

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 26 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410206

研究課題名(和文)電子受容性単層カーボンナノチューブの有機系太陽電池への応用と最適化

研究課題名(英文)Single-walled carbon nanotubes as an electron acceptor and their applications for organic solar cells

研究代表者

塩山 洋(Shioyama, Hiroshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・研究主幹

研究者番号：40357182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの研究より、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は電子受容性であることが分かっており、有機系太陽電池に応用することができる。

各種アンテナ分子の光励起状態からSWCNTへの電子移動過程や、両分子間の親和性を評価することにより、アンテナ分子としては金属錯体が望ましいことを見出した。また電子受容体としては、炭素原子の配列が半導体型よりも金属型の構造を持つSWCNTの方が電子移動が起こりやすいことが分かった。これらの成果から、有機系太陽電池に最適なSWCNTとアンテナ分子の組み合わせ候補を抽出することが可能となった

研究成果の概要(英文)：Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are known to be electron acceptors from photo-excited chromophores, and hence their capabilities as electron mediators are investigated for novel organic photovoltaic solar cells.

The interactions between SWCNTs and photo-excited chromophores are studied. The wide variety of metal complexes (MCs) are adsorbed or electrostatically attracted to the SWCNT and their emission is quenched by electron transfer. In the case of organic hydrocarbons or dyes, they interact with the SWCNT to form electron donor-acceptor complexes and are not suitable for electron transfer.

Luminescence life time from excited MCs was investigated to examine the possibility of electron transfer to metallic and semiconducting SWCNTs. The experimental data suggest that the metallic SWCNT is a better electron acceptor. The information obtained from these measurements is useful to design the structure of nanocomposite used for organic photovoltaic solar cells.

研究分野：炭素材料

キーワード：ナノチューブ・フラーレン 太陽電池 エネルギー変換 電子受容体

1. 研究開始当初の背景

地球環境問題の観点から太陽電池は新しいエネルギー源として期待されている。なかでも有機系太陽電池は安価で柔軟性に富むなどの利点があり、現在変換効率の向上を目指して精力的に研究されている。フラーレン(C₆₀)は電子受容性であるため、この有機系太陽電池用の電子伝達系部材としてよく利用されている。発電時の電子授受を最適化するためにフラーレンへ付加する官能基の種類や量が研究されているが、実際のセルではフラーレンの結晶を用いているため、その特性が最大限に利用できていない。一方我々は太陽光を受けるアンテナ分子として働くルテニウムピリジン錯体との相互作用の研究から、単層カーボンナノチューブ(以下SWCNTと略記)もフラーレン同様に電子受容性があることを見出した。

2. 研究の目的

本研究では、これらのSWCNTの電子受容性を、各種アンテナ分子の励起状態の電子移動消光過程を通じて評価する技術を開発する。SWCNTの利用によって太陽電池のセル構造の設計の自由度が増し、光電変換効率の更なる向上が期待できる。

3. 研究の方法

SWCNTの電子受容性を、アンテナ分子の種類やその存在場所を様々に変えた条件下での消光実験の結果に基づいて検討した。この消光実験は水などの溶媒中に溶けている状態で実施する必要があるため、SWCNTについては表面に親水性官能基を付加したものや、界面活性剤を用いて可溶性にしたものを利用した。また消光の程度を判定するためには、発光強度自体を比較する方法(図1)に加えて、ナノ秒パルスレーザー照射により発光減衰過程を比較する方法(図2)も用いた。

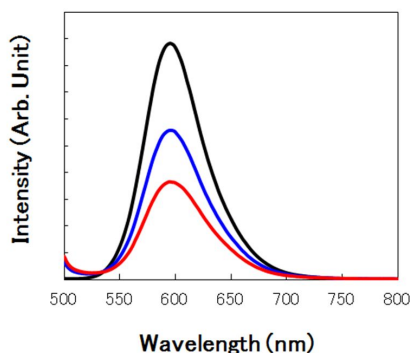


図1 励起ルテニウムピリジン錯体からの発光の消光(発光強度による判定)

— : 消光なし
 — : 約35%消光
 — : 約60%消光

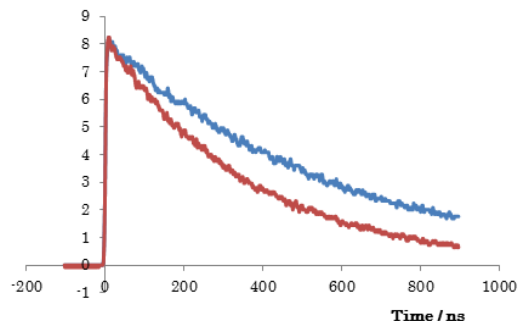


図2 励起ルテニウムピリジン錯体からの発光の消光(寿命による判定)

— : 消光なし
 — : 消光あり

SWCNTの構造が電子移動反応にどのように影響を及ぼすかの検討については、現状では特定のカイラル指数を持つそれぞれのSWCNTの単離は困難であるが、金属型と半導体型のSWCNTをアガロースゲルによって分離する技術までは開発されている。この方法で分離した金属型および半導体型SWCNTを用いて上記と同様の消光実験を実施した。

4. 研究成果

有機系太陽電池の実際に即して、水溶液中における様々なアンテナ分子の光励起状態を、各種の水溶性SWCNTを用いて実際に消光することにより電子受容性を評価した。具体的にはアンテナ分子の種類を、フェナントロリン系の配位子を持つルテニウム金属錯体やイリジウム金属錯体、ピレン誘導体、ローダミン系色素、チオニン系色素などに変えた場合に、その励起状態がSWCNTとどのような相互作用をするかを測定した。その結果、中心金属や配位子の種類によらず金属錯体系アンテナ分子の励起状態はSWCNTによって電子移動消光されやすいが、それ以外の芳香族炭化水素系アンテナ分子はいずれもSWCNTと基底状態で電荷移動錯体を形成し、従って太陽電池での光電変換に必要な電子移動は起こっていないことが分かった。ここで基底状態での電荷移動錯体形成は、図3に例示したように吸収スペクトルが変化していることによって確認できる。こういった電荷移動錯体の形成は、これらのアンテナ分子の芳香族表面がSWCNTのグラフェン表面と強く相互作用するためと考えると容易に納得できる。以上の結果より、ルテニウムなどの金属錯体系がアンテナ分子として望ましいことを見出した。

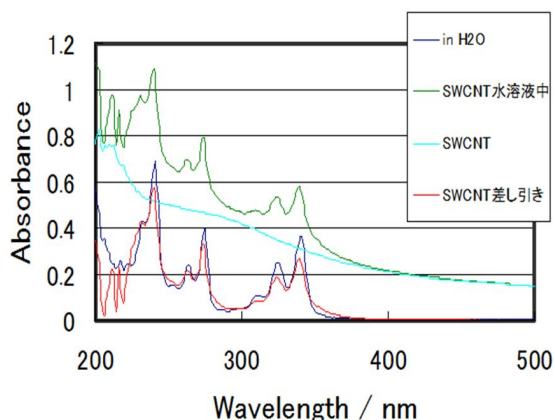


図3 ピレン誘導体吸収スペクトルに対するSWCNT共存の依存性
(ピレン誘導体:ピレンメチルアミン 1×10^{-5} M)

さらに SWCNT と励起されたルテニウムピリジン錯体が電子移動相互作用している水溶液系に、メチルピオローゲンイオンや銅イオン、ナトリウムイオンをそれぞれ添加した。ルテニウムピリジンの消光挙動を解析することにより、SWCNT と各イオンの親和性は、ルテニウムピリジンイオン > メチルピオローゲンイオン > 銅イオン > ナトリウムイオン の順であることが分かった。いわゆるソフトなイオンの方がハードなイオンよりも SWCNT との親和性が高く、相互作用しやすいと説明付けられる。すなわちこれら金属錯体は、SWCNT に対して電荷移動錯体を形成する芳香族炭化水素ほど親和性が高すぎないが、親和性が弱すぎて相互作用が貧弱であるハードな分子よりは適度に親和性があることが確認できた。これらは有機系太陽電池の設計に利用できる指針である。

次に、SWCNT のカイラル指数が励起金属錯体との電子移動相互作用に及ぼす影響を調べた。ルテニウムやイリジウムが中心金属でピリジンやフェナントロリンの誘導体を配位子とする 9 種類の金属錯体をアンテナ分子とし、金属型と半導体型の SWCNT を電子受容体とした系の電子移動消光をメチルピオローゲンの場合と比較した。ここでメチルピオローゲンは、有機系太陽電池の電子伝達系においてよく利用されている電子受容体である。

表 1 に示すとおりメチルピオローゲン (MV^{2+}) が全ての励起金属錯体から電子を受け取ることができるのに対し、金属型 SWCNT は電子を受け取ることで励起金属錯体の種類は少なく、半導体型 SWCNT の場合はさらに励起金属錯体の数は限られていることが分かる。

