

令和 4 年 4 月 22 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04241

研究課題名（和文）有機薄膜太陽電池による室内光エネルギーハーベスティングのための基盤技術創出

研究課題名（英文）Creation of fundamental technology for indoor light energy harvesting using organic thin-film solar cells

研究代表者

多田 和也（Tada, Kazuya）

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90305681

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：無修飾フラレンを用いた有機薄膜太陽電池は、有機薄膜太陽電池で通常使用される化学修飾型フラレンには見られない耐熱性を有する。この起源について、太陽光～室内光にわたる広い照射光強度範囲の動作特性や膜の微視的な構造と関連付けて調査した。一方、等価回路モデル構築には等価回路中の各パラメータの正確な見積もりが必要となる。これまで用いられてきた非線形最小二乗法の原理的な欠点を解消するベイズ推定法による等価回路パラメータ推定に初めて成功した。また、LED照明の調光に使用される事の多いPWM変調が太陽電池の発電特性に与える影響や、電気泳動堆積法による太陽電池用有機材料の製膜についても検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

IoTの実現に不可欠な無線センサーノードのエネルギー源として、エネルギーハーベスティングデバイスを用いた環境エネルギーの利用に注目が集まっています。環境エネルギーの中でも、屋外や工場、事務所などといった場所では、エネルギー密度が高く、アクセスも容易な光エネルギーが第一の選択肢といえます。本研究では、このような目的に有機太陽電池を上手に利用する上での基本的な技術を開発しました。

研究成果の概要（英文）：Organic thin-film solar cells based on unmodified fullerenes exhibit thermal robustness not found in those with chemically modified fullerenes, which are commonly used in organic thin-film solar cells. The origin of this property was investigated in relation to the operating characteristics over a wide range of light intensities from sunlight to indoor light and the microscopic structure of the films. On the other hand, the construction of an equivalent circuit model requires an accurate estimation of each parameter in the equivalent circuit. I succeeded for the first time in estimating equivalent circuit parameters by the Bayesian estimation method, which solves the principle drawback of the nonlinear least-squares method used until now. It is also studied the effect of PWM modulation, which is often used for dimming LED lighting, on the power generation characteristics of solar cells and the film formation of organic materials for solar cells by electrophoretic deposition.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機太陽電池 室内光エネルギー・ハーベスティング ベイズ推定 無修飾フラレン 電気泳動堆積法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

IoT の実現に不可欠な無線センサーノードのエネルギー源として、エネルギーハーベスティングデバイスを用いた環境エネルギーの利用に注目が集まっている。環境エネルギーの中でも、屋外や工場、事務所などといった場所では、エネルギー密度が高く、アクセスも容易な光エネルギーが第一の選択肢といえる。塗布型有機薄膜太陽電池は、室温付近での印刷法により作製が可能であるため、樹脂基板上にロール・ツー・ロール方式で生産することで画期的な低環境負荷・低コスト型の太陽電池が実現可能である。近年性能向上の著しいペロブスカイト型太陽電池も類似の特徴を持つが、鉛など毒性元素の溶出の危険性が否定できない。毒性元素が含まれないことは、塗布型有機薄膜太陽電池の工学上の大きな利点である。

塗布型有機薄膜太陽電池の発電層は、ドナー性 (p 型) とアクセプター性 (n 型) の有機半導体の混合物を塗布することで得られるが、アクセプター性のもはフルーレンを用いることが一般的である。本分野では、無修飾フルーレンである C₆₀ や C₇₀ は一般的な有機溶媒への溶解度が低いことから、溶解度を高めた化学修飾フルーレンを用いることと、太陽電池に適した微視的構造を実現するためにハロゲン化物の溶媒が使用されることが「常識」となっている。これに対し、申請者は従来の常識を破り非ハロゲン系溶媒である 1,2,4-トリメチルベンゼン (TMB) を利用することで、無修飾のフルーレンを用いた塗布型有機薄膜太陽電池が実現できることを見出した。この申請者が独自に開発した材料システムはフルーレンの化学修飾など化学合成に伴う資源とエネルギーを削減でき、溶媒自体の環境毒性 (温暖化効果や生体への毒性) の大幅な低減を可能とする。

