

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22217

研究課題名(和文)ブレンド膜における共役高分子の導電特性向上の解明

研究課題名(英文)Improvement in Conductive Properties of Conjugated Polymer Blended in Insulating Polymer

研究代表者

大北 英生(OHKITA, Hideo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：50301239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：種々の共役高分子を用いて系統的に検討した結果、共役高分子と絶縁性高分子のブレンド膜における電荷輸送特性の向上は、多くの系に見られるかなり普遍的な現象であることが分かった。また、電荷輸送特性が向上する系では共役高分子の吸収スペクトルに変化が共通して観測され、共役分子鎖の電子状態の変化が電荷輸送特性の起源であることを見出した。この変化はマトリックス高分子の分子量や表面エネルギーに依存し、両者の相溶性を適切に選択することにより電荷輸送特性を制御できる可能性を示唆している。さらに、実際の高分子太陽電池においてもブレンド素子での正孔輸送特性が向上する機構を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果により、ポリスチレンのような非晶性の絶縁体ポリマーマトリックスに導電性高分子を少量ブレンドしたフィルムにおいて、シート膜よりも優れた電荷輸送特性を実現可能であることが実証された。一般に、高い電気伝導特性を示すには、高結晶性の共役高分子が用いられるが、これらは柔軟性にかけてウエアラブル素子への応用が難しいと考えられている。今回の研究成果を基に、高結晶性の共役高分子と非晶性高分子とのブレンド膜について適切な組合せを見出せば、高い電気伝導特性と柔軟性を両立した膜を実現できると期待される。

研究成果の概要(英文)：We studied conductivity of various conjugated polymers blended in an amorphous insulating polymer matrix such as polystyrene. As a result, we found that most of conjugated polymers exhibit higher conductivity in such blend films than in neat films. We therefore conclude that this improvement is rather universal phenomena for various conjugated polymers. We also found that spectral change is related to the improved conductivity of conjugated polymers blended in polystyrene films. We thus conclude that the improved conductivity is due to improved electronic properties of the conjugated polymer. These improvements are dependent upon molecular weight and surface energy of the matrix polymer. This finding suggests that the conductivity of conjugated polymers can be controlled by careful selection of the matrix polymer in terms of miscibility. Furthermore, we also studied the origin of the improved hole transport in ternary blend polymer solar cells.

研究分野：高分子光物理・光化学、高分子光・電子物性、高分子太陽電池

キーワード：共役高分子 絶縁性高分子 結晶 非晶 相溶性 分子量 表面エネルギー 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

高分子太陽電池のエネルギー変換効率のさらなる向上を目指して、第三の光捕集材料を導入した三元ブレンド高分子太陽電池をわれわれの研究グループではいち早く提唱し、現在では世界中で活発に研究されるようになった。新たな光捕集材料の導入により光電流発生量が効果的に増加することが示され、エネルギー変換効率の向上に大きく寄与することとなった。そのような中で、ある種の三元ブレンド高分子太陽電池では、二元ブレンド高分子太陽電池よりも電荷輸送特性も向上するという現象を明らかにした。具体的には、短絡電流密度だけでなく、電荷輸送の指標となる曲線因子も三元ブレンド素子において向上することを見出した。そこで、ドナー・アクセプターのブレンド膜では、電荷移動によるキャリア濃度の変化による電気伝導度の向上が考えられるので、電荷輸送する共役高分子のみに着目し、ポリスチレンなどの絶縁性高分子にブレンドして同様に実験を行った結果、絶縁性高分子とのブレンド膜の方が共役高分子単体のニート膜よりも電気伝導度、移動度ともに向上するという興味深い現象を見出すことができた。この現象は特定の共役高分子にのみ見られるものではなく普遍的な機構が背後に潜んでいるのではと考え、本研究課題を構想するに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ブレンド膜における共役高分子の電荷輸送特性が、共役高分子のみのニート膜に比べて向上する系を探求し、そこに共通する機構を探求することである。予備検討により、キノキサリン骨格を有する正孔輸送性の共役高分子 PTQ1 と電子輸送性のフルーレン誘導体 PCBM のブレンド膜の電荷輸送特性を検討した。その結果、図 1b に示すように、PCBM 組成を増加させても正孔の電気伝導度が低下しないことを見出した。この現象は、ブレンド膜中において PTQ1 の正孔輸送特性がニート膜に比べて向上していることを示唆する。電気伝導度が向上する要因としては、PCBM との混合によりキャリア濃度あるいは移動度が増加していることが考えられる。そこで、キャリア濃度の変化を無視できる絶縁性高分子であるポリスチレン PS と PTQ1 とのブレンド膜に対して同様に検討した。その結果、図 1c に示すように、この系においても同様に PTQ1 組成の減少とともに正孔伝導度が向上することを明らかにした (Chem. Lett., 2018, 47, 1059)。したがって、ブレンド膜においては共役高分子 PTQ1 の正孔移動度がニート膜中よりも向上していると考えられる。本研究では、予備検討により見出した電荷輸送特性向上の機構を明らかにするとともに普遍性を検証するために同様な現象を示す系を探求することが第一の目的であり、同様な現象を示す系を基にして共通する因子 (機構) を明らかにすることが第二の目的である。

3. 研究の方法

ブレンド膜内において電荷輸送特性が向上する共役高分子を探求する指針として、共役高分子の結晶性、相溶性、共役高分子の側鎖構造に着目する。結晶性共役高分子と非晶性高分子をブレンドした場合、相分離により結晶性共役高分子は非晶性高分子ドメインから排斥され、結晶化が向上すると期待される。また、このような排斥効果は両者の相溶性とも密接に関連すると考えられる。Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) のような代表的な結晶性共役高分子に対して、相溶性の異なる非晶性高分子とのブレンド膜を作製し、電荷輸送特性を系統的に検討する。高分子の相溶性に関しては、各々のニート膜の表面エネルギーを実測することにより界面エネルギーを評価し、指標とする。また、溶解度パラメータも参考指標として用いる。これまでの研究により、PTQ1 のような非晶性共役高分子についてもブレンド膜において電荷輸送特性が向上することを見出しており、結晶化以外にも電荷輸送特性を向上させる要因が存在すると考えられる。非晶性共役高分子については、分光測定や導電特性解析によるトラップ形成との関係を検討する。高分子鎖の 1 次構造に関しては、側鎖の対称性・非対称性に着目し、鎖間相互作用によるトラップ形成に及ぼす効果を系統的に検討する。電荷輸送特性については、マクロな電気伝導度、移動度評価に加えて、電流計測原子間力顕微鏡 (C-AFM) を用いたミクロな局所電荷輸送特性の評価を行う。これにより、電荷輸送上の要因を局所構造の観点から考察する。

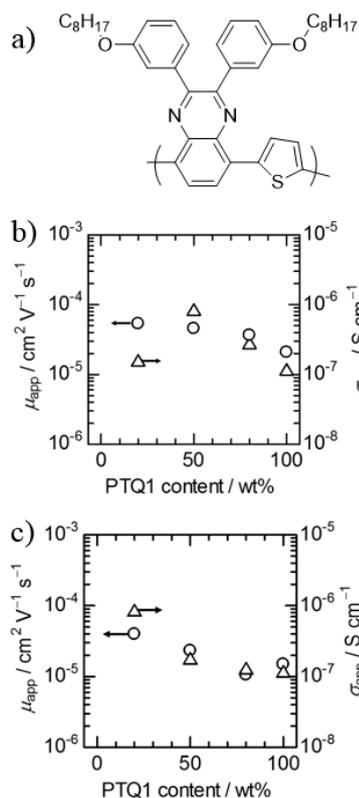


図 1. PTQ1 の分子構造とブレンド膜における見かけの正孔伝導度 σ_{app} と正孔移動度 μ_{app} の組成依存性: a) 分子構造, b) PTQ1/PCBM ブレンド膜, c) PTQ1/PS ブレンド膜。Chem. Lett., 2018, 47, 1059 より引用。

4. 研究成果

【非晶性共役高分子とポリスチレンのブレンド膜における電荷輸送】

予備検討により明らかにした非晶性共役高分子 PTQ1 と絶縁性の非晶性ポリスチレンのブレンド膜について電荷輸送特性が向上する機構について検討した。PTQ1 ニート膜とポリスチレンとのブレンド膜の吸収および発光スペクトルを比較したところ、図 2a に示すように、ポリスチレンの重量分率が減少するにつれて、PTQ1 の吸収帯の半値幅は増加し、発光スペクトルには 800 nm 付近の強度が増加することを明らかにした。これらの結果は、ポリスチレン膜中では PTQ1 の分子鎖形態が異なることを示している。また、電気伝導度 σ の温度依存性を測定したところ、活性化エネルギーはニート膜よりもブレンド膜の方が小さくなることを見出した。C-AFM 像では、おおむね膜全体の電流量が増加していることから大きな相分離構造は形成されていないことが分かった。一方で、ニート膜以上の電流値を示すスポットが存在することから局所的には電荷輸送特性がかなり向上していることがうかがえる。以上のことから、ポリスチレン中では PTQ1 は分子鎖間相互作用が抑制されることによりトラップが減少し、その結果として電荷輸送特性が向上したと推察される。

次に、PTQ1 以外の非晶性共役高分子についても同様の現象が観測されるか検証するため、非晶性共役高分子である MDMO-PPV ならびに RRA-P3HT を用いて電気絶縁性の非晶性高分子であるポリスチレンとのブレンド膜での電荷輸送を検討した。その結果、MDMO-PPV では、ニート膜に比べて、ポリスチレンとのブレンド膜において正孔輸送特性が向上することを見出した。これに対して、RRA-P3HT では、ニート膜に比べてポリスチレンとのブレンド膜での正孔輸送特性がむしろ低下することを見出した。すべての系に対して電荷輸送特性が向上するわけではないことを示している。両者の吸収および発光スペクトルを比較すると、MDMO-PPV ではブレンド膜において長波長シフトが観測された。一方、RRA-P3HT ではブレンド膜において吸収の半値幅がむしろ増加し、より不均一な構造が誘起されていることを示唆している。これらのスペクトル変化は、電荷輸送特性と良い相関を示しており、共役高分子鎖の電子状態の変化が電荷輸送特性と密接に関連していることが分かる。

以上の結果より、ポリスチレンとのブレンドによる共役高分子の電荷輸送性の向上は、すべての系で起こるわけではないものの限られた特殊な条件でのみ起こる現象ではないと考えられる。さらに、電荷輸送特性が向上するブレンド膜とニート膜の吸収スペクトルを比較すると、ブレンド膜では分子鎖間の相互作用の低減によるトラップの減少や分子鎖内の秩序が高く有効共役長が長いことを示唆しており、ブレンド膜とニート膜では共役高分子の分子鎖形態が異なることが電荷輸送特性向上の起源であると推察される。

【結晶性共役高分子とポリスチレンのブレンド膜における電荷輸送】

上述したように、PTB7-Th/PDCBT/PCBM 三元ブレンド高分子太陽電池では、PTB7-Th/PCBM 二元ブレンド高分子太陽電池よりも正孔輸送特性が向上することをこれまで明らかにしているが、電荷輸送特性が向上する機構について検討した。まず、三元ブレンド膜の過渡吸収測定を行ったところ、PDCBT を選択励起した場合であっても PTB7-Th の正孔キャリアが観測されたことから、PTB7-Th が正孔輸送を担うことが分かった。すなわち、三元ブレンド素子における電荷輸送特性の向上は、ブレンド膜における PTB7-Th の電荷輸送特性の向上に起因すると考えられる。そこで、結晶性共役高分子である PTB7-Th を用いて、電気絶縁性の非晶性高分子であるポリスチレンとのブレンド膜での電荷輸送を検討した。その結果、PTB7-Th ニート膜に比べて、ポリスチレンとのブレンド膜において正孔輸送特性が向上することを見出した。PTB7-Th ニート膜とポリスチレンとのブレンド膜の吸収スペクトルを比較したところ、図 3 に示すように、ニート膜に比べるとブレンド膜に対して観測

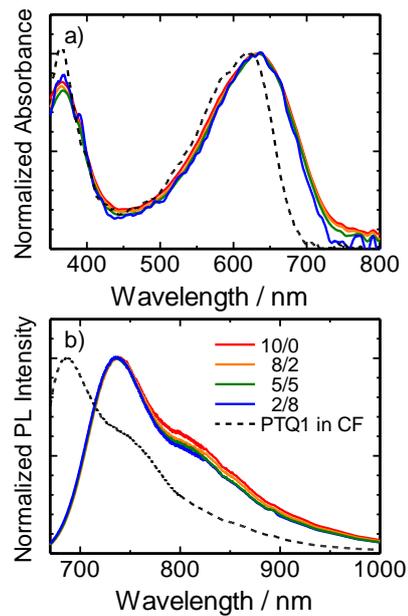


図 2. PTQ1/PS の a) 吸収および b) 発光スペクトル。PTQ1 重量分率：1 (赤)、0.8 (橙)、0.5 (緑)、0.2 (青)。破線はクロロホルム溶液中の PTQ1 のスペクトル。Chem. Asian J., 2020, 15, 796 より引用。

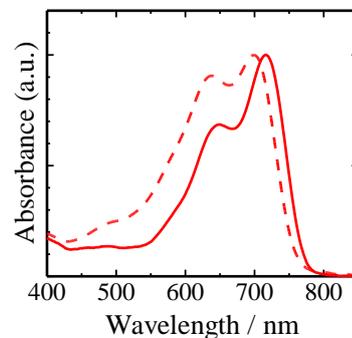


図 3. PTB7-Th の吸収スペクトル：PTB7-Th ニート膜 (破線)、三元ブレンド膜のスペクトルから PDCBT および PCBM の吸収を差し引いたもの (実線)。ChemPhysChem, 2019, 20, 2688 より引用。

された 0-0 振動バンドの吸収強度は著しく増大していることが分かった。この結果は、ポリスチレンとのブレンド膜において PTB7-Th の分子鎖内の秩序性が高く、有効共役長が増大していることを示唆している。したがって、結晶性共役高分子においても吸収スペクトル変化と電荷輸送特性は良い相関を示しており、共役高分子鎖の電子状態の変化が電荷輸送特性と密接に関連しているといえる。

【表面エネルギー依存性】

主鎖構造がほぼ同じ種々の結晶性共役高分子(図 4 参照: PBDB-T, PM6, PM7) を用いて、電気絶縁性の非晶性高分子であるポリスチレンとのブレンド膜での電荷輸送特性を系統的に検討した。その結果、いずれの系においてもポリスチレンとのブレンド膜において正孔輸送特性が向上するとともに共役高分子の 0-0 振動バンドの吸収強度が増加することを見出した。また、各材料の表面エネルギーを測定して比較したところ、表面エネルギーが最も低く、ポリスチレンとの差が大きい PM7 では正孔輸送特性の向上が最も低いことが分かった。この結果は、電荷輸送特性がブレンドする材料の相溶性に依存することを示唆している。

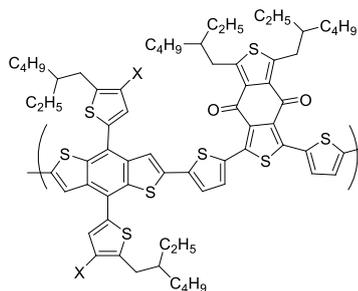


図 4. 種々の結晶性共役高分子の構造: PBDB-T (X = H), PM6 (X = F), PM7 (X = Cl)。

【マトリックス高分子の分子量依存性】

結晶性共役高分子 PBDB-T, PM6, PM7 を用いて非晶性高分子であるポリスチレンの分子量を変えて両者のブレンド膜における電荷輸送特性を検討した。その結果、いずれの系においても、分子量が大きいポリスチレンを用いたブレンド膜において正孔輸送特性がより向上することを見出した。C-AFM により PBDB-T/PS ブレンド膜の局所的な電荷輸送特性を評価したところ、分子量が大きなポリスチレンを用いたブレンド膜では相分離により凝集した結晶性共役高分子リッチドメインにおいて導電性が向上していることを明らかにした。

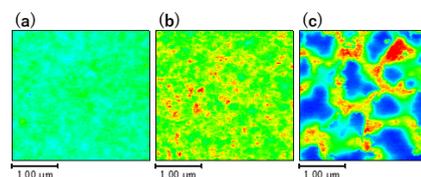


図 5. PBDB-T および PBDB-T/PS (5:5 w/w) 膜の C-AFM 像: a) PBDB-T ニート膜, b) 高分子量 PS, c) 低分子量 PS。

【研究成果のまとめ】

以上の研究成果により、共役高分子と絶縁性高分子のブレンド膜における電荷輸送特性の向上は、特殊な系において限定的にみられる現象ではなく、多くの系に見られるかなり普遍的な現象であることが分かった。また、電荷輸送特性が向上する系では共役高分子の吸収スペクトルに変化が共通して観測され、共役高分子鎖の電子状態の変化が電荷輸送特性の起源であることを見出した。さらに、この変化はマトリックス高分子の分子量や表面エネルギーに依存し、両者の相溶性を適切に選択することにより電荷輸送特性を制御できる可能性を示唆している。

また、ポリスチレンのような非晶性の絶縁体ポリマーマトリックスに導電性高分子を少量ブレンドしたフィルムにおいて、ニート膜よりも優れた電荷輸送特性を実現可能であることが実証されたことは実用面への応用が期待され、社会的意義があるといえる。一般に、高い電気伝導特性を示すには、高結晶性の共役高分子が用いられるが、これらは柔軟性に乏しくウェアラブル素子への応用が難しいと考えられている。今回の研究成果を基に、高結晶性の共役高分子と非晶性高分子とのブレンド膜について適切な組合せを見出せば、高い電気伝導特性と柔軟性を両立した膜を実現できると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 大北英生, 入口亮	4. 巻 76
2. 論文標題 ブレンド膜における共役高分子の電荷輸送特性の向上	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本化学繊維研究所講演集	6. 最初と最後の頁 59-64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Koshiro Midori, Tomohiro Fukuhara, Yasunari Tamai, Hyung Do Kim, Hideo Ohkita	4. 巻 20
2. 論文標題 Enhanced Hole Transport in Ternary Blend Polymer Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 2683-2688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.201900343	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hyung Do Kim, Ryo Iriguchi, Tomohiro Fukuhara, Hiroaki Benten, Hideo Ohkita	4. 巻 15
2. 論文標題 Enhanced Charge Transport in a Conjugated Polymer Blended with an Insulating Polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 796-801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901743	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yuya Horiuchi, Koshiro Midori, Hyung Do Kim, Hideo Ohkita	4. 巻 TBD
2. 論文標題 Improved Hole-Transporting Properties in Conjugated Polymers Mixed with Polystyrene as an Insulating Polymer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 TBD
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 翠弘志朗, 福原友裕, 玉井康成, 大北英生
2. 発表標題 三元ブレンド高分子太陽電池における正孔輸送特性の向上
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideo Ohkita
2. 発表標題 Ternary Blend Polymer Solar Cells for Light-harvesting from Visible to Near-IR Region
3. 学会等名 China-Japan-Singapore Joint Symposium on Supramolecular Systems and Optoelectronic Functions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideo Ohkita, Hyung Do Kim, Yanbin Wang
2. 発表標題 Ternary Blend Polymer Solar Cells: New Approach to Wide-Range Light Harvesting
3. 学会等名 2019 LCPO-KIPS Polymer International Symposium in Bordeaux (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 翠弘志朗, 福原友裕, 玉井康成, Hyung Do Kim, 大北英生
2. 発表標題 三元ブレンド高分子太陽電池における正孔キャリア輸送特性の向上
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 翠弘志朗, 福原友裕, 玉井康成, Hyung Do Kim, 大北英生
2. 発表標題 三元ブレンド膜における正孔キャリア輸送特性の向上
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大北英生
2. 発表標題 21世紀を拓く新しい光機能電子材料～ここまできた有機薄膜太陽電池～
3. 学会等名 KRI ワークショップ'19 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀内宥也, 翠弘志朗, Hyung Do Kim, 大北英生
2. 発表標題 分子量の異なるポリスチレンとのブレンドによる共役高分子の正孔輸送特性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuya Horiuchi, Hyung Do Kim, Hideo Ohkita
2. 発表標題 Hole Transport Properties in Crystalline Conductive Polymers Mixed with Insulating Polystyrene
3. 学会等名 The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference & Global Photovoltaic Conference 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀内宥也, Hyung Do Kim, 大北英生
2. 発表標題 絶縁性高分子とのブレンドによる共役高分子の正孔輸送特性の向上
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	K I M H Y U N G D O (KIM Hyung Do) (80837899)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	
研究分担者	玉井 康成 (TAMAI Yasunari) (30794268)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------