

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550026

研究課題名（和文） 励起子ダイナミクスの高度利用による光エネルギー変換反応系の構築

研究課題名（英文） Light-energy-conversion reaction system constructed by utilizing exciton dynamics.

研究代表者

加藤 隆二 (KATOH RYUZI)

日本大学・工学部・教授

研究者番号：60204509

研究成果の概要（和文）：

本研究では有機ナノ構造体の励起子ダイナミクスの特徴を明らかにし、酸化半導体への界面電子注入反応を高い効率で実現する反応場を実現することを目指して研究を進めてきた。具体的には酸化チタン上に芳香族有機分子の微結晶の析出、色素分子のナノ構造体形成について検討を行った。有機結晶については励起子ダイナミクス、特に励起子分裂過程を調べるために蛍光の磁場効果を調べ、さらに微結晶の励起によって酸化チタンへ電子が注入されることを過渡吸収分光により明らかにした。注入された電子が親イオンに戻る再結合過程については反応速度の温度依存性を調べることで電子の動きの特徴を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have studied exciton dynamics of organic nanomaterials to realize efficient electron injection into semiconductor. We prepared aggregates, such as organic nanocrystals and dye molecule aggregate, on nanocrystalline TiO₂ films. Exciton dynamics of organic crystals, especially exciton fission process were studied by observing magnetic field effect of fluorescence. We found that electron injection from organic nanocrystals to TiO₂ occurs by means of transient absorption spectroscopy. Recombination process between an injected electron and a parent cation was also studied. Temperature dependence measurements were examined to characterize properties of electrons in TiO₂.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：電子・エネルギー移動

キーワード：電荷分離反応・過渡吸収分光・有機ナノ微粒子・励起子分裂・磁場効果

1. 研究開始当初の背景

シリコン太陽電池に代わる新しい太陽電池として、この 10 年ほど色素増感太陽電池が注目を集めている。色素増感太陽電池は、酸化チタンの多孔質膜（ナノ微粒子膜）に色素を吸着させた電極を電解質に浸し、白金対極を設置した光電気化学セルである。色素の励起によって酸化チタンに電子が注入されることが発電の機構であり、実用的な効率・安定性を実現するためにはまだ多くの課題が残るものの、大きな期待が寄せられている技術である。しかしながら、今後 30 年の太陽電池の開発では、さらなる高効率が期待されている。その中で励起子増幅（ひとつの励起状態を二つ以上の励起状態へ分裂させることでひとつの光子から複数の電子を生み出す方法）の応用が目指されており、いわゆる第 3 世代の太陽電池といわれる。現在、シリコンナノ微粒子や、量子ドットを用いた系にみられる励起子増幅現象を太陽電池に応用する研究が進められている。

有機結晶材料では以前から励起子分裂 (fission) という励起子増幅現象が知られている。これは高い励起状態が低いエネルギーを持つ二つの励起子に分裂する現象である。私はこれまで超高純度の芳香族有機結晶において、発光の磁場効果、過渡吸収信号の詳細な解析から先駆的な研究を行っており (Chem. Phys. Lett. 196 (1992) 108., Chem. Phys. Lett. 264 (1997) 631., J. Phys. Chem. A 110 (2006) 10173-10178.), 励起子分裂現象を新しい太陽電池へ応用することを考え続けていた。最近、アメリカの研究者がこの現象を色素増感太陽電池に応用するアイデア (実験結果はない) を発表した (Paci et al. J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 16546.). これを契機に fission 過程を電子移動反応へ利用する研究が注目されつつある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上述の第 3 世代太陽電池の実現に有機材料を基盤とした材料を応用することを目指した流れの研究の一環であり、具体的な目的は「有機ナノ構造体の励起子ダイナミクスの特徴を明らかにし、酸化半導体への界面電子注入反応を高い効率で実現する反応場を実現」すること、また、「励起子分裂による励起子増幅電子注入反応の実現」の手がかりを得ることである。

