

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Stability improvement of small-molecular organic solar cells
著者(和文)	CaoHuanqi
Author(English)	Huanqi Cao
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9278号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石川 謙,森 健彦,バル マーティン,松本 英俊,早水 裕平
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9278号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		Cao Huanqi	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	石川 謙	准教授	審査員	早水 裕平	准教授
		森 健彦	教授			
	審査員	Vacha Martin	准教授			
		松本 英俊	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Stability improvement of small-molecular organic solar cells (低分子有機太陽電池の安定性向上)」と題して、英文 6 章より構成される。

第 1 章「Introduction」では再生可能エネルギー開発が人類にとって喫緊の課題であり、太陽光発電開発研究の重要性を指摘した上で、太陽光による発電機構を解説し、さらに、有機太陽電池について開発の現状と実用化のために解決する必要がある課題を整理し、耐久性向上が大きな課題の一つであることを明らかにした上で、有機太陽電池の劣化機構解析と安定性向上という本研究の目的を示している。

第 2 章「Experiments」では本研究の対象である銅フタロシアニン(CuPc)-フラーレン(C₆₀)系低分子有機太陽電池について、CuPc、C₆₀の活性層材料の他、電極材料、バッファ層材料も含めて材料特性を説明した後に、精製およびデバイス作製方法を記載している。さらに、太陽電池の特性評価手法を含めて本研究で活用した分析手法の紹介を行っている。

第 3 章「Light induced degradation」では、作製した有機太陽電池の特性評価を、様々な保存条件下で継続的に行い、暗所保存と比較して低照度でも光照射下での劣化速度が早いことを見いだしている。未封止デバイスと封止デバイスでの劣化速度の比較より酸素を遮断した環境では光劣化が抑制されることを確認し、さらに真空中での保管から酸素の寄与を確認している。また、光劣化は照射波長に依存し、CuPcの吸収領域である赤色光照射では、劣化の程度は大きくなく、光遮断後に特性の復元が見られるのに対し、C₆₀の吸収域である短波長光照射では不可逆で大きな劣化が生じることから、C₆₀が関与する過程が光劣化を引き起こしていることを明らかにしている。

第 4 章「Modeling of degradation curve」では第 3 章で測定した光劣化の機構を明らかにするために、劣化モデルを構築して実験結果との比較を行っている。光劣化のモデルとしては、光化学反応により C₆₀と酸素の可逆および不可逆な 2 種類の反応が生じる光化学反応モデルと、ピンホールから流入した酸素の拡散によりセルに不活性な部分が広がる拡散モデルを構築し、それぞれのモデルを用いて前章で実測した劣化曲線のフィッティングを行った結果からモデルの妥当性を検討している。光化学反応モデルによるフィッティングでは、実際の劣化曲線を再現するために必要な初期パラメータの組み合わせの中に、非現実的な値となるものが存在することから、妥当性を欠くことが示されている。それに対して拡散モデルでは、光学顕微鏡や原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した表面形状から推定されたピンホール密度を用いた場合に、妥当性のある結果が得られ、その結果より光照射による劣化の促進についても、C₆₀中の酸素の拡散が光照射により 7 倍程度促進されると結論している。またこの結果を用いて他研究者のデータをフィッティングしたところよい一致が得られたことが示されている。

第 5 章「Titanium-aluminum bilayer cathode」では、封止を行う事なく、有機太陽電池の安定性を大気中で向上させるために、広く用いられているアルミニウム (Al) カソードに対して、より高い耐久性をもつ金属であるチタン(Ti)を用いた電極構造のデバイスを作製して、Al 電極デバイスとの比較を行っている。その結果、Ti 電極の太陽電池は Al 電極と同程度の変換効率を示し、寿命が数倍延びるのに対して、Ti-Al の 2 層電極とすると Al 電極と同程度の変換効率で 1000 倍も寿命が延びることを見いだしている。Ti-Al 電極デバイスについて、耐候性試験を行い、80 日以上にわたって初期性能を保つことを確認した他、耐光性試験の途中で性能回復を見いだしている。耐候試験中の性能回復はこれまでは封止デバイスにしか見いだされない現象であり、このことより Ti-Al 電極は自己封止作用があると結論している。

Ti-Al 電極による長寿命化の機構を探るために、AFM による表面観察と、飛行時間二次イオン

質量分析計(TOF-SIMS)による膜厚方向の元素分析を行っている。AFM 観察より、Al 電極で見られる小さな無数のピンホールや、Ti 電極に存在する大きな欠陥が Ti-Al 電極に存在しないことが耐久性向上の一つの原因であることを明らかにしている。TOF-SIMMS より Al 電極デバイスと Ti-Al 電極デバイスを比較し、Al デバイスは Al やバッファ層物質であるフッ素など性能劣化に結びつく物質が有機層へ浸透しているのに対して、Ti-Al 電極ではこれらの物質の有機層への浸透が抑制されていることを見いだしている。AFM と TOF-SIMMS の結果を併せて、安定化の機構として、表面膜質の改善に加えて、有機層への不純物浸透の抑制、さらに電極界面付近での酸素吸着により安定化が図られていることを明らかにしている。

第 6 章「Conclusions」では本論文で得られた知見をまとめるとともに、今後の展望について記述している。

これを要するに、本論文はこれからの再生可能エネルギー源の一つとして大きく期待されている有機太陽電池について、実用化の壁となっている耐久性に着目し、その向上を目指して劣化機構を明らかにするとともに、その知見の上に従来の Al 電極と比較して 1000 倍以上も安定性を向上させる Ti-Al 電極を提案し、その安定化機構を明らかにしている。本研究は有機太陽電池の実用化に向けた障害の一つに対して新たな解決手法を提案するものであり、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。