

4. 「色素増感TiO₂太陽電池に関する研究」

第1章

序論

1-1. はじめに

科学技術は日常生活と深く関わり、多くの恩恵を与え続けており、我が国のエネルギー需要は、私達のゆとりと豊かさの追求のライフスタイルに反映し延びている。特に産業革命以来の人類のエネルギーは、地球誕生から蓄積してきたエネルギーをわずかに200年足らずで急激に消費してきている。それに伴い、化石燃料の埋蔵量による有限化から始まり人類の営みを支えてきた地球に環境問題が起こってきた。それは、第一次、第二次オイルショック以来、石油等のエネルギー枯渇議論があり、地球温暖化、酸性雨、オゾン層の破壊、砂漠化、野生生物の種の減少、海洋汚染、有害廃棄物の越境移動等数多くあげられる。

日本はエネルギー資源の乏しい国であり、エネルギーの対外依存度が極めて高い。イギリスやアメリカは石油が産出し、ドイツでは石炭、フランスでは原子力などと自国で供給できるのに対して日本の自給率は極めて低い。一方、需要度において日本はエネルギー効率利用の先進国である。天然ガス、石炭等の化石燃料を加えたとしても、枯渇することには変わりなく、限りあるものである。よって、化石燃料以外のエネルギー資源を開発・発展をしなければならない。また、原子力エネルギーはCO₂問題の観点からは一応クリーンなエネルギー源である。しかしながら、現状では先進国でさえ原子力発電所を大幅に増設することは難しいと思われる。今後のエネルギーの急速な増加が見込まれる途上国などにおいて原子力エネルギーに頼ることは技術的にも問題があると思われる。

地球環境問題の観点からもクリーンな代替エネルギー源の開発が必要とされてきており、代替エネルギー開発の中で特に太陽電池が注目されたのは、太陽光のエネルギーは無尽蔵で枯渇することはなく、地表に到達している太陽のエネルギーの1時間分で1年分の全世界のエネルギーを賄うことができる。また、太陽の寿命は人類の歴史に比べれば半永久的で、その燃料代はゼロである。一方、問題点は、入射エネルギーが希薄である：太陽光の強度は晴れた日には1kW/m²程度であり変換効率が10%であるとする1m²あたり100W程度の電力しか取り出せない。従って、大きな電力を必要とする場合は比較的大きな面積を必要とする。気象条件と入射光に出力が依存する。出力が直流であり、使用機器が交流駆動である場合、直流から交流に交換する必要がある。蓄電機能がなく、太陽電池は光が当たっているときにしか発電しない。そのため、一定値の出力を必要とする場合は蓄電池と組み合わせ

たりすることが必要である。

しかしながら、実用化に向けて様々な太陽電池の研究開発が進むとともに、街路灯や道路鋸、バッテリーチャージャーなど、私たちの身近なものに太陽電池が使われるようになってきており、家の屋根に太陽電池パネルを取り付け、太陽電池で発電した電力は、照明や家電製品など家庭で使用する電力の一部に使われている。近い将来には、家庭電力消費量の全てを太陽電池で供給し、余った電気を電力会社に提供出来るようになるであろう。

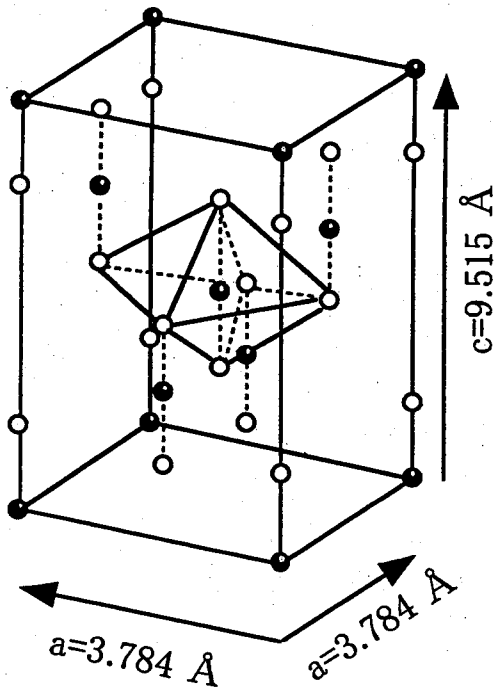
1-2. 二酸化チタンについて^{1,2,3)}

酸化チタンは化学的に極めて安定で薬品に侵されにくく、熱に対して安定であり、反射率が極めて高ということから、顔料やセラミックス原料などに大量に使用され、さらに触媒活性、吸着特性、光半導性、紫外線吸収能などの機能材料としても優れた特性を有している。最近では、特にその光触媒機能に関心が持たれ、大気・水中の悪臭成分や有害物質の除去、抗菌などの環境浄化材料へ応用されつつある。

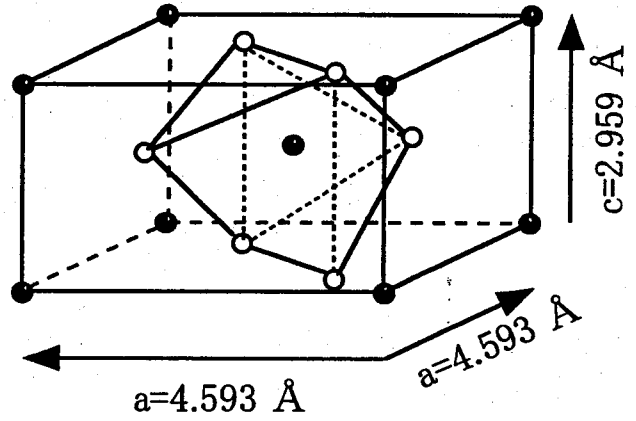
二酸化チタン (TiO_2) には、アナターゼ(Anatase)、ルチル(Rutile)、ブルカイト(Brookite)の3種の結晶形態がある。この中で、実際に利用されているのはルチルとアナターゼであり、ブルカイトは学術的に取り上げられるだけで、実際には利用されていない。結晶構造の差により、ルチル形の方がアナターゼ形よりも若干密度が高く、屈折率が大きく、紫外部付近の光の吸収が大きいなどの特徴がある。

TiO_2 結晶中の原子の配列は3種類の結晶中とも1個のTi原子を中心に6個のO原子が配位し、O原子により8面体の稜が形成されている。また、 TiO_2 の3結晶形態の中で、ルチルがもっとも安定でアナターゼ、ブルカイトは加熱によりルチルに転移する。アナターゼは $915+15^\circ\text{C}$ 以上でルチルに転位しブルカイトは 650°C 以上でルチルに転位すると言われており、ルチルからアナターゼ、ブルカイトに転位する事はない。またアナターゼのバンドギャップは 3.2eV 、ルチルは 3.0eV であることが知られている。図 1.1 にアナターゼとルチルの結晶構造を示す。

TiO_2 はアナターゼ、ルチルのどちらも Ti^{4+} 、 O^{2-} が 2:1 の割合で結晶格子を形成していると言われていたが、実際のところ O^{2-} よりも Ti^{4+} のほうが多少多く存在し、結晶内にO欠陥を生じているものと見られ、この非化学量的組成が TiO_2 に n 型半導体性を与えている。



(a) アナターゼ



(b) ルチル

物性	Anatase	Rutile
結晶系	正方晶	正方晶
ユニットセルの体積 (\AA^3)	136.1	62.4
Ti-Oの平均原子間距離 (\AA)	1.946	1.959
比重	3.9	4.2
バンドギャップ(eV)	3.2	3.0
誘電率	31	114
融点	高温でルチルに転移	1858°C

図1.1 TiO_2 のユニットセルの原子構造

1-3. 本研究の目的

太陽電池が開発されて以来、有機光電変換素子を用いる太陽電池は古くから提案されているが、変換効率及び耐久性が低いという課題が多い。一方、シリコンを用いた太陽電池において研究が行われており、現在では実用モジュールで11~15%と高い性能が得られている。

1991年に、スイス、ローザンヌ工科大学 Grätzel 教授らによって発表された色素増感太陽電池は安価なチタンを利用した新しいタイプの太陽電池であり、変換効率も10%程度と高く、世界的に注目を集めた[4,5]。この電池は非常に大きな表面積の半導体を使用していることにより、その表面に多量の増感色素の固定が可能であり、電池の光吸収効率が極めて高いという特徴がある。

本研究では色素増感太陽電池において、ゾル-ゲル法により溶液を調整し酸化チタン膜の作製を行い、色素増感太陽電池を構成し、太陽電池特性を評価した。また、最適な電解液を検討し電池の諸特性を調べ、変換効率の向上を図り、色素増感太陽電池の理解を深めることを目的としている。

参考文献

- [1] ソルゲル法の化学 作花済夫 アグネ承風社
- [2] 酸化チタン光触媒のすべて 橋本和仁、藤島昭 シーエムシー
- [3] 酸化チタン ー物性と応用技術ー 清野 学
- [4] B.O'Regan and M.Grätzel, A low cost,high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films,Nature,353,737-740(1991)
- [5] M.K.Nazeeruddin,A. Kay,I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P.Liska, N.Valchopoulos, and M.Grätzel, J.Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382-6390

第 2 章

色素増感太陽電池

2-1. はじめに

色素増感 TiO_2 太陽電池は新しいタイプの光電池であり、低コスト、簡単な構造、無害な特徴を持っており、かなりの関心をもたれている[1, 2]。近い将来、一般利用で電気エネルギー生成ができる可能性を持っている。この章ではこの新しいタイプの太陽電池の紹介をする。しかしながら、詳細に入る前にこの電池の基本的な特徴を理解する必要があり、この電池の簡単な歴史的な経緯を示す。

TiO_2 電極と対極として Pt を用い、この両方の電極を電解液に浸し、UV を照射することにより水を酸素と水素に電気分解させる、藤島、本田の発見[3]後、光電気化学電池が促進されるようになった。この光電気化学電池は半導体と電解液の界面で金属-ショットキー接合を形成するレドクス対溶液を利用している。この発見後まもなく、 TiO_2 電極を用いた太陽エネルギー変換の特性が非常に研究された。しかしながら約 3eV という広いバンドギャップのため太陽エネルギーの変換効率を低く制限してしまう。太陽スペクトルの可視光領域へ吸収端をシフトさせる様々な研究が行われてきて、グラッチェルによる太陽電池の報告がなされた[1]。

2-2. 色素増感 TiO_2 太陽電池の原理

2-2-1. 色素増感 TiO_2 太陽電池の構造

図 2.1 に色素増感 TiO_2 太陽電池の構成図を示す。この電池は 10~20nm からなる TiO_2 多孔質膜が F ドープ SnO_2 ガラス(TCO)基板にコーティングされている。 TiO_2 多孔質膜は光を吸収する色素短分子層に覆われており、対極との間に無水性の iodide/triiodide(I/I_3)を含む電解液が満たされている。対極には同じ導電性基板に白金微粒子を機械的に担持し、熱処理したものを用いている。電池の縁は電解液の流失を防ぐためにシーリングされている。また、たいていこの電池では光は TiO_2 がコーティングされた基板のガラス基板側から入射される。光励起した色素分子は電子を TiO_2 の C.B へ注入する。注入した電子は TiO_2 膜を通り TCO 基板に行く。この電子は外部回路と行き、負荷で電力を起し、対極で再び入り、triiodide を iodide へとする。iodide は光励起した色素を基底状態へと戻す。

2-2-2. 色素増感太陽電池の電子の励起

一般的に光子のエネルギーは

$$E=h\nu=hc/\lambda=1.24/\lambda \quad (2.1)$$

で与えられ、半導体のバンドギャップ E_g より大きいエネルギーを持つ太陽光(光子)が照射されると価電子帯から電子が励起され電子-正孔対が生成される。このバンドギャップ E_g に相当する波長範囲は

$$\lambda < 1.24/E_g \quad (2.2)$$

と与えられる。

TiO_2 半導体のバンドギャップが約 3eV と大きく光の波長でいうと約 415nm である。このためこれより短波長の紫外線しか吸収できないので、可視光領域では吸収できず電子-正孔対が生成されないため太陽電池の電流に寄与されない。そこで、この色素増感太陽電池では、ルテニウム色素を用い可視光領域を吸収させている。ルテニウム色素を用いる理由は、電子の励起状態での寿命が長く、酸化・還元力がともに強い上に、長波長側で 800nm までの光を吸収することができるので、可視光のエネルギー変換及び化学的利用に優れた性質を持っているためである。このルテニウム色素を半導体微結晶に吸着させる。この吸着した色素分子が太陽光を吸収し電子-正孔対を生成し電流に寄与している。また、 TiO_2 を多孔質化することにより光の吸収面積は実際の数倍になる。このルテニウム色素はカルボキシル基を有しており、これにより TiO_2 と強く化学結合する。ここで、ルテニウム色素($\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$)の構造及び色素と TiO_2 の結合図を図 2.2、2.3 に示す。

2-2-3. 電子移動過程

色素増感 TiO_2 太陽電池の電子構造はアモルファスシリコン太陽電池の構造と類似している。アモルファス太陽電池の動作機構は pin 接合によるとされており、n 型シリコン層と p 型シリコン層の間に真性シリコン層が形成される。光吸収は真性シリコン層で起こり、電子は n 型シリコン層に、正孔は p 型シリコン層に移動して電荷分離を達成している[4]。色素増感太陽電池では、酸化チタンが n 型層を形成し、 I/I_3 溶液が p 型層の役割を果たしていると考えられる。その間にある色素は真性シリコン層に相当し、電子を励起する役割を果たす。この電池のエネルギー準位の概要を図 2.4 に示す。

この電池の電子移動は次のように説明できる。

・酸化チタンの表面に吸着した色素分子が光子を吸収し、電子を励起する。



(D:色素の基底状態 D*:励起した状態の色素)

・色素の励起電子の準位は TiO_2 の伝導帯よりも上にあるので励起された電子は TiO_2 の伝導帯に注入される。



(D+:酸化された状態の色素 e^- :電子)

・注入した電子は多少の損失があるが TiO_2 膜を横切って導電性ガラス基板へと集められる。

・電子を失い酸化された色素分子が酸化還元対から電子を受け取り還元される。



・その後、電解質溶液中の酸化還元対が電子を受け取る。



色素増感過程は一般的に非常に効率がよいことが知られている。色素増感による現象そのものの歴史は非常に古く、写真の原理の発見進歩とほぼ平行して19世紀から始まっている。この色素増感現象において光電流が誘起されることが注目され、特に1960年代より電気化学的なアプローチにより積極的な研究がされるようになった。色素増感過程では、色素の半導体表面での吸着状態、吸着色素の励起状態酸化電位(基底状態の還元電位に相当)と半導体の伝導帯準位の電位が非常に大きな影響を与える。

また、開放電圧は TiO_2 のフェルミーレベルと電解液のレッドクス電位(図2.4)の間の差により表わされる。triiodide/iodide レッドクス対を使うことで、0.7~0.9Vの開放電圧が可能である。

2-2-4. 電解液の役割

半導体表面に吸着している増感剤分子の励起状態から TiO_2 半導体へ注入された電子は、ある時間が経過した後には酸化状態にある吸着分子へと逆電子移動してしまう。この逆電子移動の速度を低下させることは、色素増感太陽電池の効率の良い電荷分離を達成するためには不可欠である。これらを改善するためには、還元剤により酸化状態にある増感剤分子に電子注入すればいい。色素増感太陽電池では、電解質中の I^-/I_3^- レドックス対がその役割を果たしている。

2-2-5. 変換効率を向上するには⁵⁾

太陽光エネルギーの変換効率 η は太陽エネルギー照射下、求められる開放電圧 V_{oc} (V) と短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm^2) と Fill Factor (FF) の積で求められる出力を太陽光エネルギー量で割ることで決定される。一方、色素/ TiO_2 界面でのチャージキャリア(電子と特定する)の輸送効率を次式で表現する。

$$\eta_e = \eta_{lh} \times \eta_{ei} \times \eta_{ec} \quad (2.7)$$

η_{lh} (efficiency of light harvesting) は太陽光の吸収効率、 η_{ei} (efficiency of electron injection) は色素から TiO_2 への電子の注入効率、 η_{ec} (efficiency of electron collection) は透明電極層への電子の移動効率である。

η_{lh} の向上には増感色素を高濃度に化学吸着させること、また色素の波長領域を太陽光の波長を一致させることと例示できる。 η_{ei} の向上には色素の TiO_2 界面への化学吸着力を向上させるとともに逆電子移動を抑える分子設計が考えられる。また η_{ec} の向上には、酸化チタンに注入された電子が効率よく導電性基板に到達するように、 TiO_2 層での注入電子の再結合を抑制して電子輸送効率を向上させることが重要となる。

一方、色素/電解質界面でのチャージキャリア(正孔と特定する)の輸送効率 η_h は次式で表現する。

$$\eta_h = \eta_t \times \eta_{hi} \times \eta_{hc} \quad (2.8)$$

η_t (transparency) は太陽光を吸収しない透明性因子、 η_{hi} (efficiency of hole injection) は色素分子から電解質への正孔注入効率、 η_{hc} (efficiency of hole collection) は電解質中のホールを対極へ輸送する効率である。

色素増感太陽電池での変換効率の向上には、これらの最適化を計ることにより実現できるであろう。

2-3. 色素増感太陽電池の利点

色素増感太陽電池は非常に大きい表面積の酸化物半導体を使用することにより、その表面に多量の増感色素の固定が可能であり、電池の光吸収効率が極めて高いという特徴があるが、従来の pin 接合太陽電池に比べても次のような多くの利点がある[6,7]。

- ・アモルファス太陽電池の性能に匹敵する、高い変換効率(10%~12%)が可能である。従来の有機太陽電池より効率が2桁ほど高い。また10%以上の変換効率の達成も理論上(30%)可能であるとされている。

- ・製造方法が容易で、かつ製造コストも従来の pin 接合型太陽電池に比較して安価であると評価されている。高く見積もってもアモルファスシリコン太陽電池の製造コストの70%で製造可能であるとの試算がある。

- ・色素増感 TiO_2 太陽電池を構成するチタン、色素、ヨウ素等の電解質などの原材料は、シリコン太陽電池に比べ、資源的な制約が少なく、製造プロセスが非常に簡単で省エネルギー的である。高真空、高温を使用する必要がなく、無害で環境に優しい製造プロセスである。

- ・多種多様な有機系増感色素や酸化物半導体膜の組み合わせにより、多種多様な増感色素太陽電池の製作が可能である。

- ・pin 接合型太陽電池に比べ、酸化物を使用していること、容易に燃焼できる有機物を色素に用いることから、リサイクル製造が容易であり、環境汚染物質の排出も少ない。

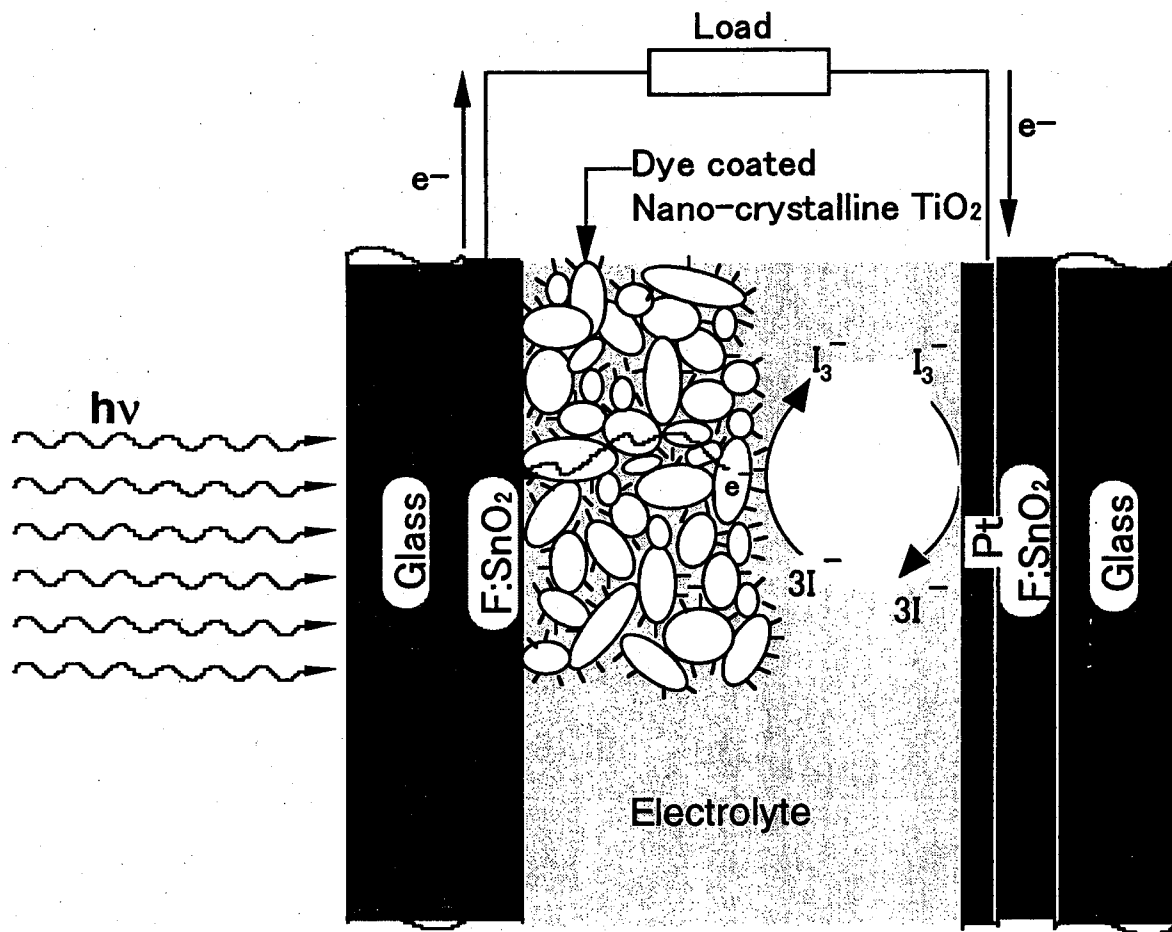


図2.1 色素増感太陽電池の構成図

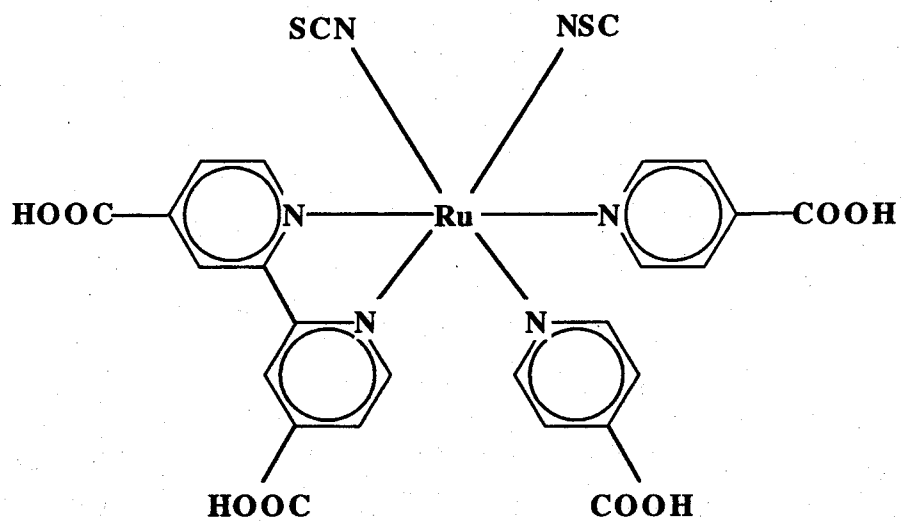


図2.2 色素の構造図

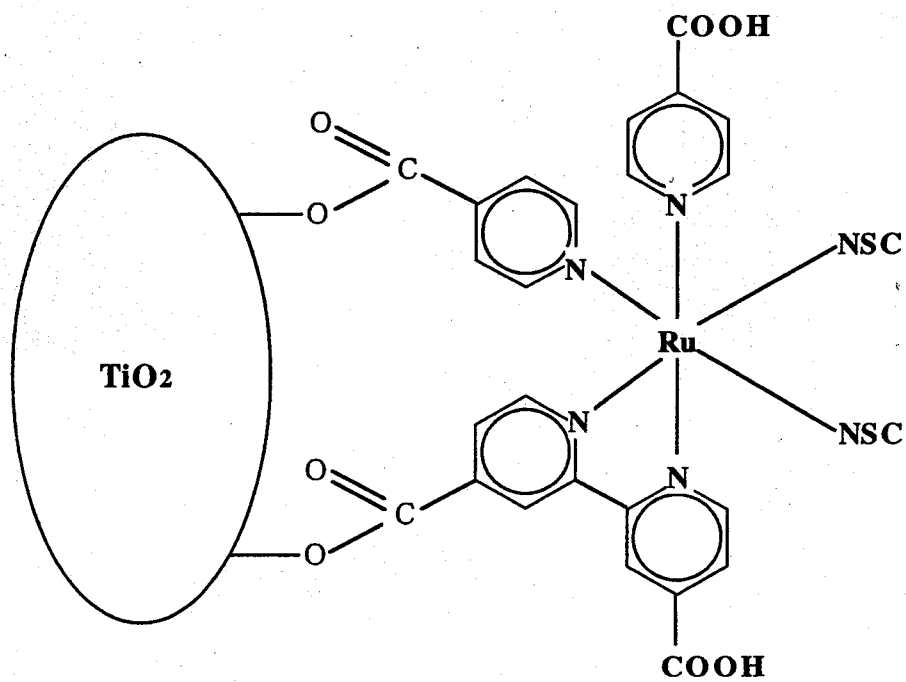


図2.3 TiO_2 への色素の吸着

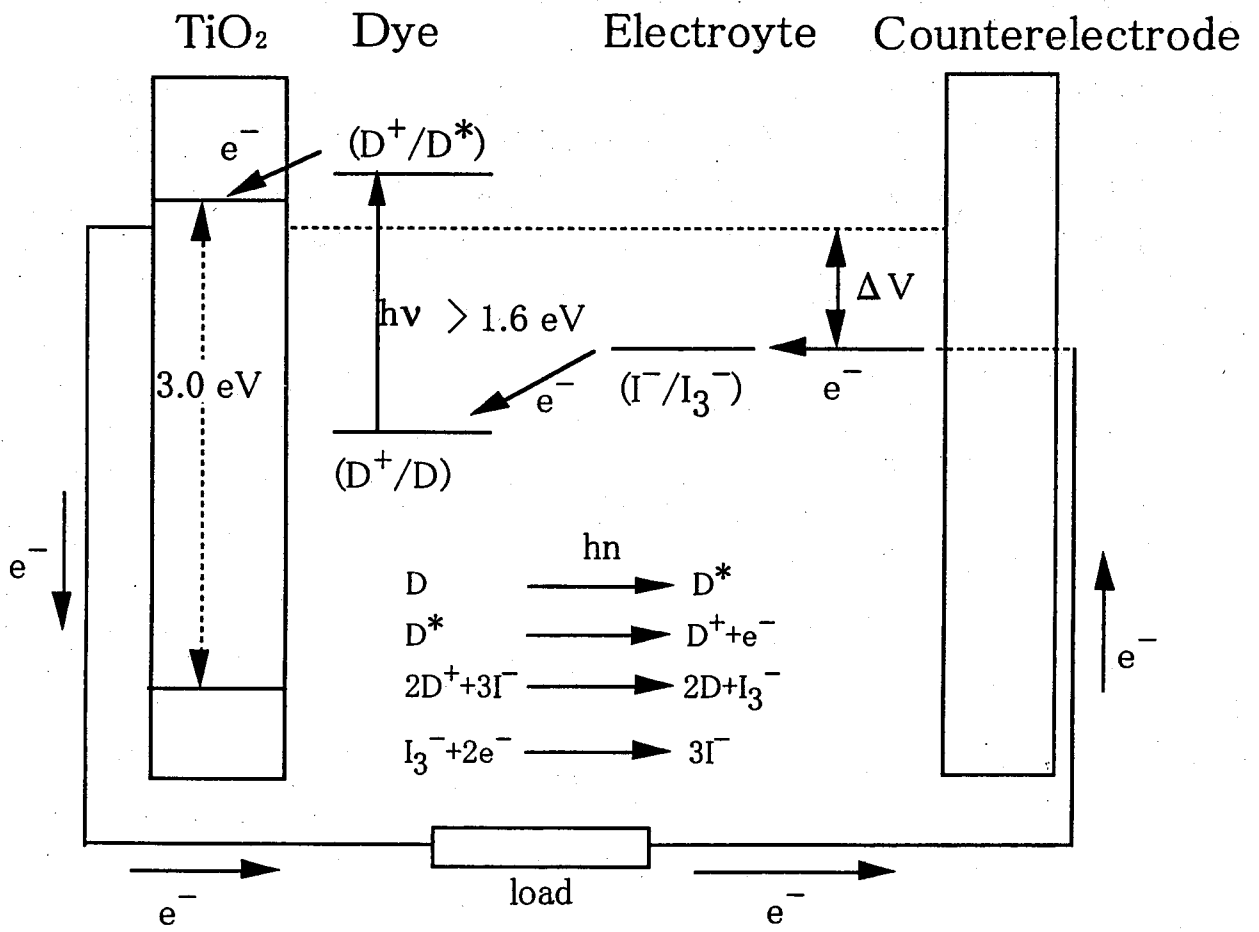


図2.4 色素増感太陽電池の動作原理図

参考文献

- [1] B.O'Regan and M.Grätzel, A low cost,high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,Nature,353,737-740(1991)
- [2] M.K.Nazeeruddin,A. Kay,I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E. Müller, P.Liska, N.Valchopoulos, and M.Grätzel, J.Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382-6390
- [3] A.Fujishima and K.Honda,Nature 238 (1972)37
- [4] 太陽エネルギー工学 浜川圭弘、桑野幸徳 培風館
- [5] 太陽光発電システム実用化技術開発 長高効率結晶化合物太陽電池の製造技術開発 周辺要素技術に関する調査研究 「湿式太陽電池実用化可能性調査」
- [6] 荒川裕則、佐山和宏、杉原秀樹、太陽エネルギー、23、No.4、11(1997)
- [7] 荒川裕則、太陽エネルギー、25、No.2、9(1999)

第3章

ゾルーゲル法

3-1. はじめに

TiO₂膜を作る方法として、結晶化していないチタンのアルコキシドを用いてアナターゼやルチルの結晶膜を作る場合がある。利点は、液状のものから成膜するため、非常に透明で強固な密着性のある膜を作ることができる。ここでは、TiO₂溶液の作製法の基礎となるゾルーゲル法について述べる。

3-2. ゾルーゲル法とは^{1,2,3)}

一般に気体や液体に分散している 10~1000 Å 前後の粒子またはその状態をコロイドといい、コロイド粒子が分散している状態をゾルといい、ゾルが流動性を失った状態のものをゲルと呼ぶ。

ゾルーゲル法は、金属の有機及び無機化合物を溶液とし、加水分解や重縮合反応によって、この溶液を金属化合物や水酸化物の微粒子が溶解したゾルにする。その後、重縮合反応をさらに進めてゲル化させ、ゲルに含まれる液体が蒸発し、あるいは乾燥等により得られるのが多孔性のキセロゲルである。これを加熱し、焼結することにより、緻密なガラスやセラミックスが得られる。

ゾルーゲル法で作られる無機材料形態には、粉末、繊維、バルク(ガラスなどの塊状物)があり、SiO₂や Al₂O₃などの繊維(ファイバー)がすでに市販されていて、また、薄膜による光触媒機能の付加に関する研究、開発が最近盛んになっている[4]。

3-3. ゾルーゲル法の原料^{1,2)}

・金属化合物(目的とする酸化物用)

目的とする酸化物用に必要であり、無機または有機金属塩類、金属の有機錯体や酸化物微粒子がある。一般には金属アルコキシドが良く用いられるが、これはゾル形成時の加水分解反応の制御が容易であることと、球状粒子やメタロキサンポリマー粒子(-O-M-O-)n が生成しやすいためである。しかし、無機塩類も溶媒に対する溶解度が高く、取り扱いも簡単であることから、用いられることがある。

・水(加水分解用)

金属水酸化物の脱水、重縮合反応によって目的の酸化物やそれを含むゾルとなるが、その水酸化物を得るために必要な加水分解反応を進行させるのに用いられる。

・溶媒(均質溶液調整用)

金属アルコキシドは水と直接混ざらないため、触媒として、主にメタノール、エタノールなどのアルコール類が使用されるが、その他に金属化合物を溶解するエチレングリコール、エチレンオキシド、キシレンなども使用される。

・酸またはアンモニア

加水分解反応を促す触媒として用いられる。また、酸には塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などが用いられ、アルカリとしては処理後に揮発によって除去できるアンモニアが使用される。

・その他の添加物

必要に応じて、アセチルアセトンも加えることもある。

3-4. ゾルーゲル法の特徴²⁾

ゾルーゲル法が盛んに研究されるようになったのは、ゾルーゲル法に次のような特徴があるからである。

・低温合成性

ゾルーゲル法が低温合成法と呼ばれる理由には 2 つある。1 つは出発溶液中で室温に近い低温で反応(加水分解、重縮合反応)を起こさせて固化してできたゲルを最終製品とすることができるからである。

低温合成と呼ばれる理由の 2 つ目は生成するゲルを構成する粒子がサブミクロンの大きさで、細孔を除くための焼結の温度が低いためである。ガラスでは、従来の原料を使って作るためには 1000℃以上あるいは 1500℃

以上で高温に加熱する必要があるが、ゾルーゲル法では 650℃に加熱すればよい。また、高温で加熱すると、加熱容器の酸化、分解、ガスの発生などによる汚染(不純物の混入)が起こりやすい。

・各種微細構造可能

ゾルーゲル法では各種の微細構造を持つ材料を作ることができるが、これは、ゾルーゲル法が低温合成性であること、溶液から出発し、そのゲル化によって材料を作るというゾルーゲル法の特徴に基づいている。各種の微細構造を実現できるばかりでなく、出発溶液の組成、pH、反応温度、反応時間、雰囲気などを調整することにより微細構造、例えば、細孔径とその分布、結晶の配向の有無などを制御することができる。

・各種の形状可能

微粒子で単分散性の原料を作ることができるので、粒径のそろった高性能の焼結体を作ることができる。

・生産効率の向上

機能性材料の合成に使用されている化学気相蒸着やスパッタリングなどに比べて生産効率を高くすることが可能である。気相法では気相の微粒子がすべてデポジットすることはなく、多くの微粒子が担体ガスとともに失われる。液相ではすべての原料が個体生生物となる可能性があるため、効率の向上が期待できる。

3-5. 加水分解と重縮合反応によるゲル化⁵⁾

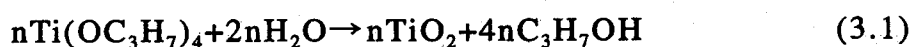
アルコキシド溶液中での反応には加水分解と重縮合の二つがあり、これらの反応に溶液の調合組成、触媒、pH、温度が影響し、これらの要因が反応進行とともに変化するので反応過程は非常に複雑である。TiO₂ゾル溶液を作製するためには、チタンのアルコキシドであるチタニウムイソプロキシド(Ti(OC₃H₇)₄)を用いれば良く、通常、官能基が4つある。水を加えると加水分解が起きるが、実際にはどのようにして反応が起こっていくかは詳しくはわかっていない。

そこで、図 3.1 に極端な場合を示すことにする。Ti(OC₃H₇)₄分子の OC₃H₇基がすべて加水分解を受け、しかも線状高分子が生成するとすると、加水分解ならびに重縮合反応は図 3.1(a)のように表される。ネットの反応としては、Ti(OC₃H₇)₄ 1分子あたり約 3分子の H₂O と反応して、線状分子と Ti(OC₃H₇)₄ 1分子あたり 4分子の C₃H₇OH が生成することを示している。

また、OC₃H₇基の一部だけが加水分解を受け、末端の OH 基を除き側鎖がすべて OC₃H₇となる状態で線状高分子が生成するならば、加水分解と重縮合反応は図 3.1(b)のように表される。この場合 Ti(OC₃H₇)₄ が 1分子あた

り1分子の H_2O と反応して線状高分子と $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 1分子あたり約2分子の $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ とが生成する。

実際には図3.1(a)と図3.1(b)の中間の線状高分子が生成すると思われる。また枝分かれした高分子が生成する可能性もある。また三次元的に重合する場合も考えられる。 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ の OC_3H_7 基がすべて加水分解を受け、生成した OH 基がすべて他の分子の OH 基と反応して重合が進み、三次元的に結合が発達して丸みをもつと粒子が生成すると図3.2に示すような粒子ができることになる。この場合、粒子表面の TiOH を無視すると、ネットの反応は近似的に次の式で表される。



この場合、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ が1分子あたり2分子の H_2O と反応して、 TiO_2 粒子(三次元重合体)と $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 1分子あたり4分子の $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ とが生成する。

図3.2に示したように、粒子の内部に OH はなく、 OH は TiOH として表面にしかないとすると組成は近似的に TiO_2 と考えてよい。

以上のように反応が起こって、1次元重合体あるいは丸い重合体粒子が溶液中に生成していわゆるゾルができるが、反応がさらに進むとゾルの粘度が次第に増大し、ついには溶液はゲル化して湿潤ゲルとなる。

3-6. 湿潤ゲルの乾燥とゲルの加熱⁵⁾

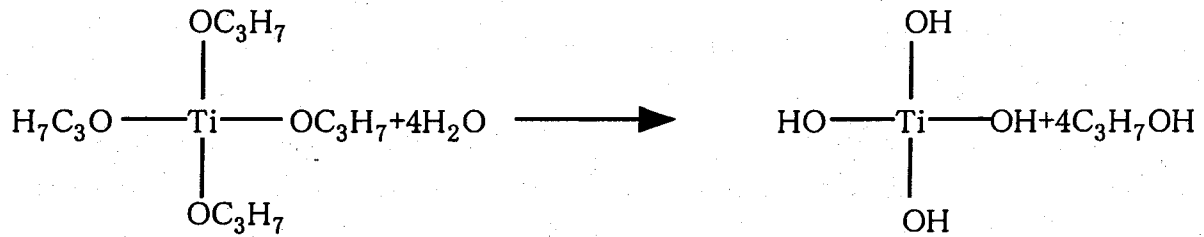
湿潤ゲルとして Ti のアルコキシド溶液から作られたゲルを考える。すなわち、まるい TiO_2 粒子が網目状につながりその中に大小の細孔があり、細孔に溶媒や未反応アルコキシドが満たされている。 TiO_2 粒子の表面には TiOH 基がある。 TiO_2 粒子からできた骨格は細孔壁と見なすことができる。一般に乾燥は、室温から約 150°C の種々の温度、あるいは、徐々に温度を上昇させて行われる。

湿潤ゲルの乾燥が始まるときには溶媒が細孔を満たしている。まだ十分反応していない OR (アルコキシル) 基や OH (ヒドロキシル) 基が残っている。反応生成物が次第に揮発して少なくなるので、乾燥中に加水分解、重合反応が一弾と進み、ゲル粒子の成長が起こる可能性がある。また、溶媒中の水が多い場合には、生成した粒子のオストワルド熟成(小さい粒子が溶解して大きい粒子が成長する)可能性もある。また、2個の丸い粒子の接点のネックの拡大によって接合が起こることもあり得る。乾燥が進むと溶媒の体積が減少するので、次第にゲル体が収縮する。その後、粒子の接合部分

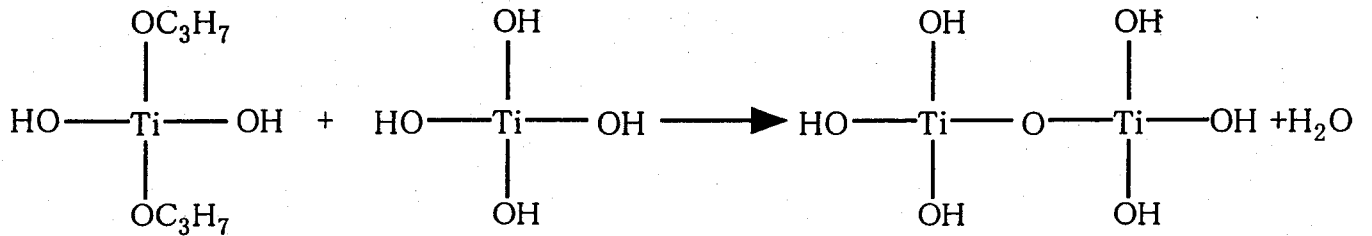
が多くなり、網目全体が剛直になると、乾燥のための温和な低い温度での加熱ではそれ以上の収縮は起こらなくなり、試料表面を覆うだけの溶媒がなくなってメニスカス(細孔中の溶媒の表面)がゲル体内部にはいる。その後さらに乾燥が進む。

乾燥したゲルはまだ微量の水、アルコール、その他の溶媒、有機物がなこっているので、ゲルを加熱(250℃~450℃)すると、残存している水分の減少のほかに、ゲル内に閉じこめられている微量の有機物の焼結が起こる。

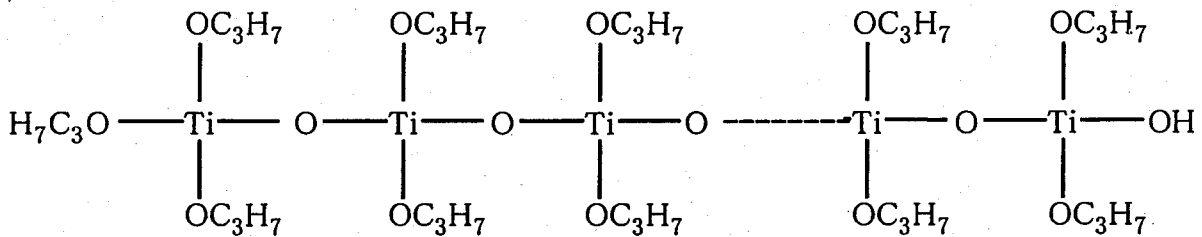
[加水分解]



[2分子の縮合]



[重縮合により生成する線状高分子]



[ネットの反応]

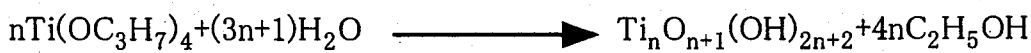
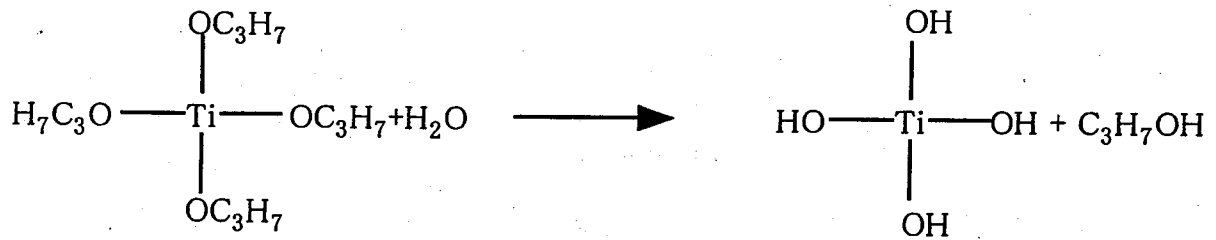
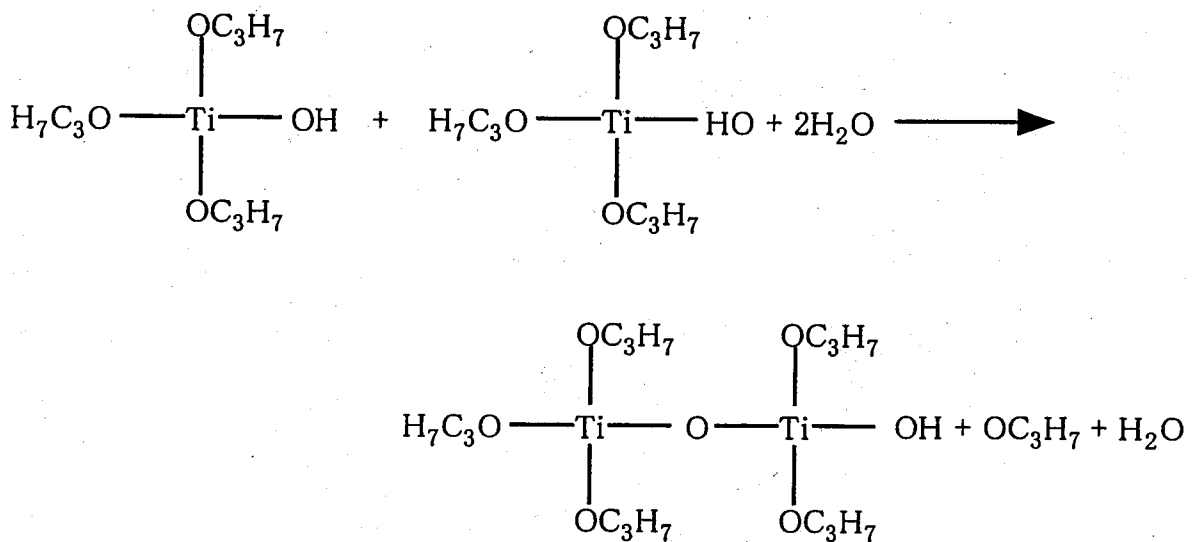


図3.1(a) OC_3H_7 のすべてが加水分解を受ける場合

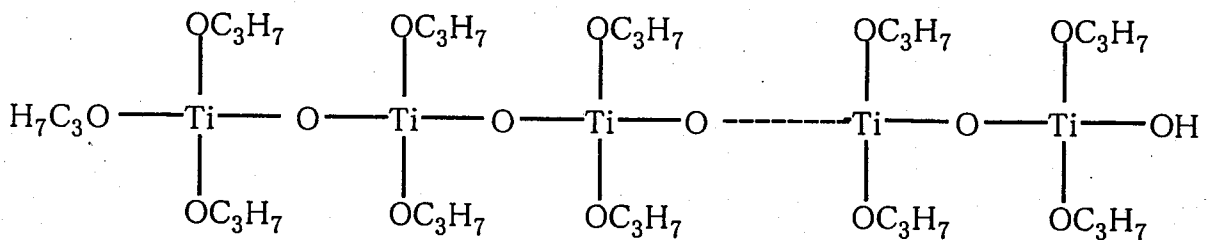
[加水分解]



[加水分解と縮合]



[加水分解と縮合]



[ネットの反応]



図3.1(b) OC_3H_7 の一部が加水分解を受ける場合

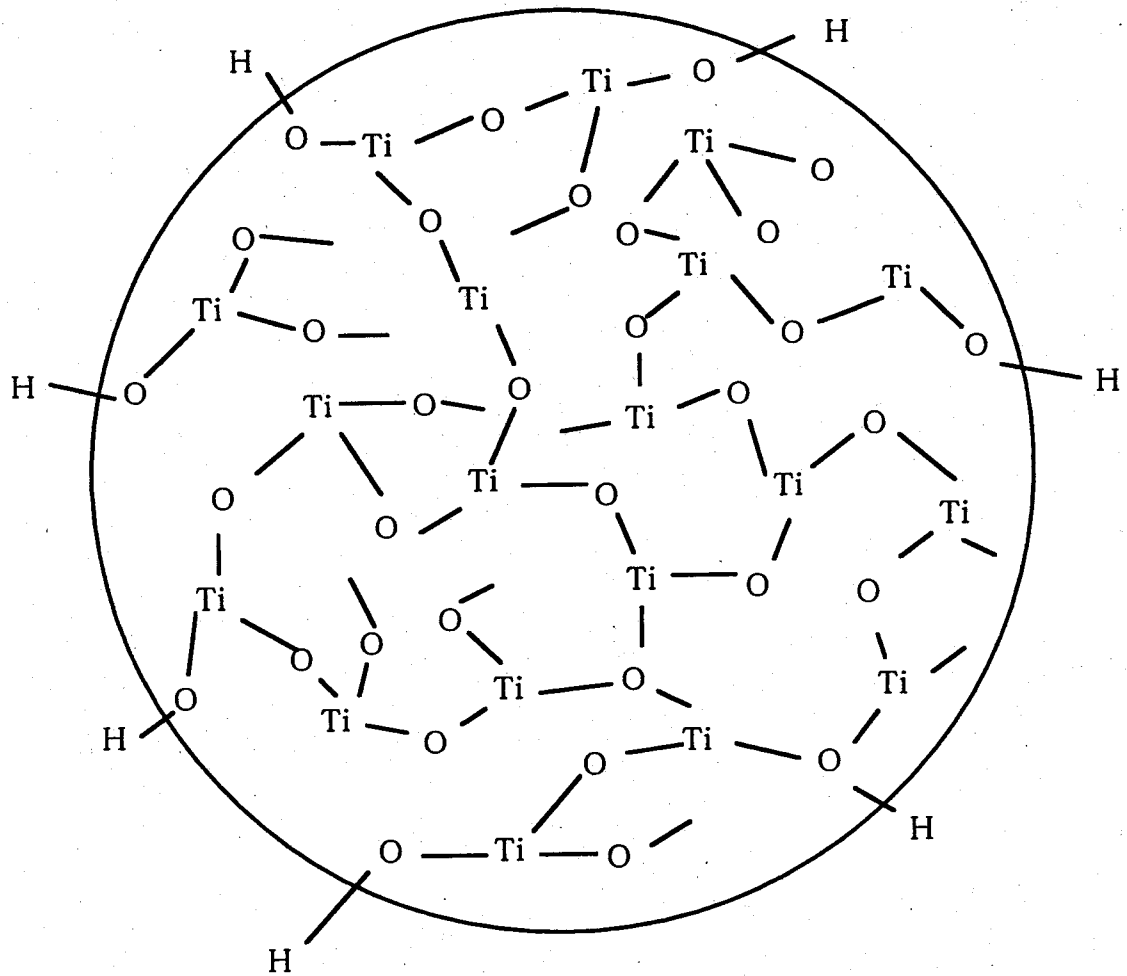


図3.2 3次元重合によって溶液中に生じるTiO₂重合体粒子のモデル

参考文献

- [1] ソルゲル法の化学 作花済夫 アグネ承風社
- [2] ソルゲル法の応用—光、電子、化学、生体機能材料の低温合成—
作花済夫 アグネ承風社
- [3] 酸化チタン —物性と応用技術— 清野 学
- [4] 酸化チタン光触媒のすべて 橋本和仁、藤島昭
シーエムシー
- [5] セラミックスの科学 柳田博明、永井正幸

第4章

色素増感太陽電池の作製プロセス

4-1. はじめに

この章では、ゾル溶液の作製法、製膜方法(ディップコーティング、スピッコート)を述べるとともに、色素増感太陽電池への作製プロセスを述べていく。

4-2. TiO_2 膜の作製法

4-2-1. TiO_2 ゾル溶液の作製法

・ディップコート用のゾル溶液の作製

- (1)金属アルコキシドであるチタニウムイソプロキシド $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 20ml 及び溶媒となるエタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 50ml をメスシリンダーにて計量し、攪拌子とともに丸底フラスコ内に入れて混ぜ合わせた。これらの操作は、 N_2 ガスを充満した無菌ボックスの中にて行った(一般に金属アルコキシドは反応性に富み、空気中の水分と反応するため)。
- (2)この溶液をボックス内から出し、スターラを用いて約30分間攪拌させる(400rpm)。
- (3)図4.1に示すように、純水(500ml)をフラスコに入れ0℃に保ちながら、先ほどの溶液を静かに滴下する。このとき、純水は攪拌させておく。
- (4)硝酸 HNO_3 を 1.06ml 加える。その後、30分間、混ぜ合わせる。
- (5)溶液を 80℃で8時間混ぜ合わせる。
- (6)エバポレーターを用い、アスピレーターで吸引してフラスコの中を真空にして、40℃に保ちながら、100ml まで濃縮する。一般的に真空中では液体の沸点は下がる。

・スピッコート法のゾル溶液の作製

- (1)ディップコート用のゾル溶液の作製と同様に $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 28.5ml、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 28.5ml を30分間混ぜ合わせた。
- (2)純水(285ml)に同じように溶液を滴下する。
- (3) HNO_3 を 1.2ml 加える。30分間混ぜ合わせる。

- (4)同様に 80℃で 8 時間混ぜ、50ml まで濃縮する。
- (5)この溶液の TiO_2 の濃度は 150g/l になる。この溶液にポリエチレングリコールを 40%添加する。

4-2-2. 基板の洗浄

- (1)基板は耐熱性に優れた F ドープ $\text{SnO}_2/\text{Glass}$ 基板を用いる。
- (2)基板をアセトン(CH_3COCH_3)、メタノール(CH_3OH)の順に超音波洗浄を行った。
- (3)ふっ酸 5ml および水 50ml をテフロンビーカー内で混ぜ合わせ、表面の埃をとるために基板を 10 秒間浸してエッチングを行った。

4-2-3. 製膜

ゾルゲル法によりコーティング膜を作製するときには、ディップコーティング法、スピコーティング法、スプレー法などが用いられる。それぞれの作製には特徴があり、今回はディップコーティング法、スピコート法を用いて膜の作製を行った。

・ディップコーティング法

ディップコーティング法の行程を次のように表す。

- (1)図 4.2 に示すようなディップコーターを用い、基板を取り付け、埃の進入を防ぐためフードを被せた。
- (2)基板をゾル溶液に浸し、任意の一定速度(0.1~0.5mm/sec)で引き上げる。この時、付着したゾルから溶媒が蒸発し、湿潤ゲルになる。
- (3)その後、空気中で 30 分間乾燥させた。この行程で湿潤ゲル内から水分がほぼ蒸発し乾燥ゲルとなる。
- (4)450℃で 30 分間熱処理を行う。昇温速度は 5℃/min で行う。
- (5)この(2)~(5)の行程を 10 回繰り返す。

・スピコート法

スピコート法とはスピナーで均一な TiO_2 膜を作製する方法である。図 4.3 にスピコート法による成膜の様子を示す。ディップ溶剤とスピコート溶剤では、溶剤の選択にかなり差がある。例えば粘度の低い溶剤でスピコートを行えば、溶液のほとんどが飛び散り厚い膜が得られない。行程を次のように表す。

- (1)図 4.3 に示すように基板にテープを貼り、スピコーターに固定する。
- (2)基板に溶液を滴下する。

(3)500rpm で基板を 5 秒間回転させる。この時、ある程度液が均一に広がる。

(4)1300rpm で 20 秒間回転させる。注入した溶液は遠心力で外の方へ向かっていき、基板の外に飛び散る。

(5)250℃で 30 分、450℃で 30 分間熱処理を行う。昇温速度 5℃/min

(6)この(1)~(5)の行程を繰り返す。

ディップコート、スピコート法による膜の作製のフローチャートを図 4.4、4.5 に示す。

4-3. 色素の吸着

色素には Solaronix 製(Ruthenium535 bis-TBA)の cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium 粉末を用いた。この色素を無水エタノールに 0.2g/l の濃度で入れる。この色素溶液をウォーターバスに浸けておき 60℃にしておく。TiO₂膜をもう一度 450℃で熱処理を行い基板が暖かいうちに色素溶液に入れる(表面に水分はつくのを防ぐため)。3 時間基板を浸けておき色素を吸着させておくと、TiO₂膜は透明の色から色素の色である赤色に変化していた。

4-4. 太陽電池の作製

色素溶液から基板を取り出し、無水エタノールに浸し、余分な色素を取り除いた後 N₂ブローをする。この基板の上に Pt/SnO₂/Glass 基板を直接置き、のりで重ね合わせる。側面にはまだ糊付けしない。この状態で 24 時間放置しておく。側面から電解液を注入する。電解液として 0.3M LiI、0.03M I、AN(acetonitrile)50%、NMO(3-Methyl-2-oxazolidione)50%を用意した。ここで、セル面積は 0.5cm²である。太陽電池作製のフローチャートを図 4.6 に示す。

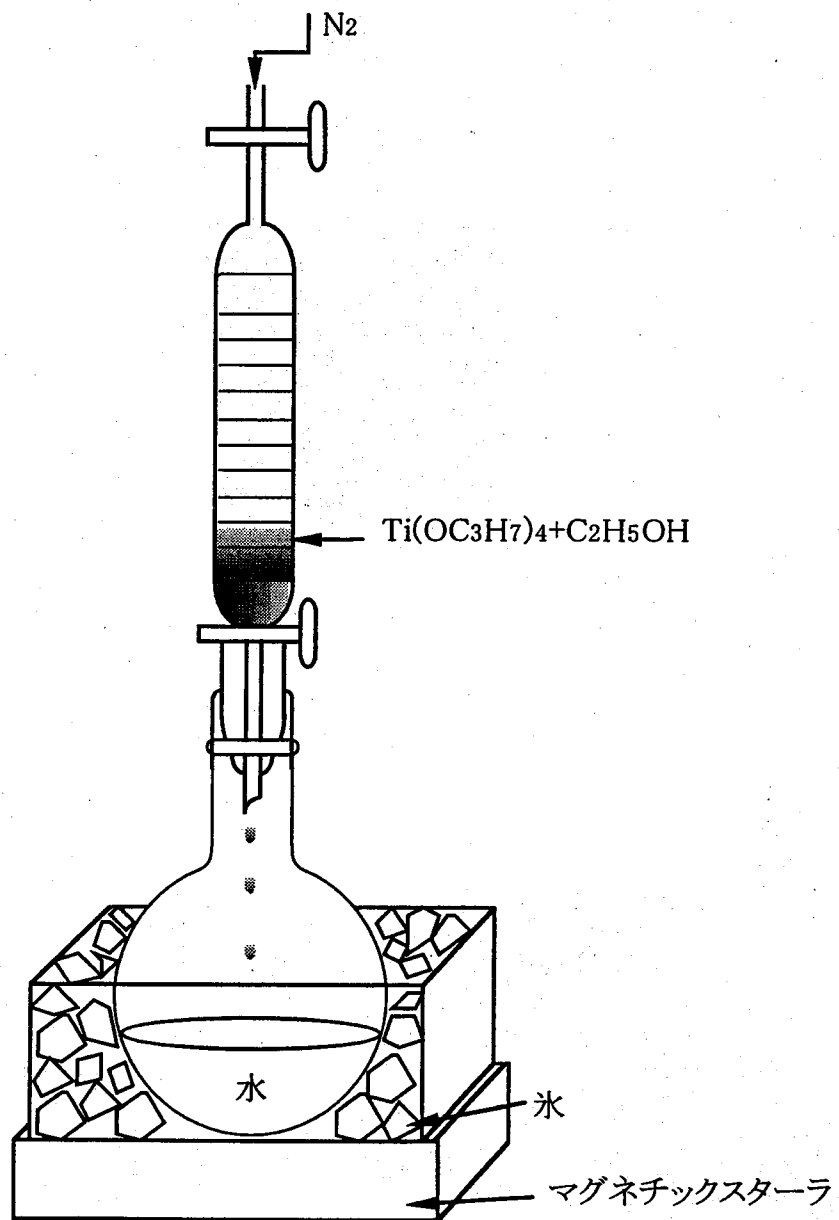


図4.1 ゾル溶液作製装置

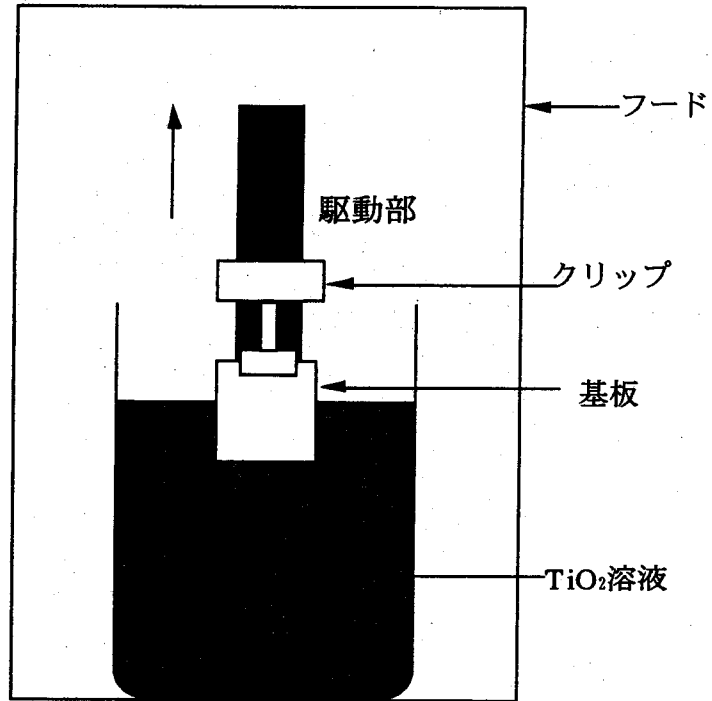


図 4.2 ディップコート法による膜作製の装置

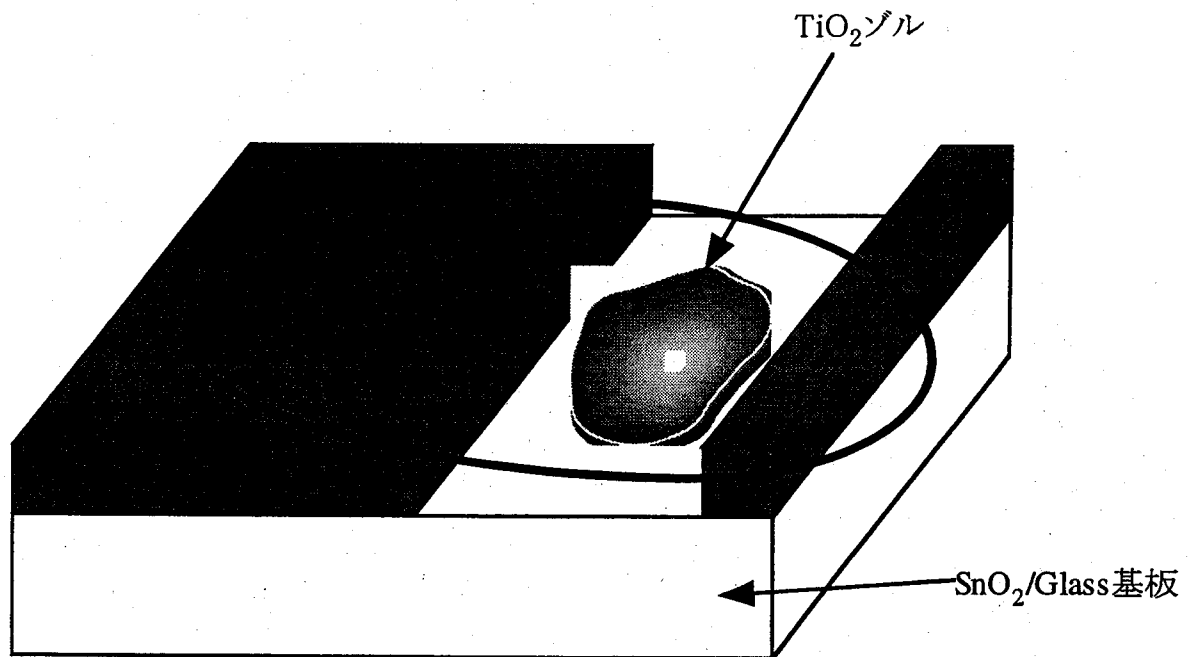


図4.3 スピンコート法による膜作製

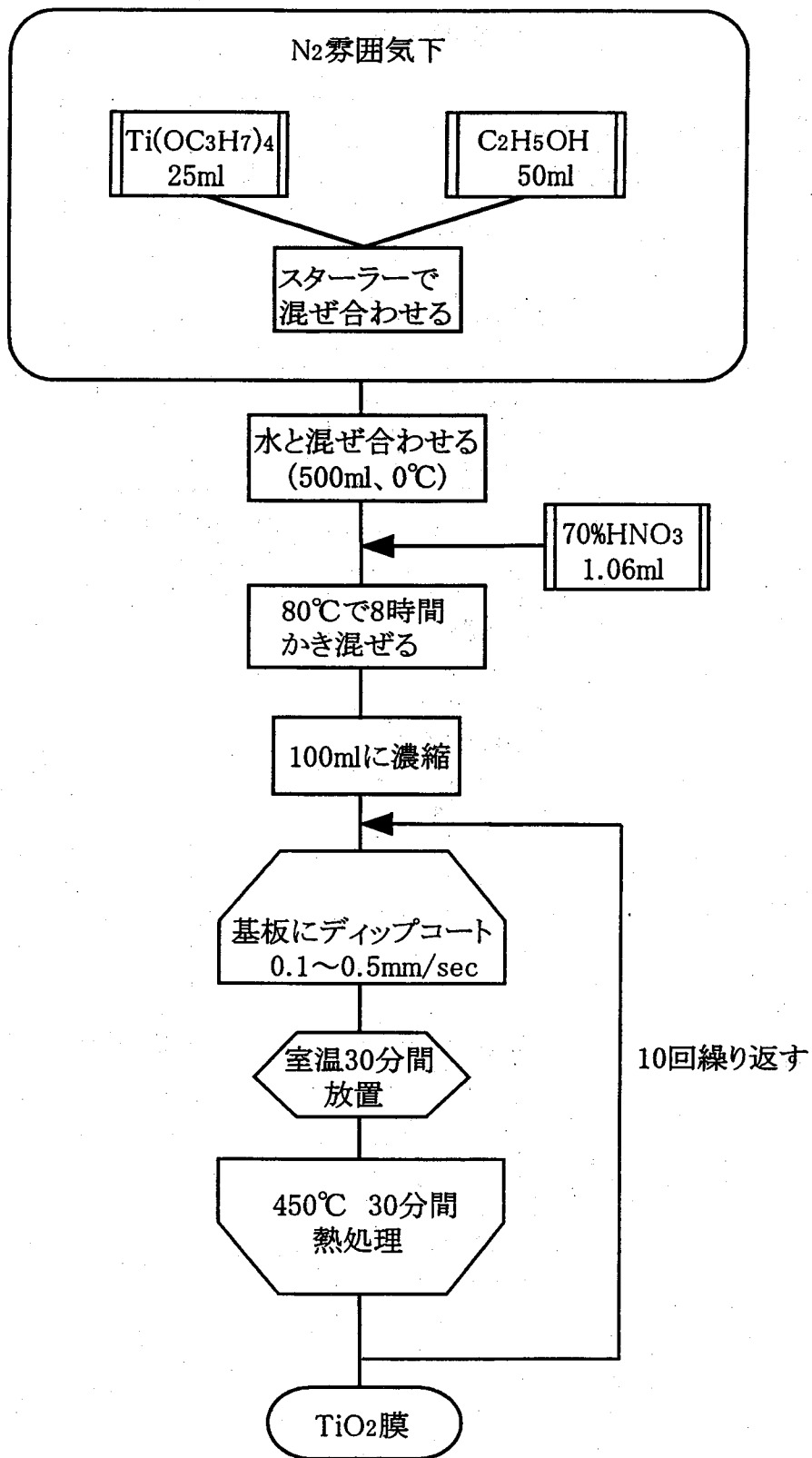


図4.4 ディップコーティング法による膜作製のフローチャート

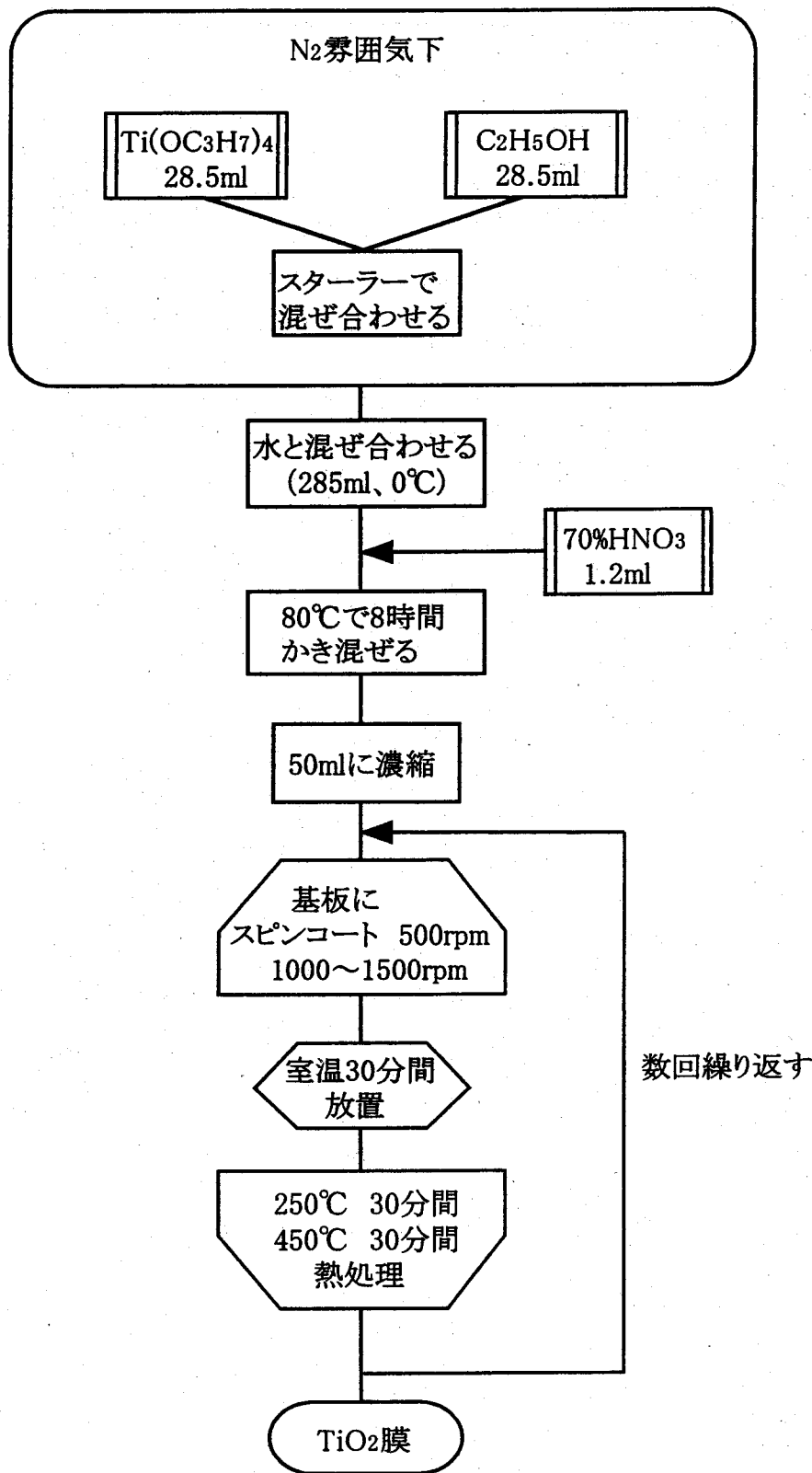


図4.5 スピコート法による膜作製のフローチャート

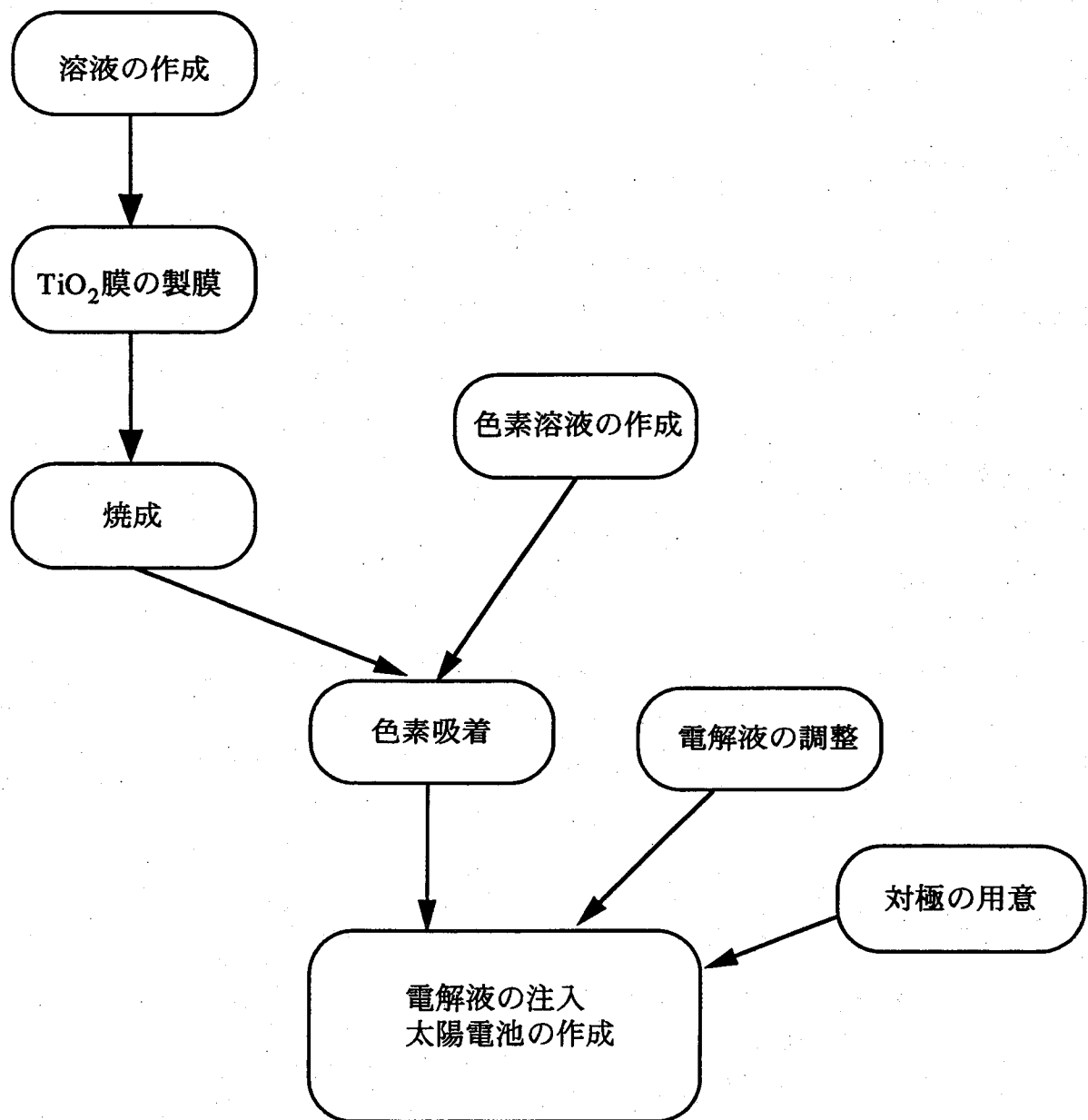


図4.6 色素増感太陽電池の作成方法