

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750098

研究課題名(和文) ブロック共重合体を用いたドメイン配向制御と機能分離による高効率薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文) Morphological control and separation of functions using block copolymers for highly efficient solar cells

研究代表者

土屋 康佑 (Tsuchiya, Kousuke)

神奈川大学・工学部・博士研究員

研究者番号：40451984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：高分子薄膜太陽電池において、電荷発生から輸送に至る光電変換過程の高効率化を図るためには、薄膜内部における最適な相分離構造の構築と適切な機能分離が重要である。本研究では、多機能性ブロックコポリマーの分子設計と合成を行い、その自己組織化能を利用して太陽電池の薄膜内部における最適な構造の構築と制御を試みた。ポリチオフェンをベースとしたブロックコポリマーの連結部位に電荷分離に有利な官能基を導入した材料を用いた結果、薄膜内部に緻密な相分離構造を形成することができ、さらに薄膜太陽電池デバイスの光電変換効率を向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：For the improvement of the efficiency for photon-electron conversion process in polymer thin film solar cells, it is important to create a suitable phase-separated structure in the active layer. In this work, multi-functional block copolymers were designed and synthesized in order to utilize the self-assembling nature of block copolymers for the construction of well-controlled phase-separated morphology in the active layer of the solar cells. Introducing a functional group fostering smooth charge dissociation at the junction of polythiophene-based block copolymers provided fine phase separations in the blend film with a fullerene derivative. The photon-electron conversion efficiency was improved for the solar cell devices based on the junction-modified block copolymers compared to the conventional devices.

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：機能性高分子

キーワード：有機薄膜太陽電池 ブロックコポリマー ポリチオフェン

## 1. 研究開始当初の背景

枯渇しつつある化石燃料に替わるクリーンな次世代エネルギー技術の一つとして、太陽光エネルギーを利用する太陽電池が注目を集めており、中でも有機薄膜太陽電池は軽量・低コスト・フレキシブルなどの利点を有しているため世界中で精力的に研究がおこなわれている。有機薄膜太陽電池は、( ) 光吸収 ( ) 励起子の発生と拡散 ( ) 正孔と電子への電荷分離 ( ) 電荷の電極への移動、からなる経路で光電変換が行われ、光吸収から電荷の移動に至るそれぞれの過程における効率を向上させる必要がある。近年、数十ナノメートルのドメインサイズで互いの層が入り組んだ構造であるバルクヘテロ接合を示す素子が高い光電変換効率を示すという報告がなされている。この構造では、p型及びn型半導体(それぞれドナー及びアクセプター)界面が多くなることによって電荷分離の確率が向上していると考えられている。しかし、内部構造が明確ではないため電荷移動の際に再結合が起こりやすく、さらなる変換効率の向上には再結合の起こりにくい明確な電荷のパスを形成する必要がある。

上記バルクヘテロ構造を示す材料として、従来はドナーである共役高分子材料にアクセプターとしてフラレン誘導体をブレンドした材料が用いられる。しかし、バルクヘテロ構造を構築するためには薄膜形成プロセスの条件を精密に制御することや、得られる高次構造が熱力学的に不安定であるためにデバイスの寿命・信頼性の低下といった問題点を有していた。そこで、バルクヘテロ構造に匹敵するナノサイズの相分離構造を構築する手段として、本研究ではブロックコポリマーの自己組織化能に着目した。ブロックコポリマーは、自己組織化により数 nm ~ 数十 nm のサイズを有する熱力学的に安定なマイクロ相分離構造を形成することが知られており、そのスケールは励起子の拡散距離と合うことから効率的な電荷分離・電荷輸送を可能とする理想的な構造を構築するのに有利であると考えられる。以上の学術的背景から、複数の機能性を付与した多機能性ブロックコポリマーを用いて、有機薄膜太陽電池の薄膜活性層内部に効率的な電荷の取り出しに最適な相分離構造の構築と構造制御を行うことに着想した。

## 2. 研究の目的

薄膜太陽電池の光電変換効率を向上するには、再結合の起こりにくい明確な電荷のパスを形成する必要がある。本研究では、光電変換に適した相分離構造の配向制御と適切な機能分離を可能とする材料の開発を目的としている。特に、正孔および電子の輸送パスとなるドナーおよびアクセプターの相に加えて、ドナー/アクセプター界面において効率的な電荷分離を実現させるために、相分

離界面の選択的な機能化を行うことに着目した。そこで、電荷輸送性ブロックコポリマーのセグメント間となる結合部位(ジャンクション部位)を機能性官能基で修飾したジャンクション修飾型ポリマーの設計・合成を行い、相分離構造のドメイン配向制御に加えて、各ドメイン及び相分離界面への適切な機能分離を行うことのできる多機能性多相系材料の開発を目的とし、(1)ジャンクション修飾型ブロックコポリマーの合成と、(2)有機薄膜太陽電池デバイスの活性層内部の構造構築および性能評価の2項目について検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) ジャンクション修飾型ブロックコポリマーの合成

ブロックコポリマーのジャンクション部位へ選択的に官能基を導入する方法として、片末端に機能性官能基を有するセグメントポリマーを合成し、もう一方のセグメントポリマーとの高分子カップリングによる合成を行った。正孔輸送能を有するドナーセグメントとしてポリ(3-ヘキシルチオフェン)を選択し、もう片方のセグメントには、アクセプター分子であるフラレン誘導体(PCBM)と混ざりやすいと考えられる柔らかい骨格のポリマーを選択した。さらに、ジャンクション部位へ導入する官能基として、効率的な電荷分離を相分離界面で生じさせるために必要な最適な HOMO および LUMO 準位を有する長波長領域に十分な光吸収を示す平面構造をとり、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングにより構造を構築できる、という特徴を持つペリレンジイミドもしくはポルフィリンを選択した。

(2) 有機薄膜太陽電池デバイスの活性層内部の構造構築および性能評価  
合成したジャンクション修飾型ブロックコポリマーを用いて、フラレン誘導体である PCBM とのブレンド(重量分率で 50:50)材料からなる薄膜をスピんキャスト法により透明電極(ITO 電極)上に作製し、150 °C で 10 分間アルゴン雰囲気下熱処理を行った。得られた薄膜の表面および内部の相分離構造を分子間力顕微鏡(AFM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観測した。また、アルミニウム電極を蒸着法により有機薄膜状に形成させて太陽電池デバイスを作製し、電流-電圧(I-V)特性を測定することにより光電変換特性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) ジャンクション修飾型ブロックコポリマーの合成

ジャンクション部位へペリレンジイミドを導入した、ジャンクションブロックコポリマーの合成法として、ホモポリマー間の鈴木カップリング反応を利用した。しかしながら、ポルフィリンを用いた場合は高分子間カップリング反応がうまく進行しなかったため、

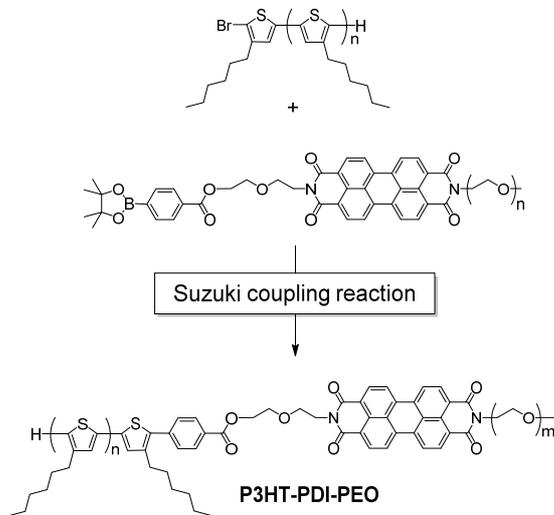


図1．鈴木カップリングによるジャンクション修飾型ブロックコポリマーの合成

ジャンクション部位の官能基としてペリレンジイミドを導入したブロックコポリマーの合成を行った。まず、片末端にブロモ基を有する立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)をGrignardメタセシス重合により合成した。得られたP3HTの数平均分子量( $M_n$ )および分子量分布( $M_w/M_n$ )はそれぞれ15,700および1.50であった。一方、ポリエチレンオキシド(PEO,  $M_n = 1,600$ ,  $M_w/M_n = 1.29$ )もしくはポリジメチルシロキサン(PDMS,  $M_n = 1,700$ ,  $M_w/M_n = 1.39$ )の片末端にペリレンジイミドを導入し、さらに鈴木カップリング反応の反応点となるボロン酸エステルをペリレンジイミド部位へ導入した。最後に、合成したP3HTとペリレンジイミドを導入したPEOをパラジウム触媒を用いた鈴木カップリングにより反応させ目的のジャンクション修飾型ブロックコポリマー(P3HT-PDI-PEO)を合成した(図1)。同様にしてP3HTとPDMSのカップリングを行い、PDMSを第2セグメントとしたジャンクション修飾型ブロックコポリマー(P3HT-PDI-PDMS)を合成した。P3HT-PDI-PEOの $M_n$ と $M_w/M_n$ は16,100と1.53、またP3HT-PDI-PDMSの $M_n$ と $M_w/M_n$ は19,400と1.51であった。いずれのブロックコポリマーにおいても $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから8.6 ppm付近にペリレンジイミド由来のシグナルが観測され、目的物の生成を確認した。

## (2) 有機薄膜太陽電池デバイスの活性層内部の構造構築および性能評価

合成した2種類のジャンクション修飾型ブロックコポリマーについて、アクセプター性を示すフラレン誘導体であるPCBMとのブレンド薄膜を形成させてモルフォロジーの評価を行った。薄膜表面のモルフォロジーをAFMにより観察した結果、P3HT-PDI-PDMSを用いた薄膜において10 nm程度のドメインサイズを持つ明確な相分離構造が観測された(図2)。ジャンクション部位にペリレン

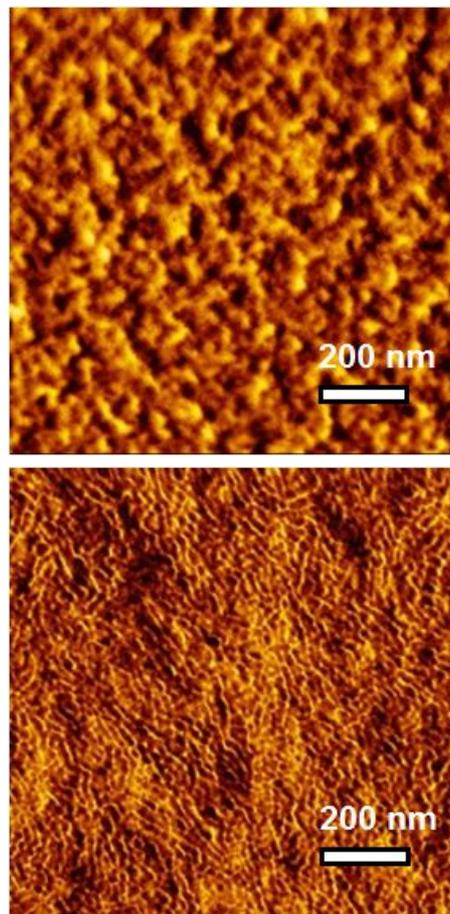


図2．P3HT-*b*-PDMS(上)およびP3HT-PDI-PDMS(下)とPCBMのブレンド薄膜のAFM位相像

ジイミドを持たないP3HTとPDMSのみからなるブロックコポリマー(P3HT-*b*-PDMS)を用いた場合と比較すると、ペリレンジイミドを導入することによって相分離構造がより緻密になっていることが分かり、ペリレンジイミドの $\pi$ -スタッキングにより凝集しやすい特性によってP3HTおよびPCBMの自己組織化が促進されていることが示唆された。一方、P3HT-PDI-PEOを用いた場合、AFMでは明確な相分離構造は確認されなかった。さらに、TEM観察を行った結果、100 nm以上のPCBMの凝集体に由来する大きなドメインが観測された。

次に、P3HT-PDI-PEOおよびP3HT-PDI-PDMSとPCBMのブレンド材料を用いて有機薄膜太陽電池デバイスを作製し性能の評価を行った(図3)。ITO基板上に有機導電性膜としてPEDOT:PSSを塗布し、その上にブレンド材料の薄膜を形成した。最後にフッ化リチウム層およびアルミニウム電極を蒸着し、得られたデバイスの電流-電圧測定を行った(図4)。P3HT-PDI-PDMSを用いた素子では、従来のP3HTとPCBMのブレンド材料を用いた素子と比較して短絡電流( $I_{sc}$ )および開放端電圧( $V_{oc}$ )のどちらも高い値を示し、光電変換効率はP3HTを用いた素子の2.45%から3.52%と向上した。特にP3HTとPCBMのブレンド材料

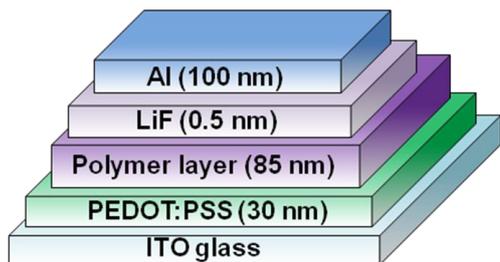
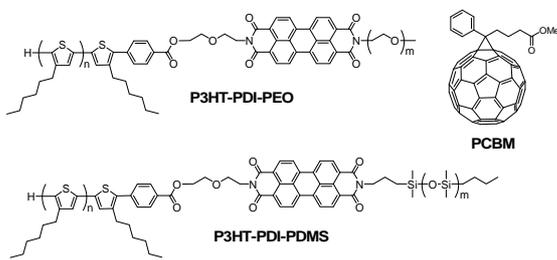


図3．有機薄膜太陽電池デバイスの活性層に用いた材料の化学構造式（上）および用いたデバイスの構成（下）

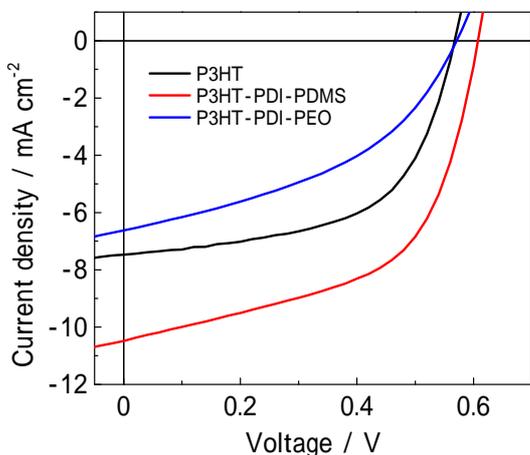


図4．P3HT-PDI-PEO および P3HT-PDI-PDMS と PCBM のブレンド材料を用いた有機薄膜太陽電池デバイスの電流-電圧特性

を用いた系で  $V_{oc}$  が向上している研究例は今までにほとんど報告されておらず、ジャンクション修飾型ブロックコポリマーの優位性を示す結果となった。すなわち、ジャンクション部位にペリレンジイミドを導入することによって、P3HT と PCBM の相界面にペリレンジイミドを選択的に配置することによって効率的な電荷分離が達成できたために  $V_{oc}$  の向上が達成できたと考えられる。一方、P3HT-PDI-PEO を用いた素子では逆に P3HT を用いた素子よりも光電変換効率は低下（1.61%）しており、TEM で観測された PCBM の大きな凝集構造の形成が原因と考えられる。

以上をまとめると、ジャンクション部位へ機能的官能基を導入したジャンクション修飾型ブロックコポリマーを合成し、PCBM とのブレンド材料を用いた有機薄膜太陽電池デ

バイスを作製した結果、薄膜内部に形成されるモルフォロジーの緻密化に成功し、結果として光電変換効率を向上させることができた。今後、電荷輸送性セグメントやジャンクション部位の官能基の構造について最適化した分子設計を行うことで、有機薄膜太陽電池の実用化に向けたさらなる性能向上が期待できる。

## 5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, Catalytic Oxidative Polymerization of Thiophene Derivatives, *Polym. J.*, **2013**, *45*, 281-286, DOI:10.1038/pj.2012.146. (査読有)

Itaru Natori, Shizue Natori, Anna Kanasashi, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, Synthesis of fac-Ir(ppy)(3) end-functionalized poly(4-diphenylaminostyrene) using fac-Ir(ppy)(2) (vppy) as a single-monomer addition reagent, *Polym. J.*, **2013**, *45*, 601-605, DOI: 10.1038/pj.2012.175. (査読有)

Itaru Natori, Shizue Natori, Anna Kanasashi, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, Thin film of a porphyrin-end-functionalized poly(cyclohexane)/fullerene-end-functionalized poly(4-diphenylaminostyrene) blend: Control of microphase separation in a light-harvesting system for polymer solar cells, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, *128*, 4212-4216, DOI:10.1002/app.38647. (査読有)

Itaru Natori, Shizue Natori, Anna Kanasashi, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, Formation of a porphyrin/fullerene light-harvesting system from self-assembly of porphyrin-end-functionalized polycyclohexane and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester: Effects of microphase separation and - interactions, *J. Polym. Sci. Part-B: Polym. Phys.*, **2013**, *51*, 368-375, DOI: 10.1002/polb.23222. (査読有)

Itaru Natori, Shizue Natori, Anna Kanasashi, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, Synthesis of porphyrin-end-functionalized poly(p-phenylene) as a leaf-green-colored soluble semiconducting polymer: Control of - interactions for visible-light absorption, *React. Funct. Polym.*, **2013**, *73*, 200-206, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.08.0

13. (査読有)

〔学会発表〕(計 4件)

荻野賢司、安東健次、土屋康佑、チオフェン系ブロック共重合体を利用した有機薄膜太陽電池の高効率化、第62回高分子討論会、2013年9月11日、金沢大学

荻野賢司、安東健次、土屋康佑、チオフェン系ブロック共重合体を利用した有機薄膜太陽電池の構造制御と評価、平成25年度繊維学会年次大会、2013年6月12日、タワーホール船堀(東京)

安東健次、土屋康佑、荻野賢司、チオフェン系ブロック共重合体を使用した有機薄膜太陽電池の構造制御と評価、第61回高分子学会年次大会、2012年5月29日、パシフィコ横浜

土屋康佑、有機薄膜デバイスの高性能化を目指した電荷輸送性ブロックコポリマーの合成、九州地区高分子若手研究会・夏の講演会(招待講演)、2012年6月29日、ホテルクラウンパレス小倉

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

土屋 康佑 (TSUCHIYA KOUSUKE)

神奈川大学・工学部・博士研究員

研究者番号：40451984

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし