

振動分光法による N719 色素の ナノ多孔質酸化チタン上での吸着ダイナミクスの調査

(静大院・工) ○周藤要、昆野昭則、川田善正、田坂茂、杉田篤史

序

色素増感型太陽電池は、安価で高性能な起電力発電システムへの応用として注目されている。光起電力システムとして動作する場合の基本原
理は、色素によって吸収された光エネルギーが半導体性を示す TiO_2 へと
伝達することである。ゆえに、発電効率はナノ粒子状 TiO_2 表面への色素
の吸着方法に大きく依存する。これまでは十分に長い時間で TiO_2 に色素
を吸着させた平衡状態の系に関する研究が中心であり、吸着の途中段階
における色素-ナノ粒子状 TiO_2 の界面挙動について言及していないのが
現状である。吸着ダイナミクスの理解は更なる高効率の吸着プロセスや
新たな色素の設計を行う上で有益な情報を与えることから、この問題を解決することは重要である。

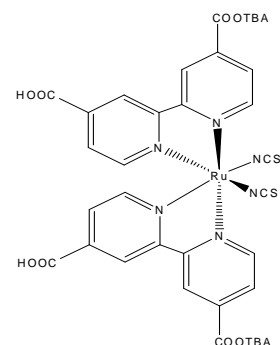


図 1: N719 の構造

本研究では、浸透時間の異なる様々な色素-ナノ粒子状 TiO_2 についての共鳴ラマン散乱分光法及び
赤外吸収分光法について調査することでこの研究の解決を目指した。ここで色素が十分に吸着され単
分子膜を形成する前の試料は吸着の途中段階の状態を反映しているものと仮定した。この実験では、
最も高効率な光発電変換システムを実現するための増感色素としてよく知られているものの 1 つであ
る bis(tetrabutylammonium)[cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4-carboxylate-4'-carboxylic acid)-
ruthenium(II)](N719; 図 1) を選択した。N719 色素-ナノ多孔質 TiO_2 の吸着に関するこれまでの研究
では、カルボキシル基もしくはカルボキシラート基と TiO_2 との吸着に注目している。この研究でもこ
れらの結合の過渡的な振る舞いについて注目した。

実験

測定用試料は次の手順で作成した。第一に SiO_2 及び Si 基板上に積層した粒子状の TiO_2 をスクリー
ン印刷によってペーストした。ここで前者の基板はラマン散乱分光のため、後者の基板は赤外吸収分
光のために用いた。 TiO_2 ペーストは加熱乾燥させた後、焼結を行った。続いて作製したそれぞれの基
板をエタノール溶媒中で N719 色素の増感を行った。その際、基板を色素溶液に浸す時間を調整するこ
とにより酸化チタン上に吸着する色素量を制御した。共鳴ラマン散乱分光は自作のラマン散乱分光計
によって測定した。励起光源は Ar^+ レーザーより発振する 514.5 nm の発振線である。ラマン散乱スペ
クトルはマルチチャンネル分光器によって波長分解し、液体窒素冷却 CCD カメラによって検出した。
FTIR スペクトルは顕微赤外分光装置による透過測定により測定した。

結果と考察

図 2、3 は N719 powder 及び酸化チタン界面に吸着した N719 色素の各浸透時間でのラマン散乱スペ
クトル及び FTIR スペクトルを示す。いずれのスペクトルからも 1542 cm^{-1} のビピリジル環の信号が見
られる。ビピリジル環は TiO_2 と直接相互作用しないため、このラマン散乱信号の強度は吸着挙動にあ

まり依存しないものであり、TiO₂表面へのN719色素の吸着量を反映している。したがって、この吸収バンドの強度はナノ多孔質TiO₂表面へのN719色素の吸着量に比例しており、吸着量の時間変化を示すよい指標を示す。1542 cm⁻¹における赤外吸収及びラマン散乱信号ともに指数関数的な変化をし、時定数は $\tau=20$ minと決定された。ラマン散乱分光と赤外吸収分光で基板の違いがあるにも関わらず、2つの実験で決定された吸着時間はほぼ一致していた。したがって、これら2つの時定数は基板の違いにより影響は見られないものと言える。

赤外吸収スペクトルにおける ~ 1370 cm⁻¹及び ~ 1610 cm⁻¹の吸収バンドはそれぞれCOO⁻対称及び非対称伸縮振動モードである。これらのグループが吸着する場合の配座は様々な形態が考えられる。 ~ 1370 cm⁻¹のCOO⁻対称伸縮振動及び ~ 1610 cm⁻¹のCOO⁻反対称伸縮振動はこれらの吸着の振る舞いに敏感に反映する。これらの2つの吸収バンドのピーク周波数差はTiO₂とN719色素の間の吸着形態を判断する良い指標としてしばしば用いられる。 $\Delta\nu_{ads}$ 及び $\Delta\nu_{salt}$ をそれぞれTiO₂表面に吸着したカルボキシラートイオンの固体状態に関するものとする。 $\Delta\nu_{ads} > \Delta\nu_{salt}$ のときカルボキシラートの2個の酸素原子のうち1個がTi原子に吸着する単座配位を、 $\Delta\nu_{ads} < \Delta\nu_{salt}$ のとき、カルボキシラートの2個の酸素原子のいずれもがTi原子に吸着する二座配位もしくは架橋構造である。ここで粉末状態、すなわち固体状態の赤外吸収スペクトルは $\Delta\nu_{salt}=243$ cm⁻¹であった。

図4は、 $\Delta\nu_{ads}$ の浸透時間に対する依存性を示す。

$\Delta\nu_{ads}$ は浸透時間が長くなるのに従い、低周波数側にシフトしていく様子が分かる。浸透時間が短いときには $\Delta\nu_{ads} > \Delta\nu_{salt}$ が成り立ち、単座結合が優勢である。浸透時間が長くなると $\Delta\nu_{ads} < \Delta\nu_{salt}$ が成り立ち、二座もしくは架橋結合へ変化していく。曲線の変化を指数関数によって再現すると、その時定数は $\tau=10$ minであった。ビピリジル環に関するラマン散乱及び赤外吸収の信号の浸透時間に対する依存性からTiO₂表面へN719の単分子層を覆いつくすための次定数は20 minであった。このことは吸着直後にカルボキシラートは準安定な単座配座をとり、しばらく時間が経過するとより安定な二座配座もしくは架橋配座へとシフトしていくことを示す。つまり、N719色素の吸着過程は2つの段階を経て最も安定な吸着状態へと推移するものと言える。

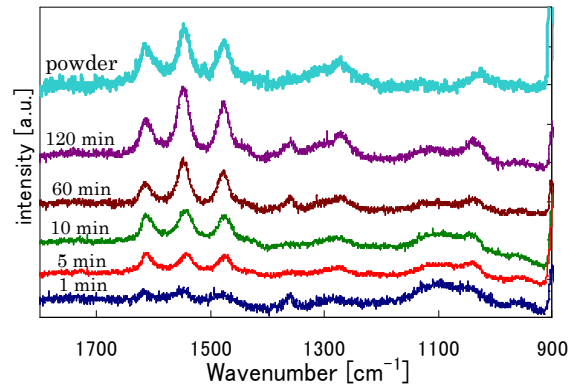


図2：N719のラマンスペクトル

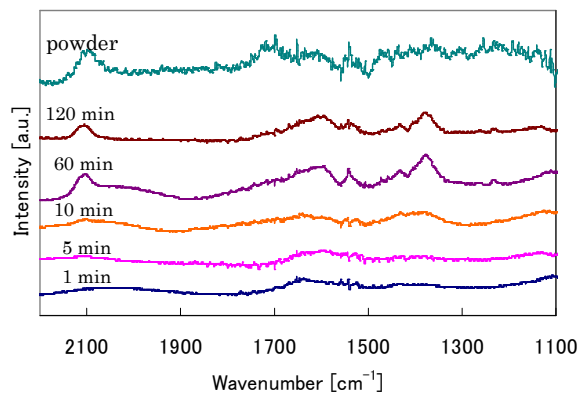


図3：N719のFT-IR スペクトル

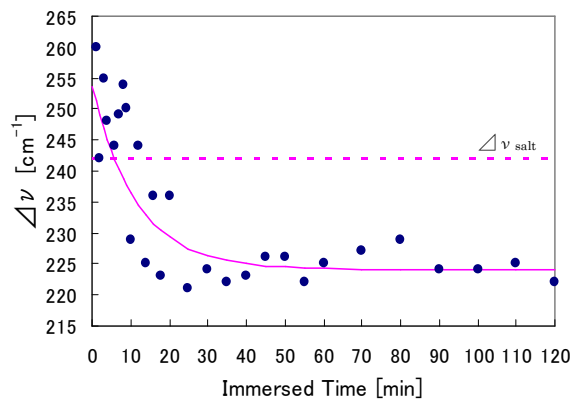


図4： $\Delta\nu$ の時間変化