

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
奨励研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2025 年 9 月 17 日

氏名	辻 流輝
所属	筑波大学
職位	助教

1. 申請研究の題目

ゲームチェンジャーに成り得る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の開発

2. 研究の目的

本研究の目的は、世界のエネルギー・環境問題を解決すべく、超低価格なペロブスカイト太陽電池を完成させることである。具体的には、一般的に用いられる“有機-金属電極”を完全非真空下で印刷作製可能な“無機-カーボン電極”に代替することで、太陽電池価格の大幅低減および 30 年を超える耐久性の大幅向上を目指す。そして、①電荷抽出性能の高い半導体ナノ粒子の開発、②フレキシブル基板に対応可能な 120 °C 以下で完結する低温プロセス化、③これら新規機能性材料の放射光分析を含む高度分析技術の開発に取り組むことで、工業技術的にも学術的にも真に価値ある研究を展開する。

3. 研究の内容

1. p 型半導体ナノ粒子の開発

特に、正孔輸送層に用いるp型半導体無機ナノ粒子を新たに開発する。NiO_x や VO_x を基本とし、ここに異種元素を加えることで、本太陽電池に適合した仕事関数 5.5 eV 程度まで引き上げる。

2. 低温プロセス化

また、フレキシブル基板は低温プロセスを必要とするため、作製した材料の低温インク化を目指す。そのため、120 °C 以下で印刷・乾燥可能な バインダーおよび溶媒の組み合わせを決定する。

3. シンクロトロンを含む高度な物性分析

さらに、放射光施設を用いた物性分析を多く実施する。「どの元素・構造」が「どう働く」のかを明らかにし、材料設計指針を立てる。また、1～3では最適な材料が得られるまで試行錯誤を繰り返す。

4. 大面積モジュール作製, 5. 安定性試験

15 cm 角の大面積モジュールを作製し、国際標準規格に基づく安定性試験を実施する。これにより、本研究で作製する PSCs の実用性を提示することができる。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

① 異種元素ドーピング電極材料の開発(当初の研究計画より)

上記を目指していたが、まずその第一段階として、無機-炭素系 PSCs のスペーサー層(電化分離層)の高性能化に着目した。本研究では、粒径の異なる ZrO_2 ナノ粒子を用いてペーストを調製し(図 1)、カーボン電極型ペロブスカイト太陽電池(MPLE-PSCs)のスペーサー層に適用した。SEM 観察と BET 測定から、粒径や凝集状態の違いが比表面積・細孔径分布に大きく影響し、それが絶縁性や光吸収性を左右することを明らかにした。特に、比表面積と細孔容積が大きく、中程度の細孔径(10–40 nm)をもつ ZrO_2 では、ペロブスカイト前駆体の均一充填が可能となり、短絡防止と高い光吸収を同時に実現した。その結果、短絡電流密度 23.22 mA cm^{-2} 、効率 10.9%の性能が得られ、粒径分布の最適化が電荷回収効率最大化に直結することを初めて示した(図 2)。この成果は、これまで十分に検討されてこなかったスペーサー層の細孔構造の設計指針を与えるものであり、無機-炭素系 PSC の高効率化・長寿命化に向けて重要な知見を提供する。(論文 1 として報告)

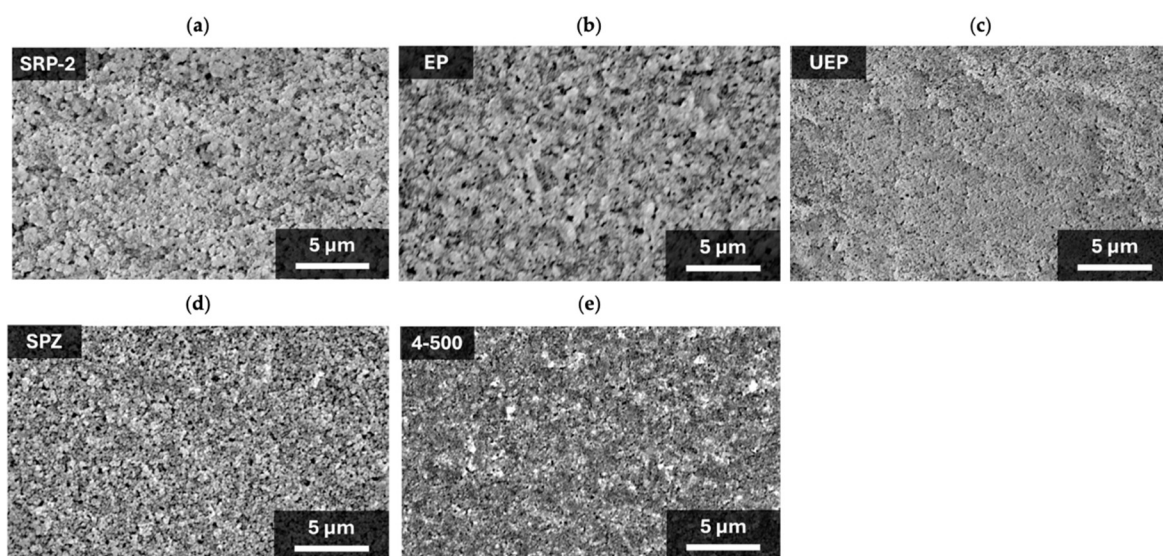


図 1. 申請者らが新たに合成した ZrO_2 層の電子顕微鏡像。(a)から(e)にかけて粒子径が小さくなる。

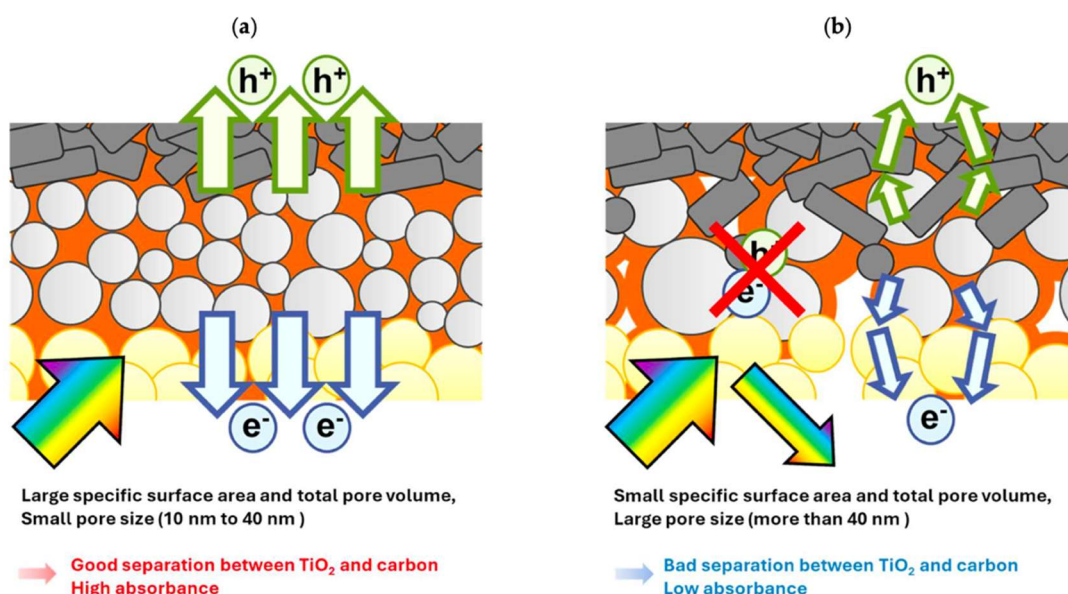


図 2. ZrO_2 の粒子径比較から見たスペーサー層近傍での電荷分離・回収メカニズムの説明。

② 各層間の界面構造制御技術の開発(当初の研究計画より)

上記を達成する上で、まずペロブスカイト結晶と各多孔質電極層中のナノ粒子の界面に着目した。本研究では、メチルアンモニウム(MA)系結晶(5-AVA-MAPbI_3)とホルムアミジニウム(FA)系結晶(CsFAPbI_3)の2種類のペロブスカイト結晶を比較した(図3)。その結果、以下の知見を得た。両結晶を同一構造のMPLE-PSCに適用し、走査速度依存性やヒステリシス挙動、光電流の安定性を系統的に測定した。また、容量測定や時間依存光電流解析を行い、イオン移動の影響を評価した。

5-AVA-MAPbI_3 系ではプロトン移動に起因する顕著なヒステリシスや短時間での性能低下が見られたのに対し、 CsFAPbI_3 系ではイオン移動が抑制され、光電流の安定性が高く、より安定した動作を示した。特に、FA系は長期寿命の面で有利であることが示唆された。

MA系は既にIEC規格に準拠する長期安定性実績がある一方、FA系は長期データがまだ限られるものの、「短期安定性や寿命に優れるFA系結晶が、今後の研究開発の方向性を示す重要な候補」であることを明らかにした(図4)。本成果は、PSCの材料選定と設計指針に新たな視座を提供するものである。(論文2として報告)

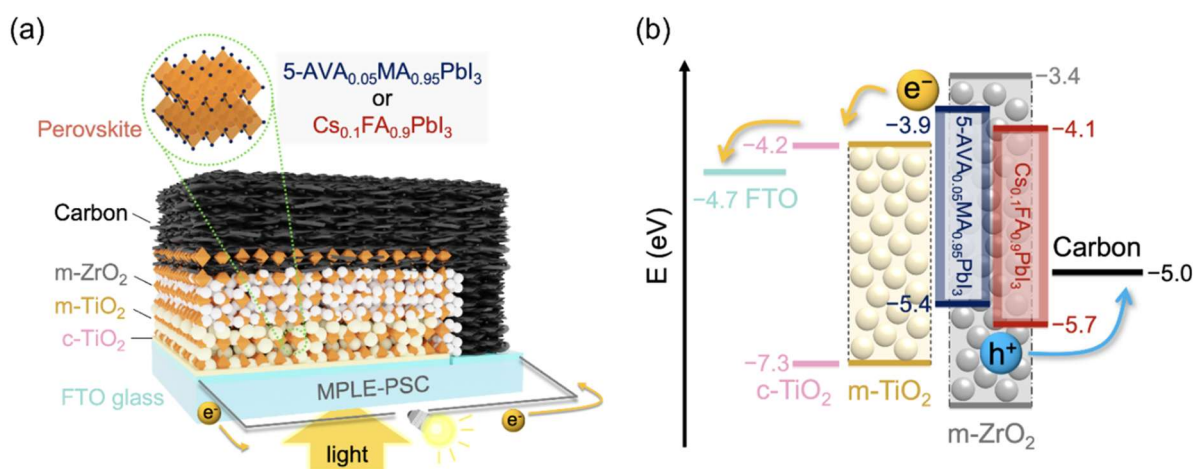


図3. MPLE-PSCs 中の MA および FA 系ペロブスカイト結晶導入時のイメージとエネルギーバンド図。

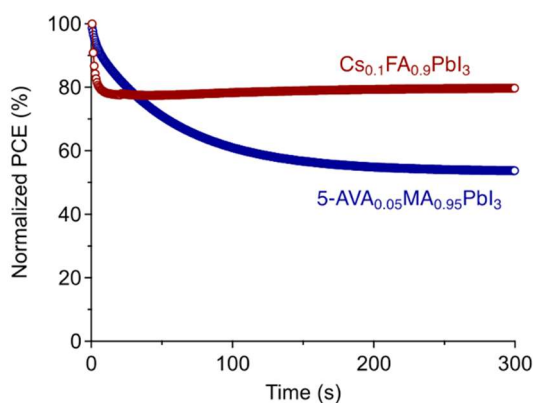


図4. MA および FA 系ペロブスカイト結晶を用いたデバイスの連続運転時の安定性の比較。

③ シンクロトロンを含む高度な物性分析(当初の研究計画より)

