

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2014～2015
 課題番号：26870187
 研究課題名(和文) 三重項-三重項消滅によるアップコンバージョン蛍光を利用した有機薄膜太陽電池の研究

研究課題名(英文) Development of organic thin-film solar cell using triplet triplet annihilation photon energy upconversion

研究代表者
 澤山 淳 (Sawayama, Jun)
 東京大学・生産技術研究所・研究員

研究者番号：30580592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：増感分子と蛍光分子を封入した三重項-三重項アップコンバージョン蛍光(TTA-UCL)を有するシリカナノ粒子を作製した。前駆体の配合比、界面活性剤の種類、加熱方法などシリカナノ粒子の作製条件の最適化の検討を行った。作製したシリカナノ粒子を用いPCBM/MEH-PPV系の有機薄膜太陽電池を作製したが、電流・電圧特性において高い抵抗値を示し、分光感度測定においても長波長成分にTTA-UCL由来のピークが観察されなかった。有機薄膜太陽電池内では作製したシリカナノ粒子がTTA-UCLを示していない事が示唆された。凝集したシリカナノ粒子が絶縁体として作用しているため高い抵抗値を示したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We tried to fabricate new type of organic thin-film solar cell using triplet triplet annihilation (TTA) photon energy upconversion. At first, the upconversion luminescent nanoparticles based on TTA were successfully prepared by co-loading sensitizer (octaethylporphyrin Pd complex) and annihilator (9,10-diphenylanthracene) into silica nanoparticles. But, the organic thin-film solar cell mixed this silica nanoparticle was very high resistance and we couldn't observe the upconversion luminescent. The reason of the results is caused by an aggregation of the silica nanoparticles. To prevent the aggregation of silica nanoparticles, we used the microphase-separated nanostructures by block copolymer. We synthesized the new block-copolymer having poly(4-vinylpyridine). The spin-coated film of the block copolymer was hexagonally arranged. The P4VP cylindrical microdomains were perpendicularly oriented to the substrate.

研究分野：Organic chemistry

キーワード：三重項-三重項アップコンバージョン蛍光 有機薄膜太陽電池 ブロックコポリマー ミクロ相分離

1. 研究開始当初の背景

太陽光の高効率なアップコンバージョン蛍光(UCL)システムの確立は、近赤・赤外光のより効率的な利用につながるため、太陽電池や光触媒の高効率化に直接的に寄与する研究である。東日本大震災以降、より高効率な再生可能エネルギー開発が至上命題とされている我が国において、太陽光の有効活用は優先度の高い研究である。

これまでに、UCLの研究にはYb³⁺やEr³⁺などを共添加したレアアース粒子を用いた系が盛んに行われてきた。しかし、レアアース粒子を用いる手法には、増感分子の吸収断面積の小ささ、低い量子収率という大きな二つの欠点を有しており、非常に高いエネルギー密度を有する入射光(~106 W cm⁻²)か、偏光方向と波長の揃ったコヒーレントな入射光が必要とされ、太陽光のような強度の低い非コヒーレント光ではUCLは達成されていない。

そのような中、2006年に三重項-三重項消滅(TTA)を利用したUCLが報告され(S. Balushev et al., Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 143903.)(図1)比較的強度の低い非コヒーレント光の中でUCLが起きること報告され注目を集めている。TTA-UCLには、光吸収と励起三重項の生成を受け持つ増感分子と、TTAと発光を受け持つ発光分子の混合系からなる。しかし、これらの化合物はトルエン、ベンゼンやジクロロメタンなどの有機溶媒中で観察されているものがほとんどであり、固体中で観察されているものは非常に数が少なく、ethyleneoxide-epichlorohydrin copolymerやpolyurethanesのフィルム中か(R. R. Islangulov et al., J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 12652., T. N. Singh-Rachford et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 12007.)、シリカナノ粒子中(Q. Liu et al., J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 5390.)に限定されている。太陽電池への応用としては、シリコン系太陽電池にTTA-UCLを示すポリマーを塗布する方法のみであり、有機薄膜太陽電池への応用は報告されていない。しかし、n型・p型有機半導体の混合溶液を塗布するBHJ型有機薄膜太陽電池は、TTA-UCLの系の活性相への導入により高効率なフェルスター共鳴エネルギー移動(FRET)がおき、新たな近赤・赤外光を利用した高効率な有機薄膜太陽電池となることが期待される。

2. 研究の目的

研究期間内では、有機薄膜太陽電池の中で、シリカナノ粒子(SiNP)により、TTA-UCLを起こす孤立系を作り上げることができることを明らかにし、TTA-UCL型SiNPを利用する事が近赤・赤外光捕集の有効な手法であり、高い安定性と高効率化を両立した有機薄膜太陽電池になることを示す。

