

次世代有機太陽電池に関する理論的研究

(首都大院理工¹, 理研AICS², 岐阜大地域³, 理研CEMS⁴)○今村穰¹, 松井亨², 神谷宗明^{2,3}, 菅野翔平¹, 尾坂格⁴, 瀧宮和男⁴, 中嶋隆人², 波田雅彦¹

Theoretical Study on Next-generation Organic Solar Cells

(Tokyo Metropolitan Univ.¹, RIKEN AICS², Gifu Univ.³, RIKEN CEMS⁴)○Yutaka Imamura¹, Toru Matsui², Muneaki Kamiya^{2,3}, Syohei Kanno¹, Itaru Osaka⁴, Kazuo Takimiya⁴, Takahito Nakajima², and Masahiko Hada¹

【緒言】

人類の最重要課題の一つであるエネルギー問題の解決へ向けて、これまで太陽電池の開発が精力的に行われてきた。最近では、シリコン太陽電池や化合物太陽電池などが実用化されている。しかし、現在主流の無機太陽電池ではコストの面から本質的なエネルギー問題の解決は困難と考えられている。そのため、次世代太陽電池の開発が脚光を浴びており、特に、軽量性・コストの面から有機系太陽電池である有機薄膜太陽電池・色素増感太陽電池などが注目されている。

最近、東京大学の瀬川グループが色素増感太陽電池材料として開発を行った DX1 色素[1] は、長波長領域におけるスピン禁制遷移により 10%を超える高い光電変換効率を示した。我々は、以前少ない計算コストでスピン-軌道(SO)相互作用が考慮可能な Tamm-Dancoff 近似に基づく 2 成分相対論的時間依存密度汎関数理論(SO-TDDFT/TDA)を用いて、DX1 色素のスピン禁制遷移の検討[2]を行った。今回は、さらに、DX1 色素よりも効率の良い色素の構築を目指し、異なる色素骨格および配位子の役割に関して検討した。

現在高い光電変換効率を示す有機薄膜太陽電池では、電子供与体としてポリチオフェン誘導体がよく用いられている。今後更なる有機薄膜太陽電池材料の設計・開発には、ポリチオフェン誘導体の励起状態に関する詳細な情報が重要である。そこで、本研究では、様々なポリチオフェン誘導体の励起スペクトルを計算し、検討[3]を行った。

【新奇な増感色素の理論的探索】

以前報告された DX1 色素は、N749 色素などのターピリジル基を含む色素骨格をベースに開発された。本研究では高い光電変換効率を示す N3 色素(図 1)などのビピリジル基を含む色素骨格をベースに、スピン禁制遷移が起こる新奇な色素を探索した。計算手法として、SO-TDDFT を用い、交換相関汎関数として、PBE1PBE 汎関数を採用した。

今回、様々な配位子を検討したところ、N3 色素の NCS 基を重ハロゲン基に置換した場合、比較的強いスピン禁制励起が長波長領域に現れることがわかった。詳細を検討したところ、以前の研究で報告された Ru 元素の d 軌道の寄与とは異なる因子により、スピン禁制遷移が現れていることがわかった。更なる詳細な検討、その他の色素の検討に関しては当日報告する。

【ポリチオフェンの光吸収スペクトル】

ポリチオフェン誘導体の一つである TTD-オリゴチオフェン共重合体 (図2)の励起スペクトルに関して時間依存密度汎関数(TDDFT)を用いて検討を行った。交換相関汎関数は PBE1PBE である。まず、TDDFT を用いて、TTD2T, TTD4T, 2TTD4T, 3TTD4T, 4TTD4T のオリゴマーの

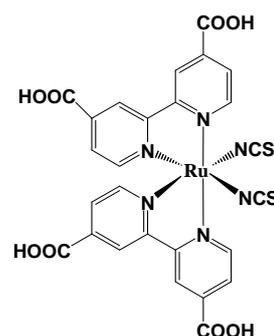


図1 N3 色素の構造

計算を行った。図3に示すようにオリゴマーが伸長するにつれ、HOMOからLUMOへの遷移である最低励起状態のピークは大きく長波長側にシフトし、実験と矛盾しない吸収スペクトルが得られた。また、実験と同様に重合度が大きくなるにつれ、吸収ピークの強度が増加することも再現できた。

次に、アクセプター部位の硫黄を酸素(FFD)およびセレン(SSD)に変更した類縁体を検討した。図4からわかるように、FFDの第一励起状態は、TTDと比較して青方偏移することがわかった。一方、SSDは、変化しないことがわかった。これは、酸素により軌道エネルギーが安定化するため、起こったと考えられる。以上の検討から、酸素置換による光物性制御が可能なが示唆された。

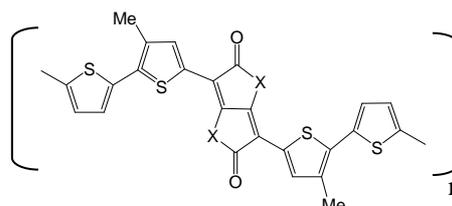


図2 n量体のFFD4T, TTD4T, SSD4Tの構造 (X = O, S, Se)

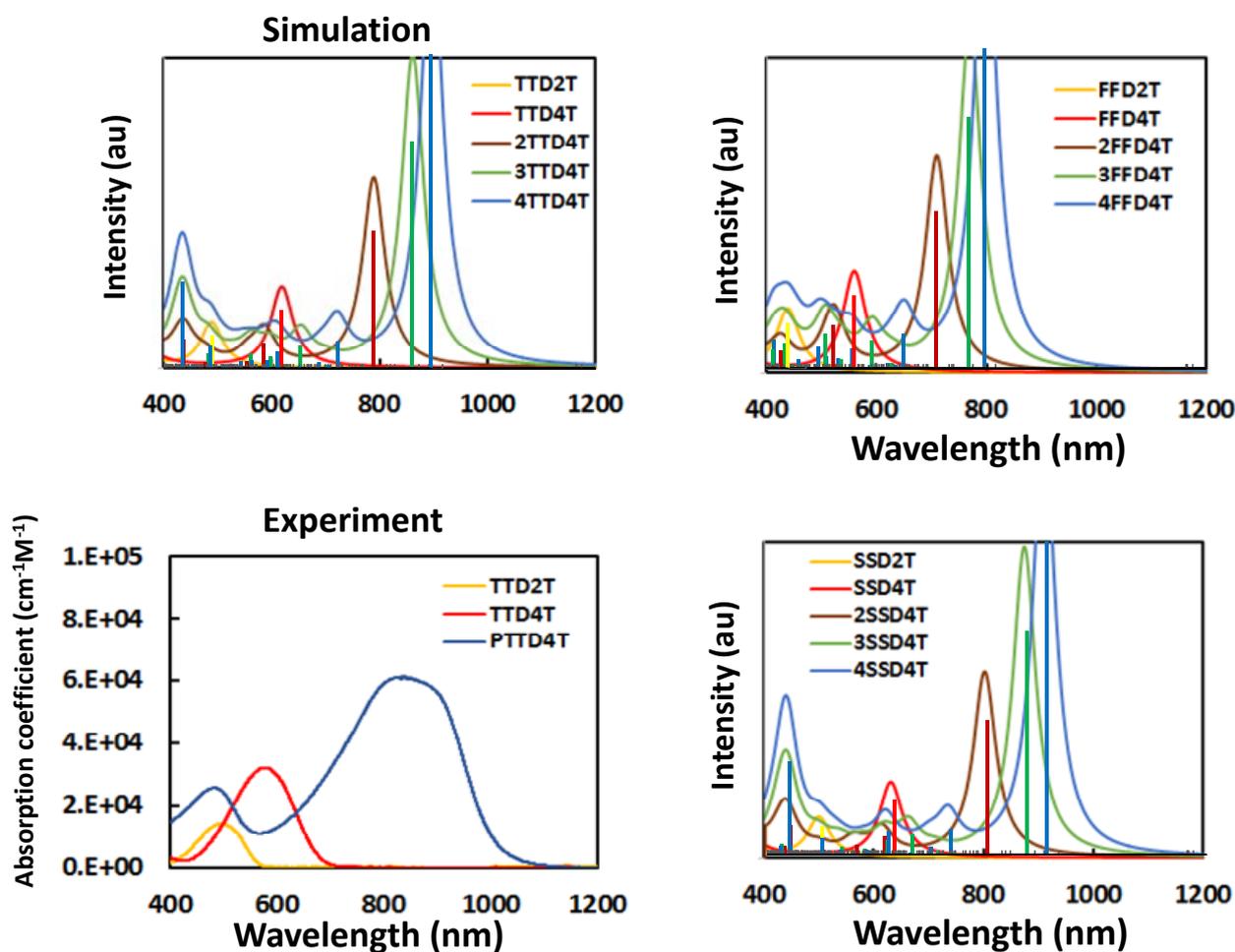


図3 TTD2T、 n TTD4Tの吸収スペクトル
(上段：計算値、下段：実験値)

図4 (上段) FFD2T、 n FFD4Tおよび
(下段) SSD2T、 n SSD4Tの吸収スペクトル

【参考文献】

- [1] T. Kinoshita, J. Ting Dy, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, Nat. Photonics 7 (2013) 535.
- [2] Y. Imamura, M. Kamiya, and T. Nakajima, Chem. Phys. Lett. in press.
- [3] T. Matsui, Y. Imamura, I. Osaka, K. Takimiya, and T. Nakajima, J. Phys. Chem. C submitted.