

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：32661

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17879

研究課題名(和文) 時間分解分光測定による光電変換界面上の吸着色素の新規評価手法の確立

研究課題名(英文) Analytical method for the evaluation of absorbed dyes on energy conversion interface of dye-sensitized solar cells via time-resolved spectroscopic method

研究代表者

桑原 彰太 (KUWAHARA, Shota)

東邦大学・理学部・講師

研究者番号：10612658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：吸収及び屈折率の時間変化を追跡できる時間分解分光測定を用いることで、光電変換時の色素増感太陽電池の酸化チタン/色素/電解液界面で起きるダイナミクスが観察でき、色素の種類と吸着状態、電解液中のイオンの種類に依存した過渡吸収スペクトルのシフトと時間依存性を明らかにすることに成功した。また、金ナノ粒子を界面に塗布することにより、色素の構造に由来するラマン散乱スペクトルを高い信号強度で得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The photon energy conversion interface of dye-sensitized solar cells, titanium oxide (TiO₂)/dye/electrolyte interface, has been successfully investigated by using time-resolved spectroscopic method, especially transient absorption and transient grating technique. The transient absorption spectra of dye-sensitized solar cells showed temporal shift due to the interaction between absorbed dyes on the interface and ions in electrolyte, depending on the functional group of dyes and the absorbed manner of them. The surface enhanced Raman spectra of absorbed dyes has also been successfully observed by forming self-assembled metal nanoparticles monolayer on the interface. The obtained Raman spectra included the information about the structure of absorbed dyes, which could use for the evaluation of absorption manner of dyes.

研究分野：物理化学

キーワード：色素増感太陽電池 光電変換効率 界面 ダイナミクス 時間分解分光測定 ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

異なる機能を有する物質が接した相界面を利用すると、エネルギー変換や物質変換機能を発現させることができる。近年では光を電気エネルギーに変換する太陽電池が注目されており、特に色素増感太陽電池の実用化に向けた開発が積極的に進められている。色素増感太陽電池の場合、光を電気エネルギーに変換する場合は酸化チタン/色素/電解液界面であり、特に酸化チタンナノ粒子上に吸着した色素の吸着状態にその性能は大きく影響を受ける。よって、界面に存在する色素の吸着状態を評価し、制御する技術を開発することは、色素増感太陽電池の性能向上に非常に重要である。しかし、相界面を観察する手法は限られており、切り出した試料の断面から評価を行うことが多い。また、色素増感太陽電池はナノ粒子薄膜の不均質な材料上に色素が吸着しており、そのまま従来の光学測定を行っても吸着状態に関する情報を得ることが難しい。よって代わりに単結晶上に吸着させて光学測定が行われてきた。以上の理由から、実際に機能を発現している界面の状態を非破壊に評価できる測定手法が求められている。

申請者のこれまでの研究成果により、屈折率変化の過渡応答を高感度に捉えることができるヘテロダイン過渡格子法を用いて、色素増感太陽電池として機能する試料における酸化物半導体/色素/電解液界面のダイナミクス観察に成功し、マイクロ秒からミリ秒の時間領域において、界面に形成される電気2重層中のイオンの動きと、注入電子が電解液中の酸化体へと移動する逆電子移動過程が存在することを明らかにした。また各過程の時定数と強度は界面の状態に依存しており、色素の吸着状態と電解液中のイオンには相関があることが示唆された。

一方、1分子の配向を含めた構造情報を得る手法として、金属ナノ粒子近傍に発生する表面プラズモンを利用した表面増強ラマン測定手法がある。金属ナノ粒子との距離に強く依存したラマン散乱信号強度が得られるため、色素増感太陽電池の酸化チタンナノ粒子上に吸着した色素分子の配位子の向きに関する情報が得られると考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、色素増感太陽電池の酸化物チタン表面に吸着した色素の吸着状態と電解液中のイオンとの相互作用を評価する新規手法を確立することである。そのために、

研究期間内に以下の2点について研究を進めた。

(1) 時間分解分光測定手法を用いた色素増感太陽電池の色素の吸着状態とイオンとの相互作用の評価

色素の種類や吸着状態を変えた試料を準備し、ヘテロダイン過渡格子法による過渡応答の測定、及び過渡吸収スペクトル測定による色素の吸収スペクトルにより、(i) 酸化チタン/色素/電解液界面におけるイオンの動き、(ii) 酸化チタン上の残留電荷による色素の吸収変化、の2点から色素の吸着状態とイオンとの相互作用を明らかにする。

(2) 表面増強ラマン散乱分光測定による色素増感太陽電池の色素の吸着状態の評価

金属ナノ粒子を合成し、色素増感太陽電池に使用する酸化物半導体上に担持させる。担持させた色素増感太陽電池に光を照射することで表面増強効果を発現させラマン散乱分光測定を行うことにより、色素の配位子由来の振動伸縮運動を捉え、界面における色素の配向方向を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ヘテロダイン過渡格子法および過渡吸収スペクトル測定を用いたキャリア移動過程の観察

ヘテロダイン過渡格子法および過渡吸収スペクトル測定により、色素増感太陽電池のキャリア移動過程の観察を行った。ヘテロダイン過渡格子法では、(i) 10^{-6} - 10^{-5} 秒の時間領域に現れる酸化チタン/色素/電解液界面におけるイオンの再配置過程、(ii) 10^{-3} - 10^{-1} 秒の時間領域に現れる電解液中の酸化体への注入電子の逆電子移動過程、をそれぞれ観察し、色素の吸着状態によるイオンの動きの違いを明らかにした。一方、過渡吸収スペクトル測定では、酸化チタン表面の残留電荷が電解液中のイオンにより遮蔽され吸着色素の吸収スペクトルに与える影響を観察した。色素吸収のブリーチング領域(400 - 600 nm)と、電子注入後の色素の状態である色素カチオンの吸収領域(700 - 900 nm)の過渡吸収スペクトルシフトから、色素の吸着状態の違いによる界面における吸着色素とイオン種との相互作用の影響の違いとの相関を明らかにした。

(2) 表面増強ラマン散乱測定用の金属ナノ粒子の合成と色素増感太陽電池への応用

表面増強効果の機能を持つ金属ナノ粒子を色素増感太陽電池上に担持させた。用いる金属ナノ粒子は、塩化金酸を用いて合成した。測定に用いるレーザー光源として、532 nm と 632 nm の波長のレーザーを用いたため、金属ナノ粒子の表面プラズモンの吸収の波長が合うように、ナノ粒子の大きさと形を制御した。

4. 研究成果

(1) 過渡吸収スペクトルによる色素-イオン間相互作用の解明

ルテニウム錯体を用いた色素増感太陽電池における色素-イオン間相互作用

過渡吸収スペクトルを用いて、色素と電解液に含まれるイオン種との相互作用について研究を進めた。色素にルテニウム錯体を用い、電解液の組成を変えて過渡吸収スペクトルを測定したところ、色素のブリーチ信号に対応する過渡吸収スペクトルの吸収ピークにシフトが見られた(図1)。ヨウ化物イオンが存在する時にシフトが見られることから、ルテニウム錯体とヨウ素の相互作用が存在することが明らかとなった。また、この吸収スペクトルのシフトは光励起後ミリ秒の時間領域まで継続しており、色素が基底状態に戻った後もルテニウム色素とヨウ素との間に相互作用が働きつづけることが明らかとなった。これはコバルトなど他の電解液では見られない効果であり、ルテニウム錯体色素がヨウ素電解液において高い変換効率を得られる原因であると考えられる。さらに、ルテニウム錯体の配位子の構造を変えた色素を用いた測定結果により、錯体構造のうち電解液側に向いているチオシアナト基(-SCN)

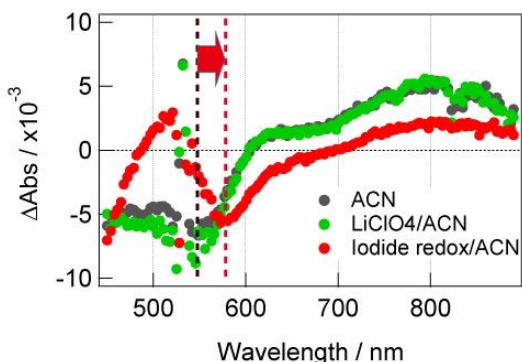
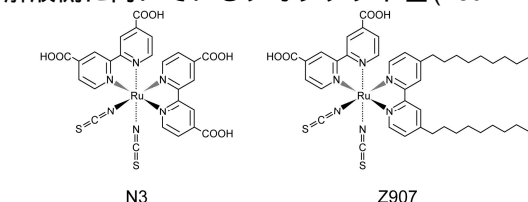


図1. 本研究に用いたルテニウム色素の構造と過渡吸収スペクトル測定結果。ヨウ素イオンが存在することにより、20 - 30 nm 程度の過渡吸収スペクトルのシフトが見られることが分かる。

基)がヨウ素と相互作用していることが明らかとなった。以上の結果は、これまで理由が分かっていなかった色素増感太陽電池のダイナミクスである Long-bleaching の現象を説明する発見であり、色素の構造と電解液の組成が密接に関連することを示す結果である。

有機色素を用いた色素増感太陽電池における色素-イオン間相互作用

一般的に色素増感太陽電池に使われている有機色素のうち、インドリン(Indorine)骨格を持つ有機色素である D131、D149 について、電解液に含まれるイオンとの相互作用の解明を行った。D131 と D149 では、色素構造のうち、酸化チタンに吸着するサイトであるカルボキシル基(-COOH)に近い部位の官能基が異なる。D131 はルテニウム錯体色素と似たシアノ基(-CN)が存在する。二つの色素を用いて過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、-CN 基が存在する D131 色素ではヨウ素イオンと相互作用し、D149 色素では電解液に含まれる陽イオンであるリチウム(Li⁺)イオンと相互作用することが明らかとなった。このことから、色素増感太陽電池に用いる色素の構造により電解液に含まれるイオンとの相互作用が代わり、性能に影響を与えることが

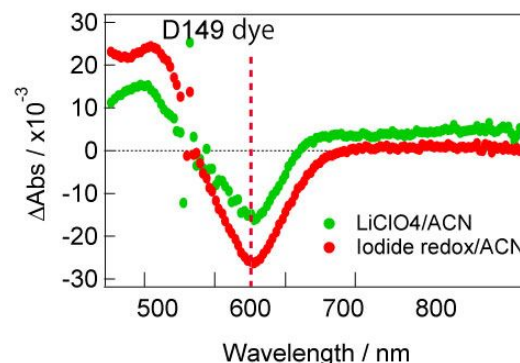
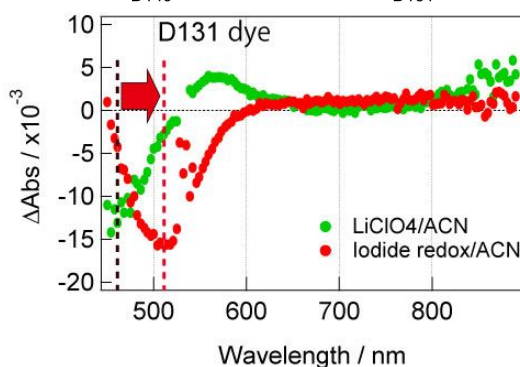
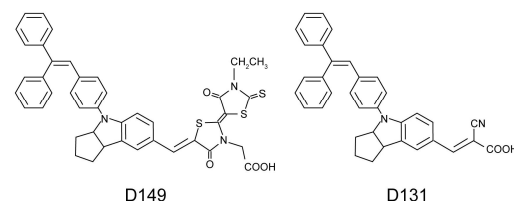


図2. 本研究に用いた有機色素の構造と Li⁺イオンとヨウ素イオン存在下の過渡吸収スペクトル。

明らかとなった。

(3) 表面増強ラマン散乱測定用の金属ナノ粒子の合成と色素増感太陽電池への応用

表面増強ラマン散乱測定のために金属ナノ粒子の合成を行った。色素の吸光度の低い光の波長領域を使用する必要があったため、ラマン散乱測定に用いるレーザー光源の光の波長を 633 nm とし、この波長で表面プラズモン共鳴を起こす金属ナノ粒子として、金の三角形ナノプレート（AuNTs）の合成を行った。吸収スペクトル測定、及び透過型電子顕微鏡測定により、目的とする 50 - 100 nm の大きさの金三角形プレートの合成を確認した。得られた金三角形プレートをエタノール/ヘキサン溶媒へと分散し、自己組織化膜を作成した。得られた膜を色素増感太陽電池上に転写することにより、酸化チタン上に吸着した色素上に、金ナノ粒子の自己組織化膜を形成することに成功した。

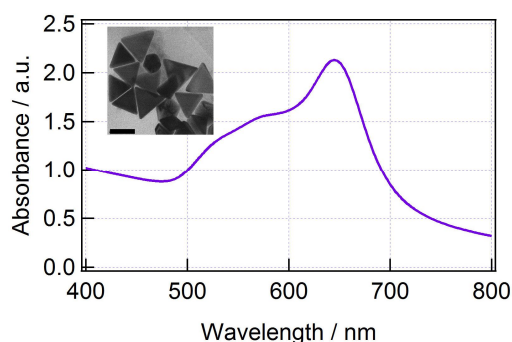


図 3. 金ナノ粒子の三角形プレートに由来する吸収スペクトルと透過型電子顕微鏡画像。

得られた金ナノ粒子/色素増感太陽電池試料のラマン散乱分光測定を、産業技術総合研究所ナノプロセス施設において実施した。光源として本来の狙いである 633 nm ではなく 780 nm のレーザー光源を用いたが、表面増強効果により色素に由来する強いラマン散乱信号を得ることに成功した。しかし場所依存性があったことから、均質な自己組織化膜が作製できていないことが明らかとなった。

今後は自己組織化膜の均質化、電解液封入

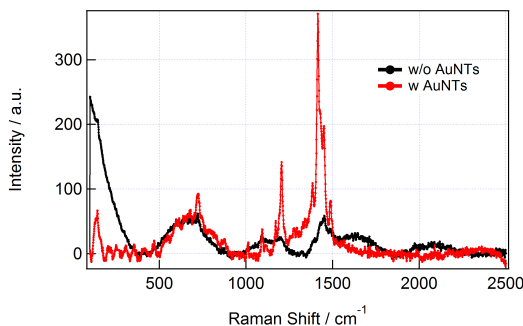


図 4. 励起波長 780 nm における色素増感太陽電池のラマン散乱スペクトル測定結果。金属ナノ粒子がある場合（赤線）表面増強効果により強い信号が得られている。

時のラマン散乱スペクトルの変化とその時間変化を捉えることにより、色素増感太陽電池の光電変換時における吸着色素の構造のゆらぎを非破壊で測定できると考えられ、光電変換界面で起こるダイナミクスについて、局所構造の揺らぎとして捉えることができる初の測定装置を構築できると考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Woon Yong Sohn, Shota Kuwahara, James E. Thorne, Dunwei Wang, Kenji Katayama, "Investigation of Photoexcited Carrier Dynamics in Hematite and the Effect of Surface Modifications by an Advanced Transient Grating Technique", *ACS Omega*, Vol. 2, pp. 1031-1035, 2017, 査読有
DOI:10.1021/acsomega.7b00021

Ryo Hosokawa, Shota Kuwahara, Kenji Katayama, "Specific interaction between dyes and ions in dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 334, pp. 107-112, 2017, 査読有
DOI:10.1016/j.jphotochem.2016.11.004

栗原 彰太, 「色素増感太陽電池の光電変換メカニズム」, 化学と教育誌, 第 65 巻 2 号, pp. 68-69, 2017 年, 査読無
(<http://www.chemistry.or.jp/journal/chemical-education/vol65-no2.html>)

Shota Kuwahara, Kenji Katayama, "Distinction of electron pathways at titanium oxide/liquid interfaces in photocatalytic processes and co-catalyst effects", *Physical Chemistry, Chemical Physics*, Vol. 18, pp. 25271-25276, 2016, 査読有
DOI:10.1039/c6cp04016k

〔学会発表〕(計 15 件)

Kenji Katayama, Shota Kuwahara, "Distinction between reactive and non-reactive trap states in photocatalytic reactions revealed by transient grating technique", 9th Asian Photochemistry Conference, 2016 年 12 月 6 日, Singapore (Singapore)

Taisei Nisimura, Shota Kuwahara, Kenji Katayama, "Investigation on Aging Effect for Ruthenium-dye Sensitized Solar Cells with TEMPO Redox Electrolyte", 9th Asian Photochemistry Conference, 2016 年 12 月 6 日, Singapore (Singapore)

Miki Yamaguchi, Shota Kuwahara, Qing

Shen, Taro Toyoda, Kenji Katayama, "Investigation on Mechanism of TiO₂ Surface Treatment for Solid-state Dye-Sensitized Solar Cells", 9th Asian Photochemistry Conference, 2016年12月6日, Singapore (Singapore)

Kenji Katayama, Shota Kuwahara, "Distinction between reactive and non-reactive trap states in photocatalytic reactions revealed by transient grating technique", 2016年光化学討論会, 2016年9月6日, 東京大学駒場第一キャンパス(東京都目黒区)

Kenji Katayama, Shota Kuwahara, "Distinction between reactive and non-reactive trap states in photocatalytic reactions revealed by transient grating technique", SPIE Nanoscience + Engineering, "Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials XV", 2016年8月29日, San Diego (USA)

Kenji Katayama, Shota Kuwahara, "Distinction between reactive and non-reactive trap states in photocatalytic reactions revealed by transient grating technique", 32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2016年6月2日, 大宮ソニックシティ(埼玉県さいたま市)

桑原 彰太, 片山建二, 「過渡格子法を用いた TiO₂ 薄膜上の光触媒反応及び助触媒効果の評価」, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

山口光稀, 桑原 彰太, 沈青, 豊田太郎, 片山建二, 「固体型色素増感太陽電池のホール輸送層界面におけるキャリア移動過程の解明」, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

西村泰成, 桑原 彰太, 沈青, 豊田太郎, 片山建二, 「ニトロキシラジカル電解液を用いた色素増感太陽電池のキャリア移動過程の観測」, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

Shota Kuwahara, Kenji Katayama, "In-situ evaluation of photocatalytic carriers on TiO₂/liquid Interface with the transient grating method", The international chemical congress of pacific basin societies 2015, 2015 年 12 月 17 日, Honolulu (USA)

Ryo Hosokawa, Shota Kuwahara, Qing Shen, Taro Toyoda, Kenji Katayama, "Investigation on dye-ion interaction in dye-sensitized solar cells using transient absorption spectra", The international chemical congress of pacific basin societies 2015, 2015 年 12 月 17 日, Honolulu (USA)

桑原 彰太, 片山建二, 「過渡格子法を用いた光触媒反応における助触媒効果の評価」, 日本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 9 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)

細川亮, 桑原 彰太, 沈青, 豊田太郎, 片山建二, 「過渡吸収スペクトルによる色素増感太陽電池の色素-イオン種間の相互作用の観測」, 日本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 9 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)

Shota Kuwahara, Keita Omata, Ryo Hosokawa, Taisei Nishimura, Qing Shen, Taro Toyoda, Kenji Katayama, "The effect of adsorbed dyes on carrier dynamics in dye-sensitized solar cell", RSC Tokyo International Conference 2015, 2015 年 9 月 4 日, 幕張メッセ(千葉県千葉市)

Ryo Hosokawa, Shota Kuwahara, Qing Shen, Taro Toyoda, Kenji Katayama, "Dye-Iodide Interaction in Dye-Sensitized Solar Cells via Microsecond to Millisecond Transient Absorption Spectroscopy", 27th International Conference on Photochemistry, 2015 年 6 月 30 日, Jeju (Korea)

〔その他〕

ホームページ

東邦大学理学部化学科 物性化学教室
(<http://nano.chem.sci.toho-u.ac.jp/~lab/nanochem/index.html>)

中央大学理工学部応用化学科 分光システム研究室

(<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~spec/index.htm>)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 彰太 (KUWAHARA, Shota)

東邦大学・理学部・講師

研究者番号: 10612658

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4)研究協力者

片山 建二 (KATAYAMA, Kenji)

細川 亮 (HOSOKAWA, Ryo)

西村 泰成 (NISHIMURA, Taisei)

山口 光稀 (YAMAGUCHI, Miki)