

“いろいろ”な材料を混ぜてつくる 高分子太陽電池

大北英生・キム ヒョンド・王 艶賓

共役高分子材料は可視光領域に吸収帯をもつため、いろいろな色をしている。裏を返せば、吸収帯域が狭いことを意味し、太陽光をより多く捕集するという観点からはマイナスに働く。しかし、さまざまな色の材料を混ぜ合わせることでこの欠点は簡単に克服することができ、三元ブレンド高分子太陽電池として活発に研究されている。

カラフルな高分子太陽電池

高分子太陽電池とは、有機半導体である共役高分子などを発電層に用いた太陽電池であり、従来の無機半導体であるシリコン太陽電池とは異なる特性を示す。たとえば、軽くてフレキシブルな高分子材料を用いるので、モバイル用途や曲面設置などへの応用が可能である。無機太陽電池にはない最大の特徴は、室温で有機溶剤に溶ける点であり、印刷プロセスでの製膜が可能である。したがって、シリコン太陽電池などに比べると、生産コストを大幅に低減できると期待されている。共役高分子を有機溶媒に溶かした溶液と、その溶液を用いてガラス基板上に製膜した共役高分子薄膜の例を図1に示す。このように共役高分子は種類によってさまざまな色を示すカラフルな材料であることがわかる。着色しているということは可視光領域に吸収帯をもっていることを示しており、さまざまな色を呈していることは材料により吸収帯が異なることを示している。すなわち、高分子太陽電池は太陽光の可視光領域の光を捕集す

ることで発電しているといえる。一方で、カラフルであることは、可視光領域の一部の波長域の光を吸収するものの、ほかの波長域の光は捕集できず透過していることも同時に意味する。これに対して、無機太陽電池では吸収端（バンドギャップ*）より短波長の光をほぼ吸収するほど厚いため不透明である。この吸収特性の違いは、共役高分子など有機材料の吸収帯域の狭さと発電層の薄さに起因している。

三元ブレンド高分子太陽電池

太陽電池のエネルギー変換効率を高めるには、62ページの囲み記事で解説したように、短絡電流密度、開放電圧、曲線因子を向上させればよい。このうち電流密度をより向上させるには、より多くの太陽光を捕集することが求められる。図2に、太陽光スペクトルと代表的な共役高分子の吸収スペクトルを示す。太陽光スペクトルは、700 nm付近が最も光子密度が高く、1000 nm以上の近赤外領域にまで広く分布している。これに対して、初期に研究された比較的単純な主鎖構造の共役高分子の吸収スペクトルは、可視光の短波長域に吸収帯が存在し、太陽光のごく一部しか吸収できないことがわかる。このため、吸収帯域を光子密度の高い700~800 nm程度にまで長波長化した狭バンド

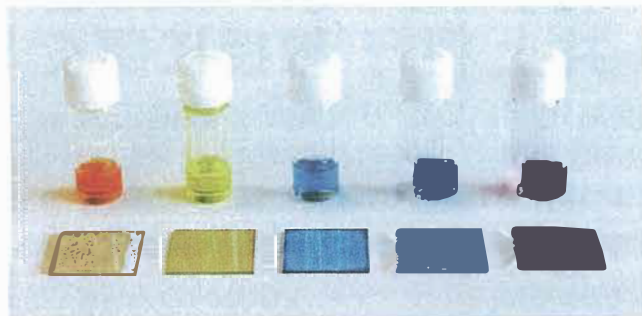
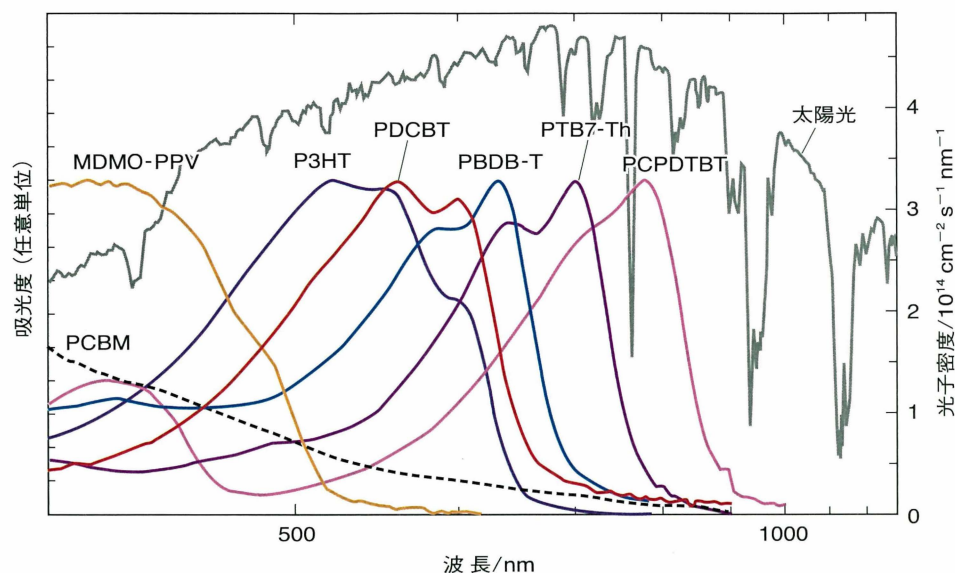


