

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656216

研究課題名(和文)導電性高分子ナノファイバの3次元的制御形成による有機太陽電池の光電流増強

研究課題名(英文)Organic thin film solar cell fabricated with conductive polymer nanofiber

研究代表者

山下 兼一 (Yamashita, Kenichi)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：00346115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池ではナノドメイン構造がランダムに形成されるので、キャリアが効率よく捕獲されないかもしれないという懸念がある。本研究では、ファイバ化した導電性高分子をドナーに用い、それをアクセプタ材料でパッキングした有機薄膜を作製した。

P3HTをエレクトロスピンニング法で紡糸を行うことにより、直径が数百nmで高密度なナノファイバを作製できた。また、アクセプタ材料であるPCBMの塗布条件を詳細に検討してP3HTナノファイバをパッキングし、理想的な有機ナノヘテロ構造を実現した。この有機ナノヘテロ構造の電気的特性の評価を行ったところ、 0.12 mA/cm^2 短絡電流が確認できた。

研究成果の概要(英文)：Since the nanoscopic domain structure in bulk heterojunction organic thin film solar cell is formed randomly, the photoinduced carriers are concerned to be deactivated before collected by the electrodes. In this study, we have investigated the photovoltaic properties of an organic thin film, in which nanofibers of conductive polymer were packed with acceptor materials. By using the electrospinning method, the densely-packed P3HT nanofibers with a diameter of several hundred nanometers were fabricated. After that, the nanofibers were packed with PCBM by a solution process, and an intended organic nanoscale heterostructure with a conduction path for the photoinduced carriers was fabricated. We evaluated the electric properties of this sample, and observed the short-circuit current density of 0.12 mA/cm^2 .

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：有機薄膜太陽電池 高分子ナノファイバ

1. 研究開始当初の背景

太陽電池素子の高効率化は新たなエネルギー資源の獲得のためのキーテクノロジーの一つである。中でも有機薄膜太陽電池は軽量で形状フレキシビリティという特長を持つため、roll-to-roll での使用を想定した多彩な応用が見込まれている。この研究分野では、バルクヘテロ構造と呼ばれる独特な素子構造によって、本研究の開始当時にエネルギー変換効率 7~8%を得るにまで至っており、実用化水準と言われる 10%以上を目指した新規材料開発やデバイス構造探索が活発に行われている。

一方、研究代表者(山下)は新規フォトンクス材料及びデバイス技術の研究に従事しており、有機太陽電池については光電流発生機構の制御による高効率素子構造を検討していた。一方、新規ポリマー成形技術の研究に従事していた研究分担者(小滝)は、エレクトロスピンニング(ES)法により共役性高分子をナノファイバ化することに成功しており、それが高い導電性を示すことを発見していた。2名によりディスカッションを行い、この導電性高分子ナノファイバは有機薄膜太陽電池の素子性能を劇的に向上させる可能性を秘めているという結論を得た。

2. 研究の目的

上述のような経緯により、研究代表者と研究分担者の興味が一致して、新しい光エネルギー変換デバイスの開発を着想した。本研究では、3次元ナノ構造を有機薄膜内へ制御形成し、有機太陽電池の性能を劇的に向上させることを目的とした。図1のように、高密度にマトリクス化された導電性高分子ナノファイバとフラーレン誘導体からなる有機半導体のヘテロ構造を作製し、ヘテロ界面の面積化と光励起キャリアの高捕獲率を両立させる。これにより、光電流と変換効率の増大を目指す。さらに、ナノファイバの電気素特性も積極的に制御し、素子特性に及ぼす影響を調べ上げる。この研究の特色は光吸収層にナノスケールでの構造を施して有機太陽電池の性能改善を図ることにある。しかしながらバルクヘテロ構造のような自己組織化的な手法とは異なり、ナノサイズの秩序構造を半人為的に形成し制御することに独創性がある。研究機関内での具体的な達成目標は以下の通りである。

