

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 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21685021

研究課題名（和文）次世代太陽光エネルギー“希土類色素増感太陽電池”のスピンダイナミクス研究

研究課題名（英文）Spin Dynamics Study of Next Generation Solar Energy “Rare-Earth Dye-Sensitized Solar Cells”

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（和文）：高効率な“希土類色素増感太陽電池”の開発を睨み、機能性物質の機能性メカニズムの解明を試みた。色素分子として希土類元素を利用することで、高効率化を試みた。この色素分子により高効率化の可能性を示すことはできたが、試料量などの問題により電池としての性能を議論することはできなかった。しかしながら、有機物による光誘起伝導性物質において、電子スピンを追従することで伝導性メカニズムを解明することには成功した。

研究成果の概要（英文）：In the steady state ESR spectroscopy, the complex spin-state of the rare-earth dye molecules was revealed exactly. Then, it was clarify that these molecules are possible to indicate the high photoelectronic conversion efficiency, due to the long relaxation time in the rare-earth dye molecules. A little sample amount of these materials prevent us to examine the mechanism of dye sensitized solar cell. However, we were successful to clarify the organic photoconductive mechanism by using time-resolved ESR spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 5,100,000 | 1,530,000 | 6,630,000 |
| 2010年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2011年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 7,100,000 | 2,130,000 | 9,230,000 |

研究分野：化学

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

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇が叫ばれて久しく、代替エネルギー問題は科学が解決しなくてはならない世界的な社会問題の一つである。次世代エネルギーの一つとして、“枯渇”を憂慮する必要が無く、化石燃料のようなCO₂などの排出物の心配がないクリーンなエネルギー源

であることから太陽光エネルギーを利用した太陽電池が注目を集めている。中でも“色素増感太陽電池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)”は、従来の太陽電池の機能に、フレキシブル、希薄短小、カラフル、低価格といった付加価値を備えていることから注目されていた。しかしながら、その光電変換効率

が低いことが実用化へ向けた最大の課題点であり、その克服が急務であった。

2. 研究の目的

DSSC の概念図を図 1 に示した。

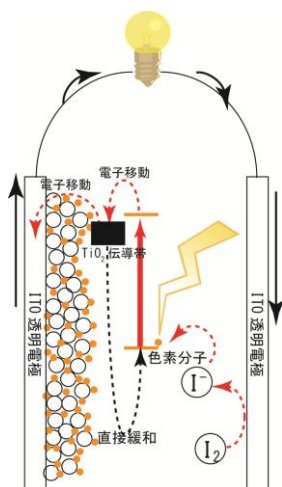


図 1. 色素増感太陽電池の概念図。

現在までに、光電変換メカニズムは下記のようになることが知られている。①色素分子が、光エネルギーによって励起され(光励起)、②色素分子から TiO_2 電極へと電子移動し、③ TiO_2 電極から透明電極への電子移動により光電変換していると言われている。②の電荷分離状態の効率的な生成、および、光励起状態からの直接緩和の抑制が高効率化へのポイントと指摘されている。しかしながら、電荷分離状態が生成されるが、このメカニズムが正しいことを実験的に示した例はない。高効率光電変換を実現するには、メカニズムの実験的解明が不可欠である。そこで、電子スピンのダイナミクスに着目し、時間分解 ESR により電子を直接観測することで、メカニズムの解明を試みる。また、上記のメカニズムの是非を実験的に確認した上で、直接緩和を抑えるためのアイデアとして、希土類色素を利用した“希土類色素増感太陽電池”の開発することが目的である。

DSSC 系へ新たにスピン機能の導入の可能性をも検討することが可能になる。また以前の課題からも時間分解 ESR は、電子スピンを直接観測できる強力な測定手段であることは間違いないが、スピン機能の解明にも非常に有用である。これらの目的を達成するためには、ハードウェア的な向上も不可欠である。そこで、下記の 2 点①高時間分解能、②YAG レーザーを利用することによる励起レーザーの波長制約という 2 つの大きな課題点を解消する必要がある。

