

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655205

研究課題名(和文) 紡織によって大面積化が可能な繊維型有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of fundamental technology for fabricating fiber-type organic thin film solar cells

研究代表者

高橋 光信 (TAKAHASHI, Kohshin)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：00135047

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、繊維型素子への応用を見据え、スリット構造を有する両面受光型の有機薄膜太陽電池の電極間の距離および正孔捕集層(PEDOT:PSS)の導電率の検討を行った。ITO透明電極とAuスリット電極からなる両面受光型素子では、有機発電層で生じた正孔がPEDOT:PSSで捕捉された後、横方向に動いてAu電極に捕集されることが示唆された。また、Au電極の間隔を調節することにより、開口率の最大値を検討した結果、開口率約80%で最高出力を示す素子開発に成功した。これらの結果は、繊維型素子における光照射側の電極構造をデザインする上での基礎的知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the fundamental technology for fabricating fiber-type organic thin film solar cells, we investigated on bifacial organic solar cells with striped Au electrodes on the hole collection side, that is, we examined the influence which both the distance between the Au electrodes and the conductivity of PEDOT:PSS as a hole collector had on the solar cell performance. These results suggested that the photo-produced holes can be effectively collected to the striped Au electrodes because the PEDOT:PSS which had small resistance moderately assisted the lateral motion of the holes. Further, the maximum electric power was obtained when the open aperture ratio of about 80% for the striped Au electrode side was made by adjusting the interelectrode distance. We believe that these results give fundamental knowledge when designing the electrode structure on the light irradiation side in a fiber-type device.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・「高分子・繊維材料」

キーワード：高分子有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、「高温」や「高真空」等の高コスト化の要因となるプロセスが不要なため、飛躍的な低コスト化が可能な次世代太陽電池として注目されており、欧米を中心に活発に研究が行われている。研究代表者らは、酸化チタンや金のような化学的に安定な素材を電極として用いた「逆型」有機薄膜太陽電池を開発している。本素子は大気中でも作製が可能であるので、実用化が容易なことも特徴である。素子作製で混入する水分を制御することにより、未封止であるにも関わらず、100 mW/cm<sup>2</sup> という強い強度の擬似太陽光 AM1.5G を連続して 100 時間照射しても、相対性能保持率 96% を達成した (Org. Electron., 11, 2010, 1136)。さらに、有機薄膜太陽電池の「柔軟性」を生かして、PET 基板上における素子開発手法を確立し、フレキシブル有機薄膜太陽電池の開発にも成功した (Org. Electron., 12, 2011, 113)。このような成果を踏まえて、編み込むことで大面積化が可能な繊維型有機薄膜太陽電池構築のための基盤技術開発の道筋を立てることを目指した。

2. 研究の目的

我々はこれまで、化学的に安定で酸素や水によって腐食されない素材 (例：酸化亜鉛や金薄膜) を電極として、ガラス基板や柔軟な PET 基板上に有機薄膜太陽電池を構築し、この電池が、大気中作製が容易で高い耐久性を示すことを見出している。有機薄膜太陽電池の実用化を想定した場合、この太陽電池の軽量かつ柔軟性に富む特性を活かし、設置場所を選ばない超フレキシブルな繊維型電池素子を開発できれば、今まで利用できなかったスペースでの太陽光発電が可能になり、新たなエネルギーをクリーンに収集することが期待できる。本申請では、そのための基盤技術を開発することが目的である。

3. 研究の方法

繊維型素子は、図 1 に示したように細長い円柱状であるため、電力を引き出す電極機能を、その芯と表層に持たせる以外に方策はない。本研究では、このような繊維型素子の基盤技術を構築するに当たっての問題点を抽出し、その解決策を見出すために、図 2 に示したような平面型の両面受光素子を開発し、上面の Au スリット電極の幅や間隔が素子性能にどのように影響するかを検討した。すなわち、繊維の芯電極 (カーボンファイバー-CF) に見立てた ITO 電極、電子捕集層として ZnO 薄膜、発電層として有機ブレンド膜 (PCBM:P3HT)、正孔輸送層として導電性高分子 (PEDOT:PSS)、正極としてスリット状の Au 短冊電極を用いた素子における太陽電池特性を詳細に検討した。

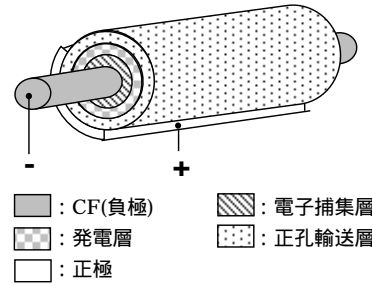


図 1 繊維素子の概略図

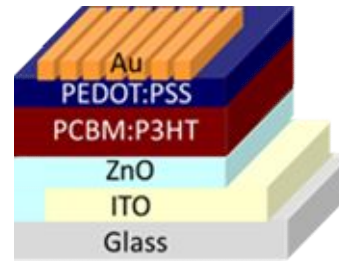


図 2 両面受光型素子の概略図

4. 研究成果

電極幅 0.22 mm、電極間隔 0.19 mm の Au 電極を用いた両面受光型素子 (図 2) において、正孔捕集層として導電率の異なる 3 種類の PEDOT:PSS を用いた場合の光電変換特性を、表 1 にまとめた。

シート抵抗が  $1.4 \times 10^8 \Omega \text{sq}^{-1}$  と非常に大きい Clevios P VP AI 4083 では、片面受光型素子の PCE が 2.69% であったのに対して両面受光型素子で ITO 側照射したとき 1.57% とかなり小さくなった。一方、シート抵抗が  $1.5 \times 10^5 \Omega \text{sq}^{-1}$  と比較的小さな Clevios P を正孔捕集層に用いた場合には、片面受光型素子の PCE が 2.67% であったのに対して両面受光型素子では 2.29% であった。

表 1 両面受光型素子の光電変換特性

光照射方向	PEDOT:PSS の種類	$P_w$ <sup>a)</sup> / mW	PCE <sup>a)</sup> / %
ITO	P VP AI 4083 <sup>b)</sup>	1.54	1.54
ITO	Clevios P <sup>b)</sup>	2.29	2.29
ITO	Clevios P+ <sup>b)</sup>	2.59	2.59
Au	P VP AI 4083	0.29	0.68
Au	Clevios P	0.98	2.23
Au	Clevios P+	1.15	2.64

a)  $P_w$ : 電気出力 ( $J_{sc} \times V_{oc} \times FF$ ) PCE: エネルギー変換効率, b) シート抵抗; Clevios P VP AI 4083;  $1.4 \times 10^8 \Omega \text{sq}^{-1}$ , Clevios P;  $1.5 \times 10^5 \Omega \text{sq}^{-1}$ , Clevios P+;  $4.5 \times 10^4 \Omega \text{sq}^{-1}$ .

さらにシート抵抗が  $4.5 \times 10^4 \Omega \text{sq}^{-1}$  の Clevios P+ を正孔捕集層に用いた場合、片面受光型素子の PCE が 2.68% であったのに対して、両面受光型素子では 2.59% であった。これらの結果は、ITO 透明電極と Au スリット電極からなる両面受光型素子では、有機発電層で生じた正孔が PEDOT:PSS に補足された後、

横方向に動いて Au 電極に捕集されることを示唆している。すなわち、このタイプの両面受光型素子においては、シート抵抗の小さな PEDOT:PSS を正孔捕集層として用いる必要がある。そこで、シート抵抗の更に小さな PEDOT:PSS (Clevios PHC V4;  $1.6 \times 10^4 \Omega \text{ sq}^{-1}$ ) を片面受光型素子の正孔捕集層として用いたが、電子ブロック層としての機能が小さくなるためか、意に反して PCE が 1.73% に低下した。Au スリット電極側から光照射したとき、光照射面積は  $1 \text{ cm}^2$  であるが、短冊状の Au 電極によって有機発電層に入射する光が遮られるためにこの素子では有効面積が  $0.43 \text{ cm}^2$  程度であり、その結果、電気出力 ( $P_w$ ) は小さくなった。しかし、 $P_w$  を有効面積で割って求めた PCE は、Clevios P および Clevios P+ を正孔捕集層として用いた場合には、それぞれ 2.23% および 2.64% であり、ITO 側照射のときに匹敵する値を示した。一方、Clevios P VP AI 4083 を用いた場合の PCE は 0.68% であり、ITO 側から照射した時よりも一層低い値を示した。

次に、正孔捕集層として Clevios P を用いた場合、異なるスリット間隔の Au 電極からなる両面受光型素子 (Devices 1 ( $R_{ap} = 43\%$ ), 2 ( $R_{ap} = 50\%$ ), 4 ( $R_{ap} = 75\%$ ), 6 ( $R_{ap} = 93\%$ )) および片面受光型素子に ITO 電極側から光照射したときの電流電圧曲線を図 3 に示す。スリット間隔が広がって開口率  $R_{ap}$  が 75% と大きくなると、急激な性能低下が見られた。

最後に、シート抵抗  $1.5 \times 10^5 \Omega \text{ sq}^{-1}$  の Clevios P (と ) と、シート抵抗  $4.5 \times 10^4 \Omega \text{ sq}^{-1}$  の Clevios P+ (と ) を電子捕集層として用いた両面受光型素子において、開口率  $R_{ap}$  を変化させたとき、ITO 透明電極側 (と ) および Au スリット電極側 (と ) からそれぞれ光照射した場合に電気出力  $P_w$  がどのように変化するかについて、図 4 にまとめて示した。どちらから光照射した場合でも、正孔捕集層として導電性の大きな Clevios P+ を用いたときに  $P_w$  が大きくなる。また Au スリット電極側から光照射したとき、正孔捕集層として Clevios P を用いた場合には  $R_{ap}$  が約 60% で  $P_w$  は極大を取り、一方、Clevios P+ を用いた場合には  $R_{ap}$  が約 80% で  $P_w$  が極大となった。このことから、有機発電層で光生成した正孔は PEDOT:PSS に捕捉された後に横方向に移動して Au 電極に到達して起電力効果を発現するが、低い導電性の PEDOT:PSS を用いた場合や Au 電極の間隔が広すぎる場合には、正孔の捕捉が起こりにくくなることが実験的に明らかとなった。

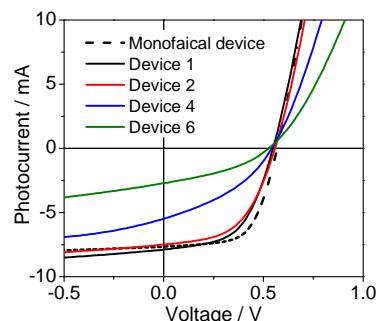


図 3 種々 Au スリット電極からなる両面受光型有機薄膜太陽電池の光電流電圧曲線、Clevios P を正孔捕集層として用いており、光照射は ITO 透明電極側から行った。

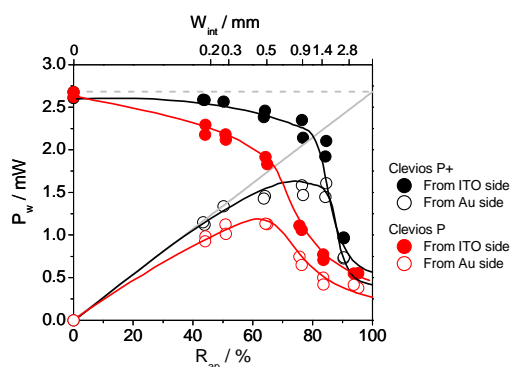


図 4 Au スリット電極の  $R_{ap}$  と  $P_w$  の関係、電子捕集層: Clevios P; (●), Clevios P+; (●), 光照射サイド: ITO 透明電極側; (○), Au スリット電極側; (○),  $W_{int}$  は Au 電極の間隔を示している。

## 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 5 件)

1. Factors affecting the performance of bifacial inverted polymer solar cells with a thick photoactive layer, T. Kuwabara, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, K. Higashimine, V. Vohra, H. Murata, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 8, 4050-4055. DOI: 10.1021/jp5002836, 査読有
2. Effect of the solvent used to prepare the photoactive layer on the performance of inverted bulk heterojunction polymer solar cells, T. Kuwabara, M. Kuzuba, N. Emoto, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, *53*, 2S, 02BE06-1-6. DOI:10.7567/JJAP.53.02BE06, 査読有
3. Development of bifacial inverted polymer solar cells using a conductivity-controlled transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonic acid) and a striped Au electrode on the hole collection side, T. Kuwabara, S. Katori, K. Arima, Y. Omura, T.

- Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, 53, 2S, 02BE07-1-4. DOI:10.7567/JJAP.53.02BE07, 査読有
4. Effect of UV light irradiation on photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cell containing sol-gel zinc oxide electron collection layer, T. Kuwabara, C. Tamai, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *Org. Electron.*, **2013**, 14, 2, 649-656.  
http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.11.013, 査読有
  5. 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, T. Kuwabara, T. Nakashima, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Org. Electron.*, **2012**, 13, 7, 1136-1140.  
http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.03.015, 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

1. Mechanistic insights into UV-induced electron transfer from PCBM to zinc oxide in inverted polymer solar cells using impedance spectroscopy, T. Kuwabara, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, MRS Fall Meeting, 2013, Dec., Boston, USA.
2. 両面受光型有機薄膜太陽電池を利用した光電荷分離機構の解明, 大村佳弘, 桑原貴之, 山口孝浩, 當摩哲也, 高橋光信, 東嶺孝一, Varun Vohra, 村田英幸, 2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013, 9 月, 同志社大, 京都.
3. 逆型有機薄膜太陽電池の light soaking 効果の機構解析, 南拓実, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2013 年秋季 第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013, 9 月, 同志社大, 京都.
4. 導電性を制御した PEDOT:PSS を用いた両面受光型の逆構造有機薄膜太陽電池の開発および発電出力の開口率依存性, 鹿取晋二, 有馬和博, 大村佳弘, 桑原貴之, 山口孝浩, 當摩哲也, 高橋光信, 2013 年秋季 第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013, 9 月, 同志社大, 京都.
5. Flexible inverted polymer solar cells on PET-ITO substrate with zinc oxide electron collection layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, EM-NANO 2013, Jun., Kanazawa.
6. Effect of UV light irradiation on photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cells with various zinc oxide electron collection layer, Y. Omura, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, EM-NANO 2013, Jun., Kanazawa.
7. 導電性を制御した PEDOT:PSS を用いた両面受光型の逆構造有機薄膜太陽電池の開

- 発および発電出力の開口率依存性, 鹿取晋二, 有馬和博, 大村佳弘, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信, 175 委員会「第 10 回次世代の太陽光発電システム」, 2013, 5 月, 金沢.
8. 大気中で塗って作製できる逆型有機薄膜太陽電池, 高橋光信, 桑原貴之, 日本化学会第 93 春季年会, 2013, 3 月, 立命館大, 草津 (招待講演).
  9. 逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性に対する化学浴析出酸化チタン電子捕集層の加熱処理温度依存性, 矢野勝寛, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012, 9 月, 愛媛大・松山大, 松山.
  10. 逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性に対するゾルゲル酸化亜鉛電子捕集層の加熱処理温度依存性, 大村佳弘, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012, 9 月, 愛媛大・松山大, 松山.

〔図書〕(計 1 件)

有機薄膜太陽電池の研究最前線, 第 5 章 3 節担当「逆型有機薄膜太陽電池の交流インピーダンス解析法による評価」, 高橋光信, 桑原貴之, 株式会社シーエムシー出版, 2012, 7 月, pp.210-218.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 光信 (TAKAHASHI Kohshin)  
金沢大学・物質化学系・教授  
研究者番号: 00135047

(2) 研究分担者

桑原 貴之 (KUWABARA Takayuki)  
金沢大学・物質化学系・准教授  
研究者番号: 80464048