

多点同時レーザー照射による亀裂形成の異なる時定数のダイナミクス

(京都大学) ○坂倉 政明, 福田 直晃, 下間 靖彦, 三浦 清貴

Dynamics of crack generation inside a LiF single crystal by multiple-spot laser irradiation

(Kyoto Univ.) ○Masaaki Sakakura, Naoaki Fukuda, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura

【背景】 岩塩型構造のフッ化リチウム(LiF)単結晶内部にフェムト秒レーザーパルスを集光照射すると、焦点のみで起こる非線形イオン化による構造変化と同時に $\langle 100 \rangle$ 方向に4つの亀裂が生じる(図1(a))。これらの亀裂の方向はLiF単結晶のへき開面によって決まるが、時間分解応力分布の観測によって亀裂伸展過程を詳細に調べると、レーザー誘起応力波による異方性応力分布が方向性のある亀裂伸展の原因であることが明らかになった(図1(b))。我々は、レーザー誘起応力波が亀裂伸展の原因であるという知見に基づいて、多点同時レーザー照射で生じる応力波干渉によってLiF単結晶内部の亀裂形成制御を試みてきた。しかし、多点同時レーザー照射では応力波誘起の亀裂伸展だけでなく、より遅い時間スケールの亀裂伸展過程があることが明らかになった。

【実験】(多点同時レーザー照射) 波長 800 nm、パルス幅 100 fs のレーザーパルスを空間光変調器によって変調した後、50 倍

(NA = 0.80) の対物レンズでLiF単結晶内部に集光照射し、焦点面で形成された複数の集光スポットで同時に光励起を引き起こした。レーザーパルスの入射方向は結晶の(001)面に垂直で、結晶の[100]方位と底辺が平行である二等辺三角形(頂角 θ)の3つの頂点に集光点を形成した(図2(a))。**(時間分解観測)** 位相変調前のフェムト秒レーザーパルスをビームスプリッターで分岐し、BBO結晶に通すことで得た第二高調波を光学遅延した後、励起光と反対方向から光励起領域を照明し、励起光の集光用の対物レンズで拡大された透過光を CCD カメラに結像することで光励起後の瞬間的な亀裂の画像を取得した。

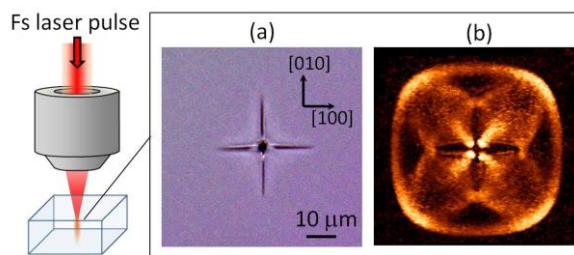


図1. LiF単結晶内部のフェムト秒レーザー照射. (a)レーザー照射後の亀裂の光学顕微鏡写真. (b)光励起後4ナノ秒での複屈折の分布.

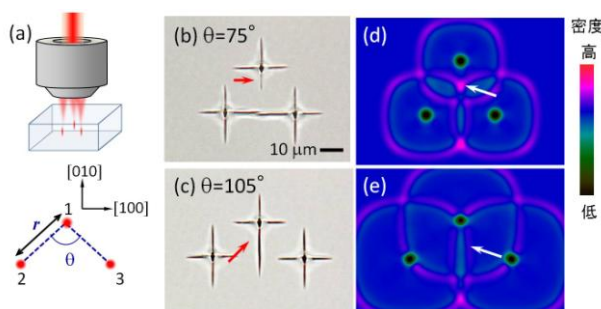


図2 (a) LiF単結晶内部の多点同時レーザー照射と集光点分布. (b), (c): LiF単結晶内部の3点に同時にフェムト秒レーザーパルスを集光した時に生じた亀裂の透過顕微鏡写真. 矢印は長さが顕著に異なる亀裂を示す. (d), (e): それぞれ(b), (c)と同じ分布の集光点で発生した熱応力による緩和過程を弾性力学計算して得た過渡密度分布. (d)が光励起後2.6ナノ秒、(e)が3.6ナノ秒.

【結果と考察】

(多点同時照射による亀裂形成) 図 2(b), (c)に LiF 単結晶内部の 3 点にフェムト秒レーザーパルスと同時に集光照射した後に生じた亀裂の顕微鏡写真を示す。頂角 θ が 75° では、頂点の光励起点から下方向への亀裂が他の亀裂に比べて短くなる(図 2(b))のに対して、頂角 θ が 105° では同じ位置の亀裂が長くなった(図 2(c))。多点同時レーザー照射によって特定の亀裂の長さが異なったことは、レーザー誘起応力波の干渉が亀裂伸展に影響したことを示唆している。そこで、応力波干渉を弾性力学計算によってシミュレーションした。応力波干渉による光励起後の過渡密度分布を図 2(d), (e)に示す。 $\theta=75^\circ$ では、光励起後 2.6 ナノ秒に応力波干渉によって頂点の集光点から下向きの亀裂の先端に圧縮領域が生じた(図 2(d)の矢印)。この亀裂先端での圧縮が亀裂の伸展を阻害したと考えられる。一方、 $\theta=105^\circ$ では、光励起後 3.6 ナノ秒に応力波干渉によって頂点の集光点から下方向に低密度領域が現れた(図 2(e)の矢印)。この低密度領域形成により亀裂に沿って引張応力がかかり、1 点照射に比べて亀裂が長くなったと考えられる。しかし、後で示すように時間分解観測によって後者の解釈が正しくないことが明らかになった。

(亀裂伸展の時間分解観測) $\theta=75^\circ$ および $\theta=105^\circ$ で他の亀裂と長さの異なった亀裂に注目して、亀裂伸展過程の時間分解観測を行った。 $\theta=75^\circ$ での亀裂伸展過程を図 3(a)に示す。上方向の亀裂の伸展は約 4 ナノ秒まで続いたのに対して、下方向の亀裂の伸展は 3 ナノ秒までに止まった。この観測結果は、応力波干渉のシミュレーションによる「光励起後 2.6 ナノ秒に下方向の亀裂の先端が圧縮されて亀裂の伸展が阻害される」(図 2(d))という解釈に矛盾しない。

一方、 $\theta=105^\circ$ での時間分解観測では(図 3(b))、光励起後 10 ナノ秒まで上方向と下方向の亀裂の伸展速度はほぼ同じであり、10 ナノ秒以降に下方向の亀裂のみでさらなる伸展が起こることが明らかになった。図 2(e)に示した応力波干渉のシミュレーションからは「光励起後 3.6 ナノ秒に下方向の亀裂に沿った低密度領域が現れることで亀裂の伸展が促進する」と解釈されたが、時間分解観測からは、応力波干渉によって低密度領域が現れる 3 ナノ秒と 4 ナノ秒の間に顕著な亀裂伸展の違いが見られなかった。したがって、 $\theta=105^\circ$ で頂点の集光点から下向きの亀裂が長くなった原因は応力波干渉ではないと考えられる。10 ナノ秒以降の遅い亀裂伸展には光励起領域での熱応力の緩和過程が関わっていると考えられるが、それを明らかにするためには 10 ナノ秒以降のダイナミクスを観測し、熱応力が亀裂に及ぼす影響や熱緩和過程に伴う応力分布の変化を明らかにする必要がある。

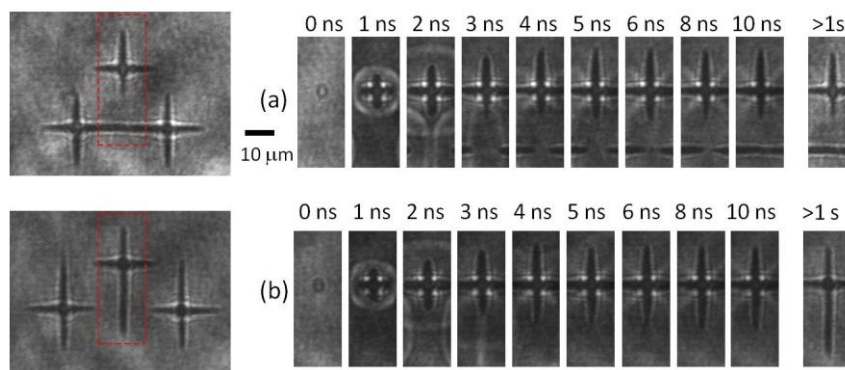


図 3. (a) $\theta=75^\circ$ 、(b) $\theta=105^\circ$ の照射点分布での亀裂伸展の時間分解観測。左写真の赤い点線の領域を右の時間分解画像に示した。

(参考文献)

- 応力ダイナミクス: *Optics Express*, (2011) 19, 17780-17789; *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2012) 51, 126602
- 多点同時レーザー照射: *Opt. Express*, (2013) 21, 26921; *Appl. Phys. A*, (2014) 114, 261.

1P072

二成分の有機ナノ粒子の混合凝集体の作製

(愛媛大・院理工) ○石橋千英, 森 隆輔, 岡 隼也, 朝日 剛

Preparation of mixed aggregate of two-component organic nanoparticles

(Ehime Univ.) ○Yukihide Ishibashi, Ryusuke Mori, Jun-ya Oka and Tsuyoshi Asahi

【序】有機ナノ粒子コロイドは、サイズや形状の違い及び比表面積の増大などによりバルク結晶とは異なる光物性を示すことが多い。これまでに単一種の有機ナノ粒子の作製やその光物性評価に関する研究が数多く行われてきており、近年では、異種の有機ナノ粒子の複合化にも注目が集まっている[1,2]。そこで我々は、2種類のナノ粒子コロイドを混合し、pH を調整することによりナノ粒子混合体の作製を試みている。本発表では、ペリレンビスイミド (PBI) とキナクリドン (QA) のナノ粒子の分散安定性の pH 効果を調べ、その結果を基にナノ粒子混合体を作製し、吸収および蛍光分光測定からナノ粒子凝集状態を評価した。

【実験】試料となる PBI ナノ粒子コロイドは再沈殿法により作製した。PBI のアセトン溶液 (3×10^{-5} M) を 200 μ L とり、マイクロシリンジにより 20 mL の蒸留水に素早く注入し、30 分間激しく攪拌した。その結果、溶液の色は薄い赤橙色を示し、平均粒径 120 nm の PBI ナノ粒子コロイドを得た。一方、QA ナノ粒子コロイドは液中レーザーアブレーション法により作製した。QA を含む水懸濁液 (0.2 mg/ml) にナノ秒 Nd³⁺:YAG レーザー (励起波長 532 nm、パルス幅 8 ns、繰り返し周波数 10 Hz) を光強度 100 mJ/cm² で 10 分間照射した。その結果、溶液は、赤紫色を呈し、平均粒径 100 nm の QA ナノ粒子コロイドを得た。どちらの溶液も 1 週間は安定に分散することを確認した。また溶液の pH 調整には、1.0 M の塩酸を用いた。

【結果と考察】まずは PBI と QA の 2 種類のナノ粒子コロイド分散安定性の pH 効果をそれぞれ調べた (図 1)。pH=5~7 の範囲ではどちらも凝集せずに安定に分散するが、QA ナノ粒子コロイドは pH=3.5 以下で凝集沈殿し、一方 PBI ナノ粒子コロイドは pH=2.5 で凝集沈殿を示した。この結果から、pH=3 における分散安定性の差を利用することで、QA の

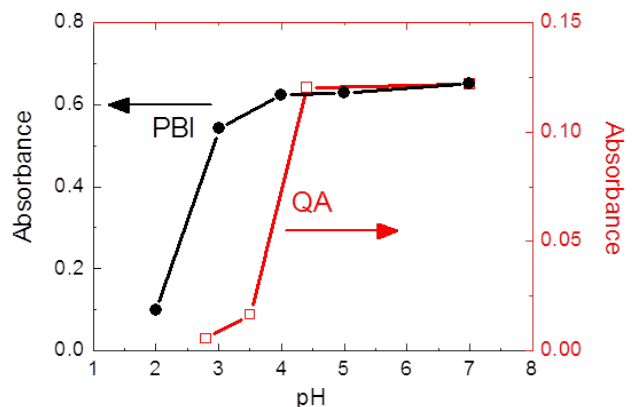


図 1. PBI 及び QA ナノ粒子コロイドの分散安定性に対する pH 効果

凝集沈殿と共に PBI ナノ粒子も沈殿する可能性があると考えられる。そこで2種類のナノ粒子コロイドをモル濃度比 PBI:QA=1:0.1、1:0.5、1:1、1:5 で混合し、pH=3 に調整した。1日静置後には、モル濃度比 1:1 及び 1:5 の場合に沈殿物が視認できた。1週間静置後のこれらの沈殿物をそれぞれガラス基板上にとり 8 時間真空乾燥した後、光学顕微鏡下で吸収スペクトルを測定した。図 2 に示すようにモル濃度比 1:1 で得られた沈殿物の吸収スペクトルは、PBI ナノ粒子乾固膜（黒線）と QA ナノ粒子乾固膜（赤線）の和で再現できた。またモル濃度比 1:1 及び 1:5 で得られた沈殿物に対して、蛍光スペクトルおよび蛍光寿命測定を行った。どちらの沈殿物の蛍光スペクトルも、PBI ナノ粒子に由来する蛍光が観測された（図 2）。一方、蛍光寿命においては、濃度比 1:1 で得た沈殿物の平均寿命は 7.4 ns、濃度比 1:5 では 2.0 ns となり、PBI 単体の凝集体の平均寿命 8.4 ns に比べ短寿命であった（図 3）。これは、PBI の蛍光と QA の吸収の重なりがあることから（図 2）、励起エネルギー移動によるものと考えられる。つまり、PBI と QA が会合凝集体を形成していることにより PBI の蛍光消光が起こったと考えられる。

以上の結果をまとめると、pH=3 において PBI ナノ粒子コロイドと QA ナノ粒子コロイドをモル濃度比 1:1 及び 1:5 で混合した場合、会合凝集体を形成し、沈殿することがわかった。

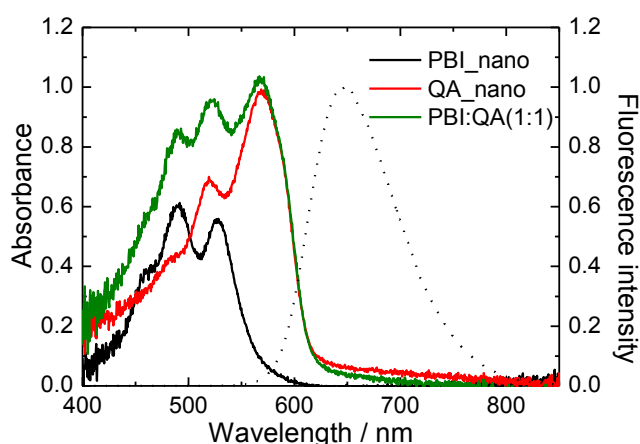


図 2. pH=3 で生成した PBI ナノ粒子と QA ナノ粒子の沈殿物の吸収スペクトル。黒線及び赤線は、それぞれ PBI ナノ粒子薄膜と QA ナノ粒子薄膜の吸収スペクトルである。破線は PBI ナノ粒子薄膜の蛍光スペクトルである。

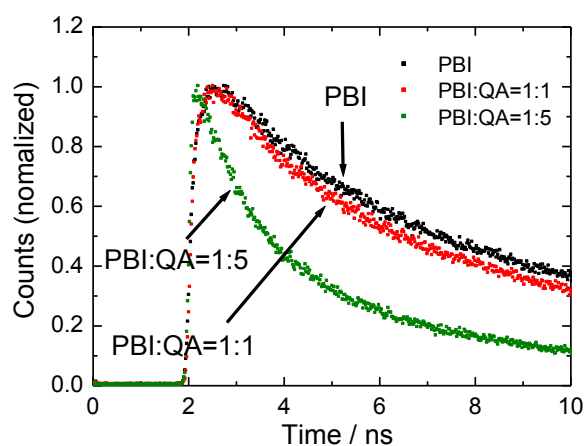


図 3. pH=3 で生成した PBI と QA の沈殿物の蛍光寿命の結果。（励起波長および IRF は、それぞれ 510 nm と 100 ps である）

- [1] K. Baba, et al., *Jpn. J. App. Phys.*, **51** (2012) 125201.
- [2] S. Zhang, et al., *J. Photochem. Photobiol. A*, **244** (2012) 18.
- [3] T. Asahi, et al., *Acc. Chem. Res.*, **41** (2008) 1790.

1P073

イオン液体の分極に誘起される過渡光電流とその温度変化

(名大院理¹、CREST²、名大物国センター³)

○小高 真慧¹、Dalglish Simon²、Hu Laigui²、松下 未知雄^{1,2}、阿波賀 邦夫^{1,3}

Temperature dependence of the organic photocell based on ionic liquid

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, CREST², RCMS³)

○Odaka Masato¹, Simon Dalglish², Hu Laigui², Matsushita Michio^{1,2}, Awaga Kunio^{1,3}

[序] 近年、有機センサーや有機太陽電池などに代表される有機光電流変換素子の研究が盛んに行われている。当研究室では、これまでの研究により電荷分離層と絶縁分極層を持つ二層膜の有機光電セルにおいて巨大な過渡光電流を得られることを明らかにした[1]。また、絶縁分極層としてイオン液体を用いることで過渡光電流をさらに巨大化できることも見出している[2]。本研究ではイオン液体を用いた光電セルにおける過渡光電流発生

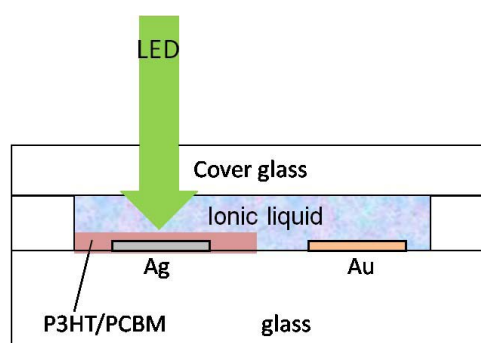


Fig.1 平面型測定セルの構造

の原理を解明することを目的とし、この目的を果たすために平面型測定セルを考案した(Fig.1)。このセルでは、イオン液体の量を調節できる他、電極を自由に変えることができるため、任意の仕事関数を持つ電極を使うことで発生する電圧をコントロールできることが期待される。今回、作製したデバイスのI-V特性、および過渡光電流の温度依存性について検討した。

