

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05661

研究課題名(和文)ドメイン及び界面制御を指向したブロック共重合体の創製と有機薄膜太陽電池への展開

研究課題名(英文) Synthesis of block copolymers and application to photovoltaic device with controlled domain orientation and interface

研究代表者

荻野 賢司 (Ogino, Kenji)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10251589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：自己凝集しやすく増感作用などを示す 共役系色素部位を結合部位に配置した、p型半導体であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)及び電気的に不活性な汎用高分子を構成単位に含む新規のブロック共重合体を設計・合成した。ブロック共重合体とn型半導体であるフラーレン誘導体との複合膜を有機薄膜太陽電池の活性層へと展開した。相分離したドメインのサイズや方向性を制御するとともに接合部に配置した 共役系色素によりpn界面に新たな機能を付与できた。ブロック共重合体の構造、薄膜の階層構造及び素子特性の関連を明らかにし、太陽電池の高効率化のための分子設計の新しいコンセプトを見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：Novel block copolymers containing poly(3-hexylthiophene), electrically inert polymer, and conjugated chromophore at the junction, which possesses self-assembly and photosensitizing ability were designed and synthesized. Photovoltaic devices based on the composites consisting of synthesized block copolymer as a p-type semiconductor and fullerene derivative as n-type one were fabricated. The size and orientation of phase separated domains were controlled, and the chromophore at the junction point afforded the novel functions to the p-n interface. The relationship between chemical structure and device characteristics including the hierarchical structure of thin film was elucidated. Novel concept of molecular design for the improvement of photovoltaic performance was proposed.

研究分野：有機材料化学

キーワード：ブロック共重合体 界面制御 有機薄膜太陽電池 正孔移動度 ドメイン配向 剛直アモルファス領域

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、p型のポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)とn型のフルレニ誘導体(PCBM)の複合膜を利用する素子が標準的である。この系では図1に示すように、薄膜中ではバルクヘテロ構造と呼ばれる両者が相分離した構造をとっていることが知られている。ナノレベルの相分離は、界面積を増大させ電荷分離効率の向上が見込まれるが、電荷の輸送経路が不明瞭で再結合等により、変換効率を低下させていると考えられている。光合成システムのように方向性、サイズが制御された相分離構造を綿密な設計のもとで構築できれば、この分野での大きなブレークスルーとなる。

2. 研究の目的

本申請課題では、1)図1に示したようなPDI単位を接合部に配置し、PDMSやPSなどの不活性ブロックの組成が異なるいくつかのブロック共重合体の合成法を確立する(図1ではPDMS単位を含む共重合体のみを示している)。合成に際しては、分子量、組成比などを十分に考慮して分子設計する。組成比はマイクロ相分離の形態に、分子量はドメインのサイズに影響を与えるからである。2)合成したp型のブロック共重合体とn型のフルレニ誘導体とのブレンド物から、薄膜を形成し、その相分離の形態と高分子の構造との関係を明らかにする。相分離の形態と方向制御については、垂直配向のラメラ構造やシリンダー構造を得ることに焦点を絞り、この構造を得るための製膜条件(溶媒など)薄膜形成後の後処理(熱処理、溶媒アニールなど)条件についても検討する。3)垂直配向構造が確認された場合、光電変換素子を作製し垂直配向の優位性を確認する。4)以上の検討項目に対して、薄膜の形態、素子特性(変換効率など)素子寿命の観点から、材料、素子作製プロセスを最適化する。得られた成果は学会発表、原著論文等で公開し、この分野における新しい分子設計のコンセプトを提案する。

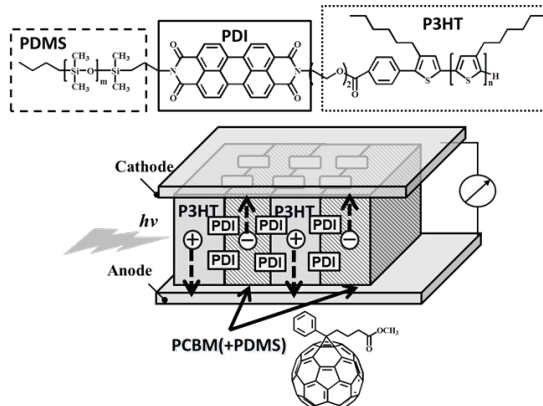


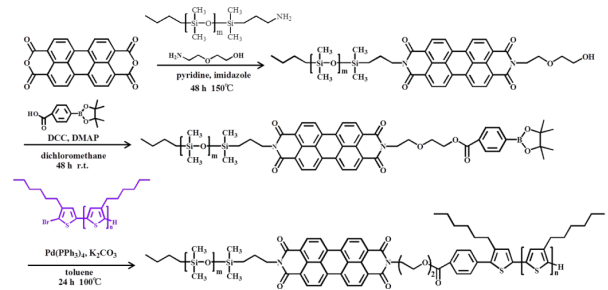
図1 本課題で提案する新規ブロック共重合体の構造例と薄膜の構造

3. 研究の方法

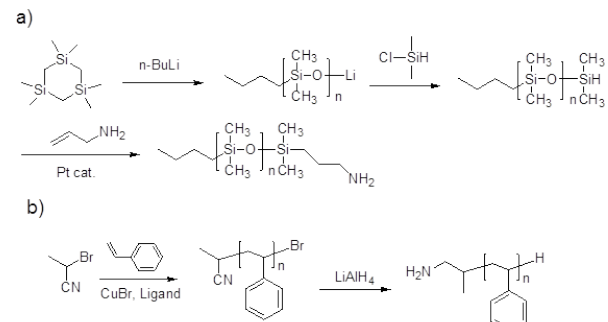
1) 新規ブロック共重合体の合成

PDMSをセカンドブロックとしたブロック共重合体については右のスキーム1に従い、組成の異なる共重合体を合成する。様々な分子量の末端アミノ基を有するPDMSは、アニオン重合、アリルアミンとのヒドロシリル化反応により合成する(スキーム2)。片末端臭素のP3HTは既報に従って合成する。非対称ペリレンジイミドはワンポットで合成した後、溶解性の違いを利用して分別する。これをホウ酸エステルとした後、片末端臭素のP3HTとの鈴木カップリングで目的のブロック共重合体を合成する。GPC、NMR等で構造を確認する。

また、PSをセカンドブロックに用いた共重合体の合成に用いる末端アミノ基を含むPSをスキーム2に従って合成する(シアノ基末端のPSを原子移動ラジカル重合で合成した後、還元する)。ブロック共重合体の合成に関してはPDMSの場合と同様である。



スキーム1 新規ブロック共重合体の合成



スキーム2 末端アミノ基を有する高分子の合成 a)PDMS、b)PS

4. 研究成果

(1) P3HT-PDI-PDMSの合成

P3HT-BrとPDMS-PDI-BEを使用し、鈴木・宮浦カップリング反応によりP3HT-PDI-PDMSを合成した。P3HT-PDI-PEOの合成と同様に、PDMSとPDIの合計の重量比が10wt%程度(PEO重量比6.9wt%、PDI重量比2.8wt%)となるようにP3HT-PDI-PEOの合成を行った¹H-NMR測定の結果を図2に示す。perylene環由来のピークi、hが現れ、P3HTとPDMS間へのPDIジャンクションの導入を確認した。NMRスペクトルよりブロック共重合体中のPDMSおよびPDIの重量比を算出したところ、PDMS 6.7wt%、PDI 2.3wt%となりほぼ計算値通りとなった。

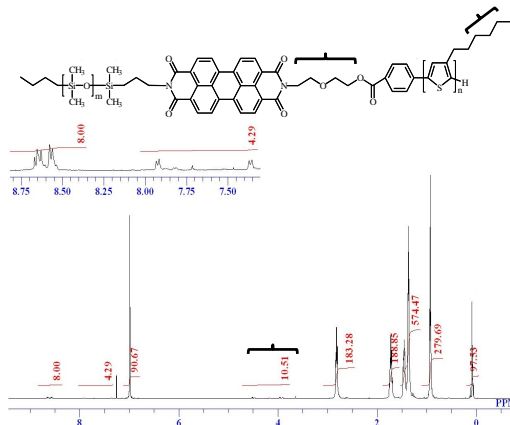


図2 P3HT-PDI-PDMSの¹H-NMRスペクトル

(2) UV-Vis測定による光学特性の評価

P3HTおよびブロック共重合をchloroformに溶かした溶液状態(0.01 mg/mL)、または薄膜状態でUV-Visスペクトルを測定した。

溶液状態ではP3HTとP3HT-b-PDMSでは吸収波長に大きな違いはなく、最大吸収波長は460 nmであった。この吸収はP3HTのπ-π*遷移によるものである。吸収強度に注目すると、P3HTよりもP3HT-b-PDMSの方が大きく、PDMSの重量比が増大するにつれ吸収強度が増大する傾向があった。これはP3HT-b-PDMSは溶解性が高く、一方P3HTは溶解性が低かったので測定溶液の濃度に誤差が生じていたことが要因だと考えられる。

