

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654086

研究課題名(和文)位相制御ラマン分光法を用いた色素・半導体界面における電子移動ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Study of electron transfer at the dye-semiconductor interface using coherent Raman spectroscopy

研究代表者

三沢 和彦 (Misawa, Kazuhiko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80251396

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：カルボキシル基を有しかつ一部の置換基に相違のあるローダミン系色素AR87, AR9, RhB, Rh6Gを二酸化チタンへ吸着させ、吸着量の違いを比較した。AR91とAR87に比べてRhBとRh6Gの吸着量が1桁以上少ないことがわかった。

吸着前の増感色素分子溶液を試料にラマン散乱スペクトルの測定を試みたが、現時点では、カルボキシル基の同定に成功していない。

さらに、時間分解分光光源としてモード同期Yb:KYWレーザーの第2高調波520nmを用いたフェムト秒ポンプ・プローブ分光法により、RhBの励起状態は数ピコ秒で緩和する成分とより長寿命で緩和する成分の2つの緩和過程をもつことがわかった。

研究成果の概要(英文)：We compared the difference in adsorption to titanium dioxide among rhodamine dyes with a carboxyl group and different substituents, AR87, AR9, RhB, Rh6G. It was found that the amount of adsorption of Rh6G and RhB is less one order of magnitude than that of the AR87 and AR91.

We tried to measure the Raman spectrum in the sample of sensitizing dye molecule solution, but at this time, we have not been successful in identification of the carboxyl group.

In addition, we observed relaxation processes in RhB molecules by femtosecond pump-probe spectroscopy using the second harmonic of 520nm from a mode-locked Yb-KYW laser. The excited state of RhB was found to have two components of relaxation with few picoseconds and much longer decay times.

研究分野：光物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：電子移動 色素増感太陽電池

1. 研究開始当初の背景

シリコン系太陽電池に替わる次世代の光エネルギー変換デバイスとして、酸化物半導体表面に有機増感色素分子を吸着させた「色素増感太陽電池」が注目を集めている。この色素増感太陽電池の動作原理は、図1に示すように、光を吸収した励起状態の色素分子から、電子が半導体の伝導帯に移動することによって電荷分離を生じる現象が本質的である。半導体内に捕獲された電子は、色素吸着面と反対側の面に接触している電極から取り出され、電子を奪われた色素分子には、接触している電解質溶液から供給される。色素増感太陽電池の効率、主に、増感色素の光吸収特性と、色素から半導体への電子移動特性によって決まるものと考えられている。

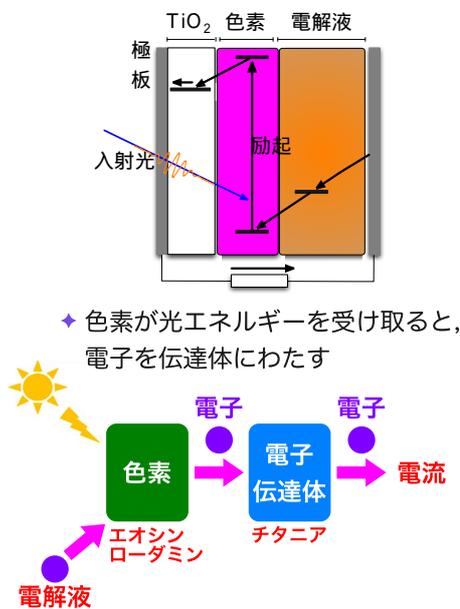


図1：色素増感太陽電池の構成と動作原理

太陽電池の材料開発者の間では、経験的に、カルボキシル基(-COOH)を持つ色素分子が半導体表面によく吸着し、その結果として電子移動効率が高いことが知られてきた[B. O' Regan, M. Grätzel, Nature 353, 737-739 (1991)]。カルボキシル基(COOH 基)を有する色素は、COOH 基が、TiO₂ 表面に存在する OH 基とエステル結合をすると考えられている。

2. 研究の目的

本提案では、フェムト秒ポンプ・プローブ分光法に、本提案者が独自技術をもつ単一ビーム位相制御コヒーレントラマン分光法を組み合わせることにより、吸着分子の動的な構造変化をモニターしながら、電子移動ダイナミクスを追跡することを目的とする。

本研究では、以下の項目を実施する計画とした。

(1)半導体膜への色素吸着の分子構造依存性：

カルボキシル基を有するローダミン系色素について、複数の類似構造分子を二酸化チタンへ吸着させ、吸着量の違いを比較する。

(2)ラマン分光法を用いた吸着色素の動的分子構造同定：二酸化チタンに吸着させた色素分子でカルボキシル基の振動モードを検出同定する。

(3)吸着分子の構造変化に伴う電子移動メカニズムの解明：二酸化チタンに吸着させた色素分子に対して、光励起後の分子振動ダイナミクスを測定する。

3. 研究の方法

(1)半導体膜への色素吸着の分子構造依存性
カルボキシル基を有しかつ一部の置換基に相違のあるローダミン系色素 AR87, AR9, RhB, Rh6G を二酸化チタンへ吸着させ、吸着量の違いを比較した。具体的には、

- ・既知の濃度の色素溶液を用意
- ・二酸化チタン塗布膜に1時間浸す
- ・色素溶液の吸光度から濃度を求める

の手順により、二酸化チタンへの吸着量を推量する。

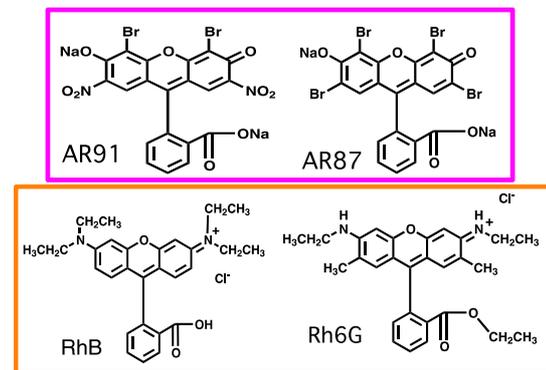


図2：ローダミン系色素 AR87, AR9, RhB, Rh6G

(2)ラマン分光法を用いた吸着色素の動的分子構造同定

自発ラマン散乱および誘導ラマン散乱過程による分子振動スペクトルを測定し、分子内に含まれるカルボキシル基の振動モードを検出同定することを試みた。

(3)吸着分子の構造変化に伴う電子移動メカニズムの解明

フェムト秒ポンプ・プローブ分光法を用いて、光励起後の色素から二酸化チタンへの電子注入過程を観測する。二酸化チタンへの電子注入は色素内での励起状態緩和と競合する過程なので、色素の励起状態緩和を観測することで電子注入に関する情報を得る。カルボキシル基を持ち、二酸化チタンの色素増感作用をもつ RhodamineB (RhB) を試料分子として用いた。RhodamineB は実用の色素増感太陽電池で使われていない色素だが、可視域の

500~600nm に吸収をもち、増感色素としての機能を有する。この色素を溶媒のアセトニトリルに溶かし、濃度 240 $\mu\text{mol/L}$ の溶液にしてポンプ・プローブ測定を行った。RhB の時間分解分光光源として、モード同期 Yb:KYW レーザーの第 2 高調波 520nm を用いた。

4. 研究成果

(1) 半導体膜への色素吸着の分子構造依存性
 実際に対象とした 4 種類のローダミン系色素を吸着させた二酸化チタン膜を使用して色素増感太陽電池を製作し、対象分子が増感色素として機能することを確認した。図 3 に吸着された AR87 のスペクトル(赤線)を示す。比較のために、二酸化チタン塗布膜の吸収スペクトル(青線)と照明用の白熱電球のスペクトル(黒線)を載せてある。

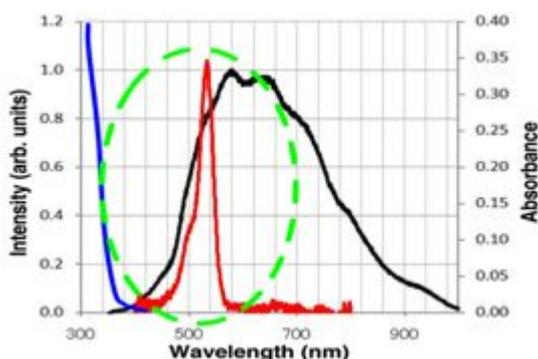


図 3 : AR87 (赤)、二酸化チタン塗布膜 (青)、白熱電球 (黒)の吸収スペクトル

研究方法の項目で述べた手順により、4 種類の増感色素分子の二酸化チタンへの吸着量を比較したグラフが図 4 である。AR91 と AR87 に比べて RhB と Rh6G の吸着量が 1 桁以上少ないことがわかった。吸着量の少なかった RhB と Rh6G は正電荷を帯びており、かつ長めのアルキル基が含まれている。これらの吸着量の違いが電荷によるものか、あるいはアルキル基の立体障害によるものかは、さらなる検討が必要である。

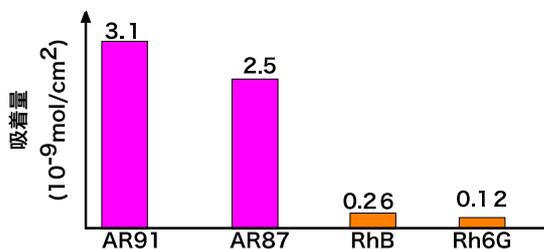


図 4 : 色素分子の二酸化チタンへの吸着量

(2) ラマン分光法を用いた吸着色素の動的分子構造同定

吸着前の増感色素分子をアルコール類に溶解させた溶液を試料として、広帯域光を用

いたコヒーレントラマン分光法によるラマンスペクトルの測定を目指した。まずは連続波発振の固体レーザーを励起源として、自発ラマン散乱スペクトルの測定を試みた。現時点では、カルボキシル基の同定に成功していない。測定手段の検出限界のさらなる向上が必要であることがわかった。

(3) 吸着分子の構造変化に伴う電子移動メカニズムの解明

今回構築した時間分解分光系を図 5 に示す。まず Yb:KYW レーザー(中心波長 1040 nm, 繰り返し周波数 70 MHz)を非線形光学結晶 BBO に通し、この第 2 高調波である可視域フェムト秒パルス(中心波長 520 nm, パルスエネルギー 1.8 nJ, 半値全幅 160 fs)を生成した。得られた第 2 高調波パルスのスペクトル波形と自己相関時間波形とを図 6 に示す。

次にこの生成した可視域フェムト秒パルスをポンプ・プローブ測定系に導入した。

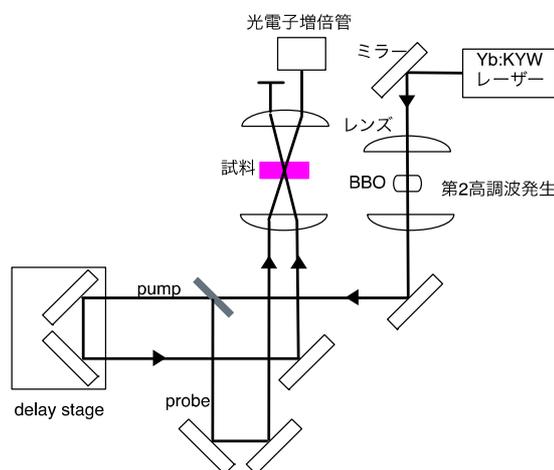


図 5 : ポンプ・プローブ測定系

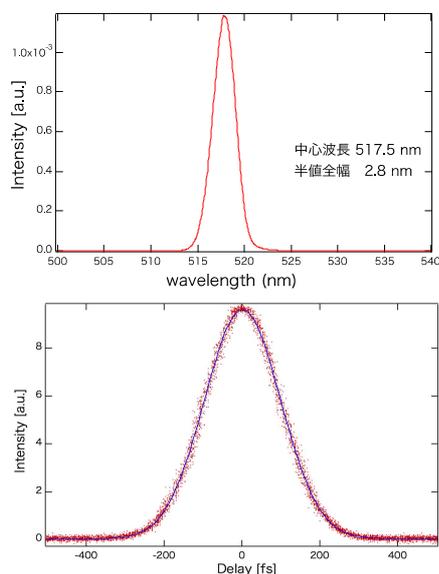


図 6 : 520nm レーザーパルスのスペクトルと自己相関波形

ポンププローブ測定による RhodamineB の時間分解透過率変化を図7に示す。この結果より RhodamineB の励起状態は数ピコ秒で緩和する成分とより長寿命で緩和する成分の2つの緩和過程をもつことがわかった。長寿命成分はエネルギー緩和過程に対応する。一方、短寿命成分については、過去の論文でも同様に RhodamineB を励起してから数ピコ秒で緩和するという報告がある[S. Orlando, et al., Appl. Surf. Sci., 254, 859-862 (2007)]。

この数ピコ秒の成分は、溶媒和過程に伴うものとの仮説があるが、分子が二酸化チタンに吸着した場合に緩和過程がどう変わるかを調べる必要がある。

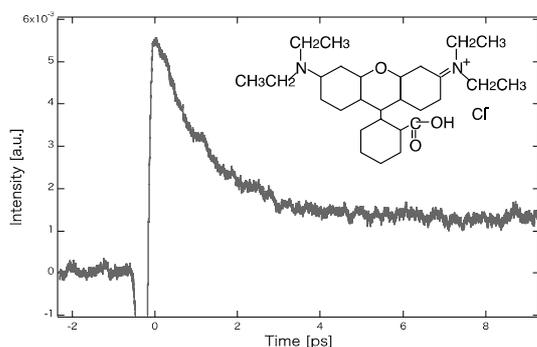


図7：RhodamineB の時間分解透過率変化

(4) 今後の展望

本科学研究費の助成期間内では、増感色素の緩和過程を観測する実験系の構築を終えた。今後、酸化チタンへの電子注入過程の観測のために、溶液の中に酸化チタンの微粒子を混ぜてポンプ・プローブ測定を行う。

さらには、吸着量の比較実験で用いた類似の分子構造をもつ試料分子を用いて、吸着条件を変化させながら励起状態の緩和を測定することにより、二酸化チタンへの電子注入の機構を制御する要因を探る。

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

発表準備中

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

三沢 和彦(MISAWA Kazuhiko)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号:80251396