

研究報告書

「相互侵入型相分離ポリマーの合成と 3D ナノ構造有機薄膜太陽電池への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 東原 知哉

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池デバイスは薄くて折り曲げられ、低コストの印刷プロセスで大面積に作製可能であるため、次世代エネルギー技術として注目を集めている。世界中で高効率化競争が展開される中、光電変換層のナノ構造制御のための基盤技術の確立や耐久性向上など解決しなければならない技術課題はまだ多い。バルクヘテロ接合型有機太陽電池の代表である、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)及び [6,6]フェニル-C₆₁-醜酸メチルエステル(PCBM)のブレンド膜を用いたデバイスでは、現在 4-5%のエネルギー変換効率(PCE)が達成されている。しかしながら、P3HT 及び PCBM の表面自由エネルギーが大きく異なるため、マクロ相分離を引き起こし、接触界面積縮小による電荷分離効率の低下が問題となっている。熱・溶媒アニール等により一時的に相分離構造を制御することで、比較的高い初期性能は得られるが、熱力学的に安定な凝集構造へ変化するため、長期安定性の確保が難しい。この問題を解決するためには、p/n 接合面積の増大と構造安定化が必須であり、さらにその構造が励起子の拡散長程度 (10-20 nm) のナノレベルに制御されたものであることが好ましい。また、分離電荷の輸送も同じく重要で、厚み方向に成長した電荷輸送パスの形成が望まれる。塗布・アニール処理のみでブレンド膜中にこうしたナノ構造と安定性を簡便に付与するため、膜素材の自己組織化に着目した。

本研究では、有機薄膜太陽電池デバイスの重要な因子である光電変換層の 3D ナノ構造制御法の確立とデバイス高効率化・長寿命化を目的としている。具体的には、P3HT 及び PCBM にそれぞれ相溶するセグメントを共有結合で繋いだブロック共重合体やフラーレン誘導体を設計・合成し、これらを P3HT/PCBM ブレンドにおける界面活性剤として用いることで、p/n 接合構造の安定化を検討した。また、p/n 型ブロック共重合体を新規に設計・合成し、マトリックスとして光電変換層に起用することで、ナノスケールの 3D ミクロ相分離構造を鋳型とする理想的な電荷輸送チャンネルを付与したデバイス作製と評価についても検討した。

2. 研究成果

(1) 概要

P3HT 鎖含有 p 型ブロック共重合体、n 型フラーレン誘導体、及び p/n 型ブロック共重合体の新規合成に成功した。それぞれについて、結晶構造、相分離構造等の 3D 構造を観察・評価するとともに、P3HT/PCBM 系バルクヘテロ接合型デバイスへ添加し、界面活性剤としての効果を評価した。その結果、最も効率の良い系である P3HT/PCBM/フラーレン誘導体(PCBTTE)系デバイスは、PCE=4.4%を示し、PCBTTE 無添加時の P3HT/PCBM 系デバイスの光電変換効率(PCE=3.9%)より約 13%向上した。また、P3HT/PCBM/PCBTTE 系デバイスの長期安定

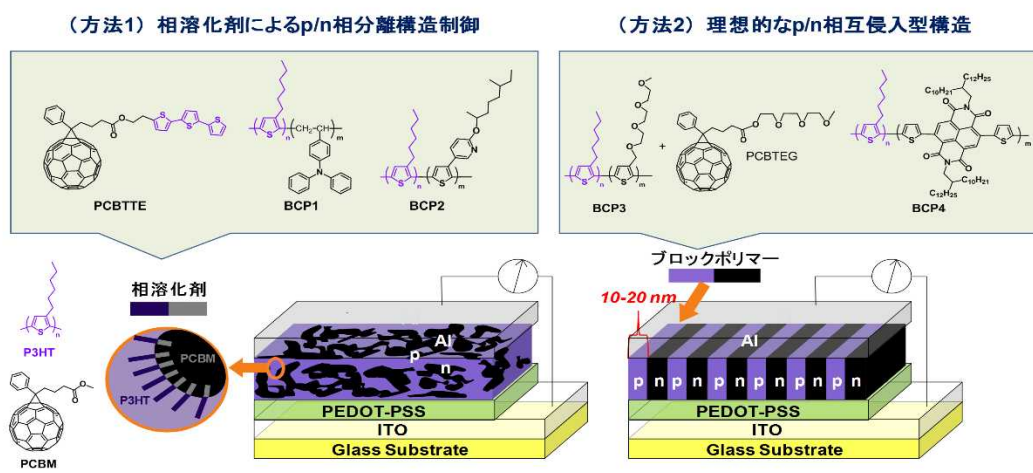
性試験(加熱条件下での加速試験)の結果、150°C、10 時間で、PCE 劣化率 6%を達成した。同条件で、P3HT/PCBM 系デバイスの劣化率が 40%であるため、大きくデバイス安定性が向上したことが証明された。