本研究では、炭素系多孔質電極ペロブスカイト太陽電池(MPLE-PSCs)の正孔輸送層に Ni ナノ粒子を導入し、その役割を詳細に検討した。NiO ナノ粒子を共沈法で合成し、①メソポーラス NiO 層(m-NiO)として適用する方法と、②炭素電極中に NiO をドープする方法(NiO-C)の2種類を比較した。まず、NiO ナノ粒子を調製し、m-NiO 層および NiO-C ペーストを作製した。ついで、得られたデバイスについて、 $J-V$ 特性、IPCE 測定、シンクロトロン放射光を用いた価電子帯光電子分光(PES)解析を実施した。加えて、耐久性試験(85 °C、85%RH)により長期安定性も評価した。

m-NiO 層導入により短絡電流密度(J_{sc})が増大し、長波長領域(600–750 nm)の IPCE 向上が確認された。これは深部に到達した光に対して効率的な電荷分離が進んだ結果と考えられる。一方で、NiO-C 導入では開放電圧(V_{oc})の改善が顕著であり、PES 解析から NiO 添加が炭素電極の価電子状態密度を変化させ、ペロブスカイト層とのエネルギー差を縮小させることが示された。両者を組み合わせた場合、デバイス効率は平均 12.5%から 14.2%、最高 15.3%まで向上し、かつ高い耐湿熱安定性を示した。

Ni ナノ粒子の導入により、正孔回収経路のエネルギー整合性と輸送効率が大きく改善されることが明らかとなった。本成果は、無機-炭素系 PSCs の性能向上における新たな設計指針を提示し、安定性と高効率を両立させる重要なアプローチとなる。(論文執筆中)

今後の課題

- ・ スペース層の最適化で得られた知見を拡張し、粒径分布や細孔構造をさらに精密に制御して電荷回収効率を高める。
- ・ FA 系ペロブスカイト結晶の安定性に着目し、長期動作試験やモジュールスケールでの実証を進め、産業応用の指標を確立する。
- ・ Ni ナノ粒子正孔輸送層の成果を基盤に、他の遷移金属酸化物や炭素複合体を探索し、電極界面の電子状態を制御する新材料を開発する。
- ・ これらを統合し、高効率・高耐久・大面積無機-炭素系 PSC の設計指針を確立する。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

本研究では、無機-炭素系ペロブスカイト太陽電池における「電荷の通り道」を精密に調べ、材料や構造を工夫することで効率や安定性がどのように変わるかを明らかにしました。具体的には、粒径を調整した酸化ジルコニウム(ZrO_2)ナノ粒子、メチルアンモニウム(MA)系とホルムアミジニウム(FA)系のペロブスカイト結晶の比較、さらにニッケル(Ni)ナノ粒子を用いた正孔輸送層の改良という3つのアプローチを通じて、デバイス内部の電荷分離や移動の仕組みを深く理解することができました。これらの成果は、ペロブスカイト太陽電池研究の重要なボトルネックを解消する方向性を示すものであり、学術的にも新しい知見を提供しています。

5-2. 社会的価値

ペロブスカイト太陽電池は「安くて、軽くて、作りやすい」次世代の太陽電池として注目されていますが、実用化には耐久性や性能の課題がありました。本研究の成果は、より長持ちして効率の高い太陽電池を作るための設計指針を示した点で社会的意義があります。特に、再生可能エネルギーの普及に直結する技術であり、家庭やビルの窓、衣類や車両、農業施設など幅広い分野での応用が期待されます。これにより、エネルギーをより安価で安定的に利用できる社会の実現に貢献し、脱炭素社会や持続可能な未来づくりに資する価値があります。

6. 研究成果

論文 1

Takaya Shioki, Naonari Izumoto, Fumitaka Iwakura, Ryuki Tsuji, Seigo Ito

Insulation Ability and Morphological Effect of ZrO_2 Spacer Layer in Carbon-Based Multiporous Layered Electrode Perovskite Solar Cells

Processes, 13, 7, 2264, 2025

論文 2

Ryuki Tsuji, Takaya Shioki, Naonari Izumoto, Shunsuke Oshita, Takahiro Kondo, Seigo Ito
Hysteresis in Carbon-Based Multiporous Layered Electrode Perovskite Solar Cells with 5-AVA-
MAPbI₃ and CsFAPbI₃
ACS Energy Letters, 10, 3, 1275–1283, 2025

以上