

特集：光電変換効率をいかに上げるか？ 解説

p-n 接合界面の色素修飾による高分子太陽電池の光捕集効率の向上

Improvement of the Light-Harvesting Efficiency of Polymer Solar Cells by Dye Modification at the p-n Junction

大北英生^{*,**}・本田哲士^{*}・横家星一郎^{*}・辨天宏明^{*}・伊藤紳三郎^{*}Hideo OHKITA^{*,**}, Satoshi HONDA^{*}, Seiichirou YOKOYA^{*}, Hiroaki BENTEN^{*} and Shinzaburo ITO^{*}

要 旨 p 型半導体の共役高分子と n 型半導体のフラーレン誘導体からなる高分子太陽電池に、嵩高い軸配位子を有する近赤外色素を導入することで光捕集効率を効率よく向上できることを実証した。色素の種類を増やすことで、光電流をさらに増加させることも容易に実現できる。過渡吸収分光法により光増感の素過程を観測したところ、色素励起による電荷生成はほぼ 100% の高効率過程であり、ほぼすべての色素が p-n 接合界面に偏在していることが分かった。このような界面偏在は、共役高分子の結晶化により色素が界面へ排斥される効果と、色素の表面エネルギーが高分子とフラーレンの中間に位置するために界面活性剤的な性質を示す効果に起因していることを明らかにした。

Abstract The light-harvesting efficiency of polymer solar cells based on a conjugated polymer (p-type semiconductor) and a fullerene derivative (n-type semiconductor) can be effectively improved by incorporating near-IR dye molecules with bulky axial groups. Further improvement in the photocurrent can be easily obtained by incorporating different dye molecules that have complimentary absorption bands. Transient absorption studies have shown that all the primary processes in the dye sensitization proceed with almost 100% efficiency and that most of dye molecules are located at the p-n junction. Such interfacial segregation of dye molecules is partly due to crystallization of polymer matrix, which would expel dye molecules into the p-n junction, and partly due to intermediate surface energy of dye molecules between polymer and fullerene, by which dye molecules would serve as a surfactant in polymer/fullerene blends.

キーワード：高分子太陽電池、近赤外色素、界面偏在、結晶化、表面エネルギー

Key words: Polymer solar cell, Near-IR dye, Interfacial segregation, Crystallization, Surface energy

1. はじめに

共役高分子とフラーレン誘導体からなるブレンド膜を発電層に用いた高分子太陽電池は、溶液プロセスである印刷技術により作製できることから、従来のシリコン太陽電池にくらべると生産コストがはるかに低いと期待されている¹⁾²⁾。そのため、次世代の太陽電池として近年盛んに研究されている。現在実用化されている結晶シリコン太陽電池と比較すると効率の面ではまだまだ及ばないものの、ここ数年の進展は目覚ましく、最近では 8% を超える値が報告されるまでに至っている³⁾⁴⁾。さらなる効率向上のために克服すべき課題の一つが、可視のみならず近赤外領域に広がる太陽光を効率よく捕集することである。そのため、高分子の吸収帯域を長波長化する試みが活発になされている⁵⁻⁷⁾。われわれは、ポリチオフェン (P3HT) とフラーレン誘導体 (PCBM) のブレンド膜からなる高分子太陽電池に、図 1 に示すような嵩高い軸配

子を有するシリコンフタロシアニン誘導体 (SiPc) あるいはシリコンナフタロシアニン誘導体 (SiNc) の有機色素を新たに導入することで光捕集帯域を近赤外域にまで拡張することに成功した⁸⁻¹¹⁾。本稿では、色素導入により光捕集特性が向上する事例⁸⁾⁹⁾を示すとともに、過渡吸収分光により明らかにした光増感機構¹⁰⁾、ブレンド膜内における色素の空間分布¹¹⁾についても紹介する。

2. 色素増感素子特性

発電層である P3HT/PCBM ブレンド膜に色素を導入した色素増感高分子太陽電池に擬似太陽光を照射したときの電流-電圧曲線を図 2a に示す。参照系である色素を導入していない P3HT/PCBM 二元ブレンド素子 (破線) の短絡電流は 9 mA cm^{-2} であるのに対して、SiPc を導入した P3HT/PCBM/SiPc 三元ブレンド素子 (薄灰色線) あるいは SiNc を導入した P3HT/

平成 23 年 11 月 10 日受付・受理 Received and accepted 10th, November 2011

* 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

* Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

** 科学技術振興機構 さきがけ 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

** Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

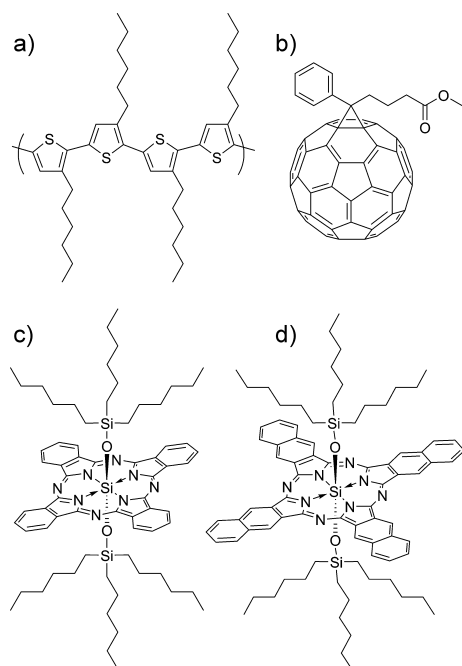


Fig. 1 Chemical structures of materials used in dye-sensitized polymer/fullerene solar cells: a) P3HT, b) PCBM, c) SiPc, d) SiNc.

PCBM/SiNc 三元ブレンド素子 (灰色太線) では短絡電流がおよそ 1 mA cm^{-2} 増加し, いずれも約 10 mA cm^{-2} を示した. SiPc と SiNc を同時に導入した P3HT/PCBM/SiPc/SiNc 四元ブレンド素子 (太実線) では, 短絡電流は参照系に比べておよそ 2 mA cm^{-2} 増加して 11 mA cm^{-2} となった. すなわち, 三元素子での短絡電流の増分の和として四元素子の短絡電流が増加していることが分かった.

つぎに, 光電流の発生源を明らかにするため各素子の作用スペクトルを測定した. 図 2b は, 照射した光子数のうち電流に変換された電子数の割合 (光電変換効率: Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency, IPCE) を各波長に対してプロットした作用スペクトルを表す. 吸収スペクトルとの比較から, 400–600 nm 付近に観測されるブロードな IPCE のピークは P3HT に由来する光電流に, 680 nm 付近の鋭い IPCE ピークは SiPc に由来する光電流に, 780 nm 付近の鋭い IPCE ピークは SiNc 吸収に由来する光電流にそれぞれ帰属される. 三元素子では SiPc あるいは SiNc の吸収帯に, 四元素子では SiPc と SiNc の吸収帯において IPCE のピークがそれぞれ観測されることから, 導入した色素はいずれも光電流発生に寄与していることが分かる. 色素の吸収帯における四元素子の作用スペクトルは三元素子の結果とほぼ一致していることから, 二種類の色素を同時に導入した四元素子においても互いに阻害することなくそれぞれ効率よく光電流を発生しているといえる.

色素の励起状態から光電流が発生する光増感過程をエネルギーダイアグラムで表すと図 3a のようになる. 色素が P3HT と PCBM の両方と接する界面に存在する場合, HOMO 準位ならびに LUMO 準位は $\text{P3HT} > \text{色素} > \text{PCBM}$ の順に低下し

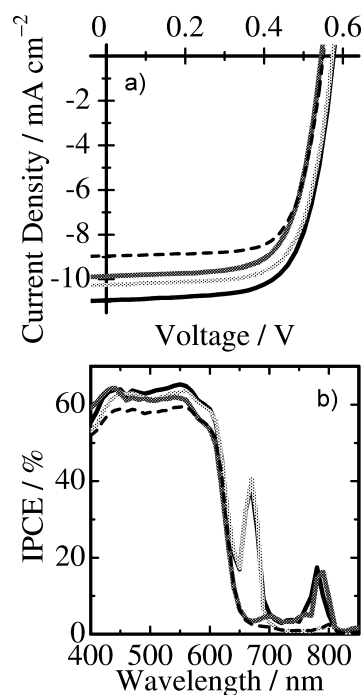


Fig. 2 a) J - V characteristics and b) IPCE spectra: P3HT/PCBM/SiPc/SiNc quaternary blend (thick solid lines), P3HT/PCBM/SiNc ternary blend (thick gray lines), P3HT/PCBM/SiPc ternary blend cells (light gray lines), and P3HT/PCBM binary blend control cell (broken lines).

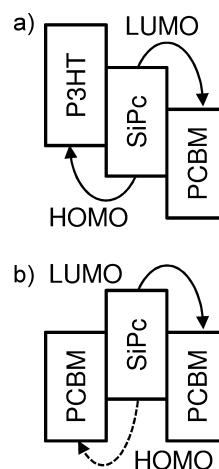


Fig. 3 Energy diagram for the charge generation from SiPc exciton in P3HT/PCBM blends: a) SiPc is located at the P3HT/PCBM interface, b) SiPc is embedded in a PCBM domain.

ている. これら HOMO-HOMO あるいは LUMO-LUMO 単位間には励起子を解離するために必要なエネルギー差が存在しているため, 光励起により色素の LUMO に発生した電子は PCBM の LUMO へと電子移動することができ, 色素の HOMO に発生した正孔は P3HT の HOMO へと移動することができる. これらは, 電子キャリア, 正孔キャリアとして, それぞれ PCBM, P3HT ドメイン内を移動することで電極へと回収されるため光電流発生に寄与することができる. これに対して, 図 3b に示すように, PCBM ドメイン内に色素が孤立している場合, 色素励起により色素の LUMO に発生した電子は PCBM の LUMO へと電子移動することができるが, HOMO

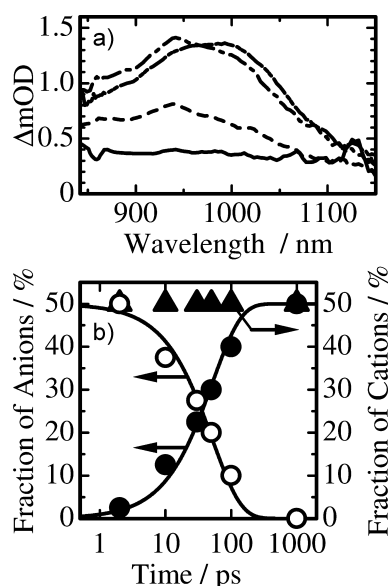


Fig. 4 a) Transient absorption spectra of P3HT/PCBM/SiPc ternary blend films at 0 (solid line), 1 (broken line), 10 (dashed-dotted line), and 200 ps (dashed double-dotted line), b) Time evolution of SiPc anion (open circles), PCBM anion (closed circles), and P3HT polaron (closed triangles). The solid lines represent the fitting curves with a rise or decay constant of ~ 50 ps.

に発生した正孔はPCBMへ移動することができない。この場合、HOMOに残された正孔はPCBMのLUMOに移動した電子と対再結合して失活するため、光電流発生には寄与できない。P3HTドメイン内に色素が孤立した場合も同様の理由から光電流発生には寄与できない。したがって、色素吸収帯に観測されたIPCEピークは、導入した色素は光電流発生が可能なP3HTとPCBMの界面に存在していることを示唆している。

3. 色素増感機構

色素吸収に由来する増感機構を明らかにするため色素励起による過渡吸収分光測定を行った。P3HTドメインにSiPcが孤立した系であるP3HT/SiPc二元ブレンド膜では、光励起直後にはSiPc一重項励起子が観測され、およそ2 psの時定数でSiPc励起子が減衰するのとともにP3HTポーラロンとSiPcアニオンが生成した。その後、P3HTポーラロンとSiPcアニオンはおよそ2 nsの時定数で対再結合失活することが分かった。一方、PCBMドメインにSiPcが孤立した系であるPCBM/SiPc二元ブレンド膜では、励起直後からSiPcカチオンとPCBMアニオンが観測され、励起パルス内(<100 fs)においてすでに電荷生成していることが分かった。次に、P3HT/PCBM/SiPc三元ブレンド膜に対して行った過渡吸収スペクトルを図4aに示す。850–1150 nmの波長領域に対して、励起直後の0 psにはほぼ平坦な吸収帯が観測され、その後950 nm付近にやや鋭い吸収をともなった850–1100 nmにかけてのブロードな吸収帯が2 psの時定数で増加するのが観測された。これらの吸収帯は、それぞれSiPc一重項励起子、SiPcアニオン、P3HTポーラロンに帰属され、P3HT/SiPc二元ブレンド膜と同様に、P3HT/PCBM/SiPc三元ブレンド膜においても

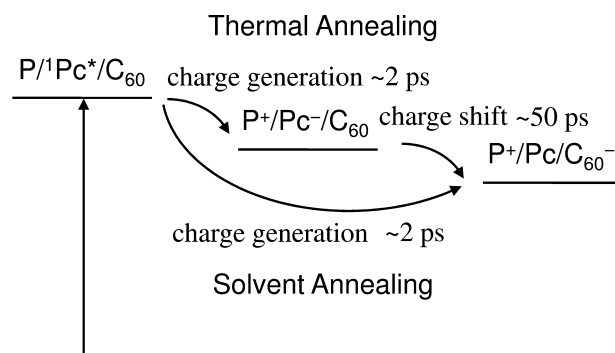


Fig. 5 Scheme of dye sensitization in P3HT/PCBM/SiPc ternary blend films: P, Pc, and C_{60} represent P3HT, SiPc, and PCBM, respectively.

2 psの時定数でSiPcアニオンとP3HTポーラロンが生成することを示している。つまり、P3HT/PCBM/SiPc三元ブレンド膜においてSiPcはP3HTと隣接していることが分かる。その後、950 nmの吸収帯が消失するとともに、1000–1100 nmにかけて吸収帯の肩がやや増加するのが観測された。この波長域にはPCBMアニオンが吸収帯を有するので、SiPcアニオンからPCBMへ電子移動していることを示している。過渡吸収スペクトルの時間変化を解析することにより、各過渡種の時間発展を知ることができる。その結果、図4bに示すように、SiPcアニオンは ~ 50 psの時定数で減衰し、同時にPCBMアニオンが同じく ~ 50 psの時定数で生成することが分かった。すなわち、SiPcアニオンからPCBMへの電荷シフトが ~ 50 psの時定数で進行していることを示している。P3HTポーラロンとの再結合によってもSiPcアニオンは減衰するが、図4bに示すように、P3HTポーラロンはこの時間域においてまったく減衰しないことが分かった。この結果は、すべてのSiPcアニオンがPCBMへ電荷シフトしていることを示しており、ほぼすべてのSiPcがP3HTとPCBMの界面に存在していることが分かった。

以上の結果をまとめると、色素増感による光電変換過程は図5のように表される。光励起により生成したSiPc一重項励起子からP3HTへの正孔移動がおよそ2 psの時定数でまず起こり、生成したSiPcアニオンからPCBMへの電子移動が続いて50 psの時定数で進行する。各々過程の逆反応であるSiPc一重項励起子の基底状態への失活、P3HTポーラロンとSiPcアニオンとの対再結合はいずれもサブナノ秒からナノ秒のオーダーであるのでほぼ無視できる。つまり、これらはほぼ100%の収率で進行する極めて効率の高い光電変換過程であることが分かった。このような高効率な電荷生成は、色素がP3HTとPCBMの界面に存在することによってはじめて実現できると考えられる。

図4では熱アニールしたP3HT/PCBM/SiPc三元ブレンド膜の結果を述べたが、溶媒アニールしたP3HT/PCBM/SiPc三元ブレンド膜に対しても同様の解析を行った。熱アニール系ではSiPcアニオンが中間体として観測されたのに対して、溶媒アニール系ではおよそ2 psの時定数でP3HTポーラロンとPCBMアニオンの生成が直接観測され、SiPcアニオンはまっ

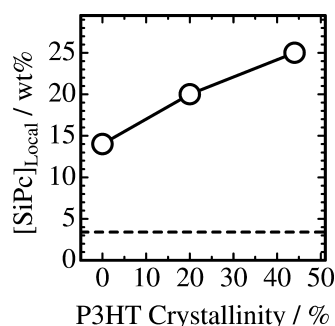


Fig. 6 Local concentration of SiPc in P3HT/PCBM blends plotted against the crystallinity of P3HT. The local concentration was evaluated from the peak wavelength of SiPc absorption band. The crystallinity of P3HT was estimated from the band analysis for P3HT absorption based on a weakly-coupled aggregation model.

たく観測されなかった。この結果は、SiPc アニオンと P3HT ポーラロン生成に続く PCBM への電子移動の速度定数が、前者の電荷生成速度と同程度以上であることを示唆している。あるいは、SiPc カチオンと PCBM アニオン生成に続く P3HT への正孔移動の速度定数が、前者の電荷生成速度と同程度以上であるのかもしれない。いずれにせよ、SiPc 一重項励起子から P3HT へ正孔が、PCBM へ電子が高速に移動していることを示しており、SiPc は P3HT とも PCBM とも近接した色素増感に理想的な界面構造をとっていることが分かった。

4. 色素の界面偏在機構

以上の結果は、ほぼすべての色素が界面に自発的に偏在していることを示している。この界面偏在機構を検討するため、色素の局所濃度 $[\text{SiPc}]_{\text{Local}}$ の評価を行った。レジオランダムな P3HT やポリスチレン (PS) などの非晶膜に分散した色素の吸収ピーク波長は濃度とともに長波長シフトし、媒体によらずほぼ同じ濃度依存性を示すことが分かった。すなわち、非晶膜中では色素は比較的均一に分散していると考えられる。

この結果を基に、色素の吸収ピークから P3HT/PCBM ブレンド膜中における $[\text{SiPc}]_{\text{Local}}$ の評価を行った。図 6 に示すように、 $[\text{SiPc}]_{\text{Local}}$ は P3HT の結晶化度の増加とともに増加することが分かった。すなわち、P3HT が結晶化するにつれて SiPc は結晶相から排斥されることにより、PCBM との界面に偏折する効果があることを示している。この現象は、海水をゆっくり冷却することで塩分が除かれた氷が生成する現象に類似している。また、興味深いことに結晶化度がゼロの非晶性のレジオランダム P3HT と PCBM のブレンド膜でも、 $[\text{SiPc}]_{\text{Local}}$ は 14% もの高い値を示すことが分かった。仕込み濃度は 3.4 wt% であるので、結晶化度が 0 であっても色素の局所濃度が増加していることを示唆している。すなわち、P3HT の結晶化にともなう排斥効果以外にも色素の界面偏在を促進する機構が存在することを示している。

われわれは、界面偏在を促進する駆動力として表面エネルギーの違いに着目した。せっけんに代表される界面活性剤が両親媒性であるために自発的に水と油の界面に偏在するように、表面エネルギーが P3HT と PCBM の中間の分子であれば、自発的にその界面に偏在すると予想される。同様の現象がポリマーブレンド膜に第三成分としてカーボンブラックなどを導入した三元ブレンド膜について研究されており、表面エネルギーに基づく濡れ係数を用いることで、第三成分の導入位置を予測できることが報告されている¹²⁾。そこで、本系に対しても濡れ係数による予測が可能であるかの検証を行った。まず、接触角法により各種材料 X の表面エネルギー γ_X を評価し、界面を形成する二種の材料 X および Y の表面エネルギー γ_X および γ_Y から界面エネルギー γ_{XY} を算出した。X および Y 成分からなるマトリックスに対する Z 成分の濡れ係数は $\omega_{ZXY} = (\gamma_{ZY} - \gamma_{ZX}) / \gamma_{XY}$ により評価した。Z 成分は、 $\omega_{ZXY} < -1$ では Y 相に、 $-1 < \omega_{ZXY} < 1$ では界面に、 $1 < \omega_{ZXY}$ では X 相に存在すると予測される。P3HT/PCBM ブレンド膜に対する SiPc の濡れ係数は $\omega_{ZXY} = 0.32$ であり、濡れ係数からは色素は界面に存在すると予測される。

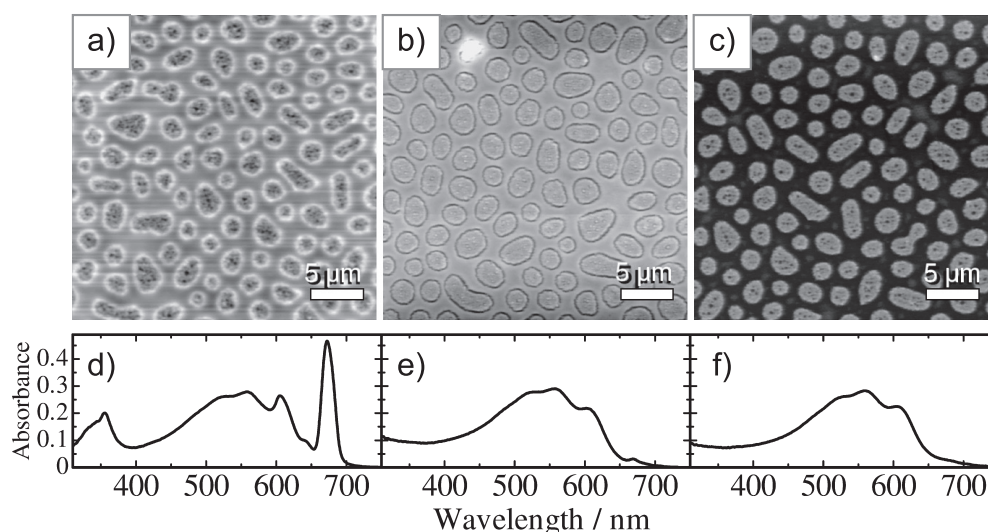


Fig. 7 a-c) AFM images and d-f) absorption spectra of P3HT/PS/SiPc ternary blend films: a) and d) as cast, b) and e) after pentane treatment, and c) and f) after cyclohexane treatment. The scale bars correspond to a length of 5 μm .

色素の界面偏在状況を直接観測するため、一般に相分離構造が大きいポリマーブレンド膜をモデル系として用いた。フェニル基を側鎖に有する PS は PCBM と同様に高い表面エネルギーを示すため、P3HT/PS/SiPc 三元ブレンド膜をモデル系として選択した。P3HT/PS ブレンド膜に対する SiPc の濡れ係数は $-1 < \omega_{ZY} = 0.60 < 1$ であり、P3HT/PCBM/SiPc 三元ブレンド膜と同様に色素が界面に偏在すると予想される。図 7 は P3HT/PS/SiPc 三元ブレンド膜の AFM 像であり、海島構造の界面にリングをともなった相分離構造が観察された。断面プロファイルでは、リング部分が隆起していることが分かった。この三元ブレンド膜をペンタン溶媒により処理すると、SiPc の吸収だけが完全に消失したことから、色素が選択的に溶出したことが分かった。ペンタン処理後の AFM 像ではリング部分が暗部となり、断面プロファイルでもリング部分が陥没していることから、界面のリング部が溶出したことが分かった。したがって、リング状の界面には色素が偏在していたといえる。この結果は、濡れ係数による予測に一致しており、P3HT/PCBM/SiPc 三元ブレンド膜においても、表面エネルギーを指標として色素の位置を予測できることを示している。以上のことから、色素の界面偏在には、マトリックスの結晶化による界面への排斥効果と表面エネルギーのバランスによる効果が存在することが分かった。

5. おわりに

本稿では、色素を p-n 接合界面へ導入した色素増感高分子太陽電池が光捕集帯域を拡大する上で簡便かつ有効な手法であることを紹介した。軸配位子として、嵩高い置換基を有する色素を用いることにより、固体フィルム中においても π スタックすることなく分散し、収率はほぼ 100% の光増感剤として機能していることを過渡吸収分光法により実証した。この高い収率はほぼすべての色素が共役高分子とフラーレンの界面に偏在していることに起因している。このような色素の界面偏在は、マトリックスの結晶性や凝集性によって色素が各ドメインから排斥される効果と、色素の表面エネルギーが共役高分子とフラーレンの表面エネルギーの中間の値をとることで、自発的に界面に偏在する効果によることを明らかに

した。これらの結果は、スピスコート法のように界面設計には不向きと考えられる溶液プロセスであっても、材料を適切に選択することによって機能色素をヘテロ接合界面に修飾することが可能であることを示している。

狭バンドギャップ高分子の開発により高分子太陽電池の変換効率は 10% を超えるところまで到達しつつある。10% を超える高分子太陽電池の開発にはさらに長波長の太陽光を捕集する必要があるが、単に高分子の吸収帯を近赤外へと長波長化するだけでは、可視領域の光捕集の低下をまねく恐れがある。可視から近赤外領域にわたる広帯域光捕集を実現するには、複数の太陽電池を積層するタンデム化といったアプローチが有効であるが、素子作製の工程が複雑化するというデメリットは避けられない。一方、本稿で紹介した色素増感高分子太陽電池は、近赤外高分子と組み合わせることにより一層膜素子であっても光捕集域を拡張することが可能である。光捕集域の広帯域化の新たなアプローチとして活用されることを期待したい。

引用文献

- 1) C. J. Brabec and J. R. Durrant, *MRS Bull.*, **33**, 670 (2008).
- 2) F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394 (2009).
- 3) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **19**, 1789 (2011).
- 4) R. F. Service, *Science*, **332**, 293 (2011).
- 5) E. Bundgaard and F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 954 (2007).
- 6) Y. Liang and L. Yu, *Polym. Rev.*, **50**, 454 (2010).
- 7) H. Ohkita and S. Ito, *Polymer*, **52**, 4397 (2011).
- 8) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 9) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *Chem. Commun.*, **46**, 6596 (2010).
- 10) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
- 11) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).
- 12) M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka and H. Nakagawa, *Polym. Bull.*, **25**, 265 (1991).