

ラマン散乱による N719 色素の酸化チタン表面上における分子運動性の調査

(静大院・工) ○周藤要、昆野昭則、杉田篤史

序

色素増感太陽電池は次世代の環境への負荷の少ないクリーンな太陽光発電システムとして注目されている。色素増感太陽電池の基本構造は、有機色素が多孔質性酸化チタン表面に吸着した複合体であり、その基本的な動作原理は色素により吸収された光エネルギーが酸化チタンへと移動することによるものと考えられている。そのため有機色素分子の酸化チタン多孔膜への吸着挙動がエネルギー変換効率に大きな影響を与えている。理想的には、酸化チタン表面上を有機色素分子が単分子膜を形成し、くまなく吸着している状態を形成することであるが、どのように吸着されているかについてはまだ明確にされていない。本研究ではこの目的を解決するために、有機色素分子の吸着した酸化チタン多孔質の共鳴ラマン散乱スペクトルを調査する。

実験

増感用色素分子としてルテニウム錯体の 1 種である Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) (N719) を使用した。多孔質酸化チタンとの複合化は次の手順により行った。まず、ガラス板にペースト状の酸化チタンをコートして加熱乾燥させる。続いて、その基板をエタノール溶媒の色素溶液に浸すことで色素吸着させる。基板を色素溶液に浸す時間を調整することで酸化チタン上に吸着する色素量を調整した。発振波長 514.5 nm の Ar⁺レーザーを励起源として試料に照射し、ラマン散乱光を分光器により波長分解し、CCDカメラにて検出した。

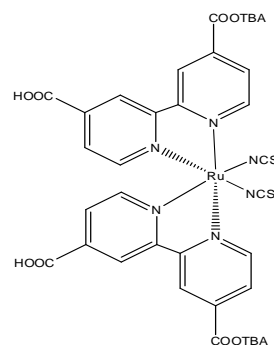


図 1. N719 の構造式 (TBA=(C₄H₉)₄N)

結果と考察

図 2 は各吸着時間での酸化チタン上の N719 のラマンスペクトルを示す。いずれのスペクトルも最も強度の大きい 1550 cm⁻¹の信号で規格化させた。

表 1 は、N719 の各ラマンスペクトルに帰属する振動の型を示す[1]。それぞれのピークを各々の振動の型に帰属すると、1040 cm⁻¹のピークはビピリジル部分の環伸縮、1300 cm⁻¹付近のピークはビピリジル部分の環間の

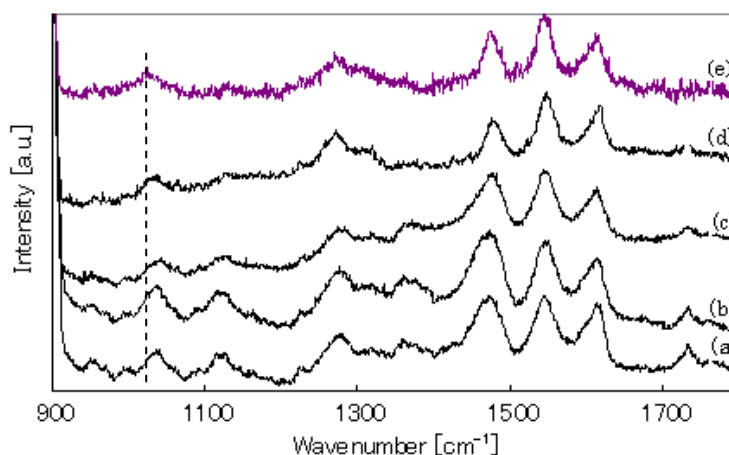


図 2. 様々な吸着時間の TiO₂ 上の N719 のラマン散乱スペクトル; 色素吸着時間は(a)1分、(b)5分、(c)10分、(d)120分である。比較のために(e)粉末状態の N719 のラマン散乱スペクトルを示す。

