

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25年 6月 3日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22500854

研究課題名（和文） 有機薄膜太陽電池作製キットの開発に関する研究

研究課題名（英文） Study on the development of fabrication kit of organic thin film solar cells

研究代表者

手塚 美彦（TEZUKA YOSHIHIKO）

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：80236976

研究成果の概要（和文）：無置換のポリチオフェンを活性層に用いることにより、低コストな有機薄膜太陽電池を作製した。透明電極上にポリチオフェンを電解析出させ、その上にフラーレン誘導体をスピコートした二層型デバイスは、疑似太陽光照射下で最大1.5%のエネルギー変換効率を示した。この型の太陽電池の作製を「プロジェクト」として、大学生を対象にProject-based learning（課題解決型授業）を実施した。室温で液体のGa-In合金を陰極に用いることにより、0.2～0.4%のエネルギー変換効率をもつ太陽電池を教室内で組み立てることが可能となった。

研究成果の概要（英文）：Low-cost organic thin film solar cells were fabricated using unsubstituted polythiophene as an active layer. Bilayer devices prepared by electrodeposition of polythiophene on a transparent electrode followed by spin-coating of fullerene derivatives showed a maximum power conversion efficiency of 1.5% under simulated solar light irradiation. Project-based learning was conducted in a college class using the fabrication of this type of solar cell as a project. The use of liquid Ga-In alloy as a cathode material enabled the fabrication of solar cells with power conversion efficiencies of 0.2 to 0.4% in conventional classrooms.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：機能性高分子

科研費の分科・細目：科学教育・教育工学・科学教育

キーワード：工学教育，環境教育，太陽電池，導電性高分子，フラーレン

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策は人類が総力を挙げて取り組むべき重要課題の一つである。研究開始当初、わが国は「2020年までに温室効果ガスの排出を1990年比25%削減」という目標を自ら設定し、世界をリードする低炭素社会の実現を目指していた。この目標を達成するためには、エネルギー・環境技術の革新だけでなく、国民一人一人の意識改革が不可欠である。

このような背景の中、学校教育におけるエネルギー・環境教育の重要性が高まっていた。特に、将来この分野で活躍する研究者・技術者の芽を育てるためには、実践的教材を用いた創成教育が有効であると考えた。当時すでに何種類かの太陽電池作製キットが市販されていたが、いずれも従来式の色素増感型太陽電池であり、爆発的に研究が活性化しつつあった有機薄膜太陽電池を用いたものは存

在しなかった。有機薄膜太陽電池は、軽量、安価、フレキシブル、大面積化が容易、透光性があるなどの特徴を有し、次世代の太陽電池として期待されている。しかし、無機系太陽電池と比べて変換効率が低いこと、寿命が短いことが実用化の大きな障害となっていた。このような状況の中、教材としての利用は、小さいながらも有機薄膜太陽電池の市場を開く可能性の一つと考えられた。教材のような使い捨て用途のためには原料コストのさらなる低減が必須であり、その要求を満たすために安価なチオフェンの電解重合によって形成されるポリチオフェン膜を活性層に用いることを着想した。

2. 研究の目的

本研究課題の申請時において、次の三項目を具体的な研究目的として挙げた：

- (1) 電解重合ポリチオフェンを用いた低コスト有機薄膜太陽電池の作製と特性評価
- (2) 上記有機薄膜太陽電池の作製方法の簡略化とキット化
- (3) 有機薄膜太陽電池作製キットを用いたエネルギー・環境教育の効果検証

以下、「3. 研究の方法」および「4. 研究成果」の各章においても、これら三項目についてそれぞれ記載する。

3. 研究の方法

(1) Polythiophene (PT) 膜の形成は、ポテンショスタットを用いた三電極系で行った。導電性コート剤 (PEDOT:PSS, Clevis P) をコートした ITO (Indium-tin-oxide) コートガラスを作用電極とし、2.0 V (vs. Ag/Ag⁺) の定電位で PT 膜を電解析出させた。膜厚は電位印加時間によって調整した。続いて、作用電極に 0.0 V (vs. Ag/Ag⁺) の電位を 1 秒間印加し、PT 膜を電解還元した。これをアセトニトリルで洗浄し、乾燥後、PT 膜上にフラーレン誘導體 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) のクロロベンゼン溶液を滴下し、スピコートした。さらに陰極としてアルミニウムを真空蒸着し、ドナー (PT) 層とアクセプター (PCBM) 層から成る二層型有機薄膜太陽電池を作製した。太陽電池の特性評価は、ソーラーシミュレーターからの疑似太陽光 (100 mW/cm², AM1.5G) 照射下で電流 vs. 電圧曲線を測定することによって行った。

