

結晶性高分子太陽電池における開放電圧

Open-Circuit Voltage in Crystalline Polymer Solar Cells

大北 英生¹・玉井 康成^{1,2}・山崎 浩志¹・部谷 拓斗¹

Hideo OHKITA, Yasunari TAMAI, Koshi YAMAZAKI, Takuto HIDANI

¹Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

²PRESTO, Japan Science and Technology Agency

Herein, we have studied open-circuit voltage (V_{oc}) of polymer solar cells based on a blend of a crystalline conjugated polymer and a fullerene derivative (PCBM). We employed two thiazolothiazole (TzTz)-based crystalline polymers with different side chains: PTzBT-BOHD has two branched side chains of 2-butyloctyl (BO) and 2-hexyldecyl (HD) and PTzBT-12OD has a linear side chain of *n*-dodecyl (12) and a branched side chain of 2-octyldodecyl (OD). Interestingly, polymer solar cells based on blends of PTzBT-BOHD/PCBM and PTzBT-12OD/PCBM exhibited different V_{oc} even though these two polymers exhibit the same highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level in neat films because they have the same conjugated main chain. In order to address the origin of the different V_{oc} , we measured temperature dependence of V_{oc} of these polymer solar cells. From an extrapolated value of V_{oc} at 0 K, we evaluated an effective bandgap energy ΔE_{DA} of charge transfer (CT) state formed at a donor/acceptor interface in these polymer solar cells. We found different ΔE_{DA} for the two polymer solar cells, which suggests different HOMO levels in the blend films. We therefore measured the HOMO level of these conjugated polymers in the blend films by cyclic voltammetry. As a result, we found that these two polymers have the same HOMO level in crystalline phase but different HOMO levels in disordered phase mixed with PCBM. In order to address the origin of the different HOMO levels, we thus calculated the HOMO energy levels for model compounds for these polymers. As a result, we found that the HOMO level of the 12OD-attached compound is shallower than that of BOHD-attached compound. The shallower HOMO level is due to an extension of π -orbital to the linear side chain (π /C-H interaction). We therefore conclude that higher V_{oc} can be obtained by using crystalline polymers with appropriate branched side chains.

1. はじめに

エネルギー問題は人類が直面している克服すべき最重要課題の一つであり、クリーンで無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーは最も有望な再生可能エネルギー源である。シリコン太陽電池などの無機半導体を用いた太陽電池はすでに実用化されており、わが国における累積導入量は導入コストの低下にともなって増加し、2017年末の時点では4773 kWにまで達している¹⁾。さらなる導入拡大を進めるために、低コスト化に向けた技術開発とともに、シリコン太陽電池に代わる種々の次世代太陽電池に関する研究が活発に進められている。

高分子太陽電池は、発電層に共役高分子半導体とフラーレン誘導体を用いた次世代太陽電池であり、室温で有機溶媒に溶解することから、印刷技術による生産が可能であり、大幅な低コスト化が期待されている。また、軽量、フレキシブルといった物理的な特徴とともに、カラフルであり意匠性に富むことから、無機太陽電池とは異なる用途展開も期待されている。効率面においては無機太陽電池には及ばないものの、近年の向上は目覚ましく、17%を超えるエネルギー変換効率 (power conversion efficiency: PCE) が単セル素子²⁾やタンデム素子³⁾について報告されるまでに至っている。さらなる効率向上へ向けた研究が進められている。

太陽電池のエネルギー変換効率は、入射した太陽光エネルギーに対して最大出力できる太陽電池の電力で定義さ

れ、短絡電流密度 (J_{sc}) と開放電圧 (V_{oc}) と曲線因子 (FF) の積で与えられる。したがって、太陽電池の効率を向上させるには、これら三つのパラメータをバランスよく増加させることが求められる。このうち V_{oc} は、発電層に生成した正孔と電子のエネルギー準位差に律速される。高分子太陽電池では、正孔は共役高分子の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital: HOMO) に、電子はフラーレンの最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) にそれぞれ存在するため、 V_{oc} はドナー (D) である共役高分子のHOMO準位とアクセプター (A) であるフラーレン誘導体のLUMO準位のエネルギー差 ΔE_{DA} に律速されることになる。実際、高分子太陽電池の開放電圧エネルギー qV_{oc} (q は電気素量) は、 ΔE_{DA} と線形関係を示すことが報告されている⁴⁾。本稿では、結晶性共役高分子を用いた高分子太陽電池について、高分子の構造と開放電圧の関係について議論した研究成果を報告する。

2. 分子構造と太陽電池特性

本研究で用いた二種類の結晶性共役高分子 (PTzBT-BOHDおよびPTzBT-12OD) の構造式を図1に示す。いずれも主鎖構造はチアゾロチアゾール (TzTz) とピチオフェン (BT) から構成されており、チオフェンユニットに異なる側鎖が置換している。PTzBT-BOHDは枝分かれ側鎖である2-butyloctyl基 (BO) と2-hexyldecyl基 (HD) を有しており、PTzBT-12ODは直鎖状の側鎖である *n*-dodecyl

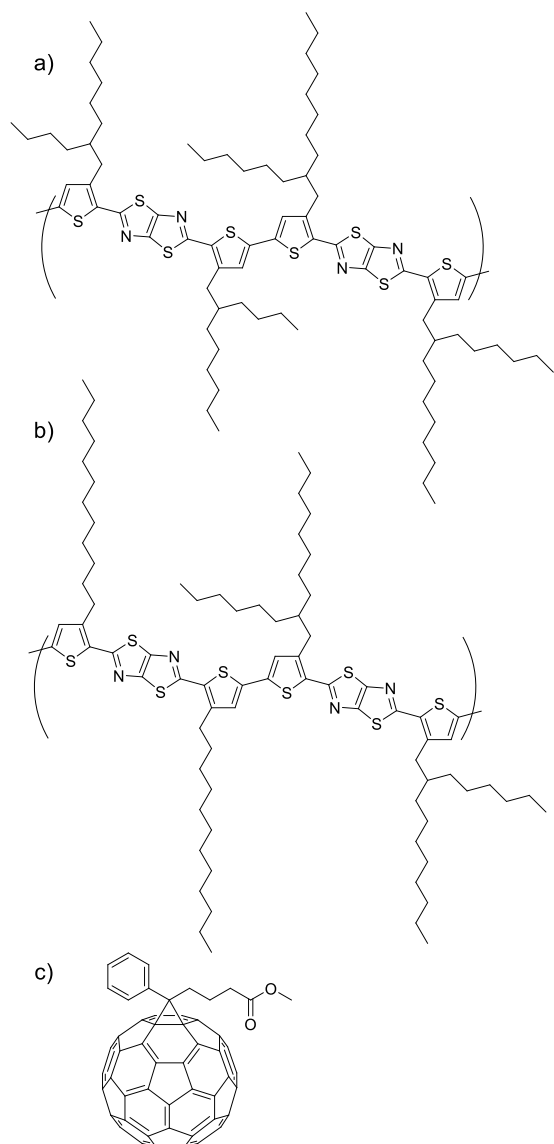


Figure 1. Chemical structures of materials employed in this study: a) PTzBT-BOHD, b) PTzBT-12OD, and c) PCBM.

基 (12) と 2-octyldodecyl 基 (OD) を有している。これらの高分子ニート薄膜に対して、光電子収量分光 (PYS) 測定により HOMO 準位を測定したところいずれも 5.20 eV であることが分かった。主鎖共役系の構造が同じであることからこの結果は合理的である。一方で、PTzBT-BOHD/PCBM および PTzBT-12OD/PCBM ブレンドからなる高分子太陽電池は、図 2 に示すように、異なる V_{oc} を示すことが報告されている⁹⁾。枝分かれ側鎖のみを有する PTzBT を用いた PTzBT-BOHD/PCBM 素子の V_{oc} は 0.89 V であるのに対して、直鎖状側鎖と枝分かれ側鎖を有する PTzBT を用いた PTzBT-12OD/PCBM 素子の V_{oc} は 0.82 V であり、0.07 V 程度であるが有意な差が見られる。PYS 測定の結果では、両ポリマーのニート膜では同じ HOMO 準位を示したことから、アクセプターとして同じ PCBM を用いたこれらの高分子太陽電池は同程度の V_{oc} を示すと予測され

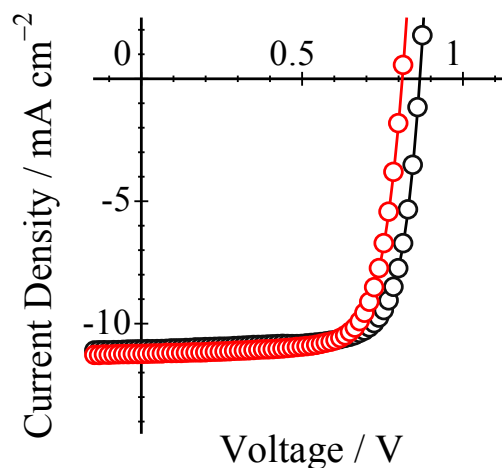


Figure 2. J - V characteristics of crystalline polymer solar cells: PTzBT-BOHD/PCBM (black circles) and PTzBT-12OD/PCBM (red circles).

る。この異なる V_{oc} の起源を明らかにするため以下の三項目について検討した。すなわち、1) ヘテロ接合界面に形成する電荷移動 (CT) 状態の実効的なバンドギャップである ΔE_{DA} の評価、2) ブレンド膜中での共役高分子の HOMO 準位の評価、3) 密度汎関数理論 (DFT) に基づくモデル化合物に対する HOMO 準位の評価を行った。

3. ヘテロ接合界面での ΔE_{DA} の評価

ブレンド膜中のヘテロ接合界面において形成する CT 状態の実効的なバンドギャップである ΔE_{DA} は、上述したように、素子の qV_{oc} と線形関係にあることが知られている。また、 qV_{oc} との間には一般に以下の関係式が成立するので、

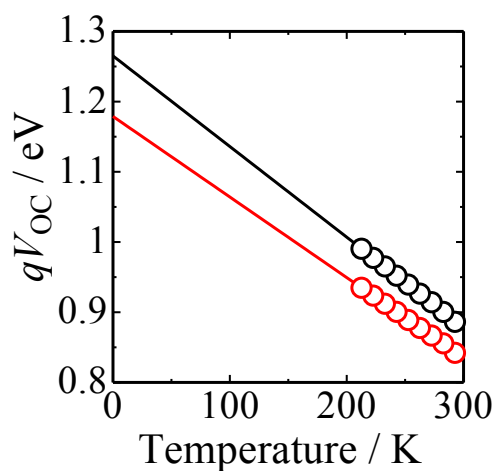


Figure 3. Temperature dependence of qV_{oc} for crystalline polymer solar cells: PTzBT-BOHD/PCBM (black circles) and PTzBT-12OD/PCBM (red circles). The solid lines represent the fitting curves with Eq. 1.

qV_{OC} の値を0 Kへ外挿した値から ΔE_{DA} を見積もることができる。

$$qV_{OC} = \Delta E_{DA} - k_B T \ln \left(\frac{N_c N_v}{np} \right) \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 N_c および N_v はそれぞれ伝導帯および価電子帯の状態密度、 n および p は発電層における電子および正孔の密度をそれぞれ表す。図3に示すように、 qV_{OC} の0 Kへの外挿値から ΔE_{DA} を評価すると、PTzBT-BOHD/PCBM素子では1.27 eV、PTzBT-12OD/PCBM素子では1.18 eVと見積られた。すなわち、これらのブレンド膜中のヘテロ接合界面において形成するCT状態の ΔE_{DA} が異なることを示している。両者のアクセプターはPCBMで共通であるので、この結果はブレンド膜中ではPTzBT-BOHDとPTzBT-12ODのHOMO準位が異なることを示唆している。

