

光電変換効率を向上させる二酸化チタン単結晶電極上での
ポルフィリン系色素の吸着状態の決定
Adsorption Structure of Porphyrin Dye on Single Crystal Surface of TiO₂ Enhancing
Incident Photon Current Efficiency

星 永宏^{1*}, 間瀬陽介¹, 中村将志¹, 飯山 瞳², 東野智洋², 今堀 博²

¹千葉大学大学院工学研究院共生応用化学コース

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

²京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

Nagahiro HOSHI^{1*}, Yosuke MASE¹, Masashi NAKAMURA¹,
Hitomi IYAMA², Tomohiro HIGASHINO², and Hiroshi IMAHORI²

¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering,
Chiba University

1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522 Japan

²Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510, Japan

1 はじめに

ポルフィリン系色素の一種である ZnP-ref(図 1(a))で TiO₂ を修飾した色素増感太陽電池は高いエネルギー変換効率を持つ[1]。原子レベルで表面構造を規整した TiO₂ 単結晶面に ZnP-ref を吸着させたモデル電極の光電変換効率(incident photon-to-current conversion efficiency: IPCE)は TiO₂ 単結晶面の表面構造に大きく依存する: TiO₂(100) < TiO₂(110) < TiO₂(111) (図 1(b))[2]。DFT 計算によって, TiO₂ 単結晶面上の ZnP-ref の吸着角度を予測すると, 下地によって大きく吸着角度が異なる結果が得られたが[2], それを支持する実験的な証拠はない。

この課題では, 表面 X 線回折(SXD)を用いて, TiO₂ 単結晶面上での ZnP-ref の分子軸の吸着角度と単結晶面からの距離を決定した。

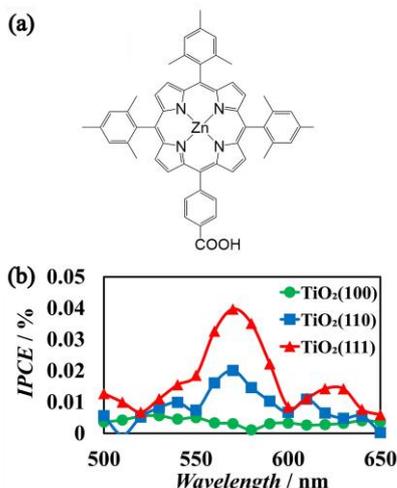


図 1: (a) ZnP-ref の構造式, (b) ZnP-ref で修飾した TiO₂ 単結晶面の IPCE(0.10 M LiI/CH₃CN 溶液中)

2 実験

ルチル型 TiO₂ 単結晶(10 mm × 10 mm × 1 mm)は信光社から購入し, 30 wt% HF 中で 12 時間化学研磨後, 600°C で 1.5 時間アニールした[3]。この表面処理後の TiO₂ 単結晶表面を原子間力顕微鏡(AFM)で観測し, 表面が原子レベルで平滑であることを確認した。

ZnP-ref は既報にしたがって合成した[1]。0.25 mM ZnP-ref エタノール溶液に, 表面処理した TiO₂ 単結晶を 12 時間浸漬して, ZnP-ref を TiO₂ 単結晶に吸着させた。

ZnP-ref の相対被覆率は Zn 2p と Ti 2p の XPS バンド強度を用いて評価した。

SXD 測定は PF の BL-4C で行い, X 線は 12.4 keV を用いた。ZnP-ref を修飾した TiO₂ 単結晶面を 0.10 M LiI/CH₃CN に浸してポリプロピレンフィルムで覆い, X 線照射と同時に IPCE が極大値を示す 575 nm の可視光を照射して, 表面に垂直な L 軸方向に現れる(0 0)ロッドを測定した。

3 結果および考察

XPS で評価した ZnP-ref の相対被覆率は, TiO₂(100) < TiO₂(111) < TiO₂(110) となり, IPCE の序列との相関がない。このことは, 色素の被覆率以外の因子で IPCE の序列が決まっていることを示す。

SXD 測定で得られた crystal truncation rod (CTR) をフィッティングするのに用いたモデルを図 2 に示す。ZnP-ref の分子構造(図 1(a))は極めて複雑なので, すべての原子をモデルに取り入れてフィッティングを行うのは困難である。そこで, 原子番号が比較的大

大きく X 線回折への寄与が大きいポルフィリン環内の Zn 原子 1 個と TiO₂ 表面への吸着部位であるカルボキシル基の O 原子 2 個で ZnP-ref の構造を単純化した。この単純化により、ポルフィリン環の回転角度を評価することは不可能になるが、ZnP-ref 分子軸の吸着角度と表面からの距離は決定できる。AFM 測定で TiO₂ 単結晶面は原子レベルで平滑になっていることが分かっているので、基板の TiO₂ 単結晶は(1×1)構造の 3 層のモデルを初期構造とした。

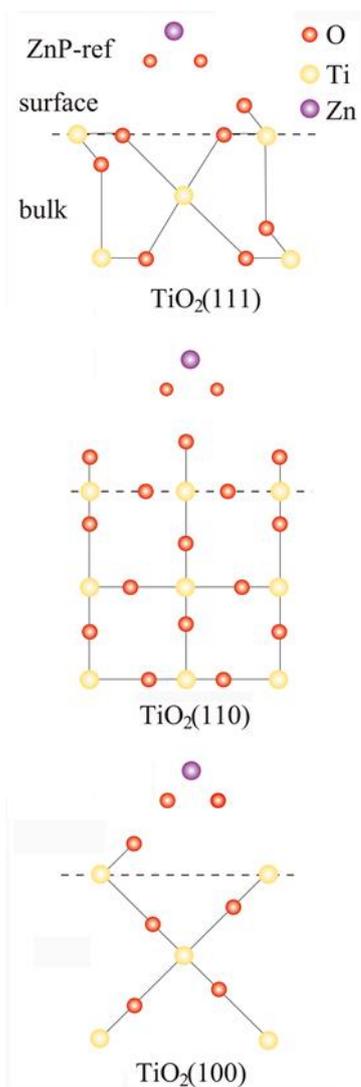


図 2 : ZnP-ref/TiO₂(hkl)の CTR のフィッティングに用いた構造モデル

図 2 のモデルを用いてフィッティングを行い、ZnP-ref/TiO₂(100)、ZnP-ref/TiO₂(110)、ZnP-ref/TiO₂(111)の CTR に対し、それぞれ $\chi^2 = 1.028, 3.870, 2.480$ の良好なフィッティング結果を得た。励起状態でのポルフィリン環の回転角、分子軌道の広がりなどが TiO₂ の表面構造に依存しないと仮定すると、ZnP-ref の各 TiO₂ 単結晶面上の吸着構造は図 3 のようになる。

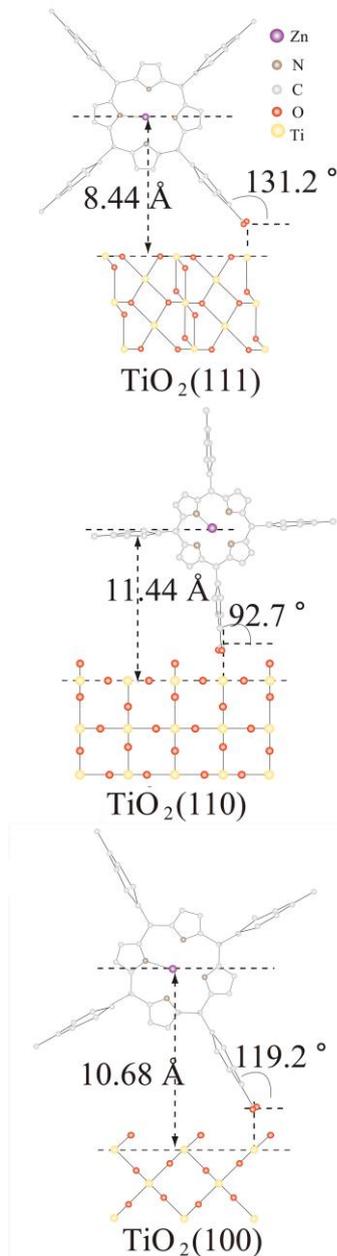


図 3 TiO₂ 単結晶面上の ZnP-ref 吸着モデル

TiO₂(111)上で ZnP-ref の分子軸は 131.2°と大きく傾き、ポルフィリン環の中心の Zn と TiO₂ 表面との距離 $d(\text{Ti-Zn})$ は 8.44 Å と最短である。このため、TiO₂(111)上の ZnP-ref から TiO₂ への電子移動は空間を介したものが支配的となり、IPCE が最大になると考えられる。一方、TiO₂(110)上の ZnP-ref の分子軸はほぼ直立しており、 $d(\text{Ti-Zn})$ は大きい。TiO₂(100)上の ZnP-ref の分子軸は TiO₂(111)と同様に傾いて吸着しているものの、 $d(\text{Ti-Zn})$ は TiO₂(110)上と同様に大きい。したがって、TiO₂(110)と TiO₂(100)面上の ZnP-ref から TiO₂ への電子移動は空間を通じたものより分子軸を通じたものになり、IPCE が TiO₂(111)上よりも低下すると考えられる。TiO₂(100)上の ZnP-ref のカルボキシル基 O 原子と TiO₂ 表面との距離

$d(\text{Ti-O})$ は 2.55 Åであり、 $\text{TiO}_2(110)$ 上の 2.14 Åよりも遠い。分子骨格を通した電子移動速度は $d(\text{Ti-O})$ が小さいほど有利なので、 $\text{TiO}_2(110)$ 上の IPCE は $\text{TiO}_2(100)$ 上よりも高くなる。

以上、極めて単純化した ZnP-ref のモデルを使って、IPCE の序列を合理的に説明できた。

4 まとめ

Zn 原子 1 個、O 原子 2 個で近似した ZnP-ref の分子軸は $\text{TiO}_2(111)$ と $\text{TiO}_2(100)$ 上では大きく傾いているが、 $\text{TiO}_2(110)$ ではほぼ直立している。ZnP-ref のポルフィリン環の中心にある Zn と TiO_2 表面との距離 $d(\text{Ti-Zn})$ は $\text{TiO}_2(111)$ が最短であり、空間を通した電子移動が支配的になるため、IPCE が大きいと考えられる。 $\text{TiO}_2(110)$ と $\text{TiO}_2(100)$ 上の $d(\text{Ti-Zn})$ は $\text{TiO}_2(111)$ よりも大きく、分子骨格を通した電子移動となる。ZnP-ref の吸着部位であるカルボキシル基と表面との距離 $d(\text{Ti-O})$ は $\text{TiO}_2(110) < \text{TiO}_2(100)$ であり、 $\text{TiO}_2(110)$ 上の電子移動が有利となり IPCE も高くなると考えられる。単純化した ZnP-ref の $d(\text{Ti-Zn})$ と $d(\text{Ti-O})$ を SXD で決定することで、 $\text{TiO}_2(100) < \text{TiO}_2(110) < \text{TiO}_2(111)$ となる IPCE の序列を説明できる。

参考文献

- [1] H. Imahori, S. Hayashi, H. Hayashi, A. Oguro, S. Eu, T. Umeyama, and Y. Matano, *J. Phys. Chem. C* **113**, 18406 (2009).
- [2] R. Ide, Y. Fujimori, Y. Tsuji, T. Higashino, H. Imahori, H. Ishikawa, A. Imanishi, K. Fukui, M. Nakamura, and N. Hoshi, *ACS Omega* **2**, 128 (2017).
- [3] A. Imanishi, H. Suzuki, N. Ohashi, T. Ohata, and Y. Nakato, *Inorg. Chim. Acta* **361**, 778 (2008).

成果

1. 間瀬陽介, 今堀 博, 東野智洋, 飯山 瞳, 中村将志, 星 永宏, 電気化学会第 86 回大会(京都), 1L26 (2019.3.27)

* hoshi@faculty.chiba-u.jp