3. 研究の方法

研究の方法として、有機材料の精製、ナノ構造体の形成、各種分光測定（発光寿命、時間分解過渡吸収分光法、時間分解マイクロ波

光電導度法）そして発行の磁場効果計測について述べる。

(1) 精製

有機電子材料の機能はその純度に大きな影響を受けることが知られている。そのため、高純度試料の作製は非常に重要な技術である。本研究では比較的蒸気圧の低い芳香族化合物を試料として用いるため、高純度試料を得るために昇華精製法を用いた。具体的には常圧アルゴン気流下で試料を加熱し、昇華した物質を下流に堆積させる方法である。試料中の不純物はそれぞれ異なる蒸気圧を持っているため、低蒸気圧の物質ほど上流に堆積する性質を利用し、試料の精製を行光とができる。ヒーター部分を含め、この昇華精製の装置を自作した。条件の最適化により、精製だけではなく、単結晶試料の作成も可能となった。

(2) ナノ構造体の形成

色素増感型太陽電池を念頭に置いて研究を進めているため、有機ナノ構造体を酸化チタン電極上に作成する手法を中心に検討した。具体的には溶液滴下蒸発法による結晶成長・自己組織化を利用する方法を試した。また、表面へ化学吸着した分子の会合を起こさせる方法についても検討を行った。

(3) 発光寿命

発光寿命測定は感度が高く、光学的に不透明な試料にも応用できるなどの利点がある。また、発光寿命が減少によって電子注入反応の存在を研究できるため、本研究で大きな力となる。具体的な測定には時間相関単一光子計数法を用いて行った。

(4) 時間分解過渡吸収分光法

励起状態が電荷分離を起こすと、励起状態に代わり、イオン種による特有の吸収が観測される。このような過渡種の検出に過渡吸収分光は非常に有用である。本研究では生成した過渡種の量と電子状態を調べるため、10 ns の時間分解能を持ち、感度が非常に高い分光システムを構築した。

(5) 時間分解マイクロ波光電導度法

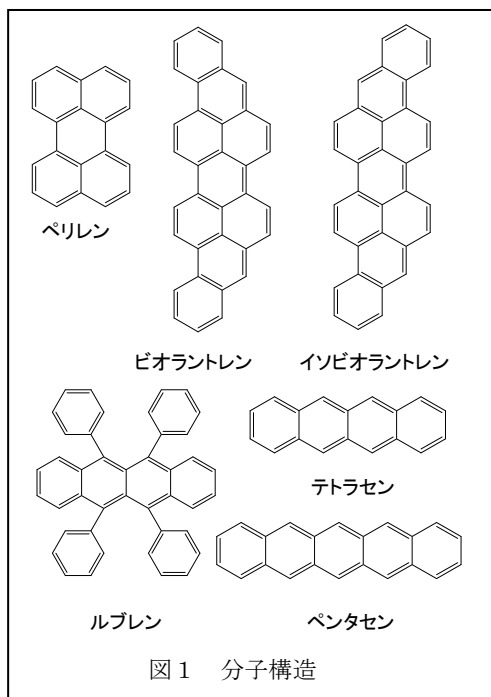
電荷分離反応によって生成した電子のみを検出するために時間分解マイクロ波光電導度法を導入した。この手法はマイクロ波の振動電場によって固体中の電子の動きを誘発し、それをマイクロは強度の減少によって検出する方法である。これにより生成した電荷量や、電子の動きやすさを評価することが可能となる。