また、ナノスケールの 3D ミクロ相分離構造を鋳型とする理想的な電荷輸送チャンネルを構築するため、p 型ブロック共重合体/n 型フラーレン系デバイスの作製を検討した。原子間力顕微鏡測定と斜入射小角 X 線散乱測定より、P3HT 鎖とトリエチレングリコール鎖を有する両親媒性ジブロック共重合体(P3HT-*b*-P3TEGT)が、26 nm の周期長を有する垂直ラメラ配向構造を自己組織的に形成することを明らかにした。また、トリエチレングリコール鎖含有フラーレン(PCB-TEG)を、P3HT-*b*-P3TEGT の P3TEGT ドメインに選択的に相溶化させ、理想的な 3D ナノ構造を有する p/n 接合からなるデバイス作製を初めて実現することができた。P3HT-*b*-P3TEGT/PCB-TEG 系 デバイスは、PCE=0.21%を示し、同条件下の P3HT-*b*-P3TEGT/PCBM 系、P3HT-*r*-P3TEGT(ランダム共重合体)/PCB-TEG 系、および P3HT/P3TEGT/PCBM(ホモポリマーブレンド)系デバイスより 2 桁高い値となった。

さらに、これまで合成例のほとんどなかった、p 型ポリマー(P3HT)と n 型ポリマー(N2200)からなる全共役系ドナー・アクセプターブロック共重合体の合成法確立と薄膜におけるモルフォロジー観察、デバイス化まで成功した。

(2) 詳細

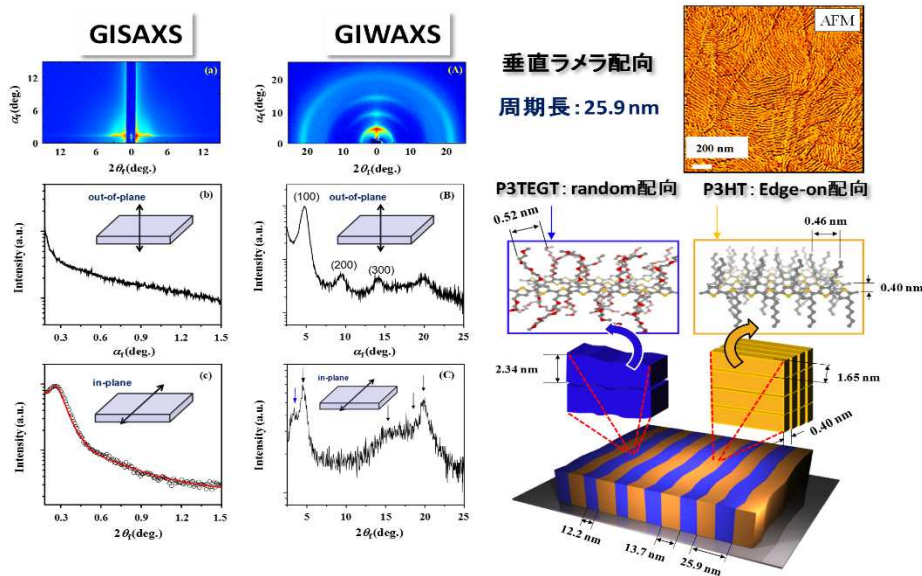
本研究では、有機薄膜太陽電池デバイスの極めて重要な因子である光電変換層の 3D ナノ構造制御とその長期安定化により、デバイス高効率化・長寿命化を目的とし、2つの異なる手法を検討した。一つは、P3HT 及び PCBM にそれぞれ相溶するセグメントを共有結合で繋いだブロック共重合体やフラーレン誘導体を相溶化剤として用い、P3HT/PCBM ブレンド系に添加する方法(方法 1)で、もう一つは理想的な p/n 相互侵入型構造を構築するため、p 型ポリマーと n 型ポリマーからなる新規全共役ブロック共重合体の自己組織化を利用する方法(方法 2)である。



研究テーマ A「p 型相分離ポリマーの合成」(参考文献 1,2)

Grignard メタセシス重合により P3HT 及びピリジンやその他のアミン成分を有する AB ジブロッ

クコポリチオフェンを新規合成した。Grignard メタセシス重合を基として、P3HT 鎖とポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)鎖からなる p 型相分離ポリマー (BCP1)、P3HT 鎖とポリ(3-(3,7-ジメチルオクチロキシピリジニル)チオフェン)からなる p 型相分離ポリマー (BCP2) 及び P3HT 鎖とポリ(3-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)メチルチオフェン)からなる p 型相分離ポリマー (BCP3) の合成にそれぞれ成功した。中でも、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定と斜入射 X 線散乱 (GIXS) 測定より、BCP3 が 26 nm の周期長を有する垂直ラメラ配向構造 (下図) を自己組織的に形成することを明らかにした。



研究テーマ B「n 型相分離ポリマーの合成」(参考文献 3)

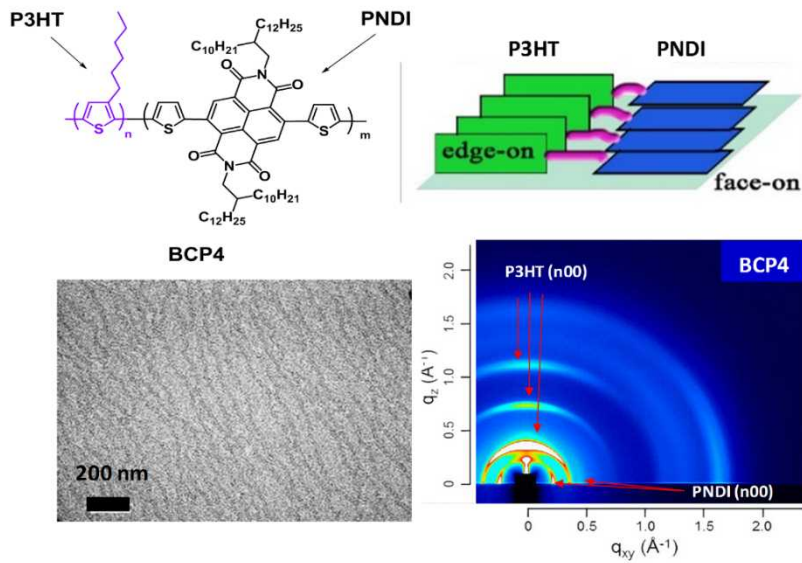
定量的なトランスエステル化反応により、n 型界面活性剤であるチオフェンユニットを 1、2、及び 3 個有するフラレン誘導体の合成に成功した。

研究テーマ C「グラフェナノリボンホモポリマーの合成」(参考文献 4)

側鎖にフェニル基を有するポリチオフェンの分子内環化反応により、新規グラフェナノリボンホモポリマーの合成に成功した。グラフェン化率は 50-60%程度に留まるものの、グラフェン化後に吸収端の長波長シフト(700 nm→750 nm)を確認することができた。

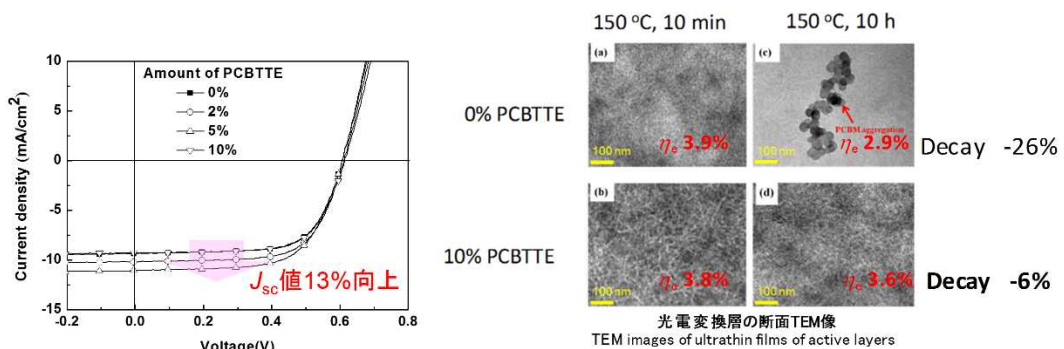
研究テーマ D「p/n 型相分離ポリマーの合成」(参考文献 4-6)

研究テーマ C で得られた知見を基に、P3HT とグラフェナノリボンから成る新規 AB ブロック共重合体の合成に成功した。P3HT 鎖の導入による溶解性の向上により、分子内環化反応がほぼ定量的に進行することが分かった。また、新規 p/n 型相分離ポリマーとして P3HT および n 型ナフタレンジイミド-ビチオフェンポリマー (N2200) から成るブロック共重合体 (BCP4) の合成にも成功した。薄膜断面の TEM 写真より、P3HT と N2200 ドメインが 30nm 程度にラメラ状に相分離していることが明らかとなった。さらに、GIWAXS 測定の結果、ラメラ内において P3HT は Edge-on 配向性、N2200 は Face-on 配向性を示す 3D 階層構造を示すことが初めて分かった。



研究テーマ E「太陽電池特性評価」

方法 1 の例として、ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:PCBTTE(1:0.8:x)/Ca/Al デバイスの I-V 特性を下図(左)に示す。PCBTTE の添加量を 0 から 5 wt%まで増加することで、 J_{sc} 値が向上し、PCE が 13%向上 (PCE=4.4%) することが分かった。次にデバイス安定性を調べるため、加熱による加速試験を検討した。P3HT/PCBM/PCBTTE 系デバイスの長期安定性試験(加熱条件下での加速試験)の結果、150°C、10 時間で、PCE 劣化率 6%を達成した。同条件で、P3HT/PCBM 系デバイスの劣化率が 40%であり、PCBTTE の界面活性剤としての有効性が示された。150°C /10 分および 150°C/10 時間のアニール条件で得られたデバイス光電変換層断面の TEM 像を下図(右)に示す。PCBTTE 無添加の系では、時間と共に数 100 nm~1 μm の PCBM の凝集体が成長するのに対し、10 wt%添加系では、加熱時間延長後も 10 nm 程度の初期相分離構造を保持していることが明らかとなった。



方法2の検討において、BCP3/PEB-TEG ブレンド薄膜断面の TEM 像及び GISAXS 測定で初めて垂直配向ラメラ構造を示すことがわかった。ITO/PEDOT:PSS/BCP3 : PEB-TEG(3:2)/Ca/Al デバイスの特性評価の結果、PCE=0.21%を得た。また、フラーレンフリーの ITO/ZnO/BCP4/MoO₃/Ag デバイスでは、PCE=0.11%を得た。

3. 今後の展開

(1) 有機薄膜太陽電池のデバイス高効率化

1V 以上の高 V_{oc} 値を示す新規 p 型材料の探索のため深 HOMO エネルギー準位の半導体高分子材料の開発を目指す。また、 $0.1\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$ 以上の高い電荷移動度および高 J_{sc} 値 ($>15\text{mA}/\text{cm}^2$) を有する新規半導体高分子材料も併せて開発検討する。

(2) 一般的 p-n 接合固定化技術の確立

亜鉛アート錯体を利用した新手法による p/n 型ブロック共重合体の合成と自己組織化テンプレートとしての利用を引き続き検討する。また、リソグラフィー技術などで実績のある光や熱刺激により架橋反応が進行する系を有機薄膜太陽電池の光電変換層 p/n 接合固定化のために応用し、固定化技術として一般化・技術確立を目指す。

(3) 有機薄膜太陽電池のデバイス長期安定化

(1) で得られた高効率新素材を用い、(2) で確立した一般的 p/n 接合固定化技術により高効率有機薄膜太陽電池のデバイス長期安定化を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

有機薄膜太陽電池デバイスの重要な因子である光電変換層の 3D ナノ構造制御法の確立とデバイス高効率化・長寿命化が本研究のねらいである。3D ナノ構造制御法として、下記の 2 つの方法を実現することが出来た。

(方法 1) P3HT 及び PCBM にそれぞれ相溶するセグメントを共有結合で繋いだブロック共重合体やフラーレン誘導体を相溶化剤として用い、P3HT/PCBM ブレンド系に添加する方法

(方法 2) 理想的な p/n 相互進入型構造を構築するため、全共役ブロック共重合体の自己組織化を利用する方法

(方法 1) に関しては、P3HT/PCBM/PCBTTE 系で PCE=4.4%、長期安定性試験(加熱条件下での加速試験)の結果、 150°C 、10 時間で、PCE 劣化率 6%を達成した。本系は、P3HT/PCBM 系で世界最高レベルの熱安定性を有することを発見したこと、変換効率・安定性向上とモルフロジーの関連付けに成功したことを含め、達成度は高いと自己評価できる。

(方法 2) では、従来合成の難しかった全共役ブロック共重合体の合成に成功した。また、ナノスケールの 3D ミクロ相分離構造(GIXS より詳細に評価)を鋳型とする理想的な電荷輸送チャンネルを付与したデバイスの作製に世界で初めて成功した。ただし、PCE=0.21%と低い水準であることより、電荷分離効率の高いブロックセグメントの選定作業が必要である点で、達成度は中程度と自己評価できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年 2 回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の光電変換層において、p 型、n 型の有機半導体のどちらにも相溶し、かつ高い電荷移動度を有する新規 π 共役系ブロック共重合体や異相系フラーレン誘導体を開発し、これらを界面活性剤として利用する新たな切り口により、太陽電池特性の高効率化と長期安定化を目指している。

これまでに、多くの新規化合物を設計・合成し、一部に関しては効率向上も確認するなど、光電変換層の 3D ナノ構造を制御した相互侵入型相分離ポリマーの太陽電池への応用を検討し、概ね当初の計画を達成している。具体的には、有機薄膜太陽電池に適用が期待される各種の相溶化剤や全共役系ブロック共重合体の設計と合成検討を行い、相溶化剤を用いて有機薄膜太陽電池を作製し、世界最高レベルの熱安定性を達成することができた。また、全共役系ブロック共重合体 BCP4 (P3HT と PNDI の共重合体) の合成に成功した。フラーレン誘導体の相溶化剤を P3HT:PCBM 系に少量添加することにより、効率向上に成功し 4.4%を得て、150°C10 時間で劣化 6% の長期安定性も証明した。地道な材料合成で成果を上げている点を評価したい。また、当初計画であるブロックコポリマーによる共重合体を調製し相互進入型構造を実現したことにより、調製された薄膜の TEM 像を観測し、3D ナノ構造をもつラメラ構造を明らかにした。新たなアクセプターユニット PTDZ を開発し、高い移動度と V_{oc} を実現した。さきがけ研究期間において、論文発表など、十分な成果を発表している。

一方、最も期待される全共役ブロック共重合体系有機薄膜太陽電池の高効率化には至っていない。界面制御に関する仮説をより多くの系に適用して、コポリマーによる界面制御の効果を確認していただきたい。バルクヘテロ太陽電池に用いた 3D ナノ構造の効果検証のためには、多様な有機材料の合成と構造の最適化が必要であり、引き続き研究を進めてほしい。また、物性研究者との連携を図って光電変換特性の向上を目指して多面的に研究を進めることも検討して欲しい。今後はこれまで得た知見を詳細に検討し、新しいアイデアを創出して新デバイス構成や新材料を開発することにより、新規な高分子を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。3D 構造構築の手法として、自己組織化を有効に活用しているが、現時点では究極の効率を達成していない。更なる改良が望まれ、ブロック共重合体の合成法改良により、より制御された理想的 p/n 相互侵入型ナノ構造構築を達成し、合成的に自由度の高い光電変換層創成を確立することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Lai, Y. C.; Oshimizu, K.; Takahashi, A.; Hsu, J. C.; Higashihara, T.; Ueda, M.; Chen, W. C. Synthesis of All-Conjugated Poly(3-hexylthiophene)-block-Poly(3-(4'-(3',7'-dimethyloctoxy)-3'-pyridinyl)thiophene) and Its Blend for Photovoltaic Applications. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2011**, *49*(12), 2577-2587.
2. Higashihara, T.; Ohshimizu, K.; Ryo Y.; Sakurai, T.; Takahashi, A.; Nojima, S.; Ree, M.; Ueda, M. Synthesis and Characterization of Block Copolythiophene with Hexyl and Triethylene Glycol Side Chains. *Polymer* **2011**, *52*(17), 3687-3695.

3. Lai, Y. C.; Higashihara, T.; Hsu, J. C.; Ueda, M.; Chen, W. C. Enhancement of Power Conversion Efficiency and Long-term Stability of P3HT/PCBM Solar Cells Using C₆₀ Derivatives with Thiophene Units as Surfactants. *Solar. Eng. Mater. Solar Cells* **2012**, *97*, 164–170.
4. Takahashi, A.; Lin, C. J.; Ohshimizu, K.; Higashihara, T.; Chen, W. C.; Ueda M. Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes with Graphene-like Structures via Intramolecular Oxidative Coupling. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 479–485.
5. Wang, J., Higashihara, T., Ueda, M. Synthesis of All-Conjugated Donor-Acceptor-Donor ABA-Type Triblock Copolymers via Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*(6), 506–510.
6. Wang, J., Ueda, M., Higashihara, T. Synthesis and Morphology of All-conjugated Donor-acceptor Block Copolymers Based on Poly(3-hexylthiophene) and Poly(naphthalene diimide). *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2014**, Early View. DOI: 10.1002/pola.27097

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者: 東原 知哉、上田 充

発明の名称: ポリチオフェン類の製造方法及び新規なチオフェンモノマー

出 願 人: 山形大学

出 願 日: 2011/1/28

出 願 番 号: 特願 2011-16641

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

<学会発表>

1. Enhancement of P3HT/PCBM Photovoltaic Efficiency and Stability Based on Surfactant Approach

Tomoya Higashihara, Yi-Cang Lai, Jung-Hsun Tsai, Wen-Chang Chen, and Mitsuru Ueda
IUMRS International Conference in Asia (Taipei, Taiwan: Sep. 19–22, 2011)

2. Synthesis of Block Copolymers and Their Application to Organic Photovoltaics

Tomoya Higashihara

4th International Symposium for Young Organic Chemists (ISYOC) (NIMS, Tsukuba: Mar. 7–8, 2013)

3. Precision Synthesis of Tailor-made Polythiophene-based Materials and Their Application to Organic Solar Cells

Tomoya Higashihara

第 93 春季年会 Asian International Symposium-Polymer-(立命館大学、滋賀、2013 年 3 月 22 日~25 日)

4. Precision Synthesis of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Using Zincate Complex

Tomoya Higashihara

The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013) (Kaohsiung, Taiwan: Nov. 17-22, 2013)

5. Precision Synthesis of Tailor-made Polythiophene-based Materials and Their Application to Organic Solar Cells

Tomoya Higashihara

The 3rd International Symposium of Green Map Institute and Life 3D-Printing Innovation Center at Yamagata University (Yonezawa, Japan: Jan. 23-25, 2014)

<受賞>

高分子研究奨励賞(高分子学会, 2012年)

<著作物>

Higashihara, T.; Ueda, M. Complex Macromolecular Architecture Chapter 13. Block Copolymers Containing Rod Segments. Eds. Hadjichristidis, N.; Hirao, A.; Tezuka, Y.; Prez, F. D. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd. 2011, pp395-429.

<新聞報道>

2012年1月19日 日経産業新聞(11面、先端技術)「東工大、製造コスト1/10」