

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17922

研究課題名(和文)高純度化と高分子量化が共役高分子材料にもたらす特性向上の原理解明

研究課題名(英文)Evaluation of effects of purity and molecular weight of conjugated polymer materials on photovoltaic properties

研究代表者

桑原 純平 (KUWABARA, Junpei)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：70466655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高分子材料の純度や分子量が、有機薄膜太陽電池におよぼす影響を明らかにした。非晶性の高分子の場合、末端に存在するBrが太陽電池特性を大きく低下させる不純物となることを明らかにした。その一方で触媒残渣であるPdの残存は初期特性に大きな影響を及ぼさなかった。分子量においては、4万以上の分子量であれば依存性は見られなかった。一方で、太陽電池の長期安定性の観点で評価すると、Pdの残存や低分子量であることは短寿命化につながる事が分かった。これらの知見、合成手法の最適化、デバイス構造の改善により、最大で6.8%の光電変換効率を達成した。

研究成果の概要(英文)：This study investigated effects of purity and molecular weight of conjugated polymer materials on photovoltaic properties. In terms of initial properties of the tested amorphous polymer, terminal Br moieties have lowered photovoltaic properties, and Pd catalyst residues and molecular weight had negligible effects. The Pd catalyst residues and low molecular weight negatively affects the lifetime of the devices with the polymer materials. These obtained basic insights, improvements of the synthetic protocol using direct arylation reaction and optimizations of device structures provided a power conversion efficiency of 6.8% at a maximum.

研究分野：高分子化学

キーワード：有機薄膜太陽電池 有機電界効果トランジスタ 共役高分子 重縮合 直接アリール化

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、低コストで大面積化が可能であるため、次世代の太陽電池として期待されている。さらに、柔軟性に優れるため、太陽電池の新たな用途を生み出す可能性を秘めている。現在検討されている有機薄膜太陽電池の多くは、共役高分子が材料の一つとして用いられている。太陽電池の高性能化に向けた材料開発が盛んに行われており、適切なエネルギーレベル、広い光吸収領域、高いキャリア移動度を兼ね備えた高分子が開発されている。有機薄膜太陽電池の実用化のためには、上記のような材料開発を基にした変換効率向上に加えて、材料製造コストの低減、素子寿命の向上などが必要となる。これまでに我々は、共役高分子材料の製造コスト削減に向けて、新たな合成手法の開発を行ってきた。¹ この手法では、芳香族モノマーの C-H 結合を反応点として炭素-炭素結合を形成し、高分子を合成する。この手法を利用することでモノマーの合成工程を削減し、簡便な精製操作でも高純度の材料を得ることが可能になった。この高い純度の高分子は、従来法で合成した同じ骨格の高分子よりも高い太陽電池特性を示すことが明らかになった。² 特性に差異を生じさせた要因としては、

1. 末端に存在する重合官能基である Br の量、
2. 残存する Pd 触媒の量、
3. 分子量

などが想定されるが、どの要因が支配的であるのかは明確ではなかった。これまでも、高分子材料の純度の重要性を議論する報告はあるが、いくつかの要因に切り分けて、それぞれが太陽電池に及ぼす影響を報告した例はない。素子の長期安定性のためには、不純物の効果を明確にすることは非常に重要であり、取り組むべき課題として残されていた。

2. 研究の目的

本研究では、独自の合成手法を利用することで、純度や分子量の異なる高分子を作り分け、各要素が太陽電池特性に及ぼす影響を明確にした。さらにその原因を解明することで、純度や分子量の効果を一般化することを目的とした。最終的には、研究の成果として得られる精製手法や純度の効果などを基にして有機薄膜太陽電池材料を合成することで、高い光電変換効率を達成することを目標とした。

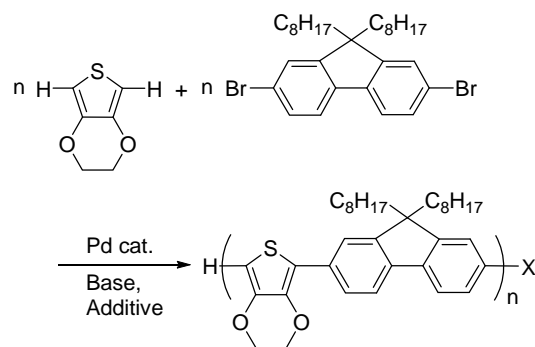
3. 研究の方法

研究の対象とする高分子は、C-H 結合の直接アリール化反応を利用して合成した。純度の異なるサンプルを用意するために、末端に残存する Br の除去方法、Pd 触媒の残渣を除去する手法をまず確立した。次に、末端構造、Pd 残渣の量、分子量が異なる同じ繰り返し構造の高分子を合成し、太陽電池特性を比較することで各要素の効果を調べた。これらの合成および精製の知見を活かして、広い吸収領域を有する高分子材料の合成と特性評価を行った。さらに、高分子材料の分子設計やデバイス構造の改善を組み合わせることで光電変換効率の向上を検討した。

4. 研究成果

(1) Br および Pd 除去方法の確立

まず、純度や分子量が太陽電池特性に及ぼす効果を知るために、エチレンジオキシチオフェン (EDOT) とフルオレンから構成される高分子をモデル化合物として評価を行った。高分子末端に残存する Br の除去は、反応後に EDOT を追加するエンドキャッピング法にて行った。³ これによって Scheme 1 の X が H 又は EDOT の高分子を得ることが可能となった。



Scheme 1. モデル高分子の合成

次に高分子中に残存する Pd 触媒の残渣の除去方法を検討した (Table 1)。ソックスレー抽出や金属吸着剤を用いた検討を行ったが、Pd 量の低減は観測されなかった。一方で、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を用いた洗浄では 15 ppm 程度にまで Pd の残存量を低減することができた。この操作を二度繰り返すことで、Pd の残存量は 2.4 ppm にまで低減することが可能となった。上記の Br の処理方法と Pd 残渣の除去方法を、以下の純度の異なるサンプルの作成に利用した。

Table 1. Pd 残渣の除去方法の検討

	Purification method	Residual Pd / ppm
1 ^a		1800
2 ^b	Soxhlet extraction	1400
3 ^c	Si-Thiol	1300
4 ^c	Si-DMT	1300
5 ^d	NaHSO ₃ (aq.)	1000
6 ^d	NaS ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ (aq.)	15
7 ^f	NaS ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ (aq.)	12
8 ^{fg}	NaS ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ (aq.)	2.4

^aParent polymer before removal of Pd ($M_n = 40500$, $M_w/M_n = 3.94$). ^bSoxhlet extraction with methanol and acetone. ^cAdsorption by a metal scavenger in CHCl₃ at r.t. ^dWashing polymer solution in toluene with an aqueous solution of the reagent at 60 °C. ^eLower than limit of quantitative determination. ^fWashing polymer solution in CHCl₃ at r.t. ^gRepeating the washing process twice.

(2) 純度・分子量の異なるサンプルの合成

Br 末端、Pd 残渣の量、分子量が太陽電池特性に及ぼす効果を知るために、P1 から P4 までの 4 種類のサンプルを用意した。特別な精製操作を行っていない高分子を P1 とする (Table 2)。P1 は、末端に Br が存在し、4 万程度の分子量を有する。同様の条件下で重合した後に Br 末端を先述の方法で処理することで P2 を得た。元素分析において Br の存在量が低下していることから、P2 の末端が処理されていることを確認した。さらに Pd 触媒の残渣を除去することで、Pd の残存量が 3 ppm 程度の P3 を用意した。末端構造および Pd の残存量を統一し、分子量を 14 万にしたサンプル P4 を別途調製した。

Table 2. 純度、分子量の異なるサンプル

	Br (%) ^a	Pd (ppm) ^c	M_n ^d
P1	0.34	2300	47500
P2	< 0.20 ^b	1400	40300
P3	< 0.20 ^b	3.0	38000
P4	< 0.20 ^b	1.7	140000

^aResidual amount of Br determined by elemental analysis ^bLess than 0.2 % ^cResidual amount of Pd determined by ICP-MS or ICP-AES ^dEstimated by GPC calibrated on polystyrene standards

(3) 太陽電池特性の評価

P1-P4 と PC₇₀BM を組み合わせたバルクヘテロジャンクション型 OPV の光電変換特性を Table 3 に示す。Br 末端が残存している P1 に比べて、Br 末端が存在しない P2 は高い変換効率を示した。一方で、P3 の変換効率は P2 と同程度であったことから、1400 ppm 程度の Pd の残存は光電変換機能に悪影響を及ぼさないことが分かった。高分子量体の P4 の変換効率も同程度であり、今回評価に用いた高分子では、分子量を 4 万以上にしても特性向上には繋がらない。これらの結果から、Br 末端の有無が光電変換機能に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。この結果を考察するために、OFET におけるホール移動度を評価した。P1 の移動は $0.77 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ と低く P2-P4 は同程度 ($1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$) だったことから、Br 末端がホールの移動の阻害要因となっていることが分かる。P1-P4 はアモルファスな高分子であるため、OFET と OPV のホール移動には相関性があると考えられる。よって、OPV の変換効率の向上は、Br 末端が存在しないことでホールの移動が円滑になったことに起因すると考えられる。

Table 3. 太陽電池特性

	J_{sc} / mAcm ⁻²	V_{oc} / V	FF	PCE / %
P1	7.65	0.78	0.42	2.55
P2	9.40	0.88	0.57	4.66
P3	9.33	0.88	0.57	4.70
P4	9.46	0.85	0.56	4.56

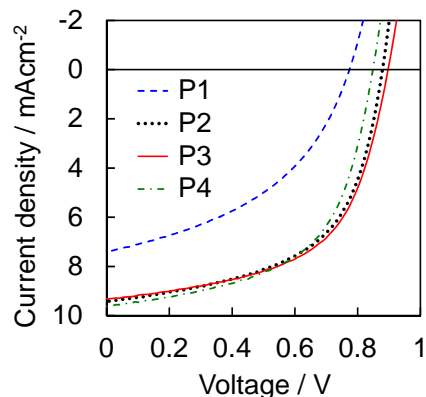


Figure 1. Current density-voltage characteristics of P1-P4:PC₇₁BM (1:4) BHJ OPVs under AM1.5G illumination.

また、連続的な光照射下における各素子の変換効率の経時変化を追跡したところ、P4を用いた素子の劣化が最も緩やかであった。高分子材料のPd残存量低減や分子量の向上は初期特性には影響を及ぼさなかったが、素子の寿命向上に寄与すると推定している。

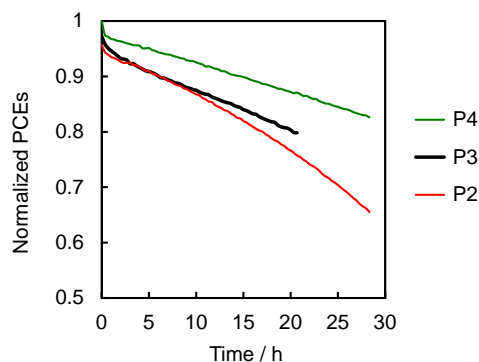


Figure 2. Typical PCE decay curves for the OPV devices with **P2–P4** as a function of illumination time. The devices were exposed to AM 1.5 uninterrupted illumination while the open-circuit state were maintained in an N₂-filled box, and the *J-V* characteristics were recorded at 20 min intervals throughout the experiment.

一連の検討から、今回対象とした高分子においては、Br末端の残存が太陽電池の初期特性を低下させ、Pdの残存や低分子量であることは素子の劣化を早めることが明らかになった。

(4) 含色素高分子の合成への展開

これまでに構築した合成方法を利用して、広い吸収領域を有する高分子の合成へと展開した。広域の吸収を付与するためにジケトピロロピロール (DPP) 色素を導入した。EDOTの類縁体のC-H結合直接アリール化によって、DPP上の芳香族置換基が異なる三種類の高分子を合成した。吸収領域を比較すると、フェニル、ピリジル、チアゾリルの順で長波長化した。これは、EDOTの類縁体がドナーであるため、DPP類縁体のアクセプター性が強いほどドナー・アクセプター性が強くなり長波長化したと考えられる。Pdの残渣も先程と同様にジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を用いて洗浄することで低減可能であった。有機薄膜太陽電池の材料としての評価を行ったが、高分子間の凝集性が強く適切なバルクヘテロジャンクション構造が形成できないため、1%程度の光電変換効率に留まった。

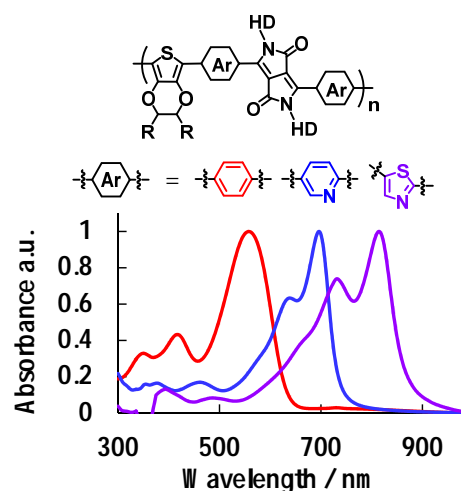
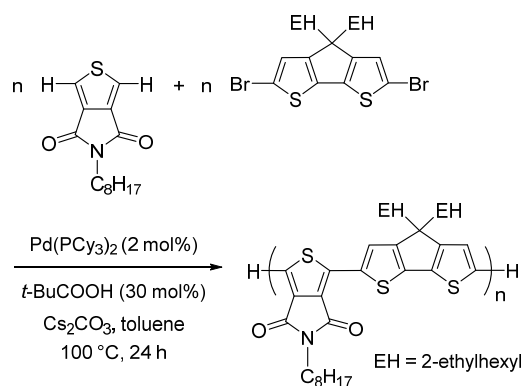


Figure 3. Chemical structures of DPP-based polymers prepared by direct arylation polycondensation. Absorption spectra of the polymers in film state.

(5) 新しい重合反応系の開発と太陽電池材料の合成

有機薄膜太陽電池材料に適したドナー・アクセプター構造を有する高分子材料を合成するにあたり、構造欠陥が生じるという問題に直面した。そこで、合成反応の条件を再度見直し、構造欠陥のない高分子の合成手法の確立を行った。特に、Pd触媒と反応の溶媒に着目して検討を行ったところ、Pd(PCy₃)₂を用いること、反応溶媒に低極性のトルエンを用いることが構造欠陥の低減に有効であることが明らかになった。この手法を用いて種々のドナー・アクセプター型高分子の合成を行った。得られる高分子の純度評価を元素分析にて行ったところ、合成および精製を適切に行ったサンプルでは、元素分析の理論値と実測値の差異が0.4%以下になり、高い純度を保証することができた。実際に太陽電池特性を評価すると元素分析にて純度が保証されたサンプルでは、文献値と同等以上の変換効率であるのに対し、理論値と実測値に0.4%以上の差異が認められるサンプルでは文献値よりも低い変換効率となった。これは、純度の重要性を示すと共に、広く用いられている元素分析が共役高分子材料の純度評価に有効であることを意味している。Scheme 2に、一例としてドナー・アクセプター高分子の合成条件を示す。この反応では、収率82%で分子量25000の高分子が得られる (Table 4)。この結果は、過去に報告された右田-小杉-Stilleカップリングを用いた従来法の結果⁴と比較

して高分子量かつ高収率であり、十分な効率であることを示した。さらに特性を低下させる Br が末端に残っておらず、元素分析からも高純度であることが確認された。この高い純度は再沈殿と溶媒での洗浄のみで得られており、ソックスレー抽出や HPLC による精製の必要はない。この高分子の太陽電池特性を、過去の報告と同じ素子構成で評価したところ最大で 5.5% であった。これは文献値の 5.2% と同定度である。⁴ 従来法ではソックスレー抽出によって精製されていることから、本手法では簡便な精製手法でも従来法と同等の品質が得られることが明らかになった。さらに、素子構造を最適化し、LiF 層を導入することによって最大で 6.8% の変換効率を達成した。



Scheme 2. ドナー・アクセプター高分子の合成

Table 4. 重合結果および太陽電池特性

	収率	分子量	変換効率/ %
従来法 ⁴	50	15000	5.2
本手法	82	25000	5.5 6.8 (LiF 層)

ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PC₇₀BM(1:2)/Interlayer (1 nm)/Al

純度の効果を明らかにし、合成法の改善と適切な精製手法を組み合わせることで、簡便に高品質な材料が入手可能となった。さらに、素子構造の最適化を加えることで高特性化が達成された。今後も、合成手法や不純物の効果のような基礎的な研究と材料開発やデバイス構造の改善を共に推進していくことで、有機薄膜太陽電池が実用化へと近づいていくものと考えられる。

引用文献

- (1) 桑原純平. 共役高分子材料の実用的合成手法の開発. 高分子論文集 **2015**, 72 (9), 539–549.
- (2) Kuwabara, J.; Yasuda, T.; Choi, S. J.; Lu, W.; Yamazaki, K.; Kagaya, S.; Han, L.; Kanbara, T. Direct arylation polycondensation: A promising method for the synthesis of highly pure, high-molecular-weight conjugated polymers needed for improving the performance of organic photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24 (21), 3226–3233.
- (3) Yamazaki, K.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. Detailed optimization of polycondensation reaction via direct C-H arylation of ethylenedioxythiophene. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34 (1), 69–73.
- (4) Kim, H.; Lee, B. H.; Lee, K. C.; Kim, G.; Yu, J. Y.; Kim, N.; Lee, S. H.; Lee, K. Role of the side chain in the phase segregation of polymer:fullerene bulk heterojunction composites. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3 (12), 1575–1580.

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5件)

1. Direct Arylation Polycondensation for Synthesis of Bithiazole-based Conjugated Polymers and Their Physical Properties
Junpei Kuwabara, Masahiro Kuramochi, Songlin Liu, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara
Polym. J., **2017**, 49, 123-131. (査読有)
DOI: 10.1038/pj.2016.75
2. Suppression of Homocoupling Side Reactions in Direct Arylation Polycondensation for Producing High Performance OPV Materials
Junpei Kuwabara*, Yohei Fujie, Keisuke Maruyama, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara*
Macromolecules, **2016**, 49, 9388–9395. (査読有)
DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02380
3. Synthesis of Conjugated Polymers Possessing Diketopyrrolopyrrole (DPP) Units Bearing Phenyl, Pyridyl, and Thiazolyl Groups by Direct Arylation Polycondensation: Effects of Aromatic Groups in DPP on Physical Properties
Junpei Kuwabara, Naoto Takase, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara*
J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2016**, 54, 2337-2345. (査読有)
DOI: 10.1002/pola.28105

4. Effects of the Terminal Structure, Purity, and Molecular Weight of an Amorphous Conjugated Polymer on Its Photovoltaic Characteristics
Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Naoto Takase, and Takaki Kanbara*
ACS Appl. Mater. Interfaces **2016**, 8, 1752-1758. (査読有)
DOI: 10.1021/acsami.5b09482

5. Direct Arylation Polycondensation of Thienothiophenes with Various Dibromoarylenes
Tatsuya Kumada, Yuta Nohara, Junpei Kuwabara,* and Takaki Kanbara*
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2015**, 88, 1530-1535.
(査読有)
DOI: 10.1246/bcsj.20150235

[学会発表](計8件)

1. 桑原純平
有機薄膜太陽電池の実用化を支える材料合成技術の開発
日本化学会 第97春季年会
慶応大学 日吉キャンパス(神奈川県横浜市)
2017年3月18日

2. 桑原純平
C-H結合の直接アリール化反応を利用した共役高分子の合成
産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター講演会
産業技術総合研究所(茨城県つくば市)
2016年10月7日

3. 桑原純平、藤江陽平、丸山啓輔、安田剛、神原貴樹
直接アリール化重縮合を用いて合成した共役高分子の光電変換特性
第65回高分子討論会
神奈川大学 横浜キャンパス(神奈川県横浜市)
2016年9月14日

4. 桑原純平、藤江陽平、神原貴樹
直接アリール化重縮合における副反応の検証
第65回高分子学会年次大会
神戸国際会議場・展示場(兵庫県神戸市)
2016年5月26日

5. Junpei Kuwabara,
Practical synthetic method for conjugated polymer materials in OPV application
Daejeon Convention center (Daejeon, Korea)
April 7th, 2016.

6. Junpei Kuwabara, Naoto Takase, Takeshi

Yasuda, Takaki Kanbara
Effects of impurity in amorphous conjugated polymer for organic thin-film solar cells
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015
Mid-Pacific Center (Hawaii, the USA)
December 12nd, 2015.

7. Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
Practical synthetic method of conjugated polymer materials for organic photovoltaics
TGSW 2016
(EPOCHAL TSUKUBA) (Tsukuba, Ibaraki)
September 30th, 2015.

8. 桑原純平、高瀬直人、安田剛、神原貴樹
共役高分子材料の純度や分子量が光電変換機能に及ぼす影響
第64回高分子討論会
東北大学 川内キャンパス(宮城県仙台市)
2015年9月17日

[その他]
ホームページ等
http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kanbara_lab/index.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者
桑原純平 (KUWABARA, Junpei)
筑波大学・数理工学系・講師
研究者番号: 70466655

(2)研究協力者
神原 貴樹 (KANBARA Takaki)
安田 剛 (YASUDA Takeshi)
野原 雄太 (NOHARA Yuta)
熊田 達也 (KUMADA Tatsuya)
倉持 政宏 (KURAMOCHI Masahiro)
高瀬 直人 (TAKASE Naoto)
藤枝 洋平 (FUJIE Yohei)
劉 松林 (RYU Songlin)
丸山 啓輔 (MARUYAMA Keisuke)