

4E12

ポリチオフェン・カーボンナノチューブ界面における電荷分離過程

(東大院・工) ○西村 亮彦, 藤井 幹也, 山下 晃一

Charge separation process at interface of polythiophene/carbonnanotube
(Univ. of Tokyo, Eng.) ○Nishimura Katsuhiko, Fujii Mikiya, Yamashita Koichi

【緒言】

近年、有機薄膜太陽電池はその大量生産可能性や製造時のエネルギー消費が比較的少ないこと、また素材の柔軟性などから、次世代の太陽電池として開発が進められている。その中でも、P3HT/PCBM バルクヘテロ接合太陽電池は比較的確立した成果が得られており、様々な研究がこれまでになされている¹。PCBM と同じナノ炭素材料であるカーボンナノチューブは、PCBM と比べてキャリア移動度が高い^{2,3} ことや、その高い比表面積から接合面積が大きくなり、励起子の解離が起きやすいことなどから、バルクヘテロ接合太陽電池材料としてより適していると考えられる。また、通常 SWNT は非常に分散性が低く、バンドル状に凝集してしまうため、バルクヘテロ接合を形成することは難しいとされてきたが、regio-regular な P3AT に分散させた場合、非常に分散性が向上し、また半導体性の SWNT を選択的に分散させることが報告されている⁴。加えて、SWNT と P3AT などの半導体性ポリマーは界面において安定な単分子層を形成し、単分子層にコーティングされた SWNT を異種の半導体性ポリマーに分散することによって、Ternary 形のバルクヘテロ接合を容易に形成することができることも報告されている⁵。

P3HT/SWNT 系において課題であったのは非常に短寿命であった電荷分離状態の長寿命化であったが、P3HT/SWNT 界面に生じる P3HT 単分子層における HOMO 準位が、バルクの P3HT と比較して安定化しており、これを正孔移動の駆動力として電荷再結合を抑制する機構が生じうることを示唆する実験結果が報告された⁶。

本研究の目的は、P3HT/SWNT 接合面における P3HT の分子構造・電子状態を解析し、P3HT 結晶の電子状態と比較することで、P3HT/SWNT 系のみならず、ポリマー/SWNT 系太陽電池へ広く応用可能な知見を獲得することである。

【方法】

P3HT および SWNT はそれぞれ周期構造をもつ巨大分子であるが、それらの周期は大きく異なる。また、P3HT/SWNT 界面においては、螺旋状の P3HT 単分子層が SWNT の周りに生じることが知られており⁷、周期系によるシミュレーションではこれら三つの周期の間に拘束を課してしまう。本研究では SWNT/P3HT 接合面における P3HT 単分子層のモデル系として孤立系のモデル分子を使用することとし、実在系における構造をより忠実に再現することを狙った。

モデル系の初期構造としては水素終端した SWNT およびそのまわりに P3HT 単分子層 (18 量体) を螺旋状に形成した孤立系を作成し、PM3-D 半経験的分子軌道法を用いて構造最適化して得られた安定構造を電子状態の評価に用いるモデル系とした。

電子状態の評価については、孤立系の下での計算から実際の巨大分子系の電子状態を外挿して求めるために、モデル系の P3HT から様々な長さの部分分子鎖を切り出して水素終端したものについて、B3LYP/6-31G*レベルの電子状態計算により HOMO 準位の主鎖の長さへの依存性を計算し、実際の単分子層の HOMO 準位を外挿した。

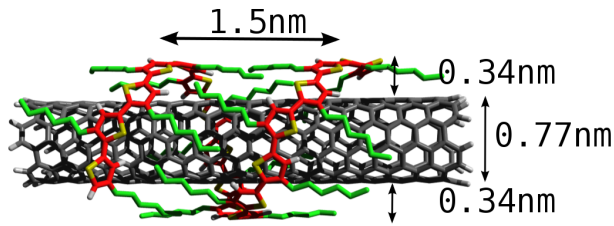


図 1: SWNT 界面の P3HT 単分子層

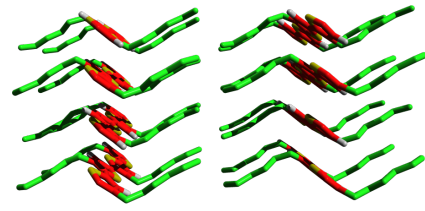


図 2: P3HT の結晶構造

また、P3HT 結晶のモデル系として、電子線回折により得られた結晶構造を半経験的分子軌道法により周期的境界条件の下で構造最適化した構造を用意した。電子状態計算については、単分子層モデルと同じように複数の長さの部分分子鎖を抽出し、かつ分子鎖のスタック数を様々に変化させたモデル系について密度汎関数法により HOMO 準位を計算した。得られた HOMO 準位の主鎖の長さおよび主鎖のスタック数への依存性を外挿して、P3HT 結晶における HOMO 準位を算出した。

【結果】

PM3-D を用いた構造最適化により、P3HT/SWNT 系の界面構造における特徴的な螺旋構造をモデル化した (図 1)。側鎖の無い系の安定構造との比較から、螺旋構造の形成に側鎖が大きな役割を果たしていることが明らかになった。実験的に観測された単分子層⁷の構造 (直径 2.5nm、ピッチ 1.7nm) と比べると、直径は SWNT の直径の違いを反映して大きく変化しているが、ピッチはあまり変化しておらず、これはピッチの決定に側鎖が大きな役割を果たしていることを反映するものと思われる。これによって得られた構造の P3HT 部分分子鎖について電子状態計算を行ない、得られた HOMO 準位を外挿することにより P3HT が界面において持つ HOMO 準位を算出した。また、PM6-D3 による構造最適化により P3HT 結晶系をモデル化し (図 2)、電子状態計算の結果を主鎖の長さ及びスタック数で外挿することで P3HT 結晶の HOMO 準位を算出した。

二つのモデル系の HOMO 準位を比較したところ、界面における P3HT 単分子層は、単分子レベルでは歪みのために HOMO 準位が不安定化していることがわかった。しかし、結晶 P3HT ではスタッキングにより弱いバンド構造が形成されており、単分子層の歪みによる不安定化以上に HOMO 準位が不安定化していることもわかった。よって、P3HT 単分子層は界面に存在することでバンド構造が崩れ、バルクと比べると相対的に HOMO 準位が安定になっているものと考えられる。このことは、広くポリマー/SWNT 系太陽電池の実現に向けて重要な知見であると考えられる。

参考文献

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| [1] Hauch, J. A. et al. <i>Sol. Energ. Mat. Sol. C.</i> 2008 , <i>92</i> , 727 – 731. | [4] Lee, H. W. et al. <i>Nat Commun</i> 2011 , <i>2</i> , 541. |
| [2] Fuhrer, M. S. et al. <i>Nano Lett.</i> 2002 , <i>2</i> , 755–759. | [5] Stranks, S. D. et al. <i>Advanced Materials</i> 2013 , <i>25</i> , 4365–4371. |
| [3] Mihailitchi, V. et al. <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2003 , <i>13</i> , 43–46. | [6] Stranks, S. D. et al. <i>Nano Lett.</i> 2011 , <i>11</i> , 66–72. |
| | [7] Goh, R. G. S. et al. <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2006 , <i>88</i> , 053101. |