

論文の内容の要旨

論文題目 光電変換用多孔質TiO₂薄膜に関する研究
氏名 伊藤省吾

我々は生活をするためのエネルギーを主に化石燃料や原子力に頼っており、その代替物はいずれ必要となる。現在その一つとして注目されているのが色素増感型太陽電池である。現在ではコロイド状のTiO₂単分散ナノ粒子からTiO₂多孔質膜を作製し、その膜の表面に色素を吸着させ疑似太陽光に対し10%の色素増感光電変換効率を出すに至っている。しかし、ナノ粒子から形成されたTiO₂膜のメソポアは小さく、溶液中で電荷を運ぶI⁻/I₃⁻イオンが十分に拡散できないため光電変換に支障をきたすことが予測される。本論文ではTiO₂膜の中にさらに大きなマクロポアを作製することで、より高い効率のセルの作製について比較・検討したものであり、6つの章からなる。

第1章は序論で、研究の背景と目的を述べた。これまでに作製されたTiO₂膜は直径10～20nmの微細な酸化チタンコロイド粒子を450℃の焼結によって互いに接触し、非常に大きい表面積を有する透明電極であったが、ナノ粒子から形成された膜のメソポアは非常に小さい。そのため溶液中の電気化学活性種の拡散が律速になり短絡光電流を制限することが予測された。本章では、表面積が大きくかつ電気化学活性種の拡散が容易なTiO₂膜の作製の必要性を示した。方法として、まずナノ粒子が凝集したコロイド状TiO₂二次粒子を調製し、次にそれを電極基板にコーティングしてメソポアとマクロポアを併せ持つメソ・マクロポーラスTiO₂薄膜を作製し、作製した膜の色素増感光電変特性について考察を行う事を示した。

第2章ではこれまで例のない、TiO₂ナノ粒子が凝集したサブマイクロ径二次粒子の調製を

行った。 $(\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、2-propanol、純水を混合・攪拌し、235°Cで12時間水熱処理後、濃硝酸を加え80°Cで8時間加熱し、一旦乾燥後、水に分散させ安定なコロイドを得た。このコロイド溶液は粘性が低く、界面活性剤や高分子などの分散剤を加えなくても TiO_2 粒子の会合は起こらず、数週間安定であった。 TiO_2 は粒径約10nmのアナターゼ結晶超微粒子であり、それらが凝集した二次粒子の粒径は約100nmであった。

第3章ではTG-MS、ELSおよびIRスペクトルにより、コロイド状 TiO_2 の分析を行った。第2章で調製した TiO_2 二次粒子は、乾燥過程を経て揮発性分子である硝酸を除去しているにも関わらず、安定なコロイドとして容易に水に分散する非常に興味深い現象をもつ。しかし、その詳しい状態解析についてはまだ報告されていない。加えて、光電極として用いるにあたり、不純物の除去の検討は必要である。 TiO_2 粒子について、Electric Light Scattering、TG-MS、IR測定を行った。実験結果から、硝酸処理したチタニアの表面にはその後の乾燥処理にも関わらず硝酸が吸着しており、それが水中に解離することで TiO_2 の表面が正に帯電するため陽性コロイドとして安定することが判明した。また TiO_2 の合成に用いられた炭素原子は350°Cで、窒素原子は450°Cで除去出来ることを確認した。

第4章ではこれまで例のないメソ・マクロポアを持つ TiO_2 多孔質膜の作製を行った。これまでに作製されてきた TiO_2 多孔質膜は非常に孔の小さいメソポーラス膜か、大きな孔のマクロポーラス膜に限られていた。ここでは水中で安定な TiO_2 二次粒子コロイドを用いて、メソ・マクロポーラスフィルムを作製した。 TiO_2 の二次粒子に水とポリマーを加えてゾルとし、基板上にコーティング後、450-550°Cで焼結を行った。SEM観察の結果から、膜を形成している TiO_2 の形状は10 nm程度の径を持つナノ粒子であることと、それらが集合した二次粒子であることが確認された。またナノ粒子間にメソポアが形成されており、さらに二次粒子によりマクロポアが形成されていることが確認された。

第5章では、メソ・マクロポーラス TiO_2 薄膜による色素増感型湿式太陽電池の特性を調べた。前章で作製されたメソ・マクロポーラス TiO_2 薄膜は本研究にて初めて作製されたものであり、これにルテニウム色素を吸着させ、擬似太陽光に対する色素増感光電特性を測定し、光電変換特性について考察を行った。光電測定の短絡電流 (J_{sc}) ・開放起電力 (V_{oc}) の結果、 J_{sc} についてはメソ・マクロポア膜の値がもっとも大きく、 V_{oc} についてはメソポア膜がもっとも大きかった。これらの結果はともにマクロポアの効果と考えられる。特に V_{oc} に関しては、基板付近のマクロポアにより SnO_2 電極がむき出しになり、そこから電解液への逆電子移動が起こっていると考えられる。よってこの SnO_2 電極付近のマクロポアを塞げばさらに大きな変換効率が得られると予測された。そこで、 TiO_2 の膜を薄くコーティングした後にメソ・マクロポア薄膜を作製し、セルを組み上げて光電測定すると、 V_{oc} はメソポーラス膜と同じ値が得られ、 J_{sc} はさらに大きな値になった。上記の逆電子移動を妨げることにより、大きな光電変換効率が得られることが確認された。

第6章は本論文の総括である。本研究にて初めて、 TiO_2 ナノ粒子が凝集した100 nm径二次粒子を調製し、そのキャラクターゼーションを行った。さらに本研究にて初めて、二次粒子に由来するメソ・マクロポアを持つ TiO_2 多孔質膜の作製した。メソ・マクロポーラス TiO_2 薄膜による色素増感型湿式太陽電池の特性の結果から、変換効率の向上にはメソ・マクロポーラス膜が有効であることが示唆された。