2. 研究の目的

低環境負荷・低コストである新型太陽電池の一種に、ドナー性有機半導体とフルーレンの複合体を用いた塗布型有機薄膜太陽電池がある。(図1)本研究分野における「常識」として、「ハロゲン系溶媒を使用し」「化学修飾を施したフルーレンを用いなければならない」というものがある。これに対し申請者は、ある種の非ハロゲン系溶媒によって無修飾フルーレンを用いた塗布型有機薄膜太陽電池が実現できることを明らかとした。本研究ではこの材料系を中心に、塗布型有機薄膜太陽電池について太陽光～室内光にわたる広い照射光強度範囲の動作を記述する等価回路を確立するための検討などを行い、有機薄膜太陽電池を低環境負荷・低コスト型室内光エネルギーハーベスティングデバイスとして活用するための技術的基盤を創出することを目的とした。

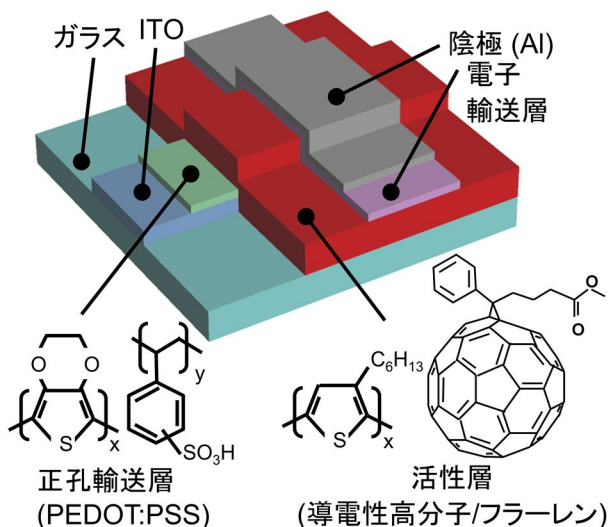


図1 典型的な塗布型有機薄膜太陽電池の構造

3. 研究の方法

無修飾フルーレンを用いた有機薄膜太陽電池は、有機薄膜太陽電池で通常使用される PCBM などの化学修飾型フルーレンには見られない耐熱性を有する。この起源について、太陽光～室内光にわたる広い照射光強度範囲の動作特性や膜の微視的構造と関連付けて調査した。膜の微視的構造の分析については、原子間力顕微鏡による表面観察を行った。

一方、等価回路モデル構築には等価回路中の各パラメータの正確な見積もりが必要となる。これまで本分野ではしばしば、等価回路中の直列抵抗や並列抵抗が簡易的に電流・電圧特性の傾斜の逆数として求められてきたが、その妥当性について太陽電池の等価回路の厳密解の側面から詳しい検討を行った。さらに、この厳密解の数値計算法を発展させることにより、これまで用いられてきた非線形最小二乗法の原理的な欠点を解消するベイズ推定法による等価回路パラメータ推定を試みた。

その他、LED 照明の調光に使用される事の多い PWM 変調が太陽電池の発電特性に与える影響や、電気泳動堆積法による太陽電池用有機材料の製膜についても検討を行った。

4. 研究成果

(1) 等価回路モデルに関する成果

図 2 に示す太陽電池の等価回路は電流 電圧特性曲線から直感的な情報を引き出すために有用である。しかしながら、この電流電圧特性の解はよく知られている初等的関数では表せないという難点がある。

そのため、有機材料などの新規材料を用いた太陽電池研究ではしばしば、図 3 に示すように素子開放時と素子短絡時における I-V 曲線の傾斜の逆数 dV/dI を直列抵抗 R_s や並列抵抗 R_p として表示する簡易的な方法を用いる慣習があるが、このような値が実際の回路パラメータである直列抵抗 R_s や並列抵抗 R_p とどのように異なるかについて、Lambert の W 関数を用いた厳密解を用いて検討を行った。

具体的には、すでに知られている dV/dI の表式は、実際に表計算ソフトなどで計算する場合にオーバーフローしやすいという問題があることを明らかとした。これを回避するべく、新たに導いた式を用いた。数値例から、素子開放時と素子短絡時の電流 - 電圧特性曲線の傾きの逆数 (dV/dI) と、等価回路における直列および並列抵抗の間には無視できない誤差があることと、特に素子開放時の dV/dI の変化は単純に抵抗成分に帰することができない可能性があることを指摘した。すなわち、上記の簡易的な方法では等価回路における直列および並列抵抗を決めることはできず、曲線フィッティングなどにより決定する必要があることを示した。

また、太陽電池の電流 電圧曲線から等価回路パラメータを抽出する方法として、データ駆動型分析の一手法であるベイズ推定によるものを実証した。通常この種のパラメータ抽出に使われる非線形最小二乗法が、初期値に依存する点推定を与えるため、初期値の手作業による調整が必須で推定誤差も得られないのに対して、今回実証した手法では手作業による初期値の調整が殆ど不要で、推定誤差も得られるという特徴を持つ。(図 4)

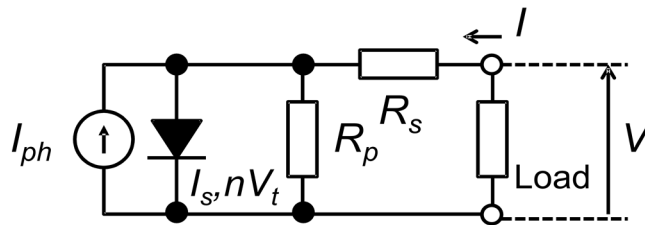


図 2 太陽電池の 1 ダイオード等価回路モデル

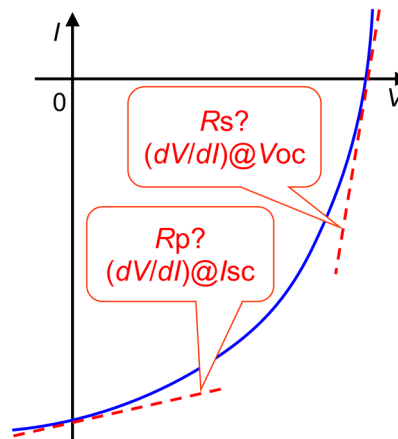


図 3 簡易的な R_s と R_p の計算法

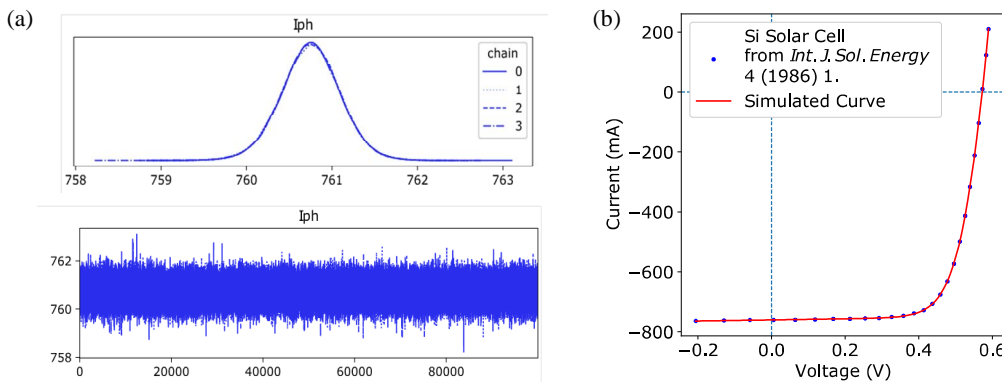


図 4 (a)ベイズ推定によるパラメータ同定の一例。上段：確率分布，下段：計算機実験の様子（実際には 5 個のパラメータを同時に同定する） (b)実験値との比較

さらに、この手法を S 字型の I-V 特性曲線を再現する対向 2 ダイオードモデルにおけるパラメータ抽出に拡張することができた。元の 1 ダイオードモデルが 5 個のパラメータからなるのに比べて、対向 2 ダイオードモデルではパラメータ数が 8 個となる。これは探索空間の次元が 5 から 6 に増えたことに相当する。目視ではほとんど違いの分からない曲線も弁別するなど、高い能力を有する方法であることが分かった。

有機太陽電池を室内光エネルギー・ハーベスティング素子として電子回路に組み込む際には、広い範囲の照射光強度において等価回路パラメータがどのように変化するかを正確に知る必要がある。このような目的のために、これらの研究成果は役立つと考えられる。

(2) フラーレンの置換基の有無が有機薄膜太陽電池の特性に与える影響

共役ポリマーを PTB7-Th とし、フルーレン C_{70} の可溶性を増すために化学修飾された C_{70} -PCBM と無修飾の C_{70} を用いた太陽電池の特性の比較を行った。以前に PTB7: C_{70} 複合体を

用いた有機薄膜太陽電池が PTB7:C₇₀-PCBM 複合体を用いたものに比べて耐熱性がより高いことを見出していた。PTB7-Th を用いた場合にも同様に無修飾の C₇₀ を用いたほうが耐熱性が高く、また PTB7 を用いた場合に比べて耐熱性がより高いことが分かった。熱処理に伴う複合体薄膜の表面の変化を AFM により観察したところ、特性が劣化する温度で熱処理した PTB7:C₇₀-PCBM 薄膜には、フラレーンの凝集によるものと考えられる凹凸が観察された。

また、これらの系について低照度特性の比較も行った。C₇₀-PCBM 複合体を用いたものは 1 sun 照射下でのパワー変換効率が C₇₀ 複合体を用いたものよりも低かったが、開放単電圧 Voc が高かった。このため、低照度にしていくと Voc が高いということが利点となり、室内光程度である 0.001 sun のレベルでは C₇₀-PCBM 複合体を用いたものの方、パワー変換効率が高くなることが分かった。

(3) PWM 変調が太陽電池の発電特性に与える影響

LED 照明の調光に使用される事が多い、PWM 変調をされた照射光下では図 5 に示すように平均照度に対してピーク照度が 10~100 倍となるという、自然光はもとより蛍光灯などの従来型の照明光源にもない、強い強度変調が行われている。一般に、室内光用途の太陽電池では、照射光強度が高くなると発電効率が低下する。室内光向け a-Si 太陽電池の PWM 変調下での特性を測定したところ、図 6 に示すように平均強度が同じ場合、デューティ比が高い変調下では連続光照射に比べて発電効率が顕著に低いことが分かった。

(4) 電気泳動堆積法による π 共役ポリマー：無修飾フラレーン複合体製膜

無修飾フラレーンについて 1,2,4-トリメチルベンゼンという良溶媒が存在することは、たまたまめぐり合わせた僥倖というほかなく、他の難溶性溶媒についてこのような溶媒が見出せるかどうかは分からない。電気泳動堆積法は、希薄溶液から再沈法によってコロイド懸濁液を調製し、成膜に用いるために、より適用範囲の広い方法であり、その開発は重要である。この項目では、電気泳動堆積法による POT-co-DOT と称する

共役ポリマーと無修飾フラレーンである C₆₀ との複合体を製膜する際に、懸濁液中の仕込み量と出来上がった膜とでは材料の比率が顕著に異なることを見出した。

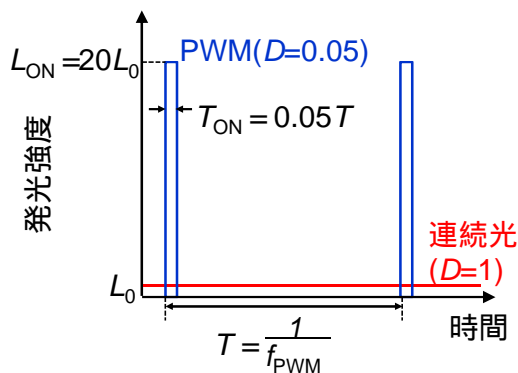


図 5 平均強度 L_0 の連続光と PWM 変調光 ($D=0.05$) の波形

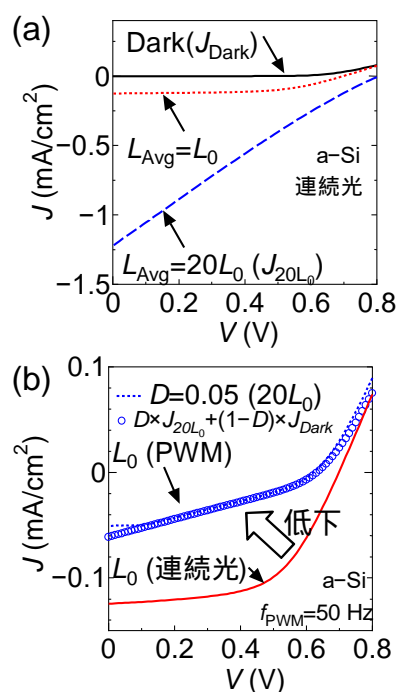


図 6 a-Si 太陽電池における光源の PWM 変調の影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10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 Tada Kazuya	4. 巻 218
2. 論文標題 Bayesian Estimation of Equivalent Circuit Parameters of Photovoltaic Cell with S Shaped Current?Voltage Characteristic	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 2100403 ~ 2100403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssa.202100403	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 Tada Kazuya	4. 巻 727
2. 論文標題 Performance evaluation method of dye-sensitized solar cell under modulated illumination	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 2 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2021.1946960	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 Tada Kazuya, Fujimoto Daiya	4. 巻 61
2. 論文標題 Different colloidal particle formation process between conjugated polymer and unmodified C ₆₀ in preparation of suspension for electrophoretic deposition by reprecipitation method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SE1002 ~ SE1002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac4167	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 Tada Kazuya	4. 巻 705
2. 論文標題 Effect of fullerene substituent on low-light characteristics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 65 ~ 70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15421406.2020.1741825	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 Tada Kazuya	4. 巻 14
2. 論文標題 Bayesian estimation of equivalent circuit parameters of photovoltaic cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 046502(5 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abeb25	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 荒川巧, 多田和也	4. 巻 139
2. 論文標題 LEDを用いた簡易型分光感度特性測定装置の改良	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電気学会論文誌C	6. 最初と最後の頁 1527 ~ 1528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejieiss.139.1527	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 Tada Kazuya	4. 巻 59
2. 論文標題 Effect of fullerene substituent on thermal robustness in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDD03(4 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab4edd	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 Tada Kazuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Lighting flicker: a blind spot in indoor photovoltaic cell characterization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 024005(4 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ab6fb2	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 Kazuya Tada	4. 巻 215
2. 論文標題 What Do Apparent Series and Shunt Resistances in Solar Cell Estimated by I-V Slope Mean?: Study with Exact Analytical Expressions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi A	6. 最初と最後の頁 1800448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssa.201800448	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 Kazuya Tada	4. 巻 14
2. 論文標題 Calculation of Error in Series/Shunt Resistance Estimated from Current-Voltage Slope Using Exact Analytical Expressions with Roberts g-Function	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering	6. 最初と最後の頁 333-334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tee.22813	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24件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 ベイズ推定法を用いた太陽電池の等価回路パラメータの抽出
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 有機薄膜太陽電池の低環境負荷化と室内光発電への応用
3. 学会等名 令和3年電気関係学会関西連合大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 S字 I-V特性を有する太陽電池の等価回路パラメータのベイズ推定法を用いた抽出
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Tada and D. Fujimoto
2. 発表標題 Different Colloidal Particle Formation Process between Conjugated Polymer and C60 in Preparation of Suspension for Electrophoretic Deposition by Reprecipitation Method
3. 学会等名 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Tada
2. 発表標題 Extraction of equivalent circuit parameters of photovoltaic cell from current-voltage characteristic using Bayesian estimation
3. 学会等名 India-Japan Workshop on 'Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation' (IJWBME 2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Tada
2. 発表標題 Extraction of equivalent circuit parameters of photovoltaic cell with S-shaped current-voltage characteristic using Bayesian estimation
3. 学会等名 2021 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 PWM照明下における室内光向け太陽電池の特性評価
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 難波克好, 多田和也
2. 発表標題 印加電圧の違いによる電気泳動堆積法を用いた導電性高分子製膜の考察
3. 学会等名 2020年電子情報通信学会総合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤本乃哉, 多田和也
2. 発表標題 導電性高分子: C60複合体電気泳動堆積膜の組成比の推定
3. 学会等名 2020年電子情報通信学会総合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤本乃哉, 多田和也
2. 発表標題 再沈法により作製した導電性高分子:C60複合微粒子中のC60の分散状態
3. 学会等名 令和2年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuya Tada
2. 発表標題 Effect of fullerene substituent for thermal robustness in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells
3. 学会等名 The International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuya Tada
2. 発表標題 Effect of Fullerene Substituent on Low-Light Characteristics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells
3. 学会等名 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 高分子:フラレンバルクヘテロジャンクション型太陽電池の低照射光強度特性におけるフラレン置換基の効果
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 有機薄膜太陽電池の室内光エネルギー・ハーベスティング応用に関する研究
3. 学会等名 第321回電気材料技術懇談会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒川巧, 多田和也
2. 発表標題 LEDを用いた簡易型分光感度特性測定装置の開発
3. 学会等名 第320回電気材料技術懇談会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤本乃哉, 多田和也
2. 発表標題 電気泳動堆積法による導電性高分子:C60複合体薄膜の作製
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 難波克好, 多田和也
2. 発表標題 電気泳動堆積法を用いた導電性高分子製膜に対する印加電圧の効果
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒川巧, 多田和也
2. 発表標題 改良型簡易型分光感度特性測定装置の無線化と再現性の評価
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuya Tada
2. 発表標題 Relationship between series resistance in solar cell estimated from current-voltage slope at open-circuit condition and that in equivalent circuit
3. 学会等名 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuya Tada
2. 発表標題 Polymer Solar Cell Using Unmodified Fullerene Prepared with Non-halogenated Solvent
3. 学会等名 India-Japan Workshop on 'Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation' (IJWBME 2018) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 無修飾フラーレンを用いた有機薄膜太陽電池の作製とその特性
3. 学会等名 有機EL討論会 第27回例会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 短絡及び開放時のI-Vスロープから求めた太陽電池の直/並列抵抗における誤差の計算
3. 学会等名 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒川巧, 多田和也
2. 発表標題 LEDを用いた簡易型分光感度特性測定装置の改良
3. 学会等名 平成30年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 多田和也
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第318回電気材料技術懇談会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者：82名、技術情報協会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 983
3. 書名 導電性材料の設計，導電性制御および最新応用展開	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------