

有機無機ハイブリッド太陽電池に関する研究

—ポリカーボネートを用いた大面積デバイスの開発—

大塚 宗親*¹, 川村 壮司*², 飯塚 俊明*², 加藤 岳仁*²

Study of Fully Printable Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells

Munechika OTSUKA, Takashi KAWAMURA, Toshiaki IIZUKA, Takehito KATO

Conventional solar cells, such as the silicon-type solar cell, are extremely heavy since glass substrate is used as the base material. Hence, such solar cells cannot be transported easily, and their use is restricted to the installation site. As a viable alternative, several studies have reported the fully printable organic thin film solar cell that uses polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene naphthalate (PEN) as base materials. These organic thin film solar cells are light, flexible, and portable. Moreover, the installation sites of these solar cells do not have any restrictions. However, PET and PEN films are not very strong. In this study, we demonstrate a large, lightweight, and strong photovoltaic device constructed using polycarbonate as the base material.

KEYWORDS : Fully Printable Solar Cell, Thin-Film Solar Cell, Organic-Inorganic Hybrid Solar Cell, Bulk-Heterojunction Solar Cell, Polycarbonate

1. はじめに

次世代の太陽電池として色素増感型太陽電池や有機薄膜太陽電池及びペロブスカイト太陽電池等に代表される有機系太陽電池が挙げられ、無機系太陽電池とは異なる魅力を持つ¹⁾⁶⁾。とりわけ有機薄膜太陽電池は材料の資源的制約が少ないこと、フレキシブル化及び軽量化が容易であること、更には塗布プロセスの利用による高い生産性が期待できる等の観点から注目されている。近年では、発電効率 10%を超える報告も行われてお

り、実用化に向けた研究が精力的に行われている。有機薄膜太陽電池の発電層は電子ドナーとしての導電性高分子と電子アクセプターとしてのフラーレン誘導体からなるバルクヘテロ相分離構造が形成されている。フラーレン誘導体は誘電率が高く、電荷分離の誘発に優れている点や溶媒への溶解性が高いなどの観点から汎用的に用いられている。しかし、大気中での安定性は十分では無く、代替材料として電子アクセプター性を有する高分子化合物等が提案されているが、変換効率はフラーレン誘導体を用いた場合に比べ十分とはいえない⁷⁾⁹⁾。また、低コスト化の観点からも安

*1 専攻科 (Advanced Course of Mechanical Engineering)

*2 機械工学科 (Dept. of Mechanical Engineering), E-mail: kato_t@oyama-ct.ac.jp

価な代替材料が求められており、我々はフラーレン誘導体代替として金属アルコキシド類を提案し、電子アクセプターとしての機能をj確認している^{10,11)}。一方、従来の太陽電池はガラス基材が用いられたものが一般的であるが、重量の観点から設置場所に制限がある。また、PETやPEN基材を用いて太陽電池の作製が行われている場合もあるが、その強度は十分ではない。本研究では、一定の厚みを有するポリカーボネート(PC)を基材として用いることにより、軽量且つ高強度を有する太陽電池を実現し、金属アルコキシドを電子アクセプターとして用いることにより、安価な大面積デバイスの開発を試みた。

2. 実験方法

2. 1 発電層形成材料

図1に発電層形成に電子ドナーとして用いたP3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)及び電子アクセプターとして用いたチタンアルコキシド(Titanium(IV)isopropoxide : TiOx)の化学構造を示した。また、これらのエネルギーレベルを表1に示した。

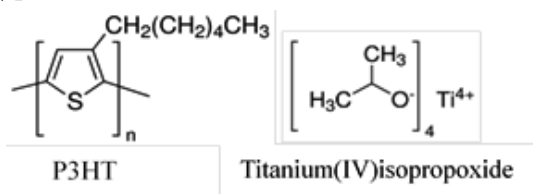


図1 発電層形成材料の化学構造

表1 発電層形成材料のエネルギーレベル

	P3HT	Ti(IV) isopropoxide
HOMO Level [eV]	5.2	7.5
LUMO Level [eV]	3.3	3.9
Energy Gap [eV]	1.9	3.6

2. 2 太陽電池セルの作製及び各種測定

基板には塩酸で化学的なエッチングによりパターンニングしたITO(錫ドープ酸化インジウム)付PC及びガラスを、水、中性洗剤入り水、アセトンで洗浄した後、UVオゾンクリーナーにて洗浄を行ったものを用いた。なお、PC表面は耐溶