C-C伸縮及びカルボキシル基のC-O伸縮、 1480 cm^{-1} 、 1550 cm^{-1} 及び 1620 cm^{-1} のピークはピピリジル部分のC=C伸縮であると考えられる。図3、4は吸着時間に対する 1140 cm^{-1} 、 1740 cm^{-1} のそれぞれのラマン散乱信号強度の時間変化を示す。いずれも最も強度の大きな 1550 cm^{-1} の信号強度で規格している。この2つの信号は吸着時間とともに減少した。 1140 cm^{-1} の信号はTBAに由来しているものであり、この信号が減少することはTBA部分が解離したことによるのであろう。測定データ点数が現在のところ十分ではないが、この結果よりTBAの解離は数十分で完了している。 1740 cm^{-1} の信号はカルボキシル基のC=O結合によるものであり、この信号の減少時間は 1140 cm^{-1} の信号の減少時間とほぼ一致している。この結果はTBAが解離し、カルボキシル基がカルボキシラート結合へと変化したことによるものであろう。 1360 cm^{-1} の信号はTBA中のC-H結合によるものであろう。この信号も 1140 cm^{-1} や 1740 cm^{-1} の信号と同様に、10分程度で消えている。これはTBAの解離過程を反映していると考えたと上述の解釈と矛盾しない。

ピピリジル環のラマン信号については次の2点が観測される。 1040 cm^{-1} 付近のラマン振動周波数ピークの吸着時間変化について、酸化チタン上のN719のピークはN719粉末のスペクトルと比べて低周波数化した。また、 1480 cm^{-1} のラマン散乱信号強度が減少した。これらは、 TiO_2 と直接吸着しない部位であるが、吸着によって共役構造が変化したことによるものである。

上述の結果よりN719色素の吸着過程は次のように起こるものと考えられる。吸着開始初期はTBAが解離せずに TiO_2 表面に吸着した準安定状態で吸着する。続いてTBAが解離して2つの酸素原子を使った架橋型の吸着が起きる。吸着量に応じてどのように吸着しているのか判断ができ、色素-酸化チタン界面の観察によって色素吸着の制御が可能であると考えられる。

参考文献

[1]C.Perez Leon,L.Kador,B.Peng,and M.Thekkat, J.Phys.Chem.B,vol.109,pp.5783-5789 (2005)

表 1. N719 色素の代表的ラマン線とその帰属

波数 [cm^{-1}]	振動の型
1040	bpy: 環の呼吸伸縮
1140	COO-TBA: $\nu(\text{C-N})$
1270	カルボキシル基: $\nu(\text{C-O})$
1360	$\nu(\text{C-H})$
1480	bpy: $\nu(\text{C=N})$
1550	bpy: $\nu(\text{C=C})$
1620	
1740	カルボキシル基: $\nu(\text{C=O})$

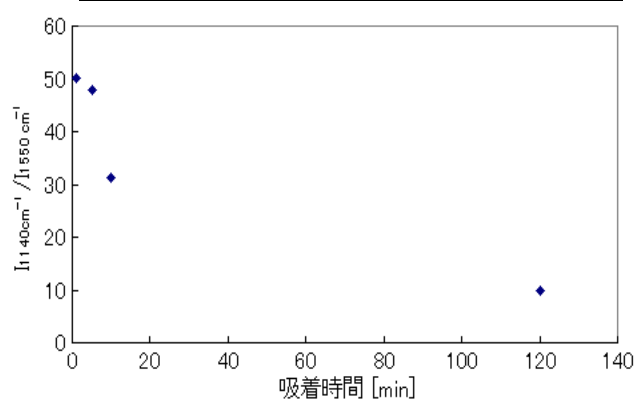


図 3. 1140 cm^{-1} のラマン散乱信号強度の時間変化

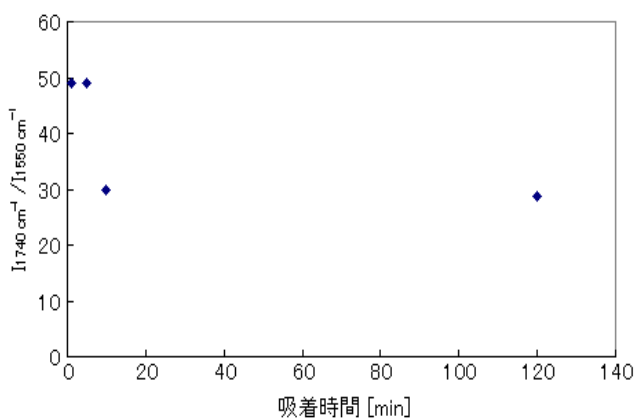


図 4. 1740 cm^{-1} のラマン散乱信号強度の時間変化