

有機薄膜太陽電池の研究動向

青 木 純

名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻
〒455-8555 名古屋市昭和区御器所町つくり領域

【はじめに】

現在、我々を取り巻く社会環境は、温室効果ガスの排出に伴う地球温暖化や化石燃料の枯渇などの地球規模の問題にさらされている。持続可能な社会の構築のためにはこれらの問題を軽減、解決するため、化石燃料への依存度を減らし、原子力発電や太陽光、風力、地熱などの代替エネルギーの利用増加が急務となっている。中でも地球に降り注ぐ太陽エネルギーは年間 1.5×10^{18} kWh であり、全世界のエネルギー消費量約 10^{14} kWh(2002年)に比べ1万倍以上高いことになる。[1]また、化石燃料も元を正せば地球上に植物が出現してから蓄積された太古の太陽エネルギーと考えられる。しかし、太陽光の平均的エネルギー密度は 1kWm^{-2} と低いため、必要電力に応じた太陽電池の発電面積が必要となる。現在、太陽電池は、シリコン系や CdTe などの化合物系が変換効率の観点から主流であるが、これら無機系太陽電池だけですべての電力を賄う訳には行かない。安価で簡便ではあるが今のところ耐久性や変換効率の低い色素増感系や有機薄膜系太陽電池の実用化が待たれるところである。特に有機系材料は無機材料に比べ化合物設計の自由度が高く、太陽光エネルギー変換に適した材料の開発が期待できる。また、太陽光には、昼夜、天候、季節などによるエネルギー変動が大きい問題点がある。このため、太陽光のエネルギー変換による二次電池への蓄電や高エネルギー物質へ変換して安定的に利用する必要がある。そこで本稿では、有機薄膜太陽電池の基本について解説し、その高効率化への取り組みと電力や高エネルギー物質への変換についての研究例を紹介する。

【有機薄膜太陽電池とは】

有機薄膜太陽電池の基本的な発電システムは、シリコンなどの無機系半導体太陽電池のそれと同じく太陽光の吸収によって生じた光励起子が p-n 接合で電荷分離され、バンドギャップに応じた起電力が発生し、電荷分離した正孔と電子が外部回路に電流として流れ再結合することである。有機系と無機系太陽電池の大きな違いは、シリコンなどの無機材料では励起子の拡散距離が長い反面、吸光度係数が小さく、結晶系太陽電池では数 $100\mu\text{m}$ の

p 型層が必要なのに対し、有機材料では吸光度係数が大きい反面、光励起子の拡散距離が $10\text{-}20\text{nm}$ と短く、電荷分離効率を上げるためにはヘテロ接合界面の面積を大きくする必要がある点である。p 型有機半導体であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)と n 型有機半導体であるフラーレン誘導体(PCBM)とを混合した溶液から成膜したバルクヘテロ接合型(BHJ)太陽電池(図1)は、このヘテロ接合面の大面積

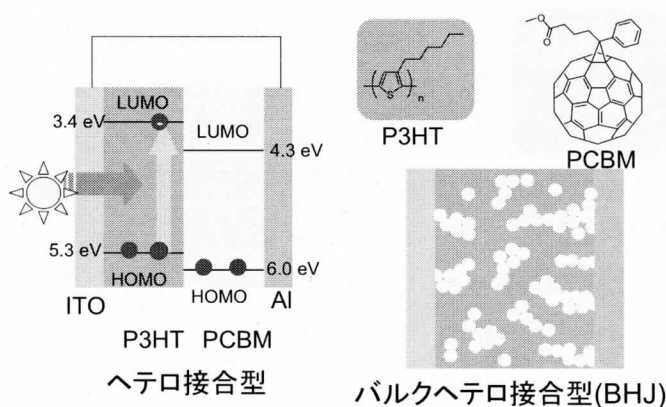


図1 バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池

化を達成した結果、大きな短絡電流を得られるようになり、エネルギー変換効率が 5%程度まで向上されている。[2]しかし、無機系半導体太陽電池の変換効率に比べると更なる向上が必要であり、次に述べるエネルギー変換効率を上げるための様々な取り組みが行われている。

【有機薄膜太陽電池の高効率化への取り組み】

太陽光は 5800K の黒体輻射であり、可視光から近赤外光領域にスペクトルを持っている。代表的な BHJ 太陽電池に用いられる P3HT の吸収スペクトルと比べると、650nm 以上の光は利用されていないことになる。(図 2)そこで、P3HT に代わり長波長領域まで吸収を持つ新規材料すなわち低バンドギャップポリマーの創製が行われている。Frechet 等はフェニル基を側鎖に導入したポリ(3-(4-n-オクチル)フェニルチオフェン) (POPT) (図 3)を調製し、共役長が長くなることで 720nm までの長波長化を行っている。[3]また、Leclerc 等はドナー/アクセプター構造をポリマー主鎖に取り入れた低バンドギャップポリマーを開発している。[4]ドナーとしてベンゾジチオフェンユニット(BDT)をまたアクセプターとしてチエノピロールユニット(TPD)からなる交互ポリマー(PBDTTPD)(図 3)では最長吸収波長は 685nm と P3HT とさほど変わらないが、HOMO,LUMO 準位を 5.56 および 3.75eV にそれぞれ調整した結果、開放電圧が P3HT の場合の 0.56V より高い 0.85V となり、エネルギー変換効率 5.5% を達成している。図 4 に示したように P3HT の場合、光励起された P3HT の LUMO 準位の電子が PCBM の LUMO に電子移動する際に 1.0eV 分のエネルギーが散逸することになる。一方、PBDTTPD の場合、それは 0.55eV に抑えられ、なお PBDTTPD の HOMO が 5.56eV になることで PCBM の LUMO との差が大きくなり開放電圧が上昇した。ただし、ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO の差から求まる理想的な開放電圧に比べ実際の開放電圧は小さい。これは次に述べる太陽電池の素子構造が有機材料の性能を引き出すために重要であるためである。今後、ますます HOMO、LUMO 準位やバンドギャップを調整した有機材料の開発が進むと考えられる。

BHJ 構造は分子レベルで p-n 接合界面面積の拡大に成功したが、決して理想的な構造ではない。それは P3HT 層内に孤立した PCBM 層では光誘起電荷分離は行っても発生した電子を Al 陰極へ運ぶことができないためであり、また、ITO 陽極上にある PCBM 層では運ばれてきた正孔が外部回路へ流れ出る

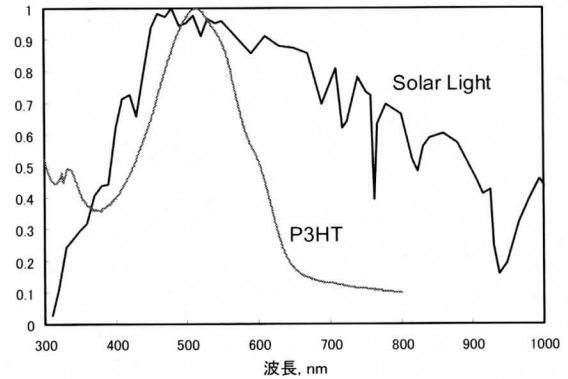


図 2 太陽光スペクトルと P3HT の吸収スペクトル

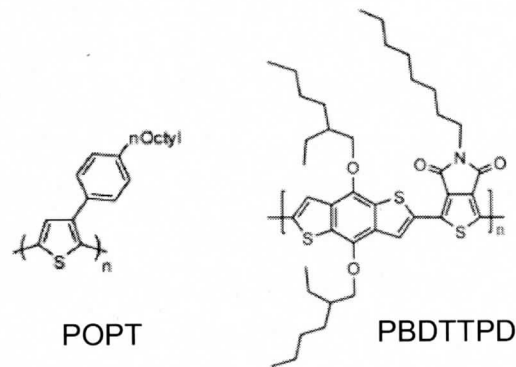


図 3 低バンドギャップポリマーの化学構造

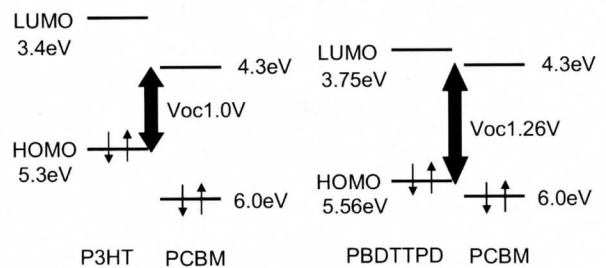


図 4 エネルギー準位

際に PCBM 層内の電子と再結合を生じてしまうためである。(図 1)そこで、バルクヘテロ接合に代わる階層的組織化構造の構築が試みられている。我々は ITO 陽極上に P3HT 膜を予め成膜し、その上に BHJ 構造を成膜することにより BHJ 単独の 0.56V よりも高い 1.0V の開放電圧に成功している。[5]これは ITO 陽極上に接した PCBM 層がなくなることで電極界面での再結合が無くなり、ITO 陽極上に正孔がより蓄積されることで P3HT の HOMO と PCBM の LUMO から求まる理論的な V_{oc} に近い値を達成できた。松尾等はアニーリングによって相分離構造を形成する際に自己組織的に柱状構造を形成するポルフィリン誘導体を使って二層に完全に分離したバルクヘテロ接合構造を作ることに成功しており、開放電圧 0.75V、変換効率 5%を達成している。[6]これらのように有機材料の持つ特性を十分に発揮するためには太陽電池の素子構造が重要となる。

では有機薄膜太陽電池は理論的にどこまでのエネルギー変換効率を達成できるかを Scharber 等が見積もっている。[7]彼らはアクセプターとして PCBM を用いてドナーの HOMO, LUMO 準位を変えて計算を行ったところ、光誘起電荷分離効率と曲線因子をともに 65%とすると、単層セルにおいて 10%以上のエネルギー変換効率が可能であることを明らかにしている。このことは有機材料設計において HOMO, LUMO 準位を制御することが如何に重要かを示している。

また、太陽光から得られる最大短絡電流についても理論的検討がなされており、300-1350nm の太陽光スペクトルを光電変換すると $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の短絡電流を得ることができる。[8]単セルでは短波長での励起エネルギーが熱として無駄になることから、今後は無機系太陽電池の場合と同様にタンデム化し、エネルギー変換効率を最適化する必要が出てくる。

【太陽電池を用いたエネルギー変換】

太陽電池は“電池”と表記されるが、発電デバイスであり、蓄電デバイスではない。このため、太陽光により発電された電力は二次電池に充電されるか植物の光合成のように炭化水素化合物などの高エネルギー物質へエネルギー変換する必要がある。瀬川等は色素増感太陽電池に蓄電材料となる導電性高分子を組合せた「エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池」を提案している。[9]導電性高分子としてポリピロロールやポリアニリンを用いている。光充電の際には色素増感電極において I が酸化され I_3^- になり、導電性高分子が脱ドーブされ、放電時には逆反応が起こる。また、宮坂等は色素増感太陽電池と電気二重層キャパシタを組み合わせた「光キャパシタ」を提案している。[10]このように太陽光を用いて充電を行い、太陽光がない場合に放電を行うことができる。

我々は太陽光の高エネルギー物質への変換を考え、水の電気分解による水素エネルギー変換について検討を行っている。P3HT と PCBM を用いた BHJ 太陽電池の開放電圧は 0.56V と水の理論的電気分解電圧 1.23V よりも小さく単セルでは動作できない。そこで、複数セルを直列配置した直列型有機薄膜太陽電池を作製した。6セル直列型では開放電圧が 2.9V となり、水の電気分解に十分な電圧を得ている。実際にこの太陽電池と水の電気分解セルを組み合わせると照射したところ水素および酸素発生を確認している。

【おわりに】

有機薄膜太陽電池の基礎と高効率化への取り組みさらに有機薄膜太陽電池を用いたエネルギー変換について述べてきた。実用化されている無機系太陽電池に比べるとまだ開発期間が浅いこともあり、電池性能は見劣りする。しかしながら、緑色植物の光合成では約 35%のエネルギー変換効率を持つことを

考えると、有機薄膜太陽電池の将来に明るい期待が持てる。これらの太陽電池が実現すれば化石燃料社会から再生可能エネルギー社会へさらには太陽電池から生産された水素エネルギー社会の実現へと夢は膨らむ。

【謝辞】

本研究の成果の一部は富山大学水素同位体科学研究センターの共同利用・共同研究によって得られたものである(HRC2010-09)。

【参考文献】

- [1] 太陽電池の物理、P.Wurfel, 監訳：宇佐美徳隆、石原照也、中嶋一雄、丸善(2010).
- [2] W.L.Ma, C.Y.Yang, X.Gong, K.Lee, A.J.Heeger, *Adv.Funct.Mater.*, **15**, 1617(2005).
- [3] T.W.Holcombe, C.H.Woo, D.F.J.Kavulak, B.C.Thompson and J.M.Frechet, *J.Am.Chem.Soc.*, **131**, 14160(2009).
- [4] Y.Zou, A.Najari, P.Berrouard, S.Beaupre, B.R.Aich, Y.Tao and M.Leclerc, *J.Am.Chem.Soc.*, **132**, 5330(2010).
- [5] A.Aoki and S.Fukayama, *Electrochemistry*, **78**, 178(2010).
- [6] Y.Matsuo, Y.Sato, T.Niinomi, I.Soga, H.Tanaka and E.Nakamura, *J.Am.Chem.Soc.*, **131**, 16048(2009).
- [7] M.C.Scharber, D.Muhlbacher, M.Koppe, P.Denk, C.Waldauf, A.J.Heeger, C.J.Brabec, *Adv.Mater.*, **18**, 789(2006).
- [8] W.J.Potscavage, A.Sharma and B.Kippelen, *Acc.Chem.Res.*, **42**, 1758(2009).
- [9] 瀬川浩司、*高分子*, **59**, 219(2010).
- [10] T.N.Murakami, N.Kawashima and T.Miyasaka, *Chem.Comm*, 3346(2005).