

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289094

研究課題名(和文) 無修飾フラーレンを用いた塗布型有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of solution-processed organic thin-film solar cells using unmodified fullerenes

研究代表者

多田 和也 (Tada, Kazuya)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90305681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：経済的及び環境的コストの低い塗布型有機太陽電池を実現するため、無修飾フラーレンと非ハロゲン系溶媒を用いる検討を行ってきた。1,2,4-トリメチルベンゼンを溶媒として作製したPTB7-Th:C70太陽電池において、1 sun 下で5%のパワー変換効率を得た。無修飾のC70を用いた素子は、C70-PCBMを用いた素子に比べてパワー変換効率が低いが、耐熱性という点において優れている。また、低照射光下ではパワー変換効率が上昇することも分かった。

研究成果の概要(英文)：To realize solution-processed organic thin-film solar cells with low economical and environmental costs, the author has studied solution-processed organic solar cells using unmodified fullerene and halogen-free solvent. It has been found that the PTB7-Th:C70 photocells prepared with 1,2,4-trimethylbenzene show power conversion efficiency (PCE) of 5% under 1 sun illumination. In comparison with the device with C70-PCBM, the device with unmodified C70 shows low PCE but superior thermal robustness. It has been also found that power conversion efficiency (PCE) becomes higher at lower light illumination.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜太陽電池 導電性高分子 無修飾フラーレン 非ハロゲン系溶媒

1. 研究開始当初の背景

導電性高分子/フラーレン複合体を用いた塗布型有機薄膜太陽電池は、製造プロセスが大気圧下かつ室温付近であるということから、無機系の太陽電池に比べて低コストかつ環境にやさしいデバイスとしての期待も高く、国内外を問わず活発な研究が行われており、一般の新聞紙に取り上げられることも多い。この分野には、三菱化学、東芝、東レといった、日本を代表する企業が本分野に本格的に参入してきている。本研究分野においては以下の二点が『常識』としてほぼ無批判に受け入れられてきた。

- (1) C₆₀ や C₇₀ といった無修飾フラーレンは、有機溶媒への可溶性が低く、同量程度のフラーレンと導電性高分子との混合物である、いわゆるバルクヘテロジャンクション複合体とすることができない。このため、PCBM などの化学的に修飾を施すことで可溶性を増したフラーレンしか使用できない。
- (2) 『経験的に』高効率の素子を得るためには、クロロベンゼンや *o*-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒を用いなければならない。

これらのうち、(1)については現在知られている全てのフラーレン誘導体合成の出発原料が無修飾フラーレンであることから、これが活用できれば経済的、環境的コストの低減に資すると考えられ、また(2)については、ハロゲン系溶媒は生体や環境に対する毒性が高いことから、使用を避けるべきであり、非ハロゲン系溶媒の開発は喫緊の課題であると考えられる。

研究代表者は、以上の2点に対し、無修飾フラーレンを用いた塗布型有機薄膜太陽電池の実現を可能とする非ハロゲン系溶媒である 1,2,4-トリメチルベンゼン(TMB)を見出した。

2. 研究の目的

本研究では、各種導電性高分子等のドナー材料と組み合わせ、また素子作製プロセスを工夫することで高効率な太陽電池を作製し、「無修飾フラーレンを用いた塗布型有機薄膜太陽電池」が画期的な低環境負荷・低コスト型太陽電池となりうることを示すとともに、有機薄膜太陽電池におけるフラーレン類の「真の原点」の樹立に資することを目指した。

3. 研究の方法

典型的には、TMB を溶媒として、無修飾フラーレンである C₆₀ や C₇₀ と PTB7 あるいは PTB7-Th といった各種太陽電池用導電性高分子や低分子材料とのバルクヘテロジャンクション複合体を透明電極付きガラス基板上にスピンコート法で製膜することによって太陽電池を作製し、実験に供した。ホットプレート上での熱アニーリングや正孔輸送層

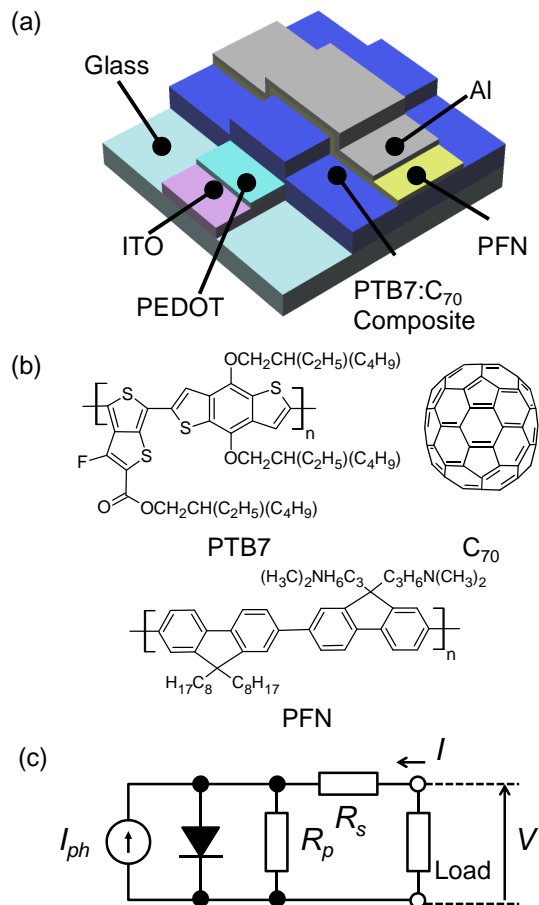


図 1 (a)作製した太陽電池の概略図、(b)使用した材料の分子構造例、(c)1 ダイオード等価回路モデル

である PEDOT:PSS と電子輸送層である PFN を適宜利用することで、パワー変換効率の向上を図った。作製した太陽電池の概略図と、使用した材料の分子構造の例を図 1(a)(b)にそれぞれ示す。

評価方法としては、太陽光シミュレータを利用して AM1.5G, 100 mW/cm² (1sun)の照射光を試料に照射し、ソースメータを用いることで電流-電圧特性を得た。また、室内光エネルギー・ハーベスティング素子としての有用性を確認するために、ND フィルタを太陽光シミュレータと試料の間に挿入することで、10⁻³ sun 以下の特性も測定した。これらの電流-電圧特性について、図 1 (c)に示すような等価回路モデルとのフィッティングを行うことで、各回路パラメータを抽出し、素子内部のキャリア損失機構など、表面的な素子特性のみからは得られないより深い評価を行った。

さらに、分光感度特性測定装置を用いて太陽電池試料の外部量子効率スペクトルを測定し、また原子間力顕微鏡によるバルクヘテロジャンクション複合体の表面モルフォロジー観察も行った。

これらに加え、本研究でも見いだされた、S 字型特性を示す有機薄膜太陽電池に対する対向 2 ダイオード型等価回路に関する研究や、LED を利用した簡易型分光感度特性測定

表 1 無修飾フラレンを用いたバルクヘテロジャンクション太陽電池のパワー変換効率(PCE)の推移 (AM 1.5G 1 sun 照射下)

発表月	材料系	PCE (%)	発表論文
2012/ 5	P3HT:C ₆₀	0.87	Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, Vol. 100 (2012) 246.
2014/ 1	P3HT:C ₆₀	1.3	Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, Vol. 120 (2014) 136.
2013/ 1	P3HT:C ₇₀	1.5	Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, Vol. 108 (2013) 82.
2013/10	PTB7:C ₇₀	3.0	Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, Vol. 117 (2013) 194.
2014/ 5	PTB7:C ₇₀ (+PFN)	4.3	Appl. Phys. Express, Vol. 7 (2014) 051601.
2015/ 1	PTB7:C ₇₀ (+PFN)	4.5	Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, Vol. 132 (2015) 15.
2015/12	PTB7-Th: C ₇₀ (+PFN)	5.1	Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, Vol. 143 (2015) 52.