(2) 上記の有機薄膜太陽電池の作製には、ポテンショスタット、スピコーター、および真空蒸着装置が必要である。しかし、50 名の学生を班分けして Project-based learning (PBL, 課題解決型授業) を行う場合、これらの装置の使用は現実的ではない。そこで、こ

れらの装置を使用せずに有機薄膜太陽電池を作製する方法を考案し、それらの材料をキットとして各班に提供した。

(3) 上記キットを用いた PBL の教育効果の検証は、受講生全員を対象としたアンケート調査によって行った。

4. 研究成果

(1) PT 層の膜厚を最適化した結果、膜厚 20 nm のときに最も高いエネルギー変換効率を示した。図 1 は、その有機薄膜太陽電池の疑似太陽光照射下での電流 vs. 電圧曲線である。これから求められる各光起電パラメータは、短絡電流が 3.51 mA/cm²、開放端電圧が 0.71 V、フィルファクターが 0.61、エネルギー変換効率が 1.5% である。

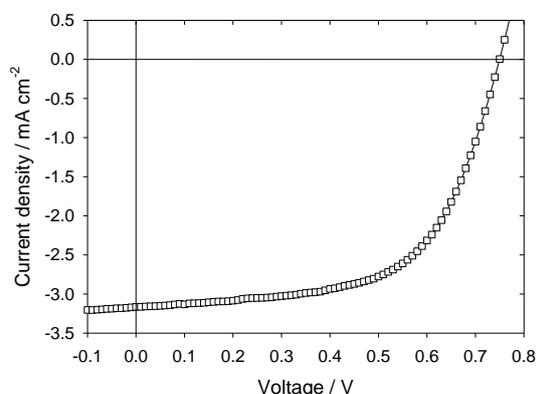


図 1. ITO/PEDOT:PSS/PT/PCBM/Al デバイスの電流 vs. 電圧曲線 (AM1.5G 照射下)

このエネルギー変換効率の値は、電解重合ポリチオフェン類を活性層に用いた有機薄膜太陽電池としては、国内外でこれまでに報告されている中で最も高い値である。その理由として、PT がポリアルキルチオフェンと比べて低い HOMO レベルを有しており、結果として開放端電圧が増加したことが挙げられる。さらに、電解重合で形成される PT 膜がポーラスであることが、PT 層と PCBM 層の界面構造に影響を与えたと考えられる。これを確かめるために、原子間力顕微鏡 (AFM) による PT 膜の表面構造解析、走査透過電子顕微鏡 (STEM) によるデバイス断面の構造解析、さらに X 線マイクロアナライザーとの組合せ (STEM-EDS) によるデバイス断面の局所元素分析を行った。シリコンカンチレバーを用いた高分解能 AFM 観察により、PT 膜表面には直径 5~50 nm、深さ 1~4 nm の多数の孔をもつナノ構造が形成されていることが明らかとなった。また、STEM-EDS 分析の結果、PT 層と PCBM 層の間に両者が混ざり合った中間層が形成されていることがわかった。この中間

層の形成は、ナノポーラスな表面構造をもつ PT 層内部に PCBM 溶液が浸透し、溶媒の気化によって PCBM 分子が PT 層内に残留したことによるものと考えられる。これにより PT 層と PCBM 層の間に部分的な相互侵入構造 (図 2) が形成され、単純な積層型デバイスではより高いエネルギー変換効率を発現したと結論づけた。

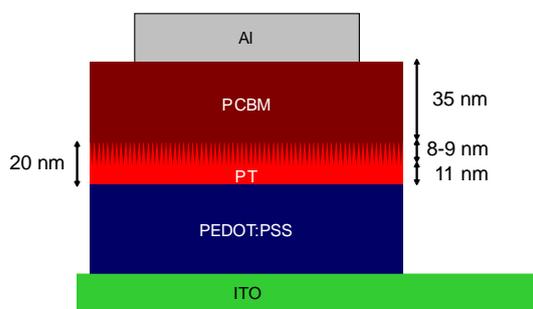


図 2. ITO/PEDOT:PSS/PT/PCBM/Al デバイスの断面模式図

(2) 以下の手順に従い、真空蒸着などの大型装置を使用せず、上記形式の有機薄膜太陽電池を作製した。

①スピンのコーターについては、市販の小型モーターを用いて PBL の一つの課題として自作した。モーターのシャフトに適当な大きさの円盤を取り付け、スピンのコーターする基板を両面テープで固定した。さらに液体の飛沫を防ぐためのカバーを被せた。

