



科学技術振興機構（JST）  
京 都 大 学

## せっけんの構造をまねて高分子太陽電池の高効率化に成功 ～色素を高濃度で導入し、限界効率打破に貢献～

### ポイント

- 高分子太陽電池へ色素を導入することで、大幅な効率向上が期待されるが、色素の導入量には限界があった。
- せっけんに似た構造の色素を開発し、高濃度導入に成功し、変換効率が約3割向上した。
- 今後、単セル素子で変換効率15%の実現が期待される。

JST 戦略的創造研究推進事業において、京都大学の**大北 英生** 准教授、**伊藤 紳三郎** 教授らの研究グループは、有機薄膜太陽電池の一種である高分子太陽電池に高濃度に導入できる近赤外色素を開発し、変換効率をおよそ3割（3.8→4.8%）向上させることに成功しました。

有機材料が吸収できる太陽光の波長幅は小さく限られていますが、可視光領域外の近赤外領域の太陽光を吸収できる色素（近赤外色素）を高分子太陽電池に高濃度で導入することで大幅な高効率化が期待できます。しかし、導入した近赤外色素が発電に寄与するには、ドナーである高分子材料とアクセプターであるフラーレンの界面に色素が存在する必要がありますが、色素を高濃度で導入すると、界面以外の領域に散在し、発電効率がかえって低下するという課題がありました。

大北准教授らは、せっけんの親水基と疎水基を同時に持つ構造をまねて、ドナー材料と親和性の高い軸配位子<sup>注1)</sup>とアクセプター材料と親和性の高い軸配位子を同時に持つヘテロ<sup>注2)</sup>構造の近赤外色素を開発しました。その結果、色素を重量比で従来の3倍導入することができ、変換効率もおよそ3割向上することに成功しました。

今回の研究成果により、次世代の太陽電池として注目されている高分子太陽電池の限界効率を引き上げることが可能であり、実用化の目安である変換効率15%をシンプルな構造の単セル素子<sup>注3)</sup>でも実現しうるアプローチとして期待されます。

本研究は、京都大学 大学院工学研究科の**徐 華君** 博士研究員、**玉井 康成** 博士研究員、**辨天 宏明** 助教、**伊藤 紳三郎** 教授と共同で行ったものです。

本研究は、2015年8月27日（英国時間）に独国科学誌「Advanced Materials」のオンライン速報版で公開されます。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）

研究領域：「太陽光と光電変換機能」

（研究総括：早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科 研究科長／教授）

研究課題名：高分子太陽電池の新発電原理の分子論的探求

研究者：大北 英生（京都大学 大学院工学研究科 准教授）

研究実施場所：京都大学 大学院工学研究科

研究期間：平成21年10月～平成27年3月

## ＜研究の背景と経緯＞

高分子太陽電池は、軽くて、柔らかいといった物理的な特長のみならず、室温で有機溶媒に溶けてインクのように扱えるので印刷技術による製膜が可能という製造面での大きな特長があります。このため従来の太陽電池に比べて、はるかに安価に大量生産が可能になると期待され、次世代の太陽電池として世界中で研究されています。現在、高分子太陽電池の変換効率は、アモルファスシリコン太陽電池に匹敵する10%を超えるようになりました。これは電子ドナーである高分子の吸収帯域を太陽光の光子数が多い長波長側へシフトさせることで実現されています。しかし、有機材料が吸収できる波長幅は200nm程度ですので、400nmから1000nm以上にわたる太陽光スペクトルを捕集するには、電子ドナーである高分子と電子アクセプターであるフラレンの2種類の材料だけでは限界があります。そこで、近赤外域に吸収帯を持つ色素を第三成分として導入した三元ブレンド高分子太陽電池が大北准教授らによって提案され（参考文献1）、二元ブレンド高分子太陽電池の限界効率を凌駕するアプローチとして活発に研究されています。実際、理論モデルでは三元ブレンド高分子太陽電池は二元ブレンド高分子太陽電池の限界効率を超えることが示されていますが、色素の導入量を増加させることが課題であることも同時に指摘されていました（参考文献2）。現状では、色素の導入量は重量比で数%程度が最適であることが多く、変換効率の向上も限定的でした。

