

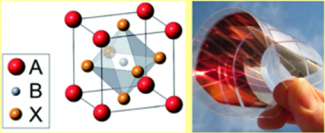
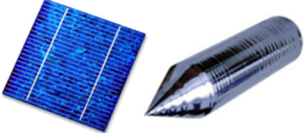
炭素電極を基軸とした超高耐久ペロブスカイト太陽電池 ：次世代ソーラー技術の新たな扉を開く

筑波大学 数理物質系 助教 辻 流輝

1. 諸言

ペロブスカイト太陽電池（PSCs）は、2009 年の初報告以来、急速に研究が進展し、現在ではシリコン太陽電池に匹敵する高効率を示している（表 1）。しかし、湿度や酸素に対する脆弱性から耐久性の確保が実用化の最大の課題である。イオン移動や光誘起劣化などの要因がデバイス寿命を著しく短縮させるため、長期安定化のための材料・構造設計が求められている。

表 1 現在普及しているシリコン系太陽電池との比較

	ペロブスカイト太陽電池	シリコン系太陽電池
		
光電変換効率	20%以上	20%以上
コスト	安価な材料, 製造コスト	高価な製造コスト
太陽光	弱光でも発電可能	強い直射日光が必要
重さ, 形状	軽量, フレキシブル化可能	重く, 固い
用途	屋外・室内, 窓, IoTデバイス	屋根上, 太陽光発電ファーム

この課題に対し、カーボン電極を用いた多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池が注目されている（図 1）。金属電極の代わりに安定性の高いカーボンを導入することで、化学的劣化を抑制し、環境安定性を飛躍的に向上させることができる。このアプローチは、2013 年に华中科技大学の Hongwei Han 教授らによって報告され[1]、1990 年代に Michael Grätzel 教授が開発した色素増感型太陽電池の構造を基盤として発展したものである[2]。

カーボン電極を用いた多層多孔質型 PSC は現在、22%以上の光電変換効率を達成しており[3]、金属電極に比べて低コスト・高耐久・スケーラブルな製造が可能である点で優位性を持つ。一方で、さらなる効率向上には電極材料の導電性・界面特性の最適化が必要であり、均一な非真空成膜プロセスの確立が商業化への鍵となる。

総じて、カーボン電極はペロブスカイト太陽電池の長期安定性と低コスト製造を両立させる有望な要素技術であり、今後の社会実装に向けた中核技術として期待されている。

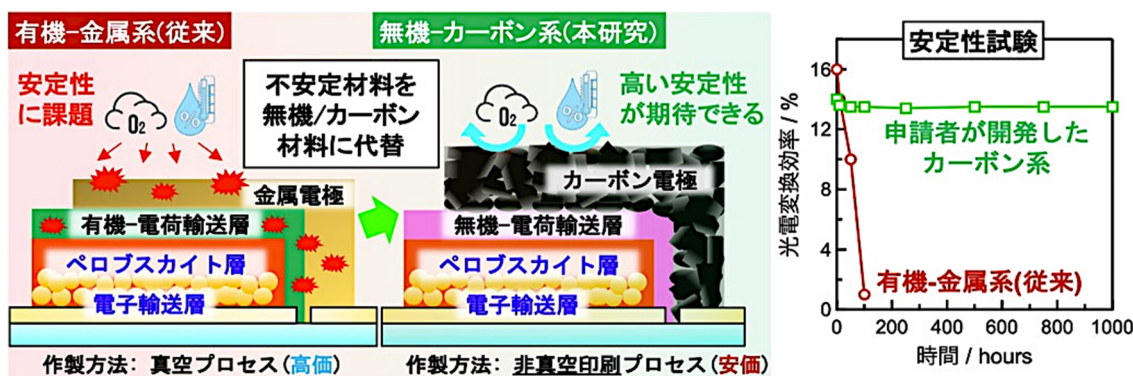


図1 有機-金属系（従来）と無機-カーボン系（本研究）の比較

カーボン電極を採用した多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池は、従来の薄膜型デバイスとは構造的にも製造プロセスの点でも大きく異なる。従来のペロブスカイト太陽電池が、平坦な電子輸送層・ペロブスカイト層・正孔輸送層・金属電極の積層構造であるのに対し、多層多孔質型では、すべての層が多孔質構造を有している点が特徴である。特に、電子輸送層・絶縁層・カーボン電極層が一体となり、ペロブスカイト材料がそれらの細孔内部に浸透・結晶化することで発電層を形成する（図2）。

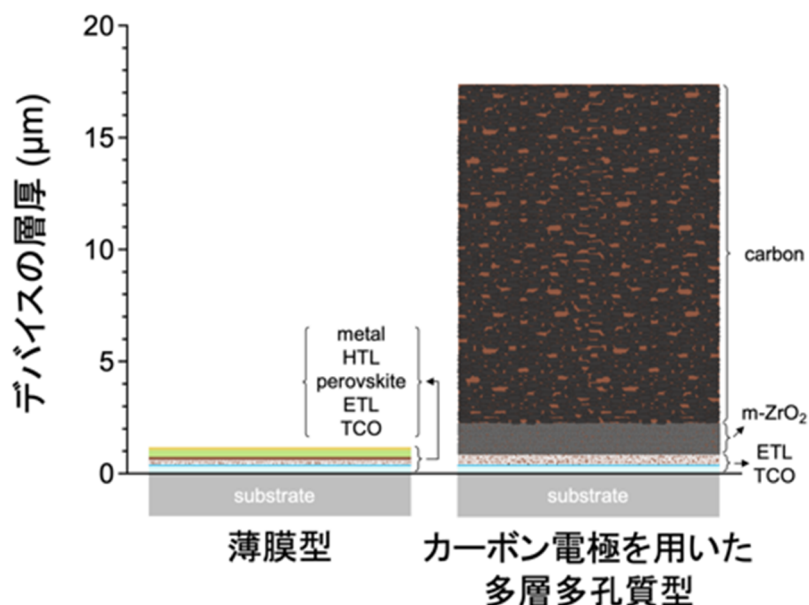


図2 薄膜型とカーボン電極を用いた多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のデバイス厚さの違い

カーボン電極は金属に比べて導電性が低いため厚膜化(十数 μm 程度)が必要になるが、その多孔質構造は柔軟性や化学的安定性を高める利点をもたらす。カーบอนは高温や酸素に対して非常に安定であり、湿度などの外的要因による劣化を抑制する。そのため、カーボン電極を用いることにより、ペロブスカイト太陽電池の長期耐久性と信頼性を大幅に向

上させることが可能となる。金属電極が抱える腐食やイオン拡散による性能低下の問題を回避できる点も、カーボン電極の大きな利点である。

製造プロセスにおいても、まず多孔質電極層を形成し、その内部にペロブスカイト前駆体溶液を注入・充填する非真空プロセスが採用される。この方法は低コストでスケラブルな製造を可能にする一方で、結晶の充填均一性が性能を左右するため、溶液の拡散と乾燥制御が極めて重要である。2014年には、华中科技大学の Hongwei Han 教授らが 5-AVAI 添加剤を導入することで、ペロブスカイトの核生成と結晶成長を制御し、多孔質層内に均一で高品質な結晶を形成することに成功した[4]。この改良により、充填率と光電変換効率が飛躍的に向上し、カーボン電極型ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けた大きな前進が得られた。

このように、カーボン電極を基盤とする多層多孔質型構造は、ペロブスカイト太陽電池の耐久性・低コスト・非真空製造のすべてを両立させる有望なアプローチであり、今後の社会実装における中核技術として期待されている。

多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池 (Multiporous-Layered-Electrode (MPLE) -PSCs) の性能を高めるためには、電極材料の化学的性質や構造設計の最適化が重要な課題となっている。特に、金属電極の代替として注目されるカーボン電極では、導電性や構造特性がデバイスの効率と安定性に大きく影響する。

2. 実験

まず、多層多孔質型の電極層を作製した。例として、FTO ガラス基板をレーザーエッチングによりパターニングし、緻密 TiO_2 層をスプレー熱分解法で塗布した。次いで、多孔質 TiO_2 層（電子輸送層）、多孔質 ZrO_2 層（絶縁層）、多孔質カーボン層（正孔輸送層・裏面電極）を順にスクリーン印刷法により塗布し、電気炉で焼成することで多層多孔質型の電極層を得た。

次に、ペロブスカイト溶液の注入・乾燥によりデバイスを完成させた。例として、 $5\text{-AVA}_{0.05}\text{MA}_{0.95}\text{PbI}_3$ (1.2 M、 γ -ブチロラクトン溶液) を多孔質層状電極に滴下・浸透させ、 50°C で加熱乾燥することで溶媒を揮発させ、多孔質層状電極内にペロブスカイト結晶を充填した。

作製されたデバイスについて、デバイス特性および材料物性に関する各種測定・分析を実施した。

3. カーボン材料と粒子サイズの影響

カーボン電極の性能は、使用するグラファイト材料の種類や粒子サイズに強く依存することが報告されている[5,6]。実験的な比較研究では、天然および人工のグラファイトを用いて作製された電極の性能が検討されており、粒子サイズが大きく欠陥の少ないグラファイトほどシート抵抗が低く、光電変換効率 (PCE) が向上する傾向が確認されている。

特に、ピロリティック (pyrolytic) グラファイトやスケイリー (scaly) グラファイトなど、粒子間の接触が良好で結晶性の高い材料は、電子輸送の効率を高め、結果としてフィルファクター (FF) や出力特性の改善に寄与する (図 3)。一方、粒子サイズが小さすぎる場合には、電子の移動が妨げられ、さらにペロブスカイト前駆体溶液が多孔質構造内に十分に浸透せず、結晶が不均一になることが知られている。この不均一性は発電層の欠陥形成につながり、最終的に太陽電池の効率を低下させる要因となる。

また、アモルファスグラファイトのように構造が無秩序な材料では導電性が著しく低下し、電極としての性能が劣ることも報告されている。これらの知見から、グラファイトの結晶性・粒子形状・粒径分布の最適化が、カーボン電極型ペロブスカイト太陽電池の性能向上に不可欠であると考えられている。

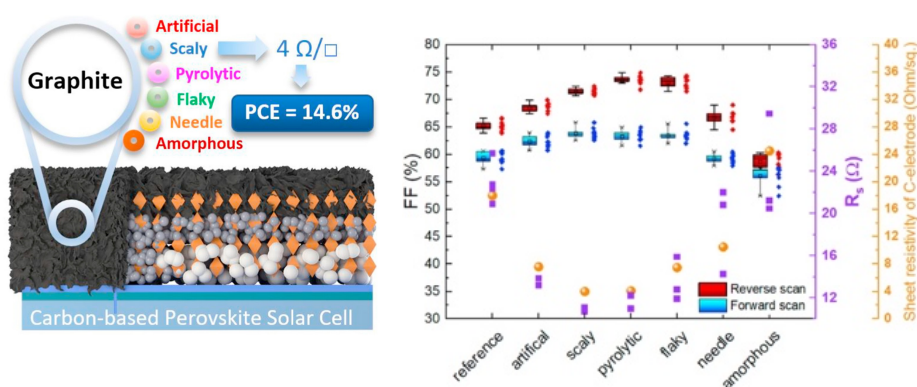


図 3 様々なグラファイトを使用したカーボン電極によって決定されるペロブスカイト太陽電池の性能の比較

4. バインダー材料の役割と効果

カーボン電極の製造では、バインダー材料の選定が電極性能を左右する重要な要素となる。カーボン電極は、グラファイト粒子やカーボンブラックにセルローズ系有機バインダーを加えたペーストを基板上に塗布し、加熱乾燥によって多孔質構造を形成する。この過程でバインダーは最終的に蒸発して消失するが、蒸発前にはカーボン粒子の分散と結着を担い、均一で導電性の高い電極構造の形成に大きく寄与する[7]。

実験結果から、バインダーを使用しない場合は粒子間の接触が不十分で、電子輸送効率が低下することが確認されている。一方、適切な種類と粘度のバインダーを用いると、粒子の分散性が向上し、強固な接着構造が得られる。これにより、印刷性や層の均一性が改善され、太陽電池全体の光電変換効率 (PCE) と耐久性が向上することが示されている (図 4)。

また、バインダーの粘度はペーストの印刷安定性に直接関係しており、適正な粘度を選ぶことで PCE が約 10% 程度まで向上するとの報告もある。さらに、バインダーはカーボン粒子と酸化チタンやジルコニアなどの他材料との相互作用を促進し、電極界面の電気的結合を強化する効果も示されている。

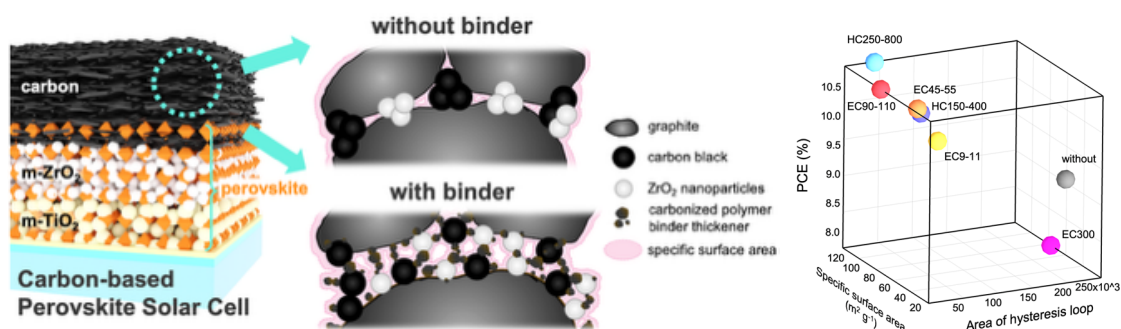


図4 カーボン電極の作製に用いられる有機バインダー有無の効果と
光電変換効率、比表面積、粘性の相関図

5. 酸化チタン電子輸送層の最適化

カーボン電極を用いた多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池の性能を高めるうえで、電子輸送層（ETL）の設計も重要な要素となる。電子輸送層は、ペロブスカイト層で生成された電子を効率よく外部回路へ運ぶ役割を担っており、その構造や材料特性が発電効率に直接影響する。

この層に広く用いられている酸化チタン（TiO₂）ナノ粒子について、粒子サイズが性能に与える影響を詳細に比較した結果、粒径約 26nm の酸化チタンを使用した場合に最も高い光電変換効率（PCE）が得られることが明らかになった[8]。この粒径では、ペロブスカイト結晶が層内に均一に充填され、電子の移動もスムーズに行われるため、効率的な電荷輸送が実現される（図5）。

一方で、粒子が小さすぎる場合（14～18nm）は結晶充填が不十分となり、空隙の発生によって電子の流れが妨げられる。また、粒子が大きすぎる場合（50nm 以上）は層が厚くなり、光の反射が増えてペロブスカイト層への光吸収が低下することが確認された。

これらの結果から、粒径 26nm 前後の酸化チタンナノ粒子が、光透過性と電子輸送効率のバランスを最適化する鍵であることが示されている。このような粒子設計の最適化は、ペロブスカイト太陽電池の高効率化と安定化の両立に向けた重要な要素となっている。

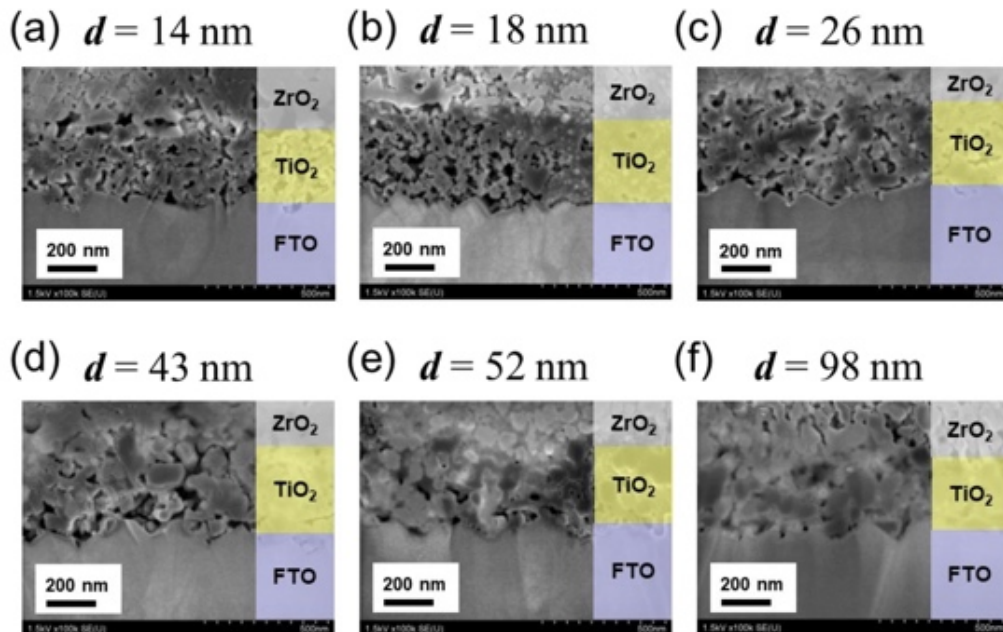


図5 異なる粒子サイズの酸化チタンナノ粒子を用いて作製した
多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池の断面図

6. 封止技術による更なる耐久性向上

ペロブスカイト太陽電池の商業化において、耐久性の確保は最大の課題の一つである。カーボン電極を用いた多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池は構造的に安定性が高いものの、長期使用に耐えるためには外部環境（湿度・酸素・熱）からの影響を防ぐ封止技術が不可欠である。

近年の研究では、熱可塑性樹脂を封止剤として用いた「全面封止 (over-sealing) 法」が有効であることが示されている[9]。この方法ではデバイス全体を密閉することで、内部に隙間が残る従来の側面封止法に比べ、耐熱性と耐久性を大幅に向上させることができる。特に、5-AVAI を添加した MAPbI₃ 系ペロブスカイト結晶を用いたデバイスでは、85℃の高温環境下でも 5000 時間にわたり 90%以上の性能を維持するという高い安定性が報告されている (図6)。

一方、従来型の FACs 系ペロブスカイトを用いたデバイスでは、同条件下で急速な劣化が見られた。これらの結果から、ペロブスカイト結晶の組成と封止方法の最適な組み合わせが、長寿命化の鍵となることが明らかになっている[10,11]。5-AVAI のような添加剤によって結晶構造の安定性を高め、適切な封止剤で外的要因を遮断することで、カーボン電極型ペロブスカイト太陽電池は高効率かつ長期安定な発電が可能になると期待されている。

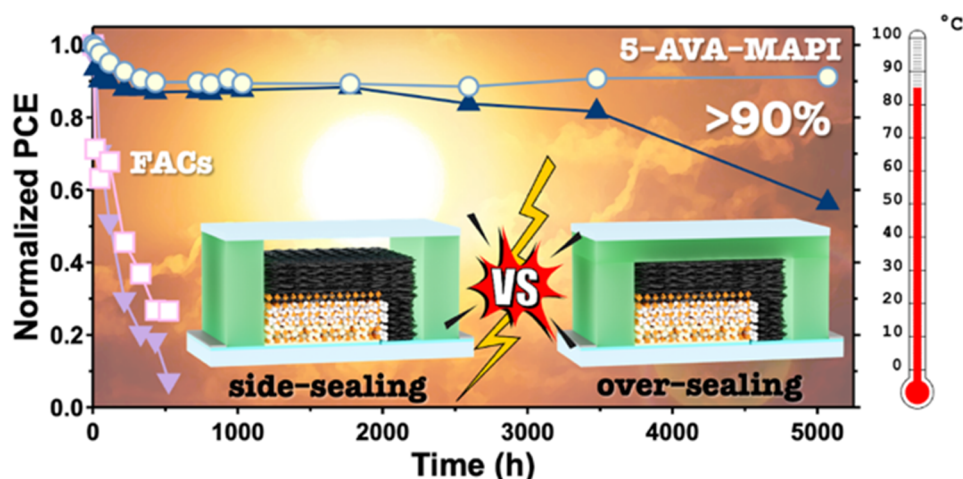


図6 ペロブスカイト結晶組成と封止方法の組み合わせによる多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池の熱安定性の比較

7. 結論

カーボン電極を用いた多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池は、従来の薄膜型構造と比較して、高い耐久性と低コスト製造の可能性を兼ね備えた新しい技術として注目されている。特に、湿度や酸素に対する高い安定性を持つことから、長期間の発電が求められる環境下でも優れた信頼性を示す点が大きな特徴である。

一方で、効率面やペロブスカイト結晶の組成制御、結晶成長メカニズムの理解など、今後解明すべき課題も残されている。たとえば、5-AVAI 添加による結晶構造の安定化効果や、測定条件による特性の変動などについては、さらなる研究の蓄積が必要とされている。

今後は、材料設計・製造プロセス・封止技術といった多角的なアプローチにより、より高効率で長寿命のデバイス開発が進むことが期待される。特に、カーボン電極を活用した非真空プロセスは、コスト面での優位性と量産化への適応性を併せ持ち、持続可能なエネルギー社会の実現に寄与する可能性が高い。

このような技術が確立されれば、安価で高効率・高耐久な太陽電池の普及が進み、再生可能エネルギーの利用拡大に大きく貢献すると考えられる。多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池の研究は、次世代エネルギー技術の重要な一歩として、今後の社会実装に向けた展開が期待されている。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団技術研究助成の支援を得て実施されました。ここに深謝の意を表します。

参考文献

- [1] Zhiliang Ku, Yaoguang Rong, Mi Xu, Tongfa Liu, Hongwei Han, *Sci. Rep.*, 3, 3132 (2013).
- [2] Andreas Kay, Michael Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 44, 99-117 (1996).
- [3] Jiale Liu, Xiayan Chen, Kaizhong Chen, Wenming Tian, Yusong Sheng, Bin She, Youyu Jiang, Deyi Zhang, Yang Liu, Jianhang Qi, Kai Chen, Yongmin Ma, Zexiong Qiu, Chaoyang Wang, Yanfeng Yin, Shengli Zhao, Jing Leng, Shengye Jin, Wenshan Zhao, Yanyang Qin, Yaqiong Su, Xiaoyu Li, Xiaojiang Li, Yang Zhou, Yinhua Zhou, Furi Ling, Anyi Mei, Hongwei Han, *Science*, 383, 1198-1204 (2024).
- [4] Anyi Mei, Xiong Li, Linfeng Liu, Zhiliang Ku, Tongfa Liu, Yaoguang Rong, Mi Xu, Min Hu, Jiangzhao Chen, Ying Yang, Michael Grätzel, Hongwei Han, *Science*, 345, 295-298 (2014).
- [5] Ryuki Tsuji, Dmitry Bogachuk, David Martineau, Lukas Wagner, Eiji Kobayashi, Ryoto Funayama, Yoshiaki Matsuo, Simone Mastroianni, Andreas Hinsch, Seigo Ito, *Photonics*, 7, 133 (2020).
- [6] Dmitry Bogachuk, Ryuki Tsuji, David Martineau, Stephanie Narbey, Jan P. Herterich, Lukas Wagner, Kumiko Suginuma, Seigo Ito, Andreas Hinsch, *Carbon*, 178, 10-18 (2021).
- [7] Ryuki Tsuji, Kenichirou Tanaka, Kouta Oishi, Takaya Shioki, Hiroshi Satone, Seigo Ito, *Chem. Mater.* 35, 8574-8589 (2023).
- [8] Takaya Shioki, Ryuki Tsuji, Kota Oishi, Naoki Fukumuro, Seigo Ito, *Photonics*, 11, 236 (2024).
- [9] Ryuki Tsuji, Yuuma Nagano, Kota Oishi, Eiji Kobayashi, and Seigo Ito, *Materials*, 17, 3002 (2024).
- [10] Lara Perrin, Emilie Planes, Takaya Shioki, Ryuki Tsuji, Jean-Claude Honore, Cynthia Farha, Seigo Ito and Lionel Flandin, *Solar RRL*, 8, 2400393.
- [11] Ryuki Tsuji, Takaya Shioki, Naonari Izumoto, Shunsuke Oshita, Takahiro Kondo, Seigo Ito, *ACS Energy Letters*, 10, 1275-1283 (2025).