剤性を付与させるため、シリコン系樹脂による表面保護層を設けた。2-プロパノール中にTiOxを2.0wt%添加した溶液をITO付PC基板上に滴下し、2000rpmの回転数でスピコートすることにより機能薄膜層(バッファー層)を得た。次に、クロロベンゼン中にP3HTを0.5wt%、TiOxを1.0wt%添加し、加熱攪拌することにより溶解させた発電層用インクをバッファー層上に滴下し、4000rpmの回転数でスピコートすることにより50~60nm程度の発電層薄膜を得た。その後、有機電極としてPEDOT-PSS(Clevios SV3)を塗布した。有機電極の塗布にはスクリーンプリンター(ミタニマイクロニクス, MEC-2400)を用いた。最後にエポキシ樹脂を介してガラス基板を張り合わせ、封止を行い、太陽電池セルとした。作製した太陽電池セルの構造図を図2に示した。なお、太陽電池特性測定は100mW/cm²の擬似太陽光照射下でソーラーシミュレーター(分光計器株式会社, CEP-2000RS)を用いて実施し、太陽電池素子の外部量子収率(Insident Photon-to-Current Efficiency : IPCE)の測定はCEP-2000RSにより300nm~1100nmの単色光下で行った。透過率の測定には紫外可視分光光度計(株式会社島津製作所製, UV-1800)を用いた。

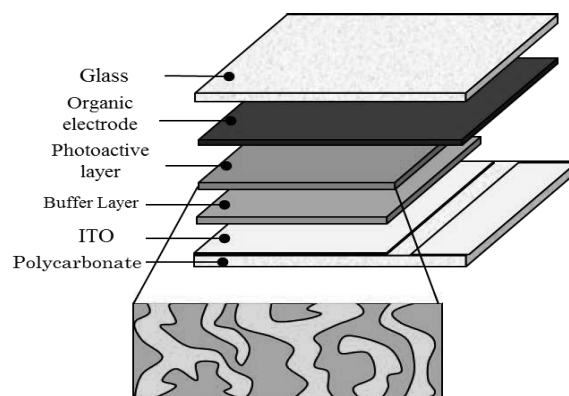


図2 太陽電池セルの構造

2. 3 大面積デバイスの作製

大面積デバイスの基材には100mm×100mmのPCを用い、図2に示した太陽電池セルを基材上で3つ直列に接続することにより作製した。その作製手順を図3に示す。太陽電池セルの作製に用いたPC基板同様に、化学的なエッチングによりパターンを形成後、同手順で洗浄する。次に、機能層をスピコート法により形成し、不要な箇所

における膜を物理的に除去する。発電層も機能層と同手順で形成し、その後、有機電極の塗布部以外をマスキングし、電極を成膜する。最後に、表面保護フィルムを用いて封止を行い、大面積デバイスとした。

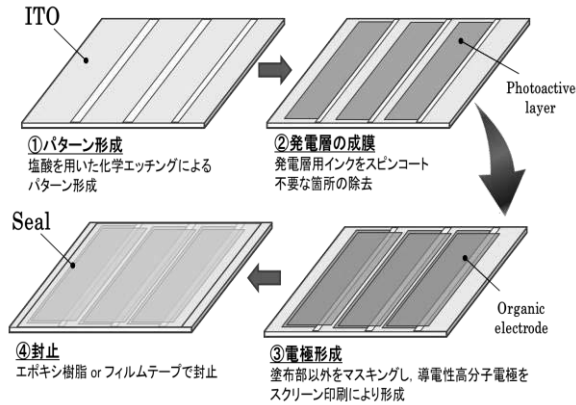


図3 大面積デバイスの作製手順

3. 結果及び考察

3.1 基材の透過率及びその影響

図4にITO付きPC (ITO-PC) と汎用的に用いられているITO付きガラス (ITO-Glass) の透過率を示す。ITO-PCは400nm以下の紫外線を全て吸収していることが確認された。また、500nm, 700nm付近においてITO-Glassに比べ低い透過率を示した。この結果より、基材の光吸収により発電層への光の到達量が減少し、発電電流（短絡電流密度： J_{sc} ）の低下が推測される。

