

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学

独立行政法人 物質・材料研究機構

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

## 有機薄膜太陽電池用材料の新しい合成法を開発 ～高純度化により光電変換効率向上を実現～

### 研究成果のポイント

1. 不純物の少ない有機薄膜太陽電池用材料を安価に、かつ効率よく合成するための新しい手法を開発しました。
2. 材料の高純度化により、太陽電池の高効率化・長寿命化が図られることがわかりました。
3. この合成手法により、有機薄膜太陽電池に用いる材料の開発が促進されると期待できます。

国立大学法人筑波大学(以下「筑波大学」という)数理物質系 桑原 純平講師と神原 貴樹教授および独立行政法人物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 安田 剛主任研究員の研究グループは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の若手研究グラント事業の支援を受け、有機薄膜太陽電池に用いる高分子材料の新たな合成手法を開発し、高い純度を有する材料を簡便に得ることに成功しました。さらに、この方法で合成した高純度材料は、有機薄膜太陽電池の光電変換効率<sup>\*1</sup>および寿命を向上させることを明らかにしました。これは、有機薄膜太陽電池の実用化に向けて、材料をどのように合成するべきかという指針を与える発見です。

有機薄膜太陽電池を構成する材料の一つである $\pi$ 共役高分子<sup>\*2</sup>は、これまで主にクロスカップリング反応<sup>\*3</sup>を利用して合成されてきました。この反応は多様な高分子の合成を可能にする一方で、スズやホウ素、リンなどの化合物を用いるため、これらに関連した副生成物(不純物)を反応後に除去する必要がありました。これに対して本研究グループは、効率の良いカップリング反応を利用することで、スズやホウ素、リンなどを用いない $\pi$ 共役高分子の合成方法を開発しました。この方法ではスズやホウ素、リンなどが生成物に残存する懸念が抜本的に解消されることから、精製のプロセスを簡略化することが可能となります。これは、低コストで純度の高い化合物が得られることを意味しています。

この方法で合成した高分子材料を太陽電池素子に実装したところ、4%の光電変換効率が得られました。従来法で合成した同じ骨格の高分子では変換効率が 0.5%であることから、材料の純度の高さが太陽電池特性の向上に大きく寄与したことが確認できました。さらに、高純度材料を用いることで太陽電池が長寿命化することも見出しました。

本研究によって、有機薄膜太陽電池の特性向上における材料の純度の重要性を明らかにすると共に、高純度材料を提供する方法論が確立されました。将来的には高品質な太陽電池材料を低コストで製造することにつながると期待されます。

この研究成果は、「Advanced Functional Materials」のオンライン版に2014年 2 月 10 日に公開されま

す。

## 研究の背景

有機薄膜太陽電池は、軽量、フレキシブル、低コストという特長を有しているため、次世代の太陽電池として注目されています。近年の発展は目覚ましく、現在では変換効率が10%を超える報告もあります。しかしながら、すでに実用化されている無機材料を使用した太陽電池と比較すると、変換効率や耐久性の面で改善の余地を残しています。そのため、有機薄膜太陽電池の特性向上を目指した材料開発やデバイス構造の最適化が盛んに進められています。

有機薄膜太陽電池の発電を担う部分には、一般的にフラーレン誘導体と $\pi$ 共役高分子を混合したものが用いられています。太陽光を良く吸収し、効率よく発電できる材料の開発を目指して、様々な構造の化合物が合成されてきました。これらの研究の蓄積により、太陽電池材料に適した構造が明らかになってきています。このような新しい材料の創出に加えて、材料の純度向上も重要な課題です。材料に含まれる不純物に変換効率を低下させ、さらには素子の劣化を引き起こすためです。高い純度の化合物を得るためには、合成の後に入念な精製操作が必要となります。将来的に有機薄膜太陽電池が広く実用化されるためには材料を低コストで大量生産する必要があり、簡単な精製操作で高い純度の材料を製造することが求められます。その手段のひとつとして、合成方法を抜本的に見直すことで反応によって生じる不純物の量を低減することが考えられます。分離すべき不純物が少なければ、精製操作が簡単になり、生産プロセスの低コスト化が可能になります。

有機薄膜太陽電池の材料である $\pi$ 共役系高分子は、これまで主にクロスカップリング反応を用いて合成されてきました。この手法は適応範囲が広く様々な高分子の合成が可能であるため、有機薄膜太陽電池の発展に欠かせない技術です。しかしその一方で、スズやホウ素、リンなどを含む不純物が副生するため、反応後にそれらを除去する必要があります。これに対して本研究グループは、スズやホウ素、リンなどを用いずに $\pi$ 共役高分子を合成する手法を開発し、不純物の種類や量を低減することを可能にしました。これによって簡便な精製操作で高い純度の高分子を得ることができます。さらに、高純度の高分子を有機薄膜太陽電池の材料に用いることで、高い変換効率と長寿命化が達成できることを明らかにしました。

