

非フラーレン高分子太陽電池における開放電圧

Open-Circuit Voltage in Nonfullerene-Based Polymer Solar Cells

大北 英生・キム ヒョンド・井手 拓弥

Hideo OHKITA, Hyung Do KIM, Takuya IDE

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

Herein, we have studied open-circuit voltage (V_{oc}) of polymer solar cells based on a blend of a crystalline conjugated polymer (PTzBT) and two different acceptor molecules: one is a fused-ring nonfullerene acceptor (ITIC) and the other is a fullerene derivative acceptor (PCBM). The energy level of frontier orbitals was evaluated for these blend films by cyclic voltammetry measurements. As a result, we found that there is no difference in the energy level of highest occupied molecular orbital (HOMO) of PTzBT and that ITIC has an energy level of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) lower than PCBM. In other words, the energy difference between donor HOMO and acceptor LUMO ΔE_{DA} was estimated to be 1.56 eV for PTzBT/ITIC and 1.72 eV for PTzBT/PCBM, suggesting that the charge transfer (CT) state would be lower in PTzBT/ITIC than in PTzBT/PCBM. Interestingly, however, PTzBT/ITIC solar cells exhibited larger V_{oc} than PTzBT/PCBM solar cells even though the LUMO of ITIC is lower than that of PCBM. 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 $\Delta E_{D/A}$ of the CT state formed at a donor/acceptor interface in these polymer solar cells. We found that $\Delta E_{D/A}$ is different from ΔE_{DA} for the two polymer solar cells, suggesting that there should be some driving force to raise the interfacial CT state in PTzBT/ITIC blend films. We discussed two possible scenarios with the assumption that ITIC molecules are perpendicularly oriented to polymer chains as reported for similar nonfullerene-based polymer solar cells. One is due to smaller Coulomb binding energy in PTzBT/ITIC blend films because of longer charge separation distances in the CT state. The other is due to a quadrupole moment of ITIC molecules, which would raise energy levels at the interface. We believe that these findings could be applied to new strategy for improving V_{oc} in nonfullerene-based polymer solar cells.

1. はじめに

人類が直面している喫緊の課題である地球温暖化への対策が迫られる中、各国は2050年までに温室効果ガスの排出をゼロにするカーボンニュートラルの達成を目指している。1 kWhあたりのCO₂の排出量は、天然ガスや石炭などの化石燃料ではそれぞれ400–500 g kWh⁻¹、900–1000 g kWh⁻¹であるのに対して、再生可能エネルギーであるシリコン太陽電池ではわずか50 g kWh⁻¹程度であり、有機薄膜太陽電池ではさらに5–9 g kWh⁻¹程度にまで削減可能との試算も報告されている¹。有機薄膜太陽電池の実用化を目指して、高効率化、高耐久性の実現に向けた研究が世界各国で加速度的に進められている。

有機薄膜太陽電池の中でも、発電層に共役高分子半導体を用いた高分子太陽電池のエネルギー変換効率 (power conversion efficiency: PCE) は、近年急速に向上している。この急速な効率向上に大きな役割を果たしているのが、非フラーレン系の電子アクセプター性の分子である。従来のフラーレン系電子アクセプター分子は電子輸送性が高いことから広く用いられてきたが、対称性の高い分子構造のため可視光領域の吸収帯は禁制であり光捕集特性が低いという課題を有していた。そのため、フラーレン系電子アクセプター分子を用いた高分子太陽電池の効率は12%程度にとどまっていた。ペリレンジミド化合物に代表される縮環構造を有する芳香族系電子アクセプター分子は強い吸収帯を有し、電子アクセプター性材料として古くから用

いられているが、スピンコート法などの溶液プロセスにより製膜すると、過度な凝集が起こり高い効率を実現することは困難であった。最近になって、過度な凝集を効果的に抑制することのできる縮環系電子アクセプター分子^{2,3}が開発されるようになり、高分子太陽電池の効率は飛躍的に向上するようになった。2020年には単セル構造の素子に対しても18%以上の効率^{4,5}が報告されるようになり、変換効率20%の実現が現実味を帯びてきたといえる。

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、正孔は正孔輸送性材料 (電子ドナー性材料) の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital: HOMO) に、電子は電子輸送性材料 (電子アクセプター性材料) の最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) にそれぞれ存在する。そのため、 V_{oc} は電子ドナー (D) の HOMO 準位と電子アクセプター (A) 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⁶。本稿では、電子ドナー性の結晶性共役高分子に対して、LUMO 準位がほぼ同程度のフラーレン系電子アクセプター分子と非フラ

ーレン系の電子アクセプター分子を用いた高分子太陽電池の開放電圧について議論した研究成果を報告する。

2. 太陽電池特性

本研究で用いた結晶性共役高分子 (PTzBT) と電子アクセプター分子 (ITICおよびPCBM) の構造式を図1に示す。電子ドナー性共役高分子であるPTzBTの主鎖構造は、電子吸引性ユニットであるチアゾロチアゾール (TzTz) と電子供与性ユニットであるビチオフェン (BT) から構成されており、分子内電荷移動相互作用により吸収帯域の長波長化が図られている。また、溶解性高めるためチオフェンユニットに枝分かれ側鎖である 2-butyloctyl 基 (BO) と 2-hexyldecyl 基 (HD) を有している。電子アクセプター分子には、縮環系の非フラーレン電子アクセプター分子である ITIC と C₆₀ フラーレン誘導体である PCBM を用いた。ITIC

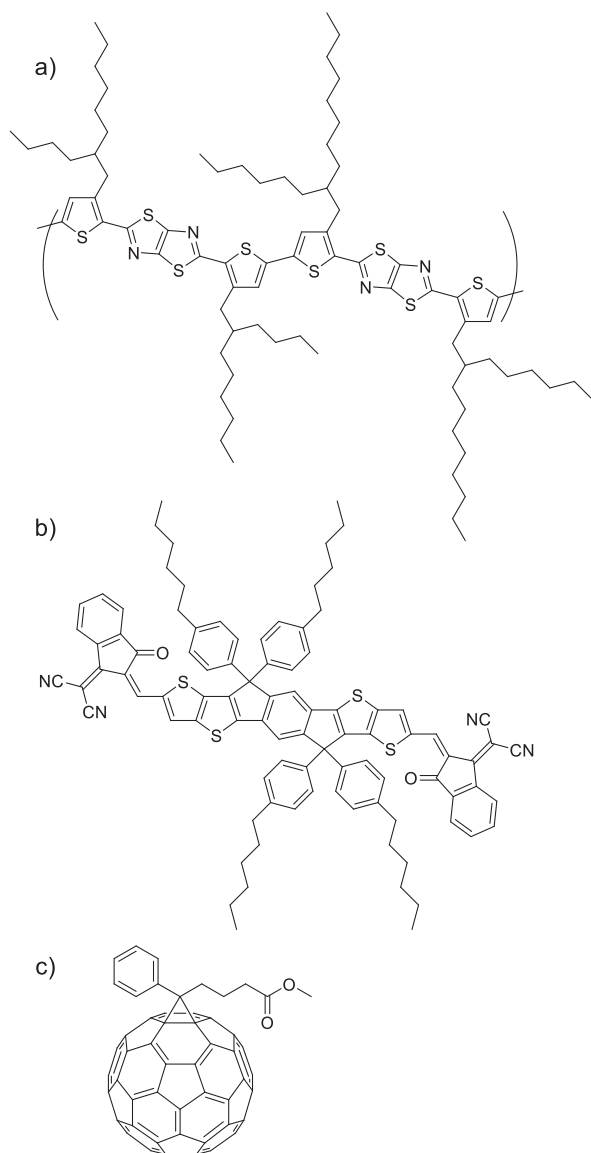


Figure 1. Chemical structures of materials employed in this study: a) PTzBT-BOHD, b) ITIC, and c) PCBM.

は中央のコア骨格部分の電子ドナー性ユニットにかさ高いフェニルアルキル基を四つ導入することにより過度な凝集を抑制している。コア骨格の両末端には強い電子アクセプター性ユニットが連結されており、A-D-A型の分子構造により吸収帯の長波長化を実現するとともに、末端の電子アクセプター性ユニットが隣接分子間でスタックすることにより電子輸送性を担保している。

PTzBT/ITICおよびPTzBT/PCBMブレンドからなる高分子太陽電池の素子特性を表1に示す。この中で注目すべき点は V_{oc} の違いである。電子ドナー材料は両者ともにPTzBTと共通であるので、 V_{oc} は電子アクセプター材料のLUMO準位に依存すると考えられる。既報によると、上述したように、両者のLUMO準位はほぼ同程度あるいはPCBMの方がやや浅いと報告されている^{7,8)}。したがって、 ΔE_{DA} の観点からはPTzBT/PCBM素子の方が高い V_{oc} を与えると予想されるが、実際の素子ではPTzBT/ITIC素子の方が高い V_{oc} を示すことが分かった。この開放電圧の違いには再現性があり、有意な差であるといえる。

Table 1. Photovoltaic parameters of PTzBT/ITIC and PTzBT/PCBM solar cells.

Acceptor	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
ITIC	8.77	0.972	0.550	4.68
PCBM	8.37	0.882	0.687	5.07

3. 各材料の電子準位評価

まず、本研究で用いた各材料の電子準位の評価を行った。図2は各材料の薄膜試料の光電子収量分光 (PYS) 測定の結果である。PTzBT/ITICブレンド膜、PTzBT/PCBMブレンド膜、PTzBT膜の三種類の薄膜の測定結果をまとめて

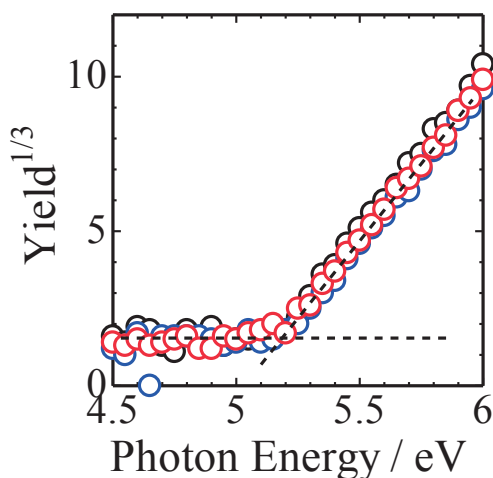


Figure 2. Photoelectron emission yield spectra of PTzBT/ITIC blend (red circles), PTzBT/PCBM blend (blue circles), and PTzBT neat (black circles) films.

いるが、これらすべての膜のPYSの結果はほぼ重なっており、しきい値から評価するイオン化エネルギーはいずれも5.2 eVと見積もられた。結晶性共役高分子薄膜では表面は結晶性が高い相が偏析する傾向にあるので、これらは主に結晶相のHOMO準位を観測していると考えられる。すなわち、いずれの膜状態においてもPTzBTの結晶相のHOMO準位はほぼ等しいと考えられる。

次に、PTzBT薄膜、PTzBT/ITICブレンド膜、PTzBT/PCBMブレンド膜のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行い、薄膜における電子準位を評価した。図3にその結果を示す。この図の横軸は、基準試料であるフェロセン/フェロセニウムイオン (Fc/Fc^+) の酸化還元電位を同時に測定し、既報により同電位を基準として真空からのエネルギー準位に換算した値である⁹⁾。グラフの左側に観測された酸化還元波は電子アクセプター分子のITICおよびPCBMの還元電位に帰属できる。ピーク位置からLUMO準位を評価すると、ITICは-3.91 eV、PCBMは-3.75 eVと見積もられた。すなわち、PCBMの方がLUMO準位は浅く、ITICよりも高い V_{OC} を与えることを示唆している。一方、グラフ右側に観測された酸化還元波は電子ドナー分子のPTzBTの酸化電位に帰属できる。最も低電位の酸化波は-5.20 eV付近に立ち上がりとして観測され、PYSの結果と良い相関を示すことから結晶相のHOMO準位に対応すると考えられる。第二の酸化波の立ち上がりは-5.47 eV付近に観測され、これは非晶相のHOMO準位に対応すると考えられる。これら二つの酸化電位はPTzBT/ITICおよびPTzBT/PCBMブレンド膜においてほぼ同じ値を示しており、ブレンド膜中におけるPTzBTのHOMO準位には差がないといえる。以上の結果を表2にまとめる。低分子であるITICやPCBMはPTzBT非晶相に存在し混合相を形成していると考えられるので、非晶相の値を用いて ΔE_{DA} を計算すると、PTzBT/ITICでは

Table 2. Energy levels of PTzBT, ITIC, and PCBM.

	crystalline PTzBT	amorphous PTzBT	ITIC	PCBM
LUMO / eV			-3.91	-3.75
HOMO / eV	-5.20	-5.47		

1.56 eV、PTzBT/PCBMでは1.72 eVと見積もられる。すなわち、各材料単独の薄膜の電子準位から見積もった ΔE_{DA} の値からはPTzBT/PCBMブレンド素子の方が高い V_{OC} を与えると予想され、表1に示す実際に得られた V_{OC} を説明できない。このことは、ブレンド膜中のヘテロ接合界面において形成する電荷移動 (CT) 状態の電子準位 E_{CT} は、電子ドナーのHOMO準位と電子アクセプターのLUMO準位以外の要因の影響を受けていることを示唆している。

4. ヘテロ接合界面での E_{CT} 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 $\Delta E_{\text{D/A}}$ と qV_{OC} の間には一般に以下の関係式が成立するので、 qV_{OC} の値を0 Kへ外挿した値から $\Delta E_{\text{D/A}}$ を見積もることができる。

$$qV_{\text{OC}} = \Delta E_{\text{D/A}} - k_{\text{B}}T \ln \left(\frac{N_{\text{c}}N_{\text{v}}}{np} \right) \quad (1)$$

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4に示すように、 qV_{OC} の0 Kへの外挿値から $\Delta E_{\text{D/A}}$ を評価すると、PTzBT/ITIC素子では1.34 eV、PTzBT/PCBM素子では1.29 eVと見積もられた。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状態の電子準位はPTzBT/ITICの方が高く、各ニート材料に対して測定した値

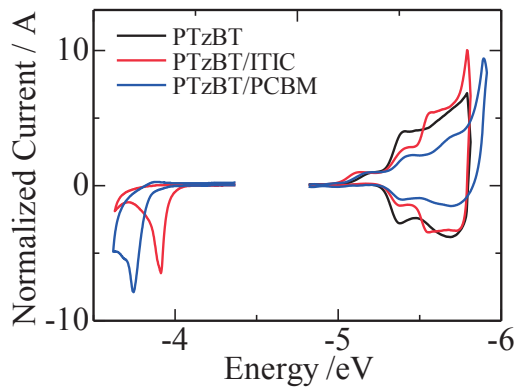


Figure 3. Cyclic voltammogram of PTzBT neat (black lines), PTzBT/ITIC blend (red lines), and PTzBT/PCBM (blue lines). The scan rate was 5 mV s⁻¹. The x axis is a relative energy assuming that the redox potential of Fc/Fc^+ is -4.8 eV.

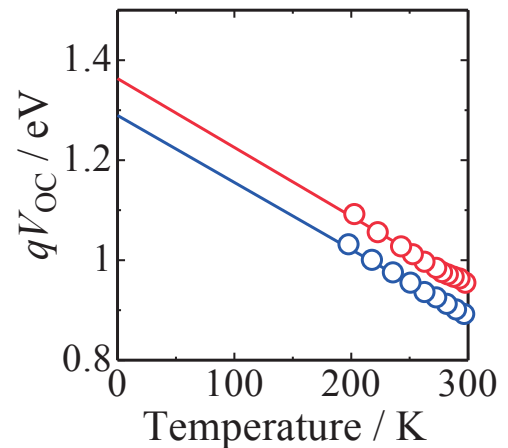


Figure 4. Temperature dependence of qV_{OC} for crystalline polymer solar cells: PTzBT/ITIC (red circles) and PTzBT/PCBM (blue circles). The solid lines represent the fitting curves with Eq. 1.

から見積もった ΔE_{DA} とブレンド膜に対して見積もった $\Delta E_{D/A}$ が異なることを示している。表3に両者の違いをまとめる。

Table 3. Energy levels of PTzBT/ITIC and PTzBT/PCBM.

	ΔE_{DA} / eV (Neat)	$\Delta E_{D/A}$ / eV (Blend)	Difference / eV
PTzBT/ITIC	1.56	1.34	0.22
PTzBT/PCBM	1.72	1.29	0.43

5. CT準位を変化させる要因は？

これまでに示した実験結果より、PTzBT/ITICブレンド膜とPTzBT/PCBMブレンド膜では、ヘテロ接合界面において形成するCT状態の電子準位に影響を及ぼす要因がそれぞれ異なることを示唆している。ここでは、考えられるいくつかの要因について議論する。ITICとPCBMの分子構造を比べると、前者は直線状の異方性のある形状であるのに対して、後者は球状であり異方性がほとんど無い形状である点が大きく異なる。両分子とも凝集性を示すことからヘテロ接合界面における配向状態の違いが原因の一つとして考えられる。実際、PBDB-Tとよばれる共役高分子とITICのブレンド膜のヘテロ接合界面では、ITICがPBDB-T主鎖に対して垂直に配向することが報告されている^{10,11)}。以下では、図5に示すように、PTzBT/ITICブレンド膜においても同様にPTzBT主鎖に対してITICが垂直配向していると仮定して議論を進める。

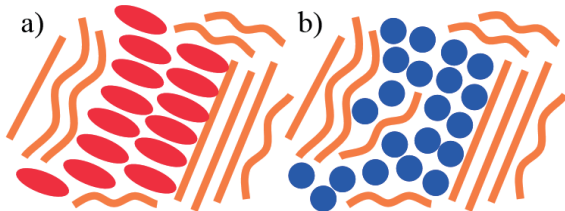


Figure 5. Schematic illustration of molecular orientation at a donor/acceptor interface in a) PTzBT/ITIC and b) PTzBT/PCBM blend films. The orange lines, red ellipses, and blue circles represent PTzBT polymer chains, ITIC molecules, and PCBM molecules, respectively.

各材料に対して測定した値から見積もった ΔE_{DA} とブレンド膜に対して見積もった $\Delta E_{D/A}$ が異なる要因としては、後者では正電荷と負電荷が界面で近接した状態であることである。すなわち、 $\Delta E_{D/A}$ には正電荷と負電荷のクーロン相互作用の寄与が含まれる。表3に示す ΔE_{DA} と $\Delta E_{D/A}$ との差がクーロン束縛エネルギーによるものとする、正電荷と負電荷の距離は、PTzBT/ITICブレンド膜では1.87 nm、PTzBT/PCBMブレンド膜では0.96 nmと見積もられる。ここで、比誘電率は3.5と仮定した。この距離の差は、以下に示すように、分子配向の違いにより説明ができる程度である。ITICおよびPCBMともにLUMOの軌道は分子全体に広

がっている、負電荷も分子全体に非局在化すると予想される。したがって、正電荷と負電荷の距離を分子の重心位置にとると、直線状分子であるITICではヘテロ接合界面からPCBMよりも離れた位置に負電荷が実効的に存在するとみなせる。ITICの分子長軸の長さはおおよそ3 nm程度、PCBMのフラーレン部位の直径はおおよそ1 nm程度であるので、分子末端から重心までの距離はITICが1.5 nm、PCBMが0.5 nm程度と見積もられる。PTzBT側を0.4 nmとすれば上述の値にほぼ一致するので説明可能な範囲であるといえる。

次に、ITICの分子構造に着目すると、A-D-A型の分子構造であるので $A^{\delta-}-D^{2\delta+}-A^{\delta-}$ の分極構造に由来する四重極を有する点が特徴である。このような四重極を有する分子が配向すると界面での電位が変化することが報告されている^{11,12)}。ITICについて、DFT計算により中央のコア部位および末端アクセプター部位のMulliken電荷を評価すると、それぞれ0.32および-0.16と見積もられ、 $A^{\delta-}-D^{2\delta+}-A^{\delta-}$ の分極構造を有することが分かった。また、四重極モーメントを同じくDFT計算により評価すると、表4に示すように、分子長軸の Q_{xx} が最も大きい負の値を有することが分かった。四重極分子が界面に対して垂直に配向した簡単なモデル構造に対して四重極の効果を計算すると、界面における電位が数百meVのオーダーで上昇することが分かった。したがって、四重極の効果によっても表3に示す電子準位の差をある程度説明できるといえる。

Table 4. Quadrupole moments of ITIC.

	Q_{xx} / ea_0^2	Q_{yy} / ea_0^2	Q_{zz} / ea_0^2
Quadrupole moment	-105.3	31.8	73.5

x: long axis of the molecule, y: short axis of the molecule, z: axis normal to the molecular plane.

6. まとめ

電子ドナー性の結晶性共役高分子PTzBTに対して異なる二種類の電子アクセプター分子を用いた高分子太陽電池の開放電圧について検討した。電子アクセプター分子には縮環系非フラーレンアクセプター分子であるITICとフラーレン誘導体であるPCBMを用いた。PTzBT/ITICおよびPTzBT/PCBMブレンド膜に対してCV測定を行い、電子ドナーであるPTzBTのHOMO準位ならびに電子アクセプター分子のLUMO準位を評価した。その結果、PTzBTのHOMO準位はいずれのブレンド膜においてもほぼ同じであり明確な差は見られなかった。これに対して、電子アクセプター分子のLUMO準位には明確な違いが見られ、ITICのLUMO準位は-3.91 eV、PCBMのLUMO準位は-3.75 eVと見積もられた。この結果からはPTzBT/PCBMブレンド素子において高い V_{oc} が観測されると期待されるが、実際にはPTzBT/ITICブレンド素子の方がおおよそ0.1 V高い V_{oc} を示

した。この違いの起源を明らかにするため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 $\Delta E_{D/A}$ を V_{oc} の温度依存性から評価した。その結果、PTzBT/ITICブレンド膜の方が $\Delta E_{D/A}$ の値は0.05 eV程度も大きな値を示し、 V_{oc} の大小関係と一致した。つまり、PTzBT/ITICブレンド膜における高い V_{oc} はヘテロ接合界面において形成するCT準位が上昇する機構が存在していることを示唆している。現在のところ明確な機構を明らかにするには至っていないが、球対称なPCBMと異なり直線状のITICがヘテロ接合界面に対して垂直に配向した分子集合状態をとっていると仮定すると、実効的なクーロン束縛エネルギーの低下や四重極の影響によりCT準位が上昇する可能性があると考えられる。今後は、ヘテロ接合界面での分子配向状態を明らかにするとともに、配向状態を制御する要因を解明することが必要である。

謝辞

本研究で用いたPTzBT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) M. Riede, D. Spoltore, K. Leo, *Adv. Energy Mater.*, in press. DOI: 10.1002/aenm.202002653
- 2) G. Zhang, J. Zhao, P. C. Y. Chow, K. Jiang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang, F. Huang, H. Yan, *Chem. Rev.*, **118**, 3447–3507 (2018).
- 3) F. Zhao, H. Zhang, R. Zhang, J. Yuan, D. He, Y. Zou, F. Gao, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2002746 (2020).
- 4) Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, *Sci. Bull.*, **65**, 272–275 (2020).
- 5) Y. Lin, M. I. Nugraha, Y. Firdaus, A. D. Scaccabarozzi, F. Aniés, A.-H. Emwas, E. Yengel, X. Zheng, J. Liu, W. Wahyudi, E. Yarali, H. Faber, O. M. Bakr, L. Tsetsetis, M. Heeney, T. D. Anthopoulos, *ACS Energy Lett.*, **5**, 3663–3671 (2020).
- 6) M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger, and C. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789–794 (2006).
- 7) L. Benatto, C. F. N. Marchiori, C. M. Araujo, M. Köhler, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 12180–12193 (2019).
- 8) Q. Zhang, X. Yuan, Y. Feng, B. W. Larson, G. M. Su, Y. M. Maung, N. Rujisamphan, Y. Li, J. Yuan, W. Ma, *Sol. RRL*, **4**, 1900524 (2020).
- 9) C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **23**, 2367–2371 (2011).
- 10) W. Köntges, P. Perkhun, J. Kammerer, R. Alkarsifi, U. Würfel, O. Margeat, C. V.-Ackermann, J.-J. Simon, R. R. Schröder, J. Ackermann, M. Pfannmöller, *Environ. Energy Sci.*, **13**, 1259–1268 (2020).
- 11) M. Schwarze, K. S. Schellhammer, K. Ortstein, J. Benduhn, C. Gaul, A. Hinderhofer, L. P. Toro, R. Scholz, J. Kublitski, S. Roland, M. Lau, C. Poelking, D. Andrienko, G. Cuniberti, F. Schreiber, D. Neher, K. Vandewal, F. Ortmann, K. Leo, *Nat. Commun.*, **10**, 2466 (2019).
- 12) A. Sugie, W. Han, N. Shioya, T. Hasegawa, H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 9765–9773 (2020).