[実験] 超音波洗浄したガラス基板上にAu、Agをそれぞれ200 nmずつ真空蒸着し、電極とした。電荷分離層としてP3HT/PCBM(重量比1:1)をクロロベンゼンに溶かしたもの(18 mg/ml)を3000rpmでAg電極上にスピコートした。プラスチックシートとカバーガラスで隙間を作り、イオン液体を注入した。イオン液体にはEMIM-TFSIを使用した。

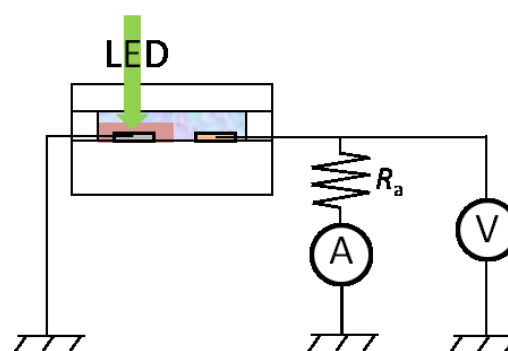


Fig.2 測定系の概略

測定系の概略をFig.2に示す。光源には530 nmのLEDライトを用いた。光照射の変調(10 Hz)はファンクションジェネレーターで行い、得られたシグナルはオシロスコープで読み込んだ。また、抵抗 R_a を変えることでデバイスのI-V特性を測定した。

[結果と考察] Fig.3に開放電圧 $V_{oc}(R_a=0)$ と短絡電流 $I_{sc}(R_a=\infty)$ を測定した結果を示す。変

調された光照射の瞬間、正の電圧が発生し、その後緩やかに減衰した。光照射を切った瞬間には負の電圧が発生し、同様に緩やかに減衰する。また、電流は光照射の瞬間に正の過渡光電流が発生し、電圧の減衰に比べて速い速度で減衰した。光照射を切った瞬間にも減衰の速い過渡光電流が得られた。 ΔV_{oc} (電圧の最大値と最小値の差)は 5 mV 程度であり、Au と Ag の仕事関数の差 (0.8 eV 程度)と比較すると非常に小さい。これは、イオン液体の大きな抵抗により電圧が低下したためであると考えている。Fig.4には R_a を変化させながら測定した I-V 特性を示す。横軸には ΔV_{oc} をプロットし、縦軸には電流の最大値 (I_{sc}^*) をプロットした。得られた電力量は微々たるものだが、今後イオン液体の層を薄くして抵抗を小さくすることや、電極に用いる金属をより仕事関数の差が組み合わせに変えること、周波数を変えることで改善する予定である。

過渡光電流の温度依存性の結果を Fig.5 に示す ($R_a=0$)。作製したデバイスにおいて、過渡光電流は温度に大きく依存し、温度が高いほどピーク値の高い過渡光電流を得られることが分かった。電気二重層を形成しやすくなったためであると考えられる。また、EMIM-TFSI の DSC と比較すると EMIM-TFSI が固体となる温度では過渡光電流が得られないことが分かった。これらの結果から、このデバイスにおける過渡光電流はイオン液体が形成する電気二重層の影響を大きく受けることが明らかとなった。

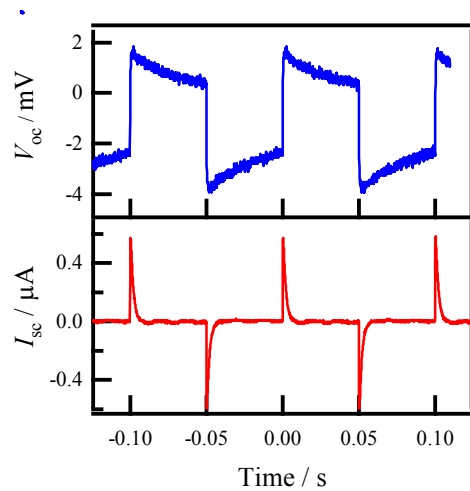


Fig.3 上: 開放電圧($R_a=0$) 下: 短絡電流($R_a=\infty$)

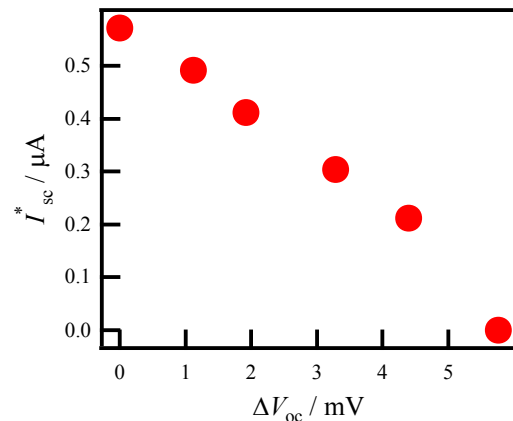


Fig.4 I-V 特性

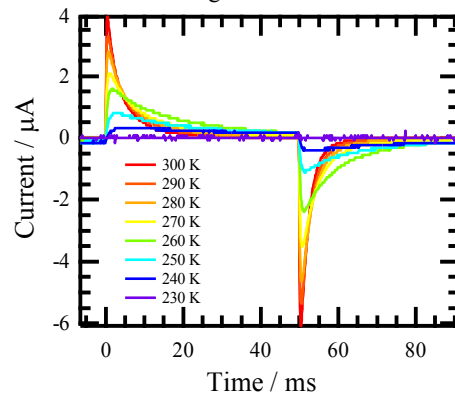


Fig.5 過渡光電流の温度依存

[1] L. Hu, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 243303 (2010)

[2] B. Li, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 163304 (2012)

高真空下における蒸着ガラスの in-situ エリプソメトリー測定

(学習院大院・理) ○大森規央、仲山英之、石井菊次郎

In-situ ellipsometry measurements on vapor deposited glasses in a high vacuum

(Gakushuin Univ.) ○Omori Kio, Nakayama Hideyuki, Ishii Kikujiro

1. 序論

低温の金属基板への蒸着により作成したアルキルベンゼン系化合物のガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う緩和過程が蒸着温度 T_d に大きく依存することが光干渉を利用した解析により明らかになっている[1-3]。しかし、この解析には多くの仮定を用いる必要があった。そのため、薄膜の膜厚、屈折率を異なる方法で調べるため、蒸着試料に対してその場で測定を行うエリプソメトリーを試みている。エリプソメトリーは、有機 EL などの実用分野における薄膜や室温近傍にガラス転移温度を持つ物質の蒸着ガラスの性質を調べるのにも使われている[4-6]。私たちは高真空装置にエリプソメトリーに必要な光学部品を装着して、エチルベンゼン(EB)の蒸着ガラスの膜厚 d 、屈折率 n を調べており、この研究の現状を報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 のように、既製の真空チェンバーを中心に補償子付回転検光子型のエリプソメトリー装置(溝尻光学製 DHA-FX)の光源部を右に、受光部を左に取り付けた。真空チェンバーの窓には通常の窓より複屈折の小さい無歪み窓(Bomco 製 B5935) [7]を用いた。He-Ne レーザーの波長 632.8 nm の光を偏光子によって入射面に対して 45 度の直線偏光にして、入射角約 60° で試料基板に入射させた。反射光の偏光状態については、回転検光子の回転角に対する反射光の強度変化から溝尻光学製のソフトウェアを用いて p, s 両偏光の位相差 Δ と振幅比角 Ψ を求めた。 Δ の正負は補償子($\lambda/4$ 波長板)を挿入した状態と挿入しない状態の 2 回の測定により判別した。さらに同じソフトウェアを使い Δ 、 Ψ から、基板上に均一で透明な一層膜があるという光学モデルを仮定して、試料の d と n を求めた。

EB 試料は真空度 10^{-7} Pa 程度の真空チェンバー内で低温に保った金属基板 (Au 蒸着した Cu ブロック) に蒸着速度約 3 \AA/s で蒸着し、膜厚約 5500 \AA とした。蒸着膜作成後、基板の温度を 0.28 K/min で昇温し、約 8 s 間隔でエリプソメトリー測定を行い Δ 、 Ψ を測定して、 d 、 n を解析した。測定は、蒸着温度 T_d をガラス転移温度 T_g 以下で様々に変えた試料を用いて行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 は、77.3 K 蒸着における蒸着中の d の変化である。この解析では n は 1.631 の一定値とし、 Δ 、 Ψ から d を求めた。250 s から蒸着を開始し、蒸着速度 3.2 \AA/s で膜を成長させ、2000 s の時点で蒸着を止め膜厚 5610 \AA の蒸着ガラスを作成した。見かけ上、蒸着速度が周期的に波打っているような形になっているが、これは Δ 、 Ψ の角度