4. ブレンド膜中におけるHOMO準位の評価

ブレンド膜中でのPTzBT-BOHDとPTzBT-12ODのHOMO準位を評価するため、ITO基板上に製膜したPTzBT-BOHD/PCBMおよびPTzBT-12OD/PCBMブレンド膜について、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った。図4に示すように、Ag/AgCl参照電極に対する電位が0.4 V付近と0.6–0.8 V付近に酸化波が観測された。それぞれの酸化波の帰属を行うため、電位掃引時の吸収スペク

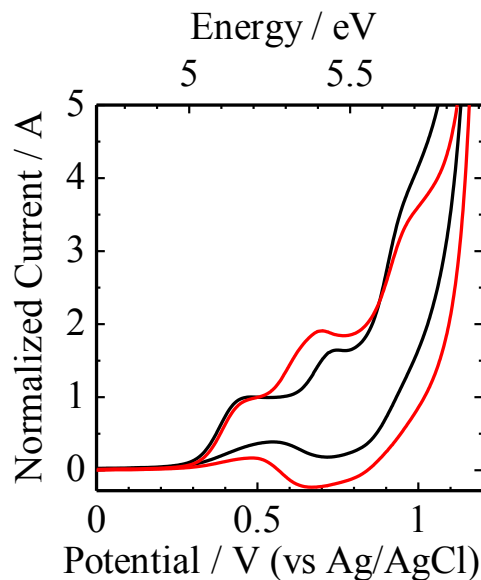


Figure 4. Cyclic voltammogram for crystalline polymer solar cells: PTzBT-BOHD/PCBM (black circles) and PTzBT-12OD/PCBM (red circles). The scan rate was 5 mV s⁻¹. The upper axis is a relative energy assuming that the redox potential of Fe/Fe⁺ is 4.8 eV.

トルを測定した。その結果、0.4 V付近の第一酸化波に対応する吸収スペクトルには結晶相に特徴的な0–0振動バンドが明瞭に観測されることから、第一酸化波を結晶相のHOMO準位に帰属した。0.6–0.8 V付近の第二酸化波対応する吸収スペクトルの振動バンドはやや不明瞭となったことから、第二酸化波を非晶相のHOMO準位に帰属した。これらの電位を、Fe/Fe⁺の酸化還元電位を4.8 eVとして真空準位に換算すると、第一および第二酸化波電位はそれぞれ約5.1 eVおよび約5.4 eVに相当し、前者はPYS測定により求めたHOMO準位に5.2 eV近い値を示すことが分かった。PYS測定では、自由度が高く結晶が成長しやすいフィルム表面のHOMO準位を測定することから、結晶相のHOMO準位を観測していると考えられるのでこの帰属と矛盾しない。第一酸化波の電位は、PTzBT-BOHD/PCBMとPTzBT-12OD/PCBMにおいて同じ値を示したことから結晶相においては、両者は同じHOMO準位を示すと結論できる。一方、第二酸化波の電位はPTzBT-BOHD/PCBMとPTzBT-12OD/PCBMでは異なる値を示し、80 mV程度PTzBT-BOHDのHOMO準位が深いことが分かった。このHOMO準位の差は qV_{OC} の差の70 meVと近い値であることから、異なる V_{OC} の起源は非晶相におけるHOMO準位の差であると結論できる。

5. DFT計算によるHOMO準位の評価

非晶相における異なるHOMO準位が何に由来しているのかを明らかにするため、図1に示すPTzBT-BOHDとPTzBT-12ODの最小繰り返し構造を単量体モデル化合物として、DFT計算により構造最適化し、それぞれのHOMO準位を評価した。その結果、表1に示すように、PTzBT-BOHDおよびPTzBT-12ODの単量体モデル化合物のHOMO準位は、それぞれ6.357 eVおよび6.285 eVとなり、72 meVだけPTzBT-BOHDモデル化合物が深いことが分かった。この結果は、CV測定の結果とほぼ一致している。このHOMO準位の差が分子構造のどの部分に由来するのかを検討するため、主鎖構造を固定した状態で側鎖をすべて除いた分子構造に対してHOMO準位の計算を行った。その結果、側鎖を除いたPTzBT-BOHDおよびPTzBT-12ODの単量体モデル化合物のHOMO準位は、それぞれ6.529 eVおよび6.504 eVとなり、エネルギー差は25 meVとなった。この値はもともとの差である72 meVの1/3程度であり、主鎖構造の違いによるHOMO準位の差の寄与は1/3程度であるといえる。したがって、残りの2/3程度の寄与は側鎖が置換したことに由来すると考えられる。

Table 1. HOMO energy levels of the monomer models.

	BOHD	12OD
With side chains	6.357 eV	6.285 eV
Without side chains	6.529 eV	6.504 eV

BOHDと12ODの側鎖の違いによりHOMO準位がなぜ変化するのかを明らかにするため、モデル化合物の構造と分子軌道について両者を比較した。図5に示すように、PTzBT-BOHDモデル化合物では、緑色で表す主鎖の共役平面と赤色で表す2-butylloctyl側鎖がなす平面（トランスジグザグがなす平面）は同一平面になく、二面角はおよそ70°もねじれている。これに対して、PTzBT-12ODモデル化合物では、主鎖の共役平面と*n*-dodecyl側鎖の平面は同一平面に存在し、二面角はほぼ0°である。この違いは、PTzBT-BOHDモデル化合物の2-butylloctyl側鎖では2位に置換しているブチル基の立体反発が存在するのにに対して、PTzBT-12ODモデル化合物の*n*-dodecyl側鎖には立体反発がまったくないためであると考えられる。

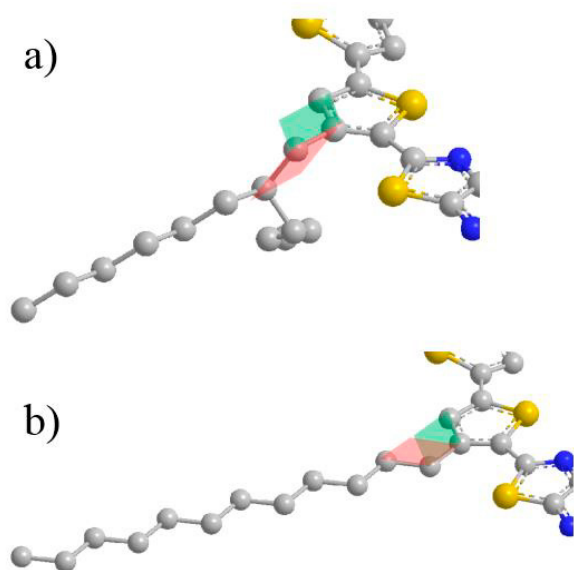


Figure 5. Optimized molecular structures of monomer model compounds for a) the 2-butylloctyl (BO) side chain in PTzBT-BOHD and b) the *n*-dodecyl (12) side chain in PTzBT-12OD. The green and red planes represent a plane for π -conjugation in the main chain and a plane for all-trans alkyl in the side chain, respectively. The angle between the two planes is $\sim 70^\circ$ for PTzBT-BOHD and $\sim 0^\circ$ for PTzBT-12OD model compounds.

次に、HOMOの分布状況を両者で比較した。上述の構造の違いを反映して、図6に示すように、両者のHOMOの広がりにも差が見られる。PTzBT-BOHDモデル化合物の場合、HOMOは主鎖共役平面に主に分布し、2-butylloctyl側鎖には根元付近にわずかに分布が見られるが、これらの軌道は分離している。これに対して、PTzBT-12ODモデル化合物の場合、HOMOは同様に主鎖共役平面に主に分布するとともに*n*-dodecyl側鎖の根元付近にまで連続的に分布していることが分かる。すなわち、PTzBT-12ODモデル化合物では、主鎖共役が側鎖にまで広がっていることを示す。このように、PTzBT-12ODでは主鎖共役平面が側鎖にまで拡張することによって、HOMO準位がPTzBT-BOHDよりも浅

