

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：52201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871029

研究課題名(和文) 高効率・低コスト化を実現する電荷マネジメント層を用いた高透明太陽電池の開発

研究課題名(英文) highly efficient and transparent solar cells based on the charge management layer

研究代表者

加藤 岳仁 (Kato, Takehito)

小山工業高等専門学校・機械工学科・講師

研究者番号：90590125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池と色素増感型太陽電池の特徴を複合させた低コスト、且つ高透過性の全塗布型有機無機薄膜太陽電池の開発を目的とした。発電層中の電子アクセプターとして酸化物半導体プリカーサーを採用。従来のC60PCBMの代替材料として、その機能を検証し、酸化物半導体プリカーサーの分子構造により発電層中の相分離構造制御が可能であることを提言。電子輸送性能の改善やバッファー層の最適化により、効率改善を実施。光吸収端波長が900nm程度である電子アクセプター材料を用いた発電素子とのタンデム化により高い光電変換効率が得られることを発電層の光吸収スペクトルより説明した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we focus on Ti-alkoxides as electron acceptors in the photoactive layers of fullerene-free bulk-heterojunction solar cells. We show that it is possible to control the morphology by adjusting the molecular structure and size of the Ti-alkoxides. The short-circuit current density (J_{sc}) increased to 191 $\mu A/cm^2$ from 25 $\mu A/cm^2$ with a maximum, when the phase separation structure was continuously formed to within about 20 nm below the exciton diffusion length by using either titanium(IV) ethoxide or isopropoxide as an electron acceptor. Within a thickness of 30 nm, the photoactive layer is not influenced by the electron transfer ability; thus, we demonstrate that the charge separation efficiency is equivalent to that of a fullerene system.

研究分野：エネルギー変換素子の開発

キーワード：有機太陽電池 有機薄膜太陽電池 色素増感太陽電池 酸化物半導体 全塗布型太陽電池 フラーレン代替

1. 研究開始当初の背景

次世代太陽電池として期待されている有機薄膜太陽電池は近年、10%を越える変換効率が報告されている。申請者らも有機薄膜太陽電池の変換効率において10.6%を達成していた。有機薄膜太陽電池の発電層には主にポリマーとフラレン誘導体からなるバルクヘテロ構造が形成されている。光吸収は主にポリマーが担っており、高効率化の鍵はポリマーの光吸収領域を長波長化させることがその1つであり、当時、光吸収波長端が900nmを上回るポリマーが多く報告されていた。これらのポリマーを用いた場合、見積もられる変換効率は15%以上となるが、現状では10%程度に留まっていた。この原因にはバルクヘテロ構造中でのフラレン誘導体の電子輸送性(電子移動度)が $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下と低いこと、更に光吸収により生成した励起子や電荷分離した電子・正孔の失活、再結合による損失等が挙げられ、間接的には発電層中の相分離状態が十分に制御できていないことにあった。ポリマーとフラレン誘導体の組み合わせを用いた場合、双方を可溶とする溶媒の溶解度パラメーター(SP値)の観点から、ほとんどの組み合わせにおいて、ポリマーの相分離構造がフラレン誘導体に先んじて形成されるためであり、熱処理や成膜溶媒への添加剤の混合などによる手法が一般的に用いられていたが、その効果は十分とは言えなかった。一方、フラレン誘導体は当時、 $1\text{g}/\text{¥}1,000,000$ 程度と非常に高額であり、代替材料の探索が強く求められていた。

2. 研究の目的

本研究では上記問題を解決するために、フラレン誘導体の代替材料として金属アルコキシドを用いた。既にジエチル亜鉛、 TiO_x を用いた有機-無機太陽電池の報告があるが、変換効率は十分とは言えなかった。金属アルコキシドを用いた場合には結晶性n型材料に比べ、電子輸送能が低く、これを改善する必要があった。一方、申請者は結晶化させた TiO_2 と擬固体電解質や固体発電層を用いた有機-無機太陽電池について報告していたが、同様に変換効率が必ずしも十分ではなかった。その理由はn型材料として結晶化した微粒子やその分散液を用いた場合、ポリマーとの混合性や電荷輸送パス構築に必要な共連続構造の形成が難しいことにあった。そこで本研究は双方の問題点を改善することが可能な酸化物半導体プリカーサー提案し、それ自身の高透明性を活かした、高い透明性を有する高効率で低コストな太陽電池の開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究は3年間の研究により実施された。平成25年の中心課題は「酸化物半導体プリカーサー/p型半導体ポリマーによるバルク