本研究は、有機薄膜太陽電池の軽さ、薄さ、柔軟さ、コストの低さという利点を損なうことなく、近赤・赤外光を利用し高効率な有機薄膜太陽電池の作製を目指す。

①三重項-三重項消滅アップコンバージョン蛍光(TTA-UCL)を持つシリカナノ粒子の作製

②TTA-UCLを持つシリカナノ粒子を近赤・赤外の光捕集部位とした有機薄膜太陽電池を作製から構成される。

3. 研究の方法

平成26年度

増感分子、蛍光分子のシリカの粒子(SiNP)への導入

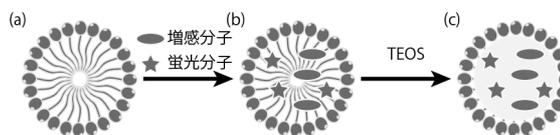


図1 TTA-UCL型SiNPの作製方法(a)水中でミセル(10 nm程度)を形成させる (b)水に不溶性の増感分子、蛍光分子をミセルに内包させる (c) TEOSを加え酸触媒のもとミセル中のみでゾルゲルを進行させた

図1に示したミセル内でシリカゲルのゾルゲルを進行させる方法を用い、TTA-UCL型SiNPの作製を行った。

TTA-UCL型SiNPを組み込んだ有機薄膜太陽電池の作製

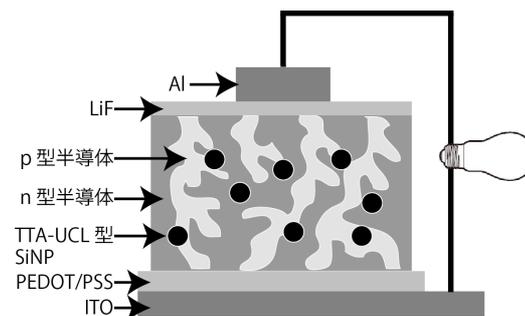


図2 TTA-UCL型SiNPが活性相内に含有したBHJ型有機薄膜太陽電池の模式図、上から順に、電極としてAl層、ホールブロッキング層としてLiF、PPV/PCBMの活性相のBHJ、電子ブロッキング層としてPEDOT/PSS、一番下が透明電極としてITO

図2に示すようなTTA-UCL型SiNPを内包するBHJ型の太陽電池を作製した。しかし、シリカナノ粒子間の凝集が観察され、抵抗値が上昇してしまった。

そこで、シリカナノ粒子の凝集を防ぐため、ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造を利用し、その中でTTA-UCL型のSiNP分子を

作製することを目指した。

4. 研究成果

図3に示すオクタエチルポルフィリンのパラジウム錯体を増感分子、ルブレンを発光分子としてシリカナノ粒子(SiNP)を作製した。

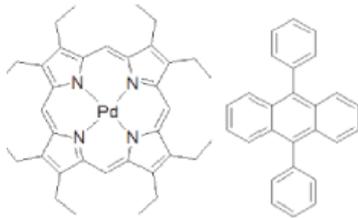


図3 増感分子としてオクタエチルポルフィリン(OEP)のパラジウム(Pd)錯体を増感剤とし、発光分子としてルブレン

SiNPの作製にはよりサイズ制御することが可能であるpluonic f-127を用いた。作製したSiNPのTEM写真とDLSより求めた粒径分布を図4に示す。いずれの結果からも、10 nm程度の単分散のSiNPが形成していることが確認された。

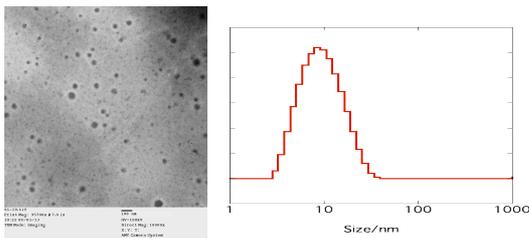


図4 SiNPのTEM画像とDLSプロファイル

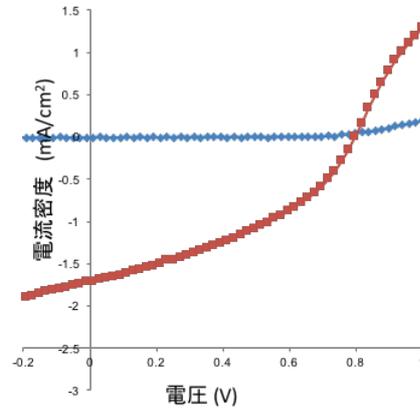
続いて、この粒子を用いて有機薄膜太陽電池を作製した。P型半導体としてMEH-PPV、N型半導体としてPCBMを用いた。オクタエチルポルフィリンの吸収効率を向上させるため、P型半導体として長波長まで吸収が伸びないMEH-PPVを用いた。作製した有機薄膜太陽電池の電流-電圧特性曲線の結果を図5aに示す。開放電圧 0.79 V、短絡電流密度 -1.72 mA/cm^2 、曲線因子 0.40、エネルギー変換効率 0.54 % となった。

