

高分子太陽電池の最近の進歩

大北英生

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

教授, 博士 (工学) .

専門は高分子光物理・光化学, 高分子光・電子物性, 高分子太陽電池

ohkita@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

https://photo.polym.kyoto-u.ac.jp/

高分子太陽電池は 1990 年代の開発当初は変換効率 1%未満であったがその後の材料開発により着実に効率が向上し、2023 年には 20%を超える論文が報告されるようになった。本稿では、効率向上の経緯を振り返るとともに、さらなる高効率化に求められる課題を電流、電圧、曲線因子の観点から概説し、今後の展望について述べる。

1. はじめに

共役系高分子を発電層に用いた高分子太陽電池は、1995 年にその基本構造が発表されて以来^{1,2)}、エネルギー変換効率 (PCE: power conversion efficiency) が着実に向上し続け、現在では 20%を超えるまでに至っている³⁾。従来は効率の低さのため、室内での環境発電など限られた用途が想定されていたが、20%を超えると電力用途も含めた多方面への用途展開の可能性が広がったといえる。世界的にカーボンニュートラルの実現のために再生可能エネルギーの導入が求められており、なかでも太陽光発電は最重要視されている。我が国では国土面積あたりの太陽光発電の導入量は主要国の中ですでに 1 位の状況であり、適地の確保が導入拡大を実現するための最大の課題となっている。この課題を克服するには、既存の技術では太陽光発電を設置することができなかった耐荷重の低い工場の屋根やビル壁面等にも導入を可能とする新しい技術開発が必要不可欠である。そこで軽量で柔軟なペロブスカイト太陽電池や高分子太陽電池の開発が重要視されている。

2. 変換効率の変遷

高分子太陽電池の最近の進展を歴史的な変遷をたどりながら概説する。図 1 には高分子太陽電池の発電層に用いられる主な有機半導体材料を例示した。開発初期にはポリパラフェニレンビニレン (図 1a : PPV) の誘導体が主に用いられていたが、短波長域にしか吸収帯を示さず光捕集の面では太陽電池には適していない。このため 1%以下の低い効率であったが、製膜溶媒の適切な選択により 2001 年には 2.5%が実現されている⁴⁾。その後、可視域に吸収帯を有する結晶性共役高分子であるポリチオフェン (図 1b : P3HT) が登場し、

加熱や溶媒雰囲気での処理により結晶性と相分離構造を最適化することによって PCE は 5%程度にまで向上している⁵⁾。

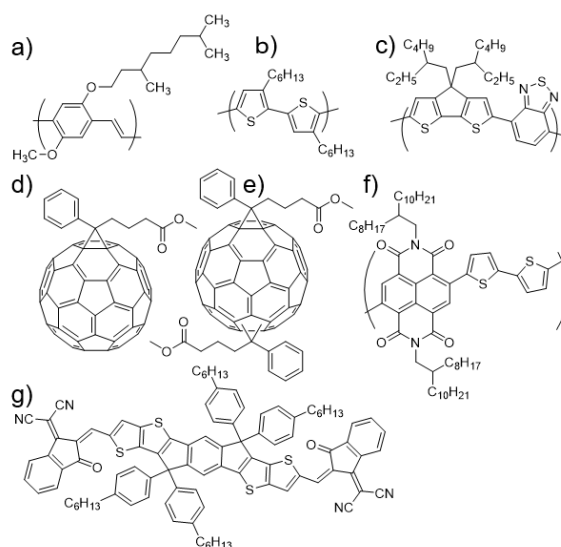


図1 高分子太陽電池の発電層に用いられる有機半導体材料: a) MDMO-PPV, b) P3HT, c) PCPDTBT, d) PCBM, e) bis-PCBM, f) N2200, g) ITIC。

さらなる電流向上を目指して狭バンドギャップ共役高分子が開発されるとともに、電圧向上を目指して最高被占軌道 (HOMO) 準位の深いドナー (D) 材料や最低空軌道 (LUMO) 準位の浅いアクセプター (A) 材料の開発も同時に進められた。PCPDTBT (図 1c) は代表的な狭バンドギャップドナー共役高分子であり、D 性のユニットと A 性のユニットの交互共重合体であることが特徴である⁶⁾。D/A ユニット間において分子内電荷移動 (CT: charge transfer) 相互作用が生じ、HOMO-LUMO 準位間隔が狭まり吸収帯は長波長化する。以降の狭バンドギャップ共役高分子はこの D/A 構造を基本構造としている。長波長化の結果、より多くの太陽光を捕集できるようになり PCE が向上した。

開放電圧 (V_{oc}) の向上を目指した研究も同時に進められ、正孔キャリアが輸送される D 材料の HOMO 準位を深くするとともに、電子キャリアが輸送される

A 材料の LUMO 準位を浅くする分子設計がなされた。前者は共役高分子にフッ素などの電子吸引基を置換することで実現できる⁷⁾。後者はフラーレン誘導体に置換基を導入して π 共役系を低下させることで実現できる。フラーレン C₆₀ に置換基を一つ導入した PCBM (図 1d) に対して置換基を二つ導入した bis-PCBM (図 1e) では LUMO 準位が 0.1 eV 程度高いため、V_{oc} も同程度増加することが報告されている⁸⁾。このようなアプローチにより 2011 年には 10%を超える報告がなされるようになった。その後は、しばらく PCE の向上がやや鈍化した。これは有機材料の吸収帯域はたかだか 200 nm 程度であるので一つの材料で広範な波長域をカバーすることはできないからである。

この状況を打破したのはやはり新材料であり、フラーレンに代わる光吸収特性の高い A 材料であるので非フラーレンアクセプター (NFA: nonfullerene acceptor) と一般に総称される⁹⁾。図 1g に示す ITIC は代表的な NFA であり、縮環 π 共役ユニットから構成され、中央の D 性ユニットの両端に A 性ユニットが配置され、分子内 CT 相互作用により吸収帯域の長波長化を実現している。さらに、D/A ユニットの組み合わせにより吸収波長域を任意に制御することも可能である。また、中央の D 性ユニットには嵩だかい置換基が導入され、過度な凝集を抑制している。末端の A 性ユニットは分子間で相互作用することができ電子輸送を担っている。フラーレンに代わるアクセプター性共役高分子の例は少ないが、N2200 (図 1f) は高い電子移動度を示し比較的良好な素子特性を示した^{10,11)}。しかし、吸光係数が低いためドナー性共役高分子との相補的な光吸収は限定的であった。一方、NFA 分子の構造を主鎖に有するアクセプター性共役高分子が開発されるようになると、低分子系と同程度の効率を示すようになり、現在では 18.83%が報告されている¹²⁾。

光捕集帯域を拡大するもう一つの新しいアプローチが三元ブレンド素子である。通常、D 材料と A 材料の二元ブレンドが高分子太陽電池の基本構造であるが、D/A 材料に加えて吸収帯域の異なる第三の材料を導入した三元ブレンドを発電層に用いることにより光捕集帯域を効果的に拡大することができる。われわれは、第三成分として近赤外域に強い吸収帯を有するフタロシアニン誘導体を導入することにより効果的に素子特性を向上できることを 2009 年に報告している¹³⁾。現在の単セル素子の最高効率は 19.6% (認証値 19.2%) であるが、その素子も二種類のドナー性共役高分子 PM6 および D18 と一種類の NFA 分子 L8-BO を用いた三元ブレンド高分子太陽電池である¹⁴⁾。図 2 に示すように、PM6 と D18 は可視光領域に吸収帯を有するのに対して L8-BO は近赤外域に吸収帯を有しており相補的な光捕集が実現できている。これにより 26.7 mA cm⁻² もの短絡電流密度 (J_{sc}) が得られ、効率

19.6%を達成している。

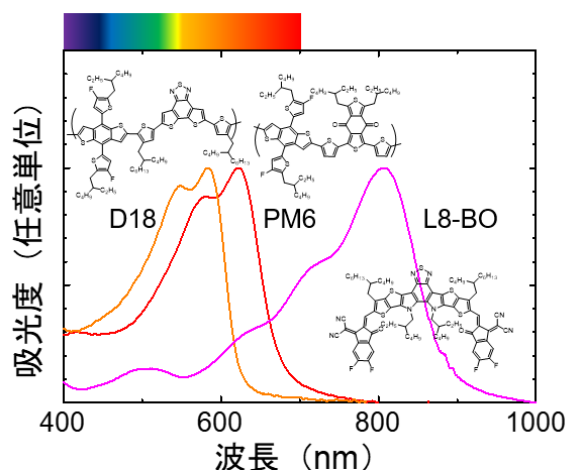


図2 効率19.6%を報告している三元ブレンド高分子太陽電池で用いられているドナー・アクセプター材料の吸収スペクトルと構造式。

最後に、20%を超える PCE を実現したタンデム素子について紹介する。透明電極である ITO 基板側のフロントセルに短波長に吸収帯を有するドナー性共役高分子 PFBCPZ と NFA 分子 AITC からなる二元ブレンド膜を、金属電極側のリアセルにドナー性共役高分子 PBDB-TCl と NFA 分子 AITC と長波長に吸収帯を有する NFA 分子 BTP-eC9 からなる三元ブレンド膜を用いている。これにより 400–900 nm の広い波長範囲にわたって外部量子効率 (EQE: external quantum efficiency) がほぼ 80%の高い値を実現し、効率 20.6% (認証値 20.3%) を達成している。なお、PBDB-TCl、AITC、BTP-eC9 の三元ブレンドの単セル素子の効率は 19.2%である。吸収波長域は単セル素子とタンデム素子ではほぼ同じであるので、タンデム素子ではフロントセルとリアセルで電流を分け合う形となり単セル素子のほぼ半分の値である。つまり、電流に関して利得はほぼ見られない。一方、V_{oc} に関してはタンデム素子では 2 V 以上の値が得られており、フロントセルに高電圧素子を配置することにより電圧の利得を得て 20%を超える効率を実現していると考えられる。

3. 高効率化に向けての課題

高分子太陽電池に代表される有機半導体を用いた有機太陽電池 (OPV: organic photovoltaics) の PCE をさらに向上させるために必要な課題について検討する。PCE は、J_{sc}、V_{oc}、曲線因子 (FF) の積で与えられるので、以下では、これらのパラメータごとに議論する。

まず、J_{sc} を増加させるには吸収帯の長波長化つまりバンドギャップエネルギー (E_g) を低下させるアプローチが考えられる。現在の最高効率である 19.6%を示す素子の吸収帯域は 900 nm にまでおよそ E_g は 1.4 eV 程度である。Shockley と Queisser による詳細平衡に基づく理論限界効率は、単セル素子の場合 AM1.5G

の太陽光スペクトルに対しては、1.1–1.45 eV の E_g に対してほぼ最高効率となる¹⁵⁾。したがって、さらなる長波長化によって高効率化を目指すのはあまり効果的ではない。現在の EQE が 80% 程度であることから電荷生成や回収の効率もほぼ上限に近いと予想される。したがって、厚膜化が可能な材料の開発や光閉じ込めなどの光学的マネジメントにより EQE を 90% 以上へと向上させることが優先すべき課題である。

次に、 V_{OC} の向上については、 E_g からの電圧損失を低減することが必要である。現在の高効率素子の電圧損失は 0.5 V 程度である。 E_g が 1.4 eV の場合、輻射再結合による電圧損失 ΔV_r は 0.25 V 程度であるので、無輻射再結合による電圧損失 ΔV_{nr} も 0.25 V 程度と見積もられる。前者は回避できない損失であるので、後者をいかに抑制するかが鍵となる。 ΔV_{nr} は再結合発光の外部量子収率 EQE_{EL} を用いて次式で表される。

$$\Delta V_{nr} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{1}{EQE_{EL}} \right)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 q は電気素量である。したがって、 $\Delta V_{nr} = 0.25$ V は再結合発光の EQE_{EL} がわずか 0.0005 しかないことを意味する。ペロブスカイト太陽電池では 0.1 を超える EQE_{EL} が実現されており電圧損失はわずか 0.3 V 程度である。高分子太陽電池の再結合発光は、D/A 界面に形成される CT 状態からの発光であり、軌道の重なりが小さいため発光収率が極めて小さな値にとどまっている。NFA 分子のように縮環構造から構成される分子は無輻射遷移が抑制され発光収率が高いので、これらから構成される CT 状態の発光収率も向上すると期待される。実際、これらの分子を用いた素子は比較的 ΔV_{nr} の値が小さいことが特長である。したがって、発光収率の高い分子設計が重要となるが、ペロブスカイト太陽電池や無機太陽電池に匹敵する ΔV_{nr} を実現するには革新的なアプローチが求められるであろう。

