

ナノ微粒子半導体膜-色素吸着系での電子注入効率 ：半導体依存性

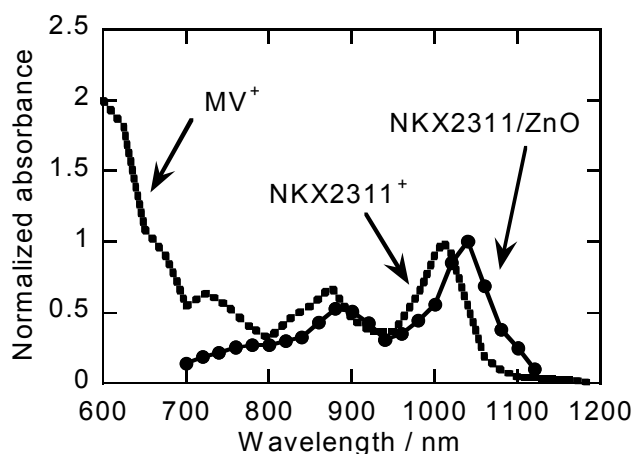
○加藤隆二¹、古部昭広¹、原浩二郎¹、吉原利忠¹、玉城喜章^{1,2}、村井美紀¹、
藤橋岳³、高野真吾³、村田重夫¹、荒川裕則¹、立矢正典¹
(¹産総研、²NEDO、³住友大阪セメント)

[序]

コロイドを焼結させて形成されるナノ微粒子半導体膜に吸着した分子の光誘起電子移動反応は、不均一な環境での光化学反応を理解する上での興味深い系であるばかりでなく、色素増感太陽電池などの応用面でも重要な系として注目されている。我々は電子注入効率と注入ダイナミクスについて研究を進めている。いままで、電子注入効率については、吸着した分子の光励起によってナノ微粒子半導体膜へ注入された電子による光吸収を測定し、そこから電子注入効率の相対的値を見積もってきた。昨年は酸化亜鉛上に様々な色素を吸着させた系を対象に、相対的な電子注入効率と電子注入反応に関するエネルギーギャップ依存性について検討した[1]。今回、電子注入効率の絶対値を見積もり、また、六種類の半導体について電子注入効率を比較したので報告する。

[電子注入効率の絶対値]

電子注入反応によって、色素の酸化体と伝導電子が生成する。このどちらか一方の吸光係数がわかっていると、過渡吸収分光を用いて電子注入効率の絶対値を見積もることができる。図1に我々が色素増感太陽電池用に開発した[2]クマリン系色素 NKX-2311 をメチルビオローゲン(MV^{2+})と共存させた溶液の過渡吸収スペクトルを示す。NKX-2311 のみ 532 nm の光で励起すると、励起一重項状態から MV^{2+} へ電子移動反応が起こる。そのため、励起後 100 ナノ秒程度の時間領域では、NKX-2311 の酸化体とメチルビオローゲンの還元体(MV^+)の吸収スペクトルが得られる。報告されている MV^+ の吸光係数と比較することで、NKX-2311 酸化体の 1040nm での吸光係数を $6000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ と見積もることができた。色素をナノ微粒子膜に吸着させた系において過渡吸収スペクトルを測定した(図1)。励起光強度を測定することで電子注入効率を 0.8 ± 0.2



と見積もった。高効率太陽電池として利用されていることから予想されていたことではあるが、このような界面電子移動反応では、非常に高い効率で電子注入が起こっていることを明らかにすることができた。

図1 溶液中のメチルビオローゲン/NKX2311 (点線) と酸化亜鉛吸着系 (実線) の過渡吸収スペクトル

また、酸化亜鉛においては、すでに他の多くの色素において電子注入効率の相対値を決定してあるので[1]、今回の結果を用いて、各色素系の電子注入効率と各色素の酸化体の吸光係数を見積もることができる。

〔電子注入効率の半導体依存性〕

電子注入効率を酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ジルコニウムにおいて比較した。色素には色素増感太陽電池として最も高い効率を示す Ru 錯体 (N3) を用いた。532nm のレーザーパルスで励起し、生成する N3 色素酸化体の過渡吸収信号を測定した。図 2 に N3/酸化チタンの電子注入効率の励起光強度依存性を示す。電子注入効率が励起光強度とともに減少していることがわかる。これは、レーザーパルスの初期に注入された電子が伝導帯のエネルギーレベルを上げ、パルスの後半では電子注入が抑制されることによるものと考えている。

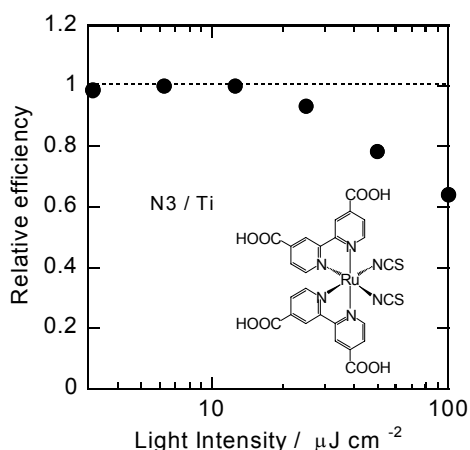


図 2 N3/酸化チタンにおける電子注入効率の励起光強度依存性

励起光強度を十分に低くした条件で、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ジルコニウム系において電子注入効率を測定した。図 3 に電子注入効率を自由エネルギー変化 $-\Delta G$ に対してプロットした。N3 色素の酸化電位に励起エネルギーを加えたエネルギーを励起状態の酸化電位とし、半導体膜の還元電位（伝導帯の底のエネルギーに対応）との差を電子注入過程における自由エネルギー変化 $-\Delta G$ とした。

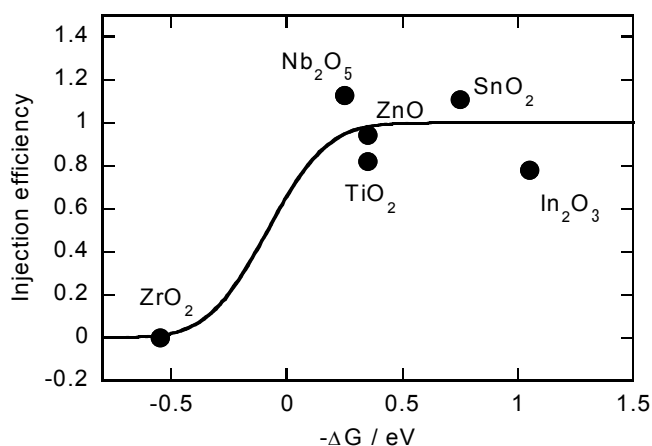


図 3 電子注入効率の $-\Delta G$ 依存性

$-\Delta G$ が正、つまり色素の LUMO レベルが伝導帯の底よりも高い位置にある場合、電子注入はほとんど収率 1 で起こることがわかる。

また、図中の実線は以前報告した、色素分子の分子内振動の効果と、吸着サイトの不均一性を考慮した電子注入モデル[1]の結果であり、実験結果をよく説明している。詳細は当日議論する。

[1] R. Katoh, A. Furube, K. Hara, S. Murata, H. Sugihara, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12957-12964 (2002).

[2] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **77**, 89-103 (2003).