ヘテロ発電層作製とその機能の実証」であり、3年間の研究の基礎となる課題の抽出と改善を行い、最終目標である変換効率15%の可能性を説明する。平成26年度は前年度でその機能を実証した素子の高効率化を「相分離構造最適化とn型半導体の電子輸送性改善」を中心に実施する。平成27年度は本研究の大きな特徴である「発電-電子輸送一体型透明複合陰極」の作製とその機能の実証を中心に検討を実施する。更に最終年度である平成27年度は研究成果を更に発展させるため、高効率化へのファインチューニングを行うと共に、他の太陽電池とのタンデム化による高い光電変換効率実現の可能性を提言する。

4. 研究成果

(1) 電荷分離機能の確認

p型半導体高分子であるMDMO-PPVをドナー材料、アクセプター材料として無機酸化物半導体前駆体(チタンアルコキシド)を用いて、太陽電池素子を作製し(図1)電荷分離及び電荷輸送が発現することを確認。更に長波長吸収材料であるPTB7を電子ドナーとして採用。酸化物半導体プリカーサーとの組み合わせにより、電荷分離を確認することができ、太陽電池素子の外部量子収率スペクトルから、長波長吸収由来の電荷分離であることを明らかにした。本結果より、チタンアルコキシドと各種ポリマーがエネルギーレベルの整合性の観点から、電荷分離の発現に十分なポテンシャルを有していることが明らかとなった。

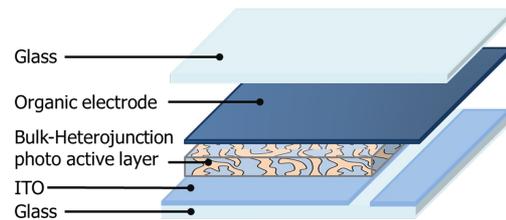


図1 太陽電池素子の構造

一方、フラレン誘導体であるC60PCBMを電子アクセプターとして用いた場合に比べ、短絡電流密度が低下し、当初予想していた通り、フリーキャリアの輸送が低いことや電荷分離、電荷輸送を実現する相分離構造が形成できていないことが推測できる。本課題を既に報告しているSP値を指標とした相分離構造制御方法を用いて改善を行った結果、異なるSP値の溶媒を用いることにより短絡電流密度が大幅に変化することを確認した。高SP値溶媒を用いることにより、低SP値溶媒を用いた場合に比べ、短絡電流密度が増加することを示した。

(2) 相分離構造制御による高性能化

チタンアルコキシドの分子構造に着目し、電荷分離及び電荷輸送に最適な発電層形成を目指した。酸化物半導体前駆体として異なる

分子構造を有した4種類のチタンアルコキシドを用いて、分子構造が相分離構造に与える影響を検証した。異なる分子構造を有する4種類のチタンアルコキシドを図2に示す。

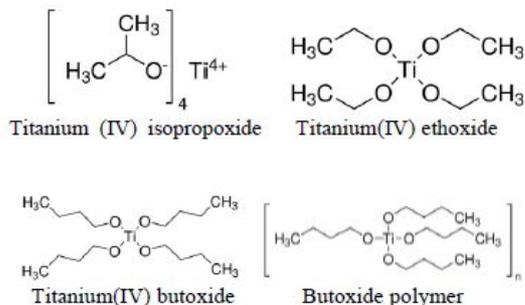


図2 チタンアルコキシド類の分子構造

また、得られた太陽電池特性を図3に示す。

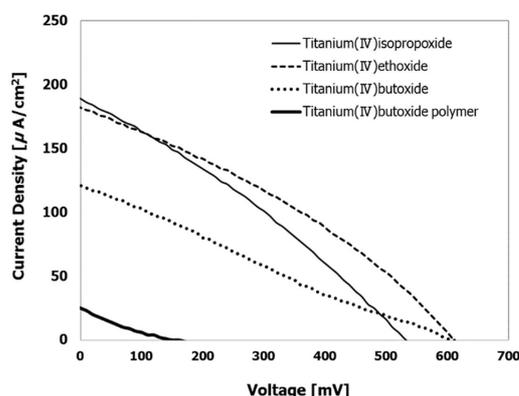


図3 各チタンアルコキシドと太陽電池特性

その結果、特にチタニウムイソプロポキシドとチタニウムブトキシドを用いた場合に高い短絡電流密度 (J_{sc}) を得ることができた。チタニウムブトキシドポリマー及びチタニウムブトキシドを用いた場合に比べ、電荷分離及び電荷輸送に適した微細で且つ共連続な相分離構造が形成されていることがSEMの観察結果より明らかになった。観察したSEM像を図4に示す。

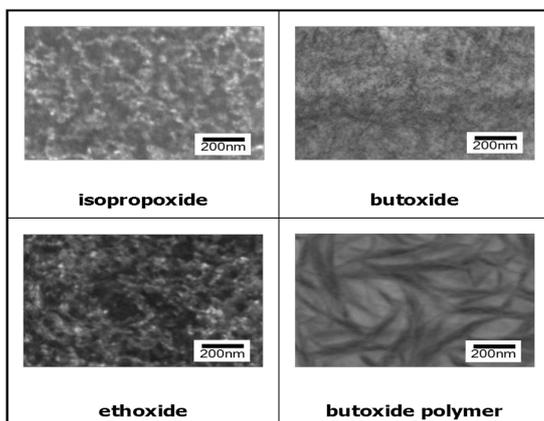


図4 発電層のSEM像

チタニウムイソプロポキシドとチタニウムブトキシドを用いた場合のポリマーのドメインサイズ(相分離サイズ)は20nm程度であり、励起子拡散長以内にポリマーのドメインサイズが制御されていることが確認された。また、 J_{sc} と発電層中の相分離構造モデルの関係を表1に示す。

表1 相分離構造と短絡電流密度の関係

Model	(A)	(B)	(C)
Phase Separation	coarse	medium	fine
Continuity	continuous	continuous	isolated
p/n Interfacial Length	low	medium	high
Current Density	low	high	low

一方、最も高い発電特性を得たチタニウムイソプロポキシドと一般的な電子アクセプターとして用いられているフルーレン誘導體(C60PCBM)においてそれらの太陽電池特性の比較を行った結果、有機電極を用いた全塗布型の素子において、ほぼ同等の短絡電流密度を得ることができた(図5)。

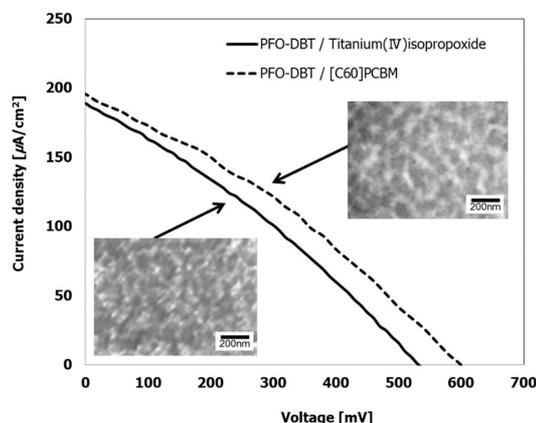


図5 従来材料との太陽電池測定の比較

(3) 電子輸送能の改善とタンデム化

光吸収量の増加による更なる発電特性の向上を目指し、発電層の厚膜化を行った。その結果、短絡電流密度の低下が起こり、従来のC60PCBMに比べ、電子輸送性が低いことが実験的に明らかとなった。そこでチタンアルコキシド中への酸化チタンナノ粒子の添加、混合により、電子輸送性の改善を目指した。湿式のビーズミルを用いて、種々の分散剤との組み合わせにより、チタンアルコキシド中への分散を検討した結果、平均粒子径が数10nmとなる分散条件の確立に成功。電子輸送性の改善により、従来の発電層を用いた場合に比べ、エネルギーレベルの整合性や発電層との親和性を考慮したバッファー層との組み合わせにより、最大2.6倍の発電効率の改善が実現した。光吸収端波長が900nm程度である電子ドナーポリマーを用いた発電素子

とのタンデム化により高い光電変換効率が得られることを発電層の光吸収スペクトルより説明することができた。

<引用文献>

J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency, Nat. Commun. 4, 2013, 1446

Takehito Kato and Shuzi Hayase, J. Electrochem. Soc., Quasi-solid dye sensitized solar cell with straight ion paths proposal of hybrid electrolyte for ionic liquid type electrolytes 154(1), 2007, B112-121

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Takehito Kato, Naoki Hagiwara, Eiji Suzuki, Yuki Nasu, Satoru Izawa, Kouichi Tanaka, Ariyuki Kato, Morphology Control for Highly Efficient Organic-Inorganic Bulk-Heterojunction Solar Cell based on Ti-Alkoxide, Thin Solid Films ~ International Journal on the Science and Technology of Condensed Matter ~, 査読有り, 600(1), 2016, 98-102 doi: 10.1016/j.tsf.2016.01.022

T. Kato, N. Hagiwara, E. Suzuki, Y. Nasu, S. Izawa and K. Tanaka, Morphology Control by the Centrifugation Method for Bulk Heterojunction Solar Cells, International Journal of Chemical Engineering and Applications, 査読有り, 7(5), 2016, 309-313, doi:10.18178/ijcea.2016.7.5.595

[学会発表](計21件)

加藤岳仁、有機系太陽電池とその高効率化、平成25年度応用物理学会北陸・信越支部講演会、2013年8月8日~2013年8月9日、長岡技術大学(新潟県・長岡市)

加藤岳仁、有機系太陽電池とその高効率化、平成25年度全国高等専門学校・長岡技大電気系教職員交流集会、2013年8月8日~2013年8月9日、長岡技術大学(新潟県・長岡市)

柴田直毅・関塚晃平・加藤岳仁、フレキシブル有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究、機械学会栃木ブロック講演会、2013年11月16日、帝京大学(栃木県・宇都宮市)

梅壽光大・加藤岳仁、可視光高透過型光電変換素子の開発、高専-TUT太陽電池合同シ

ンポジウム、2013年12月22日~2013年12月23日、木更津工業高等専門学校(千葉県・木更津市)

柴田直毅・関塚晃平・加藤岳仁、有機薄膜太陽電池の高効率化とフレキシブル化へのアプローチ、高専-TUT太陽電池合同シンポジウム、2013年12月22日~2013年12月23日、木更津工業高等専門学校(千葉県・木更津市)

Chn Kei Yew・Khoo ErSin・加藤岳仁、フレキシブル有機太陽電池との融合を目指した熱電変換シートの開発、高専-TUT太陽電池合同シンポジウム、2013年12月22日~2013年12月23日、木更津工業高等専門学校(千葉県・木更津市)

加藤岳仁、有機系太陽電池の高効率化とその展開、高専-TUT太陽電池合同シンポジウム、2013年12月22日~2013年12月23日、木更津工業高等専門学校(千葉県・木更津市)

加藤岳仁、有機系エネルギー変換素子の高効率化とその展開、産学連携環境エネルギーシンポジウム2014、2014年1月25日、小山工業高等専門学校(栃木県・小山市)

梅壽光大・加藤岳仁、可視高透過型光電変換素子の開発、産学連携環境エネルギーシンポジウム2014、2014年1月25日、小山工業高等専門学校(栃木県・小山市)

関塚晃平・柴田直毅・加藤岳仁、有機薄膜太陽電池の高効率化とフレキシブル化へのアプローチ、産学連携環境エネルギーシンポジウム2014、2014年1月25日、小山工業高等専門学校(栃木県・小山市)

Chn Kei Yaw・Khoo ErSin・加藤岳仁、フレキシブル有機太陽電池との融合を目指した熱電変換シートの開発、産学連携環境エネルギーシンポジウム2014、2014年1月25日、小山工業高等専門学校(栃木県・小山市)

加藤岳仁・梅壽光大・伊澤悟・田中好一・萩原直樹・加藤有行、金属アルコキッドを用いた有機無機ハイブリッド薄膜太陽電池の高効率化、電気化学会第82回大会、2015年3月15日、横浜国立大学(神奈川県・横浜市)

加藤岳仁・梅壽光大・伊澤悟・田中好一・萩原直樹・加藤有行、金属アルコキッドを用いた有機無機薄膜太陽電池の高効率化、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月13日、東海大学(神奈川県・平塚市)

加藤岳仁、次世代型エネルギー変換デバイスとその展望、環境エネルギーシンポジウム~とちぎのグリーンエネルギー化を目指して~、2015年1月24日、宇都宮大学(栃木県・宇都宮市)

加藤岳仁、有機無機ハイブリッド太陽電池の高効率化とその展開、高専-TUT合同シンポジウム、2014年12月22日、神戸市立高専(兵庫県・神戸市)

菊池巖・梅壽光大・加藤岳仁・加藤有行、遠心分離成膜法による相分離制御と太陽電池への展開、高専・TUT 太陽電池合同シンポジウム、2014 年 12 月 23 日、神戸市立高専（兵庫県・神戸市）

森大地・平野正敏・加藤岳仁・山下進・萩原直樹、フレキシブル太陽電池との融合を目指した熱電池変換シートの開発、高専・TUT 太陽電池合同シンポジウム、2014 年 12 月 23 日、神戸市高専（兵庫県・神戸市）

菊池巖・加藤岳仁、遠心分離成膜法による相分離制御、平成 26 年度日本機械学会関東支部栃木ブロック研究交流会、2014 年 10 月 25 日、帝京大学（栃木県・宇都宮市）
梅壽光大・加藤岳仁・萩原直樹、有機無機ハイブリッド太陽電池の高効率化に関する研究、平成 26 年 日本機械学会関東支部栃木ブロック研究交流会、2014 年 10 月 25 日、帝京大学（栃木県・宇都宮市）

N.Hagiwara1・K.Baiji・T.Kato・Y.Nasu・S.Izawa・K.Tanaka・A.Kato、Highly Efficient organic-inorganic Solar Cells, The 25th International Symposium on Transport phenomena、2014 年 11 月 6 日、Krabi,Thailand

②加藤岳仁・生沼千広・伊澤悟・田中好一・萩原直樹・加藤有行、ナノ粒子高分散金属アルコキシドを用いた有機無機薄膜太陽電池、応用物理学会、2016 年 3 月 19 日～2016 年 3 月 19 日、東京工業大学（東京都・目黒区）

〔産業財産権〕

出願状況（計 2 件）

名称：中空間・及び発電装置
発明者：加藤岳仁
権利者：独立行政法人国立高等専門学校機構
種類：特許
番号：特願 2014-057351
出願年月日：2014 年 3 月 20 日
国内外の別：国内

名称：電子素子
発明者：加藤岳仁・萩原直樹
権利者：独立行政法人国立高等専門学校機構、アシザワ・ファインテック株式会社
種類：特許
番号：特願 2014-165359
出願年月日：2014 年 8 月 15 日
国内外の別：国内

〔その他〕

<http://www.oyama-ct.ac.jp/M/kato/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 岳仁（KATO, Takehito）
小山工業高等専門学校・機械工学科・講師
研究者番号：90590125