

高分子薄膜太陽電池の近赤外色素増感による高効率化

伊藤 紳三郎・大北 英生・本田哲士・横家星一郎

Shinzaburo Ito, Hideo Ohkita, Satoshi Honda, Seiichirou Yokoya

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池は、21 世紀の人類が直面する環境問題、エネルギー問題を解決する最も有望なテクノロジーになると期待されており、その基盤を支える科学技術への関心も高まっている。分子と光の相互作用、電荷と材料の電子的特性、界面とナノ構造の制御など、光電変換プロセスに決定的に重要である現象の解明は、学術的にも産業的にも魅力的な研究テーマといえる。

当研究室では、ナノ構造を構築する超薄膜技術と光化学現象を探索する分光技術を駆使して、有機（高分子）薄膜太陽電池の高効率化とその内部で起こる光電変換のメカニズムを解明し、新原理を探索する研究を行ってきた¹⁻¹³⁾。現在、主力となっているシリコン系太陽電池や化合物系太陽電池と比較して、高分子薄膜太陽電池は変換効率、寿命の点で大きく劣っていたことから、その研究開発は遅れていた。しかしながら Figure 1 に示したように、最近 10 年程の間に、有機素子における新構造、新材料の発見が幾重ものブレークスルーをもたらし、変換効率は年々著しく向上している。また高分子薄膜太陽電池がもつ柔軟性、多様性、かつ簡易製造プロセスによる生産性、コスト等の面から、近未来のエネルギー問題を解決する次世代電池として大きな注目を浴びるようになってきている。

今回の報告では、高い変換効率を達成して注目されている共役高分子—フラーレン誘導体の組み合わせによるバルクヘテロ接合型 (BHJ) 素子¹⁴⁻¹⁶⁾を取り上げ、その波長感度を近赤外線領域まで拡張することでさらなる高効率化を目指した色素増感型 BHJ 素子の研究内容を紹介したい。この新原理に基づいて素子性能が向上することを実証するとともに、高感度・超高速過渡吸収分光法をこの素子に適用することにより、増感機構についても解明した。当研究室ではこのような基礎研究をもとに、高分子薄膜太陽電池内部

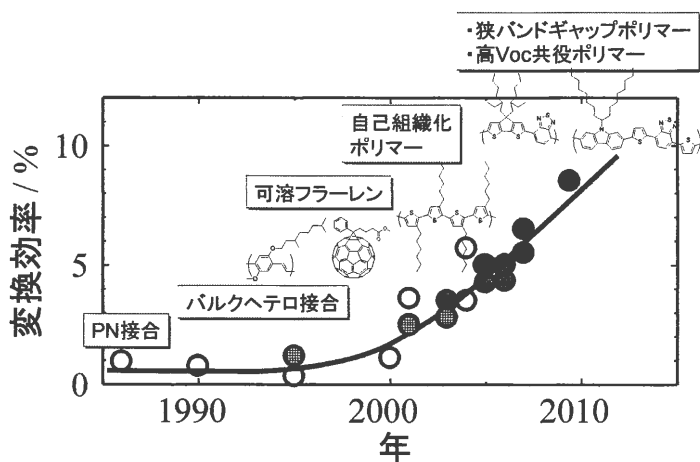


Figure 1 有機薄膜（高分子薄膜）太陽電池に関する新材料・新構造の開発と変換効率向上の経緯

での励起子、ホール、電子が行うダイナミックなプロセスを実証し、さらなる高効率化を実現するための構造設計、材料設計の指針を得ることを目指している。

2. 高分子薄膜太陽電池における近赤外領域の重要性

高分子薄膜太陽電池の大きな特長の一つは、その主要な構造が真空蒸着のようなドライプロセスではなく、塗布をベースにしたウエットプロセスにより作製できるところにある¹⁷⁾。また、構造形成にあたっては、高分子—高分子、高分子—低分子複合材料の相分離構造や表面・界面構造など、高分子科学が果たす役割が大きい。BHJ 素

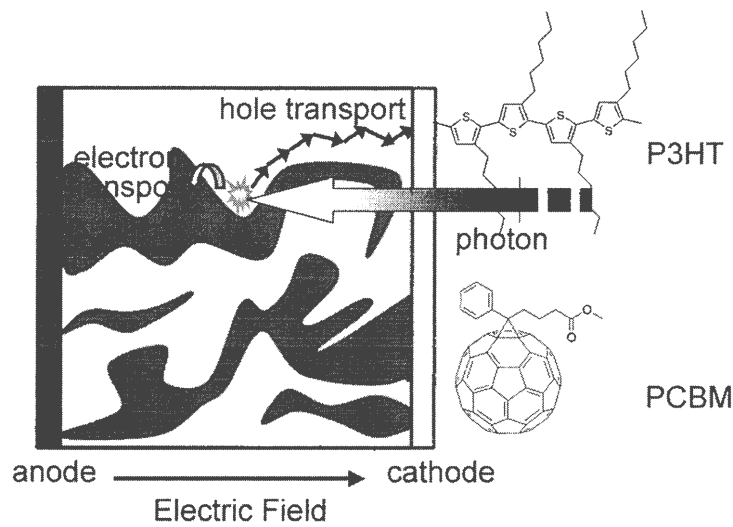


Figure 2 バルクヘテロ接合型（BHJ）高分子薄膜太陽電池の構造と光電変換過程。
P3HT と PCBM を用いた複合材料が最もよく研究されている。

子の内部構造は Figure 2 に示したように、光吸収とホール輸送を担う共役高分子（P3HT）と電子輸送を担うフラーレン化合物（PCBM）とがナノスケールの相分離構造を形成していると考えられている。電荷分離が起こる PCBM 相と P3HT 相の接合界面は 2 成分のブレンドにより飛躍的に増加することから、BHJ 素子では 100%に近い高い電荷分離効率が得られる。この微細構造の制御は一般に困難であり、必ずしもホールと電子がそれぞれ電極に至る電気的なネットワークが保たれる訳ではないが、共役高分子に結晶性の P3HT を用いた素子では、混合組成や溶媒選択、アニーリング条件などを最適化することにより P3HT のフィブリル状のネットワークが自発的に形成されることが、TEM 観察により明らかにされている^{18,19)}。その結果、P3HT と PCBM からなる単セルでは 5%程度の高い光電変換効率が得られている²⁰⁾。

このような相分離構造の中で、光電変換過程は P3HT 相での光吸収過程から始まり、励起子の発生、励起子拡散移動、界面電荷分離、自由電荷の生成、電極までのホール・電子輸送という一連の素過程から成り立っている。当然のことながら高い光電変換効率を達成するためには、これらの全ての素過程が高い効率で進行する必要がある。その中でも第一ステップである光吸収過程において、紫外線領域から赤外線領域に亘る

幅広いスペクトルをもつ太陽からの光エネルギー(光子)を、いかに多く効率的に捕集できるかが決定的に重要な要素である。

Figure 3 には、太陽光の分光スペクトル (実線：光子数分布) と主な共役高分子の吸収スペクトル (破線) の関係を示した。太陽光は 700 nm 付近を極大として紫外・可視域から近赤外域に広く分布している。一方、この光を吸収する共役高分子は、PPV では 500 nm まで、結晶性の P3HT では 630 nm 付近までが長波長側の吸収端となっており、これらの高分子材料では近赤外域にある多数の光子を捕集することは不可能である。

この欠点を克服するため、近年、さまざまな種類の狭バンドギャップポリマー (LBP) が合成されている²¹⁾。Figure 3 では、その代表として PCPDTBT の分子構造と吸収スペクトルを示している。800 nm 付近までの近赤外線を幅広く吸収できることから、LBP を用いた BHJ 素子では大きな短絡電流 (J_{sc}) が得られるのが特長である。これまでに LBP を用いた単セルの素子では、現在 7.9% の光電変換効率が達成されている²²⁾。

しかしながら、LBP は近赤外域の光吸収能に優れているものの、自己組織化能や結晶性などの構造形成能が劣り、その結果、ホール輸送性において P3HT に劣っている。このため、LBP がもつ潜在的な光電変換効率として 10% 以上の値が期待されているものの、十分にはその能力を発揮できていないのが現状である。

3. 近赤外色素増感型高分子薄膜太陽電池

そこで当研究室では、P3HT の優れたホール輸送特性を活かしつつ、分光感度を近赤外領域に拡張する新たな方法として、Figure 4 に模式的に示したような色素増感型 BHJ 素子を提案してきた。

この素子は、通常の P3HT と PCBM からなる活性層に、近赤外吸収色素であるフタロシアニン色素 (SiPc) を第 3 成分として混合したものである。これまでも同様の試みが行われてきたが、そのすべての報告で、色素の導入がマイナスの結果を与えていた。その原因の多くは導入する色素が高分子マトリクスの中で凝集して分子分散せ

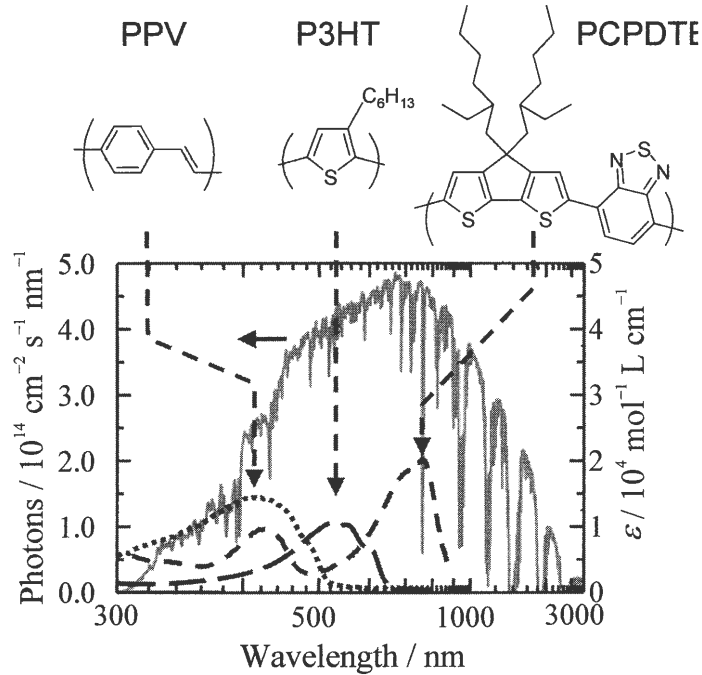


Figure 3 太陽光のスペクトル分布 (実線—) と、各種共役高分子の吸収スペクトル (破線) の関係

ず、励起子や電荷の輸送を阻害することによるものと考えられた。しかしながら、今回の報告で示すように、SiPcを用いた色素増感型素子では光電変換効率の明らかな向上が見られた。これは、フタロシアニン色素の中心に導入されたSi原子が色素面上下に軸配位子をもち、この配位子として3本アルキル鎖を用いることで、色素間の重なりを抑制することに成功したことによる。

Figure 5 には、P3HT/PCBM と SiPc の混合物のさまざまな状態における吸収スペクトルを示した。トルエン溶液中で 670 nm 付近にある鋭い吸収ピークは SiPc 色素に由来する。キャストフィルムやその熱アニール後のフィルムでは、溶液中で見られた 400~550 nm 付近の P3HT の吸収は長波長にシフトし、さらに 600~630 nm 付近に結晶相に由来する新たな吸収帯が現れる。このようなフィルム状態においても SiPc 色素の 680 nm のピークは明瞭に現れており、この色素が高分子マトリクス中でも凝集せず、良好な分子分散状態を保っていることを示している。

このことは、Figure 6 で示した色素増感型 BHJ 素子の外部量子収率にも明瞭に現れている。この図はセルに入射する光の各波長において、入射光に対する変換量子効率を表している。SiPc 色素の吸収に対応する 680 nm において光電変換効率が著しく増加しており、色素に吸収された光が電荷分離を経て電気エネルギーに変換されたことを示している。このように適切な分子構造をもつ色素を

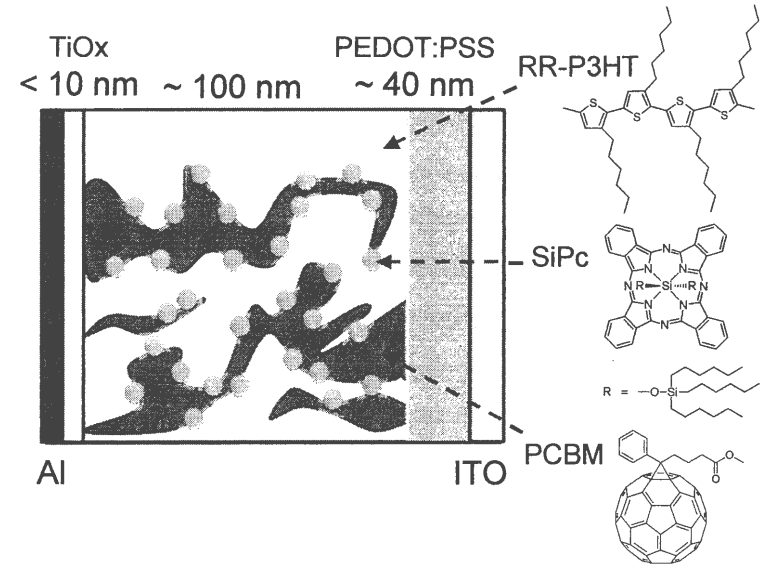


Figure 4 近赤外色素を増感剤として用いた BHJ 素子構造の概略図

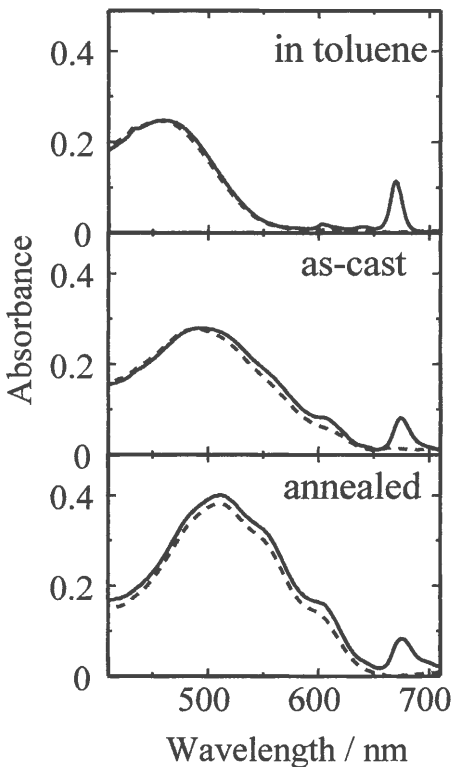


Figure 5 P3HT/PCBM と SiPc 混合トルエン溶液（上）、キャストフィルム（中）、その熱アニール後（下）の吸収スペクトル

選択して凝集を抑制することにより、フィルム状態での分子分散性を確保することができ、色素増感が可能になることが証明された。

Figure 6 にはもう一つ重要な事実が現れている。450～600 nm の P3HT の吸収帯でも、破線で示された色素無しの BHJ 素子と比較して、色素を含む素子の外部量子効率は大きな増加を示した。色素の吸収が無視できる波長においても増感が起こるといふこの興味深い現象については後に詳しく述べることにする。

Figure 7 は、太陽電池の基本性能を表す J-V 特性図であり、実線が色素増感素子の測定値である。縦軸の切片が短絡電流 J_{sc} (-8 mA cm^{-2})、横軸の切片が開放電圧 V_{oc} (0.58 V) を表し、これらの値と FF と呼ばれる J-V 曲線の形で決まるパラメータと J_{sc} 、 V_{oc} との積で変換効率が求められる。破線で示された色素を含まない BHJ 素子と比較して、 V_{oc} を保ったまま明瞭に電流の増加が見られ、色素増感の効果に変換効率の上昇として観測される。

このような増感効果が現れるためには、色素の分子分散性のみならず、Figure 8 で模式的に描いたように、次のような条件が満たされなければならない。

- ① 色素が P3HT 相と PCBM 相の界面領域に位置しており、色素励起により発生した励起子よりホールならびに電子が P3HT 相、PCBM 相に移動できる近距離にあること。
- ② 色素の HOMO 準位が P3HT、PCBM の HOMO 準位の中間にあり、生成したホールが P3HT 相に移ること。
- ③ 色素の LUMO 準位が P3HT、PCBM の LUMO 準位の中間にあり、生成した電子が PCBM 相に移ること。