②チオフェンの電解重合は、乾電池を電源とした二電極系で行った (図 3)。真鍮製容器 (陰極) にチオフェンと電解質を含むアセトニトリル溶液を入れ、そこに ITO コートガラス (陽極) の下半分を浸し、5 mA の定電流ダイオードを介して 9 V 乾電池に 1~2 秒間接続した。次に乾電池の陰極と陽極を瞬間的に逆に接続し、PT 膜を電解還元した。



図 3. 乾電池を電源とした電解重合系

これをエタノールで洗浄し、乾燥後、PT 膜上に PCBM のクロロベンゼン溶液を滴下し、スピンのコーターした (図 4)。



図 4. PT 膜上に PCBM をスピンのコーターした ITO ガラス基板

③ガリウムとインジウムを重量比 2:1 の割合で混合し、常温で液体の Ga-In 合金を調整した。この Ga-In 合金を ITO コートガラス上に一滴載せ (図 5, a), パンチで穴を開けたポリミド両面テープ (厚さ 0.08mm) をスペーサーとして ITO/PEDOT:PSS/PT/PCBM 基板と接合させた (b)。これをバインダークリップで挟んで補強した (c)。

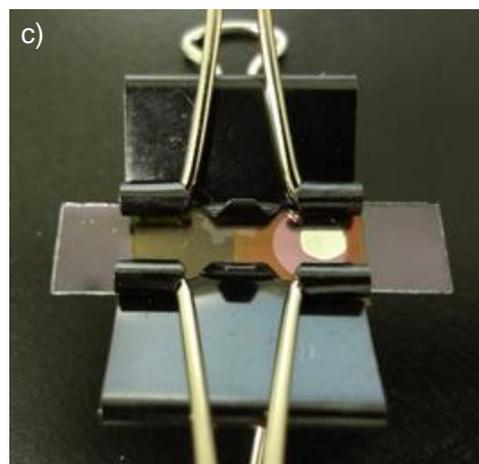
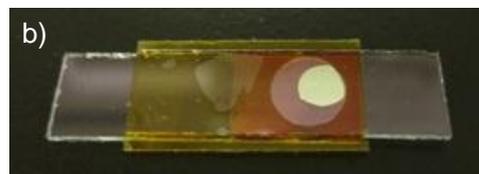
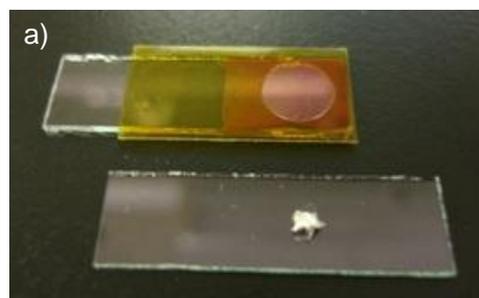


図 5. ITO/PEDOT:PSS/PT/PCBM/Ga-In デバイスの組立て (a→b→c)

図6は、この方法で作製した有機薄膜太陽電池の疑似太陽光照射下での電流 vs. 電圧曲線である。これから求められる各光起電パラメータは、短絡電流が 1.65 mA/cm^2 、開放端電圧が 0.66 V 、フィルファクターが 0.65 、エネルギー変換効率が 0.45% であった。大型装置を使用せず、手作業で組立てた太陽電池であるにもかかわらず、真空蒸着装置を使って作製した太陽電池の三割程度のエネルギー変換効率を示している。この値は、市販されている色素増感型の太陽電池作製キットのものと遜色なく、教材用途としては十分な性能を有しているといえる。

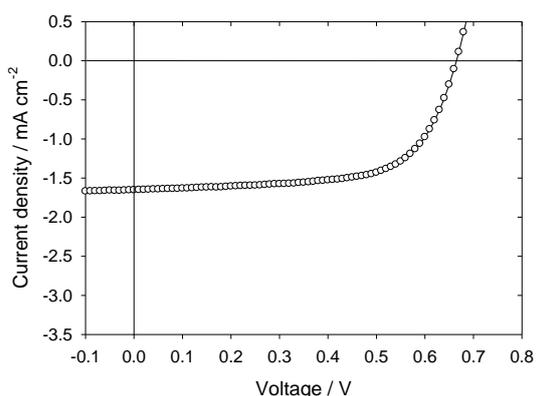
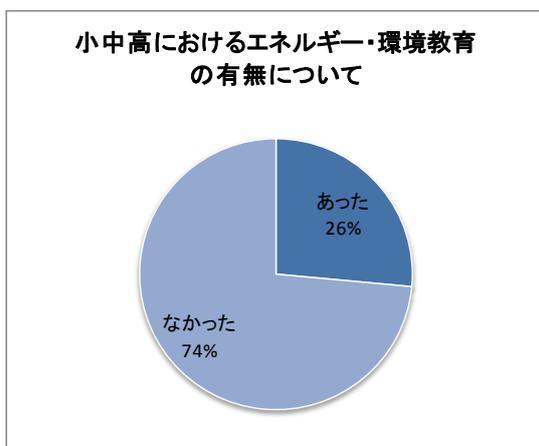


図6. ITO/PEDOT:PSS/PT/PCBM/Ga-In デバイスの電流 vs. 電圧曲線 (AM1.5G 照射下)

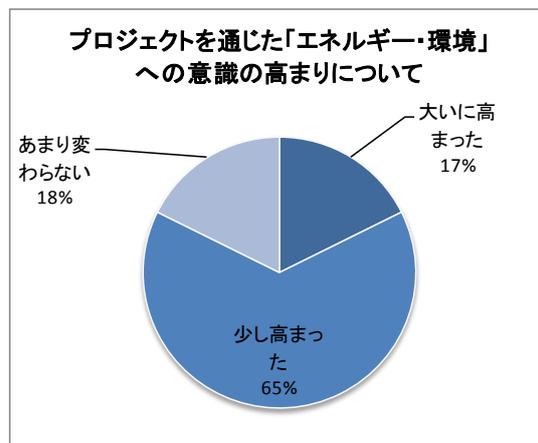
(3) 上記の有機薄膜太陽電池を用いたPBLの教育効果を検証するために行ったアンケート調査の結果を円グラフとともに示す。

①最初の質問として、小学校から高校までの授業で「エネルギー・環境」をテーマにしたものはありましたか？との問いに対しては、3/4の学生が「なかった」と回答した。



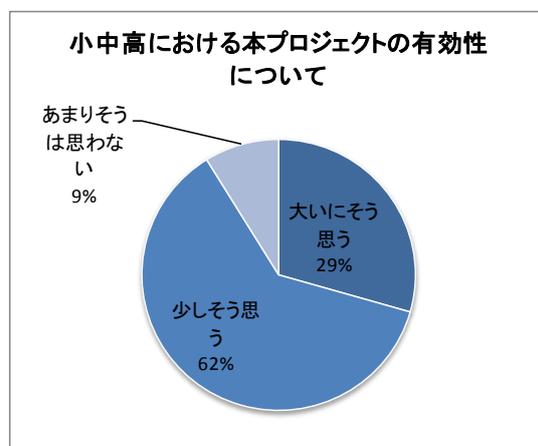
事前調査と同様、多くの学生が大学入学以前に学校等でエネルギー・環境教育を受けたことがないと認識していることがわかった。

②第2の質問として、このプロジェクトを通じて皆さんの「エネルギー・環境」への意識は高まりましたか？との問いに対しては、82%の学生が「意識が高まった」と回答した。



この結果は、太陽電池作製キットを教材として用いたPBLがエネルギー・環境教育として有効であることを示している。

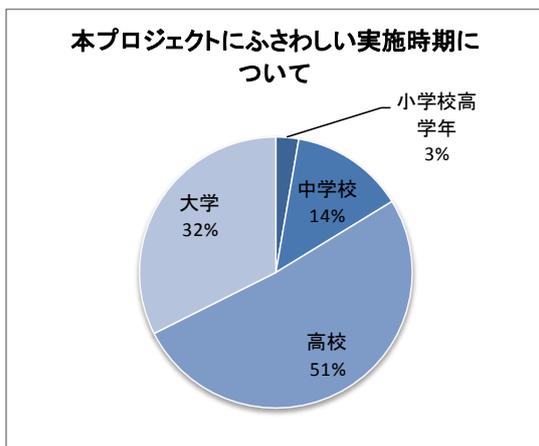
③第3の質問として、このようなプロジェクトを小学校から高校までの間に実施することは「エネルギー・環境」への意識を高めるのに有効だと思いますか？との問いに対しては、91%の学生が「有効である」と回答した。



第1の質問で明らかとなったように、多くの学生が小中高時代にエネルギー・環境教育を受けていないと認識している。このことは、通常形式の授業の内容にエネルギー・環境に関するものが含まれていても、なかなか実際の行動に結びつくまでの意識の向上にはつながらないことを示唆している。これに対し、太陽電池作製キットを用いたPBLでは、まず太陽光発電の原理を理解した上で、必要な材料を組み立てていく。この際、作業の方法や手順にさまざまな工夫の余地があり、グループ内で各自のアイデアを出し合いながら、作業を進めていく。これらの過程を通じて、

能動的にエネルギー・環境問題に取り組む意識が養成されるものと考えられる。

④最後の質問として、今回のプロジェクトの内容・レベル・安全性などから判断して、どれくらいの学年で実施するのが適当だと思いますか？との問いに対しては、「高校」との回答が51%で最も多く、次いで「大学」の32%であり、この両方で8割を超えた。



今回のPBLは大学1年生を対象に行った。作業の様子から判断して、太陽電池の組立操作自体には特に難しさを感じることはなかったと思われる。また、有機薄膜太陽電池の動作原理についても、高校までの物理と化学のをベースとした説明によって十分に理解できていた。ただし、チオフェンの電解重合やPCBMのスピンコートなどに有機溶剤を使用することから、安全性を考えて、高校レベル以上で実施することが適切と判断したと思われる。今後、より安全性の高い薬品を用いた有機薄膜太陽電池作製キットの開発が望まれる。

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1件)

- ① Yoshihiko Tezuka, Tatsuya Yamamoto, Yousuke Kamikado, Hitoshi tanaka, Partially interpenetrating heterojunction on bilayer photovoltaic devices of electrodeposited polythiophene/Methanofullerene, Solar Energy Materials & Solar Cells, 査読有, vol. 105, 2012, pp. 167-173
DOI:10.1016/j.solmat.2012.05.022

[学会発表] (計8件)

- ① 手塚美彦, 他, 電解重合ポリチオフェン/メタノフラーレン二層型有機薄膜太陽電

池における開放端電圧の向上, 第62回高分子学会年次大会, 2013. 5. 29, 京都国際会館 (京都府)

- ② 手塚美彦, 他, 電解重合ポリチオフェン/フラーレン界面における相互侵入構造の形成と光起電特性の向上, 第61回高分子分子討論会, 2012. 9. 20, 名古屋工業大学 (愛知県)
- ③ 手塚美彦, 他, 電解重合ポリチオフェンを活性層に用いた積層型有機薄膜太陽電池の層構造の解析, 第61回高分子学会年次大会, 2012. 5. 29, パシフィコ横浜 (神奈川県)
- ④ 手塚美彦, 他, 電解重合ポリチオフェンフィルム表面形態と光起電特性との関係, 第60回高分子分子討論会, 2011. 9. 29, 岡山大学 (岡山市)
- ⑤ Yoshihiko Tezuka et al, Preparation methods of polythiophene films on PEDOT:PSS-coated ITO electrode, 75th Prague Meeting on Macromolecules, 2011.7.12, Institute of Macromolecular Chemistry (チェコ共和国プラハ)
- ⑥ 手塚美彦, 他, 電解重合ポリメチルチオフェン/PCBMを用いた有機薄膜太陽電池の変換効率の向上, 第60回高分子学会年次大会, 2011. 5. 25, 大阪国際会議場 (大阪市)
- ⑦ Yoshihiko Tezuka et al, Photovoltaic properties of composite films of electrodeposited polythiophene and fullerene, 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2010), 2010. 12. 18, コンベンションセンター (ハワイ州ホノルル)
- ⑧ 手塚美彦, 他, 有機薄膜太陽電池の低コスト化を目的とした電解重合ポリチオフェン類の利用, 第59回高分子分子討論会, 2010. 9. 16, 北海道大学 (札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

手塚 美彦 (TEZUKA YOSHIHIKO)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師
研究者番号：80236976

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：