

Studies on Synthesis of Narrow Bandgap Polymers Aiming at Application to Polymer Solar Cells

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/42279

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



Studies on Synthesis of Narrow Bandgap Polymers

Aiming at Application to Polymer Solar Cells

有機薄膜太陽電池への応用を指向した

ナローバンドギャップポリマーの合成に関する研究

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

先端機能物質講座

山本 倫行

Abstract

Polymer solar cells (PSCs) have been attracting much interest because of their advantages, such as lightweight and flexible characters and low-cost manufacturing of large-area devices. Therefore, a tremendous amount of donor materials for PSCs have been developed to increase a power-conversion efficiency (PCE) of PSCs to a practical level.

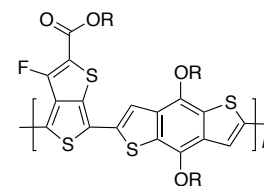
In Chapter 1 and Chapter 2, the author synthesized π -conjugated polymers bearing 4-substituted phenyl ester pendants, and found that a good linear relationship is observed between the HOMO energy levels and the Hammett substituent constants. In Chapter 3, π -conjugated polymers either fully or partially containing 4-fluorophenyl pendants, were synthesized as electron donor materials for inverted-type PSCs. The author found that the HOMOs and LUMOs of the polymers were deepened proportionally and the open-circuit voltages of the PSCs improved with increasing 4-fluorophenyl pendant content. Incorporation of 4-fluorophenyl pendants into the polymers also affected the crystallinity, orientation, and compatibility with [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester in the active layers. The polymers bearing a moderate content of 4-fluorophenyl pendants provided best PSC performances. In Chapter 4, the author synthesized π -conjugated polymers bearing optically pure (*R*)- and (*S*)-2-ethylhexyl pendants, respectively. Optically active polymer films showed apparent circular dichroism in their absorption regions of the polymer backbone due to the formation of a chirally ordered superstructure induced by the chirality of the branched alkyl pendants.

緒言

高分子系有機薄膜太陽電池は低コスト、軽量、柔軟、大面積化が可能といった特色を有していることから大きな関心が寄せられており、その光電変換効率 (PCE) を実用レベルまで向上させるため、光吸収の役割を担う電子ドナー材料の高性能化が強く求められている。これまで電子ドナー材料として一般的に用いられてきたポリ(3-ヘキシルチオフェン) は、その吸収波長範囲が 650 nm 以下であるため太陽光に含まれる全光子数のおよそ 25%程度しか光電変換に利用できない。太陽光スペクトルとの整合性の高い長波長領域に光吸収特性を有するローバンドギャップポリマーを電子ドナー材料として利用できれば、光電変換に利用可能な光子数が増加するため変換効率の向上が期待できる。

一方、チエノチオフェン(thieno[3,4-*b*]thiophene, TT)を主鎖に有する π 共役高分子は、キノイド構造の安定化効果によりバンドギャップが狭くなることが知られている。2009 年に Yu らにより報告された TT とベンゾジチオフェン (benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene, BDT) の交互共重合体である π 共役高分子 (PTB) は、P3HT に代わる新規ドナー材料として大きな注目を集めている。PCE を決定する一つのパラメータである開放電圧 (V_{oc}) は、電子ドナー材料の HOMO 準位に依存す

るため、 V_{oc} を向上させるためにはポリマーの HOMO 準位を深める必要がある。TT 環上に電子吸引性の置換基であるフルオロ基を導入したポリマー (PTB7) は、HOMO 準位が深くなることで、 V_{oc} が増加し、世界最高レベルの PCE (~9%) が達成されている。有機薄膜太陽電池を実用化するためには、更なる材料開発に基づく効率向上が不可欠である。



PTB7 (R = 2-ethylhexyl)

PCE = 9.21 %, J_{sc} = 17.46 mA/cm²
 V_{oc} = 0.75 V, FF = 0.70

以上の背景を踏まえ本論文では、高分子系有機薄膜太陽電池の高効率化を指向した新規高分子ドナー材料の合成と、その光学特性や太陽電池特性等について研究を行った結果について報告する。本論文は四章により構成されている。第一章、第二章では、側鎖に様々な置換フェニル基を導入したポリマーを合成し、その置換基の電子吸引性の違いがポリマーの HOMO 準位に及ぼす影響について検討した。第三章では、側鎖のフルオロフェニル基の導入率が異なる PTB 系ポリマーを合成し、その導入率の違いがポリマーの HOMO 準位、太陽電池特性に及ぼす影響について検討した。第四章では、ポリマーの側鎖に導入するアルキル鎖のキラリティーがホール移動度や太陽電池性能に与える影響について検討した。

第一章 置換フェニル基を有するチエノチオフェン系 π 共役高分子の合成と HOMO 準位制御

本章では、従来のアルキルエステル基に代わり、様々な置換基 (X = -OMe, -H, -F, -CF₃) を有するフェニルエステル基を導入した新規 PTB 系ポリマーを合成し、導入した置換基がポリマーの光吸収特性及び HOMO 準位に及ぼす影響について検討した。

フェニルエステル基を導入したポリマーは、従来のアルキルエステル基を有する PTB 系ポリマーと比べて 20 nm 程度長波長側に光吸収特性を示し、太陽光スペクトルとの整合性が高くなることが分かった。ポリマーの HOMO 準位を大気中光電子分光法により求めたところ、フェニル基上にトリフルオロメチル基やフルオロ基のような電子吸引性の置換基を有するポリマーは、無置換のポリマーと比較して深い HOMO 準位を示した。一方、メトキシ基のような電子供与性基を有するポリマーでは HOMO 準位の上昇が見られた。置換

基と HOMO 準位との関係性についての更なる知見を得るために、ポリマーの HOMO 準位を Hammett の置換基定数(σ)に対してプロットしたところ、ポリマーの HOMO 準位と σ の間には良好な線形的相関がみられた (Figure 1)。このことから、フェニル基上の置換基の電子的

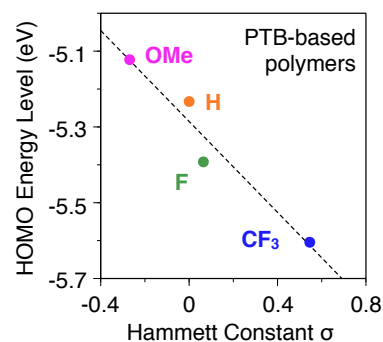
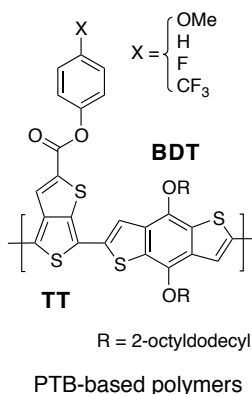
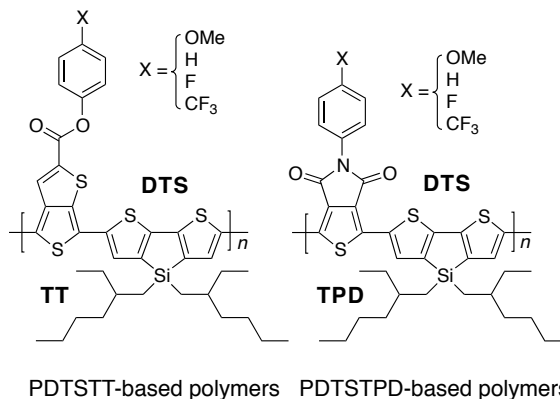


Figure 1. Plots of the HOMO energy levels of PTB-based polymers against the Hammett constants σ of the substituents.

影響がフェニルエステル基を介して主鎖に伝搬し、ポリマーの分子軌道レベルの制御に効果的に働くことが示された。

第二章 置換基効果を利用したジチエノシロール系 π 共役高分子の分子軌道準位制御

有機機薄膜太陽電池の実用化のためには PCE だけでなく耐久性の向上も必要となる。ジチエノシロール (dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole, DTS) は大気中においても高い光安定性を示すことが報告されている。本章では、高耐久な電子ドナー材料の開発を目指して、第一章で用いた BDT に代わり、光安定性の優れた DTS を導入した PDTSTT 系ポリマーを用い



て、置換基効果を利用した HOMO 準位制御について検討を行った。さらに、チエノピロールジオン (thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione, TPD) ユニット上に様々な置換フェニル基を導入した PDTSTPD 系ポリマーにおいても、同様な制御が可能であるか検討した。

クロスカップリングを利用した重合により得られた各ポリマーの HOMO 準位を算出したところ、ポリマーの HOMO 準位と σ との間には良好な線形的相関がみられた (Figure 2)。本結果は、第一章の PTB 系ポリマーの結果とも一致しており、PDTSTT 系及び PDTSTPD 系ポリマーにおいてもフェニル基上の置換基の電子的影響が分子軌道準位の制御に効果的に作用することが明らかになった。以上の結果から、置換基効果を利用した HOMO 準位制御法は、多様な主鎖骨格に適用可能な、汎用性の高い手法であることが実証された。

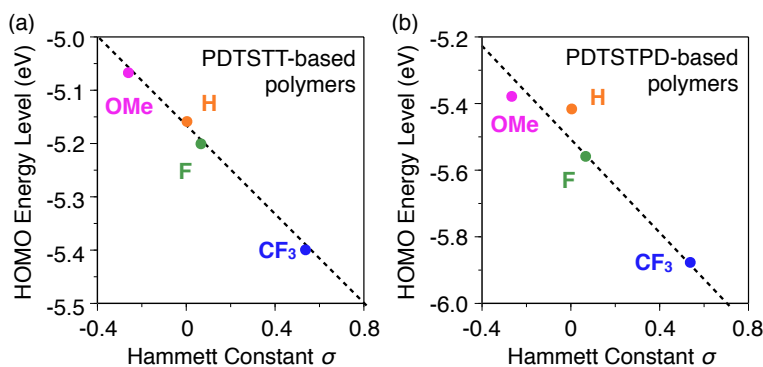


Figure 2. Plots of the HOMO energy levels of PDTSTT-based (a) and PDTSTPD-based (b) polymers against the Hammett constants σ of the substituents.

第三章 フルオロフェニル基を側鎖に導入したチエノチオフェン系 π 共役高分子の合成とその有機薄膜太陽電池への応用

本章では、第一章の「置換基効果による HOMO 準位制御に関する研究」をさらに発展させ、共重合による HOMO 準位の精密制御を目的として研究を行った。具体的には、「従来のアルキルエステル基」と「深い HOMO 準位が期待されるフルオロフェニルエステル基」の含有率の

異なる三元系共重合体 PTB-F_x を合成し、フルオロフェニル基の導入率の違いが太陽電池特性に及ぼす影響について詳細に検討した。

フルオロフェニル基を導入したポリマーの 5% 重量減少温度はいずれも 300 °C 以上であり、有機薄膜太陽電池の発電層として十分な熱安定性を示すことが分かった。各ポリマーの HOMO 準位を算出したところ、フルオ

ロフェニル基の含有率 (x) に比例して、HOMO 準位を深くできることが分かった。これらのポリマーを電子ドナー材料、PC₆₁BM をアクセプター材料として用いた太陽電池素子の性能を評価したところ、HOMO 準位に対応して、 V_{oc} が増加することが分かった (Table 1)。さらに、 x 値の違いによって短絡電流密度 (J_{sc})

および曲線因子 (FF) が変化した。 J_{sc} は、 x の増大とともに増加する傾向を示し、FF に関しては、PTB-F₅₀ で極大値を示すことが分かった。これらの変化が相殺されることで、フルオロフェニル基の含有率が 50%、75% のポリマーが他のポリマーよりも高い PCE を示すことが分かった。

この J_{sc} 及び FF の変化の要因を詳細に考察するために、発電層ブレンド膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察、二次元微小角入射 X 線回折 (2D-GIXD) 及びホール移動度測定を行った。AFM により発電層表面のモルフォロジーを観察したところ、 x が増加するにつれてドメインサイズが減少することが分かった (Figure 3)。本結果は、フルオロフェニル基の導入により、ポリマーと PC₆₁BM の相溶性が向上することを示唆している。また、2D-GIXD の面外方向に観測されたポリマーの π - π スタッキング間隔に由来するピーク強度は、 x 値が増加するに連れて減衰した (Figure 4)。いずれのポリマーにおいても π - π スタッキング間隔に由来するピークは、面内方

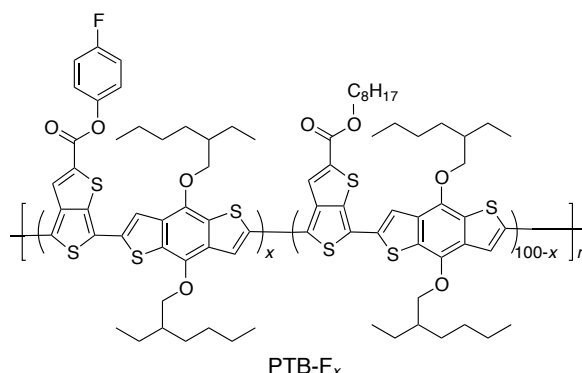


Table 1. Characteristic Properties of PTB-F_x:PC₆₁BM Inverted-type PSCs

Polymer	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
PTB-F ₀	8.95	0.65	0.39	2.25
PTB-F ₂₅	10.75	0.66	0.41	2.88
PTB-F ₅₀	10.18	0.67	0.58	3.96
PTB-F ₇₅	11.69	0.68	0.50	3.94
PTB-F ₁₀₀	11.18	0.69	0.43	3.27

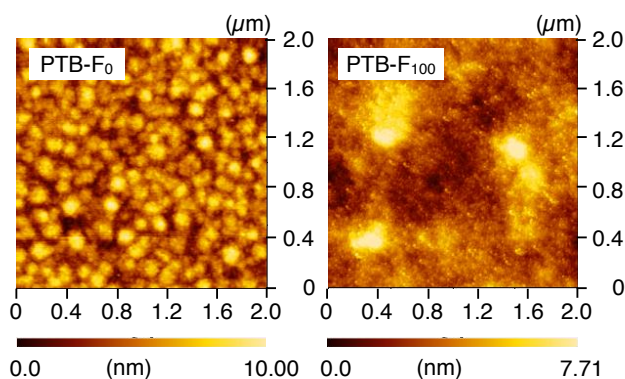


Figure 3. AFM topographic images of PTB-F_x:PC₆₁BM blend films of PTB-F₀ (left) and PTB-F₁₀₀ (right).

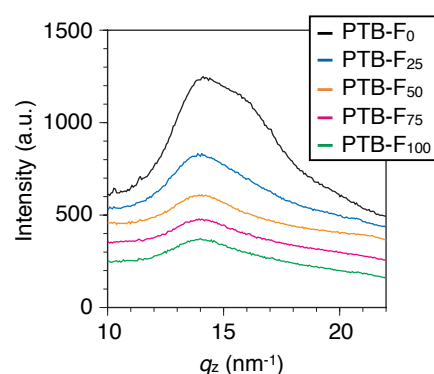
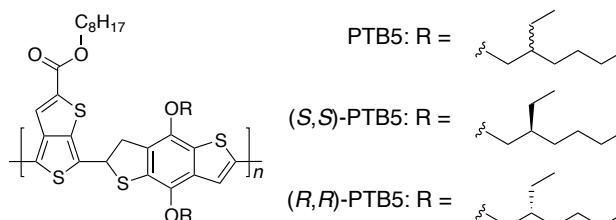


Figure 4. Out-of-plane line-cut profiles of 2D-GIXD images of PTB-F_x:PC₆₁BM blend films.

向では観測されていないことから、 x 値の低いポリマーほど、基板に対して Face-on 配向性を示すことが分かった。次に、混合薄膜のホール移動度(μ_h)を算出したところ、 x 値が 50 以下のポリマーがより高い μ_h 値を示した。これは、フルオロフェニル基の含有率が小さいポリマーが、高い結晶性や Face-on 配向性を有するためだと考えられる。以上の結果から、PC₆₁BM との電荷分離界面の増加が J_{sc} 、FF の上昇に寄与し、 μ_h 値の低下が、FF の低下に寄与したと推察される。また、フルオロフェニル基の適度な導入は、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF のバランスを最適化することで、PCE を向上させることが明らかとなった。

第四章 光学活性な側鎖を有するベンゾジチオフェン系 π 共役高分子の合成とその有機薄膜太陽電池への応用

低分子系ドナー材料において、分岐アルキル鎖のキラリティーを制御することで、ホール移動度が向上することが報告がされている。本章では PTB 系ポリ



マーの側鎖に導入するアルキル鎖のキラリティーがホール移動度や太陽電池性能に与える影響について検討した。

光学活性なアルキル基を有するポリマーフィルムは、溶液

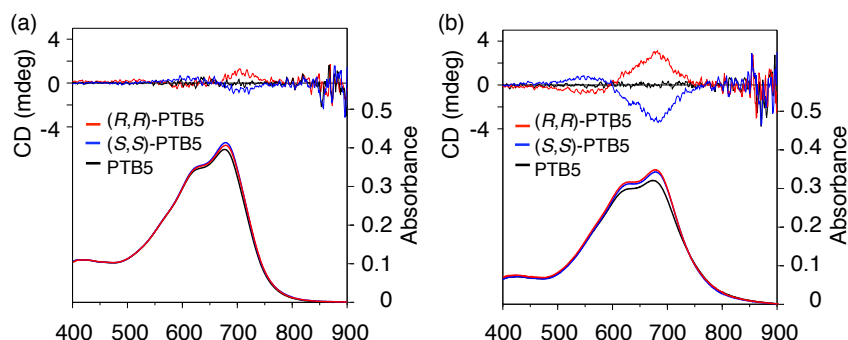


Figure 5. CD and absorption spectra of the polymers in chlorobenzene (a) and in the film states (b).

状態と比較して、ポリマー主鎖領域に、明確な円二色性が観測されることが分かった (Figure 5)。本結果は、光学活性ポリマーはフィルム状態において、アルキル側鎖のキラリティーに由来するキラルな超分子集合体を形成することを示唆している。側鎖のキラリティーを制御したポリマーを電子ドナー材料に用いて有機薄膜太陽電池素子を作製し、素子性能を評価したところ、キラリティーを制御していないポリマーとの明確な性能の違いは見られなかった。また、光吸収領域や HOMO 準位、薄膜のホール移動度、 π - π スタッキング間隔にも側鎖のキラリティーによる明確な違いは見られていない。高分子側鎖のキラリティーの効果を実用太陽電池特性やホール移動度に反映させるためには、従来の低分子よりも高度な製膜条件が必要であると予想される。アニール処理や有機溶媒の種類、濃度等の製膜条件を最適化することで、電池性能の向上の可能性は十分にあると考えられる。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Studies on Synthesis of Narrow Bandgap Polymers Aiming at Application to

Polymer Solar Cells（和訳：有機薄膜太陽電池への応用を指向したナローバンド
ギャップポリマーの合成に関する研究）

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学 専攻 先端機能物質 講座

(2) 氏 名 ^{ふり} ^{がな} ^{やまもと} ^{ともゆき}
山本 倫行

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

平成 27 年 1 月 13 日に予備審査会、2 月 2 日に口頭発表会と論文審査委員会を開催し、以下のように判定した。高分子系有機薄膜太陽電池は低コスト、軽量、柔軟、大面積化が可能といった特色を有していることから大きな関心が寄せられている。有機薄膜太陽電池の光電変換効率を実用化レベルまで向上させるため、主な光吸収及びホール輸送の役割を担う電子ドナー材料の高性能化が強く求められている。本論文では、有機薄膜太陽電池の高効率化を指向した新規高分子ドナー材料の合成とその光学特性や太陽電池特性等について述べている。様々な置換基を有するフェニルエステル基を側鎖に導入した電子ドナー性 π 共役高分子に関する研究では、フェニル基上の置換基の電子的影響がフェニルエステル基を介して主鎖に伝搬し、ポリマーの分子軌道準位の制御に効果的に働くことを明らかにした。さらに、フェニルエステル基を導入する割合を変えることにより、分子軌道準位をより精密に制御できることを見だし、その導入率を最適化することで良好な太陽電池性能が発現できることを実証した。また、分岐アルキル鎖のキラリティーを制御した光学活性な電子ドナー性ポリマーの合成にも成功しており、得られたポリマーはフィルム状態において、側鎖のキラリティーに由来するキラルな会合体を形成することを見いだした。以上、本研究成果は、学術のみならず工業的にも価値のあるものであり、博士（工学）の学位に値するものと判断した。

4. 審査結果 (1) 判定（いずれかに○印） 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士（工学）