図1 “いろいろ”な共役高分子の溶液と薄膜

* 半導体など電子状態がバンド構造を形成する材料について、電子が占有している価電子帯の上端と、電子が占有していない伝導帯の下端のエネルギー差をバンドギャップとよぶ。有機材料では、最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）のエネルギー差に相当する。バンドギャップが広く短波長の光を吸収する材料を広バンドギャップ材料、バンドギャップが狭く長波長の光を吸収する材料を狭バンドギャップ材料とよぶ。

灰色線は太陽光スペクトル、破線はフラーレン誘導体 (PCBM)、橙線はポリパラフェニレンビニレン誘導体 (MDMO-PPV)、紫線はP3HT、赤線はPDCBT、青線は狭バンドギャップ共役高分子 (PBDB-T)、赤紫線は狭バンドギャップ共役高分子 (PTB7-Th)、桃線は狭バンドギャップ共役高分子 (PCPDTBT) の吸収スペクトル。

図2 太陽光スペクトルと代表的な高分子太陽電池材料の吸収スペクトル



ギャップ共役高分子の開発がおもに進められ、10%を超える変換効率が実現された(文献1)。しかし、このアプローチには本質的な限界があった。たとえば、電子供与性ユニットと電子受容性ユニットの交互共重合体であるPCPDTBTは狭バンドギャップ共役高分子であり、図2に示すように、800 nm付近に吸収帯をもち、太陽光の光子密度の高い波長域を効果的に捕集できることがわかる。一

方で、500 nm付近の吸収は小さく、可視光領域の光を十分に捕集できないことを示している。このように、有機材料の吸収帯域はたかだか200 nm程度であるので、吸収帯を長波長化すると可視光領域の光捕集能が低下することになる。したがって、共役高分子の吸収帯を長波長化するだけでは光捕集域の広帯域化を実現することは困難である。

高分子太陽電池は一般的に、光照射により発生した正孔

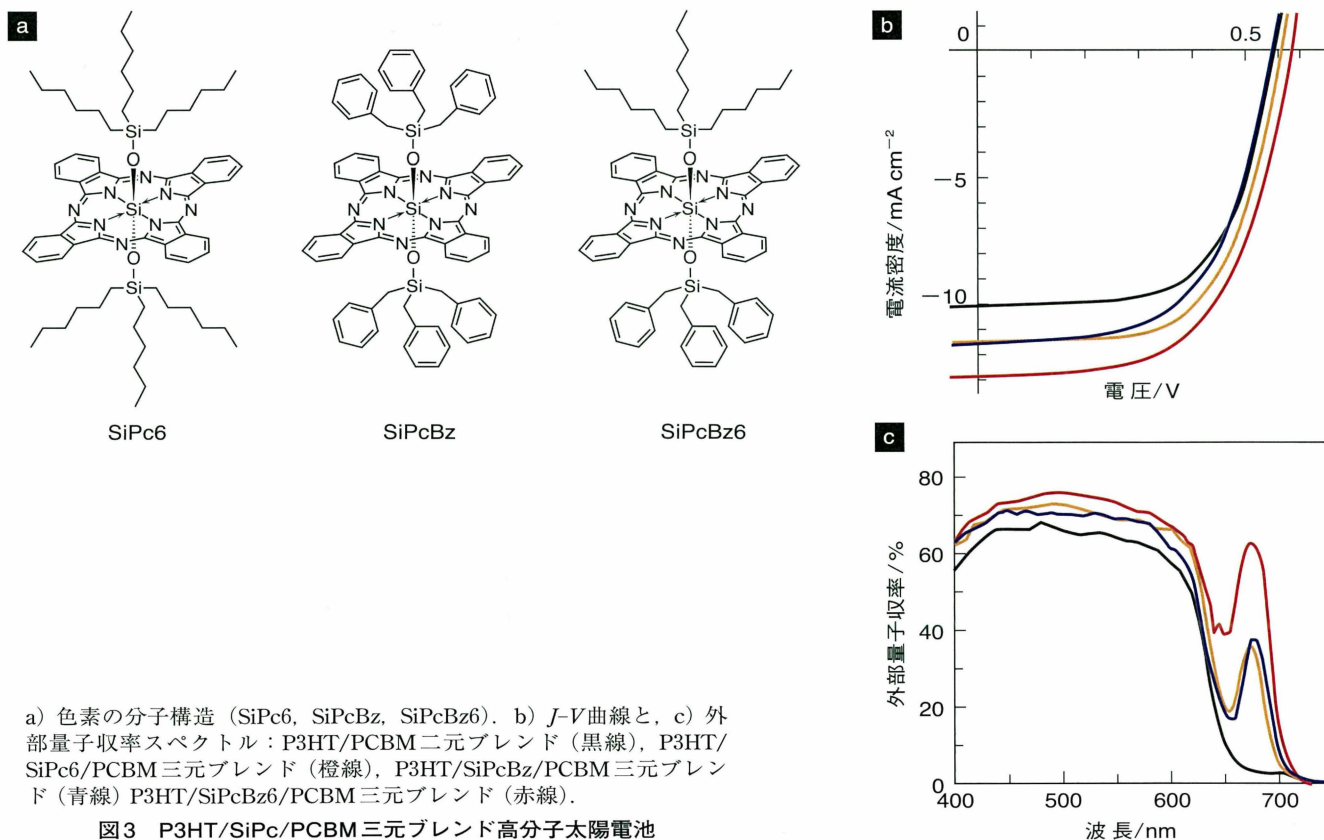
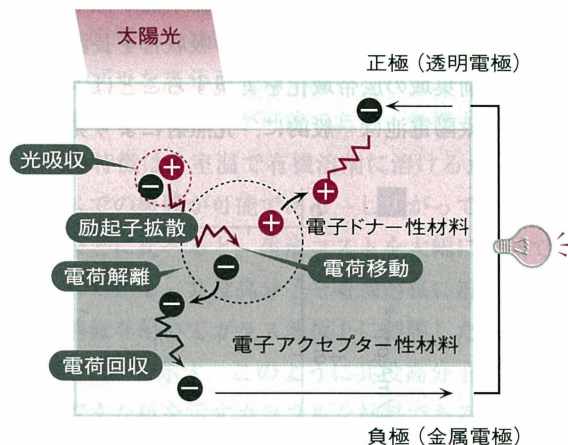


図3 P3HT/SiPc/PCBM三元ブレンド高分子太陽電池

高分子太陽電池の仕組みとその発電特性

太陽電池は、光エネルギーにより生成した正孔と電子をそれぞれ正極と負極に輸送することで発電する。したがって、正孔を輸送する材料と電子を輸送する材料の2種類の材料が一般に用いられる。無機太陽電池の場合にはp型半導体とn型半導体を用いられるように、高分子太陽電池では電子ドナー性材料と電子アクセプター性材料が用いられる。電子ドナー性材料には共役高分子が、電子アクセプター性材料にはフラレン誘導体、共役高分子、非フラレンアクセプターなどが一般に用いられる。高分子太陽電池に光を照射すると、電子ドナー性材料あるいは電子アクセプター性材料により吸収され、正孔と電子がクーロン引力で束縛された励起子が生成する。この励起子が膜内を拡散し、電子ドナー性材料と電子アクセプター性材料の界面に到達すると、異種材料によるエネルギー準位差を利用して、励起子の正孔・電子対が自由な正孔と電子へと解離する。解離した正孔は電子ドナー性材料を、電子は電子アクセプター性材料を伝って、それぞれ正極（透明電極）と負極（金属電極）へと回収され、光電流が発生する。この様子を下の模式図aで表す。ここでは、簡単のため電子ドナー性材料と電子アクセプター性材料の二層膜構造で表したが、実際の高分子太陽電池では、2種類の材料が十数nmのスケールで混ざり合ったブレンド構造をしている。

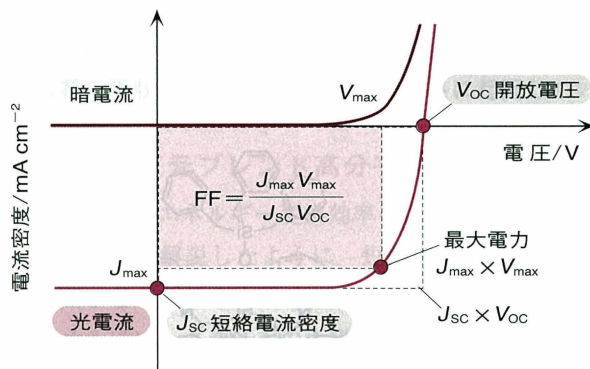


図a 高分子太陽電池の模式図

これは、励起子が寿命内に10 nm程度しか拡散できないためであり、無機太陽電池と本質的に異なる点である。

上述したように、太陽電池では、正孔は正極へ、電子は負極へと、異なる電極へ電荷を輸送する性質（整流性）が求められる。すなわち、光が照射されていない条件では、太陽電池はダイオードとして機能する。図b中の青線は、暗状態における太陽電池の電流密度(J)–電圧(V)曲線を表す。順方向に（正の）電圧を印加すると急激に電流密度が増加し、逆方向に（負の）電圧を印加しても電流はほとんど流れず、整流性を示していることがわかる。太陽光などの光が照射されると、光電流がダイオード電流（暗電流）とは逆向きに発生し、暗状態の J - V 曲線を電流密度(y)軸の負の方向に平行移動した曲線となる。

光照射状態における J - V 曲線について、 y 軸との交点での電流密度を $V=0$ の短絡条件であるので短絡電流密度(J_{SC} : short-circuit current density)とよび、 x 軸との交点の電圧を $J=0$ の開放条件での電圧であるので開放電圧(V_{OC} : open-circuit voltage)とよぶ。太陽電池の変換効率はこの値と、もう一つの重要な電池特性値により決まる。それは曲線因子(FF: fill factor)とよばれるもので、最大電力での電流密度 J_{max} と開放電圧 V_{max} の積を、 J_{SC} と V_{OC} の積で割った値で定義する。太陽電池の変換効率は、短絡電流密度 J_{SC} と開放電圧 V_{OC} と曲線因子FFの積で求められる。したがって、変換効率を向上させるには、これら三つのパラメーターをより大きくすることが必要である。



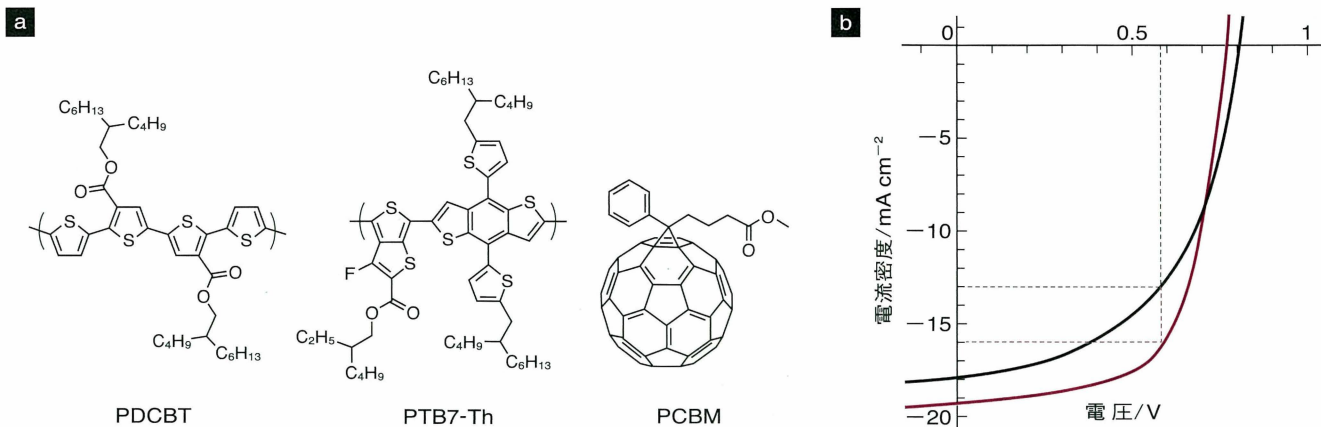
図b 太陽電池の J - V 曲線

を輸送するドナー性の材料と、同時に発生した電子を輸送するアクセプター性の材料の二種類の材料のブレンド膜により構成される。代表的な組み合わせは、ドナー材料の共役高分子とアクセプター材料のフラレン誘導体である。フラレン誘導体は優れた電子アクセプター（電子輸送材料）であるが、可視光域での吸光係数が小さく光捕集能は高くない。したがって、共役高分子とフラレン誘導体からなる二元ブレンドの高分子太陽電池では、共役高分子が光捕集をおもに担うことになる。そのため、上述したように、共役高分子の吸収帯を長波長化するだけでは光捕集帯域を拡大できない。そこで、第三の材料を加えた三元ブレ

ンド高分子太陽電池による光捕集帯域の拡大が提案されるようになった。三元ブレンドに用いる材料の組み合わせには、共役高分子、フラレン誘導体、近赤外色素や、広バンドギャップ共役高分子、狭バンドギャップ共役高分子、フラレン誘導体や、広バンドギャップ共役高分子、狭バンドギャップ共役高分子、非フラレンアクセプターなどさまざまな組み合わせがある。ここでは、筆者らの研究例を中心に、三元ブレンド高分子太陽電池の特徴について紹介する。

光電流の向上

共役高分子、フラレン誘導体、近赤外色素からなる三元



a) 高分子とフラレンアクセプターの分子構造 (PDCBT, PTB7-Th, PCBM). b) J - V 曲線: PTB7-Th/PCBM二元ブレンド (黒線), PDCBT/PTB7-Th/PCBM三元ブレンド (赤線). 破線は最大電力を表す.

図4 PDCBT/PTB7-Th/PCBM三元ブレンド高分子太陽電池

ブレンド高分子太陽電池の素子特性を図3に示す (文献2). ここでは, 共役高分子としてポリチオフェン (P3HT), フラレン誘導体としてPCBM, 近赤外色素にはシリコンフタロシアニン誘導体 (SiPc6, SiPcBz, SiPcBz6) を用いた. 近赤外色素を含まない二元ブレンド高分子太陽電池 (黒線) に比べると, 三元ブレンド素子では短絡電流密度 (J_{sc}) が向上していることがわかる (図3b). 導入した近赤外色素が発電に寄与していることは, 外部量子収率スペクトルにおいて, 近赤外色素の吸収帯の 680 nm 付近の量子収率値が増大していることからわかる (図3c). 外部量子収率スペクトルとは, 光照射する波長を変えながら J_{sc} を測定し, 照射した光子がすべて電流に変換したときの電流密度を 100 とし, 量子収率を百分率で表示したものであり, 吸収された光子が電流に変換される効率を表す. したがって, 近赤外色素吸収帯の 680 nm において外部量子収率の値が増加することは, 近赤外色素が光を吸収して発電している証拠である. この量子収率の最大値は近赤外色素の種類によって異なり, 同じ軸配位子をもつヘテロ構造のシリコンフタロシアニン誘導体 (SiPc6あるいはSiPcBz) では35%程度であるのに対して, 異なる軸配位子をもつヘテロ構造のシリコンフタロシアニン誘導体 (SiPcBz6) では60%以上と高い値を示す. この違いは, 近赤外色素が, ドナーであるP3HTとアクセプターであるPCBMの界面にどれだけ多く存在できるかに依存しており, ヘテロ構造のSiPcBz6は界面活性剤のように界面偏在能が高いことに起因する. 近赤外色素の界面偏在機構については解説記事を参照されたい (文献3). したがって, 近赤外色素を用いた三元ブレンド高分子太陽電池では, 色素構造を工夫して界面偏在能

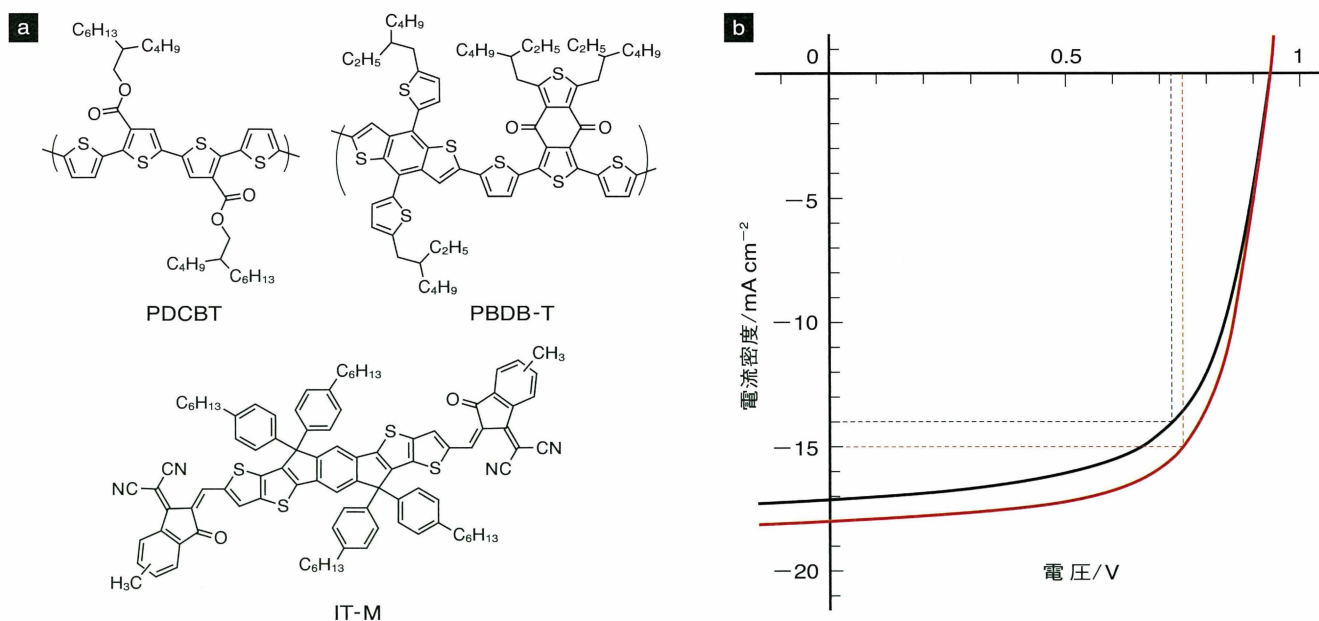
の高い分子設計をすることが求められる.

電荷輸送の向上

次に, 広バンドギャップ共役高分子, 狭バンドギャップ共役高分子, フラレン誘導体からなる三元ブレンド高分子太陽電池の素子特性を図4に示す (文献4). ここでは, 広バンドギャップ共役高分子としてポリチオフェン誘導体 (PDCBT), 狭バンドギャップ共役高分子としてベンゾジチオフェンとジチエノチオフェンを主鎖骨格にもつ高分子 (PTB7-Th), フラレン誘導体としてPCBMを用いている. PTB7-Th/PCBMの二元ブレンド (黒線) に比べて, PDCBTを加えた三元ブレンド高分子太陽電池 (赤線) では, J_{sc} が 18.0 mA cm^{-2} から 19.4 mA cm^{-2} へと増加していることがわかる. これは, PDCBTとPTB7-Thの吸収帯が相補的であるため, 三元ブレンドにおいてより多くの太陽光を捕集することができたためである. 図4の J - V 曲線を詳しく見ると, 二元ブレンド素子に比べて三元ブレンド素子の曲線因子 (FF) が向上しており, 三元ブレンドにおいて電荷輸送特性が改善されていることを示している. 同様のFFの向上は, ほかの三元ブレンドの組合わせにおいても報告されており (文献5), 三元ブレンドは光捕集面のみならず電荷輸送の面でも有利であることを示唆している. 電荷輸送特性が向上する機構については, 十分に理解されておらず, 今後の研究によりその起源が解明されることが期待される.

電圧ロスの低下

最後に, 広バンドギャップ共役高分子, 狭バンドギャップ



a) 高分子と非フラーレンアクセプターの分子構造 (PDCBT, PBDB-T, IT-M).
b) J - V 曲線: PBDB-T/IT-M 二元ブレンド (黒線), PDCBT/PBDB-T/IT-M 三元ブレンド (赤線). 破線は最大電力を表す.

図5 PDCBT/PBDB-T/IT-M三元ブレンド高分子太陽電池

ブ共役高分子, 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の素子特性を図5に示す(文献6). ここでは, 広バンドギャップ共役高分子としてポリチオフェン誘導体 (PDCBT), 狭バンドギャップ共役高分子としてベンゾジチオフェンとジチエノチオフェンを主鎖骨格にもつ高分子 (PBDB-T), 非フラーレンアクセプターとして図5aに示すような構造のIT-Mを用いている. この系においても, 二元ブレンド素子に比べて, 三元ブレンド素子の方が J_{sc} とFFが向上していることがわかる. その結果, PDCBTを重量比で10%導入したPDCBT/PBDB-T/IT-M三元ブレンド高分子太陽電池の変換効率は11.2%を示した. この高い変換効率は, J_{sc} とFFが向上したことに加えて, 開放電圧 (V_{oc}) が0.93 Vと高い値であることに起因している. この三元ブレンド素子のバンドギャップは1.6 eVであり, V_{oc} との差である電圧ロス ΔV は0.67 Vである. フラーレン誘導体を用いた高分子太陽電池に比べると小さな値であることにより, 高い V_{oc} が実現されている. この傾向はほかの非フラーレンアクセプターを用いた高分子太陽電池でも指摘されており(文献7), 電圧ロスの低減により高効率化が実現できる可能性を示唆している.

おわりに

ここでは, 共役高分子などカラフルな材料を用いた三元ブレンド高分子太陽電池について紹介した. 吸収帯の異なる

カラフルな材料を複数同時に用いることで, 光捕集の波長域を簡便に拡大することができ, 光電流の向上により高効率化が実現できる. さらに, 三元ブレンド素子では, 光電流の向上のみならず, 電荷輸送特性も向上することで曲線因子が増加する組み合わせがいくつか報告されている. 今後の機構解明により, 最適な組み合わせに対する指針が得られることを期待したい. また, フラーレン誘導体に代えて, 非フラーレンアクセプターを用いることで, 電圧ロスが抑制された系が報告されている. このように, 非フラーレン材料を用いた三元ブレンド太陽電池では, 二元ブレンド素子に比べて, 電流, 電圧, 曲線因子ともに向上することが示唆されている. したがって, 今後は, 非フラーレン材料ベースにした三元ブレンド高分子太陽電池により高効率化を目指した研究がさらに活発に進められていくものと思われる.

参考文献

1. M. A. Greenほか, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, 26, 427 (2018).
2. H. Xuほか, *Adv. Mater.*, 27, 5868 (2015).
3. 大北英生, 化学, 2016年3月号p.50, 化学同人.
4. H. D. Kimほか, *Chem. Lett.*, 47, 1059 (2018).
5. N. Gaspariniほか, *Nat. Energy*, 1, 16118 (2016).
6. Y. Wangほか, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 31, 177 (2018).
7. I. Ramirezほか, *Adv. Energy Mater.*, DOI:10.1002/aenm.201703551.