

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655175

研究課題名(和文) 高効率光電変換半導体ゲルの創製と伸縮性太陽電池への挑戦

研究課題名(英文) Stretching Organic Solar Cells using a Gel Composed of Conjugated Liquids and a Polymer Matrix

研究代表者

平田 修造 (HIRATA, shuzo)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20552227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では液体共役分子と高分子材料からなる伸縮性のゲル状材料を開発し、この材料を活性層とし、伸縮性陽極と液体陰極からなる太陽電池を作成した。ゲル状材料は通常の固体高分子半導体の1/100以下の弾性率と100倍以上の歪みを示した。このゲル状材料を活性層に用いたデバイスの光電変換効率は非伸縮時には0.01%であった。通常の共役高分子とフラーレンからなる固体材料を活性層として用いた太陽電池では20%以上の歪みに対して変換効率が大きく低下した。一方で、本ゲル状材料を用いたデバイスでは、100%の歪みに対して特性の劣化は観測されなかった。

研究成果の概要(英文)：We fabricated solar cells whose active layer is constructed from a gel material composed of conjugated liquid molecules and a polymer matrix. Elastic modulus and strain of the gel materials were 0.01 times less than and 100 times larger than those of conventional solid conjugated polymers, respectively. Power conversion efficiency of the solar cells containing the gel layer as an active layer was 0.01% when they were not stretched. The power conversion efficiency of a solar cell using conventional conjugated polymer as an active layer decreases when the device was stretched to 20%. On the other hand, the decrease of power efficiency was not observed in the devices using the gels as an active layer.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：物理ゲル エラストマー 太陽電池 伸縮

1. 研究開始当初の背景

Si ナノインクを印刷法によって成膜して作製された Si 太陽電池が報告される中、低コストかつ大面積に素子を作製可能であるという有機薄膜太陽電池の優位性は必ずしも十分ではない。一方、大きな伸縮に対して劣化しない太陽電池は、無機半導体ではなく、有機半導体を用いてのみ実現の可能性がある機能と考えられる。しかし、従来の太陽電池は、非伸縮性の電極や半導体からなっており、大きく伸縮させると発電機能が失われる。

伸縮性光電子素子の研究では、伸縮性に優れた透明導電材料が開発されている (*Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3989)。また、電極に液体金属を用いることで伸縮性の太陽電池が報告されている (*Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1771)。しかしこれらは、基板の撓み変化を利用したものであり、光電変換材料は伸縮性のない有機半導体であり、伸縮可能な歪みも 25% 以下と小さい。伸縮性の光電変換材料が開発されれば、本質的な伸縮性光電子デバイスが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、液体 π 共役分子と高分子材料からなる伸縮性のゲル状材料を用いて伸縮を繰り返した際も発電特性が維持される太陽電池の基板技術を構築する。具体的には、歪み 100% (2 倍延伸) の繰り返し後も光電変換効率が維持される太陽電池の構築を主目的とした。

3. 研究の方法

(1) 材料の合成とゲルの構築

伸縮性のゲル状材料の中に導入する π 共役系液体分子として、エチレングリコール (EO) 鎖のカルバゾール (LCz)、EO 鎖のピレン (LP)、分岐アルキル鎖のチオフェンオリゴマー (LT)、長鎖アルキル鎖のフラレン誘導体 (LF) を用いた (図 1 参照)。

- (i) P3HT (P 型高分子) / PCBM (N 型) 混合物
- (ii) P3HT (P 型高分子) / LF (N 型液体) 混合物
- (iii) L4T (P 型液体) / LF (N 型液体) / ビニルポリマーの混合物
- (iv) LP (P 型液体) / LF (N 型液体) / ビニルポリマーの混合物
- (v) LCz (P 型液体) / LF (N 型液体) / ビニルポリマーの混合物

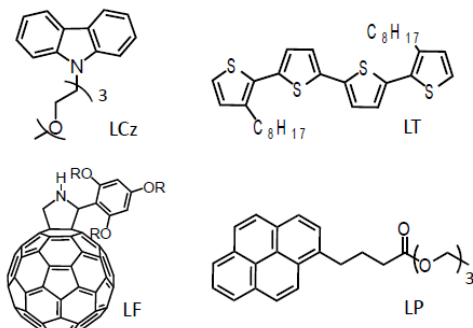


図 1 用いた液体 π 共役分子の構造

これらの液体と高分子を混同した以下(i)から(v)のタイプの材料を構築した。

(2) 伸縮性の評価

上記(i)から(v)の材料の厚膜(厚さ数 10 ミクロン)を溶媒キャスト法により作成し、引っ張り試験機により応力と歪みの関係を測定した。

(3) デバイス特性や光物性の測定と解析

本実験では PDMS 基板上的 PEDOT:PSS 透明導電層上に上記(i)から(v)の活性層をスピンコート法で作成し、その後液体金属である InGa を滴下して流動陰極とする太陽電池を作成し、非伸縮時の光電変換効率と伸縮時の光物性、電流特性、光電特性の変化を計測した。伸縮光電特性に関しては、従来のアルキルチオフェン型高分子である P3HT と固体フラレン (PCBM) からなる材料を活性層に用いたデバイスとの比較を行った。

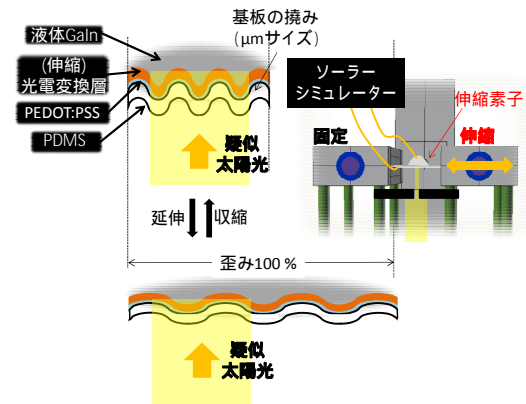


図 2 作成する伸縮性素子の構造

4. 研究成果

(1) 伸縮状態を示す光電変換材料の構築

(i)から(v)の代表的な組成での厚膜の応力-歪み曲線の関係は図 1 の通りである。

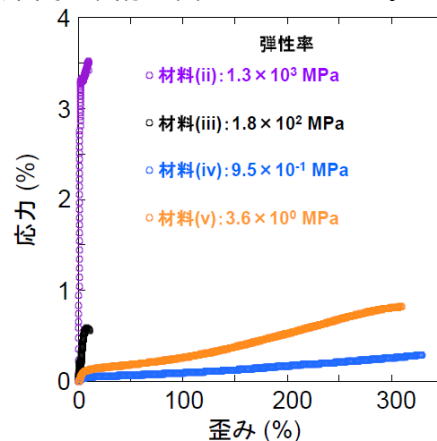


図 3 材料の応力-歪み曲線

(ii)のタイプの材料は、ゲル化させるような高濃度の LF を P3HT に加えたところ、相分離が激しく生じ白濁し、非伸縮性の相分離薄

膜となった。このため、図1のように弾性率が高く歪みが小さいもろくすぐ破断する材料となった。

(iii)-(v)のタイプの材料では、両者高濃度の液体分子と高分子が相溶し、可逆的に伸縮する伸縮性を示す物理ゲルとなった。弾性率は組成により異なるが 10^{-1} MPa から 10 MPa からであり通常の π 共役系高分子(i)と比較すると 1/100 から 1/10000 の値となった。一方で歪みは 300%までの可逆伸縮が可能であった。このような π 共役分子の濃度が著しく高いゲル状材料はこれまでに類がなく、力学変形に応じて分子同士の π 共役構造の相互作用がどのように変化するかなどは学術的にも興味深いと考えられる。

(2) 光電変換特性と伸縮時の光電特性

図4には(i)から(v)からなる活性層から成る太陽電池の光電変換特性である。

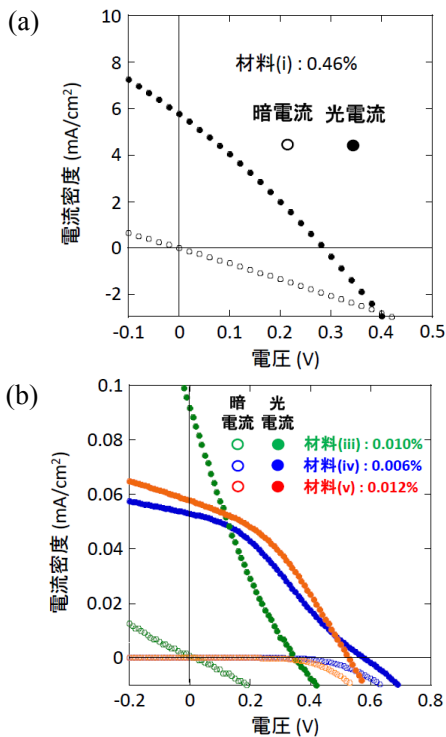


図4 非伸縮時の光電変換特性

従来用いる P3HT/PCBM 固体活性層(i)を PDMS/PEDOT:PSS 電極上に成膜した場合、PDMS/PEDOT:PSS 電極が平滑ではなくリーク電流が顕著に観測され、発電効率は 0.46% と従来のガラス上の PEDOT:PSS 電極上で観測されるものより低くなった。また(ii)の材料では相分離に伴う膜の凹凸が激しく、短絡電流のみが観測され発電に寄与しなかった。

(iii)から(v)の活性層では起電力が観測されるが、光電変換効率は高いもので $10^{-2}\%$ 前半とどまり、さまざまな組成においても大きな改善は確認されなかった。しかし、フィルファクター(FF)の値は小さくはなく、直列抵抗が大きいことから、現状では高分子バインダーの中の共役液体分子間の導電性が著しく

低いと考えられる。P型やN型ともに移動度の大きな液体分子が必要となると考えられる。

図5のように光電特性を測定しながらの伸縮に対しては興味深い特性が観測された。従来の P3HT と PCBM の混合物(i)を活性層に用いたデバイスでは効率は、伸縮に対する耐久性は 40%の歪み以上で著しく低下し、リーク電流が急増することから、短絡電流や開放電圧が減少し、効率が著しく低下した。伸縮時の活性層のクラックや電極との剥離が懸念される。一方で、(iii)-(v)の材料では比較的良好的な伸縮時の光電特性が観測され、40%の以上の歪みにおいても 100%(2倍延伸)までは短絡および短絡電流、開放電圧などの大きな低下は見受けられなかった。

(iii)から(v)の材料系を用いた伸縮素子では、伸縮時の P 型液体の微弱な蛍光の寿命はほとんど変化しないことから、電荷分離過程は伸縮時に大きな影響を受けていない。光の吸収効率に関しては、反射型の吸光度測定から、延伸時のバックリング構造の解消や活性層の延伸に伴い、有効的な受光面積や活性層の膜厚が減少しているため、素子の電流値は大きく減少すると考えられる。しかし、実際の素子での電流は吸光度が減少するほどの減少を示さないことが確認された。延伸時の吸収異方性の測定から、延伸時に方向に P 型液体の遷移双極子が配向する傾向がある。伝導特性分子の配向により膜厚方向への伝導特性の向上が、光の吸収の損失を補っている可能性を示唆する結果が得られた。

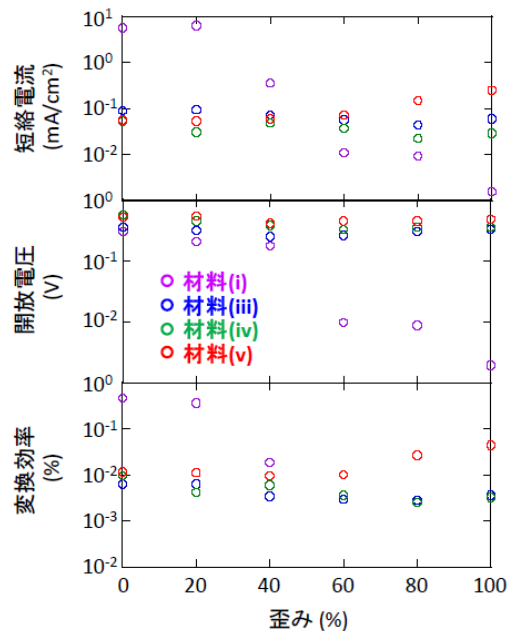


図5 伸縮に伴う光電変換特性の変化

(3) 伸縮時の可逆相分離特性

(v)の材料では、P型液体の吸収が可視域にほとんどないことも重なり、変換効率がフラーレン由来のわずかなものとなっている。しかし、延伸に伴いわずかではあるが変換効率の増加が観測される興味深い結果が観測さ

れた。これは、延伸時に局所的にゲル活性層中で高分子と液層の相分離が生じ、液体共役分子の濃度が増加したこと由来すると考察している。図6にはフラーレンを除いたP型液体とバインダー高分子から成るゲルを延伸させた場合の特性であるが、伸縮に伴いフィルムが白濁することが確認され、相分離状態が形成されていると考えられる。収縮に伴い白濁が解消されることから、可逆的な相分離状態の形成と解消が伸縮により生じていると考えられる。

このような伸縮に伴う相分離状態の変化は、他の液体と高分子材料からなる物理ゲルでは観測されていない。 π 共役液体と高分子材料から成るゲルの新しい特徴となるとともに、このような特徴を有する材料は力学的に光学的な特性を変調することが可能な材料へと応用することが可能とも考えられる。



図6 材料(v)のLFなしの厚膜の延伸時の白濁の様子

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) S. Hirata, K. Totani, Toshiyuki Watanabe, H. Kaji, M. Vacha, “Relationship between room temperature phosphorescence and deuteration position in a purely aromatic compound”, *Chem. Phys. Lett.*, 591, 119-125 (2014). 査読有
- 2) 平田修造, 安達千波矢, 渡辺敏行, 戸谷健朗, “常温大気中で高効率蓄光機能を示す有機材料”, *高分子論文集*, 70, 11, 623-636 (2013). 査読有
- 3) S. Hirata, K. Totani, H. Kaji, M. Vacha, T. Watanabe, C. Adachi, “Reversible thermal recording media using time-dependent persistent room temperature phosphorescence”, *Adv. Opt. Mater.* 1, 438-442 (2013). 査読有
- 4) K. Totani, Y. Okada, S. Hirata, M. Vacha, T. Watanabe: Thermoresponsive persistent phosphorescent color change using efficient thermally activated reverse energy transfer with a large energy difference, *Adv. Opt. Mater.* 1, 283-288 (2013). 査読有
- 5) S. Hirata, K. Totani, J. Zhang, T. Yamashita, H. Kaji, S. Marder, T. Watanabe, C. Adachi,

“Efficient persistent room temperature phosphorescence in organic amorphous materials under ambient conditions”, *Adv. Funct. Mater.*, 23, 3386-3397 (2013). 査読有

〔学会発表〕(計6件)

- 1) 桂田悠基, 平田修造, 戸谷健朗, バッハマーティン, 渡辺敏行, “長寿命室温りん光機能の光可逆記録”, 日本化学会第94回春季年会, 2E5-37, 2014年3月28日(口頭発表), 名古屋大学.
- 2) 平田修造, バッハマーティン, “メタルフリーの低閾値非線形吸収材料”, 2013年度光化学討論会, 3B07, 2013年9月13日(口頭発表), 愛媛大学.
- 3) 戸谷健朗, 岡田悠哉, 平田修造, 渡辺敏行, “大きなエネルギー差の熱活性化エネルギー移動を利用した温度応答型燐光色変化”, 1D10, 2013年度光化学討論会, 2013年9月11日(口頭発表), 愛媛大学.
- 4) 桂田悠基, 平田修造, 戸谷健朗, バッハマーティン, 渡辺敏行. 長寿命室温りん光機能の光可逆記録, 1D11, 2013年度光化学討論会, 2013年9月11日(口頭発表), 愛媛大学.
- 5) 岡田悠哉, 渡辺敏行, 戸谷健朗, 平田修造, “エネルギー障壁の大きい三重項-三重項間における効率的な熱活性化エネルギー移動: 温度感応型りん光材料システム”, 日本化学会第93回春季年会, 3C2-05, 2014年3月24日(口頭発表), 立命館大学.
- 6) 堀友恵, 戸谷健朗, 平田修造, 渡辺敏行. “三重項励起子を利用した低パワー光誘起屈折率変調 ~ 有機材料を用いた新しい光学材料システム”, 有機エレクトロニクス研究会, OME-(1), 2013年3月8日(口頭発表), 機械振興会館

〔図書〕(計2件)

- 1) 平田修造, 羽瀧聡志, バッハマーティン, “導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線, 第2章, 第2節, 共役系高分子のコンフォメーションと光物性”, エヌ・ティー・エス, in press.
- 2) 平田修造, “光化学の事典-誰でもわかる光化学の初歩(仮)”, 朝倉書店, in press.

〔産業財産権〕

○取得状況(計2件)

- 1) 名称: 有機電界白色発光素子
発明者: 平田修造, 平田修, ホビョジョン, 久保田是史, 柴野佑紀, 八尋正幸, 合志憲一, 安達千波矢,
権利者: 同上
種類: 特許
番号: WO2012099240 A1
取得年月日: 2012年7月26日

国内外の別： 国外

2) 名称：有機電界発光素子
発明者：平田修造, 平田修, ホヒョジョン, 久保田是史, 柴野佑紀, 八尋正幸, 合志憲一, 安達千波矢,
権利者：同上
種類：特許
番号：WO2012099237 A1
取得年月日：2012年7月26日
国内外の別： 国外

〔その他〕
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平田 修造 (HIRATA, SHUZO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：20552227