

三元ブレンド高分子太陽電池

大 北 英 生

Hideo Ohkita

■ 京都大学大学院工学研究科 教授 博士(工学) ■

1. はじめに

石油や天然ガスなどの化石燃料に代わる再生可能エネルギー源として、太陽光エネルギーを電気エネルギーへと変換する太陽電池は古くから研究されてきた。近年では、中国でのシリコン太陽電池の価格破壊にともない、世界各地で大規模な太陽光発電が導入されつつある。わが国では、2011年の震災以降、原子力発電の稼働率の低下とともに火力発電が電源構成の中核を担うようになったが、太陽光発電の導入も徐々にではあるが進められている。しかし、日本での太陽光発電の導入は、固定価格買い取り制度によるところが大きく、自発的に導入が進むほどの低コスト化は実現していない。このため、さらに高効率な太陽電池や低コスト化に有利なプリンタブル太陽電池の開発研究が展開されている。有機半導体である共役高分子を基材とした高分子太陽電池は、印刷技術による生産が可能なプリンタブル太陽電池として基礎研究が進められている。図1に高分子太陽電池の変換効率(power conversion efficiency: PCE)の変遷を示す。1995年に、正孔を輸送するドナー材料と電子を輸送するアクセプター材料のブレンド膜を発電層に用いた高分子太陽電池の原型が発表されるが、当時の変換効率は1%未満であった^{1, 2)}。その後、溶解性高いフ

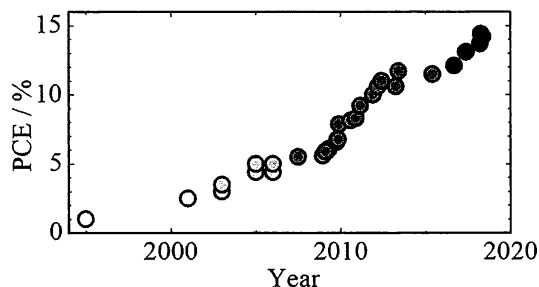


図1 高分子太陽電池の変換効率の変遷

白丸はポリパラフェニレンビニレン誘導体(MDMO-PPV)、薄灰色は P3HT、濃灰色は狭バンドギャップ共役高分子、黒色は非フラーレンアクセプターを用いた高分子太陽電池を表す

ラーレン誘導体 PCBM が開発され、製膜溶媒を適切に選択することで初めて2%を超える効率が2001年に報告された³⁾。2005年ごろには、結晶性共役高分子であるポリチオフェン(P3HT)の自発的な組織化を熱アニールや溶媒アニールにより促進することで、効率は5%にまで向上することが報告された^{4, 5)}。その後は、太陽光をより多く吸収するために、長波長に吸収帯を有する狭バンドギャップ共役高分子⁶⁾が盛んに開発され、2010年には10%を超える変換効率が報告されるようになった^{7, 8)}。しかし、共役高分子の吸収帯を単に長波長化するだけでは、可視光領域の吸収帯の低下をまねくため同手法には限界があり、2015年ごろまでは11%台に

とどまる状況が続いた⁹⁾。この状況を打破したのが、二種類以上の光捕集材料を用いる三元ブレンド高分子太陽電池と非フラーレン高分子太陽電池であり、現在では12%を超える効率が報告されるに至っている¹⁰⁾。本稿では、三元ブレンド高分子太陽電池について解説する。

2. 太陽電池と太陽光スペクトル

太陽電池のエネルギー変換効率(PCE)は、電圧ゼロでの光電流密度である短絡電流密度 J_{SC} と電流ゼロでの電圧である開放電圧 V_{OC} 、 J_{SC} と V_{OC} の積を最大電力での電流密度 J_{max} と電圧 V_{max} の積で割った値で定義する曲線因子 FF(無次元)により求められる。 J_{SC} の単位を $[mA\ cm^{-2}]$ 、 V_{OC} の単位を $[V]$ で表すと、太陽光の照射強度が $100\ [mW\ cm^{-2}]$ であるので、 $PCE = J_{SC}\ [mA\ cm^{-2}] \times V_{OC}\ [V] \times FF / 100\ [mW\ cm^{-2}] \times 100\ [\%] = J_{SC} \times V_{OC} \times FF\ [\%]$ で与えられる。したがって、変換効率を高めるには、これら三つのパラメータを向上させればよい。このうち、 J_{SC} を増大させ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2に示すように、太陽光スペクトルの光子密度は700 nm付近で最大となり、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。ところどころ光子密度が低下しているのは、大気成分による吸収のため

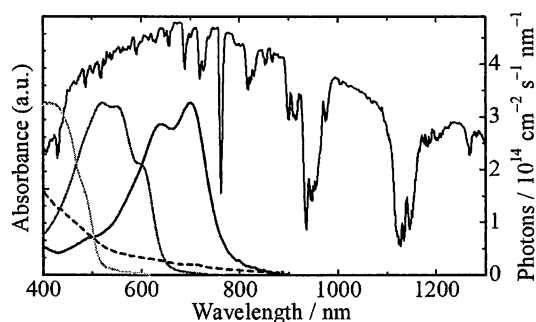


図2 太陽光スペクトルと種々の共役高分子の吸収スペクトル
細実線は太陽光スペクトル、薄灰色はポリパラフェニレンビニレン誘導体(MDMO-PPV)、薄灰色は P3HT、濃灰色は狭バンドギャップ共役高分子(PTB7-Th)の吸収スペクトル

であり、緯度により大気を通過する距離が異なるのでスペクトルも異なる。図のスペクトルは、日本などの中緯度程度での標準的な太陽光スペクトル AM 1.5G である。上述したように、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をドナー材料として用いられてきたため変換効率は低い値にとどまっていた。アクセプター材料にはフラーレン誘導体が用いられてきたが可視光域での吸収は小さいため、光捕集は共役高分子に頼らざるを得ない状況であった。そのため、長波長域に吸収帯を有する狭バンドギャップ共役高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実現されるようになった。

3. 太陽光をより多く吸収するには

さらなる高効率化を実現するためには、光捕集帯域をさらに長波長へと拡大することが必要であるが、共役高分子の吸収帯の長波長化だけでは実現は困難である。共役高分子など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、共役高分子とフラーレン誘導体の2種類の材料からなる二元ブレンドの高分子太陽電池では、可視から近赤外にわたる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。そこで、共役高分子とフラー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のアプローチとして、吸収域の異なる第三成分を導入した三元ブレンド高分子太陽電池が提案され、活発に研究されている。可視光を吸収する共役高分子を用いた高分子太陽電池に、第三成分として近赤外色素や近赤外共役高分子を導入することにより、可視から近赤外域にまで光捕集帯域を拡大することができる。また、光吸収能の低いフラーレンアクセプターに代えて、光吸収能の高い非フラーレンアクセプターを用いることでも光捕集帯域を

拡大することができる。

4. 三元ブレンド高分子太陽電池

4.1 広バンドギャップ高分子/近赤外色素/フラーレン

可視光を吸収する広バンドギャップ共役高分子である P3HT, フラーレン誘導体 PCBM, 近赤外色素であるシリコンフタロシアニン誘導体の三元ブレンドからなる高分子太陽電池を取り上げる^{10~12)}。図3に示すように, 近赤外色素を含まない二元ブレンド素子に比べて, 三元ブレンド素子では J_{sc} が増加していることが分かる。外部量子収率 (external quantum efficiency : EQE) が, P3HT と近赤外色素の吸収帯の両方で増加していることから, 電流増加の要因として以下の二つの機構が考えられる。一つ目の機構は, 新たに導入した色素が二元ブレンドでは捕集できなかった波長域の太陽光を吸収することによって電荷生成が増加する増感機構が挙げられる。二つ目の機構は, P3HT の吸収により生成した励起

子が, 長距離エネルギー移動により P3HT と PCBM の界面に存在する色素へと効率よく捕集され, 電荷へと変換されることによる励起子捕集機構が挙げられる。いずれの機構においても, 効率の良い電荷生成を実現するには, 近赤外色素がドナーである P3HT とアクセプターである PCBM の界面に自発的に偏在することが鍵となる。近赤外色素を界面に偏在させるための分子設計については, 既報の解説を参照されたい¹³⁾。