装置の開発も行った。

4. 研究成果

(1)高パワー変換効率の実現

TMB を溶媒として製膜した、無修飾フラレンを用いたバルクヘテロジャンクション型太陽電池において、種々の導電性高分子や中間層、熱アニーリングを施すことにより、より高いパワー変換効率を実現することを目指して検討を行った。表 1 に、本研究課題開始前からのデータを含む、パワー変換効率の推移を示す。研究開始当初は 1%未満であったものが、5%を超えるパワー変換効率を実現することができた。

パワー変換効率が比較的低くとどまった原因の一つとしては、これまでに発表されている導電性高分子は、塗布型有機薄膜太陽電池で一般的に使用される化学修飾型フラレンであり PCBM と組み合わせることを前提として開発されており、またこれと組み合わせ高効率を得られる物質しか商品化されていないが、無修飾フラレンは LUMO エネルギーが PCBM に対して 0.1 eV 程度低く、原理的に開放電圧のロスが大きくなることが挙げられる。

今後、無修飾フラレンに合わせて分子設計が施された導電性高分子が開発されれば、PCBM を用いた場合と遜色ない効率が得られるものと期待している。

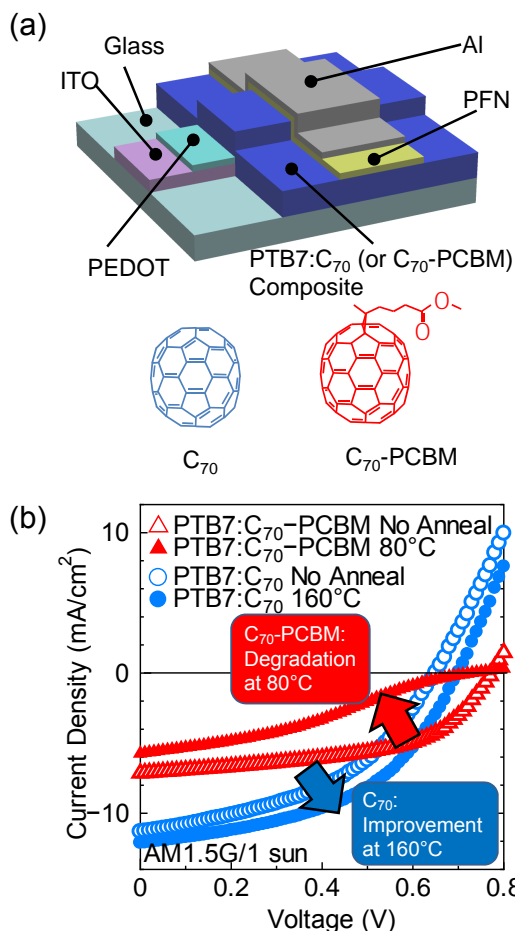


図 2 PTB7:C₇₀-PCBM 複合体と PTB7:C₇₀ 複合体を用いた太陽電池における、熱アニーリングによる光照射下の電流 - 電圧特性の変化 (a) 素子の概略とフラレンの分子構造, (b) 加熱前後の電流 - 電圧特性

(2)高耐熱型太陽電池の実現

前記の結果は、無修飾フラレンは環境負荷の低減に優れている可能性はあるものの、所詮 PCBM の「安かろう悪かろう」という代替品ではないか? といった指摘を誘う。これに対し、研究代表者は、無修飾フラレンを用いることで、耐熱性に優れた素子を実現できることを示した。

すなわち、図 2 に示すように、PTB7:C₇₀-PCBM 複合体を用いた太陽電池の場合、75 °C、20 分の熱アニーリングを施すと、顕著にパワー変換効率が低下するのに対し、PTB7:C₇₀ 複合体を用いた場合では、160 °C、20 分の熱処理を施すことにより逆にパワー変換効率が增大する事が分かった。このことは、可溶性を高めるためにフラレンに導入した置換基が、複合体中での熱によるフラレンの移動と凝集を促進してしまうことを示唆する。

この結果はこれまで行われてきたような PCBM をベンチマークとする新規フラレン誘導体の合成・比較からは得られず、フラレン類の「真の原点」である無修飾フラレンを用いることで初めて得られた。また、実