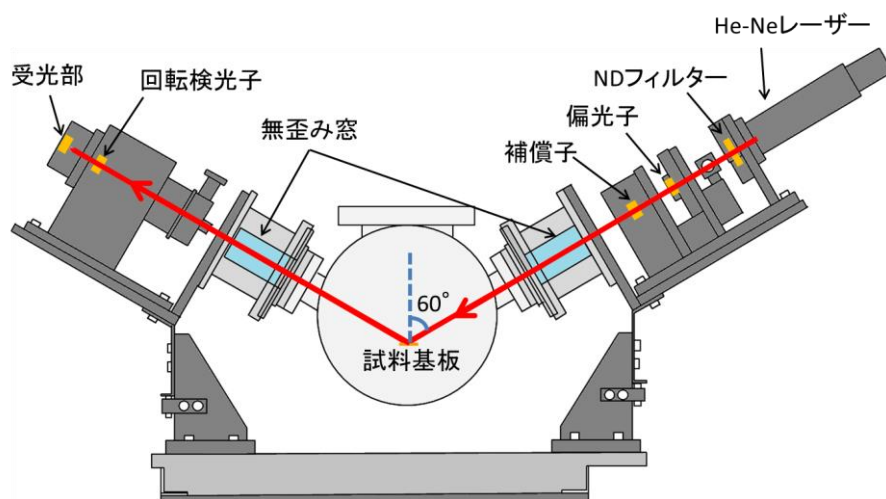


Fig.1 真空チェンバーに取り付けたエリプソメトリー装置図

領域ごとの解析精度の変化に由来するものと考えられ、実際の速度はほぼ一定であったと考えられる。同様に、蒸着速度、膜厚が同程度の各蒸着温度の薄膜試料を作成した。

Fig. 3、4は、各 T_d の試料を昇温した時の d 、 n の変化を表したものである。ただし、Fig. 3の縦軸はガラス転移時の膜厚 $d(T_g)$ で規格化した。Fig. 3で $T_d = 77.3$ K、77.5 Kの試料では、90 K付近まで緩やかに熱膨張し、構造緩和により緩やかに収縮して、 $T_g = 115$ K直前で急激に収縮しガラス転移し、過冷却液体になったと考えられる。さらに過冷却液体の熱膨張がわずかに見られた後、118 Kから見かけ上 d の減少が起こり、125 Kから値が大きく乱れた。前者は液体-液体緩和[8]による密度不均一、後者は結晶化に伴って解析の際に仮定した均一な薄膜という光学モデルとの不一致が起こるため、この領域の解析値は意味を持たないと考えられる。以上の変化に対応して、Fig. 4においても d 、即ち体積の大小関係と逆転した形で n の対応した変化が同じ温度で見られる。

Fig. 3の $T_d = 77.3$ K、77.5 Kの試料の蒸着直後の $d/d(T_g)$ は1.05程度で、以前の $T_d = 78$ K、蒸着速度 3.1 \AA/s 、膜厚 10 \mu m の試料の光干渉を利用した測定結果におけるガラス転移時と蒸着直後の体積比1.02程度[3]に比べて大きく、以前の光干渉を利用した解析法では d の変化量がやや小さく見積もられていた可能性があると考えられる。

$T_d = 87.2$ K以上の試料では、蒸着直後に過冷却液体よりも高密度な試料が形成され、 $T_g = 118$ K ($T_d = 87.2$ 、96.2 K)、 $T_g = 119$ K ($T_d = 105.7$ K)直前に構造緩和による急激な膨張が見られた。しかし、 $T_d = 87.2$ K以上の試料は、ガラス転移後に同一の過冷却液体が形成されていると考えられるにも関わらず n の値が一致しなかった。また、以前に見積もられていた $n(T_g) = 1.615$ [2]と比べて n の値は全体的に大きい。これらから、過冷却液体領域では解析がうまくできていない可能性がある。蒸着 Au 基板の表面が完全に平坦でなく、ガラス転移後の試料と基板の界面状態の変化による光学モデルの不一致が原因の一つとして考えられる。

しかし、Fig. 3、4のどちらも各試料を昇温した際の熱膨張、構造緩和、ガラス転移という全体的な挙動や T_d が低いと蒸着直後に過冷却液体より低密度なガラス、 T_d が高いと高密度なガラスを形成するという T_d 依存性の2点に関しては、以前の光干渉測定の結果[2,3]とよく対応をした。

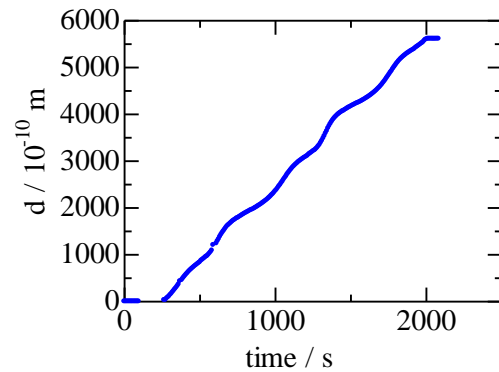


Fig.2 EBの77.3 K蒸着試料における蒸着中の膜厚変化

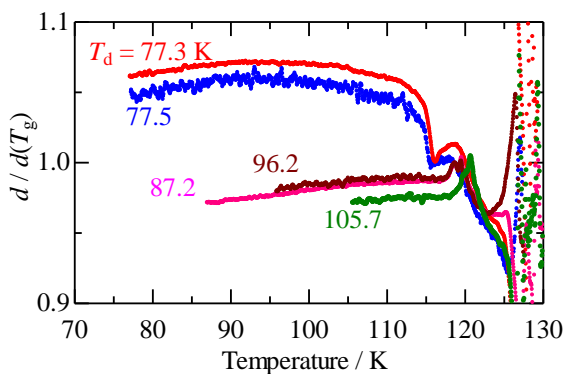


Fig.3 EBの膜厚の昇温中の d 変化の蒸着温度依存性

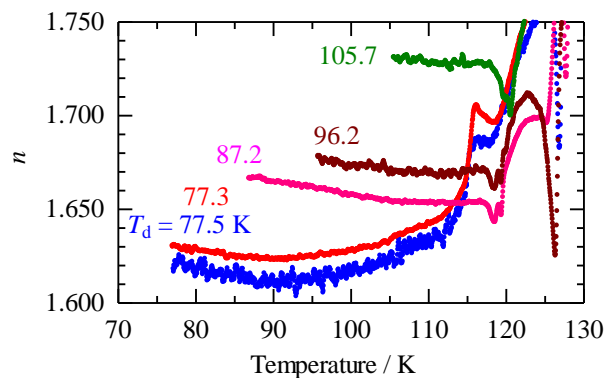


Fig.4 EBの屈折率の昇温中の n の変化の蒸着温度依存性

参考文献

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura, M. Yamamoto, T. Hosokawa, *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 876.
 [2] K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama, and Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, 82, 1240. [3] K. Ishii, H. Nakayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 12073. [4] D. Yokoyama, *J. Matter. Chem.*, **2011**, 21, 19187. [5] S. S. Dalal, M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1229. [6] D. S. Dalal, A. Sepulveda, G. K. Pribil, Z. Fakhraei, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136, 204501. [7] A. A. Studna, D. E. Aspnes, L. T. Florez, B. J. Wilkens, J. P. Harbison, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1989**, 7, 3291. [8] K. Ishii, Y. Yokoyama, R. Moriyama, H. Nakayama, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 958.

1P075

ジカチオン型イオン液体($[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$)における 表面構造の長時間緩和過程の研究

(名大・VBL¹, 名大院・理², 千葉大院・融合科学³, Sogang大⁴, 東工大院・理工⁵)
○酒井 康成¹, 飛田 夏子², 万代 俊彦³, 西川 恵子³, Kim Doseok⁴, 大内 幸雄⁵

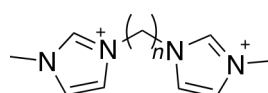
IV-SFG study on the ultra-slow relaxation process of the surface structure of dicationic ionic liquids ($[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$)

(Nagoya Univ.¹, Chiba Univ.², Sogang Univ.³, Tokyo Institute of Technology⁴)

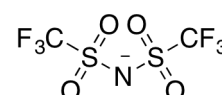
○Yasunari Sakai¹, Natsuko Tobita¹, Toshihiko Mandai², Keiko Nishikawa², Doseok Kim³,
Yukio Ouchi⁴

【序】

イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。非常に低い蒸気圧、難燃性、様々な物質を溶解する高い溶媒能、高いイオン伝導性などを有しており、合成溶媒、太陽電池などの各種応用が期待されている。



$[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$



$[\text{TFSA}]^{-}$

図 1. $[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$ および $[\text{TFSA}]^{-}$ の構造式

イオン液体ではカチオン・アニオンの組み合わせによりその物性が大きく変わることが知られている。中でも、2つのカチオンをアルキレン鎖やポリエーテル鎖等のスペーサーで繋いだジカチオンを有するイオン液体は、モノカチオン型イオン液体と比較し、粘度や密度、熱安定性が高いことが報告されている^{1,2}。また、モノカチオン型イオン液体を含む熔融塩に関して、表面張力とモル体積の間に一定の相関があることが報告されているが³、ジカチオン型イオン液体(DIL)は異なる相関を示すため⁴、その表面構造等もモノカチオン型イオン液体と大きく異なる可能性がある。

そこで本研究では、2個のイミダゾリウム環をアルキレン鎖で繋いだジカチオンを有するイオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の表面構造を、表面選択性の高い赤外-可視和周波発生振動分光(IV-SFG)法を用いて調べたところ、非常に遅い緩和現象を観測したので報告する。

【理論】

本研究で用いた、IV-SFG法は二次の非線形光学効果を利用した振動分光法であり、試料表面に可視光(ω_{vis})と赤外光(ω_{IR})を同時に照射したとき発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$)を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから反転対称性を有する系からの和周波光の発生は禁制となるが、液体のような等方性媒質では表面においてのみバルクの反転対称性の破れが期待され(したがって和周波光が発生するため)、IV-SFGは表面選択性の高い分析手法であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}})$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 χ_{NR} と共鳴成分 χ_{R} からなり、以下のように表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |x_{\text{NR}} + x_{\text{R}}|^2 = \left| x_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_{q,\text{eff}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで ω_q 、 Γ_q はそれぞれ共鳴周波数、減衰定数である。 $A_{q,\text{eff}}$ は q 番目の基準振動モードの実効強度で、その基準振動を有する分子種の、表面における数密度や基準振動モードベクトルの配向などに依存する。

