

カーボンナノチューブを「電子」を運ぶ素材に変換 ペロブスカイト太陽電池の“弱点”克服へ新展開

【本研究のポイント】

- ・有機リン化合物による n 型化^{注 1)}の実現 : リン化合物の電子供与により、単層カーボンナノチューブ^{注 2)}(SWCNT)を安定的に n 型化。フェルミ準位^{注 3)}上昇と近赤外吸収変化で電子注入を実証。
- ・フラーレン誘導体(PCBM)による界面改善 : 絶縁性残さを除去し、ペロブスカイト層との接触を改善。電子移動度が 2 倍以上に向上し、変換効率 8.03%を達成。
- ・優れた耐久性と疎水性による安定化 : ドーピング^{注 4)}による撥水性向上で、無封止でも 500 時間後に効率 50%を保持。金属電極を超える安定性を実現。

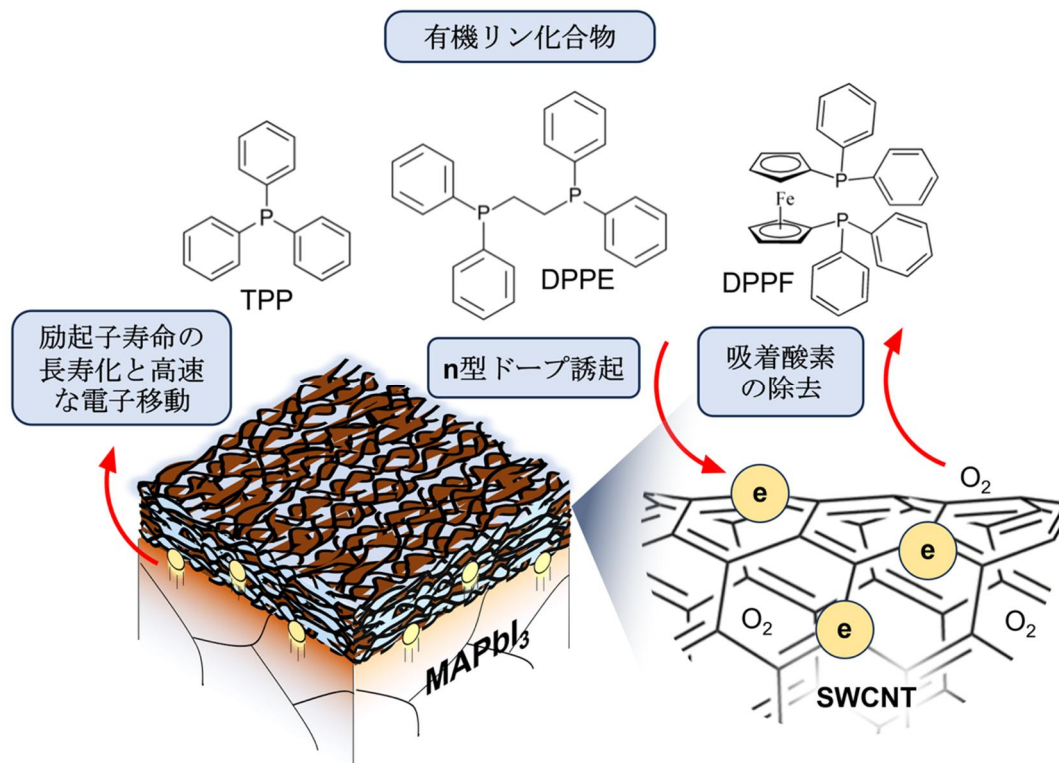
【研究概要】

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 教授と、アーマド シャリフ ヒダヤ 博士後期課程学生を中心とする研究グループは、京都工芸繊維大学材料化学系の野々口 斐之 准教授、日本女子大学理学部の村岡 梓 教授、株式会社デンソーとの共同研究により、軽くて丈夫な炭素材料「単層カーボンナノチューブ(以下 SWCNT)」を“電子を運ぶ n 型材料”へと変換する新しい化学技術を開発しました。これにより、ペロブスカイト太陽電池(PSC)^{注 5)}において、従来の金属電極(銀など)を用いずに発電できる新しい電極を実現しました。

研究グループは、リンを含む有機化合物を使って SWCNT に電子を注入し、導電性を保ったまま n 型化することに成功しました。さらに、フラーレン誘導体を用いた後処理を組み合わせることで、電子がよりスムーズに流れるようになり、電極の安定性も大幅に向上しました。この新しい方法により、太陽電池の発電効率は従来の 5.1%から 8.03%へと大きく向上しています。

分析の結果、リン化合物が SWCNT に電子を供与することで、電子エネルギー準位(フェルミ準位)が上昇し、実際に電子伝導が生じていることが確認されました。これは、単なる表面変化ではなく、材料内部の電子状態が変化していることを示しています。また、ドーピングによって SWCNT 表面が水をはじく性質(疎水性)を持つようになり、湿気による劣化を抑えることにも成功しました。その結果、封止処理を行わなくても 500 時間後に初期性能の 50%以上を維持する高い耐久性を示しました。

今回の成果は、資源問題や環境負荷の低減にも貢献し、持続可能なエネルギー社会を支える新たな技術として期待されています。本研究成果は、英国王立化学会「Journal of Materials Chemistry A」オンライン版に 2025 年 10 月 31 日付で掲載されました。



【研究背景と内容】

ペロブスカイト太陽電池(PSC)は、高い発電効率と製造の容易さから、次世代のクリーンエネルギー技術として世界的に注目を集めています。ペロブスカイト結晶は溶液プロセスで形成できるため、低温で大面積に作製可能という特徴をもち、軽量かつフレキシブルな太陽電池の製造に適しています。しかし、デバイス構造の中で電極として広く使用されている金属(特に銀や金)は、資源コストが高い上、湿気や酸素に対して化学的に不安定であり、ペロブスカイト結晶に含まれるヨウ素により時間の経過とともに電極が腐食して性能が低下するという課題を抱えていました。また、金属電極は重量や反射性の面でも制約があり、将来的なフレキシブル・透明型太陽電池の実現を妨げる要因となっています。

このような背景から、研究チームは金属を使わない「単層カーボンナノチューブ(SWCNT)電極」の開発に取り組んでいます。SWCNT は軽量でありながら非常に高い導電性と機械的強度を兼ね備えており、さらに酸化や腐食にも強く、環境に優しい素材です。これらの特性により、SWCNT は従来の金属電極に代わる理想的な導電膜として期待されています。加えて、透明で柔軟な薄膜を形成できるため、次世代のウェアラブル発電デバイスや曲面デバイスにも応用可能です。

しかしながら、SWCNT は空気中で酸素を吸着することにより自然に p 型^{注1)}(正孔伝導型)となる性質をもち、ペロブスカイト太陽電池の電子を捕集する電極として用いるには n 型(電子伝導型)化が必要です。この p 型バイアスを逆転させて太陽電池の電子を捕集する電極として使用することは困難でした。従来の n 型化手法では、ドーパント^{注4)}の絶縁性や界面抵抗の増大が問題となり、高効率なエネルギー変換効率の確保が困難でした。

本研究では、有機リン化合物による新しい化学ドーピング法を開発しました(図 1)。リン原子は SWCNT を p 型化する酸素を引き抜き、SWCNT の表面に吸着することでフェルミ準位を上昇させ、電子伝導性を付与することが可能です。この方法によって SWCNT を安定的に n 型化することに成功し、金属を用いない n 型カーボンナノチューブ電極がペロブスカイト太陽電池において高効率に機能することを初めて実証しました。これにより、従来の金属電極の限界を超える、軽量・耐久・環境調和型の太陽電池実現に向けて大きな道が拓かれます。

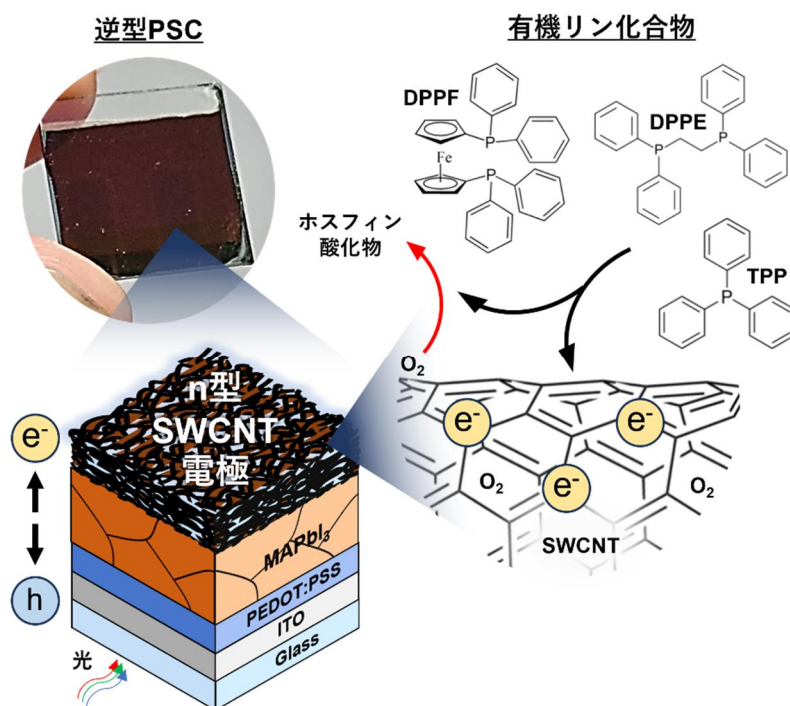


図 1. n 型カーボンナノチューブ薄膜電極を用いたペロブスカイト太陽電池の概略図。

【研究手法と成果】

研究チームは、SWCNT を安定的に n 型化するために、リン原子を含む有機化合物(有機リン化合物)に着目しました。これらの化合物は電子を供与しやすい性質をもち、SWCNT 表面に吸着することで電子を注入できると期待されます。研究チームは、トリフェニルホスフィン(TPP)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(DPPE)、および 1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(DPPF)という 3 種類の有機リン化合物を比較し、ドーピング効果を詳細に調べました(図 2)。

その結果、DPPE を用いた場合に最も顕著な n 型化が確認され、SWCNT のゼーベック係数^{注 6)}($S = \Delta V / \Delta T$)が正の値(p 型)から負の値(n 型)に反転しました(図 2a)。これは、リン化合物から SWCNT への電子供与が実際に起こり、電子伝導性が生じたことを示す直接的な証拠です。さらに、近赤外吸収スペクトル(NIR)では、価電子帯^{注 7)}から伝導帯^{注 7)}への電子遷移に相当する S11 ピークの減少が観測され、これは SWCNT の伝導帯に電子が注入されたことを示す特徴的な指標です(図 2b)。この結果から、ドーピング効果は SWCNT への電子の注入とフェルミ準位の上昇による n 型化によるものであることが明らかとなりました。

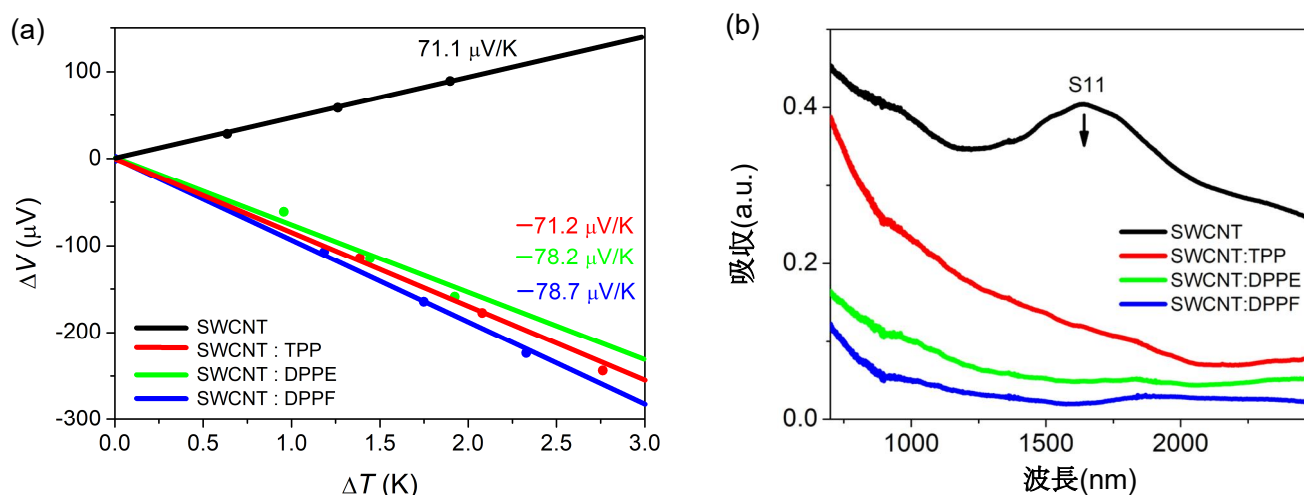


図 2. SWCNT の電子特性の変化。(a)ドーピング前後のゼーベック係数の変化。(b)近赤外吸収スペクトルの変化。

さらに、研究チームはドーピング後の電極表面処理にも工夫を加えました。ドーピングの過程で残るリン化合物は絶縁性を示し、ペロブスカイト層との電子移動を妨げる要因となります。これを解消するために、電子輸送材料として広く用いられるフラーレン誘導体である PCBM ([6,6]-フェニル C61-酪酸メチルエステル)による後処理を行いました。PCBM 分子はドーピング残さを化学的に除去し、SWCNT 表面とペロブスカイト結晶表面の欠陥を不動態化^{注 8)}する効果を持ちます。この後処理により、界面の電子のエネルギーの整合性が改善され、電子輸送抵抗が著しく低下しました(図3)。

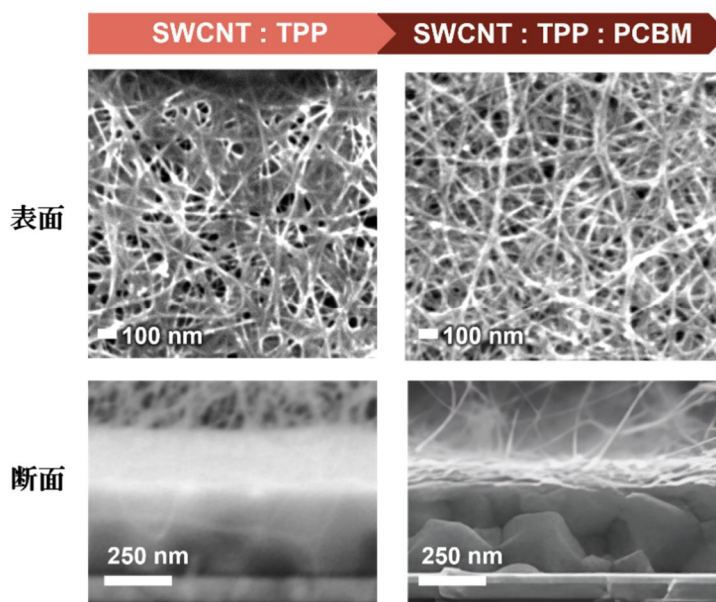


図 3. SWCNT 電極を用いたペロブスカイト太陽電池の PCBM 処理前後における表面および断面 SEM 像。

この n 型 SWCNT 電極をペロブスカイト太陽電池に適用したところ、電子抽出効率が向上し、エネルギー変換効率(PCE)はドーピングなしの 5.1%からドーピングありの 8.03%にまで向上しました(図 4a)。また、ドーピングによって形成された疎水的表面が水分の侵入を防ぎ、無封止条件でも 500 時間後に初期効率の 50%以上を維持することが確認されました(図 4b)。これは、銀電極を用いた従来型デバイスと比較して数倍高い耐久性を示す結果であり、有機リン化合物の電子供与能と防湿効果が両立した成果といえます。

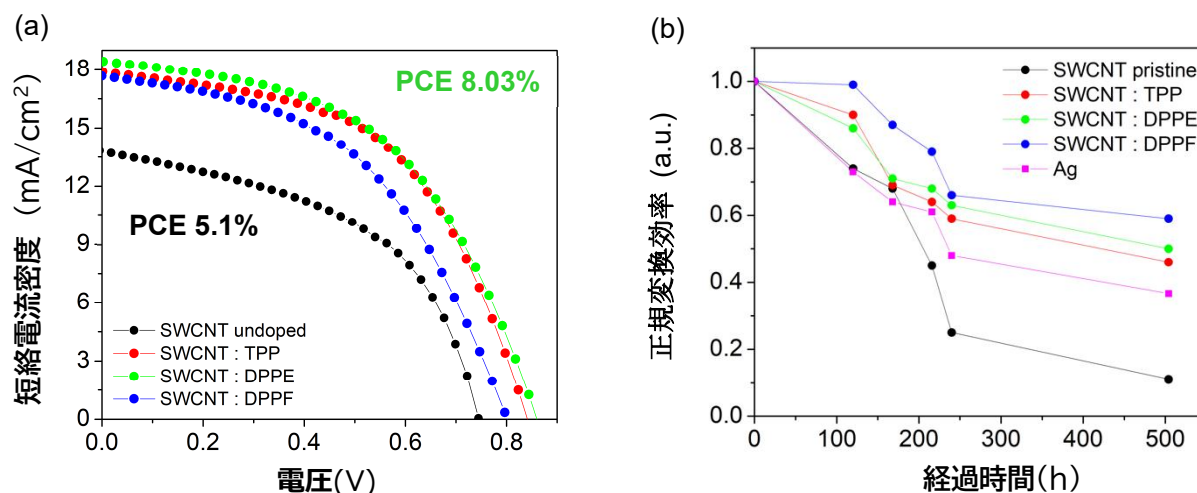


図 4. n型 SWCNT 薄膜電極を用いたペロブスカイト太陽電池の(a) 電流-電圧曲線及び(b)エネルギー変換効率の経時変化。

さらに、第一原理計算(DFT 解析)により、DPPE 分子の電子密度分布が SWCNT へ影響を及ぼすにあたり最も理想的で、SWCNT との電子的相互作用が強いことが理論的にも裏づけられました。これにより、有機リン化合物の分子構造設計が n 型化性能を制御する重要因子であることが示され、今後の分子設計指針としても大きな意義を持つ成果となりました。

