

ルチル単結晶表面の金属色素分子吸着構造に
関する X 線散乱法を用いた研究

齊藤多鶴子

博士（工学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
放射光科学専攻

平成10年度
(1998年)

要旨

酸化チタンには光起電力があることが知られており、この効果を利用した太陽電池の開発が進められている。光-電気エネルギー変換の効率を上げる方法として色素増感法があり、最近 O'Regan らの研究で、この手法を用いることにより 10% の変換効率を得ることに成功した [1]。この電池は、微粒子の酸化チタン電極を用いて表面積を増大させていること、周辺部にカルボキシル基をもつルテニウム錯体を用いることが特徴である。色素自体の吸光特性はカルボキシル基の存在によって大きな変化はなく、分子のカルボキシル基によって、酸化チタンへの吸着状態が変化し電荷移動過程が最適化されたものと推測される。しかし、この増感電極における電荷移動過程が解明されている訳ではない。このプロセスがわかれば、増感電極をさらに改良していくことが可能になると考えられ、工業的に興味を持たれる。

色素から酸化チタンへの電子移動過程を評価するために、色素の吸着構造を解明することが必要である [2] が、酸化チタン上での色素の吸着構造についての研究は決して多くない。

電子移動過程と関連のある吸着構造は以下の 3 点にあり、酸化チタン表面と色素分子中心金属の距離を求めることで解明できると考えられる。

- (1) 色素の積層構造 (単分子膜か積層しているか)
- (2) 色素と酸化チタンの結合距離 (密着しているか離れているか)
- (3) 色素平面の酸化チタン表面に対する向き (酸化チタン表面に対して垂直か平行か)

本研究では、鏡面反射条件および回折条件の定在波法を併用することにより、色素分子中心金属と酸化チタン表面との距離を精密に求め、色素増感効果に関与する色素吸着構造を解明することを計画した。

酸化チタン微粒子電極のモデルとして単結晶 (1 1 0) 面の片面鏡面研磨した基板を使用した。基板は真空中で 350 °C でアニールして清浄化し、その後 0.1mM の色素溶液に

漬けて吸着を行った。色素はカルボキシル基を持つフタロシアニンコバルト (TCPc) を用いた。吸着前の基板について、表面粗さ測定と FT - IR 測定を行った。

まず、吸着層の密度と膜厚を X 線反射率測定 [3] によって求め、単分子層が形成されていることを確認した。基板表面から Co イオンまでの距離は鏡面反射条件の定在波法 [4] により nm オーダーで求め、結晶の回折波を用いた定在波法 [4] を適用して $\pm 0.05\text{nm}$ の精度で決定した。

測定の結果、色素分子中心 Co の基板からの高さは 0.97nm と求められ、分子の吸着構造について以下のようなモデルを提案できた。

- (1) ルチル型酸化チタン (1 1 0) 面上では TCPc は単分子層を形成している。
- (2) 分子平面は基板上にほぼ直立しており、基板と色素との間に低密度層が存在することが仮定された。
- (3) FT - IR 測定の結果、基板表面は水素で終端されていることがわかっている。したがって、低密度層を介して、色素のカルボキシル基は基板表面の OH 基と結合しているモデルが提案できる。

引用文献

[1] O'Regan, M. Gratzel ; Nature, 357, 737, 1991

[2] M. Gratzel ; PCPM'98, p.25, 1998

[3] L.G.Parratt ; PHys.Rev., 95, 359, 1954

[4] J. Zegenhagen ; Surf. Sci. Rep.,18, 199, 1993

目次

1	序論	1
1-1	背景	2
1-1-1	酸化チタンを用いた色素増感太陽電池	2
1-1-2	酸化チタン色素増感電極表面構造解析の意義および現状	4
1-1-3	酸化チタン上の色素吸着層の解析法	7
1-2	目的	9
2	X線散乱法による吸着分子層の解析方法	11
2-1	はじめに	12
2-2	X線反射率法	13
2-3	鏡面反射条件下の定在波法	20
2-4	回折条件下の定在波法	23
3	実験	29
3-1	試料	30
3-1-1	ルチル単結晶基板	30
3-1-2	色素の選定	32
3-1-3	色素吸着試料の作製方法	35
3-2	測定方法	37
3-2-1	ルチル単結晶表面の評価方法	37
	(a) 表面粗さ測定	37
	(b) FT-IR	40
3-2-2	吸着色素層の評価方法	43
	(a) X線反射率法	43
	(b) 鏡面反射条件下の定在波法	45
	(c) 回折条件下の定在波法	47

4	結果	49
4-1	ルチル単結晶基板表面の評価	50
4-1-1	はじめに	50
4-1-2	表面粗さの評価	53
4-1-3	FT-IRによる初期吸着種の評価	60
4-1-4	定在波法のための基板表面モデル	64
4-2	ルチル単結晶表面から分子中心までの距離についての評価	66
4-2-1	はじめに	66
4-2-2	X線反射率法による評価	68
4-2-3	鏡面反射条件下の定在波法による評価	71
4-2-4	回折条件下の定在波法による評価	75
5	考察	79
5-1	吸着層の密度の評価	80
5-2	吸着層の厚さの評価	81
5-3	基板表面から色素分子中心イオンとの距離	82
5-3-1	ルチル(001)面上における色素吸着層	82
5-3-2	ルチル(110)面上における色素吸着層	85
5-4	色素吸着による基板表面の変化	89
6	結論	93
6-1	研究の結論	94
6-2	今後の研究	96
	謝辞	99
	引用文献	101

1 序論

1-1 研究の背景

1-1-1 酸化チタンを用いた色素増感太陽電池

酸化チタンは低濃度の酸素欠陥を持つことで n 型半導体となる。Fujishima らは電解質水溶液中で、これに紫外光を照射することによって光起電力が生じ、同時に水の分解反応が生じることを発見した [1]。この効果を利用し、湿式太陽電池の開発が進められている。

この太陽電池は液体電解質を用いるので、Si 太陽電池に比較して製造コストが低くなると期待されるが、光-電気エネルギー変換効率が高くないことが実用化の障害となっていた。効率向上の方法の 1 つに色素増感法がある。これは、酸化チタン表面に色素を吸着させることにより可視光領域の光を利用する方法である。発電原理を図 1-1 に示す。最近 Gratzel らによって、この手法を用いることにより 10% の変換効率を得ることに成功したことが報告された [2]。この電池は、微粒子の酸化チタン電極を用いて表面積を増大させていること、周辺部にカルボキシル基をもつルテニウム錯体 (tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxyl)Ru) を用いることが特徴である。色素自体の吸光特性はカルボキシル基によって大きく変化していない [3]。したがって、カルボキシル基によって吸着状態が変化し、光吸収に伴う電荷移動過程が最適化されたものと推測される。しかしながら、この増感電極における電荷移動過程が解明されている訳ではない。このプロセスがわかれば、増感電極をさらに改良していくことが可能になると考えられ、工業的に興味を持たれる。

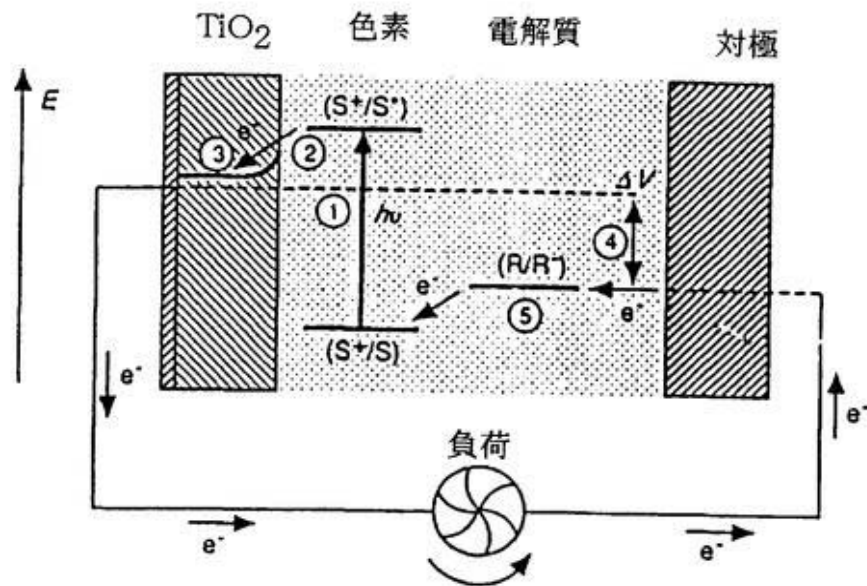


図 1 - 1 色素増感電極の発電原理[6]

- 1 色素 (S^+ / S) が光を吸収して励起する。
- 2 色素が電子を TiO_2 電極に注入する。
- 3 電子は伝導帯を通り、外部の回路に取り出される。
- 5 対極では電解質 (R / R^-) に電子が渡される。
電解質から基底状態の色素に電子が渡される。
- 4 起電力 $\Delta V = (\text{TiO}_2 \text{ のフェルミ準位}) - (\text{電解質の酸化還元電位})$
電流効率 = (1 の効率) \times (2 の効率) \times (3 の効率)

1-1-2 酸化チタン色素増感電極表面構造研究の意義および現状

色素から酸化チタンへの電荷移動過程は、色素の光励起や半導体の伝導過程など複数の速い素過程を含んでいる。これを解析するために、レーザパルスを与えて電流応答をみる方法で、色素側の吸光特性の測定がなされている [4]。また、交流インピーダンス測定において、界面での電荷移動抵抗を測定する試みもある [5] が、電荷移動の素過程を把握するには至っていない。このように、界面での電荷移動過程については、未だ情報が不足していると判断される。

色素から酸化チタンへの電子移動過程は、色素の吸着構造と関係があると考えられている [6]。この関連性は以下の3点にあると考えられる。

第1点は色素の積層構造と導電性の関係である。一般に、色素増感電極では、色素が多く吸着している方が光の吸収率は高いが、色素の導電率は高くないこと、また、電極に電子を与えるのは電極に接している色素のみであることが知られていた。従って、単分子層吸着が光利用効率と導電率が高く、積層して吸着すると界面抵抗が増大し効率は低下するとされていた [2,7]。しかし、非線形工学材料などに利用される色素薄膜では、J 会合体が形成されることにより吸光スペクトルが変化する事が知られており、また、銀塩写真の分野においても、会合体のスリップ角を変化させることによって、吸光特性を制御する試みがなされている [8,9]。導電率も会合体の構造によって異なるという測定結果もある [10] ことから、色素増感電極においても、積層膜や凝集体の形成が必ずしも不利ではないと推測される。

第2に、界面構造は電子移動に大きな影響を与えられられる。吸着力の大きな分子の方が電子移動が容易であると考えられるので、色素分子にカルボキシル基が存在することによって、酸化チタンへの吸着が堅固になると推測される。すなわち、酸化チタンと色素との間に結合が生じている可能性がある。基板と分子の結合を利用して自己組織化膜 (self-assembly film) を形成する研究が進んでいる [11]

が、酸化チタンにおいても、吸着分子との相互作用により、単分子膜が形成されることが考えられる。このような場合、界面での結合が強くなり、電子移動が容易になることが推測される。色素と基板との吸着距離がわかれば、結合の程度がわかるので、電子移動の容易さが推測できる。さらに、酸化チタンのどの部分に色素が吸着しているかがわかれば、色素から酸化チタンへの導電機構について知る手がかりになると考えられる。

第3に、色素の配向と電子移動過程に関連があると考えられる。たとえば、ポルフィリンのような分子では、中心金属と周囲のポルフィリン環では電子放出に伴う緩和過程が異なり、中心金属が電子を失った場合の方が、電子分布の変動が大きいことがわかっている [12]。色素の分子骨格平面が酸化チタン結晶表面に垂直になっている（分子が立っている）場合は、環状構造からの電子授受のみが起こる可能性が高く、分子平面が結晶表面に平行（分子が寝ている）ならば、金属イオンからの酸化チタンへの電子移動の可能性があると考えられ、両者の緩和過程には違いが生じるものと推測される。

熱力学的には分子平面が基板に対して垂直な状態が安定であると考えられる [14] が、基板と分子の相互作用や分子同士の反発により、分子の向きは変化すると考えられ、直接観察の必要がある。

このように、吸着構造が電荷移動機構を支配している可能性があるにもかかわらず、酸化チタン上での色素の吸着構造についての研究は決して多くない。

O'Regan らは吸光度を測定し、酸化チタン表面で色素 1 分子が占める面積およそ 1nm^2 で、単分子層を形成していると推測している [13]。別のカルボキシル基を付与したフタロシアニン色素を用いた研究では、色素を吸着した酸化チタン微粒子の吸光度から、色素は図 1-3 に示すような 2 量体となって吸着している可能性があることを示している [14]。しかし、このような研究からでは、色素が層状に分布し

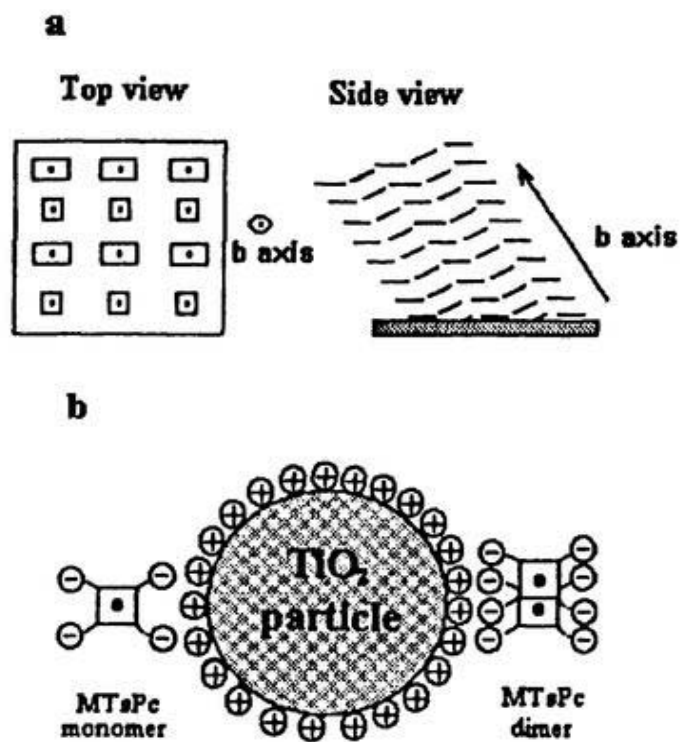


図 1-2 フタロシアニンの吸着構造[14]

(a) SiO₂上への吸着 (X線回折の結果から)

(b) TiO₂微粒子上への吸着 (吸光度測定結果からの推測)

ているのか、凝集体を形成しているのかは判別できない。単分子層を形成しているとした場合に、酸化チタン表面に対する色素の傾きについても不明である。

また、Murakoshi ら [15]、Heimer ら [16] は酸化チタン微粒子にカルボキシル基をもつ Ru 錯体を吸着させた時の赤外吸収スペクトルを測定し、O-C-O 結合の吸収ピークの吸着前後の変化から、カルボキシル基の酸素が基板との結合に寄与しており、チタンイオンと相互作用が生じていると推測している。彼らはまた、カルボキシル基を持つ色素を吸着させた場合に、SnO₂ 微粒子と比較すると酸化チタンの方が光パルスに対する応答が早いことから、酸化チタンと色素分子の結合は強固であり、チタンの非占有軌道と酸素の占有軌道が結合していると結論している [17]。しかし、酸化チタン表面では水の解離吸着による OH が存在していることが知られており [18,19]、これが色素の吸着に関与している可能性が考えられる。この場合は、色素と酸化チタンとの結合は緩やかになる。したがって、Ti イオンに電子が直接渡されている場合と、OH から間接的にバルクに電子が渡される場合では、界面での電荷移動抵抗が異なることが予測され、実際には酸化チタン表面のどの位置に吸着しているか興味を持たれる。

1-1-3 酸化チタン上の色素吸着構造の観察手法

色素吸着構造の直接観察が多くなされていないのは、実用電極で用いられる酸化チタンは微粒子状態であるために観察手法が制限されるためと考えられる。電極に用いられる微粒子は、差し渡し 10nm 程度の直方体の単結晶で、最密充填面がファセットになっていることが、X 線回折の結果から分かっている [6]。したがって、ファセットのモデルとして単結晶を用いたモデル系を用いることによって、各種の表面分析が実施可能である。有機分子吸着層は、電子線回折などの真空中で分析する

手法では安定性が確保されないため、大気中または電極反応環境での分析が望まれる。もっともよく使われる手法はAFM、STMである。たとえば、Onishiらは超高真空中の単結晶酸化チタン表面での有機分子の吸着および反応過程をSTM観察することに成功している[20-23]。また、鈴木らは銀塩写真に用いられるAgBr微粒子上での色素分子像を液中AFMにより観察している[24]。しかし、これらの方法では、面内配向を決定できるが、表面に垂直な方向の配向すなわち分子の傾きについては直接求めることができない。分子の傾きはJ会合体の導電特性に関与するとされており[9]、精密な解析が必要である。

X線散乱法は、非接触、非破壊分析であること、広い領域の平均的な情報を得ることができること、深さ方向の解析も可能であること、雰囲気制御によりその場観察が可能であること、のような利点があり、大気中などで使用する実用表面の研究に適している。

前項に述べたように、電荷移動過程に関連する色素吸着構造は、酸化チタン表面に対する色素分子の高さ方向の配向によって特徴付けられる。したがって、酸化チタン表面から分子の中心金属イオンまでの距離を求めることができれば、色素の高さ方向の分布を知ることができる。このような高さ方向の原子の配向を調べる方法としてX線定在波法[25]が広く応用されている。

定在波法は鏡面反射条件のものと回折条件の方法がある。鏡面反射条件では、定在波の周期が長く、2~3 nm以上の長距離の配向をナノメートルオーダーで調べることに適している。回折波を用いる定在波法では、定在波の周期が小さく、1nm以下の短距離を0.01nmオーダーで決定できる。鏡面反射条件でnmオーダーの配向を求めた後、定在波法で配向を調べれば、高さ2 nm以下の吸着分子層に対しても分子の分布を精度よく求めることができると考えられる。

1-2 研究の目的

酸化チタンの色素増感電極は、カルボキシル基を持つ錯体を増感色素として用いることで、高いエネルギー変換効率を得ることに成功したことが報告された。色素の吸着構造は、吸着色素から酸化チタン半導体結晶への電荷移動過程を支配し、電極特性を制御する上で有用な情報をもたらすと考えられているが、色素の配置を直接観察した研究はまだない。そこで、酸化チタン表面におけるカルボキシル基をもつ色素の吸着構造に関して、以下の3点に着目して研究を行うこととした。

(1) 色素分子は酸化チタン表面で単分子層を形成しているのか。単分子層であるとすると、色素分子は酸化チタン表面に対して分子平面は平行か、垂直か。

(2) 色素分子と酸化チタンとの距離はどのくらいあるか。色素分子は酸化チタンと密着して堅固に吸着しているのか。

(3) 上記2点は、酸化チタン上の高さ方向の色素の分布を観察することで理解できる。そのためには、基板からの高さ1nm付近にある色素中の金属イオンの位置を0.05nm程度の精度で求める必要がある。鏡面反射条件および回折条件での定在波法を併用することにより、色素中心金属から酸化チタン表面までの距離を正確に求める技術を確立する。

2 X線散乱法による吸着層の解析方法

2-1 はじめに

X線散乱法を用いた表面構造解析の方法には表面X線回折法、全反射蛍光X線分析法、広域X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure ; EXAFS)などがある。これらの手法に共通した特徴は、

- ・真空雰囲気が必要でないため、大気中での分析や反応条件におけるその場観察を行うことができる。
- ・非接触、非破壊分析である。
- ・比較的広い領域の平均情報を得ることができる。
- ・面内方向、高さ方向ともに0.1nm以下のオーダーの精度の高い位置決定が可能である。

このように、X線散乱法は実用条件における材料表面を精密に分析する目的に適している。

本研究では、吸着色素層の高さ方向の分子の分布を調べることに着眼し、以下の3段階で分析を行うこととした。

最初に膜厚を調べるため、X線鏡面反射反射率の測定をおこなった。その後、吸着した色素の中心金属イオンの基板表面からの高さを解析するため、定在波法を用いた。最初に鏡面反射反射条件下において、0.1nmオーダーで金属イオン位置を決定した。その後、回折条件下で0.05nmの精度で位置決定を行った。

これらの3つの手法について、以下に述べる。

2-2 X線鏡面反射反射率による解析

入射角を変化させて X 線の鏡面反射反射率を測定したときの反射強度プロファイルから、積層構造を非破壊的に評価する手法がひろく応用されている。

X 線反射率は、全反射臨界角より高角側では強度が急激に減衰する。臨界角は試料の電子密度と関連している。また、減衰の速さは表面粗さと関係があり、粗さが大きいほど急激に減衰することが知られている。このことから、表面粗さを調べることができる。

また試料表面に吸着層がある場合には、基板と吸着層の界面において反射された X 線と入射 X 線とが干渉し、強度プロファイルに振動が生じる。振動周期は吸着層の厚さに関連しており、膜厚が大きいほど周期が小さい。振動振幅は吸着層の密度を反映しており、密度が高いほど振動振幅が大きくなる。そこで、反射強度の振動の様子から、吸着層の厚さや密度を知ることができる。

全反射領域近傍の解析には、屈折の効果を考慮する必要がある。散乱因子 F を

$$F = f + f' + f'' \quad (2.1)$$

として異常分散を考慮すると、エネルギー E の X 線に対する物質の屈折率 $n(E)$ は

$$\delta = \frac{N \cdot r_e \cdot \lambda^2}{2 \cdot \pi} \quad (f + f') \quad (2.2)$$

$$\beta = \frac{N \cdot r_e \cdot \lambda^2}{2 \cdot \pi} \quad f'' \quad (2.3)$$

$$n(E) = 1 - \delta - i\beta \quad (2.4)$$

と表される。ここで、 π は円周率、 r_e は電子の古典半径、 V_c は単位格子の体積、 λ は入射 X 線の波長である。 $n(E)$ は 1 よりわずかに小さいために、全反射現象が生じる [26]。全反射臨界角は、 β が非常に小さいときには

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (2.5)$$

から求められる。また、全反射領域における X 線の侵入深さは $\theta = 0$ 付近においては

$$l = \frac{1}{4\pi \cdot \theta_c} \quad (2.6)$$

で与えられる。酸化チタンの場合、 $E = 8.0\text{keV}$ の X 線に対して、臨界角 $\theta_c = 4 \text{ mrad}$ 、 $\theta = 0 \text{ mrad}$ 近傍における侵入深さは 3.0nm 程度である。

全反射条件近傍における鏡面反射率の強度プロファイルの計算は、Parratt[27]の方法による。図 2-1 のような多層膜構造モデルを仮定したとき、第 $(n-1)$ 層と第 n 層との間の反射率 $R_{n,n-1}$ は以下のように計算できる。

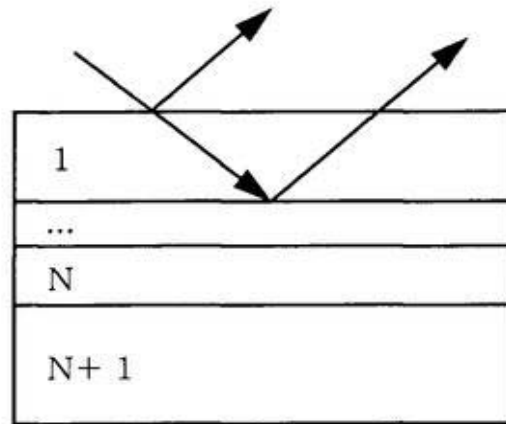


図 2-1 多層膜モデル

$$f_n = \sqrt{\theta^2 - 2\delta_n - 2i\beta_n} \quad (2.7)$$

$$F_{n-1,n} = \frac{f_{n-1} - f_n}{f_{n-1} + f_n} \quad (2.8)$$

$$a_n = \exp\left(\frac{-i \cdot \pi \cdot f_n \cdot d_n}{\lambda}\right) \quad (2.9)$$

$$R_n = a_{n-1}^4 \frac{R_{n,n+1} + F_{n-1,n}}{R_{n,n+1} F_{n-1,n} + 1} \quad (2.10)$$

ここで、 d_n は第 n 層の厚さ、 f_n は屈折の効果を与える項、 F_n はフレネル係数、

a_n は位相項である。計算のアルゴリズムを図 2-2 (a) に示す。最下層とその上の層の間の反射率から順に上の界面での反射率を計算していき、最上層と大気（真空）との間の反射強度が観察される反射強度に相当する。

X 線反射率は表面粗さに鋭敏に反応するため、粗さの効果を考慮する必要がある。界面の粗さ σ_n は、フレネル係数を下式のように計算することで考慮する [28,29]。

$$F'_{n-1,n} = F_{n-1,n} \exp\left(\frac{-8\pi^2 \sigma_n g_n g_{n+1}}{\lambda^2}\right) \quad (2.11.1)$$

$$g_n = \sqrt{n_n^2 - \cos^2 \theta} \quad (2.11.2)$$

吸着層のある試料の反射率の角度プロファイルには、吸着層と基板との界面における干渉が観測されることが知られている。振動の周期は膜厚を反映し、振幅は吸着層の電子密度に関連する。これを解析することによって薄膜の膜厚や密度を求めることができる [30,31]。吸着層の膜厚や密度を精密に評価するためには、基板の反射率に対する吸着試料の反射率の比をとり、対数表示にして、吸着層のみの反射率の解析を行う [32,33]。色素を吸着した試料の反射率 (I) と基板のみの反射率 (I_{sub}) を測定し、以下の式によって吸着層のみの反射率 R_{ab} を求める。

$$R_{\text{ab}} = \log (R/R_{\text{sub}}) \quad (2.12)$$

ここで、 R および R_{sub} は入射線強度に対して規格化している。 R_{ab} の振動周期と振幅から吸着層の膜厚と密度を見積もることができる。

解析プログラムは、MUREX[30] および LSM22[31,34] を用いた。LSM22 は計算する多層膜の数、表示データ数などを一部改造して用いた。

試料が照射ビームに対して小さいときには、以下のように照射幅 l' の補正を行う。

$$R' = R \cdot l' / l \quad (2.13.1)$$

$$l' = d_{\text{slit}} / \sin \theta \quad (2.13.2)$$

θ は入射角、 l は試料の大きさ、 d_{slit} はスリット幅である。

解析では、ビームサイズ補正を行ったときの強度 I が最大になる点を基準にフィッティングを行った。最初に強度減衰から表面粗さ、振動周期から膜厚をそれぞれ決定した。その後振幅のフィッティングを行って吸着層の密度を求めた。

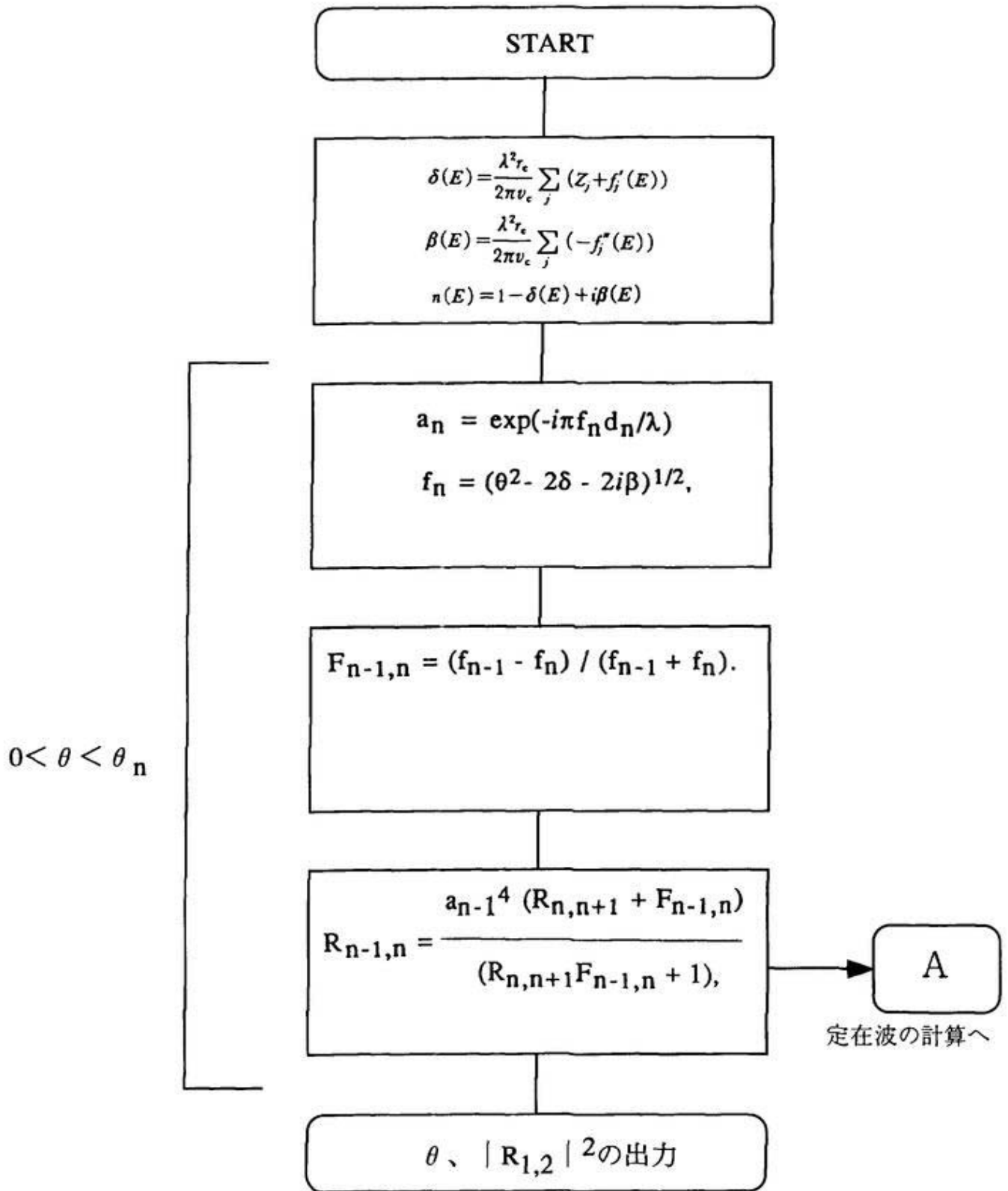


図 2-2 (a) X 線鏡面反射率の計算方法

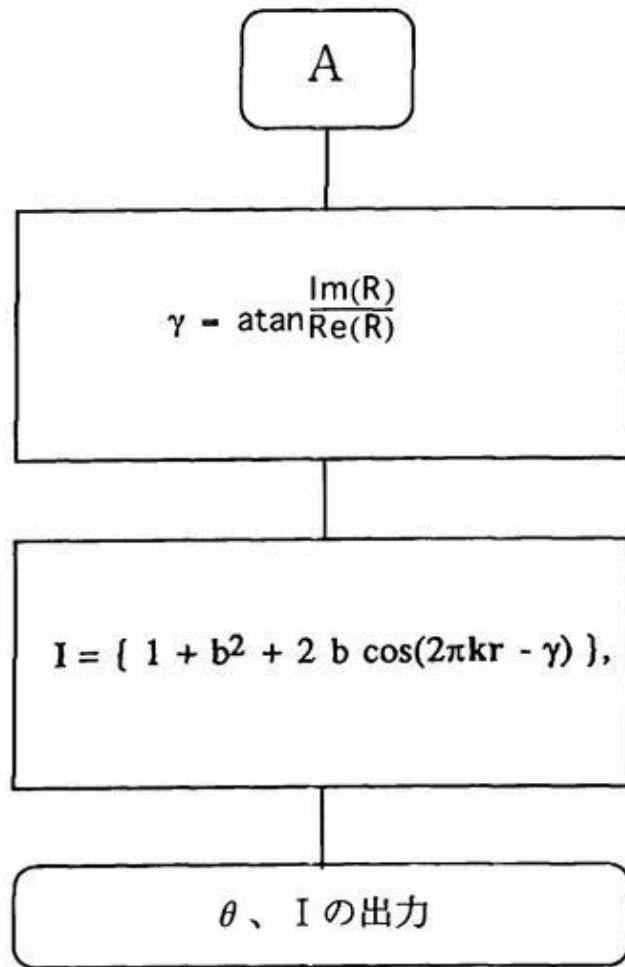


図 2 - 2 (b) 鏡面反射条件下の定在波強度の計算方法
1 原子層モデル

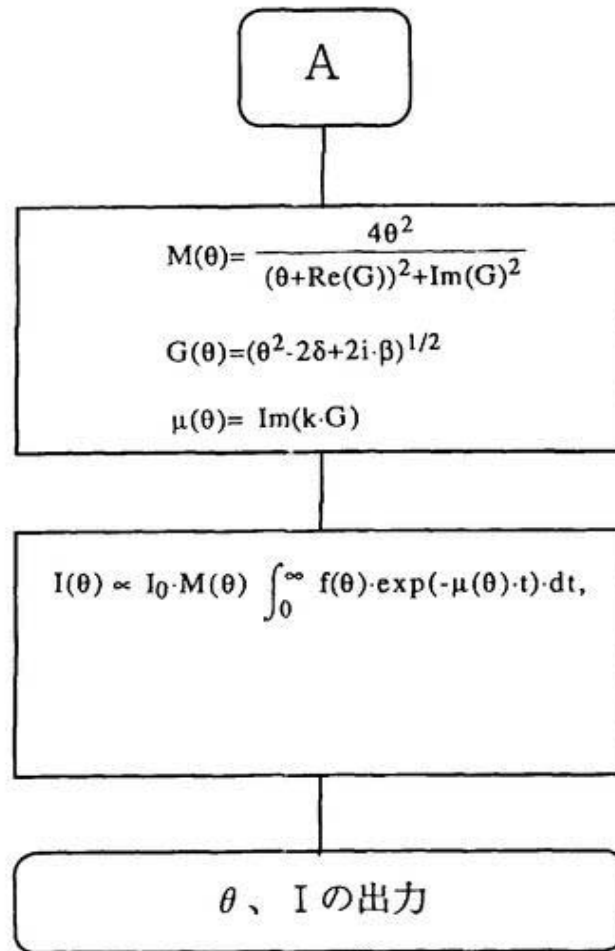


図 2-2 (c) 鏡面反射条件下の定在波強度の計算方法
原子に分布がある場合

2-3 鏡面反射条件での定在波法

試料表面に非常に浅い角度で入射した X 線と反射 X 線との干渉により定在波が生じる。入射角を 0 から臨界角まで変化させると定在波の位相が π から 0 まで変化する。定在波の中にある原子は、その位置の定在波の強度に応じた蛍光 X 線を発生する。そこで、入射角を変化させたときの蛍光 X 線プロファイルを測定すれば、基板に対する元素の位置が決定できる。定在波モデルを図 2-3 に示す。

鏡面反射条件では、定在波の形成には試料が結晶質である必要がないこと、表面敏感な方法であるので、希薄な吸着層に対しても適用できることといった利点がある。ただし、定在波の周期が大きいこと、定在波プロファイルに明確な強度振動が現れて解析が精度よく行えるのは、目的の原子が基板から 3 ~ 5 nm 以上の位置にある場合である。それよりも基板に近い位置では、原子位置の同定を行うには、精密な実験が要求される。

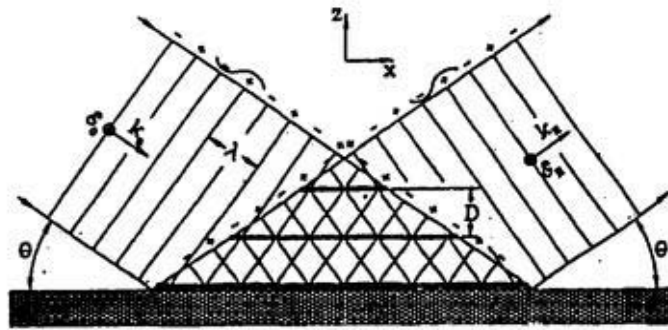
基板表面に存在する原子から発生する蛍光 X 線は、その原子位置での電場強度に比例している。試料表面から距離が r の位置では、X 線の強度は下式のような [34]。

$$I = 1 + R^2 + 2R \cos(2\pi hr - \gamma) \quad (2.14)$$

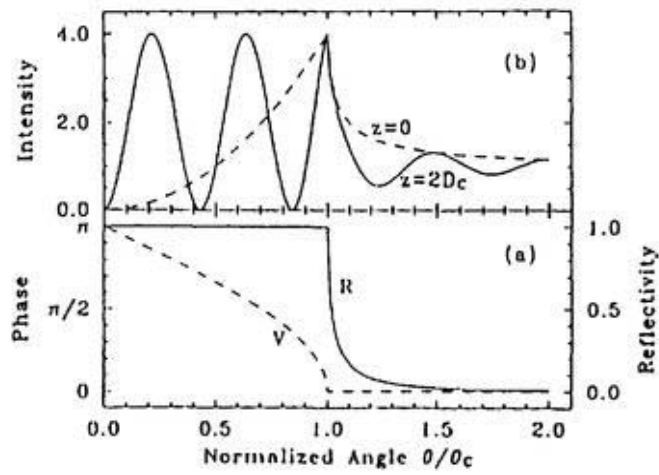
ただし、 R は、基板表面の反射率 $R_{1,2}$ を用いる。 γ は干渉によって生じる定在波の位相で、 $\arctan(\text{Im}(R) / \text{Re}(R))$ をとっている。この定在波の周期は $l = \lambda / 2 \sin \theta$ で表される。前述した 8.0keV の X 線に対する酸化チタンの臨界角 (4 mrad) 近傍では $l = 20\text{nm}$ となる。

位置 r における X 線強度を計算する手順を図 2-2 (b) に示す。

実際には、基板上に大気層 1000nm が存在するシミュレーションモデルを考え、大気層の最上面から深さ方向に元素分布があるとした場合の計算を行った。これは、



(a) 定在波モデル



(b) 計算例

図 2 - 3 鏡面反射条件下の定在波法原理図[25]

電解質溶液中での色素吸着層の解析に備えるためである。このモデルを用いると、深さ r に原子が偏在するとき、基板表面から原子層までの距離は

$$r' = 1000 - r \text{ (nm)} \quad (2.15)$$

となる。

図 2-3 のように吸着層に分布があるときには、以下の計算式を用いる。

$$I = M(\theta) \int_{r_1}^{r_2} (F(t) \exp(-\mu(\theta)t)) dt \quad (2.16)$$

ここで t は深さ方向の距離、 $F(t)$ は元素分布の関数、また、

$$\mu(\theta) = \text{Im}(h \cdot f) \quad (2.17)$$

$$M(\theta) = \frac{4\theta^2}{(\theta + \text{Re}(f)) + \text{Im}(f)} \quad (2.18)$$

解析に際しては、鏡面反射率解析と同様、LSM22 および MUREX によって定在波強度計算をおこなった。

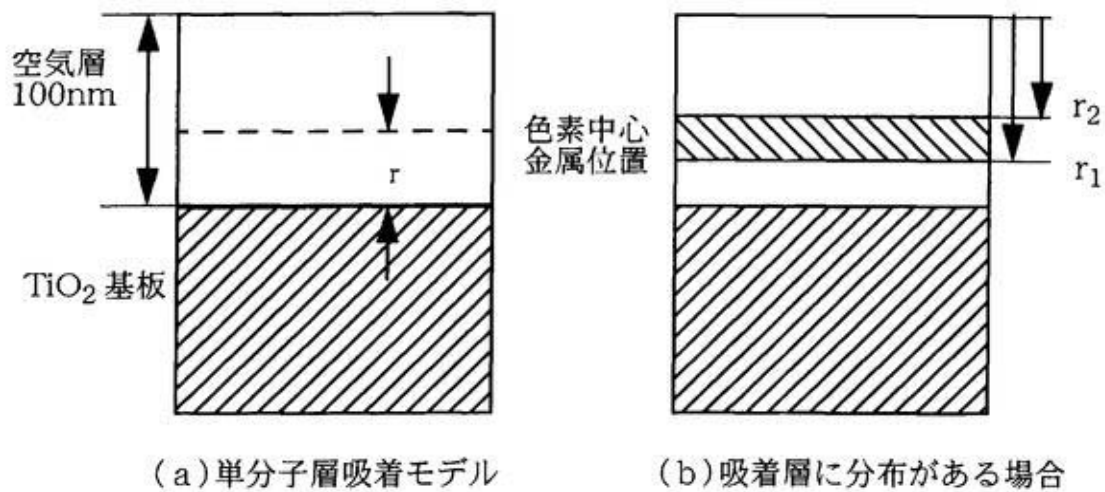


図 2-4 鏡面反射条件下の定在波法解析モデル

2-4 回折条件での定在波法

試料結晶にブラッグ条件を満たすように X 線を入射させたとき、入射 X 線と回折された X 線との干渉で定在波が生じる。定在波内に存在する原子はその位置における定在波強度に応じた蛍光 X 線を発生する。この蛍光 X 線の入射角依存性を解析することにより、結晶表面から吸着原子層までの高さが求められる。定在波の周期は回折格子面間隔と等しく、0.001nm 程度の精度で吸着層の配向を求めることが可能である。解析の概要を示したものを図 2-4 に示す。

表面からの距離 r における X 線強度は

$$I = 1 + R^2 + 2PCR \cos(2\pi hr - \nu) \quad (2.19)$$

と書ける [35]。P は偏光因子、C は吸着層の規則化度を表すコヒーレント因子である。

R は回折強度で、結晶の吸収を無視できるときには、

$$R = W + \sqrt{W^2 - 1} \quad (2.20)$$

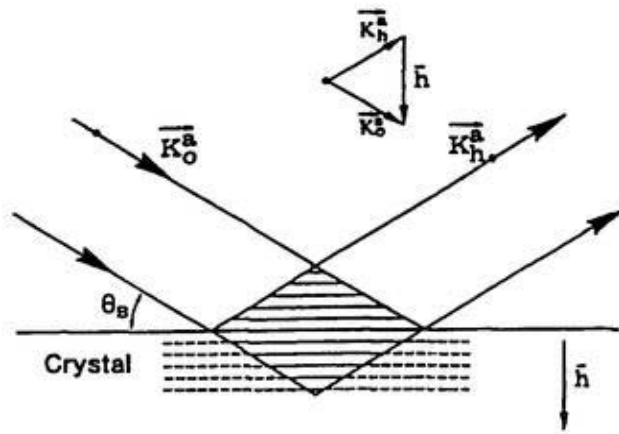
と書ける。

W はブラッグ角からのずれ $\Delta\theta$ を規格化したもので、

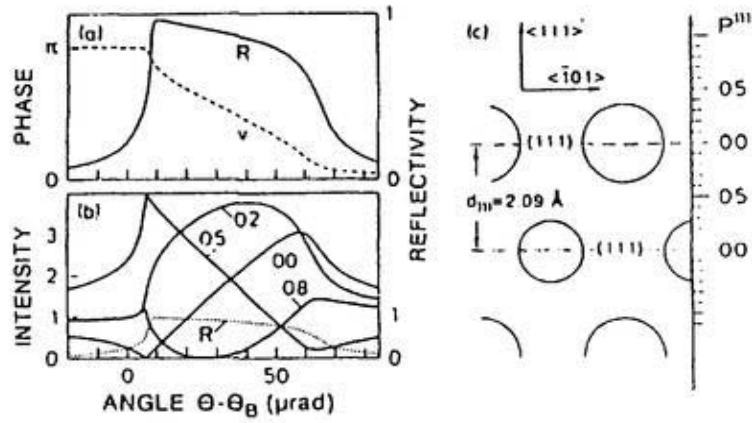
$$W = \frac{\Delta\theta \sin 2\theta - \kappa_0}{\kappa_h} \quad (2.21)$$

$$\kappa_{0,h} = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V_c} F_{0,h} \quad (2.22)$$

F_0 、 F_h はそれぞれ 0 および h 反射に対する散乱因子である。F は原子形状因子と温度因子を含んでおり、与えられた単位格子に対して計算している。ルチル型酸化チタンでは単位格子は正方晶として解析した。1 1 0 および 0 0 2 反射について



(a) 定在波モデル



(b) Cu (111) 面、15.3keV の X 線を用いたときの計算例

図 2 - 5 回折条件下の定在波法原理図[25]

概算した値は、 $F_{110} = 67.7$ 、 $F_{002} = 39.4$ である。

ν は入射波と回折波の位相のずれで、

$$\nu = \begin{cases} \pi & (-1 > W) \\ \cos^{-1} W & (-1 < W < 1) \\ 0 & (W > 1) \end{cases} \quad (2.23)$$

の関係がある。定在波の周期は格子面間隔 d に等しい。そのため、 r と $r + d$ では X 線強度の角度依存性が等しくなり、両者の判別は不可能である。

異常分散による結晶の吸収を考慮する場合には、以下の式を用いる [36]。

$$R = L - \sqrt{L^2 - 1} \quad (2.24)$$

$$L = \frac{W^2 + g^2 + \sqrt{(W^2 - g^2 - 1 + \kappa^2)^2 + 4(gW - \kappa)^2}}{1 + \kappa^2} \quad (2.25)$$

$$\kappa = \frac{\kappa_g''}{\kappa'_g} \quad (2.26)$$

$$g = \frac{\kappa''_0}{|P| |\kappa'_g|} \quad (2.27)$$

回折条件では、定在波は動力学理論における全反射領域において生じるので、試料結晶の完全性が必要である。Kato は、歪みのある結晶の X 線定在波を計算し、格子歪みが数%である場合の定在波強度は、基板が完全結晶であると仮定した値よりも 20% 低下すると見積もっている [37]。本研究においては、このような基板結晶のモザイク度は、ガウス関数との畳み込みによって考慮した。反射強度プロファイルを畳込んだ計算結果と比較することにより、モザイク度の大きさを表すガウス関数の半値幅を決定した。このとき計算値による角度の補正も同時に行った。それら

の条件を色素中の金属イオンからの蛍光 X 線の定在波プロファイルに適用した。

基本的なプログラムのアルゴリズムを図 2-6 に示す。また、シミュレーションモデルを図 2-7 に示す。

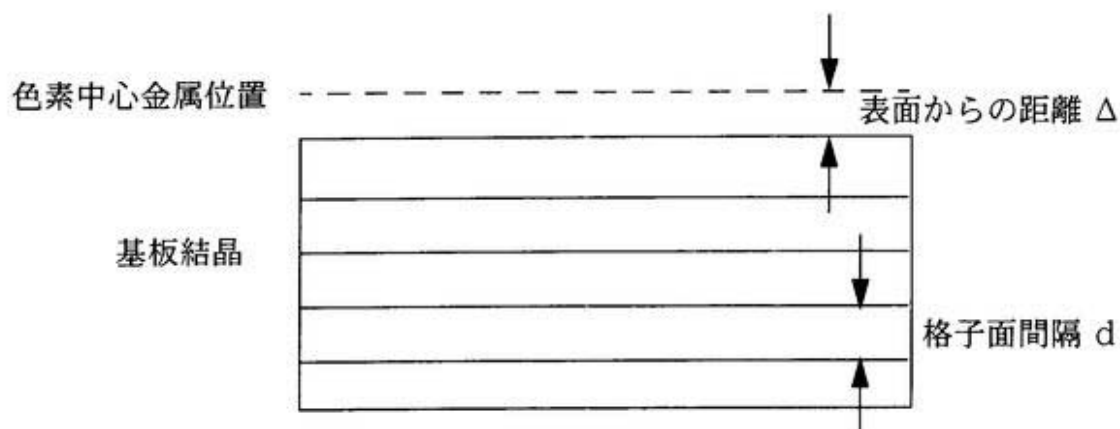


図 2-7 回折条件下の定在波法シミュレーションモデル

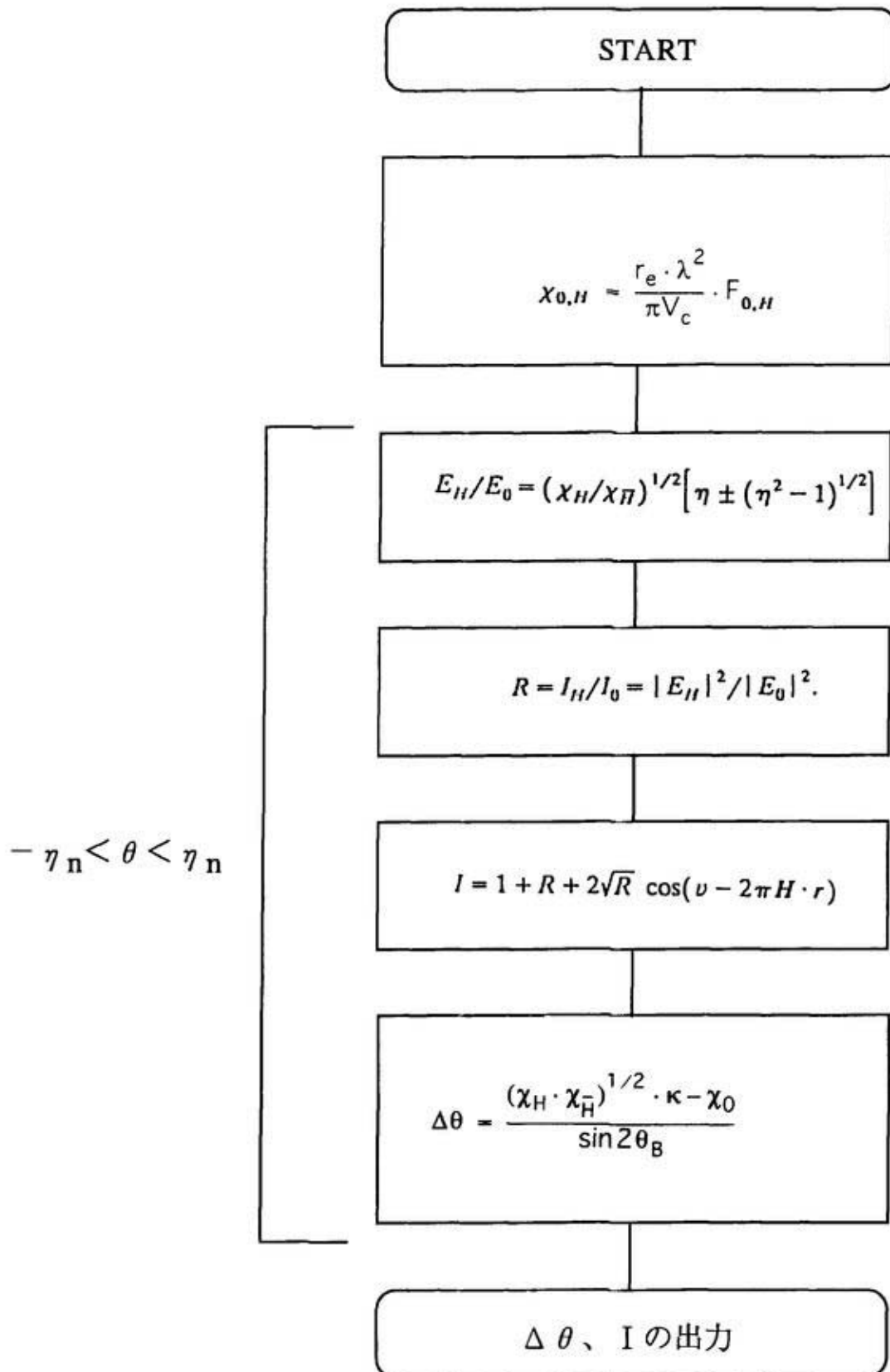


図2-6 回折条件下の定在波シミュレーション方法
 (a) 異常分散を考慮しない計算

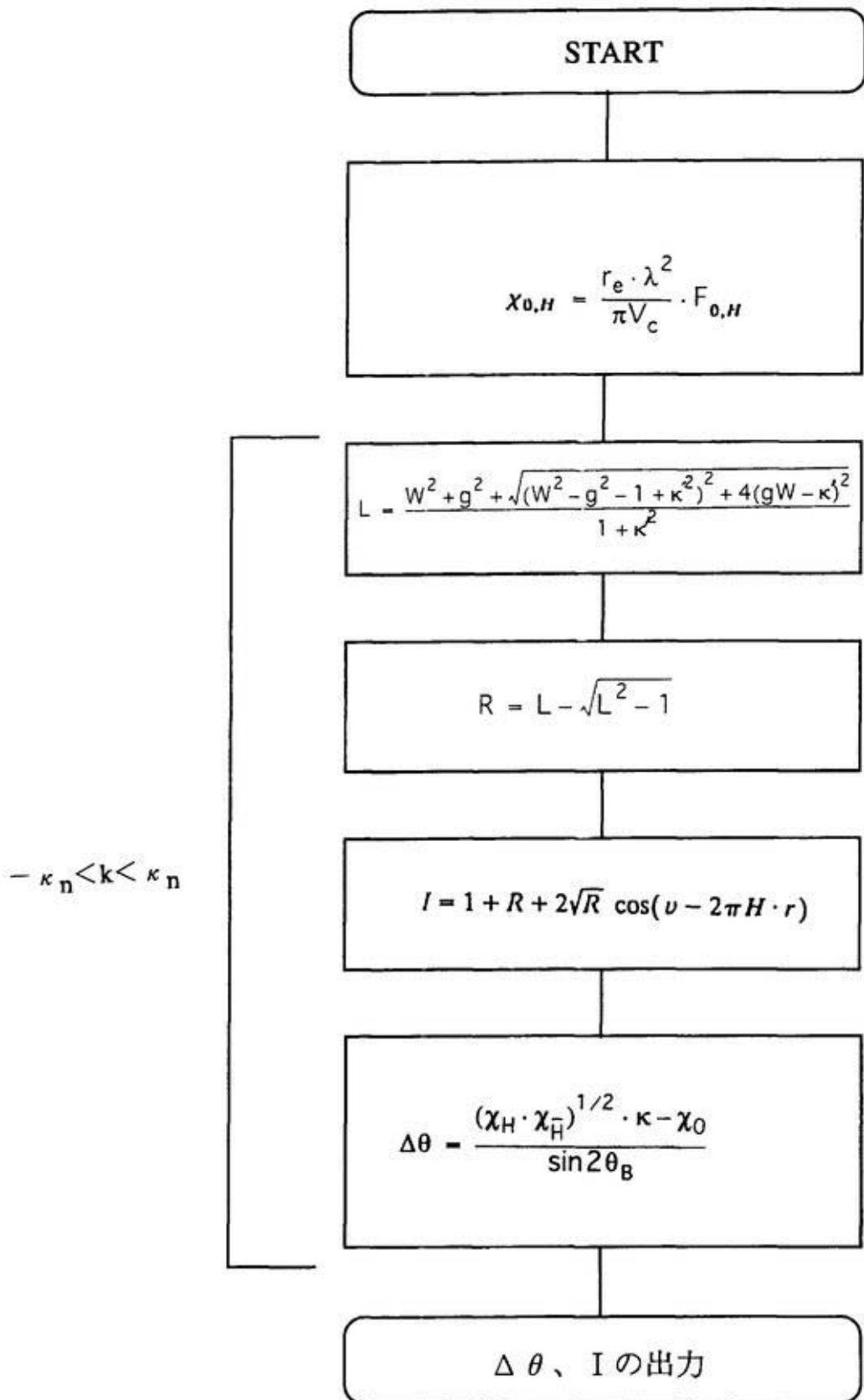


図 2-6 回折条件下の定在波シミュレーション方法
(b) 異常分散を考慮した計算

3 実験方法

3-1 試料

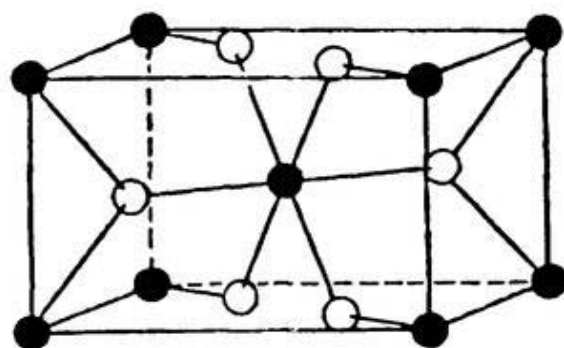
3-1-1 ルチル単結晶

酸化チタン太陽電池の実用化研究では、酸化チタン微粒子を焼結した電極が用いられている[7]。最大の理由は、電極の表面積を増大させて、発生する電流密度を増加させることである。だが、電流増大の原因が電解質溶液との接触確率の増加によるのか、反応位置の増加によるのかは定量的に評価されていない。反応位置すなわち色素の吸着位置を正確に解析するためには、単結晶表面を用いた研究が必要である。

通常、酸化チタン微粒子はソルゲル法によって製造される。個々の微粒子は、長辺 10 ~ 50nm 程度の 6 面体形の単結晶で、ルチルとアナターゼの粒子が混合している。また、ファセットとして、ルチルでは(110)面が現れることがわかっている[6]。そこで、本研究では、微粒子のファセット面のモデルとしてルチル単結晶(110)面、欠陥により生じる面のモデルとして(001)面を用いることにした。

ルチル単位格子を図 3-1 に示す。c 軸が短い正方晶で、1 個のチタン原子の周囲に 6 個の酸素原子が配位している。少量の酸素欠陥によって伝導性を生じ、n 型半導体となることがわかっている。 Ti^{4+} は無色であるが Ti^{3+} は青色を呈することから、酸素欠陥濃度が高くなると結晶は青く着色する。酸素欠陥濃度と結晶の色の関係を表 3-1 に示す[38]。

ルチル単結晶は中住結晶ラボラトリー製で片面鏡面研磨したものを購入した。加工精度については出荷時の保証はないので、色素吸着層の評価を行う前に表面粗さ測定を行った。面方位は(110)および(001)面の 2 種類を用いた。基板の大きさは $15 \times 15 \times 2$ mm のものを主に使用した。試料結晶はわずかに黄味を持っており、酸素欠陥濃度はかなり低いと思われる。



● : Ti , ○ : O

図 3-1 ルチル結晶構造[38]
黒丸がチタン原子、白丸が酸素原子位置を表す

表 3-1 ルチル単結晶の色および酸素欠陥濃度[38]

色	O/Ti	a (Å)	c (Å)	c/a (at 25°C)	密度 20°C (g·cm ⁻³)
1. 黄色	1.999,	4.59356 ± 0.00004	2.95820 ± 0.00002	0.6439,	4.2498 ± 0.0009
2. 淡黄色	1.990	4.59373 ± 0.00018	2.95812 ± 0.00015	0.6438,	4.2413 ± 0.0006
3. 銀灰色	1.986,	4.59369 ± 0.00005	2.95814 ± 0.00005	0.6439,	4.2388 ± 0.0009
4. 淡灰色	1.984,	4.59365 ± 0.00007	2.95815 ± 0.00002	0.6439,	4.2372 ± 0.0008
5. 青灰色	1.984,	4.59353 ± 0.00016	2.95800 ± 0.00016	0.6439,	4.2371 ± 0.0014
6. 青黒色	1.983,	4.59344 ± 0.00007	2.95824 ± 0.00010	0.6440	4.2361 ± 0.0008

3-1-2 色素の選定

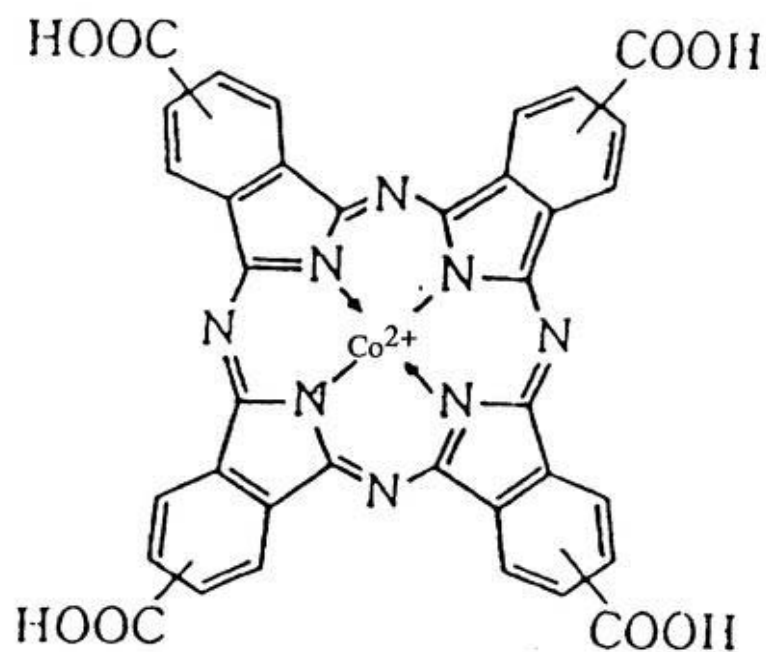
ルテニウムのポリピリジル錯体は光触媒材料として有望で、様々な化合物が研究されている [39] が、量産されているものは少ない。Gratzel ら [2] が用いたカルボキシル基の付いたピピリジル錯体も未だ市販されていない。本研究では、まず、外部に合成を依頼してこの錯体入手した。得られた錯体は、C、O、N の存在比が分子式から推定される比率と異なっていた。また、質量分析の結果、錯体と等しい分子量を持つフラグメントが観察されなかった。このことから、合成された色素は、分子の構造が文献 [40] に発表されている構造と異なっていると考えられる。結局、目的の錯体を高い純度で得ることはできなかった。

また、ルテニウムの K 吸収端は 22.2keV、L 吸収端は 3.233keV であるから、錯体が単分子層であった場合には、ベンディングマグネットによる光源では、十分な強度の蛍光 X 線を観測することは困難である。K 線を励起するにははウィグラービームライン、L 線に対しては軟 X 線での実験が妥当であると考えられるが、このような X 線源に対する要求は実験の制約になる。

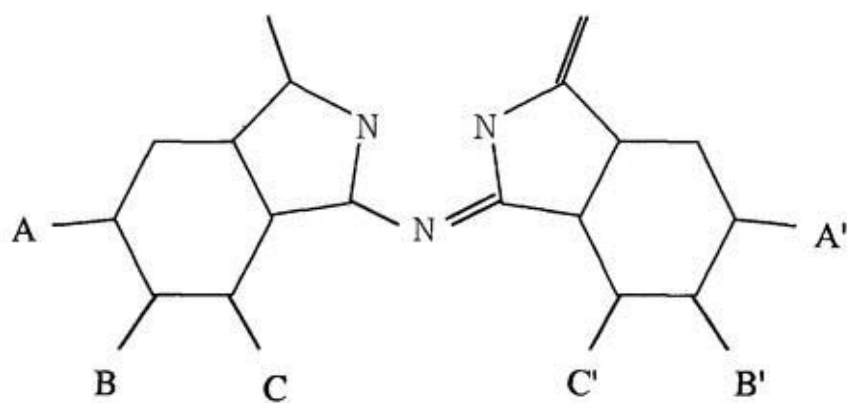
以上の理由から、カルボキシル基のある色素のモデルとして、純度の高い市販の色素で、10Kev 前後の X 線で励起が可能な遷移金属を含むものを利用することとした。

モデルの色素として、和光純薬製テトラカルボキシフタロシアニトコバルト（以下 TCPc と略記する）を使用した。これは、周囲にカルボキシル基を持ち、中心金属にコバルトを含有している分子である。開発研究中のルテニウム錯体と実験に用いたフタロシアニンの性質を比較したものを表 3-2 に示す。

使用した TCPc 分子構造式を図 3-2 に示す。ほぼ平面形状の分子で、カルボキシル基はその平面に垂直になるように配置していると考えられる。隣り合うカルボキシル基間の距離は 1.4nm 程度であると見積もられる。水溶液中ではカルボキシル



(a) 分子構造式 (和光純薬のカatalogによる)



(b) カルボキシル基の位置による分子の大きさの見積もり
(もっとも離れた原子同士の距離)

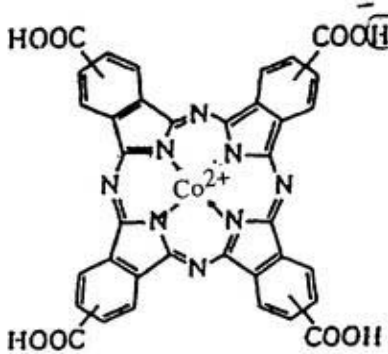
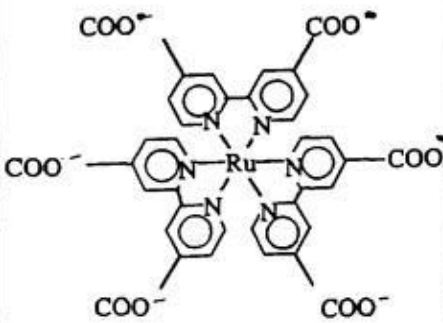
A,A'のカルボキシル基間の距離 : 1.41nm

C-C'にカルボキシル基間の距離 : 1.26nm

図3-2 テトラカルボキシフタロシアニトコバルトの構造

基がCOO⁻になると考えられる。 金属フタロシアニンの色素増感効果はルテニウム錯体に比較すると低く、総合変換効率で数%であると報告されている [41]。また、フタロシアニン銅の蒸着膜はその積層構造が詳細に報告されており、2つの構造が知られている [42,43]。

表3-2 モデル色素と実用研究に使用されている色素との比較

	使用した色素	実際の電池で使われている色素
分子式		
分子の大きさ	長辺1.4nm 短辺1.3nm	1.25nm
最大吸収波長 (nm)	661	480
増感電極の変換効率	~ 3 %	~12%
Kab (kev)	7.71	22.12 (cf.Lab=3keV)

3-1-3 色素吸着試料の作製方法

試料調製の方法は、通常の微粒子 TiO_2 を用いたときの色素吸着電極作製手順 [44,45] に準じる。試料作製手順を図 3-3 に示す。

ルチル基板のアニールは真空蒸着装置で抵抗加熱により行った。アニール中の真空度は 10^{-5} Torr 以下、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分加熱した。アニール前後での結晶の色に変化はなく、この処理による酸素欠陥の増加はほとんどないと推測される。アニール後室温まで冷却して乾燥空気によりリークし、すぐに色素溶液に基板を漬け、色素を吸着させた。

色素溶液は 10^{-4}M の KOH 溶液に上記のフタロシアニンコバルトを 10^{-4}M の濃度になるように室温で溶解したものをを用いた。KOH 溶液は容量分析用のものを使用し、水を使用する場合は $18\text{M}\Omega$ 以上の超純水を使用した。超純水の製造は ELGASTAT UHQ-2 (E l g a 社) を使用した。

アルカリ性溶媒を用いるときは容器はテフロン製または合成石英製を用い、容器から溶出する成分の影響を受けないように考慮した。また、ピンセットはつねにテフロン製をもちいた。これらの器具は洗剤で洗浄後超純水置換、その後アセトン置換して $150\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱乾燥、使用直前に $10\%\text{HNO}_3$ で煮沸し再度超純水置換した。アセトンは液体クロマトグラフ用、硝酸は試薬特級のものを使用した。

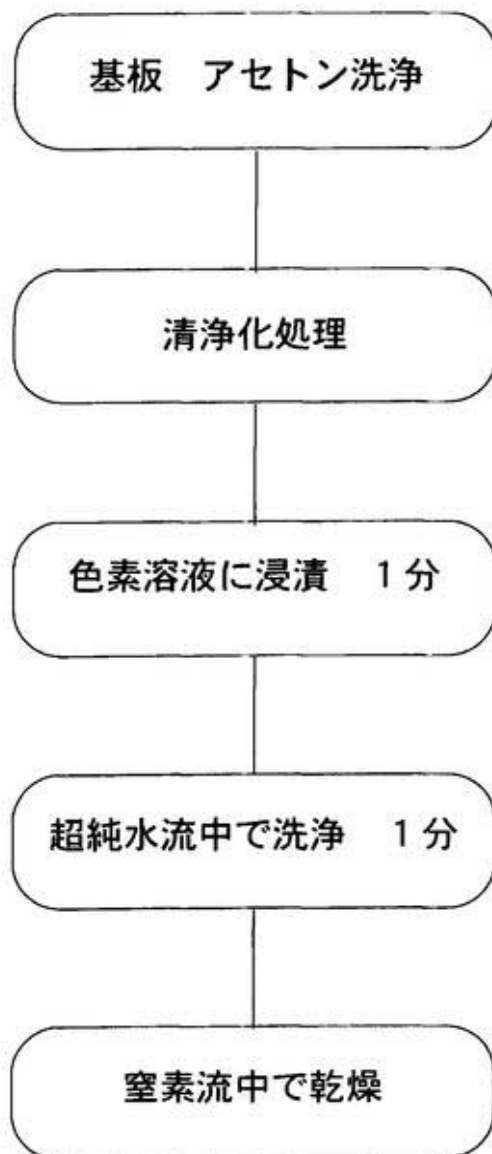


図3-3 試料作製手順

3-2 実験方法

3-2-1 色素吸着前のルチル単結晶表面の評価方法

色素を吸着する前の状態の基板について、表面粗さと FT-IR による初期吸着種の評価を行った。試料作製条件に従って基板をアニールし、各々の測定に供した。

(a) 表面粗さの測定

表面粗さの測定は触針式粗さ計、AFM、X線散乱法の3つの方法で行った。

触針式粗さ計は、Taylor-Hobson 社 Nanostep2 を使用した。装置諸元を表 3-3 に示す [46]。プローブは、粗さ測定には呼び寸法 $0.1\ \mu\text{m}$ 、真直度測定には $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド針をそれぞれ使用した。また、ローパスフィルタによるノイズ除去を行っている。表面粗さ測定は試料中心の $500\ \mu\text{m}$ で、オフセットは $50\ \mu\text{m}$ とっている。真直度の測定は試料の中心を含む1辺から対辺まで測定した。

AFM は、Digital Instruments 社 Nanoscope III をタッピングモードで使用した。タッピングモードは試料表面との相互作用が弱いため、試料の損傷がほとんどないといわれる。装置の概要を図 3-4 に示す [47]。プローブは単結晶シリコン製標準プローブを用いた。付属の画像処理解析ソフトによって、取り込んだデータの試料の傾きなどを補正し、表面粗さを求めることができる。走査範囲は $5\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 四方で変化させて行った。

X線反射率測定は、BL17A に設置の反射率計を標準条件で使用した。実験装置および測定条件については、3-3-2 (a) 項に詳しく述べる。

表3-3 ナノステップ2測定条件[46]

項目	条件
フィルタ	0.08mmカットオフ ガウシアン
測定レンジ (分解能)	垂直方向：20.3 μ m (310pm) 水平方向：20 μ m (50nm)
触針 (ダイヤモンド針)	粗さ測定：1 μ m円錐触針 真直度測定：0.1 \times 0.5 μ m角錐触針
走査速度	2.5 μ m/sec

ワークテーブルは

寸法：79 \times 92.5mm

レベリング： $\pm 20'$

材質：ゼロデュア

スライドの真直度精度は1nm/1mmで、精密な測定が可能になっている。

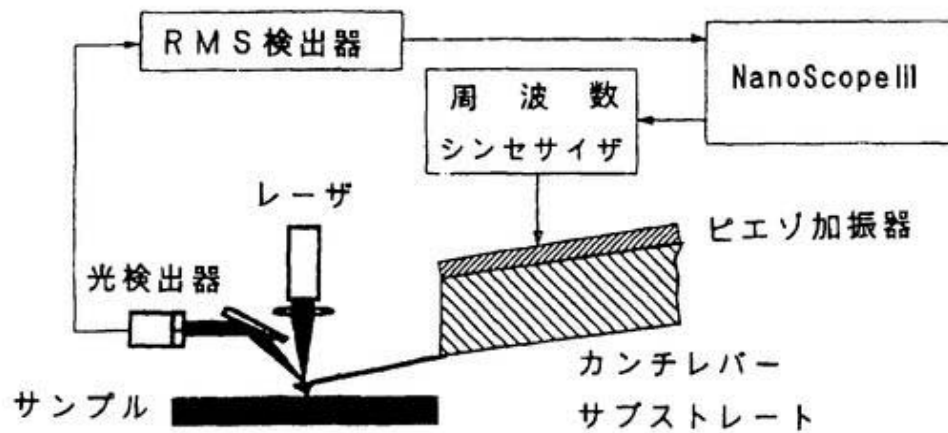


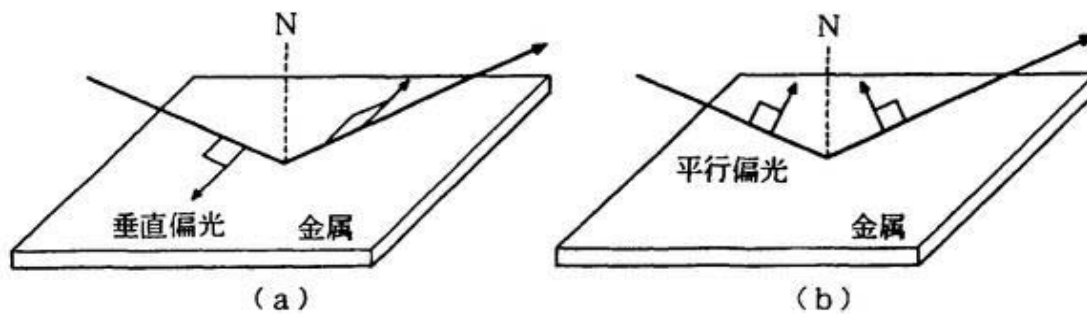
図3-4 ナノスコープによるタッピングモードAFM[47]

- (1) ピエゾ加振器が一定周波数でカンチレバーに振動を与える。
- (2) カンチレバーが試料に当たると振幅が減衰し、上下2つの光検出器の受光量が変化する。
- (3) 振幅を一定に保つように、ピエゾスキャナのZ軸（高さ）をフィードバック制御する。フィードバック量が試料の高さ変化の情報に変換される。
- (4) 2次元スキャンにより試料面内の各点の高さを検出する。

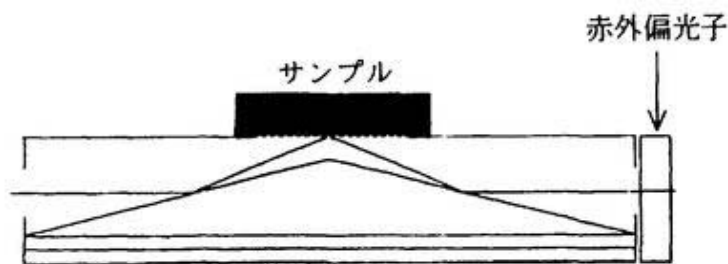
(b) FT - IR の測定

Mattson 社の FT - IR 測定装置 Research Series 1 を使用した。試料ステージは図 3 - 5 に示すように金蒸着ミラーを用いた表面増感法 [48,49] 対応のホルダを使用し、入射光の偏光を変化できるようになっている。KBr 分光結晶により 1500 ~ 4000/cm の近赤外領域の波長を利用する。検出器には MCT を備えている。また、測定中は試料室に乾燥空気を流している。

金蒸着ミラーをブランク試料とし、データ取り込みは 5000 回に設定した。



(a) 測定原理



(b) RAS 試料ホルダー

図 3 - 5 FT - IR 測定条件 [48,49]

3-3-2 色素吸着層の評価方法

評価の手順を図3-6に示す。

X線散乱法の実験には、物質構造科学研究所BL-4AおよびBL-17Aを使用した。ビームラインの概要を図3-7に示す[50]。いずれもベンディングマグネットのビームラインで、Si₂結晶モノクロメータを備えている。

BL-4Aでは、X線のエネルギーは8keV（波長0.155nm）に設定し、サジタル集光を行った。BL-17Aでは、最適な測定条件として、X線のエネルギーは9.54keV（波長0.120nm）にあらかじめ設定されており、その条件で使

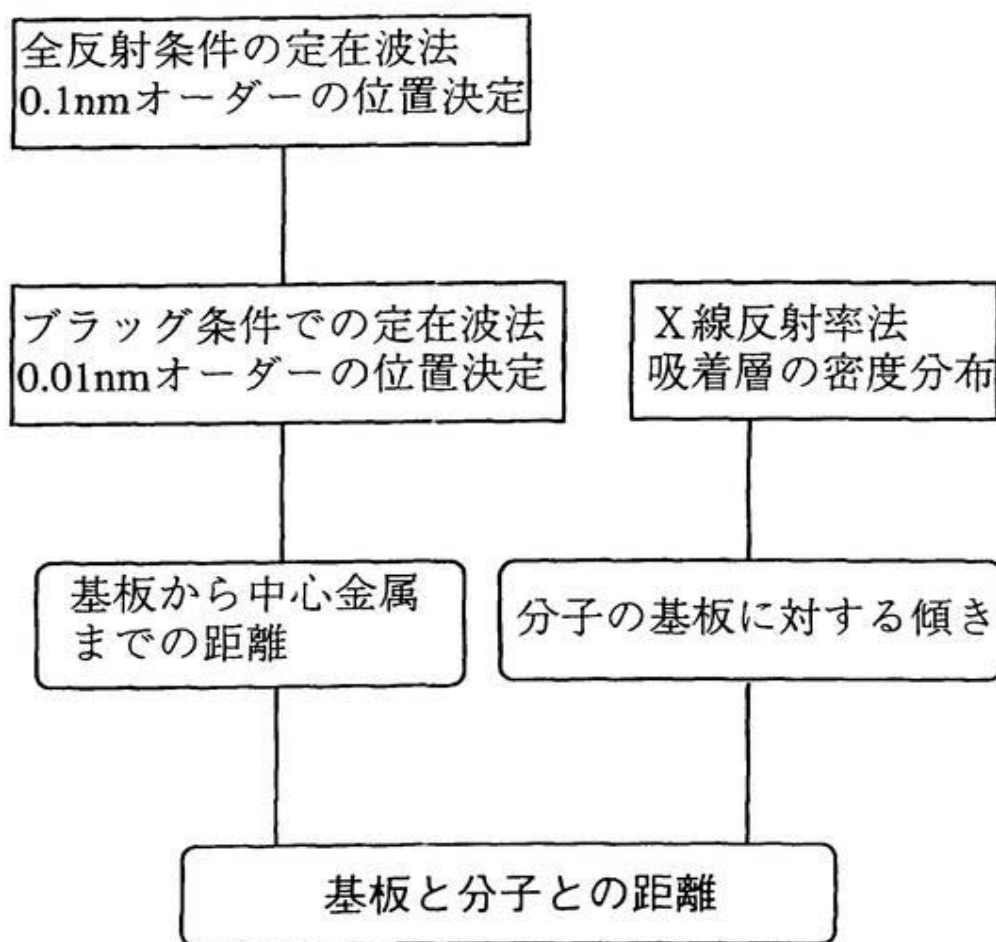


図3-6 評価手順

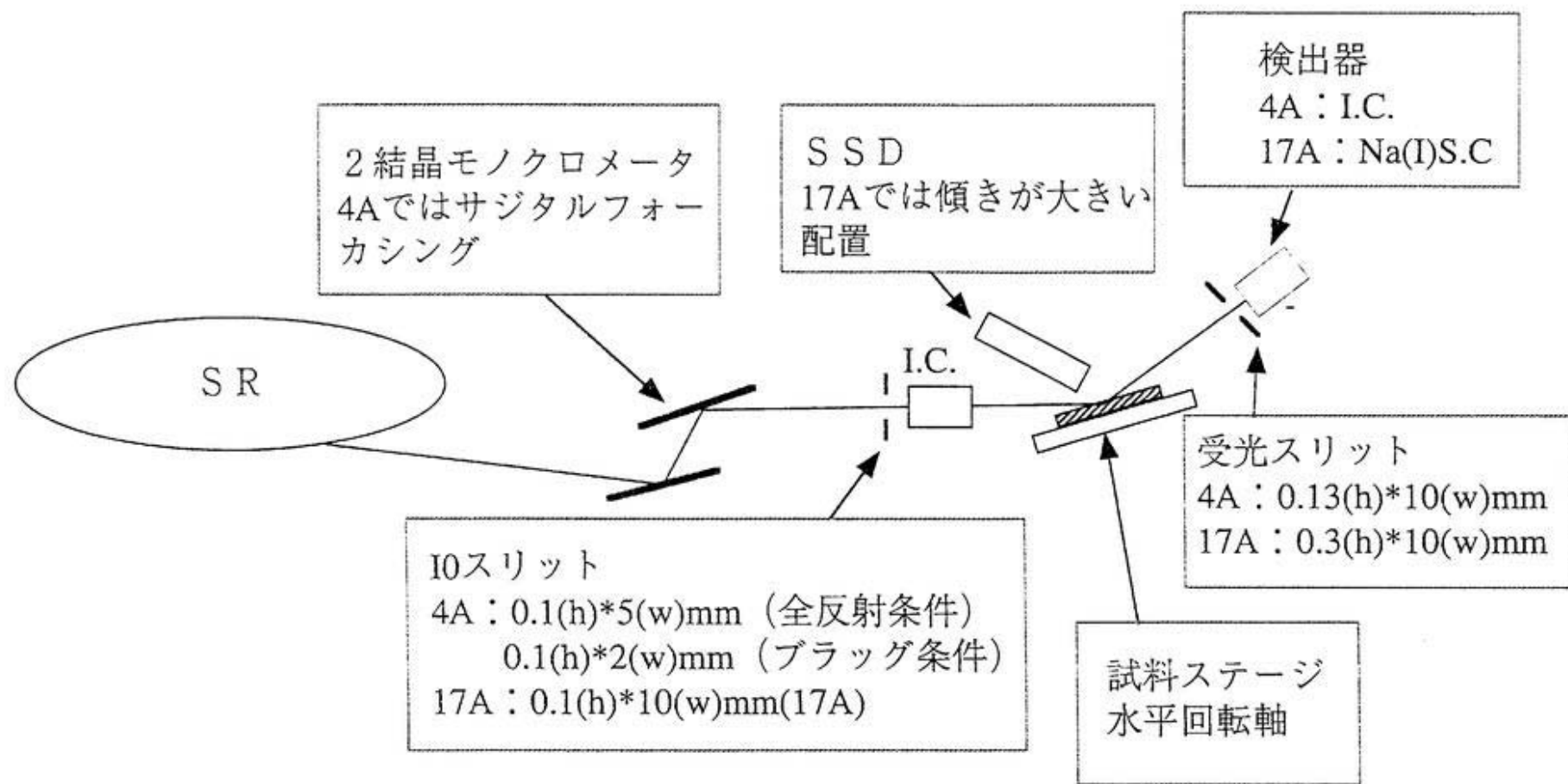


図3-7 ビームライン概要[50]

(a) X線反射率測定

BL17A に設置している反射率測定装置 [51] を使用した。装置の概要を図 3-8 に示す。ビームサイズは $0.1 \times 10\text{mm}$ であった。1 点の測定時間は 3 ~ 5 秒とした。角度範囲は $0 \sim 10^\circ$ で 500 点計測した。

X 線反射率計測では、正確な解析を行うためには強度振動 1 周期分の測定が必要で、通常、角度範囲で $10 \sim 30\text{mrad}$ 、強度範囲 10^{-5} 程度の測定を行う。試料表面の粗さが大きい場合は反射率の減衰が早くなる。また、吸着層の膜厚が小さい場合には振幅と振動周期が長くなる。このような場合には、角度範囲 $50 \sim 100\text{mrad}$ 、強度範囲 10^{-8} 程度までの測定する必要がある。このような試料では放射光を利用した実験が有利になる。

波長 0.13nm では、 TiO_2 の全反射臨界角は 3.38mrad であるが、このときの照射領域は試料より大きくなる。そこで、解析のときには第 2 章に示したような手順で照射面積の補正をおこなった。

検出器に NaI(Tl) シンチレーションカウンタを用いているが、全反射領域に近い低角側では計数率が高くなるため、入射ビームに対してアルミニウムのアッテネータを使用して最高 100000cps 程度になるようにした。アッテネータのためのデータの補正は富士通研究所で開発した `Rjoin.exe` を利用した。

最初に吸着試料の反射率 (I) を測定し、その後アセトン洗浄によって吸着層を取り除いてから、基板のみの反射率 (I_{sub}) を測定した。脱着操作によって基板が変質しないことは I_{sub} と生の基板の反射率との比較し、反射率プロファイルに変化がないことから確認した。

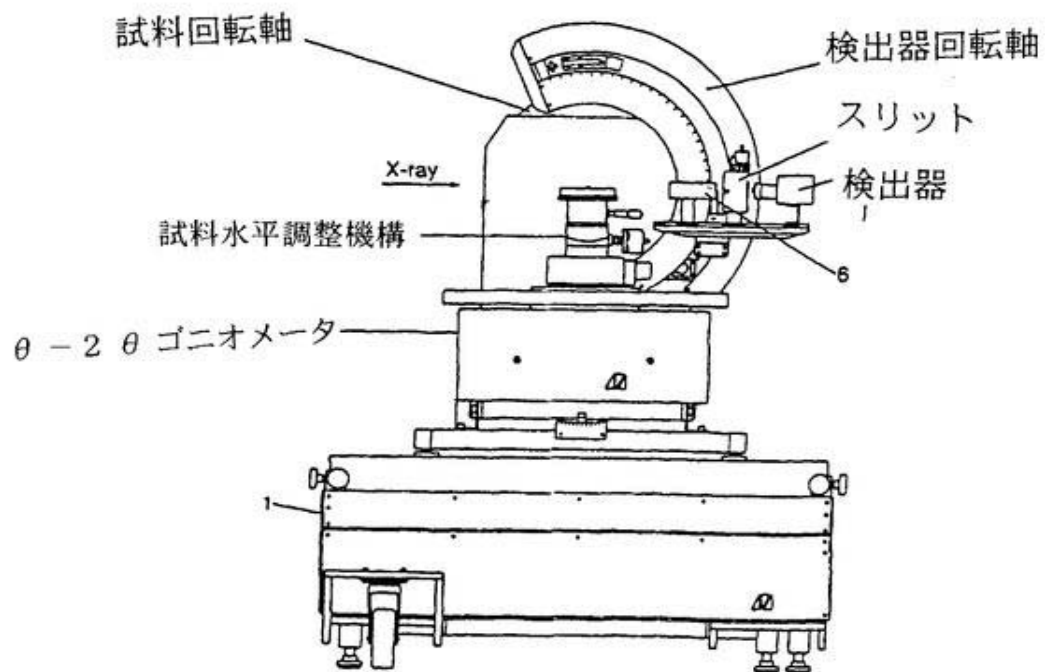


図3-8 BL 17 A X線反射率測定装置[51]
 試料ステージはチャンバ内に納められており、
 減圧/ヘリウム置換が可能である。
 SSDは図の手前側からチャンバ壁に取り付けられる。

(b) 鏡面反射条件での定在波法

0X 線入射角を 0° から 10mrad 程度まで変化させて、蛍光 X 線プロファイルを測定する。BL4A の全反射蛍光 X 線分析装置 [52] および BL17A の X 線反射率測定装置を用いて行った。BL4A では、ビームサイズはおよそ 0.05×5 mm で、入射 X 線のエネルギーは 8.0keV に設定した。測定時間は 1 点 300 ~ 600 秒とした。測定点は $0.01^\circ = 0.174$ mrad 間隔とした。装置の構成を図 3 - 9 に示す。

BL17A での実験は前項に準じる。反射率測定を行った後、蛍光 X 線分析の実験を行った。

鏡面反射条件の定在波法では、 $\text{CoK}\alpha$ の収量は、いずれの実験装置においても最大 1.5cps 程度、バックグラウンドが 1 ~ 2 cps 程度であった。BL17A では、試料チャンバの真空引きや He 置換により、バックグラウンドを半減させることが可能であった。ただし、この操作によって、吸着層の反射率が変化してしまう場合もあった。実際の電極の作製は大気中で行われることから、吸着構造も大気雰囲気の影響を被ると考えられるため、本研究では大気中での測定を優先することにした。

また、全反射条件をはずれると、下地の Ti からの蛍光 X 線の計数率が高くなり、吸着層の Co の蛍光 X 線測定に支障があった。そのために、以下のような実験配置をとることにした。

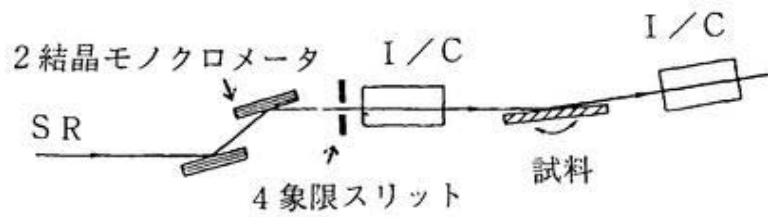
- (1) アルミ箔をアブソーバに用いて、SSD の前に置き、TiK 線を減衰させる。
- (2) 検出器を試料から離して設置する。

しかし、アブソーバを増すほど FeK 線が強くなり、色素層から $\text{CoK}\alpha$ と重なるため、計測精度が損なわれる。そこで、検出器の位置をなるべく離しておき、アブソーバは最小限とするようにした。

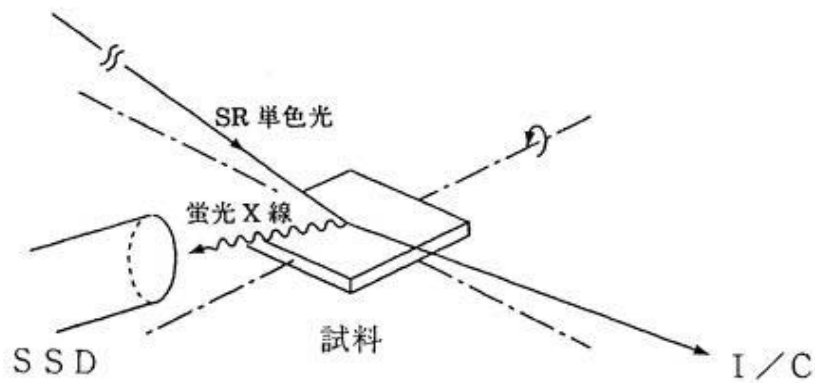
この実験では、基板からの $\text{TiK}\alpha$ のプロファイルのフィッティングで全反射臨界角を求め、これを基準に解析した。

回折条件の定在波法で詳細な位置決定をするには、鏡面反射条件で回折による定在波の 1 周期程度の精度で位置決定をしておく必要がある。定在波の周期すなわち

TiO₂ 格子面間隔は (002) 面で 0.148nm、(110) 面で 0.324nm であり、鏡面反射条件では (001) 面では 0.15nm、(110) 面では 0.3nm 程度の精度の実験が必要である。



(a) 水平方向の配置図



(b) 試料周辺の配置図

図3-9 BL4A鏡面反射条件下の定在波法測定装置[34,52]

(c) 回折条件の定在波法

第2章に述べた原理にしたがい、検出器位置を固定とし、入射角を変化させて測定を行う。蛍光 X 線とロックングカーブを同時測定することによって原子の位置を解析することができる [53]。そこで、全反射蛍光 X 線分析装置を図 3-10 のように組み直し、回折条件の実験を行った。

鏡面反射条件で測定する際に試料表面が回転中心になるように調整しているため、回折条件に設定後も鏡面反射条件とほぼ同一の位置を観察可能であるが、基板からの $\text{TiK}\alpha$ を低減し、結晶のモザイク度が低い部分を選択して測定する目的で、スリットは $0.05 \times 0.5\text{mm}$ に変更した。反射強度測定のためのイオンチェンバと試料との距離は 300mm 、SSD と試料の距離は 20mm 程度である。測定は 0.001° 間隔で 1 点 1000 秒の計測を行った。

(110) 面の基板に対して、110 反射を検出する条件で測定する場合、波長 0.155nm における 110 反射のブラッグ角は 13.718° である。

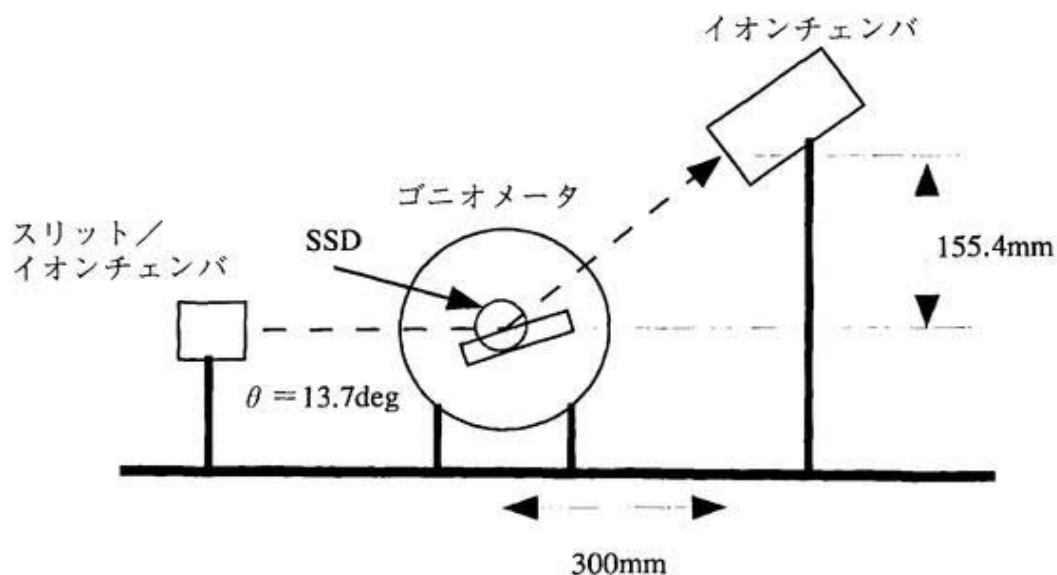


図 3-10 BL 4 A 回折条件下の定在波測定装置

4 実験結果

4-1 ルチル単結晶基板表面の評価

4-1-1 はじめに

分子の吸着過程は、基板の表面状態に影響を受けると考えられるため、吸着層の評価を行う上で、吸着前の基板の表面状態を知ることは非常に重要である。

ルチル型単結晶 TiO_2 の表面構造については、光触媒への応用の観点から多くの研究がされている。表 4-1 にその概要を示す [54-58]。超高真空条件における清浄表面では、へき開面である (110) 面が安定で、 (001) 面が不安定であることがわかっている。微粒子のルチル単結晶では、安定な (110) 面がファセットとして現れている。

吸着層の評価に用いる X 線散乱法は、試料の照射領域の平均情報を与えるので、吸着構造の規則化度あるいはドメインの形成はデータの解析に重要な影響を及ぼすと考えられる。基板表面の欠陥によって吸着層が擾乱を受けると考えられるので、基板表面形状を把握することは、吸着層の規則化度を見積もる上で重要である。また、基板の真直度は、X 線散乱の実験において光学的条件に影響を及ぼすため、これもあわせて評価する必要がある。

また、実際の電池の開発研究では、電極特性を向上させるために、電極表面を粗くすることによって、実効的な反応面積を増大させ、反応電流密度を上げることはよく行われている。したがって表面形状が電極反応効率に多大な影響を与えることは明らかであり、これを評価することは工学的に意義のあることと考える。

以上のような観点から、ルチル基板表面形状に関する予備的測定を行った。吸着前の予備処理をした基板について、表面粗さの測定および形状評価を行った。

一方、大気中では、物質表面には吸着物が多数存在することが予想される。とくに、水が多量に吸着している。多結晶の酸化チタン表面では、吸着水は図 4-1 の

ように3段階にわたって分布していることが分かっている [38]。(1) はバルクの酸化チタンの終端で1×1構造である。(2) は解離吸着した水で、OH基を形成している。この水素原子がルイス酸として作用するといわれている。(3) は物理吸着水で、ある程度の厚さを持っているとされている。

水の吸着は酸化チタンの触媒応用の観点からも興味を持たれており、表面に水を導入したときの表面構造状態変化は、SIMS および Auger 電子分光 [59]、UPS [60]、EELS [61,62] など調べられており、解離吸着した水による OH 基が観察されている。

このような吸着水が、色素吸着と競合することにより、色素吸着層の形成に重大な影響を及ぼすことは明らかである。特に、カルボキシル基のような極性を持った色素においては、水との相互作用が大きく、吸着構造に大きな影響を及ぼすと考えられる。

また、大気中ではこのほかにも表面に吸着している成分が存在し、色素吸着過程に影響を及ぼしている可能性があると考えられる。

そこで、実験に使用した単結晶ルチル表面での吸着水そのほかの吸着種が基板の面方位や清浄化処理によってどのように変化するかを確認するため、FT-IR による測定を行った。

表4-1 ルチル型酸化チタンの清浄表面の構造[54-58]

	再構成構造	アニール条件	
(0 0 1)	(2 × 1) {011} (2 × 1) {114}	900K 1300K	不安定
(1 0 0)	(1 × 3) (1 × 5) (1 × 7)	800 - 900K ~ 1100K ~ 1500K	比較的 安定
(1 1 0)	(1 × 1) (1 × 2)	700K 915K	安定

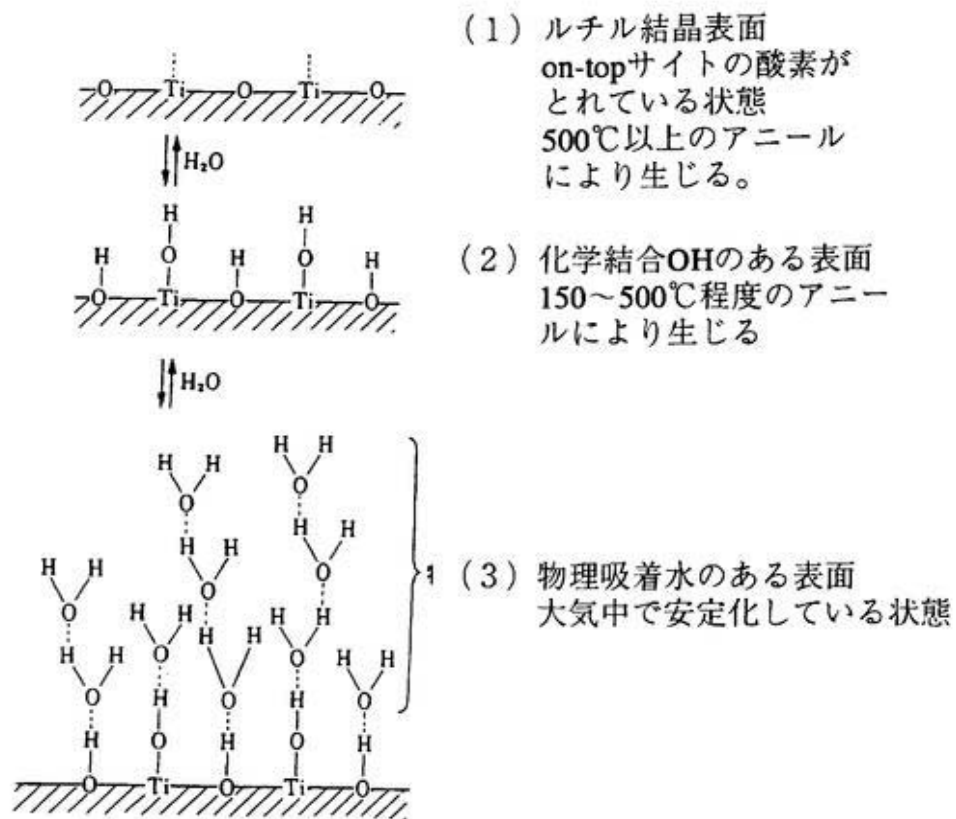


図4-1 酸化チタン表面の吸着水[38]

4-1-2 基板表面形状の評価

(1) 表面粗さ計による測定

測定結果をまとめたものを表4-2に示す。

表面粗さの大きさは、結晶方位の依存性、アニールによる影響は特になかった。ルチル基板の表面粗さはRms=0.2nm前後で、非常に平滑であることがわかった。

真直度の測定結果では、同時に測定した合成石英板に比較して、ルチル基板は曲がりが大きかった。したがって、ルチル基板は平滑であるが曲がりがあることが特徴であると考えられる。真直度測定による形状プロファイルは、図4-2に示すように、基板は真ん中がへこんだすり鉢型をしていることがわかった。これが研磨による形状変化の影響か、結晶自身のひずみによるのかは判別できない。当然ながら基板が厚いほうが、真直度の低下が小さかった。

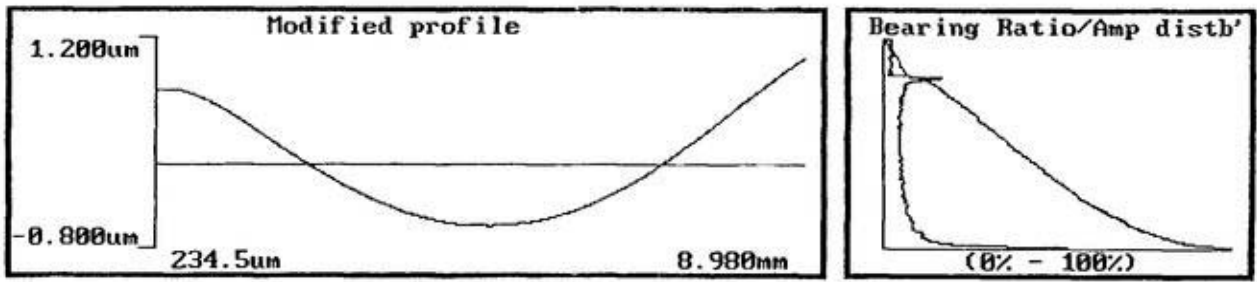
また、アニール処理を施すと粗さと真直度が低下することがわかった。とくに(110)面は変化がおおきかった。試料基板の厚さを0.5mmと2.0mmとで比較すると、厚さの大きい基板の方が真直度の低下が小さかった。

表4-2 (a) 0.5mm厚基板の表面粗さと真直度

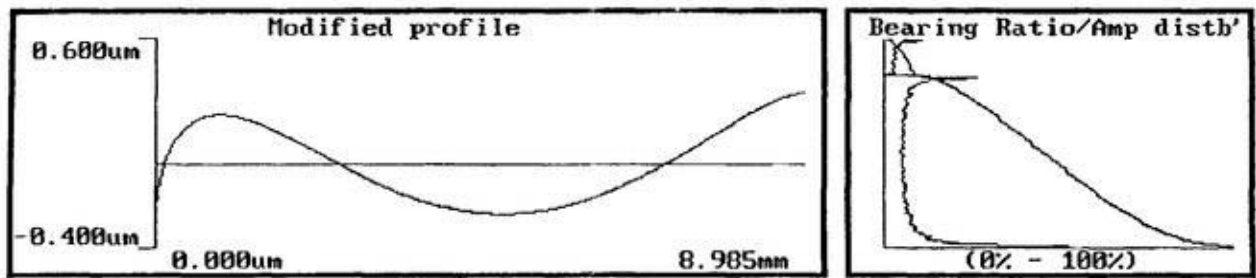
基板の種類		Rms (nm)	peak-to-valley (μm)
合成石英 (標準試料)		0.480	0.0966
TiO ₂ (001)	アセトン洗浄	0.163	0.5616
	アニール 650K	0.337	1.5922
TiO ₂ (110)	アセトン洗浄	0.337	0.1521
	アニール 650K	1.013	0.5808

表4-2 (b) 2mm厚基板の表面粗さと真直度

基板の種類		Rms (nm)	peak-to-valley (μm)
合成石英 (標準試料)		0.480	0.0966
TiO ₂ (001)	アセトン洗浄	0.212	0.1285
	アニール 650K	0.136	0.1035
TiO ₂ (110)	アセトン洗浄	0.161	0.2025
	アニール 650K	0.180	0.3863



(a) (001) 面



(b) (110) 面

図4-2 ルチル基板の表面形状プロファイル測定結果

(2) AFM

観察結果を図4-3に示す。得られたイメージはランダムな凹凸を示しており、研磨痕は観察されなかった。基板の方位、清浄化処理による形状変化はとくにない。画像処理による表面粗さは $Rms=0.2 \sim 0.25nm$ であった。これもかなり平滑な結果となった。画像処理の条件も考慮しなければならないので、この値の取り扱いには注意を要するが、触針式粗さ計の結果との対応はよく取れている。

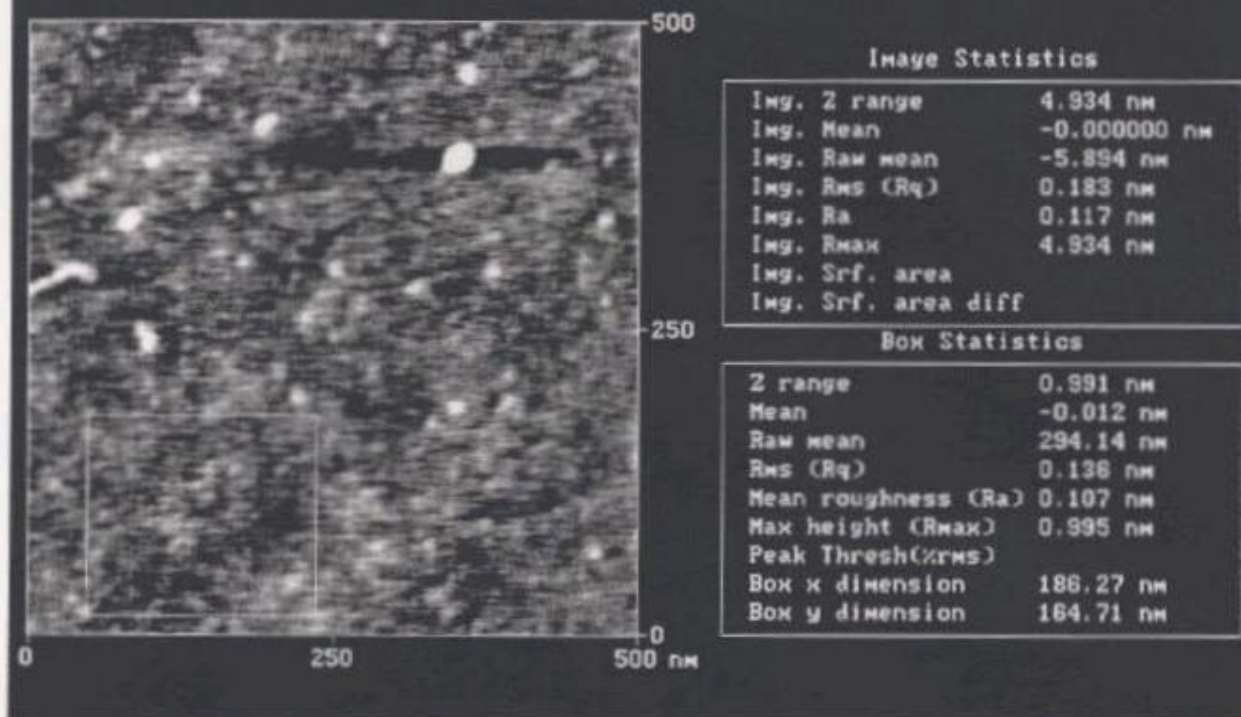
(3) X線鏡面反射率測定

解析結果を図4-4に示す。

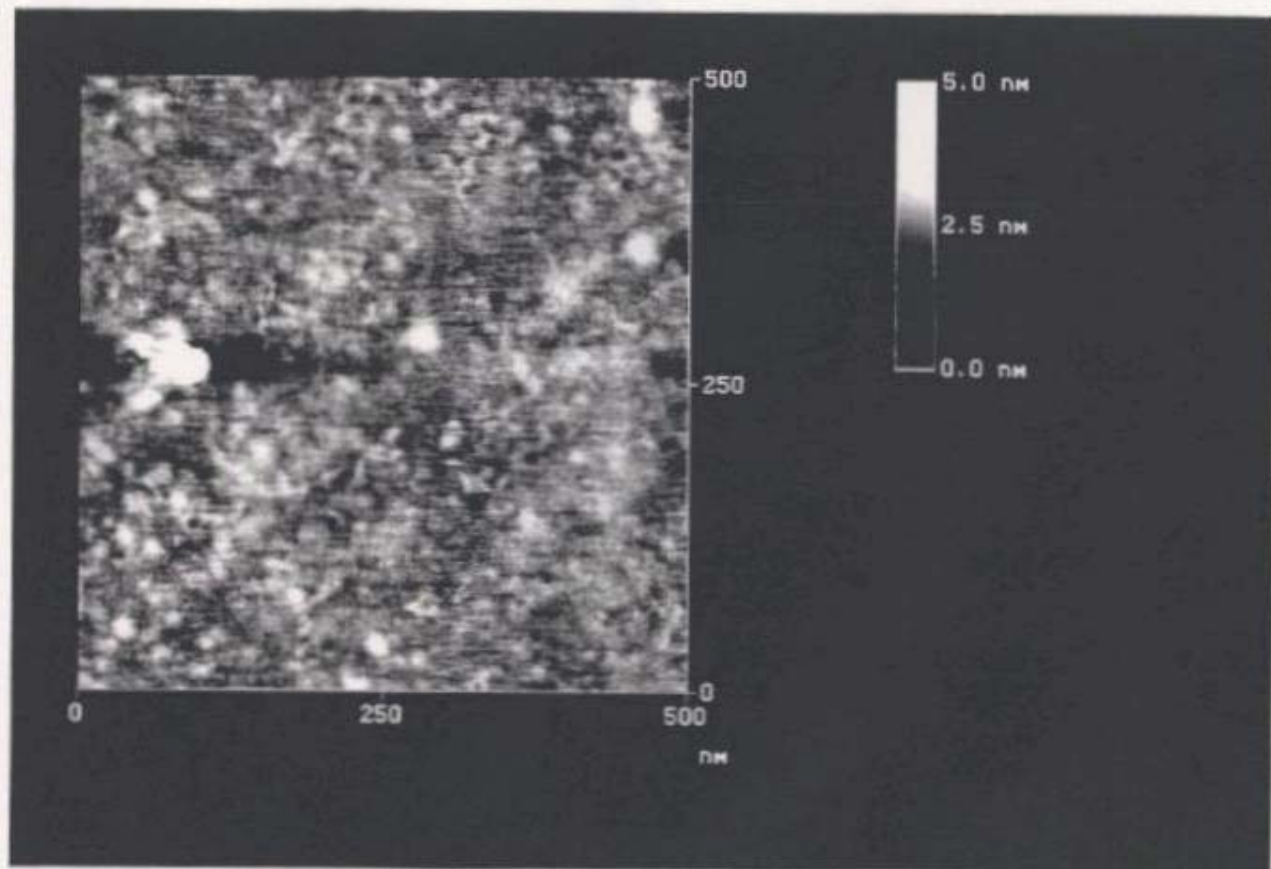
表面粗さは $Rms=0.15nm$ 程度で、表面 $0.9nm$ 程度の低密度層が存在することを仮定したモデルを使用すると、測定結果とかなりよく一致した。この場合も、面方位による違いはほとんど認められなかった。

表面粗さはかなり小さいが、ほかの測定法による結果とよく一致している。標準試料として測定した合成石英基板の粗さは $0.8nm$ 程度で、これも粗さ計の測定結果と整合していることから、各測定法の結果は整合性がとれていると判断できる。

Roughness Analysis

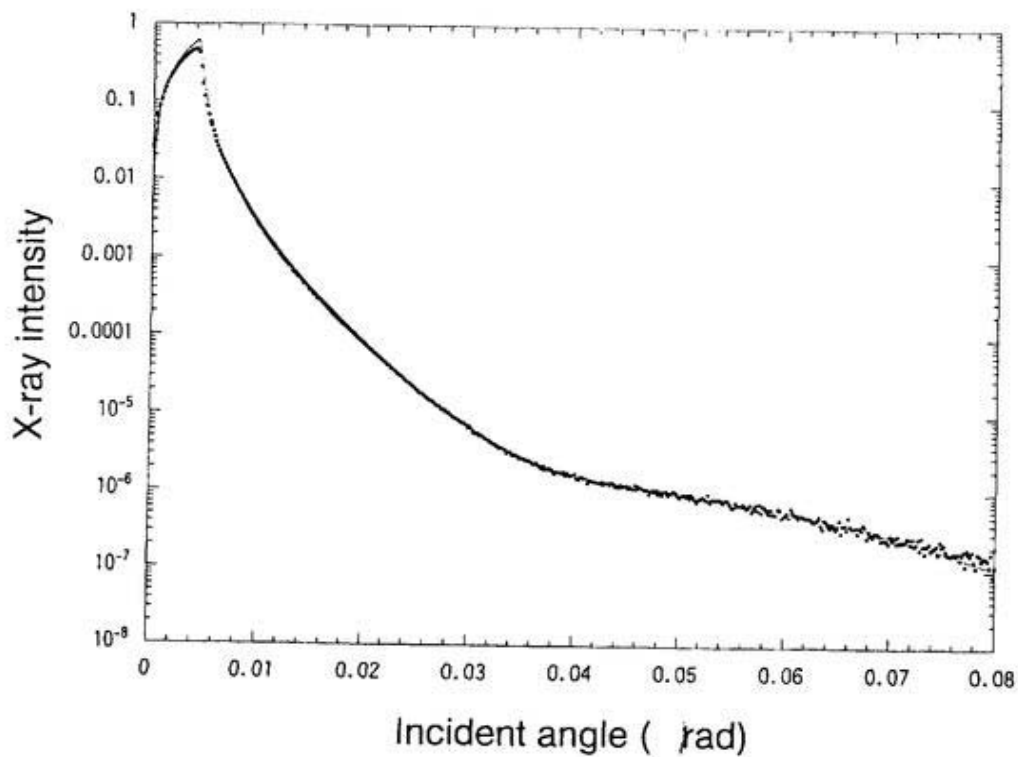


(a) (001) 面

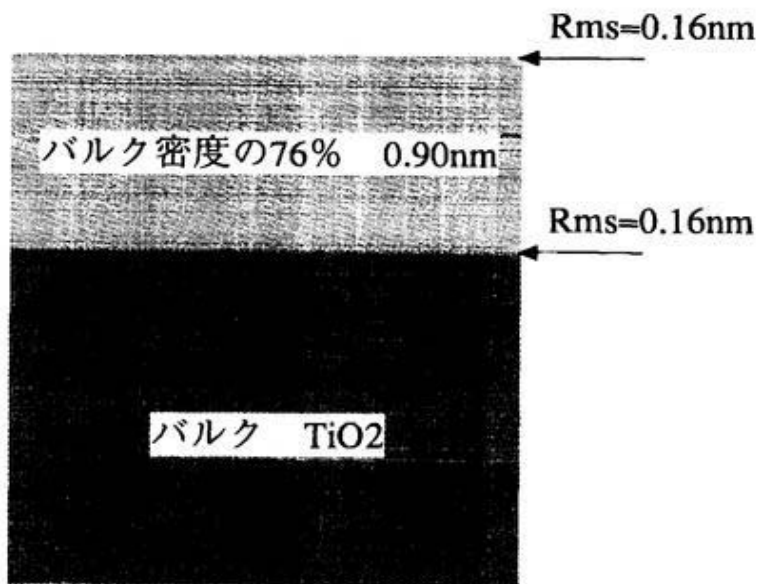


(b) (110) 面

図4-3 ルチル基板のAFM観察結果

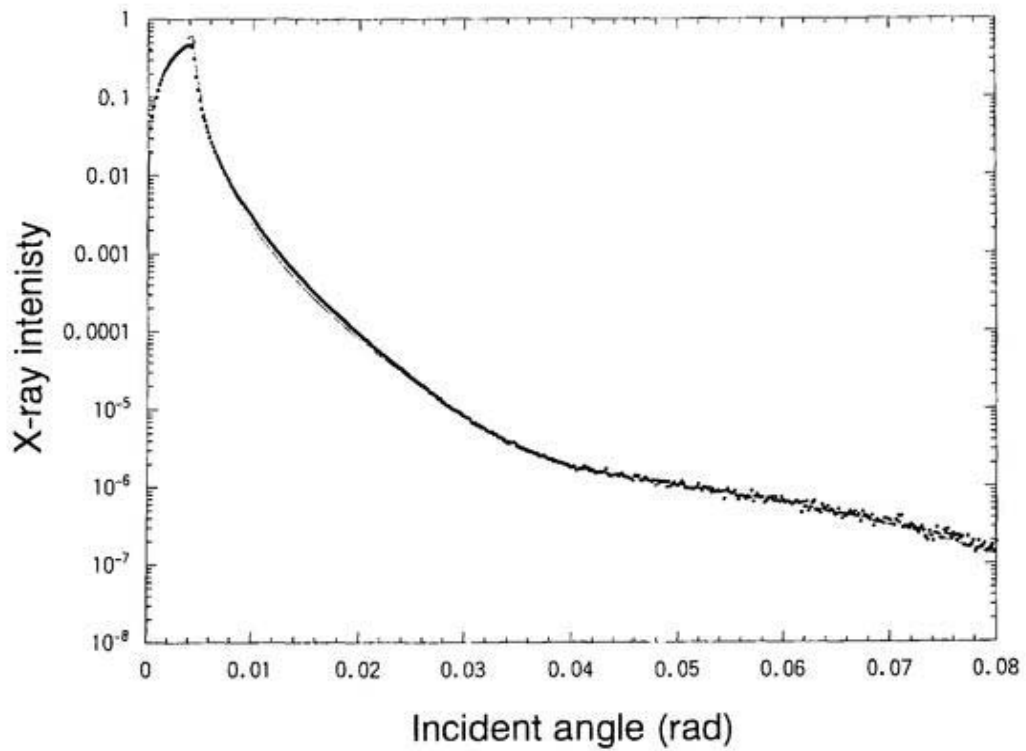


- (a) 解析結果
 点は測定結果、実線はシミュレーションによるフィッティング結果を示す。

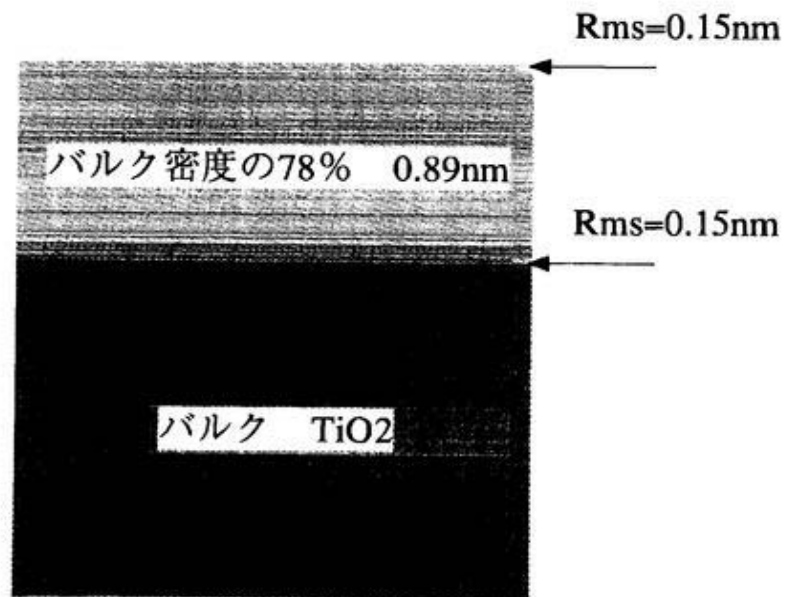


- (b) シミュレーションにより得られモデル

図4-4(1) ルチル(001)面基板のX線鏡面反射率測定解析結果



(a) 解析結果
 点は測定結果、実線はシミュレーションによるフィッティング結果を示す。



(b) シミュレーションにより得られモデル

図4-4 (2) ルチル(110)面基板のX線鏡面反射率測定解析結果

4-1-3 FT-IRによる基板表面吸着水の評価

アニール前基板の測定結果を図4-5に示す。

(110)面では 3300cm^{-1} に、OHの伸縮振動のピークが観察された。ピークは2つに分かれているが、高波数側の小さなピークはステップ先端に吸着したOH基によるものと考えられる。偏光子の方向を変化させて測定した結果、OHの軸は基板に平行であることがわかった。

一方、アニール前の(001)面ではOH基によるピークは観察されなかった。

アニールした基板の測定結果を図4-6に示す。

(110)面はアニール前の基板と同様の結果が得られた。

また、(001)面においても、伸縮振動のピークが観察された。OHの軸は基板に垂直になっていた。

ほかに顕著なピークがなかったことから、基板には強く吸着した不純物はなく、清浄化されていると判断される。

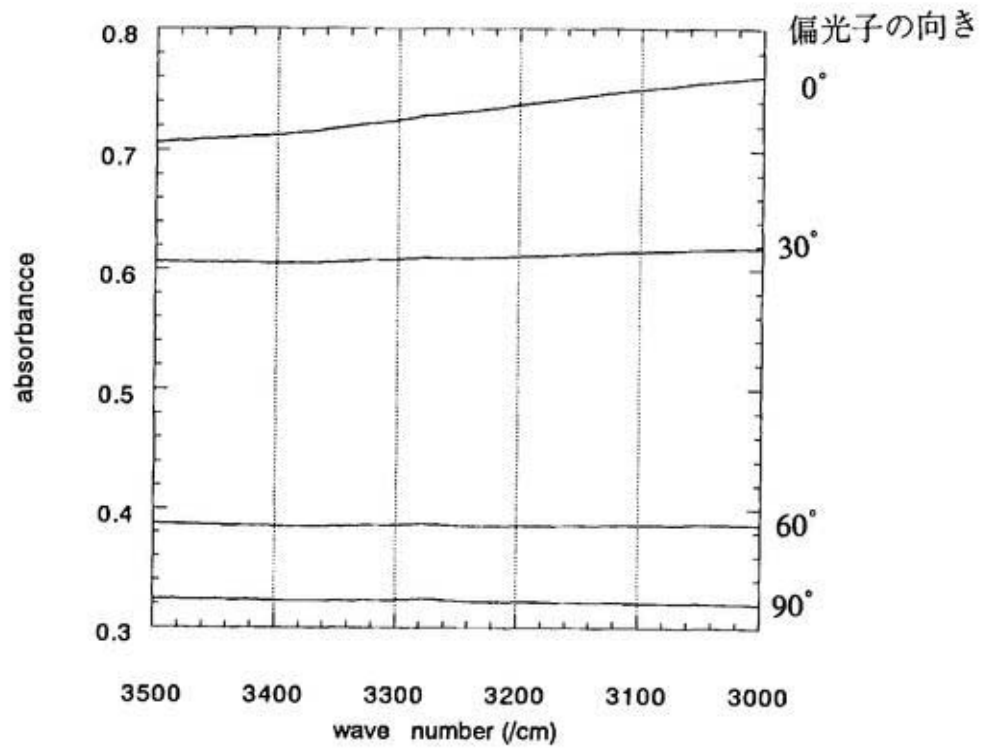
(001)面のアニール後の経時変化を図4-7に示す。

この測定から、(001)面では、チャンバから取り出し後30-60分でOHのピークが消失することがわかった。

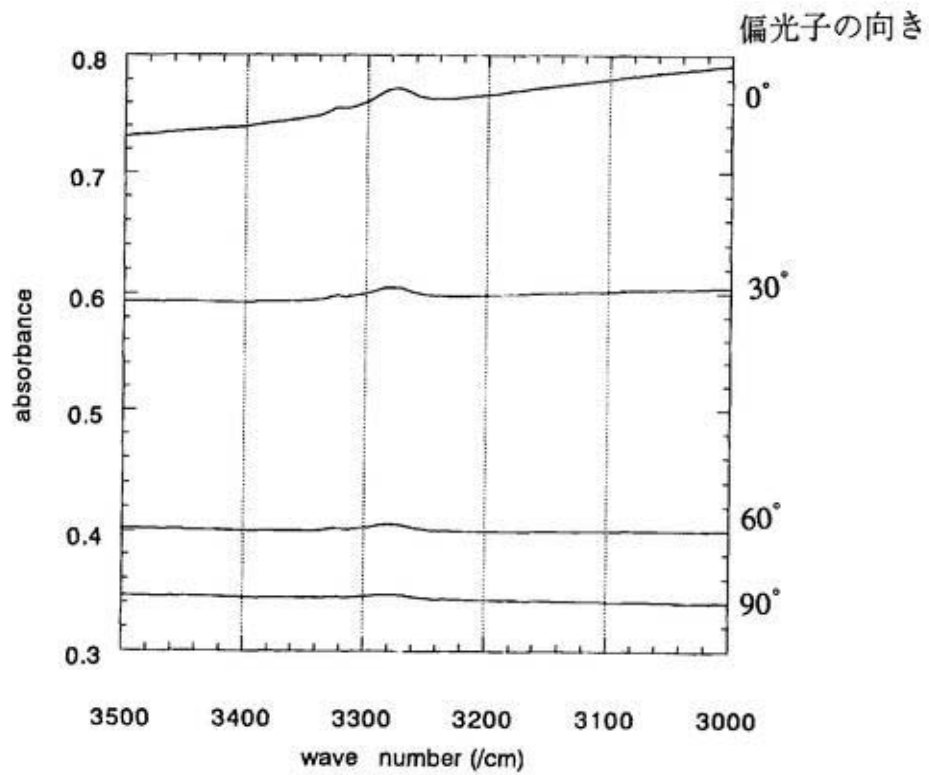
以上の結果から、

(1) OH基の存在が確認されたが、そのほかに顕著な成分が現れなかった。基板はアニール処理により清浄化されていると判断される。

(2) ルチル基板表面は水素原子で終端されている。これは多結晶表面の水の吸着について報告されている結果と一致する。

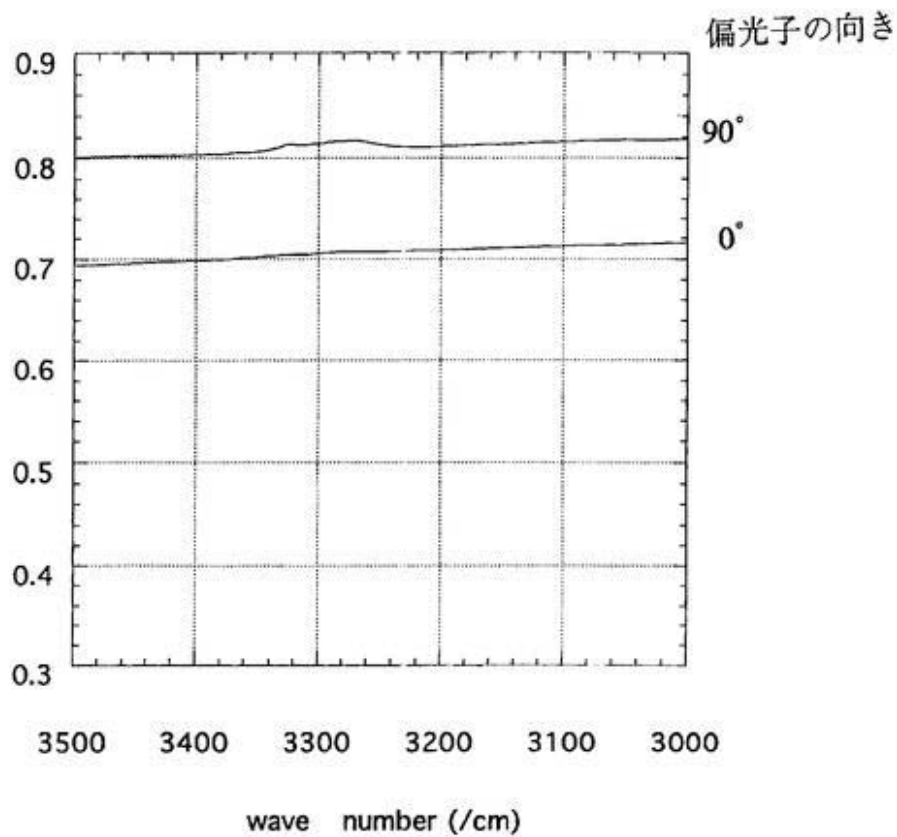


(a) (001) 面

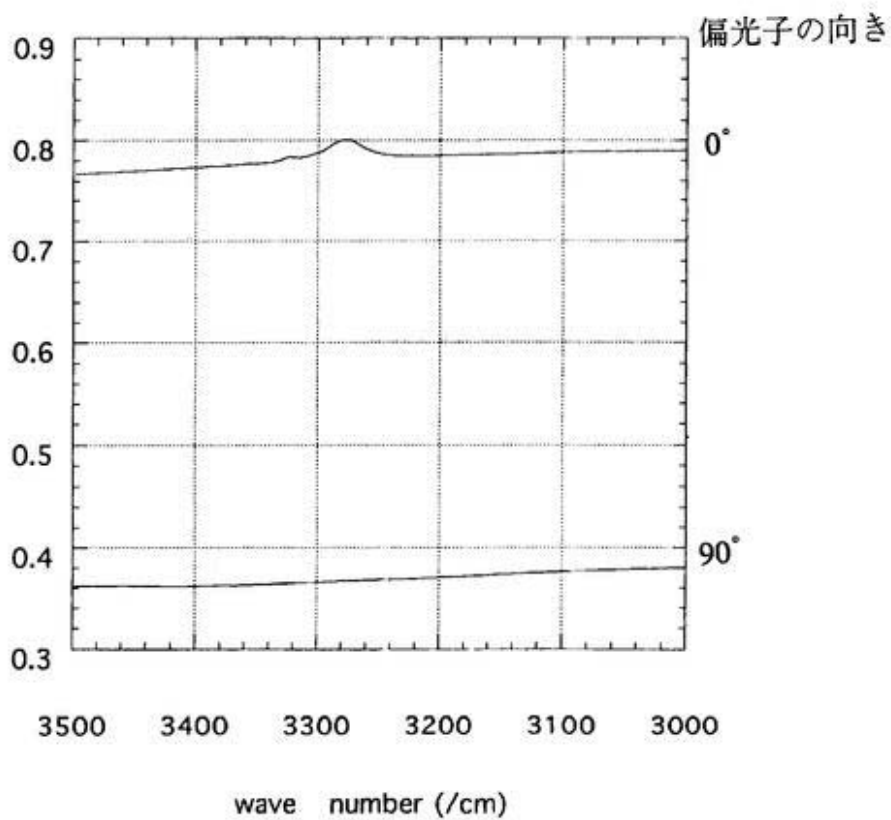


(b) (110) 面

図4-5 アニール前基板の FT-IR 測定結果



(a) (0 0 1) 面



(b) (1 1 0) 面

図4-6 アニール後基板の FT - IR 測定結果

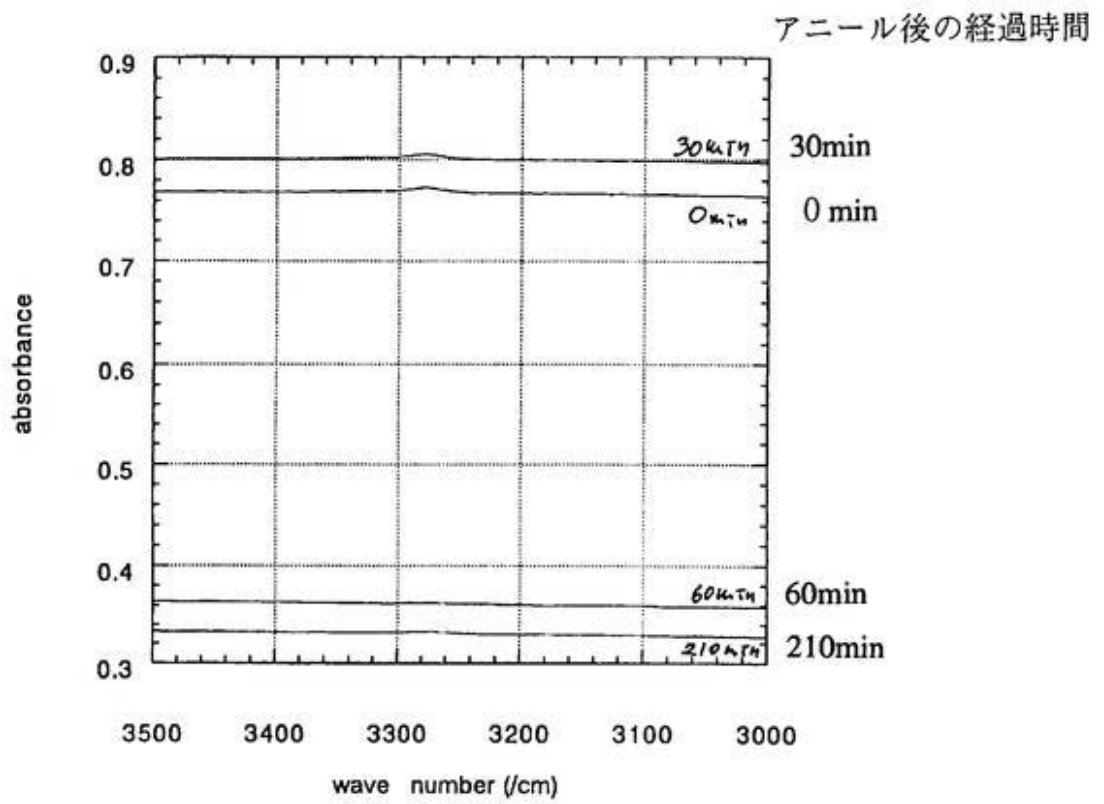


図 4 - 7 アニール後の (0 0 1) 面の経時変化
偏光子は90°

4-1-4 定在波法のためのルチル単結晶表面モデル

色素を吸着させる前のルチル単結晶基板表面について、以下のようなことがわかった。

(1) 粗さ計およびAFMのように探針をもちいた手法で求めた表面粗さは $R_{ms}=0.2 \sim 0.25\text{nm}$ でかなり平滑である。また、X線鏡面反射率の結果ともよく一致している。基板の方位による粗さの変化はなかった。方位によらず仕上がりの粗さがそろるように研磨加工の条件が最適化されているものと考えられる。

(2) ルチル単結晶基板の真直度は低く、基板の予備処理によってさらに低下する。このため、以後の実験では2mm厚の基板を使用することによって真直度低下の影響を回避することにした。

(3) X線反射率測定の結果から、表面に密度変化層のあるモデルが得られた。表面層の厚さと密度は基板の方位によって異なっていた。(110)面では表面層の厚さは0.89nmで密度はバルク酸化チタンの78%であった。一方、(001)面では表面層の厚さは0.90nm、密度はバルクの76%で、(110)面よりもわずかに密度が小さい傾向があった。

