

# 次世代の高分子太陽電池を目指して

伊藤 紳三郎・大北 英生・辨天 宏明

Shinzaburo Ito, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

## 1. はじめに

共役高分子を有機半導体として利用する有機エレクトロニクスの研究が盛んに行われるようになった。中でも、本講演集で幾度か紹介しているように、高分子薄膜太陽電池の分野では、電子ドナーとして *p* 型半導体の共役高分子を、電子アクセプターとして *n* 型半導体であるフラーレン (C<sub>60</sub>) 誘導体を用いた系が多く研究されている。両成分をブレンドして得られる bulk heterojunction (BHJ) 型活性層の内部では、*p-n* 界面の面積が飛躍的に増大し、素子全体として 10%を超えるエネルギー変換効率 (PCE) がいくつかの研究グループから報告されるようになった<sup>1-5)</sup>。この著しい進歩の背景には、アモルファスシリコンに匹敵する電荷輸送能をもつ結晶性共役高分子や、近赤外波長域の光を捕集できる狭バンドギャップ高分子 (LBP) など、新しい *p* 型共役高分子の開発がある。太陽電池の PCE は、 $PCE = J_{sc}$  (短絡状態での光電流)  $\times V_{oc}$  (開放状態での電圧)  $\times FF$  (電荷輸送・回収効率を表す係数) のように、三つのパラメータの積で与えられる。さまざまな優れた LBP の開発により、主として  $J_{sc}$  の増大で向上してきた PCE も、電子アクセプターとしてフラーレン誘導体を用いるのみでは、さらなる向上を図る余地はあまり大きくないと思われる。

本稿では、共役高分子をベースとした高分子薄膜太陽電池の PCE を向上させるための有望な方策を検討し、次世代の太陽電池の姿を予想してみたい。Figure 1 には、これまでの研究で用いられてきた *p* 型の共役高分子と、*n* 型半導体材料を図示している。前述したように、*p* 型の共役高分子をドナーとし、*n* 型であるフラーレン誘導体 (PCBM) をアクセプターとした組み合わせが一般的である。*p* 型材料には光捕集能に優れた LBP をドナーとすることが最近の流れではあるが、*n* 型材料については選択の幅が狭く、TiO<sub>2</sub> のような酸化物半導体を用いる研究や *n* 型共役高分子を用いる研究が知られている。その中でも、

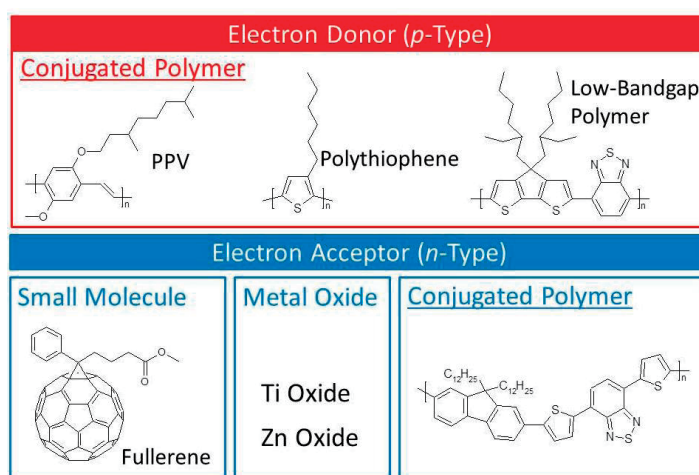


Figure 1 共役高分子をベースにした薄膜太陽電池に用いられる *p* 型、*n* 型半導体の組み合わせ

ここ数年の間に優れた電子移動度をもつ *n* 型共役高分子が次々に合成されるようになり、*p* 型、*n* 型の両方に共役高分子を用いた全高分子型太陽電池が注目を浴び始めた。

これまで最も盛んに研究されてきた regioregular poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT) と フラーレン(PCBM)からなる P3HT/PCBM 素子は単色光に対する光電変換効率が 450 – 600 nm の広い波長範囲で 70 – 80% もある優れた素子であり、高分子薄膜太陽電池の可能性を実証した好例となっている<sup>6,7)</sup>。しかしながら、P3HT は、Figure 2 に示すように、分光的には 650 nm 程度の可視域までしか光を吸収できないため、全太陽光に対するエネルギー変換効率はせいぜい 5% に留まっている<sup>8)</sup>。したがって、近赤外領域の光を捕集し、光電変換の波長領域を拡大することを目指して、さまざまな LBP が開発されてきた<sup>9,10)</sup>。Figure 2a 右の PCPDTBT もその一つであり、800 nm を超える長波長の光を捕集することができる。さらに *n* 型にも LBP を用いることができれば、光捕集の波長帯を幅広く、また吸収能を倍化できるものと期待される。

もう一つの方法として、増感色素を用いることが提案され、色素を用いない場合と比較して  $J_{sc}$ 、PCE とともに 20%以上向上できることが実証されている。Figure 2b にはシリコンフタロシアニン系色素である SiPc、SiNc の吸収スペクトルを P3HT のそれと併せて示している。これらの色素は近赤外領域に強い吸収帯をもち、BHJ 素子にドープすると相分離界面に偏在して電荷分離に有効に寄与することができる。これまでに開発されてきた豊富な色素群の中から分子構造を設計することにより、希望する吸収波長帯や凝集性・偏在性を制御した色素を合成できるようになれば、素子性能をさらに向上させることができる。

以上のような観点から、全高分子型の高分子薄膜太陽電池と増感色素の開発は、PCE をさらに向上させる有望な方向性と思われることから、最近の研究成果<sup>11–28)</sup>の一部を報告することにした。

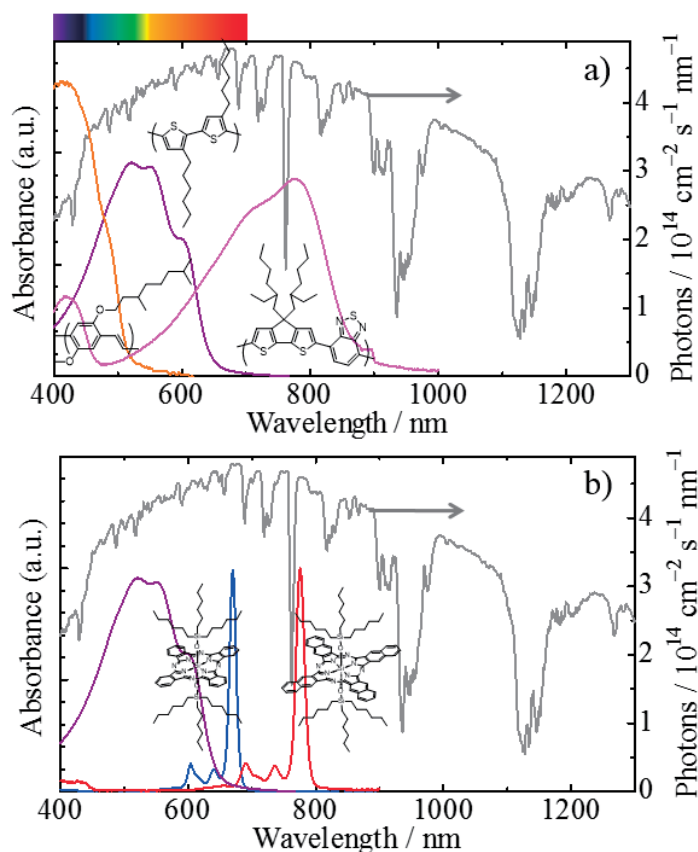


Figure 2 太陽光スペクトル（灰色実線：右スケール）と、a) *p* 型共役高分子の吸収スペクトル（左から MDMO-PPV、P3HT、PCPDTBT）、b) フタロシアニン系増感色素の吸収スペクトル（左から P3HT、SiPc、SiNc）。左スケールの吸光度は規格化されている。

## 2. 全高分子型太陽電池

共役高分子と PCBM のブレンドをベースとする系に比べ、*p*, *n* 両材料ともに共役高分子を用いる全高分子型の太陽電池には、次のような優れた特性が期待できる。

- ① *p*, *n* 両相が可視~近赤外波長域の幅広い光を吸収できることから 100 nm 程度の薄膜でも、太陽光を効率よく捕集することができる。
- ② 共役高分子の分子設計により、電子移動に必要な offset を確保しつつ、*p* 型高分子の HOMO を低く、*n* 型高分子の LUMO を高くすることができれば、1 V を超えるような高い光起電力が得られる。
- ③ 高分子固有の性質である分子鎖ネットワーク（共連続相構造）を相分離構造中に誘起することにより、電荷輸送経路を確保し効率的な電荷収集が可能になる。

全高分子太陽電池がもつこれらの特長を最大限引き出すことができれば、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、FF を同時に最適化し、エネルギー変換効率の飛躍的な向上へと結びつけることができるはずである。さらに、低分子化合物であるフラーレン誘導体(PCBM 等)を高分子に置き換えることで、製膜性や薄膜構造の熱的安定性の向上が期待できる。

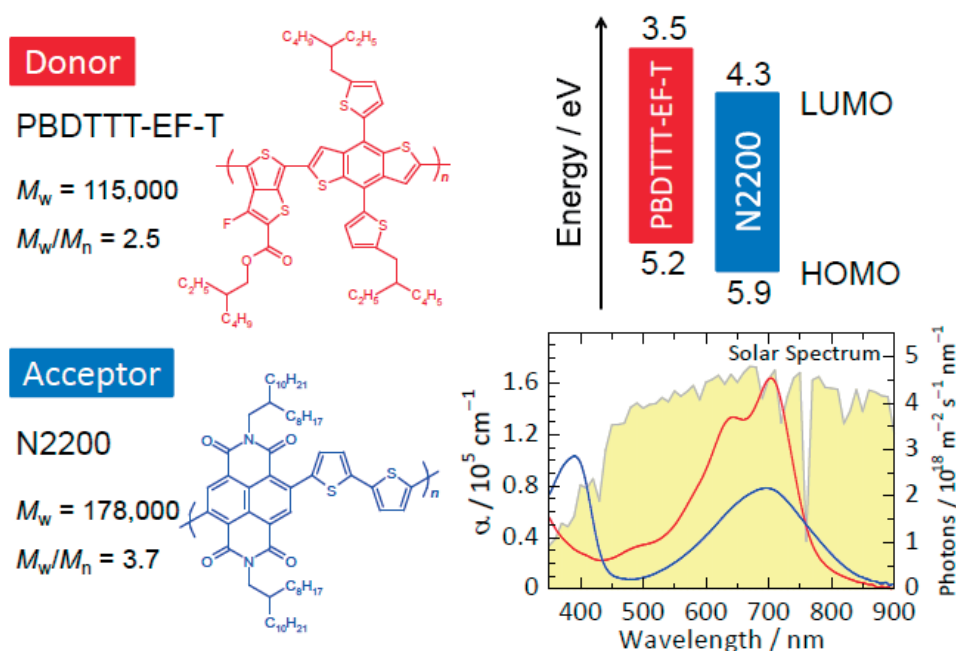


Figure 3 PBDTTT-EF-T/N2200 の化学構造 (左) と HOMO/LUMO エネルギーレベル (右上)。右下図は、太陽光スペクトルと両高分子の吸光係数スペクトル。

Figure 3 には、現在、全高分子型太陽電池として最高値となる  $\text{PCE} = 5.7\%$  を示す共役高分子 PBDTTT-EF-T と N2200 の分子構造とエネルギーレベル、ならびに吸光係数を図示している。まず、太陽光の捕集能を表す吸光係数（右下図）を見ると、電子ドナー、電子アクセプターとなる両方の高分子が、光子密度の最も高い 700 nm 付近をピークとする長波長の吸収帯をもち、特に N2200 は 800 nm 程度の近赤外光まで吸収できることが分かる。可視、近赤外光をほとんど吸収しないフラーレンと比較すると、

大きな利点である。Figure 4 は、これらの高分子をブレンドして得られた素子の  $J$ - $V$  特性であり、素子特性パラメータとして、 $J_{SC} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{OC} = 0.79 \text{ V}$ 、 $FF = 0.56$ 、 $PCE = 5.7\%$  が得られた。高い光捕集能を反映して  $J_{SC} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$  もの値になることが、 $PCE$  向上に大きく寄与している。

しかしながら、単に光子を多く吸収したからといって電流が多く得られるものではない。光吸収による励起子生成(exciton generation) に始まり、励起子拡散(exciton diffusion)、界面電子移動(interfacial charge transfer)、自由電荷(正孔と電子)の生成(free charge generation) と電極への電荷輸送(charge transport) に至る一連の全ての素過程においてロスがほとんどなく、高効率で光子 $\Rightarrow$ 電子の変換が完結する必要がある。

Figure 5 には、光吸収を含む全過程の結果として計測される光電変換効率(外部量子効率: EQE) の波長依存性を示した。Figure 3 の吸光係数に相応して  $600 \sim 700 \text{ nm}$  の波長範囲で  $60\%$  を超える高い変換効率が得られ、その他の波長帯でも  $40 \sim 50\%$  の値が得られている。

ベンチマークとなっている RR-P3HT/PCBM 素子の  $70 \sim 80\%$  には及ばないが、全高分子型でもこのような高い光電変換効率を得られることは、根源的な問題はなく、構造等の最適化によりフラーレンを凌ぐ優れた素子を作製できることを示唆している。

実際、どの程度の効率で励起子が自由電荷に変換されているかを、Figure 6 に示すような逆バイアス下での光電流密度測定により評価した。図中のポテンシャルで概念を説明すると、 $-6 \text{ V}$  以上の逆

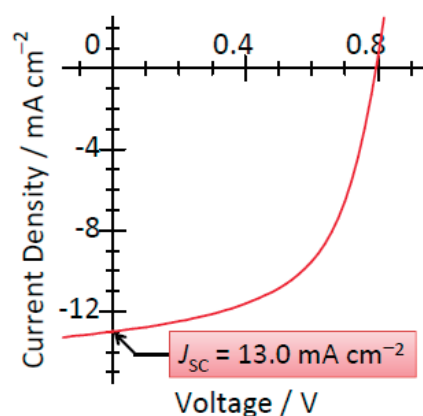


Figure 4 PBDTTT-EF-T/N2200 素子の  $J$ - $V$  特性曲線。素子構造は ITO|PEDOT:PSS (40 nm) | 50:50 blend film (100 nm) | Ca (2 nm) | Al (70 nm)

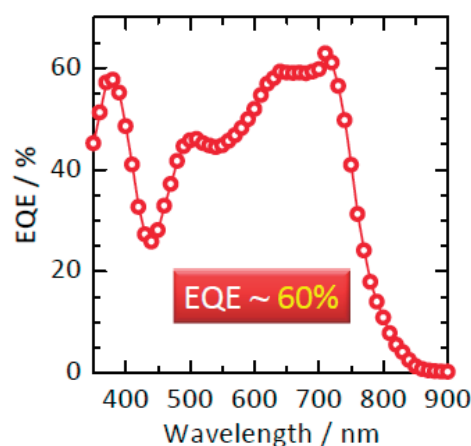


Figure 5 PBDTTT-EF-T/N2200 素子の外部量子効率 (EQE) スペクトル

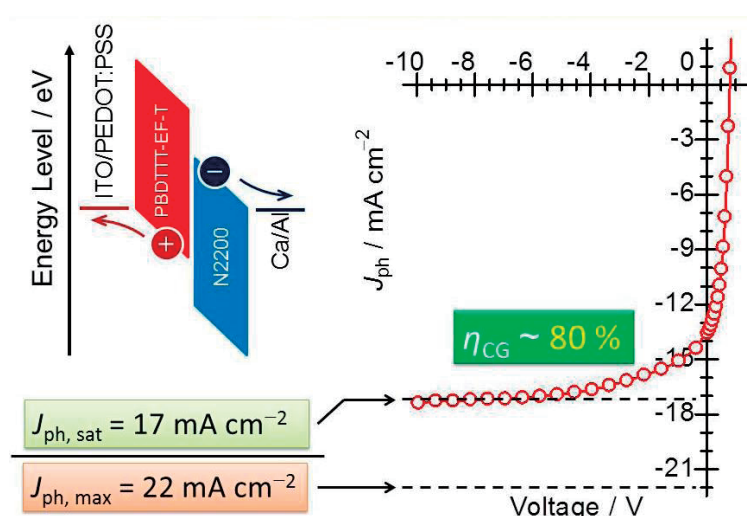


Figure 6 光電流密度の逆バイアス依存性と理論最大電流密度

バイアスを印加すると、その強い電場勾配により、生成した電荷のほぼ全てを電極に回収することができる。つまりこの飽和光電流密度  $J_{ph,sat}$  により生成電荷量を測定することができる。Figure 6 の例では  $J_{ph,sat} = 17 \text{ mA cm}^{-2}$  である。一方、光吸収量から理論的に全ての光子が電荷に変換された場合の最大電流  $J_{ph,max}$  を反射吸光度と次式により予測することができる。

$$J_{ph,max} = q \int \frac{N_{AM1.5G}(\lambda) \cdot \%Abs(\lambda)}{100} d\lambda$$

ここで、 $N_{AM1.5G}(\lambda)$  は太陽光 AM1.5G における光子数、 $\%Abs(\lambda)$  は薄膜による光吸収率である。Figure 7 に示すような吸光度測定から  $J_{ph,max} = 22 \text{ mA cm}^{-2}$  が求められた。これらの値の比  $J_{ph,sat}/J_{ph,max}$  から、吸収した光の電荷への変換効率  $\eta_{CG}$  は約 80% であることが分かった。つまり励起子が拡散して界面に到達する過程、界面で電子移動を起こして自由電荷になる過程で約 20% のロスがあるものの、この素子が 80% という大半の励起子を電荷に変換できる内部構造を有していることが示された。

得られる電流を増加させるためには、電荷生成に続いて、電荷を電極に回収する効率  $\eta_{CC}$  が問題になる。Figure 8 には再び  $J-V$  特性を示し、 $J_{ph,sat}$  と  $J_{SC}$  との関係を見ることにした。この素子では、 $V=0 \text{ V}$  の短絡状態で観測される電流密度は  $J_{SC} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$  であり、逆バイアス下での飽和電流  $J_{ph,sat} = 17 \text{ mA cm}^{-2}$  の約 80% を維持している。外部電場で強制的に電荷を素子内部から回収しなくても、再結合を避けつつ自由拡散で電荷が電極に到達できるような明確な相分離構造と電荷輸送経路が、高分子ブレンド薄膜の内部に形成されていることを示している。以上のように、 $\eta_{CG}$ 、 $\eta_{CC}$  とともに約 80% であることにより、総合的な外部量子効率 EQE として 60% もの高い値が得られたことが説明できる。

これらの結果は、フラーレン系の素子と比較して、全高分子型太陽電池が遜色ない性能を発揮できることを示しているとともに、将来のポテンシャルとして、ブレンド薄膜の相分離ナノ構造の最適化を進めれば、同一材料で PCE をさらに 1.5 倍程度まで向上できる余地があることを示唆している。

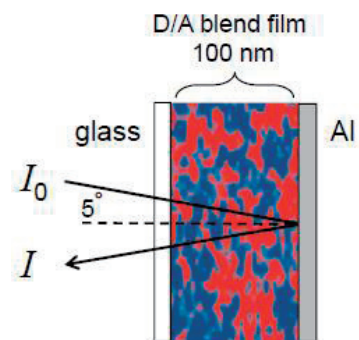


Figure 7 反射法による薄膜吸光度の測定

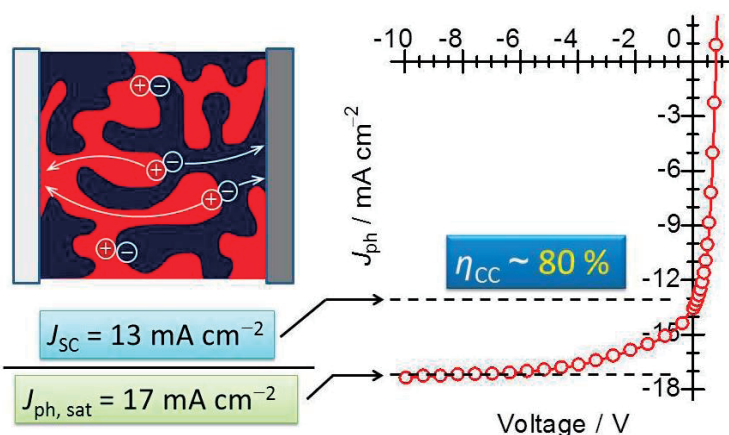


Figure 8 光電流密度の逆バイアス依存性と短絡電流密度  $J_{SC}$  (右)。界面で生成した電荷を電極まで回収する経路が保たれた相分離構造の模式図 (左)

### 3. 色素増感

Figure 2b の吸収スペクトルで示したように、BHJ 素子に色素を導入することは光捕集能力を増加させる有力な方法である。色素がもつべき性質として、当然のことながら、BHJ 型ブレンド膜が捕集できない波長の光を吸収して、励起エネルギーを電子移動過程に誘引できることが挙げられる。色素の HOMO、LUMO レベルのドナー、アクセプター材料に対する相対的關係や、色素の HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップ等、電子的要請を満たす必要があるが、それだけで増感に成功する訳ではない。さらにいくつかの構造的な要請を満たす必要がある。Figure 9 に模式的に図示したように、増感色素が機能するためには、自己凝集を抑制して分子分散状態を保ちつつ、ブレンド膜中で自発的な界面集積構造を形成させることが必要である。一方、より多くの光を吸収するためには色素の導入量は多い方がよい。分子分散と界面偏在、さらに高濃度という、互いに矛盾する要請を色素の分子設計により解決することが求められる。

Figure 10 には、このような要求から合成された芳香環上下にヘテロ置換基を有するシリコンフタロシアニン色素 (SiPcBz6) の分子構造を示した。通常の置換基をもたないフタロシアニン系色素は高分子マトリクスに対する溶解性が乏しく凝集し易いこと、また、大きなフタロシアニン環がスタックするため、吸収帯が消失して光捕集効果がなくなることなどから、色素導入が負の結果しか与えなかった。そこで近赤外吸収色素であるシリコンフタロシアニン色素を採用し、その環の上下に軸配位子として、立体的に嵩高い 3 本のアルキル鎖を有する置換基を挿入すると、良好な増感効果が得られた。置換基が環全体を覆う形になり、芳香環どうしの重なり抑制と高分子マトリクス内

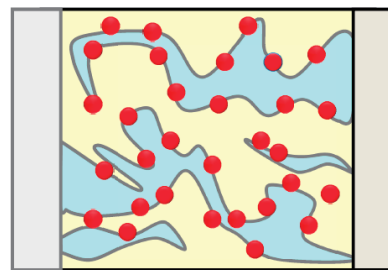


Figure 9 相分離した BHJ 型太陽電池において望まれる増感色素の均一分布と界面偏在

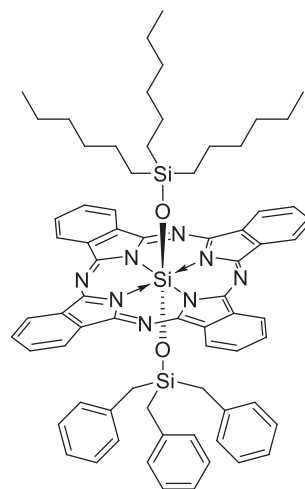


Figure 10 ヘテロ置換基を有するシリコンフタロシアニン色素 SiPcBz6 の化学構造

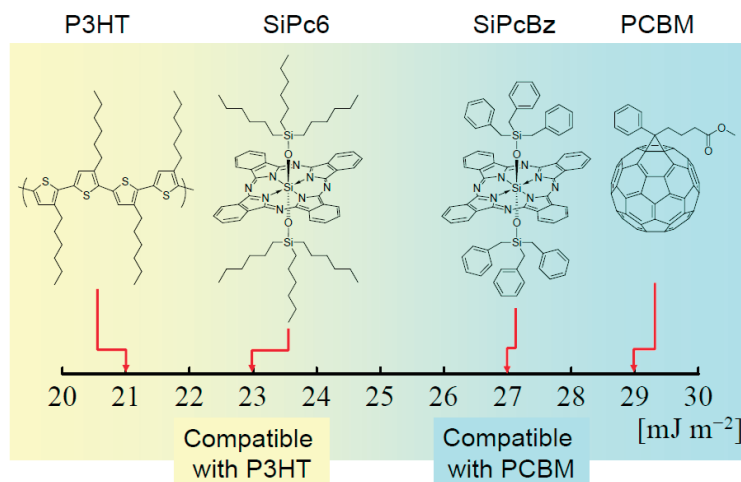


Figure 11 軸配位子による表面エネルギーの制御と、ブレンド膜各成分への相溶性制御

での分子分散の両方の効果がもたらされたものと考えられる。Figure 11 に示したように、上下ともに3本のhexyl基を導入したSiPc6は、P3HT/PCBMブレンド膜に第3成分としてドーピングすると、明瞭な増感効果を示し、上述の電子的・構造的要請を満足する色素であることが分かった。また、置換基にベンジル基を導入したSiPcBzは、表面エネルギーが上昇し、よりPCBMの表面エネルギーに近づくことが分かる。実際、SiPcBzを用いた素子を作製してみると、増感効果はあるもののSiPc6の効果よりも低下し、一部の色素はPCBM相に挿入されていることが分かった。さらにSiPc6、SiPcBzともに最適色素濃度が5%程度であり、これ以上濃度を増加させると、色素の凝集が進行したり界面偏在性が低下することから負の効果が強く現れた。

このような問題点を克服するために合成された色素が、Figure 10 のヘテロ置換基（P3HT に親和性がある hexyl 基、PCBM に親和性がある benzyl 基）を有する SiPcBz6 である。Figure 12 は、3 種の色素の最適濃度における増感効果を示したもので、上図は  $J-V$  特性、下図は EQE である。図中、赤実線で示した SiPcBz6 の素子は、15 wt% までドーピング量を増加させても増感効果が向上し、3 種の中で最も優れた光電変換特性を与えた。比較として色素無添加の P3HT/PCBM 素子の特性を図中に黒実線で記載したが、P3HT/PCBM/SiPcBz6(15 wt%) 素子では特性パラメータとして、 $J_{sc} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$ 、 $FF = 0.59$ 、 $PCE = 4.5\%$  が得られ、 $J_{sc}$ 、 $PCE$  の両方の値とも無添加の P3HT/PCBM 素子に比べて約 30% も向上する結果となった。

以上の結果より、界面活性剤のようにブレンド2成分に対して両親媒性をもつ色素を用いることで、高濃度でも分子分散性と界面偏在を実現でき、大きな増感効果が得られることが分かった。このように、色素への構造的要請を満たす分子設計が明らかになったことから、次に電子的要請（吸収波長帯や電子移動能）を満たす好ましい色素を選択し、その構造指針にしたがって新たな機能色素を合成することができる。

## 7. おわりに

本稿の結論は、以下のように要約することができる。

- ① ヘテロ構造を有する両親媒性色素を開発し、高濃度まで色素を界面に偏在させることで、色素増感高分子太陽電池の素子特性を大幅に向上させることができた。

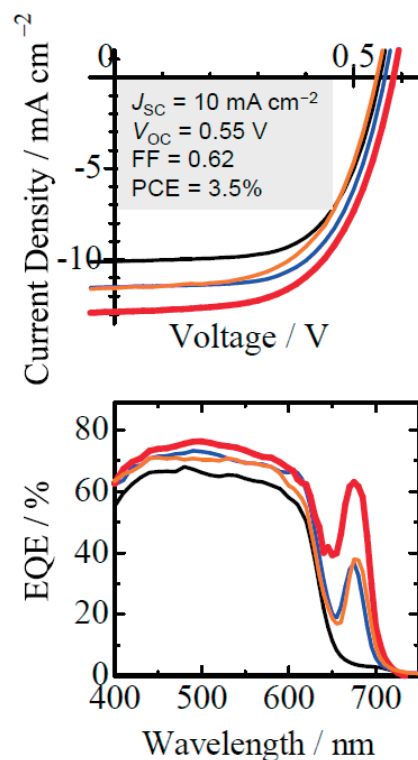


Figure 12 シリコンフタロシアニン色素 SiPc6(5 wt%)、SiPcBz(5 wt%)、SiPcBz6(15 wt%)による増感効果。上)  $J-V$  特性、下) EQE 特性。参照となる色素無添加の P3HT/PCBM 素子の特性を黒実線で示し、その特性パラメータを図中に記載した。赤実線の SiPcBz6 素子が最も大きい  $J$ 、EQE 値を示す。

② フラーレンに代えて共役高分子を電子アクセプターに用いることで光捕集帯域を拡大し、エネルギー変換効率 5%を超えるポリマーブレンド全高分子型太陽電池の開発に成功した。

③ 次世代の高分子太陽電池には、広帯域の光捕集能力が求められる。これを実現する方法として、色素増感高分子太陽電池、全高分子型太陽電池が、有力なアプローチであることを実証した。

有機半導体としての  $p$ 、 $n$  型共役高分子は、新しい太陽電池材料として大きなポテンシャルを有している。高分子科学の知恵を活用して、エネルギー・環境・資源等、次世代の社会的な課題の解決に貢献できる機能性高分子の研究開発がさらに加速されることを期待している。

## 参考文献

- 1) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **22**, 701 (2014).
- 2) J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat. Commun.*, **4**, 1446 (2013).
- 3) S.-H. Liao, H.-J. Zhuo, P.-N. Yeh, Y.-S. Cheng, Y.-L. Li, Y.-H. Lee, S. Sharma, S.-A. Chen, *Sci. Rep.*, **4**, 6813 (2014).
- 4) 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).
- 5) J.-D. Chen, C. Cui, Y.-Qing, Li, L. Zhou, Q.-D. Ou, C. Li, Y. Li, J.-X. Tang, *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201404535.
- 6) M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.*, **23**, 3597 (2011).
- 7) M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, *Chem. Rev.*, **113**, 3734 (2013).
- 8) M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**, 2783 (2008).
- 9) Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1227 (2010).
- 10) G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photon.*, **6**, 153 (2012).
- 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, *Chem. Commun.*, **46**, 6596 (2010).
- 13) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
- 14) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).
- 15) S. Ito, H. Ohkita, H. Benten, S. Honda, *ECS Trans.*, **41**, 27 (2012).
- 16) S. Ito, H. Ohkita, H. Benten, S. Honda, *AMBIO*, **41**, 132 (2012).
- 17) H. Xu, T. Wada, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Electrochim. Acta*, **100**, 214 (2013).
- 18) H. D. Kim, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Chem. Lett.*, **42**, 825 (2013).
- 19) S. Ito, T. Hirata, D. Mori, H. Benten, L. T. Lee, H. Ohkita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **26**, 175 (2013).
- 20) H. Xu, H. Ohkita, T. Hirata, H. Benten, S. Ito, *Polymer*, **55**, 2856 (2014).
- 21) Y. Wang, B. Zheng, Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D3093 (2014).
- 22) H. D. Kim, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 17551 (2014).
- 23) 大北英生, 伊藤紳三郎, 機能材料, **31**, 48 (2011).
- 24) 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**, 267 (2011).
- 25) D. Mori, H. Benten, J. Kosaka, H. Ohkita, S. Ito, K. Miyake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 2924 (2011).
- 26) D. Mori, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, K. Miyake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3325 (2012).
- 27) D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 131006 (2014).
- 28) D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita, S. Ito, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2939 (2014).