

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750104  
 研究課題名（和文） 色素-チタニア傾斜組成材料を用いた光合成模倣型光電変換に関する研究  
 研究課題名（英文） Study on photosynthesis-mimic photoelectric conversion using dye-titania compositionally graded materials  
 研究代表者  
 錦織 広昌 (NISHIKIORI HIROMASA)  
 信州大学・工学部・助教  
 研究者番号：00332677

研究成果の概要（和文）：チタニア微結晶薄膜の上に Ti アルコキシドとフルオレセイン色素を含むゾル-ゲル反応溶液をコーティングし、水蒸気処理を行い、色素分散チタニア薄膜を積層した。水熱処理時間の異なる層の多層コーティングによって、色素-チタニア傾斜組成電極を作製した。チタニアの半導体特性および色素との錯体形成により伝導帯下端電位の階段構造が形成され、電子注入および電子輸送を促進し、エネルギー変換効率が向上することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：The dye-titania compositionally graded electrodes consisting of multi-layers were prepared by layering the dye-containing titania gel by the sol-gel coating and controlling steam-treatment of the films. Formation of the differences between the conduction band edges of the neighboring titania layers promoted the electron injection and transport process in the multi-layers. The performance of the working electrodes was improved by the control of the conduction band level.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：色素、酸化チタン、太陽電池、傾斜組成材料

#### 1. 研究開始当初の背景

(1) 色素増感型太陽電池材料の合成と光電変換特性に関する発展的研究

色素増感型太陽電池のような色素とチタニアとの複合材料は、近年国内外で広く研究されているが、熱に弱い色素との複合化を行

うには、焼成後のチタニア微結晶電極表面に色素を吸着させる方法が一般的である。本研究では、チタニア微結晶電極上にゾル-ゲル法により色素を分散させたチタニアゲル層を常温で作製し、後に水熱処理するという独自の方法を用いる。

研究代表者らは以前の研究により、この方法が色素とチタニアゲルとの適度な相互作用とチタニアゲルからチタニア微結晶への効率的な電子移動のために、光電変換に有効であることを見出した。本研究ではチタニア微結晶から色素分散チタニアゲルへと組成を変化させる傾斜材料を用いることによりさらなる可能性を追求する。

#### (2) チタニアゲル-チタニア微結晶の転移過程の物理化学特性へのアプローチ

チタニアが光触媒、光電変換材料として広く研究されているのに対して、酸化チタンの前駆体であるチタニアゲルが結晶化して酸化チタンになる過程における光誘起電子移動や光電変換特性の変化を研究した例はなく、基礎学問として新規に開拓する。

### 2. 研究の目的

#### (1) 新規な色素-チタニアナノ材料の低温合成とその光機能性

チタニア微結晶電極上にゾルーゲル法を用いて有機色素を分子レベルで均一に分散したチタニアゲル層を作製し、さらに水熱処理を行い粒子成長・結晶化させ、色素-チタニア複合層を形成した。この複合層形成を徐々に水蒸気処理時間を短くしながら繰り返し、多層薄膜を作製することにより、チタニア微結晶から色素分散チタニアゲルへと組成が変化した傾斜材料を100°C程度の低温で作製した。この材料を電極とした電気化学測定および分光測定を行い、光誘起電子移動過程を観測することにより、光電変換特性を評価した。特に傾斜組成が電子の逆移動を抑制し、順移動の効率を向上させることに注目した。

#### (2) 色素-チタニア不均一系の光物理化学の基礎研究

色素-チタニア間相互作用を明らかにするため、有機色素は置換基が異なるキサンテン系色素を用い、その効果を系統的に調べた。水熱処理では条件によりゲルのナノ構造の制御が可能であるため、ゲルの構造と色素-チタニア間電子移動特性との関連を調査した。可視光応答型機能材料の創製を視野に入れた一般的な不均一系の光物理化学としての学術的な知見を得ることも目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 色素分散チタニアゲル-チタニア微結晶傾斜組成電極の作製

①ITO 透明電極付きガラス板にチタニウムアルコキシドのゾルーゲル反応溶液をディップコーティングし（購入予定のディップコーターを使用）、400°Cで焼成することによって、チタニア微結晶薄膜を作製した。

②この薄膜上に、チタニウムアルコキシドとキサンテン系色素（フルオレセイン、エオシ

ン、5(6)-カルボキシフルオレセイン、4-アミノフルオレセイン、ローズベンガル）を含むゾルーゲル反応溶液（溶液 A）をディップコーティングすることによって、色素分散チタニアゲル薄膜を作製し100°C、0.1 MPa で20分から120分間水蒸気処理を行った。この操作により色素の多くは脱離するが、下地の微結晶より結晶性は低く色素をある程度分散させた結晶性チタニア薄膜を作製した。

③さらにこの薄膜上に溶液 A をディップコーティングし、上記の水蒸気処理よりも短い時間の処理を行うことによって、チタニア微結晶から色素分散チタニアゲルへと組成が傾斜した薄膜電極を作製した。

#### (2) 電極の電気化学測定

①チタニア微結晶薄膜上に色素としてフルオレセイン(FC)およびエオシン Y(EY)をドープしたチタニア薄膜を作製した。これらを用いた電極 A-FC、A-EY とした。

②チタニア微結晶薄膜上に FC ドープチタニアゲル薄膜を作製し、120 分間処理した後に、さらに同薄膜を積層し 60 分間処理を行い、電極 B-FC とした。チタニア微結晶薄膜上に EY ドープチタニアゲル薄膜を作製し、40 分間処理した後に、さらに同薄膜を積層し 20 分間処理を行い、電極 B-EY とした。

③蛍光分光装置を光源として用いて、電気化学測定装置により作製した電極の光照射下での電流電圧特性および光電流スペクトル測定した。

④光電変換特性に与える色素の置換基およびチタニアゲル層の傾斜組成の効果を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 色素ドープチタニアゲルの水熱処理にともなう伝導帯電位の変化

電極 A-FC および A-EY について色素ドープチタニアゲルに処理を行うとチタニア由来の紫外域の光電流値は20分処理まで増加し、チタニアの結晶化により電子輸送効率が20分処理で改善されることがわかった。図1に電極 A-FC および A-EY の処理時間にともなう可視光照射時の (a) 短絡電流密度および (b) 開放電圧の変化を示す。電極 A-FC では、紫外域の光電流値と異なり、可視域の光電流値（短絡電流密度）は120分処理まで増加し（図1a）、結晶化以外の光電流増加の要因があることが示唆された。処理時間にともない可視域の光電流スペクトルのレッドシフトと開放電圧の増加が観測され（図1b）、錯体形成により色素-チタニア間の電子的相互作用が増強されることがわかった。

電極 A-EY では、処理時間にともなう可視域の短絡電流密度のはっきりとした増加はみられず（図1a）、開放電圧は減少した（図1b）、光電流スペクトルのレッドシフトもみ

られなかった。

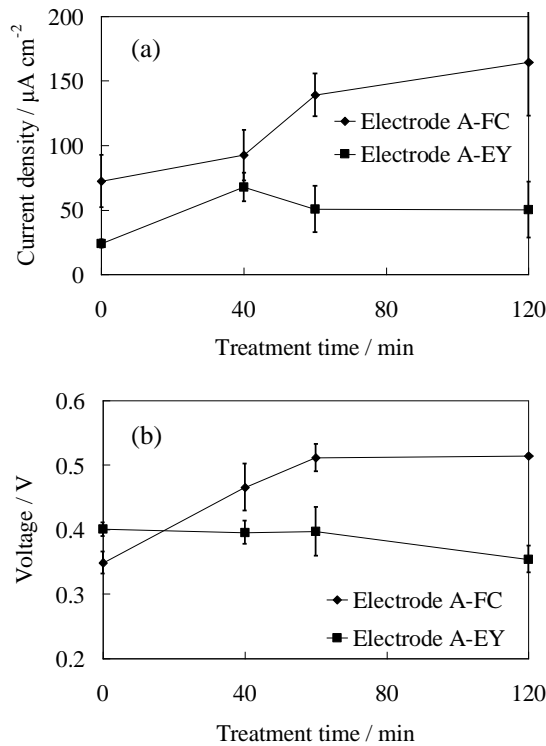


図1 色素ドーブチタニアゲル電極 A-FC および A-EY の処理時間にもなう (a) 短絡電流密度および (b) 開放電圧の変化

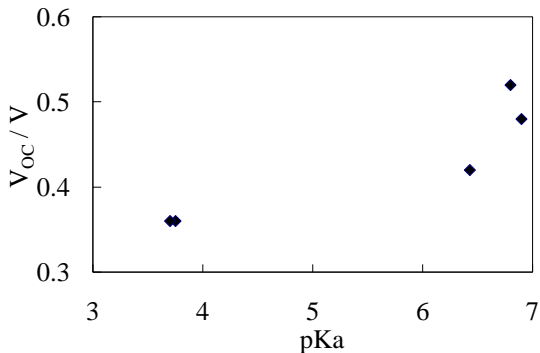


図2 各色素の pKa 値とそれらをドーブチタニアゲル電極の開放電圧との関係

さらに他のキサンテン色素をドーブしたところ、処理時間にもない可視域の光電流値が 60 から 120 分処理まで増加する色素はすべて光電流スペクトルのレッドシフトと開放電圧の増加がみられ、相互作用が増強されると光電流が増加することが示されている。各色素の pKa 値とその色素をドーブした電極の開放電圧の値との関係を図 2 に示した。色素のキサンテン骨格の水酸基のプロトン解離定数は水酸イオンの電子供与性と関係があるため、チタニアとの錯体形成定数とも関係する。pKa 値が大きいくほど電子供与性が高く錯体形成定数も高いとみることができ

る。色素の pKa 値と開放電圧の値との相関関係により、錯体形成によるチタニアの伝導帯のシフトが明らかになった。

色素-チタニア間相互作用が増強されると色素-チタニア間電子注入効率が向上するため、電池としての光電流発生効率が増加すると考えられる。ここで、FC の場合はチタニアとの錯体形成によりチタニア伝導帯電位が負側にシフトしたと考えられる。EY の場合は相互作用が小さいため、チタニアの粒子成長による伝導帯電位の正側へのシフトが予想される。

## (2) 色素-チタニア傾斜組成電極の光電変換特性

伝導帯電位のシフトについてさらに検討するため、処理時間の異なる色素ドーブチタニア層を積層した色素-チタニア傾斜組成電極について光電変換特性を調べ、電位の異なる層への電子移動を検討した。

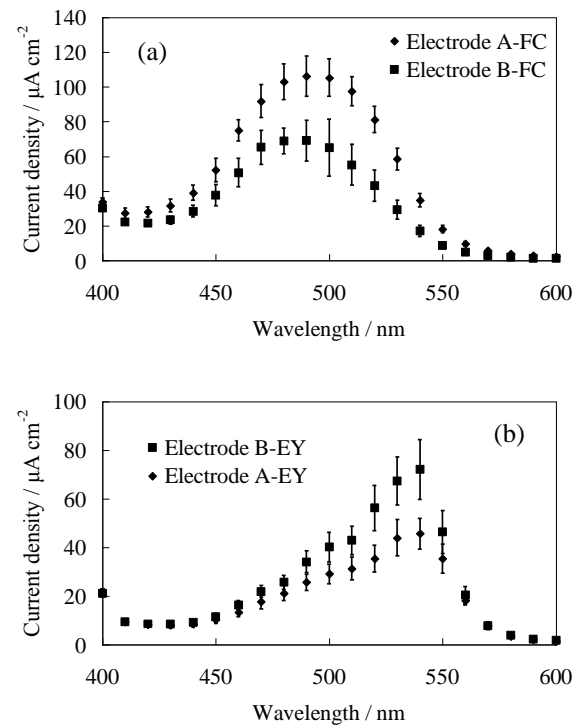


図3 (a) 120 分間処理した電極 A-FC および B-FC、(b) 40 分間処理した電極 A-EY および B-EY の光電流スペクトル

図 3 に電極 A-FC のうち最も高い短絡電流密度を示した 120 分間処理の電極と電極 B-FC、電極 A-EY のうち最も高い短絡電流密度を示した 40 分間処理の電極と電極 B-EY の光電流スペクトルをそれぞれ比較して示す。電極 B-FC の光電変換特性を電極 A-FC と比較すると、FC の吸収帯での短絡電流密度は 30% 程度低いが (図 3a)、電極 B-EY の EY の吸収帯での短絡電流密度は電極 A-EY に比べて 50%

程度大きい(図 3b)。これは、処理時間によりチタニアの伝導帯の電位が変化し、伝導帯の電位が正側にシフトした層へと電子が移動することを示している。

本研究の色素ドーブチタニア電極では、色素-チタニア間だけでなく層界面での電子移動効率も電流発生の重要な因子であることがわかった。

本研究では水熱処理時間を変えた多層コーティングによって作製した色素-チタニア傾斜組成電極の光電変換特性が明らかになった。チタニアの半導体特性および色素との錯体形成により伝導帯下端電位の階段構造が形成され、界面における逆電子移動が抑えられ電子注入およびチタニア中での電子輸送を促進し、エネルギー変換効率が向上した。また、チタニアゲルの水蒸気処理に伴う結晶化とナノ構造の変化および色素-チタニア間相互作用の変化が明らかになり、今までに研究されていない新たな系の光物理化学についての学術的知見を得ることができた。

#### 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 2 件)

- ① Hiromasa Nishikiori, Yohei Uesugi, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, Photo-electric conversion in dye-doped nanocrystalline titania films, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 207, 204-208, 2009, 査読有
- ② Hiroyuki Itai, Hiromasa Nishikiori, Nobuaki Tanaka, Morimobu Endo, Tsuneo Fujii, Enhanced photocurrent in nanocomposite of dye-doped titania gel and carbon nanotubes, Chem. Lett. 37, 940-941, 2008, 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① Rudi Agus Setiawan, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, 色素-チタニア傾斜組成材料による光電変換, 日本化学会 第 90 春季年会, 2010. 3. 26, 東大阪
- ② 錦織広昌, 上杉陽平, Rudi Agus Setiawan, 田中伸明, 藤井恒男, 色素ドーブチタニアゲルの水熱処理にともなう伝導帯電位の変化, 第 28 回 固体・表面光化学討論会, 2009. 11. 21, 京都
- ③ 錦織広昌, 上杉陽平, Gagat Sukmono, 田中伸明, 藤井恒男, 2 種類の色素をドーブしたチタニアゲル薄膜における光電流, 2009 年光化学討論会, 2009. 9. 16, 桐生
- ④ Hiromasa Nishikiori, Yohei Uesugi, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, Influence

of hydrothermal treatment on electron transfer in dye-doped titania gel, XXIV International Conference on Photochemistry, 2009. 7. 21, スペイン

- ⑤ 錦織広昌, 上杉陽平, 田中伸明, 藤井恒男, 色素ドーブチタニアゲルにおける色素-チタニア間電子移動に及ぼす水熱処理の影響, 第 1 回資源・環境対応セラミックス材料/技術研究会, 2009. 3. 16, 野田
- ⑥ Yohei Uesugi, Hiromasa Nishikiori, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, Evaluation of the dye-titania interaction in dye-doped titania films by photocurrent and fluorescence measurements, The 5th Asian Photochemistry Conference, 2008. 11. 2, 北京
- ⑦ 上杉陽平, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, 色素ドーブチタニアナノ結晶における光電子移動, 2008 年光化学討論会, 2008. 9. 13, 堺
- ⑧ Hiromasa Nishikiori, Yohei Uesugi, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, Photo-electric conversion in dye-doped titania nanocrystalline film prepared from refluxed sol, XXII IUPAC Symposium on Photochemistry, 2008. 7. 29, スウェーデン

[図書] (計 1 件)

- ① 錦織広昌, 中央経済社, グリーンテクノロジー, 2009, pp147-182

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

錦織 広昌 (NISHIKIORI HIROMASA)

信州大学・工学部・助教

研究者番号: 00332677