用的な意味からは、PCBM系誘導体と太陽電池用の導電性高分子を組み合わせた際に問題となっている耐熱性の低さを解決する糸口を与えることから、重要と考えられる。

(3) 低照射光特性の検討と等価回路モデルによる解析

IoT(Internet of Things)というキーワードに代表されるように、現在、ワイヤレスなセンサーノードを広く展開し、これにより得られる大量のデータから価値創造を行う試みが注目を集めている。このようなセンサーノードの電源として、環境光が注目を集めているが、特に室内などの微弱光下では、シリコン系をはじめとする無機太陽電池のパワー変換効率は大幅に低下することが知られており、また近年発展の著しいペロブスカイト型太陽電池は鉛を使用することから、有機薄膜太陽電池はこのような用途に適していると考えられる。

図3(a)に示すように、例えばPTB7:C₇₀複合体を用いた太陽電池では、1 sun照射下では4.5%程度のパワー変換効率であったものが、室内光レベルとされる10⁻³ sunにおいては7%を超える値が得られた。この原因としては、同図(b)に示すように、短絡光電流が光強度に対してサブリニアな変化を示すことと、フィルファクタが低照射光下で増大すること、という二つの要因があることがわかった。

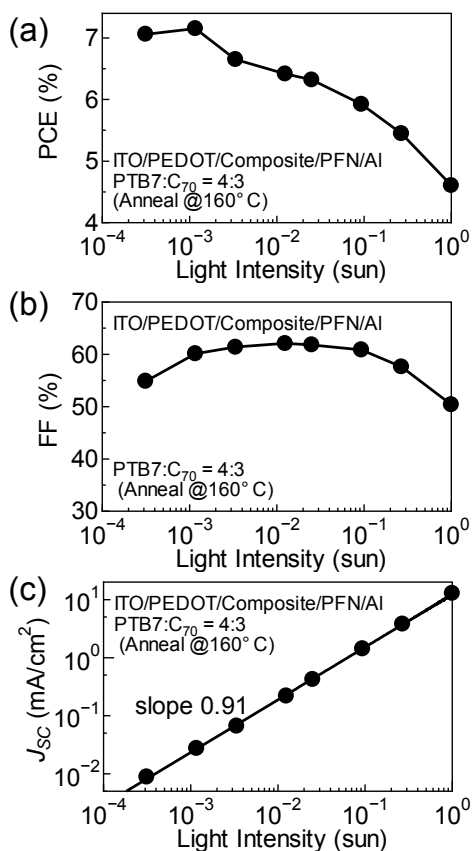


図3 PTB7:C₇₀太陽電池の低照射光特性：
(a)パワー変換効率，(b)フィルファクタ，(c)短絡電流密度

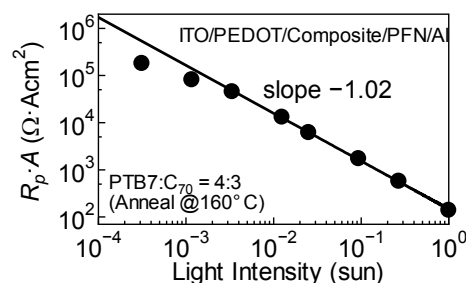


図4 カーブフィッティングで得られた並列抵抗 R_p の光強度依存性

特に後者については、図1(c)に示す等価回路による電流-電圧特性のカーブフィッティングによる解析を行ったところ、図4に示すように、並列抵抗 R_p が、光強度にほぼ反比例することが大きな原因であることが判明した。

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13件)

K. Tada

"Negligible effect of processing additive in polymer bulk heterojunction photovoltaic cells with unmodified fullerene," *Macromolecular Research*, 採録決定, 査読有

K. Tada

"Low-light characteristics of polymer photocell with S-shaped current-voltage curve at 1 sun," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 採録決定, 査読有

K. Tada

"Characteristics of PTB7-Th:C₇₀ bulk heterojunction photocells under low-light illumination: Critical effect of dark parallel resistance," *Physica Status Solidi (A)*, 採録決定(オンライン出版済), 査読有
DOI:10.1002/pssa.201700018

K. Tada

"Validation of opposed two-diode equivalent-circuit model for S-shaped characteristic in polymer photocell by low-light characterization," *Organic Electronics*, Vol. 40 (2017) 8-12, 査読有
DOI:10.1016/j.orgel.2016.10.031