【実験】

本研究では2つのメチルイミダゾリウム環を鎖長の異なるアルキレン鎖でつないだジカチオンを有するイオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ ($n = 4 \sim 10, 12$)を使用した。

IV-SFG 測定には、ピコ秒アクティブパルスモードロック Nd:YAG レーザー (EKSPLA, 10Hz) を光源とするシステム⁵を用いた。IV-SFG 測定は図2のようなセットアップで行った。イオン液体は温調したガラス製容器にピペットを用いて注入した。液体表面に波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)をそれぞれ50°、69°で入射した。反射方向に発生した和周波光(SF光)は各種フィルター、モノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。

【結果と考察】

アルキレン鎖長の長い($n \geq 8$)DILのカチオンCH伸縮振動の領域においてIV-SFGスペクトルの緩和が見られた。特にアルキレン鎖由来の CH_2 反対称伸縮振動モードの振幅強度変化が大きく変化した。イオン液体をガラス容器に注入し新たな表面を形成した直後から測定を開始しているため、新たに形成された表面が安定な構造へと緩和する過程を観測していると考えられる。一方、アルキレン鎖長が短い($n < 7$)DILでは、測定開始後十時間以上経過しても、スペクトルの緩和は見られなかった。

図2に $n = 8$ における CH_2 反対称伸縮振動モードの振幅強度 $A_{q,\text{eff}}$ の時間変化を示す。液体表面としては非常に遅い、十時間以上かかる緩和現象が起こっている。 CH_2 対称伸縮振動モードの振幅強度はほぼ時間依存性がないことから、この緩和現象はアルキレン鎖の構造変化・配向変化を反映している事が判明した。また、特に低温において、一階の指数関数では再現できない時間依存性を示している。従って、この表面緩和においてイオン液体表面のカチオンが各々独立に構造変化を起こしている訳ではないと言える。

SF活性の低い状態Aから活性が高い状態Bへと緩和を起こすとしたとき、反応速度が $k[A][B]$ (k は反応速度定数)で表される自己触媒反応で知られるモデルを用いると、結果を良く再現することが判明した。また、Arrhenius解析によると緩和の活性化エネルギーは $\sim 17 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、trans-gaucheの回転障壁と比較的近い値を示した。この結果はイオン間の相互作用によりカチオン分子の構造変化が規制されていることを反映している可能性が高い。

【参考文献】

- [1] K. Ito, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 1295.
- [2] J. L. Anderson, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 593.
- [3] H. Ji, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 81.
- [4] H. Shirota, *et al.*, *J Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 2543.
- [5] T. Iwahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 11936.

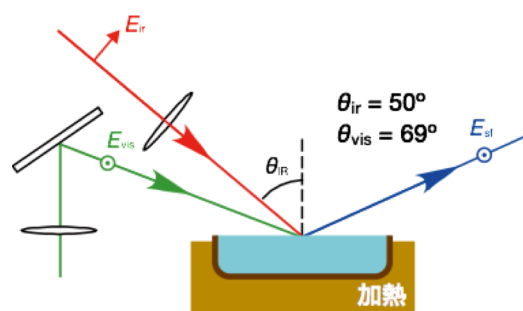


図2. IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

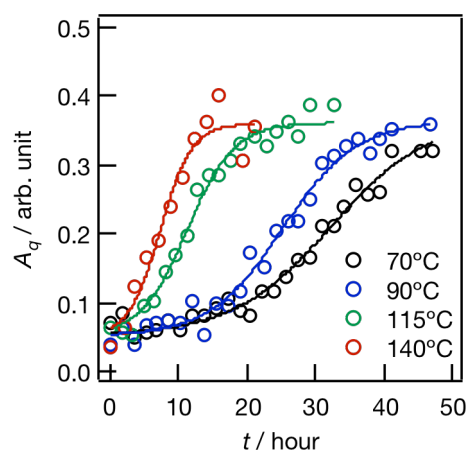


図3. $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の CH_2 反対称伸縮振動の振幅強度 (ssp 偏光); ○は実験値, 実線はフィッティング結果

1P076

水の霧化における超音波振動子の電圧効果

(日大院・総合基¹, 日大・文理², 大阪大院・理³, (株)シンクロン⁴)
○原由峰¹, 高安光祐¹, 藤森裕基², 名越篤史³, 山田大介⁴, 税所慎一郎⁴

Voltage effects of ultrasonic atomizer for water atomization

(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University¹, College of Humanities and Sciences, Nihon University², Graduate School of Sciences, Osaka University³, SHINCRON CO., LTD⁴)

○Yutaka Hara¹, Kosuke Takayasu¹, Hiroki Fujimori², Atushi Nagoe³,
Daisuke Yamada⁴, Shinichirou Saisyo⁴

【緒言】

超音波振動子(以下、「振動子」とする)による水の霧化現象は加湿器などに利用されている。振動子は、圧電素子と高周波電源から構成され、圧電素子に高周波電界を印加することにより超音波振動する。水は、この振動子の振動エネルギーを受け水面の隆起とともに水柱が発生する。水柱の表面にキャピラリー波と呼ばれる微小な波が起き、その先端部で霧化現象が観測される。この時の振動エネルギーの音圧(P)は振動子から水面までの距離(l)の関数として、(1)および(2)式で表される[1]。

(1)式は近距離的性質、(2)式は遠距離的性質の音圧を示す。ここで、 ρc は固有音響インピーダンス、 πa^2 は振動子の面積、 V_1 は振動速度、 λ は波長である。しかし、 P のみでは霧化の詳細な機構を解明することはできない。また、霧化した水滴の平均粒径(\bar{d})は振動子の共振周波数(f)に依存しており、(3)式で表される[2]。

$$|P| = \rho c |V_1| \left| 2 \sin \frac{\pi}{\lambda} (\sqrt{l^2 + a^2} - l) \right| \quad (1) \quad |P| = \frac{\rho c \cdot \pi a^2 \cdot |V_1|}{\lambda \cdot l} \quad (2) \quad \bar{d} = k \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

k は比例定数、 γ は液体の表面張力、 ρ は密度である。 k の値は研究者により異なり、0.34~1.0の値をとる[2]。本研究では振動子を作動させる際の電圧を変化させた時の霧化現象を観察し、その時発生する霧の量や水柱の高さにどのように影響するかを調べた。

【実験】

振動子として、TDK株式会社製の超音波霧化ユニットNB-80E-01-Hを用いた。測定は、ポリエチレン容器の底に振動子を設置し、そこに水を注水し、振動子へ印加する電圧を変化させた時の霧化量と水柱の高さ(h)を測定した。本実験での霧化の様子はカシオ計算機株式会社製のデジタルカメラ(ハイスピードエクシリムEX-F1)を使用し撮影した。また、霧化現象により発生した水滴の大きさ(\bar{d})を、レーザー回折式粒度分布測定装置(Spraytec)を用いて測定した。なお本研究では水として東京都の水道水を用いた。

【結果・考察】

Fig. 1 印加電圧24V、30Vの際の水柱の高さ(h)の振動子から水面までの距離(l)依存性を示す。両電圧とも水柱の高さは振動子から水面までの距離の増加に伴い、い

ったん増加した後、単調減少している。このことは、振動子から水面までの距離に伴う P の増減と同様の現象である為、超音波振動により発生する水柱は超音波の音圧によるものであると考えられる。その高さは水面から飛び出す速度に比例し、超音波の音圧の二乗に比例する [3]。したがって、水柱の高さは以下の式で表されると仮定した。

$$h = b_1 |P|^2 \quad (4)$$

ここで、 b_1 は比例定数である。

(1)、(2)、(3)式により、Fig. 1 の結果を説明することが出来た。また、発生した水滴の大きさ(\bar{d})を、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した結果、24V、30V 共に 3-4 μm であり、電圧変化によって水滴の大きさに顕著な違いは見出されなかった。

Fig. 2 は電圧と霧化量の関係を示す。電圧を上昇させると霧化量も増加することが明らかになった。また減圧下での実験は、常圧下よりも霧化量は増加することが見出された。これは、減圧による水の沸騰が霧化量に影響を及ぼしたと考えられる。

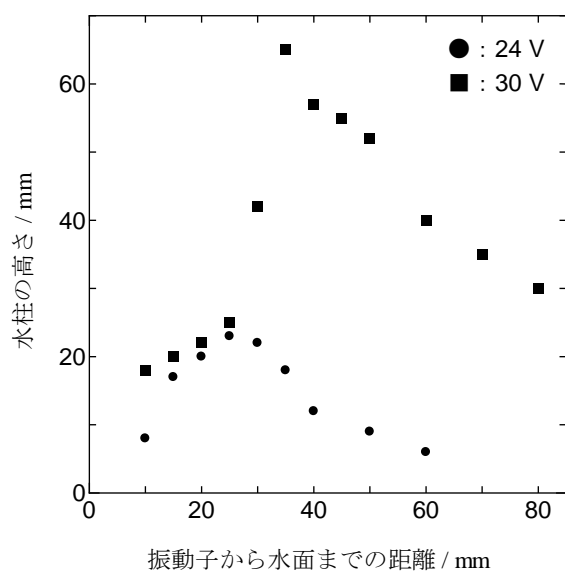


Fig. 1. 水柱の電圧依存性.

