

平成22年 4月 19日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20850014
 研究課題名（和文） ポリ（ヘキシルチオフェン-*b*-スチレン誘導体）の合成と有機薄膜太陽電池への応用
 研究課題名（英文） Synthesis of poly(3-hexylthiophene)-*b*-polystyrenes and their application to photovoltaic cells
 研究代表者
 東原 知哉 (HIGASHIHARA TOMOYA)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：50504528

研究成果の概要（和文）：シリコンに代わる有機物からなる次世代低コスト太陽電池の創製を目的とした。太陽電池の心臓部である光電変換層にナノレベルの規則正しい構造を与えることで、高効率化を図るアプローチを採用した。具体的には、精密重合法を用い、*p*型有機半導体であるポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)及びポリスチレン誘導体からなる共重合体の合成に初めて成功した。得られたポリマーは、フィルム状態で10-15nmの幅の周期構造を持つナノファイバー状の形態を示すことが明らかとなった。また、*n*型有機半導体であるPCBMとの複合膜を用いた太陽電池デバイスを作製・評価したところ、高い光電変換効率2.8%を達成した。

研究成果の概要（英文）：New coil-rod-coil ABA triblock copolymers containing poly(3-hexylthiophene) and polystyrene derivatives have been newly synthesized by the combination of quasi-living Grignard metathesis and living anionic polymerization. The obtained block copolymer films show periodic nanofibril morphology with 10-15 nm in widths. The photovoltaic cell device employing a similar block copolymer, P3HT-*b*-poly(3-phenoxyethylthiophene), achieved high power conversion efficiency of 2.8%.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ブロック共重合体、導電性高分子、精密合成、有機薄膜太陽電池、光学電子材料

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池はシリコン系太陽電池に代わる次世代エネルギーデバイスの一つとして注目を集めている。クリーンで無尽蔵の太陽エネルギー利用、電子機器の軽量化の観点から実用化が切望されており、国内外で激しいエネルギー変換効率の競争が繰り広げられている。中でも、高いホール移動度と電荷移動度をそれぞれ示す完全頭尾結合型ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT) 及びフラーレン誘導体、[6,6]フェニル-C₆₁-醜酸メチルエステル(PCBM)のブレンドを用いた有機薄膜太陽電池デバイスは数多く研究されている。しかしながら、現在 3-4%の光電変換効率に留まっている。

さらなる高効率化の方針として、*p/n* ブレンドのナノ構造制御がクローズアップされている。*p*型と *n*型分子のブレンドにおいて、それぞれの分子の凝集が起これば、接触界面積の低下による電荷分離の縮小を引き起こしてしまう。逆に完全に相溶した状態では、分離電荷の再結合が頻発する。したがって、*p*型と *n*型分子が励起子の拡散長約 10nm 程度に相分離し、なおかつそれぞれのドメインが連なった規則正しいナノ構造の電荷輸送パス形成が必要である。しかし現状では、熱や溶媒によるアニーリング条件や添加剤の検討によるブレンドの相分離構造規制が中心で、再現性のある規則正しいナノ構造の制御には至っていない。

2. 研究の目的

- (1)変換効率向上のための基礎技術として、P3HT 鎖を有する新規ブロック共重合体の合成、それらの薄膜における厳密なナノ構造制御の可能性の検証を目的とする。
- (2)得られるブロック共重合体を光電変換層に用いた有機薄膜太陽電池のデバイス作製と光電変換効率の同定を検討する。

3. 研究の方法

(1)Grignard メタセシス重合法により、鎖末端に 1, 1-ジフェニルエチレン(DPE)を有する P3HT の合成(DPE-P3HT-DPE)を行った。得られたポリマーの一次構造は、GPC、NMR、MALDI-TOF マススペクトル測定により同定した。

(2)(1)で得られた DPE-P3HT-DPE とスチレン誘導体のリビングアニオンポリマーを付加反応させ、新規 Coil-rod-coil 型 ABA トリブロック共重合体の合成を行った。得られたポリ

マーの一次構造は、GPC 及び NMR により同定した。

(3)(2)と類似構造を有する全共役ブロック共重合体を目指し、1 ポットで 2 種類のチオフェンモノマーを用いた GRIM 重合により、新 P3HT-*b*-poly(3-phenoxymethylthiophene) (P3PT)の合成を行った。得られたポリマーの一次構造は、GPC 及び NMR により同定した。

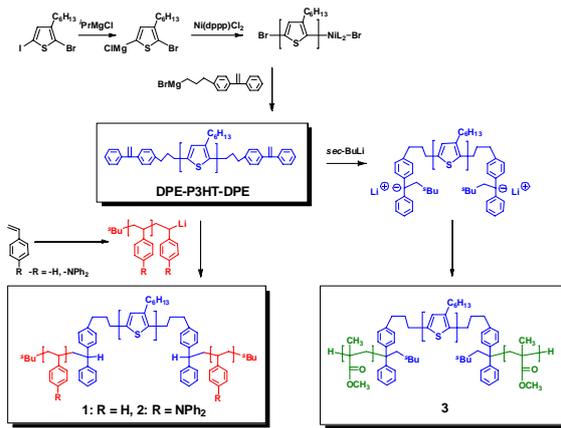
(4)得られたブロック共重合体の薄膜におけるモルフォロジーを AFM 及び TEM により観察した。

(5)有機薄膜太陽電池デバイスの作製と特性評価を行った。P3HT-*b*-P3PT 及び PCBM を光電変換層に用いた回路を作製し、擬似太陽光(AM1.5)からの照射条件下で電気特性(開放電圧(V_{oc})、短絡電流(I_{sc})、曲線因子(FF))を測定した。エネルギー変換効率は同定式; $\eta = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF / (R_n \cdot S)$ (R_n : 照射エネルギー量、 S : 有効受光面積)を用いて算出し評価した。変換効率向上のため、ブロック共重合体の分子量、P3HT の重量比、アニーリング条件等の最適化を行った。

4. 研究成果

(1)研究の主な成果

①Scheme 1 に示す合成経路に従い、ジフェニルホスフィノプロパンニッケル(II)ジクロリドを開始剤として用い、LiCl 存在下、THF 中、室温で 2-ブロモ-5-クロロマグネシオ-3-ヘキシルチオフェンの Grignard メタセシス重合を行った。1, 1-ジフェニルエチレン(DPE)を有する Grignard 試薬を過剰に加えて重合停止することにより、選択的に両末端に DPE を有する P3HT(DPE-P3HT-DPE)が得られることを初めて見出した。DPE の求核試薬に対する高反応性に着目し、DPE-P3HT-DPE と 2 当量のスチレンまたは 4-ビニルトリフェニルアミンのリビングアニオンポリマーを付加反応させることで、P3HT 及びポリスチレン(PS)またはポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)(PTPA)から成る Coil-Rod-Coil トリブロック共重合体の精密合成に成功した。一方、DPE-P3HT-DPE と *sec*-BuLi の付加反応により生ずるジアニオン型マクロ開始剤からメタクリル酸メチルをリビングアニオン重合することにより、ポリメタクリル酸メチル(PMMA-*b*-P3HT-*b*-PMMA)の合成にも成功した(Scheme 1)。いずれも目的通りの構造であることを、GPC、NMR、UV-vis スペクトル及び GPC-RALLS から確認した。



Scheme 1.

②得られたブロック共重合体の薄膜状態におけるモルフォロジー観察において、DSC と AFM より明確なマイクロ相分離構造が確認された。Figure 1 に代表的な PTPA-*b*-P3HT-*b*-PTPA 薄膜の AFM 位相像を示す。トルエン蒸気を用いた溶媒アニール処理を室温で3時間行うことで秩序構造が最適化され、明暗部がそれぞれ P3HT 及び PS ドメインに相当する約 12nm 幅のナノファイバー状のモルフォロジーが観察された。

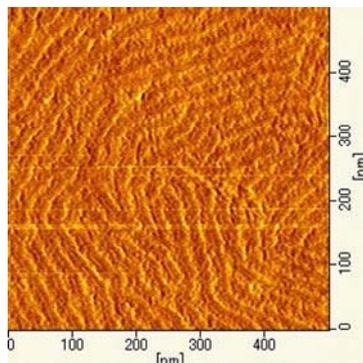


Figure 1.

③上述のブロック共重合体は、ビニルポリマーの不導体セグメントを含むため、実際の太陽電池では全共役系のブロック共重合体の起用が望ましい。そこで、「研究の方法 3(3)」に示した方法に従い、構造の明確な P3HT-*b*-P3PT を合成することに成功した。透明電極 ITO 上に正孔取出し層(PEDOT:PSS: ca. 40nm)、光電変換層 P3HT-*b*-P3PT/PCBM (1:0.7, *w:w*, ca. 100nm)、CaF (ca. 7nm)、Al (ca. 120nm) を積層して太陽電池デバイスを作製した。「研究の方法 3(5)」に示した方法に従いデバイス評価を行ったところ、 $V_{oc}=0.62$ V、 $I_{sc}=8.16$ mA/cm²、 $FF=0.56$ となり、最大変換効率は 2.8% と高水準の値が得られた。

(2)国内外の位置づけとインパクト

本研究では、一次構造の明確なブロック共重合体の規則正しいマイクロ相分離構造を太陽電池の光電変換層に利用する新しい発想から端を発している。国内外でも、最近になってようやく、類似研究がなされ始めているが、単なるホモポリマーを用いたブレンド系を用いる系がまだ圧倒的に多い。それは、既存のブロック共重合体の合成経路がかなり煩雑であり、一次構造の明確なものを得ることが困難であるからだろう。こうした背景の中、本研究では、簡便にブロック共重合体を合成出来る新手法の開発を行い、ボトムアップ的アプローチにより、分子レベルから誘発するナノ構造構築の可能性とデバイスにおける高水準の変換効率を示すことができたため、産学会に与えるインパクトは大きい。

(3)今後の展望

今回合成した P3HT 含有ブロック共重合体は導電性の低い非晶性セグメントを有するため、P3HT-*b*-P3PT を用いた場合でも、光電変換効率は最大 2.8% に留まっている。しかしながら、このようなブロック共重合体を P3HT/PCBM ブレンドにおける相溶化剤として用いれば、非晶性セグメントの重量比が下がり、変換効率を向上することができると期待される。あるいは、ブロック共重合体を規則正しいマイクロ相分離構造のテンプレートとして使用し、非晶性セグメント側を選択的にエッチングできれば、そこに生じるナノ空孔に PCBM を充填することで、絶縁層のない理想的な光電変換層の形成が期待できるだろう。こうした工夫により、近い将来、7-8% の世界最高レベルを達成することも十分期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① T. Higashihara, A. Takahashi, S. Tajima, S. Jin, Y. Rho, M. Ree, M. Ueda, Synthesis of Block Copolymers Consisting of Poly(3-hexylthiophene) and Polystyrene Segments through Ionic Interaction and Their Self-assembly Behavior., Polym. J., 42 巻, 43-50 (2010) 査読有

② T. Higashihara, M. Ueda, Living Anionic Polymerization of 4-Vinyltriphenylamine for Synthesis of Novel Block Copolymers Containing Low-polydisperse Poly(4-vinyltriphenylamine) and Regioregular

Poly(3-hexylthiophene) Segments.,
Macromolecules, 42 巻, 8794-8800 (2009) 査読有

③ C. C. Chueha, T. Higashihara, J. H. Tsai, M. Ueda, W. C. Chen, All-Conjugated Diblock Copolymer of Poly(3-hexylthiophene)-block-poly(3-phenoxyethylthiophene) For Field-Effect Transistor and Photovoltaic Applications., Org. Elect. 10 巻, 1541-1548 (2009) 査読有

④ T. Higashihara, M. Ueda, Synthesis and Characterization of A Novel Coil-rod-coil Triblock Copolymers Comprised of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and Poly(methyl methacrylate) Segments, React. Funct. Polym., 69 巻, 457-462 (2009) 査読有

⑤ T. Higashihara, K. Ohshimizu, A. Hirao, M. Ueda, Facile Synthesis of ABA Triblock Copolymer Containing Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and Polystyrene Segments via Linking Reaction of Poly(styryl)lithium., Macromolecules, 41 巻, 9505-9507 (2008) 査読有,

[学会発表] (計 6 件)

① 発表者名: 東原知哉
発表標題: Synthesis of Well-Defined Block Copolymers with Poly(3-hexylthiophene) and Poly(4-vinyltriphenylamine) Segments
学会等名: 2010 TIT-KAIST Young Scientist Symposium
発表年月日: 2010 年 3 月 5 日
発表場所: 韓国・KAIST

② 発表者名: 東原知哉、上田充
発表標題: ポリ(3-ヘキシルチオフェン)及びポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)鎖を有する新規ブロック共重合体の合成
学会等名: 第 58 回高分子討論会
発表年月日: 2009 年 9 月 17 日
発表場所: 熊本・熊本大学

③ 発表者名: 東原知哉
発表標題: Synthesis of Novel Coil-Rod-Coil Triblock Copolymers Containing Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Segments
学会等名: 19th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2009
発表年月日: 2009 年 7 月 28 日
発表場所: ポーランド・クラクフ

④ 発表者名: 東原知哉
発表標題: Synthesis of Block Copolymers Containing Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Segments and Its Application to Photovoltaic Cells
発表年月日: 2009 年 3 月 26 日
発表場所: 米国・マサチューセッツ州立大学ローウェル校
備考: 招待講演

⑤ 発表者名: 東原知哉
発表標題: Synthesis of A Novel Coil-Rod-Coil ABA Triblock Copolymer Comprised of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and Poly(methyl methacrylate) Segments
学会等名: National Meeting (ACS 化学会)
発表年月日: 2009 年 3 月 23 日
発表場所: 米国・ユタ州・ソルトレイクシティ

⑥ 発表者名: 東原知哉
発表標題: Synthesis of Coil-Rod-Coil Triblock Copolymer Comprised of Polystyrene and Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Segments
学会等名: Polycondensation
発表年月日: 2008 年 9 月 9 日
発表場所: 東京・東京工業大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東原 知哉 (HIGASHIHARA TOMOYA)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 50504528

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし