

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18750172

研究課題名 (和文) 色素増感太陽電池の光電変換特性とスピンドYNAMIKSの相関

研究課題名 (英文) Relationship between photoelectric translation characteristics and spin dynamics in the dye-sensitized solar cell

研究代表者

古川 貢 (FURUKAWA KO)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：90342633

研究成果の概要：代替エネルギー問題は科学が解決しなければならない大きな社会問題のひとつである。解決策のひとつとして色素増感型太陽電池が注目されており、そのエネルギー変換効率を向上させることが重要である。色素分子として有機色素分子の光照射直後からの電子スピンの挙動を調べることで光電変換メカニズムの解明を試みた。その結果、光電変換プロセスの向上の鍵は、光励起状態から直接熱平衡状態に緩和するプロセスを抑えることにあることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,700,000	0	1,700,000
2007年度	500,000	0	500,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	150,000	2,850,000

研究分野：磁気共鳴

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：光学材料・素子・色素増感太陽電池・スピンドYNAMIKS・時間分解 ESR・光電変換特性

## 1. 研究開始当初の背景

石油燃料の枯渇が叫ばれる中、代替エネルギーのひとつとして、枯渇の心配をする必要が無い太陽エネルギーの利用は魅力的であり、大きな注目を集めている。中でも**色素増感太陽電池**は既存の太陽電池と比較して、“安価”、“フレキシビリティ”、“カラフル”という付加価値を兼ね備えていることから着目されている。実用化の問題点は、光電変換効率が低いことにあり、これを如何に上げるか

が課題である。色素増感太陽電池は、図 1 に示したように、ITO 透明電極、TiO<sub>2</sub> 電極、色素、電解液から構成されており、光電変換は以下の 5 つのステップを経ることが報告されている。

- 色素分子が光吸収して励起。
- 色素分子から TiO<sub>2</sub> 膜へ電子移動。(電荷分離)
- TiO<sub>2</sub> から透明電極へ電子移動。

- D. 負極で電解質中のヨウ素  $I_2$  を還元.
- E.  $I^-$  と色素分子で Redox 反応し元に戻る.

上記のようなメカニズムの場合、光電変換のコアとなる部分は B の部分であり、色素分子の光励起状態から電荷分離状態を形成するプロセスにある。概念は解明されてきてはいるものの、その詳細については未解明であり、そのために効率的な色素増感太陽電池材料の開発に至っていないのが現実である。実用化を見据えた場合には、詳細なメカニズムを解明し、より効率的な色素分子開発を行うことが急務である。

### 2. 研究の目的

本研究課題の目的は、色素増感太陽電池の光電変換特性をスピンドイナミクスとの相関という切り口から解明することである。

上記で示したとおり光電変換のメカニズムの詳細は解明されていない。そこで本研究課題では、電荷分離状態時には必ず発生する電子スピンの発生メカニズムを解明することが、光電変換特性のメカニズムを解明することに繋がる。また、一般的に電子スピンは低エネルギーであり電子構造を敏感に反映するので、電子物性を解明する重要な情報を得ることが期待できる。また色素分子の光励起状態から電荷分離状態を形成する際に、励起三重項状態を経るのか、また励起直後のスピンドイナミクスを調べることで電子ダイナミクスを解明できる。

上記の研究から得られる知見を、新しい色素分子開発などへフィードバックし、次世代太陽光エネルギー開発へと繋げていくことが最終目的である。

### 3. 研究の方法

上記の A, B 2つのプロセスが光電変換機能に依存するプロセスであり、そのメカニズムを、電子スピンの時間構造を明らかにするという方法で解明する。従来の ESR システムでは、電子スピンの時間平均を測定しているが、本研究課題では時間依存性を調べる必要

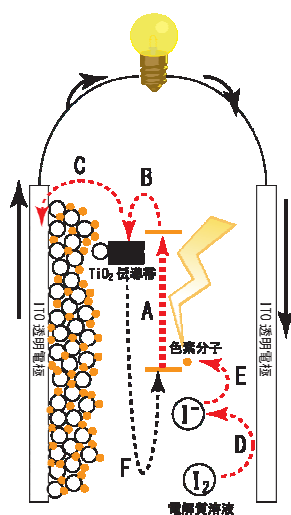


図 1.色素増感太陽電池の概念図.

がある。そこで、パルス Nd:YAG レーザー照射直後の ESR 信号を時間分解的に検出する時間分解 ESR システムを構築するところから始める。レーザー照射と ESR 信号検出が完全同期していること、検出系の十分な時間分解能が必要である。そこで、pulse generator によりパルス Nd:YAG レーザーと Transient Recorder を同期させ、信号を広帯域プリアンプで増幅し、Transient Recorder により 4ns の時間間隔で ESR シグナルを検出するシステムを構築した。(図 2)

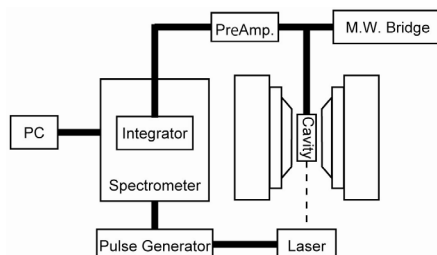


図 2. 時間分解 ESR システム概要図.

本課題では光電変換に着目しており、重要なのは、色素分子の光吸収と色素分子から透明電極への電子移動である。そこで、完全な太陽電池構造体を研究対象とするのではなく、色素分子と透明電極材料のナノ粒子とを吸着させたモデル系を用いる。また色素増感太陽電池は様々な材料が開発されており、研究題材としての選択は非常に重要である。

光電変換特性を決定する大きな要因は透明電極、色素の 2 つである。透明電極に関しては、もっともポピュラーな  $TiO_2$  を使用した。様々な色素分子が開発されているが、本研究課題では、電子スピンの挙動を追跡する必要があるため、電子スピン緩和時間が長いものを選ぶ必要がある。また光照射するレーザー装置の発振波長制限(532nm)もある。上記二つの条件を満たす色素分子として、Eosin-Y(図 3)を選択した。

Eosin-Y 単体と Eosin-Y 分子を吸着させた  $TiO_2$  ナノ粒子とを比較することで、光電変換機能とスピンドイナミクスとの相関を調べた。

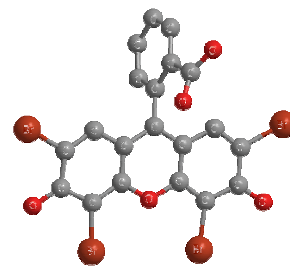


図 3. Eosin-Y の分子構造.

### 4. 研究成果

時間分解 ESR 装置の立上げから行った。パルス Nd:YAG レーザー照射直後のシグナルを transient recorder で検出するために、pulse Delay Generator を使用して両者を完全に同期させた時間分解

ESR システムを構築した。また高時間分解能にするために広帯域(~6.5MHz)のプリアンプを導入して cw 測定で 60ns の時間分解能を持つシステムを構築した。

まず比較対象でもある Eosin-Y の得られた時間分解 ESR スペクトルの磁場依存性を図 4 に示した。横軸が時間、縦軸は磁場、色はシグナル強度を示している。

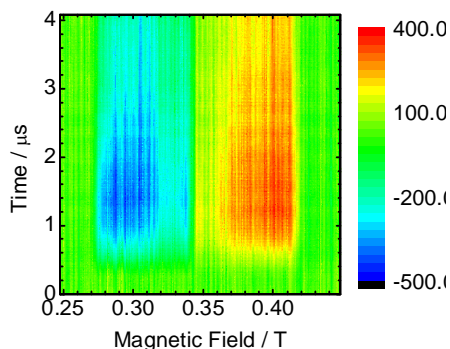


図 4. Eosin-Y 単体における時間分解 ESR スペクトル。

レーザー照射前に対応する時間 0 では、どの磁場領域においてもシグナルが観測できていないことを示している。これは色素分子の定常状態においては、電子スピンの存在しないことが確認できている。またレーザー照射後には 0.28-0.42T の磁場領域でシグナルを観測することができた。これは、励起三重項状態によるシグナルと予想することができる。またこのシグナルは、時間と共にスペクトルパターンを変化させずに減少することから、励起三重項状態から電子スピンの存在しない基底一重項状態への失活過程を観測していると考えられる。

励起三重項状態の場合には、磁場方向のスペクトルは、以下のスピンハミルトニアンで表されることが知られている。

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_0 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (1)$$

ここで、 $\mu_B$ ,  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{B}_0$ ,  $\mathbf{D}$  はそれぞれ、ボア磁子、スピン演算子、 $\mathbf{g}$  テンソル、磁場ベクトル、ゼロ磁場分裂テンソルを示している。このスピンハミルトニアンを用いて励起三重項モデルにてスペクトルシミュレーションを行った。その結果、実測スペクトルをよく再現していることが明らかになった。またシミュレーションに使用した ESR パラメータは以下の通りである。 $g = 2.01$ ,  $D = 0.068 \text{ cm}^{-1}$ 。ここで、 $D$  値は 2 つの電子スピン

間の距離の 3 乗に反比例する関数になっており、ここからスピン間距離を見積もることができる。その結果はおよそ 0.34 nm と非常に接近していることがわかった。Eosin-Y 分子ひとつの大きさがおよそ 0.9 nm 程度であることから、2 つの電子スピンは一つの色素分子上に分布した励起三重項状態であると結論付けることができる。つまり、色素単体では、基底一重項状態から光を吸収して励起一重項状態を形成し、その後系間交差により励起三重項状態を経由してもとの基底状態へと緩和することが明らかになった。

一方、Eosin-Y を吸着させた  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子のスピンダイナミクスも同様に調べた。得られた時間分解 ESR スペクトルを図 5 に示す。色素単体の場合と同様に、時間 0 ではどの磁場領域においてもシグナルは観測できていない。このことから基底一重項状態にあることが明らかになった。またレーザー照射後には 0.34-0.35T の磁場範囲でシグナルを観測することができた。それ以外の磁場領域でシグナルは観測できなかった。重要なことは Eosin-Y 単体とは異なる磁場範囲でシグナルが観測されていることから、色素を吸着させた  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子では大きく電子状態が異なることは明らかである。このスペクトル磁場範囲は、ゼロ磁場分裂相互作用の大きさに比例するものであり、この系では色素単体に比べて極端にゼロ磁場分裂定数  $D$  が小さいことになる。つまりスピン間距離が極めて長くなっていることを意味している。先の系と同様に励起三重項モデルでスペクトルシミュレーションにより見積もられるパラメータ  $D$  はおよそ  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  となり距離に換算すると  $0.96 \text{ nm}$  となる。この距離は分子の大きさを超える量となり、モデルの限界を超えているので正しいとは言い難い。しかしながら、スピン間距離が分子サイズを超越することは間違いないと思われる。つまり、得られたスペクトルは、色素分子上に 2 つの電子スピンの存在するのではなく、色素分子と  $\text{TiO}_2$  上にそれぞれひとつずつ存在する電荷分離状態とみなすことができる。

そこで得られたスペクトルを、励起した色素分子から透明電極  $\text{TiO}_2$  へと電子移動した電荷分離状態を想定した spin correlated radical pair モデルで解析した。実測を再現することができ、スピン間距離はおよそ  $10 \text{ \AA}$  程度になることが明らかになった。

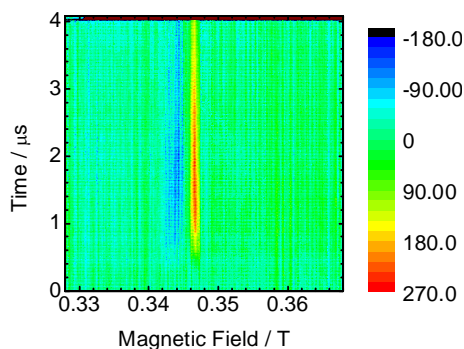


図 5. Eosin-Y 単体における時間分解 ESR スペクトル。

しかしながら，光励起直後の励起三重項に由来するシグナルが観測できていないことから，励起一重項から直接電荷分離状態へと移行した可能性を示唆した結果を得た．つまり，この Eosin-Y を色素分子とした場合，電荷分離状態が効率よく生成され，光電変換機能は高いことを意味している．しかしながら今回使用した色素分子(Eosin-Y)における電荷分離状態のシグナルは，極めて弱いシグナルであった．励起一重項状態から電荷分離状態への効率よりも高い効率で基底状態へ緩和していく逆変換過程が支配的になっていることを示唆している．この逆変換過程を抑制することが色素増感太陽電池開発への鍵となることが明らかになった．また光電変換機能の評価方法のひとつとして，非破壊でマイクロスコピックな測定方法として時間分解 ESR 法が有効であることも示すことができた．

#### 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 K. Maeda, T. Hara, K. Furukawa, and T. Nakamura “Multi-frequency ESR studies on low-dimensional antiferromagnets,  $\zeta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>(THF) and  $\gamma$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>”, J. Phys. Soc. Jpn., **81** (2008) 84-90. 査読有
- ② A. Ito, Y. Yamagishi, K. Fukui, S. Inoue, Y. Hirao, K. Furukawa, T. Kato and K. Tanaka, “Trimacrocyclic arylamine and its polycationic states”, Chem. Comm., (2008) 6573-6575. 査読有
- ③ T. Nakamura, K. Furukawa, and T. Hara, “Redistribution of Charge in the Proximity of the Spin-Peierls Transition: <sup>13</sup>C NMR Investigation of (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>”, J. Phys. Soc. Jpn., **76** (2007)

064715. 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 古川貢, 杉島泰雄, 藤原秀紀, 中村敏和, “光誘起伝導体TTF誘導体の時間分解ESRによる研究”, 日本化学会 第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学
- ② 古川貢, 中村敏和, “色素増感太陽電池のスピンドイナミクス研究”, 第47回電子スピサイエンス学会年会, 2008年10月2日, 九州大学
- ③ 古川貢, 中村敏和, “色素増感太陽電池のスピンドイナミクス研究”, 第2回分子科学討論会, 2008年9月25日, 福岡国際会議場
- ④ K. Furukawa, and T. Nakamura “ESR Study of Spin Dynamics for Dye-Sensitized Solar Cell”, Asia Pacific EPR Society - EPR Symposium 2008, 2008年7月15日, Cairns Convention Centre.
- ⑤ 古川貢, 中村敏和, “パルス ESR による有機導体のスピンドイナミクス研究”, 分子研研究会「先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索」, 2007年12月19日, 分子科学研究所.
- ⑥ K. Furukawa and T. Nakamura “Pulsed-ESR Study of Spin Dynamics for Organic Conductor, (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>”, A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology, 2007年11月8日, 静岡コンベンションツアースセンター.
- ⑦ 古川貢, 中村敏和 “有機導体 TMTTF 系のパルス ESR によるスピンドイナミクス研究”, 第1回分子科学討論会, 2007年9月19日, 東北大.
- ⑧ K. Furukawa, T. Hara, and T. Nakamura, “ESR Study of Spin Dynamics for Organic Conductors”, COE21 “QUESTS” International workshop - New Developments in ESR of Strongly Correlated Systems, 2007年5月22日, 物性研.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 貢 (FURUKAWA KO)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：90342633

(2) 研究分担者

無

(3) 連携研究者

無