

高分子太陽電池の限界を引き上げる新分子

—せっけんの構造をヒントに合成した高性能色素

大北英生^{1,2}・伊藤紳三郎¹

¹京都大学大学院工学研究科・²科学技術振興機構 さきがけ

共役高分子を基材とした高分子太陽電池は、次世代太陽電池として活発に研究されている。その結果、実用化の目安である10%を超えるエネルギー変換率が報告されるようになったものの、さらなる高効率化を実現するためには、これまでの手法だけでは限界が見えはじめています。ここでは、従来の限界を超える太陽光エネルギーの捕集を実現するアプローチとして、近赤外色素を導入した三元ブレンド高分子太陽電池について解説する。

分子が数多く開発され、変換効率10%を超える高分子太陽電池が報告されるようになってきた¹⁾。

さらなる高効率化を実現するためには、吸収帯域をさらに長波長へと拡大することが必要だが、共役高分子の長波長化だけでは実現は困難である。図1に共役高分子の吸収スペクトルを示すが、それらの有機材料の吸収帯域はたかだか200 nm程度と狭いため、単に吸収帯を長波長化すると短波長域に吸収できない窓が生じてしまうからである。すなわち、2種類の材料の二元ブレンドからなる高分子太陽電池では、広帯域な光捕集を実現することは本質的に限界があるといえる。

もっと光を…

太陽電池のエネルギー変換効率を高めるには、より多くの太陽光を捕集することが必要不可欠である。図1に示すように、太陽光スペクトルの波長領域は可視光だけでなく、より長波長の近赤外光の領域にわたって幅広く分布している。高分子太陽電池は、一般に正電荷を輸送する共役高分子と負電荷を輸送するフラレン誘導体の2種類の材料から構成されるが、太陽光を捕集するのはおもに共役高分子である。初期の高分子太陽電池には、太陽光の一部である可視光のみを捕集する共役高分子が用いられてきたため、変換効率は低い値に留まっていた。その後、より長波長域の太陽光を捕集するために、長波長域に吸収帯をもつ狭バンドギャップ共役高

どのような色素が機能するのか

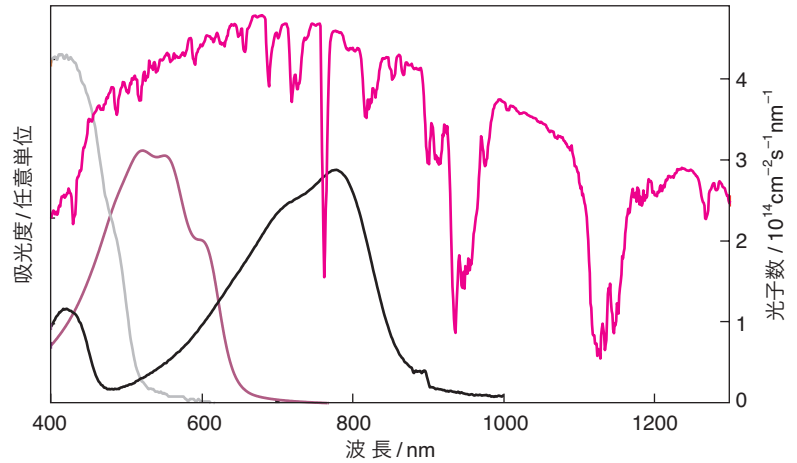
筆者らの研究グループでは、共役高分子とフラレン誘導体の二元ブレンドからなる高分子太陽電池の限界を超えるために、近赤外色素を導入した三元ブレンド高分子太陽電池の研究に取り組んでいる²⁻¹¹⁾。色素を導入することで光捕集の波長領域を拡大する手法は色素増感として古くから知られており、身近なところにも写真フィルムなどの実用例を見つけていることができる。それゆえ、高分子太陽電池に色素を導入する試みについても過去にいくつかの報告例があるが、色素の導入によって太陽電池の性能はかえって低下することがほとんどであった。筆者らもさまざまな色素を検討したが、多くの場合は色素導入により太陽電池性能の低下を招く結果となった。おもな原因としては、導入した色素が太陽電池フィルム中で過度にπスタック（平面構造のπ共役分子が積み重なった状態）した凝集構造をとることがあげられる。そこで、フィルム中でも過度に凝集しない色素を探索したところ、シリコンフタロシアニン誘導体(SiPc6)を見いだした。この色

おおきた・ひでお ● 京都大学大学院工学研究科准教授, 1997年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了, <研究テーマ>高分子光物理・光化学, 高分子太陽電池

いとう・しんざぶろう ● 京都大学大学院工学研究科教授, 1978年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了, <研究テーマ>高分子光物理・光化学, 高分子構造

図1 太陽光スペクトルとさまざまな共役高分子の吸収スペクトル

赤色線は太陽光スペクトル、灰色線はポリパラフェニレンビレン誘導体 (MDMO-PPV)、茶色線はポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)、黒色線は狭バンドギャップ共役高分子 (PCPDTBT) の吸収スペクトル。



素は、図2 (a) に示すようにかさ高い軸配位子をフタロシアニン平面の上下方向にもち、物理的にπスタックができない構造をしている。ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) とフラーレン誘導体 PCBM の二元ブレンド高分子太陽電池に SiPc6 を導入した P3HT/PCBM/SiPc6 三元ブレンド高分子太陽電池では、色素導入により短絡電流密度の大きさ (J_{sc}) は 9 mA cm^{-2} から 10 mA cm^{-2} へとおよそ 1 mA cm^{-2} 増加した^{6,7)}。このように、効果的な増感効果の実現には、過度なπスタックを抑制する分子構造が重要だといえる。

ブレンド膜内での色素の空間的な配置も、効果的な色素増感を実現するうえで重要な要素である。これはエネルギー準位の関係から理解できる。図2 (b, c) には P3HT/

PCBM/SiPc6 三元ブレンドに用いる材料の最高被占分子軌道 (HOMO) と最低空分子軌道 (LUMO) のエネルギー準位を示した。SiPc6 色素が P3HT と PCBM の界面に存在するとき、図2 (b) のように、HOMO 準位と LUMO 準位はともに階段状の準位関係となる。この場合、SiPc6 色素が光励起されて生成した LUMO 準位の電子はより安定な PCBM の LUMO へ移動することができ、HOMO 準位に生成した正孔はより安定な P3HT の HOMO へ移動することができる。このようにして生成した電子あるいは正孔は、隣接する PCBM の LUMO あるいは P3HT の HOMO を移動し、それぞれ負極と正極へと到達することで電流が発生する。一方、SiPc6 が P3HT のドメイン内に孤立した状況では、図2 (c) のような

