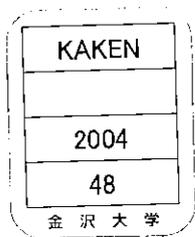


Performance Enhancement by Dye-sensitization in Thin Layer Organic Solar Cells consisting of Conjugated Polymer

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-02-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Takahashi, Kohshin メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00053227

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.





ドナー性およびアクセプター性共役高分子 ブレンド膜太陽電池の色素増感による高効率化

(課題番号:14580536)

平成14年度～16年度 科学研究費補助金 (基盤研究 (C) (2))
研究成果報告書

平成 17 年 3 月

研究代表者

高橋 光 信

(金沢大学大学院自然科学研究科)



平成14－16年度 科学研究費補助金 [基盤研究 (C) (2)]

研究成果報告書

(課題番号：14580536)

ドナー性およびアクセプター性共役高分子 ブレンド膜太陽電池の色素増感による高効率化

研究組織

研究代表者： 高橋光信 (金沢大学大学院教授)

研究協力者： 中本義章 (金沢大学大学院教授)

研究経費：	平成14年度	2,800千円
	平成15年度	500千円
	平成16年度	500千円
	計	3,800千円

はじめに

日本学術振興会科学研究費補助金「基盤研究（C）（2）」の援助を受け、有機薄膜太陽電池において、共役系高分子と色素のブレンド膜を使用した場合の高効率化の可能性について研究を行なった。本報告書は、平成14年度から平成16年度の3年間において得られた新たな知見をまとめたものである。本報告書が、普及型有機薄膜太陽電池の研究開発をさらに加速するための一助になればと願っている。

本研究を遂行するにあたり、多くの方々からご指導とご助言を頂いた。この紙面を借りて、これらの方々には厚く御礼申し上げる。今後とも、更なるご指導、ご鞭撻、並びにご援助をお願い申し上げます次第である。

以下に示す卒業生および在校生が本研究の遂行において大きな寄与をしたことを記して、謝辞とする。

平成13年度修了	浅野円香（金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了）
平成15年度修了	井元清明（金沢大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了）
平成15年度修了	鈴木真司（金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了）
平成16年度修了	西 太樹（金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了）
平成16年度修了	中西卓也（金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了）
平成16年度修了	高野洋平（金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了）
	瀬戸要（金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程在学中）

平成17年3月

高橋 光信

研究成果

主たる成果は、以下の2つに総括できる。

[1] Al/ポリチオフェン・ショットキーバリア型光電変換素子のポルフィリン色素による増感効果の検討

p型半導体であり正孔移動度の比較的大きな立体規則性共役ポリマー：ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を用いた太陽電池に対して、光吸収率を大きくすることでエネルギー変換効率の向上が見込めるかどうかを検討した。その結果、P3HT にポルフィリン色素やメロシアニン色素をブレンドすることによって、P3HT あるいは色素単独膜を用いた場合よりも数十倍大きな光電流が流れ、格段に良いエネルギー変換効率を得た。この理由を明らかにするために、特に、酸化還元電位や立体的構造を設計・合成しやすいポルフィリン色素を P3HT にブレンドした薄膜素子を用いて詳細に検討した。その結果、ポルフィリンから P3HT への光誘起ホール移動が起こる場合に光電流の増加が顕著になることが判明した。図1のエネルギー準位図および図2の酸化電位と光電流量子収量の関係に示すように、P3HT の価電子帯上端のエネルギーレベルがポルフィリン (Zntpp, H₂t(bp)p, H₂tp, H₂tp(Cl)p) の HOMO レベルよりも上にある時、このブレンド膜素子の光電流が大幅に増加した。しかしながら、ポルフィリン分子内置換基の立体障害のために P3HT 共役骨格にポルフィリンが近づきにくい場合には、半分以下の光電流増加効果しか観測されなかった。

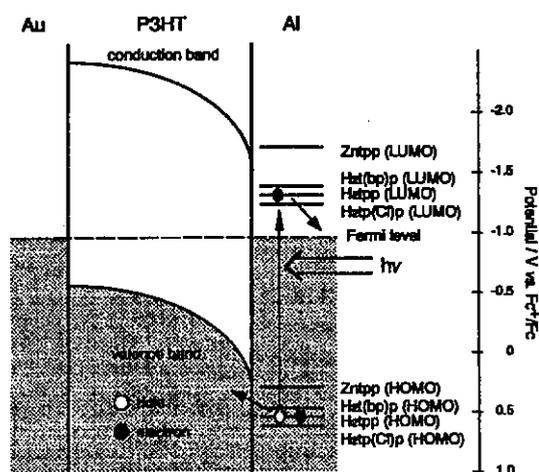


図1 Al/(ポルフィリン+P3HT) ブレンド膜 /Au 素子のエネルギー準位図

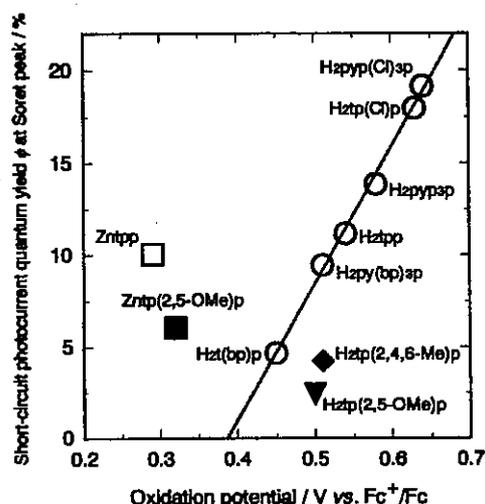
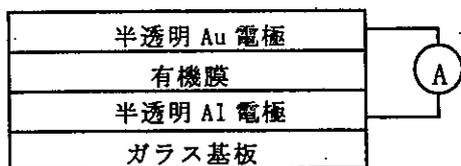
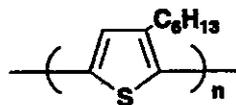
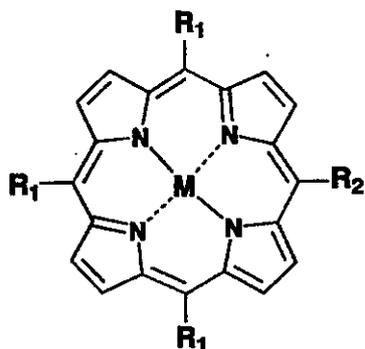


図2 Al/ブレンド膜ショットキー型セルにおけるポルフィリンの酸化電位と光電流量子収量の関係

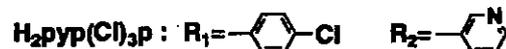
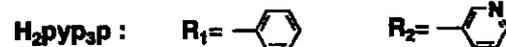
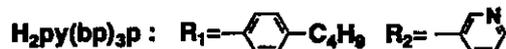


光電変換素子の構造

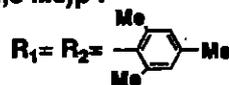


P3HT

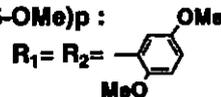
$M = 2H^+$



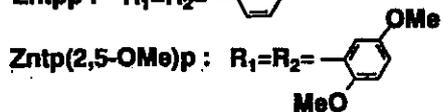
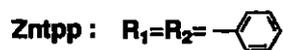
$H_2tp(2,4,6-Me)_p$:



$H_2tp(2,5-OMe)_p$:



$M = Zn^{2+}$



[2] 平滑透明 TiO₂ 電極を用いた有機薄膜太陽電池の検討

前節では、Al/有機薄膜/Au サンドイッチ型素子を用いているため、半透明 Al 電極側から光照射した場合には光のロスが大きいこと、また、湿気がある所でこの素子を作動させると Al の光腐食が起こることが、このタイプの素子を実用電池とする場合に大問題となる。そこで、透明平滑 TiO₂ 電極を Al 電極の代わりに電子輸送電極として用いた。

(1) TiO₂/ポリチオフェン/Au サンドイッチ型太陽電池のメロシアニン色素ブレンドによる光電流の増加

本研究では、図 3 のような平滑で透明な酸化チタン薄膜を用いた TiO₂/ポリチオフェン界面を有する有機薄膜太陽電池の光利用率を向上させる目的で、共役ポリマーであるポリチオフェンにメロシアニン色素をブレンドした。さらに、電荷分離を促進する TiO₂/有機膜界面の空乏層領域について詳細に検討を加えた。

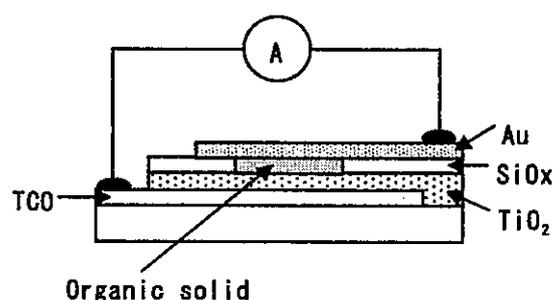
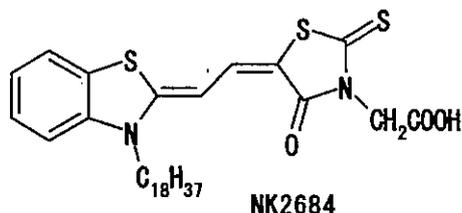


図 3. TiO₂/有機固体/Au サンドイッチ型太陽電池の概略図

平滑で透明な TiO₂ 電極上に立体規則性共役高分子ポリチオフェン P3HT を塗布した TiO₂/P3HT/Au サンドイッチ型太陽電池の P3HT にメロシアニン色素 NK2684 をブレンドすることによって、電池性能が大幅に向上し、太陽擬似光 AM1.5-100mWcm⁻² の照射下、エネルギー変換効率 0.32% を得た。光電流発生界面 TiO₂/P3HT+NK2684 における有機固体側の電荷分離領域は、光照射下では光電流の光学的フィルター効果により 40nm 以上と見積もられた。この比較的広い範囲の電荷分離領域では、P3HT と NK2684 の光誘起分子間電荷移動によって生じたホールと電子が効率よく電荷分離するために、このタイプの太陽電池としては大きなエネルギー変換効率を得られた。



(2) TiO_2 /ポリフェニレンビニレン/Au サンドイッチ型太陽電池の DCM 化合物ブレンドによる電池性能の向上

本研究では、n 型半導体として平滑で透明な TiO_2 膜、p 型半導体として共役ポリマー:ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチレンヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン (MEH-PPV) からなる太陽電池を検討した。この太陽電池の MEH-PPV 層に [2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エチニル]-6-メチル-4H-ピラン-4-イリデン]プロパンジニトリル (DCM) をブレンドしたときに著しい電池性能の向上が見られたので報告する。(図 4 参照) すなわち、太陽擬似光 $\text{AM1.5-100mWcm}^{-2}$ 照射下でエネルギー変換効率 0.47 % が得られた。

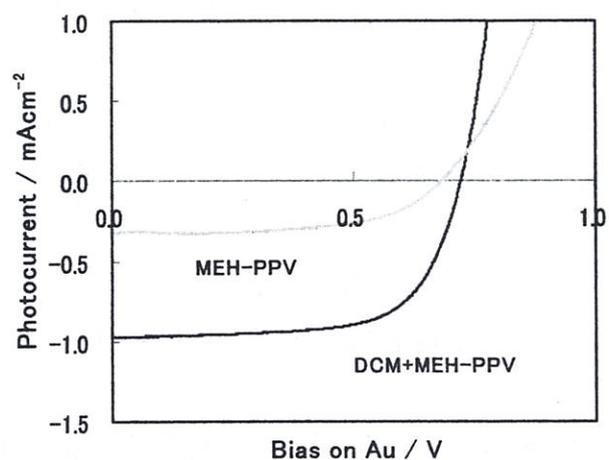
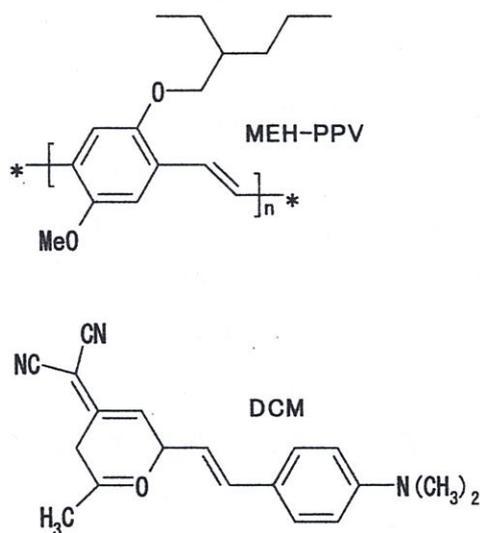


図 4 TiO_2 /MEH-PPV/Au および TiO_2 /DCM+MEH-PPV/Au サンドイッチ型太陽電池の太陽擬似光 $\text{AM1.5-100mWcm}^{-2}$ 照射下における電流電圧曲線



口頭発表・講演

- (1) 高橋光信, “有機太陽電池—ドナー・アクセプター相互作用を活用した有機太陽電池—” 有機半導体講習会, 平成14年8月(東京).
- (2) 高橋光信, “ドナー・アクセプター相互作用を活用した有機太陽電池” 電子情報通信学会技術研究報告 OME2002-80, 平成14年10月(東京).
- (3) 井元清明、高橋光信、中村潤一、村田和彦 “酸化チタン/メロシアニン+ポリチオフェン混合膜/Au型光電変換素子の検討” 応用物理学会、平成15年8月(福岡).
- (4) 井元清明、高橋光信、中村潤一、村田和彦 “酸化チタン/メロシアニン+ポリチオフェン混合膜/Au型光電変換素子の検討” 電気化学会、平成15年9月(北海道).
- (5) 鈴木真司、高橋光信、山口孝浩、小村照寿、中村潤一、横江千帆、村田和彦 “ペリレン顔料/導電性高分子積層型太陽電池の光電変換特性” 電気化学会北陸支部秋季大会、平成15年9月(新潟).
- (6) 鈴木真司、高橋光信、山口孝浩、小村照寿、中村潤一、横江千帆、村田和彦 “ペリレン顔料/導電性高分子積層型太陽電池の光電変換特性” 光化学討論会、平成15年11月(島根).
- (7) 西 太樹、大橋政尚、高橋光信、山口孝浩、小村照寿、中村潤一、横江千帆、村田和彦 “共役高分子ブレンド膜を用いた有機薄膜太陽電池の光電変換特性” 光化学討論会、平成15年11月(島根).
- (8) 久野有貴、瀬戸 要、高橋光信、山口孝浩、小村照寿、中村潤一、横江千帆、村田和彦 “有機薄膜太陽電池の素子構造と光電変換特性の関係” 北陸地区講演会と研究発表会、平成15年11月(金沢).
- (9) 西 太樹、大橋政尚、高橋光信、山口孝浩、小村照寿、中村潤一、村田和彦 “共役高分子ブレンド膜を用いた有機薄膜太陽電池の光電変換特性” 北陸地区講演会と研究発表会、平成15年11月(金沢).
- (10) 高野洋平、高橋光信、山口孝浩、小村照寿、中村潤一、村田和彦 “TiO₂/ポリチオフェンヘテロ接合型太陽電池におけるポルフィリンによる増感効果” 北陸地区講演会と研究発表会、平成15年11月(金沢).
- (11) 瀬戸 要、高橋光信、山口孝浩、中村潤一、横江千帆、村田和彦 “TiO₂/MEH-PPV+DCM/Au型有機薄膜太陽電池” 北陸地区講演会と研究発表会、平成16年11月(福井).
- (12) 高野洋平、高橋光信、山口孝浩、中村潤一、横江千帆、村田和彦 “TiO₂/

ポリチオフェンヘテロ接合型太陽電池におけるポルフィリンによる増感効果”北陸地区講演会と研究発表会、平成16年11月（福井）。

（13）中西卓也、高橋光信、山口孝浩、中村潤一、横江千帆、村田和彦“有機薄膜太陽電池におけるメロシアニン色素の増感効果”北陸地区講演会と研究発表会、平成16年11月（福井）。

（14）西太樹、高橋光信、山口孝浩、中村潤一、横江千帆、村田和彦“共役高分子を用いた積層型有機薄膜太陽電池の光電変換特性”北陸地区講演会と研究発表会、平成16年11月（福井）。

論文

（1）K. Takahashi, M. Asano, K. Imoto, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura, K. Murata, “Sensitization effect of porphyrin dye on the photocurrent of Al/polythiophene Schottky-barrier cells”, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 1646-1652 (2003).

（2）K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura, K. Murata, “Merocyanine Dye-Sensitization of Polythiophene in a Conjugated Polymer/TiO₂ p-n Hetero-Junction Solar Cell”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **76**, 2277-2283 (2003).

（3）K. Takahashi, K. Seto, T. Yamaguchi, J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, “Performance Enhancement by Blending an Electron Acceptor in TiO₂/polyphenylenevinylene/Au Solid-state Solar Cells”, *Chemistry Letters*, **33**, 1042-1043 (2004).

（4）K. Takahashi, Y. Takano, T. Yamaguchi, J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, “Porphyrin dye-sensitization of polythiophene in a conjugated polymer/TiO₂ p-n hetero-junction solar cell”, Submitted to *Synthetic Metals*.

解説・著書

(1) 高橋光信, “有機太陽電池—ドナー・アクセプター相互作用を活用した有機太陽電池—” 有機半導体講習会資料, pp. 71-78 (2002).

(2) 高橋光信, “ドナー・アクセプター相互作用を活用した有機太陽電池” 電子情報通信学会技術研究報告 OME2002-80, pp. 7-12 (2002).

(3) 中村潤一, 斉藤和裕, 高橋光信, “有機薄膜太陽電池—ドナー・アクセプター相互作用の活用—” マテリアルステージ 2巻9号, pp. 37-42 (2002).

(4) 高橋光信他26名, “新しい有機太陽電池のオールプラスチック化への課題と対応策” (担当 第6章第2節 有機薄膜太陽電池における特徴・課題とその対策—ドナー・アクセプターブレンド膜を用いた有機薄膜太陽電池), 技術情報協会, pp. 189-204 (2004).