

高分子およびペロブスカイト太陽電池における 界面エンジニアリング

(京大院工¹) ○大北 英生¹

Interface Engineering in Polymer and Perovskite Solar Cells (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Hideo Ohkita¹

In this talk, I will discuss how the open-circuit voltage (V_{OC}) can be improved for polymer solar cells and perovskite solar cells by interface engineering. In polymer solar cells, V_{OC} can be improved by carefully controlling the charge transfer states formed at the donor/acceptor interface in terms of the side chain structure of crystalline conjugated polymers and the quadrupole moment of fused-ring π -conjugated acceptor materials. In perovskite solar cells, V_{OC} can be improved by suppressing charge recombination losses at the interface in terms of appropriate energy matching and interfacial passivation.

Keywords : Polymer Solar Cells; Perovskite Solar Cells; Interfacial Charge Transfer State; Quadrupole; Interfacial Charge Recombination

本講演では、高分子およびペロブスカイト太陽電池の界面制御による開放電圧 (V_{OC}) の向上についての研究事例を紹介する。高分子太陽電池については、ドナー・アクセプター界面に形成する電荷移動 (CT) 状態を結晶性共役高分子鎖の側鎖構造やアクセプター分子の四重極によって適切に制御することにより V_{OC} が向上することを示す。ペロブスカイト太陽電池については、エージングや界面パッシベーションによる電荷再結合損失の抑制により V_{OC} が向上することを示す。

主鎖構造が同じであり側鎖構造の異なる結晶性共役高分子 PTzBT-BOHD ならびに PTzBT-12OD はフラーレン誘導体 PCBM と組み合わせた太陽電池を作製すると、ほぼ同様の素子特性を示すものの V_{OC} は BOHD において明確に高い値を示すことが報告されている¹⁾。ブレンド膜の電子準位を詳細に検討したところ、結晶相における結晶性高分子の HOMO 準位は両者ともにほぼ同じ値を示すものの、混合相における非晶性高分子の HOMO 準位は BOHD においてより深く、より高エネルギーの界面 CT 状態が形成することが分かった。これに伴い高い V_{OC} が得られたものと考えられる。混合相における HOMO 準位の違いの起源について検討するため DFT 計算を行ったところ、直鎖状側鎖を有する 12OD では主鎖平面性が高いことと側鎖と主鎖の相互作用により HOMO 準位が浅くなっていることを見出した²⁾。以上の結果は、側鎖構造を

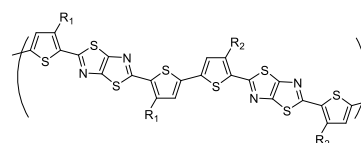


Fig. 1. Chemical structures of PTzBT-based polymers. BOHD: R_1 = butyloctyl (BO), R_2 = hexyldecyl (HD), 12OD: R_1 = dodecyl (12), R_2 = octadecyl (OD).

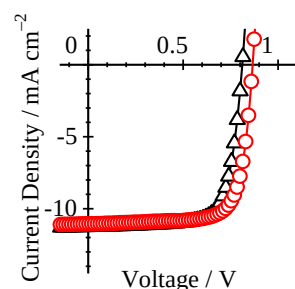


Fig. 2. J - V characteristics of PTzBT/PCBM solar cells: BOHD (red circles) and 12OD (black triangles).

適切に設計すれば、界面 CT 状態のエネルギー準位を任意に制御できることを示している。

ドナー共役高分子に PTzBT-BOHD を、アクセプターに PCBM あるいは非フラーレンアクセプター分子である ITIC を用いた高分子太陽電池を作製すると、ITIC を用いた素子において有意に高い V_{oc} が得られる。アクセプター分子の LUMO 準位を CV 測定により比較すると、PCBM の方がより浅い LUMO 準位を示すので実際素子の V_{oc} の違いを説明することはできない。

各ブレンド膜における界面 CT 状態のエネルギー準位を評価すると ITIC を用いたブレンド膜においてより高い値を示すことから V_{oc} の大小関係と整合することが分かった。この結果は、ブレンド膜界面における相互作用により界面 CT 状態のエネルギー準位が変化していることを示唆している。図 3 に示す ITIC はドナー性のコア構造の両端にアクセプター性のユニットが結合した分子構造であることから大きな四重極を有すると考えられる。DFT 計算によって求めた ITIC の四重極モーメントをもとに界面の電子準位を概算したところ LUMO 準位が 0.1 eV 程度上昇しうることが分かった。したがって、BOHD/ITIC 素子における高い V_{oc} は界面における四重極の効果によるものと推察され、アクセプター分子の構造設計により界面準位を制御できることを示唆している。

FAMAPbI₃ ペロブスカイト太陽電池は素子作製後のエージング処理あるいは界面パッシベーション処理によって V_{oc} が顕著に向上する。エージング処理前後における各材料の電子準位を評価したところ、正孔輸送材である spiro-OMeTAD の HOMO 準位がエージング処理により大幅に低下し、ペロブスカイトの価電子帯とのエネルギー準位接続が良好になり、界面での再結合損失が大幅に低減することを明らかにした³⁾。また、界面パッシベーション処理によって、素子作製直後において界面での再結合は大幅に抑制されるものの経時変化による V_{oc} の向上も見られることから、spiro-OMeTAD の HOMO 準位の低下による効果も依然として影響していることが分かった⁴⁾。

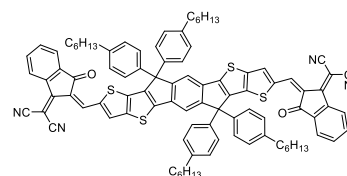


Fig. 3. Chemical structure of ITIC nonfullerene acceptor.

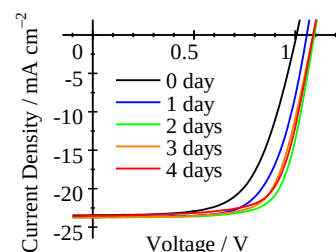


Fig. 4. J - V characteristics of FAMAPbI₃ perovskite solar cells without passivation.

- 1) I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 311–338.
- 2) T. Fukuhara, K. Yamazaki, T. Hidani, M. Saito, Y. Tamai, I. Osaka, H. Ohkita, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 34357–34366.
- 3) Y. Cho, H. D. Kim, J. Zheng, J. Bing, Y. Li, M. Zhang, M. A. Green, A. Wakamiya, S. Huang, H. Ohkita, A.W. Y. Ho-Baillie, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 925–933.
- 4) Y. Cho, J. Bing, H. D. Kim, Y. Li, J. Zheng, S. Tang, M. A. Green, A. Wakamiya, S. Huang, H. Ohkita, A.W. Y. Ho-Baillie, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 39178–39185.