

3B10

トロポロンやシアノアクリル酸を電子受容基とする プッシュプル型増感色素を用いた太陽電池

(城西大学) ○見附孝一郎、田中伸英、関口翔也、井筒大樹、若山美穂、橋本雅司

Solar cells made from push-pull-type sensitizer dyes containing tropolone or cyanoacrylic-acid anchors

(Josai Univ.) ○Koichiro Mitsuke, Nobuhide Tanaka, Shoya Sekiguchi,
Daiki Idutsu, Miho Wakayama, Masashi Hashimoto

【序】 グレッツェルが開発した色素増感太陽電池 DSSC は、当初、エネルギー変換効率、安定性、耐久性など多くの点で実用シリコン太陽電池に遠く及ばなかったが、各国の研究者が実験室レベルでその性能向上を競い合ったため、変換効率 10% かつ稼働年数 10 年など、太陽電池モジュールの数値目標の達成が次第に現実味を帯びつつある。本研究では、低価格高効率の色素増感太陽電池を開発する目的で、TiO₂ ナノ粒子への配位子をトロポロン環やシアノアクリル酸とするプッシュプル D-π-A 型色素を合成し、電池を組立てて性能評価を行った。ここで、D は電子供与ユニット、A は電子受容ユニット、π は π 共役部位を表す。図 1 の例にある通り、TiO₂ 表面への吸着サイトは、A に含まれるカルボニル基やカルボキシル基などになるため、A をアンカリングユニットとも呼ぶ。

【実験】 有機合成で 2 系統の D-π-A 型色素を設計し生成・単離した。系列 I では、π をアゾ骨格に、D をトリフェニルアミンに固定し、A としては安息香酸 (図 1)、トロポロン (図 2)、サリチルアルデヒド (ホルミルフェノール) など 6 種類のアンカリングユニットから一つ選択した。系列 II では π をジメチルフルオレンに、A をチオフェン環経由のシアノアクリル酸に固定し (図 3)、D としてトリフェニルアミン (TPA)、フェニルカルバゾール、インドロカルバゾールなど 4 種類の含窒素化合物から一つ選択した。導電性ガラス上の 0.25 cm² の範囲に TiO₂ ペーストを塗布し、500°C で焼成し、各色素の THF 溶液に浸漬することで DSSC の陽極を作製した。陰極は白金ペーストを塗布し、400°C で焼成して作った。ヨウ素系電解液 (面積 0.64 cm²) を両電極で挟み込み太陽電池を組立てた¹⁾。

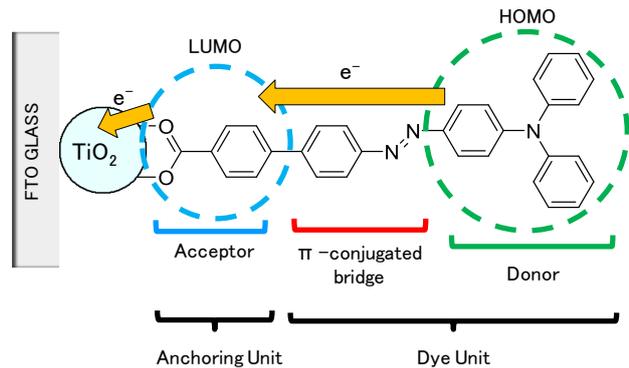


Fig. 1. Azo dye with a benzoic-acid anchoring unit

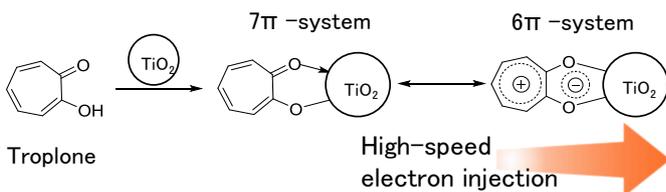


Fig. 2. Characteristics expected from the dyes whose anchoring units consist of a tropolone ring.

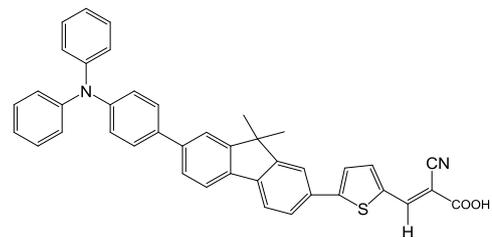


Fig. 3. D-π-A dye with a TPA electron donor.

【結果と考察】 図4に系列Iの色素を用いたDSSCの電流密度 J –電圧 V 曲線および暗電流曲線を示す。ここで、L1~L4は表1第1列のアンカリングユニットを区別するための記号である。図4から得られた光電変換特性を表1にまとめた。Aをトロポロンにすると、安息香酸やサリチルアルデヒドとした場合に比べて光電変換効率が3~10倍増加した。図2の二配座配位の結合様式では、トロポロンの7員環骨格はカルボニル基への電子移動で 6π 電子系となり安定化するためTi(IV)への効率的な電子注入が起これると説明される。次に、交流インピーダンス測定から図5下のナイキストプロットを得た。この曲線の低抵抗側成分と陰極面積から、白金触媒の酸化還元反応に関わる内部抵抗 R_1 として $64\ \Omega\ \text{cm}^2$ が算出された。DSSCの等価回路の理論式

$$J_{sc} - J - A \left[\exp\left(\frac{F}{nRT}\right) (V + J \cdot R_s) - 1 \right] = 0 \quad (1) \quad (n = 1.0 \text{ と設定})$$

を図4の暗電流曲線に適用すると、直列抵抗 R_s として $40\ \Omega\ \text{cm}^2$ が求められるが、この値は R_1 と誤差範囲内で一致した。系列IIではDをTPAとした図3の増感色素を用いることで1.5%近い電力変換効率が得られた。TPAの3個のフェニル環はねじれた構造を取る。これに対して、フェニルカルバゾール、インドロカルバゾールと環同士を結ぶ橋掛けの数が増えるに連れてDの平面性が増し、D- π -A型色素の電子プッシュプル効率が向上すると予想される。それにも拘わらず、D

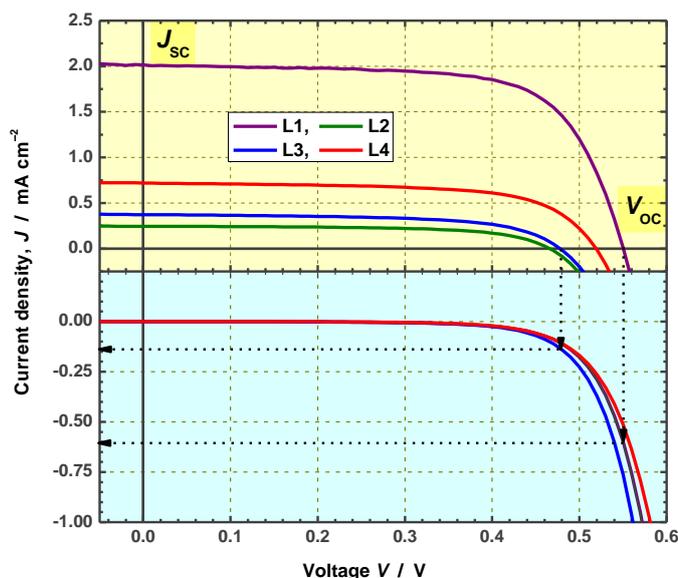


Fig. 4. J - V curves of the DSSCs made from D- π -A dyes.

をTPAとした色素のDSSCが最もよい変換効率を示した。現在、Aのチオフェン環をベンゼン環に替えて同様の測定を行い、光電変換効率を比較している。

1) 野村、佐藤、見附、日本化学会春季年会 2013年3月、講演番号2PD-011.

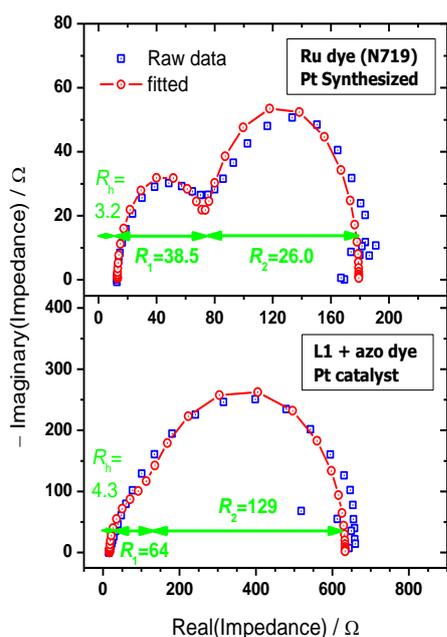


Fig. 5. Nyquist plots for the cells with Ru complex (top) and D- π -A (bottom) dyes.

Table 1. Photovoltaic performance of the DSSCs made from the azo dyes with anchoring units L1 – L4.

Anchoring Unit	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	η [%]
L1 	2.02	0.55	0.69	0.77
L2 	0.25	0.47	0.64	0.073
L3 	0.37	0.48	0.62	0.11
L4 	0.72	0.52	0.64	0.25

3B11

PCBM/diketopyrrolopyrrole 誘導体界面における電荷分離機構に関する理論的研究
(東大院・工¹, 独立行政法人科学技術振興機構, CREST², 九大院・工³, 九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター⁴, 独立行政法人科学技術振興機構, PRESTO⁵) ○藤井 幹也^{1,2}, Woong Shin⁴, 安田 琢磨^{3,4,5}, 山下 晃一^{1,2}

Theoretical study of exciton dissociation at interface of diketopyrrolopyrrole derivatives and a PCBM molecule

(Dept. of Chemical System Engineering, The Univ. of Tokyo¹, CREST, JST², Dept. of Applied Chemistry, Kyushu Univ.³, Center for Organic Photonics and Electronics Research, Kyushu Univ.⁴, PREST, JST⁵) ○Mikiya Fujii^{1,2}, Woong Shin⁴, Takuma Yasuda^{3,4,5}, Koichi Yamashita^{1,2}

【序】

有機太陽電池や有機 LED 等是有機分子を材料とする新しい電子デバイスとして注目されている。特に、有機薄膜太陽電池は、近年の化石燃料枯渇問題や原子力エネルギー問題への対処策の一つとして注目されているが、光電エネルギー変換効率が 11%程度[1]と未だ十分ではなく、さらなる効率化が望まれている。そのため、多くの電子供与分子や電子受容分子が提案され、さらには分子構造の置換基を様々に変化させた誘導体も検討されている。また、分子構造といったミクロな要因のみでなく、 μm スケールの界面構造についても検討され、現在はバルクヘテロジャンクションと呼ばれる界面構造が最適であろうと考えられている。

有機薄膜太陽電池の理論的な解析としては、構成分子の量子化学計算による電子状態や電荷移動速度の解析[2,3]から、半導体科学に根ざしたデバイスモデル[4]による解析など様々な時空間スケールでの研究が行われているが、未だ有機薄膜太陽電池を高効率化する具体的かつ体系的な理論指針は確立しておらず研究が続けられている。ここで、有機薄膜太陽電池の発電機構を簡単に説明すると、(1)電子供与体による光吸収と励起子生成、(2)電子供与体および電子受容体界面への励起子の拡散、(3)界面における励起子解離と自由電荷生成、(4)自由電荷の拡散、(5)自由電荷の電極による捕集、という複数の素過程からなっており、ある 1つの素過程を高効率にしても、その他の素過程が低効率になってしまてはいけない。そのため、高効率化の指針を得るには複数の素過程を包括的に解析していくことが必要である。そこで、我々は電子受容体[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester(PCBM)に対して、電子供与体として複数の DiketoPyrroloPyrrole(DPP)誘導体を用いて、電子供与体の分子構造の差異が光電エネルギー変換における上述の複数の素過程に与える要因を考察した。

【対象・方法】

電子受容体として PCBM(図 1(a))、電子供与分子として 5 つの DPP 誘導体(図 1 の(b)-(f))を対象とした。まずは、PCBM と各 DPP 誘導体の組み合わせについて有機薄膜太陽電池を実験的に作成し UV-Vis スペクトルおよび J-V カーブを測定した。その結果、D2(図 1 の(c))が最も光電エネルギー変換効率が優れていることがわかった。そこで、何故 D2 が最も効率が良いのか、計算化学手法により解析した。具体的には、まず PCBM と各 DPP 誘導体から

なる複合分子系において、「(i) 電子供与分子間における正孔遷移」, 「(ii) 励起子解離を妨げる再結合過程」, 「(iii) 励起子解離を促進する界面電荷移動型光励起」について理論的に解析した. 計算手法には, 第一原理計算パッケージである NWChem[5] を用いて密度汎関数法 (B3LYP/6-31G*) による構造最適化, 電荷制励 Hartree Fock 法(6-31G*) による電荷移動解析, さらに半経験的量子化学パッケージである MolDS[6] を用いて励起状態計算 (PM3/CIS) を行った.

【結果と考察】

D1 から D5 まで「(i) 電子供与分子間における正孔遷移」を比較したところ,

D3 および D5 は正孔遷移が他の誘導体に比較し悪いことがわかった. 次に, 「(ii) 励起子解離を妨げる再結合過程」について比較したところ, 正孔遷移は良好であった D1 がもっとも再結合しやすい結果となった. D1 は効率的な有機薄膜太陽電池の候補として知られる P3HT と主鎖の構造が似ているため, チオフェン環部位が正孔輸送を効率的に担うと考えられるが, 主鎖の中心部において正孔が PCBM 上の電子と再結合してしまうと考えられる. (i) と (ii) の解析からは D2 および D4 の優劣については考察が得られなかったが, 励起状態計算を行ったところ, PCBM/D2 は光励起によって部分的に電荷が PCBM に遷移(界面電荷移動型光励起)することがわかった. これは PCBM/D2 のみに顕著に見られる特性であり, D2 と PCBM の LUMO 同士が混成しているのが原因だとわかった. そのため, 光吸収の振動子強度を保ったまま, 直接的な電荷移動が達成可能であり, PCBM/D2 の界面において励起子解離を促進しているものと考えられる. 以上が, 本研究が対象とした DPP 誘導体の中で PCBM/D2 の光電エネルギー変換効率が最も良い理由だと考えられる.

【参考文献】

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 41). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 21, 1 (2013)
- [2] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, Chem. Rev. 104 (2004) 4971
- [3] M. Fujii and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. 514, 146-150 (2011)
- [4] Koster L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetchi, and P. W. M. Blom, Phys. Rev. B 72, 085205 (2005)
- [5] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, Comput. Phys. Commun. 181, 1477 (2010)
- [6] MolDS: "Mol"ecular "D"ynamics simulation package with "S"emiempirical quantum chemistry, <http://sourceforge.jp/projects/molds/>

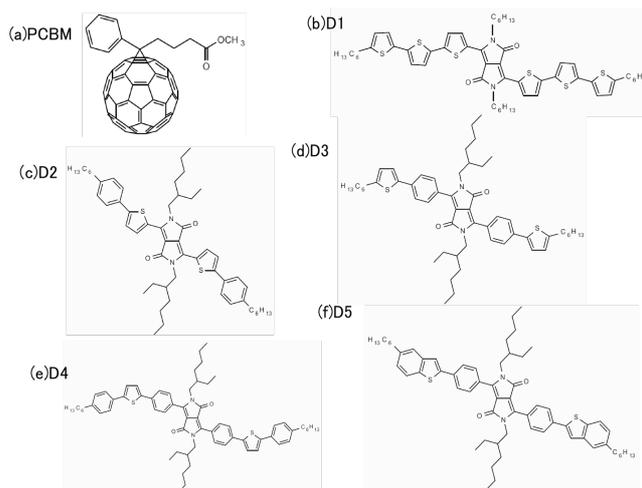


図 1 本研究の対象である (a) 電子受容分子 PCBM, (b)-(f) 電子供与分子 DPP 誘導体, (b)-(f) の各分子については D1 から D5 と仮に呼称する.

金単原子接合における熱電能の揺らぎ

(東工大院・理工) ○松下 龍二, 金子 哲, 木口 学

Thermopower fluctuation in single Au atomic contact

(Tokyo Institute of Technology) ○Ryuji Matsushita, Satoshi Kaneko, Manabu Kiguchi

【はじめに】

低次元系物質はその特有の電子構造により巨大熱起電力の発現などが期待できるので、効率的な熱電材料の候補の一つとして期待されている。特に金属単原子接合は究極サイズの低次元系としてその熱電特性が注目を集めている。熱電材料の性能は無次元性能指数 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ (T : 温度, σ : 電気伝導率, κ : 熱伝導率, S : 熱電能) により表現される。中でも熱電能 S は単位温度差によって生じる起電力を表し、熱電材料の発電性能に関する重要な指標の一つである。そのため、これまで金をはじめとした金属単原子接合の熱電能計測が行われ、単原子接合はバルクの場合と比べて熱起電力値の揺らぎが大きくなるという特徴を持つ事が明らかとなった[1]。一方で、 S の値が温度に依存するにもかかわらず、温度変化に対する単原子接合における熱電能の挙動を調べた研究はあまりない。 ZT の最適化のためにも単原子接合における熱電能の温度依存性を明らかにすることが望まれる。そこで本研究は、金単原子接合の室温付近における熱電能の温度に対する挙動を、その揺らぎに着目して明らかにすることを目的とした。

【実験】

実験は大気中で、MCBJ (Mechanically Controllable Break Junction) 法を利用して行った。切れ込みを入れた金線を、断熱・絶縁処理した弾性基板上に固定し、3点曲げにより金線を機械的に破断することで金ナノ接合を作製した。そのうえで金ナノ接合を自己破断させることにより金単原子接合を作製した[1, 2]。切れ込みの両側に取り付けた白金薄膜製ヒーター、白金薄膜抵抗測温体を用いて接合の両側の温度を室温付近で制御した。破断過程における電気伝導度・熱起電力の時間変化を同時計測した。

【結果と考察】

図1に接合の電気伝導度 G ($G_0 = 2e^2/h \approx 13 \text{ k}\Omega$) に対する熱起電力 V_{TE} の分布を示す。熱起電力の値が 0 V 付近を中心に両側の極性に分布するという金ナノ接合特有の熱起電力分布が観測された[1]。電気伝導度をもとに単原子接合に関する熱起電力を抽出し、標準偏差から熱起電力の分布幅を見積もったところ、熱起電力の標準偏差 σV_{TE} は温度差 ΔT に比例した(図2(a))。この比例関係は熱電能の揺らぎという観点で次のように説明することができる。熱電能 S は透過率関数 $\tau(E)$ を用いて式(1)のように表現できるため、透過率関数 $\tau(E)$ の形状に依存する。

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{d \ln \tau(E)}{dE} \Big|_{E=E_F} \quad (1)$$

(k_B : ボルツマン定数, T : 温度, e : 電気素量, $\tau(E)$: 透過率関数, E_F : フェルミエネルギー)。 $\tau(E)$ は接合構造に依存するため、欠陥等の影響により熱電能 S は種々の値を取りうる[3]。個々の単原子接合で発生する熱起電力は $V_{TE}=S\Delta T$ と表現できるため、 σV_{TE} と ΔT の比例関係は個々の接合における熱起電力 V_{TE} の ΔT 依存性を反映したものであり、測定温度範囲で熱電能 S の揺らぎが一定であることを示唆している。

次に、更に広い温度範囲について単原子接合の熱電能の温度依存性を計測したところ、熱電能の平均値は温度に依存せず 0 V/K 近傍の値を示したが、標準偏差 σS は 320K 付近より高温の領域で減少した (図 2(b))。加熱による熱電能の標準偏差の減少は、温度上昇に伴い欠陥濃度が減少した事に由来すると考えられる。単原子接合付近の欠陥は電子散乱源として働き、透過率曲線に大きな影響を与えるため、欠陥濃度が大きいほど熱電能の揺らぎが大きくなると考えられる。金の低次元ナノ構造体はバルク状態に比べ融点が極端に減少することが知られており、単原子接合付近の構造では 320 K 付近でも融解による構造変化が起こりうると考えられる[4]。したがって単原子接合付近において、構造変化が引き起こされることで欠陥濃度が減少し結晶性が増加することにより熱起電力の揺らぎが小さくなったと考えられる。

以上より温度変化による構造変化に由来する金単原子接合の熱電能の揺らぎの変化を観測することに成功した。

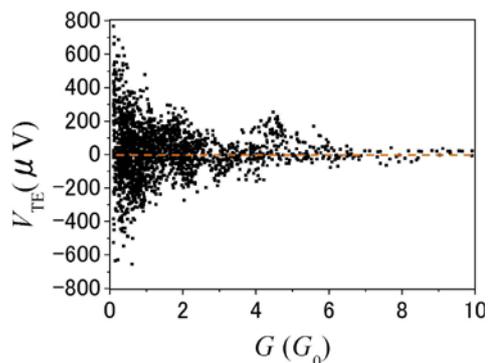


図 1: 金ナノ接合の電気伝導度と熱起電力の相関図 (高温側温度: 315 K 、低温側温度: 301 K)。破線は 0 V の位置を示す。

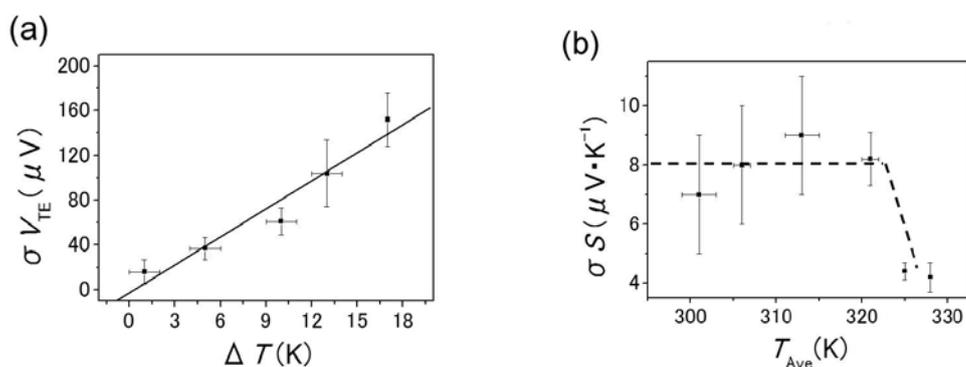


図 2: (a) 熱起電力標準偏差の温度差依存性。直線は線形フィッティング結果 (平均温度 $T_{Ave} : \leq 312 \text{ K}$)、(b) 熱電能標準偏差の温度依存性。破線はアイガイド。(a), (b) 共に、対象電気伝導度範囲は $0.7 \sim 1.3 G_0$ 。

【参考文献】

- [1] B. Ludoph and J. M. van Ruitenbeek, *PRB*, **59**, 12290 (1999).
- [2] R. Matsushita, *et. al.*, *PRB*, **84**, 245412 (2011).
- [3] C. Untiedt, *et. al.*, *PRB*, **62**, 9962 (2000).
- [4] T. Castro and R. Reifenberger, *PRB*, **42**, 8548 (1990).

金ナノ粒子表面における光重合反応の機構解明

(東工大院・理工) ○高橋諒士, 金子哲, 木口学

Investigation on photopolymerization induced at surface of Au nanoparticles

(Tokyo Institute of Technology) ○Ryoji Takahashi, Satoshi Kaneko, Manabu Kiguchi

【序論】

金属ナノ粒子は大きな比表面積、金属-分子間相互作用による触媒活性等、特異な物性を持つことから、応用・基礎科学の両方の面において注目されている。特に、金属ナノ粒子を用いた光化学反応は、局在プラズモン共鳴による増強効果等、特異な光学特性による新規反応が期待できるため、盛んに研究されてきた。近年、金属ナノ粒子を用いた光化学反応における反応場の評価方法として、ネガ型フォトレジスト SU-8 の活用が見出された[1]。SU-8 は光酸発生剤とエポキシ樹脂を含む化学増幅型レジストであり、光照射で発生した酸によって誘起される重合反応により硬化する。これまでナノ粒子の増強効果の解明の観点から、ナノ粒子のごく近傍における SU-8 の反応が詳細に研究されてきた。しかし一方で、反応の高効率化の観点から反応場を拡大することも興味深い課題の一つである。そこで、本研究では SU-8 を金ナノ粒子特有の光化学反応に適用し、反応場の拡大を目指した。更に金ナノ粒子存在下で条件を制御した光照射を行うことで反応のメカニズムの解明を目指した。

【実験】

金ナノ粒子はマグネトロンスパッタによりガラス基板の上に製膜した金薄膜を加熱することで作製した。図1は金薄膜を加熱して作製した金ナノ粒子基板の走査型電子顕微鏡(SEM)像と紫外可視吸収スペクトルである。500~600nm に吸収帯をもつ直径数十ナノメートル程度の金ナノ粒子の形成が確認された。SU-8 はスピコートにより基板の上に塗布した。光照射は恒温槽中で、シート状のヒーターにより基板温度を制御して行った。光照射後、アセトンで洗浄することで未反応の SU-8 を取り除いたのち、基板に残留した SU-8 の赤外吸収(IR)スペクトルを測定した。スペクトルに現れる SU-8 に由来するピークの強度から、重合反応が進行した SU-8 の量を見積もった。

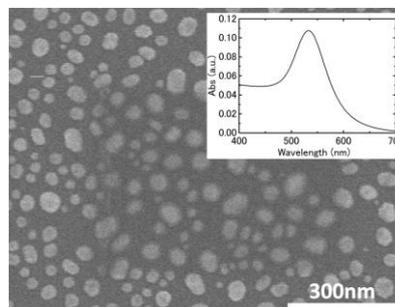


図1: 加熱により作製した金ナノ粒子基板のSEM像と紫外可視吸収スペクトル。

【結果・考察】

図2は480 nm以上の波長の光を照射した場合において、基板に残留したSU-8のIRスペクトルを測定した結果である。金ナノ粒子存在下では $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 付近にエポキシ樹脂のC-H伸縮振動に由来するピークが観察され、基板には硬化したSU-8の膜による干涉縞が観察された。一方、ガラス基板、平坦な金基板で同様の実験をおこなったところSU-8が残留しなかったことから、金ナノ粒子の存在により通常400nm以下の紫外光で進行する反応が480nm以上の可視光で誘起され、更に反応が基板全体に及んだことが示唆された。

次に反応のメカニズムを解明するために反応量の波長、光強度、温度、照射時間依存性に関する

る測定を行った。波長に関しては、バンドパスフィルターを用いて 500~700 nm の各波長領域で光照射を行ったところ、500 nm の波長の光では反応が進行したが、550 nm 以上の波長の光では反応が進行しなかった。光強度依存性に関して調べたところ反応量は光強度に対して正比例した(図 3A)。また、反応量は系の温度上昇に伴い増加した(図 3B)。更に反応量は光照射に伴い増加したが、光照射開始から一定時間経過後には反応量の増加が抑制された(図 3C)。

ナノ粒子の存在により、通常よりも長波長の光で反応が進行した理由として、プラズモンによる二光子吸収や、局所加熱、金ナノ粒子-分子間の相互作用等の影響が考えられる。二光子吸収の場合反応量が光強度の 2 乗に比例し、局所加熱の場合では反応量は光強度に対し指数関数的に増加することが知られている。今回の実験では反応量は強度に正比例したことから、一光子吸収で反応が進行することが明らかとなった。また、プラズモン共鳴に対応する波長では反応が進行しなかった事から、局在プラズモンの影響は殆どないと考えられる。従って、光酸発生剤の分子軌道が Au ナノ粒子に吸着することで変調し、反応のしきい波長が長波長側にシフトしたと考えられる。次に反応が基板全体に及んだ理由について基板温度、時間依存性の結果を基に述べる。まず観測された反応量の温度依存性は、光照射により発生した酸の拡散が高い温度で促進されたためであると考えられる。また時間依存性の実験において、反応が十分な光照射で飽和した事は、各ナノ粒子の表面で生成した酸がナノ粒子の間に十分拡散したことに由来していると考えられる。したがって、熱により反応量が増加し十分な光照射で反応が飽和した事から、熱による拡散が反応において重要な過程であり、基板全体への反応の拡張に寄与していたことが示唆された。

以上、金ナノ粒子上 SU-8 への光照射により、金ナノ粒子が存在しない場合に比べ長波長の光で光反応を進行させ、基板温度を高くすることでその反応を基板全体へ拡張することに成功した。さらに、各照射条件に対する反応量の依存性を測定することで、金ナノ粒子に吸着した分子の軌道の変調による反応波長の長波長シフトにより反応が進行すること、光照射で活性化した酸発生剤の拡散により基板全体に反応が拡張されることが明らかになった。

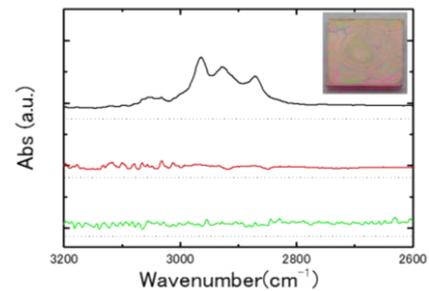


図 2: 光照射後基板の IR スペクトル。
黒: 金ナノ粒子基板。赤: ガラス基板。
緑: 金基板。

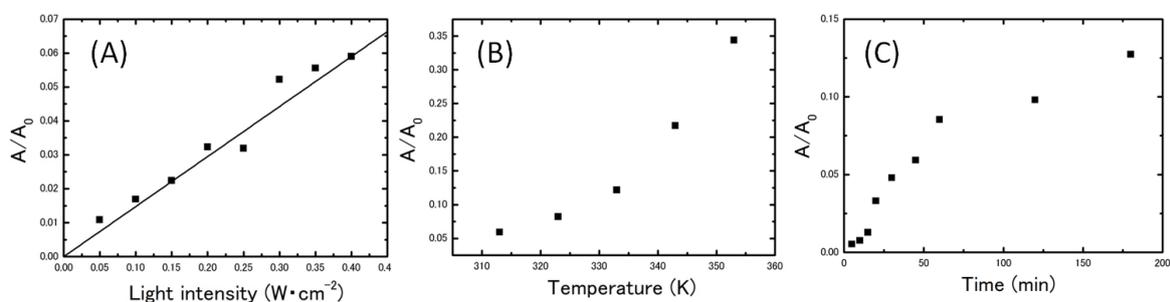


図 3: IR ピーク強度による、紫外光照射時と比較した反応量の(A)光強度依存、(B)温度依存、(C)時間依存性

【参考文献】

- [1] K. Ueno, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6928.