

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 30 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17926

研究課題名(和文) オペランドX線顕微分光による電気化学発光セルのイオンダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Ion dynamics of light-emitting electrochemical cells investigated using operando X-ray spectromicroscopy

研究代表者

武市 泰男 (TAKEICHI, Yasuo)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教

研究者番号：40636461

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体を利用する電気化学発光セルは、高効率かつ省エネ・低コストを実現する新しい光源として期待されているデバイスである。本研究では、電気化学発光セルの発光原理や劣化の原因を解明するため、走査透過X線顕微鏡を用いて発光中のセル中のイオンの動きを可視化した。その結果、駆動電流は確かにイオンの動きを誘起するが、これまで考えられていた自己組織PN接合という単純なメカニズムとは異なる負イオンの挙動であることを発見した。また、劣化したLECではセル内のイオン液体と発光ポリマーの分布が不均一になり、相分離していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Light-emitting electrochemical cells (LEC) using ionic liquid are of interest for a new generation light source with high efficiency. We have observed the behavior of the ion distribution in LECs under operation using scanning transmission X-ray microscopy. We found that the operating current actually drives the ion movement, however, observed anion distribution was not fully described by a simple mechanism of self-organized p-n junction. Moreover, heterogeneous ion/polymer distribution due to the phase separation was found in the degraded cells.

研究分野：放射光科学

キーワード：X線顕微分光 走査型透過X線顕微鏡 電気化学発光セル オペランド分光

1. 研究開始当初の背景

(1) 電気化学発光セル (light-emitting electrochemical cells: LEC) は、高効率かつ省エネ・低コストを実現する新しい光源として期待されている発光デバイスである。LEC の構造は、図 1 左のように正負イオンを持つ電解質と発光ポリマーとの混合物を電極で挟んだシンプルなものである。LEC の発光原理には複数の説があり、はっきりしていなかった。最初に報告した Heeger らは、以下のような「自己組織化 PN 接合」のモデルを提唱していた(引用文献)。まず電圧印可によって、正負電極近傍にイオンが集中する電気二重層ができる。電圧を上げると電気二重層の厚みが増し、PN 接合が自己組織的に形成される(図 1 右)。最終的に、電極から注入されたキャリアが PN 接合部分で再結合することで発光する。

(2) LEC は固体半導体のように不純物ドーピングによるキャリア生成を必要としないため、レアメタルを必要としない。また電圧印可方向が決まっておらず、交流電圧でも駆動できる。さらに、ロールツーロールでの製造が可能で、大面積化も容易である。そのため、LEC は既存の LED や有機 EL と比較してもいっそう省エネ・低コストな光源デバイスとして期待されている。

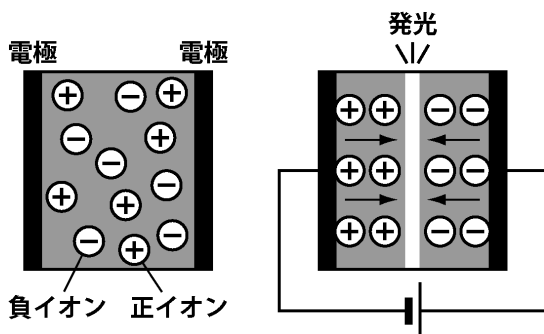


図 1 : LEC の概念図 (左) と Heeger らが提唱した発光原理 (右)。

(3) 最近、Ono らは電解質にイオン液体を利用する新しい LEC を提案した(引用文献)。Heeger らの LEC は親水性の電解質と疎水性の発光ポリマーを利用していたために相分離を起こしやすく、電気的な安定性に欠ける上に輝度が低かった。イオン液体は疎水性で相分離の問題が起きにくく、高い電導性を示すために LEC をより定電圧で駆動できるという利点ももつ。

(4) LEC は優れた特性を持つが、実用化には高輝度化・長寿命化といった開発が必要である。しかし、発光メカニズムがはっきりしていないために、開発の指針が得られていなかった。LEC には発光が始まる電圧の閾値があり、動作中の LEC 内部では注入された電荷をイオンが運んでいる。このことから、発光中の LEC のイオンの分布を可視化することが

できれば、LEC の発光メカニズムの解明につながると予想された。

(5) 研究代表者は、放射光施設フotonファクトリーで走査型透過 X 線顕微鏡 (scanning transmission X-ray microscopy: STXM) の開発を行ってきた(引用文献)。STXM は図 2 に示すように、フレネルゾーンプレートという X 線光学素子を用いて X 線を数十 nm に集光し、X 線吸収量を測りながら試料位置を走査することで画像を得る。原理的に X 線吸収分光と顕微鏡を組み合わせた「顕微分光法」であるので、X 線吸収分光により元素や価数、官能基を識別した画像を得ることができる。STXM では透過 X 線を検出するため、LEC のようなデバイスにおいても印可電圧の影響を受けることなく観察ができる。そのため、STXM は動作中の LEC の化学状態分布を可視化する上で最適な手法であると考えた。

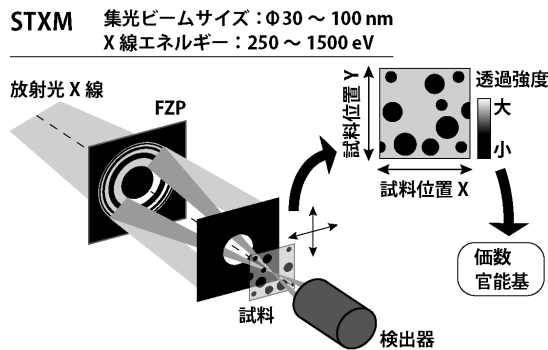


図 2 : 走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) 実験の概念図。

2. 研究の目的

(1) 動作中の LEC のイオンの動きを可視化する「オペランド X 線顕微分光法」により、LEC の動作原理や劣化の原因を明らかにすることを本研究の最終目標とした。

(2) 最終目標を達成するためには、まず STXM を用いて動作中のデバイスを観察する技術を確認しなければならない。STXM 観察可能な形状の LEC を作成し、電圧を印可して実際に動作中の LEC のイオン分布を得ることを第一段階の目的とした。

(3) 観察技術が確立すれば、実際に双方向に電圧を印可して動作させ、生じているであろうイオンの分布の変化を観察することができる。Heeger らの提唱した自己組織化 PN 接合が本当に形成されているかを確認することを、第二の目的とした。

(4) LEC に電圧を印可して動作させると、次第に電流量が変化して発光量が減少する劣化が確認できる。劣化した LEC において、正負イオンや発光ポリマーの化学状態に変化が生じたり、それらの分布に変化が生じた

りしているならば、STXM で可視化することができる。劣化した LEC の観察により、劣化の原因を探ることを、第三の目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 以下のようにして、動作中の STXM 観察が可能な LEC を作成した。

厚さ 50 nm の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレン窓上に、30  $\mu\text{m}$  の間隔で Au 電極をパターン蒸着したチップを作成した。その上に、有機発光ポリマー F8T2 とイオン液体  $\text{P}_{66614}\text{-TFSA}$  の混合溶液をスピコートで塗布し、乾燥させた(図 3 上)。混合比は 3:1 から 15:1 まで種々の試料で実験を行ったが、以下で示すイオン分布の可視化データは 10:1 の試料で得たものである。

STXM の試料スキャナに取り付けられるよう加工したアルミ板に、透過測定用の孔と電圧印可のための電極、ケーブルを配置したオペランド観察用試料ホルダを作成した(図 3 下)。

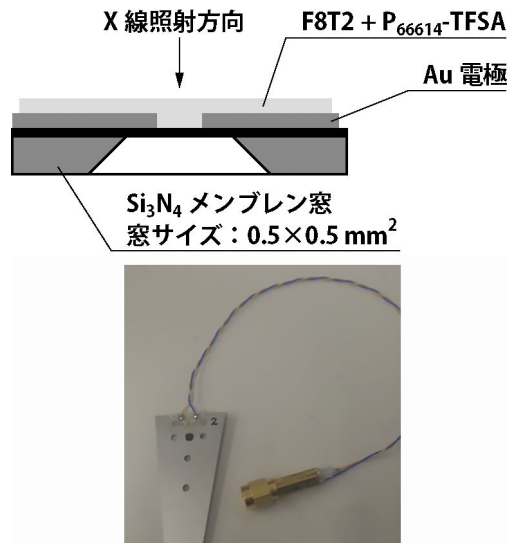


図 3 : 作成した LEC 試料の概念図 (上) とオペランド観察用試料ホルダ (下)。

(2) 上のホルダに取り付けた LEC で発光動作確認を行った後、フォトンファクトリーの BL-13A で STXM 観察実験を行った。ポリマーおよび正負イオンに含まれる C、および負イオンに含まれる F の K 吸収端で、X 線エネルギーを変化させて多数の画像を取得するイメージスタック測定を行い、電圧印可方向に対する各位置で X 線スペクトルを得た。試料によっては X 線照射による放射線損傷が観察されたため、電極に平行な方向については均一と見なして照射位置をずらしながら測定を行った。最終的に、F K 吸収端での吸収量から負イオン分布を定量的に可視化した。3 V の電圧印可で確実な発光が確認されたため、電圧印可前・+3 V・0 V・-3 V・0V・・・と電圧を変化させて測定を行った。

(3) 発光動作を続けると電流量が低下し、LEC の劣化が確認された。劣化した LEC に

いて同様のイメージスタック測定を行い、化学状態やイオン分布の変化があるかを観察した。

### 4. 研究成果

(1) 本研究で用いた LEC の典型的な F K 端 X 線吸収スペクトルを図 4 に示す。網掛けで示したように、吸収ピーク前 ("Pre-edge") とピーク上 ("Peak") の光学密度 (optical density) の差分を以下で F の吸収量とする。LEC 中に含まれる F の量はわずかであるため、吸収量は 0.06 程度と小さいが、確かに F の吸収を捉えられているとわかる。

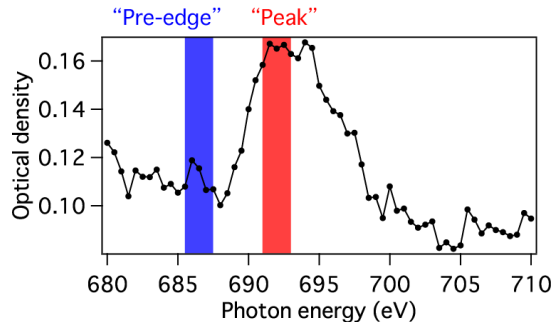


図 4 : LEC の F K 端吸収スペクトル。

(2) 研究を遂行して F の密度分布の観察をしていくと、動作電圧に対応した分布の変化は確かにあるものの、その変化量は当初予想したよりも小さい事がわかってきた。そこで、目的の (3) で述べた目的と関連し、劣化した試料の測定を通じて正しく負イオンの分布が捉えられているかを確かめようと考えた。図 5 は作成に失敗して発光動作することのできない LEC の観察像である。Au 電極による X 線吸収が大きいために pre-edge 領域での像 (a) と peak 領域での像 (b) には電極の影が見える。電極には F は含まれないため、差分像 (c) にすると正しく差し引かれて F の密度分布が得られている。濃淡の値幅は F の吸収量でほぼ 0-100% であり、イオン液体と発光ポリマーがほぼ完全に相分離していることが分かる。F の吸収スペクトルは動作可能な LEC のものと相違はなく、イオン液体そのものの化学状態は変化していない。つまり、イオン分布が極端になった試料の測定を通じて、イオン分布の観察技術を確認したことが確かめられたと言える。

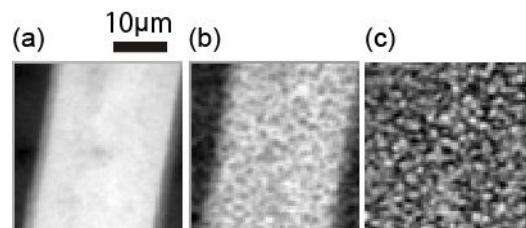


図 5 : (a) Pre-edge 領域、(b) Peak 上領域の光エネルギーで観察した X 線透過像。(c) は (a) と (b) の差分像。

(3) 負イオンの分布が正しく観察できていることが確かめられたため、改めて電圧を変化させて動作中の LEC の負イオンの分布を測定した。結果の例を図 6 に示す。±2 V は発光前段階、±3 V は発光動作中にあたり、電圧印可方向による影響がないことを確かめるために駆動電圧は正負双方に印可して測定している。図の網掛け部分は Au 電極上にあたり、電極端で X 線透過強度が大きく変化するため、測定中の試料ドリフトの影響によって電極端近傍で値が正または負に振れているが、本質的なものではないと考えている。光学顕微鏡で確認した発光位置は正極の近傍であり、図 6 に点線で示した。±2 V の段階では発光は始まっておらず、発光中 (~μA) に比べごく小さな電流 (~100nA) が流れている。発光前段階においてもごく小さなイオンの移動が確認されている。電極間の全域にわたってイオン分布の勾配が観測されており、正極・電解質界面でのみ電気二重層が生じているという状況とは異なっている。一方で、発光前段階、発光中のいずれにおいても似た分布形状が見られることから、図 1 に示したような、イオン分布の偏った領域が成長することで PN 接合が形成されているとする「自己組織化 PN 接合」モデルとも矛盾する。

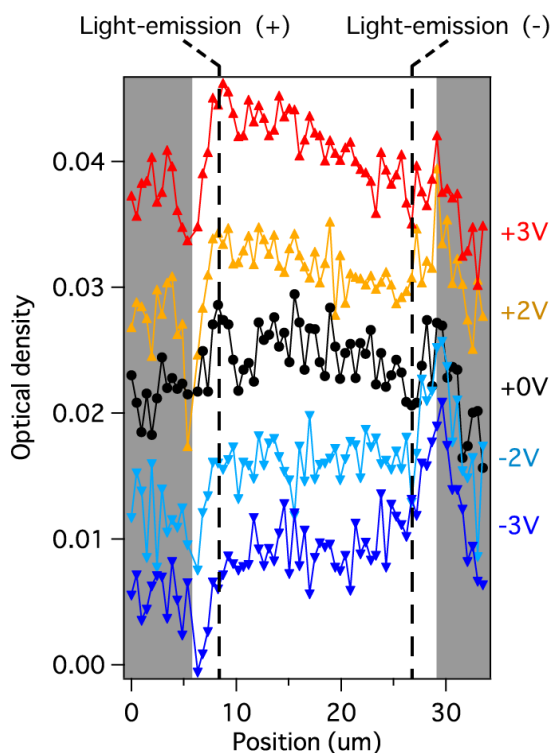


図 6 : STXM により得られた F 吸収量の分布。

(4) 上に示したように、イオンの分布を可視化する手法を確立し、実際に発光前段階・発光中の LEC におけるイオンの分布を観察した。観察されたイオンの挙動は従来の単純なモデルでは説明がつかないということは明らかになったが、これを完全に説明する新しいメカニズムを本研究遂行期間内に提唱する

までには至らなかった。今後は定量的な検討を継続し、本研究で得られたイオン分布を説明するモデルを構築する。一方で、イオン分布が得られていることの確認実験を通して、疎水性分子同士を用いた LEC においても容易に相分離が生じることが明らかになった。LEC の実用化に向けた開発に寄与する知見が得られたと考えている。

#### <引用文献>

Q. Pei, A. J. Heeger ほか、Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells、Science、Vol. 269、1995、1086-1088

T. Sakanoue、S. Ono ほか、Optically pumped amplified spontaneous emission in an ionic liquid-based polymer light-emitting electrochemical cell、Appl. Phys. Lett.、Vol. 100、2012、263301

Y. Takeichi ほか、Design and performance of a compact scanning transmission X-ray microscope at the Photon Factory、Rev. Sci. Instrum.、Vol. 87、2016、013704

#### 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0件)

[学会発表](計2件)

武市 泰男、Micro- and nanoscale spectromicroscopy at the Photon Factory、16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS16)、2015年8月25日、カールスルーエ(ドイツ)

武市 泰男、Present Status of a Compact Scanning X-Ray Microscope at the Photon Factory、13th International Conference on X-Ray Microscopy (XRM2016)、2016年8月15日、オックスフォード(イギリス)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

武市 泰男(TAKEICHI, Yasuo)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教

研究者番号：40636461

(2)研究分担者

該当者なし

(3)連携研究者

小野 新平 (ONO, Shimpei)

電力中央研究所・材料科学研究所・主任研究員

研究者番号：30371298

(4)研究協力者

三輪 一元 (MIWA, Kazumoto)