

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05549

研究課題名(和文) スペックルパターン位相差顕微鏡を用いた3次元光誘起電子顕微測定法

研究課題名(英文) Three dimensional phase microscopy for photo-excited carriers

研究代表者

片山 建二 (Kayatama, Kenji)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：00313007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、近年注目されている次世代の太陽電池である、増感型太陽電池において、その性能を向上させるために、性能低下の原因とされる光励起キャリア(電子やホール)の再結合過程が、どのような時間でどのような場所で起きているかを明らかにするための時間分解・顕微分光法を開発することを目指した。性能向上よりも性能低下の要因を明らかにするところに特徴がある。具体的には、よく使われるルテニウム色素に対して、コバルトレドックスの相性がなぜ悪くなるか、TEMPOレドックスにより、なぜ性能が向上しないのかを明らかにした。さらに、新しい位相差顕微鏡を作成し、光励起キャリアの屈折率変化の時間分解計測に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, new types of solar cells have been studied to improve their performance. The solar cells have sensitized material for light absorption, which are call "sensitized solar cell (SSC)." It is necessary to utilize the photo-excited carriers to improve the performance, but there are several loss processes for the photo-excited carriers, which is called as "recombination processes." We focus on these processes for reducing these loss processes. We have developed time-resolved microscopic techniques to study the recombination processes in terms of the time and structure relevant to the processes. We clarified the reason why the cobalt redox species have not worked for the SSCs with ruthenium dyes, and the reason why the TEMPO redox did not show a good efficiency for SSCs. Furthermore, we have developed a new phase microscope in which the refractive index image can be obtained for the photoexcited carriers in photo-devices.

研究分野：分光分析化学

キーワード：色素増感太陽電池 位相差顕微鏡 屈折率 光励起キャリア

1. 研究開始当初の背景

石油燃料をベースとした火力発電や核エネルギーを利用した原子力発電に代わるクリーンエネルギーの第一候補として太陽電池開発への期待はさらに高まっている。現在実用化されているシリコン系太陽電池は、生産のためにエネルギーコストがかかり、トータルのエネルギー効率を考えると問題がある。そこで、次世代の太陽電池として期待されているのが増感型太陽電池 (SSC) と有機薄膜太陽電池であり、これらの開発が急務である。現在の SSC では、色素を増感剤に用いたタイプ (DSSC) と、量子ドットを増感剤に用いたタイプ (QDSSC) が主流になっている。DSSC は、エネルギー変換効率が 10% を超えるところまで改良されている。色素の種類を増やすことで吸収波長領域を拡大して効率を向上できるが、有機物であるため、経年劣化を抑えることが難しい。一方、量子ドットは、サイズにより吸収波長領域を拡大することができること、多重励起子生成 (MEG: 1 つの光子から複数の電子を取り出せる現象) が期待されているため理論変換効率が高いこと、色素に比べて劣化の影響が少ないことから注目されている。しかし、いずれの SSC でも、既存のシリコン系太陽電池にとって代わるほどの効率には達していない。

このような研究を進めていく中で、電子ロスの平均的な描像は得られてきたが、ナノ・マイクロレベルで電極のどのような場所で電子が失活しているのかを明らかにしたいという要望が増えてきた。このことは、この電極がナノからミクロンサイズの複雑なネットワーク構造を持ち、電極表面に不均一に増感剤が分布するという SSC 独特の問題があることに起因する。さらに、構造や吸着状態に起因する電子の失活過程を明らかにしない限り、実用上必要な大面積化が難しいという側面もある。

そこで、我々はこのような時間領域、また、どのような場所 (構造や吸着状態) において電子ロスが起きているのかを調べることができる顕微時間分解分光法を開発することを着想した。また、電子ロスの原因となる再結合過程を我々が観測できたのは屈折率変化を通して電子のダイナミクスを観測したためであり、この顕微観測法も屈折率変化を用いて観測するのがよいと考えた。それらの必要要件を考慮して、スペックル照明位相差顕微鏡 (SpecPM) を改良して、最終的には、時空間分解能の電池電極内の 3 次元電子マッピングを目標とした。

2. 研究の目的

まず、屈折率変化の時間分解計測法を利用して、どのような電子ロスが観測されるかについて研究を行う。さらに、SpecPM を開発して、SSC 電池電極の 3 次元位相イメージングを目指す。電極は半導体ナノ粒

子と溶液・高分子等が複合化したネットワーク構造であるため、屈折率差を使って構造をイメージングする。さらに、SpecPM の光路の一部に強度変調した可視光を導入して、光励起電子を誘起させる。先に取得する構造イメージとの差分をとることで、光誘起電子の蓄積しやすい箇所を 3 次元で可視化する。

3. 研究の方法

時間分解計測においては、我々が開発してきた過渡格子 (TG) 法と過渡吸収 (TA) 法を用いる。本研究課題で開発するスペックルパターン位相差顕微鏡の原理を図 1 に示す。この顕微分光法は位相差顕微鏡の一種で、試料を通過する光と参照試料を通過する光の干渉により位相イメージを計測するものである。再結合過程に関わる電子は屈折率変化を通して観測できるので、屈折率変化を観測できる位相イメージ測定法を選択した。また、深さ方向分解能を持たせるために、照明光としてレーザーを拡散板に通して得られるスペックル (斑点状) のパターンを用いる。この光はインコヒーレントなため、コヒーレント長は $1 \mu\text{m}$ 以下となり、参照光光路をスキャンすることで、参照光と干渉する特定の深さ ($1 \mu\text{m}$ 以下の分解能) のイメージパターンを得ることができる。さらに、電池セルの測定においては、電極等があるために反射型による測定を選択した。

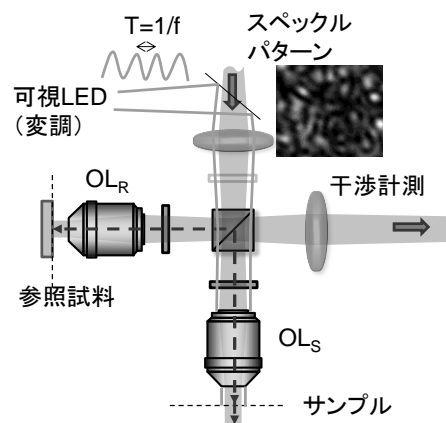


図 1 光誘起電子を観測するためのスペックルパターン位相差顕微鏡の構想。

4. 研究成果

(1) ルテニウム系色素 SSC のコバルトレドックスによる性能低下の原因

SSC における電解液は開放電圧を決める重要な材料であり、コバルト (Co) レドックスを用いると従来のヨウ素レドックスよりも大きな開放電圧が得られることが知られているが、一般的に用いられるルテニウム (Ru) 系色素を用いた SSC ではその性能が大きく低下することが報告されていた。よって、高効

率 SSC の開発には、性能低下の要因を明らかにすることが必要である。そこで、コバルトレドックスを用いた SSC のキャリア移動過程を観測し、Ru 系色素における性能低下の原因を明らかにした。

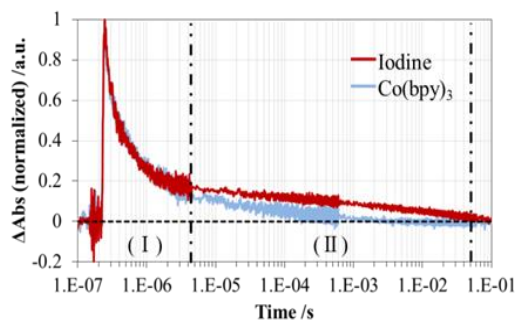


図 2 Ru 色素を用いた SSC の TA 応答のレドックス依存性。

図 2 にヨウ素及びコバルトレドックスにおける SSC の励起キャリアの応答を示す。色素カチオンへの逆電子移動過程への影響を示す色素カチオンの緩和過程 (応答(I)) については影響はなく、一方で、電解液への逆電子移動過程 (応答(II)) コバルトレドックスのほうが緩和が速かった。これは、TiO₂ 中の電子が電解液への逆電子移動によって減衰していく過程を捉えている。したがって、電解液への逆電子移動が促進されていることが明らかになった。

(2) TA 法による SSC の色素の過渡的吸収シフトの原因

SSC 中で色素は、TiO₂ 表面や周囲の電解液の影響を強く受けることが知られている。これまでに、TiO₂ に蓄積された電子や電解液中のカチオンによって形成される電場(Stark 効果)、または電解液中のイオン種との相互作用の影響により、色素の光吸収がシフトすることが報告されている。このように、SSC 中における色素の光吸収変化は、静的なものに加え、動作過程で動的に誘起されるものもあり、未だ不明瞭な点が多い。本研究では、過渡吸収スペクトル(TAS)を用いて SSC 中における色素の光吸収変化を観測し、10 ms にも及ぶ色素の吸収変化を発見した。そして、その機構について考察した。

図 3 に、ルテニウム系色素のついた SSC におけるブリーチ応答 (色素の過渡的な吸収の減少) と色素カチオン吸収を示す TAS を示す。アセトニトリル中では色素のブリーチ応答と色素カチオンの吸収の緩和時間が一致した。これは、電解液の代わりにアセトニトリルのみを封入した場合、電解液側に還元体が存在しないため、色素カチオンは TiO₂ に注入された電子と再結合することで基底状態に戻る。そのため、色素カチオンの緩和と基底状態色素の回復が一致している。一方、ヨウ素レドックスが存在する場合、色素カチオン吸収応答が電解液中の I⁻ により <1 μs で緩和しているにもかかわらず、ブリーチ応答は 10

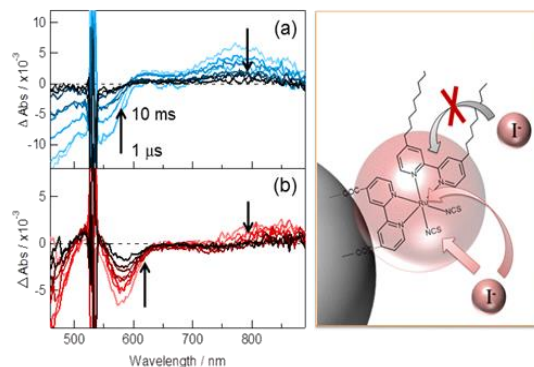


図 3 Ru 系色素を用いた SSC の TAS 応答 ((a)アセトニトリル内、(b) ヨウ素レドックス内)。

ms でも緩和しなかった。このことから、色素は基底状態にあるにも関わらず、吸収変化していることが明らかとなった。また、ブリーチ応答はレッドシフトした。このようなブリーチ応答は、基底状態の色素の吸収スペクトルがブルーシフトした場合に得られる応答に類似する。このことから、色素が基底状態に回復した後、電解液中のイオン種と相互作用し、過渡的に MLCT 吸収がブルーシフトしたことが考えられる。

(3) TEMPO レドックスを用いた SSC の性能低下の原因

SSC の理論的な開放電位(V_{oc})は TiO₂ のフェルミ準位とレドックス種の酸化還元電位との差によって決定される。そのため、従来用いられてきたヨウ素 (I⁻/I₃⁻) レドックスよりも酸化還元電位が高い 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) をレドックスとする電解液が開発され、有機色素を用いた DSSC の V_{oc} の向上に成功している。しかしながら、これまで一般的に用いられてきたルテニウム(Ru)色素と TEMPO レドックスを組み合わせさせた SSC ではほとんど性能が得られないと報告されている。しかし、我々は電解液を封入した DSSC を暗室条件下で 10 日程度保管するエイジングを行うことで、V_{oc} が飛躍的に向上することを見出した。(図 4) そこで、本研究では TEMPO レドックスと Ru 色素を組み合わせさせた DSSC の V_{oc} がエ

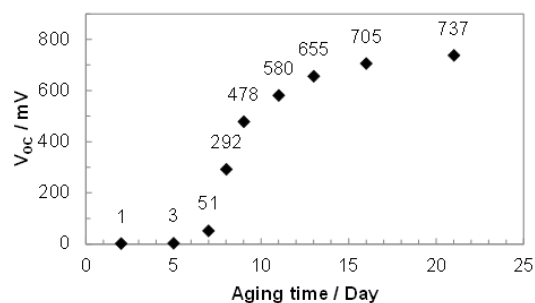


図 4 TEMPO レドックスを用いた SSC におけるエイジングによる Voc の向上。

イジングにより向上する原因を明らかにすることを目的とした。

この V_{oc} の向上が電解液と作用極のどちらのエイジングに起因するものかを明らかにするため、電解液と作用極の一方のみをエイジングした DSSC をそれぞれ作製し、 V_{oc} を測定した。作用極のみをエイジングした DSSC では V_{oc} が 32 mV であったのに対し、電解液のみをエイジングしたものは 649 mV であった。このことから、電解液のエイジングが V_{oc} の向上に寄与していることが明らかとなった。GC-MS によりエイジング前後の電解液組成を比較したところ、エイジング後の電解液に TEMPO を合成する際の出発原料である 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMP) が存在することが確認された。そこで、エイジングしていない電解液に TMP を添加したところ、880 mV という高い V_{oc} が得られた。この結果から TMP が V_{oc} の向上に関係していることが明らかとなった。

(4) 位相差顕微鏡配置を用いた励起キャリアイメージング法の開発

SpecPM の開発のために、LED 光を用いてキャリアを励起して、キャリアの屈折率画像を得ることを最初に試みた。しかし、光励起キャリア分布を観測するには、屈折率変化が十分ではなかった。そこで、光励起キャリアによる屈折率変化のコントラストをつけるために、パターンをもつ光励起を行い、キャリアの変化をイメージングする方法を開発した。(図5) まず、縞状のパターンを試料として用いた TiO_2 膜に照射することで光励起キャリアを生成した。その光励起キャリア

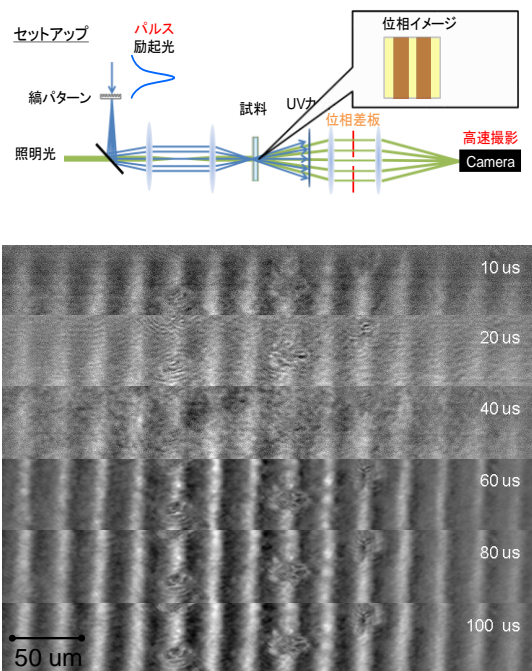


図5 パターン光照射位相差イメージング法。

による屈折率の空間分布を高速カメラによ

る計測により、画像化することに成功した。時間分解能 10ms まで向上させることで、励起キャリアの像を観測することができるようになった。今後この方法を3次元分解能を持たせるための構造化照明法に適用して行く予定である。

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 7 件)

すべて査読あり

(1) Omata, K.; Kuwahara, S.; Katayama, K.; Qing, S.; Toyoda, T.; Lee, K. M.; Wu, C. G. The Cause for the Low Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells with a Combination of Ruthenium Dyes and Cobalt Redox. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (15), 10170–10175.

(2) Omata, K.; Kuwahara, S.; Hosokawa, R.; Nishimura, T.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Katayama, K. Blocking Effect for Carrier Transfer to Triiodide in Alkyl-Functionalized Dyes in Dye-Sensitized Solar Cell. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88* (9), 1308–1313.

(3) Kuwahara, S.; Katayama, K. Distinction of Electron Pathways at Titanium Oxide/Liquid Interfaces in Photocatalytic Processes and Co-Catalyst Effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (36), 25271–25276.

(4) Sato, K.; Ono, K.; Izuishi, T.; Kuwahara, S.; Katayama, K.; Toyoda, T.; Hayase, S.; Shen, Q. The Effect of CdS on the Charge Separation and Recombination Dynamics in PbS/CdS Double-Layered Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Chem. Phys.* **2016**, *478* (SI), 159–163.

(5) Hosokawa, R.; Kuwahara, S.; Katayama, K. Specific Interaction between Dyes and Ions in Dye-Sensitized Solar Cells Observed with Temporal Spectral Shift of Dyes. *J. Photochem. Photobiol. -Chem.* **2017**, *334*, 107–112.

(6) Nishimura, T.; Sohn, W. Y.; Shen, Q.; Kuwahara, S.; Katayama, K. Anomalous Enhancement by Alkylamine of the Dye-Sensitized Solar Cells Using TEMPO Redox. *J. Photochem. Photobiol. -Chem.* **2017**, *346*, 281–286.

(7) YAMAGUCHI, M.; NISHIMURA, T.; SOHN, W. Y.; SHEN, Q.; KUWAHARA, S.; KATAYAMA, K. Optimization of Experimental Parameters for the Performance of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Anal. Sci.* **2017**, *33* (9), 1041–1046.

[学会発表] (計 18 件)

(1) RSC Tokyo International Conference 2015 "The effect of adsorbed dyes on carrier dynamics in dye-sensitized solar cell"

S. Kuwahara, K. Omata, R. Hosokawa, T. Nisimura, S. Qing, T. Toyoda, K. Katayama
(2) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015
"Investigation on dye-ion interaction in dye-sensitized solar cells using transient absorption spectra"
R. Hosokawa, S. Kuwahara, Q. Shen, T. Toyoda, K. Katayama
(3) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015
"Photoexcited carrier dynamics of double-layered PbS/CdS quantum dot sensitized solar cells characterized by transient absorption methods"
K. Sato, S. Kuwahara, K. Katayama, T. Toyoda, Q. Shen
(4) 日本化学会第 96 春季年会 2016
"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"
栗原彰太, 片山建二
(5) 日本化学会第 96 春季年会 2016
"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"
山口光稀, 栗原彰太, 沈青, 豊田太郎, 片山建二
(6) 日本化学会第 96 春季年会 2016
"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"
西村泰成, 栗原彰太, 沈青, 豊田太郎, 片山建二
(7) 32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics 2016
"Distinction between reactive and non-reactive trap states in photocatalytic reactions revealed by transient grating technique"
K. Katayama, S. Kuwahara
(8) SPIE Nanoscience + Engineering, "Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials XV" 2016
"Distinction between reactive and non-reactive trap states in photocatalytic reactions revealed by transient grating technique"
K. Katayama, S. Kuwahara
(9) 日本分析化学会第 65 年会 2016
"変調光誘起位相差顕微鏡の開発"
T. Nisimura, D. Kato, K. Katayama
(10) 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会
"マイクロ周期構造を有する光触媒反応基板の作製" 2016
中島直人, 西村泰成, 山口光稀, 栗原彰太, 孫雲龍, 片山建二
(11) 9th Asian Photochemistry Conference 2016
"Investigation on a Mechanism of TiO₂ Surface Treatment for Solid-state Dye Sensitized Solar Cells"
M. Yamaguchi, S. Kuwahara, Q. Shen, T. Toyoda, K. Katayama
(12) 9th Asian Photochemistry Conference 2016
"Investigation on Aging Effect for Ruthenium-dye Sensitized Solar Cells with

TEMPO Redox Electrolyte"
T. Nisimura, S. Kuwahara, K. Katayama
(13) 9th Asian Photochemistry Conference 2016
"Distinction between reactive and non-reactive trap states in photocatalytic reactions revealed by transient grating technique"
S. Kuwahara, K. Katayama
(14) 日本化学会 第 97 春季年会 2017
"マイクロ周期構造を有する光電極基板の作製"
中島直人, 西村泰成, 山口光稀, 栗原彰太, 孫雲龍, 片山建二
(15) International Conference on Photochemistry (ICP 2017) 2017
"Preparation of photoelectrodes with periodic micro-structure"
Naoto Nakajima, Taisei Nisimura, Miki Yamaguchi, Shota Kuwahara, Woon Yong Sohn, Kenji Katayama
(16) International Conference on Photochemistry (ICP 2017) 2017
"Investigation of photo-excited carrier dynamics in hematite and the effect of surface modifications by advanced transient grating technique"
Woon Yong Sohn, Shota Kuwahara, James E. Thorne, Dunwei Wang, Kenji Katayama
(17) 2017 年光化学討論会 2017
"Charge carrier kinetics in hematite with and amorphous NiFeOx coating in aqueous solution: Dependence on bias voltage"
Woon Yong Sohn, James E. Thorne, Yaohong Zhang, Shota Kuwahara, Qing Shen, Dunwei Wang, Kenji Katayama
(18) Photocatalysis 2 & SIEMME'23 2017
"Distinction between reactive and non-reactive trap states in photocatalytic reactions revealed by transient grating technique"
K. Katayama and S. Kuwahara

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片山 建二 (KATAYAMA, Kenji)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号: 00313007

(2) 研究分担者

栗原 彰太 (KUWAHARA, Shouta)

東邦大学・理学部・講師

研究者番号: 10612658