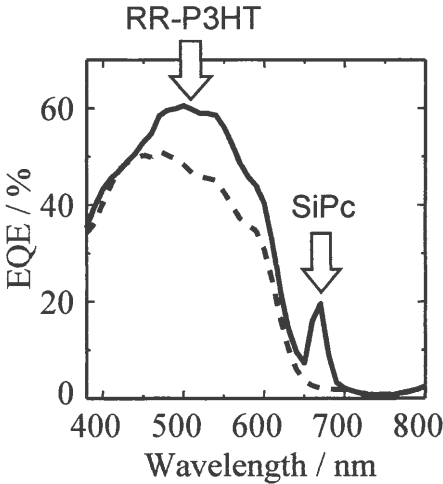


Figure 6 色素増感型 BHJ 素子の光電変換外部量子収率の波長依存性。破線は色素を含まない BHJ 素子を示す

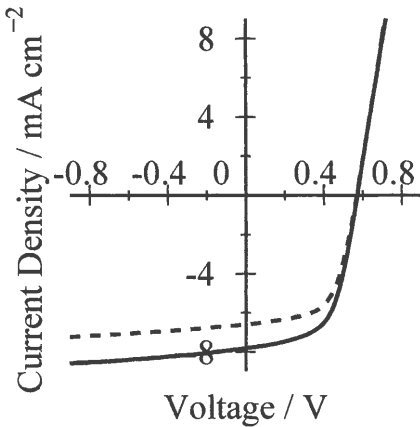


Figure 7 色素増感型 BHJ 素子（実線）と色素を含まない素子（破線）の J-V 特性

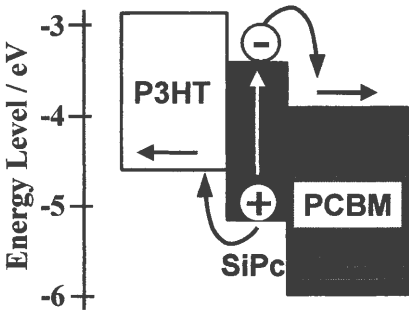


Figure 8 3成分のエネルギー準位と色素増感による電荷分離、電荷輸送過程の模式図

これら①～③以外にももちろん、色素の HOMO-LUMO 間のギャップが狭く、P3HT よりも長波長の吸収帯をもたなければならない。今回選択した近赤外色素 SiPc はこれらの全ての条件を満たし、かつ色素間で凝集せずに素子中で界面領域に分子分散しているものと考えられる。このような条件を満たす色素は SiPc 以外にも多数存在すると思われることから、今回 SiPc で証明された原理を用いて、より優れた特性を有する色素増感型 BHJ 素子を開発できる可能性がある。

以上の議論をもとに、Figure 6 で現れた 500～600 nm の P3HT 吸収帯での色素増感効果を考察してみよう。この事実は色素の吸収が無視できる波長においても P3HT の励起状態を経由して色素増感が起こるということを示している。Figure 9 は界面に存在する色素の励起プロセスを示している。a) は色素の直接光励起であり、Figure 6 において 680 nm 付近の色素吸収帯での増感効果に対応している。b) は界面から離れた P3HT の光励起により発生した P3HT の励起子が拡散移動により界面に近づいた後、色素にエネルギー移動を起こす場合である。P3HT をドナー、SiPc をアクセプターとするエネルギー移動の活性半径 R_0 は 3.7 nm と求められていることから、P3HT 励起子が拡散して界面に到達できる距離を大幅に増加させることができる。c) は界面近傍の P3HT が光を吸収し、b)の場合と同様に励起エネルギーが色素にエネルギー移動するケースである。色素へのエネルギー移動半径が大きく、不可逆的に一方向に起こることから、界面近傍に発生した励起子を逃さず、効率良く色素に捕集することができる。

このような P3HT から色素へのエネルギー移動により、P3HT のみからなる P3HT/PCBM 界面よりも色素を含む界面がより多くの励起エネルギーを捕集でき、結果として J_{sc} の増加をもたらし、色素増感をより効果的にしたものと考えられる。

4. 過渡吸収分光法による色素増感過程の解明

先に述べたように、光電変換過程は光吸収から始まり、励起子発生、励起子拡散移動、界面電荷分離、自由電荷の生成、電極までのホール・電子輸送という一連の素過程から成り立っている。その時間域は、電荷発生までの前段がフェムト秒からナノ秒域であり、電荷の拡散、輸送はマイクロ秒からミリ秒の時間域で起こる。このように光電変換の全機構を理解するためには、フェムト秒からミリ秒に亘る広い時間帯で、

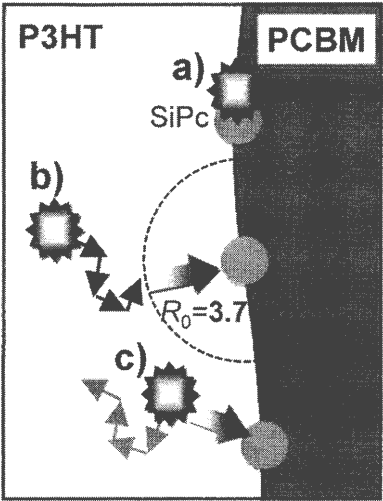


Figure 9 P3HT/PCBM 界面領域に位置した色素の励起メカニズム。a)色素の直接光励起、b)界面から離れた P3HT の光励起により発生した励起子が拡散移動した後、色素にエネルギー移動、c) 界面近傍の P3HT の光励起により発生した励起子が色素へのエネルギー移動を起こしている

素子内部に発生する過渡活性種の同定、それらのダイナミクスを知ることが必要となる。最近になって、吸光度変化 $\Delta OD = 10^{-6}$ 程度の極めて微弱な過渡吸収を測定できるようになり、膜厚がわずか 100 nm 程度しかない高分子薄膜太陽電池の内部において、光励起にともなって発生する一重項励起子、三重項励起子、それに続いて電荷分離により生成するホール（カチオン種）や電子（アニオン種）などの短寿命活性種を観測することが可能になった。しかもパルスレーザーシステムを光源とすることにより、光励起直後の電荷分離状態（フェムト秒、ピコ秒域）から電荷キャリアの減衰・消滅（マイクロ秒、ミリ秒域）までの一連のプロセスを、時間を追って捕捉することができるようになった。この過渡吸収分光法を用いて、今回報告した色素増感型 BHJ 素子の内部で起こる素過程を追跡した。

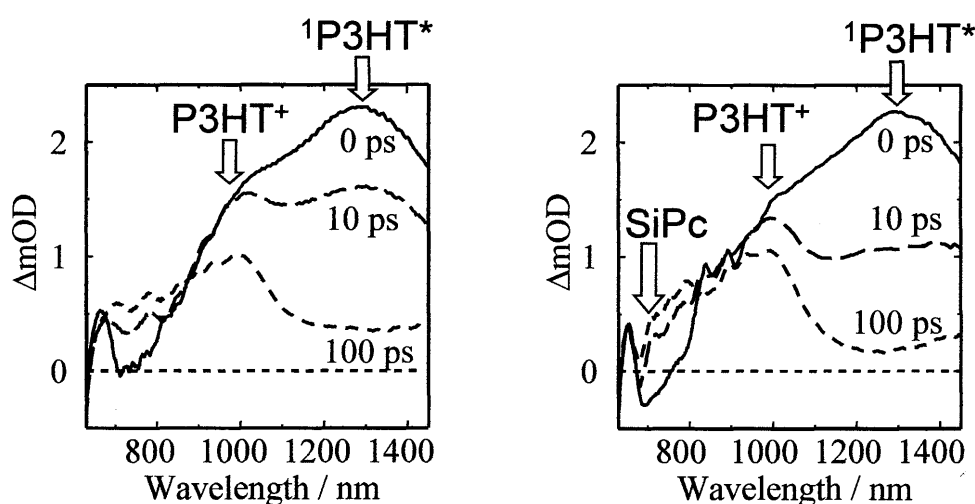


Figure 10 (左) P3HT/PCBM 素子の過渡吸収スペクトル、(右) 色素増感型の P3HT/SiPc/PCBM 素子の過渡吸収スペクトル。フェムト秒パルスレーザーで励起 ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) 後、0 ps, 10 ps, 100 ps の各時間で測定した吸収スペクトル

Figure 10 左は、色素を含まない P3HT/PCBM 素子の過渡吸収スペクトルである。励起直後 0 ps で見られる 1200 nm 付近のブロードな吸収帯は、P3HT の一重項励起状態 (P3HT^*) である。数 10 ps 後にはこの吸収は減衰して、代わって 1000 nm 付近の P3HT ポーラロン (P3HT^+) の吸収帯が明瞭になる。P3HT の励起子が PCBM 相との界面において電子移動を起こし、電荷分離をしたことを示している。ただし、同時に生成しているはずである PCBM アニオン (PCBM^-) は吸光係数が小さいためにスペクトルには現れていない。

一方、Figure 10 右には、色素増感型 BHJ 素子 (P3HT/SiPc/PCBM) の過渡吸収スペクトルを左と対比させて図示している。1200 nm の P3HT^* 励起状態の吸収は前図と比較して速く減衰し、1000 nm 付近の P3HT^+ ポーラロン吸収帯がより明瞭に出現することから、励起子の消光と電荷分離が高速で起こっていることを示している。この図で特徴的なことは、700 nm 付近に鋭いマイナスの吸収が現れることである。これは SiPc

の基底状態からの吸収（680 nm）が減少（吸収スペクトルではマイナス）することによる。色素が励起状態や電荷分離して正負のイオン状態になったときに、基底状態にある色素分子が減少するブリーチング現象である。励起波長 400 nm では、色素を直接励起することは稀であり、にもかかわらず励起直後の時間ですでにブリーチングが起こっていることは、P3HT から色素への励起エネルギー移動がピコ秒の高速で進行していることを示唆している。

主要な過渡種がどのように現れ、時間を追ってどのように変化するかを見るために、励起状態 P3HT^{*}の吸収波長、ポーラロン P3HT⁺の吸収波長、SiPc の基底状態吸収波長における吸光度の時間変化を観測した。

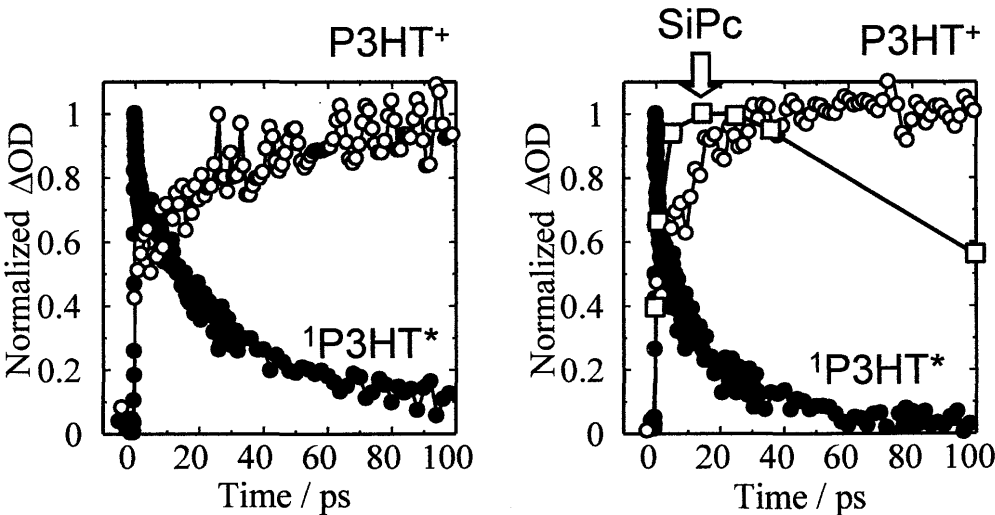


Figure 11 (左) 色素を含まない P3HT/PCBM 素子における P3HT^{*} (●)、P3HT⁺ (○) の吸光度の時間変化、(右) 色素増感型の P3HT/SiPc/PCBM 素子における P3HT^{*} (●)、P3HT⁺ (○)、SiPc (□) の吸光度（ブリーチングによる吸光度変化の符号を反転して表示）の時間変化

Figure 11 左図の色素を含まない P3HT/PCBM 素子のダイナミクスを解析すると、P3HT^{*} 励起状態には励起パルス内に消失する成分と約 30 ps の比較的ゆっくり減衰する成分が存在していた。図中○で示したように、P3HT⁺ ポーラロンの吸収にも励起パルス内に生成刷る成分と励起状態の減衰と同じ時間で立ち上がる成分が存在することから、P3HT^{*} 励起状態が PCBM により電子移動消光を受け、ポーラロンが生成していることが分かる。

一方、Figure 11 右図に示された色素増感型 BHJ 素子のダイナミクスでは、P3HT^{*} 励起状態の減衰は速く、約 3 ps で消光されている。しかしながら○で示した P3HT⁺ ポーラロンの立ち上がりは約 6 ps であり、P3HT^{*} 励起状態から直接ポーラロンが生成している訳ではない。

この時間のずれは、SiPc のブリーチング信号 (□) の立ち上がり時間が約 3 ps であることから説明される。すなわち、P3HT^{*} 励起状態は SiPc へのエネルギー移動によ

り消光され、SiPc の励起状態が約 3 ps で生成する。その後遅れて約 6 ps で P3HT⁺ ポーラロン⁺の立ち上がりが見られことから、P3HT から SiPc^{*}への電子移動が起こり、P3HT⁺ ポーラロンと SiPc⁻が生成すると推定される。さらに P3HT⁺ ポーラロンはこの観測時間域では減衰せず長寿命であるが、SiPc のブリーチングは 100 ps の時定数で回復していることから、P3HT との電子移動で生成した SiPc⁻が PCBM に電荷シフトをして基底状態の SiPc が再生しているものと考えられる。

以上の説明をスキームとして図示したのが Figure 12 である。P3HT の光吸収により生成した励起子が効率よく SiPc へエネルギー移動し、これにより SiPc の励起状態が生成する。次に P3HT⁺ ポーラロンと SiPc^{*}間での電子移動により P3HT⁺ ポーラロンが生成し、さらに SiPc⁻から電子が PCBM へ移動して、最終的に P3HT⁺ ポーラロンと PCBM⁻アニオンが生成している。SiPc の励起状態 SiPc^{*}からの電荷分離過程は、励起波長を 660–690 nm として色素を直接励起した場合でも確認することができた。

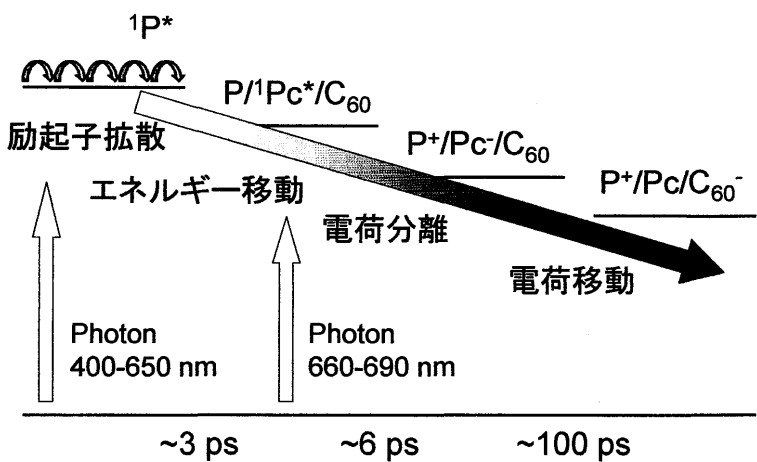


Figure 12 色素増感型 BHJ 素子における主要な活性種のダイナミクス

5. まとめ

本報告では、電荷輸送性に優れた P3HT、PCBM の特長を活かしつつ近赤外領域に感度を拡大する新たな方策として色素増感型 BHJ 素子を提案し、その有効性を実証した。高分子薄膜太陽電池は、近未来の人類社会を支えるエネルギー源の有力候補として期待されており、次世代太陽電池として多数の研究グループが精力的な研究を行っている。その研究成果により、光電変換効率は年々著しく上昇しており、実用化のレベルに達する日もそう遠くはないであろう。その進歩を実現するためには、①新たな機能性有機材料である共役高分子の合成研究、②電荷の分離と輸送に最適なナノ構造を実現する高分子の物性研究、そして③光電変換の素過程を解明し新たな原理を探索する分光研究の各研究分野の緊密な連携が必要である。今回の報告でも明らかなように、高分子薄膜太陽電池には、新材料、新構造、新原理の発見による飛躍の可能性が残されており、高分子科学が今後の薄膜太陽電池の開発に大きな役割を果たすことになると思われる。

参考文献

- 1) M. Ogawa, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223107 (2007).
- 2) N. Kudo, Y. Shimazaki, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1243 (2007).
- 3) N. Kudo, S. Honda, Y. Shimazaki, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183513 (2007).
- 4) H. Benten, M. Ogawa, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1563 (2008).
- 5) S. Yamamoto, J. Guo, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2555 (2008).
- 6) H. Benten, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, *Thin Solid Films*, **517**, 2016 (2009).
- 7) K. Masuda, M. Ogawa, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 762 (2009).
- 8) M. Ogawa, M. Tamanoi, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 369 (2009).
- 9) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 10) J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16869 (2009).
- 11) K. Masuda, Y. Ikeda, M. Ogawa, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, in press
- 12) K. Masuda, Y. Ikeda, H. Ohkita, M. Ogawa, H. Benten, S. Ito, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, in press
- 13) A. Orimo, K. Masuda, S. Honda, H. Benten, S. Ito, H. Ohkita, H. Tsuji, *Appl. Phys. Lett.*, in press
- 14) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
- 15) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 58 (2008).
- 16) G. Dennlar, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **21**, 1323 (2009).
- 17) C. J. Brabec, J. R. Durrant, *MRS Bull.*, **33**, 670 (2008).
- 18) J. S. Moon, J. K. Lee, S. Cho, J. Byun, A. J. Heeger, *Nano Lett.*, **9**, 230 (2009).
- 19) S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, J. Loos, *Nano Lett.*, **9**, 507 (2009).
- 20) M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Soc., U. S. A.*, **105**, 2783 (2008).
- 21) R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, B. de Boer, *Polym. Rev.*, **48**, 531 (2008).
- 22) <http://www.solarmer.com/index.php>