

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656065

研究課題名(和文)線形アップコンバージョン発光を利用したエネルギー生成の実現と太陽電池への展開

研究課題名(英文)Realization of energy generation using linear upconversion luminescence and its developments into solar cells

研究代表者

鐘本 勝一 (KANEMOTO, KATSUICHI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40336756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：線形アップコンバージョン発光は、入射光子エネルギーを超えたエネルギーの発光を与える特徴をもつ。本研究においては、その発光が、熱エネルギーを媒介して得られることを実験的に明らかにした。また発光量を高効率にするための試料調製条件を調べ、アップコンバージョン発光を利用したエネルギー生成が可能かを検証した。さらに、アップコンバージョン用色素を太陽電池へと導入し、発電効率の上昇を行えるか検討し、その理想素子構造の決定を行った。

研究成果の概要(英文)：Linear upconversion luminescence has features of emitting light with a photon energy beyond photoexcitation energy. In this research, we revealed that the luminescence is obtained by help of heat energy. Also we determined conditions of preparing samples with high luminescence efficiency and examined whether this luminescence can be applied to realizing energy generation. Moreover, we incorporated the dyes with high upconversion efficiency into solar cells and determined ideal cell structures that can lead to enhancements of conversion efficiency.

研究分野：物性物理学

キーワード：発光 エネルギー 太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

有機物質を中心に多くの光機能材料が知られているが、中でも光励起により蛍光や燐光を示す発光材料は依然として盛んに開発が進められている。その発光材料が示す特性として、励起光よりも高エネルギーな発光成分をもつアップコンバージョン発光が注目されてきた。アップコンバージョン発光としては、通常、その発光量が励起光強度に対して非線形に増加する非線形光学効果に由来するものを指すが、ここでは、線形に発光強度が変化するものに照準を当てる。非線形効果の場合、複数の光子が同時に吸収され、そのエネルギーの和に相当する発光が得られることでエネルギーが入射・発光の光子間で保存されるが、線形アップコンバージョン発光の場合、入射光・発光の光子間エネルギー差に相当する分を光子以外の系から得ることになり、生じる確率は通常極めて小さい。一方で過去に、このような線形アップコンバージョン発光を利用して熱欲から熱を引き出し、系の温度を下げようとする試みがなされ、僅かながら温度が減少することが確認された (Epstein *et al.*, Nature 1995)。この研究はその後大きく発展することはなかったものの、熱エネルギーと発光の関係を導いた意味で意義深い。本申請においては、その研究例を参考にし、その線形アップコンバージョン発光を利用することで、系から熱エネルギーを取り出せる可能性について着想し、研究を計画した。

### 2. 研究の目的

研究対象とする線形アップコンバージョン発光は、入射光子エネルギーを超えたエネルギーの発光を与える不思議な現象であり、その増加分は熱欲から熱エネルギーとして供給される。本研究においては、光励起発光というよく知られた光機能を利用して熱エネルギーを取り出すことが可能かを追及し、実現のための技術的課題を明らかにすることに主眼をおいた。特に以下の3.点に焦点を絞り、研究を実施した。

(1) アップコンバージョン発光を発現する際の基礎物性の評価を行う。まずは、アップコンバージョン発光が熱的効果から得られることを示すための基礎実験を実施する。

(2) エネルギー変換を実現するには、高効率なアップコンバージョン発光条件の決定が不可欠である。そのためには、最低限、発光色素の通常発光の効率が高いことが求められる。そのため、その条件について調べる。

(3) アップコンバージョン発光を示す色素を太陽電池に組み込むことによって、太陽電池

にて利用できない長波長側の光を短波長変換し、太陽電池に利用させる技術の開発に取り組む。その条件に適した太陽電池の開発についても同時に取り組む。

### 3. 研究の方法

(1) アップコンバージョン発光が熱的効果から得られることを示すためには、発光の温度変化に注目するのが最も直接的である。その場合、励起光と発光のエネルギー差を $\Delta E$ とおくと、発光は $\exp(-\Delta E/kT)$ の関係に従って変化することが期待される。

(2) エネルギー生成を証明するには、試料形状に左右されず発光効率を絶対的かつ厳密に測定する必要がある。その場合、発光は空間に広がって発生するため、空間方向に平均化して光出力を与えることができる積分球を利用する。これにより、照射レーザー光と発光の光子数を空間平均して直接比較することができる。

(3) 太陽電池としては、想定している色素との相性を考慮し、有機系太陽電池を主として用いる。有機系太陽電池は、低コストによる製品化が可能であり、近年性能が急速に発達していることから注目を集めているが、ポリマーをベースにした有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池などが主となる。これにアップコンバージョン用色素を組み込む技術の開発に取り組む、実際にその効果を検証する。

### 4. 研究成果

(1) アップコンバージョン発光が熱的効果から得られることを示すため、発光の温度変化の測定を行った。その結果を図1に示す。

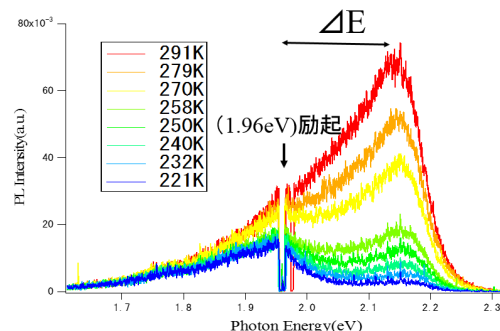


図1 色素に対するアップコンバージョン発光のスペクトルとその温度変化

ここで用いた色素の場合(都合上名称は用いない)、1.96eVの励起位置に対して、発光ピークが2.16eV付近となり、明確なアップコンバージョン発光が観測されているのがわ

かる。この温度変化では、室温付近（291K）からの低下により、発光が大きく減少し、221Kの発光では、励起光エネルギーよりも大きい成分は激減している。これは、発光成分が励起光付近の共鳴成分とアップコンバージョン成分の2つからなることを示唆する。続いて、発光ピーク付近の信号の温度変化をプロットした結果を図2に示す。

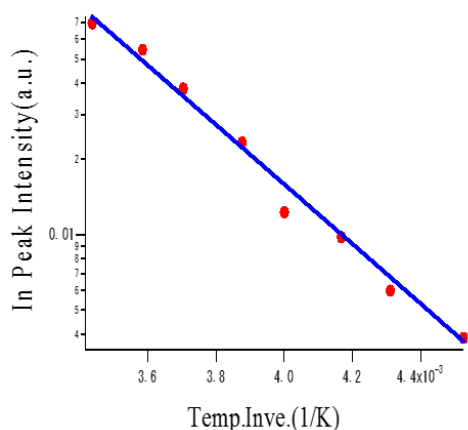


図2 発光ピーク（2.16eV）付近における温度変化の結果。温度の逆数に対してプロット。直線は 0.23eV でのフィッティング結果を示す。

結果は、温度の逆数に対してプロットされており、対数軸でほぼ直線で近似できることがわかる。この場合の、 $\exp(-\Delta E / kT)$  にてフィッティングした結果の活性化エネルギーは 0.23eV であり、励起光と発光ピークのエネルギー差 0.20 eV とほぼ対応する。このことから、この発光成分は、熱活性によって得られていることを明らかにすることができたと言える。

(2) 図1に示した発光スペクトルから、励起光のエネルギーを超えるためには、発光の量子効率が91%以上必要であることが計算された。その条件を克服するためには、少なくとも、通常発光において、その発光効率を実現する必要がある。そのため、色素の発光効率を上昇させる条件について調べた。その結果、濃度効果が非常に大きく、 $10^{-4}$  以下では顕著に効率が減少することが分かった。また色素溶液内の酸素量を減少させることで発光効率が僅かに上昇することが分かった。最終的には、条件を最適化することで、発光効率が95%程度まで上げることができた。そのため、このような効率にてアップコンバージョン発光が生じれば、エネルギー生成が実現されることが推定される。そのため、類似した系にてアップコンバージョン発光の実験を行い、その発光効率を測定することを試みた。その結果を図3に示す。

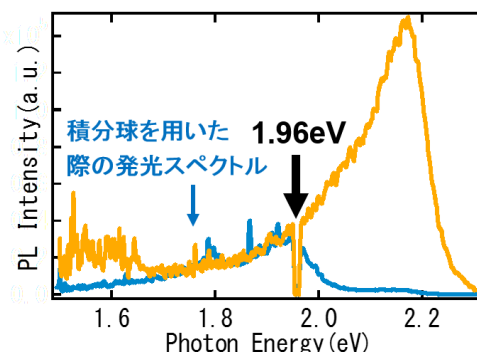


図3 通常の場合と積分球を用いた場合におけるアップコンバージョン発光の比較。いずれも励起位置は 1.96eV。

図では通常の場合と積分球を用いた場合において、アップコンバージョン発光のスペクトル比較を行っているが、積分球の場合は、高エネルギー側が顕著に減少していることが分かる。この原因については、濃度増加によって減少量が増強されたことから、再吸収効果によると推定された。一方で、アップコンバージョン発光ではない通常発光の場合は、このような積分球による発光スペクトルの変化は観測されなかった。なぜアップコンバージョンでのみ顕著な減少がみられるかについては、原因が解明できなかった。これが最終的にはボトルネックになり、発光効率を決定することができず、エネルギー生成が生じうることを証明することができなかった。

(3) 太陽電池については、まず、色素との相性を重視して、アップコンバージョン発光領域で吸収および光電流の強い、安定な有機薄膜太陽電池および色素増感太陽電池の開発に取り組んだ。実際、それぞれにおいて、安定な太陽電池を作成する技術開発に成功し、その成果の一部は論文としても掲載された。そこで、アップコンバージョン色素を太陽電池に用いるアイデアとしては、当初、色素を太陽電池内にドーブすることに取り組んだが、色素組み込みによる効率低下を、技術的に解決することができなかった。そのため、図4に示すような構造の素子考えた。

この構造では、半透明の酸化チタンによる色素増感太陽電池を作成し、その増感色素が吸収せず透過させる光に応答できるアップコンバージョン色素を裏面に設置する。それによるアップコンバージョン発光が起こった際に、増感色素側に高いエネルギーの光が戻され、太陽電池の応答が確認されることを期待した。用いる色素の発光に対して、最も相性が高い吸収体をもつ色素増感太陽電池を調べ、実際にその素子を完成させた。その太

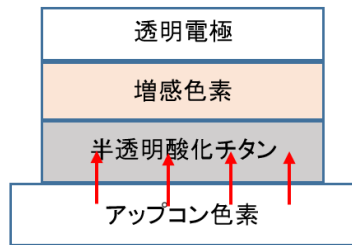


図4 用いた太陽電池の構造。図中の赤の矢印は、透過してきた光によりアップコンバージョン発光が発生し、素子側に戻す様子を示す。

太陽電池に対して、実際にアップコンバージョン色素を接近させて配置し、光電流の変化を追跡した。結果として、非常にわずかではあったが、光電流値の増加がみられた。一方で、その増加が、真にアップコンバージョン現象の効果に由来するかについては、用いたアップコンバージョン色素を封じたガラスセルの反射の寄与も否定できず、完全に証明できたとはいえない結果となった。しかしながら、技術の最適化を経ることで、この原理と手法により太陽電池の効率増加が可能であると考えられる。現状では実現できていないが、実現できうる系を提示できたという意味で、意義が得られたと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### 〔雑誌論文〕(計3件)

Katsuichi Kanemoto, Hitomi Nakatani, Shinya Domoto, “Determination of photocarrier density under continuous photoirradiation using spectroscopic techniques as applied to polymer: fullerene blend films” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, 163103-1-7 (2014) 査読有, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4899609>

Katsuichi Kanemoto, Shinya Domoto, Hideki Hashimoto, “Origin of Stark Signals Induced by Continuous Photoirradiation for Working Dye-Sensitized Solar Cells Revealed by Photoinduced Absorption Measurements” *Journal of Physical Chemistry C* vol.118, pp.17260-17265 (2014) 査読有, DOI:10.1021/jp503085f

Katsuichi Kanemoto, and Shinya Domoto, “Spectroscopic investigations on Stark components observed in photoinduced absorption measurements for dye-sensitized solar cells”, *Thin Solid Films*, **554**, pp.226-229 (2014). 査読有 doi:10.1016/j.tsf.2013.05.054

#### 〔学会発表〕(計2件)

中谷仁美, 鐘本勝一, 「定常光照射下の色素増感太陽電池における動作過程の分光観測」応用物理学会 2014 年秋季学術講演会、2014 年 09 月 17 日、北海道大学(北海道札幌市)

堂本真也, 鐘本勝一, 「光誘起吸収信号の時間応答からみた色素増感太陽電池の動作過程」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 09 月 16 日、同志社大学(京都府京田辺市)

#### 〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/phys/ppes/index-j.html>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

鐘本 勝一 (KANEMOTO, Katsuichi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40336756