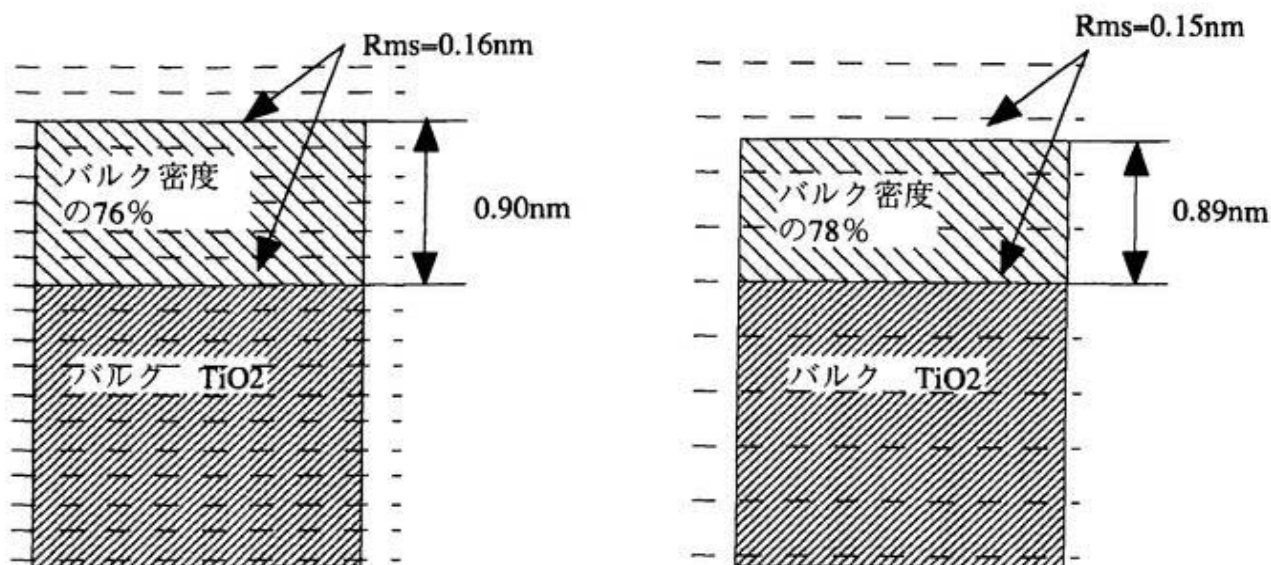
(4) FT-IR測定ではOH伸縮振動の吸収ピークが観測され、ルチル基板表面は水素で終端されており、OH基が存在していることが確認された。表面OH基は(110)面の方が安定に存在していた。

定在波法による吸着層の評価では、上記(1)～(4)のような基板表面の形状を考慮する必要がある。そこで、定在波法のためのルチル基板モデルは以下のように考える。

まず、鏡面反射条件においては、実験の配置が X 線反射率測定と等しいので、反射率によって得られたモデルを採用する。すなわち、バルク酸化チタン表面に 0.9nm の密度変化層があるモデルである。定在波はバルク層の表面を基点に生じると仮定される。図 3-1 からわかるように、ルチル型構造では、チタンの配位する面の電子密度が高くなっており、チタンの位置が X 線の散乱中心になっているものと考えられる。したがって、鏡面反射条件の基板モデルにおいて、バルク層最表面の散乱中心はチタン原子配位面であると考えられる。

同様に、回折条件においても、格子面の散乱中心はチタン配位位置であると考えられるので、バルク層においてこれを基点に定在波が生じると考えることができる。

以上のように、鏡面反射条件および回折条件のいずれの場合においても、基板バルク層最上面のチタン配位位置を基準に、吸着色素の中心金属位置を評価することができる。また、表面に存在する OH 基は、水素の X 線散乱能が小さいことから無視する。定在波法におけるルチル基板モデルを図 4-8 に示す。



(a) $\text{TiO}_2(001)$ 面のモデル

(b) $\text{TiO}_2(110)$ 面のモデル

図 4-8 定在波法の解析のための基板モデル
破線は定在波周期で、(a)は002反射を用いた場合 ($T=0.148\text{nm}$)、
(b)は110反射を用いた場合 ($T=0.324\text{nm}$)

4-2 吸着層の評価

4-2-1 はじめに

(1) 予備測定

吸着層の厚さと密度がわかれば、色素の基板表面に対する高さが間接的に理解できると考えられる。吸着層の膜厚や吸着量を解析する方法としては、X線散乱法の他に、エリプソメトリ、吸光度測定、電気泳動法、触針法などがある。これらについて予備測定検討した。

O'Reganら[13]のように、微粒子上の色素の吸着量を吸光度から求めることはひろく行われている。しかし、微粒子の角部分への吸着があること、また、微粒子どうしが接する部分には吸着がないことを考慮すると、精度のよい結果が得られるとは言い難い。精密に測定するためには、単結晶の平滑な基板を用い、0.1nmオーダーの測定を行う必要がある。

通常吸光度計は検出感度が高くないために平滑な基板に吸着した数nmオーダーの薄膜の膜厚を精密に測定することは困難である。たとえば、文献にあるように、フタロシアニンがTiO₂上に単分子層吸着しており、分子1個が基板に占める面積が1nm²程度であるとする、平滑な基板上を用いたときの吸光度は0.01程度である。これは通常吸光度計では検出限界に近く、精密な測定は困難である。これを検出するためには、感度の高い検出器を用いる必要がある[63]。

また、触針法は原子間力顕微鏡 (AFM)、表面粗さ計を用いて測定可能である。基板の半分に吸着層を形成し、吸着層のある部分と基板のみの部分の段差から膜厚を求めることができる。しかし、基板の表面粗さが大きい場合や、基板にそりがある場合には、段差を正確に測定することは困難で、よい測定結果が得られない。

Shkloverらは、酸化チタン微粒子上の色素分子の吸着構造をHRTEMをもちい

て観察している [64] が、この方法では真空雰囲気や電子線照射による損傷の影響があり、実際の発電条件における構造とは異なることが考えられる。吸着分子の配向を観察するには STM、AFM が有効で、様々な成果が得られている。局所的な観察が可能で、真空雰囲気を必要としないことから、微粒子ファセット面を使用して電解質溶液中でのその場観察も可能であると推測される。しかし、これらの手法は最表面の形状観察であるため、色素分子の基板からの高さは直接求められない。この面でも、X 線散乱法は特に有効であると言える。

(2) 実験の目的

電荷移動に関与する過程の多くは、電極表面からの距離に関係している。たとえば、反応物質の電解質から電極表面への拡散過程、イオンの吸脱着過程、電気二重層の構造などは、電極表面からの距離の関数として表される [65]。すなわち、電極表面からの高さ方向の分子や原子の分布は、電極特性と密接に関係している。色素を吸着した増感電極においても同様で、電解質と吸着色素、色素と酸化チタンの吸着距離は、電荷移動過程に大きな影響を及ぼしていると考えられる。そのような観点から、本研究では表面から垂直方向の構造を精密に解析することを計画した。

まず、X 線反射率測定により吸着層の膜厚と密度を求め、テトラカルボキシフタロシアンニトコバルト分子が単分子層を形成している可能性があるか、積層しているかを調べた。単分子吸着している可能性のある試料については、定在波法による解析を行った。最初に、鏡面反射条件で基板から色素中心のコバルトイオンまでの距離に分布があるかどうかを調べた。次に、回折条件でコバルトイオンと基板との距離を正確に測定した。

これらの測定からルチル表面に吸着した色素分子の向きや吸着距離に関する情報を得るものとする。基板の方位による吸着構造の違いを調べることにより、実用電極材料である酸化チタン微粒子のファセット面方位と色素吸着構造との関係を考察する。

4-2-2 X線鏡面反射率法による評価

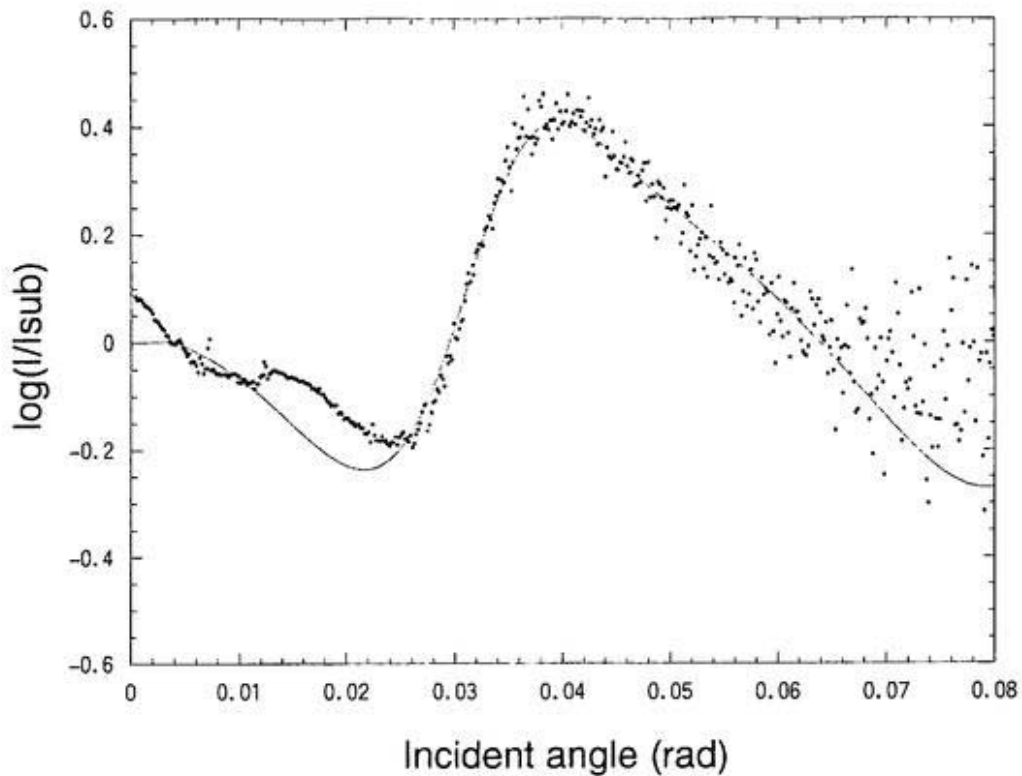
ルチル表面に吸着したテトラカルボキシフタロシアニトコバルト層による X 線反射率の解析結果を図 4-9 および 4-10 に示す。基板反射率に対する試料吸着層の対数比をとると、振動のベースラインが正方向にずれていることから、基板に近いほうの密度が低い積層モデルが考えられた。また、振動が高角側にいくほど非対称になっていることから、吸着層表面と基板表面の粗さが異なることが考えられた。

(001) 面上の吸着層の解析結果を図 4-9 に示す。(001) 面では 2 層モデルの上層と下層との密度差が 4 倍程度と大きい。基板に近い部分 0.5nm に密度の低い層があることを仮定しなければならず、単分子吸着モデルは適用できなかった。

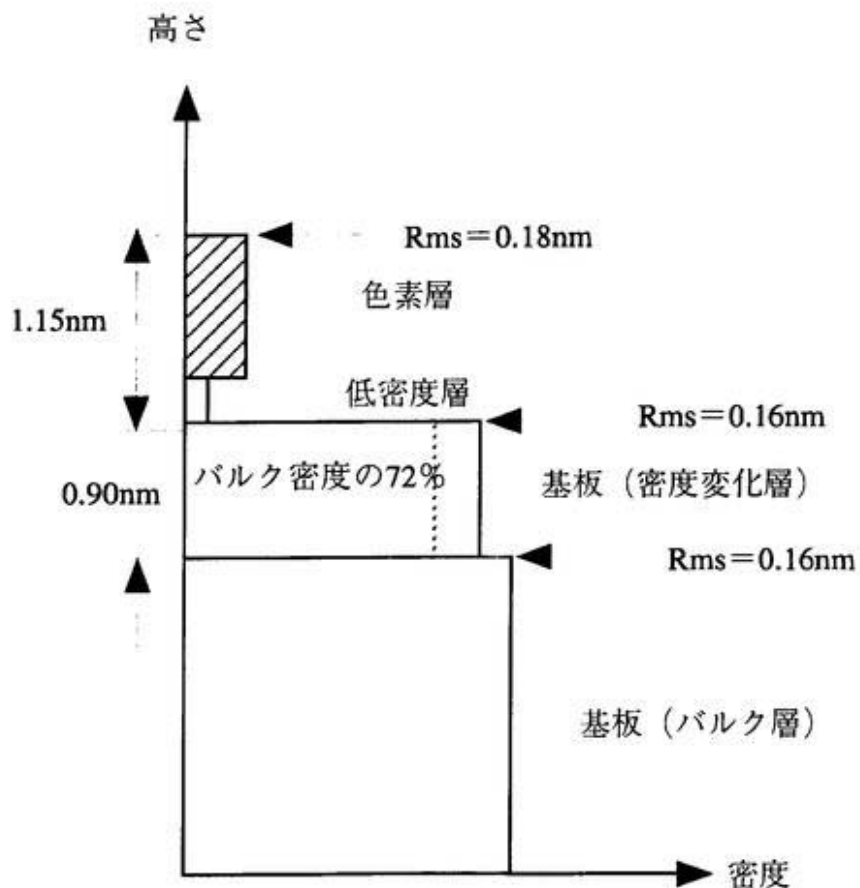
(110) 面に吸着した色素層の X 線鏡面反射率を解析した結果を図 4-10 に示す。この結果から膜厚はフタロシアニンの単分子高さとはほぼ等しく、色素吸着層と基板との間に低密度層を仮定するとフィッティング結果が良好であった。低密度層は、厚さが 0.2nm 程度、密度は $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であった。吸着層の密度から計算した結果、1 分子が基板上で占める面積は 1.2nm^2 で、文献値とはほぼ一致した。

解析の結果、基板表面の密度変化層は、厚さや密度が吸着前とは異なっているモデルが得られた。モデル図で点線で示したものが、吸着前基板の表面密度変化層である。色素を吸着させた試料では、基板表面層の密度は吸着前よりもやや大きくなっていった。また、(110) 面では厚さも薄くなっている。色素が吸着することによって、基板表面の電子分布が変化し、その結果表面の格子歪みが増加している可能性が考えられる。

ここで得られた吸着試料の基板モデルを、定在波法の解析に用いることとする。また、前項で述べたように、定在波の基点はバルク層の表面とする。

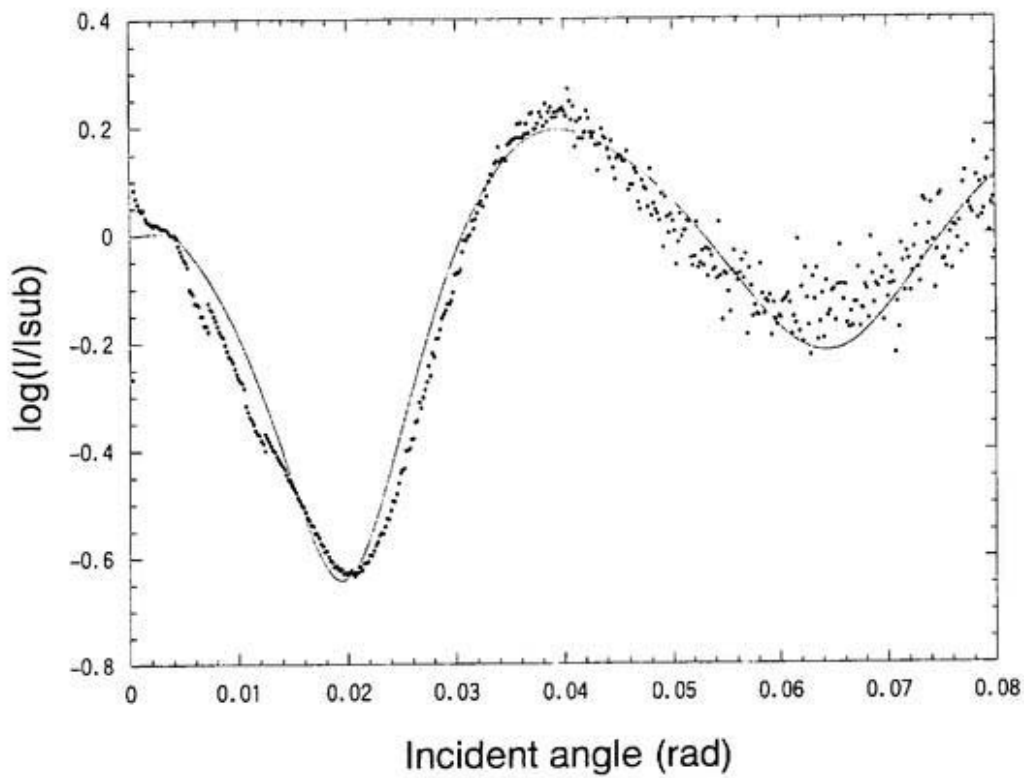


- (a) 解析結果
 吸着試料の反射率から基板のみの反射率をのぞいた結果
 点は測定結果、実践はシミュレーションによるフィッティングを示す。

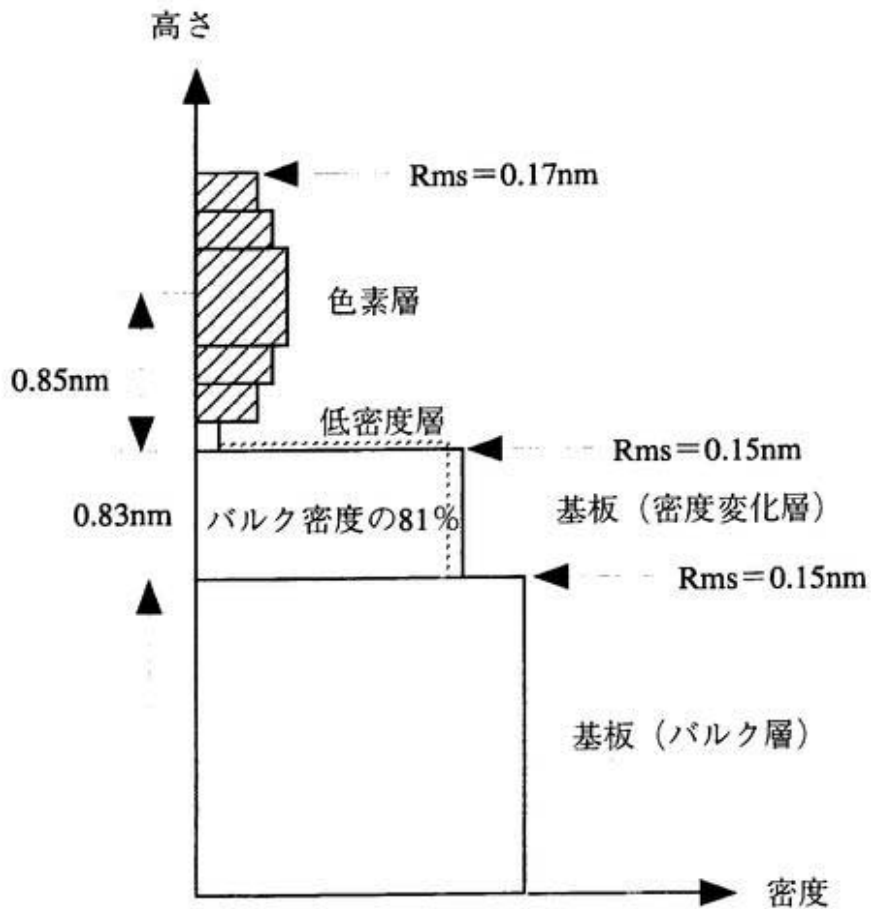


(b) 吸着層モデル (点線は色素のない基板)

図4-9 (001)面のTCPc吸着層のX線鏡面反射率解析結果
 点線は基板のみのモデルを示す。



- (a) 解析結果
 吸着試料の反射率から基板のみの反射率をのぞいた結果
 点は測定結果、実践はシミュレーションによるフィッティングを示す。



(b) 吸着層モデル (点線は色素のない基板)

図4-10 (110)面のTCPc吸着層のX線鏡面反射率解析結果
 点線は基板のみのモデルを示す。

4-2-3 鏡面反射条件下の定在波法による解析

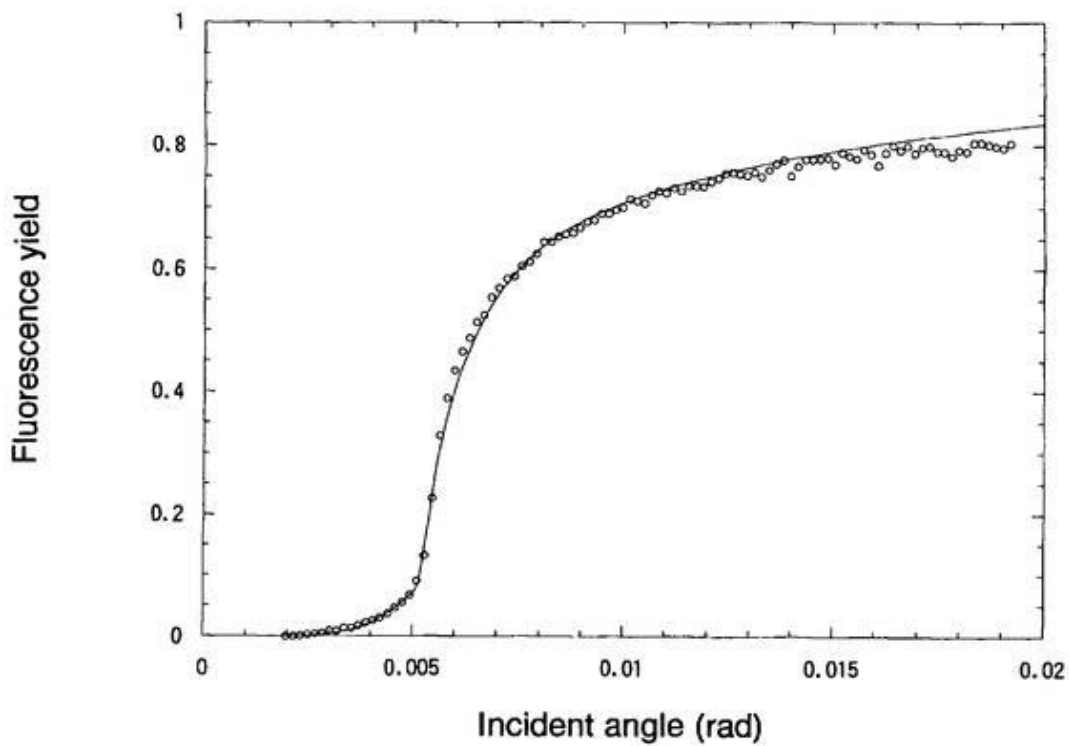
基板からの $\text{TiK}\alpha$ の強度プロファイルを図 4-11 に示す。臨界角近傍の立ち上がりが緩やかになっていることは、 3.5mrad のスロープエラーを考慮して計算結果に畳み込みを施すと、測定結果とよく一致した。このエラーはかなり大きいことから、基板の曲がりではなく、周縁部分からの蛍光 X 線の寄与ではないかと思われる。基板の予備処理や面方位によるプロファイルの変化はなかった。

このフィッティング結果を利用して入射角のオフセットを求め、色素中の Co による定在波プロファイルに適用した。

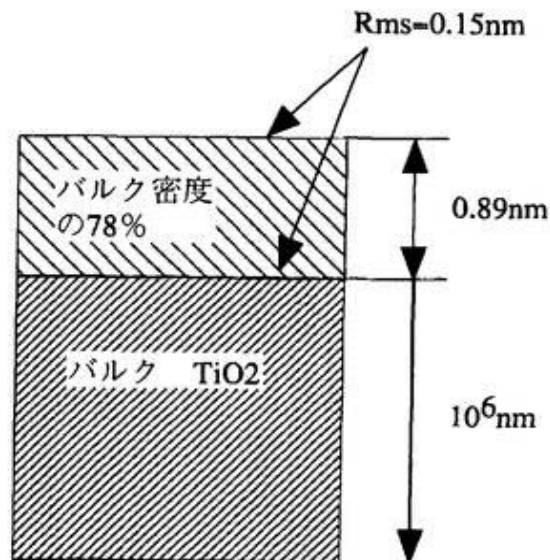
テトラカルボキシフタロシアニトコバルトからの $\text{CoK}\alpha$ の角度プロファイルを図 4-12 に示す。シミュレーション結果と強度最大の位置が合致することを基準にフィッティングを行った。

(110) 面では、コバルトイオンは基板表面から $0.6 \sim 1.0\text{nm}$ 程度の位置に存在していると考えられる。フィッティングの誤差は、 $\text{TiK}\alpha$ の強度プロファイルから求めたオフセット角の誤差により $\pm 0.05\text{nm}$ 、定在波のプロファイルの乱れによる誤差は $\pm 0.15\text{nm}$ 程度である。

(001) 面では、コバルトイオンの位置に分布があるモデルが適用された。色素分子中のコバルトイオンは、基板表面から 1.2nm 程度の間の位置に分布して存在していると推測された。コバルトの分布すなわち色素の分布が一様であるかどうかは判断できなかった。

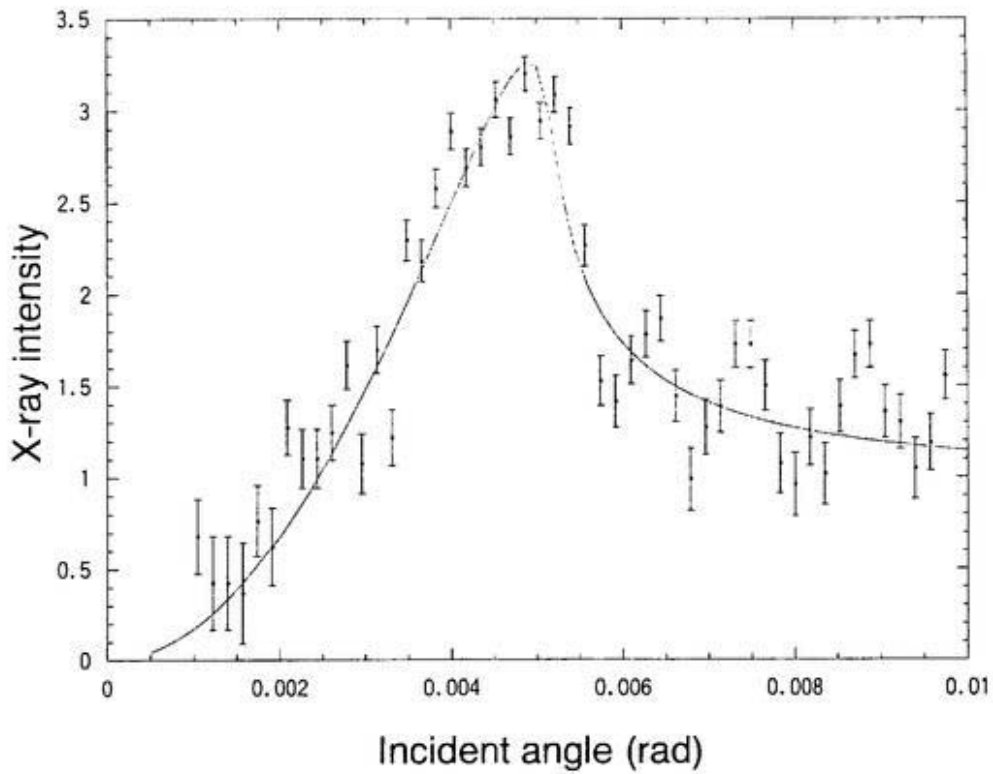


- (a) 解析結果
 吸着前の(110)面の基板についての結果。
 丸が測定結果、実線はスロープエラー0.0035mradを考慮したフィッティング結果。
 面方位、吸着処理を施した試料でもほぼ同様である。

