

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17497

研究課題名(和文) オールナノカーボン電極による透過型有機太陽電池の研究

研究課題名(英文) Research on transmissive organic solar cells using all nanocarbon electrodes

研究代表者

藤井 俊治郎 (Fujii, Shunjiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号：80586347

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノカーボン材料である酸化グラフェンとグラフェンを積層したオールナノカーボン電極を用いた有機太陽電池・ペロブスカイト太陽電池の開発を目指した。まず、酸化グラフェンを導電性高分子の代替材料として用いた有機鉛ペロブスカイト太陽電池の作製に取り組んだ。酸化グラフェンがペロブスカイト太陽電池のホール輸送層として、適用可能であることを明らかにした。さらに、酸化グラフェンをホール輸送とした場合の方が、太陽電池の性能のばらつきが小さいことが分かった。今後、ITO電極をグラフェンに置き換えることができれば、酸化グラフェン/グラフェンから形成されるオールナノカーボン電極の太陽電池の実現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop organic solar cells and perovskite solar cells using graphene and graphene oxide (GO), which are the nano-carbon materials, as anode electrodes. First, we tried to use GO layer for a hole transport material (HTM) in substitution for conductive polymer. We fabricated the perovskite solar cells and found that GO layer act as an efficient HTM. We also found that variability of solar cell performances using GO was smaller than that using conductive polymer. It is expected that solar cells using all-nanocarbon anode made from graphene transparent electrode and graphene oxide HTM in the near future.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：透明電極 太陽電池 グラフェン 酸化グラフェン 有機薄膜太陽電池 有機無機ハイブリッド ペロブスカイト

## 1. 研究開始当初の背景

近年、シリコン太陽電池の代替技術として、新型太陽電池の研究が活発に行われている。その中でも、ペロブスカイト電池は、有機無機ハイブリッドペロブスカイト結晶を用いた新しい太陽電池の一つであり、発電効率が、塗布形成が可能、軽量であるという特長を持ち、低コストかつ大面積化が可能であることから、実用化が望まれている。2009年に宮坂らのグループは、ペロブスカイト結晶の  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  を色素増感太陽電池の増感剤として色素の代わりに用い、最初のペロブスカイト太陽電池の作製に成功し、その発電効率は 3.8%であった。その後、英国の H. J. Snaith と宮坂らは、電解液を使用しない全個体型太陽電池を試作し、その発電効率は有機無機ハイブリッド型としては 2012 年当時最高値である 10.9%に達した。ペロブスカイトを使用した太陽電池はこの 5 年間で発電効率が急激に上がっており、将来的にはその性能が単結晶シリコン太陽電池に並ぶ可能性も秘めており、現在その研究が活発に行われている。特に  $\text{TiO}_2$  層を用いない有機薄膜太陽電池型構造のペロブスカイト太陽電池 (図 1) は、低温プロセスで作製できることから近年注目を集めている。

## 2. 研究の目的

一般的に有機薄膜太陽電池型の有機無機ペロブスカイト太陽電池のホール輸送層には導電性高分子である PEDOT:PSS が用いられている。しかしながら、PEDOT:PSS は強酸性・吸湿性を持つため、素子の劣化を早めるなどの問題が懸念されている。そこで本研究では、PEDOT:PSS 代替の材料として、ナノカーボン材料である酸化グラフェンが適用可能であるかを検証することを目的とした。

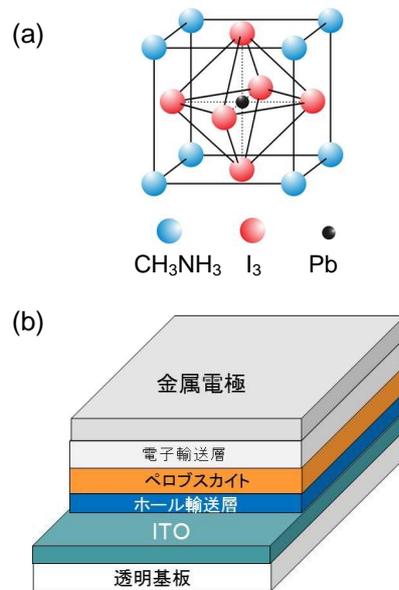


図 1 (a)有機無機ペロブスカイトの分子構造.  
(b) ペロブスカイト太陽電池の模式図.

