

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 11 日現在

機関番号：11501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23850004

研究課題名（和文） 全芳香族系ドナーアクセプター型ジブロック共重合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 and organic photovoltaic applications of fully conjugated donor-acceptor diblock copolymers

研究代表者 中林 千浩

(NAKABAYASHI KAZUHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30613765

研究成果の概要（和文）：フラーレン代替アクセプター材料開発を目的とし、全芳香族系ドナーアクセプター型ブロック共重合体の合成、それを用いたオールポリマー有機薄膜太陽電池創製について検討を行った。グリニヤール試薬を用いた縮合的連鎖重合法とニッケル触媒を用いたクロスカップリング反応を基として、全芳香族系ドナーアクセプター型ブロック共重合体の合成に成功した。得られたブロック共重合体は、アクセプターブロックによるアクセプター性、さらにはドナーアクセプター構造による広域に渡る光吸収性を示した。ポリ(3-ヘキシルチオフェン)/ブロック共重合体のブレンド膜を光電変換層に用いたオールポリマー有機薄膜太陽電池から最大 1.6% の変換効率を得た。以上の結果より、全芳香族系ドナーアクセプター型ブロック共重合体は、太陽電池中でアクセプター材料として有効に機能し、フラーレン代替材料として優れたポテンシャルを持つことを見出した。

研究成果の概要（英文）：Fully conjugated donor-acceptor block copolymers were synthesized for the candidate of non-fullerene acceptor materials. The obtained block copolymers showed the good acceptor and wide light-harvesting properties. The all-polymers solar cells, in which the active layers were respectively prepared from poly(3-hexylthiophene) and the obtained block copolymers as donor and acceptor materials, achieved the power conversion efficiency of 1.6%. These results demonstrated that fully conjugated donor-acceptor block copolymers had a huge potential for the non-fullerene acceptor material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：高分子合成、自己組織化、太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

近年、クリーンで無尽蔵な太陽エネルギー

を利用する有機薄膜太陽電池の開発が精力的に行われている。その典型的な構造は光電

変換層にドナー材料とアクセプター材料とのブレンド膜を用いるバルクヘテロジャンクション(BHJ)型である(図 1)。これまでに、様々なドナー材料が開発されており、それらを利用して BHJ 型有機薄膜太陽電池から 10%に迫る光電変換効率が達成されている。一方、ドナー材料とは対照的に、キャリアが電子であるアクセプター材料は環元種が本質的に不安定なために開発が遅れている。有機薄膜太陽電池に適したアクセプター材料は、実質フラレン誘導体 [6,6]フェニル-C61-醜酸メチルエステル(PCBM)のみの状況である。しかし、PCBM は (i)長波長光吸収(可視・近赤外線領域)が無い、(ii)低溶解性、(iii)スケールアップ合成・精製が困難、(iv)高価である、といった欠点を有している。有機薄膜太陽電池の一層の高効率化には、優れたドナー材料だけでなく、上記欠点を補完した優れたアクセプター材料も必要である。しかし、これまでに理想的な非フラレン系アクセプター材料開発には至っておらず、一層の研究開発が不可欠である。

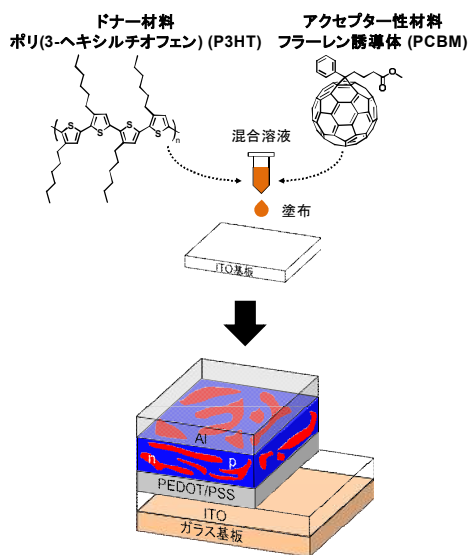


図 1. BHJ 型有機薄膜太陽電池。

## 2. 研究の目的

本研究では、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)ドナーブロックとポリナフタレンビスイミド(PNBI)アクセプターブロックから成る全芳香族系ドナーアクセプター型ブロック共重合体 P3HT-PNBI-P3HT に着目した。本コンセプトからは、ナフタレンビスイミド骨格に由来する優れたアクセプター性、ドナーアクセプター構造による優れた光吸収性などが期待できる。

本ブロック共重合体の合成、それを利用したオールポリマー太陽電池の創製が本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

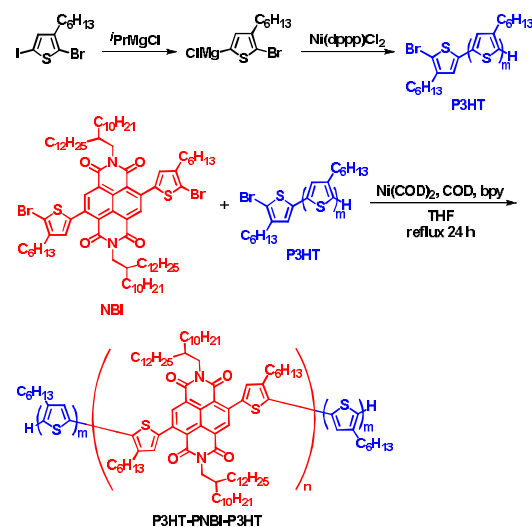
P3HT-PNBI-P3HT の合成は、グリニヤール試薬を用いた縮合的連鎖重合法とニッケル触媒を用いたカップリング反応により合成した。

太陽電池素子は、ITO 透明電極基板上に PEDOT/PSS 層、光電変換層の順で塗布製膜し、アルミニウム/カルシウム電極を真空蒸着し作製した。擬似太陽光 AM1.5G 照射下で J-V カーブを測定し、光電変換効率を算出した。

## 4. 研究成果

### ブロック共重合体の合成

グリニヤール試薬を用いた縮合的連鎖重合法によってドナーブロックとなるポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)を合成した。次に、P3HT と NBI モノマーとをニッケル触媒を用いたカップリング反応条件下で重合し、目的のブロック共重合体 P3HT-PNBI-P3HT を得た(図 2)。今回、P1 ( $M_n = 21800$ ,  $m/n = 28/8$ )と P2 ( $M_n = 26000$ ,  $m/n = 18/9$ )の 2 種類の P3HT-PNBI-P3HT を高収率(>85%)で得た。また、P3HT-PNBI-P3HT はクロロホルム、トルエン、THF 等の汎用有機溶媒に可溶であった。



	$M_n$ ( $M_w/M_n$ ) <sup>a</sup>	$M_n$ by <sup>1</sup> H NMR <sup>b</sup>	$m/n$ <sup>b</sup>
P3HT1	9400 (1.06)	4600	28/0
P3HT2	6300 (1.07)	3000	18/0
P3HT1-PNBI-P3HT1 (P1)	21800 (1.28)	18700	28/8
P3HT2-PNBI-P3HT2 (P2)	26000 (1.60)	16700	18/9

<sup>a</sup>Calculated from SEC in THF. <sup>b</sup>Calculated from <sup>1</sup>H NMR spectra.

図 2. P3HT-PNBI-P3HT の合成。

### P3HT-PNBI-P3HT の薄膜特性

P3HT-PNBI-P3HT 薄膜の光学特性を紫外/可視光吸収(UV-vis)スペクトル測定により評価した(図 3)。P3HT-PNBI-P3HT 薄膜は、~800 nm と長波長領域までの光吸収をカバー

ーしている。この UV-vis 吸収スペクトルの形状は、P3HT と PNBI ホモポリマーの吸収スペクトルを重ね合わせたものと類似していた。今回、ドナーアクセプター型ブロック構造により広域に渡る光吸収性を付与することがわかった。さらに、熱アニーリング処理によって長波長領域での光吸収性が改善し、200°C で熱アニーリングを行うと、吸収端は 900 nm にまで延びている。また、ブロック組成の異なる P2 薄膜も P1 薄膜と同様のスペクトルを示した。この優れた光吸収特性は、有機薄膜太陽電池への利用を考えた場合に、大きな利点となる。

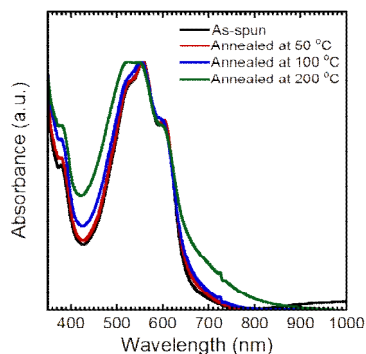


図 3. P1 薄膜の吸収スペクトル。

次に、サイクリックボルタンメトリー測定から HOMO/LUMO を算出した。P1、P2 薄膜からは P3HT ブロック、PNBI ブロックに由来の酸化波と還元波を観察した。それらを基に HOMO/LUMO = 5.6/4.3 eV を算出した。

#### オールポリマー太陽電池の特性評価

P3HT:P3HT-PNBI-P3HT ブレンド膜を光電変換層に用いてオールポリマー太陽電池を作製し、その特性評価を行った(表 1)。

表 1. 太陽電池特性評価。

Composition	Conditions (solvent/annealing)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
P3HT : P1	CB/as-spun	0.51	2.12	0.47	0.50
	CB/100 °C	0.54	3.03	0.48	0.79
	CB/200 °C	0.59	3.28	0.62	1.20
P3HT : P2	CB/as-spun	0.49	1.60	0.47	0.37
	CB/100 °C	0.53	3.53	0.39	0.74
	CB/200 °C	0.56	4.57	0.50	1.28
	DCB/200 °C	0.59	4.43	0.61	1.60

P3HT:P1 系では、光電変換層に熱アニーリング処理を行わない場合、光電変換効率は 0.5% であった。しかし、熱アニーリング処理を行うことによって、短絡電流密度  $J_{sc}$  が大きく向上し、最終的に光電変換効率は 1.2% まで改善した。P3HT:P2 系でも同様の挙動が観察され、熱アニーリング処理(200 °C)を行った場合、1.28% の光電変換効率を得た。

また、熱アニーリング条件の最適化に加えて、キャスト溶媒を CB(クロロベンゼン)から

DCB(ジクロロベンゼン)に変えることで、P3HT:P2 系から 1.6% の光電変換効率を達成した(図 4)。

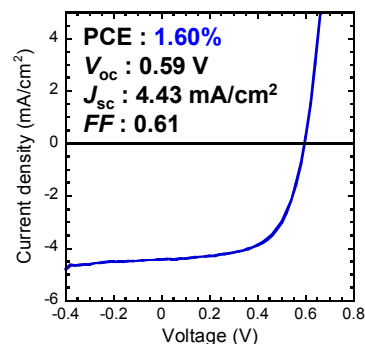


図 4. 太陽電池特性 (P3HT:P2、DCB/200 °C)。

#### 光電変換層のナノ構造観察

光電変換効率と光電変換層のナノ構造との関係を原子間力顕微鏡観察によって検討した(図 5)。例えば、P3HT:P2 系で、CB/as-spun と DCB/200 °C とを比較すると、ドメインサイズには大きな差異は観察されなかったが、rms(二乗平均粗さ)に大きな違いが見られた。そして、rms が小さいほど、つまり光電変換層表面の粗さが低減するにつれて光電変換効率が向上するという結果が得られた。

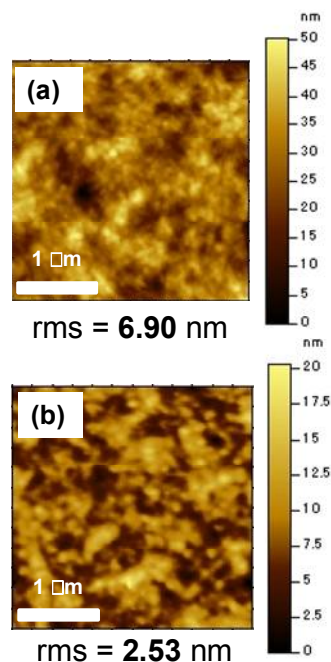


図 5. 光電変換層の表面 AFM 像 (a) P3HT:P2、CB/As-spun, (b) P3HT:P2、DCB/200 °C。

本研究では、熱アニーリング条件とキャスト溶媒の選択が光電変換効率の改善に大きく寄与していることがわかった。まず、熱アニーリング処理によってブロック共重合体

の光吸収特性が改善されたことが第一の理由である。第二に、両条件の最適化によって、光電変換層表面の粗さを低減することができた。この2点によって、最高1.6%の光電変換効率を得ることに成功した。

以上、本研究では全芳香族系ドナーアクセプターブロック共重合体を用いたオールポリマー太陽電池から最高1.6%の光電変換効率を達成した。この結果は、全芳香族系ドナーアクセプターブロック共重合が太陽電池中でアクセプター材料として有効に機能し、フラーレン代替材料として優れたポテンシャルを持つことを実証した。

#### 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1件)

- ① Nakabayashi, K.; Mori, H. "All-Polymer Solar Cells Based on Fully Conjugated Block Copolymers Composed of Poly(3-hexylthiophene) and Poly(naphthalene bisimide) Segments" *Macromolecules* **2012**, *45*, 9618-9625. 査読有

[学会発表] (計5件)

- ① 中林千浩、森秀晴。“全共役系ドナー・アクセプター型ブロック共重合体を用いたオールポリマー太陽電池”第62回高分子学会年次大会(2013年5月29日、京都)
- ② 中林千浩、森秀晴。“Electron-transporting Semiconducting Materials for All-polymer Solar Cells”2012 高分子学会東北支部研究発表会(2012年11月16日、仙台)
- ③ Kazuhiro Nakabayashi and Hideharu Mori. “Fully Conjugated Donor-Acceptor Block Copolymers Incorporating Poly(naphthalene bisimide) Segments for Photovoltaic Applications” Polycondensation 2012 (2012年9月16日、サンフランシスコ)
- ④ Kazuhiro Nakabayashi and Hideharu Mori. “Fully Conjugated Donor-Acceptor Block Copolymers Incorporating Poly(naphthalene bisimide) Segments for Photovoltaic Applications” Polycondensation 2012 (2012年9月16日、サンフランシスコ)
- ⑤ 中林千浩、森秀晴。“ナフタレンビスイミド骨格を有する共役系ドナー・アクセプター型ブ

ロック共重合体”第61回高分子学会年次大会(2012年5月29日、横浜)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中林 千浩 (NAKABAYASHI KAZUHIRO)  
山形大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：30613765

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：