

氏名	とみは みほ 富羽 美帆
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)応用化学専攻
学位論文題目	ナノサイズ酸化チタンの水熱処理と光電変換デバイスの作製 および評価
指導教員	東北大学教授 佐藤 次雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 佐藤 次雄 東北大学教授 滝澤 博胤 東北大学教授 横山 千昭

論文内容要旨

第一章 緒論 地球環境や資源枯渇の問題から、化石燃料の代替エネルギーとしてクリーンで無尽蔵な太陽エネルギーの利用が進められている。太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスが太陽電池であり、大まかに Si 系・化合物半導体系・光化学系の三種類に分けられる。本研究で扱った色素増感太陽電池(光化学系)は他系のような PN 接合ではなく、光合成に似た機構で電荷分離が行われる。この太陽電池は、導電膜の付いたガラス基板・半導体粒子膜・半導体粒子に化学吸着した増感色素からなる作用極と対極から構成され、両極の間には酸化還元対を含む電解液が充填されている。これらの構成材料が一般的で安価なこと、また製造が簡素で既存の太陽電池にはない意匠性を持つことから注目を集めているが、実用化に関しては光電変換効率および安全性の向上が必要であると考えられる。一般向けに量産されている Si 系多結晶タイプのセル効率が約 18% であるのに対して、色素増感タイプでは実験室レベルにおいても未だに約 11% という現状から、効率の向上が望まれるのは当然である。その一方で装置にガラスや液体が含まれていることも、破損など実際の使用を考える上では重要な問題点であると言える。

本研究では、水熱反応を利用して半導体粒子の改良を行うことで高効率化を試みた。また安全性の向上を目的として、基材をガラスからプラスチックにし、更にプラスチックセルに充填された電解液をゲル化することを検討した。更に、酸化チタン電極の直接評価についても検討した。

第二章 ナノサイズ酸化チタンの水熱処理による高効率化 水熱反応は高温・高圧の水が持つ特殊な状況を利用した反応で、表面エネルギーの減少を駆動力とする溶解-再析出機構によって進行し、金属酸化物の低温合成や高結晶性微粒子の合成及び形態制御に応用されている。半導体膜には役割に基づいた物理的性質(高比表面積/適切な伝導帯準位/良結晶性)と共に安価なことも望まれるため、ナノサイズ酸化チタンが一般的に用いられている。酸化チタンはまた強アルカリ性の水溶液に溶解する性質を持つ。そこで本章では、ナノサイズ酸化チタンを水酸化アルカリ金属水溶液で水熱処理してナノサイズの各種チタン酸アルカリ化合物を合成し、半導体材料として用いることで伝導帯準位および導電性の観点から高効率化を試みた。

X線粒径 7 nm の酸化チタン(ST-01; アナターゼ、比表面積 300 m²/g; 石原産業(株))を所定濃度の AOH (A = Li, Na, K) 水溶液と共にポリ瓶に入れ、75-125 °C の乾燥器中に 2 h 保持して反応させた。水熱合成物・硝酸水溶液・有機物バインダーから成るペーストを導電性ガラス基板上にスキージ法で塗布し、480 °C の電

気炉で 50 min 焼成した後、Ru 錯体のエタノール溶液に一晚以上浸漬して電極を調製した。セルは Pt 蒸着した対極と挟み合わせ、電解液（酸化還元対：I⁻/I₃⁻）を注入して作製した。光起電力（I-V）特性評価は、300 W Xe 光源に 400-700 nm 透過フィルターをかけて、強度 100 mW/cm² の光照射下で行った。水熱反応の結果、Li (LiOH-TiO₂-H₂O) 系では Li₂TiO₃ (100 °C, 2 m (= mol/kg-H₂O) 以上)、Na 系では Na, Ti, O から成るアモルファス物質（結晶性の生成物はなし）、K 系では KTiO₂(OH) (125 °C, 30 m 以上) をそれぞれ合成することができた。しかしながら電極材料に用いた場合には、低い結晶性と粒子の粗大化の影響で光電変換効率は向上しなかった。また 100 °C, 1 m の LiOH 水溶液でごく短時間処理した場合には、酸化チタン粒子表面に吸着/拡散した Li イオンによって開放起電圧は増加したが、電流値が大幅に低下したため効率は低下してしまっただけであった。処理および未処理の粉末から調製した膜を SEM で観察したところ、処理粉末を用いた場合には表面積が大幅に減少していた。これより、電流低下の原因を水熱処理による粒子表面のアモルファス化と考え、未処理の酸化チタンペーストに微量の LiNO₃ を添加した。その結果、酸化チタン膜の表面積を維持したまま開放起電圧を増加させることができ、光電変換効率を 4.7 % から 5.1 % に向上することができた。

第三章 ナノサイズ酸化チタンを用いたプラスチックセルの作製 色素増感太陽電池の基材として一般的なガラスをプラスチックで代替すれば、破損時の危険性を低下することができる。プラスチック化は更にコスト低減や軽量化なども可能なため、太陽光発電の普及に大きく貢献する技術として期待されている。しかしながら通常の製造工程にはプラスチック基板では耐えられない約 500 °C の焼成過程が含まれる。焼成は半導体膜粒子の電気的接触を向上させる重要な工程であり、製膜のために添加した有機物バインダーの除去も兼ねている。つまりプラスチック化のためには、バインダー無しで製膜可能な酸化チタンの調製と基板を過熱することなく電気的接触を付与する焼成方法の検討が必要不可欠と言える。また揮発性の有機溶媒を用いているにも関わらず電解液が装置内に液体性状で存在していることは、安全性においてガラス以上の問題であると考えられる。本章では、安全性の向上を目的にデバイス作製方法について検討した。

バインダーレス製膜用酸化チタンの調製 市販の酸化チタンスラリー（TKS-201；メタチタン酸、X線粒径 6.4 nm、固液比 32.6 wt%、分散剤 HCl、pH 1.0；テイカ（株））を原料として PTFE 内釜付きオートクレーブで水熱処理を行った。反応温度・時間・溶液 pH・固液比を変化させて粒径を制御し、粘着テープによる剥離試験と電池特性評価から製膜に最適な条件を調査した。水熱処理条件を変えることで、7-45 nm の幅広い範囲で X線粒径を制御した酸化チタンを調製することができた。酸化チタン膜の付着強度は結晶子径と関係があり、バインダーレスで製膜する場合には 18-20 nm 以上の大きさが必要であることが明らかになった。また結晶子径に対して光電変換効率をプロットした結果から、電極材料として用いる場合には 30 nm 前後が最適であることがわかった。

酸化チタン多孔質膜のマイクロ波焼成 電磁波加熱装置（FGS-10-28；出力 0.1-10 kW、発振周波数 28 GHz；富士電波工業（株））を用いて酸化チタン膜を焼成した。マイクロ波加熱では被照射物質自身がマイクロ波を吸収して発熱するため、昇温・降温や焼結時間が非常に短い。また吸収エネルギーは物質の誘電損失・電気伝導性に依存するため選択的な加熱が可能である。マイクロ波を最も吸収し発熱する材料が導電膜であることと、電極を配置する試料台の放熱特性との平衡によって酸化チタン膜の焼成が進行することを明らかにした。これらの知見から、試料台に放熱材料を選択することで導電膜からの発熱のうちプラスチック基板側の熱を意図的に逃がす工夫を行った。その結果、照射前は 0.5 % であった効率は 2.2 % まで向上し、プラスチック基板上の酸化チタン膜を焼成することに成功した。またガラス基板の場合にも、通常の電気炉加熱と比べて遜色ない効率を示す電極を 5 分程度のわずかな時間で焼成することができた。

電子線処理による電解液の擬固体化 電解液をマトリックスポリマーで閉じこめた化学架橋ゲルの作製を電子線を利用して行った。電子線は高エネルギーなため開始剤が不要で、かつ室温にて重合を行うことがで

きる。更に導電膜は紫外領域に吸収を持つため、プラスチックセルに充填された電解液をゲル化する方法として、電子線照射は最適と考えられる。走査型電子線照射装置 (EPS; 最大加速電圧 300 kV、最大電子線電流 100 mA: 日新ハイボルテージ 株) を用いて電子線処理した。電解液に含まれる I_2 がラジカル重合反応を阻害することを示し、ゲル前駆体を I_2 と接触させずに硬化するため、 I_2 源にシクロデキストリン包接体 (β -CDI) を利用した。 β -CDI と電子線硬化を選択することで、導電性プラスチック基板の間に充填された電解液のゲル化に成功し、ゲル化したセルが太陽電池として動作することも確認できた。

第四章 ナノサイズ酸化チタンを用いた光電極の評価 色素増感太陽電池の評価方法としては光起電力測定が一般的だが、セルを組むのに手間がかかる。また第三章にてマイクロ波加熱という新たな手法により酸化チタン膜の焼成に成功したが、電池測定から得られる情報は「粒子間が電氣的に接触し、電子が流れるようになった」という範疇に止まってしまふ。本章では、時間分解蛍光測定により酸化チタン電極を直接評価することで、セルを作製することなく膜の焼成を判断する方法及び加熱方法による焼成状態の違いについて検討した。

励起波長 395 nm、タイムスケール 5 ns、400 nm 以下の光をカットする条件で、ピコ秒時間分解蛍光スペクトルを測定した。酸化チタン膜からの発光はブロードで、異なるピーク波長を持つ三種類の再結合性発光があり、焼成温度によってそれらの寄与割合が変化することがわかった。また平均発光寿命は焼成が進むほど長くなった。これらはバンド構造の変化に起因し、焼成によって酸化チタン膜中の原子の再配列や欠陥の消失が起こることを示した。またマイクロ波加熱による焼成の初期過程では、再配列が活発で格子欠陥も多く生成するが、粒子-粒子界面の原子拡散も促進されるため粒子間の電氣的接触形成が速いことを明らかにした。更に Fig. 1 に示すように、良好な効率を示す酸化チタン電極では平均発光寿命が長く、発光スペクトルのピーク波長は短かった。この知見はセルを作製することなく酸化チタン膜の焼成状態を判断するための指標として応用できると期待される。

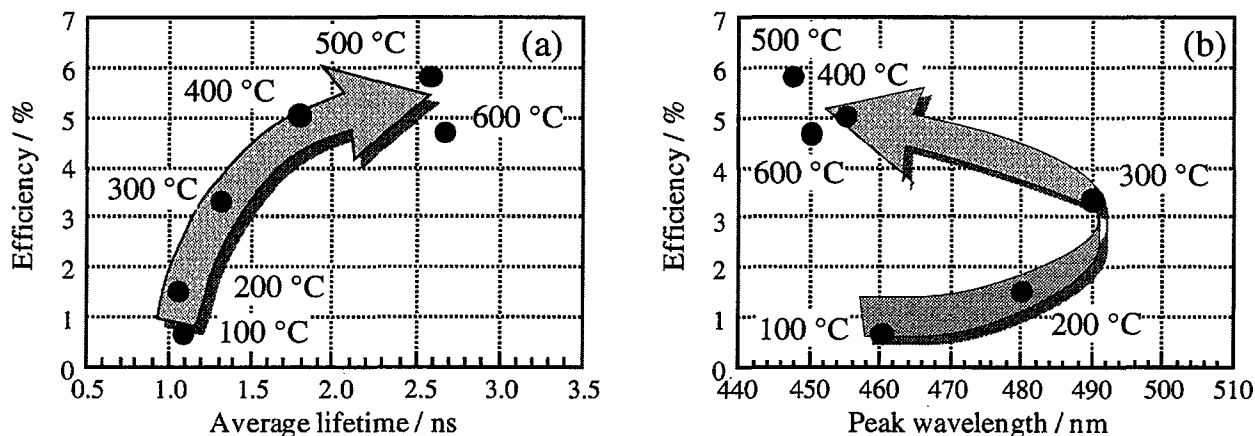


Fig. 1 Dependence of photo-electron energy conversion efficiencies on (a) average lifetime and (b) peak wavelength of fluorescence of titanium oxide electrodes heated by electric furnace.

第五章 総括 本章では、本研究にて得られた結果を章毎に総括した。第二章では、水熱処理の結果に基づき未処理の酸化チタンペーストにごく微量の $LiNO_3$ を添加することで高効率化に成功した。第三章では、バインダーレスで酸化チタン膜を製膜し、マイクロ波加熱を利用することでプラスチック基板上の酸化チタン膜を焼成することができた。更に電子線硬化と β -CDI の選択により、プラスチックセルに充填した電解液をゲル化することができた。第四章では、時間分解蛍光測定を用いて、セルを作製することなく酸化チタンの焼成を判断する方法と焼成法による焼成状態の違いを明らかにした。

論文審査結果の要旨

近年、地球環境や資源枯渇の問題から、化石燃料の代替エネルギーとしてクリーンで無尽蔵な太陽光エネルギーの利用が進められている。色素増感太陽電池は製造の簡素さや廉価性、既存の太陽電池にはない意匠性を持つため注目を集めているが、その実用化に関しては、光電変換効率および安全性の向上が必須である。また本電池の評価には一般的に光起電力測定が用いられるが、セル作製に手間がかかる上に得られる情報も限られるという問題点がある。本研究では、これらの課題解決を目的として、水熱反応の利用やデバイス作製方法、酸化チタン膜の直接評価について検討した。本論文は、得られた研究成果をまとめたものであり、全五章から構成されている。

第一章は緒論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第二章では、ナノサイズ酸化チタンを水酸化アルカリ金属水溶液にて水熱処理し、得られた化合物を半導体材料に用いることで高効率化を試みた。100°C、1 mol/kg-H₂O のLiOH水溶液でごく短時間処理した結果、表面に吸着/拡散したLiイオンによって開放起電圧は増加したが、粒子表面がアモルファス化したため焼成時に表面積が減少し、効率も低下した。しかしながらこの知見を基に、未処理の酸化チタンペーストにLiNO₃を添加することで、電流値を維持したまま開放起電圧を増加することができ、高効率化に成功した。

第三章では、安全性の向上を目的に、プラスチック基板を利用するためのデバイス作製方法として、バインダーレス製膜、酸化チタン膜のマイクロ波焼成、電解液の擬固体化について検討した。強酸性の溶媒で水熱処理を行い酸化チタンの結晶子径を制御することで、増粘剤を添加せずに製膜することができた。また、マイクロ波を最も吸収し発熱する電極材料が導電膜であることを明らかにし、この知見から放熱を工夫することでプラスチック基板上の酸化チタン膜を焼成することができた。更に、電解液に含まれるI₂は各種の重合反応を阻害するが、シクロデキストリンで包接した化合物と電子線硬化を選択することで、プラスチックセルに充填された電解液をゲル化することに成功した。

第四章では、蛍光分析によって酸化チタン膜の焼成状態を評価した。時間分解スペクトルから酸化チタン膜には異なるピーク波長を持つ三種類の再結合性発光があり、焼成温度によってそれらの寄与割合が変化することがわかった。また平均発光寿命は焼成が進むほど長くなった。これらはバンド構造の変化に起因し、焼成によって酸化チタン膜中の原子の再配列や欠陥の消失が起こることを示唆する。更に電池効率と対比させたところ、良好な効率を示す酸化チタン電極では平均発光寿命が長く、発光スペクトルのピーク波長は短かった。この知見はセルを作製することなく酸化チタン膜の焼成状態を判断するための指標として応用できると期待される。

第五章は本研究の総括である。

以上、要するに本論文は、色素増感太陽電池の実用化を念頭に、重要な課題である光電変換効率と安全性の向上を目的として、高効率化および擬固体型プラスチックセルの作製を実現したものであり、かつ酸化チタンの光学的な調査から、焼成と電子構造に関する知見および新規な電極評価方法を提案したものであり、応用化学並びに材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。