【研究の意義と今後の展望】

本研究は、これまで困難とされてきた導電性を保った状態での SWCNT の n 型化を、有機リン化合物とフラーレン誘導体を組み合わせて用いた化学的手法で初めて体系的に実現した点に大きな意義があります。従来、SWCNT の n 型化は空気中での酸素や水分吸着によって容易に失活してしまうことが課題でしたが、本研究で用いた有機リン化合物は酸素の引き抜き、電子供与能、疎水性を兼ね備えており、電子伝導特性を長期間維持できることを示しました。また、ドーパントである有機リン化合物の残渣が絶縁体であり、界面の導電性に悪影響を及ぼしていましたが、フラーレン誘導体を用いて過剰ドーパントを除去することにより、この問題を解決しました。この成果により、環境中で安定に機能する n 型単層カーボンナノチューブ薄膜電極という太陽電池の電極の新しいカテゴリーが確立されました。

また、開発した手法は溶液プロセスで容易に実施可能であり、産業的な量産に適している点も重要です。将来的には大面積・低コストの生産プロセスに組み込むことが可能です。

これにより、従来の金属電極を置き換えた逆型ペロブスカイト太陽電池の実用化に大きく前進すると期待されます。

この SWCNT 電極は、金属資源を必要としないだけでなく、軽量・柔軟・高耐久という利点を兼ね備えており、建材一体型の発電フィルムやウェアラブル電源など、新しいエネルギー利用形態を可能とするペロブスカイト太陽電池へ組み込まれる可能性を秘めています。導電性をもつn型 SWCNT 薄膜電極を創出したことにより、カーボンナノチューブの p 型・n 型両極制御が可能となり、SWCNT を用いたエレクトロニクスデバイスの実用化への道を開くと考えられます。

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)p型、n型:

半導体における電子伝導に関わるキャリアの種類が2種類あり、電子伝導のものをn型、正孔(ホール)伝導のものをp型という。

注 2)単層カーボンナノチューブ(SWCNT):

炭素原子が六角形格子を形成して筒状になった構造をもち、優れた電気伝導性、強度、熱伝導性をもつ。電子デバイスやエネルギー材料、バイオ医療など幅広い分野で応用が期待されている。

注 3)フェルミ準位:

電子がエネルギー準位を占有する確率が 50%になるエネルギーの位置を指す概念。半導体や金属での電子の分布や電気的特性を決める基準となる。

注 4)ドーピング、ドーパント:

外部分子や原子を導入して材料の電子的性質を制御する技術。導入される物質をドーパントという。

注 5)ペロブスカイト太陽電池:

ペロブスカイト構造の有機無機ハイブリッド材料を発電層に用いた太陽電池。高効率かつ低コストで製造可能なため、従来のシリコン太陽電池に代わる次世代の太陽電池として注目されている。

注 6)ゼーベック係数:

温度差によって生じる電圧の大きさを表す指標で、電圧／温度差(V/K)で定義される。熱から電気を生み出す性能(熱電変換能力)を評価する際に用いられる重要な物性値。

注 7)価電子帯、伝導帯:

価電子帯は、電子が結合状態として存在するエネルギー帯で、常温では電子が満たしている。伝導帯は、電子が自由に動き回って電気伝導に寄与できるエネルギー帯で、価電子帯より高いエネルギー側に位置する。

注 8)不動態化:

表面にごく薄い皮膜が形成され、腐食反応等が進みにくくなる現象。表面にエネルギー準位が極端に深い場所、浅い場所(トラップ準位という)があった場合、そこに電子を埋める、またはそこから電子を引き抜くなどしてトラップ準位を無効化する。

【論文情報】

論文タイトル: “n-Type Doped SWCNT Film using Organophosphorus Compound as Cathode in Inverted Perovskite Solar Cells”

著者: Achmad Syarif Hidayat, Naoki Ueoka, Mina Shimamoto, Miftakhul Huda, Hisayoshi Oshima, Yoshimasa Hijikata, Azusa Muraoka, Yoshiyuki Nonoguchi, and Yutaka Matsuo

掲載誌: Journal of Materials Chemistry A (英国王立化学会)

オンライン版に掲載済み

DOI: 10.1039/D5TA06786C