

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708029

研究課題名(和文) C60誘導体アクセプターの配列制御を基軸とした逆型有機薄膜太陽電池の高効率化

研究課題名(英文) High efficiency technologies for inverted polymer solar cells based on configuration control of C60 derivative acceptors

研究代表者

桑原 貴之 (Kuwabara, Takayuki)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：80464048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、大気中塗布による作製が可能な逆型構造を用いて、高効率かつ発電効率を有する有機薄膜太陽電池の開発を目的としている。より高い電圧が期待できる56pi系フルーレンアクセプターに着目して「発電層のモロフォロジー設計」、「電子捕集材料と有機発電層界面の制御」および「ドナー・アクセプター材料の検討」を実施し、デバイス作製の観点から、高効率・長寿命素子の基礎知見を見出すことを目指した。

研究成果の概要(英文)：We aim to develop the polymer solar cells with high efficiency and durability using the inverted structure which can be prepared by solution process in air. We focused on 56 pi fullerene derivative acceptors that promises major improvements in voltage, conducted “designing the morphology of active layer”, “controlling the interface between electron collection layer and organic active layer”, and “investigating the combination of donors and acceptors”. We tried to find the basic insight for high efficiency and durability devices from a viewpoint of device preparation.

研究分野：有機薄膜太陽電池、光エネルギー変換

キーワード：有機薄膜太陽電池 電子アクセプター 電子捕集層 界面制御

1. 研究開始当初の背景

塗布型の有機薄膜太陽電池は、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。一般的な有機薄膜太陽電池では、仕事関数の低い金属アルミニウム (Al) が電子捕集電極として用いられているが、空気中の酸素や水分によって Al 電極が容易に酸化されて絶縁体となるため、超高真空下での Al 蒸着と素子の完全封止が必須となる。

研究代表者は、非腐食性の金薄膜電極を正孔捕集電極、透明で耐食性の n 型アモルファス酸化チタン (TiO_x) や酸化亜鉛 (ZnO) を電子捕集層として用いることにより、大気中で太陽擬似光 ($AM1.5G-100\text{ mW cm}^{-2}$) を 100 時間以上の連続照射した場合でも初期性能 (変換効率 2~3%) の 95% 程度を保持できる世界でもトップレベルの耐久性を有する逆型有機薄膜太陽電池の開発に成功している。**この素子は、大気中での被覆材ラミネートによって、フィールド試験において3年以上の連続駆動も確認できており、共同研究企業によってモジュール化された太陽電池が 2013 年 1 月からは JR 日光線鶴田駅ホーム、2 月からは JR くりこま高原駅のバスターミナルにて、国内初の有機薄膜太陽電池の実証試験を開始した。本素子構造では、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担保できるだけでなく、大気中で容易に作製できるという特徴を有している。**

しかし、現時点での発電効率が 3~3.5% と低いことが課題であり、本素子構造を活かして高効率化を達成するには、電池内のキャリア輸送パスの制御と新規な有機発電材料の利用が不可欠である。光吸収を担うドナー材料として太陽光スペクトルとマッチする吸収波長領域を持つ共役高分子を利用できれば、光電変換によって獲得できる光電流の増加が期待できる。また、ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO のエネルギー差から光起電力 (電圧) が大よそ決まることから、ドナー・アクセプター材料のエネルギー的なマッチングも重要な因子となる。さらに、バルクヘテロ接合構造の有機薄膜太陽電池では、ドナーとアクセプターのブレンド状態モルフォロジーが“光誘起電荷分離”や“生成した電荷の輸送”に大きな影響を与えるので、高効率化のためには、混合形態や結晶化等のナノレベルの構造を精密に制御する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、

(1) 56 π 系フラレンをアクセプターに用いた際の P3HT ドナーとの相溶性

(2) n 型半導体電子捕集層 / フラレン間の親和性に着目して、フラレンの凝集状態などの物理的物性や、ドナーや電子捕集層との化学的な相互作用について検討し、フラ-