最後に、FF の向上を目指すには生成した電荷キャリアをいかに効率よく電極に回収するかが課題である。無機半導体太陽電池に関しては、素子特性やダイオード特性をもとにした経験式により FF を説明できるが、OPV には一般に適用できない。Neher らは性能指数 α を導入することで OPV に適用可能な FF に関する経験式を提案した¹⁶⁾。性能指数 α は次式で与えられ、 $\alpha < 1$ のときに無機半導体太陽電池の経験式に帰着し、電荷輸送過程に律速されない素子であるとみなせる。

$$\alpha = \frac{\sqrt{2V_{bi}}}{k_B T / q} \sqrt{\frac{\tau_{ex}}{\tau_{rec}}}$$

ここで、 V_{bi} は電荷回収時の内蔵電圧であり V_{OC} に近似できる。また、 τ_{ex} および τ_{rec} はそれぞれ電荷の回収および再結合時定数（電荷寿命）である。同式の前係

数は 50 程度であるので、 $\alpha < 1$ を実現するには電荷寿命 τ_{rec} は電荷回数時定数 τ_{ex} よりも 2500 倍以上長寿命でなければならない。したがって、 τ_{ex} を短くするためには移動度の高い材料の開発や電荷回収障壁を低減するバッファ材料の開発などが望まれる。一方、電荷寿命 τ_{rec} は電荷キャリア密度に依存するので、電荷回収効率を高めることでキャリア密度を低減することでも長寿命化が期待される。また、再結合の抑制機構についてはまだ不明な点が多いので機構解明により合理的な材料設計につなげる必要がある。

4. おわりに

高分子太陽電池の変換効率は四半世紀にわたる着実な進展によりようやく 20% を超えるようになった。さらなる高効率化には、光マネジメントなど他の太陽電池でも取り組まれた従来のアプローチに加えて、新規材料の開発や革新的アプローチの開拓も求められる。また、紙面の都合で本稿では言及しなかったが、OPV の吸収帯域の狭さは半透明太陽電池の開発には有利であり、視感度の波長帯や植物が必要とする波長帯のみ透過する半透明太陽電池において他の太陽電池よりも高性能な素子を実現できる可能性がある。有機特有の耐久性の問題もあり解決すべき課題は山積するものの高効率化により拓かれた将来性に期待したい。

文 献

- 1) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Nature*, **376**, 498 (1995).
- 2) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- 3) J. Wang, Z. Zheng, P. Bi, Z. Chen, Y. Wang, X. Liu, S. Zhang, X. Hao, M. Zhang, Y. Li, and J. Hou, *Natl. Sci. Rev.*, **10**, nwad085 (2023).
- 4) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
- 5) M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, and T. Marks, *PNRS*, **105**, 2783 (2008).
- 6) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **6**, 497 (2007).
- 7) H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li, *Nat. Photon.*, **3**, 649 (2009).
- 8) M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, *Adv. Mater.*, **20**, 2116 (2008).
- 9) J. Hou, O. Inganäs, R. H. Friend, and F. Gao, *Nat. Mater.*, **17**, 119 (2018).
- 10) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti, *Nature*, **457**, 679 (2009).
- 11) H. Bente, T. Nishida, D. Mori, H. Xu, H. Ohkita, and S. Ito, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 135 (2016).
- 12) C. Sun, J.-W. Lee, Z. Tan, T. N.-L. Phan, D. Han, H.-G. Lee, S. Lee, S.-K. Kwon, B. J. Kim, and Y.-H. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2301283 (2023).
- 13) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Bente, and S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 14) L. Zhu, M. Zhang, J. Xu, C. Li, J. Yan, G. Zhou, W. Zhong, T. Hao, J. Song, X. Xue, Z. Zhou, R. Zeng, H. Zhu, C.-C. Chen, R. C. I. MacKenzie, Y. Zou, J. Nelson, Y. Zhang, Y. Sun, and F. Liu, *Nat. Mater.*, **21**, 656 (2022).
- 15) T. Kirchartz and U. Rau, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703385 (2018).
- 16) D. Neher, J. Kniepert, A. Elimelech, and L. J. A. Koster, *Sci. Rep.*, **6**, 24861 (2016).

-----本文ここまで-----