

平成21年6月22日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750020
 研究課題名（和文） フェムト秒顕微拡散反射分光システムの開発と光機能デバイスへの応用
 研究課題名（英文） Development of femtosecond microscopic diffuse reflectance spectroscopy system and its application to photo-functional devices
 研究代表者
 古部 昭広（FURUBE AKIHIRO）
 独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員
 研究者番号：30357933

研究成果の概要：

本研究では、実際の動作環境に限りなく近い状態、しかも光散乱の強い光機能デバイスにおける、光誘起高速反応を時間的・空間的に分解して測定するための、フェムト秒顕微拡散反射分光システムを作製し、それを光触媒および色素増感太陽電池デバイスに応用し、反応機構の解明を行った。光触媒粉末においては、系統的な実験により活性と電荷寿命の良い相関が得られた。色素増感太陽電池に関しては、実際のデバイスの過渡吸収測定に成功し、解放電圧条件での顕微過渡吸収測定を行い電解液が電子移動反応に及ぼす効果を明らかにできた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	0	1,700,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	300,000	3,000,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：超高速分光、顕微鏡、光機能デバイス、過渡吸収、フェムト秒レーザー、太陽電池、光触媒、光散乱体

1. 研究開始当初の背景

近年、光エネルギーの有効利用の重要性が強く認識され、光触媒を用いた水の分解による水素発生技術や太陽電池技術の基礎的研究・実用化研究が強く進められている。この

様な光機能デバイスの高効率化には、その原理、つまり光誘起化学反応の理解が不可欠である。そのために、高速で進む反応を直接観察することが重要になるため、近年短パルスレーザーを用いた時間分解過渡吸収分光手法による反応初期過程の研究が多数報告さ

れている。

しかし、これらの研究では分光実験を行いやすいように、実際のデバイスの一部、あるいは測定しやすい様調整したモデル試料を測定している。デバイスの反応性は試料の合成方法、作成方法に非常に敏感であり、また、効率を上げるために様々な化学的処理が施されている。その結果、できあがったデバイスは実際には非常に空間的に不均一な構造、特性を有する。このような実際のデバイスで起こる反応はモデル系の反応とは異なる。

こういった不均一性を評価する、つまり、位置依存性として反応過程を観察するために、空間分解能を持たせた時間分解分光法が必要となってきた。

2. 研究の目的

本研究代表者はこれまでに、時間分解能 <200 fs、空間分解能 XY 平面 500 nm の透過型開口プローブ過渡吸収顕微鏡、時間分解能 <200 fs、空間分解能 XY 平面 10 μm ・Z 方向 600 μm の多光子励起過渡吸収顕微鏡を開発しているが、これらの装置には、実際のデバイスに多い光散乱材料を扱えないという欠点があった。

本研究では、この問題を解決するため、顕微鏡下の試料に集光照射した時に拡散反射光として戻ってくる光を検出する新しいタイプの過渡吸収顕微鏡を開発し、実際の光機能デバイス・材料における光反応初期過程を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

—装置開発について—

拡散反射光は入射光より空間的に広がるため測定光学系、光検出系の高効率化と高感度化が必要になる。開口数の大きいレンズ、増幅光検出器を導入した。

—試料について—

対象として、光触媒材料、色素増感太陽電池、および有機薄膜太陽電池を扱った。現実の材料・デバイスを測定するため、材料開発、デバイス開発で成果を上げている専門家から、信頼性の高い試料の提供を受けた。実際の反応を理解し、特にデバイスとして高効率化を達成するために何が必要かを提示することを目指した。

4. 研究成果

2007年度は、フェムト秒拡散反射過渡吸収分光システムを新たに構築し、紫外～可視光励起下で、粉末試料の過渡吸収スペクトルを測定できるようにした。検出器の高感度化によって検出光強度の低下をカバーした。時間分解能については、試料の厚さや、励起波長の効果を検討し、数 100fs の分解能が十分得られていることを確かめた。実デバイス（太陽電池および光触媒）のモデル系において、基礎的な反応ダイナミクスデータを取得し、学会や論文で発表を行った。

2008年度は、いくつかの光触媒粉末および色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池の測定を行った。可視光応答性光触媒粉末においては、系統的な実験により活性と電荷寿命の良い相関が得られた。色素増感太陽電池に関しては、実際のデバイスの過渡吸収測定に成功し、解放電圧条件での顕微過渡吸収測定を行った。電解質溶液が光-電流変換効率に及ぼす効果を明らかにした。

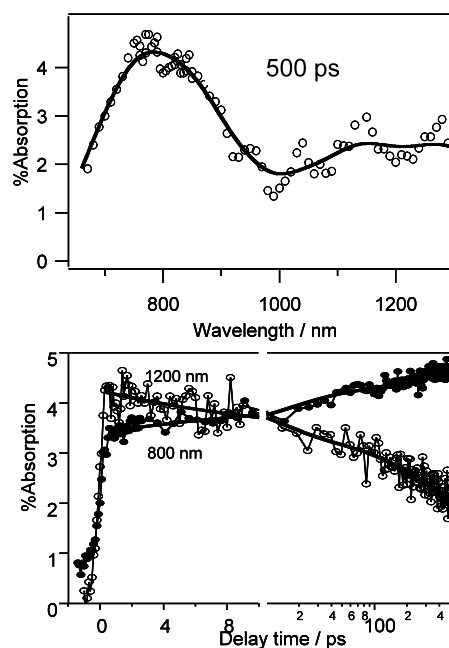


図. 色素増感太陽電池の拡散反射過渡吸収スペクトルおよび励起色素（1200 nm）および酸化色素（800 nm）の吸収バンドの時間変化。電解液に依存して反応速度・収率が変化し、デバイス性能の低下の原因が確かめられた。

