

1D20

酸化チタンナノ微粒子膜に吸着した色素からの遅い電子注入ダイナミクスと効率

(¹産総研、²シャープ) ○加藤隆二¹・古部昭広¹・福家信洋²・小出直城²

【序】 界面電子移動反応は反応物理化学の対象として興味の対象とされているだけでなく、色素増感太陽電池や光触媒など有用な光機能性デバイスの最も重要な初期過程である。色素増感太陽電池において光電変換を担う部分は、酸化チタンナノ微粒子からなる多孔質膜に色素分子を吸着させた色素増感電極である。最高性能を示す色素としてはブラック色素とよばれる Ru-ターピリジン錯体が報告されている。これまで我々はこの電子注入過程について特に電子注入効率に注目し、過渡吸収分光法によって研究を進めてきた[1]。

図1に励起緩和過程と電子注入過程の簡単なスキームを示す。これまでの超高速分光の研究では、色素の MLCT 励起によって生じる未緩和の一重項状態からは 100 fs 以下で超高速電子移動が起こり、競争的に発光性の三重項励起状態へ緩和し、そこからピコ秒時間域での電子注入が起こるとされてきた。最近、発光計測からナノ秒時間領域で“遅い”電子注入が起こるとの報告もあるが、効率全体に占める割合などに関して議論が続いている。つまり、電子注入反応の全体像がつかめておらず、効率を支配している因子が明確になっていない、という状況にある。そこで、超高速過程と遅い過程を統一的一にかつ系統的に計測する研究が必須となる。最近我々はサブナノ秒時間分解能での過渡吸収・発光計測の技術を確立した。この技術を活かして上記の課題解明を進めている。今回はブラック色素におけるナノ秒の“遅い”電子注入過程を直接観測し、同時に三重項励起状態の定量計測を行うことで、電子注入過程の全体像を明らかにすることを目指した。

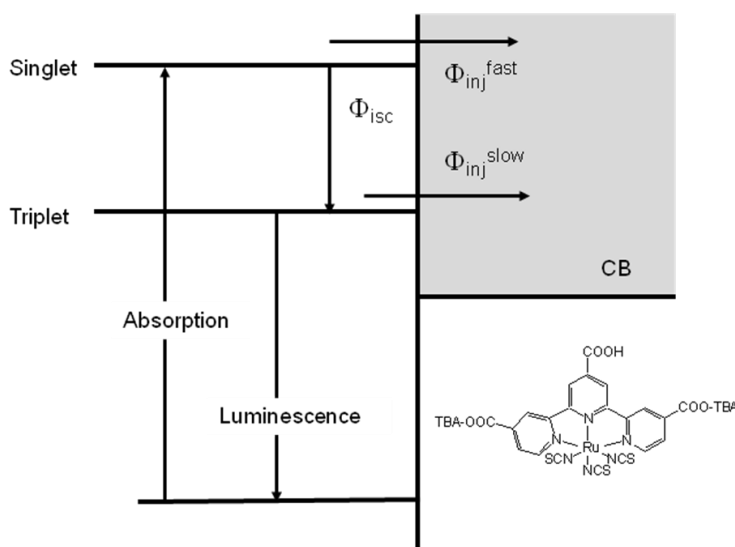


図1 色素増感電極における励起緩和・電子注入過程

【実験】 粒径 20 nm 程度の酸化チタンナノ微粒子を焼結させたナノ微粒子膜表面に、増感色素(ブラック色素:Ru 錯体)を化学吸着させた色素増感電極を試料に用いた。過渡吸収と同じ時間分解能(500 ps)で発光の時間減衰を計測できるサブナノ秒レーザーを用いた計測システムを用いた。励起波長は 532nm とした。

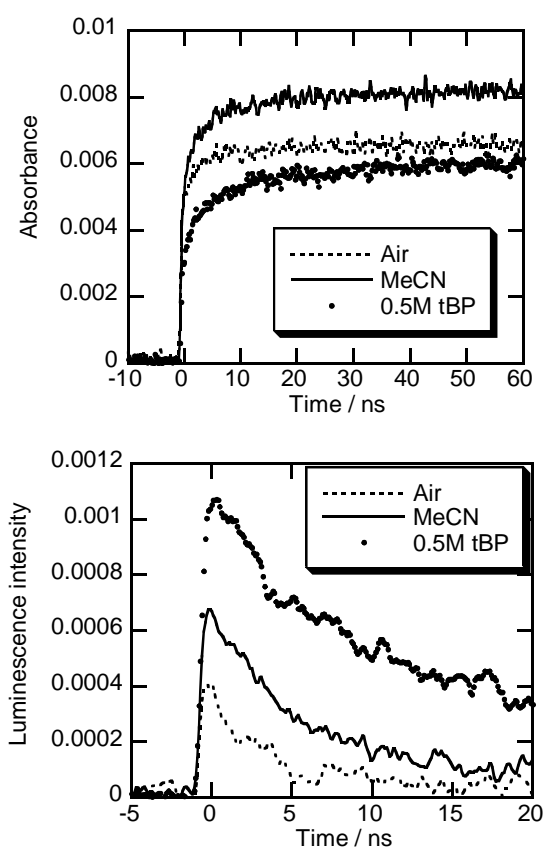


図2 過渡吸収(上)、発光(下)の時間変化

和過程の存在が示唆され、そのため三重項状態への緩和収率が低くなり、発光強度に影響を及ぼすと考えている。

また、時定数を詳細に調べてみると、過渡吸収は時間分解能より速い成分(一重項からの電子注入に対応)に加え、二つの指数関数(例えば tBP 溶液中では 6 ns と 35 ns)によるフィットが可能であり、その時定数を使って発光減衰も説明できる。しかし、過渡吸収の立ち上がりでは速い時定数成分が支配的であり、これが電子注入速度であると考えられることができる。つまり、発光で観測される遅い時定数成分は、注入に寄与していない三重項励起分子寿命に対応する。

これらの結果より、電子注入効率は、フェムト秒域での超高速緩和過程と、電子注入に寄与できない分子の存在によって決められていることがわかった。前者は表面準位への電子移動と再結合、後者は表面にエネルギー的な不均一分布が存在し、その中でエネルギー的に不利な分子が注入に寄与できないと考えることが妥当である。

【謝辞】 本研究の一部は経済産業省から新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)の委託により実施したものであり、関係各位に感謝する。

【参考文献】 1. Katoh, R. et al., *Cood. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1195. 2. Katoh, R. et al., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 20738

【結果と考察】 図2(上)は過渡吸収の測定結果である。過渡吸収は 750 nm の色素カチオンに由来する信号を測定しているため、信号強度は電子注入効率に比例する。これまでの研究で電子注入効率は試料周りの溶媒環境に大きく依存することがわかっている[2]。実際には図に示すように空気中に比べ、アセトニトリル中で効率が上昇し、tBP (4-tert-butylpyridine)の添加によって大きく減少する。これは溶媒や添加物によって酸化チタン伝導帯のエネルギー準位が変化するためであると考えられている。

図2(下)は発光寿命の結果である。発光強度も環境に大きく影響を受けているが、空気中よりも電子注入効率が高いアセトニトリル中で発光強度が大きくなっている。つまり、発光強度は電子注入効率を反映していない、ということがわかる。発光の始状態である三重項励起状態は近赤外領域の過渡吸収によっても計測できる。これらの結果より、一重項励起状態から基底状態への超高速緩和過程の存在が示唆され、そのため三重項状態への緩和収率が低くなり、発光強度に影響を及ぼすと考えている。