K. Tada

"Characteristics of PTB7:C₇₀ Bulk Heterojunction Photocell Prepared with Halogen-Free Solvent at Low Light Illumination," *Polymer Bulletin*, Vol. 73 (2016) 2401-2408, 査読有
DOI:10.1007/s00289-016-1667-6

K. Tada

"Characterization of polymer bulk heterojunction photocell with unmodified

C₇₀ prepared with halogen-free solvent for indoor light harvesting," *Organic Electronics*, Vol. 30 (2016) 289-295, 査読有
DOI:10.1016/j.orgel.2015.12.031

K. Tada, H. Tanaka

"Note: Measuring spectral response of photocells with light-emitting diodes," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 86 (2015) 126106 (3 pages), 査読有
DOI:10.1063/1.4938156

田中宏明, 多田和也

「LEDを用いた光電池用分光感度特性測定装置の試作」, *電気学会論文誌C*, Vol. 135 (2015) 1293-1298, 査読有
DOI:10.1541/ieejieiss.135.1293

K. Tada

"Thermally robust bulk heterojunction photocells based on PTB7:C₇₀ composites," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 132 (2015) 15-20, 査読有
DOI:10.1016/j.solmat.2014.07.052

K. Tada

"Thermal annealing effect on optical absorption spectra of poly(3-hexylthiophene):unmodified-C₆₀ composites," *IEICE Transaction on Electronics*, Vol. E98-C (2015) 120-122, 査読有
DOI:10.1587/transele.E98.C.120

K. Tada

"Parameter extraction from S-shaped current-voltage characteristics in organic photocell with opposed two-diode model: Effects of ideality factors and series resistance," *Physica Status Solidi (A)*, Vol. 212 (2015) 1731-1734, 査読有
DOI:10.1002/pssa.201431877

K. Tada

"Solution-processed photocells based on low energy-gap polymer and unmodified C₇₀ composites from halogen-free solvent exceeding 5% power conversion efficiency," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 143 (2015) 52-57, 査読有
DOI:10.1016/j.solmat.2015.06.029

K. Tada

"Solution-processed small molecular photocells with neat fullerene," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 130 (2014) 331-335, 査読有
DOI:10.1016/j.solmat.2014.07.032

[学会発表](計 23 件)

K. Tada

"Polymeric Photocells Using Unmodified Fullerene Prepared with Halogen-free Solvent" (IL7-6, Invited Lecture), *IUPAC International Conference on Advanced*

Polymeric Materials Commemorating the 40th Anniversary of the Polymer Society of Korea (IUPAC-PSK40), Jeju, Korea, 4-7 October, 2016._

K. Tada

"Low-light characteristics of polymer photocell with S-shaped current-voltage curve at 1 sun" (PR-187, Poster presentation), *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2016)*, Fukuoka, Japan, 4-7 September, 2016.

K. Tada

"Characteristics of PTB7-Th:C₇₀ bulk heterojunction photocells under low-light illumination" (Fr1-T08-5, Oral presentation), *The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE18)*, Nagoya, Japan, 7-12 August, 2016.

K. Tada

"Characteristics of PTB7:C₇₀ Bulk Heterojunction Photocell Prepared with Halogen-Free Solvent at Low Light Illumination" (I15-02, Invited oral presentation), *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF)*, Jeju, Korea, 6-9 September, 2015.

K. Tada

"Realization of solution-processed bulk heterojunction photocells using neat fullerenes combined with halogen-free solvent" (IA1, Invited oral presentation), *The 14th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-14)*, Osaka, Japan, 4-5 November, 2014.

K. Tada

"Solution-Processed Small Molecular Bulk Heterojunction Photocells with p-DTS(FBTTh₂)₂:C₇₀ Composites" (PA019, Poster presentation), *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF)*, Tsukuba, Japan, 21-24 September, 2014.

K. Tada

"Thermal annealing effect on optical absorption spectra of poly(3-hexylthiophene):unmodified-C₆₀ composites" (O9-3, Oral presentation), *8th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2014)*, Tokyo, Japan, 15-16 May, 2014.