1. 導電性高分子ナノファイバとフラーレン誘導体からなるヘテロ接合型太陽電池素子

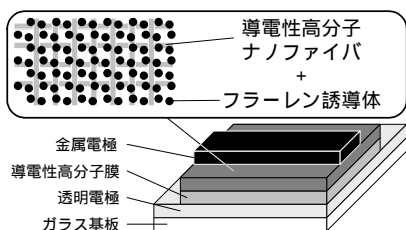


図1 試作した光起電力素子の概略図

をES法により実現する。この太陽電池構造において、光吸収効率増大と光電流増強効果が得られることを検証する。

2. ナノファイバそのものの電気的特性が、曲線因子や抵抗成分などのデバイスパラメータに及ぼす影響を調べ上げ、バルクヘテロ接合型太陽電池の動作機構解明に応用する。

3. 研究の方法

バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池では、ポリチオフェンやフラーレン誘導体のブレンド膜を透明電極上に作製して適当な熱処理を与えることで100nm以下のサイズでのドメイン構造を自発形成させて、それを活性層としている[図2(a)]。太陽光の吸収により発生した励起子はドメイン界面に移動し、電子正孔へと解離して電極に捕捉される。しかしながら、実際には、図中(ii)に示すように電極まで到達していないドメインが数多く存在し、光励起キャリアの電極までの伝導パスは必ずしも確保されていない。このことは光電流抑制の主要因になっており、一つのボトルネックと考えられている。

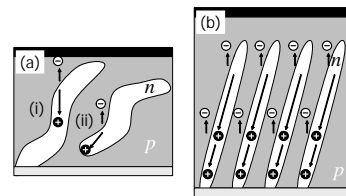


図2 バルクヘテロ構造とナノファイバ構造

これに対して本研究では、図2(b)に示すような、ナノレベルで構造制御された3次元ヘテロ構造をES法の駆使により作製した(図3参照)。ポリチオフェンの一種であるP3HTをES法により大量紡糸する。紡糸を行う基板には透明電極(ITO)と正孔輸送層(PEDOT:PSS)を堆積した石英基板を用いた。P3HTナノファイバの直径はES法の紡糸条件を調整することにより制御可能である。その後、有機溶液としてPCBMをP3HTナノファイバ膜に塗布する。最後にAl電極を真空蒸着により形成し、疑似太陽光源(AM1.5G, 100mW/cm²)およびソースメーターにより光起電力測定を行った。

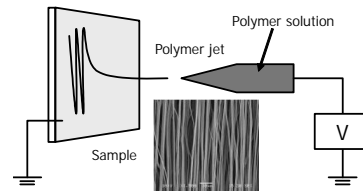


図3 エレクトロスピンニング法

4. 研究成果

合成により得たP3HTを溶液濃度10-12wt%となるようにクロロホルム溶媒に溶かし、その高分子溶液を用いてエレクトロスピンニング法によりP3HTファイバを作製した。光学

顕微鏡画像を図4に示す。ファイバの繊維径が約1 μm 程度のサイズでファイバが作製出来ていることが分かる。42で合成した場合、作製したファイバの繊維径はおよそ950nm、導電率は2700S/mであった。一方、0で合成したP3HTを用いた場合では、繊維径およそ680nm、導電率は7800S/mと向上した。この特性の違いは、P3HTの分子量が異なることと共に、紡糸される際の結晶化度にも相違が出るためであると考えられる。

作製したP3HTナノファイバとPCBMからな

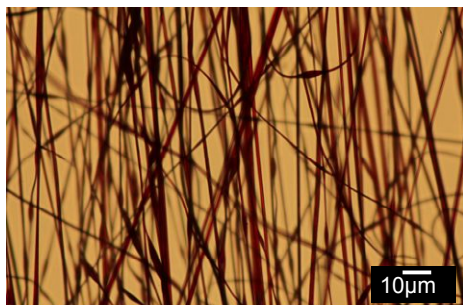


図4 ES法により作製したP3HTナノファイバ

るヘテロ構造を作製する。ここで重要なことは、PCBMに可溶でP3HTナノファイバには不溶な溶媒を用いなければならないことである。本実験では、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC), N,N-ジメチルホルムアミド(DMF), 1,2-ジクロロエタン, ジクロロメタンの4種類を検討した。紡糸したP3HTナノファイバの上からPCBMを溶解した有機溶液をキャストにより浸透乾燥させ堆積させる。この作業を5回繰り返した。

図5に、それぞれの溶媒を用いて作製したサンプルのSEM像を示す。細い線のように見えるのがP3HTナノファイバである。溶媒にDMAcやDMFを用いた場合には、ファイバの周りに大小問わずPCBMの析出らしきものが見える。これはDMAcやDMFのPCBMに対する溶解度の低さが原因であると考えられる。一方、溶媒に1,2-ジクロロエタンやジクロロメタ

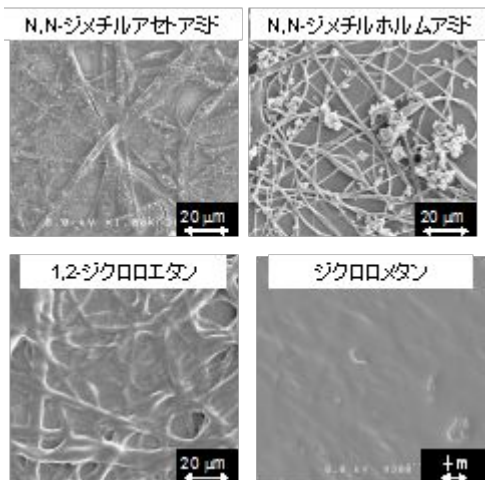


図5 P3HTナノファイバ/PCBMヘテロ構造のSEM像。それぞれ異なる有機溶媒を使

ンを用いた時にはPCBMの析出が見られていない。これは、PCBMに対する溶解度の高さによるものであり、溶解度パラメーターが比較的近いことから分かる。また充填度に関しては、ジクロロメタンを用いた時のほうが1,2-ジクロロエタンを用いた時よりも高くなっている。これはPCBMを含む溶液の濃度が1,2-ジクロロエタンの場合の0.1t%に比べて、ジクロロメタンの場合は0.5wt%と、かなり高かったことにある。これらの結果から、溶媒に1,2-ジクロロエタンとジクロロメタンを用いた時はP3HTナノファイバの間にPCBMが上手く充填されており、比較的理想的に近いドナー/アクセプタ界面が形成されていると判断した。

次に、作製した有機薄膜を電極で挟み込むことでデバイス化し、電流電圧特性の測定・評価を行った。図6に測定結果を示す。光照射を行うことで、開放電圧及び値はやや小さいが短絡電流も発生していることが分かる。開放電圧は0.42V、また短絡電流密度は5.7mA/cm²である。この発電の仕組みをエネルギーダイアグラムから考察する。P3HTナノファイバ/PCBMデバイスにおけるエネルギーダイアグラムを図7に示す。光源であるソーラーシミュレータの波長は広帯域であり、主に450nm~750nmにおいて出力強度が高い。P3HTの光吸収スペクトルのピークは443nmであり、光吸収によりP3HTナノファイバで励起子が生成され、PCBMとの界面まで移動し、電荷分離する。その後、電子と正孔が反対側の電極まで移動することにより、外部電流として取り出せる。ただ寄生抵抗の影響により

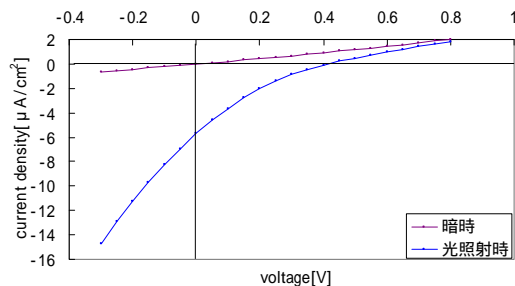


図6 P3HTナノファイバ/PCBMヘテロ構造の光起電力測定結果

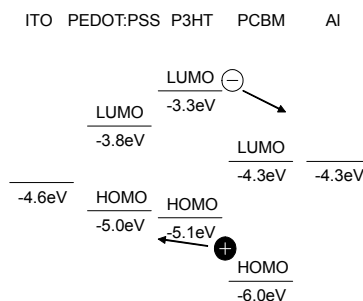


図7 P3HTナノファイバ/PCBMヘテロ構造の光起電力測定結果。

短絡電流は大きくない結果となった。一方、開放電圧は、P3HT の HOMO と PCBM の LUMO との差に起因しており、0.4eV という結果は、バルクヘテロ接合がデバイスに関する文献値とも近く、妥当であるといえる。これらの結果から、電流値はまだ小さいが、導電性高分子ナノファイバを用いた素子の光起電力効果が確認出来たといえる。

光学顕微鏡の観察結果より、P3HT ナノファイバ間への PCBM の充填度が高いサンプルと低いサンプルをそれぞれ定義し、それらの電流電圧特性の測定結果を比較した。その結果を表 1 に示す。まず、充填度を高くすることによって開放電圧 Voc が大きくなっていることが分かる。これは、ドナー/アクセプタ界面が十分に形成され、電流のリークパス形成が抑えられていることを意味している。このことは分路抵抗 Rsh が比較的大きくなっていることから分かる。その一方で、短絡電流値 Jsc は低い値となっている。これは充填度を高くすることによって、PCBM の膜厚が厚くなり直列抵抗成分 Rs として働き、結果的に電流値の低下につながっていることを意味する。

ナノファイバの導電性の測定結果、及びバルクヘテロ接合型素子のこれまでの研究結

表 1 光起電力特性の比較

充 填 度	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Rs [kΩ]	Rsh [kΩ]	η [%]
高	0.71	3.2×10 ⁻³	3.7×10 ²	2.1×10 ³	3.1×10 ⁻⁴
中	0.41	5.7×10 ⁻³	4.4×10 ³	2.5×10 ²	4.1×10 ⁻⁴
低	0.13	1.2×10 ⁻¹	0.36	4.1	3.6×10 ⁻³

果より、P3HT ナノファイバ中での正孔の移動度はある程度高いと考えられるが、PCBM の膜厚が厚いため、電子が Al 電極まで到達することができず、電子の移動度がかなり低くなり、結果的に電流値の低下につながっていると推測できる。反対に充填度が低い場合は、高い場合と比べてドナー/アクセプタ界面の形成が不十分であるため開放電圧が小さく、直列抵抗成分が小さいため短絡電流密度が大きくなったと考えられる。このトレードオフの関係は、図 8 に示すように、充填度の高、

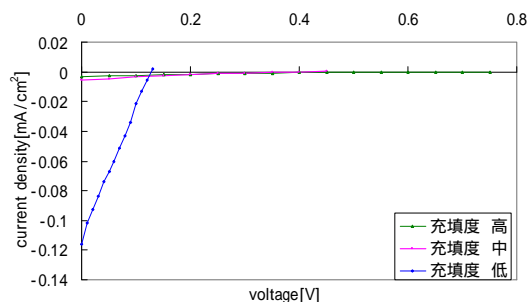


図 8 PCBM 充填度による電流電圧特性の比較

中、低によって J-V 特性の傾きと各軸との切片がシフトしていき、開放電圧及び短絡電流密度が増減していることから分かる。

最後に、光電流値の時間経過について議論する。図 9 は上図に P3HT/PCBM のバルクヘテロ接合構造デバイス、下図に P3HT ナノファイバ/PCBM デバイスの光電流値の時間的推移を示している。横軸に経過時間、縦軸に光電流値を示しており、5 秒後に光照射し、その後の時間的推移を連続的に記録している。この図から、バルクヘテロ接合構造デバイスでは光照射してからの光電流値がほぼ変わらないのに対し、P3HT ナノファイバを用いたデバイスでは光照射した瞬間に光電流値が大きく減少している。この理由としては、連続光照射における界面トラップ準位によるキャリアの蓄積が挙げられる。光照射時には通常、生成されたキャリアはある一定のトラップ準位に捕獲され、光電流値は若干減少するがほぼ変わらないと考えて良い。しかし、ナノファイバを用いたデバイスではそのトラップ準位の空間密度が高く、光電流値の減少が大きかったと考えられる。そのためナノファイバを用いたデバイスにおいて、実測値は減少した後であり、実際に発生していた光電流値はそれより高かった可能性がある。このトラップ準位の増加の原因はドナー/アクセプタ界面状態にあり、P3HT ナノファイバの形状や結晶化度、PCBM の結晶化度などが関係すると予想できる。

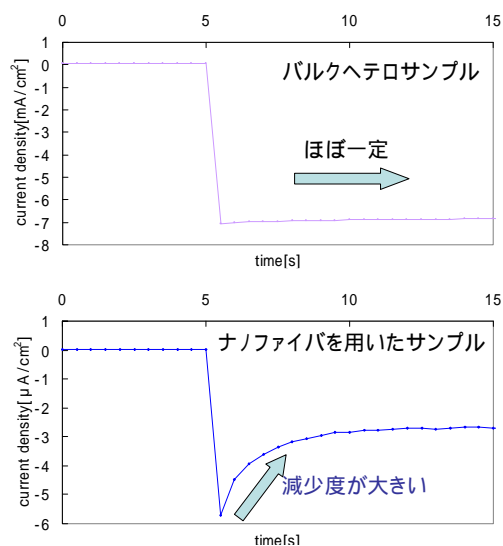


図 9 光電流値の時間変化

以上の結果から、制御された有機ナノヘテロ構造作製の手段の一つとして、導電性高分子のナノファイバ化が原理的に有効であることが示唆された。しかしながら、まだ十分なデバイス特性は得られておらず、今後の課題としては、まずはファイバ径の微細化が重要であると思われる。これにより、接合界面積密度を増加させられるだけでなく、より活性層厚を薄くすることが可能となり、寄生抵抗の低減にもつながる。また、PCBM の充填

もより容易になる。もう一つの課題は、トラップ準位の形成を抑えることである。P3HT ナノファイバの電極への接触点においてもトラップ準位の発生は考えられ、デバイスプロセスのさらなる検討により改善されると思われる。

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 8 件)

T. Watanabe, K. Yamashita, T. Maeda, and H. Yanagi, "Carrier transport and charge transfer properties in Coumarin-doped bulk-heterojunction materials", *Physica Status Solidi (c)*, Vol. 9, 2012, 2399-2402 (査読あり), DOI: 10.1002/pssc.201200171.

K. Yamashita, T. Watanabe, T. Maeda, and H. Yanagi, "Impact of Coumarin dye doping on photovoltaic properties of bulk heterojunction device", *Japanese Journal of Applied Physics, Rapid Communication*, Vol. 51, 2012, 080207 (査読あり), DOI: 10.1143/JJAP.51.080207.

K. Yamashita, T. Maeda, Y. Kusakabe, and M. Kotaki, "Investigation of carrier collection capability in organic heterostructure with conductive polymer nanofiber", *Japanese Journal of Applied Physics, Rapid Communication*, Vol. 50, 2011, 080204 (査読あり), DOI: 10.1143/JJAP.50.080204.

[学会発表](計 39 件)

M. Inoue, T. Watanabe, and K. Yamashita, "Photovoltaic properties of bilayer organic heterostructure fabricated by inkjet printing technique", *European Conference on Molecular Electronics 2013*, 6, September, 2013, London, UK.

S. Noda, J. T. Damasco Ty, K. Nobusawa, A. Ikeda, H. Yanagi, and K. Yamashita, "Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells Doped with P3HT-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes", *7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics*, 19, March, 2013, Fukuoka, Japan.

T. Watanabe, T. Maeda, K. Yamashita, and H. Yanagi, "Carrier transport and charge transfer properties in coumarin-doped bulk-heterojunction materials", *5th International Conference on Optical, Optoelectronics, and Photonic*

Materials and Applications, 4, June, 2012, Nara, Japan.

K. Yamashita, T. Maeda, Y. Kusakabe, and M. Kotaki, "Photovoltaic effect in organic film comprised of conductive polymer nanofiber and fullerene derivative", *European Conference on Molecular Electronics 2011*, 7, September, 2011, Barcelona, Spain.

[その他]

ホームページ等

http://www.cis.kit.ac.jp/~yamasita/Lab/Toppage_J.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者

山下 兼一 (YAMASHITA KENICHI)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：00346115

(2)研究分担者

小滝 雅也 (KOTAKI MASAYA)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：00282244

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：