

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

(立教大院理) ○森京介・三井正明

Elucidation of heterogeneous photon-to-current conversion dynamics in dye-sensitized solar cells using scanning photocurrent and photoluminescent microscopy

(Rikkyo Univ.) ○Kyosuke Mori, Masaaki Mitsui

【序】酸化チタン (TiO_2) 表面に吸着した色素分子の光誘起電子移動は、色素増感太陽電池 (DSC) の光電変換のキーププロセスであり、フェムト秒からピコ秒オーダーで起こる超高速過程であることが知られている[1]。一般に、色素分子の輻射過程はこの過程よりも遥かに遅いため、色素の発光量子収率 (Φ_{PL}) は限りなくゼロと予想されるが、実際には色素- TiO_2 のみから成る系や DSC の実デバイス系に至るまで明瞭な発光が観測されている[2,3]。この事実は、色素の電子注入過程に大きな不均一性があることを示唆しているが、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や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分かっていない。本研究では、高空間分解能なレーザー走査光電流-発光顕微計測装置 (SPCM) を DSC デバイスに適用し[4]、光電流と発光の励起速度依存性を、色素の基底状態 (S_0)、励起状態 (S^*)、カチオン状態 (S^+) を考慮した三準位モデルに基づき解析を行った。これにより、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間の微視的相関を初めて明らかにすることに成功した。

【実験】顕微計測用 DSC の作製：ITO 薄膜付きカバーガラス上に TiO_2 コロイド溶液をスピコートして焼結し、得られた基板を $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})^{2+}$ (Fig.1) 色素の EtOH 溶液に、室温条件下で一日浸漬させた。その基板と白金付き対向電極でヨウ素電解質液を封止することで顕微計測用 DSC 試料を作製した。

SPCM 計測：励起光に 478 nm ピコ秒パルスレーザーを用い、対物レンズによって回折限界 (スポット面積: $1.36 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$) まで集光させ、試料基板上的任意の領域に照射し、同一箇所に対してレーザーパワーを段階的に変化させながら、光電流と発光強度の時間変化、発光スペクトル、発光寿命を並列測定した。同様の測定をセル中の異なる箇所に対して繰り返し行い、DSC 特性パラメータの統計分布やそれらの間の相関プロットを得た。

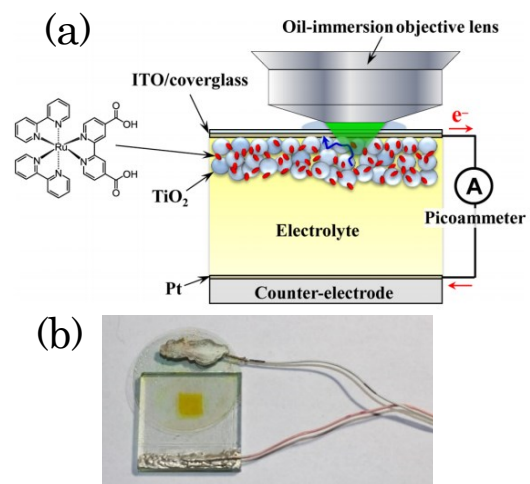


Fig. 1 (a) Schematic of the SPCM setup. $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})^{2+}$ dye-sensitized solar cell device with a TiO_2 /ITO-coated cover glass photoelectrode, dedicated to submicrometric a SPCM measurements, and (b) image of a DSC cell for SPCM.

【結果と考察】 Fig.2 に示すように DSC のある局所領域に対して顕微計測を行った結果、励起速度を増加させるにつれて光電流と発光強度がともに飽和していく挙動が観測された。それらの飽和挙動を、Fig.3 に示す三準位モデルに基づいて解析を行った。DSC 中の励起色素 S^* は、から、酸化チタンへの電子注入 (k_{inj})、もしくは輻射過程 (k_r)、無輻射過程 (k_{nr}) を経て基底状態 S_0 に戻る。電子注入により生成した色素カチオン S^+ は、ヨウ素イオンにより還元 ($k_{reg}[I^-]$) されるか、または注入電子との電荷再結合 ($k_{cr}[e^-]$) により、 S_0 状態に戻る。この三準位の速度論モデルから得られる理論式を用いて実測データをフィットし、光電流および発光生成に寄与する色素数 (光電流: N_C 、発光: N_P) と色素カチオンの減衰速度定数 (光電流: k_{s^+} 、発光: k'_{s^+}) をそれぞれ決定した (Fig.2)。その結果、光照射領域中に存在する吸着色素のうち、発光している色素の割合はどの測定箇所においても 1%程度にとどまり、ほとんどの吸着色素が光電流生成だけに寄与していることが分かった。また、 $Ru(bpy)_2(dcbpy)^{2+}$ は輻射速度定数が $10^6 s^{-1}$ 程度と小さいため、発光している色素であっても高い電子注入効率 ($\Phi_{inj} > 0.7$) を持つことが分かった。これは Ru 錯体が高い変換効率を与える一因になっていると考えられる。さらに興味深い結果として、 N_C と k_{s^+} には負の相関 ($r = -0.67$)、 N_P と k'_{s^+} には正の相関 ($r = +0.85$) が観測された。 N_C がより大きい箇所では、 S^+ がより高密度で生成するため、 Γ の局所濃度低下が起こりやすくなる。そのため、 k_{s^+} ($k_{reg}[I^-]$ の項) が小さくなり、 N_C - k_{s^+} 間の負の相関が説明される[4]。このとき、 N_P がより小さい箇所 (すなわち、 N_C がより大きい箇所) において、 k'_{s^+} が小さくなることも説明できる。すなわち、 N_P がより大きい (N_C がより小さい) 箇所ほど Γ の局所濃度低下が抑えられ、その結果、 k'_{s^+} の増大し、 N_P - k'_{s^+} 間に強い正の相関が観測されたものと解釈される。以上のことは、光電流と発光の並列顕微計測を行うことにより、初めて得られた知見である。

[1] Benko, G.; Kallioinen, J.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundstrom, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 489.

[2] Bai, Y.; Zhang, Y.; Zhang, M.; Wang, P. *Langmuir* **2011**, *27*, 4749.

[3] McNeil, I.; Ashford, D.; Luo, H.; Fecko, C. *J. Phys. Chem C* **2011**, *116*, 15888.

[4] Mitsui, M.; Kawano, Y.; Mori, K.; Wakabayashi, N. *Langmuir* **2015**, *31*, 7158.

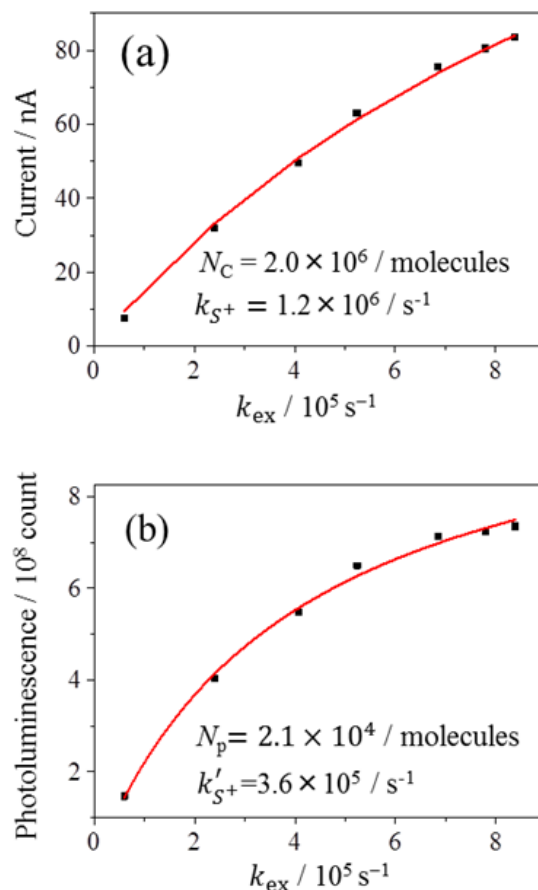


Fig. 2 The excitation rate dependence of (a) photocurrent and (b) photoluminescence intensity.

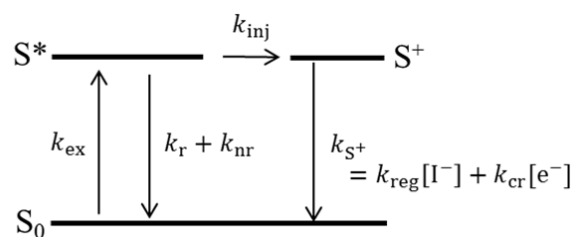


Fig. 3 Schematic of a three-state model.