4. 研究成果

(1) 試料調製

ポリアセン系分子に注目し、これらの物質の高純度試料を得るために自作の昇華精製の装置を用いた。ペリレン、ビオラントレン、ルブレン、テトラセンの高純度単結晶試料を

得た。分子の構造を図1に示す。また、ペリレンにおいては通常とは異なる結晶多形品（ベータ型）を得ることに成功した。

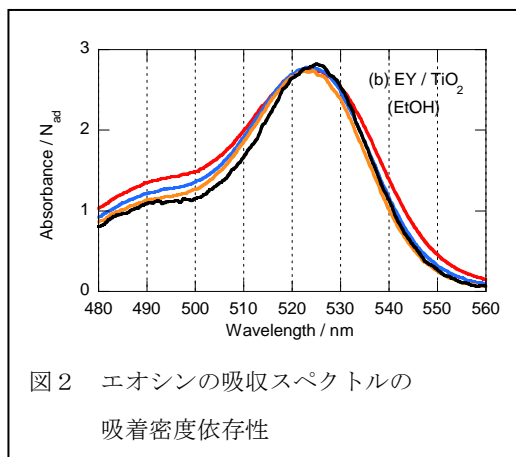


結晶成長・自己組織化を利用する溶液滴下蒸発法によって、酸化チタンナノ微粒子膜中に有機ナノ微粒子を成長させた。評価は吸収分光、蛍光スペクトル・寿命測定によって行った。ペリレンでは二量体が形成していることを明らかにし、 α 型の結晶構造を有する微粒子が生成していると結論した。

酸化チタンナノ微粒子膜中での結晶化において、フェニルキサンテン系色素の会合体形成について調べた。具体的には分子会合状態と吸収スペクトルの相関について詳細に検討するために、高感度吸収分光装置を用いてスピコート膜の吸収スペクトルの分子密度依存性を計測する手法を確立した。色素の密度とともに吸収スペクトルが大きく変化することを見だし、量子力学的な観点から解析をすすめることで、色素の会合状態について多くの情報が得られることを明らかにした。この手法は様々な分子に適用可能であり、酸化チタンナノ微粒子膜中での結晶化機構を詳細に調べるために有用であることを示すことができた。

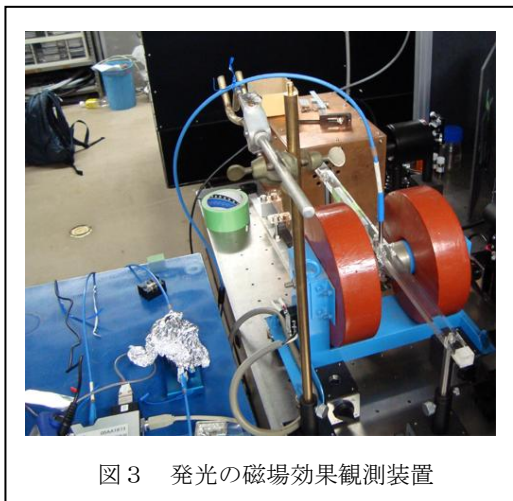
フェニルキサンテン系色素（エオシンなど）の会合体形成に注目し、酸化チタンナノ結晶膜への吸着、会合特性を詳細に調べた。エオシンにおいて、吸着時の条件を変えることで異なる会合体の形成を見出した（図1）。また吸着挙動が溶媒で大きく変化することを見出し、会合体構造の制御の可能性につながる

結果を得た。



(2) 発光磁場効果

高い励起状態が二つの励起子に分裂する過程 (Fission: $M^{**} \rightarrow M^* + M^*$) について、その機構を知るために、発光の磁場効果を計測できる光学配置を構築し(図3)、テトラセン結晶等の磁場効果が既知の試料によって性能を評価した。磁場効果の大きさ、スペクトル形状について定量的な一致があり、十分な測定性能が実証された。そこでFission過程が起こる可能性の高いいくつかの芳香族有機結晶において磁場効果の探索を行ったところ、いくつかの結晶で同様の大きな磁場効果が観測された。特にルブレンにおいては結晶の集合状態と磁場効果の大きさに特異な関係が見出された。



(3) 再結合温度効果

電荷分離後、電荷が再結合を起こす過程は実際の太陽電池デバイスの構築において非常に重要である。色素増感太陽電池においては色素の励起により、色素から酸化チタンに電子が注入される。そこで電荷分離で生じた色素のカチオンと注入された電子の再結合

過程について、温度効果を計測した。

図4に結果の一例を示す。再結合速度は温度の低下とともに遅くなっており、これはいままで提唱されてきたトラップの効果、つまり低温では電子がトラップに捕捉されるために実効的に動きが遅くなることで説明される。さらに低温にすると、驚くべきことに再結合速度が一定になってくることが見出された。これは従来のトラップモデルでは説明することができない現象であり、現在のところ電子がトラップ間をトンネル移動するためであると考えている。

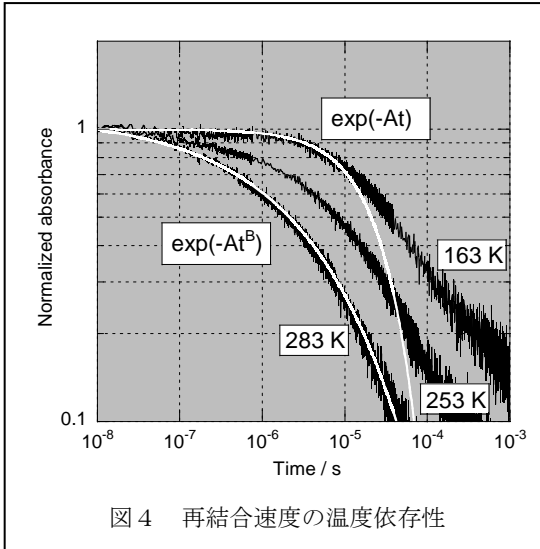


図4 再結合速度の温度依存性

(4)ペリレンナノ微粒子-酸化チタン複合系

溶液滴下蒸発法によって、酸化チタンナノ微粒子膜中にペリレンナノ微粒子を成長させた。440 nmで励起して得られた蛍光と過渡吸収の時間挙動を図5に示す。蛍光寿命は単結晶の80 nsに比べ、非常に速くなっており、効率の良い消光反応が起こっていることがわかった。これは酸化チタンへの電子注入反応による消光が起こっているためである。

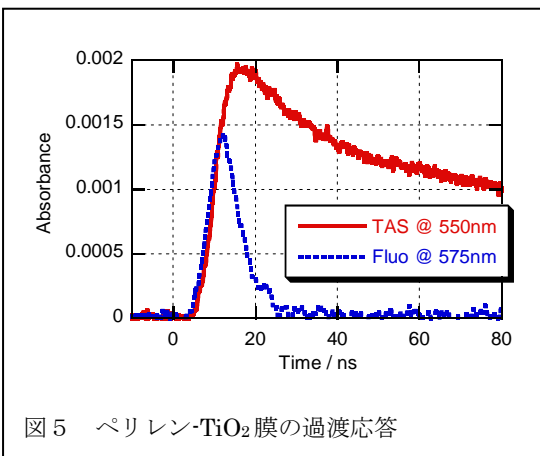


図5 ペリレン-TiO₂膜の過渡応答

一方、過渡吸収はペリレン単結晶の励起状態寿命(80 ns)よりも長くなっている。これはペリレンナノ微粒子から酸化チタンに電子が注入され、ペリレン陽イオンが生成し、それが比較的長い寿命を持っているためのものである。このようにペリレンナノ微粒子の励起によって電荷分離が効率よく生じさせることに成功したといえる。

電子注入過程の定量的な評価、メカニズムの解明に向けて、ペリレンナノ微粒子-酸化チタン複合膜における時間分解マイクロ波電導度計測を行った。結果を図6に示す。

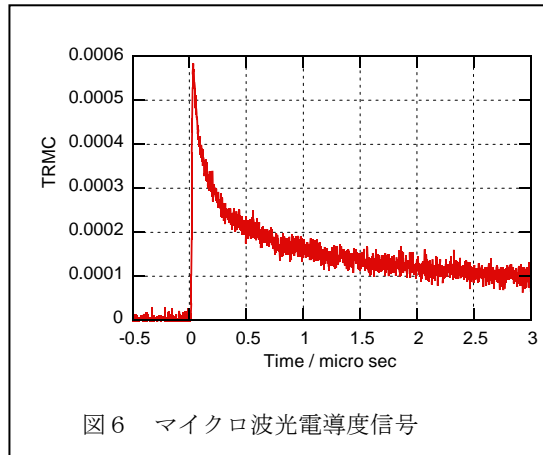


図6 マイクロ波光電導度信号

酸化チタンナノ微粒子膜にペリレン系材料を析出させた試料において、光励起によって電子注入が起こっている場合には酸化チタン中に伝導電子が発生する。そのとき試料にマイクロ波を照射すると、その電場によって伝導電子の強制的な運動が誘起され、最終的にマイクロ波のエネルギー吸収が誘発される。この信号強度から電子注入効率は10%以上であると見積もることができた。

(5)太陽電池への応用

太陽電池への応用可能性を考えるため、酸化チタンナノ結晶膜にポリアセン粒子を堆積させた基板を用いて、実際に色素増感型太陽電池を構築した。作製した基板(材料はルブレ)の写真を図7に示す。電解液にはヨウ素レドックスを含むアセトニトリル溶液を用い、対極には白金を担持したITO電極を用いた。性能は非常に低いものの、太陽電池として動作することが確認された。

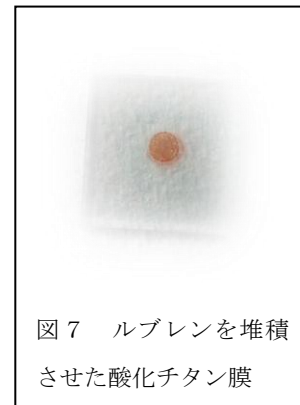


図7 ルブレを堆積させた酸化チタン膜

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)

- ① 加藤隆二・古部昭広、Tunneling-Type Charge Recombination in Nanocrystalline TiO₂ Films at Low Temperature, J. Phys. Chem. Lett., 査読有、2巻、2011、pp.1888-1891. DOI: dx.doi.org/10.1021/jz2008424
- ② 加藤隆二、Quantitative Evaluation of Electron Injection Efficiency in Dye-Sensitized TiO₂ Films, AMBIO, 査読有、41巻、2012、pp.143-148、DOI:10.1007/s13280-012-0277-2
- ③ 矢口かおり、古部昭広、加藤隆二、Aggregate formation of eosin-Y adsorbed on nanocrystalline TiO₂ films, Chem. Phys. Lett., 査読有、551巻、2012、pp.96-100.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.09.003>

[学会発表] (計5件)

- ① 加藤隆二、色素増感酸化チタンナノ結晶膜における電荷再結合反応の温度依存性光化学討論会、2010年9月8日、千葉大学(千葉県)
- ② 加藤隆二、色素増感酸化チタンナノ粒子膜における電荷分離・再結合過程の温度効果、固体・表面光化学討論会、2010年11月25日、九州大学(福岡県)
- ③ 加藤隆二、Charge generation and recombination in nano-structured TiO₂ films (招待講演)、JSPS-RSAS Joint Conference “Capturing the Sun”、2011年5月30日、ストックホルム大学(スウェーデン)
- ④ 加藤隆二、Charge Generation and recombination in dye-sensitized nano-structured TiO₂ films (招待講演)、ハイブリッド有機太陽電池国際会議、2012年5月7日ウプサラ(スウェーデン)
- ⑤ 風間裕行、河合雅史、伏見悠太、石井祐介、近藤俊啓、加藤隆二、光化学討論会、ポリマー中でのペリレンエキシマーの光物理過程、2012年9月13日、東京工業大学(東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 隆二 (KATOH RYUZI)
日本大学 工学部・教授
研究者番号：60204509