

【序】色素増感太陽電池は、クリーン、軽量、カラフルという特徴を持っており、次世代の代替エネルギーのひとつとして注目を集めている。Gretzel らのはじめの色素増感太陽電池の発表<sup>1</sup>以来、実用化に向けた数多くの研究がなされており、以下のようなプロセスで光電変換されることが明らかにされている。

- ① 色素分子の光による励起。
- ② 励起状態から  $\text{TiO}_2$  電極の伝導帯への電子移動。
- ③  $\text{TiO}_2$  伝導帯から透明電極への電子移動。

一方、現段階の最大光電変換効率はおよそ10%程度と小さく、実用化に向けた最大の課題点と言える。変換効率向上をめざし、太陽エネルギーを吸収する色素分子、色素分子から電子を受け取る電極の開発と様々な試みがなされている。しかしながら、この課題点を根本的に解決するには光電変換プロセスの電子状態の理解が必要である。光電変換効率のコアプロセスは②であり、電子が励起状態からどのような過程を経て電荷分離状態を形成しているかを解明すれば、効率化へ向けた色素分子開発の指針となる。そこで、我々は電子スピン共鳴法による研究を開始した。励起状態から電荷分離状態が生成される過程において、電子スピン共鳴で観測可能な開殻構造が期待される。その電子スピンのダイナミクスを調べれば、光電変換プロセスの情報を得られる可能性がある。同様の実験結果が、系間交差効率の低いと言われている xanthene について秋山らによって報告されている<sup>2</sup>。系間交差効率の高い色素分子を用いた場合、励起三重項状態を経過していくのか否か、そしてその場合の光電変換効率はどのようになるのか興味深い。そこで我々は、系間交差効率の良いと言われている eosin-Y (図1) を色素分子とし、その  $\text{TiO}_2$  ナノパウダーとの吸着体を作成し、その時間分解 ESR を使用して照射後のスピンダイナミクスを調べた。eosin-Y の 1-propanol 溶液も測定し、eosin-Y 単体時のスピンダイナミクスを比較することにより、光電変換特性とスピンダイナミクスとの相関を調べた。

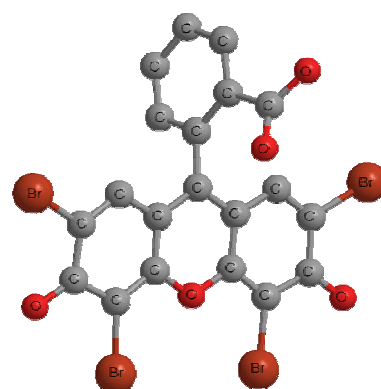


図 1. Eosin-Y の分子構造。

【実験】色素分子の eosin-Y は市販のものをエタノール溶液から再結晶により精製して使用した。また  $\text{TiO}_2$  ナノパウダーは、真空下で 3 時間加熱 ( $100^\circ\text{C}$ ) することにより、表面に吸着していると酸素分子を除去し、真空下で eosin-Y の 1-propanol 溶液 ( $\sim 1\text{mM}$ ) を加え、一晚攪拌して  $\text{TiO}_2$  ナノパウダーの表面に eosin-Y を吸着させた。

Bruker E580 スペクトロメーターにより、レーザー照射直後からの時間分解 cw- 及び pulsed-ESR スペクトルを測定した。レーザー光には、Continuum 製 minilite II の Nd:YAG レーザーの 2 倍波 ( $532\text{nm}$ ,  $\sim 5.0\text{mJ}$ ) を使用した。またパルスレーザーと Stanford DG535 パルスジェネレータを使用して同期させた。

【実験結果】図1に eosin-Y のレーザー励起 1500ns 後の時間分解 ESR スペクトルを示す。スペクトルは三重項状態に特徴的なゼロ磁場分裂によるパターンを示し、光励起後に、系間交差により三重項状態を経由していると理解できる。この場合のスピンハミルトニアンは、

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_0 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}, \quad (1)$$

とあらわすことができる。ここで、 $\mu_B$ ,  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{B}_0$  はそれぞれ、ボーア磁子,  $\mathbf{g}$  テンソル, セロ磁場分裂テンソル, スピン演算子, 磁場ベクトルである。上記を用いてスペクトルシミュレーションを行った。その結果を図2に示す。実測をよく再現していることが分かる。またシミュレーション使用したパラメータは以下の通り,  $\mathbf{g} = (2.01, 2.01, 2.01)$ ,  $|D| = 0.068 \text{ cm}^{-1}$ ,  $|E| = 0.02 \text{ cm}^{-1}$  で、過去のシミュレーションデータ<sup>3, 4</sup>と矛盾が無い。

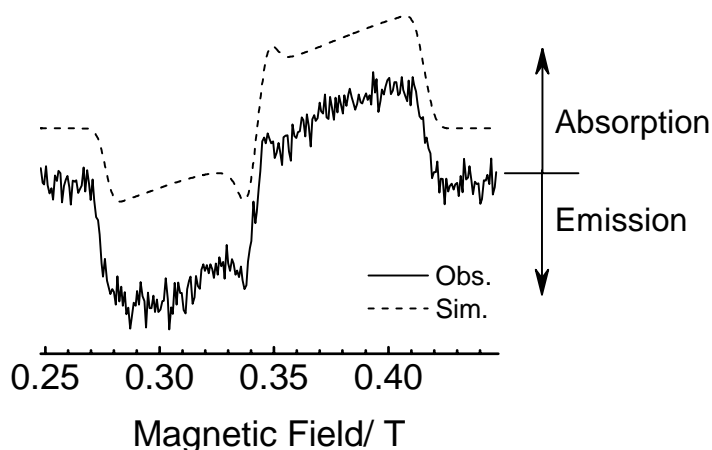


図2. レーザー照射 1500ns 後の eosin-Y / 1-propanol 溶液における時間分解 ESR スペクトル。実線は実測のスペクトル, 破線はシミュレーションスペクトル。

また, eosin-Y 溶液のパルス ESR

により, 緩和時間  $T_1$ ,  $T_2$  を測定するとそれぞれ  $138.4 \mu\text{s}$ ,  $277.7 \text{ ns}$  と十分に長く, 太陽電池構造体においても励起三重項状態を経由するか否かの議論が時間分解 ESR による可能になるものと期待される。

当日は,  $\text{TiO}_2$  に吸着させた eosin-Y の時間分解 ESR スペクトルから, スピンダイナミクスと光電変換プロセスについて詳細に議論する予定である。

<sup>1</sup> B. O'Regan and M. Graetzel, *Nature*, **353**, 737-740 (1991).

<sup>2</sup> K. Akiyama, S. Hashimoto, S. Tojo, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, and T. Majima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3591-3594 (2005).

<sup>3</sup> E. van Faassen, S. Weber, K. Laukenmann, G. Kothe, and Y. K. Levine, *Chem. Phys. Lett.*, **235**, 83-88 (1995).

<sup>4</sup> D. H. Harryvan, W. H. Lubberrrhuizen, E. V. Faassen, Y. K. Levine, and G. Kothe, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 190-196 (1996).