

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月14日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686011

研究課題名（和文） 無機／有機ヘテロ界面制御による逆型有機薄膜太陽電池の性能劣化解析と高耐久化

研究課題名（英文） Ruggedization and performance-degradation analysis of inverted organic solar cells by the control of inorganic-organic hetero interface

研究代表者

桑原 貴之 (KUWABARA TAKAYUKI)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：80464048

研究成果の概要（和文）：

本研究は逆構造素子による有機薄膜太陽電池の性能劣化解析と高耐久化を目的としている。

交流インピーダンス法、キャリア移動度測定、表面 AFM 測定などを組み合わせて、太陽電池の性能劣化因子の解明を行った結果、n 型半導体/PCBM 界面に加えて、PCBM:P3HT 発電層バルク中におけるモロフォロジー変化が有機薄膜太陽電池の性能低下に起因していることを見出した。この劣化解析を基に作製した逆構造素子において、未封止・大気中で 100 時間の連続駆動でもほとんど性能が劣化しない高耐久素子の開発にも成功した。さらに素子を封止することによって、フィールド試験において 1 年以上の連続駆動において 95%以上の性能保持が確認できた。

研究成果の概要（英文）：

In this research, we aim to analysis the degradation mechanism for inverted polymer solar cells and to fabricate the high durable polymer solar cell in air.

The relationship between the morphology of a P3HT:PCBM photoactive layer and performance of its bulk-heterojunction polymer solar cells was investigated. AC impedance spectroscopy, carrier mobility measurements and AFM observation of the photoactive layer surface revealed that the degradation of the polymer solar cell was caused by the initial well-connected network within the P3HT:PCBM layer changing to a morphology. Following this result, we achieved to fabricate the high durable polymer solar cell which almost maintains the maximum PCE under continuous light irradiation for 100 h in air. In addition, the performance of the sealed cells was almost constant in open field test for 1 year under continuous light irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2010 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2011 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	18,200,000	5,460,000	23,660,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物理学一般

キーワード：太陽電池，長寿命化，エネルギー効率

1. 研究開始当初の背景

ここ数年、多くの研究者によって有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた研究が行われており、この分野は世界中でトレンドとなっている。しかしながら、有機薄膜太陽電池を構成しているバルクおよび界面が電池性能に及ぼす詳細については不明確な点が多く、まだ多くの課題が残っている。2008年10月当時、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は最高水準で5~6%程度であり、ここ3~4年で劇的に効率が向上したものの、従来のシリコン太陽電池などに比べるとまだ低いのが現状である。しかしながら、有機薄膜太陽電池は(1)安価、(2)作製が容易、(3)基板の選択により軽量化や柔軟性の付与が可能、(4)資源的制約が少ないなどの特徴を持つ。そのため、ある程度の効率で高い耐久性を保持した電池が開発できれば、シリコン太陽電池などでは困難な繊維化やフィルム化、携帯機器への応用が期待でき、有機薄膜太陽電池の用途が拡大する可能性を秘めている。図Aに示される一般的な有機薄膜太陽電池では仕事関数の低さから電子捕集電極として金属アルミニウム (Al) が用いられている。しかしながら、Al電極は大気中で容易に酸化されて絶縁体となるため、耐久性に問題がある。したがって、超高真空下でのAl蒸着と素子の完全封止がなければ、このAl電極を用いた有機薄膜太陽電池は、大気下で連続駆動を行った場合、性能劣化によって電池として働かなくなってしまうものがほとんどである。

研究代表者は最近、図Bに示される腐食性の“金薄膜電極”を正孔捕集電極、透明で耐食性のアモルファス酸化チタン (TiO_x) を電子捕集層として用いた“逆型有機薄膜太陽電池” (光電変換面積 1cm^2) を開発し、大気中で太陽擬似光 (AM1.5G - 100mWcm^{-2}) を用いて120時間連続照射した場合においても、初期性能 (エネルギー変換効率 2.5%) の96%程度を確保し、世界中でもトップレベルの耐久性を示した (Kuwabara et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 92, 11, 1476 (2008))。通常型素子は光が入射する透明電極側が正孔を捕集するのに対し、逆型素子は透明電極側が電子を捕集する。すなわち、電子の流れが通常型素子とは反対になるため逆型と呼ばれている。この逆型素子は大気中で安定な材料を電極として用いるため、材料面から耐久性をある程度担保できることが特徴である。

2. 研究の目的

研究代表者が研究している逆型有機薄膜太陽電池は、電子捕集層として用いる n 型半導体の種類や構造の違いによって、耐久性に違いが生じることが分かっている。最近、光照射下での電池の交流インピーダンス測定により、光照射時間の増加に伴い、n 型半導体/有機発電層界面の電気抵抗が増加することを初めて観測した。(J. Appl. Phys., 105, 124513 (2009)) しかし、電気抵抗増加の機構解明や抵抗増加を抑える試みなどの課題が依然残っている。そこで、研究代表者は n 型半導体の TiO_x 膜および有機発電層に着目して、電池の劣化原因を明らかにすることと高耐久性素子を開発することを行った。

3. 研究の方法

・電子捕集層の作製

ITO 基板を化学浴 (TiOSO_4 と H_2O_2 の水溶液) に浸漬し、加温することで TiO_x 膜を作製した。酢酸亜鉛を 2-メトキシエタノール:エタノールアミン混合溶媒に溶解させることで、前駆体溶液を調製した。この溶液を ITO 基板に滴下し、スピコート法により製膜した。スピコート後、加熱処理を行うことにより ZnO 膜を作製した。

・発電層の作製

TiO_x 膜および ZnO 膜上に種々の溶媒に溶解させた P3HT:PCBM ブレンド溶液を調製し、スピコート法によって発電層を製膜した。

・正孔捕集層の作製

P3HT:PCBM ブレンド膜上に PEDOT:PSS 水分散液をスピコートすることにより PEDOT:PSS 膜を作製した。

・電極材料の作製

Au 電極を真空蒸着することで ITO/ TiO_x or ZnO/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au 素子を完成させた。

・素子の評価方法

この素子に 100mW/cm^2 の擬似太陽光 (AM1.5G) を照射して、得られた電流-電圧曲線より電池素子の光電変換効率を算出した。また、交流インピーダンス測定により素子の内部抵抗を、SCLC 測定によりキャリア移動度をそれぞれ測定した。薄膜の物性評価は吸収スペクトル、AFM 測定、XRD 測定により行った。

4. 研究成果

P3HT:PCBM 発電層を Chlorobenzene (CB) 又

は Tetralin co-solvent (1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalene (Tetralin)) に 1, 8-Octanedithiol を 3% 添加した混合溶媒) を使用して製膜した素子の光電流電圧曲線を測定し、連続光照射 100 時間での光電変換効率変化を追跡した。発電層製膜に Chlorobenzene を使用した素子は連続光照射 100 時間後においても最高性能 (PCE=2.23%) の 94% を保持する高い耐久性を示した。このことは、本研究で使用した逆型有機薄膜太陽電池の各層がほとんど劣化しないことを示唆している。これに対し、発電層製膜に Tetralin co-solvent を使用した素子では最高性能は若干高い (PCE=2.84%) もの、連続光照射 100 時間後には最高性能の 68% まで性能が低下した。このような耐久性の違いは P3HT:PCBM 発電層に起因すると予想し、連続光照射 100 時間前後の素子の Au 電極及び PEDOT:PSS をテープで剥離して、P3HT:PCBM 発電層の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した。得られた表面 AFM 像を比較したところ、Chlorobenzene で製膜した発電層は光照射 100 時間前後での変化は見られなかったものの、Tetralin co-solvent で製膜した発電層では P3HT:PCBM の相分離構造に変化が認められた。この相分離構造の変化が性能低下の一要因であることが考えられる。また、Tetralin co-solvent で製膜した発電層を 70°C で 100 時間加熱したところ、類似の相分離構造変化が確認された。長時間光照射中の太陽電池は基板温度が上昇するため、光照射に伴う温度上昇によって相分離構造が変化し、Tetralin co-solvent 使用素子の性能が低下したものと推察される。本成果より、逆型有機薄膜太陽電池において、発電層製膜溶媒により素子の耐久性はかなり変化するものの、劣化因子の主要因は発電層の形状変化であることが分かった。

それらの知見を基に、素子の改善を行い、長時間の光連続駆動に耐える長寿命有機薄膜太陽電池の開発を目指した。化学浴析出法により作製したアモルファス TiO_x 薄膜の表面吸着水の除去および製膜時の水分濃度を制御することにより、この酸化 TiO_x 薄膜を電子捕集層に用いた逆構造素子 ITO/ TiO_x /PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au 素子においては、未封止・大気中で 100 時間の太陽擬似光連続曝露によってもほとんど性能が劣化しない高耐久素子の開発にも成功した。さらにこの素子を封止することによって、フィールド試験において 1 年以上の連続駆動において 95% 以上の性能保持が確認できた。また、ゾルゲル法により作製した酸化亜鉛薄膜を

電子捕集層に用いた ITO/ZnO/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au 逆構造素子においても未封止・大気中で 100 時間の太陽擬似光連続曝露でもほとんど性能劣化がない (効率保持率 95.6%) 高耐久素子の開発に成功した。

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 9 件)

- ① *Org. Electron.*, T. Kuwabara, T. Nakashima, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Flexible inverted polymer solar cells on polyethylene terephthalate substrate containing zinc oxide electron-collection-layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments, (2012) 13, (7) pp1130-1136ss. 査読有
- ② *Appl. Phys. Lett.*, Y. Matsuo, J. Hatano T. Kuwabara, K. Takahashi, Fullerene acceptor for improving open-circuit voltage in inverted organic photovoltaic devices without accompanying decrease in short-circuit current density, (2012) 100, (6) pp063303-1-3. 査読有
- ③ *Macromolecules*, T. Yamamoto, T. Ikai, M. Kuzuba, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi, S. Kanoh, Synthesis and Characterization of Thieno[3,4-b]thiophene-Based Copolymers Bearing 4-Substituted Phenyl Ester Pendants: Facile Fine-Tuning of HOMO Energy Levels, (2011) 44, (17) pp6659-6662. 査読有
- ④ *Org. Electron.*, I. Sasajima, S. Uesaka, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Flexible inverted polymer solar cells containing an amorphous titanium oxide electron collection electrode, (2011) 12, (1) pp113-118. 査読有
- ⑤ *Green. Chem.*, M. Kajita, T. Kuwabara, D. Hasegawa, M. Yagi, Element-saving preparation of an efficient electrode catalyst based on self-assembly of Pt colloid nanoparticles onto an ITO electrode, (2010) 12, (12) pp2150-2152. 査読有
- ⑥ *ACS Appl. Mater. Interfaces*, T.

- Kuwabara, C. Iwata, T. Yamaguchi, K. Takahashi**, Mechanistic Insights into UV-Induced Electron Transfer from PCBM to Titanium Oxide in Inverted-Type Organic Thin Film Solar Cells Using AC Impedance Spectroscopy, (2010) 2, (8) pp2254-2260. 査読有
- ⑦ **Electrochim. Acta**, **T. Yamaguchi, K. Tsukamoto, O. Ikeda, R. Tanaka, T. Kuwabara, K. Takahashi**, Oxygen reduction at negatively charged iron porphyrins heat-treated and bridged by alkaline-earth metal ions, (2010) 55, (20) pp6042-6048. 査読有
- ⑧ **Org. Electron.**, **T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi, K. Takahashi**, Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer, (2010) 11, (6) pp1136-1140. 査読有
- ⑨ **ACS Appl. Mater. Interfaces**, **T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi, K. Takahashi**, Characterization of Inverted-Type Organic Solar Cells with a ZnO Layer as the Electron Collection Electrode by ac Impedance Spectroscopy, (2009) 1, (10) pp2107-2110. 査読有
- [学会発表] (計 22 件)
- ① **I. Sasajima, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, K. Takahashi**, Flexible inverted polymer solar cells with a sol-gel derived amorphous titanium oxide as an electron collection electrode, The 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 2011.12.2, Hilton Fukuoka Sea Hawk (福岡県).
- ② **M. Kuzuba, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, K. Takahashi**, Close relationship between the morphology of the photoactive layer and performance of inverted bulk heterojunction polymer solar cells, The 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 2011.12.2, Hilton Fukuoka Sea Hawk (福岡県).
- ③ 玉井千香, 笹島郁美, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, エタノールアミン-亜鉛錯体を前駆体に用いた酸化亜鉛薄膜の作製および有機薄膜太陽電池への応用, H23日本化学会近畿支部北陸地区講演会, 2011.11.18, 金沢大学(石川県).
- ④ 大村佳弘, 中島知昭, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, アセチルアセトン-亜鉛錯体を前駆体に用いた酸化亜鉛薄膜の作製および有機薄膜太陽電池への応用, H23日本化学会近畿支部北陸地区講演会, 2011.11.18, 金沢大学(金沢市).
- ⑤ 矢野勝寛, 葛葉光洋, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, 化学浴析出酸化チタン薄膜の熱処理温度を変化させた時の逆型有機薄膜太陽電池特性について, H23日本化学会近畿支部北陸地区講演会, 2011.11.18, 金沢大学(石川県).
- ⑥ 中島知昭, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, 大気中低温プロセスによる逆型有機薄膜太陽電池の開発, H23日本化学会近畿支部北陸地区講演会, 2011.11.18, 金沢大学(石川県).
- ⑦ 笹島郁美, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, 大泉春菜, 表研次, 炭素繊維上への有機薄膜太陽電池製作の試み, 2011年電気化学秋季大会, 2011.9.11, 朱鷺メッセ(新潟県).
- ⑧ 池田泰生, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, 逆型有機薄膜太陽電池への種々フラレンの適用について, 2011年電気化学秋季大会, 2011.9.11, 朱鷺メッセ(新潟県).
- ⑨ **T. Kuwabara, T. Yamaguchi, K. Takahashi**, Preparation of chemical bath deposited titanium oxide for its application in inverted bulk-heterojunction polymer solar cells, 10th International Conference on Materials Chemistry (MC10), 2011.7.6, University of Manchester (UK).
- ⑩ 江本夏弥, 葛葉光洋, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, 空間電荷制限電流を利用した有機薄膜のキャリア移動度評価法の検討, H22日本化学会近畿支部北陸地区講演会, 2010.11.18, 富山大学(富山県).
- ⑪ 小森香津枝, 中島知昭, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, ショットキー障壁ダイオードを用いた酸化亜鉛薄膜の電気特性評価, H22日本化学会近畿支部北陸地区講演会, 2010.11.18, 富山大学(富山県).
- ⑫ 中島知昭, **桑原貴之**, 山口孝浩, 高橋光信, フレキシブル逆型有機薄膜太陽電池のための酸化亜鉛電子捕集層の検討, H22日本化学会近畿支部北陸

- 地区講演会，2010.11.18，富山大学（富山県）。
- ⑬ 西部敬太，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信，皿井悠嗣，井改知幸，前田勝浩，加納重義逆型有機薄膜太陽電池の高効率化に向けたフラーレン受容体の検討，H22日本化学会近畿支部北陸地区講演会，2010.11.18，富山大学（富山県）。
- ⑭ 笹島郁美，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信，フレキシブル逆型有機薄膜太陽電池の開発およびModule化，2010年電気化学会北陸支部秋季大会，2010.9.21，福井大学（福井県）。
- ⑮ M. Kuzuba, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Characterization of inverted polymer solar cells containing TiO_x film prepared as electron collecting layer by chemical bath deposition, 2010年電気化学会北陸支部秋季大会，2010.9.21，福井大学（福井県）。
- ⑯ 笹島郁美，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信，フレキシブル逆型有機薄膜太陽電池の開発およびModule化，2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会，2010.9.15，長崎大学（長崎県）。
- ⑰ 葛葉光洋，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信，化学浴析出法により作製した酸化チタン薄膜を電子捕集層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性，2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会，2010.9.15，長崎大学（長崎県）。
- ⑱ T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Characterization of inverted organic solar cells with ZnO layer as an anode by ac impedance spectroscopy, 1st International Conference on Materials for Energy, 2010.7.5, Convention Center of Karlsruhe (Germany)。
- ⑲ 笹島郁美，上坂正吾，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信，低温プロセスを用いたフレキシブル逆型有機薄膜太陽電池の開発，電気化学会第77回大会，2010.3.29，富山大学（富山県）。
- ⑳ 葛葉光洋，上坂正吾，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信，化学浴析出法により作製した酸化チタン薄膜を用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性，電気化学会第77回大会，2010.3.29，富山大学（富山県）。
- 21 西部敬太，上坂正吾，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信，ゾル-ゲル法により作製した酸化亜鉛薄膜を電子捕集層

に用いた有機薄膜太陽電池の光電変換特性，電気化学会第77回大会，2010.3.29，富山大学（富山県）。

- 22 T. Kuwabara, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Improvement of formation process of organic active layer in inverted type polymer solar cells using amorphous titanium oxide as electron collection layer, 11th Pacific Polymer Conference (PPC-11), 2009.12.7, Cairns Convention Center (Australia)。

〔図書〕（計1件）

- ① 高橋光信，桑原貴之，株式会社オーム社，積層界面のキャラクターゼーション，「有機半導体デバイス-基礎から最先端材料・デバイスまで」第5章4節執筆，2011，pp.315-321。

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

名称：ホールブロック層の製造方法、ホールブロック層、光電変換素子、有機薄膜太陽電池パネル、および発光装置

発明者：桑原貴之，才田守彦，表研次，高橋光信

権利者：金沢大学，株式会社イデアルスター

種類：特許

番号：特願 2011-190743

出願年月日：2011.9.1

国内外の別：国内

名称：光電変換素子およびその製造方法、ならびにホールブロック層およびその製造方法

発明者：笠間泰彦，表研次，才田守彦，大泉春菜，相模寛之，高橋光信，桑原貴之

権利者：株式会社イデアルスター，金沢大学

種類：特許

番号：特願 2009-186712

出願年月日：2009.8.11

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 貴之 (KUWABARA TAKAYUKI)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：80464048

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし