

氏名(本籍地)	砂原賢二(長野県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6805号
学位授与年月日	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Inhomogeneous Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells (色素増感太陽電池における不均一な電子移動ダイナミクス)

主査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副査	筑波大学教授	博士(理学)	石橋孝章
副査	筑波大学教授	工学博士	中谷清治
副査	筑波大学准教授 (連携大学院)	博士(工学)	古部昭広

論 文 の 要 旨

本論文は、全8章から成り立っている。以下に各章の要点をまとめる。

第1章では、序論として、実用化が期待されている色素増感太陽電池の動作原理、研究開発における課題、その中で特に反応素過程に関するこれまでの研究例を示し、それらを受けて、本論文の狙いが、励起状態の色素から半導体電極への電子注入過程に見られる不均一な反応特性の起源の解明であることを述べている。本研究の特徴として、電子注入過程のダイナミクスを、量子効率として定量的に理解するため、フェムト秒からナノ秒という幅広い時間領域において高精度に観測することが重要であり、不均一性を考慮した電子移動反応モデルに基づく数値計算による解析から、反応を支配するパラメーターを特定することが重要であると主張している。

第2章では、実験手法の説明として、本研究で利用した時間分解分光システム、太陽電池デバイス評価システム、および測定サンプル作製法について詳細を示している。分光システムは本研究のため既存のものに改良を加え、測定試料の工夫も踏まえた上で、上述のような、広い時間範囲で反応速度と収率を定量評価できるものに仕上げている。特に、実デバイス計測を実現した拡散反射型分光システムの実験の結果は、著名な雑誌に掲載されこれまでに数多く引用されている(A. Furube, Z. Wang, K. Sunahara, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6614-6645)。

第3章では、新たに考案した不均一な電子移動ダイナミクスを数値計算するための反応モデルについて説明している。溶液中の2分子間の非断熱的電子移動反応の速度を、電子ドナーとアクセプターの電子的カップリング強度、反応前後の自由エネルギー変化、分子内および溶媒の再配向エネルギーなどから説明するマーカス理論を拡張し、ドナー(励起状態の色素)、あるいはアクセプター(半導体中のアクセプター準位)間のエネルギーに不均一分布を導入したモデルをそれぞれ構築した。電子カップリングに不均一性があるモデルもあわせて、3つのモデルを提案している。

第4章では、代表的な色素増感太陽電池について、高速な電子注入色素と非電子注入色素が共存することを、速度論として定量的にかつデバイスの光電変換量子収率と対応づけて明らかにしている。これは、不均一性による光電変換効率の限界を明解に示す貴重な実験データとして、原著論文(K. Sunahara et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 22084-22088)に発表されている。

第5章では、色素増感 TiO₂ 電極における不均一な電子移動ダイナミクスの原因について検討を行っている。電子移動ダイナミクスをフェムト秒からナノ秒までの幅広い時間領域で定量的に観測することで、ダイナミクス全体における反応速度の分布を評価可能にしている。さらに、半導体電極中の電子密度依存性、電解液中の Li⁺濃度の変化、Ru 錯体とポルフィリンの違いについて、ダイナミクスへの影響を評価している。得られた実験結果を今回提案したモデルによる計算結果と比較することで、反応モデルの妥当性および不均一性の原因について検討している。この結果、特にドナーのエネルギー分布を考慮したモデルにおいて、不均一性の標準偏差 0.3 eV を用いた時に実験結果との良い一致が得られた。これらを受けて、色素増感太陽電池のデバイス性能の向上には、この分布を出来る限り小さくする取り組みが重要と提案している。