## 研究内容と成果

$\pi$ 共役系高分子の合成において、クロスカップリング反応の代替として新しいカップリング反応を用いる手法を開発し、高純度の高分子を簡便に合成することに成功しました(式1. 新規合成法)。この方法では、反応剤のC-H結合を反応点とするカップリング反応<sup>\*4</sup>を用いるため、従来のクロスカップリング法では必須であったホウ素化合物(式1. 従来法)などを必要としません。さらに反応条件の検討を行い、リン化合物の添加も不要な合成法を確立しました。これによって、生成物である高分子にホウ素やリンなどの不純物が残存する懸念が抜本的に解消されました。次に、期待通りに高分子の純度が向上しているかを、従来法で合成した高分子と比較することで検証したところ、元素分析や微量分析の結果から、同じ精製方法であっても、新規合成法によって得られた高分子が高純度であることが明らかになりました(表1)。

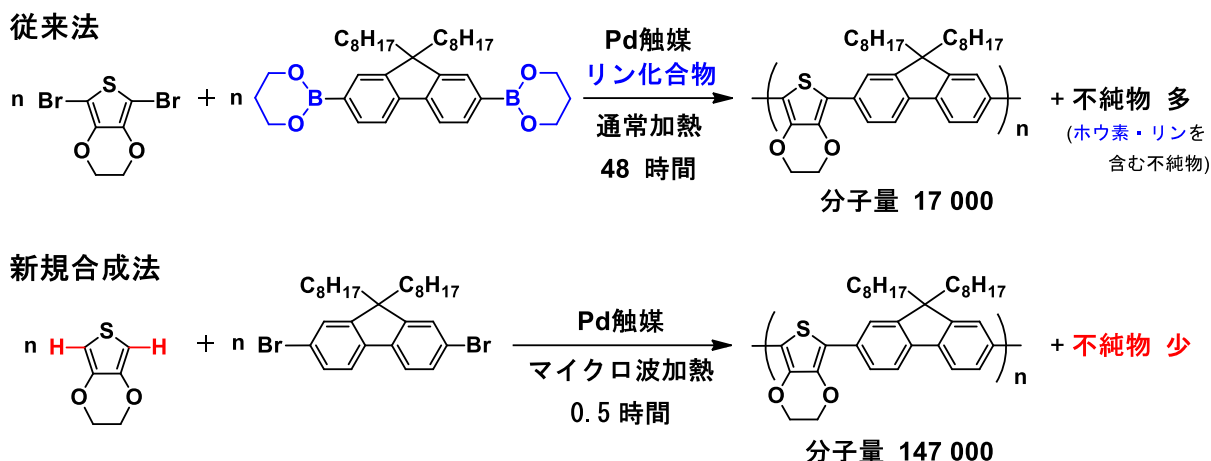
また、この高純度高分子を実際に太陽電池の材料として評価したところ、4%の光電変換効率が得られました(図1)。従来法で合成した同じ骨格の高分子を用いた場合の変換効率は0.5%であることから、材料の純度の高さが太陽電池特性の向上に大きく寄与していると考えられます。さらに、連続光照射下での変換効率の経時変化を追跡したところ、高純度材料を用いると素子が長寿命化することを見出しました(図2)。

## 今後の展開

本研究で開発した、不純物の種類や量を低減できる新しい合成方法により、簡単な精製操作で高い純度の高分子を得ることが可能になりました。この方法を用いて、高い変換効率を示す最先端材料を高純度で合成すれば、さらに変換効率を向上させることが可能になります。また、反応効率や生成プロセスなどの面で大量生産にも適した合

成手法であることから、新たな製造技術としての活用も期待されます。

参考図



式 1: 従来法と今回開発した新規合成法。

従来法では反応剤に青字で示したホウ素(B)が導入されている必要があり、触媒にリン(P)化合物を添加する必要があった。これらは合成後に、不純物として残存する懸念がある。新規合成法では、赤字で示したC-H結合が反応点となるため、ホウ素等を必要としない。添加物が少ないため高分子に残存する不純物の量を低減できる。さらに、新規合成法では 30 分の反応時間で分子量 14 万以上の高分子が得られることから、反応効率についても優位性がある。

表1 各高分子の純度評価

|       | 元素分析 / % |      |      | 微量分析 / ppm |       |
|-------|----------|------|------|------------|-------|
|       | C        | H    | Br   | Pd(パラジウム)  | P(リン) |
| 理論値   | 79.50    | 8.39 | 0.00 |            |       |
| 従来法   | 77.48    | 8.42 | 0.08 | 4390       | 470   |
| 新規合成法 | 79.45    | 8.34 | 0.00 | 1590       | 不検出   |

新規合成法によって得られた高分子は、元素分析から求めた組成が理論値と近いことから高純度であることが分かる。また微量分析の結果からも不純物のリンが含まれていないことが分かる。また新規合成法は高効率であるためパラジウム触媒の使用量を低減でき、それに伴ってパラジウムの残存量も少なくなる。

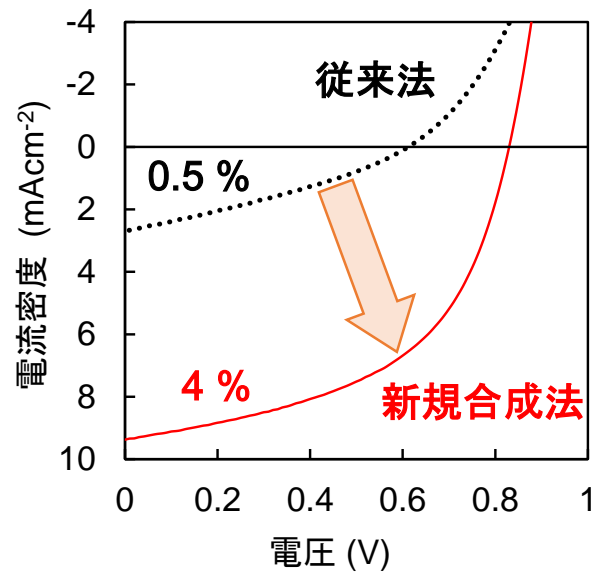


図1:各合成方法によって得られた高分子の太陽電池特性。

純度の向上により、発電できる電圧および電流値が上昇していることがわかる。変換効率に換算すると、0.5%から4%への向上に相当する。

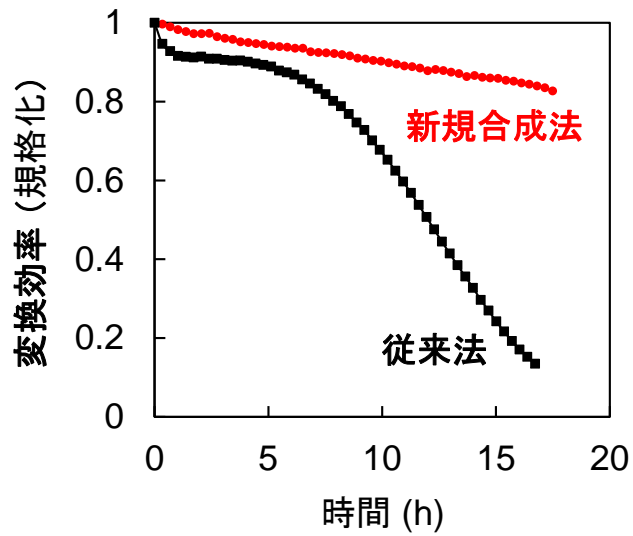


図2:連続光照射下での変換効率の時間変化。計測開始時の変換効率を1に規格化してある。

高い純度を有する材料の方が変換効率の低下が緩やかであり、長寿命であることが分かる。

## 用語解説

### ※1 光電変換効率

照射された太陽光エネルギーから取り出せる電気エネルギーの割合。

### ※2 $\pi$ 共役高分子

ベンゼンやチオフェンなどの共役分子が直接連結された構造を持つ高分子。半導体としての性質を持つため、太陽電池や有機 EL などの有機電子デバイスへの応用が期待されている。ポリチオフェンなどが代表例である。

### ※3 クロスカップリング反応

異なる二つの芳香族化合物の結合形成を行う反応。一般的には、Pd 触媒を用いてハロゲン(特に Br や I)を有する芳香族化合物と金属部位(主に Sn、B、Mg、Zn など)を有する芳香族化合物との間で、炭素-炭素結合の形成反応を進行させる。クロスカップリング反応は学術領域のみならず産業においても広く利用されており、2010 年にノーベル化学賞が根岸英一・鈴木章・リチャード ヘック氏に贈られている。

### ※4 C-H 結合を反応点としたカップリング反応

従来のクロスカップリング反応とは異なり、ハロゲン化された芳香族化合物と活性な C-H 結合を有する化合物の間の結合形成反応。金属部位を有する芳香族化合物を用いないため、Sn、B、Mg、Zn などを含む副生成物が生じない。そのため、副生成物の低減が可能になる。また、C-H 結合を直接反応点に利用できるため、有機金属反応剤を合成する工程が省略できる。

## 掲載論文

題名: 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

日本語訳: 直接的アリアル化重縮合: 太陽電池特性の向上に必要な高純度かつ高分子量な共役高分子の実用的合成手法

著者: Junpei Kuwabara(桑原 純平)、Takeshi Yasuda(安田 剛)、Seong Jib Choi(崔星集)、Wei Lu(盧 葦)、Koutarou Yamazaki(山崎 光太郎)、Shigehiro Kagaya(加賀谷 重浩)、Liyuan Han(韓 礼元)、Takaki Kanbara(神原 貴樹)

掲載誌: Advanced Functional Materials

発行日: 2014 年 2 月 10 日

問合わせ先

【研究に関すること】

桑原 純平(クワバラ ジュンペイ)

筑波大学 数理物質系 講師

神原 貴樹(カンバラ タカキ)

筑波大学 数理物質系 教授

安田 剛(ヤスダ タケシ)

物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 主任研究員

【広報に関すること】

筑波大学 広報室

Tel: 029-853-2039

独立行政法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

Tel: 029-859-2026

新エネルギー・産業技術総合開発機構 広報部

Tel;044-520-5151