

**立教大学学術推進特別重点資金（立教 S F R）**  
**大学院学生研究**  
**2016年度研究成果報告書**

<b>研究科名</b>	立教大学大学院	理学研究科	化学専攻
<b>研究代表者</b> (2017年3月現在のものを記入)	在籍研究科・専攻・学年	氏名	
	理学研究科・化学専攻・博士課程前期課程2年	森 京介	印
<b>指導教員</b>	所属・職名	氏名	
	理学部・教授	三井 正明	印
<b>自然・人文・社会の別</b>	<input checked="" type="checkbox"/> 自然 ・ <input type="checkbox"/> 人文 ・ <input type="checkbox"/> 社会	<b>個人・共同の別</b>	個人
<b>研究課題</b>	光電流 - 発光顕微計測法を用いた色素増感太陽電池の光電変換機構の解明		
<b>研究組織</b> (研究代表者・共同研究者) ※2017年3月現在のものを記入	在籍研究科・専攻・学年	氏名	
	理学研究科・化学専攻・博士課程前期課程2年	森 京介	
<b>研究期間</b>	2016 年度		
<b>研究経費</b> (1円単位)	(支出金額) 498,829円 / (採択金額) 500,000円		

**研究の概要** (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

本研究では、低コストな次世代太陽電池の一つとして実用化が期待されている色素増感太陽電池 (DSSC) を対象とし、独自のアプローチに基づく基礎研究を推進する。本研究では、独自に開発したレーザー走査光電流-発光顕微分光計測 (SPCM) 法を用いて、色素増感太陽電池 (DSSC) の光電流-発光同時イメージングやサブ $\mu\text{m}$ スケールの局所領域に対する特性評価、ならびに光電変換ダイナミクスの解明を推進する。ピコ秒から秒スケールの太陽電池デバイス内の過渡的挙動を空間分解して観測することにより、従前のマクロ評価法では捉えられなかった DSSC デバイスの光電変換メカニズムを明らかにし、DSSC の高効率化に資する有益な学術的知見を提供することを目指す。

**キーワード** (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[ 色素増感太陽電池 ] [ 光電変換過程 ] [ 顕微計測 ]

## 研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

これまで、色素増感太陽電池 (DSSC) に対し様々な研究が行われており、特に光増感剤による酸化チタンへの電子注入や、電解液による色素カチオンの還元 (色素再生) といった光電変換過程の研究が数多く行われてきた。そして、フェムト秒過渡吸収法により fs から ps オーダーで起こる高速な電子注入過程の存在や、発光を観測する間接的な電子注入過程の研究では、100 ps 以上で起こる遅い電子注入の存在が明らかにされてきた。このように、電子注入過程は何桁にも及ぶ不均一な過程であることが知られている。しかしながら、デバイス環境で発光する吸着色素がどの程度の割合で存在しているか、又それらがどのような時定数で光電変換を行っているかはまったく明らかにされていない。そこで、本研究では、*cis*-bis(2, 2'-bipyridyl)-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II) (Ru455) および、2-Cyano-3-[5''-(9-ethyl-9*H*-carbazol-3-yl)-3',3'',3''',4-tetra-*n*-hexyl-[2,2',5',2''5',2''']-quarterthiophen-5-yl]acrylic acid (MK-2) を光増感剤として作製した 2 つの色素増感太陽電池 (DSSC) に対し、レーザー走査光電流-発光顕微計測 (SPCM) 法を適用し、光電流と発光生成のそれぞれあるいは両方に関与する色素数や電子注入速度定数および色素再生速度などの空間分解評価を行い、それらのパラメーター間の微視的相関の解明に取り組んだ。Ru455 は高変換効率を与える光増感剤として知られる Ru 錯体のモデル系であり、かつ発光量子収率が 5% 程と高く、発光と光電流の同時計測に適した光増感剤である。MK-2 は希少金属を含まない色素であり、高効率を示す増感剤として知られている。

DSSC のある局所領域に対して SPCM 測定を行った結果、MK-2 では励起速度を増加させるにつれて光電流と発光強度が比例して増加するのに対し、Ru455 ではともに飽和していく挙動が観測された。これら挙動を、速度論モデルを構築し解析を行うことで、光電流からは光電流生成に寄与する色素数 ( $N_C$ )、発光からは発光生成に寄与する色素数 ( $N_P$ ) と、それら吸着色素の電子注入速度定数を定量評価した。また、Ru455 からは更にそれぞれの吸着色素の色素再生速度定数 ( $k_{reg}$ ) を決定した。その結果、Ru455 では、 $N_P$  が  $N_C$  と同程度、又はそれ以上であるのに対し、MK-2 では全吸着色素のうち 26% 程度が発光していることが明らかとなった。また、それぞれの発光生成に寄与する色素は数百 ps 以上の遅い電子注入を行っていた。その電子注入収率は、Ru455 では 1 に近い値となり、MK-2 では 0.6 程度であった。このように、電子注入の遅い色素が、少なからず存在していることが、この方法論を通じ初めて明らかとなった。この発光する吸着色素の割合を低下させることで、更なる光電変換効率の向上が期待される。MK-2 において、全吸着色素が、光電流生成のみ行くと仮定した場合、光電流値は 11% 程度上昇すると考えられる。電解液や浸漬溶液の組成を変えることで、遅い電子注入を行う吸着色素数が低下するような DSSC デバイスの作製法を検討することが、SPCM 法により可能である。このような遅い電子注入を行う色素の存在は、多孔質酸化チタン層/色素単分子膜/電解液の接合界面にメソスケールの不均一構造が空間全域にわたって存在する DSSC の内部構造に起因すると推測される。また、量子計算では、酸化チタン表面への吸着形態により色素のエネルギー準位が変化することが明らかとなっている。Ru455 は 2 つの吸着部位であるカルボキシル基を有しており、その 2 つの吸着部位が酸化チタン表面へ吸着することで、高速な電子注入過程を達成している。対して、一方の吸着部位のみが吸着した吸着形態では、LUMO のエネルギー準位が深くなり、電子注入のドライビングフォースが低下することで、発光していると推測される。MK-2 も同様に、吸着が不完全である場合に、遅い電子注入を行うと考えられる。また、Ru455 の色素再生速度定数は、光電流生成に寄与する色素と発光生成に寄与する色素で、異なる値が得られた。電子注入速度定数と同様に、光電流生成に寄与する吸着色素がより大きい値を示した。

**研究成果の概要 つづき**

DSSC では電子注入・電子拡散・電荷再結合・還元などの素過程が非常に不均一な半導体/色素/電解液界面で競合して起こることや共吸着物質が半導体界面の電子状態に影響を与えることなど、様々な因子（パラメーター）が複雑に関連して DSSC の変換効率に影響を及ぼすため、未だに不明な点も多く存在している。しかし、本研究で光電流と発光を同時計測し、サブマイクロメートルスケールで素過程の速度定数を定量評価することが可能となった。この方法論は、DSSC に用いる増感色素が既存か新規かに関わらず、あらゆる DSSC デバイスに適用が可能であり、得られる情報はすべて新しい知見として位置づけることができる。今後は、DSSC の構成要素（増感色素、半導体膜、電解質、共吸着物質など）が最適な組み合わせとなる条件を、SPCM 法を用い模索し、また DSSC のみならず、有機薄膜太陽電池や有機無機ペロブスカイト太陽電池などの次世代太陽電池にも適用させていく。

**研究発表** (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①~④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① 雑誌論文

"Methodology for Discriminating Between Competitive Photophysical Processes in Photoblinking: Application to the Fluorescence Blinking of Single Dye Molecules Adsorbed on  $\text{TiO}_2$ ", M. Mitsui, A. Unno, K. Mori, *Chem. Lett. accepted for publication*

④ その他 (学会発表)

[1] 2016 年 9 月 2016 年光化学討論会 (東京都)

タイトル「レーザー走査光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の吸着色素数及び光電変換過程の空間分解分析」○森京介・三井正明

[2] 2016 年 9 月 2016 年分子科学討論会 (兵庫県)

タイトル「レーザー走査光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の光電変換過程の不均一性の解明」○森京介・三井正明

[3] 2016 年 11 月 第 6 回 CSJ 化学フェスタ (東京都)

タイトル「レーザー走査光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の光電変換過程の空間分解分析」○森京介・小林令奈・三井正明

[4] 第 35 回固体表面化学討論会 (北海道)

タイトル「光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の空間分解分析」  
○三井正明・森京介