レンアクセプターのポテンシャルを最大限に生かせるデバイス作製法の開発を行った。

その上で P3HT の代わりに新規共役高分子ドナーを使用することにより、光吸収量の増加による電流獲得およびドナーの HOMO とアクセプター LUMO の制御による電圧の改善によって高効率素子の開発を目指す。逆型素子の高い耐久性を活かして、照射下での交流インピーダンス測定から界面および有機発電層バルクの電気抵抗解析を行い、その結果を有機発電層中のキャリア移動度やブレンド膜のモルフォロジーと関連させて把握することにより、電流、電圧、フィルファクターの決定因子を解明し、高効率化および長寿命化の指針を確立する。研究期間内に次項目の研究手法(1)~(4)について検討を行った。

3. 研究の方法

以下の(1)~(4)によって、逆型有機薄膜太陽電池の高性能化のための基盤技術の確立を目指した。

(1) 56 π 系フラレン誘導体を合成し、P3HT ドナーとの相溶性について検討した。

(2) 項目(1)のフラレンをアクセプター材料に用いた逆型素子において、n 型半導体電子捕集層とフラレン間の分子構造 / エネルギー準位 / 変換効率の相関を系統的に調べた。

(3) n 型半導体電子捕集層表面の修飾によるスムーズな電子移動界面の構築を行った。

(4) 新規共役高分子材料と 56 π 系フラレン誘導体を組み合わせた逆型有機薄膜太陽電池の高効率および長寿命化のための要素技術開発を行った。

4. 研究成果

(1),(2) 逆型有機薄膜太陽電池は、透明電極 / 電子捕集層 / 有機発電層 / 正孔捕集層 / 裏面電極から構成されるため、本研究では、より高い電圧が期待できる 56 π 系フラレンアクセプターに着目して、「電子捕集材料と有機発電層界面の制御」を実施した。56 π 系二付加体フラレンは球状化合物であるため、8 種類の位置異性体を含む混合物となっており、エネルギー準位のばらつきやモルフォロジー制御の再現性に課題があるため、HPLC による精密分離を行った。分離の結果、trans 体およびエカトリアル体の生成量が cis 体の生成量に比べて多く、立体障害の影響が大きいことが分かった。最も収率が高かったエカトリアル体を用いて逆型有機薄膜太陽電池を作製した結果、異性体混合物を用いた場合に比べて、光短絡電流 (J_{sc}) が約 30% 増加し、エネルギー変換効率 (PCE) も約 50% 向上した。この結果より、異性体の種類によって発電層内のモルフォロジーが変わること、すなわち、電荷分離および電荷輸送に大きな影響を与えることが分かった。また、電子捕集層に用

いる捕集材料を変えることにより、PCE の経時変化が観察され、酸化亜鉛 (ZnO) を用いた場合、光照射直後に最高性能が得られたのに対し、polyethylenimine ethoxylated (PEIE) を用いた場合、光照射時間の増加に伴って、徐々に PCE が上昇していく過程が観察された。つまり、下地である電子捕集層を変えることによって、PCE の経時変化が変わることが示され、界面制御の重要性が再確認された。この挙動の違いは電子捕集層とフラーレン材料間の密着性に起因する電子移動のしやすさが関係していることが示唆された。

(3) 本研究室ではこれまでに、大気中で安定な電極ならびに電荷捕集層を用いることにより、大気中作製が可能で、長寿命を有する逆型有機薄膜太陽電池の開発に成功している。これを基に、電子捕集層/発電層界面と有機薄膜太陽電池の性能との相関を明らかにするために、電子捕集層としてゾルゲル酸化亜鉛(sol-gel ZnO)、酸化亜鉛ナノ粒子(ZnO NP)、化学浴析出酸化チタン(TiO₂)、ITO 修飾材料である 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine (BAP)、ならびに PEIE を用い、有機発電層として P3HT:PCBM ならびに P3HT:ICBA を用いた有機薄膜太陽電池を作製し、その電池特性を評価した。また、その素子性能の差を、電子捕集層ならびに有機発電層の表面自由エネルギー、発電層内のドナー・アクセプター材料の濃度分布の観点から考察した。

上記に示す、各電子捕集層を用いた素子で、変換効率に差が見られ、この差は特に J_{sc} に起因していることが分かった。ZnO NP や PEIE を用いた際に、高い性能が得られたことから、PEIE および ZnO NP 表面と ICBA の親和性が良く、この界面における電子輸送効率が良好であることが示唆される。

この素子性能の差を考察するにあたり、電子捕集層および発電材料の表面自由エネルギーの測定を行った。その結果、J_{sc} は表面自由エネルギーに近い電子アクセプターと電子捕集層を用いたときに高い値を示し、J_{sc} 値は表面自由エネルギーと相関があることが明確に示された。すなわち、PEIE ならびに ZnO NP を修飾した ITO 電極に対して PCBM や ICBA の親和性が良く、これらから構成された界面における電子輸送効率が高いことが示された。

(4) 光吸収を担うドナー材料として太陽光スペクトルとマッチする吸収波長領域を持つ共役高分子を利用できれば、光電変換によって獲得できる光電流の増加が期待できる。その反面、ドナーの LUMO とアクセプターの LUMO のエネルギー差が電荷分離効率に影響するため、ドナー・アクセプター材料のエネルギー的なマッチングは Voc だけでなく J_{sc} にとっても重要な因

子となる。そこで、本年度は、有機発電材料に着目し、高効率を得られるドナーおよびアクセプター材料を用いた素子 (ITO/ZnO/有機発電層/PEDOT:PSS/Au) の長時間の耐久性試験を行った。ドナー材料としては P3HT および PTB7、アクセプター材料としては PCBM、bis-PCBM および ICBA を用いた。これまでの研究成果として、P3HT:PCBM を発電層に用いた場合に、この逆型構造素子に 100 時間の光連続照射を行ってもほとんど変換効率が保持されていることが分かっており、これとの比較検討を行った。P3HT:ICBA を有機発電層に用いた場合、初期効率は約 4% であるのに対し、連続光照射 100 時間で約 73% の効率を保持することができた。パラメータとしては、J_{sc} が 1 割、FF が 2 割の減少が見られ、直列抵抗成分の増加が観察された。AFM による表面形状は光照射前後でほとんど変化がないことから、モロフォロジーの変化が性能低下に関与していないことが明らかになった。PTB7:bis-PCBM および PTB7:ICBA を有機発電層に用いた場合、最高効率はそれぞれ 3.81% および 3.89% であった。これはフラーレンの LUMO 準位が浅くなることにより、電荷分離効率が良好でないことに起因している。その一方で、2 時間の光連続照射において、性能劣化は無く、むしろ、Light-soaking 効果が観察され、光照射の増加に伴い素子性能が向上することが分かった。58 系である PCBM:PTB7 を発電層に用いた場合、初期効率は 6.07% を達成した。約 5 時間程度はほとんど性能劣化が観察されなかったが、その後 J_{sc} と FF が急激に減少し、光照射 100 時間後の性能保持率は約 55% であった。顕微鏡、X 線解析の結果から、素子の界面が劣化の原因であることが予想されるため、次の目的として、長寿命化に向けた界面制御を行っていく予定である。

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 14 件)

Flexible inverted polymer solar cells fabricated in air at low-temperatures, T. Kuwabara, X. Wang, T. Kusumi, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 2016, in press. (査読有り)

Synthesis of Thieno[3,4-b]thiophene-Based Donor Molecules with Phenyl Ester Pendants for Organic Solar Cells: Control of Photovoltaic Properties via Single Substituent Replacement, Y. Wada, Y. Asada, T. Ikai, K. Maeda, T. Kuwabara, K. Takahashi, S. Kanoh, ChemistrySelect, 2016, 4, 703-709. (査読有り)

Insertion of interlayers in efficient polymer-based organic solar cells for control of phase separation, T. Taima, J. Tanaka, T. Kuwabara, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 02BF03 (2016). (査読有り)

Direct Observation of UV-Induced Accumulated Charges in Invert-ed-type Polymer Solar Cells with Ti-Ox Layer by Electron Spin Reso-nance, D. Son, K. Yano, T. Kuwabara, K. Takahashi, K. Marumoto, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 2015, in press. (査読有り)

Factors Affecting the Photovoltaic Behavior of Inverted Polymer Solar Cells Using Various Indium Tin Oxide Electrodes Modified by Amines with Simple Chemical Structures, T. Kusumi, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *Thin Solid Films*, 591A, 49-54 (2015). (査読有り)

Influence of 4-fluorophenyl pendants in thieno[3,4-b]thiophene-benzo-[1,2-b:4,5-b']dithiophene-based polymers on the performance of photovoltaics, T. Yamamoto, T. Ikai, S. Katori, T. Kuwabara, K. Maeda, T. Koganezawa, K. Takahashi, S. Kanoh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 53, 1586-1593 (2015). (査読有り)

Insertion Effects of Interlayers for High Performance Polymer Based Organic Solar Cell, T. Taima, J. Tanaka, T. Kuwabara, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54, 08KF05 (2015). (査読有り)

Mechanistic Investigation into the Light Soaking Effect Observed in Inverted Polymer Solar Cells Containing Chemical Bath Deposited Titanium Oxide, T. Kuwabara, K. Yano, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, D. Son, K. Marumoto, *J. Phys. Chem. C*, 119, 10, 5274-5280 (2015). (査読有り)

Thieno[3,4-b]thiophene-benzo-[1,2-b:4,5-b']dithiophene-based polymers bearing optically pure 2-ethylhexyl pendants: synthesis and application in polymer solar cells, T. Ikai, R. Kojima, S. Katori, T. Yamamoto, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi, S. Kanoh, *Polymer*, 56, 171-177 (2015). (査読有り)

Electrocatalytic activity of

electrodeposited cobalt oxide-modified to produce oxygen gas from water, T. Kuwabara, B. Nishizawa, K. Nakamura, Y. Ikeda, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *J. Electroanal. Chem.*, 740, 14-20 (2014). (査読有り)

Development of bifacial inverted polymer solar cells using a conductivity-controlled transparent poly(3,4-ethylenedioxyethiophene): 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.*, 53, 2S, 02BE07-1-4 (2014). (査読有り)

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.*, 53, 2S, 02BE06-1-6(2014). (査読有り)

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*, 118, 8, 4050-4055 (2014). (査読有り)

Efficient Small-Molecule Photovoltaic Cells Using a Crystalline Diindenoperylene Film as a Nanostructured Template, Y. Zhou, T. Taima, T. Kuwabara, K. Takahashi, *Adv. Mater.*, 25, 6069-6075 (2013). (査読有り)

[学会発表](計19件)

Photovoltaic Behavior of Inverted Polymer Solar Cells Using Indium Tin Oxide Electrodes Modified by Piperazine Derivatives, T. Kusumi, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *The Pacificchem 2015, MACR 524, Honolulu (USA)*, (2015, 12/16).

Flexible Organic Photovoltaics on Polyethylene Terephthalate Substrate Prepared by Low-temperature Process, T. Kuwabara, X. Wang, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, *The Pacificchem 2015, MACR 515, Honolulu (USA)*, (2015, 12/16).

国内初「有機薄膜太陽電池の実用化」に関するシーズ開発と現状, 桑原貴之(第3回 RSET 公開シンポジウム, 金沢) (2015, 11/14).

ピペラジン誘導体修飾 ITO を電子捕集電極として用いた逆型有機薄膜太陽電池の Light-soaking 効果, 藤森恭介, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2015 年秋季 第 76 回応用物理学会学術講演会(名古屋国際会議場) (2015.9/15).

可溶性オリゴチオフェン系電子ドナー材料を用いた逆構造バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の作製, 浅田裕貴, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 和田侑也, 井改知幸, 前田勝浩, 加納重義, 2015 年秋季 第 76 回応用物理学会学術講演会(名古屋国際会議場) (2015.9/13).

PTB7 をドナー材料として用いた逆型有機薄膜太陽電池の耐久性評価, 武市隼人, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2015 年秋季 第 76 回応用物理学会学術講演会(名古屋国際会議場) (2015.9/13).

低分子塗布型有機薄膜太陽電池における電子捕集層/有機発電層界面の光電変換特性に及ぼす影響, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2015 年秋季 第 76 回応用物理学会学術講演会(名古屋国際会議場) (2015.9/13).

Factors Affecting the Photovoltaic Behavior of Inverted Polymer Solar Cells Using Various Amine-modified Indium Tin Oxide Electrodes, T. Kusumi, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, EM-NANO 2015, Toki Messe, Niigata, (2015, 6/17).

Light Soaking Effect of Inverted Polymer Solar Cells Containing Chemical Bath Deposited Titanium Oxide, T. Kuwabara, K. Yano, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, D. Son, K. Marumoto, EM-NANO 2015, Toki Messe, Niigata, (2015, 6/17).

Development of Flexible Inverted Polymer Solar Cells on Pet-ITO Substrate with Zinc Oxide Electron Collection Layer Prepared by Novel Low-Temperature Sol-Gel Methods, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, The 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU-PVSEC), Amsterdam (Netherlands), (2014, 9/24).

化学浴析出酸化チタンを用いた逆型有機薄膜太陽電池の Light-soaking 効果の機構解析, 桑原貴之, 矢野勝寛, 山口孝浩, 當摩哲也, 高橋光信, 孫東鉉, 丸本一弘, 2014 年秋季 第 75 回応用物理学会学術講演会(北海道大学) (2014.9/17).

アミン化合物修飾 ITO を電捕集電極として用いた逆型有機薄膜太陽電池の Light-soaking 効果のメカニズム解明, 久住拓司, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2014 年秋季 第 75 回応用物理学会学術講演会(北海道大学) (2014.9/17).

Preparation of Zinc Oxide Film By A Novel Low-Temperature Sol-Gel Method and Its Application to An Electron Collection Layer for Flexible Inverted Polymer Solar Cells, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, 2014 MRS Spring Meeting, Symposium R: Materials Challenges and Integration Strategies for Flexible Energy Devices and Systems, R9.06, San Francisco (USA), (2014.4/24).

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, 2013 MRS Fall Meeting, Symposium Y: Physics of Organic and Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells, Y6.28, Boston (USA), (2013.12/3).

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, 當摩哲也, 高橋光信, Varun Vohra, 村田英幸, 2013 年秋季 第 74 回応用物理学会学術講演会(同志社大学) (2013.9/18).

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(同志社大学) (2013.9/18).

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, 高橋光信, 2013 年秋季 第 74 回応用物理学会学術講演会(同志社大学) (2013.9/19).

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, P1-59, Kanazawa, (2013.6/18).

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, P2-56, Kanazawa, (2013.6/18).

〔図書〕(計1件)

先端有機半導体デバイス -基礎からデバイス物性まで-, 高橋光信, 桑原貴之, オーム社, 第3章6節執筆 pp350-356(全516頁), 2015年8月.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

本研究代表者が所属している金沢大学は、有機薄膜太陽電池の黎明期である1990年代からその可能性に着目し、国内で初めて逆型有機薄膜太陽電池を提唱した研究室である。それ以来、現在においても光電変換特性、耐環境性等に関する基礎技術や有機薄膜太陽電池の基本性能向上に関する基礎技術など、当分野においてトップレベルの研究開発を行っている。**その成果をシーズとして、共同研究企業である(株)イデアルスター、(株)倉元製作所、(株)JR東日本コンサルタンツによって、2015年4月、有機薄膜太陽電池をガラス窓に埋め込む設計で実用化を国内で初めて達成した。**

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・准教授
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