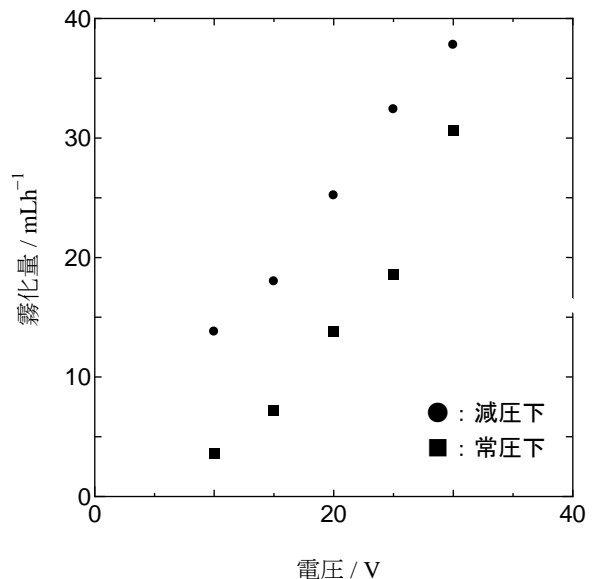


Fig. 2. 電圧と霧化量の関係.

- [1] 実吉純一, 菊池喜充, 熊本乙彦, 超音波技術便覧, 日刊工業新聞社, 24, (1966).
- [2] 千葉近, 超音波噴霧, 171, (1990).
- [3] 金森勇雄, 井戸靖司, 最新・腹部超音波検査の実践: 基礎から造影検査まで, 医療科学社 (2008).

1P077

超音波振動子を用いたクエン酸水溶液の霧化

(日大院・総合基¹, 日大・文理², 大阪大院・理³, (株)シンクロン⁴)

○岩藤久徳¹, 高安光祐¹, 杉本隆之², 藤森裕基², 名越篤史³,
山田大介⁴, 税所慎一郎⁴

Atomization of citric-acid aqueous solution using an ultrasonic oscillator.

(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University¹
College of Humanities and Sciences, Nihon University², Graduate
School of Sciences, Osaka University³, SHINCROON Co., Ltd.⁴)

○Hisanori Iwafuji¹, Kosuke Takayasu¹, Takayuki Sugimoto², Hiroki Fujimori²,
Atsushi Nagoe³, Daisuke Yamada⁴, Shinichirou Saisyo⁴

【緒言】

超音波振動子（以下、「振動子」とする）による水の霧化現象は加湿器などに利用されている。振動子は、圧電素子と高周波電源から構成され、圧電素子に高周波電界を印加することにより超音波振動する。液体中に超音波を発生させると振動エネルギーにより水が隆起して水柱が発生し、その周辺を反射の境界として表面に緩衝波が起きる。表面での液体の衝突により生じた引きちぎりあうエネルギーが、液体の表面張力に打ち勝った場合に水柱が微粒化する。

これが霧として観測される。本実験では組成の異なるクエン酸水溶液に対して、超音波霧化実験を行った。

【実験】

健栄製薬株式会社製クエン酸をそのまま使用し、クエン酸水溶液(10 wt%, 5 wt%, 3 wt%, 1 wt%) をそれぞれ調製した。これをアクリル製容器に入れ TDK 社製 NB-80E-01-H 超音波霧化ユニットを用いて霧化させた。容器の内径は 10 cm である。振動面から水面までの距離を変化させ水柱の高さを測

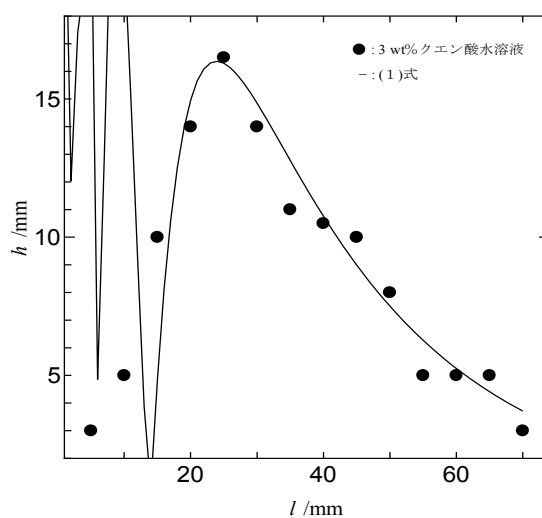


図 1. 3 wt%クエン酸溶液における水柱(h)の振動子から水面までの距離(l)依存性.

定した。霧の回収には吸引機を用いた。回収した霧、残液及び霧化前のクエン酸水溶液を $0.107 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 水溶液を用いて中和滴定を行い濃度を決定した。

【結果・考察】

図1は3 wt%クエン酸水溶液における水柱の発生挙動を示す。図1において水柱の高さを実測値とフィッティングさせるために以下の式を用いた [1]。

$$|P| = \frac{1}{b} \rho c |V_1| \left| 2 \sin \frac{\pi}{\lambda} (\sqrt{l^2 + a^2} - l) \right| e^{(1+q)l} \quad (1)$$

h は水柱の高さ、 ρc は音響インピーダンス、 V_1 は振動速度で、 λ は波長、 l は振動面から水面までの距離、 a は振動面の半径である。

図1の実線は b 、 q をフィッティングパラメータとして計算した結果を示す。図2は水柱の高さのクエン酸濃度依存性を示す。図2より水柱の高さは振動子から水面までの高さだけでなく、クエン酸濃度にも依存していることが見出された。図3は各クエン酸濃度での霧化範囲の変化を示す。霧化範囲もクエン酸濃度に依存することが見出された。

霧化前、残液、霧中のクエン酸水溶液の濃度をそれぞれ滴定により求めた結果、霧化前

よりも残液の方がクエン酸濃度は上昇すること、また霧中のクエン酸濃度は霧化前の初濃度よりも低い濃度であることが見出された。以上の結果は、超音波霧化によりクエン酸水溶液は濃縮されることを意味している。

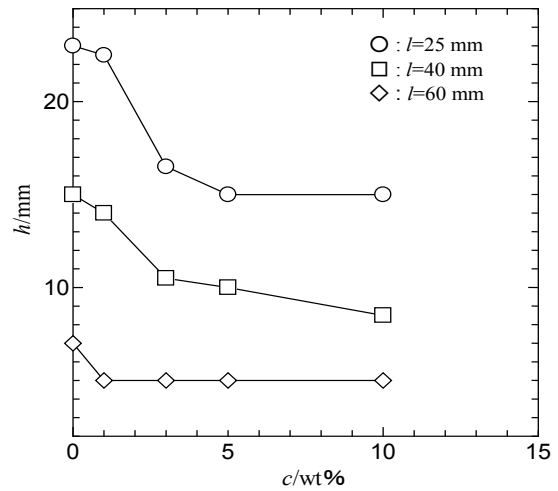


図2. 水柱の高さのクエン酸濃度依存性.

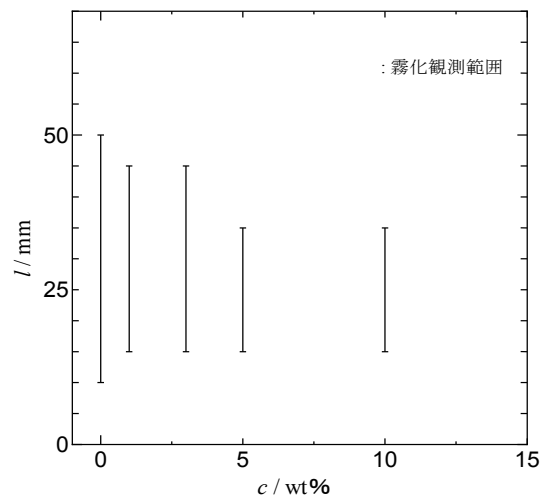


図3. クエン酸濃度変化による霧化範囲の変化.

[1] 実吉純一, 菊池喜充, 熊本乙彦, 超音波技術便覧, 日刊工業新聞社, 24, (1966).

1P078

透過法による軟 X 線吸収分光を用いた固-液界面観察の試み

(分子研) ○湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博

Observation of soli-liquid interface by soft X-ray absorption spectroscopy in transmission mode

(IMS) Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka, Nobuhiro Kosugi

【序】

界面における相互作用を詳細に理解することは、吸着、触媒反応などの現象を明らかにするために非常に重要であり、粒子(電子など)や光(赤外光など)プローブを用いた観察が行われてきた。しかしながら、固-液相界面の観察は凝縮相が相互作用の検出を妨害するため一般的には困難である[1]。

軟 X 線吸収分光(XAS)は軽元素(C,N,O など)周りの状態選択的な局所構造の測定が可能である。また当研究グループでは、 Si_3N_4 メンブレンを用いた液体セル(図 1, 領域 III)を開発し、透過型測定における本手法の問題点であった液体試料の厚み制御を実現している[2]。このシステムを利用すればセル周り(図 1, 領域 II と IV)に流通させた He 圧の制御により液体試料の厚みを 20-2000 nm に制御することができるので、固体であるメンブレンと液相の界面の情報を強調して測定できる可能性がある。そこで、本研究では液体セルに用いるメンブレンの内壁面を化学修飾してモデル界面を作製し、本システムの固-液界面の相互作用観察への応用を検討した。

【実験】

実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータービームライン BL3U で行った。液体セルには Si_3N_4 メンブレン(厚さ 100 nm)に Cr(厚さ 5 nm)と Au(厚さ 20 nm)が蒸着されたものを二枚用いた。

メンブレンの内壁にはチオールによる単分子層修飾を行った。まず、液体セルを図 1 のように設置した後、5 mM 1H,1H,2H,2H-パーフルオロデカンチオール(図 2)のエタノール溶液でセルを満たし 12 h 静置して吸着を完了させた。次にエタノールを流通させて表面を洗浄したのち目的の液体に置換して固-液相モデル界面(図 3)とし、XAS 測定を行った。

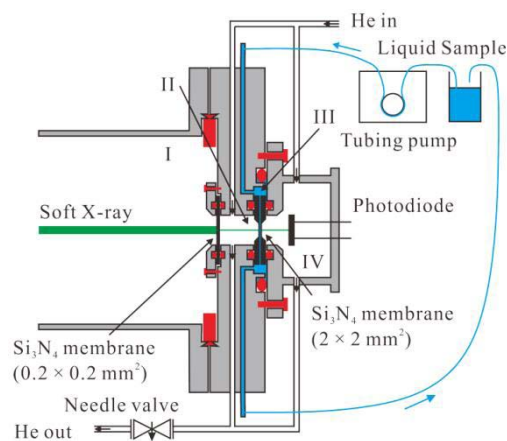


図 1. 液体セル周りの構造

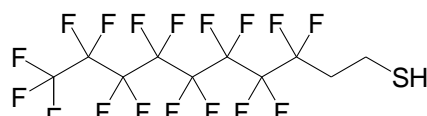


図 2. 1H,1H,2H,2H-パーフルオロデカンチオールの構造式

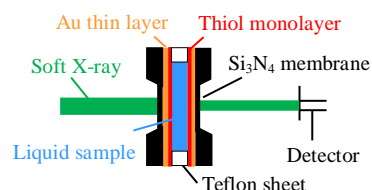


図 3. 軟 X 線吸収分光によるモデル界面測定の様式図

【結果と考察】

図 4 に単分子層修飾したメンブレンを用いて液相に水(青線)およびベンゼン(赤線)を用いた場合の炭素 K 殻 XAS スペクトルを示す. どちらのスペクトルにおいても 292.9 eV, 299.9 eV に C-F 結合の σ^* への励起[3], および 297.2 eV に C-C 結合の σ^* への励起[3]に対応する吸収が得られたことから界面における単分子層のスペクトル測定が可能であることが分かった. また, この吸収は液相の違いによる影響を受けていないため, 単分子層-液相分子間の相互作用の変化が単分子層の炭素原子の電子状態に与える影響は非常に小さいと考えられた.

図 5 に化学修飾・金属蒸着を行っていない Si_3N_4 メンブレンを使用して測定した場合(黒線)および単分子層修飾メンブレンを使用して測定した場合(緑線)のベンゼンの炭素 K 殻 XAS スペクトルを示す. 比較した結果, 285.1 eV の π^* への励起吸収が修飾メンブレンを用いた場合の方がブロードになった. 芳香環と F 原子の相互作用はこれまでに $\text{-F}\cdots\text{H}$ による相互作用[4]や $\text{-F}\cdots\pi$ 相互作用[5]が報告されている. したがって, 修飾メンブレンの使用による吸収のブロード化はこれらの相互作用による影響を反映しているものと予想された.

このように, 本研究では透過型の軟 X 線 XAS 測定によって固-液界面の相互作用が議論できる可能性を示すことができた.

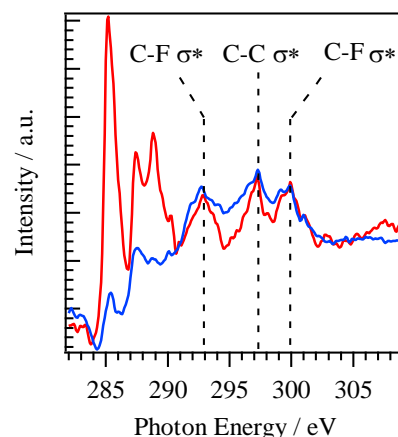


図 4. 修飾メンブレンを使用して測定された炭素 K 殻 XAS スペクトル (赤線: 液相がベンゼン, 青線: 水)

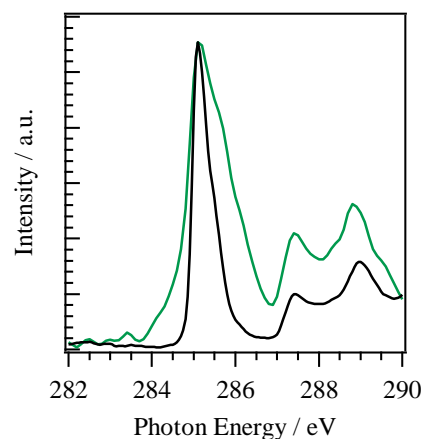


図 5. 液体ベンゼンの炭素 K 殻 XAS スペクトル (黒線: 通常の Si_3N_4 メンブレンを使用, 緑線: 修飾メンブレン)

[1] F. Zaera, Chem. Rev. **112**, 2920 (2012).

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).

[3] M. T. Brumbach *et al.*, Surf. Interface Anal. **46**, 229 (2014).

[4] M.D. Prasanna *et al.*, Cryst. Eng. **3**, 135 (2000).

[5] B. Brammer *et al.*, New J. Chem. **23**, 965 (1999).

1P079

金属ナノ粒子修飾酸化チタンの紫外光照射による電子状態変化

(関西学院大学) ○藏脇悠司、田邊一郎、尾崎幸洋

Electronic state change of TiO₂ modified with metal nanoparticle upon UV light irradiation

(Kwansei Gakuin University) ○Yuji Kurawaki, Ichiro Tanabe, Yukihiro Ozaki

【序論】

酸化チタン (TiO₂) は紫外光照射することで起こる酸化還元反応により、水を水素と酸素に分解できたり、有害物質を分解できたりする光触媒であり、人体に無害で安価な物質である。しかし、その反応効率は低く、TiO₂は紫外光にしか応答しないという問題点がある。そこで、TiO₂に金属ナノ粒子を修飾することで反応効率を向上させる研究が幅広く行われている。

本研究では、金属ナノ粒子修飾TiO₂において、反応が促進される紫外光を照射し、紫外光照射によるTiO₂の電子状態変化を評価することを目的とした。測定には、本研究室が独自に開発した、減衰全反射 (ATR) 法により遠紫外域を含めた150~300 nmの波長領域の物質の吸収スペクトルが測定可能なATR型遠紫外分光装置を用いた。

【実験】

瑪瑙乳鉢上で、TiO₂粉末 (アナターゼ、5 μ m) に金属ナノ粒子 (1~9 nm) コロイドを滴下し混ぜ合わせ、溶媒が完全に蒸発するまで乾燥させることでTiO₂-Auナノ粒子粉末を作製。まずは、TiO₂のみの場合において、紫外光照射前と30分紫外光照射した後のATR吸収スペクトルを測定した。次に、上記の方法で作製したAuナノ粒子修飾TiO₂においても同様にスペクトルの測定を行った。また、Auナノ粒子修飾TiO₂においては、30分紫外光照射後に1時間可視光照射した後のスペクトルの測定も行った。

【結果と考察】

図1に示すように、TiO₂のみの場合においては、30分紫外光照射してもスペクトルに変化は見られなかった。なお、紫外光照射中のスペクトルを測定したところ、全体的にスペクトルが減少していた。これらの結果は、紫外光照射によりTiO₂の電子が伝導帯へと励起されたために価電子帯中の電子が減少するが(紫外光照射中のスペクトル強度の減少)、紫外光照射をやめると伝導帯中の励起電子

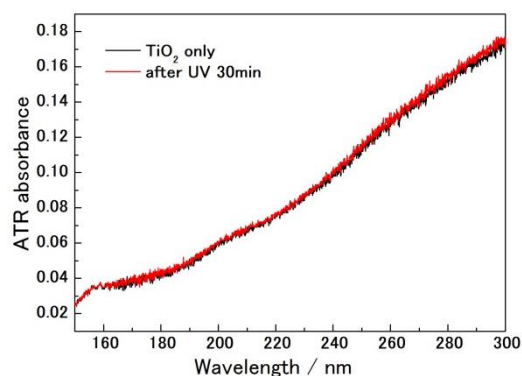


図1. TiO₂ onlyの紫外光照射による変化

と価電子帯中の正孔が速やかに再結合して元に戻ったことを示すと考えられる。すなわち、紫外光照射前後で電子状態に変化が見られなかった。

一方、図2に示すように、Auナノ粒子修飾TiO₂の場合においては、30分紫外光照射することで、紫外光照射を止めた後もスペクトル強度の減少が維持された。この結果からTiO₂の電子状態変化を考察する。まず、Auナノ粒子が電子プールとして作用するため、紫外光照射により励起された電子がAuナノ粒子へと移動することができる。その結果、TiO₂中の電子数が減少するためスペクトル強度が減少した。さらに、励起電子が移動した後、AuとTiO₂の間ではポテンシャル勾配が生じるため、電子がAuからTiO₂へと戻りにくい状況にある。そのため、紫外光照射をやめてもAuナノ粒子に電子を留めることができると考えられる。すなわち、TiO₂の価電子帯の電子数が減少し、紫外光照射前の電子状態とは異なるため図2に示すようなスペクトル変化が得られたと考えられる。

続いて、Auナノ粒子修飾TiO₂において、先程の紫外光照射後に可視光を照射すると、スペクトル強度の増加が見られた。これは、可視光照射によりAuナノ粒子がLSPRを起こし、紫外光照射によりAuナノ粒子に貯まっていた電子がTiO₂へと移動したためであると考えられる。TiO₂へと電子が移動し、価電子帯の電子数が増加したため、スペクトル強度の増加が見られた。

以上のように、ATR型遠紫外分光装置を用いることにより、TiO₂の電子状態変化を調べることで、TiO₂の光照射による電子移動を観察することに成功した。

参考文献

- [1] I. Tanabe and Y. Ozaki, *Chem. Comm.*, 2014, **50**, 2117-2119
- [2] Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata and N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, 2012, **66**, 1.

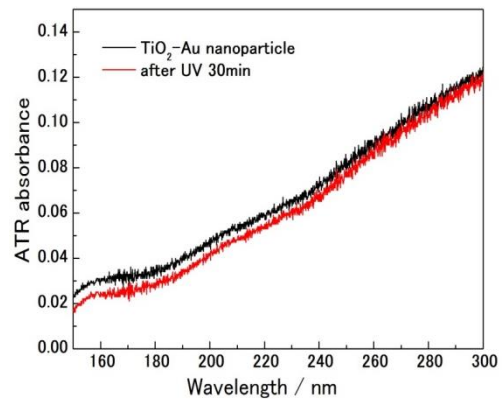


図2. TiO₂-Auの紫外光照射による変化

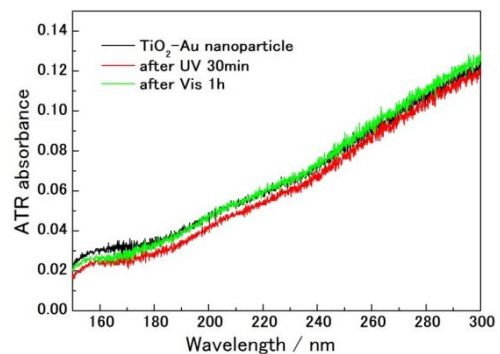


図3. TiO₂-Auの紫外光照射後の可視光照射による変化

1P080

ドナー- π -アクセプター型分子による色素増感太陽電池の製作と評価

(城西大学) ○田中 伸英、若山 美穂、

関口 翔也、井筒 大樹、見附 孝一郎、橋本 雅司

Fabrications and analyses of the dye-sensitized solar cells using donor- π -acceptor-type organic molecules

(Josai Univ.) ○Nobuhide Tanaka, Miho Wakayama,

Shoya Sekiguchi, Daiki Idutsu, Koichiro Mitsuke, Masashi Hashimoto

[序論]

色素増感太陽電池の実用化に向けた基礎研究が多くの企業や大学でなされ、近年、そのエネルギー変換効率、安定性、耐久性は著しく向上している。Ru 金属錯体以外の増感剤としては、D- π -A 型有機色素が注目されている。ここで、D は電子供与ユニット、A は電子受容ユニット、 π は π 共役部位を表す。我々は D ユニットと A ユニットの組み合わせを系統的に変えて色素を合成し、吸収スペクトル、発色団から吸着サイトへの分子内電子輸送および色素から酸化チタンへの電子注入効率にどのような違いが生ずるかを検討している。

[実験]

マスキングテープを導電性ガラス上に貼り付け、スキージー法によって TiO₂ ペーストを塗布し、電気炉を用い 450°C で焼成した。合成した有機色素を TiO₂ に吸着させ陽極とした。市販の白金ペーストを導電性ガラス上にスキージー法で塗布し 400°C で焼成し陰極とした。陽極と陰極の間にシール材であるハイミランを挟み、120°C で融かして両電極を貼り合わせた。電極間にヨウ素系電解液を注入し、電極端に銀ペーストを塗り電池を作製した (図 1)。発電面積は約 0.25 cm² であった。ソーラーシミュレーターで電力変換効率を、インピーダンス法で各部位の抵抗を、作用スペクトル測定器で光子電流変換効率 (外部量子収率: IPCE) の波長依存性を測定した。

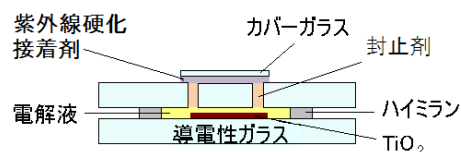
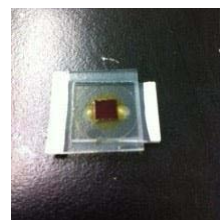


図 1. 太陽電池の外観と構造

[結果と考察]

10 種類の D- π -A 型有機色素を合成し、それぞれの分子構造や電荷分離状態と DSSC の性能との関連性を調べた。

最初に D ユニットのトリフェニルアミンに固定し、A ユニットの末端を次の 6 通りに変化した。

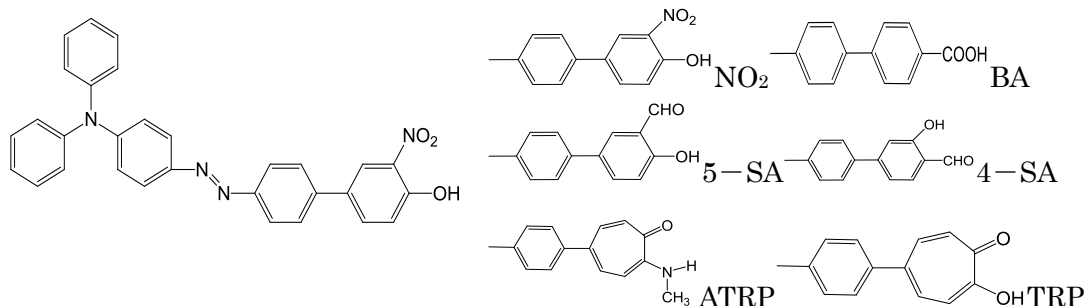


表 1 の電流電圧測定の結果から、トロポロン環が吸着サイトである TRP 色素を用いたときに、太陽電池の電力変換効率が最も高くなった。これは、TRP がカルボニル基の O 原子を使って TiO₂ に配位すると、O 原子への電子移動でトロポロン環が 7π電子系から 6π系となって安定化するためと思われる。また、メタ位とパラ位がそれぞれアルデヒド基とヒドロキシル基のサリチルアルデヒド 5-SA で、2 番目に高い変換効率が得られた。

次に、A ユニットのチオフェン環を間に挟んだシアノアクリル酸に固定し、D ユニットの構造を次の 4 通りに変化させた。D ユニットの 3 個のフェニル環は、TPA ではねじれた構造を取る。しかし、Ph-CZ、IND と橋掛けの数が増えるに連れて D ユニットの平面性が増すと予想される。

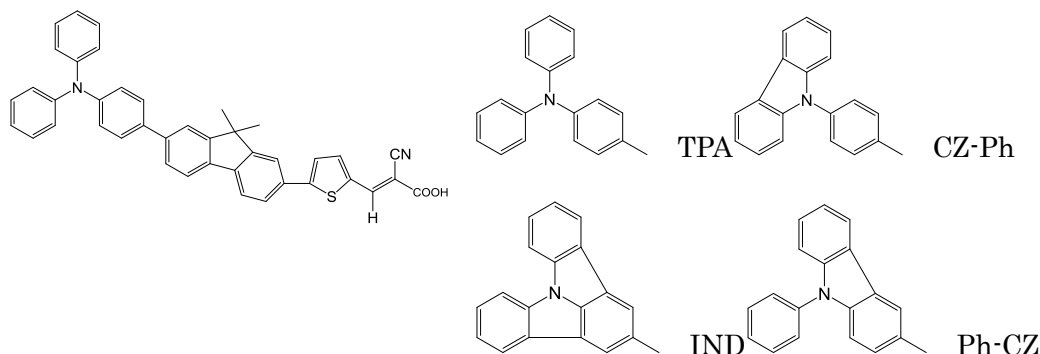


表 1 から、Ph-CZ < CZ-Ph < TPA の順に変換効率が高くなり、IND は中位の CZ-Ph とほぼ同じ値となるのが分かった。

表 1 D-π-A 型有機色素の I-V 測定の結果

昨年度、A ユニットのチオフェン環をベンゼン環に替えた色素で測定を行っており、その結果は CZ-Ph < Ph-CZ < TPA の順であった。¹⁾ 今回、CZ-Ph の変換効率が顕著に向上した理由を、吸収スペクトルと IPCE 曲線に基づいて考察する予定である。

	Jsc	Voc	FF	変換効率
TRP	2.02	0.551	0.692	0.767
BA	0.467	0.635	0.0725	0.0725
4-SA	0.373	0.478	0.616	0.11
5-SA	0.522	0.643	0.245	0.245
NO ₂	0.112	0.31	0.432	0.015
ATRP	0.733	0.437	0.506	0.162
TPA	3.99	0.548	0.675	1.47
CZ-ph	2.95	0.58	0.698	1.19
ph-CZ	2.58	0.564	0.684	0.994
IND	3.41	0.569	0.62	1.2

¹⁾ 井筒, 若山, 見附, 橋本, 日本化学会春季年会 (名古屋), 2PA-060, 2014 年 3 月.