

配向性有機薄膜太陽電池材料の開発

Development of highly organized organic thin film solar cell

筑波大学大学院数理物質科学研究科 講師 二瓶雅之

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,
Assistant Professor, Masayuki NIHEI

研究の概要

従来の代表的な太陽電池材料であるシリコン半導体デバイスに変わる次世代のデバイスとして、有機物は近年益々注目されている。中でも、これまでの有機薄膜デバイスと異なり、ドナーとアクセプターを接合させた分子は、分子自身の機能性を利用することにより、単一成分でデバイス化が可能である。本申請研究では、優れた光学的機能をもつルテニウム錯体を二元系に組み込んだ三元系の開発を行い、有機薄膜デバイスの作成と特性の評価を行う。さらに、分子認識部位や親水性基を分子に組み込むことで、自己組織化能を有するデバイスを開発する。これにより、分子間の配列・配向の制御に基づく高効率な光電子機能材料の開発を目指す。

Abstract

Organic solar cells have attracted a growing research interest as alternative devices of conventional inorganic solar cells. Especially, directly linked donor-acceptor dyads are good candidates for an active layer of a single-component device due to their intrinsic molecular functions. In this study, I aim at a preparation of donor-sensitizer-acceptor triad systems in which tris-bipyridine ruthenium(II) complex is employed as a photosensitizer. In addition to applying the triad system to organic thin film devices, their basic properties, such as photo-induced electron and/or energy transfer process, will be discussed. Furthermore, I will work toward a development of highly efficient photo-voltaic cells based on highly organized organic devices. Such highly organized devices will be realized by use of supramolecular chemistry techniques.

研究目的

従来のシリコン半導体デバイスに代わる次世代のデバイスとして、有機物は近年益々注目されている。中でも、

これまでの有機薄膜デバイスと異なり、ドナーとアクセプターを接合させたダイアッド分子は、分子自身の機能性を利用することにより、単一成分で

デバイス化が可能である。我々はこれまで、C₆₀-TTF ダイアッドの合成法を確立し、光励起状態のダイナミクスについて明らかにしてきた。また、C₆₀-TTF 誘導体 dendrimer において、変換効率は低いながらも太陽電池特性を示す物質の開発に成功している。しかし、C₆₀-TTF 系は可視光領域の光吸収が小さく、光学的機能が優れているとは言えない。また、デバイスにおける効率良い起電力を得るためには、キャリア移動経路の確保が重要である。本研究では、C₆₀-TTF 系に種々の光機能性で知られているルテニウムビスターピリジン錯体を組み込んだ三元系の開発を行い、その光電変換効率について検討を行った。

研究経過

(1) TTF-Ru-C₆₀ 三元系の開発

本研究では、C₆₀-TTF 連結系に光増感機能を持つルテニウム錯体と自己組織化能を有する置換基を導入した、新規 C₆₀-Ru(II)-TTF 三元系を合成した(図 1)。

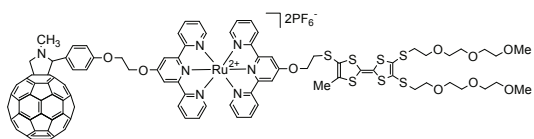


図 1 C₆₀-Ru(II)-TTF の分子構造.

C₆₀-TTF ダイアッドと異なり、C₆₀-Ru(II)-TTF 三元系では、ポテンシャルの傾斜を利用することにより、より長寿命な電荷分離系の実現が期待できる。本研究では、新規三元系 C₆₀-Ru(II)-TTF の酸化還元挙動、吸収

スペクトル、電荷移動過程を検討した。

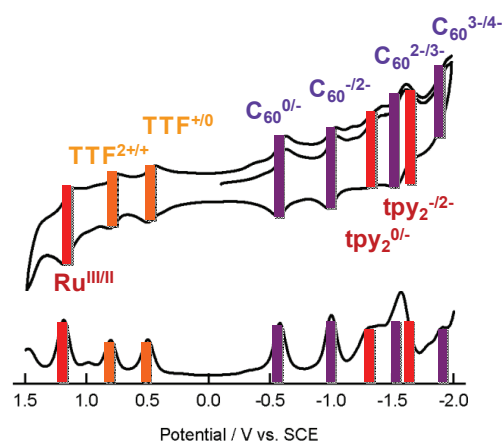


図 2 C₆₀-Ru(II)-TTF のベンゾニトリル中における酸化還元挙動.

C₆₀-Ru(II)-TTF の酸化還元挙動をベンゾニトリル中で測定したところ、Ru(II)錯体部位の Ru(II)/Ru(III)および tpy/tpy⁻¹ に帰属される酸化還元波が、それぞれ 1.20 V および -1.3 V vs. SCE に観測された。一方、C₆₀-Ru(II)-TTF の TTF 部位および C₆₀ の第一、第二酸化還元電位は +0.8 – -0.98 V に存在する事から、Ru 錯体の光励起による効率的な電子移動に重要なポテンシャル傾斜の形成が確認された。

C₆₀-Ru(II)-TTF、および各種参照化合物のベンゾニトリル中における紫外可視吸収スペクトルを図 3 に示す。C₆₀-Ru(II)-TTF の吸収スペクトルは、参照化合物との比較から図 3 のように帰属され、485 nm に Ru 錯体に特徴的な MLCT 吸収帯が観測された。また、分子内電荷移動に由来する新たな吸収帯が観測されなかったことから、基底状態におけるドナー/アクセプター/Ru 錯体間の電子的相互作用はなく、

分子内の電荷移動相互作用による電荷分離状態の再結合の抑制が期待される。

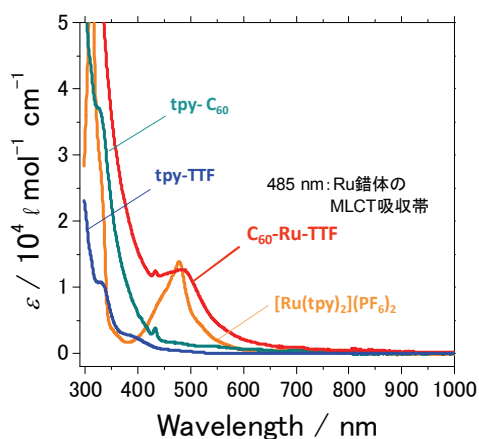


図3 C₆₀-Ru(II)-TTF、および各種参照化合物のベンゾニトリル中における吸収スペクトル。

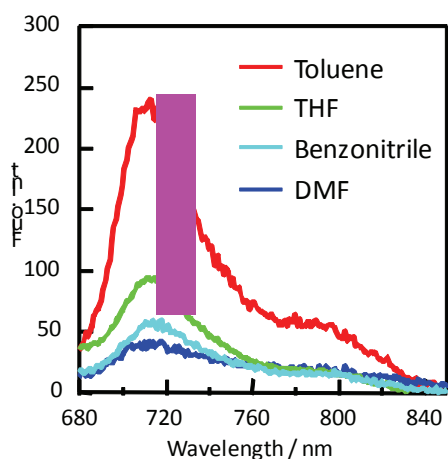


図4 C₆₀-Ru(II)-TTF の各種溶媒中における蛍光スペクトル。

C₆₀ 部位の励起波長 (400 nm) を用いて C₆₀-Ru(II)-TTF の蛍光スペクトルを測定した(図4)。トルエン中では720 nm に C₆₀ の励起一重項状態に特徴的な蛍光が観測されたことから、

[¹C₆₀^{*}-Ru-TTF]が生成しているものと考えられる。また、溶媒の極性が上がるにつれて著しい蛍光の消光が観測された。これは極性溶媒中におけるRu 錯体または TTF 部位から C₆₀ 部位への電子移動による電荷分離状態 [C₆₀⁻-Ru-TTF⁺]の生成によるものと考えられる。

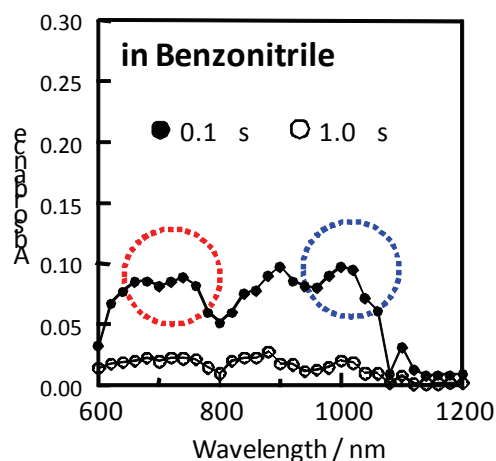


図5 C₆₀-Ru(II)-TTF のベンゾニトリル中における過渡吸収スペクトル。

C₆₀-Ru(II)-TTF のベンゾニトリル中における過渡吸収スペクトルを測定した結果(図5)、0.1 μs 後のスペクトルにおいて700-800 nm、および1000 nm 付近にそれぞれ TTF⁺と C₆₀⁻に帰属される吸収の増大が確認された。これらの吸収の減衰過程は同じ速度論に従うことから、0.1 μs 後のスペクトル変化は電荷分離状態 [C₆₀⁻-Ru-TTF⁺]の生成によるものと考えられる。減衰過程の解析の結果、電荷分離状態の寿命は123 ns と見積もられ、C₆₀-TTF ダイアド(12 ps)と比較して10⁴倍の長寿命をもつことがわかった。

(2) TTF-Ru-C₆₀三元系のデバイス特性

C₆₀-Ru(II)-TTF 三元系を用いたデバイスの作製と特製の評価を行った。デバイス作製は、単一成分有機デバイスの利点を最大限に発揮できるスピノコート法により行った。具体的には、表面処理した ITO 電極に対して C₆₀-Ru(II)-TTF のクロロホルム溶液を滴下し、スピノコート法により薄膜形成した。その後、得られた膜に Al 電極を固定して光電変換デバイスを作成した(図 6)。

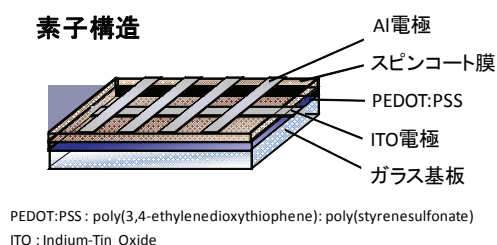


図 6 C₆₀-Ru(II)-TTF をもちいた光電変換デバイスの構造。

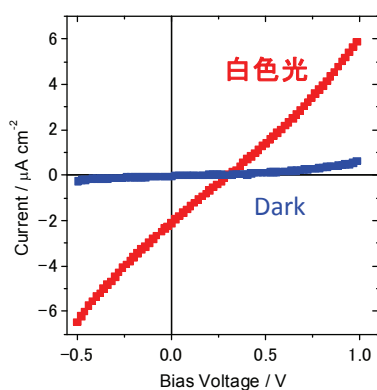


図 7 C₆₀-Ru(II)-TTF 光電変換デバイスの特性。

作成したデバイスの光電変換特性を評価した結果、C₆₀-Ru(II)-TTF 三元

系を用いたデバイスは明確な光電変換特性を示し(図 7)、変換効率は $1.5 \times 10^{-4} \%$ と見積もられた。変換効率が比較的低い理由として、嵩高い Ru 錯体や C₆₀ 部位のため、TTF 間に有効な相互作用が発現されず、キャリアの移動経路が形成されにくいためであると考えられる。

研究成果

- 1) 光増感機能をもつルテニウム錯体を導入した新規 C₆₀-Ru(II)-TTF 三元系の合成に成功した。
- 2) C₆₀-Ru(II)-TTF は比較的長寿命の電荷分離状態を生成することを明らかにした。
- 3) C₆₀-Ru(II)-TTF をもちいて光電変換デバイスを作成し、比較的低いものの太陽電池特製の観測に成功した。

今後の課題と発展

本研究で開発した新規 C₆₀-Ru(II)-TTF 三元系光電変換デバイスは、太陽電池特性を示すものの、薄膜中におけるキャリアの移動経路が十分に確保されなかったため、変換効率は比較的低かった。今後は、分子間のキャリアの効率的移動を目指し、より自己集積能の高い置換基の探索や、結晶性薄膜を利用した分子の配列制御を行う予定である。さらに、企業の研究所などと連携することにより、最終的には本研究成果の実用化の可能性を探る。

発表論文リスト

“Charge Separation and Photo-voltaic Properties of Novel C₆₀-Ru(II)-TTF triad” (投稿準備中)