

酸化チタンナノ結晶が拓く省エネ技術 —メゾスコピック酸化チタン電極の光導電性と分子構造太陽電池—

萬 関 一 広^{*,†}・柳 田 祥 三^{**}

*岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻 岐阜県岐阜市柳戸1-1 (〒501-1193)

**大阪大学 大阪府吹田市山田丘2-1 (〒565-0871)

† Corresponding Author, E-mail: kmanseki@gifu-u.ac.jp

(2014年11月28日受付, 2015年1月19日受理)

要 旨

色素増感太陽電池 (DSSC) を構成するメゾスコピック酸化チタンナノ結晶 (nc-TiO₂) 電極の優れた光導電性について論じる。また、ポリアニリン誘導体 (エメラルディン型フェニルキャップアニリンテトラマー: EPAT) および *tert*-ブチルピリジン (TBP) を含む非腐食性電解質を増感色素Z907からなるnc-TiO₂太陽電池に導入して良好な光電変換効率が得られることを述べる。DFT計算による分子軌道の解析から、電解質内でのEPATの自己組織化が示唆されている。とくに、nc-TiO₂電極内に形成した水素結合からなる二量化EPAT-H-TBP種: (EPAT-H-TBP)₂が、Z907/EPAT/TBP界面を基盤とする分子構造太陽電池において一方向の高い電子輸送性の実現に寄与する。

キーワード: 色素増感太陽電池, 酸化チタンナノ結晶, アニリンオリゴマー

1. はじめに

ルチル型結晶酸化チタン (TiO₂) アノード電極と白金カソード電極からなる光電気化学セル (PEC) による水の紫外光分解が本多・藤嶋により報告されたが¹⁾, そのアノード電極を数 μ m膜厚のアナタース型メゾスコピック酸化チタンナノ結晶 (nc-TiO₂) に置き換えたPECでは、外部バイアス電位を与えることで、水が酸素と水素に効率良く光分解できることが明らかになり、光触媒研究とともに色素増感TiO₂太陽電池 (DSSC) の研究が進化した²⁾。nc-TiO₂薄膜電極の注目すべき特性は、光照射により膜厚数 μ mのnc-TiO₂電極の導電性 (移動度, 電子拡散係数) が金属的にまで上昇することにある (Augustynskiらの研究³⁾)。このことは、シリコン系太陽電池で代表される

在来型の太陽電池と異なり、nc-TiO₂電極で構成されるDSSCが非常に省エネルギー的に製造できることを意味する。

本稿では高い光導電性を示すことを明確に示した作花らの知られざる歴史的な研究と耐久性に配慮した非ヨウ化物電解質DSSCの研究を紹介する。

2. nc-TiO₂ 光電極の光導電特性

光導電性に優れたnc-TiO₂電極が調製できることを最初に明確に示したのが、作花らの研究である⁴⁾。Grätzelグループによる研究に先だってなされたゾル・ゲルプロセスと焼結によるものである。具体的には、チタンイソプロポキシドと無水エタノールを混合した原料溶液に電気伝導性のITO基板をディップコートする手段でゲル膜を形成させ、500 $^{\circ}$ C, 10分間焼成処理して、膜厚2 μ m程度のアナタース酸化チタン薄膜を得ている。注目すべき点は、これまで光導電性が認められなかった酸性電解液中に浸漬させた場合の光電流の観測結果である。硫酸水溶液 (0.1N) に酸化チタン薄膜 (作用極), 白金板, カロメロ電極を浸し, 500 W Xeランプを照射しつつ, 光電気化学セルの電圧を1.5 V以上印加して14 mA/cm² (膜厚: 1.80 μ m) の高いアノード光電流を観測している。外部バイアス下, nc-TiO₂電極/電解液界面でのnc-TiO₂電極をUV光励起して酸性状態の水の酸化を促進することを示した。このことはこれまでのバンド構造の説明では流れ難いとされていた電流が観測されたことを示したもので, 光励起で酸化チタン内の電子が中性~アルカリ性電解質の場合と同様流れることを意味する。

興味深いことに, 光電流と酸化チタン薄膜の焼結時間との相関が調べられており, 電子の移動度を高める結晶成長プロセス (結晶粒のネッキングと解釈できる) の上記温度, 時間の条件



〔氏名〕 まんせき かずひろ
〔現職〕 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 助教
〔趣味〕 家族との旅行, 野球
〔経歴〕 2002年山形大学大学院理工学研究科博士後期課程修了(2000年日本学術振興会特別研究員(DC2)採用)。工学博士。2003年大阪大学VBL中核的研究機関研究員。2008年大阪大学先端科学イノベーションセンター特任助教。2009年(株)カネカ研究員(大阪大学招聘准教授兼任)。2010年岐阜大学工学部着任。現在に至る。



〔氏名〕 やなぎだ しょうごう
〔現職〕 大阪大学 名誉教授
〔趣味〕 ゴルフ
〔経歴〕 1966年大阪大学工学研究科応用化学専攻修士課程修了。工学博士。同大学工学部助手, 助教授, 教授を経て2003年3月退官, 名誉教授となる。2003年センター科学イノベーションセンター特任教授, 2011年4月より東京大学先端科学技術センターに設立された有機系太陽電池技術研究組合(RATO)理事, センター特別研究員を務める。