

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18932

研究課題名（和文）半導体・吸着金属錯体界面での励起状態相互作用

研究課題名（英文）Excited-State Interaction at the Interface of Semiconductor and Adsorbed Metal Complex

研究代表者

今堀 博（Imahori, Hiroshi）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90243261

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：太陽電池や光触媒において高いエネルギー変換効率を実現するためには高い光電荷分離効率が必須である。貴金属ナノ微粒子を用いたプラズモンエネルギー変換はそのための有望な手法の一つではあるが、増強効果に限界がある。そこで本研究では、貴金属元素を含む色素と半導体との異種融合界面での光電荷分離に着目した。我々は金原子を含む色素分子が複数のカルボキシ基を介して酸化チタン表面に固定化され、金原子と酸化チタンの直接相互作用を通して超高速の電荷分離が起こることを見出した。この色素増感太陽電池系にさらにドナー分子を導入することでエネルギー変換効率向上に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

色素増感太陽電池では、増感色素の分子設計がエネルギー変換効率を決める重要な因子である。今回、半導体界面での光電荷分離を向上させるために、半導体表面に平行に平面状の増感色素が配向・吸着しても、さらにその上に電子ドナー部位を付加することでエネルギー変換効率を向上できることを学術的に明らかにした。本研究成果は将来的に半導体/増感色素界面材料を光エネルギー変換に利用するための重要な足掛かりになり得る。

研究成果の概要（英文）：In solar cells and photocatalysts, a high photoinduced charge separation efficiency is essential to achieve high power conversion efficiency. Plasmon energy conversion using precious metal nanoparticles is one promising method for this, but there is a limit to the enhancement effect. Therefore, this study focused on photoinduced charge separation at the heterogeneous hybrid interface of a dye containing precious metal elements and a semiconductor. We found that a dye molecule containing gold atoms is immobilized on the surface of titanium oxide through multiple carboxyl groups, and ultrafast charge separation occurs through direct interaction between the gold atom and titanium oxide. By introducing a donor moiety into this system, we were successful in improving the power conversion efficiency.

研究分野：光化学

キーワード：光電荷分離 酸化チタン 貴金属 界面 エネルギー変換 色素増感太陽電池

1. 研究開始当初の背景

太陽電池や光触媒において高いエネルギー変換効率を実現するためには高い光電荷分離効率が必須である。貴金属ナノ微粒子を用いたプラズモンエネルギー変換はそのための有望な手法の一つではあるが、増強効果に限界がある。そこで本研究では、貴金属元素を含む色素と半導体の界面での光電荷分離に着目した。我々は金原子を含む色素分子(図1のAu-B)が複数のCOOH基を介してTiO₂表面に固定化され、金原子とTiO₂の直接相互作用を通して超高速の電荷分離が起こることを見出した (*ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 12460)。そこでこの1原子レベルの直接相互作用に基づく超高速電荷分離のメカニズムを明らかにし、高効率なエネルギー変換への展開を目指した。

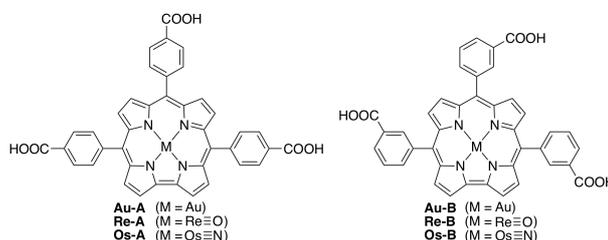


図1 金属1原子を取り込んだコロール色素

2. 研究の目的

ポルフィリンやコロールはピロールが環状に複数縮合した大環状化合物であり、複数のピロール部位が金属原子の配位子として協働的に働くことで金属原子を安定に取り込む。我々はコロールのメソ位アリアル置換基上のメタ位にCOOH基を導入した金コロール(Au-B)と、対応するパラ位にCOOH基を導入した金コロール(Au-A)、Re, Osコロール(Re-B, Os-B)を合成した。それらの色素をTiO₂電極上に吸着させ、色素増感太陽電池(DSSC)として評価すると、Au-Bが大幅にエネルギー変換効率(PCE)を向上させることを見出した(図2)。時間分解過渡吸収測定の結果、Au-Bでは、金原子による速い系間交差(ISC, 1 ps)にもかかわらず、励起一重項状態からTiO₂への超高速電子注入(<100 fs)が起こり、効率よく電荷分離状態が生成することがわかった(図3)。一方、X線光電子分光(XPS)測定により、金原子とTiO₂との直接の相互作用が示唆された。そこで本現象の一般性とメカニズム解明を進め、高効率なエネルギー変換への展開を目指した。

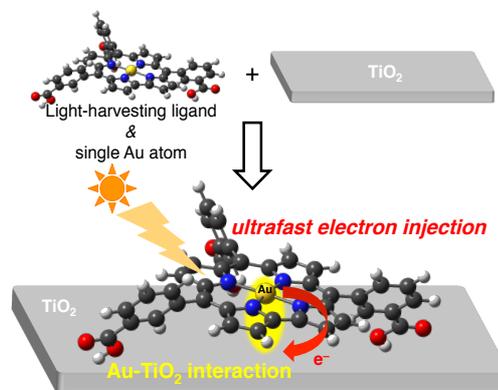


図2 金コロール色素とTiO₂との相互作用が界面での光電荷分離を促進する

3. 研究の方法

目的の色素の合成は市販の化学薬品を用いて行い、構造の同定は種々の分光法で行った。色素増感太陽電池は今堀研究室で作製し、太陽電池特性も評価した。時間分解過渡吸収スペクトル測定は岡山大学山方研究室との共同研究で行った。酸化チタン上の吸着色素の安定化構造の計算は京都大学Daniel Packwood研究室との共同研究で行った。

4. 研究成果

上記のTiO₂表面に複数のCOOH基でAu-B分子が平行に吸着する場合、そのAu-B分子上にさらに電子ドナー分子を導入できれば、界面での電荷結合よりもドナー部位からの電子供与で電荷再結合を抑制でき、エネルギー変換効率を向上できると考えた。そこで、Au-B分子に電子ドナー部位を導入した分子を合成し、色素増感太陽電池を作製した。その結果、エネルギー変換効率の向上に成功した。この結果は時間分解過渡吸収スペクトル測定の結果と一致した。以上の研究成果は光エネルギー変換を目指した異種界面での光電荷分離系を構築する上で貴重な基礎的知見を与える。今後、各電子移動過程を分子設計で最適化できれば、さらなる変換効率の向上が期待できる。

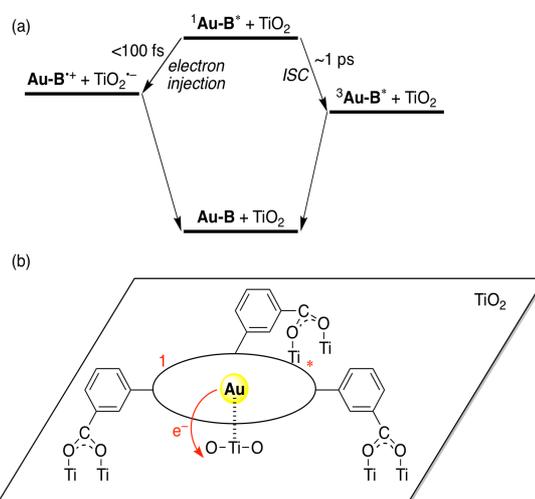


図3 (a)エネルギーダイアグラムと(b)金コロール色素とTiO₂との相互作用の模式図

今後、各電子移動過程を分子設計で最適化できれば、さらなる変換効率の向上が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Guo Qi, Higashino Tomohiro, Adachi Rintaro, Wechwithayakhlung Chayanit, Packwood Daniel, Yamakata Akira, Imahori Hiroshi	4. 巻 2024
2. 論文標題 Suppression of Charge Recombination by Vertical Arrangement of A Donor Moiety on Flat Planar Dyes for Efficient Dye Sensitized Solar Cells	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 e202301661
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cssc.202301661	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ノルウェー	ノルウェー北極大学		