

Ei-fullereenipohjaiset akseptorimateriaalit orgaanisissa aurinkokennoissa

Mikko Salonen

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2020

Sisällys

1. JOHDANTO	1
2. ORGAANINEN AURINKOKENNO	2
2.1. Rakenne.....	2
2.2. Toiminta.....	3
3. EI-FULLEREENIPOHJAISET AKSEPTORIMATERIAALIT	5
3.1. Materiaalit	6
3.1.1. FREAs.....	6
3.1.2. DPDV ja DPEV	10
3.1.3. Spiro-yhdisteet	12
3.1.4. Selenofeenipohjaiset akseptorit.....	15
3.1.2. Kartion muotoiset akseptorit	16
3.1.3. ”Star-shaped”- akseptorit.....	18
4. YHTEENVETO	20
5. VIITTEET	21

Kuvien oikeudet:

Kuva 7: Copyright Clearance Center, tilausnumero 4738080637274

1. JOHDANTO

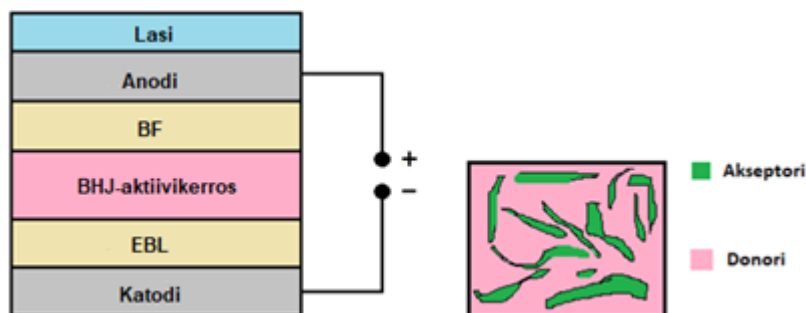
Energiantuotannossa on jo pitkään pyritty korvaamaan fossiilisia polttoaineita uusiutuvilla ympäristöystävällisemmillä energialähteillä. Fossiilisten energialähteiden ongelmia ovat niiden tuottamat kasvihuonekaasut, terveydelle haitalliset yhdisteet ja niiden ehtyminen maapallolla. Myös osa ei-fossiilisista energialähteistä tuottaa haitallista jätettä. Esimerkiksi ydinvoimaloissa syntyy ydinjätettä ja puupoltto synnyttää kasvihuonekaasuja ja terveydelle haitallisia pienhiukkasia. Tästä syystä on tärkeää tutkia ja kehittää mahdollisimman ympäristöystävällisiä, kestäviä ja tehokkaita tapoja tuottaa energiaa. Yksi paljon tutkittu uusiutuvan energian muoto on aurinkoenergia. Nykyisin aurinkoenergia tuotetaan pääasiassa piipohjaisilla kennoilla, jotka ovat tehokkaita ja pitkäikäisiä (käyttöikä noin 20–30 vuotta). Piipohjaisilla kennoilla on kuitenkin korkeat tuotantokustannukset, ne ovat taipumattomia ja absorptio suurilla aallonpituuksilla on heikkoa. Piipohjaisen aktiivikerroksen korvaaminen orgaanisella on ratkaisu edellä mainittuihin ongelmiin, mutta orgaaniset aktiivikerrokset vaativat vielä kehitystä, jotta niillä saavutettaisiin yhtä korkeat tehon arvot kuin piipohjaisilla. Viime vuosina on saavutettu suuria harppauksia orgaanisten aurinkokennojen kehityksessä ja yksi merkittävä tekijä on ollut fullereenipohjaisten akseptorimateriaalien korvaaminen ei-fullereenipohjaisilla.

Tässä tutkielmassa käsitellään erilaisten ei-fullereenipohjaisten akseptorimateriaalien rakenteita ja ominaisuuksia. Akseptorit ovat molekyylijä, jotka vastaanottavat donorimateriaalin luovuttamia elektroneja orgaanisessa aktiivikerroksessa. Tarkasteltavia ominaisuuksia ovat esimerkiksi optoelektroniset ominaisuudet, kuten absorptio- ja varauksenkuljetuskyky. Lisäksi luodaan lyhyt katsaus orgaanisten aurinkokennojen rakenteeseen ja toimintaan.

2. ORGAANINEN AURINKOKENNO

Orgaaniset aurinkokennot voidaan rakenteen perusteella jakaa kolmeen päätyyppiin: yksikerroksiset (single-layer), kaksikerroksiset (bilayer) ja sekoiterajapintaiset (bulk-heterojunction, BHJ). Sekoiterajapintainen kenno on osoittautunut toisiin nähden halvemmaksi valmistaa ja sen teho on selvästi näitä korkeampi.¹ Uusimmissa tutkimuksissa käytetään pääasiassa tätä rakennetta kennojen valmistuksessa, joten tässä kappaleessa keskitytään sekoiterajapintaisen orgaanisen aurinkokennon rakenteen (kuvat 1 ja 2) ja toiminnan kuvaamiseen.

2.1. Rakenne



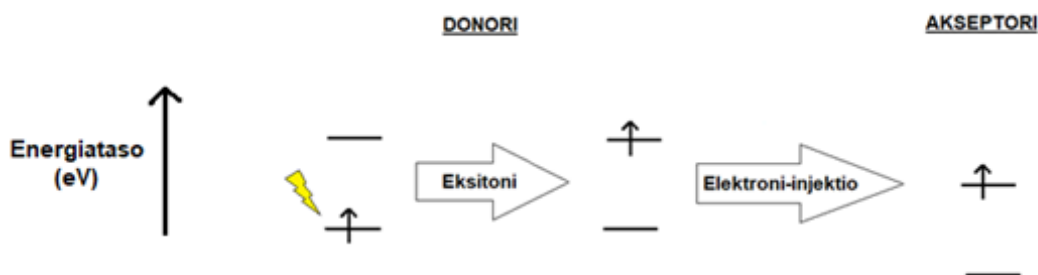
Kuva 1: Orgaanisen aurinkokennon rakenne ja BHJ-aktiivikerros.

Orgaanisessa aurinkokennossa BHJ-aktiivikerros sijaitsee katodin ja anodin välissä. BHJ-aktiivikerroksessa donori- ja akseptorimateriaalit ovat sekaisin yhdessä kerroksessa, mikä parantaa kennon tehoa (power conversion efficiency, PCE). BHJ-aktiivikerroksessa on esimerkiksi kaksikerroksiseen aktiivikerrokseen nähden suurempi akseptorin ja donorin välinen pinta-ala ja pienempi akseptorin ja donorin välinen etäisyys.¹ Orgaanisessa aurinkokennossa donori ja akseptori ovat molemmat orgaanisia puolijohteita. Donorimateriaalia kutsutaan p-tyyppin puolijohteeksi ja akseptorimateriaalia kutsutaan n-tyyppin puolijohteeksi. Kennoon voidaan myös lisätä tehokkuutta parantavat puskurikerros (buffer layer, BF) ja virittymänestokerros (exiton-blocking layer, EBL). Anodin päällä oleva lasi toimii substraattina eli alustana, jolle kenno prosessoidaan. Lasin sijaan voidaan myös käyttää esimerkiksi taipuisaa läpinäkyvää polymeeriä.² Tällaisia polymeerejä ovat

esimerkiksi polyetyleenitereftalaatti (PET) ja perfluoripropeenieteeni (FEP).³ Anodimateriaalina voidaan käyttää esimerkiksi indiumilla pintakäsiteltyä tinaoksidia (ITO), ja katodimateriaalina käytetään yleensä alumiinia. Puskurikerros (BF) anodin ja orgaanisen kerroksen välissä voi olla esimerkiksi molybdeenitrioksidia (MoO_3).⁴ Virittymänestokerros (EBL) katodin ja orgaanisen kerroksen välissä voi olla esimerkiksi tris-(8-hydroksikinoliini) alumiinia (Alq_3).⁴

2.2. Toiminta

Donorimateriaali absorboi fotoneita, mikä aiheuttaa elektronien virittymisen (eksitonin) HOMO-orbitaalilta LUMO-orbitaalille. Eksitonissa elektroni on absorboinut fotonin ja siirtynyt korkeammalle energiatilalle, jolloin elektronin aiemmin miehittämälle matalammalle energiatilalle jää positiivisesti varautunut elektroniaukko. Tämä on merkittävä kennon tehokkuuteen vaikuttava vaihe, sillä eksitoni purkautuu helposti rekombinaatiolla, ja tässä korostuukin BHJ-kennon rakenteen merkitys. Lyhyt etäisyys akseptorin ja donorin välillä helpottaa elektronin siirtymistä elektroni-injektiolla donorimateriaalin LUMO-orbitaalilta akseptorimateriaalin LUMO-orbitaalille (kuva 2). Arvioitu eksitonin diffuusiomatka on noin 10–100 nm.²



Kuva 2: Eksitonin synty ja elektronin siirtyminen elektroni-injektiolla.