P3HT-PDI-PEOとP3HT-PDI-PDMSでは470 nmと530 nmにP3HT、P3HT-b-PDMSでは観測されなかった吸収がみられ、この吸収波長はperylene diimideの吸収ピークと一致することからブロック共重合体中のPDIの吸収であると考えられる。また600 nm付近の吸収がP3HT、P3HT-b-PDMSと比較して強い強度で観測された。600 nm付近の吸収はP3HTのchloroform溶液にacetonitrileなどの貧溶媒を加えると観測されるピークであり、P3HT分子の凝集に由来する[3]。P3HT分子が分散している溶液中ではみられないピークだが、P3HT-PDI-PEOおよびP3HT-PDI-PDMS一部の分子が密に集まりスタックしていることが示唆された。

薄膜試料では溶液試料に比べてπ-π*遷移に由来する吸収波長が530 nmにレッドシフトした。薄膜状態ではP3HT分子が密に集まっており芳香環がπ-π*スタッキングし、電子雲による疑似的な共役形を形成する。

この分子鎖間相互作用によって安定化し、励起に必要なエネルギーが小さくなるため、最大吸収波長がレッドシフトしたと考えられる。560 nm, 610 nm付近の長波長側に観測された2つのピークはπ-π*スタッキングに由来する。P3HT-b-PDMSにおいてもπ-π*スタッキング由来の吸収が観測されたことから2ndブロックがP3HTのスタッキングの阻害にならないことが示唆された。また熱アニリング後では若干ではあるが吸収強度が増加し

た。

P3HT-PDI-PEOおよびP3HT-PDI-PDMS薄膜では、PDIの吸収に比べP3HTの吸収が非常に大きいのでPDI由来の吸収は観測できなかった。P3HTやP3HT-b-PDMSと比較して、吸収スペクトルに大きな違いはないが、π-π*スタッキングに由来する吸収の強度が若干大きくなった。

(3) DSC測定による熱的特性の評価

P3HTとP3HT-b-PDMSに関して結果を比較する。P3HTでは231付近に融点が観測されたが、ブロック共重合体では2つの融解ピークが現れ、P3HTの融点付近に加え240付近にも融点が観測された。このことからP3HT-b-PDMSにおいて相分離構造の形成が示唆された。同じく非晶性の2ndブロックを組み込んだP3HT-b-P3EHTでも2つの融解ピークが観察されており、2つの融点が表れたのは非晶性部位が固体と液体の中間層を形成していることに起因すると考えられる。結晶化温度はP3HTの197に対してP3HT-b-PDMSではPDMSの重量比の増大に伴い、198(3.5%)、195(5.4%)、189(9.6%)と低い値になった。また、P3HT-b-PDMSの結晶化ピークはシャープであることから、結晶化度や結晶サイズの違いが生じていると思われる。

P3HT-PDI-PEOとP3HT-PDI-PDMSに関してP3HT-b-PDMSと同様に2つの融解ピークが現れ、相分離構造の形成が示唆された。しかしながらP3HT-b-PDMSと比較して大きな特徴の変化は観測されず、PDIジャンクションを導入したことによる熱的特性への影響はみられなかった。また、P3HT-PDI-PEOにおいて結晶性のPEO由来の融点(45)は観測されなかった。今回の測定では27までしか冷却せず、PEOの重量比も小さかったのでPEOの結晶は形成されなかったと考えられる。

表1 合成したポリマーの熱的特性

polymer	T_m (°C)		T_c (°C)
	T_1	T_2	
P3HT	231	-	197
P3HT-b-PDMS(3.5%)	228	242	198
P3HT-b-PDMS(5.4%)	226	238	195
P3HT-b-PDMS(9.6%)	227	242	189
P3HT-PDI-PEO	232	240	198
P3HT-PDI-PDMS	226	238	190

(4) P3HT:PCBM素子とP3HT-b-PDMS:PCBM素子の性能の比較

有機薄膜太陽電池の素子性能を比較した結果、従来のP3HTを使用した素子の変換効率が2.45%であるのに対して、新規に合成したP3HT-b-PDMSを使用した素子では2.8%を超える変換効率が得られた。P3HT-b-PDMS:PCBM素子ではブロック共重合体中のPDMSの重量

比が増大するにつれ変換効率が向上する傾向があり、PDMS の重量比 9.6%において最高値の変換効率 3.24%を示した。I-V 特性に注目すると変換効率の向上は主に短絡電流密度の増大により達成されたことが分かる。PDMS は不活性ポリマーであるため電荷輸送能や太陽光の吸収を有しておらず、短絡電流密度の増大には寄与しない。したがって、短絡電流密度の増大はブロック共重合体を使用したことによるブレンド系の相分離構造の変化に起因しており、P3HT-b-PDMS:PCBM ブレンド薄膜において熱アニリングを施した際に電荷分離および電荷輸送に適した構造の形成が示唆された。

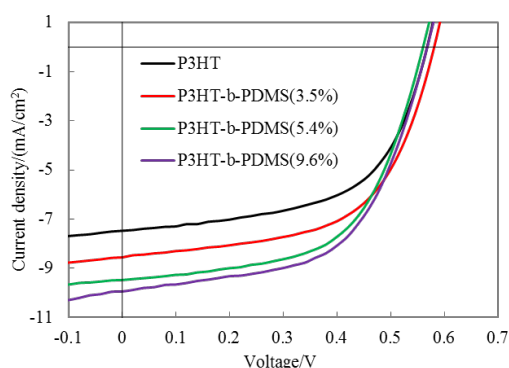


図3 作製した素子の電流-電圧特性

(5) PDI ジャンクション有無での素子性能の評価

P3HT-b-PEO:PCBM 素子は先行研究で作製したものであるため、本研究で作製した P3HT-PDI-PEO:PCBM 素子との比較は厳密には行えないが、P3HT-b-PEO よりも P3HT-PDI-PEO を使用した素子で高い変換効率を得られた。素子性能に注目すると変換効率の向上は短絡電流密度の増大に起因する。PDI ジャンクションの導入に伴い短絡電流密度が 0.63 mA/cm² 向上したことから PDI ジャンクションが色素増感として機能している可能性が示唆された。しかしながら、P3HT:PCBM 素子の変換効率と比較すると P3HT-PDI-PEO:PCBM 素子では P3HT-b-PEO:PCBM 素子と同様に 1% 近く低い値となってしまった。1-9 において述べた通り PEO は PCBM との親和性が悪いため PCBM の凝集が生じ、P3HT と PCBM の界面の面積が小さくなっている可能性がある。そのため、PDI が P3HT/PCBM の界面に存在し色素増感により電荷発生量の増大に寄与しても、変換効率への寄与が大きい P3HT と PCBM 間での電荷分離効率が悪いため素子性能は低い値になってしまったと考えられる。

P3HT-b-PDMS を使用した素子においても PDI ジャンクションを導入することで素子性能が向上した。変換効率は P3HT-b-PDMS:PCBM 素子の 3.24% に対して、P3HT-PDI-PDMS:PCBM 素子では 3.52% の変換効率を示し、本研究において最高値を達成した。素子の性能に注目すると、PDI ジャンクションの導入に伴い短

絡電流密度が 0.54 mA/cm² 増大し、PDI が色素増感として機能していることが示唆された。この結果より、ブロック共重合体のジャンクションに PDI を導入することで PDI が高確率で P3HT と PCBM 界面に偏在していることが示唆された。開放電圧の値は P3HT-b-PDMS:PCBM 素子では PDMS の重量比に関わらず開放電圧は 0.57 V 前後であったが、P3HT-PDI-PDMS:PCBM では 0.61 V を示した。開放電圧の改善は P3HT:PCBM:dye の 3 成分系ではみられない特性であり、色素をブロック共重合体のジャンクションに導入したことで開放電圧に何らかの影響を及ぼしたと考えられる。また、PDI は平面性の高くパッキング形成に有利であるため、ブロック共重合体とりわけ P3HT のスタッキング形成にも影響を与えモルフォロジーの変化に寄与している可能性がある。

表2 デバイスの光電変換特性

polymer	Composition		V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
	2nd Block (wt%)	PDI (wt%)				
P3HT	0	0	0.57	7.47	0.57	2.45
P3HT-b- PEO ^[2]	9.3	0	0.52	5.99	0.47	1.46
P3HT- PDI-PEO	7.2	2.8	0.57	6.62	0.43	1.61
P3HT-b- PDMS	9.6	0	0.57	9.94	0.57	3.24
P3HT- PDI-PDMS	6.7	2.3	0.61	10.48	0.55	3.52

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Fabrication of Completely Polymer-Based Solar Cells with p- and n-Type Semiconducting Block Copolymers with Electrically Inert Polystyrene, Tomita, Eri; Kanehashi, Shinji; Ogino, Kenji, *Materials*, **11** (3), 343 (12 pages) (2018), doi:10.3390/ma11030343 (査読有)

Microfluidic Fabrication of Morphology-Controlled Polymeric Microspheres of Blends of Poly(4-butyltriphenylamine) and Poly(methyl methacrylate), Yoshida, Saki; Kikuchi, Shu, Kanehashi, Shinji; Okamoto, Kazuo; Ogino, Kenji, *Materials*, **11** (4), 582 (11 pages) (2018),

doi:10.3390/ma11040582 (査読有)

Incorporation of benzothiadiazole

moiety at junction of polyfluorene-polytriarylamine block copolymer for effective color tuning in organic light emitting diode, Kim, Kyusun; Inagaki, Yohei; Kanehashi, Shinji; Ogino, Kenji, *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, **134** (41), 45393 (9 pages) (2017),

DOI: 10.1002/app.45393 (査読有)

Synthesis of polyfluorene-polytriarylamine block copolymers with light-emitting benzothiadiazole moieties: effect of chromophore location on electroluminescent properties, Kim, Kyusun; Inagaki, Yohei; Kanehashi, Shinji; Ogino, Kenji, *POLYMER JOURNAL*, **49** (10), 721-728 (2017),

DOI: 10.1038/pj.2017.40 (査読有)

Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(dimethylsiloxane) for photovoltaic application, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ando, Takeshi Shimomura, Kenji Ogino, *Polymer*, **92**, 125-132 (2016),

doi:10.1016/j.polymer.2016.03.092 (査読有)

〔学会発表〕(計 11 件)

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)とポリスチレンから成るブロック共重合体の半導体特性、富田恵里、峯岸和司、金揆善、兼橋真二、荻野賢司、平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会、2017 年 11 月 1 日、2 日(宮崎、フェニックス・シーガイア・リゾート、シーガイアコンベンションセンター)

Syntheses and applications of semiconducting block copolymer: Nanostructure control of optoelectronic devices (keynote speak), Kenji Ogino, The 6th International Conference on Nanostructures, Nanomaterials and Nanoengineering 2017 (ICNN 2017), Tokyo (Morito Memorial Hall, Tokyo University of Science), October 26-29 (2017)

電氣的に不活性なポリスチレンと p 型または n 型半導体成分から成るブロック共重合体の特性評価と有機薄膜太陽電池への応用、富田恵里、峯岸和司、金揆善、兼橋真二、荻野賢司、第 66 回高分子討論会、2017 年 9 月 20 日~22 日(愛媛、愛媛大学城北キャンパス)

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を成分とするブロック共重合体の構造解析と物性評価、荻野賢司、富田恵里、金揆善、兼橋真二、第 66 回高分子討論会、2017 年 9 月 20 日~22 日(愛媛、愛媛大学城北キャンパス)

Fabrication of all-polymer solar cells with controlled nanostructure utilizing block copolymers, Eri Tomita, Shinji Kanehashi, Kenji Ogino, The 14th Asia Textile Conference (ATC14), Hong Kong

(The Hong Kong Polytechnic University), June 27-30 (2017)

Synthesis of Low-band gap block-copolymer and evaluation of the performance as a hole-transporting material of organic solar cells, Sicong Qian, Shinji Kanehashi, Kenji Ogino, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka(Fukuoka International Congress Center), December 13-16 (2016)

有機薄膜太陽電池を指向したチオフェン系ブロック共重合体の合成と物性評価、関理貴、荻野賢司、平成 28 年繊維学会秋季研究発表会、2016 年 9 月 20,21 日(米沢、山形大学米沢キャンパス)

共通ブロック部を導入したドナー及びアクセプター材料を利用した All-polymer 太陽電池の作製及び評価、富田恵里、兼橋真二、荻野賢司、平成 28 年繊維学会秋季研究発表会、2016 年 9 月 20,21 日(米沢、山形大学米沢キャンパス)

ナノ構造制御を指向した All-polymer 太陽電池の作製及び評価、富田恵里、兼橋真二、荻野賢司、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 25-27 日(神戸、神戸国際会議場・展示場)

All-polymer 太陽電池への利用を指向したブロック共重合体の合成と構造解析、富田恵里、兼橋真二、荻野賢司、16-1NMR 研究会(高分子学会)、2016 年 5 月 13 日(横浜、理化学研究所、横浜キャンパス)

ポリジアセチレン/ブロック共重合体コンポジットの相分離構造の観察、橋爪透、宮崎祐樹、荻野賢司、平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会、2015 年 10 月 22-23 日(京都、京都工芸繊維大学)

環状トリフェニルアミンの物性および構造的評価、大畑諒介、荻野賢司、宮石裕子、中村博、平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会、2015 年 10 月 22-23 日(京都、京都工芸繊維大学)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ;

<http://web.tuat.ac.jp/~oginolab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荻野賢司 (OGINO, Kenji)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10251589