一般に励起金属錯体から SWCNT などの電子伝達媒体への電子移動反応は、その反応の自由エネルギー変化 ΔG の値によって評価することができる。 ΔG の値は

$$\Delta G = E(MC^*/MC) - E(CNT/CNT^-) - \Delta E_{00}(MC^*) \pm \frac{n_0^2}{\epsilon a}$$

の式で求められるが、ここで第一項と第二項はそれぞれ金属錯体 (MC と略記) と電子伝達媒体である SWCNT (CNT と略記) の標準酸化還元電位、第三項は金属錯体の励起状態と基底状態のエネルギー差、最終項はイオン対のクーロンエネルギーによる補正項である。

表 1 9 種類の励起金属錯体から金属型と半導体型の SWCNT への電子移動反応の可否

MC \ CNT	semiconducting SWCNT	metallic SWCNT	MV^{2+} (control)
$Ru(bpy)_3^{2+}$	-	-	+
$Ru(phen)_3^{2+}$	-	-	+
$Ru(dmbpy)_3^{2+}$	-	+	+
$Ru(tmpen)_3^{2+}$	+	+	+
$Ru(bqn)_3^{2+}$	+	+	+
$Ru(dpphen)_3^{2+}$	-	-	+
$Ru(bpm)_3^{2+}$	-	-	+
$Ir(bqn)_3^{3+}$	-	+	+
$Ir(dtbbpy)(ppy)_2^+$	-	-	+

+ : The electron transfer was carried out.
- : The electron transfer was not detected.

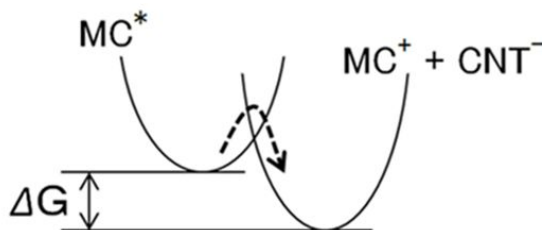


図 4 励起金属錯体 (MC^*) から SWCNT (CNT) への電子移動反応のエネルギーダイアグラム

エネルギーダイアグラムの模式図を図 4 に示すが、 ΔG の値が負であれば反応が起こり得ると考えられている。ここで表 1 の結果からは、それぞれの金属錯体ごとに考えた場合に電子移動反応が起こるか否かは、電子伝達媒体の標準酸化還元電位によって決まっていることが分かる。これより標準酸化還元電位の値は、メチルピオローゲン > 金属型 SWCNT > 半導体型 SWCNT の順であると結論できる。換言すると、金属型 SWCNT の標準酸化還元電位は半導体型 SWCNT より貴電位であり、電子伝達媒体として有望であると判断できる。以上は SWCNT の構造が電子受容性に与える影響を明確にした好例である。

このように、有機系太陽電池に最適となる SWCNT とアンテナ分子の組み合わせ候補を抽出することが可能になった。

5. 主な発表論文等

研究者番号：40357182

〔雑誌論文〕(計1件)

Hiroshi Shioyama、 Interactions Between Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes and Photo-Sensitizers、 Nanoscience and Nanotechnology Letters、 査読有、 5巻、 2013、 1288-1292
DOI: 10.1166/nml.2013.1684

〔学会発表〕(計7件)

塩山 洋、カーボンと高分子電解質との接合界面の解析手法、2013年光化学討論会、2013年9月13日、愛媛県松山市

塩山 洋、カーボン-高分子電解質界面の発光プローブを用いた解析手法、第40回炭素材料学会年会、2013年12月3日、京都府京都市

Hiroshi Shioyama、 Single-walled carbon nanotube as luminescent quencher、 XII International Conference on Nanostructured Materials、 2014年7月15日、モスクワ(ロシア)

塩山 洋、単層カーボンナノチューブと各種アンテナ分子との相互作用、2014年光化学討論会、2014年10月12日、北海道札幌市

Hiroshi Shioyama、 Single-walled carbon nanotube as an electron acceptor studied by the observation of photoluminescence、 CARBON2015、 2015年7月14日、ドレスデン(ドイツ)

Hiroshi Shioyama、 Mobility of ions in the nanochannels of polymer electrolyte membranes studied by time resolved observation of photoluminescence、 20th International Conference on Composite Materials、 2015年7月20日、コペンハーゲン(デンマーク)

塩山 洋、金属錯体光電子伝達系に及ぼす単層カーボンナノチューブの影響、第42回炭素材料学会年会、2015年12月2日、大阪府吹田市

6. 研究組織

(1)研究代表者

塩山 洋 (SHIOYAMA Hiroshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・研究主幹