

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：10106  
 研究種目：基盤研究(C) (一般)  
 研究期間：2017～2019  
 課題番号：17K06336  
 研究課題名(和文) 機能性両面受光型有機系太陽電池の研究

研究課題名(英文) Study for new type of organic solar cells

## 研究代表者

金 敬鎬 (KIM, KYUNG HO)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70608471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本申請課題では、低温成膜可能な優れた電気・構造的特性を持つ新規ナノ構造を有する酸化物(又は水酸化物)とポリマー電極を作製・評価することで機能性両面受光型有機系太陽電池の研究開発を目指した。簡単かつ安価な様々な溶液法を用いてナノシート構造の水酸化ニッケル膜や銅ドーブに伴うナノ構造体の制御(沈殿法)、酸化ニッケルの電気化学的特性に及ぼす熱処理温度と亜鉛ドーブの影響(ゾルゲル)、球状構造の酸化銅の形態制御による光学特性(化学溶液堆積)及び新しいポリマー(PEDOT-TMA)薄膜へのUV-Ozone処理による表面濡れ性の制御について研究を行った。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

安心・安全と環境への負荷の両面から、再生可能エネルギー資源として太陽電池に大きな期待が寄せられている。従来の一面受光型と異なり両面受光型有機系太陽電池の開発のために、様々なナノ形態を有する酸化物(又は水酸化物)及びポリマー電極を応用する研究は、従来の報告例の無い独創的な試みであり、新しい構造を有する有機系太陽電池の開発のみならず、触媒、擬似キャパシタ、エレクトロクロミックデバイスなどの幅広い応用分野の高性能化にも期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this proposal, the hierarchical structured metal oxide (or hydroxide) and polymer electrode were fabricated and investigated their properties for development of dual-typed organic solar cells.

We investigated the morphological evolution of nanosheet-structured Ni(OH)<sub>2</sub> prepared by precipitation method. With increasing reaction times, the nanosheet became interconnected with each other, resulting in the formation of curved nanolayered structure. After addition of Cu dopant, the morphology of the Ni(OH)<sub>2</sub> nanostructures could be easily tuned from a curved nanolayered structure to nanolayer-staking structure. The transparency in the visible region, uniformity and electrochemical performance of the NiO thin films prepared by sol-gel spin-coating method were enhanced with addition of Zn dopant. Sphere-like structured CuO prepared by chemical bath deposition using simple aqueous solution of copper acetate monohydrate had excellent UV-Vis. Light filtration efficiency.

研究分野：材料

キーワード：太陽電池 ナノ構造体 酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギー資源として太陽電池は、安心・安全と環境への負荷が少ないことから大きな期待が寄せられている。簡単かつ安価な作製方法を用いた種々の酸化物(又は水酸化物)の形態を制御することで、太陽電池の低コスト化や高性能化、素子の柔軟性を実現することが可能である。また、従来のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)と対照的に、腐食性が少ない新しいポリマー材料であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-テトラメタクリレート(PEDOT-TMA)に関する研究が必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、様々な溶液プロセスを用いて新規ナノ構造を有する水酸化物(又は酸化物)及び導電性ポリマー電極を作製し、その特性を評価することで機能性両面受光型有機系太陽電池の開発を目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 水酸化ニッケルの作製

酢酸ニッケル四水和物とヘキサメチレンテトラミンを超純水に溶解させ、室温で1時間攪拌した。沈殿法により90度で反応させた後、遠心分離機を用いて得られる粉体はエタノール溶液に分散させた後ドロップキャスト法を用いて水酸化ニッケル膜を作製した。

### (2) 酸化ニッケルの作製

酢酸ニッケル四水和物を2-メトキシエタノールに溶解させ、60度で1時間攪拌した後、室温で24時間エイジングした。また、酢酸亜鉛二水和物をドーパントとして添加した。ニッケル/亜鉛のモル比は10/1である。スピコーティング法で成膜した膜は大気中で乾燥・熱処理を行った。

### (3) 酸化銅の作製

酢酸銅水合物を超純水に溶解・攪拌した後、溶液中にフッ素トープ酸化スズ付きガラス基板を水平に設置し、化学溶液堆積を用いて40-60度で成膜させた。

### (4) 導電性ポリマーの作製

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-テトラメタクリレート(PEDOT-TMA)に種々の溶媒を添加した後、スピコーティング法で成膜した膜は大気中、60度で乾燥させた。

### (5) 特性評価

得られた試料の特性は、X線回析(XRD)により結晶構造、電界放出型走査型電子顕微鏡(FESEM)により表面形態、エネルギー分散型X線分光法(EDS)により組成分析、分光光度計により光学的特性、フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)により化学状態、サイクリックボルタンメトリー(CV)により電気化学的特性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 水酸化ニッケルの特性評価

新規ナノ水酸化ニッケルの研究はワイドバンドギャップを有するp型の光電極及び対極としての応用が期待される。本研究課題では、簡単な沈殿法を用いて作製した水酸化ニッケルの成長温度および時間の変化にともなう形態的特性を評価した[1]。反応初期過程では、溶液中で均一な核生成反応により直径30-100nmのナノ粒子が形成された後、界面エネルギーを最小化するように2次元のナノシート(nanosheet)へ成長した。その後、ナノシート(厚さ:~20nm)が連続的に相互接続した構造を有するベータタイプの水酸化ニッケル膜を低温かつ簡単な溶液プロセスで様々な基板上に成膜可能であり(図1(ア))、センチメートル単位の自己支持性(self-supporting film)を示した。また、簡単に大気中で熱処理することで、サブナノ粒子で構成されたナノシート構造の酸化ニッケル膜を得ることが可能であることも分かった。

次に、ドーパントとして銅を微量添加することにより、アルファタイプの水酸化ニッケルは形態変化(相互接続したナノシート構造からナノレイヤー積層構造(nanolayer-stacking structure))とそれに伴う表面積の制御が可能になった(図1(イ))[2]。階層的ナノ構造を有する水酸化ニッケルは、広い表面積や優れた電気化学的特性が期待できるため、触媒、擬似キャパシタ、エレクトロクロミックデバイスなどの幅広い分野への応用展開も期待できる。

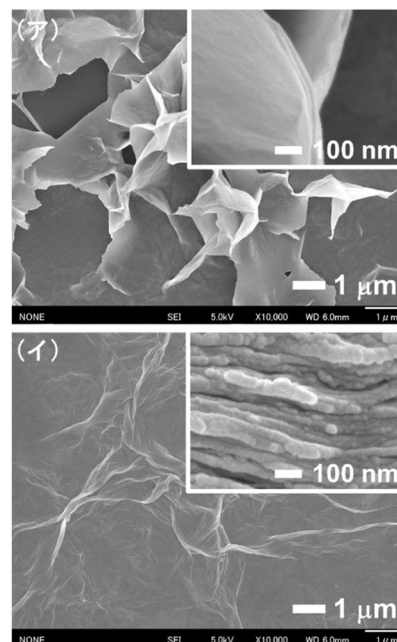


図1 水酸化ニッケル(ア)と銅をドーパした水酸化ニッケル(イ)のFESEMイメージ

## (2) 酸化ニッケルの特性評価

装置のコストは低く、生産性の高いゾルゲルスピニング法で作製した酸化ニッケル薄膜のナノ構造体の形態および電気化学的特性に及ぼす熱処理の影響を調べた。

酸化ニッケル薄膜はナノパーティクルで構造され、ナノパーティクルの大きさは熱処理温度の上昇に伴い増加した。電気化学的特性はサイクリックボルタムメトリー (CV) に測定した結果、得られた電流密度は熱処理温度によって異なり、300度で熱処理を行った酸化ニッケル薄膜が最も良い特性を示した (図2(ア))。

また、得られた酸化ニッケル薄膜は膜の均一性に改善が必要なため、亜鉛ドーパントの添加により、薄膜の均一性や透過率の改善、電気化学的特性の向上を得ることが可能であることが分かった (図2(イ)) [3]。

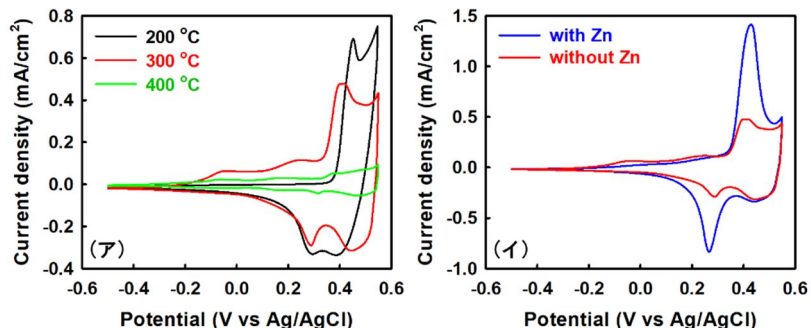


図2 異なる熱処理温度 (ア) とドーブ有無 (イ) による酸化ニッケル薄膜の CV 曲線

## (3) 酸化銅の特性評価

可視領域での高い吸収率を持つことが可能である狭いバンドギャップ (optical bandgap : 1.3~1.7 eV) を有する p 型酸化銅の研究開発は、有機系太陽電池および n-p 接合ダイオード型太陽電池のエネルギー変換効率の向上が期待できる。

本研究課題では、他の研究と比べて比較的簡単な溶液条件を用いて作製した酸化銅の形態変化に及ぼす成長温度の影響について調べた結果、成長温度 40 度ではマイクロメートルオーダーのシート構造の水酸化銅の形成が、50 度ではロッド系のナノパーティクルが集まった球状の酸化銅が形成されることが分かった。シート構造の水酸化銅に比べ、球構造の酸化銅が高い吸収率を有する。特に 60 度で成長した球状の酸化銅膜は 350-600 nm の波長領域で、他の温度で成長させた膜と比べて優れた光透過 (light filtration efficiency) 特性を示した (図3) [4]。

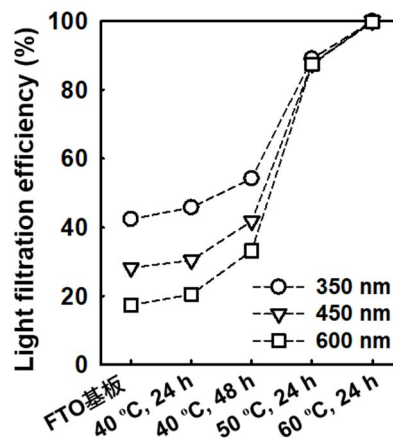


図3 酸化銅の光透過特性

## (4) 導電性ポリマーの特性評価

低コスト、簡単なプロセス、高い可視透過率と優れた安定性をもつ高機能性ポリマーに関する研究は、新たな機能を有するフレキシブルディスプレイや電気化学デバイスへの応用展開も期待できる。本研究課題では、両面受光型の色素増感太陽電池を実現するための基礎的検討として新しい導電性ポリマーである PEDOT-TMA を様々な基板 (ガラス、透明電極付きガラス、透明電極付きポリエチレンナフタレート (PEN) など) 上にスピニング法により作製した後、赤外線オゾン (UV-Ozone) 処理効果について調べた [5]。異なる基板の粗さによらず、攪拌時間を制御することで、全ての基板上に均一な薄膜の作製が可能になった。次に、UV-Ozone 処理により PEDOT-TMA の膜厚に与える影響は少なく、可視光領域での透過率が向上した。また、接触角の測定結果、超親水性 (superhydrophilicity) を示し、UV-ozone 処理にともなう表面濡れ性の制御が可能であることが分かった。次に、異なる溶媒の PEDOT-TMA への影響を調べた結果、エタノールを用いた場合、膜均一性の向上により可視光領域での高い透過率を示すことで有機系太陽電池への応用が可能である。

### < 引用文献 >

- [1] K.H. Kim, M. Mikami, Y. Abe, M. Kawamura, T. Kiba, *Thin Solid Films*, 654 (2018) 49-53.
- [2] K.H. Kim, M. Mikami, Y. Abe, M. Kawamura, T. Kiba, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 7655-7662.
- [3] K.H. Kim, M. Kahuku, Y. Abe, M. Kawamura, T. Kiba, *International Journal of Electrochemical Science*, 15 (2020) 4065-4071.
- [4] K.H. Kim, Y. Kanamaru, Y. Abe, M. Kawamura, T. Kiba, *Materials Letters*, 265 (2020) 127424-1-4.
- [5] S. Tsuji, K.H. Kim, Y. Abe, M. Kawamura, T. Kiba, *Proceedings of the International Display Workshops*, 24 (2017) 600-602.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kyung Ho Kim, Moe Mikami, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba	4. 巻 13
2. 論文標題 Structural and electrochemical properties of nanolayer-stacking structured copper-doped nickel hydroxide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Electrochemical Science	6. 最初と最後の頁 7655-7662
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.20964/2018.08.10	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kyung Ho Kim, Moe Mikami, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba	4. 巻 654
2. 論文標題 Morphological evolution of self-supporting nickel hydroxide nanostructures prepared by a facile wet-chemical method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 49-53
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） org/10.1016/j.tsf.2018.03.084	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 Kyung Ho Kim, Yuta Kanamaru, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba	4. 巻 265
2. 論文標題 Morphological evolution of bilayer-structured copper oxide from ribbon-like-structured copper acetate hydroxide with varying growth temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 127424-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2020.127424	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 Kyung Ho Kim, Mei Kahuku, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba	4. 巻 15
2. 論文標題 Improved electrochromic performance in nickel oxide thin film by Zn doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Electrochemical Science	6. 最初と最後の頁 4065-4071
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.20964/2020.05.28	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Kyung Ho Kim, Kazuhiro Taguchi, Yoshio Abe, Kawamura Midori, Takayuki Kiba
2. 発表標題 Effects of annealing temperature on electrochemical properties of nickel oxide nanostructures
3. 学会等名 ICSM 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Moe Mikami, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba, Kyung Ho Kim
2. 発表標題 Synthesis and characterization of nickel hydroxide nanostructures prepared by chemical bath deposition
3. 学会等名 IMID 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shotaro Tsuji, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba, Kyung Ho Kim
2. 発表標題 A comparative study of various poly(3,4-ethylenedioxythiophene) transparent conductive polymers prepared on flexible substrates
3. 学会等名 IMID 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三上 萌、金 敬鎬、阿部良夫、川村みどり、木場隆之
2. 発表標題 化学溶液堆積法を用いた水酸化ニッケル-酸化銅ナノ構造体の作製とその特性評価
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 辻翔太郎、金 敬鎬、阿部良夫、川村みどり、木場隆之
2. 発表標題 ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)の光・電気的特性に及ぼす界面活性剤の影響
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Moe Mikami, Kyung Ho Kim, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba
2. 発表標題 Morphological properties of nickel hydroxide nanosheets prepared by solution growth
3. 学会等名 The 24th International Display Workshops (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shotaro Tsuji, Kyung Ho Kim, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba
2. 発表標題 Effect of UV-Ozone treatment on properties of poly(3,4-ethyenedioxythiophene)-tetramethacrylate prepared on various substrate materials
3. 学会等名 The 24th International Display Workshop (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kyung Ho Kim, Mei Kahuku, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Takayuki Kiba
2. 発表標題 Influence of annealing temperature and dopant on characteristic of nickel oxide thin films
3. 学会等名 TACT2019 International Thin Films Conference (国際学会)
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----