

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560297

研究課題名(和文) カーボンナノチューブをコアとした有機薄膜太陽電池の研究

研究課題名(英文) Studies on organic solar cell using carbon nanotube as a core

研究代表者

曾我 哲夫 (SOGA TETSUO)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：20197007

研究成果の概要(和文)：有機系太陽電池はシリコン系に代わる安価な太陽電池として期待されているが、材料の抵抗が高く変換効率が低下するという問題がある。本研究ではカーボンナノチューブが高い導電性を持つことに着目し、カーボンナノチューブをコアとした有機太陽電池の変換効率向上を目指した。その結果、二酸化チタン多孔質の色素増感太陽電池にカーボンナノチューブを適量添加することによって、吸着色素量の増大により短絡電流が増加して変換効率が向上した。バルクヘテロ構造高分子系有機太陽電池の有機層にカーボンナノチューブをしても変換効率の向上は確認できなかったが、正孔輸送層への添加や層構造の有機太陽電池への添加により変換効率は向上した。

研究成果の概要(英文)：Organic solar cells have attracted attention as a cheap solar cell instead of Si-based ones. But the high resistance of organic materials is a problem to get a high efficiency. The purpose of this research is the improvement of organic solar cell by using a highly conducting carbon nanotube as a core. It was found that the short circuit current of TiO₂-based solar cell is increased by the increase of amount of adsorbed dye, resulting in the improvement of solar cell efficiency. The solar cell efficiency was degraded by introducing carbon nanotube in the active layer with bulk heterojunction, but was increased by adding carbon nanotube in the hole transporting layer or layer-structure organic solar cell.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：有機太陽電池、カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

将来のエネルギー源として太陽エネルギーが期待されており、太陽の光エネルギーから電気エネルギーの変換を行う高性能の太

陽電池の研究開発が必要である。近年二酸化チタン多孔質を用いた色素増感太陽電池やフラーレン誘導体と高分子をブレンドしたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池等の

有機太陽電池が盛んに研究されている。しかし、これらの太陽電池の変換効率はシリコン太陽電池には及ばず実用化には至っていない。変換効率を低下させる主な原因としては、これらの有機系材料は電気抵抗が高く、色素増感太陽電池では多孔質を構成するナノ粒子の連結が悪く光励起によって生成された電子が電極まで到達する前に再結合してしまい、有機薄膜太陽電池においても無秩序に形成された電子供与性（ドナー）材料と電子受容性（アクセプタ）材料のヘテロ界面のために生成された電子や正孔が電極まで到達する前に再結合してしまうことが挙げられる。そこで変換効率の向上には導電性の良いカーボンナノチューブをコアとして用い、アクセプタ材料とドナー材料を規則的に配列した構造が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では二酸化チタン系の色素増感太陽電池と導電性高分子を用いる有機薄膜太陽電池を対象とし、従来の二酸化チタン多孔質や高分子の混合（ブレンド）という無秩序なバルクヘテロ接合界面ではなく、導電性が良いカーボンナノチューブをコアとすることによる有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した。

3. 研究の方法

(1) カーボンナノチューブの合成

カーボンナノチューブの合成は超音波熱分解スプレー法によって行った。エタノールを超音波ネブライザで気化し、電気炉内に設置された加熱した石英管にスプレーした。石英管の中にはシリコンやガラス基板が設置され、スプレーすることによりカーボンナノチューブの合成を行った（図1）。金属触媒は酢酸コバルトと酢酸モリブデンのエタノール溶液へのディップコートにより作製した。基板の場所、合成温度、触媒金属の濃度や種類等の条件を変化させ、ラマン散乱、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡等で評価を行った。

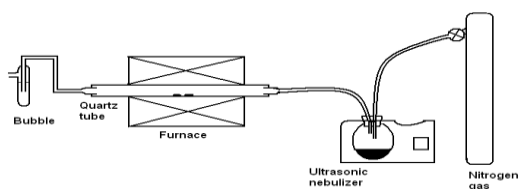


図1 カーボンナノチューブ合成の装置

(2) 色素増感太陽電池の作製

二酸化チタンパウダー (P25)、アセチルアセトン、ポリエチレングリコールを材料としてペーストを作製し、スキージ法で透明導電膜付ガラス基板 (FTO ガラス基板) に塗布した後、450°Cで焼成し、N719色素を吸着させた後にPt付のガラス基板との間にヨウ素系の電解液を封入して太陽電池を作製した。本研究ではペーストに単層カーボンナノチューブを添加し、二酸化チタン薄膜の表面形状と太陽電池特性の変化を明らかにした。

(3) 導電性高分子を用いた有機太陽電池の作製

透明導電膜付ガラス基板 (ITO ガラス基板) に PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) をスピンコートで成膜した後、フラーレン誘導体である PCBM([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester) と P3HT(poly 3-hexylthiophene) をオルトジクロロベンゼン(o-DCB)に溶解してスピンコート法で塗布した。その後、乾燥して熱処理を行い、Alを真空蒸着により形成することにより太陽電池を作製した。本研究では PEDOT:PSS 層、及び PCBM:P3HT ブレンド層にカーボンナノチューブを添加して太陽電池特性の変化を調べた。また、ブレンドの影響を最小限に抑えるために n 型 Si 基板上にカーボンナノチューブを添加した P3OT(poly 3-octylthiophene) を塗布することによっても太陽電池を作製した。

4. 研究成果

(1) カーボンナノチューブの合成

基板を酢酸コバルトと酢酸モリブデン溶液にディップする時間を長くしたところ、カーボンナノチューブの直径は増加した。これは、触媒金属の凝集が起こったためであることが透過電子顕微鏡観察から示唆された。ディップする時間が 10 分の時、有機太陽電池に有用な単層カーボンナノチューブが合成できることが、ラマン散乱測定や透過電子顕微鏡観察から明らかになった。ラマン散乱では、 1590cm^{-1} 付近に強く鋭い G バンドのピークと 250cm^{-1} 付近に RBM によるピークが観測された。また、透過電子顕微鏡とラマン散乱の RBM ピークより、得られた単層カーボンナノチューブの直径は $0.8\sim 1.2\text{nm}$ であることが判明した。触媒である Mo と Co の比によっても得られるカーボンナノチューブの特性は大きく変化した。

さらに、超音波熱分解スプレー法によりフェロセンと酢酸コバルトを添加したエタノールを FTO ガラス基板にスプレーすることにより、カーボンナノチューブ薄膜を作製した。電気炉の中央に基板を置いた場合は多層カ

ーボンナノチューブであったが、電気炉の出口付近の下流側に置いた場合は単層カーボンナノチューブが得られた。透明導電膜に単層カーボンナノチューブの形成することによって光の透過率は低下したが、オゾン処理によって元の透過率まで改善することが確認でき、FTO ガラス基板に本方法で単層カーボンナノチューブを成膜することにより、透過率を低下させることなくシート抵抗を下げるができることが示唆された。

(2) 色素増感太陽電池の高効率化

酸化チタンペーストに高い導電性を有するカーボンナノチューブを加えることによってカーボンナノチューブ表面に二酸化チタンを形成し、表面積の増大と導電性向上による太陽電池の効率向上を目指した。そこで、従来の色素増感太陽電池ペーストに添加する単層カーボンナノチューブの量を変化させて太陽電池の短絡電流、開放電圧、フィルファクター(FF)、変換効率を調べた。カーボンナノチューブの添加により開放電圧はほとんど変化しないが、短絡電流は徐々に増加することが確認された。一方、カーボンナノチューブの添加と共に FF は徐々に低下することにより、カーボンナノチューブを添加しない場合の変換効率は 5.6%であったが、1mw%添加した場合は 6.0%まで向上するが、1mw%以上の添加では変換効率は徐々に低下した。これは、カーボンナノチューブの添加により表面の凹凸が大きくなり、表面積が増大して色素の吸着量が増え、短絡電流の増加に繋がったものと考えられる(図2)。今回は FF の低下により変換効率の増加は約 0.4%に留まったが、四塩化チタン処理等でリーク電流の増加を防ぐことができれば、さらなる効率の向上が期待できることが示された。

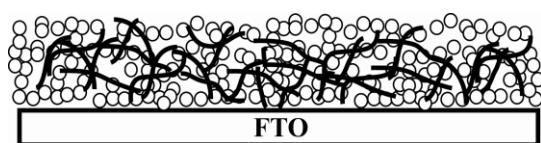


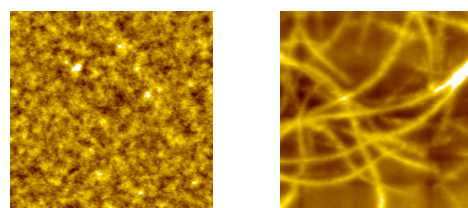
図2 カーボンナノチューブを添加した二酸化チタン多孔質薄膜

(3) 導電性高分子を用いた太陽電池の高効率化

P3HT:PCBM: o-DCB=15mg:15mg:1ml の溶液にカーボンナノチューブ分散液(o-DCB:SWCNT=5ml:1.5mg)の添加し、カーボンナノチューブ添加量の異なるP3HT:PCBMブレンド膜を作製した。AFM 観察により、添加量が 0.25wt%以下では比較的平坦な表面が得られたが、0.5wt%以上でカーボンナノチューブ

ブのネットワークが観測された(図3)。これは単層カーボンナノチューブがバンドルを形成しているものである。カーボンナノチューブの添加量を変化させて太陽電池を作製したところ、カーボンナノチューブの添加により変換効率は低下した。これはカーボンナノチューブを介した電極金属との短絡が原因と考えられ、カーボンナノチューブを含む有機薄膜の上にカーボンナノチューブを含まない有機層を成膜したところ、短絡電流、開放電圧、FF が改善され、変換効率の向上が確認された。

一方、正孔輸送層として用いる PEDOT:PSS 層にカーボンナノチューブを添加し、P3HT:PCBM 有機薄膜太陽電池への添加量依存性を明らかにした。カーボンナノチューブの添加と共に添加量 0.5 wt%まで PEDOT:PSS の抵抗率は徐々に減少した。しかし、太陽電池の変換効率は 0.25wt%が最大で、0.5wt%では減少した。これは添加量 0.5wt%では並列抵抗が減少したためであり、この原因は AFM 観察より表面に露出したカーボンナノチューブによる短絡が示唆された。そこで、このリーク電流を低減するために正孔輸送層と発電層の間にカーボンナノチューブを混合しないキャップ層を導入した。その結果、キャップ層の形成によりカーボンナノチューブを覆うことができ、リーク電流を低減できることを確認した。しかし、キャップ層での光の吸収によって透過率が減少し、短絡電流は減少した。キャップ層での吸収をできるだけ少なくするために粘度が小さい PEDOT:PSS を用いることにより、光の透過率が高く膜厚を薄いキャップ層を成膜することが可能となり、変換効率の向上が可能となった。



(a)無し (b)有り

図3 有機薄膜太陽電池の AFM 写真 (a)カーボンナノチューブ無し、(b)カーボンナノチューブ有り(0.5wt%)

次に、有機薄膜太陽電池へカーボンナノチューブ添加した時のナノチューブの表面への露出の影響を最小にするために、Si 基板上にスプレー熱分解法で合成したカーボンナノチューブを添加した有機薄膜(P30T)を成膜することにより太陽電池を作製した。カーボンナノチューブとしては単層と多層の両者を添加した。作製した太陽電池の変換効率は 0.98%であり、カーボンナノチューブを混

合しない場合と比べて高い変換効率が得られた。これは、エネルギーバンド図から、光吸収により有機薄膜で生成された電子が単層カーボンナノチューブの添加によって導電のパスが形成され、電子の導電性が向上されたためであることが示された。

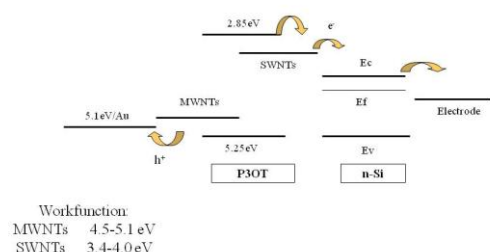


図4 カーボンナノチューブ添加 P3OT/Si のエネルギーバンド図

(4)まとめ

色素増感太陽電池と導電性高分子を用いた有機薄膜太陽電池において、カーボンナノチューブを添加する効果を明らかにした。色素増感太陽電池においては、カーボンナノチューブを適量添加することにより、表面積の増大と導電パスの形成により変換効率の向上が確認できた。導電性高分子を用いた有機薄膜太陽電池においては、ブレンド層へのカーボンナノチューブの添加により導電性の向上は確認できたものの、カーボンナノチューブ露出による電極金属や上部の有機薄膜への接触によるリーク電流が増加し、率が向上しない場合もあることが確認された。超音波熱分解スプレー法で作製したカーボンナノチューブは有機薄膜太陽電池の効率向上に有用であった。また、同方法で作製したカーボンナノチューブ薄膜は高い光透過率を示した。今後はカーボンナノチューブを添加することによる有機太陽電池材料の規則的配列によってさらなる変換効率向上が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

①I. Khatri, S. Adhikari, H. R. Aryal, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, Improving photovoltaic properties by incorporating both single walled carbon nanotubes and functionalized multiwalled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett., Vol. 94,

2009, 査読有り, 093509 (1-3).

②I. Khatri, T. Soga, T. Jimbo, S. Adhikari, H. R. Aryal, M. Umeno, Synthesis of single walled carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis method, Diamond and Related Materials, Vol. 18, 2009, 査読有り, 319-323.

③I. Khatri, N. Kishi, J. Zhang, T. Soga, T. Jimbo, Simultaneous formation of both single- and multi- wall carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, 2011, 査読有り, 020213 (1-3).

〔学会発表〕(計6件)

①加藤慎也, PEDOT:PSS/単層カーボンナノチューブを正孔輸送層に用いた有機薄膜太陽電池における特性のキャップ層厚さの依存性、第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月19日、東海大学、神奈川県。

②T. Soga, Advancement of nanostructured organic solar cell, International conference on Nanoscience and Nanotechnology, 2008年11月19日、シヤアラム、マレーシア(招待講演)。

〔図書〕(計1件)

①I. Khatri and T. Soga, Springer, Carbon and Oxide Nanostructures (Carbon Nanotubes Towards Polymer Solar Cell), 2010, pp.101-123.

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称:カーボンナノチューブの製造方法及び製造装置

発明者:曾我哲夫

権利者:名古屋工業大学

種類:特許

番号:特願2008-134922

出願年月日:2008年5月23日

国内外の別:国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

曾我 哲夫 (SOGA TETSUO)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号:20197007

(2)研究分担者

無し