3. 研究の方法

本申請課題の最終目的は、次世代太陽光エネ

ルギー開発にある。色素増感太陽電池に注目する。この系の最大の課題点は光電変換特性であり逆変換過程の抑制が重要である。そこで、色素分子として希土類色素分子に注目する。希土類金属錯体には、長い緩和時間を持つ蛍光を示す系が多く存在する。これは光エネルギーを吸収した希土類原子が、励起状態からのエネルギー散逸過程に(緩和)にボトルネックがあることを意味している。これをうまく利用すれば、直接緩和を抑えた効率の良い DSSC の実現が期待される。そこで、透明電極 TiO_2 に吸着能が高いと言われる水酸基を持ち、電子移動を起こしやすい配位子をもち、ESR シグナルが比較的理解しやすい Eu(II) 錯体を系統的に調べていく予定である。先ずは、 $X(9.5\text{GHz})$ 、 $Q(34\text{GHz})$ 、 $W\text{-band}(95\text{GHz})$ ESR を駆使して、色素分子単体の定常状態におけるスピン構造を精密に決定する。その上で、色素分子単体のスピンダイナミクスを解明する。これらの基礎データを下に、色素分子を吸着させた TiO_2 ナノパウダーを測定し、電子ダイナミクスを電子スピンという観点から調べ、定常状態、色素単体のスピンダイナミクスとを比較し、光電変換機能としてのスピンダイナミクスを解明した。上記の試みを成功させるためにはハード的な改良も必要である。より早い電子スピンダイナミクスを検出するために、従来よりも高い時間分解能が必要である。そこで、パルス ESR 技術を導入することで、高時間分解能を持った ESR システムを構築する。

4. 研究成果

時間分解 ESR 装置の基本的な部分については、流用する。まず波長可変パルスレーザーシステムを構築し、波長可変化を実現した。また、時間分解能の向上させるために、ナノ秒のマイクロ波パルスを利用したパルス時間分解 ESR システムを構築した。図 2 にシステムの概要図を示した。レーザーパルスとマイクロ波パルスをパルスジェネレーターにより同期し、電子スピンエコー強度の時間 t 依存性および磁場依存性を測定出来るようになっていた。空洞共振器そのものがクライオスタット内に置かれており、4-300K の温度範囲で測定が可能である。これにより、今まで 60ns 程度の時間分解能を数 ns 程度まで引き上げることに成功した。

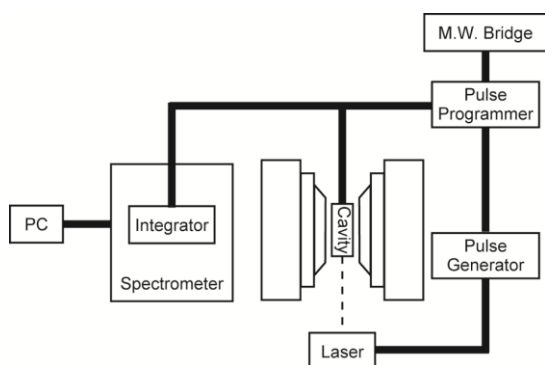


図 2. パルス時間分解 ESR システムの概要図.

先に示したとおり、固体機能性物質の機能解明に時間分解 ESR が使われた例はほとんど無い。そこで、まずは比較的単純な系として、単分子型光誘起伝導性物質 TTF 誘導体(図 3(a))の光誘起伝導性メカニズムの解明を試みた。図 3(b)および(c)に TTF 誘導体のトルエン凍結溶液 (532nm 励起), 及び粉末試料 (355nm 励起)における 2 次元時間分解 ESR スペクトル(20 K)を示す。横軸、縦軸はそれぞれ磁場、レーザー照射後の時間を示しており、紙面垂直軸は、ESR シグナル強度を示す。溶液系では、0.1 T 以上の分裂による構造を持ったスペクトルであるのに対し、固体系では、線幅の狭い一本のシグナルが観測された。 $t < 0$ では全くシグナルが観測されていないことから、得られたシグナルは、光励起によるものである。まず、溶液系のスペクトルに着目する。観測されたシグナルの分裂は、核スピンの相互作用(超微細相互作用), もしくは、高スピン系における電子スピン間相互作用(微細相互作用)のいずれかである。大きな超微細相互作用を持つ原子が存在しないことから、分裂は微細相互作用によるものと考えられる。スペクトルシミュレーションにより実測のスペクトルを再現することができた。用いたスピンハミルトニアンパラメータは以下の通りである。 $S = 1$, $|D| = 0.076 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ 。このことから、単分子の場合には、励起三重項に由来するシグナルを観測することが出来た。一方で、固体の場合には、①355nm 励起で得られたシグナルの全幅は狭く、②シグナル強度は弱いという特徴を持っていた。また 532nm 励起では、全くシグナルは観測されなかった。線幅はスピン間距離 r に対して、 r^3 に比例することが知られている。つまり固体の場合にはスピン間距離が溶液の場合よりも長いことを意味している。このことから、得られたシグナルは、分子内で電子移動した、電荷分離状態と見なすことが出来る。またシグナルの線形解析により、電荷分子状態は、励起三重項状態から形成されていることを明らかにした。これらをまとめると、図 4 に示した光誘起伝

導性メカニズムを提唱することが出来る。固体では紫外部の吸収により、蛍光部位が励起される。そして、ある励起三重項状態を經由して、TTF 部から蛍光部へと電子移動により電荷分離状態を形成する。この状態は、集合系のみで観測されており、固体効果により誘発される現象と見なすことが出来る。電荷分離状態の前駆状態の励起三重項状態は、線形解析から孤立分子系で観測された励起三重項状態とは異なる状態である。また、リンカー長を長くすると、電荷分子状態の緩和時間が長くなることも実験的に示すことが出来た。電荷分離状態からの再結合時間で有り、緩和時間が長い方が、高い光誘起伝導性効率を示すことが期待出来る。このように、高時間分解能時間分解 ESR システムを利用することで、光誘起伝導性メカニズムの一部を解明することに成功した。機能性に電荷分離状態が関与することを実験的に直接観測に成功した例である。また緩和時間測定からは、高効率分子開発の指針の一端を示した。

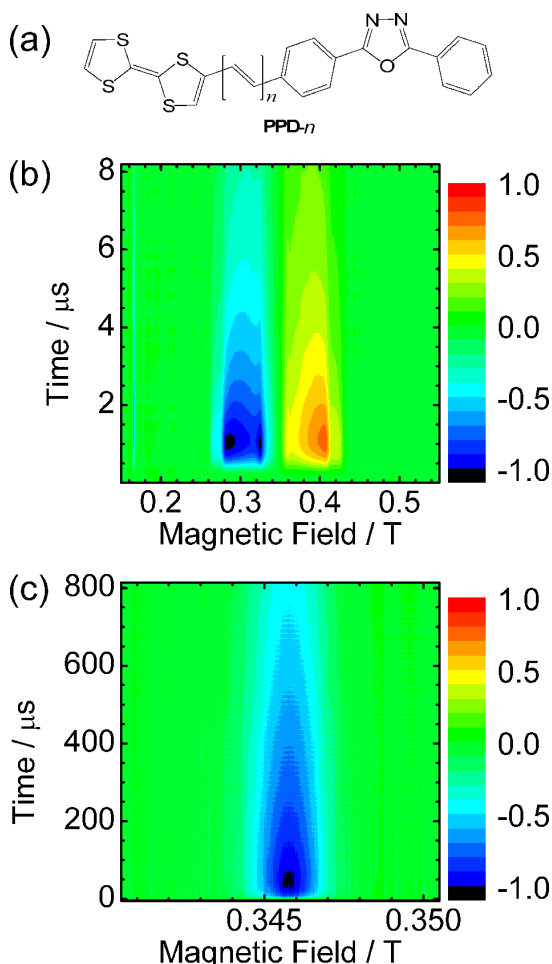


図 3. (a)光誘起伝導性物質 PPD- n の分子構造. n はアルケンリンカー長を示す。(b)孤立分子系及び(c)固体試料における 2 次元時間分解 ESR スペクトル.

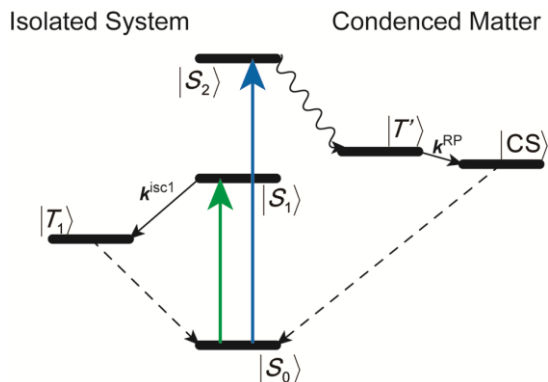


図 4. 光誘起伝導性メカニズム.

次に希土類系色素分子の開拓を試みた。EOSIN-Y のような有機色素系の場合には、TiO₂ ナノ粒子に吸着させることで電荷分離状態が、時間分解 ESR 測定により観測できることが知られている。まず、定常状態の高周波 ESR スペクトル測定により、色素分子そのもののスピン構造の解明を試みた。色素分子としては、Gd₂@C₇₉N を選択した。C₇₉N ケージ内に二つの Gd(II)イオン(4f⁷)が内包されており、それぞれのイオンは電子配置から S=7/2 の電子スピン状態となる。ケージ内に閉じ込めることで、二つのイオン間に磁氣的相互作用が期待され、強磁性的相互作用ならば S = 7 が期待され、反強磁性的相互作用ならば S = 0 が期待される。まず、スピン構造を詳細に調べる為に、高磁場 ESR スペクトル測定を行った。図 5 に Gd₂@C₇₉N の W-band (~95 GHz 帯) ESR スペクトルを示した。4f 電子に由来する、極めて複雑なシグナルを観測した。S = 0 ならばシグナルは観測されないが、この結果より、高スピン状態 (S = 7) が基底状態となることを明らかにした。また緩和時間を測定したところ、十分に長い緩和時間を示したこのことより色素増感太陽電池の色素分子としての可能性は示した。しかしながら、十分な試料量を確保することが困難であり、TiO₂ ナノ粒子への吸着することが困難であった。

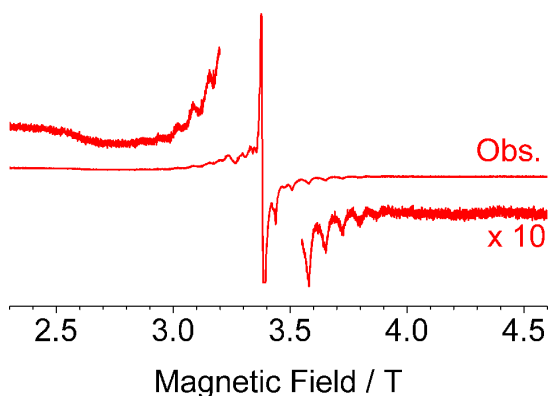


図 5. Gd₂@C₇₉N の W-band ESR スペクトル.

波長可変レーザーシステムを組み合わせた高時間分解能を有する時間分解 ESR システムの構築に成功し、それらを利用することで、光誘起伝導性物質の光誘起伝導性メカニズムの解明に成功した。時間分解このように希土類色素分子の可能性を示すことには成功した。固体機能性物質において、電子スピンを直接観測することができる時間分解 ESR 測定は強力な測定方法の一つであることを示すことができた。

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 11 件)

- ① K. Furukawa, K. Sugiura, F. Iwase, and T. Nakamura, Structural investigation of the spin-singlet phase in (TMTTF)₂I, *Phys. Rev. B*, 査読有, **83**, 2011, 184419/1-5, DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184419.
- ② W. Fu, J. Zhang, T. Fuhrer, H. Champion, K. Furukawa, T. Kato, J. Mahaney, B. Burke, K. Williams, K. Walker, C. Dixon, J. Ge, C. Shu, K. Harich, and H. Dorn, Gd₂@C₇₉N: A Very Stable Heterofullerene Encapsulating Two Gadolinium Ions with a Magnetic Spin State of S = 15/2, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **133**, 2011, 9741-9750, DOI: 10.1021/ja202011u.
- ③ F. Hajjaj, K. Tashiro, H. Nikawa, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, K. Furukawa, T. Kato, and T. Aida, Ferromagnetic Spin Coupling between Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ and a Cyclodimeric Copper Porphyrin upon Inclusion, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **133**, 2011, 9290-9292, DOI: 10.1021/ja203491s.
- ④ K. Furukawa, Y. Sugishima, H. Fujiwara, T. Nakamura, Photoinduced Triplet States of Photoconductive TTF Derivatives Including a Fluorescent Group, *Chem. Lett.*, 査読有, **40**, 2011, 292-294, DOI: 10.1246/cl.2011.292.
- ⑤ A. Ito, K. Hata, K. Kawamoto, Y. Hirao, K. Tanaka, M. Shiro, K. Furukawa, and T. Kato, Para-Phenylene-Bridged Spiro(triarylamine) Dimer with Perpendicularly Linked Four Redox-Active π-Systems, *Chemistry – A European Journal*, 査読有, **16**, 2011, 10866-10878, DOI: 10.1002/chem.201101086.

- 10.1002/chem.201000848.
- ⑥ T. Koide, K. Furukawa, H. Shinokubo, J. Y. Shin, K. S. Kim, D. Kim and A. Osuka, A Stable non-Kekulé Singlet Biradicaloid from meso-Free 5,10,20,25-Tetrakis(Pentafluorophenyl) Substituted [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1), *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **132**, 2010, 7246-7247, DOI: 10.1021/ja101040s.
- ⑦ K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Kobayashi, and T. Ogura, Novel Type of Career Generated System: Magnetic Investigations for TTF-Based Self-Doped Hydrogen-Bonding Conductor, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, **79**, 2010, 053701/1-4, DOI: 10.1143/jpsj.79.053701.
- ⑧ K. Furukawa, T. Hara, and T. Nakamura, Spin-Dynamics in Vicinity of Spin-Gap Phase Transition for Organic Conductor (TMTTF)₂X, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, **79**, 2010, 043702/1-4, DOI: 10.1143/jpsj.79.043702.
- ⑨ K. Furukawa, T. Hara, and T. Nakamura, Anomalous Temperature Dependence of g-tensor in Organic Conductor, (TMTTF)₂X (X = Br, PF₆ and SbF₆), *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, **78**, 2009, 104713/1-6, DOI: 10.1143/jpsj.78.104713.
- ⑩ S. Saito, K. Furukawa and A. Osuka, Fully pi-Conjugated Helices From Oxidative Cleavage of meso-Aryl Substituted Expanded Porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **131**, 2009, 2128-2129, DOI: 10.1002/anie.200902901.
- ⑪ F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, Electronic Properties of a TMTTF-Family Salt, (TMTTF)₂TaF₆: New Member Located on the Modified Generalized Phase-Diagram, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, **78**, 2009, 104717/1-7, DOI: 10.1143/jpsj.78.104717.

[学会発表] (計 23 件)

- ① 古川貢, 辻本啓次郎, 藤原秀紀, 高橋誠弥, 中村敏和, 時間分解ESRによる光誘起伝導性TTF誘導体の電荷分離状態の研究, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月28日, 慶応大学(神奈川県).
- ② 増田泰之, 酒巻大輔, 伊藤彰浩, 田中一

- 義, 古川貢, 加藤立久, アントラセン骨格を含む環状芳香族アミンの合成と電子物性, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月26日, 慶応大学(神奈川県).
- ③ 山田泰之, 古川貢, 加藤立久, 田中健太郎, 4重ロタキサン型ポルフィリン-フタロシアニン超分子アレイ, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日, 慶応大学(神奈川県).
- ④ 古川貢, 辻本啓次郎, 藤原秀紀, 中村敏和, 光誘起伝導性TTF誘導体の時間分解ESR研究, 第50回電子スピンスイエンズ学会年会, 2011年11月17日, 仙台国際センター(宮城県).
- ⑤ 古川貢, 平岡和佳子, 稲波修, 中村敏和, パルスQ-bandシステムを利用した生体系物質のPELDORによる距離測定を試み, 第50回電子スピンスイエンズ学会年会, 2011年11月16日, 仙台国際センター(宮城県).
- ⑥ K. Furukawa, Spin Dynamics Study of Functional Materials, MDF Workshop Open-shell Organic Molecules — Synthesis and Electronic Structure Freedom, 2011年10月8日, Umeda Sky Building(Osaka).
- ⑦ 杉浦晃一, 古川貢, 中村敏和, 磁性及び構造的観点からの(TMTTF)₂SCNの電子状態研究, 日本物理学会 2011年秋季大会, 2011年9月23日, 富山大学(富山県).
- ⑧ 古川貢, 辻本啓次郎, 藤原秀紀, 中村敏和, 光誘起機能性物質の時間分解ESRによるスピンドYNAMIX研究, 第5回分子科学討論会, 2011年9月21日, 札幌コンベンションセンター(北海道).
- ⑨ 藤原秀紀, 林定快, 笹部圭祐, 辻本啓次郎, 中澄博行, 古川貢, 中村敏和, 内田隆介, 松崎弘幸, 岡本博, 蛍光性部位を有するTTF複合分子の光機能性, 第5回分子科学討論会, 2011年9月21日, 札幌コンベンションセンター(北海道).
- ⑩ 古川貢, 辻本啓次郎, 杉島泰雄, 藤原秀紀, 中村敏和, 光伝導性TTF誘導体の光誘起スピンドYNAMIX, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月28日, 神奈川大学(神奈川県).
- ⑪ 杉浦晃一, 古川貢, 中村敏和, (TMTTF)₂SCNの電子状態と磁気相関の解明 ~リエントラント反強磁性の構造学的理解~, 日本物理学会 第66回年次大会, 2011年3月26日, 新潟大学(新潟県).
- ⑫ 杉浦晃一, 古川貢, 中村敏和, 非対称アニオンを持つ有機導体(TMTTF)₂SCNの電子構造と結晶構造, 第49回電子スピンスイエンズ学会年会, 2010年11月12日,

- 名古屋大学(愛知県).
- ⑬ 古川貢, 辻本啓次郎, 杉島泰雄, 藤原秀紀, 中村敏和, 光誘起伝導性TTF誘導体のスピンドYNAMIX研究, 第49回電子スピンスイェンス学会年会, 2010年11月11日, 名古屋大学(愛知県).
 - ⑭ K. Furukawa, Y. Sugishima, K. Tsujimoto, H. Fujiwara, T. Nakamura, Time-Resolved ESR Study of Spin Dynamics for Photo-induced Functional Materials, TTF-Derivatives, Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, 2010年10月11日, Jeju(Korea).
 - ⑮ 古川貢, 杉浦晃一, 中村敏和, TMTCF系の修正一般化相図の構造的な理解, 日本物理学会 2010年秋季大会, 2010年9月24日, 大阪府立大学(大阪府).
 - ⑯ 古川貢, 辻本啓次郎, 杉島泰雄, 藤原秀紀, 中村敏和, 光誘起伝導物質におけるスピンドYNAMIXと蛍光部位との相関, 第4回 分子科学討論会, 2010年9月16日, 大阪大学(大阪府).
 - ⑰ 古川貢, 杉浦晃一, 岩瀬文達, 中村敏和, (TMTTF)₂X系の示す競合電子相の構造的な理解, 第4回 分子科学討論会, 2010年9月15日, 大阪大学(大阪府).
 - ⑱ K. Furukawa, K. Tsujimoto, Y. Sugishima, H. Fujiwara, and T. Nakamura, Time-Resolved ESR Study for Photo-induced Functional Materials, TTF-Derivatives, ISSP-MDF Joint International meeting, "Spin-related phenomena in organic materials", 2010年7月1日, 東京大学物性研究所(東京都).
 - ⑲ 古川貢, 杉浦晃一, 岩瀬文達, 中村敏和, 一次元有機導体(TMTTF)₂Xの構造と電子相との相関, CMRC研究会「分子結晶における構造物性研究」, 2010年4月23日, 高エネルギー加速器研究所(茨城県).
 - ⑳ 古川貢, 杉島泰雄, 藤原秀紀, 中村敏和, 光誘起機能性物質TTF誘導体のスピンドYNAMIX, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月28日, 近畿大学(大阪府).
 - ㉑ K. Furukawa, Spin Dynamics of Photo-Induced Functional Materials, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2009年11月15日, 淡路夢舞台(兵庫県).
 - ㉒ 古川貢, 杉島泰雄, 藤原秀紀, 中村敏和, 光誘起伝導性物質TTF誘導体のスピンドYNAMIX研究, 第48回電子スピンスイェンス学会年会, 2009年11月12日, 神戸大学(兵庫県).

- ㉓ 古川貢, 杉島泰雄, 藤原秀紀, 中村敏和, 光誘起機能性物質の時間分解ESRによるスピンドYNAMIX研究, 第3回 分子科学討論会, 2009年9月22日, 名古屋大学(愛知県).

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