多田和也

「S字型電流-電圧特性を有する有機薄膜太陽電池の低照射光特性と等価回路モデル」2017年電子情報通信学会総合大会(2017.3.22-25 名城大学 天白キャンパ

ス(愛知県名古屋市) C-13-5

多田和也

「室内光ハーベスティングデバイスとしての低環境負荷型有機薄膜太陽電池」平成 29 年電気学会全国大会 (2017.3.15-17 富山大学 (富山県富山市)) 2-S1-4

多田和也

「S 字特性を示す光電池用対向 2 ダイオードモデルの低照射光特性を用いた妥当性の検討」第 64 回 応用物理学学会春季学術講演会 (2017.3.14-17 パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)) 14p-303-17

多田和也

「I-V 曲線に S 字特性を有する高分子光電池の低照射光特性」電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 (2016.9.30 大阪大学 吹田キャンパス(大阪府吹田市)) OME2016-36

多田和也

「無修飾フラレンと非ハロゲン系溶媒を用いた高分子光起電力素子の低照射光特性」2016 年電子情報通信学会ソサイエティ大会 (2016.9.20-23 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市)) C13-7

多田和也

「1 sun 照射下で S 字特性を示すバルクヘテロジャンクション型光電池の低照射光特性」第 77 回応用物理学学会秋季学術講演会 (2016.9.13-16 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)) 16a-A41-10

多田和也

「無修飾フラレンを用いた高分子光電池の低照射光特性」電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (2016.7.15 しいのき迎賓館(石川県金沢市)) OME2016-32

多田和也

「PTB7:C₇₀ バルクヘテロジャンクション型光電池の低照射光特性」第 63 回 応用物理学関係連合講演会 (2016.3.19- 22 東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都目黒区)) 20p-W531-16

多田和也

「無修飾フラレンと非ハロゲン系溶媒を用いた塗布型有機太陽電池」電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (2015.10.23 大阪大学 中之島センター(大阪府大阪市)) OME2015-50 [招待講演]

多田和也

「非ハロゲン系溶媒を用いて作製した PTB7-Th:C₇₀ バルクヘテロジャンクション光起電力素子」第 76 回応用物理学学会秋季学術講演会 (2015.9.13-16 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)) 15p-1F-9

多田和也

「対向する 2 個のダイオードを有する等価回路による光起電力素子の S 字特性のフィッティング」電気学会研究会資料(誘電・絶縁材料研究会) (2015.7.29 富山大学(富山県富山市)) DEI-15-64.

多田和也

「PTB7:C₇₀ 複合体を用いた耐熱性のある塗布型有機太陽電池」第 62 回 応用物理学関係連合講演会 (2015.3.11-14 東海大学 湘南キャンパス(神奈川県平塚市)) 11a-D15-6

多田和也

「PTB7:C₇₀ 複合体を用いた塗布型高分子太陽電池への熱アニーリング効果」2015 年電子情報通信学会総合大会 (2015.3.10-13 立命館大学 びわこくさつキャンパス(滋賀県草津市)) CS-4-4

21 多田和也

「有機光起電力素子の電流-電圧特性の等価回路モデルへのフィッティングによる評価」電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (2015.1.21 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター(愛知県岡崎市)) OME2014-78

22 多田和也

「無修飾フラレンと非ハロゲン化溶媒を用いた低分子系有機薄膜光起電力素子」2014 年電子情報通信学会ソサイエティ大会 (2014.9.23-26 徳島大学 常三島キャンパス(徳島県徳島市)) C13-1

23 多田和也

「高分子電子輸送層の適用による PTB7:C₇₀ バルクヘテロジャンクション光起電力素子のパワー変換効率向上」第 75 回応用物理学学会秋季学術講演会 (2014.9.17-9.20 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市)) 17a-PA2-3

〔図書〕(計 1 件)

多田和也

「電気泳動堆積法を用いた導電性高分子の製膜」「導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線」(株)エヌ・ティー・エス (2014), pp. 81-89.

〔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

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/eecs/tada/tada.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多田 和也 (TADA, Kazuya)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90305681