

平成 24 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	理工学研究科 応用化学専攻
研究者 (ふりがな)	米谷 真人 (まいたに まさと)
タイトル	常圧低温枚葉プロセスによるチタニア単結晶膜成長と色素増感太陽電池への応用
助 成 名	工系若手奨励賞
採択金額	1,500,000 円

研究の背景

色素増感太陽電池は、現在主流の結晶系シリコン太陽電池に比べ、原材料費、プロセスコスト両面において、安価に製造できる可能性から注目され、既に 12% を超える光電変換効率が報告されている。一方で、その製造プロセスにおいては、500 度の高温焼成プロセスおよび長時間での色素担持プロセスにより、現状、シリコン系太陽電池に競争力を持つ程の安価なデバイスコストとなっていない。また、フレキシブル太陽電池を目的とする、低温焼成プロセスも考案されているものの、形成される酸化チタン電極層の物性が大きく劣るため、変換効率も通常の半分程度に留まっている。本研究では、電磁波加熱法による急速加熱、化学反応プロセス促進、分子拡散速度増大という特徴を活かし、100 度以下で迅速にかつ高品質結晶構造を有する、まったく新規の酸化チタンナノ構造電極の形成プロセスを提案し、色素増感太陽電池へ応用することにより、製造プロセスおよび製造設備面から大幅な低製造コスト化を行い、コスト・効率両面で実用レベルの太陽電池デバイスを構築するための基盤研究を行う。

結果と考察

TiO₂ 構造制御

色素増感型太陽電池において、従来用いられている TiO₂ ナノポーラス電極は、酸化チタン表面に単分子吸着した色素が膜全体で効率効率的に光を吸収するために、大きな内部表面積を有することが必要条件であり、500~1000 のラフネスファクター (RF=内部表面積/投影面積) を有する膜が用いられている。この RF は、従来より吸光係数の高い有機系色素および無機顔料等を用いることで、緩和することが可能であるが、現状の板状結晶 TiO₂ 膜 RF は 10 程度であるため、まずこの RF を向上させるために、板状 TiO₂ 結晶の構造制御を行った。

水熱合成法で基板上に形成する板状 TiO₂ 結晶のアスペクト比向上を目的とした。{001}面比率を向上させるために、{001}面の選択的安定化が報告されている種々のフッ化物イオンが用いられており、本研究では種々のフッ化物を含むアニオンとカチオンの組み合わせを結晶成長過程の添加剤として検討した。結果として、3-butyl-1-methylimidazolium BF₄ の添加により{001}面比率が最大 90%まで増大した。一方で添加剤を増加させることで基材表面に成長する TiO₂ 結晶の表面占有率が低下した。これを改善するため、合成条件の検討を行い、Ti 前駆体濃度と成長温度を制御することで占有率を改善し、従来比 3 倍程度 RF 向上を達成した(図 1)。

さらに、ランダムな結晶成長方位を、一方向へ制御することが可能であることを、TiO₂ 単結晶基板上にて確認し、実基材である SnO₂ の結晶方位を制御した基板を調製し、同様に垂直成長が達成されることを明らかにした(図 2)。

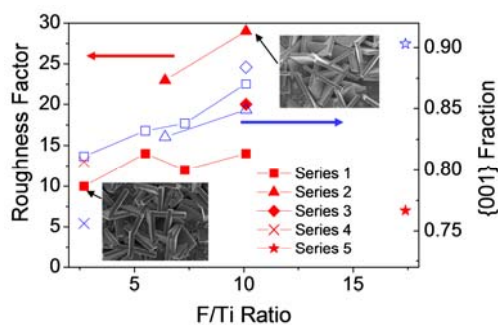


図 1 添加剤による{001}面比率と RF の向上

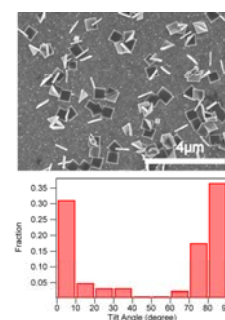


図 2 TiO₂ の SnO₂ 上垂直成長

低温アナターゼ結晶成長

低温・常圧によるアナターゼ結晶の成長を目的とし、チタン前駆体を酢酸と反応させることにより、Ti-O-Ti 架橋した二核のチタン錯体を合成した。これを酸性条件下 80℃常圧にて加熱し、アナターゼ結晶が生成することを X 線回折により確認した(図 3)。これを前駆体として上記の板状 TiO₂ 結晶の水熱合成系へ適用し、常圧・低温プロセスへの適用を検討中である。現在のところアモルファス状態での基板上への析出が確認されており、良好な結晶成長条件を探索中である。

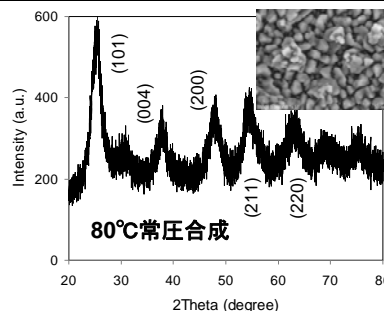


図 3 低温常圧合成アナターゼ TiO₂ の XRD

マイクロ波加熱特性と色素増感太陽電池プロセス

マイクロ波加熱プロセスを用いて結晶成長を行う事前検討として、マイクロ波加熱による TiO₂ ナノポーラス電極の焼結と色素増感太陽電池の作成を行った。2.45GHzの振動数領域でのマイクロ波は、従来 TiO₂ の加熱が不可能であることが知られているが、今回、FTO 上に薄膜化し、さらに振動電場を界面に対して平行に配置することで、効率的加熱が可能であることを確認した(図 4)。このプロセスを適用して TiO₂ ポーラス膜を焼成し、対照実験として通常の電気炉加熱による焼成膜と電池特性を比較し、従来法に対し高い光電変換特性を 10 倍以上の迅速焼結により得た(図 5)。

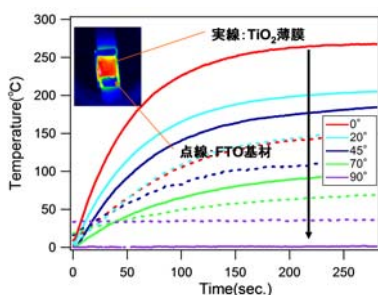


図 4 MW 照射下での温度変化と基板角度

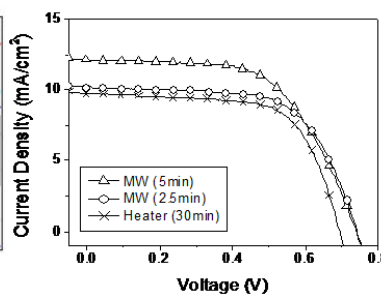


図 5 色素増感太陽電池特性

結論と今後の課題

今回の検討では、水熱合成法によるアナターゼ TiO₂ 単結晶の成長条件と成長した板状 TiO₂ について評価し、RF を従来比 3 倍程度向上させた。さらに、基板上の結晶方位と成長方位の関係を見い出し、より高い RF を得る指針を得た。反応の低温・常圧プロセス化へは、酸素架橋した二核 Ti 前駆体を用いることにより 80℃常圧でのアナターゼ結晶の成長を確認した。この前駆体を適用したが、現在、100℃以下常圧下で、基板上への TiO₂ 析出を確認したがアモルファス構造を呈し、成長条件の探索を行っている。これは、溶液中で速やかに加水分解が進行し、アモルファス析出が優先的であるためと考えており、溶液中の酸性条件の変更により緩やかに酸化チタンが析出する条件を探索中である。さらに、シングルモードマイクロ波を用いて TiO₂ 電極を焼成し、色素増感太陽電池に適用し、従来に比べて高い光電変換特性を得た。これについては、より詳細な焼成メカニズムと電子移動特性解析が必要であるが、従来法に変わる新たな薄膜焼成プロセスとして展開できるよう鋭意研究推進中である。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品 1	ソーラーシミュレータ	1,486,737
消耗品		2,724
旅費		0
その他	アメリカ化学会登録費	10,539
合計		1,500,000