## 3. 研究の方法

本研究では、有機無機ペロブスカイト太陽電池を以下のように ITO 電極付ガラス基板に塗布プロセスで積層して作製する。

太陽電池のデバイス構造は、Glass/ITO/PEDOT:PSS or 酸化グラフェン/perovskite( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ )/ $\text{PC}_{71}\text{BM}/\text{Ag}$  である (図 3)。まず、PEDOT:PSS または酸化グラフェンの水分散液をスピコートする。ペロブスカイト前駆体 ( $\text{PbCl}_2$  および MAI を DMF に溶かしたもの) をスピコートにより塗布した後、ホットプレート上でアニールする。次に、フラーレン誘導体である  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  溶液をスピコートする。最後に、銀電極を真空蒸着する。電流密度・電圧 (J-V) 特性の測定は  $100 \text{ mW/cm}^2$  (AM1.5G) の光強度の下、大気中で行う。太陽電池のセルの面積は  $0.04 \text{ cm}^2$  である。

## 4. 研究成果

まず、酸化グラフェンの形状を観察するために、酸化膜付きのシリコン基板上に水

分散液をスピコートした。図2にその原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。AFM 像から、酸化グラフェンは厚さ 2 nm 以下の単層から数層のシートであった。さらに AFM 像のラインプロファイルから、高さは約 0.8 nm であり、酸化グラフェン 1 層の厚さとほぼ一致していることが分かる。

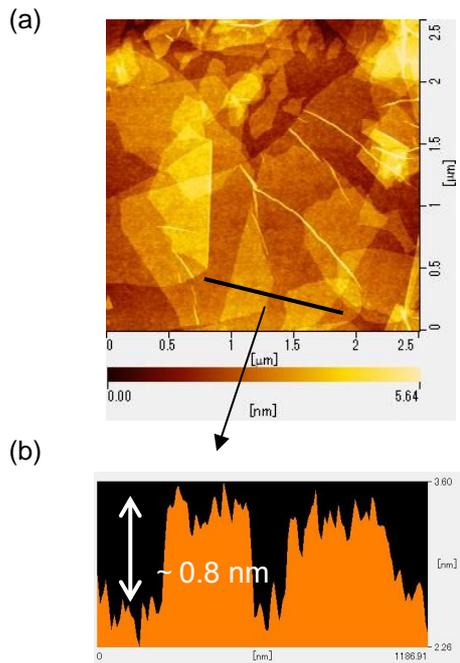


図2 (a)酸化グラフェンの AFM 像. (b)AFM 像のラインプロファイル.

図3に、作製したペロブスカイト太陽電池の電流密度-電圧 (J-V) 特性を示す。PEDOT:PSS および酸化グラフェンをホール輸送層に用いた場合の発電効率はそれぞれ 5.1%、4.0%であり、酸化グラフェンがホール輸送層として機能することが明らかになった。以上の結果から、酸化グラフェンをホール輸送層としたペロブスカイト太陽電池に成功したと言える