くなったと考えられる。

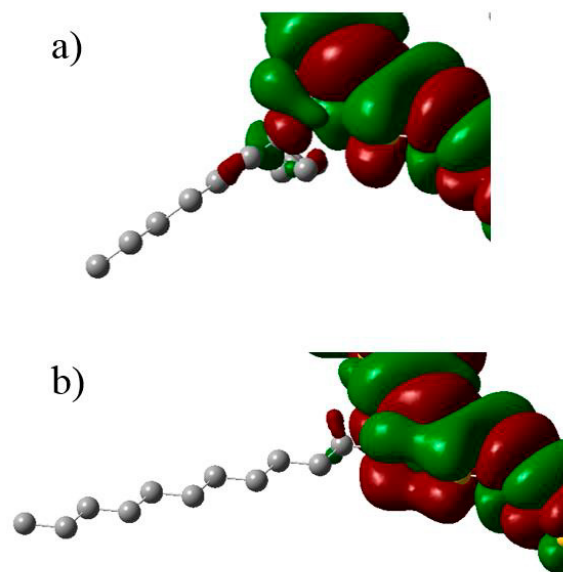


Figure 6. Spatial distribution of HOMO in the optimized monomer model compounds for a) the 2-butylloctyl (BO) side chain in PTzBT-BOHD and b) the *n*-dodecyl (12) side chain in PTzBT-12OD.

6. まとめ

主鎖構造は同じで側鎖構造のみ異なる結晶性共役高分子PTzBT-BOHDならびにPTzBT-12ODを用いた高分子太陽電池の開放電圧の違いについて、系統的に検討した。その結果、結晶相では両者のHOMO準位は同じであるものの、PCBMと混合する非晶相ではHOMO準位が異なることを見出した。そのためCT状態の実効的バンドギャップが異なり、開放電圧にも違いが現れることを明らかにした。非晶相においては、側鎖の立体反発を避けた安定構造をとるが、側鎖構造により異なる分子構造をとるため異なるHOMO準位を示すことが分かった。具体的には、枝分かれ側鎖を有するPTzBT-BOHDでは主鎖共役平面と側鎖平面は70°程度ねじれ、主鎖共役は主鎖内に局在化しているのに対して、直鎖状側鎖を有するPTzBT-12ODでは主鎖共役平面と側鎖平面はほぼ同一平面にあり、主鎖共役は側鎖にまで非局在化していることを明らかにした。この共役系の広がりのため非晶相のPTzBT-12ODはPTzBT-BOHDよりも浅いHOMO準位を示したと考えられる。以上のことから、側鎖構造を適切に設計することにより、結晶相と非晶相のHOMO準位を制御できることが分かった。2-butylloctyl側鎖は、ほどよいかさ高さであるために、結晶性を保ちつつ、非晶相のHOMO準位を深くすることによって、高い開放電圧を実現することができたと考えられる。このようなバランスの良い材料設計は、高分子太陽電池に限らず高効率・高機能なデバイスを開発する上で重要であろう。

謝辞

本研究で用いたPTzBT-BOHDならびにPTzBT-12ODは、広島大学大学院工学研究科の尾坂格教授、斎藤慎彦助教よりご提供いただいた。また、本研究はJSTのALCAプログラム（JPMJAL1404）の支援を受けて実施したものである。この場を借りて御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 経済産業省資源エネルギー庁 エネルギー白書2019.
- 2) L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, and Y. Chen, *Science*, **361**, 1094–1098 (2018).
- 3) Y. Lin, B. Adilbekova, Y. Firdaus, E. Yengel, H. Faber, M. Sajjad, Z. Yarali, A. Seitkhan, O. M. Bakr, A. El-Labban, U. Schwingenschlögl, V. Tung, I. McCulloch, F. Laquai, and T. D. Anthopoulos, *Adv. Mater.*, **31**, 1902965 (2019).
- 4) M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger, and C. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789–794 (2006).
- 5) I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, and K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **26**, 331–338 (2014).