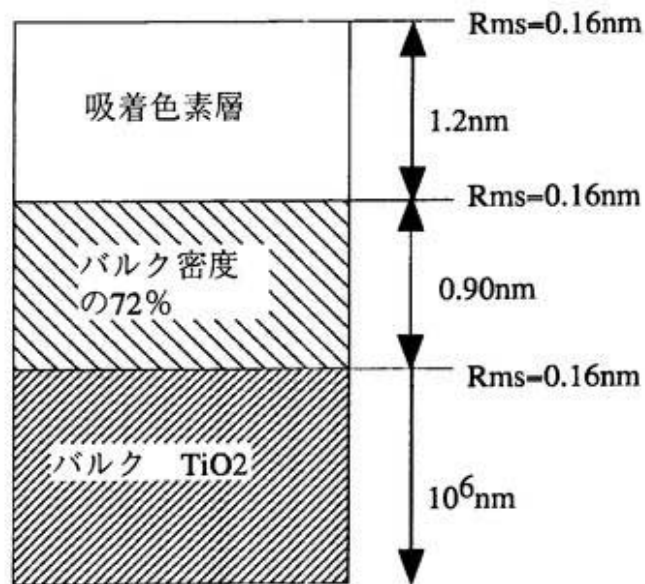


(b) ルチル基板(110)面のシミュレーションモデル

図4-11 鏡面反射条件下の定在波法による解析結果 基板からのTiK α

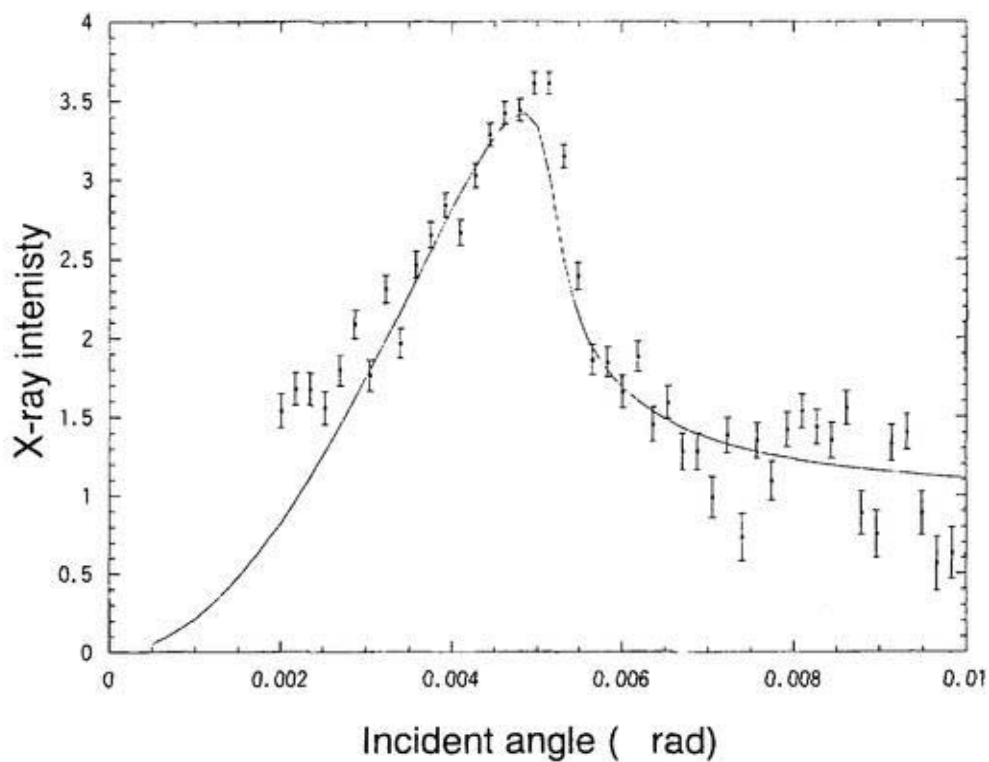


(a) 解析結果
丸が測定結果、実線フィッティング結果。




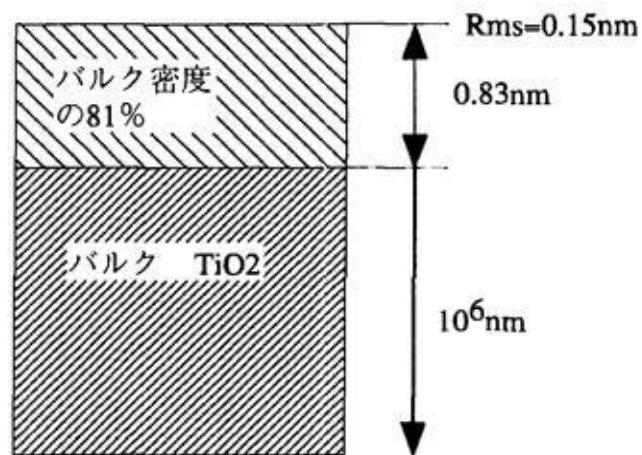
(b) シミュレーションモデル

図4-12 (1) 鏡面反射条件下の定在波法による解析結果
(001) 面上の吸着層



(a) 解析結果
丸が測定結果、実線フィッティング結果。

 $0.86 \pm 0.2 \text{ nm}$



(b) TCPc中のCoイオン位置のシミュレーションモデル

図4-12 (2) 鏡面反射条件下の定在波法による解析結果
(110) 面上の吸着層

4-2-4 回折条件の定在波法を用いた解析

4-2-3で述べたように、テトラカルボキシフタロシアニトコバルトは(110)面上に吸着した場合に限って単分子層吸着しており、分子中心のコバルトイオンの位置を±0.2nmの精度で決定できた。そこで、(110)面上の吸着分子層について正確なコバルトイオンと基板表面との距離を知るために、回折条件下での定在波法の測定を行った。

反射強度曲線の解析結果を図4-13に示す。

反射強度のフィッティングには理論値にガウシアンコンボリューションを適用して、結晶のモザイク度を考慮した。ガウシアン半値幅は0.1mradである。ビーム発散角は0.03mradと計算され、これに比較すると結晶のモザイク度は大きいことがわかった。

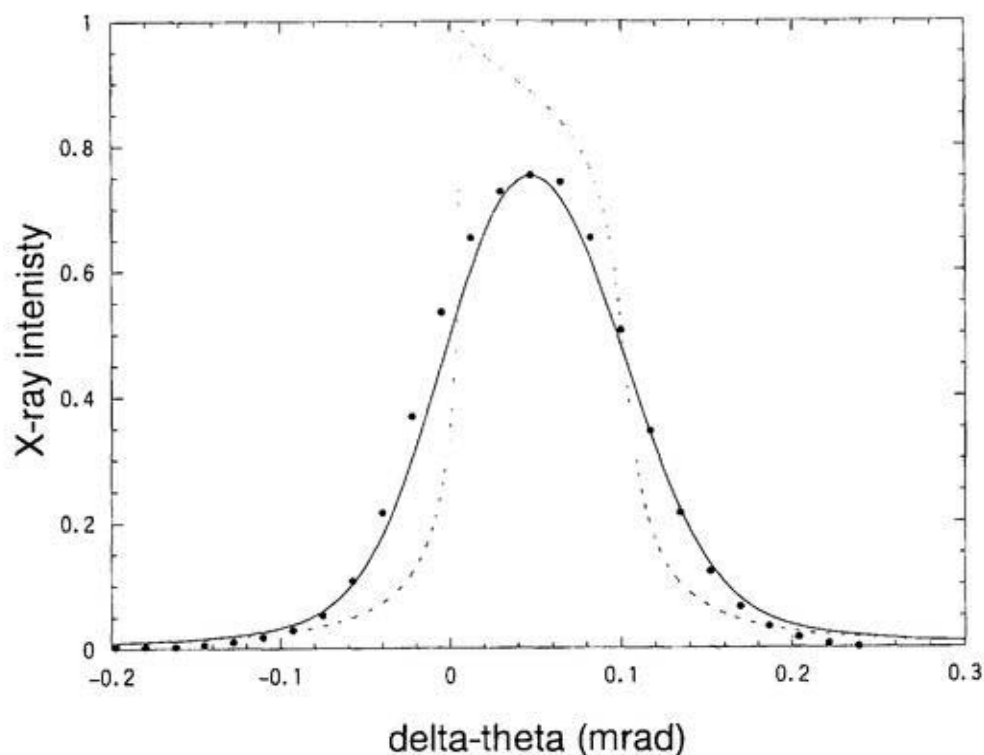
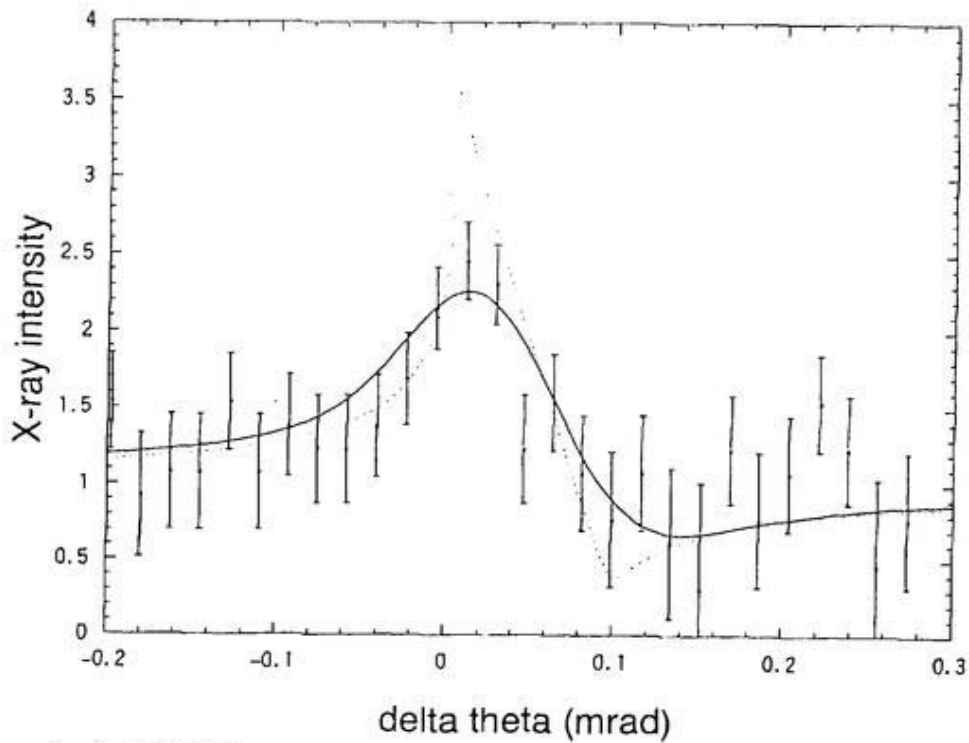
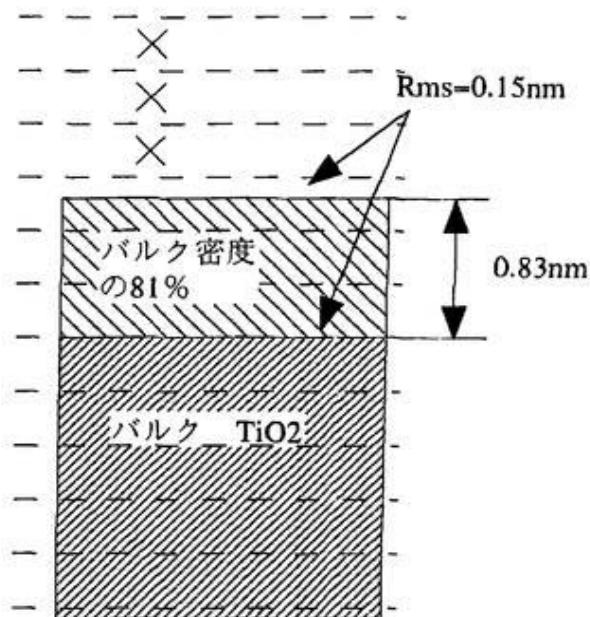


図4-13 110反射強度曲線
黒丸が測定結果を示す。
破線は異常分散を考慮したときの理論曲線を示している。
実線はシミュレーション結果で、理論曲線に対して0.1mradのモザイク度を考慮している。



- (a) 解析結果
 黒丸が測定結果を示す。
 実線がフィッティング結果で、モザイク度を考慮している。
 点線は理論曲線を示す。



- (b) シミュレーションモデル
 $\Delta = 0.5 \pm 0.02$ 、規則化度は0.8であった。
 TCPc中心Coイオンが存在する可能性がある位置を×で示した。

図4-14 TCPc中からのCoK α による回折条件の定在波の解析結果

反射強度曲線のフィッティングでもとめた結晶モザイク度の条件と $\Delta\theta$ のオフセットを $\text{CoK}\alpha$ による定在波プロファイルに適用して解析を行った。カーブフィッティングは、強度最大の位置が合うことを基準にした。吸着層からの $\text{CoK}\alpha$ の角度プロファイルを図 4-14 に示す。測定結果は全反射領域の低角側にピークがあるプロファイルになっており、コバルトイオンの位置は定在波の基準位置の中間にある。計算結果との比較から、コバルトイオンは、定在波の周期を T に対して $0.48T \sim 0.52T$ の間にあることがわかった。また、コバルトイオンの位置の規則化度は 80% と求められた。

5 考察

5-1 色素の吸着密度の評価

X線反射率測定および鏡面反射条件下の定在波法の結果から、ルチル基板に吸着した色素の密度を求めた結果を表5-1に示す。

X線反射率からは、吸着層の密度をもとに、吸着層がすべて色素分子から構成されているとして算出した。(110)面上の吸着層は単分子吸着モデルを採用している。

また、鏡面反射条件下の定在波法では、CoK α の収量をもとに計算した。カルボキシル基のかわりにブチル基が付与されたフタロシアニトコバルト(テトラ-*t*-ブチルフタロシアニンコバルト)を吸着させると100nmの大きさの島状に凝集することが、AFMの観察結果から分かった。AFM観察結果から得られた吸着層の平均吸着密度と鏡面反射条件下の定在波法におけるCoK α の収量を基準として、カルボキシル基を付与された分子の吸着量を計算した。凝集したフタロシアニンの構造は、会合構造[42]をとることを仮定した。X線の入射角が全反射臨界角より高角側にあるときのCoK α の収量は、テトラ-*t*-ブチルフタロシアニトコバルトで200cps、テトラカルボキシフタロシアニトコバルトの場合は1.0cps前後となった。

いずれの結果も色素1分子が基板表面に占める面積は 1.0nm^2 のオーダーになり、色素が単分子層で吸着したと仮定した値に近い結果となった。基板の方位による差異はほとんどみられなかった。

表5-1 各測定による吸着密度

測定方法	1分子が基板表面に占める面積 (nm^2)	
	(110)面	(001)面
X線反射率法	1.20	1.87
鏡面反射条件下の定在波法	0.8	0.8

5-2 吸着層の厚さの評価

X線反射率測定の結果では、テトラカルボキシフタロシアニトコバルトの吸着層の厚さは(110)面上では1.6nm、(001)面では1.2nmであった。これは分子平面が基板表面に対して垂直になって、単分子層を形成していると考えた場合の膜厚に近い。また、いずれの場合も基板直上に低密度層が存在するモデルが得られた。

低密度層は、いずれの試料でも密度が 0.3 g/cm^3 以下、厚さは、(001)面上の吸着層のモデルでは0.3nm、(110)面上の吸着層では0.2nm程度と見積もられた。この低密度層は、基板表面のFT-IRで観察されたOH基によるものと推測される。(001)面では、OH基が基板表面に対して垂直で、空気中への暴露で水分子吸着の影響を受けやすいことがわかった。このことが、(001)面の低密度層が比較的厚いことと関連している可能性がある。たとえば、色素溶液に基板を浸漬したときに水が基板表面に優先して吸着し、その上に色素が吸着しているようなモデルが考えられる。

低密度層の上の吸着層については、(110)面上の吸着層に対しては単分子モデルが適用できるのに対して、(001)面上の吸着層については、単分子吸着モデルは当てはまらず、ランダムに配向しているモデルが適用された。

また、いずれの試料においても、X線反射率の結果から得られた吸着層の表面粗さは、基板表面の粗さより0.02nm程度大きくなった。これは原子の大きさよりも小さな変化であり、基板の表面粗さが吸着層表面粗さとほぼ等しいと判断される。これに加えて、(110)面上の吸着層を回折条件下の定在波法の解析結果では、規則化度は0.8という結果になっており、吸着分子層の厚さはおおむね均一になっていると考えられる。

5-3 色素分子中心コバルトイオンと基板との距離

X線反射率法および定在波法により、吸着したフタロシアニンコバルト中のコバルトイオンの位置を解析した結果をまとめて図5-1および図5-2に示す。テトラカルボキシフタロシアニトコバルト分子中のコバルトイオン位置は基板の方位によって異なっていた。基板方位ごとの解析結果とそこから推測される吸着層の構造について以下に述べる。

5-3-1 ルチル(001)面上における色素吸着層

X線反射率測定の結果から、色素吸着層は基板から0.3nm程度離れた位置にランダムに吸着している傾向があった。

また、鏡面反射条件下の定在波法から得られた色素層中のコバルトイオンの分布は、(001)面上では基板表面から1.25nmの高さまでに均一に分布していることが示された。これは、X線反射率から求められた吸着層の厚さを否定するものではなかった。

吸着密度は、(001)面上においても単分子吸着した場合と同等であることから、色素分子の凝集が非常に緩やかであることが推測される。

鏡面反射条件下で、コバルトイオンの位置を±0.15nm程度の精度で決定できなかったため、回折条件下での定在波法測定は行なっていない。

この結果から、ルチル(001)面では、色素吸着層は以下のような形態をとっていると考えられる。

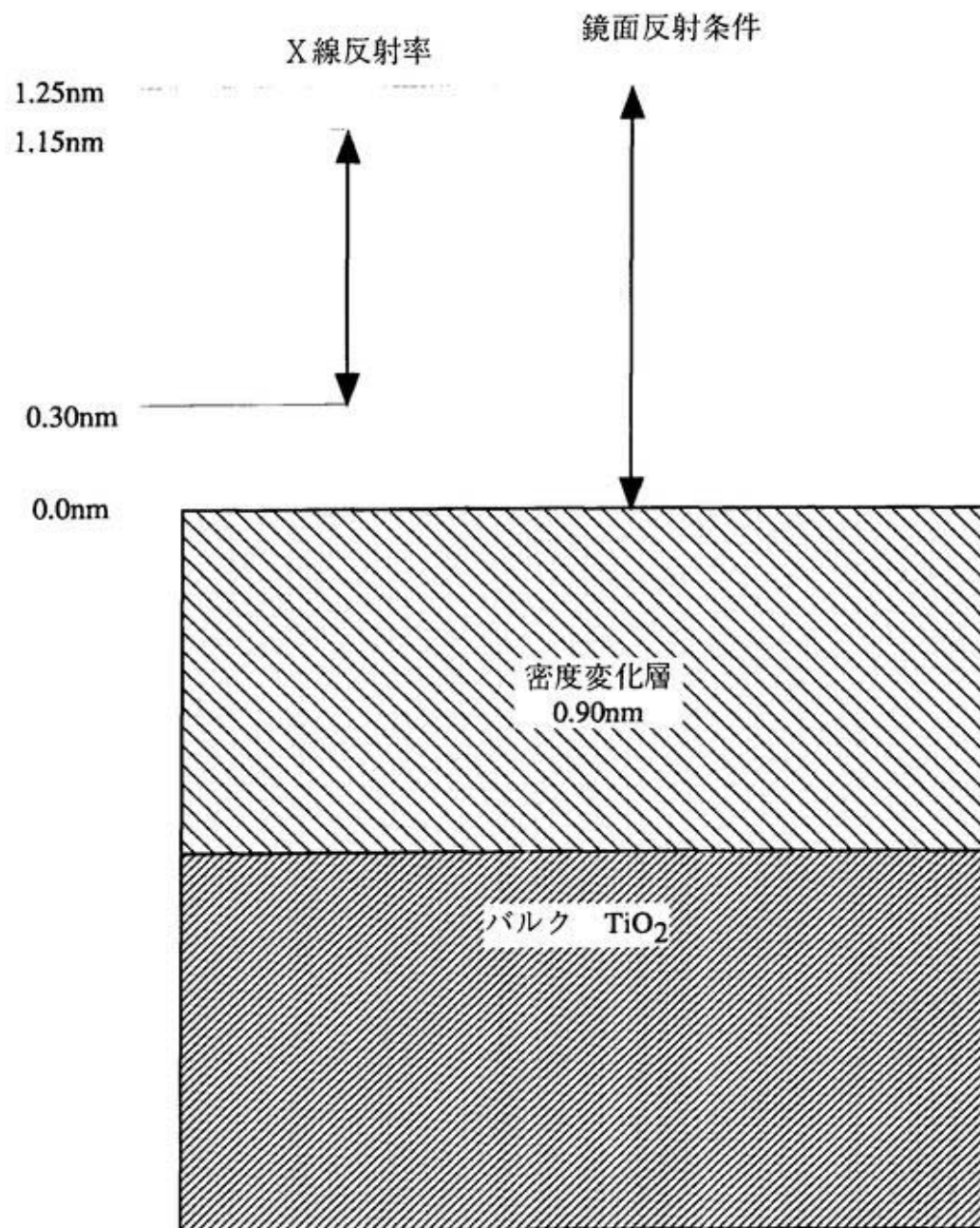


図5-1 ルチル(001)面上のTCPc吸着構造解析結果のまとめ
色素中心のコバルトイオンの存在可能性のある位置を矢印で
示す。数値は基板表面からの距離。

(1) 2～3分子層の凝集体を形成している可能性がある。反射率解析による密度分布および鏡面反射条件下の定在波法の結果に規則性がみられなかったことから、色素分子は不規則に凝集した構造をとっている可能性もある。5-1項で述べた吸着密度を考慮すると、分子の凝集密度は非常に小さく、凝集している分子間の相互作用は非常に弱いことが推測される。

(2) 単分子膜であるとする、分子平面は基板表面に対して一定の向きをとっていないと推測される。

いずれのモデルでも、(0 0 1)面上の吸着層の構造の規則化度はかなり低いと判断される。これは、(0 0 1)面は面内の電子密度が小さく、表面から吸着層への相互作用が大きいため吸着の進行が速くなり、色素分子どうしの距離がそろわなくても安定化したり、水の吸着と競合したりするためではないかと考えられる。

5-3-2 ルチル(110)面上における色素吸着層

(1) X線反射率測定の結果から、分子は単分子層吸着しており、分子平面は基板表面に対して垂直になっているモデルが提案された。また、分子と基板表面との間に、0.2nm程度の低密度層が存在していると仮定された。

(2) 鏡面反射条件の定在波法の結果から、色素分子の中心に位置するコバルトイオンは、基板表面から 0.8 ± 0.2 nm の位置にあると推測された。色素分子の大きさが 1.4nm 前後で、コバルトイオンはその中心に位置していると考え、

(a) コバルトの位置が基板表面から 0.6 ~ 0.7nm の位置にあるならば、分子は基板表面に対して傾いていることになる。

(b) 基板表面から 0.7nm に位置しているならば、分子は基板表面に対して直立しており、基板表面の散乱面中心にあるチタン原子と結合している可能性がある。

(c) 基板表面から 0.7nm より離れた位置にあるとすれば、分子は基板表面に対して直立し、Ti とは結合していないと考えられる。この場合は、4-3 でみたように基板表面に存在する OH と分子のカルボキシル基がファン・デル・ワールス結合によりゆるやかに吸着していることが推測される。

(3) 回折条件の定在波法では、1つの定在波の中に存在する原子位置を数%の精度で決定できるが、隣り合う定在波のなかの同じ位相をもつ位置を区別して解析することはできない。そこで、回折条件下の定在波周期よりも大きな距離を精密に解析するためには、あらかじめ鏡面反射条件下の定在波法によって、回折条件下の定在波の1周期の精度で原子位置を決定しておく必要がある。実際の鏡面反射条件下の定在波法による解析で決定したコバルトイオン位置の精度は ± 0.2 nm で、110反射の定在波周期 0.324nm にわずかに及ばなかった。ただし、X線反射率の結果と

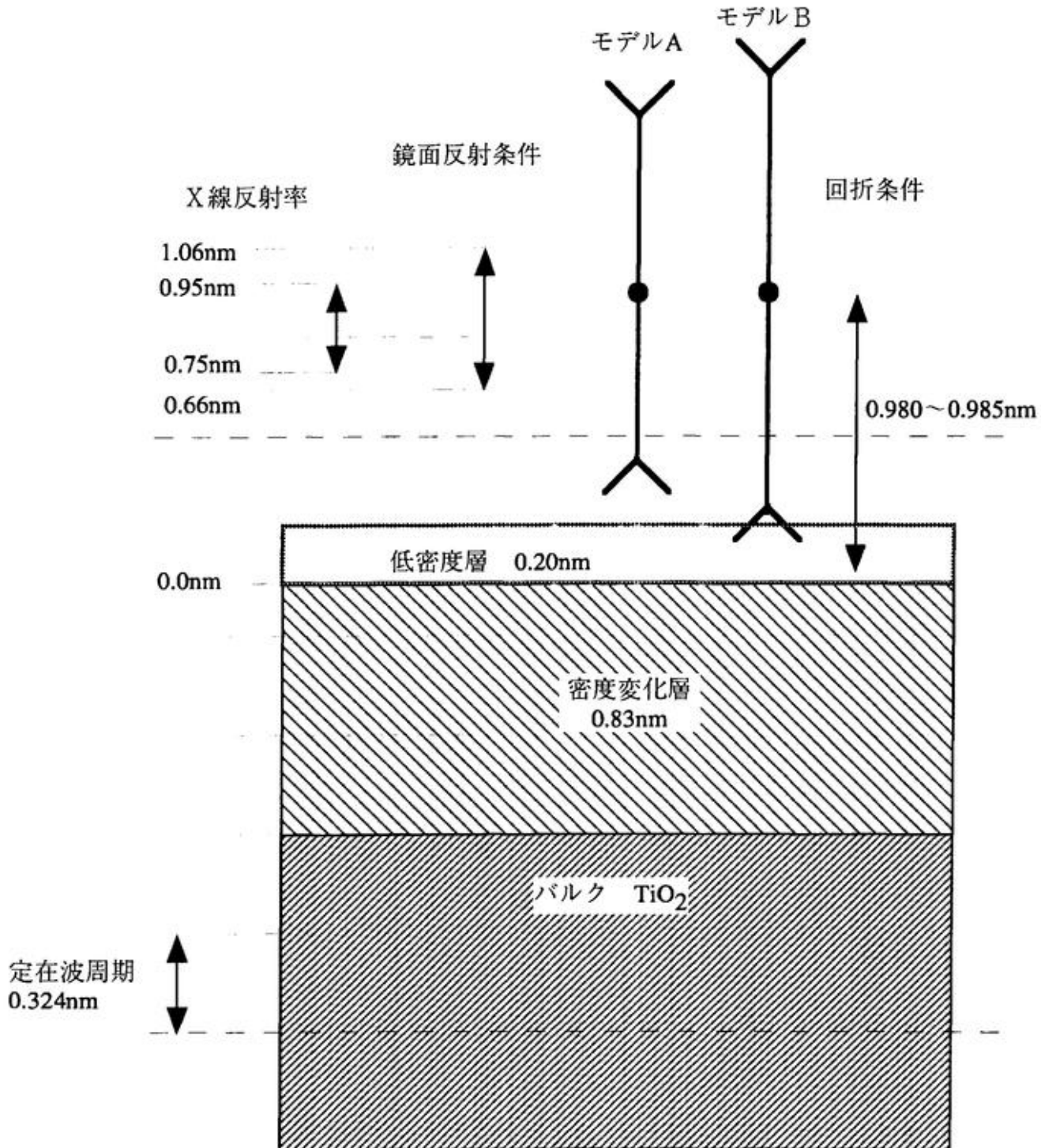


図5-2 ルチル(110)面上のTCP c吸着構造解析結果のまとめ
 色素中心のコバルトイオン位置を矢印または黒丸で示す。数値は基板表面からの距離を示す。
 低密度層の厚さはX線鏡面反射率の解析結果による。
 回折条件下の定在波法による吸着色素モデルは、Aは2個のカルボキシル基、Bは1個のカルボキシル基が基板に向いている場合をそれぞれ模式的に示している。