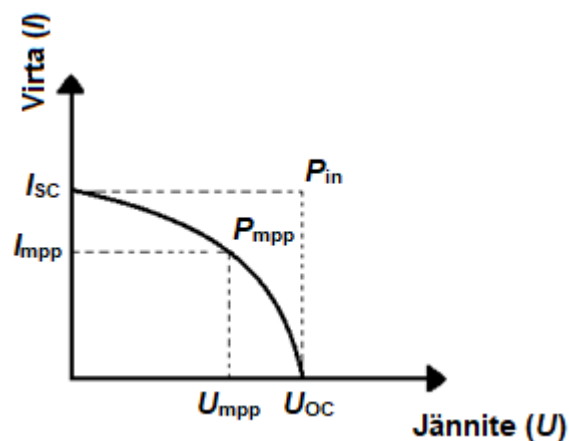
Elektronien irrotessa donorimateriaalille jää positiivisesti varautuneita aukkoja, joita pitkin elektronit voivat liikkua. Positiivisesti varautuneet aukot kulkeutuvat p-tyyppin puolijohdetta pitkin kohti anodia, ja elektronit kulkeutuvat n-tyyppin puolijohdetta pitkin kohti katodia. Orgaanisen kerroksen ja katodin välissä oleva

virittymänestokerros estää nimensä mukaisesti eksitonin purkautumisen törmätessään katodiin. Eksitoni ei purkaudu, sillä EBL-materiaalin HOMO:n ja LUMO:n välinen energiaero (band gap) on merkittävästi donori- ja akseptorimateriaalien energiaeroa suurempi.⁴ Lisäksi EBL-kerros toimii tiivisteenä orgaaniselle kerrokselle ja estää katodin ja orgaanisen aktiivikerroksen sekoittumisen.^{2,4} Katodille päästyään elektronit kiertävät katodin ja anodin välisen ulkoisen virtapiirin. Puskurikerros parantaa kennon tehoa toimimalla suojaavana kerroksena anodin ja orgaanisen aktiivikerroksen välillä ja pienentämällä resistanssia.^{2,4}

Kennon todellisen tehon ja sen teoreettisen tehon suhdetta kutsutaan täyttökertoimeksi (fill factor, FF) ja se voidaan laskea yhtälön 1 avulla.

$$FF = \frac{I_{mpp} \times U_{mpp}}{I_{sc} \times U_{oc}} \quad (1)$$

jossa I_{mpp} on mitattu virran maksimiarvo, U_{mpp} on mitattu jännitteen maksimiarvo, I_{sc} on oikosulussa olevassa kennossa kulkeva virta (eli teoreettinen virran maksimiarvo) ja U_{oc} on avoimen virtapiirin jännite (eli teoreettinen jännitteen maksimiarvo).



Kuva 3: Kennon jännite-virta-kuvaaja.

Kuvassa 3 on esitetty arvot I_{mpp} , U_{mpp} , I_{sc} , U_{oc} ja P_{mpp} kuvaajan avulla. Alaindeksi "mpp" on lyhenne termistä 'maximum power point'. Täyttökertoimen avulla voidaan laskea kennon teho (PCE) yhtälön 2 avulla.

$$PCE = \frac{I_{mpp} \times U_{mpp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} U_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2)$$

Teho voidaan siis laskea mitatun maksimitehon ja kennoon saapuvan valon tehon suhteena ja se ilmoitetaan prosentteina yhtälön 3 mukaisesti:

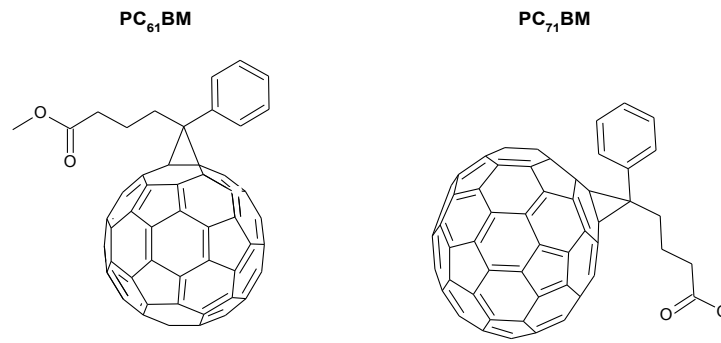
$$PCE = \frac{P_{mpp}}{P_{in}} \times 100\% \quad (3)$$

jossa P_{mpp} on suurin mitattu kennon tehon arvo ja P_{in} on kennoon saapuvan valon teho (eli teoreettinen maksimiteho).²

Kennon tehoa voidaan parantaa tandemtyyppisellä kennorakenteella. Tällaisessa kennossa orgaaninen aktiivikerros koostuu kahdesta tai useammasta kerroksesta, joiden välissä sijaitsevat välikerrokset. Kerroksissa käytetään eri akseptori-donori-pareja, jolloin suurempi osa sähkömagneettisen säteilyn spektristä voi absorboitua kennolle. Jos esimerkiksi yksi kerros absorboi lyhyttä aallonpituutta, niin toiseen kerrokseen valitaan sellaiset materiaalit, jotka absorboivat pidempää aallonpituutta. Välikerroksen tehtävänä on estää valoa absorboivien kerrosten sekoittuminen siten, että varaukset pääsevät liikkumaan sen läpi.⁵

3. EI-FULLEREENIPOHJAISET AKSEPTORIMATERIAALIT

Fullereenipohjaisten akseptorimateriaalien haittapuolia ovat korkeat tuotantokustannukset, sekä heikko valonkorjuutehokkuus (light harvesting efficiency, LHE).⁶ Valonkorjuutehokkuuteen, etenkin näkyvän valon aallonpituusalueella, vaikuttavat fullereenipohjaisten akseptorimateriaalien symmetrinen rakenne yhdistettynä rakenteen huonoon synteettiseen muokattavuuteen.^{1,6} Fullereenipohjaisen orgaanisen aktiivikerroksen korkeat tuotantokustannukset ja heikko teho ovat esteenä orgaanisten aurinkokennojen suuremmalle kysynnälle ja nämä ongelmat pyritään ratkaisemaan ei-fullereenipohjaisilla akseptorimateriaaleilla, joita käsitellään tässä kappaleessa. Kuvassa 4 on esitetty kahden yleisesti käytetyn fullereenipohjaisen akseptorimateriaalien PC₆₁BM ja PC₇₁BM rakenteet.⁷



Kuva 4: Akseptorimolekyylien PC₆₁BM ja PC₇₁BM rakenteet.

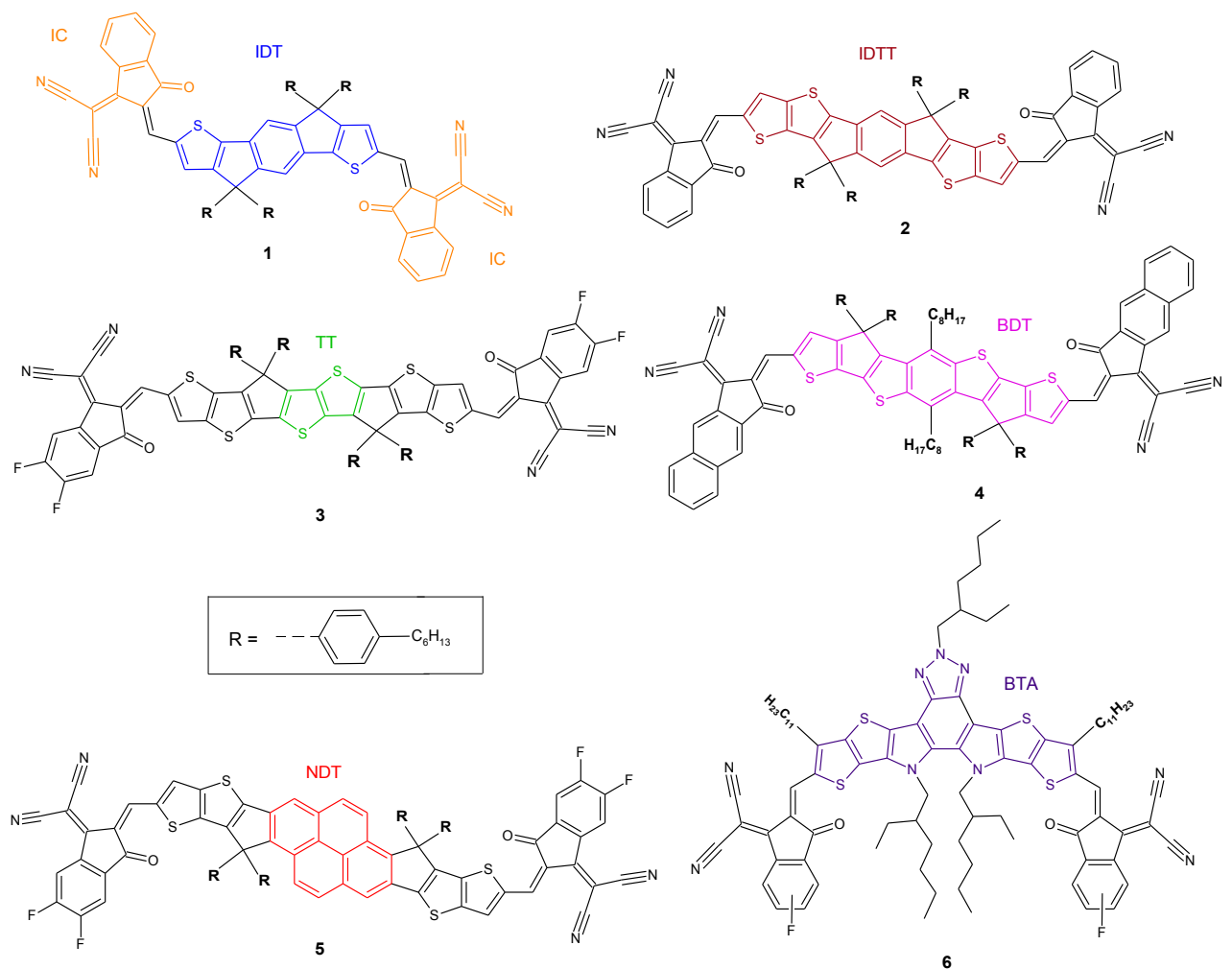
3.1. Materiaalit

Orgaanisen aurinkokennon tehoa saadaan merkittävästi parannettua käyttämällä akseptorimateriaalissa akseptori-donori-akseptori rakennetta (A–D–A). Tällainen akseptorimateriaali koostuu siis donori-keskuksesta ja tähän liittyneistä akseptoriryhmistä.

3.1.1. FREAs

Fuusioituneista renkaista koostuvat elektroniakseptorit (fused-ring electron acceptors, FREAs) muodostavat suuren ryhmän akseptorimateriaaleja. Tässä rakenteessa on fuusioituneista renkaista koostuva donori-keskus, johon on liittynyt akseptoriryhmät. Rakenteen teho perustuu donorin ja akseptorin väliseen tehokkaaseen intramolekulaariseen varauksenkuljetukseen (intramolecular charge transfer, ICT)¹, joka laajentaa valon absorptiospektriä kennossa. Intramolekulaarisiin varauksenkuljetusominaisuuksiin vaikuttaa donori-keskuksen tasomainen rakenne $\pi - \pi$ -vuorovaikutuksineen sekä akseptorin kyky luoda kanavia, joita pitkin elektronit voivat kulkea intramolekulaarisesti näiden $\pi - \pi$ -vuorovaikutusten kautta päiden välillä.¹ Akseptorin ja donorin välillä olevan hiilisillan yhteyteen lisätään usein tiofeeniryhmä, jotta rakenne olisi tasomaisempi ja konjugaatio säilyisi koko rakenteen mitalta.

FREA-rakenteiden kehityksessä tehoon pyritään vaikuttamaan parantamalla donori-keskuksen ja akseptoriryhmien välistä elektronin siirtoa ja konjugaatiopituutta. Näihin voidaan vaikuttaa lisäämällä donori-keskuksen ja akseptoriryhmän välille ryhmiä, joissa on π -sidoksia ja muokkaamalla keskuksen fuusioitunutta rengasrakennetta. Esimerkiksi akseptorilla **1** keskus koostuu viidestä renkaasta, kun taas akseptorilla **5** keskus koostuu kymmenestä renkaasta.¹ Kuvassa 5 on esitetty viisi rakenteeltaan erilaista akseptorimateriaalia, joilla on saavutettu erilaisia teho arvoja. Tarkasteltavat akseptorimateriaalit ovat: IC-1IDT-IC (**1**)⁸, ITIC (**2**)⁹, F8IC (**3**)¹⁰, NNBDT (**4**)¹¹, FPIC (**5**)¹², Y14 (**6**)¹³.



Kuva 5: FREA-rakenteisia akseptorimateriaaleja.

Yhdiste **1** on IDT-pohjainen (indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophene) FREA. Tässä akseptorimateriaali koostuu IDT-donorikeskuksesta, johon IC-akseptoriryhmät (3-

[dicyanomethylidene]indan-1-one) ovat liittyneet. IDT-keskus koostuu tiofeeniryhmistä (T), bentseenirenkaasta (D) ja näiden välissä olevista syklisistä ryhmistä, jotka säilyttävät konjugoituneen rakenteen. Yhdisteissä **1–6** akseptoriryhmät ovat joko IC-ryhmiä (**1–2**) tai sen johdannaisia (**3–6**). On havaittu, että fluorin lisääminen IC-ryhmään voi madaltaa akseptorin LUMO-energiatilaa, jolloin teoreettinen virran maksimiarvo (I_{sc}) kasvaa. Fluoratulla IC-ryhmällä on siis mahdollista saavuttaa korkeampia tehon arvoja, kuin normaalilla IC-ryhmällä, vaikka rakenne olisi muutoin sama.¹

Yhdiste **2** on IDTT-pohjainen (indacenodithieno[3,2-*b*]thiophene) FREA. IDTT-keskuksessa kaksi fuusioitunutta tiofeenirengasta sijaitsee molemmin puolin bentseenirengasta siten, että tiofeenirenkaiden ja bentseenirenkaan välissä on rakenteen konjugaation säilyttävät sykliset ryhmät. Tällä rakenteella on saavutettu laaja sähkömagneettisen säteilyn absorptio.¹

Yhdiste **3** on TT-pohjainen (thieno[3,2-*b*]thiophene) FREA. TT-keskuksessa bentseenirengas on korvattu tiofeenirenkailla. Tällä rakenteella saavutetaan voimakkaat intramolekulaariset vuorovaikutukset ja näin parannetaan elektronien liikkuvuutta. Varauksenkuljetusominaisuuksiin tässä rakenteessa vaikuttaa merkittävästi se, että tiofeenilla on bentseenirengasta pienempi resonanssistabilisaatioenergia, mikä parantaa varauksen delokalisaatiota.¹

Yhdiste **4** on BDT-pohjainen (benzo-[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene) FREA. BDT-keskus on symmetrinen ja elektronirikas, mikä helpottaa positiivisesti varautuneiden aukkojen kuljetusta. BDT-keskus koostuu seitsemästä syklisestä ryhmästä. Keskellä on bentseenirengas, johon on fuusioitunut tiofeenirenkaita sisältävät rakenteet. Tiofeenirenkaiden välissä olevat kvaternääriset (sp^3 -) hiiliatomit säilyttävät keskuksen fuusioituneen rakenteen. Yhdisteessä **4** on käytetty IC-ryhmän naftaleenijohdannaista, joka akseptoriryhmän konjugaatiota parantamalla tehostaa absorptiota ja tasapainottaa jännitteen teoreettisen maksimiarvon (U_{oc}) ja virran teoreettisen maksimiarvon (I_{sc}) välistä eroa.¹

Yhdiste **5** on FREA, jossa NDT-pohjaisen donori-keskuksen naftaleeniryhmä on korvattu pyreenillä. Sen avulla saavutetaan hyvin tasomainen rakenne, joka tehostaa elektronin johtokykyä. NDT-keskus eroaa IDTT-keskuksesta, siten että

siinä bentseenirengas on korvattu fuusioituneista bentseenirenkaista koostuvalla ryhmällä. Tällaisia ovat esimerkiksi naftaleeni ja yhdisteen **5** tapauksessa pyreeni.¹

Yhdiste **6** on BTA-pohjainen (dithienothiophen[3,2-*b*]-pyrrolobenzotriazole) FREA. BTA-pohjaisella akseptorilla on matala HOMO:n ja LUMO:n välinen energiaero, ja tällä rakenteella sekä fluoratulla akseptoriryhmällä pyritään saavuttamaan laaja sähkömagneettisen säteilyn absorptio. Esimerkiksi yhdisteellä **2** absorptio on 620–780 nm,¹ kun taas yhdisteellä **6** absorptio on 300–1000 nm.¹³ Keskukselta lähtevillä haaroittuneilla hiiliketjuilla parannetaan yhdisteen liukoisuutta ja pyritään vähentämään aromaattisten renkaiden välistä aggregoitumista. Verratessa yhdisteen **6** tehon arvoa muihin täytyy huomioida, että yhdistettä käytettiin käänteisessä kennossa ja muita kuvan 1 mukaisessa normaalissa kennossa. Käänteinen kenno eroaa kuvan 1 mukaisesta kennosta siten, että se koostuu ITO-katodista, elektronikuljetuskerroksesta, aktiivisesta kerroksesta, positiivisesti varautuneita aukkoja kuljettavasta kerroksesta ja anodista. Käänteisen kennon käytöllä pyritään parantamaan kennon stabiilisuutta ja näin käyttöikä.¹³

Taulukossa 1 on esitetty saavutetut FF- ja PCE-arvot, sekä mitä donormateriaalia on käytetty kunkin akseptorimateriaalin kanssa.

Taulukko 1: FREA-rakenteisten kennojen FF- ja PCE-arvoja

Akseptorimateriaali	Donormateriaali	FF (%)	PCE (%)	Viite
IC-1IDT-IC (1)	PDBT-T1	60,00	7,39	VIII
ITIC (2)	PBDTS-TDZ	65,40	12,80	IX
F8IC (3)	PTB7-Th	65,70	10,50	X
NNBDT (4)	PBDB-T	71,70	11,70	XI
FPIC (5)	PTB7-Th	73,10	8,45	XII
Y14 (6)	PBDB-T	64,35	13,00	XIII

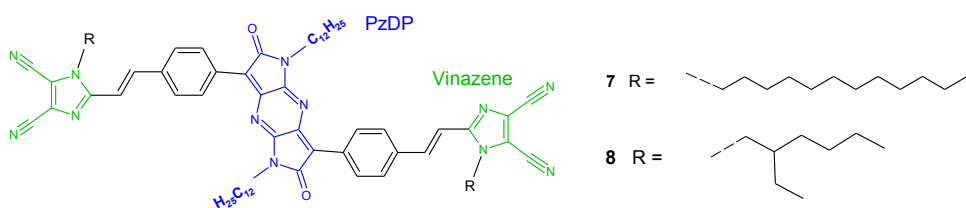
Akseptori- ja donormateriaalien absorptiospektreillä ilmenevä päällekkäisyys heikentää kennon tehoa. Yhteensopivien materiaalien valinnalla saadaan siis nostettua kennon tehoa. Esimerkiksi FREA-rakenteinen akseptori, jolla on kapea HOMO:n ja LUMO:n välinen energiaero sopii parhaiten yhteen sellaisen donorin kanssa, jolla on suuri tai keskiverto HOMO:n ja LUMO:n välinen energiaero.¹

Kapean energiaeron omaavat akseptorimateriaalit ovat kuitenkin herkkiä rekombinaatiolle, mikä rajoittaa niiden käyttöä joidenkin donorimateriaalien kanssa. Kenno, jonka orgaaninen aktiivikerros koostui akseptorista **2** ja PTB7-Th-donorista, sai PCE-arvon 6,80%. Akseptorin pysyessä samana ja donorin vaihtuessa PBDBS-TDZ-materiaaliin kennon PCE-arvoksi mitattiin taulukossa (1) esitetty 12,80%.¹

Olosuhteilla on myös vaikutus kennon tehoon. Luo tutkimusryhmineen valmisti kennon, jonka orgaaninen aktiivikerros koostui Y14-akseptorista ja PBDB-T-donorista. Kennon PCE-arvoksi mitattiin 13,00%, kun kennoa oli käsitelty 100 °C lämpötilassa, ja 150 °C:n lämpötilassa käsiteltynä vastaava kenno sai PCE-arvoksi 13,88%. Lämpökäsittelyllä (thermal annealing, TA) pyritään vaikuttamaan kennon pintaominaisuuksiin ja optoelektronisiin ominaisuuksiin lämmittämällä kennoa tietyssä lämpötilassa tietyn ajan.¹⁴ TA-käsittelyssä rakenteen molekyylit pakkaantuvat tiiviimmin lämpötilan vaikutuksesta ja tämä vaikuttaa molekyylien välisiin vuorovaikutuksiin ja varauksenkuljetusominaisuuksiin.¹⁵ Lämpötilan nosto ei kuitenkaan automaattisesti tarkoita korkeampaa PCE-arvoa. Samassa tutkimuksessa havaittiin, että PCE10-donorimateriaalia käytettäessä lämpötilan nosto pienensi PCE-arvoa. Korkein PCE-arvo kennolle, jossa käytettiin Y14-akseptoria saatiin käyttämällä PBDB-T-donorimateriaalia, TA-lämpötilan ollessa 150 °C ja kun elektronikuljetuskerros koostui titaani(diisopropoksidi)bis(2,4-pentaanidionaatti) (TIPD):(1%) CN-seoksesta. Tuolloin PCE-arvoksi mitattiin 14,92%.¹³

3.1.2. DPDV ja DPEV

Sivakumarin ja tutkimusryhmän valmistamat DPDV- ja DPEV-akseptorit koostuvat PzDP-pohjaisista (dipyrrolo[2,3-*b*:2',3'-*e*]pyrazine-2,6(1H,5H)-dione) keskuksista ja tähän liittyneistä vinazene-pohjaisista (4,5-dicyano-2-vinylimidazole) akseptoriryhmistä. Kuvassa 6 on esitetty DPDV:n (**7**) ja DPEV:n (**8**) rakenteet.¹⁶



Kuva 6: DPDV:n ja DPEV:n rakenteet.

PzDP-keskuksen hyvien elektroninvastaanotto-ominaisuuksien ansiosta PzDP-pohjaisen akseptorimateriaalin HOMO- ja LUMO-energiatilat ovat alhaiset. LUMO-energiatilaan voidaan lisäksi vaikuttaa käyttämällä vinazene-pohjaista akseptoriryhmää PzDP:n kanssa. DPDV- ja DPEV-materiaalit eroavat toisistaan vinazene-ryhmiin liitettyjen alkyylisubstituenttien osalta. Näiden tarkoituksena on parantaa materiaalin liukoisuutta.¹⁶

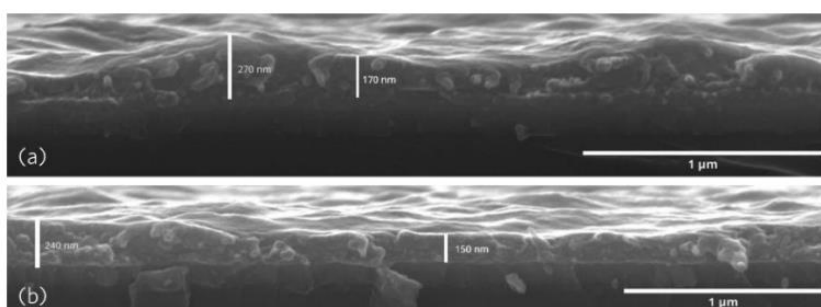
Tutkimuksessa valmistettiin PzDP-keskus, jonka molemmille puolille liitettiin bentseenirenkaat. Bentseenirenkaiden *para*-asemaan liitettiin vinazene-ryhmät siten, että konjugoitunut rakenne säilyi koko materiaalin mitalta. Valmistettuja akseptorimateriaaleja käytettiin PTB7-donorimateriaalin kanssa BHJ-kennossa, jota lämpökäsiteltiin 20 minuuttia 140 °C:n lämpötilassa. Taulukossa 2 on esitetty yhdisteiden **7** ja **8** saavuttamat FF- ja PCE-arvot.¹⁶

Taulukko 2: DPDV- ja DPEV-pohjaisten kennojen FF- ja PCE-arvot

Akseptorimateriaali	Donorimateriaali	FF (%)	PCE (%)
DPDV (7)	PTB7	36,97	0,45
DPEV (8)	PTB7	38,62	0,52

Verrattuna taulukossa 1 esitettyihin FREA-rakenteisten kennojen tehon arvoihin, DPDV- ja DPEV-pohjaiset kennot ovat huomattavasti matalampitehoisia. Syy matalille tehon arvoille löytyy todennäköisesti akseptorimateriaalien pintaominaisuuksista. Kennoja tutkittiin atomivoimamikroskoopilla (atomic force microscopy, AFP), jolla havaittiin, että orgaanisessa aktiivikerroksessa esiintyi epätasaisuutta. DPDV-pohjaisen kerroksen paksuus vaihteli välillä 170–270 nm ja

DPEV-pohjainen kerros vaihteli välillä 150–240 nm. Epätasainen pinta aiheuttaa varauksen epätasaisen jakautumisen orgaanisessa aktiivikerroksessa, joten joissain paikoin varaus voi olla korkeampi, ja näissä kohdissa tapahtuu todennäköisemmin rekombinaatiota.¹⁶ Paksuuseroista huomataan, että DPEV-pohjaisen kerroksen poikkeama on hieman pienempi, kuin DPDV-pohjaisen kennon ja tämä näkyy myös näiden tehon arvoissa. Kuvassa 7 on esitetty DPDV- ja DPEV-pohjaisten kerrosten poikkileikkaukset, joissa näkyy kerrosten epätasaisuudet.

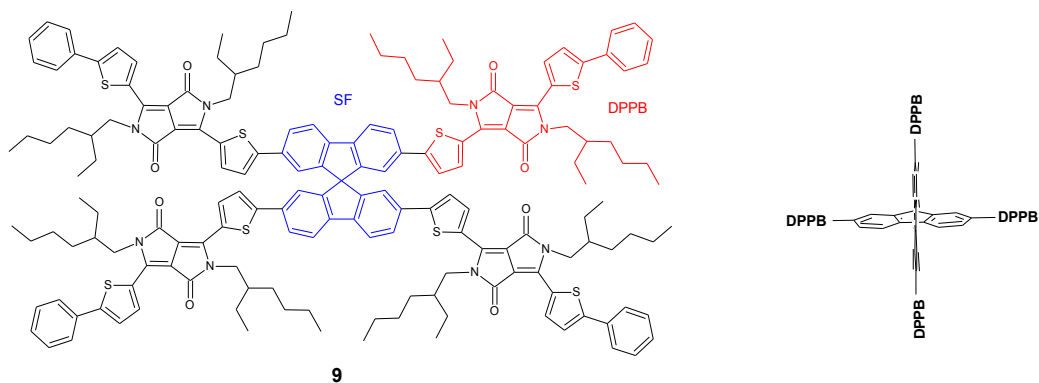


Kuva 7: DPDV-pohjaisen (a) ja DPEV-pohjaisen (b) kennon poikkileikkaukset.

DPDV- ja DPEV-akseptorimateriaaleilla on laajat absorptiospektrit ja niiden HOMO- ja LUMO-energiatilat vastaavat käytetyn donorimateriaalin energiatiloja. Näiden akseptorimateriaalien pintaominaisuuksia tulisi kuitenkin optimoida, jotta voitaisiin valmistaa tehokkaampia kennoja.¹⁶

3.1.3. Spiro-yhdisteet

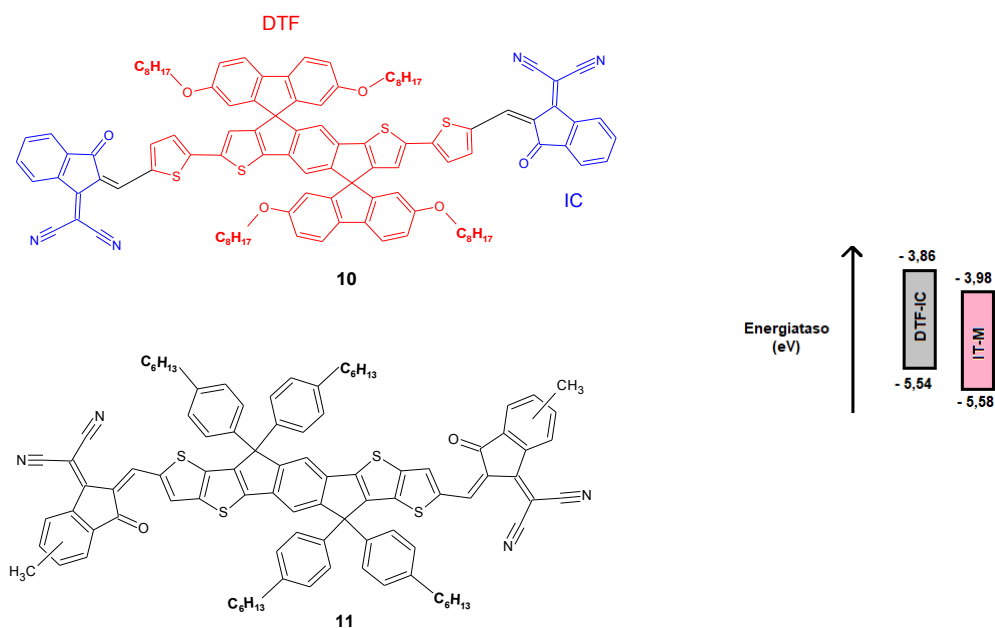
Vuonna 2016 Li tutkimusryhmineen suunnitteli ja valmisti spiro-tyyppisen akseptorimateriaalin SF(DPPB)₄. Akseptorimolekyylillä on geometrialtaan ristinmuotoinen ja se koostuu spirobifluoreeni-keskuksesta (SF) ja neljästä bentseenidiketopyrrolopyrroli-ryhmästä (DPPB)₄.¹⁵ Kuvassa 8 on esitetty SF(DPPB)₄:n (**9**) rakenne ja geometria.



Kuva 8: SF(DPPB)₄:n rakenne ja geometria.

SF(DPPB)₄ suunniteltiin käytettäväksi P3HT-donorimateriaalin (poly[3-heksyyli tiofeeni]) kanssa. Verrattuna aiemmin käytettyihin fullereenipohjaisiin akseptorimateriaaleihin, tämän akseptorin HOMO- ja LUMO-energiatilat ovat lähempänä P3HT:n energiatiloja. SF-keskuksen geometria vähentää kiteisyyttä rakenteessa ja molekyylien välistä aggregoitumista.¹⁵ Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi näistä materiaaleista rakennettu kenno kestää korkeita lämpötiloja, mikä mahdollistaa tehokkaamman lämpökäsittelyn. Kennoa voitiin lämmittää 150 °C:ssa yli kolme tuntia ilman, että se laski kennon tehoa merkittävästi.¹⁵ Lämpökäsittely tässä lämpötilassa paransi merkittävästi jännitteen teoreettista maksimiarvoa (U_{oc}), virran teoreettista maksimiarvoa (I_{sc}) ja täyttökertoimen arvoa (FF), nostaten tehon arvosta 0,63% arvoon 5,16%.¹⁵ Lämpökäsittelyn havaittiin parantavan rakenteen kidemäisyyttä, mikä tehosti molekyylien välistä pakkautumista. Tämä vaikutti molekyylien sisäisten $\pi - \pi$ -vuorovaikutusten voimistumiseen ja muokkasi orgaanisen aktiivikerroksen rakennetta parantaen valonkorjuutehokkuutta ja varauksenkuljetusominaisuuksia.¹⁵

Toisessa tutkimuksessa spiro-tyyppin akseptoria käytettiin orgaanisen aktiivikerroksen kolmantena komponenttina. Wu tutkimusryhmineen suunnitteli ja valmisti DTF-IC akseptorimateriaalin käytettäväksi kolmantena komponenttina orgaanisessa aktiivikerroksessa, joka koostui PBDB-T donorista ja IT-M akseptorista. Kuvassa 9 on esitetty DTF-IC:n (**10**) ja IT-M:n (**11**) rakenteet ja energiatasot.¹⁷

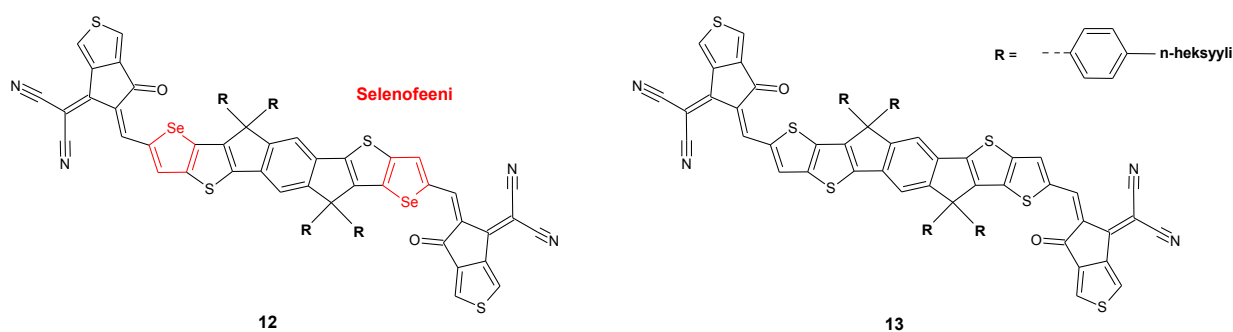


Kuva 9: DTF-IC ja IT-M akseptorimateriaalien rakenteet ja energiatasot.

Kolmannen komponentin lisäys sopivissa määrin nosti virran teoreettista maksimiarvoa (I_{sc}), vaikuttamatta negatiivisesti teoreettiseen jännitteen maksimiarvoon (U_{oc}) tai täyttökertoimen arvoon (FF). Vaikutus virran arvoon perustuu laajempaan absorptiospektriin, kun käytetyt akseptorimateriaalit absorboivat näkyvää valoa eri aallonpituuksilta. Lisäksi DTF-IC:n energiatilat ovat hieman korkeammat kuin IT-M:n, mutta matalammat kuin PBDB-T donorin. Tämä tehostaa elektronien siirtymistä donorilta akseptorille ja pienentää rekombinaation todennäköisyyttä. Akseptorimateriaalien suhde orgaanisessa aktiivikerroksessa vaikuttaa kennon tehoon. IT-M:PBDB-T-pohjaisen kennon teho on DTF-IC:PBDB-T-pohjaista kennoa korkeampi, johtuen aiemmin mainitun akseptorin absorptiosta alemmilla aallonpituuksilla. DTF-IC:n lisäys 10 m-% asti IT-M:PBDB-pohjaisessa kennossa nostaa tehon arvon jopa 12,14%:n asti.¹⁷ Lisäys yli 10 m-%:n johtaa laskevaan tehon arvoon. Tehon lasku selittyy orgaanisen aktiivikerroksen pintaominaisuuksien heikentymisellä. DTF-IC pitää liuottaa ensin kloroformiin, minkä jälkeen se voidaan lisätä orgaanisen aktiivikerroksen klooribentseeniliuokseen. Kloroformi ja klooribentseeni eivät täydellisesti sekoitu keskenään ja DTF-IC-liuosta lisätessä yli 10 m-% aktiivikerroksen varauksenkuljetusominaisuudet ja pintaominaisuudet heikkenevät.¹⁷

3.1.4. Selenofeenipohjaiset akseptorit

Vuonna 2019 Liu tutkimusryhmineen suunnitteli ja valmisti FREA-rakenteisen akseptorimateriaalin TSeTIC (**12**), joka koostui selenofeenipohjaisesta keskuksesta ja tiofeenipohjaisista akseptoriryhmistä. Tutkimuksessa akseptorin **12** ominaisuuksia vertailtiin rakenteeltaan samankaltaisen tiofeenipohjaisen akseptorin TTTIC (**13**) kanssa. Kuvassa 10 on esitetty akseptoreiden **12** ja **13** rakenteet.¹⁸



Kuva 10: TSeTIC ja TTTIC akseptorimateriaalien rakenteet.

Orgaanisissa akseptorimateriaaleissa käytetään usein ryhmiä, joilla on virran teoreettista maksimiarvoa (I_{sc}) nostavia ominaisuuksia, mutta samalla nämä laskevat jännitteen teoreettista maksimiarvoa (U_{oc}).¹⁸ Tarkastellaan esimerkiksi akseptoria **3**.¹⁰ Halogenoidut IC-ryhmän johdannaiset ja elektronirikkaat ryhmät akseptorin keskuksella parantavat intramolekulaarisia varauksenkuljetusominaisuuksia ja siten nostavat I_{sc} - ja FF-arvoja. Tämä rakenne voi myös johtaa energiaeron kasvuun akseptorin HOMO:n ja LUMO:n välillä, mikä heikentää akseptorin ja yleisesti käytettyjen donori-materiaalien yhteensopivuutta ja siten laskee U_{oc} -arvoa.¹⁸ Akseptorin **12** suunnittelussa pyrittiin vaikuttamaan tähän epätasapainoon ja siten parantamaan kennon tehoa. Tiofeenipohjaisilla ei-halogenoiduilla akseptoriryhmillä on matalammat elektroneja puoleensa vetävät vaikutukset ja näiden käytöllä on saavutettu parempia U_{oc} -arvoja, mutta I_{sc} - ja FF-arvot eivät ole yhtä korkeita.¹⁸ I_{sc} - ja FF-arvojen laskua kompensoi selenofeenipohjaisen keskuksen käyttö tiofeenipohjaisen sijaan. Selenofeenilla on tiofeenia elektronirikkaampi ja helpommin polarisoituva elektronipilvi, sekä voimakkaammat molekyylien väliset Se–Se-vuorovaikutukset.¹⁸ Nämä tehostavat

varauksenkuljetusominaisuuksia merkittävästi ja siten nostavat I_{SC} - ja FF-arvoja. Selenofeeni myös luovuttaa tehokkaammin elektroneja, mikä johtaa korkeampaan HOMO- ja matalampaan LUMO-energiatilaan: Selenofeenipohjaisella kennolla HOMO:n ja LUMO:n välinen energiaero on pienempi kuin tiofeenipohjaisella. TSeTIC-pohjaisen kennon energiatiilojen eroksi mitattiin 1,74 eV, kun TTTIC-pohjaiselle kennolle mitattiin arvo 1,79 eV. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin, että selenofeenipohjaisilla akseptorimateriaaleilla oli voimakkaampi absorptio ja ne kestivät korkeampia lämpötiloja, mikä mahdollistaa tehokkaamman lämpökäsittelyn. Taulukossa 3 on esitetty akseptoreiden **12** ja **13** parhaat saavutetut tehon arvot, kun kennoja oli lämpökäsitelty 5 minuuttia 100 °C:ssa.¹⁸

Taulukko 3: TSeTIC- ja TTTIC-pohjaisten kennojen FF- ja PCE-arvot

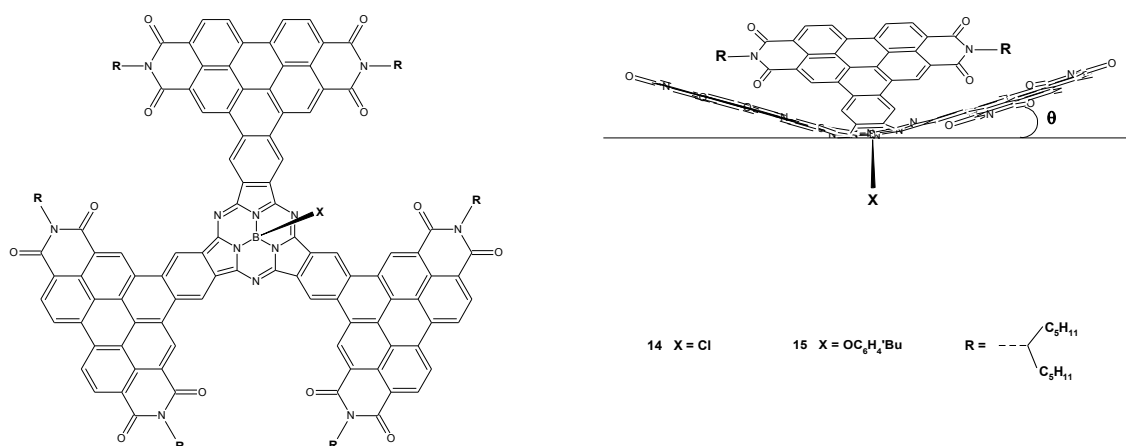
Akseptorimateriaali	Donorimateriaali	FF (%)	PCE (%)
TSeTIC (12)	PM6	75,9	13,71
TTTIC (13)	PM6	70,1	12,05

3.1.2. Kartion muotoiset akseptorit

Vuonna 2019 Huang tutkimusryhmineen suunnitteli ja valmisti kaksi geometrialtaan ainutlaatuista akseptorimolekyyliä. Akseptorit koostuvat subftalosyaniini-keskuksesta (SubPc), sekä tähän liittyneistä peryleenidi-imidiryhmistä (PDI). Akseptorit eroavat toisistaan keskuksen booriatomiin liittyneiden ryhmien perusteella. SubPcPDI3-Cl-akseptorissa (**14**) booriin on liittynyt klooriatomi ja SubPcPDI3-OC₆H₄^tBu-akseptorissa (**15**) 4-*t*-butyyliifenoli. Booriatomiin liittyneet ryhmät vaikuttavat kiderakenteeseen ja molekyylien väliseen aggregoitumiseen, mutta niillä on vain pieni vaikutus optoelektronisiin ominaisuuksiin.¹⁹ Akseptorit ovat rakenteeltaan täysin konjugoituneita ja kartion muotoisia. Tällä geometrialla pyritään vähentämään molekyylien välistä aggregoitumista ja parantamaan yhdisteen liukoisuutta. Yleisesti SubPc-ryhmää käytetään donorimateriaalina, mutta se toimii myös akseptorina, kun siihen liitetään elektroneja puoleensavetävät ryhmät. PDI-ryhmät ovat elektroneja puoleensavetäviä ja on havaittu, että PDI-ryhmän käyttö SubPc-keskuksen kanssa laajentaa absorptiospektriä.¹⁹ Lisäksi fuusioituneista renkaista koostuva täysin konjugoitunut rakenne degeneroi LUMO-energiatilaa,

mikä tekee näistä akseptorimateriaaleista paremmin yhteensopivia yleisesti käytettyjen donorimateriaalien kanssa.¹⁹

Kuvassa 11 on esitetty akseptoreiden **14** ja **15** rakenteet, sekä geometria. Kulma θ on PDI-ryhmän ja kartion kärjen välinen kulma. Akseptorilla **14** kulma θ sai arvon $24,5^\circ$ ja akseptorilla **15** arvon 25° .¹⁹



Kuva 11: SubPcPDI3-Cl ja SubPcPDI3-OC₆H₄^tBu akseptorimateriaalien rakenteet ja geometria.

Molemmilla akseptorimateriaaleilla havaittiin olevan yleisimpien donorimateriaalien kanssa yhteensopivat HOMO- ja LUMO-energiatilat, sekä absorptiospektrit. Materiaalit kestivät myös korkeita lämpötiloja ja niiden HOMO:n ja LUMO:n väliset energiaerot olivat melko pienet suhteessa muihin SubPc-pohjaisiin materiaaleihin.¹⁹ Tutkimuksessa havaittiin, että akseptorilla **14** ilmeni vähemmän rekombinaatiota ja oli paremmat varauksenkuljetusominaisuudet. Täten mitattu tehon arvo on korkeampi kuin akseptorilla **15**.¹⁹

Taulukossa 4 on esitetty korkeimmat akseptorimateriaalien **14** ja **15** saavuttamat tehon arvot.

Taulukko 4: SubPcPDI3-Cl- ja SubPcPDI3-OC₆H₄^tBu-pohjaisten kennojen tehon arvoja

Akseptorimateriaali	Donorimateriaali	FF (%)	PCE (%)
SubPcPDI3-Cl (14)	PBDBT-2F	55,04	7,53
SubPcPDI3-OC ₆ H ₄ ^t Bu (15)	PBDBT-2F	42,02	4,63

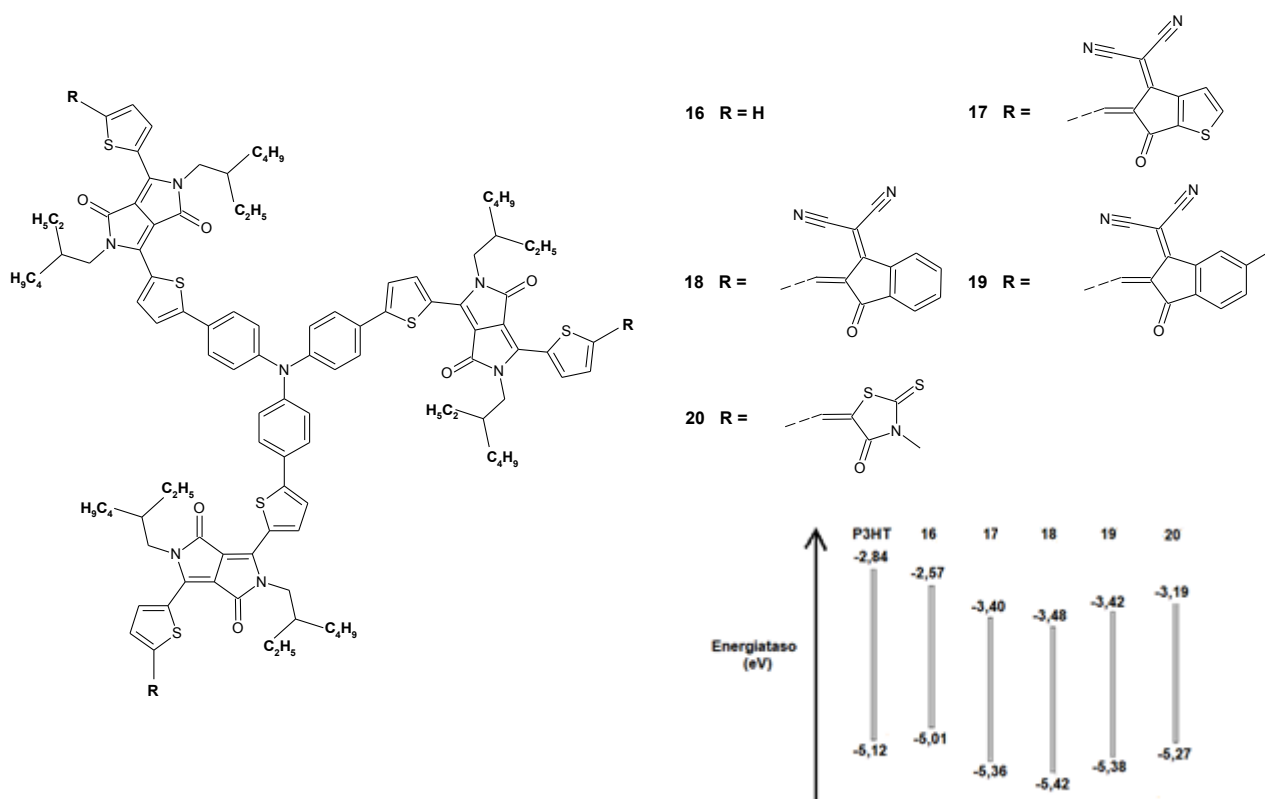
3.1.3. "Star-shaped"- akseptorit

Vuonna 2012 Lin tutkimusryhmineen valmisti ensimmäisen kolmiulotteisen ei-fullereenipohjaisen akseptorimateriaalin S(TPA-DPP) (**16**). Tämä akseptori on geometrialtaan tähden muotoinen ja koostuu trifenyylimiamiini-donorikeskuksesta ja kolmesta diketopyrrolopyrroli-akseptoriryhmästä.²⁰ Tähden muotoisella kolmiulotteisella rakenteella pyritään vähentämään molekyylien välistä aggregoitumista ja tehostamaan absorptiota. Kennolle, jonka orgaaninen aktiivikerros koostui akseptorista **16** ja P3HT donorimateriaalista mitattiin korkea jännitteen teoreettinen maksimiarvo (U_{oc}). Korkea U_{oc} (1,18 V) selittyy akseptorin LUMO-energiatilan ja donorin HOMO-energiatilan korkeasta energiaerosta (1,15 eV). Lisäksi akseptorimateriaalin havaittiin kestävän korkeita lämpötiloja ja sillä oli vahva absorptio. Edellä mainituista hyvistä ominaisuuksista huolimatta kennolle mitattiin matalat tehon arvot, mikä johtui akseptorimateriaalin heikosta varauksenjohtokyvystä. Korkein mitattu tehonarvo kennolle, jota lämpökäsiteltiin 150 °C:ssa 10 minuuttia oli 1,20%.²⁰

Vuonna 2019 Ans tutkimusryhmineen suunnitteli ja valmisti akseptorin **16** pohjalta neljä uutta akseptorimateriaalia: **17**, **18**, **19** ja **20**. Akseptoreissa diketopyrrolopyrroli-ryhmiin on liitetty ryhmät 2-(5-methylene-6-oxo-5,6-dihydrocyclopenta-b-thiophen-4-ylidene)malononitrile (**17**), 2-(2-methylene-3-oxo-2,3-dihydroinden-1-ylidene)malononitrile (**18**), 2-(5-methyl-2-methylene-3-oxo-2,3-dihydroinden-1-ylidene)malononitrile (**19**) ja 3-methyl-5-methylene-thioxothiazolidin-4-one (**20**).²¹ Näillä ryhmillä pyrittiin vaikuttamaan materiaalin optisiin ja elektronisiin ominaisuuksiin, kuten HOMO:n ja LUMO:n väliseen energiaeroon, absorptioon ja jännitteen teoreettiseen maksimiarvoon.

Yhdisteille **17–20** mitattiin akseptoria **16** matalammat HOMO:n ja LUMO:n väliset energiaeron arvot, joista akseptorilla **18** arvo oli matalin. Merkittävimmät energiaeroon vaikuttavat ominaisuudet näillä akseptoreilla olivat akseptoriryhmän kyky vetää puoleensa elektroneja ja konjugaatio. Esimerkiksi akseptorilla **19** metyyliiryhmä luovuttaa elektronitheyttä ja todennäköisesti tästä syystä sen energiaero on korkeampi, kuin akseptorilla **18**. Akseptorilla **20** on taas uusista akseptoreista korkein energiaeron arvo, koska sen akseptoriryhmän konjugoitunut rakenne on lyhyin. Akseptoreilla energiaero pienimmästä suurimpaan on

18<19<17<20<16.²¹ Kuvassa 12 on esitetty yhdisteiden **16–20** rakenteet ja energiatasot.



Kuva 12: Akseptoreiden **16–20** rakenteet ja energiatasot.

Tutkimuksessa havaittiin, että akseptoriryhmien kyky vetää elektroniheyttä puoleensa vaikuttaa myös absorptioon. Elektroniheyttä puoleensavetävien akseptoriryhmien johdosta yhdisteille **17–20** mitattiin akseptoria **16** korkeammat maksimiabsorptio arvot. Maksimiaallonpituudet uusille akseptoreille olivat alueella 696–753 nm, kun akseptorilla **16** mitattu maksimiaallonpituus oli 585,5 nm. Akseptorin **18** akseptoriryhmällä on voimakkaimmat elektroneja puoleensavetävät ominaisuudet ja sillä onkin korkein maksimiabsorptio. Akseptoreilla maksimiabsorptio pienimmästä suurimpaan on **16<20<19=17<18.**²¹

Matala donorimateriaalin HOMO-energiatila ja korkea akseptorimateriaalin LUMO-energiatila johtaa korkeampiin jännitteen teoreettisiin maksimiarvoihin (U_{oc}) orgaanisessa aktiivikerroksessa. Kennoille, joissa käytettiin uudempia akseptorimateriaaleja, mitattiin U_{oc} -arvot 1,72 (**17**), 1,64 (**18**), 1,70 (**19**) ja 1,93 V (**20**).²¹

Vuoden 2019 tutkimuksessa ei otettu kantaa uusien akseptorimateriaalien saavuttamiin tehon arvoihin, mutta ottaen huomioon parannukset optisissa ja elektronisissa ominaisuuksissa, yhdisteistä **17–20** voisi olla mahdollista valmistaa tehokkaampia kennoja, kuin akseptorista **16**.

4. YHTEENVETO

Orgaanisten aurinkokennojen hyvät ominaisuudet, kuten suhteellisen halvat tuotantokustannukset, läpinäkyvyys, ohut rakenne ja taipuisuus tekevät niistä mielenkiintoa herättävän tutkimuskohteen. Kennoja voisi käyttää esimerkiksi sisustuselementteinä ja ikkunoiden pinnoitukseen.

Tässä tutkielmassa on käsitelty vain pieni osa kaikista niistä ei-fullereenipohjaisista akseptorimateriaaleista, joita on valmistettu. Lisäksi julkaistaan paljon uusia tutkimuksia, joissa on kehitetty täysin uudenlaisia akseptorimateriaaleja tai muokattu tuttuja rakenteita tehokkaammiksi. Yksi suurimmista haasteista materiaalien kehityksessä on löytää tasapaino haluttujen ominaisuuksien ja näistä aiheutuvien ei-haluttujen ominaisuuksien välille. Esimerkiksi ryhmä, joka parantaa varauksenkuljetusominaisuuksia saattaa heikentää kennon teoreettista virran maksimiarvoa ja täten johtaa heikkoon tehoon. Orgaanisten aurinkokennojen kehitys on siis vielä tarpeellista, mutta uudet innovaatiot ei-fullereenipohjaisissa akseptorimateriaaleissa, kuten FREA-rakenne, on vienyt kehitystä merkittävästi eteenpäin.

5. VIITTEET

-
1. H. Wang; J. Cao; J. Yu; Z. Zhang; R. Geng; L. Yang; W. Tang, *J.Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 4313
 2. T. L. Benanti; D. Venkataraman, *Photosynth. Res.*, **2006**, 87, 73
 3. M. Dosmailov; L.N. Leonat; J. Patek; D. Roth; P. Bauer; M.C. Scharber; N.S. Sariciftci; J.D. Pedarnig, *Thin Solid Films*, **2015**, 591, 97
 4. M. Morsli; J. C. Bernede; L. Cattin; F. Dahou; A. Khelil, *Energy Procedia*, **2012**,
 5. T. Ameri; G. Dennler; C. Lungenschmied; C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 347
 6. E. M. Speller; A. J. Clarke; J. Luke; H. Ka Hin Lee; J. R. Durrant; N. Li; T. Wang; H. Cheng Wong; J. Kim; W. Chung Tsoi; Z. Li, *J. Mater. Chem. A.*, **2019**, 7, 23361
 7. G. Bernardo; M. Melle-Franco; A. L. Washington; R. M. Dalgliesh; F. Li; A. Mendes; S. R. Parnell, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 4512
 8. Y. Lin; T. Li; F. Zhao; L. Han; Z. Wang; Y. Wu; Q. He; J. Wang; L. Huo; Y. Sun; C. Wang; W. Ma; X. Zhan, *Adv. Energy. Mater.*, **2016**, 6, 1600854
 9. Y. Lin; J. Wang; Z. G. Zhang; H. Bai; Y. Li; D. Zhu; X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 1170
 10. S. Dai; T. Li; W. Wang; Y. Xiao; T. K. Lau; Z. Li; K. Liu; X. Lu; X. Zhan, *Adv. Mater*, **2018**, 30, 1706571
 11. B. Kan; Y. Q. Q. Yi; X. Wan; H. Feng; X. Ke; Y. Wang; C. Li; Y. Chen, *Adv. Energy. Mater.*, **2018**, 8, 1800424
 12. G. Cai; P. Xue; Z. Chen; T. Li; K. Liu; W. Ma; J. Lian; P. Zheng; Y. Wang; R. P. S. Han; X. Zhan, *Chem. Mater.*, **2018**, DOI:10.1021/acs.chemmater.8b04668
 13. M. Luo; C. Zhao; J. Yuan; J. Hai; F. Cai; Y. Hu; H. Peng; Y. Bai; Z. Tan; Y. Zou, *Mater. Chem. Front.*, **2019**, 3, 2483
 14. V. Savikhin; L. K. Jagadamma; L. J. Purvis; I. Robertson; S. D. Oosterhout; C. J. Douglas; I. D.W. Samuel; M. F. Toney, *iScience*, **2018**, 2, 182
 15. S. Li; W. Liu; M. Shi; J. Mai; T. Lau; J. Wan; X. Lu; C. Li; H. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, 604
 16. G. Sivakumar; D. R. Bernardo; P. E. Marchezi; A. F. Nogueira, *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, 240, 122176

-
17. L. Wu; L. Xie; H. Tian; R. Peng; J. Huang; B. Fanady; W. Song, S. Tan; W. Bi; Z. Ge, *Sci. Bull.*, **2019**, 64, 1087
18. K. Liu; X. Xu; J. Wang; C. Zhang; G. Ge; F. Zhuang; H. Zhang; C. Yang; Q. Peng; J. Pei, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 24389
19. T. Huang; H. Chen; J. Feng; A. Zhang; W. Jiang; F. He; Z. Wang, *ACS MaterialsLett.*, **2019**, 1, 404
20. Y. Lin; P. Cheng; Y. Li; X. Zhan, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 4773
21. M. Ans; J. Iqbal; B. Eliasson; M. J. Saif; H. M. A. Javed; K. Ayub, *J. Mol. Model.*, **2019**, 25, 129