一方で、基材であるPCの紫外線全吸収効果により発電層の劣化抑制が期待でき、太陽電池の高耐久化に有用であると考えられる。

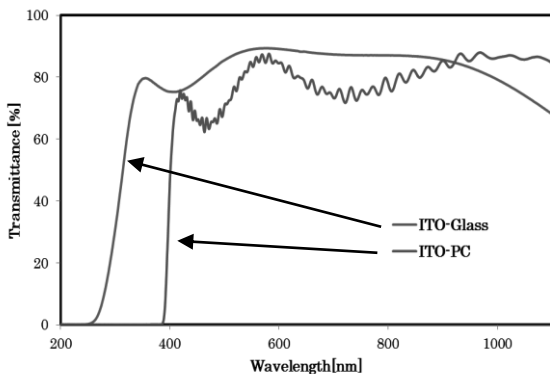


図4 ITO-Glass と ITO-PC の透過率の比較

3.2 太陽電池特性の結果と考察

ITO-PC と ITO-ガラスのそれぞれを基材として作製した太陽電池セルの $I-V$ 特性と、対応する太陽電池特性を図5及び表2に示す。ITO-PCを基材として用いた素子はITO-Glassを基材として用いたものに比べ低い電流を示した。得られた $I-V$ 特性と基材の光吸収による発電特性への影響を検証するため、それぞれの素子のIPCEの測定を行った(図6)。ITO-PCを用いた素子は400nm以下の光が発電に寄与していないことが確認でき、400~700nmの可視光領域においても低いIPCEを示した。このことから、PC基材による光吸収が発電特性を低下させていることが示された。一方、ITO-Glassに比べ、ITO-PCを用いた場合に Fill factor (曲線因子) が低下している理由としては、

表2 太陽電池特性の比較

	ITO-Glass	ITO-PC
J_{sc} [mA/cm^2]	0.54	0.36
V_{oc} [V]	0.70	0.71
Fill factor	0.45	0.37
PCE [%]	0.17	0.10

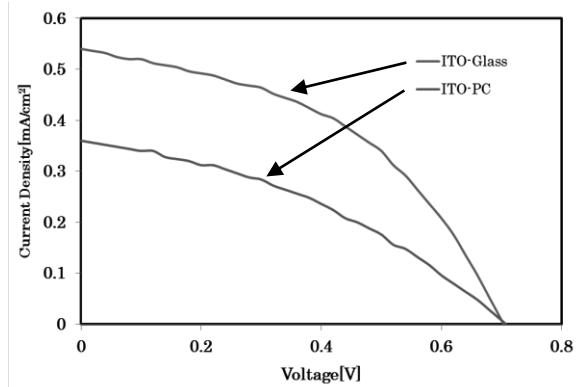


図5 $I-V$ 特性の比較

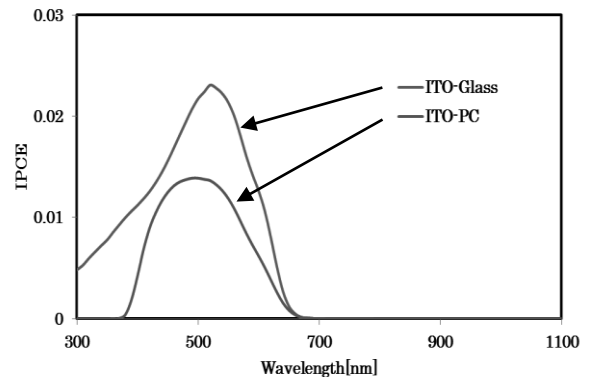


図6 IPCE の比較

ガラスに成膜されている ITO の抵抗値が $10\Omega/\square$ 程度であるのに対し、PC 上に形成されている ITO の抵抗値が $20\Omega/\square$ 程度であることに起因していると考えられる。

3.3 大面積デバイスの性能評価

100nm×100nm の PC 上に 3 つの太陽電池セルを直列接続した大面積デバイスの発電試験の様子を図 7 に示す。室内の窓に張り付け太陽光を受光させ発電試験を行った結果、1.5V を超える開放端電圧が得られた。また、採光が可能であり、高い透過性を有していることが確認できた。PC 上に作製した太陽電池セルの透過率を測定した結果、可視光域において約 60% 程度の透過率が示された (図 8)。この結果は室内の窓や車のサンルーフなどに張り付け、採光を確保し、且つ発電を行うといった従来の太陽電池とは異なる用途での利用が期待できる。使用環境が室内の場合、気温や湿度の変化、その他の環境による影響が少なく、封止条件や耐久性への懸念も緩和されることが考えられる。