比較しうることから、解析に際して大きな支障とならなかったと判断される。

(4) 回折条件での定在波法の解析結果より、コバルトイオンは散乱面間隔を T とすると、 $\Delta = (0.5 \pm 0.02) T$ の位置にあることがわかった。前項までの結果と比較すると、色素分子中のコバルトイオンはバルク層表面から 6 番目の周期の定在波の中にあると考えられる。したがって、コバルトイオンはバルク層表面より $5.48T \sim 5.52T$ の位置にあると考えられる。これより、色素中心のコバルトイオンは基板表面から $0.980 \sim 0.985\text{nm}$ の位置にあると考えられる。分子の大きさが長辺 1.37nm 、短辺 1.12nm であることを考慮すると、分子平面は基板の表面とほぼ垂直になっていると結論される。

分子の長辺が基板表面に垂直で 2 個のカルボキシル基で基板と結合している場合には、分子先端と基板表面散乱中心との間の距離は $0.295 \sim 0.300\text{nm}$ である。また、分子が 1 個のカルボキシル基で基板に結合している場合には、 $0.96 \sim 0.101\text{nm}$ の距離があることになる。このように色素分子と基板表面との間に距離があることは、X 線反射率測定結果から提案される基板と吸着層との間に低密度層が存在するモデルと矛盾しない。X 線反射率測定によるモデルでは、低密度層の厚さは 0.2nm で、上記 2 つのモデルの間である。

(5) (110) 面の最表面には OH が存在していることは、FT-IR の結果からわかっている。このことから、テトラカルボキシフタロシアンコバルト分子は、低密度層において、カルボキシル基を介して基板の OH 基と結合しているモデルが提案される。基板に接するカルボキシル基が 1 個かあるいは 2 個であるかは確定できない。これを図 5-3 に示す。このモデルは、これまでの研究結果で推測されていたように、色素分子のカルボキシル基がチタンと直接結合するモデルとは異なっている。

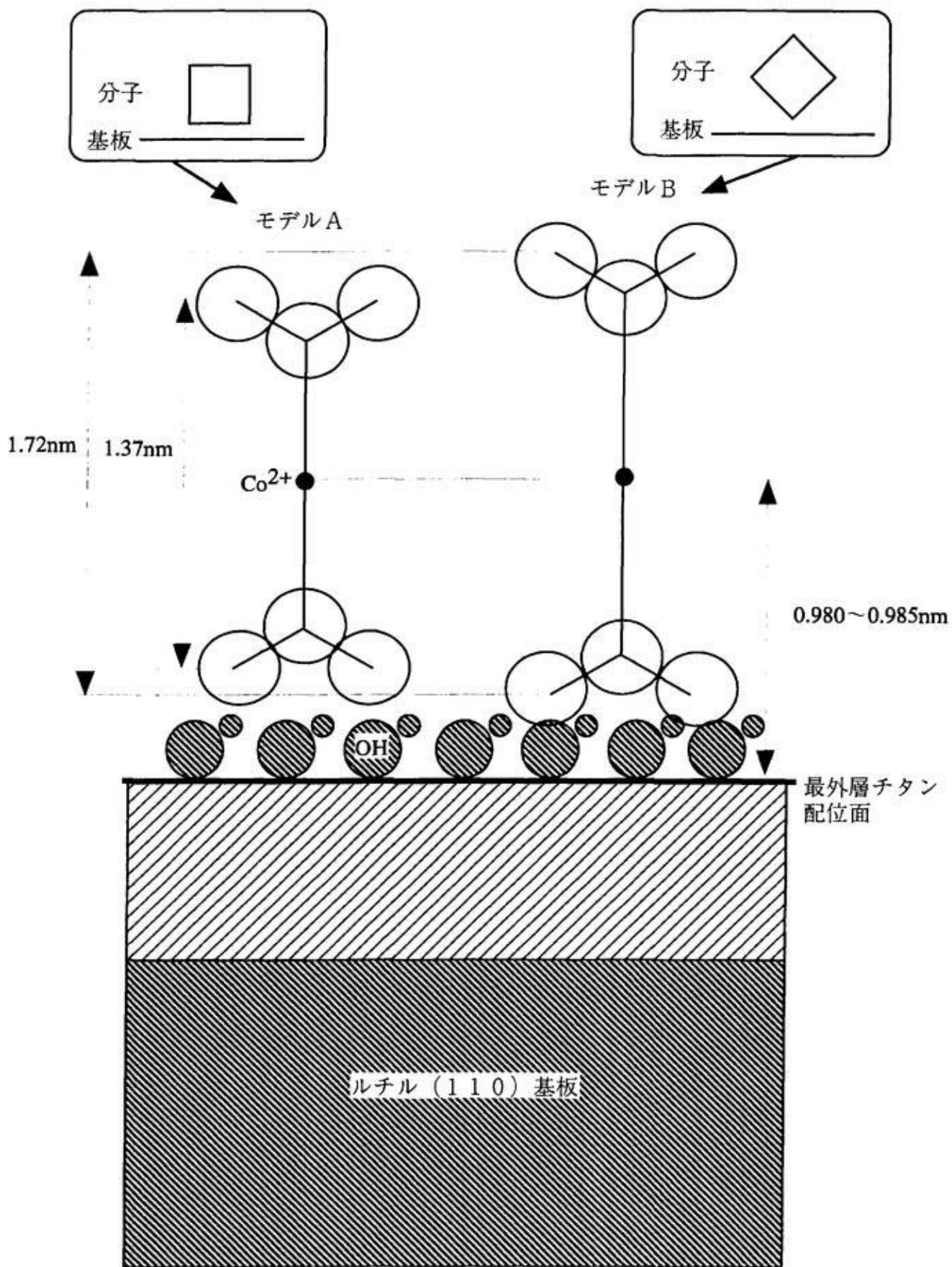


図5-3 ルチル(110)面上のTCP c吸着構造モデル

5-4 色素吸着による基板表面の変化

X線反射率の解析結果から、色素吸着前のルチル基板表面には密度変化層があることが推測された。

表面層の密度変化はバルク酸化チタンの20%以上に及んでいた。(110)面よりも(001)面の方が密度変化が大きい傾向があるが、顕著な差ではない。また、表5-2に示すように、アニール処理した基板は希硝酸で煮沸洗浄した基板に比較すると密度変化が大きくなった。

また、(001)面では表面層の厚さは0.90nmで(002)面の面間隔の6倍にほぼ等しい。一方、表面層の厚さは(110)面の基板では0.89nmで、これは(110)の面間隔の2.75倍に相当する。(110)面は面内の電子密度が高いため、格子面間の結合が変化し、歪みを生じているものと考えられる。

このような傾向は、各基板試料5個以上を測定した結果を比較し、再現性を確認することができた。

表5-2 X線鏡面反射率によるルチル基板表面層の解析結果

基板の種類		表面層の密度 バルク密度に 対する比	表面層の厚さ (nm)
アニール処理	(110)面	0.78	0.89
	(001)面	0.72	0.90
希硝酸硝酸煮沸洗浄	(110)面	0.85	0.90
	(001)面	0.85	0.90
色素吸着試料	(110)面	0.81	0.83
	(001)面	0.76	0.90

表面 X 線回折法による清浄表面の解析結果から、ルチル (1 1 0) 面では表面の格子緩和が第 2 層まで及んでいることが報告されている [66]。また、STM 観察による研究では、清浄化したルチル単結晶電極は、電解質溶液中においても、超高真空中と同様な表面構造をとることがわかっている [67]。このようなことから、空気中においても表面酸素欠陥を補うための格子緩和が生じている可能性がある。

色素を吸着した試料では、X 線反射率の解析結果から、基板表面の密度変化層の厚さや密度が、吸着前と異なるモデルが得られた。色素吸着した基板は、(1 1 0) 面、(0 0 1) 面ともに、表面層の密度は吸着前よりも大きくなっていた。また、表面層の厚さは、(1 1 0) 面では吸着前よりも小さくなっていたが、(0 0 1) 面は変化がなかった。

このような表面層の変化は基板が色素溶液に接触することに起因すると考えられる。表 5-2 に示したように、アニール処理した基板と希硝酸中で煮沸洗浄した基板では X 線鏡面反射率プロファイルは異なっており、表面密度変化層が処理によって異なることが示唆される。吸着した試料の表面層の密度は、アニール処理基板と希硝酸洗浄基板との中間値になっており、色素吸着処理をおこなうことで、基板表面が湿式処理した状態に近づくのではないかと考えられる。

また、(1 1 0) 面では、吸着処理によって、表面層の厚さが変化しており、色素吸着による表面電荷分布の変化が基板の格子歪みに影響を与えている可能性が考えられる。

酸化チタン単結晶表面への原子および分子の吸着構造は、光触媒作用への興味から研究が進んでいる [69,70] が、分子吸着により表面構造が変化するという報告は未だない。一方、金属担持触媒の研究で、1 分子層以下の金属の吸着構造や電子状態が調べられており [71,72]。吸着した金属原子は酸化チタン表面と強く結合していることがわかっている。たとえば、単結晶酸化チタン表面にカリウムを吸着した状態を

XPS で調べた研究では、カリウム原子が基板最表面の酸素と強く結合することにより、基板のバルク層から酸素が拡散してきている可能性を示している [73]。

色素分子を吸着させた場合においても、アルカリ金属のように顕著ではないが、表面酸素欠陥分布に変化が生じている可能性がある。テトラカルボキシフタロシアニトコバルト分子のカルボキシル基が基板表面のOH基と結合することにより表面の電子密度が減少し、それを補完するために、バルク層から表面層へ酸素イオンの移動が生じて、基板表面の緩和構造が変化している可能性がある。

6 結論

6-1 研究の結論

酸化チタン太陽電池の色素増感電極のモデル系であるルチル単結晶に吸着したテトラカルボキシフタロシアニトコバルトの基板表面に垂直方向の吸着構造について、X線散乱法を用いて解析した。その結果、酸化チタン色素増感電極の電子移動過程に関与する高さ方向の吸着構造については、以下のモデルが提案される。

(1) テトラカルボキシフタロシアニトコバルト分子はルチル(001)面上ではランダムに吸着していた。一方、(110)面上では単分子吸着層を形成していることが推測された。これは、結晶表面のOH基が、(001)面では不安定であるが(110)面では大気中でも安定に存在することと関連していると考えられる。

(2) (110)面上に吸着した分子層では、分子平面は基板表面に対してほぼ垂直になっていると考えられる。また、基板表面に接している分子のカルボキシル基が1個か2個かは確定できない。

分子中の隣り合うカルボキシル基間の距離を1.37nmであることを考慮すると、色素分子基板と分子との間に低密度層が0.1～0.3nm程度存在していると考えられる。基板表面のFT-IR観察結果から、色素分子と基板表面の散乱面中心との間の低密度層にはOH基が存在していると仮定できる。色素分子はルチル(110)表面のOH基と緩やかに結合していると考えられる。これは最表面のチタンと結合しているという従来のモデルとは異なっている。

このモデルから、色素増感電極の色素吸着構造と増感電極における電荷移動過程との関係は以下のように推論される。

(1) カルボキシル基を持つ色素分子は、酸化チタン微粒子電極のファセット面には単分子吸着層が形成される。色素にカルボキシル基を付与する事によって電極の特性が

向上することは、すなわち、色素単分子層の形成が電極特性の向上に有利であることになる。これは、吸光度測定などから間接的に推測されていた結果と一致する。

(2) 色素の分子平面は酸化チタン表面に対して垂直になっている。これは、従来推測されていたように、光によって励起された電子がフタロシアニン環を経て酸化チタン表面へ達することを示唆している。

6-2 今後の課題

(1) 基板の OH 基と色素のカルボキシル基との結合の直接観察

前項で述べたように、テトラカルボキシフタロシアニトコバルトはルチル表面の OH 基に吸着しているモデルが提案できた。このモデルを確定するには、下地の OH 基と色素分子のカルボキシル基とが結合していることを直接観察することが要求される。この実験の技術的な課題は以下の2点である。

通常の大気中では、色素層の上にさらに水が吸着しており、その吸着水槽と基板表面の OH 基とを判別できないおそれがある。基板の OH 基のみを観察するためには、基板の OH 基を重水素で置換して OD 基を形成し、それに色素を吸着させたものを IR 分光で観察する方法が考えられる。また、色素層上部に吸着した水の影響を極力除去するために、一貫して乾燥空気雰囲気を維持すること、吸着時に水が混入しないように、吸光分析用アセトニトリルなどの純度の高い非水系の溶媒を用いることが必要であると考えられる。

また、本研究で行った各種の実験において、吸着した色素層からの応答は微小であることがわかっているので、この場合も基板評価で用いたような方法では吸着層と基板との界面から十分な応答が得られない可能性がある。そこで、図6-1に示すように、基板裏側から赤外光を照射して、エバネッセント波を利用し、繰り返し反射させるすると、界面の情報を増幅して取り出すことが可能になると考えられる [48]。

(2) 発電中の色素吸着層のその場観察

(110) 面のような単分子吸着層と、(001) 面上の積層あるいは凝集構造とでは、いずれが増感効果が高いのか、その関連を調べた研究は未だない。しかし、色素吸着構造は、発電特性とどのような関係があるか、発電状態においてはその構造がどのように変化するかを調べることは、電極の安定性との関連においても工業的に意義

がある。そこで、発電中の吸着層の高さ方向の配向を定在波法によって観察することが望まれる。電気化学反応中の電極表面を表面 X 線回折法で観察する試料の調製方法が確立されている [74] ので、これを定在波法に応用することが可能であると考えられる。測定中の光照射による温度上昇を防ぐため、電解質溶液の温度調整装置が必要である。また、単分子層による光の吸収率は 0.01 程度であることから、試料から取り出せる電流はわずかであることが予想され、 10^{-10} A 程度の微小電流を検出する装置を備える必要がある。

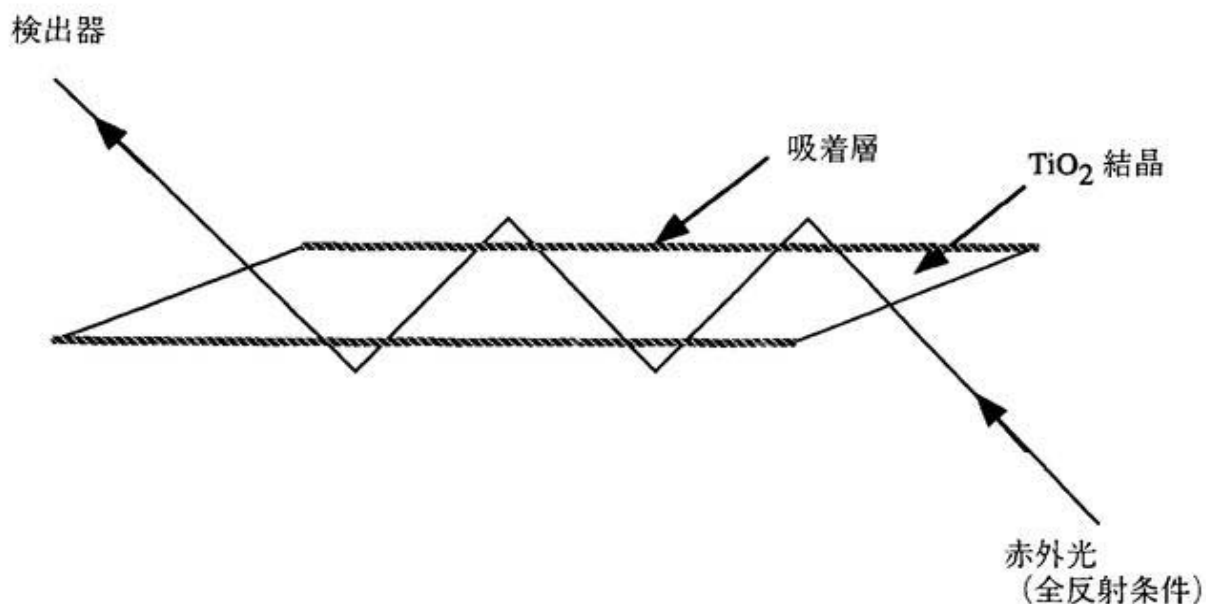


図 6 - 1 Attenuated Total Reflection (ATR) 法[48]の応用

謝辞

本研究は、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 松下 正教授のご指導により作製することができました。松下教授には、本研究を始める機会をいただき、ここまでご指導いただきましたことに深く感謝いたします。

BL-4Aでの実験、解析については、飯田厚夫教授にご指導いただくことができました。懇切丁寧なご指導に感謝いたします。

BL-17Aの反射率計測実験とその解析方法については、富士通研究所 小宮聡氏、淡路直樹氏にご指導とご助言をいただきました。また、実験中は富士通研究所のスタッフの皆様に協力いただきました。ここに感謝いたします。

FT-IR測定は物質工業技術研究所分子工学部において行いました。実験をご指導くださいました野副尚一氏、折田秀夫氏、近藤 寛氏に感謝いたします。

基板の表面粗さ測定はテーラーホブソン株式会社のご協力により実現しました。実際の測定をしていただいた宮下氏はじめスタッフの方に感謝します。

野村昌治助教授にはBL-12CでのX線吸収率測定実験をご指導いただくことができました。可視-紫外光吸光度測定実験は、吸着試料については東京大学大学院理学研究科の山本薫氏、色素溶液については高エネルギー加速器研究機構放射線科学センター化学安全管理部門 平 雅文氏のご協力により行うことができました。以上のデータは本論文に掲載することができませんでしたが、今後研究を展開する上で貴重な知見を蓄積することができたと確信します。ここに感謝を表します。

金属材料技術研究所 桜井健次氏には、全反射X線散乱実験およびX線吸収率測定、解析、AFM観察をご指導頂き、研究全般にわたって貴重な助言をいただきました。また、SPring-8における酸化チタン基板のX線散漫散乱測定を委託させていただきました。その成果の大部分は本文中割愛せざるを得ませんでした。これらの実験によって基板表面形状について知見を深めることができ、また、測定技術や解析手法について広範なバックグラウンドを得ることができたことで、本研究の遂行を加速する

事ができました。桜井氏と研究室のスタッフの皆様には感謝します。

また、コンボリューションのプログラムを提供してくれた総研大 松本勲氏をはじめ、様々な技術的課題の解決に協力いただいた P F スタッフの方々、総研大とコンテナの学生諸君に感謝します。

最後に、今日までささえてくれた家族に感謝します。

1999年3月

引用文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda ; NATURE, 238, 37, 1972
- [2] O'Regan, M. Gratzel; NATURE, 353, 737, 1991
- [3] R. Amedelli, R. Argazzi, C. A. Bibnozzi, F. Scandola ; J. Am. Chem. Soc., 112, 7099, 1990
- [4] L. Dlozik, O. Ileperuma, I. Lauremann, L. M. Peter, E. A. Ponomarov, G. Redmond, N. J. Shaw, I. Uhlendorf ; J.Phys. Chem, B101, 10281, 1997
- [5] G. Schlichtnoll, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank ; J.Phys. Chem, B101, 8141, 1997
- [6] M. Gratzel ; PCPM'98 Extended Abstract, p25, 1998
- [7] H. Tsubomura, M. Matsumira, Y. Nomura, T. Amemiya ; NATURE, 261, 402, 1976
- [8] S. Daehne, et al; J. Soc. Photogr. Tech. Jpn., 59, 250, 1996
- [9] 西城、塩尻 ; 日本写真学会誌、59, 285, 1996
- [10] H. Saijo, M. Shiojiri ; J. Cryst. Growth, 166, 930, 1996
- [11] 近藤、魚崎 ; ぶんせき、6, 457, 1997
- [12] 米沢、他 ; 『三訂 量子化学入門』化学同人
- [13] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Gratzel ; J.Phys. Chem, 94, 8720, 1990
- [14] H. Deng, H. Mao, H. Zhang, Z. Lu, H. Xu ; J. Porphyrins and Phthalocyanines, 2, 171, 1998
- [15] K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto, S. Murasawa ; J. Electroanalytical Chem., 396, 27, 1995
- [16] T. A. Heimer, E. J. Heilweil ; J. Phys. Chem., B101, 1997
- [17] S. Yanagida, K. Murakoshi, Y. Wada, T. Kitamura ; PCPM'98 Extended

Abstract, p135, 1998

- [18]F, J. Bustillo, E. Roman, J. L. de Segovia ; Vacuum, 39, 659, 1989
- [19]R. L. Kurtz, R. Stockbauer, T. E. madey, E. Roman, J. L. de Segovia ; Surf. Sci., 218, 178, 1989
- [12]H. Onishi, Y. Iwasawa ; Surf. Sci., 313, L783, 1994
- [21]H. Onishi, Y. Iwasawa ; Chem. Phys. Lett., 226, 111, 1994
- [22]H. Onishi, Y. Iwasawa ; Jpn. J. Appl. Phys., 33, L338, 1994
- [23]H. Onishi, T. Aruga, Y. Iwasawa ; J. Catalysis, 146, 557,1994
- [24] 鈴木、野副 ; 日本写真学会誌、59, 321, 1996
- [25] J. Zegenhagen ; Surf. Sci. Rep., 18, 199, 1993
- [26] R.Feidenhans'l ; Surf. Sci. Rep., 10, 105, 1989
- [27]L. G. Parratt ; Phys. Rev., 95, 359, 1954
- [28] 宇佐美、鈴木 ; 日本応用磁気学会誌、18, 38, 1994
- [29]S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. garoff, H. B. Stanley ; Phys. Rev.38, 2297, 1988
- [30] 桜井 ; 応用物理学会「薄膜・界面分科会基礎講座」、1996
- [31]A. Iida ; Adv. in X-ray Ananl., 35, 795, 1992
- [32]N. Awaji, et al ; Jpn. J. Appl. Phys., 34, L1013, 1995
- [33]N. Awaji, et al ; Jpn. J. Appl. Phys., 35, L67, 1996
- [34]A. Iida ; Adv. in X-ray Anal., 34, 22, 1991
- [35] 菊田 ; 応用物理 , 55, 697, 1986
- [36]Y. Saitoh, H. Hashizume, K. Tsutsui ; Jpn. J. Appl. Phys., 27, 1386
- [37]N.Kato ; Acta Cryst., A54, 203, 1998
- [38] 清野 ; 『酸化チタン 物性と応用技術』 技報堂出版、1991
- [39] (社) 日本化学会編『化学総説 有機光化学の新展開』学会出版センター刊、昭和57年
- [40]L. Hammarstrom, T. Norrby, G. Stanhagen, J. Martensson, B. Akerark, M.

- Almgren ; J. Phys. Chem., B101, 7566, 1997
- [41]A. Giraudeau, Fu-Ren F. Fan, A. J. Bard ; J. Am. Chem. Soc., 102, 5137, 1980
- [42] M.K.Omiyama, Y. Sakakibara, H.Hrai ; Thin Solid Films, L109, 151, 1987
- [43] S. Dogo, J. P. Germain, C. Maleysson, A. Pauly ; Thin Solid Films, 244, 219, 1992
- M. K. Debe, R. J. Poirier, K. K. Kam ; Thin Solid Films, 197, 235, 1991
- [44] A. Hagfeldt, B. Didriksson, T. Palmqvist, H. Lindstrom, S. Sodergren, H. Rensmo, S. E. Lindquist ; Solar Energy Materials and Solar cells, 31, 481, 1994
- [45] G. Smested, C. Bignozzi, R. Argazzi ; Solar Energy Materials and Solar cells, 32, 259, 1994
- [46] テーラーホブソン (株) Nanostep2 カタログ ; 1997
- [47] (株) 東陽テクニカ Nanoscope 講習会資料 ; 1997
- [48] (社) 日本化学会編『実験化学講座 6 分光 I』丸善 (株)、平成 3 年
- [49] バイオラッド社 FT-IR 講習会資料 ; 1993
- [50] Photon Factory Activity Report #14, 1996
- [51] Y. Horii, H. Tomita, S. Komiya ; Rev. Sci. Instrum., 66, 1370, 1995
- [52] 桜井 ; 日本金属学会会報、32, 323, 1993
- [53] A. Authier ; Acta Cryst. A42, 414, 1986
- [54] L. E. Firmit ; Surf. Sci., 116, 205, 1982
- [55] Y. W. Chung, W. J. Lo, G. A. Somorjai ; Surf. Sci., 64, 588, 1977
- [56] P. Zchack, J. B. Cohen, Y. W. Chung ; Surf. Sci., 262, 395, 1992
- [57] C. C. Cao, S. C. Tsai, M. K. Bahl, Y. W. Chung, W. J. Lo ; Surf. Sci., 95, 1, 1980
- [58] D. Vogtenhuber, R. Podloucky, A. Neckel, S. G. Steinnemann, A. J. Freeman ; Phys. Rev. B49, 2099, 1994
- [59] E. De Pauw, J. Marien ; J. Phys. Chem., 85, 3550, 1981

- [60] M. A. Henderson ; Met. Res. Symp. Proc., 357, 91, 1995
- [61] P. A. Cox, R. G. Egdell, S. Erikson, W. R. Flavell ; J. Electron Spectroscopy and Rel. Phenomena, 39, 117, 1986
- [62] R. Brydson, B. G. Williams, W. Engel, H. Sauer, E. Zeitler, J. M. Thomas ; Solid State comm., 64, 609, 1987
- [63] 山本 ; 私信、1998
- [64] V. Shklover, T. Heibach, B. Bolliger, M. Hochstrasser, M. Erbudak, H. U. Nissen, S. M. Zakeeruddin, N. K. Nazeeruddin, M. Gratzel ; J. Solid State Com., 132, 60, 1997
- [65] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; 'ELECTROCHEMICAL METHOD' John Wiley and sons, 1980
- [66] G. Charlton, P. B. Homes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P Harte, J Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton ; Phys. Rev.Lett., 78, 495, 1997
- [67] S. E. Gilbert, J. H. Kennedy ; J. Electrochem. Soc, 135, 2385, 1988
- [68] M. Wormington, I. Pate, T. P. A. Hase, B. K. Tanner, D. K. Bowen ; Philo. Mag. Lett., 74, 211, 1986
- [69] M. A. Henderson ; Surf. Sci., 319, 315, 1994
- [70] G. Pacchioni, A. M. Ferrari, D. S. Bagus ; Surf. Sci., 350, 159, 1996
- [71] H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, Y. Iwasawa ; Surf. Sci., 199, 54, 1988
- [72] A. W. Grant, C. T. Campkell ; Phys.Rev., B55, 1844, 1997
- [73] R. Heise, R. Courths ; Surf. Sci., 331-333, 1460, 1995
- [74] B. M. Ocko, J. Wang, A. Deneport, H. Issacs ; Phys. Rev. Lett., 65, 1467, 1990