三元ブレンド高分子太陽電池に導入した近赤外色素が発電するには、ドナーである高分子とアクセプターであるフラレンの界面に色素が存在する必要があります。つまり、高分子とフラレンと近赤外色素とを溶かしたインク状の溶液から太陽電池膜を製膜する際に、色素が自発的に高分子とフラレンの界面に集まるような性質が求められます。大北准教授らは、色素の表面エネルギーがドナー材料とアクセプター材料の間にある場合に、せっけんが水と油の界面に自発的に集まるように、色素が界面に偏在した構造を自発的に形成することを、これまでに明らかにしています（参考文献3）。この研究成果に基づいて、色素の軸配位子を変えることで表面エネルギーを制御すると、表面エネルギーに応じて色素は高分子・高分子ブレンド膜の任意の位置に集まることが分かりました（参考文献4）。図1に示すように、表面エネルギーを下げるアルキル基をたくさん導入した色素（BuSiPc6）は表面エネルギーの小さなレジオランダムポリチオフェン（RRa-PTH）ドメイン<sup>注4）</sup>に偏在し、表面エネルギーを上げるベンジル基を導入した色素（SiPcBz）は表面エネルギーの大きなポリスチレン（PS）ドメインに偏在し、中間の表面エネルギーを示す色素（SiPc6）はRRa-PTHとPSの界面に偏在することが分かりました。この結果は、ヘキシル基はポリチオフェン（PTH）と親和性があり、ベンジル基はフラレンのように表面エネルギーの高いPSと親和性があることを示しています。

## ＜研究の内容＞

今回の研究では、高分子太陽電池への近赤外色素の導入量を大幅に向上させるため、これまでの知見を基に新たな色素を開発しました。これまでの研究では、色素に導入する軸配位子の種類を変えることで表面エネルギーの制御を行ってききましたが、分子平面の上下方向に導入する2つの軸配位子は同じものを用いていました。しかし、このようなホモ<sup>注5）</sup>構造の色素では、高濃度で導入すると界面以外のドメインにも散在するようになり、素子

特性はかえって低下するという問題がありました。そこで、図2に示すようにせっけんに用いる分子が水に親和性を示す親水基と油に親和性を示す疎水基を併せ持つヘテロ構造を持っていることに着目し、ドナー高分子に親和性を示すヘキシル基とフラレンに親和性を示すベンジル基を同時に軸配位子として導入したヘテロ構造の近赤外色素（SiPcBz6）を新たに開発しました（図3）。

ドナー高分子にP3HT、アクセプターにフラレン誘導体（PCBM）、近赤外色素にシリコンフトロシアニン誘導体（SiPc）を用いた三元ブレンド高分子太陽電池の発電特性を図4に示します。同じ軸配位子を導入したホモ構造の色素（SiPc6、SiPcBz）では、最適導入量はこれまでと同じく重量比で5%であり、二元ブレンド素子と比較すると電流の増加は1割程度にとどまりました。これに対して、P3HTに親和性のあるヘキシル基とフラレンに親和性のあるベンジル基を軸配位子として導入したヘテロ構造の色素（SiPcBz6）では、最適導入量は重量比15%にまで増加し、二元ブレンド素子と比較すると電流はおよそ3割増加しました。その結果、変換効率も二元ブレンド素子と比較しておよそ3割向上させることに成功しました。このようなヘテロ構造の色素を高分子太陽電池に導入した例はこれまでになく、二元ブレンド素子に対する三元ブレンド高分子太陽電池の変換効率の向上率は世界最高です。

