

令和 2 年 5 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05963

研究課題名(和文) 逆型有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明を基軸とした高耐久性素子の創製

研究課題名(英文) Development of highly durable inverted thin film organic solar cell based on the elucidation of degradation mechanism

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ドナー材料P3HTと、多用されてきたアクセプター材料PCBMの代わりにノンフラーレンEH-IDTBRを用いたブレンド膜を有するバルクヘテロ接合型の逆型有機薄膜太陽電池は、光照射時間に伴い、短絡電流および曲線因子の低下によってエネルギー変換効率が大きく減衰した。光照射下での逆型OPVの交流インピーダンス分光の解析および素子動作部分のブレンド膜表面のAFM観察より、疑似太陽光に含まれる紫外線がブレンド膜にダメージを与えて電気抵抗が増加することが原因であり、キャリアのネットワーク構造が変化したためではないことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機薄膜太陽電池(OPV)の有機発電層は、電子供与体と電子受容体の2種類の有機化合物から構成され、材料の選択と組み合わせが性能を決める一因である。近年、OPVの電子受容体として広く用いられているPCBM等のフラーレン誘導体に代わる材料として非フラーレン化合物を用いた研究が盛んに行われており、エネルギー変換効率(PCE)の向上に関する多くの報告がある。しかし、光耐久性評価や性能劣化の原因究明についての報告は少なく、実用素子を目指す上で早急な対応が求められている。本研究では、高光耐久性を持つ素子の創製を志向して逆型有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明を行った。

研究成果の概要(英文)：In inverted bulk heterojunction organic thin film solar cells (OPV) using blended films consisted of a donor material P3HT and a non-fullerene EH-IDTBR instead of a widely used acceptor material PCBM, the energy conversion efficiency greatly attenuated because of decreases in short circuit current and fill factor. By means of AC impedance analysis of the inverted OPV under light irradiation as well as AFM observation of the blend film surface at OPV driving part, it was because ultraviolet rays contained in a solar simulator damage the blended film, increasing in the electrical resistance, but not because the network structure of the carrier transport changed.

研究分野：電気化学

キーワード：有機薄膜太陽電池 耐久性 劣化機構 バルクヘテロ接合 化学分析 フラーレン誘導体 共役系高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池(OPV)の有機発電層は、電子供与体と電子受容体の2種類の有機化合物から構成され、材料の選択と組み合わせが性能を決める一因である。近年、OPVの電子受容体として広く用いられているPCBM等のフラーレン誘導体に代わる材料として非フラーレン化合物を用いた研究が盛んに行われており、エネルギー変換効率(PCE)の向上に関する多くの報告がある^[1]。しかし、光耐久性評価や性能劣化の原因究明についての報告は少なく、実用素子を目指す上で早急な対応が求められている。

2. 研究の目的

有機薄膜太陽電池(OPV)の有機発電層は、電子供与体と電子受容体の2種類の有機化合物から構成され、材料の選択と組み合わせが性能を決める一因である。近年、OPVの電子受容体として広く用いられているPCBM等のフラーレン誘導体に代わる材料として非フラーレン化合物を用いた研究が盛んに行われており、エネルギー変換効率(PCE)の向上に関する多くの報告がある^[1]。しかし、光耐久性評価や性能劣化の原因究明についての報告は少なく、実用素子を目指す上で早急な対応が求められている。

3. 研究の方法

電子供与体P3HTと電子受容体EH-IDTBRのブレンド膜を有機発電層とした、実効面積 1cm^2 の逆型OPVを大気中で作製した。この素子に疑似太陽光($\text{AM1.5G-100}\text{mW}/\text{cm}^2$)を100時間連続照射し、電流密度-電圧(J-V)曲線の経時変化を測定することで耐久性評価を行った。また、光照射下での交流インピーダンス分光(測定周波数: $1\text{MHz} \sim 20\text{Hz}$)によるNyquistプロットの経時変化から、連続光照射に伴って内部抵抗が増加する箇所の特定を試みた。さらに、赤外線カットフィルター及びUVカットフィルターを挿入した疑似太陽光を照射したときのJ-V曲線の経時変化や、光照射前後での外部量子効率(IPCE)の波長依存を比較することで、赤外光や紫外光が素子性能に及ぼす影響について考察した。

4. 研究成果

Fig.2に、P3HT:EH-IDTBR素子のJ-V曲線の経時変化を示す。光照射時間に伴って短絡電流密度(J_{sc})および曲線因子(FF)の低下が見られ、結局、PCEが大きく減衰した。比較基準として作製したP3HT:PCBM素子においては、 J_{sc} の値が多少低下したものの、PCEの低下は僅かであった。これに呼応して、P3HT:PCBM素子のNyquistプロットの経時変化も僅かであった。しかし、P3HT:EH-IDTBR素子では、光照射時間の経過に伴ってNyquistプロット(Fig.3)の半円が大きくなった。Fig.3の挿入図に示した等価回路を用いてこのNyquistプロットをフィッティングしたところ、良い一致が見られ、光照射時間の経過に伴ってP3HT:EH-IDTBR膜由来の抵抗成分が増加していることが分かった。これらのことから、連続光照射によって観測されたJ-V曲線の湾曲は、光照射に伴うP3HT:EH-IDTBR膜の抵抗増加が原因であると云える。

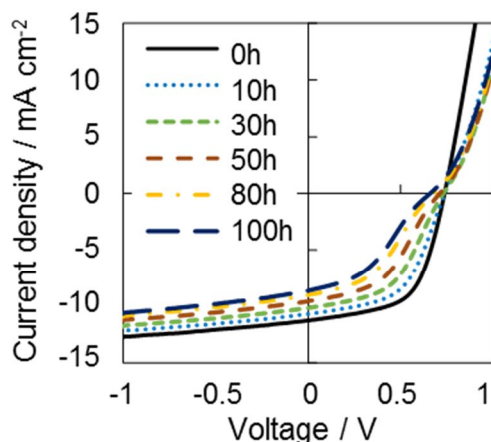


Fig.2 疑似太陽光照射下でのJ-V曲線の経時変化(P3HT:EH-IDTBR素子)

次に、赤外線や紫外線をカットした疑似太陽光を連続照射して、J-V 曲線の経時変化を観測した。赤外線をカットした場合でも J_{SC} と FF の低下が起こり、Fig.2 に示した疑似太陽光 AM1.5G-100 mW/cm² を照射の時と類似した減衰挙動が見られた。一方で、紫外線をカットした場合には、 J_{SC} が僅かに減少しただけで、PCE は比較的良好に保持された。これらの光照射条件下での PCE の経時変化を Fig.4 に示した。また、疑似太陽光 AM1.5G-100 mW/cm² を光照射した直後と 100 時間連続照射した後の IPCE スペクトルを Fig.5 に示した。光照射前後の P3HT:EH-IDTBR 膜の吸収スペクトルの形状及び吸光度がほとんど変化していないのに対して、この IPCE スペクトルは 400 nm ~ 600 nm の波長範囲で大きな減少が見られた。一方、紫外線をカットした場合には IPCE の低下は僅かであった。これらのことから、EH-IDTBR の紫外線による僅かなダメージが光生成キャリアの取出しを阻害したと云える。

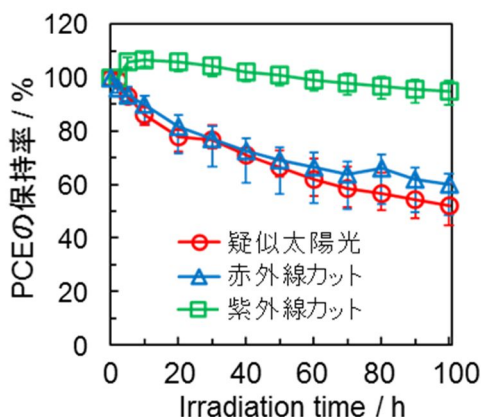


Fig.4 PCE 保持率の経時変化 (P3HT:EH-IDTBR 素子)

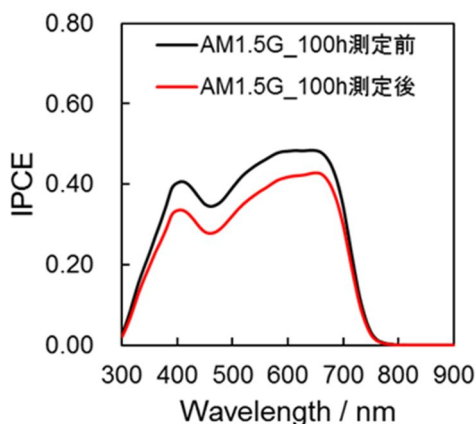


Fig.5 100h 測定前後の IPCE スペクトル (P3HT:EH-IDTBR 素子)

[1] G. Zhang, et al., *Chem. Rev.* **2018**, 118, 3447–3507.

[2] S. Holliday, et al., *Nat. Commun.* **2016**, 7:11585.

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 2 件)

1. A Nanopore analysis of blended organic semiconducting films to clarify photovoltaic performance, M. Karakawa, N. Ohmae, T. Nagai, T. Kusumi, T. Kuwabara, T. Taima, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Organic Electronics*, **2019**, 66, 76-80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.021>
2. Factors contributing to degradation of organic photovoltaic cells, M. Karakawa, K. Suzuki, T. Kuwabara, T. Taima, K. Nagai, M. Nakano, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Organic Electronics*, **2020**, 76, 105448. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105448>

〔学会発表〕(計 9 件)

- 1 . D : A1 : A2 三元系発電層を用いた逆型有機薄膜太陽電池の大気中作製, 大前直也, 辛川誠, 永井隆文, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信, 2017 年秋季第 78 回応用物理学会学術講演会 6a-A501-2, 2017, 9 月, 福岡国際会議場, 福岡.
- 2 . 長時間光照射した有機薄膜太陽電池の活性層材料の分析, 藤木卓郎, 辛川誠, 永井隆文, 桑

原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信, 電気化学会北陸支部大会, 2017, 11 月, 金沢大学, 石川.

3. ノンフラーレンアクセプターを用いた有機薄膜太陽電池の性能劣化原因の調査, 鈴木健司, 辛川誠, 當摩哲也, 高橋光信, 高分子討論会 2M03 (9/6 の北海道地震のために開催中止), 2018, 9 月, 北海道大学, 北海道.
4. 非フラーレンアクセプターを用いた有機薄膜太陽電池の耐久性評価, 鈴木健司, 辛川誠, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信, 電気化学会北陸支部大会, 2018, 9 月, 金沢大学, 石川.
5. Physical and chemical analysis inside of organic photovoltaic cells for clarify degradation factors, M. Karakawa, K. Suzuki, T. Taima, K. Nagai, M. Nakano, T. Yamaguchi, K. Takahashi, 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (MBE10), 2019, 6 月, 奈良.
6. Chemical and physical analysis of organic photovoltaic cells for high-durability, M. Karakawa, K. Suzuki, T. Taima, K. Nagai, M. Nakano, T. Yamaguchi, K. Takahashi, 15th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2019), 27-31 August 2019, Linköping, Sweden.
7. 発電層の D/A 比を変化させた逆型有機薄膜太陽電池の BHJ 構造と性能の相関, 玄田謙治, 辛川誠, 中野正浩, 當摩哲也, Shahiduzzaman Md., 高橋光信, 第 80 回応用物理学会 秋季学術講演会, 2019 年 9 月 18 日~21 日, 札幌.
8. 電子捕集層として ZnO を用いた逆型有機薄膜太陽電池の ZnO 製膜温度と光電変換特性の相関, 佐藤史哉, 中野正浩, 辛川誠, 當摩哲也, Shahiduzzaman Md., 西山了, 久住拓司, 高橋光信, 第 80 回応用物理学会 秋季学術講演会, 2019 年 9 月 18 日~21 日, 札幌.
9. 高分子半導体 P3HT の末端置換基が太陽電池特性に与える影響, 高崎瑛司, 辛川誠, 中野正浩, 當摩哲也, Shahiduzzaman Md., 高橋光信, 第 80 回応用物理学会 秋季学術講演会, 2019 年 9 月 18 日~21 日, 札幌.

〔図書〕(計 0 件)

〔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

辛川 誠 (KARAKAWA Makoto)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・准教授

研究者番号: 80452457

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Karakawa, N. Ohmae, T. Nagai, T. Kusumi, T. Kuwabara, T. Taima, T. Yamaguchi, K. Takahashi	4. 巻 66
2. 論文標題 A Nanopore analysis of blended organic semiconducting films to clarify photovoltaic performance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 76-80
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Karakawa, K. Suzuki, T. Kuwabara, T. Taima, K. Nagai, M. Nakano, T. Yamaguchi, K. Takahashi	4. 巻 76
2. 論文標題 Factors contributing to degradation of organic photovoltaic cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 105448
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105448	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鈴木健司, 辛川誠, 當摩哲也, 高橋光信
2. 発表標題 ノンフラーレンアクセプターを用いた有機薄膜太陽電池の性能劣化原因の調査（発表番号2M03）
3. 学会等名 高分子討論会（9/6の北海道地震のために開催中止）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木健司, 辛川誠, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信
2. 発表標題 非フラーレンアクセプターを用いた有機薄膜太陽電池の耐久性評価
3. 学会等名 電気化学会北陸支部秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大前 直也, 辛川 誠, 永井 隆文, 桑原 貴之, 當摩 哲也, 高橋 光信
2. 発表標題 D: A1: A2三元系発電層を用いた逆型有機薄膜太陽電池の大気中作製
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤木卓郎, 辛川誠, 永井隆文, 桑原貴之, 當摩哲也, 山口孝浩, 高橋光信
2. 発表標題 長時間光照射した有機薄膜太陽電池の活性層材料の分析
3. 学会等名 電気化学会北陸支部
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	桑原 貴之 (Kuwabara Takayuki) (80464048)	金沢大学・物質化学系・准教授 (13301)	
研究 分担者	辛川 誠 (Karakawa Makoto) (80452457)	金沢大学・新学術創成研究機構・准教授 (13301)	