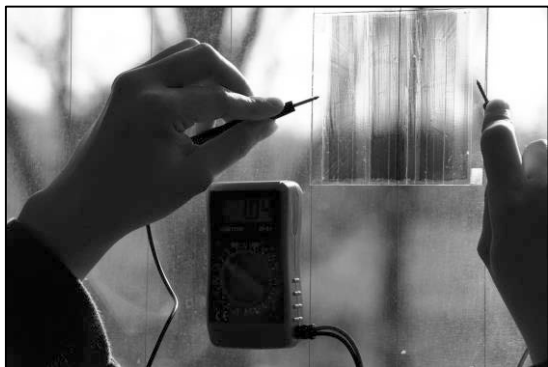


図 7 大面積デバイスの発電試験の様子

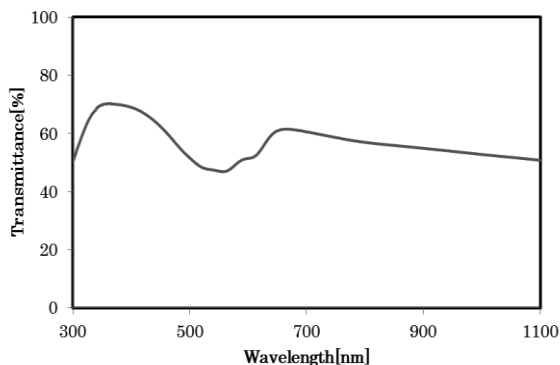


図 8 PC 基材を用いた太陽電池セルの透過率

4. 結論

大面積化による PC 基板上での直列接続に伴う開放端電圧増加の効果が認められた。一方、PC を基材として用いることは、基材自体の光吸収により J_{sc} の低下が認められたが、紫外線全吸収効果により発電層の劣化抑制効果が期待できる。また、一定の厚みを有する PC は物理的な高い強度を有しており、軽量且つ高強度の太陽電池の実現が示唆された。PC 上に作製された太陽電池は可視光域において 60% 程度の透過率を有しており、従来の太陽電池とは異なる用途展開が期待できる。また、用いる電子ドナーである導電性高分子の光吸収波長を選択することにより、色彩や透過率を調整することができ、デザイン性の高い太陽電池も実現可能である。

今後は大面積デバイスの $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光照射下での発電特性の測定を行い、太陽電池セルとの特性の違いについて検証を行う。また、耐久性試験の実施による長期的な発電特性の検証や本デバイスに適した封止方法の検討についても行っていく予定である。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 25871029、(公財) 栃木県産業振興センター「平成 27 年度世界一を目指す研究開発助成事業」、(公財) 日本板硝子材料工学助成会の助成によって行われたものである。

参考文献

- 1) G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photonics*, 6, pp. 153-161, 2012.
- 2) S. C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp. 4625-4631, 2011.
- 3) Y. Y. Liang, Z. Xu, J. B. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. P. Yu, *Adv. Mater.*, 22, pp. E135-E138, 2010.
- 4) T. Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. M. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp. 4250-4253, 2011.
- 5) H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 50, pp. 2995-2998, 2011.
- 6) M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, 395, pp. 257-260, 1998.
- 7) Y. Yuan, T. Michinobu, J. Oguma, T. Kato, K. Miyake,

Macromol. Chem. Phys., 214, pp. 1465–1472, 2013.

- 8) P. A. Hal, M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, L. H. Slooff, W. J. H. Gennip, P. Jonkheijm, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, 15, pp. 118-121, 2003.
- 9) S. K. Das, K. Abe, K. Yoshino, Y. Ogomi, S. S. Pandey, S. Hayase, *Thin Solid Films*, 536, pp. 302–307, 2013.
- 10) T. Kato, N. Hagiwara, E. Suzuki, Y. Nasu, S. Izawa, K. Tanaka, A. Kato, *Thin Solid Films*, 600, pp. 98-102, 2016.
- 11) T. Kato, C. Oinuma, M. Otsuka, N. Hagiwara, *J. Vis. Exp.*, 119, e54923, pp. 1-6, 2017.

【受理年月日 2017年 9月6日】