このようなヘテロ構造の色素がこれまでに開発されていなかった理由の1つは、異なる軸配位子を導入した分子の合成の困難さが挙げられます。従来のように、反応性基が2つある色素を出発原料として合成を開始すると、軸配位子を1つだけ導入した色素を効率よく得ることができませんでした。そこで、合成方法を根本的に改め、軸配位子の一方をメチル基で覆った色素を用いることで1段目の軸配位子のみを導入し、その後UV照射によってメチル基を脱離してから2段目の軸配位子を導入することで、ヘテロ構造の近赤外色素を合成することができました（図5）。

## ＜今後の展開＞

今回の研究成果により、二元ブレンド太陽電池の限界効率を打破するために解決すべき課題が1つ解決されました。理論予測に基づく、適切なドナー高分子とアクセプターフラレンの組み合わせに対して、ヘテロ構造を持つ近赤外色素を高濃度で導入することにより、二元ブレンド太陽電池の限界効率を2割ほど凌駕する三元ブレンド高分子太陽電池が実現できると期待されます。吸収帯域の異なる色素を同時に導入した多元ブレンドへと拡張することによりさらなる効率の向上が見込まれ、最終的には実用化の目安である変換効率15%を超える素子をシンプルな単セル構造素子にて実現することに貢献すると期待されます。

## ＜本研究への支援＞

本研究は、下記機関より資金的支援を受けて実施されました。

- ・ 内閣府 最先端研究開発支援プログラム（FIRSTプログラム）「低炭素社会に資する有機系太陽電池の開発」（中心研究者：瀬川 浩司）
- ・ 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さがけ）

<参考図>

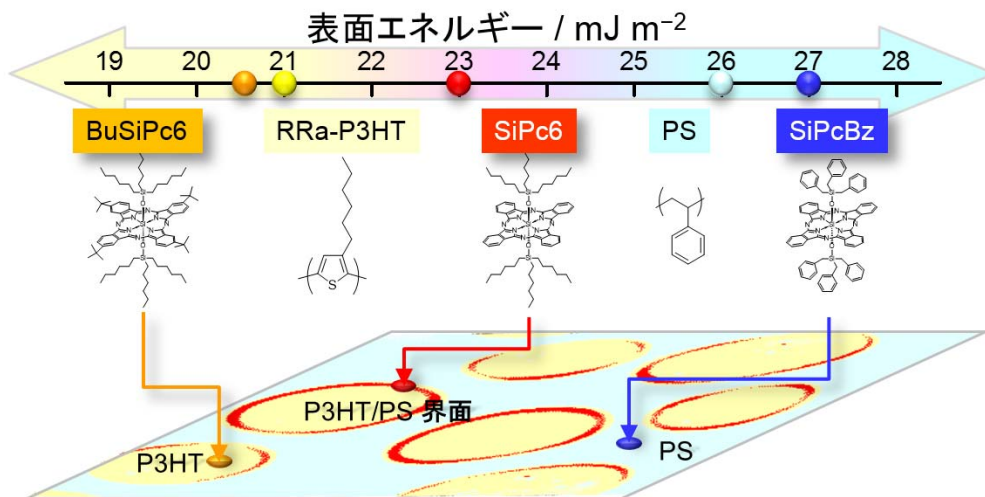


図1 色素の表面エネルギーと偏在する位置

上) シリコンフトロシアニン色素 (SiPc) と高分子媒体の表面エネルギー。表面エネルギーは、BuSiPc6 (橙色) < RRa-P3HT (黄色) < SiPc6 (赤色) < PS (水色) < SiPcBz (青色) の順に大きな値を示す。下) RRa-P3HT/PS ブレンド膜に各色素を導入した時に、色素が偏在する位置: BuSiPc6 は RRa-P3HT ドメイン (黄色)、SiPc6 は P3HT/PS 界面 (赤色)、SiPcBz は PS ドメイン (水色) に偏在している。すなわち、表面エネルギーが最も小さい BuSiPc6 は表面エネルギーの小さな RRa-P3HT ドメインに、表面エネルギーが最も高い SiPcBz は表面エネルギーが大きい PS ドメインに、中間の表面エネルギーの SiPc6 は P3HT/PS 界面に偏在することを示している。

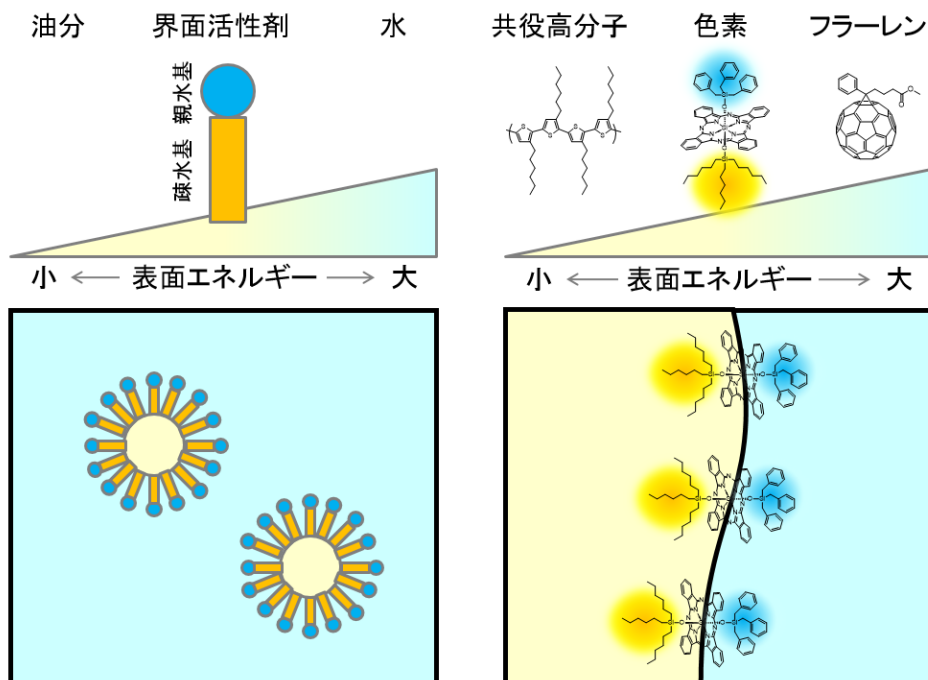


図2 界面活性剤と今回開発した色素の類似点

左) せっけんのような界面活性剤は、水と親和性のある親水基と油分と親和性のある疎水基を持つことで、水と油分の界面に偏在する。右) 今回新たに開発した SiPcBz6 色素は、P3HT と親和性のあるヘキシル基と PCBM と親和性のあるベンジル基を軸配位子に持つ。界面活性剤と同様に、P3HT と PCBM の界面に偏在すると期待される。

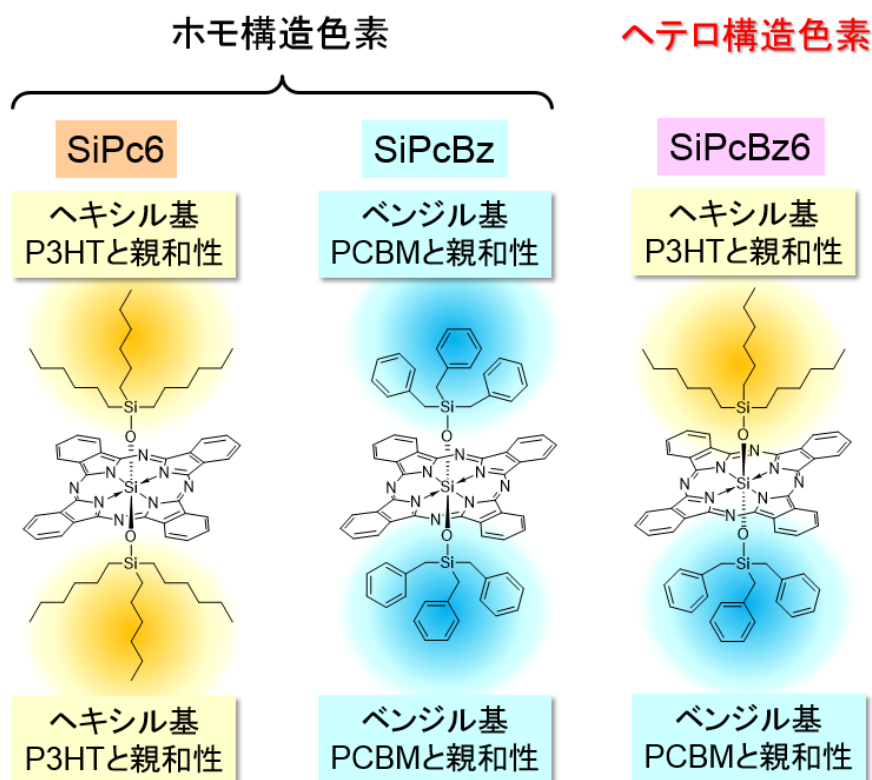


図3 今回の研究で用いた近赤外色素

左2つは従来から用いられている、2つの同じ軸配位子をもつホモ構造色素（SiPc6, SiPcBz）。右は今回新たに合成した、異なる軸配位子をもつヘテロ構造色素（SiPcBz6）。

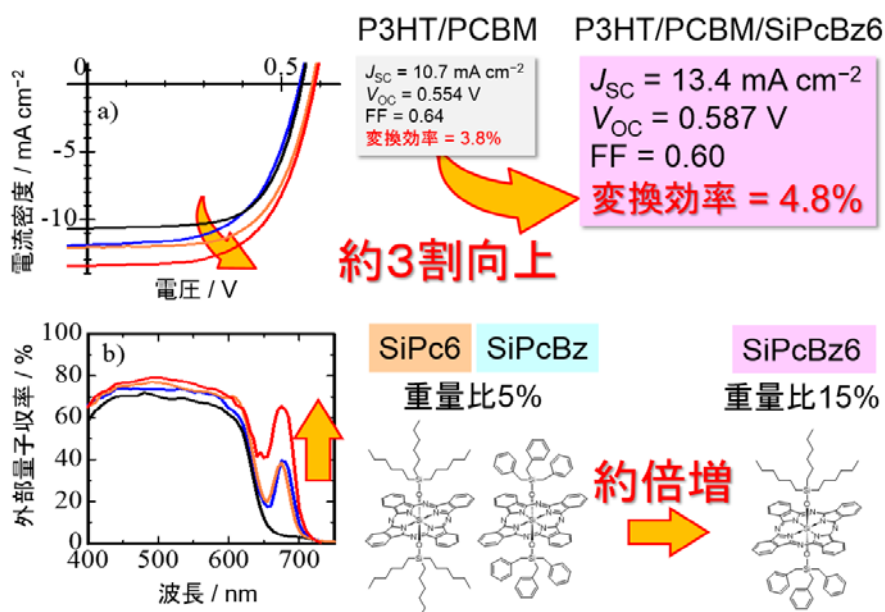


図4 三元ブレンド高分子太陽電池の発電特性

上) 電流-電圧曲線: P3HT/PCBM二元ブレンド参照素子(黒)、P3HT/PCBM/SiPcBz(青色)、P3HT/PCBM/SiPc6(橙色)、P3HT/PCBM/SiPcBz6(赤色)三元ブレンド素子。ヘテロ構造色素を導入したP3HT/PCBM/SiPcBz6三元ブレンド素子(橙色)はP3HT/PCBM二元ブレンド

参照素子に比べて、変換効率がおおよそ3割向上している。下) 外部量子収率スペクトル：P3HT/PCBM二元ブレンド参照素子（黒）、P3HT/PCBM/SiPcBz（青色）、P3HT/PCBM/SiPc6（橙色）、P3HT/PCBM/SiPcBz6（赤色）三元ブレンド素子。680nm付近の信号が色素由来の電流発生効率を表す。ホモ構造色素（SiPcBz、SiPc6）に比べて、ヘテロ構造色素（SiPcBz6）の電流発生効率はほぼ倍増している。

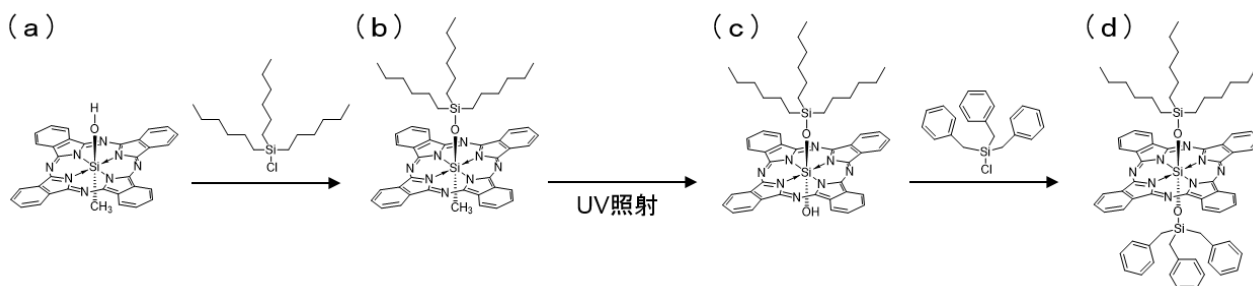


図5 ヘテロ構造色素SiPcBz6の合成スキーム

メチルキャップした1官能性シリコンフタロシアニン（a）を出発原料とし、ヘキシル基を軸配位子として導入した後（b）、UV照射によりメチル基を脱離し（c）、ベンジル基を軸配位子として導入した（d）。

### <用語解説>

#### 注1) 軸配位子

中心に金属原子を持つポルフィリンやフタロシアニンなどの分子は、分子平面に対して上下軸方向から金属に配位子を配位することができる。この配位子を軸配位子という。図3の色をつけた部分が軸配位子に相当する。

#### 注2) ヘテロ

異なる、異種を意味する接頭語

#### 注3) 単セル素子

1種類の太陽電池から構成される太陽電池素子のこと。これに対して、複数の太陽電池を積層したものをタンデム素子とよぶ。

#### 注4) ドメイン

構造や性質の異なる複数の領域に分けることができる場合、それぞれの領域をドメインとよぶ。

#### 注5) ホモ

同じ、同種を意味する接頭語

### <論文タイトル>

“Interface Engineering for Ternary Blend Polymer Solar Cells with Heterostructured Near-IR Dye”

（ヘテロ構造の近赤外色素を用いた三元ブレンド高分子太陽電池に対する界面工学）

doi:10.1002/adma.201502773

### <参考文献>

1) “Improvement of the Light-Harvesting Efficiency in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells by Interfacial Dye Modification”

2009年3月16日に米国化学会誌「ACS Applied Materials & Interfaces」のオンライン速報版で公開

2) “The Scope and Limitations of Ternary Blend Organic Photovoltaics”, Brett M. Savoie, Scott Dunaisky, Tobin J. Marks, and Mark A. Ratner, *Advanced Energy Materials*, **5**, 1400891 (2015).

3) JST・京都大学共同プレスリリース 2011年4月27日

せっけんに学ぶ高分子太陽電池高効率化の原理の解明

—新概念の「色素増感高分子太陽電池」の実現に貢献—

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110427/index.html>

[http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news\\_data/h/h1/news6/2011/110427\\_1.htm](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2011/110427_1.htm)

4) “Molecular Design of Near-IR Dyes with Different Surface Energy for Selective Loading to the Heterojunction in Blend Films”

2015年3月20日に英国科学雑誌「Scientific Reports」のオンライン速報版で公開