4.2 広バンドギャップ高分子/狭バンドギャップ高分子/フラーレン

次に, 可視光を吸収する広バンドギャップ共役高分子である PDCBT, 近赤外光を吸収する狭バンドギャップ共役高分子である PTB7-Th, フラーレン誘導体である PCBM を用いた三元ブレンド高分子太陽電池を取り上げる¹⁴⁾。PDCBT と PTB7-Th の吸収スペクトルは相補的であるので, 図4に示すように, 両者を同時に用いることによって可視光域と

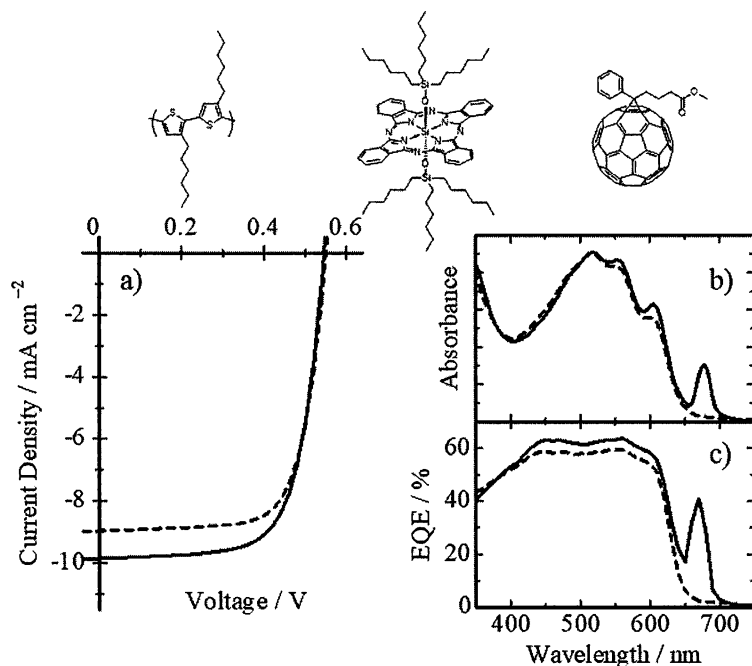


図3 P3HT/SiPc6/PCBM 三元ブレンド高分子太陽電池
上段) 分子構造: P3HT(左), SiPc6(中), PCBM(右). 下段)a) J - V 特性, b) 吸収スペクトル,
c) EQE スペクトル: P3HT/PCBM(破線), P3HT/SiPc6/PCBM(実線)

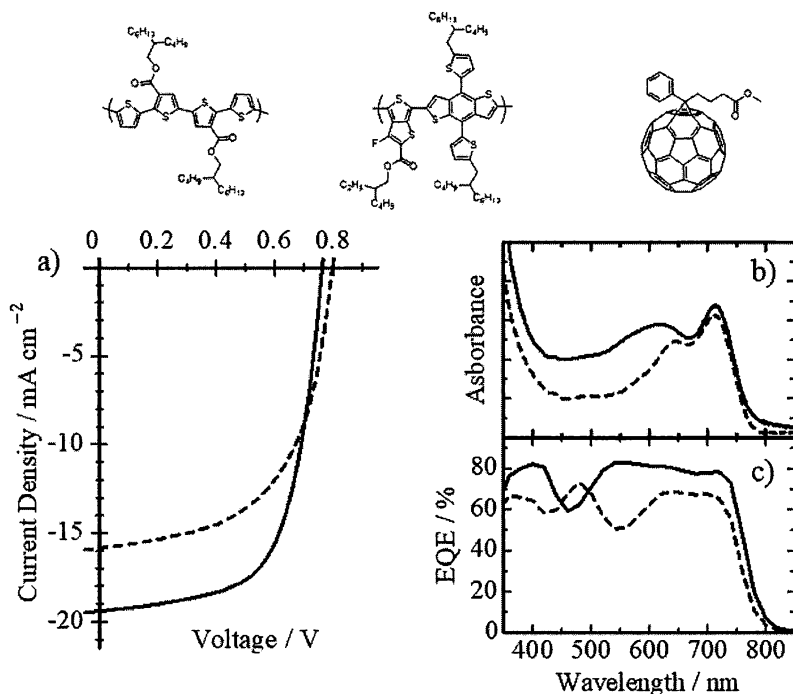


図4 PDCBT/PTB7-Th/PCBM 三元ブレンド高分子太陽電池
 上段)分子構造: PDCBT(左), PTB7-Th(中), PCBM(右). 下段)a) J - V 特性, b) 吸収スペクトル, c) EQE
 スペクトル: PTB7-Th/PCBM(破線), PDCBT/PTB7-Th/PCBM(実線)

近赤外光域の吸収を同時に増加させることができる。その結果、二元ブレンド素子に比べて三元ブレンド素子では J_{sc} が増大し、変換効率が 9.4% に向上している。この系では、 J_{sc} に加えて曲線因子 FF も二元ブレンドの 0.57 から三元ブレンドの 0.64 へと向上している。曲線因子の値は、素子の電荷輸送特性を表しており、高い FF の素子ほど発生した電荷が効率よく電極に回収されていることを示す。三元ブレンド素子では、二種類の正孔輸送性の共役高分子をブレンドすることにより、正孔輸送特性が向上したものと考えられるが、その機構解明については今後の研究が求められる。

4. 3 広バンドギャップ高分子/狭バンドギャップ高分子/近赤外非フラーレン

最後に、短波長の可視光を吸収する広バンドギャップ共役高分子である PDCBT、長波長の可視光を吸収する狭バンドギャップ共役

高分子である PBDB-T、非フラーレンアクセプターである IT-M を用いた三元ブレンド高分子太陽電池を取り上げる¹⁵⁾。PDCBT、PBDB-T、IT-M の吸収スペクトルはそれぞれ相補的であるので、図5に示すように、これらを同時に用いることによって可視光から近赤外光域にかけて高い EQE を実現することができる。その結果、二元ブレンド素子に比べて三元ブレンド素子では J_{sc} が増大し、変換効率が 11.2% に向上している。先ほどの系と同様に、二元ブレンド素子に比べて三元ブレンド素子において J_{sc} のみならず FF も向上している。この系においても二種類の正孔輸送性の共役高分子をブレンドしている点が共通しており、同様の機構により電荷輸送特性が向上していると予想される。PDCBT/PBDB-T/IT-M 三元ブレンド高分子太陽電池の 11% を超える変換効率は、 J_{sc} と FF の向上に加えて、 V_{oc} の高さも重要な要因である。構成する材料のうち最も長波長の材料のバン

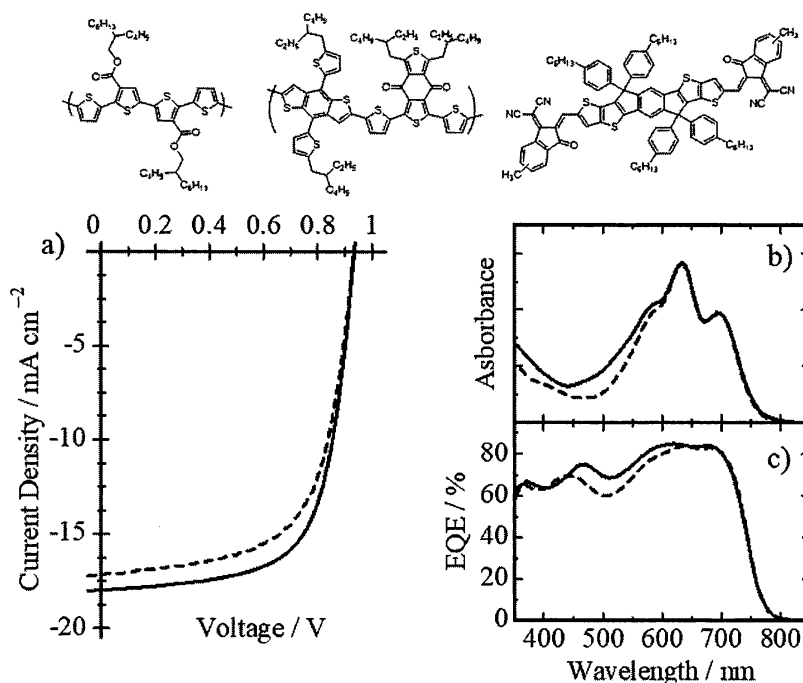


図5 PDCBT/PBDB-T/IT-M 三元ブレンド高分子太陽電池
 上段)分子構造: PDCBT(左), PBDB-T(中), IT-M(右). 下段)a) $J-V$ 特性, b) 吸収スペクトル, c) EQE
 スペクトル: PBDB-T/IT-M(破線), PDCBT/PBDB-T/IT-M(実線)

ドギャップ E_g からの電圧損失エネルギー qV_{oc} の差が, 非フラーレンを用いた三元ブレンド高分子太陽電池では 0.67 eV と比較的小さな値である. このことが高い V_{oc} を可能とし, 高効率化に寄与していると考えられる.

5. おわりに

本稿では, 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である三元ブレンド高分子太陽電池について解説した. 可視光域を吸収する広バンドギャップ高分子, 近赤外色素, フラーレンアクセプターからなる三元ブレンド高分子太陽電池では, 色素の近赤外吸収による増感効果と色素へのエネルギー移動による励起子捕集効果により電流が増大し, 変換効率が向上している. これらの効果による電流発生が効率よく進行するには, 近赤外色素がドナーとアクセプターの界面に自発的に偏在することが鍵となる. 可視光域を吸収する広バンドギャップ高分子, 近赤外域を吸収する狭バンドギャップ高分子近赤外,

フラーレンアクセプターからなる三元ブレンド高分子太陽電池では, 相補的な吸収スペクトルにより光捕集波長域が可視から近赤外域にわたり広帯域化し, 効率向上を実現している. 二元ブレンド素子と比較すると曲線因子も向上しており, 三元ブレンド膜により電荷輸送特性も向上することが示唆されており, 今後の研究により機構の解明が求められる. 可視光域を吸収する広バンドギャップ高分子, 近赤外域を吸収する狭バンドギャップ高分子, 非フラーレンアクセプターからなる三元ブレンド高分子太陽電池では, 二元ブレンド素子に比べて電流とともに曲線因子の向上がみられる. フラーレンを用いた三元ブレンド素子に比べると開放電圧が高いことも特長であり, 11%を超える高い変換効率に大きく寄与している. 今後の三元ブレンド高分子太陽電池では, 非フラーレンアクセプターを用いたものが中心に研究開発が進められるものと予想される.

謝 辞

本研究の一部は、科学技術振興機構の先端的低炭素化技術開発(ALCA)・太陽電池および太陽エネルギー利用システム(JPMJAL1404)の支援を受けて実施されたものである。

参考文献

- 1) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, **376**, 498 (1995).
- 2) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- 3) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
- 4) F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 85 (2003).
- 5) G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **4**, 864 (2005).
- 6) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, *Nat. Mater.*, **6**, 497 (2007).
- 7) Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nat. Commun.*, **5**, 5293 (2014).
- 8) V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, H. Murata, *Nat. Photon.*, **9**, 403 (2015).
- 9) J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, *Nat. Energy*, **1**, 15027 (2016).
- 10) M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, **26**, 427 (2018).
- 11) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 12) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).
- 13) H. Xu, H. Ohkita, Y. Tamai, H. Benten, S. Ito, *Adv. Mater.*, **27**, 5868 (2015).
- 14) 大北英生, 化学, **71**, 50 (2016).
- 15) H. D. Kim, R. Shimizu, H. Ohkita, *Chem. Lett.*, **47**, 1059 (2018).
- 16) Y. Wang, H. D. Kim, B. Wang, H. Ohkita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **31**, 177 (2018).