)。この電子移動は、spiro-MeOTAD のラジカルカチオンと中性のリチウム内包フラーレンが示す特徴的な光吸収スペクトルで確認された (図 8c)。このとき生成する中性のリチウム内包フラーレンは抗酸化作用をもち、太陽電池に微量に含まれる酸素を取り除く効果をもつ。

こうしてリチウムイオン内包フラーレンの疎水性とリチウム内包フラーレンの抗酸化作用により、水や酸素に対してより安定なペロブスカイト太陽電池 (図 9) が得られた。未封止の素子では、寿命評価において独特な挙動を示した (図 9a)。従来のペロブスカイト太陽電池では、未封止であると吸湿性のあるリチウム塩を含む有機半導体層がまわりの水を引きつけ、50 時間で素子は働かなくなった。今回のリチウムイオン内包フラーレンを含む未封止の素子では、50 時間くらいかけてゆっくり変換効率が上がり、最高効率点から約 500 時間かけて効率が低下していった。これはリチウム内包フラーレンにより酸素が遮断されるため、spiro-MeOTAD 中のホール生成が遅く、そのために誘導期間があり、一方、水や酸素の遮断により発電層の分解も遅くなったためである。未封止の素子において、寿命は 10 倍程度長くなったといえる。最高点でのエネルギー変換効率は、16.8% であった (図 9b)。また、封止した

素子では、実用化の目安とされる疑似太陽光連続照射 1000 時間で効率の低下が 10% 以内という要件に収まった (図 9c)。リチウムイオン内包フラーレンは、ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上に貢献するだけでなく、有機エレクトロニクス材料の高機能化と安定性向上にも貢献すると考えている。

8. おわりに

ナノカーボン材料はペロブスカイト発電層を挟むのに相性がよく、その疎水性により水分の侵入を防ぎ、また、非晶質性をうまく利用すると、ナノカーボン材料とペロブスカイト層の界面でのキャパシタンスの生成を防ぎ、ヒステリシス特性が良いことがわかった。また、フレキシブル素子への適用にも望ましく、無機の酸化物半導体や蒸着された金属よりも曲げに強いことがわかった。炭素は元素としても制約がなく、軽量のデバイスにも向いている。カーボンナノチューブは酸化剤やブレンステッド酸などで電子が奪われやすく、したがってホールを注入しやすく、ホールを流しやすい。また、フラーレンは比較的深い LUMO 準位により電子を流しやすいという特徴があり、これらを、上手に活用することにより、電荷の選択機能を持たせることができる。現在、これらの研究を総括し、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、ペロブスカイト太陽電池の次のカテゴリーに属する、カーボン材料を主成分とする新しい太陽電池の開発に取り組んでいる。

謝辞

文献記載の共同研究者のみみなさまに深く感謝する。また、本研究は、科学研究費補助金 (基盤研究 S, JP15H05760) による支援によって行われた。

文献

- 1) L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Science* **2018**, *361*, 1094.
- 2) J. Chen, N.-G. Park, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14039.
- 3) W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, A. Islam, M. Grätzel, L. Han, *Science* **2015**, *350*, 944.
- 4) I. Jeon, J. Yoon, N. Ahn, M. Atwa, C. Delacou, A. Anisimov, E. Kauppinen, M. Choi, S. Maruyama, Y. Matsuo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5395.
- 5) I. Jeon, K. Cui, T. Chiba, A. Anisimov, A.

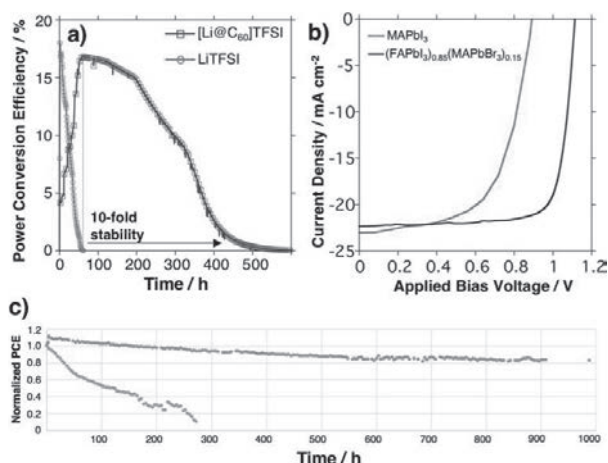


図 9 ペロブスカイト太陽電池の耐久性と素子特性

- Nasibulin, E. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7982.
- 6) I. Jeon, C. Delacou, H. Okada, G. E. Morse, T.-H. Han, Y. Sato, A. Anisimov, K. Suenaga, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14553.
- 7) I. Jeon, T. Chiba, C. Delacou, Y. Guo, A. Kaskela, O. Reynaud, E. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6665.
- 8) N. Ahn, I. Jeon, J. Yoon, E. I. Kauppinen, Y. Matsuo, S. Maruyama, M. Choi, *J. Mater. Chem A* **2018**, *6*, 1382.
- 9) I. Jeon, S. Seo, Y. Sato, C. Delacou, A. Anisimov, K. Suenaga, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25743.
- 10) Q. Xue, Y. Bai, M. Liu, R. Xia, Z. Chen, Z. Hu, X.-F. Jiang, F. Huang, S. Yang, Y. Matsuo, H.-L. Yip, Y. Cao, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602333.
- 11) H.-S. Lin, I. Jeon, R. Xiang, S. Seo, J.-W. Lee, C. Li, A. Pal, S. Manzhos, M. Goorsky, Y. Yang, S. Maruyama, Y. Matsuo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 39590.
- 12) "Endohedral Lithium-containing Fullerenes : Preparation, Derivatization, and Application", Y. Matsuo, H. Okada, H. Ueno, Springer, Singapore, 2017. [ISBN : 978-981-10-5003-9]
- 13) I. Jeon, H. Ueno, S. Seo, K. Aitola, R. Nishikubo, A. Saeki, H. Okada, G. Boschloo, S. Maruyama, Y. Matsuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4607.

略歴



松尾 豊 (まつお ゆたか)

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻・特任教授。中国科学技術大学化学及び材料科学部・教授。1996年大阪大学基礎工学部卒。2001年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻修了。博士(理学)。2001年東京大学大学院理学系研究科科学専攻・助手, 2004年JST-ERATO中村活性炭素クラスタープロジェクト・グループリーダー, 2009年東京大学大学院理学系研究科科学専攻・特任教授などを経て現職。現在, フラーレン誘導体などを含む有機半導体の設計と合成, ナノカーボン材料の活用に着目した有機薄膜太陽電池やペロブスカイト太陽電池の開発を行っている。