

レーザー走査光誘起電流顕微計測法の開発と色素増感太陽電池への適用

(静岡大院理¹, 静岡大理²) 河野祐也¹, 三井正明²

Development of laser scanning photo-induced current microscopy and its application to dye sensitized solar cells.

(Shizuoka Univ.) Yuuya Kawano and Masaaki Mitsui

【序】 有機-無機半導体接合界面における電子移動を分子レベルで詳細に理解することは、基礎科学のみならず、次世代太陽電池の一つとして期待されている色素増感太陽電池 (DSSC) や光触媒材料の高効率化においても重要である。これまでの膨大な研究から、有機-無機半導体系の界面電子移動にはフェムト秒からミリ秒に至る広範な時間スケールで起こる電子移動過程の存在が確認されており、高い不均一性を有する系として広く認識されている。このような不均一性の高い系に対する実験的アプローチとして、アンサンブル平均を排除することが可能な単一分子蛍光分光 (SMFS) 法が有効であり、近年、SMFS による界面電子移動の研究が多数報告されている [1]。しかしながら、SMFS では蛍光を通じて間接的に電子移動過程を捉えるため、観測される分子は非常に遅い電子移動を起こすものに限定されている。そこで本研究では、SMFS 法と並列計測が可能であり、相補的な情報を取得する (超高速電子移動を起こす分子を捉える) ことが期待される光誘起電流顕微計測 (PICM) 装置を開発し、実際に DSSC に対して適用することで動作確認や性能評価を行った。

【装置概要と試料作製】 図 1 に開発した PICM の概略を示す。励起光源は波長 633 nm の He-Ne レーザーを用い、直線偏光で水浸対物レンズ (60×, NA = 1.2) に入射し回折限界 (スポット径 ca. 320 nm) まで集光して試料に照射した。試料への焦点合わせは CMOS カメラにより散乱光を観測することで行った。DSSC セルに流れる短絡電流をピコアンメーターで計測し、アクチュエーター付き XY ステージに設置したスキャンレンズ ($f = 180$ mm)

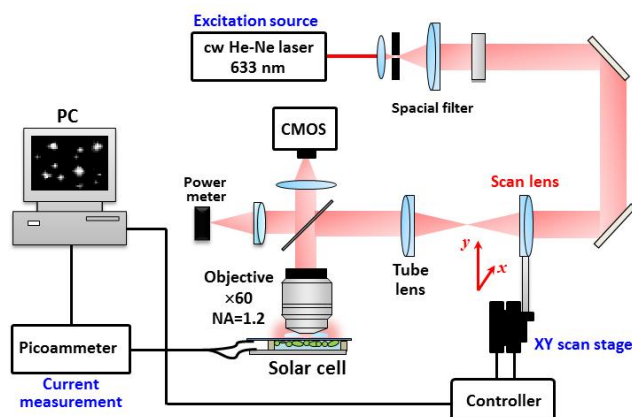


図 1 レーザー走査光誘起電流顕微 (PICM) 装置の概略

の 2 次元走査と同期させることで、最大で $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ の領域の光誘起電流イメージを取得できるようにした。DSSC 試料の作製では、ITO 薄膜 ($10 \Omega/\text{cm}^2$, 厚さ 300 nm) 付きカバーガラス上に TiO_2 分散溶液 (粒径: 約 9 nm) を滴下・スピコートし、 150°C で 30 分間焼結することで TiO_2 薄膜 (膜厚: 約 150 nm) を基板上に作製した。さらにこの基板上に 2 mM Ru 錯体色素 (Black dye, 図 2a) のエタノール溶液を $5 \mu\text{l}$ 滴下して TiO_2 表面に色素を化学吸着させ、色素吸着 TiO_2 電極基板を作製した。このように TiO_2 光電極基板にカバーガラスを用いることで、開口数が 1 を超える対物レンズによる回折限界条件での光照射を可能にした。この基板と白金ペーストを焼結させた FTO ガラス基板によってヨウ素電解質液を挟み込んで封止し、最終的に DSSC (図 2b) とした。測定時における電流取り込み積算時間はピコアンメーターのノイズがほぼ最小となる 166 ms に設定した。この条件で作製した DSSC 試料のバックグラウンド電流を測定すると、電流値の変動幅は ± 0.8 nA (FWHM) であった。

【結果と考察】 開発した PICM 装置を用いて、作製した DSSC (図 2b) の発電層端領域の光誘起電流イメージを測定した例を図 2c に示す。イメージから、色素は TiO₂ 膜にほぼ均一に吸着していることがわかる。この図 2c を光電変換効率 (IPCE) のイメージに変換したものが図 2d である。作製した DSSC の IPCE は観測した領域では約 0.02 % とほぼ一定であり、この値は

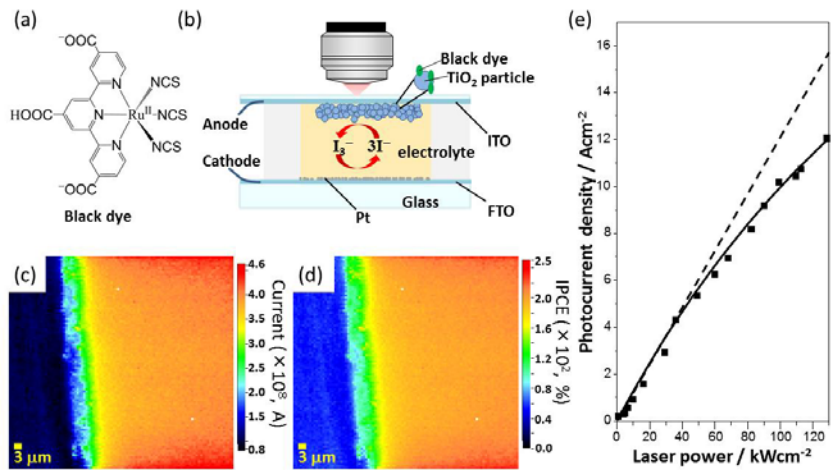


図 2 (a) Black dye の構造, (b) DSSC の概略図 (c) 励起強度 120 kW/cm² で観測した電流イメージ, (d) 励起強度 120 kW/cm² で観測した IPCE イメージ, (e) 短絡電流密度の励起光強度依存性 (実線; 式(1)によるフィット曲線)

既報のおよそ 1/4000 と非常に小さな値であった。これは DSSC に照射した光子密度が非常に高いため、単位時間に色素から TiO₂ ナノ粒子に注入される電子の数が増え、それらのほとんどが酸化された状態にある化学種 (例えば、色素カチオンや I₂⁺) へ電子移動してしまうためと考えられる[2]。次に DSSC の短絡電流密度の励起光強度 (I) 依存性を調べた (図 2e)。 I の増加とともに短絡電流密度 (R) が次第に飽和していくことが確認された。そこで R が飽和するときの励起光の光子密度を I_{sat} 、飽和短絡電流密度を R_{∞} とし、

$$R = R_{\infty} \frac{I/I_{\text{sat}}}{1 + I/I_{\text{sat}}} \quad (1)$$

の関係式を用いて図 2e のプロットをフィットしたところ、 $R_{\infty} = 42.3 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ 、 $I_{\text{sat}} = 3.2 \times 10^5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ が得られた。この R_{∞} の値から単位時間・単位面積あたりに検出された電子の総数 N_{tot} を、 I_{sat} のときの励起速度と IPCE の積から 1 分子当たりの単位時間に検出された電子の数 (N_{mole}) を求め、これらの比 ($N_{\text{tot}} / N_{\text{mole}}$) をとることで最終的に Black dye の TiO₂ への吸着密度を見積もると $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ が得られた。この値は既報の値 ($1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$) [3] と良く一致しており、本研究で開発した PICM 測定によって妥当な実測値が得られていることが分かった。ここで得られた N_{mole} ($4.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) は DSSC の発電のワンサイクルの時定数に相当すると考えられ、DSSC サイクルの律速段階となっている TiO₂ から電極への電子の拡散過程の時定数を反映しているものと推測される。通常の DSSC ではこの過程はミリ秒から秒のオーダーであり、TiO₂ の膜厚に依存することが知られている[4]。今回の試料で時定数が一桁以上速いのは、本研究で作製した DSSC の TiO₂ の膜厚が通常の DSSC に比べ 1/100 程度であるため、電子がより短い時間で電極へ到達できたためと考えられる。以上の得られた知見をもとに、今後、DSSC サイクルを大幅に高速化させる条件の検討を進め、吸着色素の超低密度化と SMFS との並列計測化の実現を目指す。

【参考文献】

- [1] Y. Wang, X. Wang, S. K. Ghosh, H. P. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1479 (2009).
- [2] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12693 (2002).
- [3] M. K. Nazeeruddin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993).
- [4] 「色素増感太陽電池の最新技術」 荒川裕則企画監修, シーエムシー, 2007