

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760257

研究課題名(和文)有機/カーボンナノチューブハイブリッドを用いた新規フレキシブル光電変換素子の研究

研究課題名(英文)Flexible photovoltaic devices with composite thin film of organic materials and carbon nanotubes

研究代表者

岸 直希 (KISHI, NAOKI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70470044

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高耐久、高効率な有機薄膜太陽電池の実現を目指し、高分子/カーボンナノチューブ複合層を導入した逆型構造有機太陽電池の高効率化を行った。導電性高分子であるPEDOT:PSSとカーボンナノチューブを複合した薄膜を正孔輸送層として用い、さらにそれとキャップ層を組み合わせることで逆型構造有機薄膜太陽電池の特性が改善されることを明らかにした。またPEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合薄膜の均一性の簡易評価手法確立を目指し、走査型電子顕微鏡の帯電コントラスト像観察を試みた。観察条件の検討の結果試料照射電流が重要なことを明らかにし、帯電コントラスト像観察が有用なことを示した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we have investigated the inverted type organic solar cells with composite thin films of polymer materials and carbon nanotubes. It was found that the inverted type polymer solar cells are improved by introducing hole transport layer of PEDOT:PSS and carbon nanotubes with additional cap layer. We have also investigated that dispersion of carbon nanotubes in the PEDOT:PSS and carbon nanotube composite thin films by charge contrast imaging using SEM. We found that incident current to the samples is an important parameter to obtain charge contrast images of the composite films. The present results indicate that charge contrast imaging using SEM is a useful way to characterize homogeneity in composite thin films of PEDOT:PSS and carbon nanotubes.

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：太陽電池 有機薄膜 カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は軽量、フレキシブルといった特長を持ち、また低コストプロセスによる作製が期待できるため新規な太陽電池として注目されている。しかしながら広く普及しているシリコン系太陽電池と比べ、現状でエネルギー変換効率が低くその改善が求められている。これまで特に太陽電池に用いる新規な有機材料の開発や、新たな太陽電池構造の探索といったアプローチを中心としてエネルギー変換効率向上に向けた研究が行われてきた。一方で有機薄膜太陽電池の実用を考えた場合、エネルギー変換効率だけでなく太陽電池の耐久性も重要となる。有機薄膜太陽電池は用いる有機材料の劣化、また電極の酸化などが原因でシリコン系太陽電池と比べ耐久性が低く、その改善も課題となっている。そのため高効率に加え高耐久性の両面を実現した有機薄膜太陽電池作製手法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、高耐久、高効率を両立した有機薄膜太陽電池を実現することを目的とし、従来の有機薄膜太陽電池構造に比べ耐久性の高いことが知られている逆型構造有機太陽電池構造(T. Kuwabara et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 92 (2008) 1476.)をベースとし、その高効率化技術開発を行った。特にカーボンナノチューブと高分子を複合した薄膜を太陽電池構造内に用いる点を特徴とし、その特性改善を目指した。カーボンナノチューブは有機薄膜太陽電池に用いる有機材料と比べて高い導電性を持つ。そのためカーボンナノチューブの複合化により抵抗の低減が望まれ、有機薄膜太陽電池の特性改善が期待できる。またカーボンナノチューブとの複合薄膜はウェットプロセスにて容易に成膜できることも有利な点となる。一方でカーボンナノチューブと高分子複合薄膜においては、いかにカーボンナノチューブが高分子内に均一に分散しているかがその特性を左右する。本研究では有機薄膜太陽電池の正孔輸送層に用いられる代表的な高分子である PEDOT:PSS (Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) - poly (styrenesulfonate)) とカーボンナノチューブ複合薄膜内におけるカーボンナノチューブ分散状態の簡易な評価手法の確立も目指した。

3. 研究の方法

逆型構造有機薄膜太陽電池の更なる高効率化を目指し、正孔輸送層に PEDOT:PSS とカーボンナノチューブの複合薄膜を挿入した。素子の構造を図 1 に示す。ITO/ガラス基板上へゾルゲル法を用い電子輸送層となる酸化チタン薄膜を形成し、その上にスピコート法を用いて P3HT (Poly(3-hexylthiophene))

と PCBM ([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester) のブレンド膜からなる光電変換層を形成した。さらにその上に正孔輸送層となる PEDOT:PSS とカーボンナノチューブの複合薄膜をスピコート法により形成し、陽極となる Au 電極を真空蒸着法により形成し、太陽電池構造とした。疑似太陽光照射時の太陽電池特性を評価することにより、複合薄膜正孔輸送層導入の効果、カーボンナノチューブ量依存性などを明らかにした。

また、PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合薄膜内のカーボンナノチューブ分散状態を簡易に直接評価するため、SEM による帯電コントラスト像観察を行った。この手法は電子線照射時における帯電状態の差を利用した観察法であり、複合薄膜の評価方法として提案されている (K. T. Chung et al., J. Appl. Phys., 54 (1983) 6099.)。またこの手法では複合薄膜表面に露出したカーボンナノチューブだけでなく、薄膜中に存在するカーボンナノチューブの分散状態の直接観察も期待できる。本研究では PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合薄膜において明瞭なコントラスト差が現れる SEM 観察条件を見出し、PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ薄膜中の分散状態の直接観察を試みた。

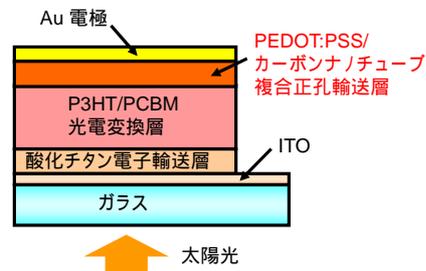


図 1. PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合正孔輸送層を導入した逆型構造有機薄膜太陽電池の構造図

4. 研究成果

逆型構造有機薄膜太陽電池の正孔輸送層に PEDOT:PSS とカーボンナノチューブを複合させた薄膜を用い、カーボンナノチューブの複合化が太陽電池特性に与える影響について検討した。図 2 に疑似太陽光照射時の電流電圧特性のカーボンナノチューブ導入量依存性を示す。カーボンナノチューブ導入により短絡電流密度の改善が確認された。しかしながら導入量を 0.5wt% と大きくしたときは整流性が低下し、またフィルファクター、開放電圧が低下した。そのためエネルギー変換効率は少量のカーボンナノチューブ導入時には改善が見られたが、過剰量の導入では逆に変換効率が低下することが明らかとなった。また太陽電池特性の光照射時間依存性を調べることにより太陽電池の耐久性の評価

を行った結果、太陽電池特性の安定性に関してもカーボンナノチューブ導入量が過剰量の場合には低下することが明らかとなった。

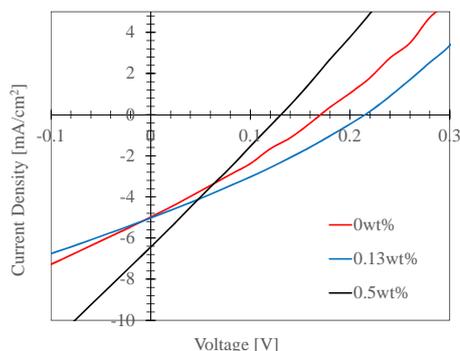


図 2. 疑似太陽光照射時の太陽電池の電流電圧特性のカーボンナノチューブ導入量依存性

カーボンナノチューブ導入量を 0.5wt% と大きくした場合に整流性が低下した原因として、光電変換層に接触する複合正孔輸送層内のカーボンナノチューブ量が増えたことが考えられる。そのためこれを防ぐために、光電変換層と複合正孔輸送層の間に PEDOT:PSS からなるキャップ層を導入し、逆型構造太陽電池におけるその効果を検証した。図 3. に太陽電池の電流電圧特性のキャップ層導入依存性を示す。カーボンナノチューブ導入量は 0.5wt% とした。キャップ層の導入により整流性が改善され、また短絡電流密度、フィルファクター、開放電圧の向上が確認され、エネルギー変換効率が改善された。連続光照射による耐久性の評価を行った結果、キャップ層の導入は安定性の向上にも寄与することも確認された。以上から逆型構造太陽電池において、PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合正孔輸送層とさらにキャップ層を組み合わせることで導入することにより特性が改善されることを明らかにした。

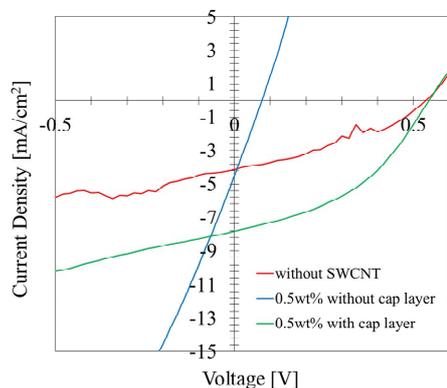
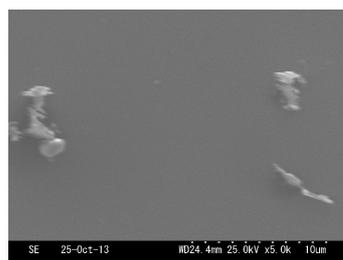


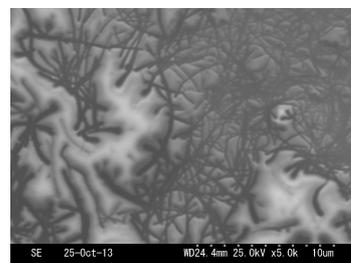
図 3. 疑似太陽光照射時の太陽電池の電流電圧特性のキャップ層導入依存性

一方で、カーボンナノチューブ/高分子複

合薄膜を太陽電池に応用する場合、複合薄膜におけるカーボンナノチューブの分散状態の評価が不可欠である。本研究では SEM における帯電コントラスト像観察による分散状態の直接評価を試み、その有用性を検討した。

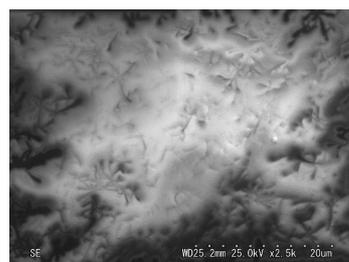


(a) 0.5pA

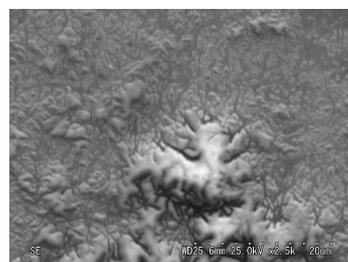


(b) 110pA

図 4. PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合薄膜の SEM 帯電コントラスト像の試料照射電流依存性



(a) 0.13wt%



(b) 0.25wt%

図 5. PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合薄膜の SEM 帯電コントラスト像のカーボンナノチューブ量依存性

コントラスト像観察を用いることにより複合薄膜表面だけでなく内部に存在するカー

ボンナノチューブも評価できることが期待できる。ガラス基板上にスピンコート法により成膜した PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合薄膜の観察条件を検討した。その結果、観察条件としては特に試料照射電流が重要なことが明らかとなった。図4に PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合薄膜の試料照射電流依存性を示す。得られる像は試料照射電流に依存し、110pA と大きくしたときに複合薄膜内に存在するカーボンナノチューブ束を明瞭に確認することができる。図5に複合薄膜中のカーボンナノチューブ導入量依存性を示す。導入量に依存し、複合薄膜内のカーボンナノチューブ量が変わることが確認できる。また導入量が多い試料では、カーボンナノチューブが疎な部分と密な部分が見られることがわかる。以上のように、帯電コントラスト像観察がカーボンナノチューブ/高分子複合薄膜における分散状態評価に有用なことを示した。

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)

[学会発表](計4件)

“ PEDOT:PSS/カーボンナノチューブ複合薄膜の走査型電子顕微鏡を用いた評価 ”
岸直希、岩月大吉、斎藤毅、曾我哲夫
第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014年3月17日～20日

“ ポリマー/カーボンナノチューブ複合層を持つ逆型構造有機薄膜太陽電池の作製 ”
内村和広、岸直希、斎藤毅、曾我哲夫
第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013年9月16日～20日

“ PEDOT:PSS/単層、多層カーボンナノチューブ複合膜を正孔輸送層に用いた有機薄膜太陽電池 ”
岸直希、林純輝、斎藤毅、曾我哲夫、神保孝志
第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学、2013年3月11日～13日

“ PEDOT:PSS/単層、多層カーボンナノチューブ複合正孔輸送層を持つ有機薄膜太陽電池の作製と評価 ”
岸直希、林純輝、斎藤毅、曾我哲夫
日本学術振興会 第175委員会 第9回次世代の太陽光発電システムシンポジウム、京都テルサ、2012年5月31日～6月1日

6. 研究組織

(1)研究代表者

岸直希 (KISHI NAOKI)