

研 究 報 告 書

「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新型有機系太陽電池の開発」

研究タイプ: 通常型(増額無)

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 藤 沢 潤 一

1. 研究のねらい

太陽光エネルギーの持続可能な有効利用の実現に向けて、太陽電池の効率・コスト・耐久性面における大幅な性能向上が必要である。具体的には、現在の結晶性シリコン(Si)太陽電池並みのエネルギー変換効率を低コストで実現することが必要であり、そのためには、これまでの概念や方法論に固守せず、新しい発想に基づいた光電変換機構や光電変換材料に関する研究に挑戦していくことが重要である。本研究では、このような立脚点に立ち、光電変換のための新規動作原理と新規材料の研究に取り組んだ。本研究では、無機-有機界面を一つの光吸収場として捉えることという新規コンセプトのもと、無機-有機材料界面における電荷移動遷移に着目した。界面電荷移動遷移は、無機-有機間における電子遷移により光吸収が起こるために、低コストな無色材料の可視光応答化が可能であり、無機半導体の広いバンド幅を反映した幅広い波長領域での光吸収が可能である。さらに、内部量子収率 100%の電荷分離とエネルギー損失を伴わない電荷分離が可能である。このような特徴を有する界面電荷移動遷移を光電変換に有効に応用することができれば、低コストで高効率な太陽光発電に向けての重要な一歩となりうると期待される。本研究では、このような考えに基づき、プロジェクト採択前に見出した酸化チタンとジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を主要物質として用いて、①界面電荷移動遷移の発現機構の解明、②界面電荷移動遷移の吸収波長領域の制御、③高効率光電変換の実現、④無機-有機複合材料の開拓、⑤高効率光電変換のための基礎理論の構築を目的に研究を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の成果の概要を上述の研究目的に沿って述べる。1 番目として、無機-有機複合材料における界面電子混成が界面電荷移動遷移の発現と吸収強度の増強に重要な役割をしていることを理論的に明らかにした。二番目として、酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を用いて、ビスジシアノメチレン化合物の π 共役系の拡張効果を調べた結果、 π 共役系の拡張方向によりイオン化ポテンシャルを制御することで、界面電荷移動吸収の立ち上がりを可視から近赤外領域で制御できることを見出した。3 番目として、酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を太陽電池に用いることで、可視域で約 75%の入射光-電流変換効率(IPCE)を実現した。この値は、これまで、報告された数少ない界面電荷移動遷移による光電変換の IPCE (10%)と比べると非常に高い値であり、界面電荷移動遷移により高効率光電子変換が可能であることを実証した初めての結果である。4 番目として、酸化チタンにアントラセンをはじめとする芳香環化合物がカルボキシレー基を介して化学吸

着した無機-有機複合材料において界面電荷移動遷移が発現し、界面電荷移動遷移により 87%という高い IPCE が実現することを見出した。この値は、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス基板)入射面での光反射ロスを考慮するとほぼ 100%で電荷分離が起きていることを示しており、内部量子収率 100%で電荷分離することを実証した初めての実験結果である。5番目として、Marcus 理論を用いてこれまで報告された界面電荷移動遷移による IPCE 値を包括的に理解することに成功した。この理論的解析により界面電荷移動遷移による高効率光電変換のための理論的な指針を提示した。

(2) 詳細

研究テーマ 1「界面電荷移動遷移の発現機構の解明」

酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料は、酸化チタン表面に化学吸着しているアニオン性のビスジシアノメチレン分子の最高占有軌道(HOMO)から酸化チタンの非占有軌道への界面電荷移動遷移を示す。本研究テーマでは、なぜ、この無機-有機複合材料において界面電荷移動遷移が発現するのかを解明することを目的に研究を行った。密度汎関数理論(DFT)計算により、酸化チタンの表面水酸基がテトラシアノキノジメタン(TCNQ)の α 位の炭素に求核付加する反応過程における電子状態変化を計算した結果、反応が進行するに連れて、表面水酸基の酸素の p 軌道と TCNQ の π 軌道が大きく変化し、求核付加反応による無機-有機界面で強い電子混成が生じることを見出した。この結果は、界面電子混成が界面電荷移動遷移を発現している大きな要因であり、他の有機材料でも界面電子混成が起これば界面電荷移動遷移が強く発現する可能性を示した。

研究テーマ 2「界面電荷移動遷移の吸収波長領域の制御」

界面電荷移動遷移の吸収波長領域、特に、吸収の立ち上がりの制御は、界面電荷移動遷移を光吸収機構として用いる際に非常に重要な課題である。本研究では、ビスジシアノメチレン化合物の π 共役系の拡張と吸収波長領域の変化について系統的に研究を行った結果、TCNQ 分子の長軸方向の π 共役系の拡張により界面電荷移動遷移が長波長化し、短軸方向の π 共役系の拡張では短波長シフトするという π 共役系拡張方向の特異性を見出した。紫外光電子分光測定により、酸化チタン表面に化学吸着しているアニオン性のビスジシアノメチレン化合物のイオン化ポテンシャルを見積もった結果、長軸方向の π 共役系の拡張によりイオン化ポテンシャルが低下し、一方、短軸方向の π 共役系の拡張では、イオン化ポテンシャルが増加することがわかった。このイオン化ポテンシャルの変化は、界面電荷移動遷移の吸収の立ち上がりと良く一致した結果であり、ビスジシアノメチレン化合物の π 共役系の拡張方向に依存して、界面電荷移動遷移の吸収波長領域を制御できることを初めて見出した。

研究テーマ 3「高効率光電変換の実現」

酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を太陽電池に応用し、正孔輸送材として用いたヨウ素電解液の電解質組成依存性(Li^+ 等)や酸化チタンの共吸着剤効果を検討することで、界面電荷移動遷移により IPCE 値が約 75%を超える高効率光電流変換が起こることがわかった。この値は、これまで報告された数少ない報告例の IPCE(約 10%)と比較して非常に高い値であり、界面電荷移動遷移では高効率光電流変換が起こることを実証し

た初めての結果であると言える。

研究テーマ 4「無機-有機複合材料の開拓」

研究テーマ 1 により、界面電荷移動遷移の発現には、無機-有機界面における大きな電子混成が必要であることが示された。この指針をもとに、界面電荷移動遷移を発現する他の有機材料について検討を行った結果、アントラセンカルボン酸をはじめとするカルボン酸基を有する芳香環化合物が酸化チタンに化学吸着することで可視域に界面電荷移動遷移が発現することを見出した。さらに、これらの無機-有機複合材料を太陽電池に応用したところ、図 1 に示すように、界面電荷移動遷移により 87% という非常に高い IPCE が得られた。この値は、太陽電池の入射面における FTO の反射ロスを考慮すると、ほとんど 100% の内部量子収率で光電変換が起きていることを意味しており、界面電荷移動遷移の特徴である内部量子収率 100% の電荷分離を実証する結果である。

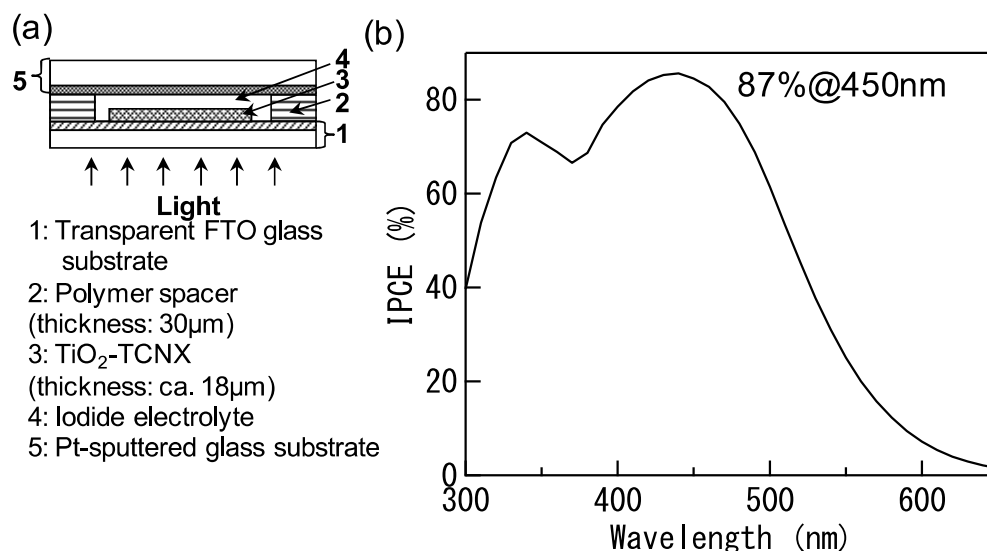


図 1. (a)TiO₂-OOC-AT 光電変換デバイスの構造と(b)IPCE 励起スペクトル。

研究テーマ 5「高効率光電変換のための基礎理論の構築」

界面電荷移動遷移による光電変換では、内部量子収率 100% で電荷分離が起こるため、光吸収量子収率が 100% の場合は、逆電子移動反応が光電変換効率を決めている。よって、界面電荷移動遷移後の逆電子移動過程の制御が非常に重要である。そこで、本研究テーマでは、電荷再結合過程を Marcus 理論により系統的に理解することを試みた。図 2 に示すように、界面電荷移動遷移による光電変換の量子収率は、図 2 に示すように、IPCE が低いアスコルビン酸 (AA) とカテコール (CA) と IPCE が高い TCNQ と 2-カルボン酸アントラセン (AT) にわけられるが、これまでなぜこのように IPCE が低いグループと高いグループが存在するのかが良くわからなかった。そこで、本研究テーマでは、モデル化合物を用いて DFT 計算によりそれぞれの無機-有機複合系の再配向エネルギー (λ) を見積もったところ、図 3(a) に示すように、IPCE が高いグループでは再配向エネルギーが小さく、IPCE が低いグループでは再配向エネルギーが大きくなった。この再配向エネルギーの計算値をもとに電荷再結合反応における活性

化エネルギー (ΔE_a)を見積もったところ、図 3(b)に示すように、IPCE が高いグループでは電荷再結合反応のための活性化エネルギーが大きく、IPCE が低いグループでは活性化エネルギーが小さいことが明らかになった。よって、本研究テーマにより、Marcus 理論により、これまでの実験結果を包括的に理解することに成功した。この結果は、これからの界面電荷移動遷移の研究に向けての重要な指針、すなわち、再配向エネルギーが約 0.4eV 以上という一般的な指針を示す重要な結果である。

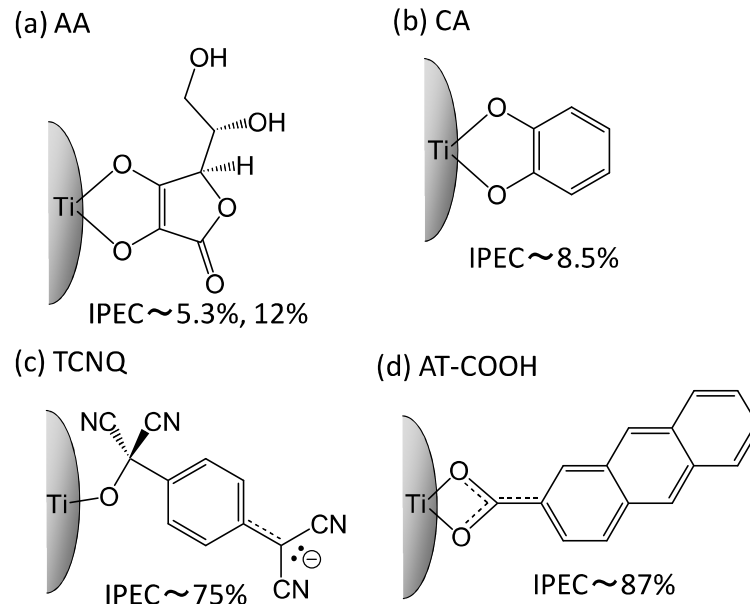


図 2.界面電荷移動遷移を示す無機-有機複合材料と報告されている IPCE.

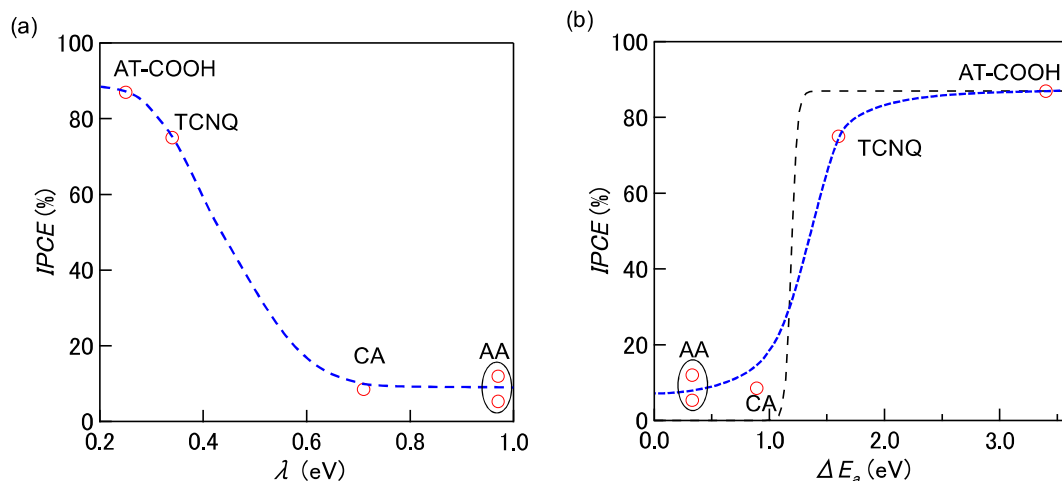


図 3.界面電荷移動遷移による光電変換の IPCE と再配向エネルギー (λ) (a) と逆電子移動反応の活性化エネルギー (ΔE_a) (b) との相関。

3. 今後の展開

本研究では、主に、酸化物半導体として酸化チタンを、有機材料としてビスジシアノメチレン化合物と芳香環カルボン酸化合物を用いた。今後の展開として、新しい無機、有機材料への取り組みにより新たな展開が起こることが期待されます。さらに、太陽光発電の他に、界面電荷移動遷移の別の光エネルギー変換への応用、例えば、光触媒への応用も期待されます。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、無機-有機界面電荷移動遷移による光電変換に関する研究と太陽電池への応用を行ったが、上述のように、界面電荷移動遷移と界面電荷移動遷移による光電変換および電荷再結合に関する科学的な理解は大幅に進んだ。さらに、界面電荷移動遷移による高効率光電流変換を世界で初めて実証したことは非常に大きなブレークスルーであると言える。一方で、太陽電池への応用に関しては、擬似太陽光下でのエネルギー変換効率は、電圧ロスにより約 4%にとどまる結果となったが、個人研究であることと、3 年半という短い研究期間を考えると、太陽電池の最適化まで時間に余裕がなく、太陽電池の最適化を行うよりも、新原理の理解と光電変換の素過程の理解と制御を最優先でおこなった。太陽電池の最適化は、今後の課題として研究していきたい。研究実施体制としては、第1年次と第2年次に一人の修士学生の協力を得た。研究費執行状況に関しては、無機-有機複合材料の構造と電子状態と光電変換過程の素過程の解析に必要な測定装置の購入を行った。研究成果の科学技術及び社会・経済への波及には、今後、さらなる研究が必要である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究課題では、酸化チタン(TiO_2)とジシアノメチレン化合物(TCNX)からなる界面錯体を用いた新原理に基づく有機系太陽電池、具体的には、表面に化学結合したTCNX分子から TiO_2 伝導帯への電荷遷移により TiO_2 に直接電子注入ができる新型太陽電池の開発を目指している。

本研究において、界面電荷移動(CT)遷移による高効率光電流変換を、酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を用いて世界で初めて実証したことは高く評価できる。

実際の太陽電池では可視域で約75%の入射光-電流変換効率(IPCE)を実現した。研究内容のポイントがユニークであり、界面電荷移動遷移による光電変換および電荷再結合に関する基礎的理解を深めることができた点は高く評価できる。有機太陽電池高効率化に資する基礎理論が構築でき、有機-無機界面での高効率な電荷分離を実現した点も評価される。 TiO_2 と有機化合物の場合、IPCE87%、効率4%の高効率太陽電池が作製できることを示している。再配向エネルギーが小さい場合にIPCEが高くなることを、マーカス理論に基づき説明している。CT錯形成分子を比較し界面における光電変換と再配向エネルギー、逆電子移動反応の活性化エネルギーとの相関を明らかにし、本系の特徴を解明した。論文多く、特許も出願し、招待講演も多く評価されている。有機-無機界面におけるCT光吸収という新現象をベースに高効率な電荷移動系を実現しており、研究は着実に遂行されている。

一方、界面での電荷分離効率の評価は十分に行われているものの、具体的に太陽電池としての性能評価が不十分であるように思われる。今後、太陽電池セル特性の改善に向けた取り組みを行い、性能向上のためのデバイス構築を進めて頂きたい。そして、新しい有機系太陽

電池についての革新的な高効率化の進め方の提案が欲しい。この系の太陽電池の根本的な課題であるVocロスを克服することにより、より高効率な素子の実現につなげていただきたい。さきがけ領域内の共同研究が進み、このようなネットワークを通じてさらなる発展を期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- 1 S. Manzhos, J. Fujisawa, H. Segawa and K. Yamashita, Isotopic Substitution as a Strategy to Control Non-adiabatic Dynamics in Surface Complex-based Photoelectrochemical Cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, **51**, 10NE03.
- 2 G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa and K. Yamashita, Unraveling the Adsorption Mechanism of Aromatic and Aliphatic Diols on TiO₂ Surface: A Density Functional Theory Analysis” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 9761–9767.
- 3 R. Jono, J. Fujisawa, H. Segawa and K. Yamashita, The Origin of the Strong Interfacial Charge-Transfer Absorption in the Surface Complex between TiO₂ and Dicyanomethylene Compounds, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 18584–18588.
- 4 G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa and K. Yamashita, “Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead-Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013 **4**, 4213–4216.
- 5 J. Fujisawa, An Unusual Mechanism for HOMO–LUMO Gap Narrowing in a Minimal Near-IR Dye Generated by the Deprotonation of Bis(dicyanomethylene)indan” *Chemical Physics Letters*, 2014 **608**, 355–359.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1. 発 明 者: 田中裕二、堀内保、新居遼太、瀬川浩司、内田 聡、藤沢潤一
 発明の名称: 界面錯体型有機太陽電池及びその製造方法
 出 願 人: 株式会社リコー
 出 願 日: 2013/9/25
 出 願 番 号: 特願 2013-198696

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【国内・国際学会における招待・依頼講演】

- 1 藤沢潤一, 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有機系太陽電池の研究開発, 静岡大学薄膜基板研究懇話会 第 14 回研究発表会, 浜松, 1 月 (2011).
- 2 藤沢潤一, 新型有機系太陽電池の研究開発, PV EXPO 2011, 東京, 3 月 (2011).
- 3 藤沢潤一, 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有機系太陽電池, 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 3 月 (2011).
- 4 J. Fujisawa, M. Nagata, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa, Novel Organic Photovoltaics Using Surface Complexes of TiO₂ and TCNX Compounds, *Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy*, Moscow, Russia, September (2011).

- 5 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, 横浜, 3 月 (2012).
- 6 藤沢潤一, 界面錯体型太陽電池の最近の展開, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 3 月 (2013).

【著作物】

- 1 藤沢潤一, 界面電荷移動吸収を示す有機-無機複合材料の創製と太陽電池への応用, 超分子材料の設計と応用展開、原田 明(監修) 第 3 章, pp. 188-196, シーエムシー出版, 東京 (2014).

【プレスリリース】

1. 日刊工業新聞 2013 年 1 月 23 日
記事内容: 東大、界面錯体太陽電池の変換効率を倍の 3.5% に
2. 朝日新聞 2013 年 1 月 23 日
記事内容: 東大、界面錯体太陽電池の変換効率を倍の 3.5% に