この値は、作製したTTA-UCL型SiNPを添加していないMEH-PPV/PCBM系の有機薄膜太陽電池が開放電圧 0.72 V、短絡電流密度 -1.61 mA/cm^2 、曲線因子 0.43、エネルギー変換効率 0.50 % であり若干の向上が見られた。しかし、明電流と暗電流の傾きに大きな差があり、抵抗が非常に高くなっていた。デバイスをSEMを用いて断面観察したところ、シリカナノ粒子が陽極・陰極に覆っており、シリカナノ粒子が太陽電池の作製中に凝集してしまい、抵抗として振る舞っていることが示唆された。

また、SiNPを添加なしと添加ありの有機薄膜太陽電池の分光感度の結果を図5bに示す。

添加ありには、添加なしでMEH-PPVとPCBMの電荷分離状態の吸収が消失している。これは、SiNP中の分子がBHJ中に漏れ出していることが示唆された。これは、BHJの内部で孤立系を形成できていない事を示している。以上より、凝集を防ぐこと、より密なシリカナノ構造体を形成する必要があることが分かった。

(a)



(b)

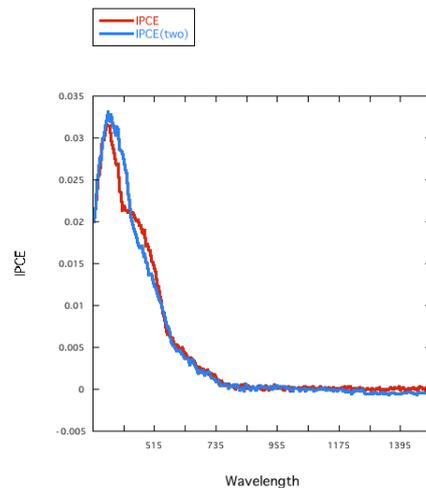


図5 (a) TTA-UCL型SiNPを添加した有機薄膜太陽電池の電流-電圧特性曲線、(b)分光感度曲線 赤：添加なし、青：添加あり

シリカナノ粒子の凝集を抑え、孤立系を形成させるために、より密なシリカで規則的かつ高さの揃ったナノ構造体の作製が必要となった。そこで、親水性高分子と疎水性高分子が形成するマイクロ相分離構造を利用する事を考えた。液晶分子であるスチルベンゼンを側鎖に有する疎水性高分子 PMA (Stb) と親水性高分子の PEO のブロックコポリマーを用いてシリカナノピラー構造の作製を試みたが、シリカの高さを揃えることは出来たが、密なシリカナノ粒子の作製には至らなかった。そこで、新たなマイクロ相分離構造の作製が必要であると考え、疎水部には PMA (Stb) を用い、親水性高分子としてポリ 4 ビニルピリジン (P4VP) を有するブロックコポリマーを RAFT

重合により合成した。合成スキームを図 6 に示す。

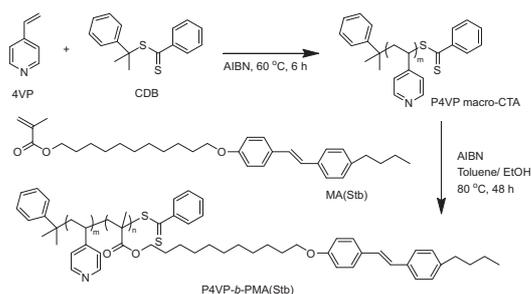


図 6 PMA(Stb)-P4VP ブロックコポリマーの合成スキーム

合成したブロックコポリマーをスピコントによって薄膜にし、190°C で 30 分間アニリングをし薄膜を調整した。薄膜の GI-SAXS 観察の結果を図 7 に示す。In plane にヘキサゴナル由来の回折パターンが、Out-of-plane に液晶分子であるスチルベン由来の周期構造が観察された。

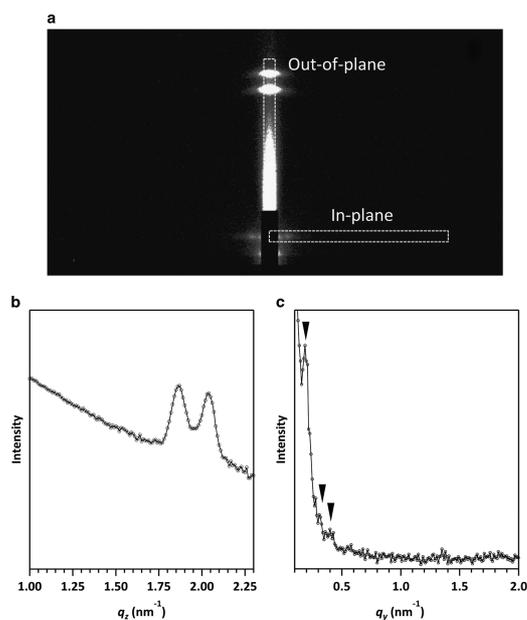


図 7 PMA(Stb)-P4VP ブロックコポリマーの (a) GI-SAXS の 2 次元像、(b) Out-of-plane、(c) In-plane プロファイル

以上の結果より、親水部位の P4VP がヘキサゴナルに配列したシリンダー構造を形成している事が分かった。また、酸化ルテニウムによる TEM 観察においても P4VP 部が酸化ルテニウムによって染色されヘキサゴナルの配列を確認することができた。

このように塩基である P4VP を親水部位として有するブロックコポリマーテンプレートは外部からの酸や塩基などを添加する必要がなく、シリンダー内部のみでシリカゲルのゾルゲル反応を行う事ができるため。凝集などを抑制できると考えられる。また、本ブ

ロックコポリマーはシリカに限らず様々な金属酸化物の反応場として利用することができるため非常に幅広い用途が期待される。

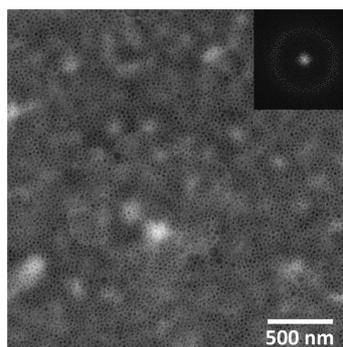


図 8 PMA(Stb)-P4VP ブロックコポリマーの TEM 画像

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 7 件)

1. Jun Sawayama, Teru Okitsu, Shoji Takeuchi

Microfluidic formation of a semi-permeable cellulose micro tube
MicroTAS2015, 2015, 1680-1682

2. Jun Sawayama, Shoji Takeuchi

Core-shell microparticles formation with centrifugal coaxial microfluidic device
MEMS 2016, 2016, 708-709

3. Takehiro Kawauchi, Yuki Oguchi, Jun Sawayama, Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda

Microwave-assisted synthesis of dendritic viologen-arranged molecules with an ω -mercaptoalkyl group and their self-assembled monolayers complexed with various anions
Macromolecules, **2015**, 48, 8090-8097

4. Hideaki Komiyama, Hiroki Nishiyama, Jun Sawayama, Tomokazu Iyoda, Takanobu Sanji

Synthesis and microphase-separated nanostructures of P4VP-based amphiphilic liquid-crystalline block copolymer
Polymer Journal, **2015**, 47, 571-575

5. Nagatoshi Nishiwaki, Sayaka Hamada, Tomoe Watanabe, Shotaro Hirao, Jun Sawayama, Haruyasu Asahara, Kazuhiko Saigo, Toru Kamata and Masahiko Funabashi

Development of a new palladium catalyst supported on phenolic resin
RSC Advances 2015, 5, 4463-4467.

6. Kazushige Matsumoto, Jun Sawayama, Shotaro Hirao, Nagatoshi Nishiwaki, Ryuichi Sugimoto, and Kazuhiko Saigo
Enantiopure O-Ethyl Phenylphosphonothioic Acid: A Solvating Agent for the Determination of Enantiomeric Excesses
Chirality. 2014, 26, 614-619.

7. Nagatoshi Nishiwaki, Yasuyuki Mori, Erina Fukuoka, Haruyasu Asahara, Shotaro Hirao, Jun Sawayama, Kazuhiko Saigo, Tomoya Konishi, and Masahiko Shimoda
Facilitation of the Reduction of Pd(II) by the Glass Surface -Development of a Glass-Supported Palladium Catalyst-
Chem. Phys. Lett. 2014, 608, 340-343.

[学会発表] (計 2 件)

1. Jun Sawayama, Teru Okitsu, Shoji Takeuchi
MICROFLUIDIC FORMATION OF A SEMI-PERMEABLE CELLULOSE MICROTUBE
MicroTAS2015, 2015/10/27. Gyeongju, Korea

2. Jun Sawayama, Shoji Takeuchi
CORE-SHELL MICROPARTICLES FORMATION WITH CENTRIFUGAL COAXIAL MICROFLUIDIC DEVICE
MEMS 2016, 2016/01/26, Shanghai, China

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者

澤山 淳 (サワヤマ ジュン)
東京大学生産技術研究所 特任研究員
研究者番号: 30580592