時間分解・空間分解蛍光イメージング法によって色素増感太陽電池において問題になっている色素会体の励起状態ダイナミクスの検討を行った。実際にミクロンサイズの粒子が観測され、これらの粒子からは電子移動反応がほとんど起こっていないことが確

かめられた。有機薄膜太陽電池の材料について、界面電荷分離過程のダイナミクスの空間的不均一性を明らかにすることが出来た。

以上の研究結果を、以下に示す学術論文および学会にて発表し、積極的に成果発信を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Yoshiaki Tamaki, Kohjiro Hara, Ryuzi Katoh, M. Tachiya, Akihiro Furube, 'Femtosecond visible-to-IR spectroscopy of TiO₂ nanocrystalline films: Elucidation of the electron mobility before deep trapping', *The Journal of Physical Chemistry C*, accepted (DOI: 10.1021/jp901833j). 査読有
- ② Zhong-Sheng Wang, Nagatoshi Koumura, Yan Cui, Masabumi Takahashi, Hiroki Sekiguchi, Atsunori Mori, Toshitaka Kubo, Akihiro Furube, and Kohjiro Hara, 'Hexylthiophene-functionalized carbazole dyes for efficient molecular photovoltaics: Tuning of solar-cell performance by structural modification', *Chemistry of Materials*, 20, 3993–4003 (2008), 査読有
- ③ Tomoaki Yago, Yoshiaki Tamaki, Akihiro Furube, and Ryuzi Katoh, 'Self-Trapping Limited Exciton Diffusion in a Monomeric Perylene Crystal as Revealed by Femtosecond Transient Absorption Microscopy' *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 4435–4441 (2008), 査読有
- ④ Tomoaki Yago, Yoshiaki Tamaki, Akihiro Furube, Ryuzi Katoh, 'Imaging of Exciton Absorption in Perylene Crystals by Femtosecond-Laser Scanning Microscopy', *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 1400–1403 (2008), 査読有
- ⑤ 加藤隆二、古部昭広「高感度過渡吸収分光法による酸化チタン光触媒反応機構の解明」*光化学*, 38, 166-173 (2007), 査読無

[学会発表] (計 14 件)

- ① 古部 昭広, 原浩二郎, 甲村 長利, 加藤 隆二, Xiaotao Hao, Craig Lincoln, Trevor Smith「高機能化カルバゾールを用いた色素増感酸化チタン膜のピコ秒蛍光顕微鏡観察」*応用物理学関係連合講演会*, 2009年4月1日、筑波大
- ② A. Furube, N. Koumura, K. Hara, R. Katoh, and M. Tachiya 'Ultrafast transient absorption study on electron injection process in dye-sensitized solar cells' *Solar'09*, 2009年1月11日, Luxor
- ③ Akihiro Furube, Kohjiro Hara, Nagatoshi Koumura, Ryuzi Katoh, Xiaotao Hao, Craig Lincoln, and Trevor Smith, 'Time-Resolved Fluorescence Microscopy of Dye-Sensitized TiO₂ Films with Hexylthiophene-Functionalized Carbazole Dyes' 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2008年12月17日, 神戸
- ④ Steffan COOK, 古部 昭広, 加藤 隆二「過渡吸収分光法を用いた有機薄膜太陽電池における電荷分離過程の研究」*高分子討論会*, 2008年9月25日、大阪市立大学
- ⑤ 古部昭広, Luchao Du, Zhong-Sheng Wang, 甲村長利、原浩二郎、加藤隆二、立矢正典「拡散反射型フェムト秒過渡吸収分光法による色素増感太陽電池デバイスにおける電子注入過程の評価」*光化学討論会*, 2008年9月11日、大阪府立大学
- ⑥ 古部 昭広「太陽光利用環境デバイスのナノ構造における超高速電子移動過程の解明」*環境・生体に関わる物理・化学の研究會*, 2008年7月5日、琉球大学
- ⑦ 古部昭広, 佐藤知絵, Steffan Cook, 加藤隆二「フェムト秒過渡吸収顕微鏡による有機導電性薄膜における電荷分離過程の不均一性評価」*応用物理学関係連合講演會* 2008年3月27日、日本大学(船橋)
- ⑧ Akihiro Furube, Tomoaki Yago, Yoshiaki Tamaki, and Ryuzi Katoh 'Transient Absorption Microscopic Study on Exciton Dynamics and Imaging in Organic Crystals' *Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience*, 2008年11月23日、Hyundai Hotel (Gyeongju)
- ⑨ Akihiro Furube, Yoshiaki Tamaki, Kohjiro Hara, Ryuzi Katoh, and M. Tachiya 'Femtosecond visible-to-IR spectroscopy of TiO₂ nanocrystalline films: Dynamics of UV-generated charge carrier relaxation and electron-injection from gold

nano-dots' SPIE Symposium on
NanoScience + Engineering, 2007 年 8
月 28 日、San Diego Convention Center

〔図書〕（計 1 件）

古部昭広「ナノデバイス界面での超高速電子移動の解明と制御」高分子表面・界面分析法の新展開 第 26 章 p.359-371（シーエムシー出版、2009）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ：

<http://staff.aist.go.jp/akihiro-furube/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古部 昭広 (FURUBE AKIHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フ
ロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：30357933

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし