

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04929

研究課題名(和文)三元混合有機層を用いた透明太陽電池の開発

研究課題名(英文)Study on transparent organic solar cells with ternary mixture layer

研究代表者

田中 仙君 (TANAKA, Senku)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：20397855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、可視光の一部を透過しつつも発電能力をもつ半透明有機太陽電池の高効率化に取り組んだ。当初目指していた三元混合層(ベースとなるバルクヘテロ型有機半導体層に対して適切な分子をドーピングした層)による高効率化については、素子形成過程における熱処理が性能を大幅に劣化させることがわかった。これを回避するための素子形成過程および素子構成を検討したが、研究期間中に決定的な解決策は得られなかった。一方で、半透明太陽電池への光照射方向と発電特性の関係を詳細に調べることで、発電状況下での電荷の移動特性についての知見が得られることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会にとって再生可能エネルギーの有効利用は必須の基盤技術となる。本研究では、再生可能エネルギー源の一つである太陽電池の活躍の場を拡大させる半透明有機太陽電池の効率向上を目指した。本研究成果において、半透明太陽電池そのものの効率向上を達成するには至らなかったが、動作環境下の半透明太陽電池内での電荷の移動のしやすさを評価する手法を見出した。太陽電池内の電荷移動は太陽電池の効率に直接関係するため、この手法を用いることで、電荷の移動に適した太陽電池構造の探索が進展すると期待される。

研究成果の概要(英文)：We studied to improve the efficiency of semi-transparent organic solar cells. Our initial goal was to increase efficiency using a ternary-mixed layer (a layer in which appropriate molecules are doped into the bulk hetero-junction organic semiconductor layer). We found that the heat treatment during the device fabrication process significantly degraded the cell performance. We investigated the process and device configuration to avoid this problem. However, we were unable to find a definitive solution during the research period. On the other hand, by investigating the relationship between light-irradiation direction on semi-transparent solar cells and their photovoltaic characteristics, we could gain insight into the charge transfer characteristics under operating conditions.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜太陽電池 半透明太陽電池

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギー源として、太陽電池が果たすべき役割は年々高まっている。一般的な太陽電池は無機半導体であるシリコンが用いられているが、有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池にも注目が集まっている。有機薄膜太陽電池は、軽量、フレキシブル、意匠性の高さなどの特長を持つ。ただし、有機分子の狭い光吸収領域や、導電性の低さによる厚膜化の困難さなどは、エネルギー変換効率の面だけから考えると欠点となっていた。しかしこれらを逆手に取れば、建物の壁や窓、インテリアとして使えるようなカラフルで半透明な太陽電池としての応用が期待される。ただし、透明性と光電変換効率はトレードオフの関係にあるので、実用化のためには、限られた光吸収でいかに高効率な発電を行うかが問題となっていた。

可視光を透過する透明太陽電池に関する研究は、有機系に限らず無機太陽電池でも報告されていたが、可視光領域の平均透過率 50%以上をもつ透明太陽電池の研究報告は少なかった。^[1]しかし、赤外光領域に吸収極大を持つ低バンドギャップ太陽電池材料の充実と、一重項励起子分裂 (SF) を利用した有機太陽電池の研究が徐々に進展してきた。また、透明太陽電池では、有機層を挟む電極自体も透明である必要があるが、炭素系材料や金属ナノワイヤ、導電性高分子などといった新しい透明電極材料の利用が可能となってきた。これら各要素技術研究の発展により、透明有機太陽電池研究の機は熟しつつあった。

2. 研究の目的

- (1) 本研究では、赤外光領域に吸収極大をもつ低バンドギャップ光電変換層に SF を起こす高バンドギャップ分子をドーピングした三元透明光電変換層による高効率透明太陽電池の開発を目的とした。低バンドギャップ材料層の膜厚と SF を起こすドーパント分子の濃度とを最適化することで、可視光領域での光吸収の抑制と光電変換効率の向上の両立が可能であると考えた。
- (2) また、透明太陽電池素子は、両面が透明電極であるという構造的な特徴から、光照射方向による発電特性を比較することで、有機層内での電荷生成過程について詳細な検討が可能となると考えた。有機層内での電荷生成過程の詳細を理解することは、半透明太陽電池の最適化に必須である。また、不透明な有機太陽電池の高効率化に対しても有用である。そこで、半透明太陽電池の光電変換特性の光照射方向依存性について詳細な検討を行うことも目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、低バンドギャップ材料によるヘテロ接合に高バンドギャップ分子をドーピングした三元混合透明光電変換層というコンセプトの実証と、高効率透明太陽電池の開発を目指した。この目的を達成するために、(1) 低バンドギャップ材料への高バンドギャップ分子ドーピングによる SF 効果の検証 (2) 半透明太陽電池の光電変換特性の光照射方向依存性についての検証 の二項目について実施した。以下で各項目の具体的な研究内容について示す。

(1) 低バンドギャップ材料への高バンドギャップ分子ドーピング

まず、低バンドギャップ材料のみの透明太陽電池の作製に取り組んだ。低バンドギャップ材料としては、太陽電池として実績のあるポリマー材料を中心に検討を進めた。ただし、可視光透過率を高めるため、可視光領域の平均透過率が 60%以上となる条件で材料探索を行い、これと並行して、SF を起こすことが知られている典型的な分子および類似分子と低バンドギャップ材料の混合膜を用いて、SF による電荷生成効果を検証した。

(2) 半透明太陽電池の光電変換特性の光照射方向依存性

半透明太陽電池に対して、基板側電極 (下部電極) 方向からと大気側電極 (上部電極) 方向の二通りの方向から光照射を行い、それぞれの場合について光電変換特性を観測した。また、光電変換層の膜厚の異なる素子への照射効果について電荷生成効率のシミュレーションを行い、計算結果と測定結果を比較することで、有機層内での電荷移動効率について検討した。

4. 研究成果

(1) 三元混合有機層を用いた透明太陽電池

まず、ホストとなる低バンドギャップ混合層をもつ太陽電池を作製した。低バンドギャップ材料には、電子供与体として、導電性高分子の一種である Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl)] (PCE10) を、電子受容体として、3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-

5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-diithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene (ITIC-2F) もしくはフラレン誘導体の一種である [6,6]-Phenyl C₇₁ Butyric Acid Methyl Ester (PC71BM) を用いた。まずこれらの混合溶液からバルクヘテロ太陽電池を作製した。下部透明電極には錫添加参加インジウム (ITO) を、上部透明電極にはカーボンナノチューブ (CNT) シートを銀ナノワイヤで修飾した電極を用いた。図 1 に作製した半透明太陽電池の一例を示す。有機層は PCE10: ITIC-2F バルクヘテロ層である。図 2 に光電流-電圧特性を示す。比較のために、上部電極として金電極を用いた場合の特性も示している。CNT 透明電極の場合、短絡電流密度と曲線因子が大幅に低下し、開放電圧も下がる。種々の作製条件を検討したが、CNT 電極を銀ナノワイヤで修飾する際に必要な加熱が素子性能を大幅に劣化させることが分かった。



図 1 半透明太陽電池の外観

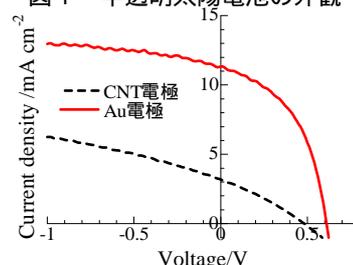


図 2 光電流-電圧特性

SF 効果の検証のため、PCE10:PC71BM バルクヘテロ層ヘルブレンあるいはペリレン誘導体を種々の濃度でドーピングし、光電変換特性を測定した。ルブレン、およびペリレン誘導体いずれの場合も、PCE10 に対して 0.8~1.3wt% の割合でドーピングしたときに短絡電流密度の平均値に向上がみられ、開放電圧も上昇する傾向がみられた。しかし、ドーピング量を増やすといずれの特性値も低下していく傾向があった。この程度の微量なドーピングでは光吸収への影響は非常に限定的であり、ドーパント分子の光学特性による向上というよりも、微量のドーパント分子の存在による膜構造の変化が効率向上に寄与していることが示唆された。想定していた SF 効果を得るためには、導電性高分子自身の中に SF を起こす構造を持つ分子を組み込むことが対策として考えられる。

(2) 半透明太陽電池の光電変換特性の光照射方向依存性

導電性高分子の一種である Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) とフラレン誘導体の一種である [6,6]-Phenyl-C61-butyl Acid Methyl Ester (PC61BM) のバルクヘテロ層を用いた半透明太陽電池に対して、上部電極側および下部電極側それぞれから光照射した場合の電流電圧特性の一例を図 3 に示す。57nm および 343nm のバルクヘテロ層膜厚を持つ素子のいずれの場合も、ITO 電極側光照射時に比べて CNT 電極側光照射時に短絡電流密度が大幅に減少した。50~2000nm の種々の膜厚の素子について同様の測定を行い比較し、この減少分は単純には ITO 電極と CNT 電極の光透過率の違いによって説明されそうだが、実際に光透過率を考慮したうえで見積もられた減少だけが原因ではないことがわかった。主な原因の一つは、照射方向の違いによって、キャリアの生成場所が異なることによるキャリア取り出し効率の違いであった。図 4 は ITO 電極側および CNT 電極側から光照射した場合に生成されるキャリアの分布を示したものである。ただし、簡単のため吸収された光は 100% キャリアを生成すると仮定している。ITO 側照射時、CNT 側照射時いずれの場合も電極からの距離が 100nm 程度の範囲で大部分のキャリアが生成される。本研究では、ITO 電極を電子収集電極、CNT 電極を正孔収集電極として用いている。したがって、ITO (CNT) 側光照射時には、正孔(電子)が対向電極まで膜内を移動することとなり、光電流の律速条件となる。つまり、照射方向依存性には、電子と正孔の各キャリアの電極への取り出し効率が反映されること

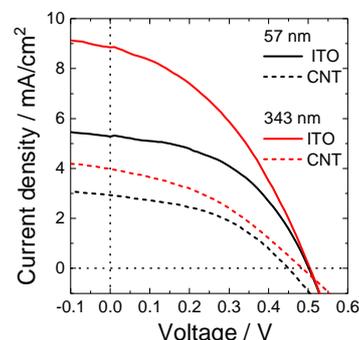


図 3 二種類の膜厚 (57nm と 343nm) の P3HT:[6,6]PC61BM バルクヘテロ半透明太陽電池の光電流-電圧特性。実線は ITO 電極側照射、点線は CNT 側照射を示す。

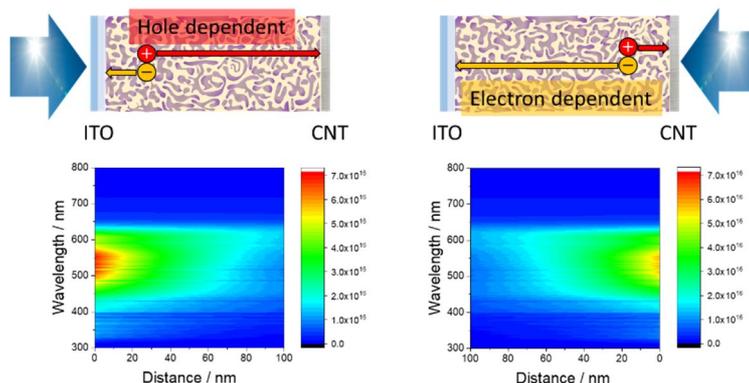


図 3 P3HT:PC61BM バルクヘテロ層に対して、ITO 電極側、および CNT 電極側から疑似太陽光を照射した場合のキャリア生成密度分布のシミュレーション。縦軸は入射光の波長、横軸は電極からの距離を表す。暖色の部分においてキャリアが多く生成されていることを示す。

ことになる。CNT 側光照射時に光電流が低下する理由の一つは、正孔の取り出し効率に比べて電子の取り出し効率が低い可能性があることが分かった。これまでに P3HT: PC61BM バルクヘテロ層

を用いた移動度測定などでは正孔移動度よりも電子移動度のほうが高いという結果が報告されており^[2]、本研究結果と矛盾する。ただし、既報の研究は太陽電池の動作条件下での測定ではなく、電気伝導測定から移動度を求めているため、これがそのまま太陽電池動作下でも当てはまるという確証は得られていない。また、電子移動度と正孔移動度を異なる素子構造で測定している。本研究により、半透明太陽電池の光電変換特性の照射方向依存性が、動作環境下での太陽電池の有機半導体層内のキャリア特性を直接観測する新たな解析手法となりうることを示した。

引用文献

- [1] J. Sun and J. J. Jasieniak, "Semi-transparent solar cells" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50** (2017) 093001.
- [2] V.D. Mihailetschi *et al.*, "Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells" *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 699-708.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Senku Tanaka, Takuya Yoshitomi, Masaki Tsuka
2. 発表標題 Origin of Asymmetric Photovoltaic Properties on Semi-Transparent Organic Photovoltaics
3. 学会等名 2019 MRS (Materials Research Society) Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 仙君, 塚 昌樹, 義富 卓也
2. 発表標題 半透明太陽電池の光電変換特性における光照射方向依存性の原因
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 Senku Tanaka
2. 発表標題 Photovoltaic properties of semi-transparent organic solar cell
3. 学会等名 The 7th International Conference of Sabaragamuwa University of Sri Lanka (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 義富 卓也, 田中 仙君
2. 発表標題 半透明有機薄膜太陽電池の光電変換特性の膜厚依存性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 義富卓也, 田中仙君
2. 発表標題 半透明有機太陽電池の光照射方向依存性
3. 学会等名 有機エレクトロニクス研究会
4. 発表年 2018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

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