

色素添加による高分子太陽電池の増感機能

大北英生

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻・JST さきがけ

[615-8510] 京都市西京区京都大学桂

准教授, 博士 (工学) .

専門は高分子光物理・光化学, 高分子太陽電池.

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

http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

共役高分子とフラーレン誘導体を用いた高分子太陽電池は、軽く、しなやかで、カラフルであるという、従来のシリコン太陽電池にはない特長を有するため次世代の太陽電池として国内外で活発に研究されている。さらに、溶液プロセスによる製膜が可能であるため、紙を印刷するように大量生産することで生産コストを大幅に低減できると期待されている。しかしながら、最も重要な特性であるエネルギー変換効率は、シリコン太陽電池にはまだまだ及ばず、さらなる効率の向上が求められている。

太陽電池の発電効率は電流と電圧の積である電力をどれだけ生み出せるかによるので、効率向上には発生する電流、電圧をできるだけ大きくすることが必要である。このうち、電流については太陽光に含まれる光子をどれだけ多く捕集できるかが重要となる。図1に示すように、太陽光スペクトルは可視領域のみならず近赤外領域にわたって広範囲に分布している。これまでに研究されてきた共役高分子は可視領域に吸収帯をもつものが多く、近赤外域の太陽光を有効に利用できていないことが課題であった。そこで、筆者らのグループでは、共役高分子とフラーレン誘導体に近赤外色素を第三成分として添加した三元ブレンド高分子太陽電池を開発した。本稿では、この手法による光捕集帯の広帯域化に関する最近の研究成果を紹介する。

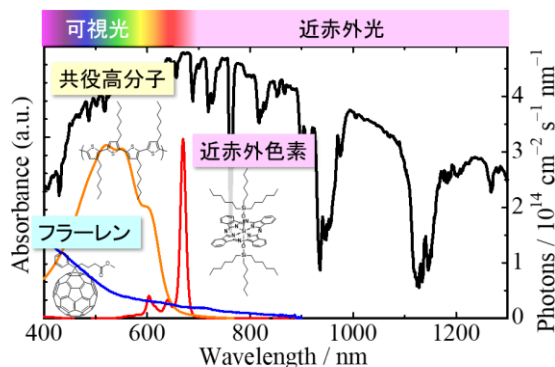


図1 太陽光スペクトル(黒)と共役高分子P3HT(橙), フラーレン誘導体PCBM(青), 近赤外色素SiPc(赤)の吸収スペクトル.

2. 色素添加による光捕集

色素添加により光捕集域を拡大するアプローチは色素増感として古くから知られており、身近なところでは写真フィルムなどに実用例がみられる。そのため、高分子太陽電池にこの手法を適用する試みは過去にもなされているが、色素を添加することで太陽電池の性能はかえって低下することがほとんどであった。この原因としては、色素が膜中で凝集してしまうことがあげられる。筆者らは、色素の分子構造によって膜中での凝集を抑制することを考え、図2に示すような、構造の異なる2種類の色素を用いて三元ブレンド高分子太陽電池を作製した。その結果、平面構造をした亜鉛ポルフィリン誘導体 ZnPc を用いた場合は、電流は増加することなく曲線因子が低下し、変換効率は低下することが分かった。一方、嵩高い軸配位子を色素平面の上下に有するシリコンフタロシアニン誘導体 SiPc を用いた場合は、電流が明確に増加するとともに曲線因子の低下はほとんど見られず、変換効率が向上することが分かった。吸収スペクトルを比較すると、ZnPc を導入した三元ブレンド膜では色素の吸収強度が大幅に低下するのに対して、SiPc を導入した三元ブレンド膜では色素の吸収強度に変化は見られない。すなわち、ZnPc は膜内でのπスタックにより電子状態が変化するのに対して、SiPc はπスタックが抑制されていることが分かる。さらに、作用スペクトルを比較す

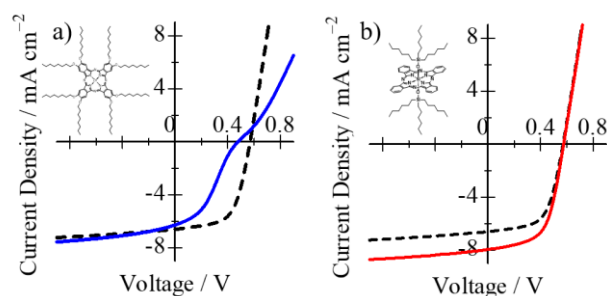


図2 三元ブレンド色素増感高分子太陽電池の素子特性: a) P3HT/PCBM/ZnPc (青), b) P3HT/PCBM/SiPc (赤). 破線は P3HT/PCBM 二元ブレンド参照素子の特性.

ると、ZnPc では色素の吸収帯に光電流信号がまったく見られないのに対して、SiPc では色素の吸収帯に明瞭な光電流信号が観測された。以上の結果は、嵩高い軸配位子を用いるなど分子構造を適切に設計することで、効率のよい光増感を実現し、光捕集帯域を拡大できることを示している¹⁾。さらに、吸収帯域の異なる複数の色素を導入することで、光捕集帯域をより一層拡大することも可能である²⁾。

3. 色素の界面偏在

嵩高い軸配位子を有する SiPc を用いることで効率よく光電流が発生することが分かったが、ブレンド膜中のどこで、どれくらいの割合の色素が効果的に光電流発生に寄与しているのかは不明である。エネルギー準位の観点からは、色素は共役高分子とフラーレン誘導体の両方に接する界面に存在することが求められる。今回用いた色素はいずれも共役高分子、色素、フラーレン誘導体の順に、HOMO 準位、LUMO 準位がともに低下するエネルギー関係を示す。したがって、色素が共役高分子とフラーレン誘導体の界面に存在する場合に、カスケード状のエネルギー準位関係となり、色素励起状態の LUMO 準位の電子はフラーレンに、HOMO 準位の正孔は共役高分子に受け渡すことができる。これに対して、色素が共役高分子ドメイン内に孤立した場合、HOMO 準位の正孔は共役高分子に受け渡すことができるが、LUMO 準位の電子は移動できない。したがって、電子と正孔は対再結合により消滅することになり、光電流発生には寄与できない。フラーレンドメイン内に孤立した場合も同様である。以上のことから、光電流発生に寄与している色素が界面に存在していると考えられる。では、色素全体のうちの程度の割合の色素が界面に存在しているのであろうか？

色素の膜内での存在位置を明らかにするため、三元ブレンド膜の色素を選択励起した過渡吸収分光測定を行った。光励起直後には、色素の一重項励起状態の吸収が観測され、その後共役高分子のポーラロンと色素アニオンの吸収へと 2 ps の時定数で変化した。この結果は、色素と共役高分子が接していることを示している。その後、色素アニオンは減衰し、代わってフラーレンアニオンの吸収が現れ、色素からフラーレンへ電子が移動する様子が観測された。すなわち、色素はフラーレンとも接しており、共役高分子とフラーレンの界面に存在することが示された。各ドメインに孤立した色素が存在すると対再結合による失活が観測されるが、そのような成分は観測されなかったことから、孤立成分は無視できる程度であるといえる。したがって、以上の結果は、ほぼすべての色素が自発的に共役高分子とフラーレンの界面に偏在していることを示している³⁾。

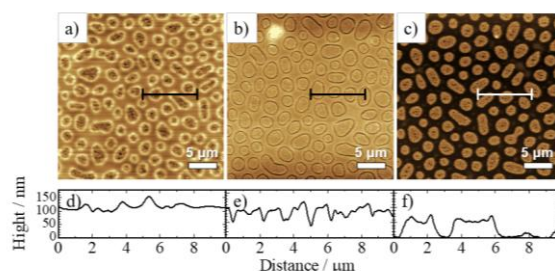


図3 P3HT/PCBM/SiPc三元ブレンド膜のAFM像(a-c)と断面プロファイル(d-f): (a, b) 未処理, (c, d) ペンタンによるSiPc抽出後, (e, f) シクロヘキサンによるPS抽出後。

最後に、自発的な界面偏在の駆動力として、各材料の表面エネルギーに着目した。表面エネルギーを測定すると、共役高分子、色素、フラーレン誘導体の順に表面エネルギーは増加し、色素はほぼ中間の値を示すことが分かった。すなわち、色素は共役高分子ドメインやフラーレンドメインよりも両者の界面に存在することが熱力学的に安定であることを意味する。図3は、ポリチオフェン (P3HT)、ポリスチレン (PS)、色素 (SiPc) からなる三元ブレンド膜の AFM 像である。製膜直後の像には海島構造が観測され、海島の界面にリング状の隆起構造が見られる。この膜をペンタン溶液に浸漬させると色素のみが選択的に抽出されるが、吸収スペクトル変化からも確認できる。抽出後の AFM 像を見ると、リング状の部分が陥没していることから、色素が海島ドメインの界面に偏在していたことが分かった。この位置は表面エネルギーの観点から予測される位置に一致しており、表面エネルギーが界面偏在の駆動力の一つであることが示された⁴⁾。

4. おわりに

共役高分子、フラーレン、色素の三元ブレンド高分子太陽電池は、色素の吸収帯により光捕集帯域が拡大し素子特性が向上することを実証した。また、これら三種類の材料を一つの溶媒に溶解し、溶液プロセスにより製膜しただけでありながら、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することを明らかにした。表面エネルギーなどの材料の物性を適切に選択することにより、溶液プロセスでも膜内の構造を任意に制御することが可能であることを示している。

文 献

- 1) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 2) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Chem. Commun.*, **46**, 6596 (2010).
- 3) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
- 4) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).

-----本文ここまで-----

Digest for English Readers

Dye Sensitization of Polymer Solar Cells

Hideo OHKITA

Doctor of Engineering

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

JST PRESTO

Associate Professor

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

<http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp>

Abstract: Polymer solar cells have attracted much attention because of their advantages such as lightweight, flexible, colorful, and lowcost. However, the power conversion efficiency (PCE) is still lower than that of conventional silicon solar cells. For further improvement in the PCE, many more photons should be harvested from solar light. In this article, we show new approach to improving the light-harvesting efficiency of polymer solar cells. To harvest more photons, we have incorporated a near-IR dye (SiPc) with bulky axial ligands into polymer solar cells based on binary blends of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and a fullerene derivative (PCBM). As a result, photocurrent is clearly enhanced because of the additional dye absorption. Interestingly, almost all the dyes are located at the P3HT/PCBM interface. This is partly because the surface energy of SiPc is in between those of P3HT and PCBM. These findings indicate that dye location in blend films can be controlled even by solution processes on the basis of careful materials design.

Keywords: polymer solar cells, dye, sensitization, near-IR, interface, surface energy



【著者紹介用顔写真についてお願い】

お顔写真の「jpg data」または、「pdf data」を word や PowerPoint など配置せず、別データでお送りください。

- ・お写真の実サイズが横 mm35×縦 45mm 以上のもの。
- ・お顔の左右、頭の上部に余白のあるお顔写真
- ・焦点が合って鮮明なもの
- ・背景が無地または、背景と人物の境目がわかりやすいもの。

参考数値 (横 420pixel×縦 45pixel・解像度 350pixel)