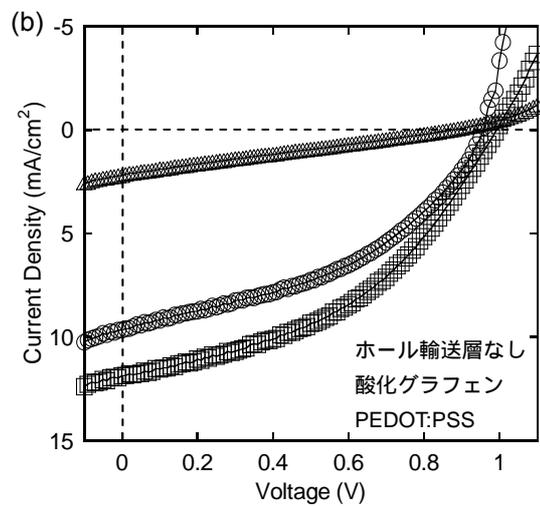
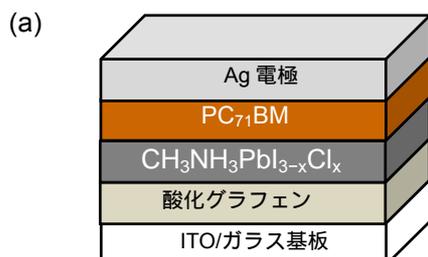


図3 (a)本研究で作製したペロブスカイト太陽電池の模式図および(b)電流密度-電圧 (J-V) 特性

さらに、作製プロセスの改善と最適化を行った。図4(a)に、プロセス最適化後のペロブスカイト太陽電池の J-V 特性を示す。発電効率をそれぞれ最大で 8.1%、6.1%まで向上させることができた。また、性能のばらつきを見るために、セルの性能パラメータごとの分布を調べた。図4(b), (c)に、それぞれ PEDOT:PSS および酸化グラフェンをホール輸送層に用いた場合のセル 8 個ずつの性能パラメータの分布を示す。プロットしたパラメータは、発電効率 PCE(%), 短絡電流  $J_{sc}$ (mA/cm<sup>2</sup>), 開放電圧  $V_{oc}$ (V), 曲率因子 FF である。本研究では、セルに封止はせず大気中で測定を行った。このため、性能にばらつきが生じる原因のひとつに、測定中のセルの劣化が考えられる。しかしながら、PEDOT:PSS と酸化グラフェンの結果を比較すると、酸化グラフェンをホール輸送とした場合の方が、性能のばらつきが小さいことが分かった。これは、酸化グラフェンを用いた場合の方が、セルが劣化しにくいことを示唆している。

今後、陽極として用いている ITO 電極をグラフェンに置き換えることができれば、酸化グラフェン/グラフェンから形成されるオールカーボン陽極電極のペロブスカイト太陽電池の実現が可能になると期待される。

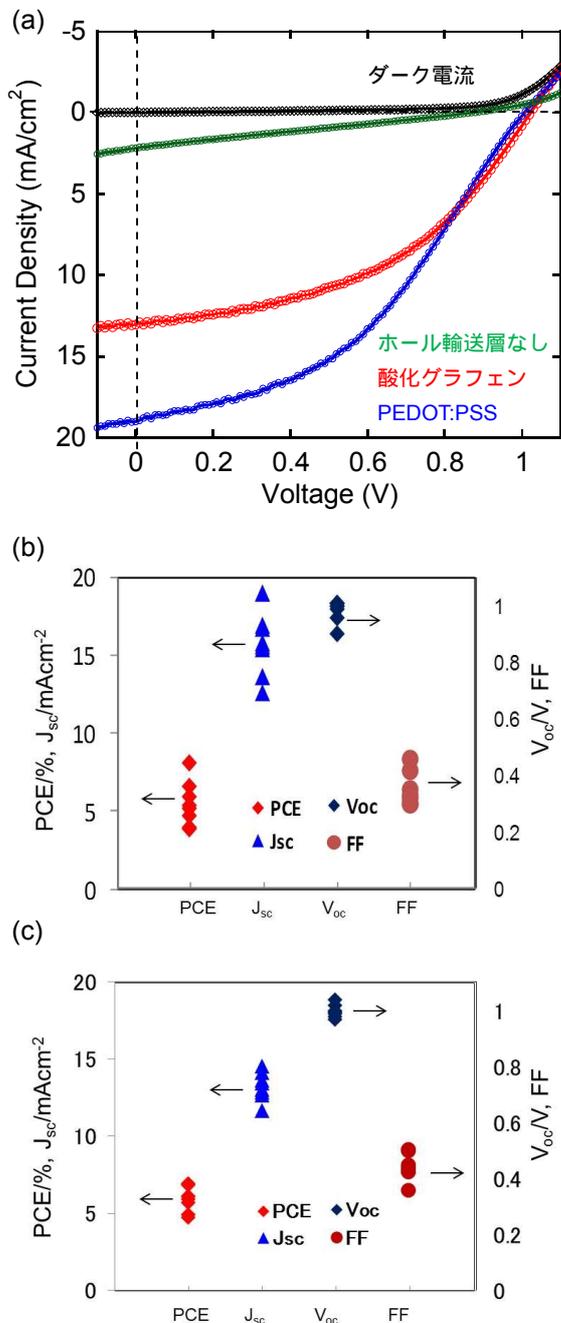


図4 (a)プロセス最適化後のペロブスカイト太陽電池の電流密度-電圧(J-V)特性、(b)PEDOT:PSSおよび(c)酸化グラフェンをホール輸送層に用いた場合の性能パラメータの分布

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Shunjiro FUJII, Yusuke HARA, Air-processed semitransparent organic solar cells with tunable color, Materials Express, 査読有, 8, 2018, 189-194, DOI: 10.1166/mex.2018.1415

Shunjiro FUJII, Fabrication of flexible and semitransparent PTB7:PC<sub>71</sub>BM organic solar cells, Materials Science Forum, 査読有, 916, 2018, 212-216, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.916.212

Kosei HASHIBA, Shunjiro FUJII, Hiromichi KATAURA, Yasushiro NISHIOKA, Inverted Bulk-Heterojunction Solar Cells on a PEDOT:PSS-Coated PEN Substrate with PFN as a Cathode Buffer Layer, IEICE Trans. Electron., 査読有, E99-C, 2016, 555-558, DOI: 10.1587/transele.E99.C.555

Masaya OHZEKI, Shunjiro FUJII, Hiromichi KATAURA, Yasushiro NISHIOKA, Performance Improvement of PTB7:PC<sub>71</sub>BM Bulk Heterojunction Solar Cells by Adding Multiple Surfactants, IEICE Trans. Electron., 査読有, E99-C, 2016, 551-554, DOI:10.1587/transele.E99.C.551

[学会発表](計6件)

藤井 俊治郎、柴原 有紀、生野 孝、ホール輸送層として酸化ニッケルを用いた非フラーレン系有機薄膜太陽電池の作製と評価、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年

藤井 俊治郎、生野 孝、屋内光下でのペロブスカイト太陽電池の評価、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年

Shunjiro Fujii, Fabrication of Flexible and Semitransparent PTB7:PC<sub>71</sub>BM Organic Solar Cells, II International Conference on Materials Technology and Applications 2017 (ICMTA2017), 2017年

藤井 俊治郎、ナノカーボンおよび導電性有機材料を用いたフレキシブル透明導電膜の作製と応用、表面技術協会 135 回講演大会、招待講演、2017 年

Shunjiro Fujii, Hiromichi Kataura, Semitransparent and Color-tunable Organic Solar Cells Using Low-bandgap Polymer and Phenyl-C71-butyric-acid Methyl Ester 2016, The Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Organic-Electronics and Photonics Meeting, 招待講演, 2016 年

藤井 俊治郎、片浦 弘道、Color tuning of semitransparent organic solar cells using oxide/metal/oxide transparent anode、第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2016 年

〔その他〕

ホームページ等

<http://orcid.org/0000-0002-1684-959X>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤井 俊治郎 (FUJII, Shunjiro)

産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号：80586347