

高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する電荷移動状態

(京大院工) 大北英生

Charge Transfer State Formed at Heterojunction Interface in Polymer Solar Cells (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hideo Ohkita

Charge transfer states formed at heterojunction interface in polymer solar cells are one of the most important transient intermediate species, which have a great impact on open-circuit voltage as well as photocurrent generation in the devices. Herein, I will share with you our recent study on the improvement in open-circuit voltage based on molecular design of conjugated polymers for controlling charge transfer state formed at heterojunction interface in polymer solar cells.

Keywords : Charge Transfer State; Heterojunction Interface; Polymer Solar Cell, Open-Circuit Voltage, Molecular Design

高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する電荷移動 (CT) 状態は、電荷生成ならびに電荷再結合の鍵となる過渡中間体であり、太陽電池素子の電流発生効率のみならず開放電圧 (V_{oc}) を決定づけている。本講演では、高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する CT 状態の電子状態を高分子側鎖の分子設計により制御することで、 V_{oc} の向上が実現可能であることを示す研究例¹⁾を紹介する。

この研究で用いた二種類のドナー性の結晶性共役高分子 PTzBT の構造を図 1 に示す。アクセプターにはフラーレン誘導体の PCBM を用いた。二種の PTzBT の主鎖共役の分子構造はまったく同じであり、側鎖の構造のみ異なる。そのため PCBM とのブレンド膜の吸収スペクトルは両者ともほぼ同じ形状を示し顕著な違いは見られない。また、枝分かれ構造の側鎖のみを有する BOHD と直鎖構造と枝分かれ構造の側鎖を両方有する 12OD では、後者の方がやや高い結晶性を示すものの結晶構造に差はみられない。PYS 測定により評価したブレンド膜のイオン化ポテンシャルも両者は一致しており、HOMO 準位は両者で同じであるといえる。

高分子太陽電池の V_{oc} は、一般にドナー性材料の HOMO 準位とアクセプター性材料の LUMO 準位の差と線形関係を示す。したがって、PTzBT のように HOMO 準位が同じドナー性共役高分子を用いて PCBM アクセプターとのブレンド膜を形成した高分子太陽電池ではほぼ同じ V_{oc} を示すと考えられる。しかし、興味深いことに BOHD/PCBM と 12OD/PCBM の V_{oc} はそれぞれ 0.89 V と 0.81 V であり 0.1 V 近い有意な差がみられることが尾坂らにより報告されている²⁾。

この V_{oc} の違いの起源を明らかにするためヘテロ接合界面に生成する CT 状態について詳しく検討した。まず、開放電圧を支配するヘテロ接合界面に形成する CT 状態

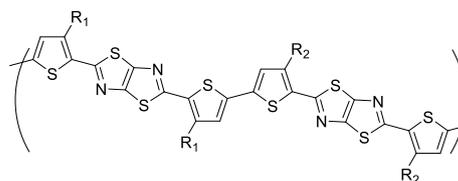


Fig. 1. Crystalline PTzBTs employed in this study: BOHD (R_1 = 2-butyloctyl (BO), R_2 = 2-hexyldodecyl (HD)) and 12OD (R_1 = dodecyl (12), R_2 = 2-octyldodecyl (OD)).

のエネルギー準位 (E_{CT}) を見積もるため V_{OC} の温度依存を測定した。擬フェルミ分裂モデルによると、 V_{OC} の 0 K における外挿値が E_{CT} (eV) に対応する。図 2 に示すように、両ブレンド素子の外挿値には明確な差があり、BOHD/PCBM の方が 70 mV 程度大きいことが分かった。この結果は、PYS 測定により見積もった HOMO 準位が等しいことと一見矛盾しているように見えるが、PYS 測定では膜表面の結晶性の高い領域を観測するために違いが出たと考えられる。すなわちヘテロ接合界面では CT 準位に違いがあることを示している。詳細は割愛するが、ブレンド膜中における PTzBT の HOMO 準位を CV 測定により評価すると、結晶相と非晶相に帰属される酸化波が観測される。結晶相に帰属される酸化電位は BOHD と 12OD に差はみられず PYS 測定の結果と一致した。一方、非晶相に帰属される酸化電位から見積もられる HOMO 準位は BOHD の方が 12OD よりも 80 meV 深く、 E_{CT} の差 70 mV とよい一致を示すことが分かった。したがって、 E_{CT} の違いはヘテロ接合界面における PTzBT 鎖の HOMO 準位の違いに起因すると考えられる。

非晶相における PTzBT 鎖の HOMO 準位の違いの起源を検討するために、モノマーモデル化合物に対して DFT 計算を行った。その結果、HOMO 準位は BOHD モデル化合物では -6.357 eV、12OD モデル化合物では -6.285 eV であり、BOHD の方がおよそ 70 meV 深く、 E_{CT} や CV の結果と一致することが分かった。この差の要因を主鎖共役構造の違いと側鎖効果の違いの観点から検討した結果、側鎖効果の影響が大きいことが分かった。図 3 に示すように、直鎖状側鎖の dodecyl 基ではチオフェン環の硫黄と相互作用するのに対して、枝分かれ側鎖の BO 基では嵩だかさにより同一平面をとることができず相互作用が見られない。この違いにより BOHD の HOMO が低下したと考えられる。以上の結果より、側鎖構造を適切に設計することにより高分子太陽電池のヘテロ接合界面に形成する CT 状態の準位を任意に制御できることを示している。

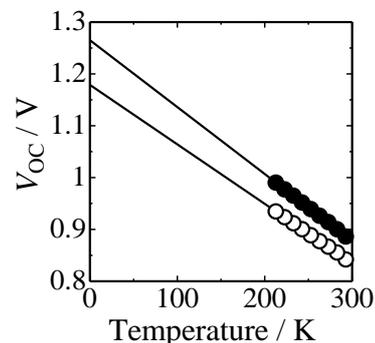


Fig. 2. Temperature dependence of V_{OC} in PTzBT/PCBM solar cells: BOHD (solid circles) and 12OD (open circles).

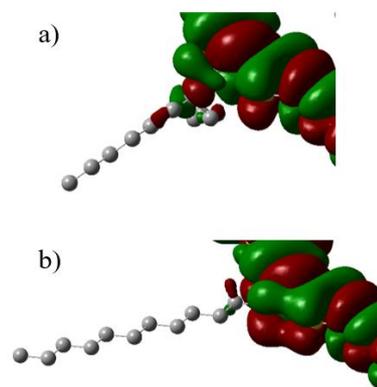


Fig. 3. Spatial distribution of HOMO in the optimized monomer model compounds for a) BO b) dodecyl side chains.

- 1) T. Fukuhara, K. Yamazaki, T. Hidani, M. Saito, Y. Tamai, I. Osaka, H. Ohkita, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 34357–34366.
- 2) I. Osaka, M. Saito, M. T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 331–338.