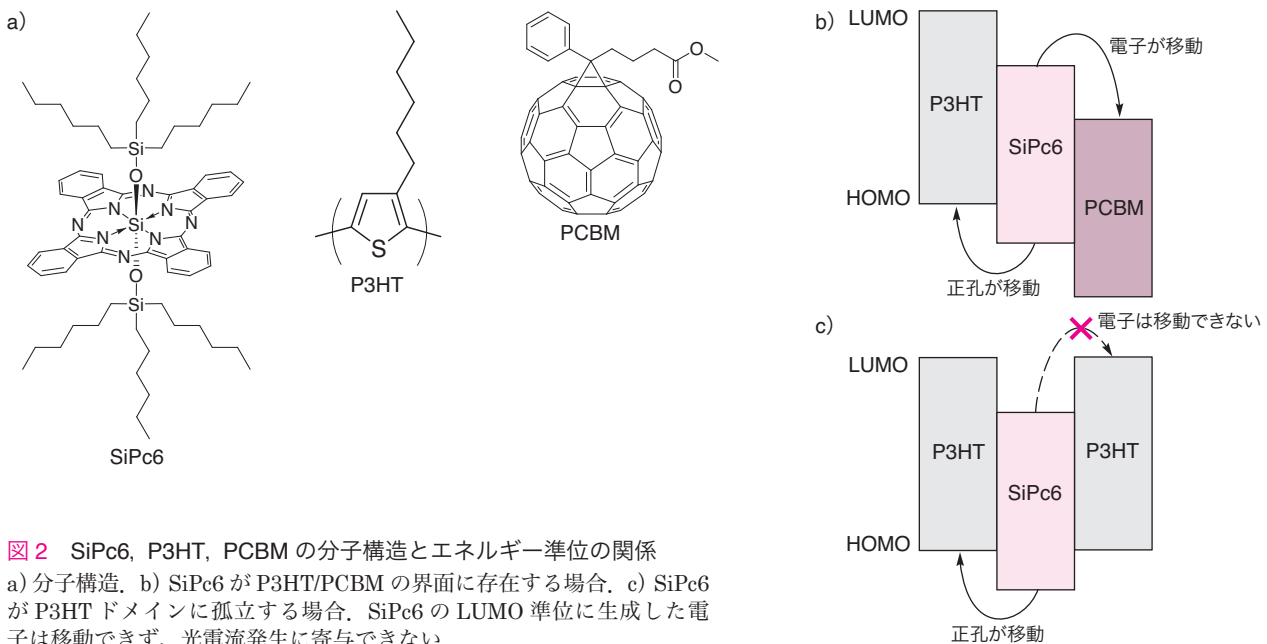


図2 SiPc6, P3HT, PCBM の分子構造とエネルギー準位の関係

a) 分子構造, b) SiPc6 が P3HT/PCBM の界面に存在する場合, c) SiPc6 が P3HT ドメイン内に孤立する場合, SiPc6 の LUMO 準位に生成した電子は移動できず、光電流発生に寄与できない。

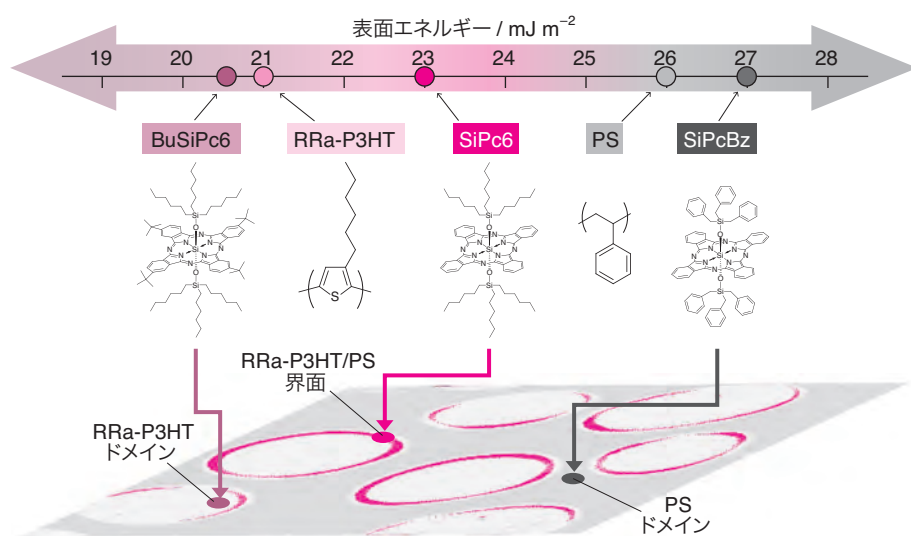


図3 各種の近赤外色素の表面エネルギーとRRa-P3HT/PSブレンド膜中の偏在位置

エネルギー単位関係となり、SiPc6のHOMO準位に生成した正孔はより安定なP3HTのHOMOへ移動することができるものの、LUMO準位に生成した電子は移動することができない。この場合、LUMOに残った電子はP3HTへ移動した正孔と再結合して失活する。実際、時間分解過渡吸収測定によりこの過程を観測すると、数ナノ秒の時定数で再結合失活の様子が観測された⁸⁾。つまり、P3HTとPCBMの界面に存在する色素は光電流発生に寄与できるが、P3HTドメインやPCBMドメイン内に孤立した色素は光電流発生に寄与できないことを意味する。したがって効果的な色素増感を実現するには、過度な π スタックを防ぐとともに、正孔輸送材(P3HT)と電子輸送材(PCBM)との界面に色素を配置させることが求められる。

せっけんをヒントに色素を界面へ

前述のように、P3HT/PCBM/SiPc6三元ブレンド高分子太陽電池では、明確に光電流が増加することから、P3HT/PCBM界面にSiPc6色素が存在していることは確実である。では、導入した色素の何割が界面に存在しているのだろうか。三元ブレンド膜は、P3HT、PCBM、SiPc6の3種類の材料を一つの有機溶媒に溶解させた溶液からスピコート法により製膜している。そのため、膜中に色素がランダムに分散するならば、多くの色素はP3HTかPCBMのドメイン内に存在し、界面にある色素は一部にすぎないと予想される。しかし、界面に存在するSiPc6の割合を調べてみると、この予想に反して、ほぼすべてのSiPc6がP3HT/PCBM界面に偏在していることがわかった⁸⁾。この結果は、成膜段階で自

発的に色素が界面に集まる駆動力が存在していることを意味している。その要因を検討したところ、P3HTの結晶化に伴い色素が結晶相から乱れた界面へ排斥される効果があることがわかった。さらに、SiPc6色素の表面エネルギーがP3HTとPCBMとの中間の値を示すことから、界面に存在する状態が熱力学的に安定であることも大きな要因であった⁹⁾。

筆者らは、後者の表面エネルギーによる色素の偏在効果に着目し、色素の表面エネルギーを調節することでブレンド膜内での導入位置を制御することができると考えた。結晶化による排斥効果を除くため、ブレンド膜には非晶性のレジオランダムP3HT(RRa-P3HT)とポリスチレン(PS)を用いた、シリコンフタロシアニン色素の場合、軸配位子の種類を変えることで表面エネルギーの制御が可能である。一般にアルキル基を導入することで表面エネルギーは低下し、ベンゼン環など π 電子系を導入すると表面エネルギーは増加する。この設計指針に従い、図3に示す3種類の色素を合成し、表面エネルギーを測定した。その結果、軸配位子にヘキシル基を導入するとともにフタロシアニン環平面に第三級ブチル基を導入したBuSiPc6は表面エネルギーが最も小さく、軸配位子にヘキシル基を導入したSiPc6はRRa-P3HTとPSの中間の表面エネルギーを示し、軸配位子にベンジル基を導入したSiPcBzが最も大きかった。

次にRRa-P3HT/PSブレンド膜中における色素の導入位置を調べたところ、図3に示すように、BuSiPc6は表面エネルギーの小さなRRa-P3HTドメイン内に、SiPcBzは表面エネルギーの大きなPSドメイン内に、そしてSiPc6はRRa-P3HT/PS界面にそれぞれ偏在していることがわかった¹⁰⁾。

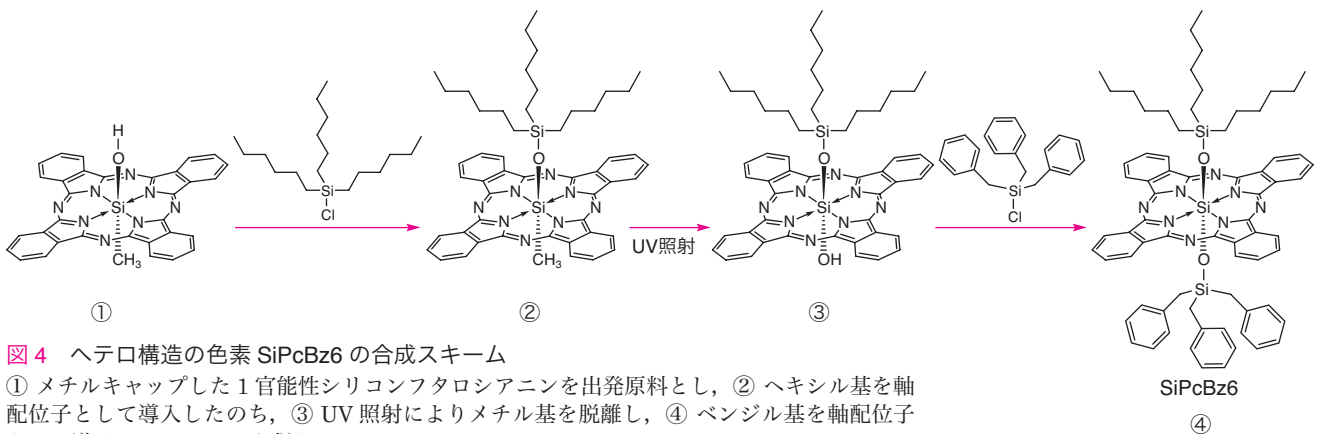


図4 ヘテロ構造の色素 SiPcBz6 の合成スキーム

① メチルキャップした1官能性シリコンフタロシアニンを出発原料とし、② ヘキシル基を軸配位子として導入したのち、③ UV照射によりメチル基を脱離し、④ ベンジル基を軸配位子として導入して SiPcBz6 を得た。

この結果は、色素の表面エネルギーを調節することで、ブレンド膜内における色素の偏在位置を任意に制御できることを意味している。また、この結果は表面エネルギーの小さなヘキシル基は P3HT と親和性があり、表面エネルギーの大きなベンジル基は PCBM と親和性があることを示しており、このあと紹介する色素の開発につながった。

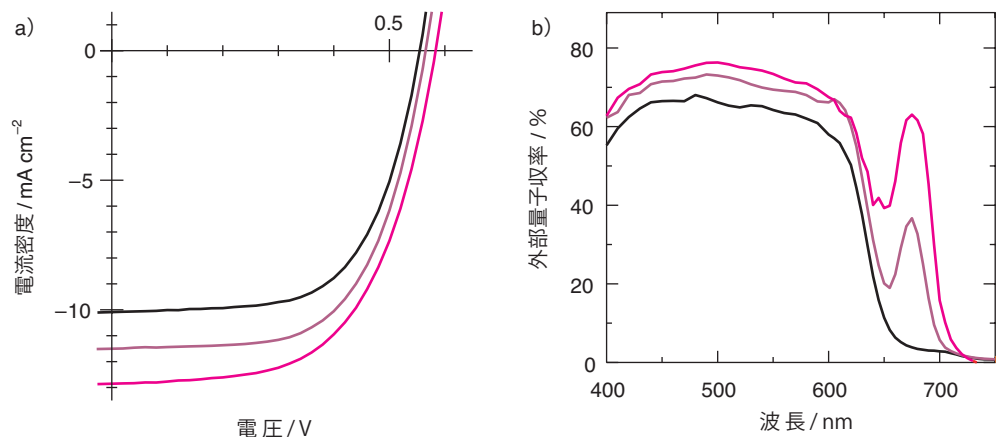
これまで紹介してきた色素は、二つの軸配位子が同じ置換基であるホモ構造の色素である。軸配位子を適切に選択することで、過度なπスタックを形成することなく、自発的に界面に偏在するという特性を示し、効果的な色素増感を実現することができた。しかし、導入できる色素量は 5 wt% 程度が最適であり、それ以上導入すると発電特性が低下するという課題があった。これは、高濃度に色素を導入すると P3HT/PCBM 界面以外にも色素が散在ようになるためだと考えられる。したがって、三元ブレンド高分子太陽電池の特性を最大限まで引き上げるためには、SiPc6 色素よりも界面偏在能力が高い色素を開発することが求められる。

この課題に対し筆者らは、親水基と疎水基を併せもつ界面活性剤が高い界面親和性を示すことをヒントにして、P3HT に対する親和性の高いヘキシル基と PCBM に対する親和性の高いベンジル基を同時に導入したヘテロ構造の色素が高い界面偏在能を示すと考えた。そこで、軸配位子としてヘキシル基とベンジル基を同時に導入したヘテロ構造の色素 SiPcBz6 を新たに合成した¹¹⁾。図4にその合成スキームを示す。SiPc6 のように同じ軸配位子を導入したホモ構造の色素の場合は、2官能性のシリコンフタロシアニンを原料とすれば1段階の反応で生成物が得られる。これに対して、ヘテロ構造の色素の場合は一方を保護した1官能性のシリコンフタロシアニンを原料とし、一つ目の軸配位子を導入したあと、もう一方を活性化して二つ目の軸配位子を導入する2段階反応とすることで、収率よく生成物が得られる。

図5に P3HT/PCBM/SiPcBz6 三元ブレンド高分子太陽電池の素子特性を示す。ヘテロ構造の色素 SiPcBz6 では、色素導入量が 15 wt% のときに最大の発電特性を示し、ホモ

図5 ヘテロ構造の色素を導入した三元ブレンド高分子太陽電池の素子特性

a) 電流密度-電圧特性、b) 外部量子収率スペクトル。赤色線は P3HT/PCBM/SiPcBz6 三元ブレンド素子(色素濃度は 15 wt%)、茶色線は P3HT/PCBM/SiPc6 三元ブレンド素子(色素濃度は 5 wt%)、黒色線は P3HT/PCBM 二元ブレンド素子の素子特性。



構造の色素 SiPc6 に比べて 3 倍の導入量を実現した。その結果、二元ブレンド素子に比べて、 J_{sc} は 10 mA cm^{-2} から 13 mA cm^{-2} へと 3 割も増加し、エネルギー変換効率も 3.8% から 4.8% へとおよそ 3 割の向上に成功している。外部量子収率スペクトルを見ると、P3HT の吸収帯 (400 ~ 650 nm) では 75% 以上の値を示し、ヘテロ構造の色素 SiPcBz6 の吸収帯 (650 ~ 700 nm) では 70% に迫る高い値を示しており、ホモ構造の色素 SiPc6 と比較するとほぼ倍増している。

このように、せっけんのような界面偏在能の高い色素を三元ブレンド高分子太陽電池に導入することで、三元ブレンド素子のポテンシャルを最大限に引きだせることが実証できた。実際、最近の理論モデルによっても、三元ブレンドの利用により二元ブレンド高分子太陽電池の限界効率を凌駕できることが示されており¹²⁾、三元ブレンド高分子太陽電池は変換効率 15% の実現に道を拓くものである。



ここでは、高分子太陽電池の光捕集帯域を拡大する新たなアプローチとして、近赤外色素を導入する三元ブレンド高

分子太陽電池について解説した。せっけんをヒントに合成したヘテロ構造の近赤外色素は、従来の課題であった導入量の限界を克服するものであり、これを用いることで三元ブレンド高分子太陽電池のポテンシャルを最大限に活用可能であることを実証できた。今後は、二元ブレンドで 10% を超える高性能な高分子太陽電池をベースにした三元ブレンド高分子太陽電池を開発することで、変換効率 15% の実現が期待される。

参考文献

- 1) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, **23**, 805 (2015).
- 2) 大北英生, 伊藤紳三郎, 機能材料, **31**(12), 48 (2011).
- 3) 大北英生, 本田哲士, 横家星一郎, 辨天宏明, 伊藤紳三郎, 日本写真学会誌, **74**(6), 267 (2011).
- 4) 日本化学会編, 『CSJ カレントレビュー 07 高分子と光が織りなす新機能・新物性——光機能性高分子材料の新展開』, 化学同人 (2011), p.104.
- 5) 大北英生, 高分子, **64**(5), 258 (2015).
- 6) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 7) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Chem. Commun.*, **46**, 6596 (2010).
- 8) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
- 9) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).
- 10) H. Xu, T. Wada, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Sci. Rep.*, **5**, 9321 (2015).
- 11) H. Xu, H. Ohkita, Y. Tamai, H. Benten, S. Ito, *Adv. Mater.*, **27**, 5868 (2015).
- 12) B. M. Savoie, S. Dunaisky, T. J. Marks, M. A. Ratner, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1400891 (2015).