第6章では、TiO₂ 多孔質膜上に吸着させた色素分子間におけるエネルギー移動反応について、時間分解分光測定による反応ダイナミクスの検討を行い、電子移動反応への影響を明らかにし、色素/半導体界面における光反応のより詳細な解明を試みている。Ru 錯体を用いた色素増感太陽電池について、フェムト秒過渡吸収分光を用いて、過渡吸収の偏光違方性の時間変化を測定した。その結果、分子間におけるエネルギー移動反応が、数 10 ピコ秒の時間領域で起こること、つまり、エネルギー移動反応と電子移動反応が競争して起こっていることがわかった。一方、同様の試料について、時間分解蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光のダイナミックストークスシフトが観測された。これは色素の励起状態のエネルギーの安定化の存在を示し、ドナーである色素のエネルギーに分布を生じる原因の一つであることが示された。

第7章では、ポルフィリン増感 SnO₂ 電極における電子注入ダイナミクスへの電子カップリングの影響を検討している。SnO₂ 電極は TiO₂ に較べて低い伝導帯下端と小さい伝導帯状態密度をもつため、電子移動速度が遅くなる。そのため、ドナーのエネルギー分布の影響は小さくなると予想され、TiO₂ の場合と比べてより容易に色素間の比較が出来る。中心金属の有無、吸着基の共役性の異なる数種類のポルフィリン増感 SnO₂ 電極における電子注入ダイナミクスの評価を行い、ポルフィリン色素間の比較を行った。また観測されたダイナミクスとモデルとの比較を行い、不均一性について検討を行った。その結果、中心金属の有無による励起色素の電子状態の違いは、電子注入速度全体を変化させる一方、その分布には影響しないことがわかった。前述の SnO₂ の特徴から、エネルギーの影響は考えにくく、電子カップリングの影響があることが示唆される。そこで電子カップリングの不均一を考慮した反応モデルによる解析を行い、その結果、実験データをよく再現できた。このような電子カップリングの不均一を生じる原因として、ドナー/アクセプター間の距離あるいは電子移動に伴う反応障壁の高さのばらつきの影響を詳細に考察している。

第8章では、全体を総括している。本研究の成果は、電子注入素過程の理解とそれを応用したデバイスの発展を結びつける役割を担うことができるとともに、今後様々な界面電子移動反応を利用するシステムにおいても、さらなる素過程の理解の助けになると述べ、論文を締めくくっている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文では、実用化間近になってきている低コスト有機次世代太陽電池の色素増感太陽電池の電子注入反応機構を、超高速分光を駆使して、詳細に解明している。現在、色素増感太陽電池の太陽光エネルギー変換効率は 1cm 角のラボデバイスで12%程度であるが、更なる高効率化、高耐久化、大面積化などが課題となっている。電子注入反応機構の解明は、特に光電変換過程の量子収率を高くするために重要な知見となる。

砂原賢二氏は、独自の視点として、界面電子移動反応の不均一性に着目した。ナノ微粒子からなる半導体電極に吸着した増感色素分子は、界面構造の不均一性や、電解液雰囲気不均一性、増感色素間の相互作用の不均一性から、ひとつひとつ環境が大きく異なる反応場に置かれており、その結果、反応速度として5桁にも渡る広い分布を示すことを突き止めた。更に、反応ダイナミクスとデバイス性能(光電変換量子収率)の関係性を精密に明らかにした。これは、フェムト秒およびナノ秒の過渡吸収分光測定を、実デバイス測定に耐えうるよう、自身のアイディアで改良した結果である。

さらに反応ダイナミクスの定量的な解析のため、マーカス理論を拡張した数値計算モデルを考案し、主要な不均一性の起源とエネルギー不均一の大きさを特定することに成功した。その物理化学的意味づけとして、増感色素同士の相互作用、電解液中イオンによる制電的相互作用、色素の配向と半導体表面の不均一性に由来する電子ドナーとアクセプターの距離の多様性などについて議論している。機構の解明として、これまでの当研究分野における国内外の研究グループと比較し、その進歩性は十分高く、極めて価値の高い論文であると評価できる。

〔最終試験結果〕

平成 26 年 2 月 17 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。