

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750120

研究課題名（和文） 酸化物半導体と有機分子間の界面電荷移動遷移に基づく光電変換デバイスの物性制御

研究課題名（英文） Control of Photovoltaic Devices based on Interfacial Charge-Transfer Transitions between Metal Oxide Semiconductor and Organic Molecules

研究代表者

藤沢 潤一（FUJISAWA JUN-ICHI）

東京大学・教養学部・特任准教授

研究者番号：20342842

研究成果の概要（和文）：TiO₂とジシアノメチレン化合物（TCNX）の界面錯体を用いた有機系太陽電池の高効率化を目的に、界面電荷移動吸収と電子移動過程の制御を行った。実験の結果、TCNQに電子供与性置換基であるメチル基を四つ導入することで、吸収波長領域を約900nmの近赤外領域まで拡張できることがわかった。また、アルカンジオール共吸着剤により、短絡電流密度が約15 mA/cm²まで向上し、さらに、グアニジニウムイオンを電解液に添加することで開放電圧が増加することがわかった。以上の研究により、エネルギー変換効率が本研究以前の約2%から約3.5%に大幅に向上した。

研究成果の概要（英文）：Novel organic solar cells based on the surface complexes of TiO₂ and dicyanomethylene compounds (TCNX) were studied to improve the energy conversion efficiency. By introducing four methyl groups being an electron-donating group to TCNQ, the light absorption region could be extended to the near IR region around 900nm. Furthermore, by using alkanediol as a coadsorbent the short-circuit photocurrent density was enhanced to ca. 15 mA/cm². In addition, by adding guanidinium ions to the electrolyte, the open-circuit voltage was increased. By this research, the energy conversion efficiency was improved to ca. 3.5%.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光電変換、有機系太陽電池、酸化チタン、電子受容体、TCNQ、電荷移動遷移、界面錯体

1. 研究開始当初の背景

エネルギー環境問題の解決に向けて、太陽光の有効利用が重要である。太陽光エネルギーの利用拡大のためには、既存のシリコン太陽電池よりも格段に低コストで大面積化が可能な太陽電池の創製が重要である。本研究テーマの界面錯体型太陽電池は、われわれが開発した太陽電池であり、金属酸化物半導体

と有機分子間の界面での電荷移動遷移を動作原理に用いる新型太陽電池である。本太陽電池は、低コストで大面積化が容易であるという特徴をもつ。しかしながら、エネルギー変換効率はまだ2%程度であり、界面錯体型太陽電池の高効率化は、非常に重要な研究課題である。

2. 研究の目的

本研究課題では、革新的な低コスト太陽電池として期待される界面錯体型太陽電池の高効率化を目指し、本太陽電池の物性制御を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

界面錯体型太陽電池の高効率化に向けて、短絡電流密度と開放電圧の向上が重要である。短絡電流密度の向上には、吸収波長領域を近赤外領域まで拡張することと、電荷分離効率を向上させることが重要であり、開放電圧の向上には、同様に、電荷分離効率を改善することが重要である。このような観点から、本研究課題では、以下の研究テーマに取り組んだ。

- (1) TCNQの化学修飾による光吸収波長領域の広帯域化
- (2) 共吸着剤とカチオン添加効果による電荷分離効率の向上
- (3) 電子寿命の評価

4. 研究成果

- (1) TCNQの化学修飾による光吸収波長領域の広帯域化

7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) に電子供与性置換基であるメチル基を4つ導入した TCNQ-Me₄ (図1) を Bryce らが報告した合成方法 (*J. Org. Chem.* 57, 1690 (1992)) に従い合成した。得られた TCNQ-Me₄ のアセトニトリル溶液に、TiO₂ 多孔質電極を浸漬して作製した光アノード電極と、正孔輸

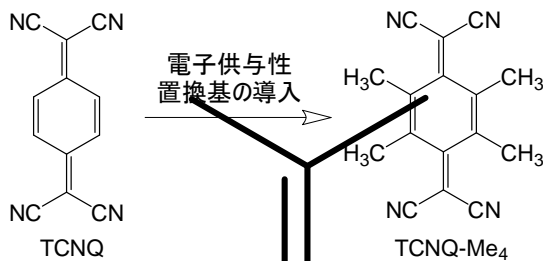


図1. TCNQ と TCNQ-Me₄ の構造.

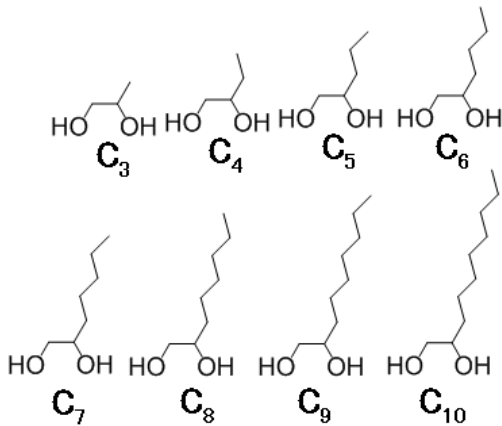


図2. アルカンジオールの構造.

送剤としてヨウ素電解液 (1M LiI, 0.025M I₂ / アセトニトリル)、対極として白金蒸着 FTO 基板を用いて電気化学太陽電池を作製した。この太陽電池の分光感度特性を調べた結果、入射光-電流変換効率 (IPCE) のピーク位置が約 620nm、立上りが 900nm の分光感度特性が得られた。TiO₂-TCNQ 太陽電池と比較すると、メチル基を4つ導入することで IPCE の立上りが 120nm 程度長波長化できることがわかった。

(2) 電荷分離効率の向上

① 共吸着剤効果

TiO₂への化学吸着基として水酸基を有する新規共吸着剤の検討を行った。幾つかの共吸着剤を検討した結果、直鎖状アルキル鎖の1位と2位の炭素原子に、水酸基を有するアルカンジオール(図2)を共吸着剤に用いることで、短絡電流密度が、約8 mA/cm²から約15 mA/cm²へと大幅に向上することがわかった。入射光-電流変換効率 (外部量子収率) は、図3に示す

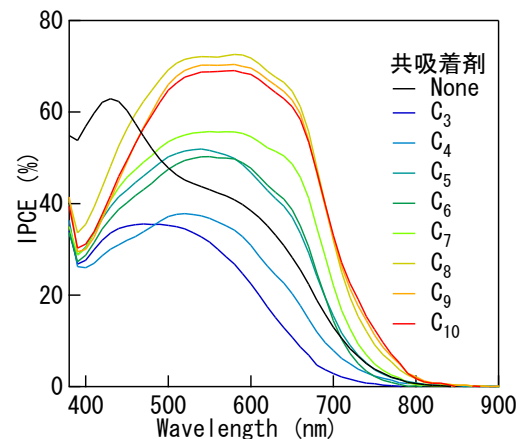


図3. アルカンジオールを共吸着剤に用いた界面錯体太陽電池の IPCE スペクトル.

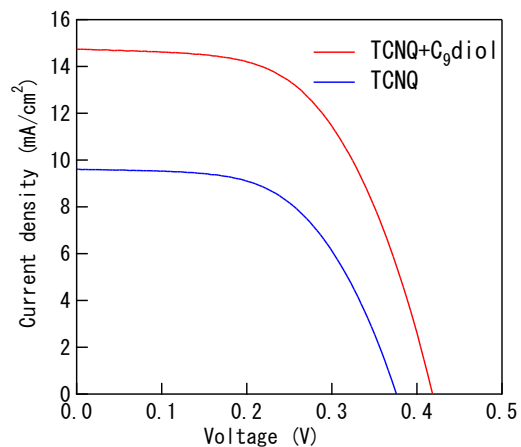


図4. C₉diol を共吸着剤に用いた界面錯体太陽電池の擬似太陽光下 (AM1.5G, 100mW/cm²) での J-V 曲線.

ように、アルキル鎖の増加に伴い増加し、 C_8 ～ C_{10} のアルカンジオールを用いることで、可視域で約70%程度の高い値を示し、電荷分離効率が大幅に増加することを見出した。この共吸着剤効果により、図4に示すように、エネルギー変換効率は、本研究以前の約2%から約3.5%まで向上した。

②カチオン添加効果

上記の共吸着剤を用い、かつ、グアニジウムカチオンを本太陽電池の電解液に添加することにより光電流を保持したまま、開放電圧が0.5V近くまで向上することを見出した。

(3) 電子寿命の評価

界面錯体型太陽電池の TiO_2 中の電子寿命を見積るために、レーザーダイオードを用いて、矩形波の励起光パルスで太陽電池に照射し、発生した過渡電圧応答を検出した。

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2件)

1. S. MANZHOS, R. JONO, K. YAMASHITA, J. FUJISAWA, M. NAGATA, H. SEGAWA, Study of Interfacial Charge Transfer Bands and Electron Recombination in the Surface Complexes of TCNE, TCNQ, and TCNAQ with TiO_2 , *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 21487-21493 (2011).

2. R. JONO, J. FUJISAWA, H. SEGAWA, K. YAMASHITA, Theoretical Study on the Surface Complex between TiO_2 and TCNQ showing Interfacial Charge Transfer Transitions, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 1167-1170 (2011).

[学会発表] (計25件)

1. 藤沢潤一、谷 薫幸、永田衛男、中崎城太郎、内田 聡、久保貴哉、瀬川浩司、酸化チタンとジシアノメチレン化合物の界面錯体を用いた太陽電池：共吸着剤による物性制御、電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松 (2012).

2. 藤沢潤一、酸化チタンとジシアノメチレン化合物がつくる界面錯体を用いた有機系太陽電池日本化学会第92春季年会、慶応大学 (2012年).

3. J. Fujisawa, Novel Organic

Photovoltaics using Surface Complexes Formed of Titanium Dioxide and Dicyanomethylene Compounds, JSTさきがけ研究領域合同国際シンポジウム、慶応大学 (2011).

4. J. Fujisawa, M. Nagata, N. Honda, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo, H. Segawa, Development of Organic Solar Cells using Surface Complexes between TiO_2 and Dicyanomethylene Compounds, The 6th Aceanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells, 別府ビーコンプラザ (2011).

5. J. Fujisawa, Novel Organic Photovoltaics using Surface Complexes of TiO_2 and TCNX Compounds, Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy Symposium and Summer School, モスクワ大学 (2011).

6. 藤沢潤一、本田規和、谷 薫幸、永田衛男、中崎城太郎、内田 聡、久保貴哉、瀬川浩司、 TiO_2 -TCNQ界面錯体を用いた有機系太陽電池：コール酸誘導体の共吸着効果とカチオン添加効果、2011年電気化学秋季大会、朱鷺メッセ (2011).

7. 藤沢潤一、本田規和、永田衛男、中崎城太郎、内田 聡、久保貴哉、瀬川浩司、 TiO_2 -TCNX界面錯体を用いた有機系太陽電池の物性制御：共吸着剤とカチオン添加効果、2011年光化学討論会、宮崎市河畔コンベンションエリア (2011).

8. 藤沢潤一、本田規和、谷 薫幸、永田衛男、中崎城太郎、内田 聡、久保貴哉、瀬川浩司、 TiO_2 とジシアノメチレン化合物の界面錯体の電荷移動遷移を用いた有機系太陽電池、2011年秋季 第72回 応用物理学学会学術講演会、山形大学 (2011).

9. 藤沢潤一、新型有機系太陽電池の研究開発、PV EXPO、東京ビッグサイト(2011).

10. J. Fujisawa, N. Honda, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, Novel Photovoltaics based on Charge-Transfer Transitions of Surface Complexes formed of TiO_2 and TCNX Compounds, 3rd International Symposium on Innovative Solar Cells, Tokyo Institute of Technology (2010).

11. 藤沢潤一、本田規和、中崎城太郎、内田 聡、久保貴哉、瀬川浩司、TiO₂とジシアノメチレン化合物の界面錯体を用いた有機系太陽電池：カチオン添加効果、2010年電気化学秋季大会 神奈川工科大学 (2010).

12. 藤沢潤一、本田規和、中崎城太郎、内田 聡、久保貴哉、瀬川浩司、酸化チタンとジシアノメチレン化合物の界面錯体を用いた太陽電池：電解質中のカチオン添加効果、2010年光化学討論会 千葉大学 (2010).

13. J. Fujisawa, N. Honda, Y. Sanehira, J. Nakazaki, S. Uchida, Y. Kubo, H. Segawa, Organic Photovoltaics based on Charge Transfer Transitions of Surface Complexes Formed of TiO₂ and TCNX Compounds, RenewableEnergy, Pacifico Yokohama (2010).

14. J. Fujisawa, N. Honda, Y. Sanehira, J. Nakazaki, S. Uchida, Y. Kubo, H. Segawa, Organic Photovoltaics Based on Charge Transfer Transitions of Surface Complexes Formed of TiO₂ and TCNQ Derivatives, The International Conference on Nanophotonics, Tsukuba International Congress Center (2010).

〔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〕

<http://www.dsc.rcast.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤沢 潤一 (FUJISAWA JUN-ICHI)
東京大学・教養学部・特任准教授
研究者番号：20342842

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし