

博士学位論文

酸化チタンナノワイヤーの水熱合成と 光機能電極への応用

東北大学 環境科学研究科

環境科学専攻

環境化学・生態学コース

A5GD1303 實平 義隆

目次

| | | |
|------|---------------------|----|
| 第1章 | 緒論 | |
| 1. | 本研究の背景 | 9 |
| 2. | 太陽電池 | 11 |
| 3. | 色素増感太陽電池 | 13 |
| 4. | 酸化チタン電極 | 16 |
| 5. | 繊維状酸化チタン材料の合成 | 16 |
| 6. | 酸化チタンナノワイヤーの合成 | 17 |
| 7. | エレクトロクロミックディスプレイ | 20 |
| 8. | 本研究の目的 | 22 |
| 9. | 参考文献 | 23 |
| 第2章 | 酸化チタンナノワイヤーの水熱合成 | |
| 第1節 | 酸化チタンナノワイヤーの調製条件の検討 | 29 |
| 1. | 緒言 | 29 |
| 2. | 実験 | 30 |
| 3. | 酸化チタンナノワイヤーの観察 | 31 |
| 3. 1 | 酸化チタンナノワイヤーの形状 | 31 |
| 3. 2 | 酸化チタンナノワイヤーの結晶構造 | 32 |
| 3. 3 | 酸化チタンナノワイヤーの比表面積 | 34 |
| 4. | 酸化チタンナノワイヤーの高表面積化 | 36 |
| 4. 1 | 反応時間の影響 | 36 |
| 4. 2 | 反応温度の影響 | 41 |
| 4. 3 | アルカリ濃度の影響 | 44 |
| 4. 4 | 分散状態の影響 | 47 |
| 5. | 結言 | 52 |
| 6. | 参考文献 | 53 |
| 第2節 | 酸化チタンナノワイヤーの結晶構造の検討 | |
| 1. | 緒言 | 57 |
| 2. | 実験 | 57 |
| 3. | 酸化チタンナノワイヤーの結晶構造 | 58 |

| | | |
|--------|---------------------------|----|
| 3. 1 | 洗浄処理による結晶構造への影響 | 58 |
| 3. 2 | 酸化チタンナノワイヤー中のカリウム量の測定 | 61 |
| 3. 3 | 酸化チタンナノワイヤー中の水分量の測定 | 61 |
| 4. | 酸化チタンナノワイヤーの熱処理 | 63 |
| 4. 1 | 熱処理による結晶構造への影響 | 63 |
| 4. 2 | 酸化チタンナノワイヤーのバンドギャップの測定 | 69 |
| 4. 3 | 酸化チタンナノワイヤーのラマン分光測定 | 71 |
| 5. | 結言 | 73 |
| 6. | 参考文献 | 74 |
| | | |
| 第3章 | 酸化チタンナノワイヤーの電子移動特性 | |
| 1. | 緒言 | 77 |
| 2. | 酸化チタンナノワイヤーのバリスティック伝導 | 77 |
| 3. | 酸化チタンナノワイヤーの発光測定 | 80 |
| 3. 1 | 表面化学発光測定 | 80 |
| 3. 1-1 | 酸化チタンの表面化学発光 | 80 |
| 3. 1-2 | 一重項酸素の発光 | 81 |
| 3. 1-3 | 実験 | 82 |
| 3. 1-4 | 酸化チタンナノワイヤーの表面化学発光測定 | 83 |
| 3. 1 | 蛍光寿命測定 | 85 |
| 3. 1-1 | 酸化チタンの蛍光発光 | 85 |
| 3. 1-2 | 実験 | 86 |
| 3. 1-3 | 酸化チタンナノワイヤーの時間分解蛍光スペクトル測定 | 87 |
| 4. | 結言 | 89 |
| 5. | 参考文献 | 90 |
| | | |
| 第4章 | 酸化チタンナノワイヤーの光機能電極への応用 | |
| 第1節 | 色素増感太陽電池 | 95 |
| 1. | 緒言 | 95 |
| 2. | 実験 | 96 |

| | | |
|------|----------------------------------|-----|
| 2. 1 | 酸化チタンペーストの調整 | 96 |
| 2. 2 | 酸化チタン光電極の作製 | 96 |
| 2. 3 | 色素増感太陽電池の評価 | 100 |
| 2. 4 | 酸化チタン薄膜の評価 | 102 |
| 3. | 酸化チタンナノワイヤー光電極による色素増感太陽電池 | 103 |
| 3. 1 | 酸化チタンナノワイヤー光電極の作成法による影響 | 103 |
| 3. 2 | 酸化チタンナノワイヤー／ナノ粒子のコンポジット化電極 | 107 |
| 4. | 酸化チタンナノワイヤーの添加による効果の検証 | 115 |
| 4. 1 | 酸化チタンナノワイヤーの添加による電荷移動特性への影響 | 115 |
| 4. 2 | 酸化チタンナノワイヤーの添加による電極表面積への影響 | 116 |
| 4. 3 | 酸化チタンナノワイヤーの添加による光散乱効果の影響 | 119 |
| 5. | 結言 | 123 |
| 6. | 参考文献 | 124 |
| | | |
| 第2節 | エレクトロクロミックディスプレイ | |
| 1. | 緒言 | 129 |
| 2. | 実験 | 129 |
| 2. 1 | エレクトロクロミック電極の作製 | 129 |
| 2. 2 | エレクトロクロミック電極の評価 | 130 |
| 3. | エレクトロクロミックセルにおける酸化チタン電極の検討 | 131 |
| 3. 1 | ナノ粒子酸化チタン電極によるエレクトロクロミック応答への影響 | 131 |
| 3. 2 | 酸化チタンナノワイヤー電極によるエレクトロクロミック応答への影響 | 135 |
| 4. | エレクトロクロミックセルにおける電解液の検討 | 137 |
| 4. 1 | 電解液溶媒による応答速度の検討 | 137 |
| 4. 2 | 電解液溶媒によるメモリー性能の検討 | 143 |
| 5. | 結言 | 148 |

| | | |
|-------|------|-----|
| 6 . | 参考文献 | 149 |
| 第 5 章 | 結論 | 153 |
| 謝辭 | | 157 |

第1章 緒論

1. 本研究の背景¹⁻³⁾

19世紀後半の産業革命から一世紀ほどの間に人類の活動は目まぐるしく発展し、その流れは連綿と今日に至る。産業革命の中核となった動力機関の発明は、エネルギーとしての石炭・石油の消費量を増大させ、今日の社会はこれらなしでは立ち行かないほどの依存性さえ示している。しかし、人類が繁栄を手にした一方で、莫大なエネルギーと資源とを消費するため、地球規模での様々な弊害を招いている。

欧州では豊富に埋蔵される石炭により世界に先駆けて工業化が進んできたが、石炭中の硫黄による酸性雨、大気汚染などの環境破壊を実体験した後ろ暗い歴史がある。また、主たるエネルギー源として大量の化石燃料を消費し続けることにより、乱開発による熱帯林の消失とも相まって、大気中の二酸化炭素濃度の上昇に起因する温暖化についても深刻化する一方となる。これらは人口増加や経済活動の活発化により環境中への投棄が爆発的に増加し、自然の循環により緩衝される許容量を大きく超えたために、様々な問題が露呈する結果となっている。

地球環境の破壊や汚染による危機が叫ばれて久しいが、実りある対策を実現するには数々の困難が伴う。その原因として、永きにわたる啓蒙活動により個々に環境問題に対する意識が芽生えつつあるが、実に迫った重大な問題として実感が得られないことがあると考えられる。また、被害は国境を越えて地球規模で及ぶため国際的な協力が必要となるが、国家間の経済格差、また感情的な軋轢により、折り合いがつかうまでに長い道程を経ることになる。

温暖化問題とその防止策について 1995 年より開催された気候変動枠組条約締結国会議 (COP : the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change)、および 1997 年の第 3 回会合 (COP3) において採択されたいわゆる京都議定書からもすでに 10 年以上が経過し、いよいよその成果が問われる時を迎えている。議定書では 2008 年から 2012 年の間にわが国における温室効果ガス (CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, SF₆) の平均排出量を 1990 年水準より 6% (全体: 5.2%) 削減とする目標が掲げられた¹⁾。特に、温室効果ガスの約 8 割を占めるエネルギー起源の二酸化炭素については、2010 年度の排出量を 1990 年度と同水準に抑制することが目標となっている。しかし、二酸化炭素の総排出量は期限の中間点となる 2000 年度の段

階ですでに約 8.0 % (1990 年: 12 億 3300 万 t, 2000 年: 13 億 3200 万 t) も増加している²⁾。また先日、他国より排出権の一部を買い取ることでようやく目標の達成に近づく見込みが立ち始めたばかりの苦しい立場にある。このような経緯に加え、中東地域依存に起因するエネルギー供給構造の脆弱性の克服、安定供給の観点からも、石油依存からの脱却は必須となる。そのため、エネルギー源の多様化、供給源の多角化を目的とした、原子力や風力、地熱、バイオマスなど代替エネルギーの模索が急務となっている。

このような背景から、エネルギーの高度利用および石油依存からの脱却を目標として、燃料電池やバイオマスと並び、太陽光発電がエネルギー政策の支柱の一つに据えられている。地球上に降り注ぐ太陽光のエネルギーは直達光では 1.77×10^{14} kW にも達する。この内、約 30 % が海洋や雲により反射されるものの、地上には毎分、全人類の年間消費量にも相当する量のエネルギーが射し込んでいる³⁾。太陽電池はこの莫大な太陽光を直接電気へと変換することで、汎用性や利用効率の高い電気エネルギーとしての使用を可能にする。そこで、資源の枯渇や環境負荷の低減など、現代社会が抱えるエネルギー問題を解決する有効な手段として、太陽光発電技術の実用化に向けた研究が大いに必要とされている。

2. 太陽電池

Fig. 1.1 に太陽電池の分類を示す^{4,5)}。太陽電池は使用される材料により、シリコン系、化合物半導体系、有機薄膜系に大別される。比較的古くから研究されてきた結晶性シリコン系太陽電池では、研究段階で 24 %、量産規模で 16～18%の光電変換効率が達成されている。しかしながら、単結晶、また多結晶シリコンについても高純度を得るために 1600～1800 °Cの高温を必要とし、プロセスの複雑さが製造コストに反映されている。これに対し、アモルファスシリコンでは、研究段階での光電変換効率が 13 %、量産品で 6～10 %と結晶性シリコンに劣るが、真空蒸着法や CVD 法での作成により高温プロセスを必要とせず、薄膜化により資源量も少なく済むため、大幅なコストダウンが見込まれている。

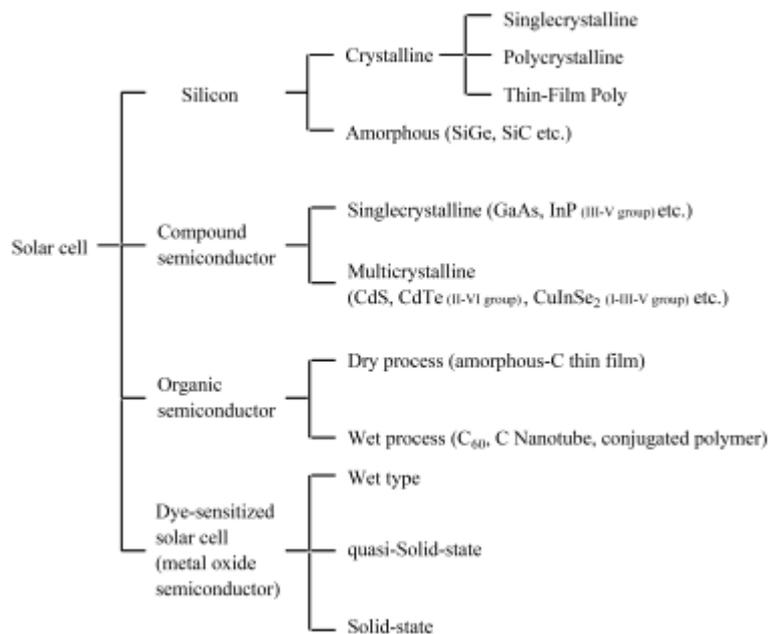


Fig. 1.1 Variation of photo voltaic cell systems.

Fig. 1.2 に示した新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization) の太陽光発電開発のロードマップを示す⁶⁾。太陽光発電の大規模導入に向けた試算では、コストの引き下げが必須とされている。太陽電池の導入の鍵となる発電コストは既存のシリコン太陽電池技術の発展により、現行の 50 円/kWh から 2010 年までに従量電力料金並みの 23 円/kWh、2020 年までに業務用電力料金並みの 14 円/kWh とすることが年次目標となっている。しかしながら、最終的に汎用電力料金に相当する 7 円/kWh を 2030 年までに達成することが目標となるが、これは同時に既往のシリコン太陽電池ではなく、より効率の高い化合物半導体系や安価な有機太陽電池の導入が必要不可欠とされている。化合物半導体による太陽電池としては CIS 系 (CuGaS_2 , CuInS_2 , CuCaSe_2 , CdInSe_2 etc...) などが用いられ、吸収波長域の異なる化合物を組み合わせることで理論効率は 80% にも及ぶと言われる⁷⁾。しかし、シリコン同様に原料コスト、材料の毒性の問題が普及には大きな障壁となり、有機材料を主体とした有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池に期待が寄せられている。

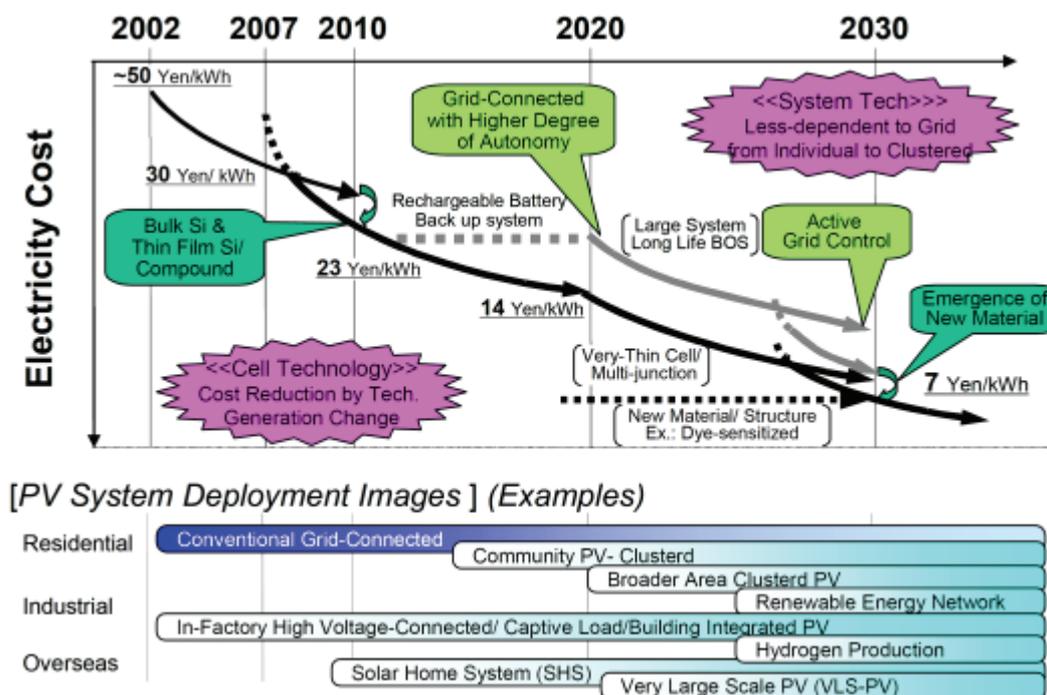


Fig. 1.2 Scenario for improving the economic efficiency of photovoltaic power generation. (PV2030, NEDO, 2007)

3. 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池の研究は、金属酸化物半導体電極における色素増感効果に端を発する。1970年代、坪村らは多孔質のZnO焼結体により増感材の担持量を増大させ、可視光応答性を持つ光電極を報告している。しかし、この光電変換効率は1%にも満たないものであった⁸⁾。1991年、Grätzelらが多孔質酸化チタン薄膜/Ru錯体色素/ヨウ素レドックス電解液の組み合わせにより7%以上の光電変換効率を発表している⁹⁾。これによりアモルファスシリコンにも匹敵する効率が実現されたことで、大きく注目を集めるようになった。その後、幾多の色素の改良、電解液の最適化を経て1993年には10%¹⁰⁾、2005年には11.2%の変換効率が達成されている^{11,12)}。現在、実用化へ向けた研究がますます積極的に進められている。

Fig. 1.3 に色素増感太陽電池の模式図を示す。電池は金属酸化物半導体の薄膜、増感材料としての色素、透明導電膜付きガラス基板、および電解液により構成される。色素を担持した多孔質の半導体薄膜を二枚の導電性基板で挟み、電解液を注入した簡素な電気化学セルとなっている。色素増感作用とは、色素を加えることにより物質本来の吸収波長領域よりも広範囲に吸収が生じることを指す。半導体では、価電子帯-伝導帯間の準位差以上のエネルギーを持つ光を吸収することで電子と正孔を生成するが、一般的な金属酸化物半導体のバンドギャップでは、可視光領域よりも短波長側でしか励起が起きない。しかし、色素を吸着することにより、半導体内部の電子を励起できない長波長光も吸収可能となる。従って、より広範囲の光を半導体上の電子へと変換でき、光を化学エネルギーや電気エネルギーとして効率的な利用が可能となる。このときの半導体膜は光吸収による電荷分離には与せず、表面に吸着した色素から電子を取り出す集電極の役割を果たす。そのため、投影面の数百~千倍もの実効面積を有する多孔質膜を用い、担持色素量の増加による光捕集効率の向上が主な目的となる。

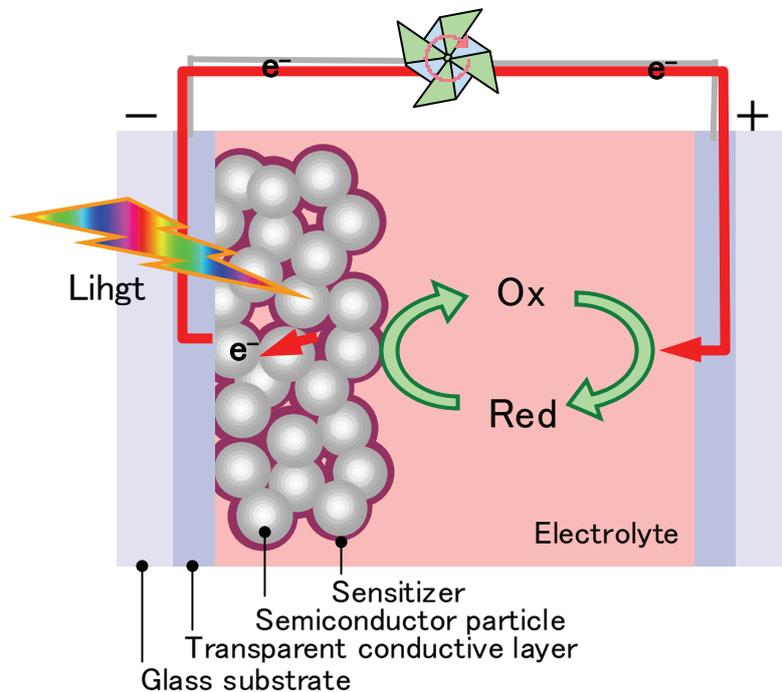


Fig. 1.3 The schematic model of dye-sensitized solar cell.

Fig. 1.4 に色素増感太陽電池における電荷分離、電子移動過程をエネルギー準位により示す。①色素は光により励起され、電荷分離する。②電子は色素の励起準位から半導体電極の伝導帯準位へ注入され、色素が酸化状態となる。③電子は半導体膜内を移動して導電膜に捕集され、外部回路を通して対極へ移動する。④酸化状態の色素が電解液中の酸化還元対により還元される。⑤対極に移動した電子により還元され、電気的中性が保たれる。

このとき、より長波長の光を吸収するためには、色素のバンドギャップは小さい方が望ましい。一方、光起電力 V_{oc} は半導体膜のフェルミ準位と電解液の酸化還元準位との差により決定されるため、できるだけ差の大きな材料の組み合わせを選ぶ必要がある。しかしながら、色素から半導体電極、および酸化還元対から色素への速やかな電子移動を得るためには、これらの間に十分な準位差を持つ必要がある。このような制約の下で、多孔質酸化チタン電極/Ru 錯体色素/ヨウ素レドックス電解液の組み合わせでは、エネルギー準位が適切に選択されることで高い光電変換効率を達成している。

また、Fig. 1.4 中に各準位間の電子移動における速度定数を示す¹⁴⁾。色素から半導体電極、および電解液の酸化還元準位から色素への電子移動は各々の準位差に依存し、上記の組み合わせではそれぞれ $10^{10} \sim 10^{20} \text{ s}$ 、 10^8 s として速やかに起きる。一方、半導体電極膜中における電子の拡散速度は $10^0 \sim 10^3 \text{ s}$ として遅いことが示されている。このとき、滞留する電子が酸化状態の色素や電解液中の I_3^- へ移動してしまうと電荷の取り出し効率を低下させる一因となる。そこで、電荷の再結合を防ぎ、半導体電極内の電子移動と外部への取り出しを迅速に行なう必要がある^{15,16)}。従って、色素増感太陽電池を高効率化を目論む上で、酸化チタン電極の高表面積化、電子移動特性の改善は大きな目標となる。

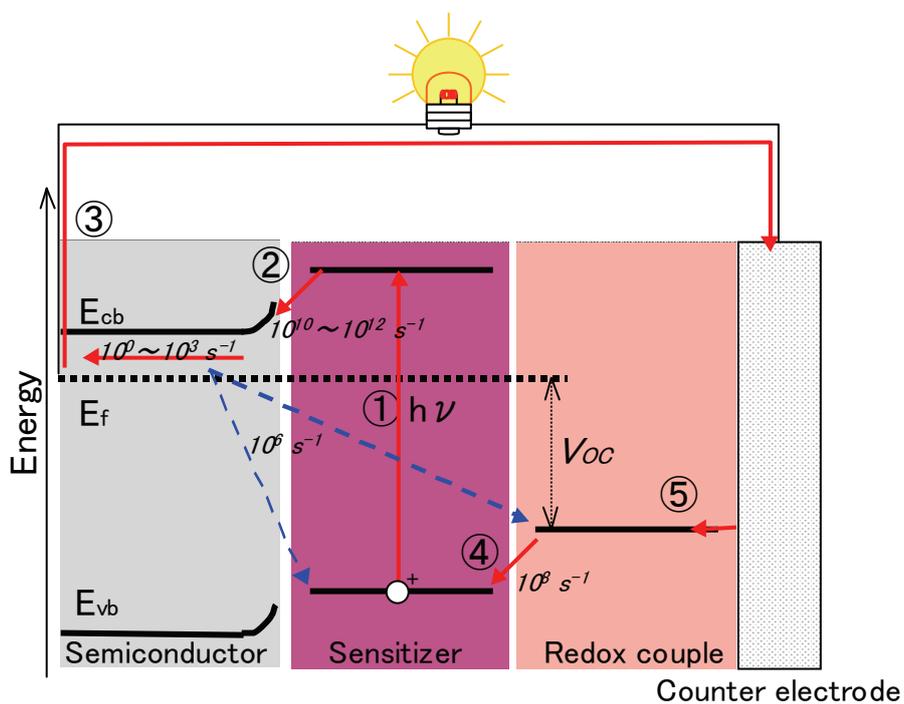


Fig. 1.4 Energy level scheme of a dye sensitized solar cell.

4. 酸化チタン電極

色素増感太陽電池における半導体電極は、直接は光電変換に与せず、色素の担持と集電極の役割が主な目的となる。そのため、大量の色素を吸着するための広い表面積、また、色素からの注入電子を受け取り、速やかに移動させるための電気的特性が求められる。そこで、これらの条件を満たす材料として二酸化チタンのナノ粒子が用いられ、その結晶性や多孔質膜による電池特性への影響について数々の検討が行なわれている^{17,18)}。

半導体電極の伝導帯準位は色素からの電子注入を受け、集電極へこれを送り届ける経路となる。従って、電子注入効率の向上のため、色素の励起準位に応じて適当な伝導帯準位をもつ半導体材料が選択される必要がある¹⁴⁾。酸化チタンでは結晶相による準位の違いにより、ルチル相よりアナターゼ相の方が高い起電力を得られるとする研究もある^{19,20)}。また、結晶中の格子欠陥や不純物は、伝導帯準位の下位に局在性の不連続準位を形成し、電子をトラップすることで再結合中心となる^{15,21)}。よって、電荷取り出し効率の向上のために、一様な準位を持つ結晶性の高い電極材料が求められる。

また、以上のような要請を満たすナノ材料を作製する研究も広く行なわれている。結晶化度が高く、微細な酸化チタン粒子を得る方法としては、均一沈殿法^{22,23)}、ゾル-ゲル法^{24,25)}、水熱合成法^{26,27)}、熱分解法^{28,29)}などが用いられる。合成条件により得られる酸化チタンは粒子形状、粒径、結晶相が制御され、これによる電池特性への影響が検討されている。いずれの場合にも、より微細、かつ結晶性が高いことが電池特性を向上させる鍵となっている。

5. 繊維状酸化チタン材料の合成

高い比表面積を持つチタン酸化物材料の一つに、チタン酸アルカリ金属塩がある。これは針状の結晶自形を持つ層状化合物で、層間の剥離により薄片もしくは繊維形状を示す。無機の繊維状材料としての形状と化学的安定性から、プラスチックの補強材、断熱材、イオン交換材や触媒の担体として様々な用途に適用されてきた^{30,31)}。

従来、合成には 1100 °C 以上もの高温で長時間の加熱を必要としたが、より簡易に合成できる方法として、1958 年に DuPont から水熱反応による合成法の特許が申請されている^{32,33)}。これは二酸化チタンと炭酸塩、あるいは水酸化物塩を 200 atm、600~700 °C の下で加熱する過酷な合成条件を必要とし、また

収率も高いものではなかった。後に、固相法により調製したチタン酸アルカリ金属塩、あるいはチタニアゾルを前駆体として用いることで、より温和な反応条件の下、高収率で分散性の高い繊維状チタン酸塩を得る方法が研究されている^{34,35)}。

これらはいずれも直径、長さともマイクロメートルオーダーの繊維となっていた。一方、1996年、多孔質のアルミナ陽極酸化膜とポリメチルメタクリル酸を用いた鋳型上への電気泳動により、直径が70~100 nmの非常に微細なチューブ形状を持つ酸化チタンが発表された^{36,37)}。これは長さ、直径ともナノメートルオーダーと微細であることに加え、中空状という特殊な形状を示したことで新たなナノ材料として注目を集めた。以来、アルミナ陽極酸化膜や界面活性剤を鋳型として用いるナノサイズのロッド状、あるいは繊維状の酸化チタンの合成方法が広く研究されている^{38,39)}。

6. 酸化チタンナノワイヤーの合成

1999年、ゾル-ゲル法により得たチタニア/シリカ粒子を前駆体とし、アルカリ水熱処理により直径10 nm、長さ100 nmとするさらに微細な酸化チタンナノチューブが合成された^{40,41)}。これは110°C、10 MのNaOH水溶液による比較的穏やかな反応条件であること、鋳型を用いないため不純物の残留が無いなどの利点がある。また、わずかな反応条件の違いにより、チューブ状の他、ワイヤー状、ロッド状、リボン状、シート状など様々な形態が報告されている⁴²⁻⁴⁴⁾。これらの生成物はチタン酸塩となるが、チタン酸塩にはイオン交換が起きやすい性質があり、尚且つ非常に微細であるため、容易にアルカリ金属イオンが離脱する。そのため、三チタン酸や六チタン酸、水和物あるいは酸化チタンとして様々な組成が報告されている⁴⁵⁻⁴⁸⁾。

一方、酸化チタンナノワイヤーはアルカリ水熱反応による金属チタンの酸化処理、および二酸化チタンからのチタン酸塩の合成に関する研究の過程で発見された⁴⁹⁻⁵¹⁾。Fig. 1.5に二酸化チタンのアルカリ水熱処理による生成物相図、および焼成後の生成物相図を示す。アルカリ水熱処理の生成物は広い範囲で非晶質を示しているが、これらを焼成することで各種のチタン酸アルカリ金属塩が生成する。春日らにより合成されたナノチューブは、NaOH・TiO₂・H₂O系の相図中の非晶質領域における生成物に相当する。一方、KOH・TiO₂・H₂O系の相図の非晶質領域からはナノメートルオーダーの極微細な繊維状の生成物が発見された。NaOH系での生成物がわずかな反応条件の差異により形状が一定

しないのに対し、KOH 系での生成物は非常に安定して繊維状となることを確認している。

粉末材料では、一般に個々の粒子径が小さいほど材料の単位質量あたりの表面積が大きくなるため、直径の小さなナノチューブやナノワイヤーでは非常に高い比表面積を持つことになる。また、粒子内での電荷移動について、電子の輸送が繊維状構造内に限られることで、特殊な導電性を示すと考えられる。すなわち、固体内部を移動する電子は粒界や不純物により散乱されながら進むが、ナノワイヤー内では電子は粒界をほとんど通らず散乱される前に結晶内を通り過ぎるため、電気抵抗が無いものとなる。このような無散乱過程による電子移動はバリスティック伝導と呼ばれ、カーボンナノチューブや酸化亜鉛ナノロッドにおいて同様の特性を持つことが報告されている⁵²⁻⁵⁴⁾。酸化チタンについてもナノサイズの繊維状とすることで類似する性質が期待される。また、これらの性質は色素増感太陽電池の半導体電極に求められる性能に合致することから、酸化チタンナノワイヤーを光電極とすることで電池特性の向上が期待される。

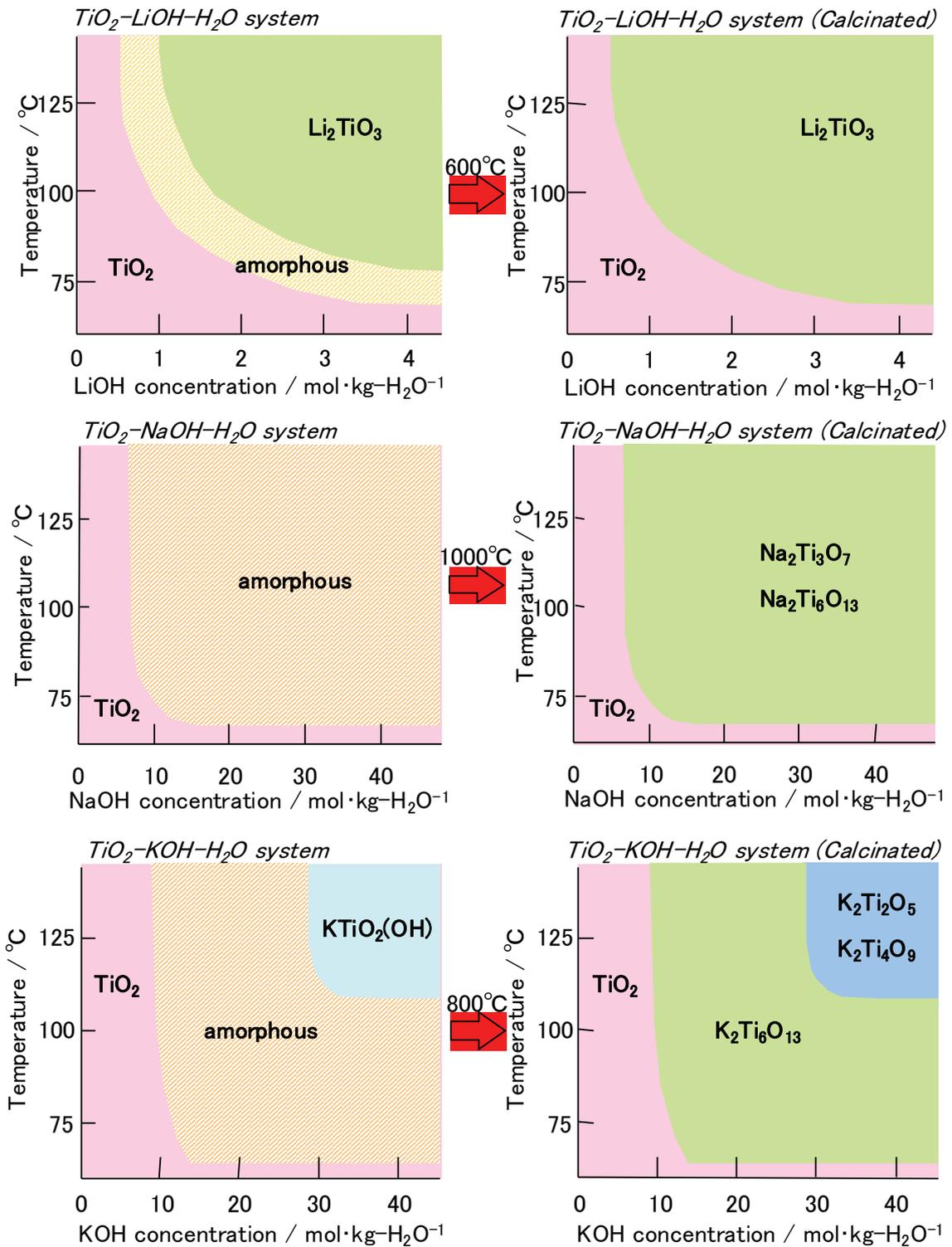


Fig. 1.5 Formation diagram of hydrothermal products in TiO_2 - MOH - H_2O systems before and after calcination. (M: Li, Na, K)

7. エレクトロクロミックディスプレイ

エレクトロクロミック (EC: Electro-Chromic) とは、電圧の印加によって生じる可逆的な酸化還元反応や構造変化により吸収スペクトルが変化する反応を指す^{55,56)}。このような反応として、酸化タングステンや酸化チタンなどの無機材料へのイオンのインターカレーション、ポルフィリンやポリアニリンのように巨大な π 共役系を持つ有機分子の酸化還元反応などがある。

EC 反応は電圧の印加のみで容易に可逆的な色の変化を得られることから、これを利用した表示素子が研究されている。一方、同じく電圧の印加による分子の可逆反応を利用するものとして、液晶表示装置が挙げられる。しかし、液晶分子は配向させるためには常に電圧を印加せねばならず、また、バックライトが必要となる。一方、EC 素子では準安定な化学種を形成する化学反応を利用しているため、電力の消費は表示の切り替え時のみとなる。また、材料自体の色が変化するため、バックライトを必要とせずとも視認性が高く、視野角依存性も低い。そのため、EC 素子は機構や構造が簡易であり、低コストで大面積化が容易な省エネルギー型の表示デバイスや調光窓として利用されている。

色素増感太陽電池と同様の簡易な電気化学セル構造により構成されるものとして、ビオロゲン誘導体と金属酸化物半導体を用いた EC 素子がある^{57,58)}。Fig. 1.6 に EC 素子の模式図を示す。また、図中にビオロゲンの酸化還元反応を併せて示す^{59,60)}。セル構造は Fig. 1.1.3.1 に示される色素増感太陽電池と同じ構成となる。色素増感太陽電池が光から電力を生み出す光電変換デバイスであるのに対し、EC ディ스플레이は電力により光をコントロールする光電変換デバイスとなる。このとき、ビオロゲンは電極膜上に担持され、外部からの電圧の印加により酸化還元反応を起こす。無色のビオロゲンジカチオンは、酸化チタンからの電子により還元されて濃青色に発色、酸化されることでジカチオンに戻り消色する。このとき、色素増感太陽電池と同じく、電極薄膜は色素の担体として高表面積が要求される。また、電極薄膜を介して外部電源と色素との電子の授受を行なうため、薄膜電極中における電子の移動速度が素子の応答速度へと大きく影響することになる。このため、従来のブラウン管や液晶に比べて応答速度が遅いという問題が生じる。

そこで、ビオロゲンの EC 反応を利用した表示素子では、素子の発色効率や応答速度を向上させるため、より広大な表面積を持ち、電荷移動特性に優れた電極薄膜を用いる必要がある。また、このような性質は、色素増感太陽電池において酸化物半導体電極に求められる性質と一致している。従って、色素増感太陽電池において高い光電変換効率を得ることのできた多孔質酸化チタン電極

を EC 素子に適用することで、発色効率、応答速度に優れた表示デバイスとなることが期待できる。

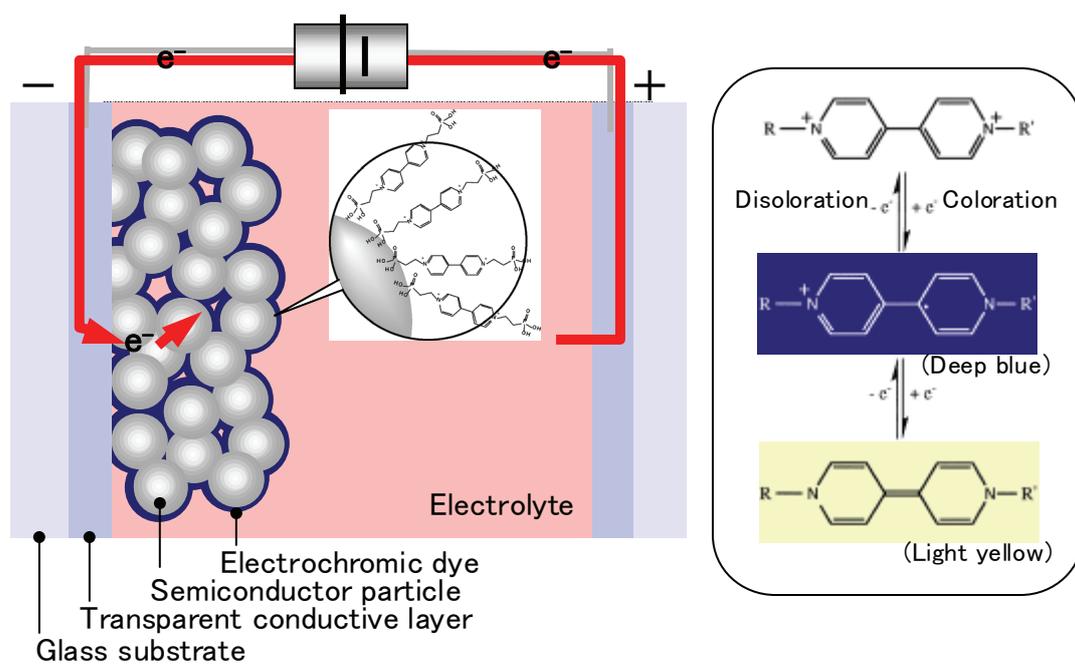


Fig. 1.6 The schematic model of Electrochromic display using viologen modified titania electrode and the coloration/ discoloration reaction of viologen.

8. 本研究の目的

近年、環境問題や化石燃料資源の枯渇への危惧から、代替エネルギーの導入と効率的なエネルギー利用方法の模索が急務となっている。

クリーンな電力供給源として注目される太陽光発電では、導入を推し進める上で発電コストの削減が必須である。そこで、既存のシリコン太陽電池より製造が容易で安価な色素増感太陽電池に期待が寄せられているが、実用化のためには同時に光電変換効率の向上が必要となる。また、ビオロゲンを用いたエレクトロクロミック素子は、色素増感太陽電池と同じ電気化学セル構造を持ち、省エネルギー型の表示素子として期待されるが、従来のブラウン管や液晶に比べて応答速度の遅さが問題となる。これらの素子はいずれも半導体電極内の電子移動、および外部との電荷授受における移動効率が問題となる。

一方、酸化チタンナノワイヤーは高い表面積を持ち、その単繊維状の構造によりスムーズな電荷移動を得られる可能性があることから、光機能電極の材料に求められる特性に合致した性質を有している。そこで、本研究では酸化チタンナノワイヤーを光電極材料に用いることで、色素増感太陽電池の光電変換効率の向上、また、同じく酸化物半導体電極を使用するエレクトロクロミック素子の応答速度の向上を目的とした。

第2章では、酸化チタンナノワイヤーのアルカリ水熱合成に関して、より高表面積の生成物を得る反応条件について、および、酸化チタンナノワイヤーの結晶構造について検証した。

第3章では、光機能電極への応用に先駆けて、酸化チタンナノワイヤーの光励起電子による発光特性から電荷移動特性について検討した。

第4章では、第2章で得られた酸化チタンナノワイヤーの光機能電極への応用として、色素増感太陽電池の光電変換特性の高効率化、およびエレクトロクロミック素子の応答特性の向上を試みた。

第5章では、以上の内容をまとめて総括とした。

本論文は以上の内容を通して、電極材料として適した性質を有する酸化チタンナノワイヤーを得るためのアルカリ水熱処理の反応条件を検討し、これを適用した光機能電極による高効率なエネルギー変換デバイスの実現を目指した研究をまとめたものである。

9. 参考文献

- 1) 経済産業省ホームページ 総合資源エネルギー調査会 報告書
<http://www.meti.go.jp/report/data/g10713.html>
- 2) 環境省ホームページ 2000年度の温室効果ガス排出量について
<http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/index.html>
- 3) 濱川圭弘, “太陽光発電”, (株)シーエムシー(2000).
- 4) 特許庁 色素増感太陽電池 標準技術集.
- 5) M. Grätzel, *Nature*, **414** 338 (2001).
- 6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構ホームページ 「2030年に向けた太陽光発電ロードマップ (PV2030)」
http://www.nedo.go.jp/informations/other/161005_1/161005_1.html
- 7) J. S. Ward, K. Ramanathan, F. S. Hasoon, T. J. Coutts, J. Keane, M. A. Contreras, T. Moriarty and R. Noufi, *Prog. Photovol: Res. Appl.*, **10** 41 (2002).
- 8) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Ayanami, *nature*, **261** 402 (1976).
- 9) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353** 737 (1991).
- 10) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** 6382 (1993).
- 11) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **164** 3 (2004).
- 12) M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** 16835 (2005).
- 13) 坪村宏, “光電気化学とエネルギー変換”, (株)東京化学同人 (1978, 1980).
- 14) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95** 49 (1995).
- 15) S. Y. Huang, G. Schlichthorl, A. J. Nozik, M. Grätzel, J. Frank, *J. Phys. Chem. B.*, **101** 2576 (1997).
- 16) N. Kopidakis, N. R. Neale, J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **110** 12485 (2006).
- 17) C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** 3157 (1997).
- 18) K. Srikanth, Md. M. Rahman, H. Tanaka, K. M. Krishna, T. Soga, M. K. Mishra, T. Jimbo, M. Umeno, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **65** 171 (2001).
- 19) K. Kalyanasundaram et. al., *Coordination Chem. Rev.*, **177** 347 (1998).
- 20) N. G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **104** 8989 (2000).

- 21) M. J. Cass, F. L. Qiu, A. B. Walker, A. C. Fisher, L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B*, **107** 113 (2003).
- 22) S. J. Kim, S. D. Park, Y. H. Jeong, *J. Am Ceram. Soc.*, **82** 927 (1999).
- 23) S. D. Park, Y. H. Cho, W. W. Kim, S. J. Kim, *J. Solid State Chem.*, **146** 230 (1999).
- 24) D. Bersani, G. Antonioli, P. P. Lottici, T. Lopez, *J. Non-Crystalline Soli.* **232** 175 (1998).
- 25) Z. Song, Q. Li, L. Gao, *J. Mater. Sci. Technol.*, **119** 164 (1997).
- 26) K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B*, **103** 7781 (1999).
- 27) S. T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaba, *J. Mater. Chem.*, **10** 2388 (2000).
- 28) S. E. Pratsinis, S. Vemury, W. Zhu, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **73** 31 (1995).
- 29) M. Gotic, M. Ivanda, A. Sekulic, S. Music, S. Popovic, A. Turkovic, K. Furic, *Mater. Lett.*, **28** 225 (1996).
- 30) Y. Fujiki, Y. Komatsu, N. Ohta, *Chem. Lett.*, 1023 (1980).
- 31) 藤木良規, *複合材料誌*, **7** 133 (1981).
- 32) U.S.P., 2, 833, 620 (1958).
- 33) U.S.P., 2, 841, 470 (1958).
- 34) T. Shimizu, K. Hashimoto, H. Yanagida, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **83** 305 (1975).
- 35) M. Watanabe, *J. Solid State Chem.*, **36** 91 (1981).
- 36) P. Hoyer, *Langmuir*, **12** 1411 (1996).
- 37) P. Hoyer, *Adv. Mater.*, **8** 857 (1996).
- 38) K. S. Mayya, D. I. Gittins, A. M. Dibaj, F. Caruso, *Nano Lett.*, **1** 727 (2001).
- 39) J. H. Jung, H. Kobayashi, K. J. C. Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, *Chem. Mater.* **14** 1445 (2002).
- 40) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, **14** 3160 (1998).
- 41) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.*, **11** 1307 (1999).
- 42) Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng, H. T. Chiu, *Meter. Chem. Phys.*, **81** 39 (2003).
- 43) Y. X. Zhang, G. H. Li, X. Y. Jin, Y. Z.hang, L. D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **365** 300 (2003).
- 44) Z. Y. Yuan, J. F. Colomer, B. L. Su, *Chem. Phys. Lett.*, **363** 362 (2002).

- 45) Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. M. Peng, *Adv. Mater.*, **14** 1208 (2002).
- 46) R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **380** 577 (2003).
- 47) B. L. Wang, Q. Chen, R. H. Wang, L. M. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, **376** 726 (2003).
- 48) X. D. Meng, D. Z. Wang, J. H. Liu, S. Y. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, **39** 2163 (2004).
- 49) N. Masaki, S. Uchida, H. Yamane, T. Sato, *J. Mater. Sci.*, **35** 3307 (2000).
- 50) M. Tomiha, N. Masaki, S. Uchida, T. Sato, *J. Mater. Sci.*, **37** 1 (2002).
- 51) N. Masaki, S. Uchida, H. Yamane, T. Sato, *Chem. Mater.*, **14** 419 (2002).
- 52) C. Rauch, G. Strasser, K. Unterrainer, W. Boxleitner, K. Kempa, E. Gornik, *Physica E*, **2** 282 (1998).
- 53) K. Tennakone, I. R. M. Kottegoda, L. A. A. D. Silva, V. P. S. Perera, *Semicond. Sci. Technol.*, **14** 975 (1999).
- 54) K. Tennakone, P. V. V. Jayaweera, *Superlattices and Microstructures*, **33** 23 (2003).
- 55) 池森忠三郎, 住谷光圀, "特殊機能色素 -技術と市場-", (株)シーエムシー (1986).
- 56) 市村國宏, "クロミック材料の開発", (株)シーエムシー(2000).
- 57) R. Cinnsealach, G. Boschloo, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **55** 215 (1998).
- 58) R. Cinnsealach, G. Boschloo, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **57** 107 (1999).
- 59) T. Kawata, M. Yamamoto, M. Yamane, M. Tajima, T. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14** 725 (1975).
- 60) R. J. Mortimer, *Electrochem. Acta*, **44** 2971 (1999).

第2章 酸化チタンナノワイヤーの水熱合成

第1節 酸化チタンナノワイヤーの調製条件の検討

1. 緒言

長い繊維状の構造を持つ化合物として、チタン酸アルカリ金属塩の合成が古くより行なわれてきた¹⁻³⁾。これらは量論比の酸化チタンとアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩とを混合し、高温下で長時間の反応を必要とする熔融塩法により行なわれてきた。このときの生成物は白色の固体として得られ、 TiO_5 または TiO_6 多面体の稜線、あるいは頂点共有による連鎖が層面を形成し、アルカリ金属原子が層間を占有する結晶構造が示される。また、このようなチタン酸アルカリ金属塩は水中、あるいは酸性溶液中においてアルカリ金属がプロトンに置換されると同時に、層面に沿って剥離し、ロッド状あるいは繊維状となることが知られている⁴⁻⁶⁾。こうした研究は古くより盛んに行われてきたが、いわゆるトップ-ダウン方式により微細化された繊維ではおよそ、長さ、直径ともに数マイクロオーダーとなり、アスペクト比も低い繊維が主であった。

近年、さらに微細かつユニークな構造を持つ機能性ナノサイズ酸化チタンの合成反応として、酸化チタンを高濃度の NaOH 水溶液中で加熱する水熱反応による酸化チタンナノチューブの合成が発表された^{7,8)}。このときの生成物は直径が 10 nm、一方で長さは 100 nm 以上にも及ぶ繊維状の形態をもつチタン酸塩を得ることができる。特筆すべきはその大きさのみならず、繊維の内部にさらに 8 nm ほどの中空状構造を持つことであり、この空間を反応場として利用する触媒なども提案されている。また、わずかな反応条件の違いにより、ナノオーダーのシート状、ロッド状、ワイヤー状となり、組成についても様々なチタン酸として報告されている⁹⁻¹⁵⁾。これらは前述の熔融塩法の生成物に比べ、いわゆるボトム-アップ方式となり、反応液中において分子単位での再配置により構築されるため、微細かつチタン酸化合物の自形がより強く反映された形状となる。

一方、これらに対し、 KOH 水溶液を用いた金属チタンの酸化処理、酸化チタンからのチタン酸合成に関する研究の過程において、酸化チタンナノワイヤーが生成することを見出した¹⁶⁻¹⁸⁾。第1章で示したように、この反応における生成物の濃度-温度相図中では、生成物是非晶質相を示していたが、個々が長繊維状の構造を持ち、広大な表面積を獲得することが明らかとなった。本章では

この反応により得られた酸化チタンナノワイヤーを光機能電極の電極材料とするため、微細かつ高表面積のナノワイヤーを合成することのできる反応条件の選定を目的とした。そこで、KOH を用いたナノ粒子酸化チタンの水熱処理において、各調製条件と生成物への影響について検討した。

2. 実験

酸化チタンナノワイヤーはナノ粒子二酸化チタン粉末を出発原料とし、高濃度の KOH 水溶液において加熱するアルカリ水熱処理を行うことにより調製した。この調製工程を示したフローシートを Fig. 2.1.1 に示した。代表的な調製条件、作業工程は以下のとおりである。まず、TiO 源となるナノ粒子酸化チタン 0.2 g を 10 ml の 17 mol/kg-H₂O KOH 水溶液とともにテフロン製遠沈管中へ封入した。これをさらに耐圧ガラス容器中に密閉し、ドライオーブン中で 110 °C を 20 時間保持して水熱処理を行った。反応の終了後、生成物から余剰のアルカリ金属イオンを除去する目的で 1 M HCl 水溶液により中和した後、イオン交換水による洗浄と遠心分離を繰り返した。こうして十分に白色の沈殿を洗浄した後、凍結乾燥器により乾燥して粉末状の試料を得た。本実験に使用した試薬について次に示す。なお、調製の過程で使用する水はすべてイオン交換水を用いた。

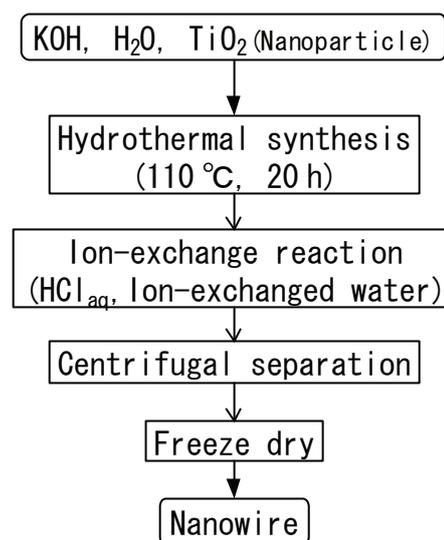


Fig. 2.1.1. The flow sheet of the hydrothermal synthesis.

| | |
|------------|------------------|
| ナノ粒子二酸化チタン | P25, 日本アエロジル(株) |
| 水酸化カリウム | 86.0 %, 関東化学(株) |
| 塩酸 | 35 %水溶液, 和光純薬(株) |

アルカリ水熱合成により調製した酸化チタンナノワイヤーは窒素ガス吸着測定により BET 比表面積を求めた。また、粉末 X 線回折 (XRD) による結晶構造の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察などを行った。この章において酸化チタンナノワイヤーの調製

および各種特性の評価に使用した機器については以下のとおりである。

| | |
|----------|--|
| 超音波分散装置 | VC130, Sonic & Materials INC. |
| 遠心分離機 | H-103N, (株)コクサン |
| 凍結乾燥機 | FD-5N, 東京理化工機(株) |
| 比表面積測定装置 | NOVA-1000-TS, Quantachrome Instruments |
| X線回折装置 | XD-D1 (Cu-K α :40 kV, 20mA), (株)島津製作所 |
| 走査型電子顕微鏡 | JSM-7400F, (株)日本電子 |
| 透過型電子顕微鏡 | JEM-2000 EX II, (株)日本電子 |

3. 酸化チタンナノワイヤーの観察

3. 1 酸化チタンナノワイヤーの形状

17 mol/kg-H₂O KOH 水溶液と酸化チタンナノ粒子とのアルカリ水熱処理 (110 °C, 20 h) を行ない、得られた生成物について形状を観察した。Fig. 2.1.2 に 3 万倍の SEM 画像 (a)、および 10 万倍の TEM 画像 (b) を示す。生成物は数 μm の粒径となるかなり大きな二次粒子を形成していたが、倍率を上げて観察すると、その内部では多数の繊維状の生成物が密集して得られていることが分かる。また、試料中の広範囲について観察したが、原料とした球状のナノ粒子は全く見られず、全てナノワイヤーへと変換されたことが示された。

これらの生成物について個々の形状は、直径が 5 ~ 10 nm となり、NaOH 水溶液を用いた水熱処理のような中空状の構造は持っていない。また長さについては、ナノワイヤーの末端に当たる部分が散見されるが、観察範囲内ではその反対側の末端にあたる部分を辿ることができなかった。先に述べたとおり、水熱合成の生成物は凝集粒子となり、その内部ではナノワイヤーが複雑に絡み合っているものの、ウレタンスポンジや海綿のようにランダムに結合しているわけではない。1 本のナノワイヤーは少なくとも数百 nm、あるいは数 μm にも及ぶ非常に長い単繊維となっていることが分かる。

一方、高倍率の TEM 画像では、個々のナノワイヤーの中には繊維の長軸方向に沿った層状構造が存在することが確認された。このときの層間隔は一定せず、0.75 ~ 0.80 nm として繰り返される。また、この層状構造はナノワイヤーに沿って続くことから、層面の特定方向への結晶成長がこのようなナノワイヤーの形成を催していることが分かる。

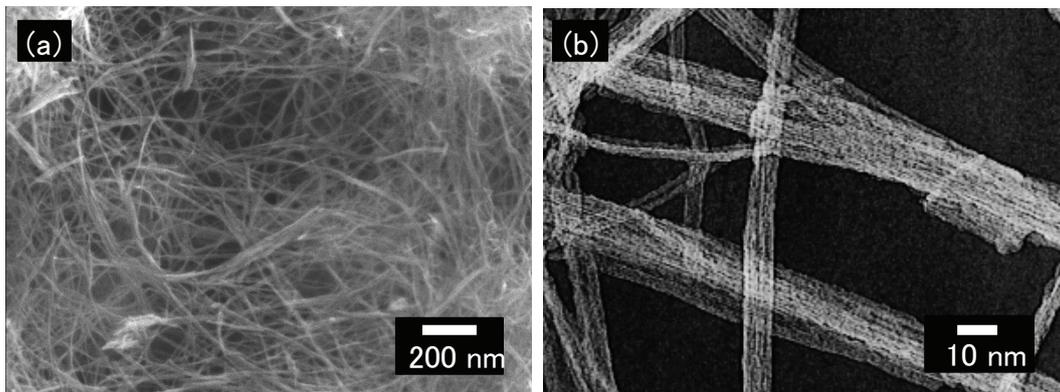


Fig. 2.1.3.1 (a) SEM image and (b) TEM image of the titania nanowire prepared in KOH solution (17 mol/kg-H₂O) at 110°C, 20h.

3. 2 酸化チタンナノワイヤーの結晶構造

TEMにより観察された層状構造について、このとき同時に得られた電子線回折を Fig. 2.1.3 に示す。このときの回折パターンはスポット状ではなく、同心円状として現れた。これにより観察を行なった試料がナノワイヤー内の狭い範囲内でも単結晶でなく、多結晶体となっていることが分かる。また、それぞれのリングは中心からの距離により、内側から順に 6.5, 3.2, 2.3 Åの面間隔を持つ結晶格子に由来することが示される。これらの面間隔を ICDD データ (13-448) と照合すると、それぞれ二チタン酸カリウム・K₂Ti₂O₅の(001), (002), (311)に近いことが確認された¹⁹⁾。

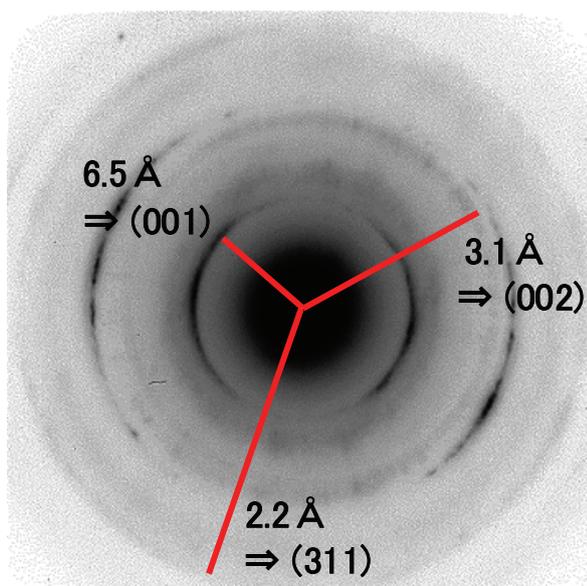


Fig. 2.1.3. The electron diffraction pattern of titania nanowire prepared in 17 mol/kg-H₂O KOH solution at 110°C, 20h.

また、これまでに水熱処理によるチタン酸の合成に関する研究において、この条件下の水熱処理の生成物を焼成することで $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ となることが示されている¹⁷⁾。そのため酸化チタンナノワイヤーは $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ の前駆体として、水熱処理の段階でこれに近い結晶構造をとると考えられる。一方、同じく水熱処理により得られるナノチューブやナノシート等について、生成物は $\text{M}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{M}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Na}, \text{K}$) などとして様々なチタン酸が提示されている¹²⁻¹⁵⁾。これらは組成が異なるが、いずれもチタン酸塩に由来する層状構造を有しており、組成の違いはイオン交換反応の程度の差により示されている。酸化チタンナノワイヤーのより詳細な組成については第2節にて検討する。

酸化チタンナノワイヤーの結晶構造について、粉末 XRD による分析を行った。Fig. 2.1.4 に 17 mol/kg- H_2O KOH 水溶液中、110 °C、20 h の下で調製した酸化チタンナノワイヤー、および原料として用いたナノ粒子二酸化チタン (P25) の XRD パターンを示す。また、図中には比較のためアナターゼ相、およびルチル相の回折パターンも併せて示した。原料とした酸化チタン試料では、アナターゼ相とルチル相との混合相として示されている。また、ピーク強度から結晶性が高いことがわかる。これは P25 が四塩化チタンを気相中で高温の加熱分解により合成されているためである。一方、これを出発原料として調製した酸化チタンナノワイヤーでは、ピークが見られない非晶質相となっていることが示された。原料由来のルチル相のピークがわずかに残されているが、その他にナノワイヤーの結晶構造としては新たなピークは生じていない。酸化チタンナノワイヤーでは、前述の Fig. 2.1.2(b) の TEM 画像において、層状の結晶構造が明瞭に観察されていた。また、電子線回折ではナノワイヤーが $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ の前駆体として、これに近い結晶構造を持つことが示唆されている。にもかかわらず、XRD ではこの層状結晶に起因するピークは何一つ観察されなかった。XRD ではバルクの試料についての観察を行なっているため、結晶構造は試料全体の平均的な結果として観察される。しかし、ナノワイヤーでは個々が非常に微細であるため、また、TEM において層間距離のばらつきが大きいことから非晶質として示されたと考えられる。

また、酸化チタンナノワイヤー中ではルチル相のメインピークがわずかに残されている。これは高濃度のアルカリ溶液を用いた水熱処理では、原料中に含まれるアナターゼ相がルチル相よりも選択的に反応溶液中で溶解・再析出することでチタン酸へと置換されるためとして説明される。

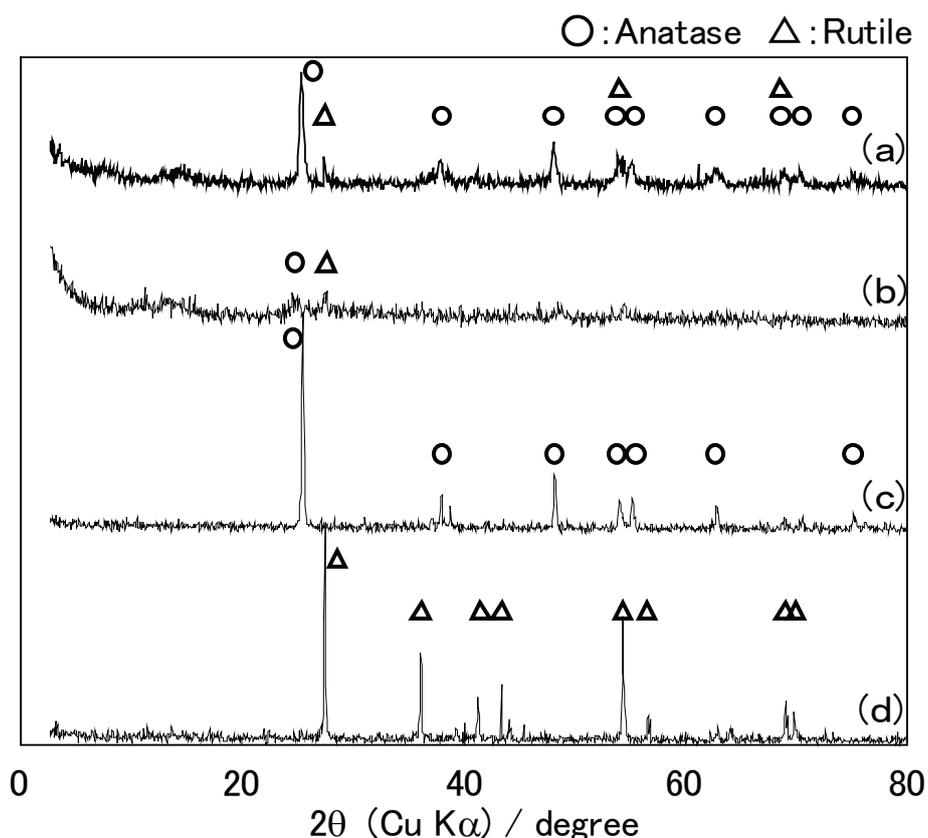


Fig. 2.1.4. A XRD patterns of (a) P25, (b) Nanowire (17 mol/kg-H₂O KOH, 110°C, 20 h), (c) Anatase, and (d) Rutile

3. 3 酸化チタンナノワイヤーの比表面積

水熱合成により得られたナノワイヤーの形状が均一であると仮定すると、その直径と長さにより比表面積が決定される。このときのナノワイヤーの半径を[r]、長さを[L]の円柱状と仮定し、また酸化チタンの密度を[ρ]と置く。これらにより、理論上の比表面積は次式のように算出することができる。

$$\text{Specific surface area (TNW)} = \frac{(2\pi r^2 \times 2) + (2\pi r \times L)}{\pi r^2 \times L \times \rho} = \frac{2\pi r(2r + L)}{\pi r^2 L \rho} = \frac{2(2r + L)}{rL \rho}$$

このとき、ナノワイヤーの全長は直径に比べて十分に長く、[r/L→0]と近似することができる。従って、比表面積は次式のように簡略化することができる。

$$\text{Specific surface area (TNW)} = \frac{2(2r+L)}{rL\rho} \doteq \frac{2}{r\rho} = \frac{4}{d\rho} \quad (\because \frac{r}{L} \rightarrow 0)$$

一方、球状粒子の比表面積は次式となる。

$$\text{Specific surface area (Particle)} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{r\rho}$$

酸化チタンの密度を $3.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (アナターゼ相) とし、前述の SEM および TEM 画像よりナノワイヤーの直径をおよそ 10 nm とすると、ナノワイヤーの比表面積はおよそ $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ となる。このとき、ただ比表面積の大きな酸化チタンを得ようとするならば、ワイヤー形状よりも球状として粒径を小さくする方がより比表面積は大きくなる。粒径 10 nm の球状粒子では約 $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ として、計算上はワイヤー形状の 1.5 倍の比表面積を与えることになる。このときのナノ粒子、およびナノワイヤーの直径と比表面積の理論値を Fig. 2.1.5 に示す。このとき、両者ともわずかに粒径が小さくなるだけで、その比表面積は指数関数的に増大することが示されている。そのため、粒径が同じ場合にはナノ粒子の方がナノワイヤーよりも比表面積は大きい、水熱合成により得られる酸化チタンナノワイヤーの直径が原料としたナノ粒子より小さくなることで、ナノ粒子よりも高い比表面積を得られるようになる。

また、実際の酸化チタンナノワイヤーについて窒素ガス吸着による BET 比表面積を求めると、 $17 \text{ mol/kg}\cdot\text{H}_2\text{O}$ KOH, $110 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 h の下では平均 $370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ となり、理論値よりもかなり高い表面積が得られることが分かった。これは原料とした球状ナノ粒子 (P25, 平均粒径 21 nm , 比表面積 $50.0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) の 7 倍以上、また、ワイヤー径と同じ 10 nm の粒径を持つ球状の粒子よりも広い表面積を獲得していることになる。酸化チタンナノワイヤーの TEM 観察では、層状の結晶構造を持つことが確認されている。BET 表面積では窒素分子が侵入・吸着することができる細孔がある場合、それも表面として計上されるため、これらの層間も表面として活用できることを示唆している。酸化チタンナノワイヤーはこのように広い表面積を持つことから、触媒や触媒担体として広大な反応面を与えるのみならず、多様な化学物質を層間に吸着させるモレキュラーシーブとしても期待できる。

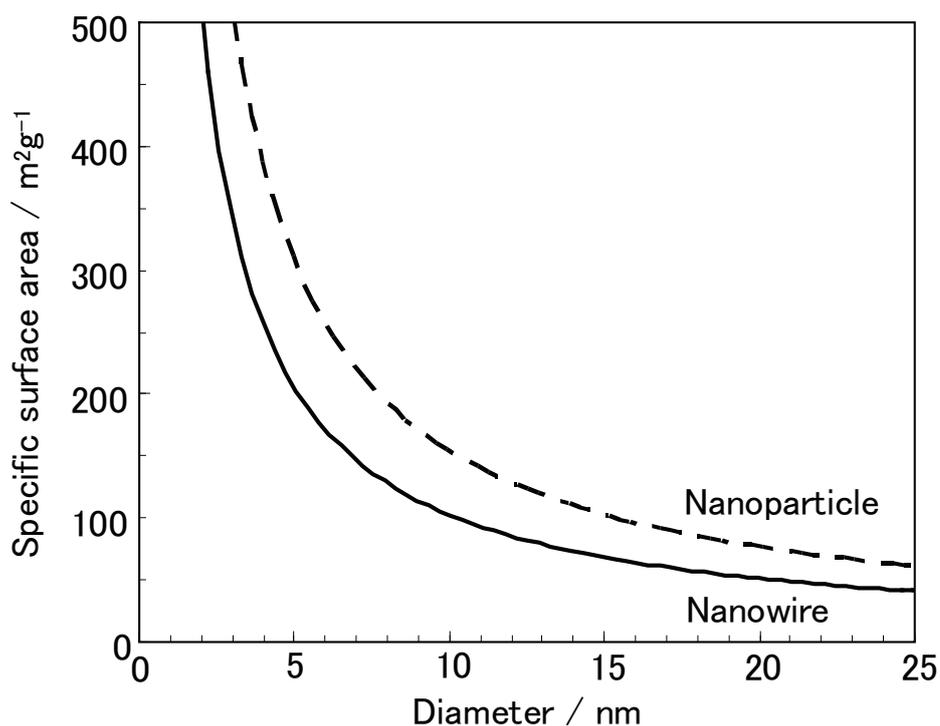


Fig. 2.1.5. Ideal specific surface area of titania nanowire and nanoparticle.

4. 酸化チタンナノワイヤーの高表面積化

本研究では、調製した酸化チタンナノワイヤーは色素増感太陽電池を初めとする光電極への応用を目的としている。このとき、光電変換効率の向上のために酸化チタンナノワイヤーは比表面積を大きく取り、増感剤となる色素を電極上に可能な限り大量に担持する必要がある。そこで、以下では比表面積に主眼を置き、酸化チタンナノワイヤーの調製条件について評価した。

4. 1 反応時間の影響

前駆体の酸化チタン粉末と KOH 水溶液の固液比、および反応温度を一定とし、反応時間を 0~45 h としたときの生成物の比表面積、形状、結晶構造について時間を追って変化を検討した。このときの反応時間と比表面積との関係を Fig. 2.1.6、および Table 2.1.1 に示す。生成物の比表面積は反応時間に伴って増加するが、10 時間以上の試料では約 370 m²g⁻¹ としてほぼ一定となった。

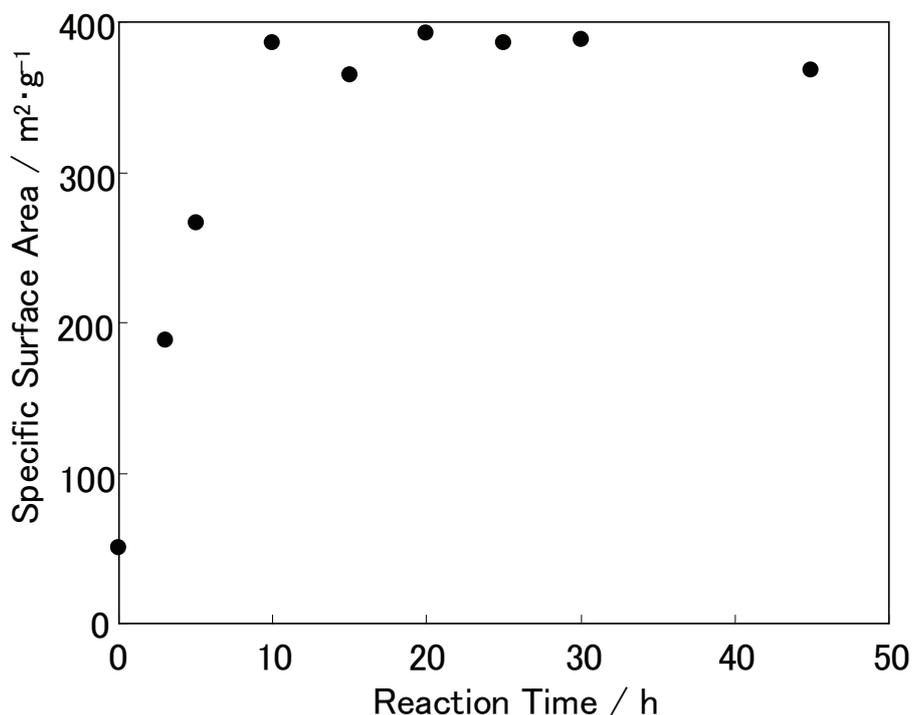


Fig. 2.1.6. Specific surface areas of titania nanowires prepared at several reaction times. (17 mol/kg-H₂O KOH, 110°C)

Table 2.1.1. Specific surface areas of titania nanowires prepared at several reaction times.

| Reaction Time / h | 0 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 45 |
|--|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Specific Surface Area / m ² ·g ⁻¹ | 50 | 188 | 266 | 386 | 364 | 392 | 386 | 389 | 368 |

Fig. 2.1.7 には原料の酸化チタン粉末、および水熱合成の反応時間を 3, 5, 10, 20, 45 h としたときの生成物の SEM 画像を示した。反応時間が 3, 5 h および 10 h の試料中ではナノワイヤーの生成と共に、原料とした球状粒子も残留していることが確認される。その割合が時間とともに減少していることから、これが比表面積が低い原因と分かる。一方、反応時間を 20 h としたときの生成物は全てナノワイヤーのみとなり、さらに反応時間を 45 h として十分に長くした場合にも、それ以上の形状の変化は見られなかった。

ナノワイヤーの形状に関して時間を追って比較すると、長さについてはいずれの試料も凝集しているために十分な比較ができないが、反応時間が短い場合にも数百 nm から数 μm に及ぶ十分な長さを有している。ワイヤー径についても、反応時間によらずどの試料中でも 5~10 nm となっていた。以上のことか

ら、酸化チタンはアルカリ水溶液中において、球状粒子からナノワイヤーへと次第に置換され、反応開始から 20 h までに完全にナノワイヤーへと置き換わることが分かる。また、結晶形が大きく成長することも無いため、酸化チタンナノワイヤーが安定相であることを示している。

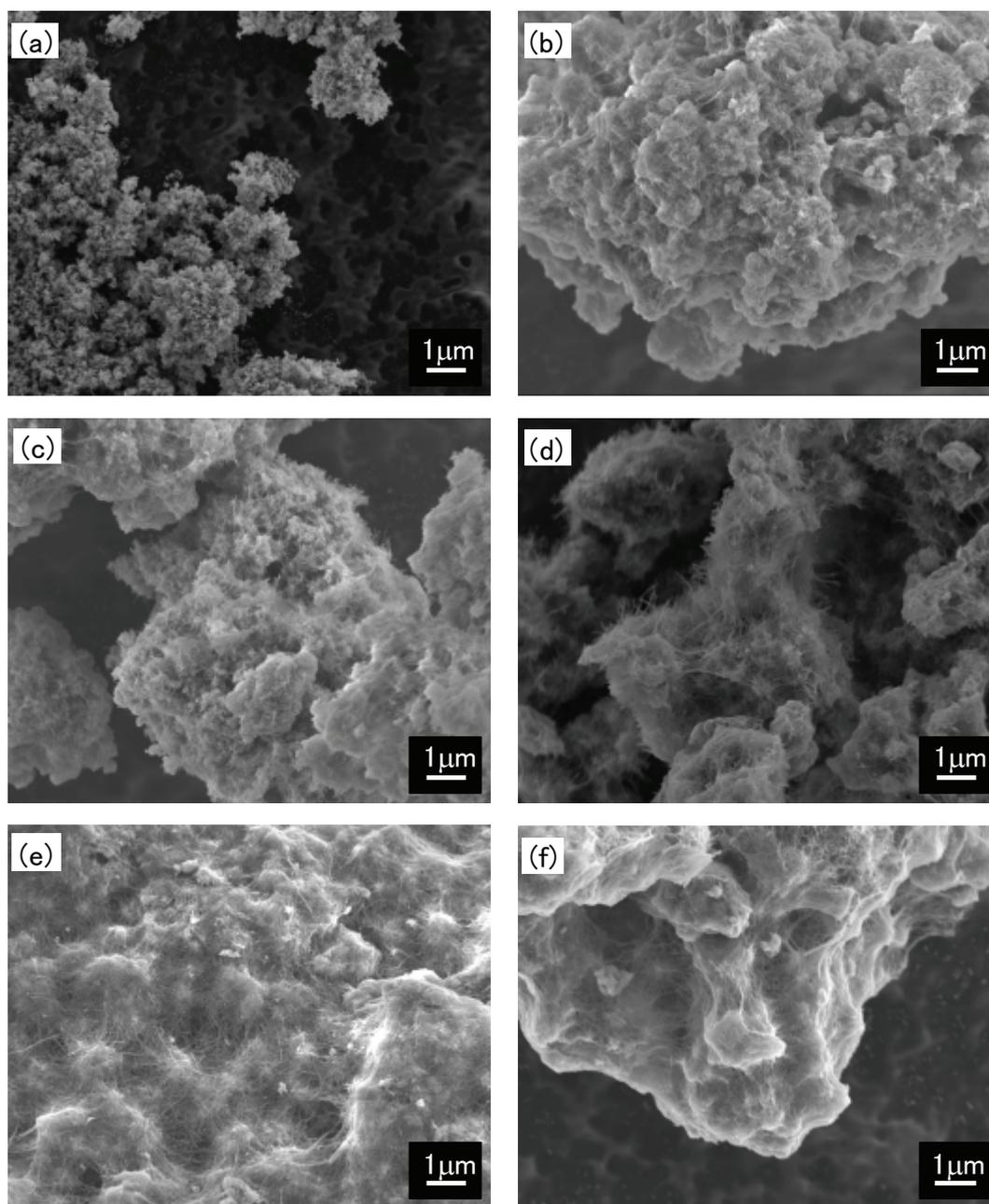


Fig. 2.1.7. SEM images of titania nanowires prepared at several reaction times. (a) 0 h (P25) (b) 3 h (c) 5 h (d) 10 h (e) 20 h (f) 45 h. (17mol/kg-H₂O KOH, 110°C)

また、XRD による結晶構造の経時変化を Fig. 2.1.8 に示す。原料はアナターゼ相とルチル相の混合相であるが、反応時間の経過とともにこれらにのピークが次第に小さくなっていく。10 h 以上では、生成物はほぼ非晶質相となっていた。また、アナターゼ相のピークが先に小さくなり、反応時間を 45 h とした試料では、ルチル相のピークも低下している。従って、アナターゼ相、ルチル相ともに KOH 水溶液中で加熱するとナノワイヤーとなるが、ルチル相は非常に反応しにくいことが示される。

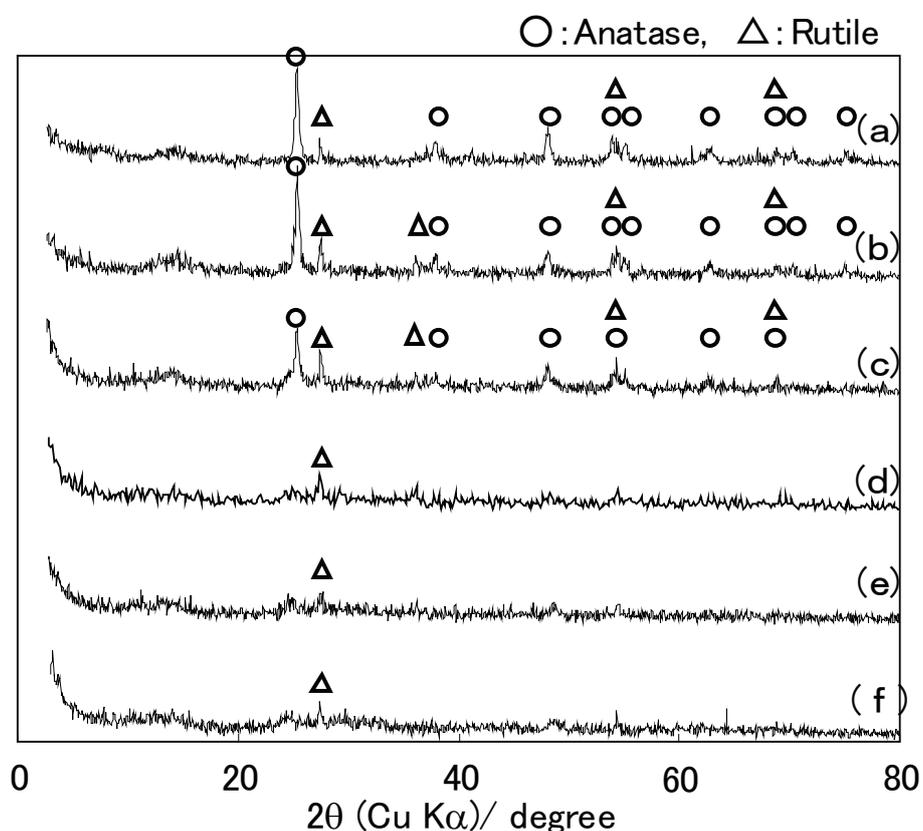


Fig. 2.1.8. XRD patterns of titania nanowires prepared by (a) 0 h (P25), (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 10 h, (e) 20 h, and (f) 45 h. (17mol/kg-H₂O KOH, 110°C)

アルカリ水熱処理において、前駆体酸化チタンの結晶構造の違いによる生成物への影響については Meng からも報告している¹⁵⁾。また、Zhang らは結晶内での原子間距離の違いから、アルカリ水熱処理中におけるナノチューブの形成機構を検討している^{20,21)}。これらによると、原料の結晶構造の違いによる反応性の違いは、結晶内の Ti-O 間の結合距離が原因と考えられる。

通常、Ti 原子は周囲に 6 個の O 原子が配位した八面体が単位ユニットとなる。隣り合う Ti 原子同士が O 原子を共有し、八面体の頂点や稜を共有する配置となっている。このユニットの配列、および大きさは結晶構造により異なり、一つの Ti 原子について六つある Ti - O 間の結合距離および結合角、すなわち結合エネルギーが異なる。アナターゼ相は Ti - O 間の距離が 1.934 Å の短い結合 4 本と 1.980 Å の長い結合 2 本から構成される²²⁾。高濃度の NaOH 水溶液中では、1.980 Å の Ti - O - Ti 結合に対して OH⁻ が割り込み、TiO₆ 八面体を単離すると Zhang らは説明している。また、チタン酸 H₂Ti₃O₇ 中での単位格子は 4 本の稜線を共有した 3 列 2 段の TiO₆ 八面体が並んだ構造をとるが、八面体ユニット間の位置関係はアナターゼ相中と殆ど変わらない配置となる^{23,24)}。そのため、アナターゼ相中からは容易にチタン酸の積層構造を、また、加熱等による結晶化では容易にアナターゼ相が再構築されることになる。以上から、アルカリ水溶液中における酸化チタンの溶解再析出には Ti - O - Ti 結合の強度、TiO₆ 八面体の配列の違いが影響し、チタン酸と結晶構造に近いアナターゼ相の方がルチル相よりも容易に反応すると考えられる。

4. 2 反応温度の影響

次に、酸化チタン粉末と KOH 水溶液との固液比および反応時間を固定し、反応温度を 30~190 °Cとしたときの生成物の比表面積、形状、結晶構造を比較した。このときの反応温度と生成した酸化チタンナノワイヤーの比表面積との関係を Fig. 2.1.9 および Table 2.1.2 に示す。比表面積は温度の増加に伴って増加し、110~130 °Cで最大、また、これ以上の温度ではわずかに低下する傾向を示した

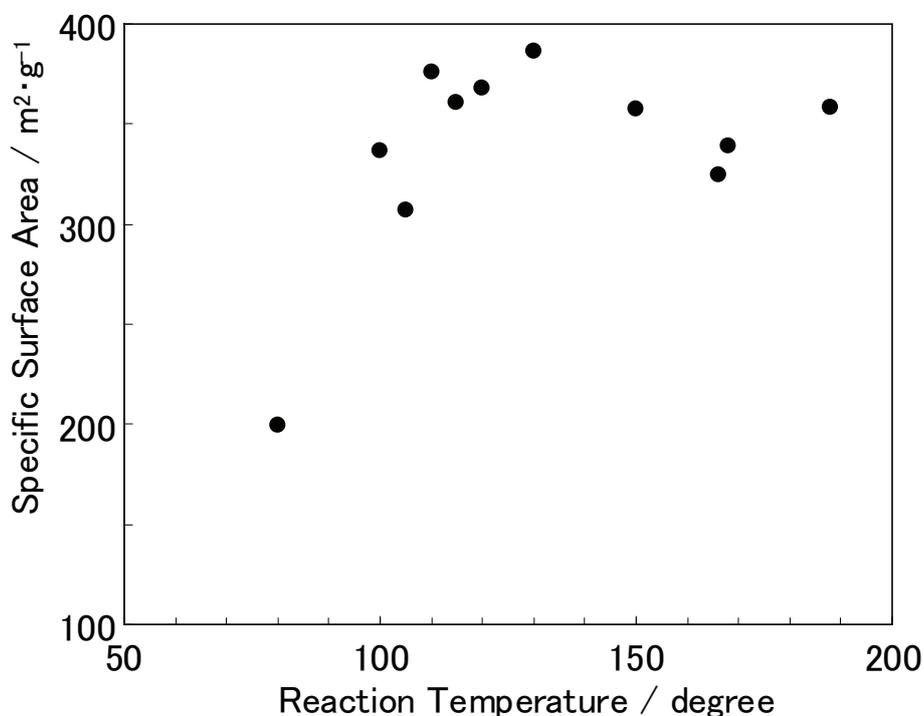


Fig. 2.1.9. Specific surface areas of titania nanowire prepared at several temperatures. (17 mol/kg-H₂O KOH, 20 h)

Table 2.1.2. Specific surface areas of titania nanowires prepared at several temperatures.

| Reaction Temperature / °C | 80 | 100 | 105 | 110 | 120 | 130 | 150 | 170 | 190 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Specific Surface Area / m ² ·g ⁻¹ | 200 | 336 | 307 | 376 | 368 | 386 | 357 | 339 | 358 |

Fig. 2.1.10 にアルカリ水熱処理の反応温度をそれぞれ 80, 100, 130, 190 °C としたときに生成した酸化チタンナノワイヤーの SEM 画像を示した。反応温度が 80 °C と低い場合、比表面積は増加していたものの、ワイヤー状の生成物よりナノ粒子が多く見られる。100 °C では、生成物がほぼナノワイヤーに置き換わっていることが確認された。反応温度を 130 °C 以上とした場合、原料粒子の残留は見られない一方で、比表面積の低下が示されていたにもかかわらず、ナノワイヤーの形状にほとんど変化は見られない。

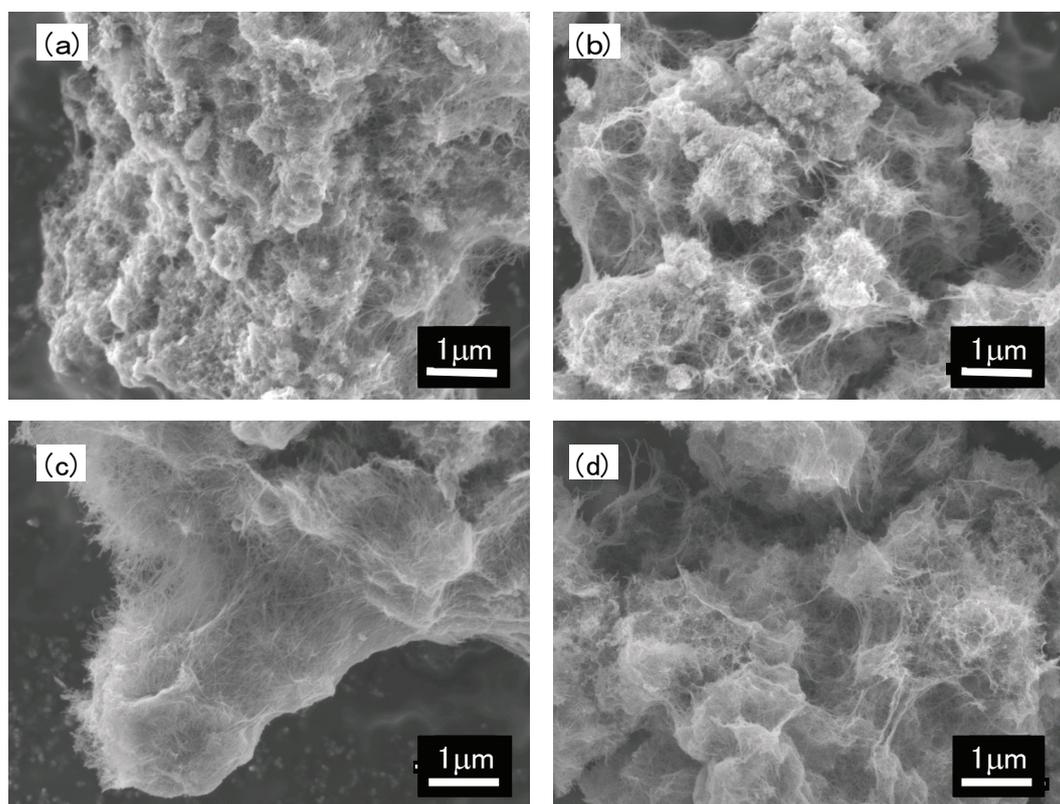


Fig. 2.1.10. SEM images of titania nanowires prepared at (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 130 °C and (d) 170 °C. (17 mol/kg-H₂O KOH, 20 h)

また、このときの生成物の XRD による結晶構造の分析を Fig. 2.1.11 に示す。反応温度を 80 °C とした場合、生成物中に原料の球状ナノ粒子が多数確認され、原料と同じアナターゼ相とルチル相とのピークがそのまま存在していた。反応温度が 100 °C 以上では、アナターゼ相は消失し、ルチル相のみが残されるようになっていく。ルチル相もさらに反応温度を上げていくとピーク強度が低下し、150 °C ではほぼ非晶質相となっている。従って、生成物を完全にナノワイヤーに置換するには、110 °C 以上の反応温度が必要であることが分かる。前述したように、アナターゼ相に比べてルチル相は高濃度アルカリ中でも安定であり、反応には高温が必要となっている。また、反応温度を 170 °C とした場合のナノワイヤーも、やはり非晶質となっていた。これらの生成物は層状の結晶構造を有していることが分かっているが、実際には層間距離は一定せず、ピークが非常にブロードで弱いため、判別が付けられない。

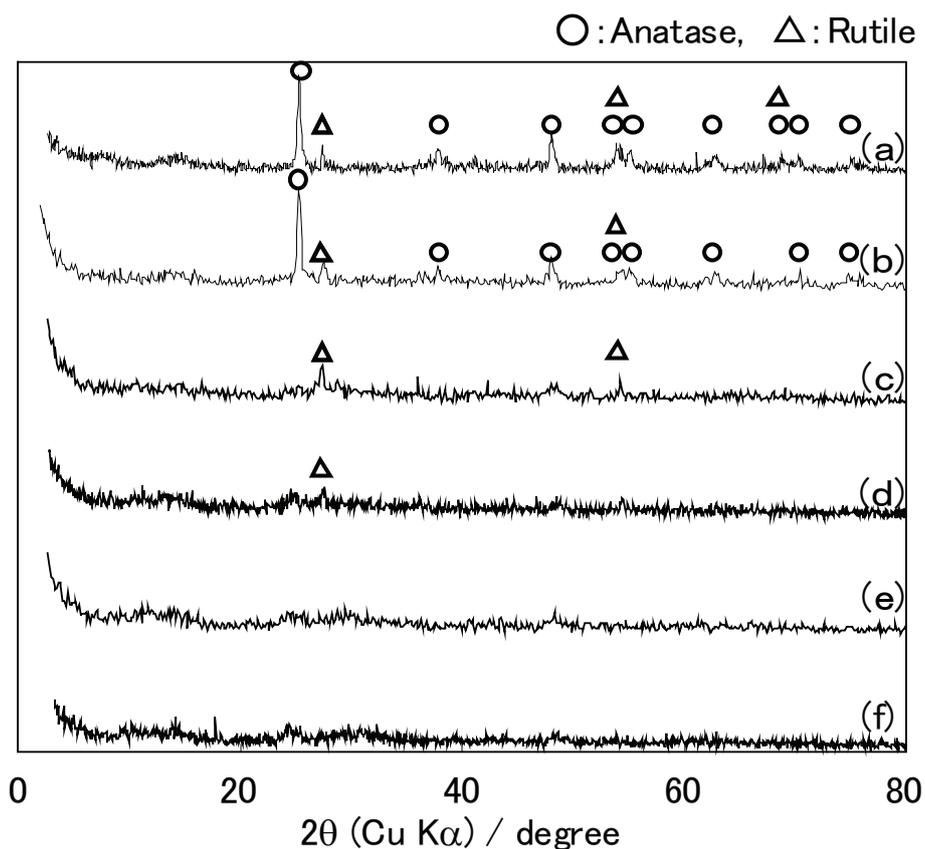


Fig. 2.1.11. XRD patterns of (a) P25 and titania nanowire prepared at (b) 80°C, (c) 100°C, (d) 110°C, (e) 150°C, (f) 170°C. (17 mol/kg-H₂O KOH, 20 h)

4. 3 アルカリ濃度の影響

続いて、反応温度および反応時間を 110°C、20 h で一定とし、KOH 水溶液の濃度を 13~35 mol/kg-H₂O の範囲において変化させ、ナノワイヤーへの影響について検討した。比表面積の測定結果を Fig. 2.1.12 および Table 2.1.3 に示す。生成するナノワイヤーの比表面積は 17 mol/kg-H₂O で最大となり、わずかに KOH 濃度が増えるだけで比表面積は大きく低下していた。

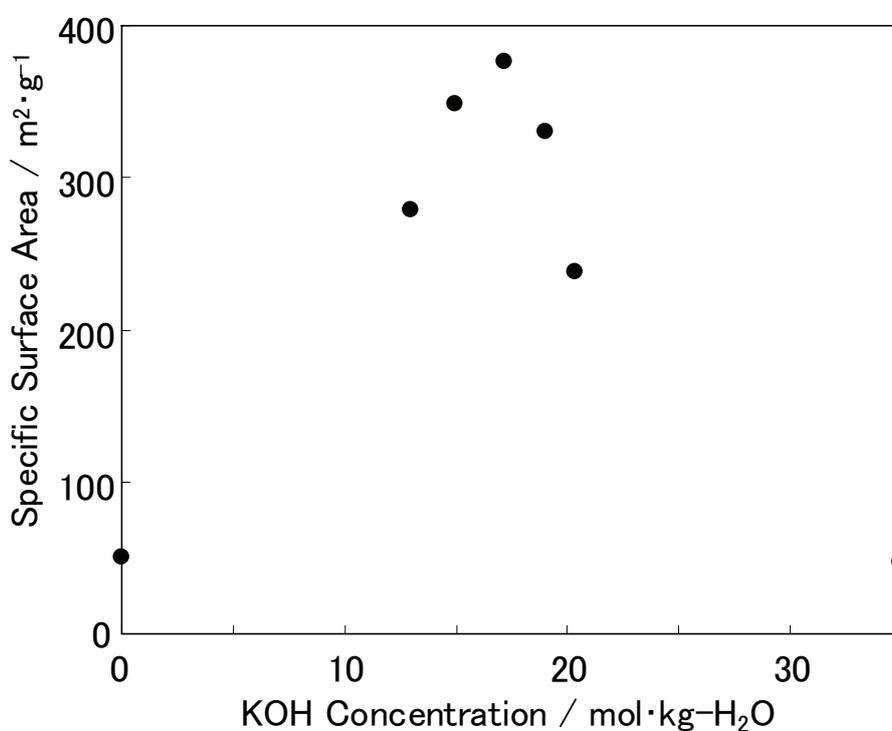


Fig. 2.1.12. Specific surface areas of titania nanowires prepared in KOH aqueous solution of different concentration. (20 h, 110°C)

Table 2.1.3. Specific surface areas of titania nanowires prepared in KOH aqueous solution of different concentration.

| KOH Concentration / mol·kg-H ₂ O | 0.0 | 13.0 | 14.3 | 17.2 | 19.0 | 20.3 | 34.9 |
|--|-----|------|------|------|------|------|------|
| Specific Surface Area / m ² ·g ⁻¹ | 50 | 279 | 349 | 376 | 330 | 238 | 45 |

Fig. 2.1.13に KOH 濃度を 13 mol/kg-H₂O および 20 mol/kg-H₂O としたときの生成物を示す。KOH 濃度が 13 mol/kg-H₂O のときの生成物は、17 mol/kg-H₂O での生成物 (Fig. 2.1.7-a) と同様に、二次粒子の表面を覆うナノワイヤーの形成が確認された (Fig. 2.1.13-a)。しかし、同じ試料を拡大して観察するとナノワイヤーの長さや直径が一定せず、均一に成長していない (Fig. 2.1.13-b)。また、原料粒子が未反応のまま残留していることも確認された。一方、KOH 水溶液濃度を 21 mol/kg-H₂O としたときの生成物 (Fig. 2.1.13-c) では、直径が 5~10 nm、全長が数 μm に及ぶナノワイヤーが生成していた。しかしながら、このときの生成物中では、ナノワイヤーの凝集による二次粒子とは明らかに異なる、層状構造を持つ数十~数百 nm の薄片状生成物も観察された (Fig. 2.1.13-d)。従って、水熱合成時の KOH 濃度による比表面積の低下は、KOH 濃度が低い場合には原料粒子の残留、およびナノワイヤーの形成不全が原因であると分かる。また、KOH 濃度が高い場合には、ナノワイヤーではない大きな層状生成物が形成されるため、比表面積の低下が示されることになる。

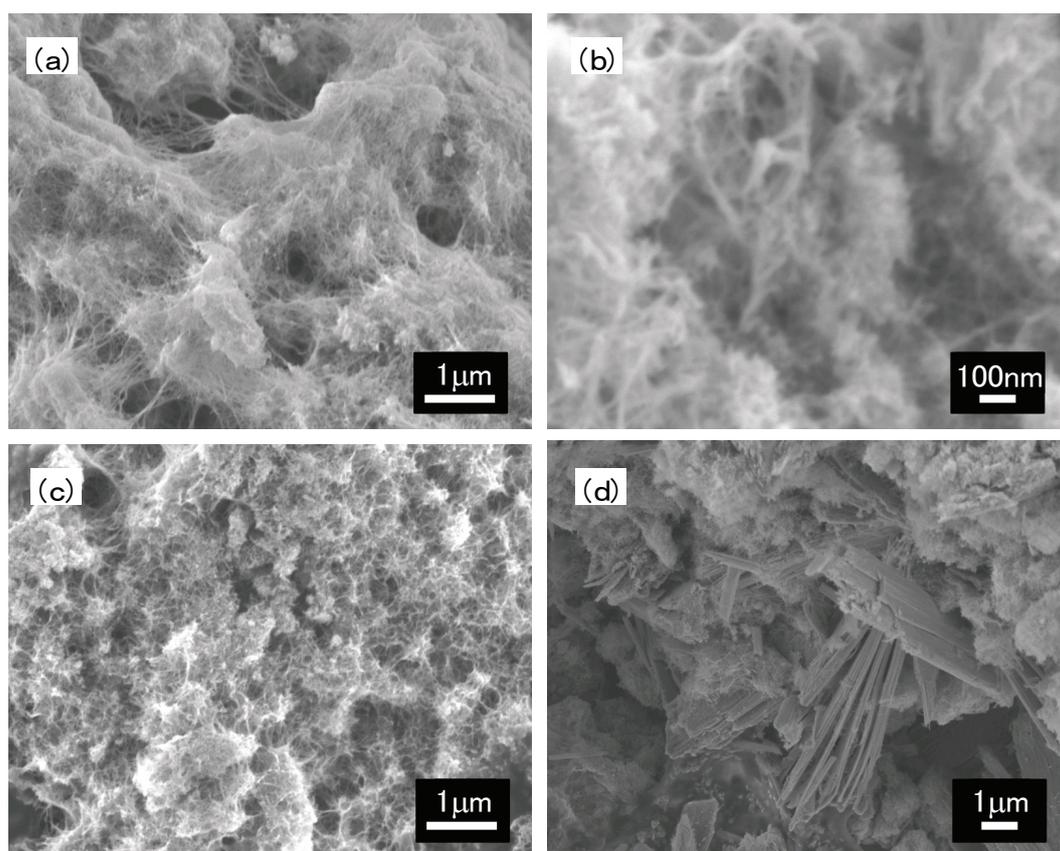


Fig. 2.1.13. SEM images of titania nanowires prepared in (a,b) 13 mol/kg-H₂O and (c,d) 21 mol/kg-H₂O KOH solutions. (20 h, 110°C)

このときの結晶構造について、XRD による分析結果を Fig. 2.1.14 に示す。KOH 濃度が 13 mol/kg-H₂O の場合、原料粒子の溶解が不十分であるため、前駆体に由来するアナターゼ相およびルチル相のピークが残されている。一方、KOH 濃度が 21 mol/kg-H₂O の場合には、層状構造を持つ巨大な粒子の生成が確認されたにもかかわらず、何のピークも見られない完全な非晶質相となっていた。

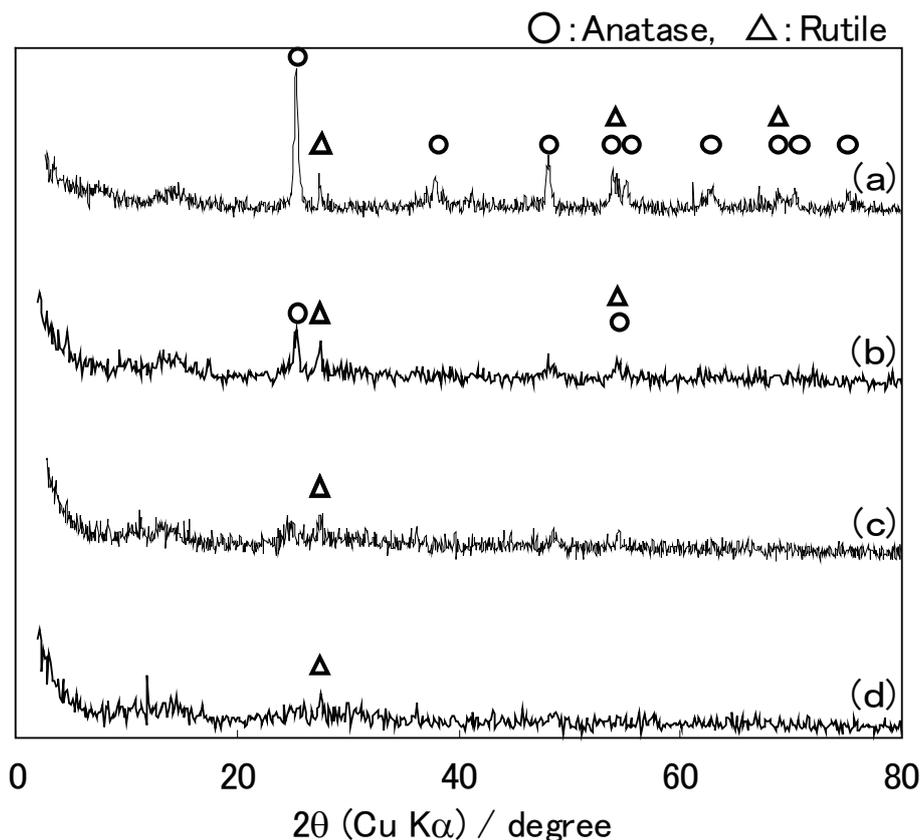


Fig. 2.1.14. XRD patterns of titania nanowire prepared in (a) 0 mol/kg-H₂O, (b) 13 mol/kg-H₂O, (c) 17 mol/kg-H₂O, and (d) 21 mol/kg-H₂O KOH solutions. (20 h, 110°C)

高温、高濃度のアルカリ水溶液を用いた酸化チタンの水熱処理では、生成物を焼成することによりチタン酸を得ている。このとき、水熱合成後の未焼成の生成物についても、KOH 濃度が 30 mol/kg-H₂O 以上、反応温度が 125 °C 以上の条件の下では、ロッド状の $\text{KTiO}_2(\text{OH})$ が生成することが示されている^{16,17}。また、本実験で行なった 21 mol/kg-H₂O、110 °C の水熱処理では、生成物は非晶質となっていたが、この生成条件に近い反応条件となっている。従って、生成物中に見られた層状構造を持つ薄片は、成長が不十分な $\text{KTiO}_2(\text{OH})$ であると

考えられる。結晶性は不十分であるが、高温、高濃度の KOH によりチタン酸の成長が促進されて大粒子となり、比表面積の低下に繋がったことが分かる。

4. 4 分散状態の影響

アルカリ水熱処理後、生成物は KOH 水溶液中で沈殿し、また SEM ではナノワイヤー同士が凝集して二次粒子の形成が見られた。反応溶液量と試料との不均衡が考えられることから、反応温度・反応時間を一定とし、KOH 水溶液へ加える酸化チタン粉末の量により固液比を変え、比表面積、形状、結晶構造の変化を検討した。Fig. 2.1.15 および Table 2.1.4 に固液比を変化させた時の酸化チタンナノワイヤーの比表面積を示す。その結果、比表面積は $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.02 \text{ wt}\%$ としたときに最大となった。

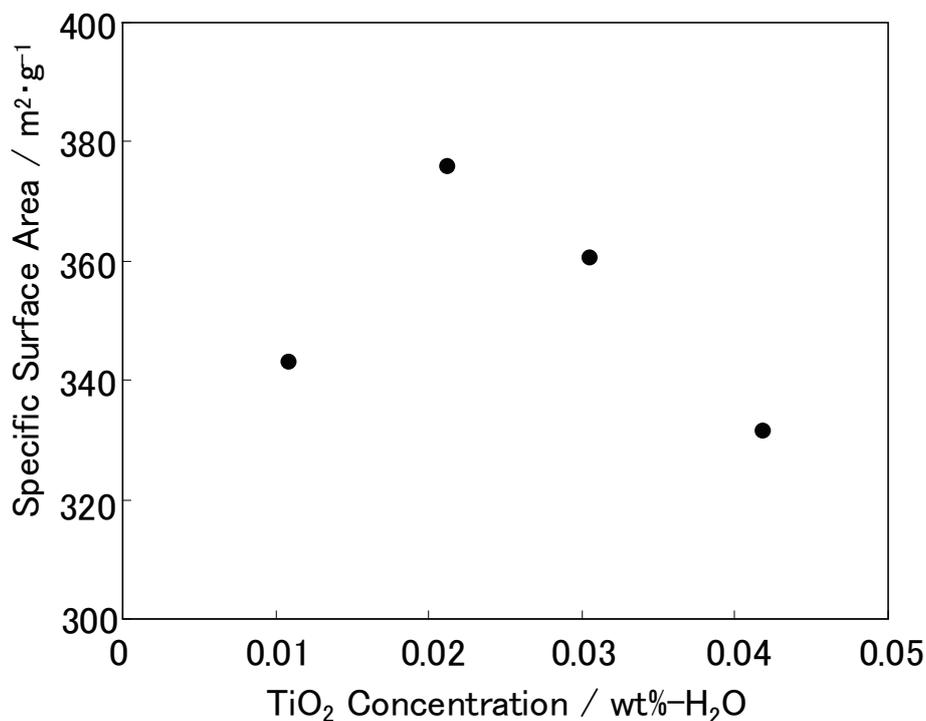


Fig. 2.1.15. Specific surface areas of titanias nanowire prepared at several $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ratios. (17 mol/kg- H_2O KOH, 20 h, 110°C)

Table 2.1.4. Specific surface areas of titania nanowires prepared at different $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ratios.

| TiO ₂ Concentration / wt%-H ₂ O | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
|--|------|------|------|------|
| Specific Surface Area / m ² ·g ⁻¹ | 343 | 376 | 361 | 331 |

Fig. 2.1.16 にこのときのナノワイヤーの SEM を示す。低倍率では、いずれの試料もナノワイヤーの凝集により二次粒子を形成し、 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が高いほど凝集粒子の粒径は大きくなっていた。また、高倍率で観察すると、各々のナノワイヤーの直径および長さに変化は見られないが、 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が高いほど粒子内は密に凝集していた。 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}=0.04$ wt%とした試料では、二次粒子内で緻密にナノワイヤーが張り巡らされるため、末端に当たる部分を辿ることができない。しかし、 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}=0.01$ wt%とした試料では、二次粒子の外周に向かってワイヤー末端が突き出している様子が観察された。反応時の液中では、原料酸化チタンの近傍での溶解再析出により、チタン酸への置換が進んでいる。元々の原料粒子が凝集している場合、その二次粒子内でナノワイヤーが成長するため、生成物が凝集すると考えられる。原料粒子の凝集密度がそのまま生成物へ反映され、 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が高い場合には緻密に凝集することで、一方、 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が低い場合には反応場内での原料濃度の不足によりナノワイヤーの比表面積が低下したと考えられる。

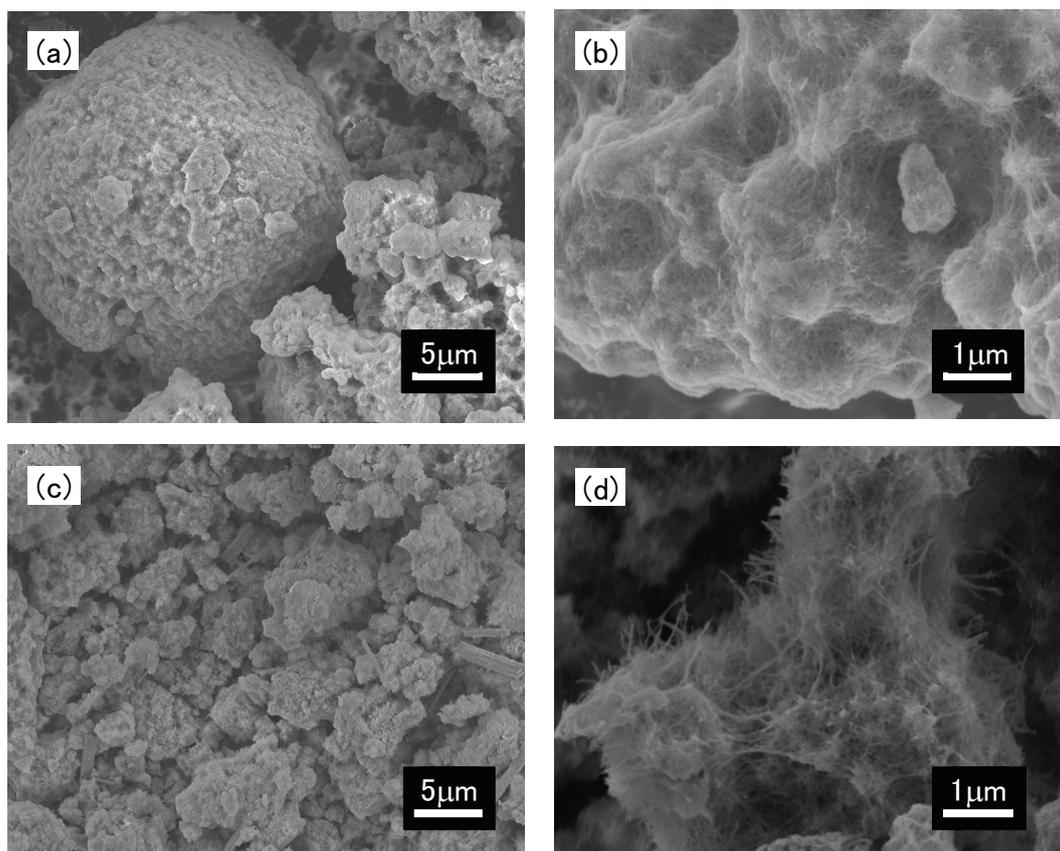


Fig. 2.1.16. SEM images of titania nanowires prepared at different $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ratios. (a,b) 0.04, (c,d) 0.01. (17 mol/kg- H_2O KOH, 20 h, 110°C)

Fig.2.1.17は $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比率を変化させたときの結晶構造の分析結果を示す。このとき、全ての試料は非晶質相となっていた。原料の酸化チタン量に対して、周囲には十分な量の KOH 水溶液が存在するため、 KOH 濃度を変化させた場合のような生成物組成の変化は無いことが分かる。

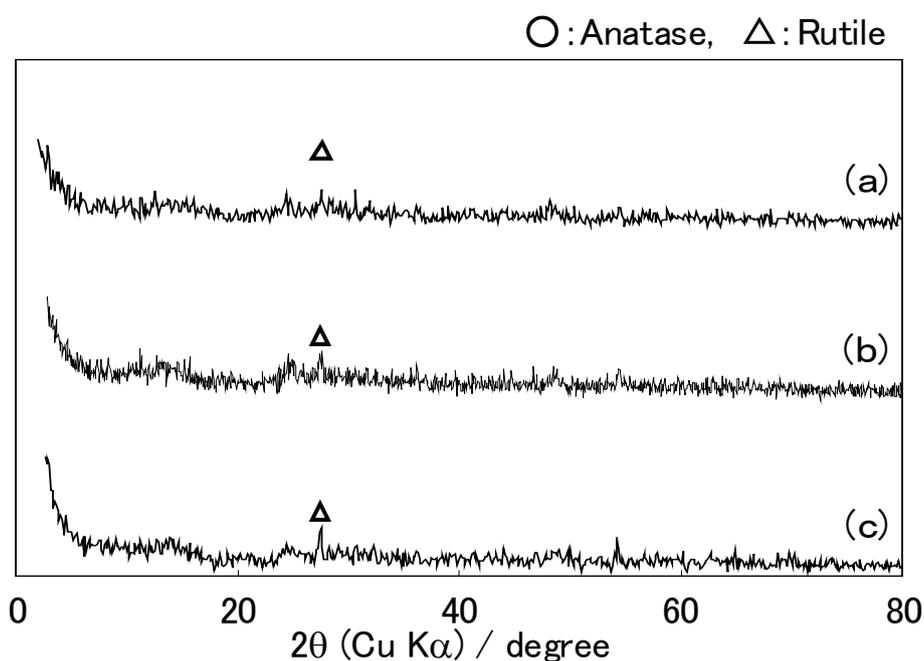


Fig. 2.1.17. XRD patterns of titania nanowires prepared at several $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ratios. (a) 0.01, (b) 0.02, (c) 0.04. (17 mol/kg- H_2O KOH , 20 h, 110°C)

$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比により原料粒子の凝集密度が変化し、生成するナノワイヤーの比表面積に影響することが示された。そこで、超音波ホモジナイザー(10 W, 1 h)により原料粒子を分散させた状態で水熱合成を行い、生成物への影響について検討した。また、原料粒子の分散性を高めるため、硝酸により酸性とした水溶液(1.0 M)中で分散し、その後に KOH を加えて水熱合成を行った場合についても検討した。

Fig.2.1.18 および Table 2.1.5 に $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比を変えた分散処理、および酸性液中での分散処理により得られた酸化チタンナノワイヤーの比表面積を示す。未分散の場合、 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}=0.02$ wt%のときに比表面積は最大となったが、分散処理を行う場合には $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}=0.005$ wt%のときに最大となっていた。また、未分散での生成物は容器内で沈殿し、反応に寄与しない溶媒体積が過剰にあるのに対し、分散処理を行った場合には生成物が膨潤するように容器内を満たしていた。 TiO_2 比率を 0.02 wt%とした場合、分散処理を行なった場合の方が比表面積は高くなった。また、 TiO_2 比率が 0.005 wt%のときに比表面積は最大となり、さらに酸性溶液中で分散させた場合には最大の $455 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ となった。

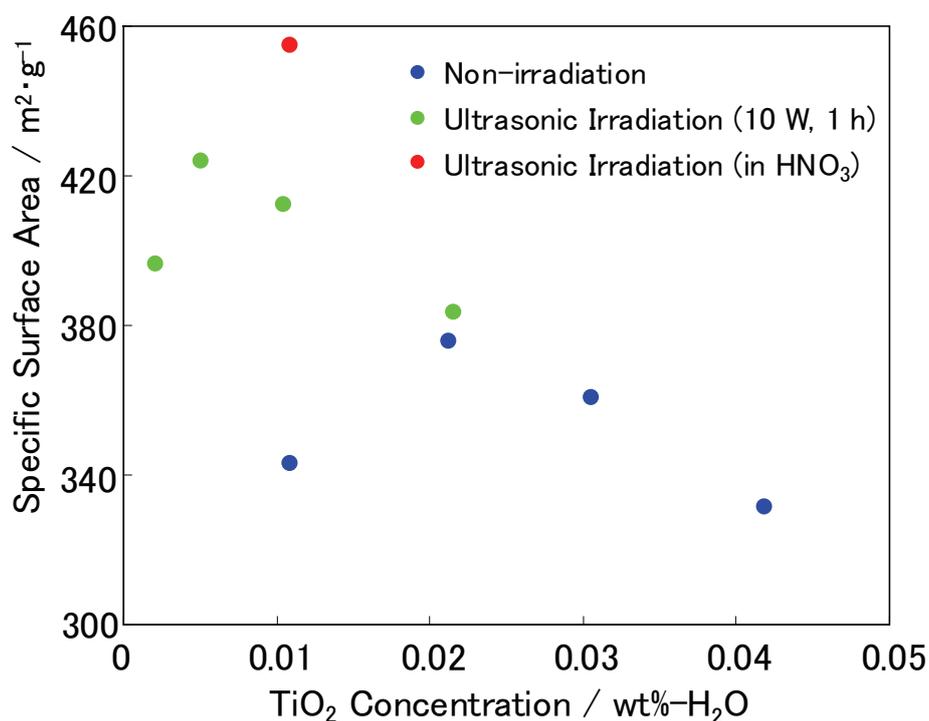


Fig. 2.1.18. Specific surface areas of titania nanowires prepared by ultrasonic irradiated hydrothermal treatment. (17 mol/kg-H₂O KOH, 20 h, 110°C)

Table 2.1.5. Specific surface areas of titania nanowires prepared by ultrasonic irradiated hydrothermal treatment.

| TiO ₂ Concentration | | 0.002 | 0.005 | 0.011 | 0.021 | 0.031 | 0.042 |
|--|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| /wt%-H ₂ O | | | | | | | |
| Specific Surface Area / m ² ·g ⁻¹ | Ultrasonic irradiation (10 W, 1h) | 396 | 424 | 412 | 383 | - | - |
| | Ultrasonic irradiation (10 W, 1h, in HNO ₃ aq) | - | - | 455 | - | - | - |
| | Non-irraditaion | - | - | 343 | 376 | 361 | 331 |

Fig.2.1.19 に TiO₂ 比率を 0.02 wt%として分散処理を行なったときの生成物の SEM 像を示す。このときの比表面積は未分散の場合より少し大きくなっている。Fig.2.1.16 に比べて二次粒子の粒径は小さく、また、二次粒子の表面から外部に突き出したナノワイヤーの存在が確認された。分散処理により原料粒子の凝集が解消され、反応スペースが確保されることでナノワイヤーが十分に発達して比表面積が増加、また、ナノワイヤーの生成後に凝集して二次粒子を形成したものと考えられる。

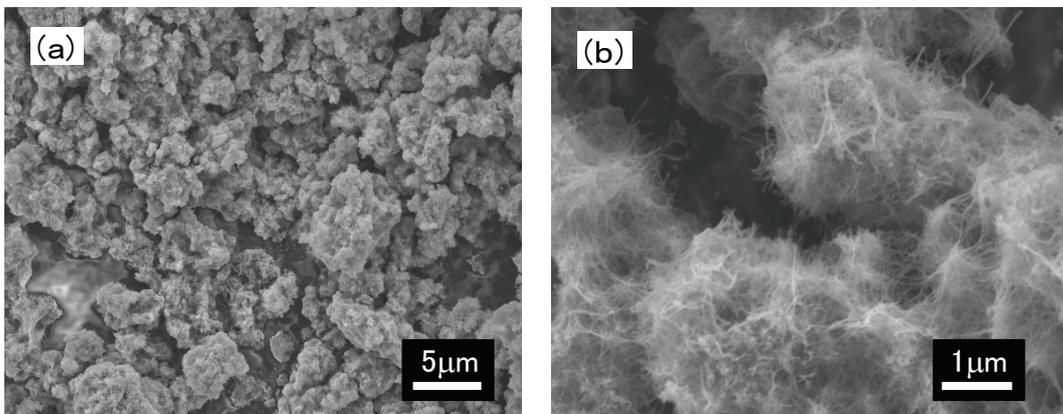


Fig. 2.1.19. SEM images of titania nanowires prepared by ultrasonic irradiated before the hydrothermal treatment. (17 mol/kg-H₂O KOH, 20 h, 110°C)

5. 結言

本節では KOH 水溶液を用いたナノ粒子酸化チタンのアルカリ水熱処理により、酸化チタンナノワイヤーを調製した。ナノワイヤーの高表面積化を目的として、調製条件を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

アルカリ水熱処理により得られる生成物は、直径 5~10 nm、長さ数百 nm~数 μm の繊維状となり、その比表面積は平均 $370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ に及んだ。また、長軸方向に平行な層状結晶を持つが、X 線回折では非晶質相として示された。

17 mol/kg- H_2O の KOH 水溶液を用い、110 $^\circ\text{C}$ で 20 時間加熱することで比表面積が最大となった。いずれかの反応条件が満たされなくともナノワイヤーは生成するが、原料の残留のために比表面積は低下した。一方、KOH を高濃度にした場合、粒径の大きな層状化合物を生じて比表面積が低下した。

生成したナノワイヤーは凝集するが、これは原料粒子が形成する二次粒子内でナノワイヤーが成長することによる。そこで、 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}=0.01 \text{ wt}\%$ として原料粒子の分散処理を行うことで、比表面積が最大の $455 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ となった

6. 参考文献

- 1) S. Anderson, A. D. Wadsley, *Nature*, **187** 499 (1960).
- 2) K. L. Berry, V. D. Aftandilian, W. W. Gilbert, E. P. H. Meibohm, H. S. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14** 231 (1960).
- 3) S. Anderson, A. D. Wadsley, *Acta. Chem. Scand.*, **15** 663 (1961).
- 4) Y. Fujiki, Y. Komatsu, N. Ohta, *Chem. Lett.*, 1023 (1980).
- 5) T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **85** 567 (1977).
- 6) T. Sasaki, Y. Fujiki, *J. Solid State Chem.*, **83** 45 (1989).
- 7) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, **14** 3160 (1998).
- 8) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.*, **11** 1307 (1999).
- 9) 42) Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng, H. T. Chiu, *Mater. Chem. Phys.*, **81** 39 (2003).
- 10) Y. X. Zhang, G. H. Li, X. Y. Jin, Y. Zhang, L. D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **365** 300 (2003).
- 11) Z. Y. Yuan, J. F. Colomer, B. L. Su, *Chem. Phys. Lett.*, **363** 362 (2002).
- 12) Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. M. Peng, *Adv. Mater.*, **14** 1208 (2002).
- 13) R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **380** 577 (2003).
- 14) B. L. Wang, Q. Chen, R. H. Wang, L. M. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, **376** 726 (2003).
- 15) X. D. Meng, D. Z. Wang, J. H. Liu, S. Y. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, **39** 2163 (2004).
- 16) N. Masaki, S. Uchida, H. Yamane, T. Sato, *J. Mater. Sci.*, **35** 3307 (2000).
- 17) M. Tomiha, N. Masaki, S. Uchida, T. Sato, *J. Mater. Sci.*, **37** 1 (2002).
- 18) N. Masaki, S. Uchida, H. Yamane, T. Sato, *Chem. Mater.*, **14** 419 (2002).
- 19) A. Kudo, T. Kondo, *J. Mater. Chem.*, **7** 777 (1997).
- 20) J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, *Dalton Trans.*, 3898 (2003).
- 21) S. Zhang, W. Li, Z. Jin, J. Yang, J. Zhang, Z. Du, Z. Zhang, *J. Solid State Chem.* **177** 1365 (2004).
- 22) S. D. Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, **51** 13023 (1995).
- 23) H. Y. Zhu, X. Gao, Y. Lan, D. Song, Y. Xi, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**

6730 (2005).

24) Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A. V. Garshev, J. Frantti, O. I. Lebedev, B. R. Churagulov, G. V. Tendeloo, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B*, **110** 4030 (1995).

第2章 酸化チタンナノワイヤーの水熱合成

第2節 酸化チタンナノワイヤーの結晶構造の検討

1. 緒言

前節では比表面積の拡大を目的とし、アルカリ水熱処理による酸化チタンナノワイヤーの調製条件を検討した。得られたナノワイヤーは直径 5~10 nm、長さ数 μm となり、原料の分散状態が比表面積に大きく影響していた。また、TEM による観察では、ナノワイヤーは長軸方向に沿った平行な層状構造を示し、電子回折により層状チタン酸化合物 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ に近い結晶構造を持つと考えられる。しかし、X 線回折では非晶質相となり、その詳細について正確な知見を得ることができなかった。

酸化チタンのアルカリ水熱処理による生成物は、焼成することでチタン酸カリウムを生成することが報告されている^{1,2)}。従って、酸化チタンナノワイヤーはその前駆体であり、チタン酸に近い結晶構造を持つと予測される。また、調製条件の検討において、KOH 濃度が高い場合には非晶質であるが、ナノワイヤーと異なる層状化合物の薄片を生成していた。これは固相法により合成されるチタン酸繊維とよく似た様相を示す³⁻⁵⁾。一方、NaOH を用いた水熱処理によるナノチューブの合成に関する一連の研究においても、生成物は $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($=\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{TiO}_2$, M: H, Na, K etc., $n=2\sim$) として示されるチタン酸塩やそのプロトン体、水和結晶として報告されている⁶⁻⁹⁾。以上のことから、酸化チタンナノワイヤーがチタン酸の誘導体であることが示唆される。

そこで、本節では水熱合成により得られたナノワイヤーについて、特に焼成処理を行なった場合について、詳細に組成や結晶構造の検討を行なった。また、固相法により調製した二チタン酸カリウムとの比較により、水熱合成生成物のチタン酸前駆体としての類似性について検証した。

2. 実験

酸化チタンナノワイヤーは 17 mol/kg- H_2O の KOH 水溶液中において、0.2 g のナノ粒子二酸化チタンを 110 °C で 20 時間加熱して調製した³⁾。これを 1.0 M 塩酸およびイオン交換水により洗浄し、凍結乾燥により粉末試料とした。

また、二チタン酸カリウムは溶融塩法により調製した。カリウム源として炭酸カリウム、酸化チタン源としてナノ粒子二酸化チタン (P25) を用いた。原料は混合比を $K_2CO_3:TiO_2=1:2$ (モル比) とし、少量の水を加えて乳鉢でよく混練した後、アルミナ坩堝中で 1100 °C で 12 時間加熱した。生成物は乳鉢で砕き、1.0 M 塩酸およびイオン交換水により洗浄した後、凍結乾燥により粉末試料とした。

このとき使用した試薬は以下の通りである。全ての水はイオン交換水を用いた。

| | |
|------------|--------------------|
| ナノ粒子二酸化チタン | P25, 日本アエロジル(株) |
| 水酸化カリウム | 86.0 %, 関東化学(株) |
| 炭酸カリウム | 無水物, 特級, 和光純薬工業(株) |
| 塩酸 | 35 %水溶液, 和光純薬(株) |

ナノワイヤーの組成、結晶構造の分析として、原子吸光による K 量の測定、示差熱-熱重量分析 (TG-DTA) を行なった。また、電気炉により 100~650 °C で 30 分間焼成した試料に対して粉末 X 線回折 (XRD)、拡散反射スペクトル、レーザーラマン分光により結晶構造を比較した。使用した機器の仕様は以下の通りである。

| | |
|-----------|---|
| 電気炉 | FT-101S, フルテック(株) |
| X 線回折装置 | XD-D1 (Cu-K α :40 kV, 20 mA), (株)島津製作所 |
| 熱分析装置 | THERMOFLEX TAS200, (株)リガク |
| 原子吸光分光光度計 | AA-6500S, (株)島津製作所 |
| 紫外可視分光光度計 | UV-2450, (株)島津製作所 |
| ラマン分光測定装置 | 500M, SPEX CO.LTD. |

3. 酸化チタンナノワイヤーの結晶構造

3. 1 洗浄処理による結晶構造への影響

酸化チタンナノワイヤーは長軸方向に沿う層状構造を持つにもかかわらず、XRD では非晶質となっていた。また、チタン酸は一般にイオン交換反応を生じ易いことが知られるが、水熱合成後の洗浄により K^+ イオンが取り除かれ、これが影響している可能性がある。そこで、本来のチタン酸カリウム前駆体に近い

状態とするため、水熱合成後の洗浄処理を省略した試料について、結晶構造の分析から K^+ イオンの除去による影響を検討した。また、熔融塩法により調製した二チタン酸カリウム、およびイオン交換によりカリウムを除去したチタン酸についてもナノワイヤーと比較した。

Fig. 2.2.1 にこれらの試料の XRD パターンを示す。洗浄処理後のナノワイヤーは非晶質相であるが、未洗浄の試料では 12.7° の位置に明瞭なピークを示した。一方、熔融塩法で調製した試料では、 13.6° など二チタン酸カリウムによる複数のピークが示されていた。しかし、洗浄によりカリウムを除去すると、全てのピークが消失していた。

このとき、未洗浄のナノワイヤーにおける面間隔は $d=6.97 \text{ \AA}$ と求まる。TEM により観察されたナノワイヤーの層間距離 ($7\sim 8 \text{ \AA}$) とほぼ一致することから、このピークがナノワイヤーの層構造を示すものとわかる。また、二チタン酸カリウムにおいて層面を示す(001)の $d=6.49 \text{ \AA}$ と近く、生成物が二チタン酸カリウムに近い構造であると確認される^{10,11)}。

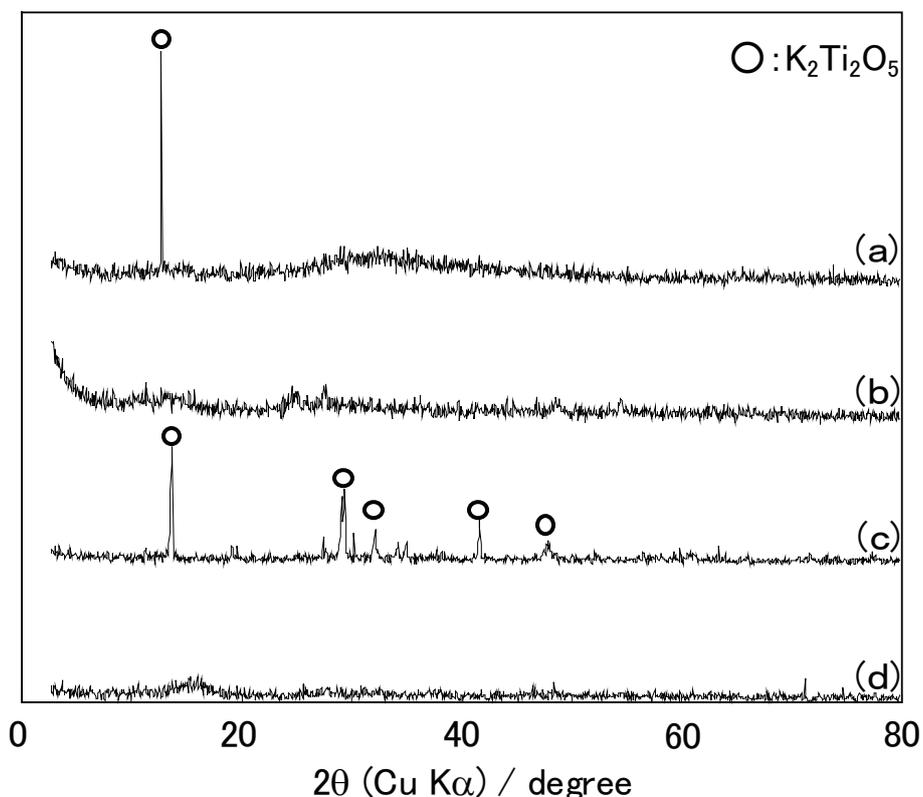


Fig. 2.2.1. XRD patterns of (a) titania nanowire (Prepared in 17 mol/kg- H_2O KOH solution at $110^\circ C$, 20 h, before HCl_{aq} wash), (b) titania nanowire (Prepared in 17 mol/kg- H_2O KOH solution at $110^\circ C$, 20 h), (c) $K_2Ti_2O_5$, and (d) $H_2Ti_2O_5$

Fig. 2.2.2 に二チタン酸カリウム ($a = 11.37$, $b = 3.8$, $c = 6.62$, $\beta = 100.1^\circ$) の結晶構造の模式図を示す。図中、 TiO_5 三角両錐体が稜共有により連なり、平面状の層構造を形成する。 K^+ イオンはイオン結合により層間に配置された構造となる。 TiO_5 による平面は(001) ($d=6.51 \text{ \AA}$)と表され、チタン酸塩の層状構造として観察される。層間の K^+ イオンはイオン交換により、容易に他の陽イオンに置換される。このとき、 K^+ イオン比率の低下により四チタン酸や六チタン酸となり、またプロトンや水分子が挿入されることで面間隔が拡大、未焼成ではアモルファスとなると報告されている^{12,13)}。

水熱合成で得られるナノワイヤーでは、(001)のピークが二チタン酸カリウムよりも低角側にシフトし、面間隔が広がったことを示している。これは反応中に層間に水が取り込まれたことによると考えられる。また、酸洗浄により非晶質となることから、ナノワイヤー、二チタン酸カリウムとも K^+ イオンの除去により結晶構造が不均一化することを示している。以上の結果より、ナノワイヤーはチタン酸カリウムに近い結晶構造を持つ層状化合物であると言える。

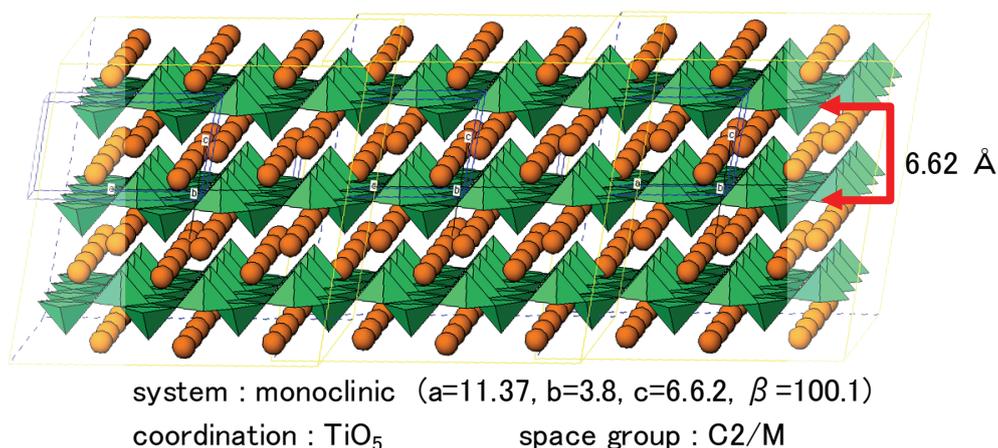


Fig. 2.2.2. Crystal structure image of $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

3. 2 酸化チタンナノワイヤー中のカリウム量の測定

水熱合成により得られた試料は、塩酸およびイオン交換水によって入念に洗浄し、余剰の K^+ イオンを除去することで酸化チタンナノワイヤーとしている。得られたナノワイヤー中のカリウム量を求めるため、試料を王水中に溶解し、原子吸光分光により残留するカリウム量を測定した。ロットの異なる3つの試料について測定した結果、ナノワイヤー中に含まれる K^+ 濃度はそれぞれの試料で 2.9, 2.3, 2.4 wt% となり、微量の K^+ が残留していることが示された。

チタン酸カリウムは一般に $K_2Ti_nO_{2n+1}$ ($=K_2O + nTiO_2$, $n=2\sim$) として示される化合物となっている¹²⁻¹⁴。各々の原子量を $K: 39.1$, $Ti: 47.9$, $O: 16.0$ とすると、 n -チタン酸塩中のカリウムの重量比 W_K [wt%] は次式のように求まる。

$$\begin{aligned} W_K [\text{wt}\%] &= \frac{2K}{\{(2K + O) + (Ti + 2O)\} \times n} \times 100 \\ &= \frac{2 \times 39.1}{\{(2 \times 39.1 + 16) + (47.9 + 2 \times 16)\} \times n} \times 100 \end{aligned}$$

これにより、二チタン酸カリウム ($K_2Ti_2O_5$, $n=2$)、四チタン酸カリウム ($K_2Ti_4O_9$, $n=4$)、六チタン酸カリウム ($K_2Ti_6O_{13}$, $n=6$) では、 K^+ の含有量はそれぞれ 30.8, 18.9, 13.6 wt% となる。一方、ナノワイヤーでは原子吸光分析により求められた値より、平均 2.53 wt% の K^+ を含んでいるとすると $n=37.5$ となる。従って、試料中の K^+ 量はもはやチタン酸カリウムとはいえないほど微量であることになる。また、ロット毎の K^+ 量の差が大きいことから、一定の量論比により含まれているものではないと分かる。従って、ナノワイヤー中のカリウムは洗浄により容易に除去され、カリウム塩とは異なる組成を持つ層状化合物であると分かる。

3. 3 酸化チタンナノワイヤー中の水分量の測定

結晶構造の比較、およびカリウム量の測定により、水熱合成により得られた酸化チタンナノワイヤーは二チタン酸カリウムからカリウムを除いた状態に近い物質であることが分かった。一方、カリウムの除去後の結晶は非晶質となるが、イオン交換によるプロトン化、層間への水の挿入が予測される。そこで、ナノワイヤー中の水分について、示差熱-熱重量 (TG-DTA) 測定により含水率や脱水挙動の検討を行なった。

Fig. 2.2.3 にナノワイヤーの TG-DTA 測定の結果を示す。TG 曲線より、ナノワイヤーの重量は 300 °C 付近までに 17.6 wt% が減少し、その後はほぼ一定となった。合成の過程において有機物は含まないことから、この重量減少は水の離脱によるものとなる。また、減少が水の沸点よりもかなり高い温度まで続くことから、吸着水の蒸発の他、結晶水や OH 基など酸化チタンと強い結合を持つ水分が除かれると考えられる。また、熱流量について DTA 曲線を見ると、110 °C および 635 °C になだらかな吸熱ピークを示していた。TG 曲線の結果を踏まえ、110 °C は水分の離脱、635 °C では重量減少を伴わないことから、結晶の相転位に相当すると予測される^{15,16)}。

ナノワイヤー中の水分について、これらが結晶中に含まれ、 n -チタン酸 $H_2Ti_nO_{2n+1}$ ($=H_2O+nTiO_2$, $n=2\sim$) の形態をとると仮定する。このときの含水量 W_{H_2O} [wt%] は。前述のカリウムの含有率と同様に次式のように示すことができる。

$$W_{H_2O} [\text{wt}\%] = \frac{2H+O}{\{(2H+O)+(Ti+2O)\} \times n} \times 100$$

$$= \frac{18}{\{18+(47.9+2 \times 16)\} \times n} \times 100$$

ナノワイヤーの重量減少は全体で 17.6 wt% であるが、これは全て水の離脱によるものとなる。このうち、100 °C までの 7.6 wt% の重量減少が吸着水の離脱によるものとし、結晶水は 10 wt% となる。上記の式に適用すると $n=2$ となり、ナノワイヤーが二チタン酸 $H_2Ti_2O_5$ である可能性が示唆される。

また、熔融塩法で調製した二チタン酸カリウムをイオン交換によりプロトン化した試料についても TG-DTA 測定を行い、Fig.2.2.3 中に示す。このチタン酸試料では結晶化度や粒径の違いから、プロット全体が高温側へとわずかにシフトしている。しかし、重量減少、吸熱ピークともにナノワイヤーと一致することから、これらが良く似た物質であることが分かる。

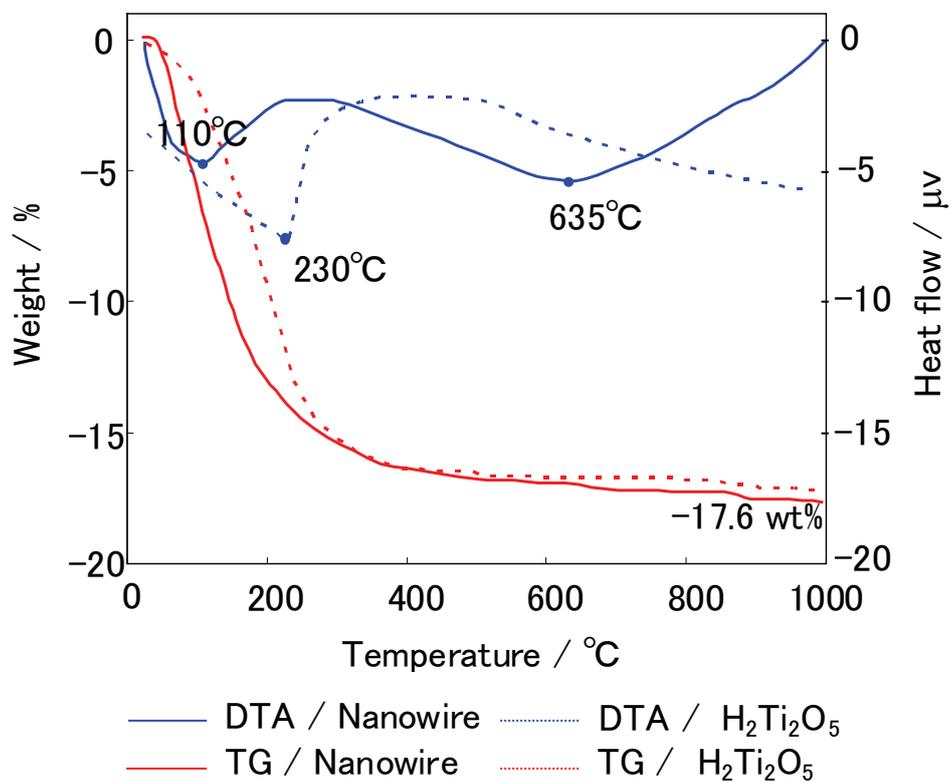


Fig. 2.2.3. TG-DTA profile of titania nanowire and $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

4. 酸化チタンナノワイヤーの熱処理

4. 1 熱処理による結晶構造への影響

TG-DTA 測定により、ナノワイヤーの加熱ではチタン酸 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ の熱分解に相当する水分が除かれることが分かった。熱処理に対するナノワイヤーの変化についてさらに詳細に観察するため、吸熱ピークおよび重量減少の変曲点に相当する 110, 300, 500, 650 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間焼成した試料について、結晶構造の変化を検討した。

Fig.2.2.4 に各試料の XRD パターンを示す。110℃で焼成した試料では、加熱前と同様に非晶質となっていた。また、脱水が完了する 300℃で焼成した試料についても、非晶質のままであった。一方、500℃ではアナターゼ相、650℃ルチル相が出現していた。これより、DTA 曲線に見られた 635 °C のピークはアナターゼ相からルチル相への転位によるものと分かる。

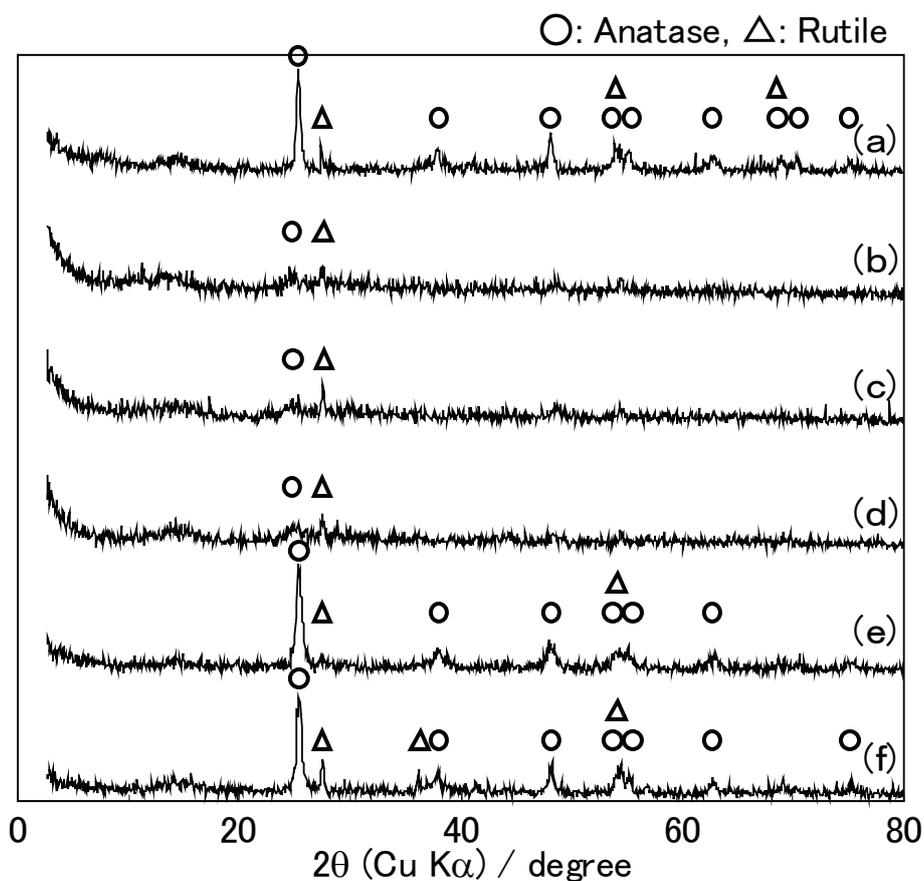


Fig. 2.2.4. XRD patterns of (a)P25 and (b) titania nanowire calcinated at (c) 110°C, (d)300°C, (e) 500°C, and (f) 650°C.

また、熔融塩法により調製したチタン酸のプロトン体について、各温度で焼成した試料の XRD を Fig. 2.2.5 に示す。100 °C で焼成した試料では 15.5° ($d = 5.67 \text{ \AA}$) のピーク強度が増加していたが、200, 300 °C では非晶質となっていた^{12,13}。100 °C の場合は層間水の離脱となり、不均一だった層間距離が一定

となることで強度が増し、一方、300 °Cでは結晶水の離脱となるため、OH 基の離脱により層間に新たに結合を生じ、層状構造が失われると考えられる。また、500°Cではアナターゼ相となり、ナノワイヤーとチタン酸の熱処理に対する挙動の一致が示される。

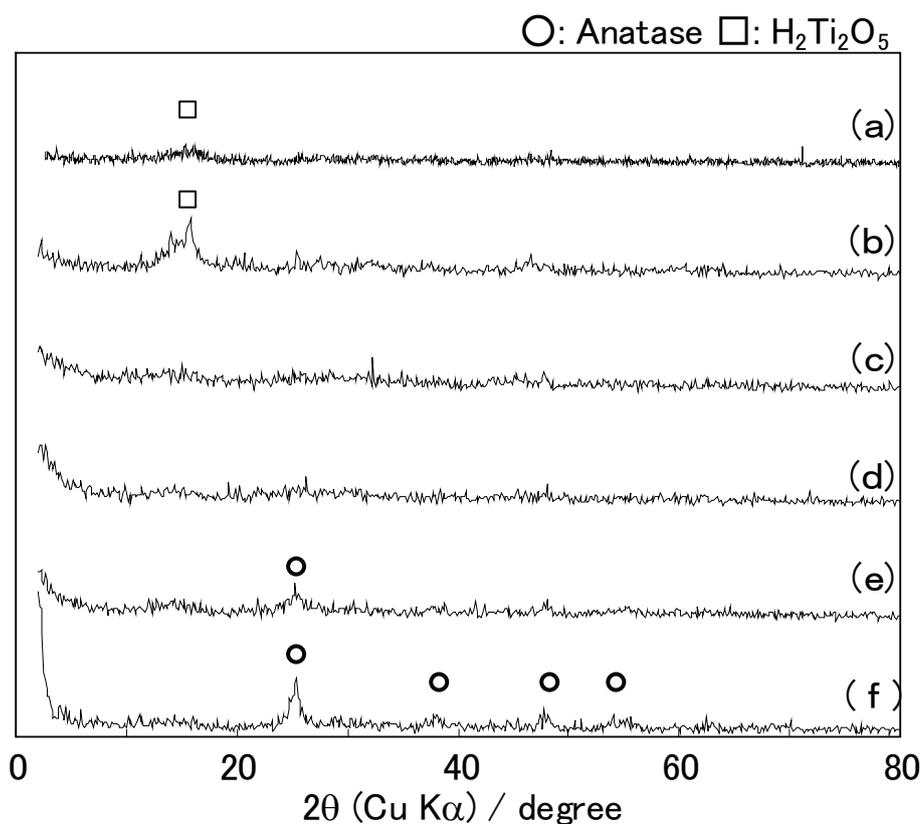


Fig. 2.2.5. XRD patterns of (a) $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ calcinated at (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, and (f) 500°C.

各温度で焼成した試料の SEM 像を Fig. 2.2.6 に示す。110 および 300 °C で焼成した試料では比表面積は低下していたが、ナノワイヤーの直径や長さなど外観上の変化はない。しかし、二次粒子の凝集密度が比表面積に影響することから、乾燥により試料の凝集が進行した可能性がある。また、粒子中にはナノワイヤー同士が接する箇所や径の小さなものも多数あり、そのような部分で優

先的にシンタリングが進行している可能性もある。一方、500 °Cでは明らかにナノワイヤーの直径が大きく、650 °Cでは球状粒子が数珠状に連なる形状となっていた。しかし、焼成後にも繊維状形状が維持され、比表面積もナノ粒子よりも高いままとなっていた。

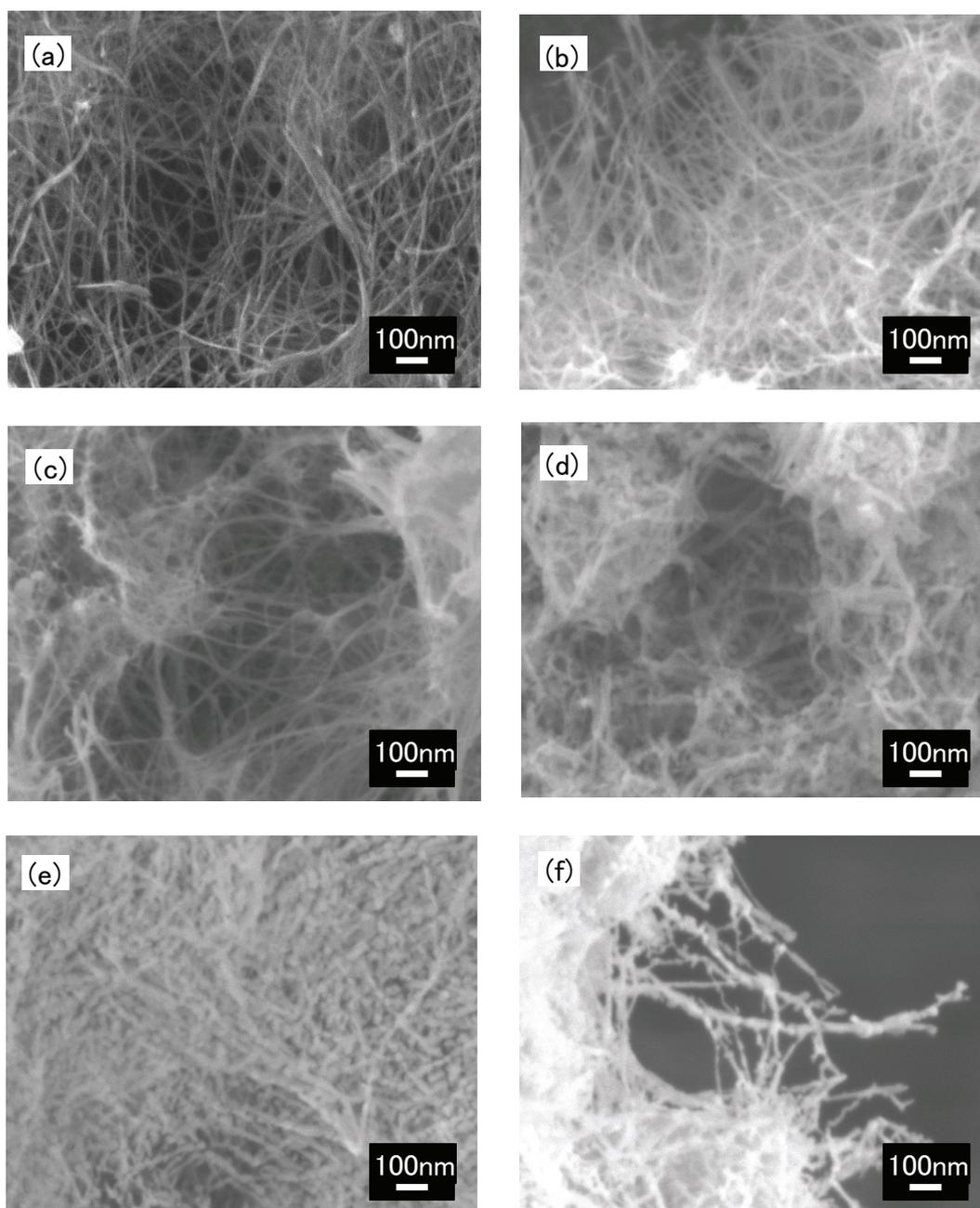


Fig. 2.2.6. SEM images of titania nanowires calcinated at several temperatures. (a) 25°C, (b) 110°C, (c) 300°C, (d) 500°C, (e, f) 650°C.

酸化チタンナノワイヤーは焼成により脱水、およびアナターゼ相への結晶化を示し、同時に形状の変化を示した。このときの焼成温度と表面積の関係を Fig. 2.2.7 および Table 2.2.1 に示す。比較のため、原料ナノ粒子（P25）についても 500 °C で焼成したところ、比表面積は 50 m²g⁻¹ のままとり焼成により変化しなかった。これは P25 の TiO₂ 純度が 99.5 % 以上であり、結晶性が高く非常に安定しているためである。一方、ナノワイヤーでは、焼成温度が高いほど比表面積が減少し、500 °C では 148 m²g⁻¹ まで低下した。

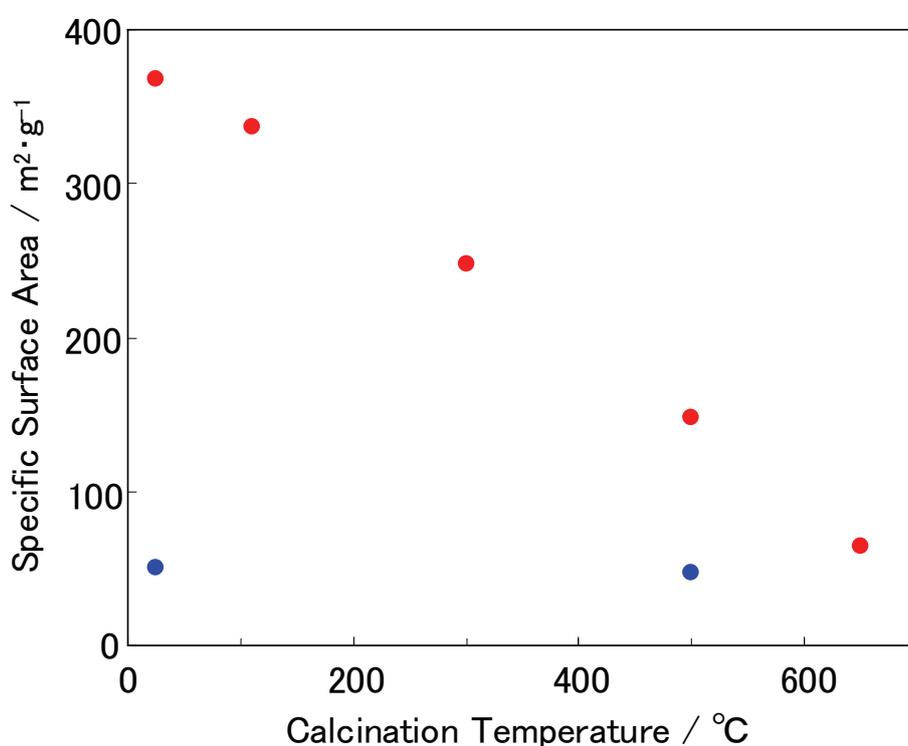


Fig. 2.2.7. Specific surface area of titania nanowire and nanoparticle calcinated at several temperatures.

Table 2.2.1. Specific surface area of titania nanowire and nanoparticle calcinated at several temperatures.

| Calcination Temperature / °C | - | 110 | 300 | 500 | 650 | |
|---|----------|------|-----|-----|------|------|
| Specific Surface Area / m ² ·g ⁻¹ | Nanowire | 368 | 336 | 247 | 148 | 64.2 |
| | P25 | 50.0 | - | - | 47.3 | - |

Fig. 2.2.8 に窒素吸着等温線より BJH 法を用いて求めたナノ粒子、および焼成前後のナノワイヤーの細孔表面積分布を示す。焼成前後のナノワイヤーについて比較すると、500 °C で焼成した試料では 10 nm 以下の細孔表面が大きく減少していた。また、500 °C で焼成したときにはナノワイヤーは繊維形状を維持したままアナターゼ相となり、比表面積の減少が示されていた。従って、これは、ナノワイヤーの 10 nm 以下の細孔は層間のスリットに由来し、結晶水の離脱による空隙の減少が比表面積の低下に繋がることを示している。一方、ナノ粒子は緻密な粒状であるにもかかわらず、2.5 nm 前後に細孔表面積のピークがある。粉末試料についての測定であるため、これは凝集粒子内の空隙を示している。焼成後のナノナノワイヤーについても 2.5 nm 付近にピークが見られたが、同様に二次粒子内の空隙を示していると考えられる。

酸化チタンナノワイヤーは水熱処理後には非晶質として得られたが、焼成することにより結晶性の高いアナターゼ相とすることができた。このとき、結晶水の離脱により層間の空隙が失われ、比表面積が低下するものの、ナノ粒子よりも高い値を示している。また、繊維形状自体は維持されることから、「酸化チタンナノワイヤー」と呼んで差し支えがないと言える。

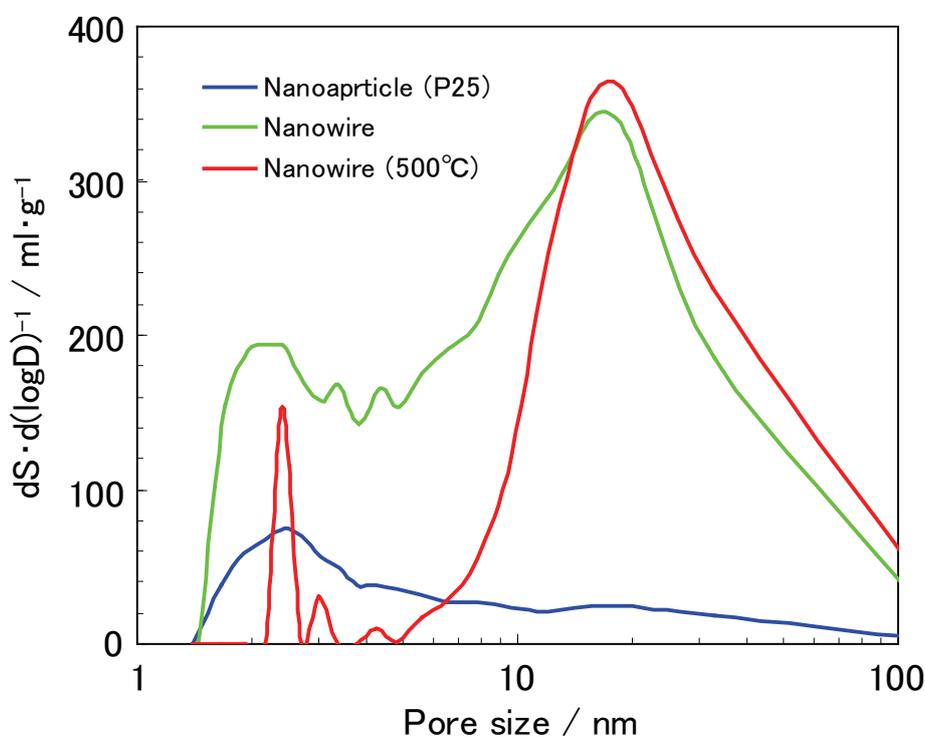


Fig. 2.2.8. Pore volume distribution of slit among nanoparticle, nanowire and calcinated nanowire at 500 °C.

4. 2 酸化チタンナノワイヤーのバンドギャップの測定

光触媒活性に代表されるように、酸化チタンでは組成や結晶構造、格子欠陥によりバンド構造が変化し、その半導体性が大きく影響を受ける。ナノワイヤーについても、その中身はチタン酸に近い構造であるため、原料の二酸化チタンと異なるバンド構造を有している可能性がある。そこで、各温度で焼成したナノワイヤーについて拡散反射スペクトルを測定し、吸収端よりバンドギャップを求めた。これにより、ナノ粒子二酸化チタンや二チタン酸と比較した。

Fig. 2.2.9 に各温度で焼成したナノワイヤーの拡散反射スペクトルを示す。また、比較としてナノ粒子二酸化チタン (P25)、二チタン酸カリウム、およびそのプロトン化した試料の拡散反射スペクトルを Fig. 2.2.10 に示す。

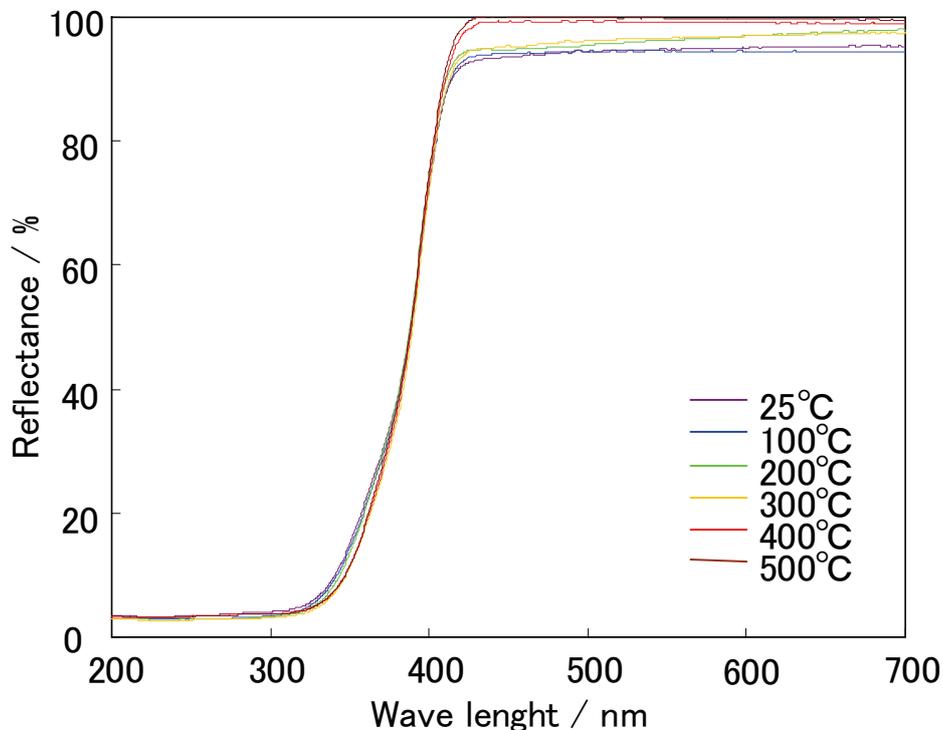


Fig. 2.2.9. Reflectance spectra of titania nanowire calcinated at several temperatures.

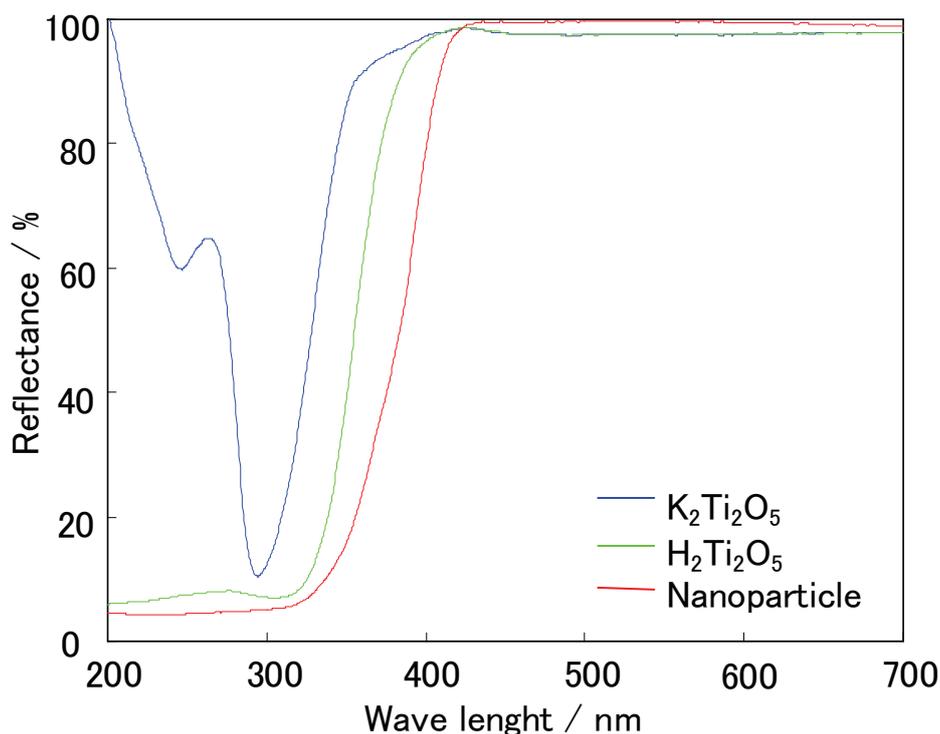


Fig. 2.2.10. Reflectance spectra of $K_2Ti_2O_5$, $H_2Ti_2O_5$ and nanoparticle (P25).

このスペクトルより求めた吸収端、およびバンドギャップを Table 2.2.2 に示す。ナノワイヤーでは吸収端が 411 nm、バンドギャップが 3.02 eV となった。また、焼成したナノワイヤーでは可視領域の反射率が変化した。吸収端には何の変化も見られなかった。一方、二チタン酸カリウムでは 300 nm に吸収ピーク、348 nm に吸収端を持つ形状となり、プロトン体では吸収端が 372 nm として長波長側へシフトし、いずれもナノ粒子二酸化チタンに比べてバンドギャップが増大していた¹⁶⁾。

Table 2.2.2. Absorption edges and band gaps of titania nanowires calcinated at several temperatures.

| | Calcination temp. / °C | Absorption edge λ / nm | Band gap E_g / eV | n |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------|------|
| Nanowire | 25 | 411 | 3.02 | 1.20 |
| | 100 | 411 | 3.02 | 1.15 |
| | 200 | 410 | 3.03 | 1.15 |
| | 300 | 412 | 3.02 | 1.12 |
| | 400 | 413 | 3.01 | 1.30 |
| | 500 | 411 | 3.02 | 1.30 |
| Nano particle (P25) | 25 | 410 | 3.03 | 1.20 |
| $K_2Ti_2O_5$ | 25 | 348 | 3.56 | 1.40 |
| $H_2Ti_2O_5$ | 25 | 372 | 3.34 | 1.30 |

ここまでの分析により、ナノワイヤーは多量の水分子を含み、結晶性の低いチタン酸とであることが示された。また、一般に粉末状に酸化チタンの吸収端は結晶相に依存するにもかかわらず、バンド構造はチタン酸よりも原料とした二酸化チタンに近く、ほぼ変わらないことが示された。

4. 3 酸化チタンナノワイヤーのレーザーラマン分光測定

ここまで水熱合成によるナノワイヤーと熔融塩法による二チタン酸カリウムとを比較してきたが、ナノワイヤーは XRD では非晶質となり、TG-DTA においてもピークは完全には一致しなかった。また、拡散反射スペクトルより求めたバンドギャップは原料の二酸化チタンに近いものであったが、いずれもナノワイヤーの結晶構造を決定する要素には欠けている。そこでレーザーラマン分光分析により、ナノワイヤー中における酸化チタン種の観察を試みた。ラマン分光によるスペクトルは分子構造中の結合エネルギーに由来するため、高い精度での同定が期待できる。

Fig. 2.2.11 に水熱合成により調製したナノワイヤーを各温度で 30 分間焼成した試料のラマン分光スペクトルを示す。また、比較のため、熔融塩法により調製した二チタン酸カリウム、アナターゼおよびルチルのスペクトルを併せて示す^{17,18)}。アルカリ水熱処理ではルチル相より先にアナターゼ相が溶解、ナノワイヤーへと置換されるため、生成物中にはわずかな原料由来のルチル相が残留する。そのため、ナノワイヤーではルチル相に帰属される $450, 610 \text{ cm}^{-1}$ のピークが示されていた。一方、二チタン酸カリウムの $168, 290, 329 \text{ cm}^{-1}$ は K-Ti-O 結合の伸縮振動に由来する。ナノワイヤーではこれらのピークが見られないことから、K の残留が無いことが示される。また、 672 cm^{-1} は辺共有した TiO_6 八面体間の Ti-O-Ti 伸縮振動、 910 cm^{-1} のピークは 4 配位 Ti 上における Ti-O 伸縮振動に帰属される。これらは TiO_6 八面体が層面を形成するチタン酸に特有のものとなり、ナノワイヤーも同じ位置にピークを持つ。また、ナノワイヤーの $200, 280, 630 \text{ cm}^{-1}$ は二チタン酸のプロトン体のピークと一致している¹⁹⁻²²⁾。

ナノワイヤーを焼成した試料のラマン分光スペクトルでは、プロトン化したチタン酸に由来する $200, 280 \text{ cm}^{-1}$ のピークが焼成温度の上昇と共に減少していた。特に、チタン酸の層状構造に由来する $280, 672 \text{ cm}^{-1}$ のシフト、および減少は、ナノワイヤーからの層状構造の消失を示唆している。また、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した試料では、アナターゼ相の 150 cm^{-1} のピークが現れ、焼成温度に伴って増し、 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した試料では完全にアナターゼ相となった。

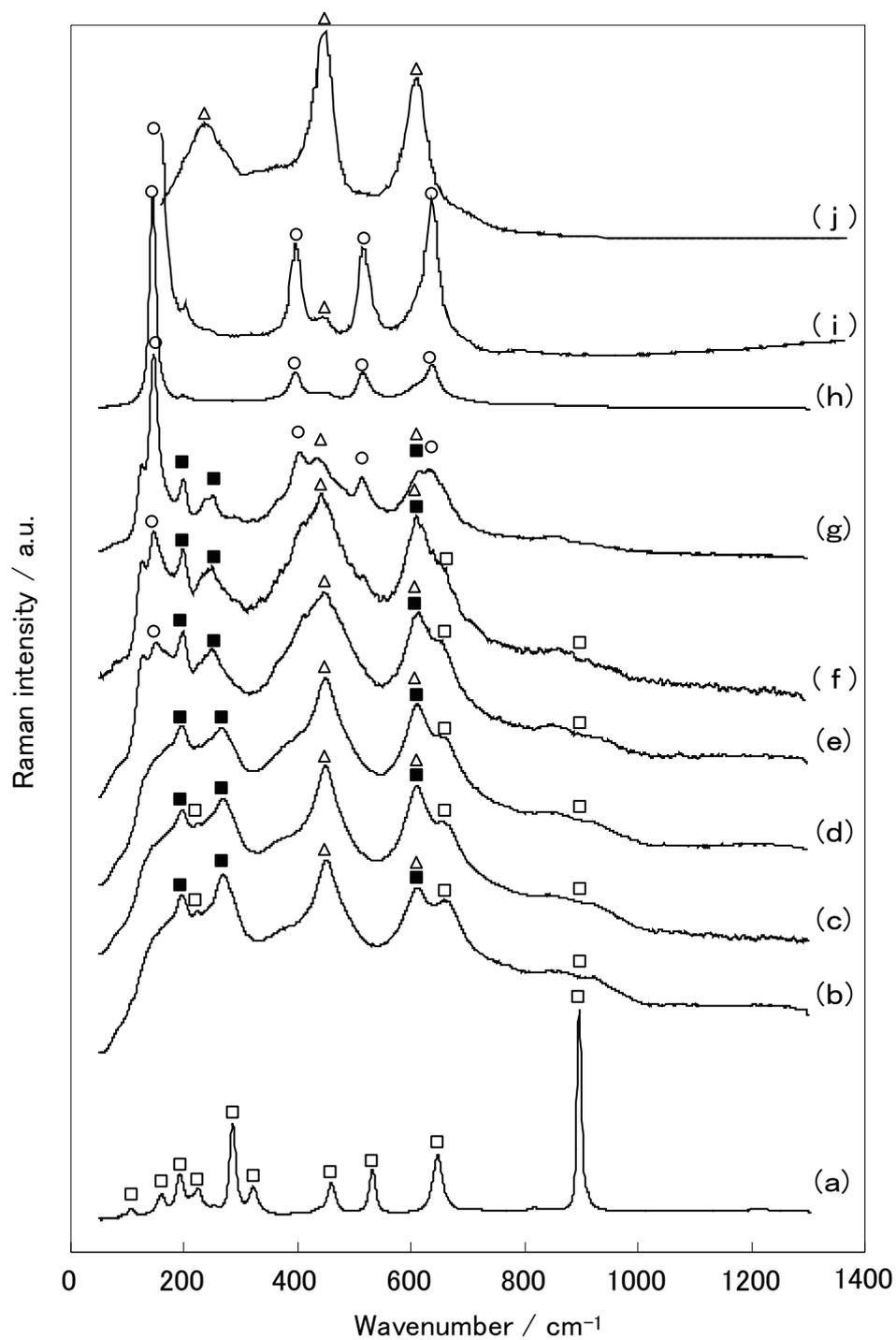


Fig. 2.2.11. Raman spectra of (a) $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, (b) titania nanowires (calcinated at (c) 100°C, (d) 200°C, (e) 300°C, (f) 400°C, (g) 500°C, (h) 650°C), (i) anatase, and (j) rutile.

以上より、水熱合成により得られるナノワイヤーは、プロトン化した $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ と同じ分子構造を持つことが示された。また、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上ではアナターゼ相に転位し、高温での焼成により結晶化度を高めることができる。高い比表面積、繊維状形状を有したアナターゼ相のナノワイヤーとできることから、色素増感太陽電池をはじめとする光機能電極において、高性能の電極材料として期待できる。

4. 結言

本節ではアルカリ水熱処理により得られた酸化チタンナノワイヤーの結晶構造について検討し、次のような知見が得られた。

水熱合成により得られたナノワイヤーは、 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ に類似した層状構造を持ち、洗浄によりカリウムが除去されると非晶質となる。このとき、生成物がプロトン化されると共に、多量の水分子が挿入されることで層間距離が不均一化している。

このナノワイヤーを $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で焼成すると水分子が脱離し、アナターゼ相となる。同時に、層間の空隙が失われて比表面積が低下するが、繊維状の形状は維持される。

拡散反射スペクトルによるナノワイヤーの吸収端は 411 nm 、バンドギャップは 3.03 eV となり、アナターゼ型の二酸化チタンと一致する。一方、ラマン分光スペクトルでは、ナノワイヤーはプロトン化した $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ と一致する。焼成すると比表面積の高い、繊維状形状のアナターゼ結晶となることから、光機能電極として高い活性が期待できる。

5. 参考文献

- 1) N. Masaki, S. Uchida, H. Yamane, T. Sato, *J. Mater. Sci.*, **35** 3307 (2000).
- 2) M. Tomiha, N. Masaki, S. Uchida, T. Sato, *J. Mater. Sci.*, **37** 1 (2002).
- 3) Y. Fujiki, Y. Komatsu, N. Ohta, *Chem. Lett.*, 1023 (1980).
- 4) T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **85** 567 (1977).
- 5) T. Sasaki, Y. Fujiki, *J. Solid State Chem.*, **83** 45 (1989).
- 6) Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. M. Peng, *Adv. Mater.*, **14** 1208 (2002).
- 7) R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **380** 577 (2003).
- 8) B. L. Wang, Q. Chen, R. H. Wang, L. M. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, **376** 726 (2003).
- 9) X. D. Meng, D. Z. Wang, J. H. Liu, S. Y. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, **39** 2163 (2004).
- 10) S. Anderson, A. D. Wadsley, *Nature*, **187** 499 (1960).
- 11) S. Anderson, A. D. Wadsley, *Acta. Chem. Scand.*, **15** 663 (1961).
- 12) S. Ohta, Y. Fujiki, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **88** 1 (1980).
- 13) T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **86** 339 (1978).
- 14) S. Ohta, Y. Fujiki, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **89** 134 (1981).
- 15) M. He, X. Feng, X. Lu, X. Ji, C. Liu, N. Bao, J. Xie, *J. Mater. Sci.*, **39** 3745 (2004).
- 16) N. Bao, X. Feng, X. Lu, L. Shen, K. Yanagisawa, *AIChE Journal*, **50** 1568 (2004).
- 17) Y. Fujiki, T. Ohsaka, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **90** 19 (1982).
- 18) 独立行政法人 産業技術総合研究所ホームページ ラマンスペクトル・データベース
<http://www.aist.go.jp/RIODB/rasmin/>
- 19) X. Meng, D. Wang, J. Liu, S. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, **39** 2163 (2004).
- 20) Y. Zhao, U. Lee, M. Suh, Y. Kwon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25** 1341 (2005).
- 21) X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **9** 2223 (2003).
- 22) Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A. V. Garshev, J. Frantti, O. I. Lebedev, B. R. Churagulov, G. V. Tendeloo, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B*, **110** 4030 (1995).

第3章 酸化チタンナノワイヤーの電子移動特性

1. 緒言

第2章では、ナノ粒子酸化チタンのアルカリ水熱処理により、直径5~10 nm、長さがマイクロオーダーにもなる酸化チタンナノワイヤーを得た。これはチタン酸カリウムに由来する層状構造を長軸方向に持ち、比表面積は $370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ におよんだ。結晶構造は水分子の挿入による層間距離の不均一化により非晶質を示すが、焼成により繊維状のアナターゼ結晶となった。

本研究では、このような酸化チタンナノワイヤーを光機能電極として用いることを目的とした。これらは電極膜に広い実効面積、高い電荷移動特性を与えると期待される。しかし、焼成により結晶化する一方で、比表面積は焼成温度に伴って減少し、 500°C で30分間焼成した試料では約 $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ となった。これは幅10 nm未満の細孔表面積の減少により示され、同時に、層状構造の消失を示唆している。焼成後の試料は長い繊維状構造を維持するが、その内部では粒子の連続によりワイヤー状となる事が観察された。従って、焼成後の試料は「二酸化チタンナノワイヤー」として扱って差し支えないが、形状および結晶性の変化による電子移動への影響は定かではない。

そこで本章では、酸化チタンナノワイヤーの電子移動特性の検証を目的とし、表面化学発光測定、および時間分解蛍光スペクトル測定を行った。これらにより、励起された酸化チタン、あるいは酸化チタンとの反応により生じた活性物質のエネルギー緩和減少として発光を観察し、反応に関与した電子の寿命を見積もった。以上により、酸化チタンナノワイヤーの焼成による電子移動特性への影響について検討した。

2. 酸化チタンナノワイヤーのバリスティック伝導

本研究で扱う酸化チタンナノワイヤー以外にも、様々な金属、酸化物、カーボンナノチューブ、有機材料についてナノサイズの一次元材料に関する研究がされている¹⁻⁴⁾。これらの構造中では、電子は物理的な制約を受けて断面方向の移動を制限されるが、長さ方向には結晶に沿って電子が移動できる。特に、直径がナノオーダーとなると量子サイズ効果による状態密度の変化も加わり、バンドの横断運動が制限され、電子は散乱、損失することなく素早く輸送される。

このような低抵抗、超高速の電荷輸送をバリスティック伝導と言い、極微細な導電材料として期待される⁵⁻⁷⁾。

バリスティック伝導性が得られる条件は、材料の物性値と直径により与えられる^{7,8)}。Fig. 3.1のような半導体材料により構成されるナノワイヤーを電解液中に置いたとき、電解液との相互作用により電荷が表面に移動し、内部に空乏層を生じる。このときの空乏層の厚さは、デバイ長 L_D として次式で示される。

$$L_D = \left[\frac{\epsilon kT}{2e^2 N_D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

ϵ は誘電率、 N_D は半導体中のドナー密度を示す。

ナノワイヤーの半径 R がデバイ長 L_D と等しいとき、ワイヤー内部は完全に空乏状態となる。よって、中心から r の位置に置かれた電子は、クーロンの法則により正電荷との間に働く力 F により、中心に向かって引き寄せられることになる。

$$\underline{F} = - \left[\frac{N_D e^2}{2} \right] \underline{r} \quad (2)$$

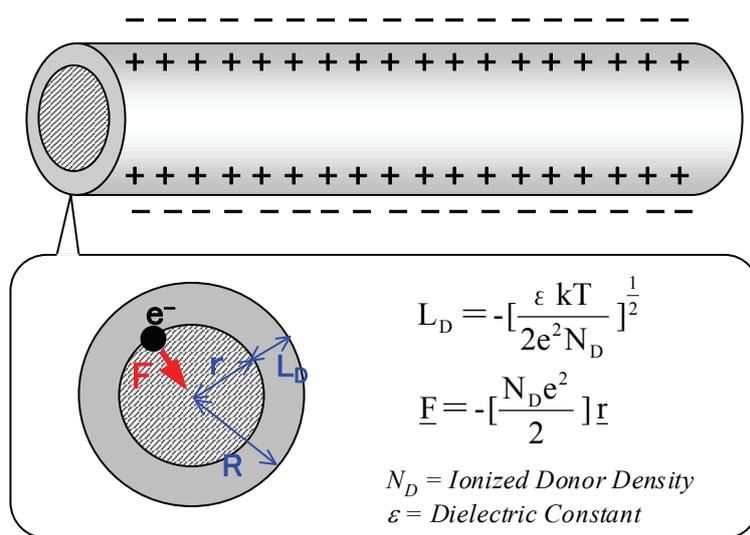


Fig. 3.1. The force acting on an electron on the nanowire.

一方、ワイヤー断面における電子の横断運動は調和振動となる。電子の波動関数は次式により示される。

$$\Psi(\mathbf{r}, \theta, t) = \Phi(\mathbf{r}, \theta) \exp[i(kz - \omega t)] \quad (3)$$

$\Phi(\mathbf{r}, \theta)$ はワイヤー断面における二次元調和振動子の固有関数、 $\exp[i(kz - \omega t)]$ はワイヤーの長軸方向への運動を示している。この波動関数についてシュレディンガー方程式を解き、ワイヤー内に形成されるサブバンドのエネルギーは次式のように示される。

$$E_{nm}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar}{2\pi} \left[\frac{N_D e^2}{2m^* \epsilon} \right]^{\frac{1}{2}} (1+n+m) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{8\pi m^*} \quad (4)$$

m^* は電子の質量、 n および m は各サブバンドに固有の量子数を示す。これより、基底状態の固有関数 $\phi_0(\mathbf{r})$ と基底状態のエネルギー $E_{00}(\mathbf{k})$ は次のように示される。

$$\phi_0(\mathbf{r}) = -\left[\frac{\sqrt{2}}{\pi \sigma} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma^2}\right) \quad \left(\sigma = \left[\frac{2\epsilon \hbar^2}{m^* N_D e^2} \right]^{\frac{1}{4}} \right) \quad (5)$$

$$E_{00}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar}{2\pi} \left[\frac{N_D e^2}{2m^* \epsilon} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

ここで σ は基底状態の波動関数が伝播する半径を示す。

電子がナノワイヤー内に束縛されるためには、ワイヤーの中心まで空乏層となる必要があり、 $L_D \geq R$ となる。一方、ワイヤー内には量子数 n, m によって決まる等間隔のサブバンドが形成され、その間隔は基底状態のエネルギーに等しく E_{00} となる。このとき、電子が熱運動によりバンド間を遷移しないためには、 $E_{00} > kT$ でなければならない。また、サブバンドがワイヤー内に形成されるために、基底状態の軌道がワイヤー内部に押し込められる必要があり、 $R \geq \sigma$ となる。バリスティック伝導はこれらの条件を満たすことで示される。また、 L_D, E_{00}, σ は各半導体の物性値によって決まり、これによりバリスティック伝導性を示すためのワイヤー半径 R が決定される。

一方、エネルギー kT を持つ電子が散乱されないためには、式(2)により示される力 F が十分強く働く範囲になければならない。力の釣り合いにより電子が散乱されない位置 r_0 は次のように示される。

$$r_0 = \left[\frac{4kT\epsilon}{N_D e^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

従って、半径が r_0 以下であれば、ワイヤー内へ注入された電子はすぐさま中心へ引き寄せられ、束縛されることでバリスティック伝導を示す。

以上により、ナノワイヤーがバリスティック伝導を示す条件として、半径 R は基底準位の形成範囲 σ より大きく、また、中心へのクーロン引力 F が強く作用するために r_0 以下でなければならない。酸化チタンでは誘電率 $\epsilon = 100$ 、室温 27°C において $kT = 0.025\text{ eV}$ と与えられる。ドナー密度 $N_D = 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ のとき、 R は $\sigma = 14.6\text{ nm}$ 以上かつ $a = 260\text{ nm}$ 以下、 $N = 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ では $\sigma = 1.4\text{ nm}$ 以上かつ $a = 8.3\text{ nm}$ 以下という範囲が定められる⁸⁾。これらの条件を満たす半径の酸化チタンナノワイヤーであれば平均自由行程が十分に長く、バリスティック伝導性を得られることになる。このような条件を満たすナノワイヤーとして、 ZnO では色素増感太陽電池、および有機薄膜太陽電池への応用により高い光電変換効率を得ている⁹⁻¹¹⁾。また、本実験において水熱合成により得られた酸化チタンナノワイヤーの直径は $5\sim 10\text{ nm}$ と十分に小さいことから、これらの条件を満たす可能性がある。

3. 酸化チタンナノワイヤーの発光測定

3. 1 表面化学発光測定

3. 1-1 酸化チタンの表面化学発光

高いエネルギー状態となった物質が化学反応によらずエネルギー緩和する場合、その大部分は熱として雰囲気中へ拡散し、一部は光に変換される。エネルギー緩和による発光は多くの物質で起きるが、微弱な光であるため目視により確認される事例の方が少ない。しかし、化学発光はそれぞれの物質のエネルギー準位に対応して固有の波長となるため、対象を限定してその変化を追うことができる。従って、微弱な発光を観察すれば、物質中の化学変化として検出することができる。これは生物の細胞内における生理活動の検出、食料品の酸化による劣化度の評価として用いられている¹²⁻¹⁴⁾。

表面化学発光測定では、光励起された物質の表面で生じる微弱な発光を検出、評価する。酸化チタンについての測定では、酸化チタン自身は化学反応を示さ

ないが、表面に吸着した酸素分子が励起され、基底状態に戻る際に発光する。酸化チタン中で生じた光励起子は、表面に吸着した酸素に移動して励起し、他の物質と酸化還元反応を起こすことで光触媒作用が示される。これにより、表面の発光現象を酸化チタンの光触媒活性と関連付けて議論ができる¹⁵⁻¹⁷⁾。一方、触媒活性は結晶構造や結晶化度に依存し、これらは酸化チタン中における電荷の輸送とも関連している¹⁹⁾。従って、酸素の微弱発光の観察から酸化チタンの結晶状態、電荷移動特性についての類推が可能となる。そこで、酸化チタンナノワイヤーの表面化学発光測定を行い、結晶性と発光特性との関係について検討した。

3. 1-2 一重項酸素の発光

Fig. 3.2 に酸化チタン表面における一重項酸素の発生機構についての考察を示す^{15,18)}。酸化チタン表面では結晶格子の酸素原子に対して、空気中の酸素分子が π 電子の共有により多層吸着する。二層目以降の吸着エネルギーは一層目に比べて低く、熱運動等により自由に吸着・乖離する。酸化チタンに紫外光が照射されると、一層目に吸着した酸素分子と酸化チタン表面の酸素原子との結合が開裂し、結合エネルギー相当のエネルギーを持ったまま酸素分子が遊離する。この遊離した酸素が活性な一重項酸素となり、周囲の基質を酸化することで光触媒活性を示す。また、励起状態は非常に不安定であるため、電子のエネルギーレベルと基底状態との差に応じた波長の光を放出し、自己消光により容易に基底状態へ戻る。

Fig. 3.3 に励起された酸素のエネルギーレベルと観測される蛍光波長を示す²⁰⁻²²⁾。一重項酸素では、励起電子が $2p$ 軌道の2つの π 軌道のうち、一つの π 軌道にのみ収まる ${}^1\Delta_g$ 、別々の π 軌道に収まる ${}^1\Sigma_g^+$ の2つの励起状態が存在する。一重項酸素の消光は一分子反応または二分子反応により生じ、光を放出して基底状態へ緩和される。代表的な波長は、一分子反応では ${}^1\Delta_g$ からの1270 nm、および ${}^1\Sigma_g^+$ からの764 nmがある。また、二分子反応では、第一励起状態 ($2[{}^1\Delta_g]$) からの634, 703 nm、 $[{}^1\Delta_g+{}^1\Sigma_g^+]$ による478 nm、第二励起状態 ($2[{}^1\Sigma_g^+]$) からの381 nmが観測される。また、蛍光発光は様々な物質で観測され、波長の近い光を放出する反応が無数に存在する。しかしながら、1270 nmの光は他の物質と重複しない固有の発光となるため、一重項酸素の検出に適している。一重項酸素の発生は酸化チタンの光触媒活性に密接に関連することから、その発生状況により酸化チタンの表面状態を評価することができる。

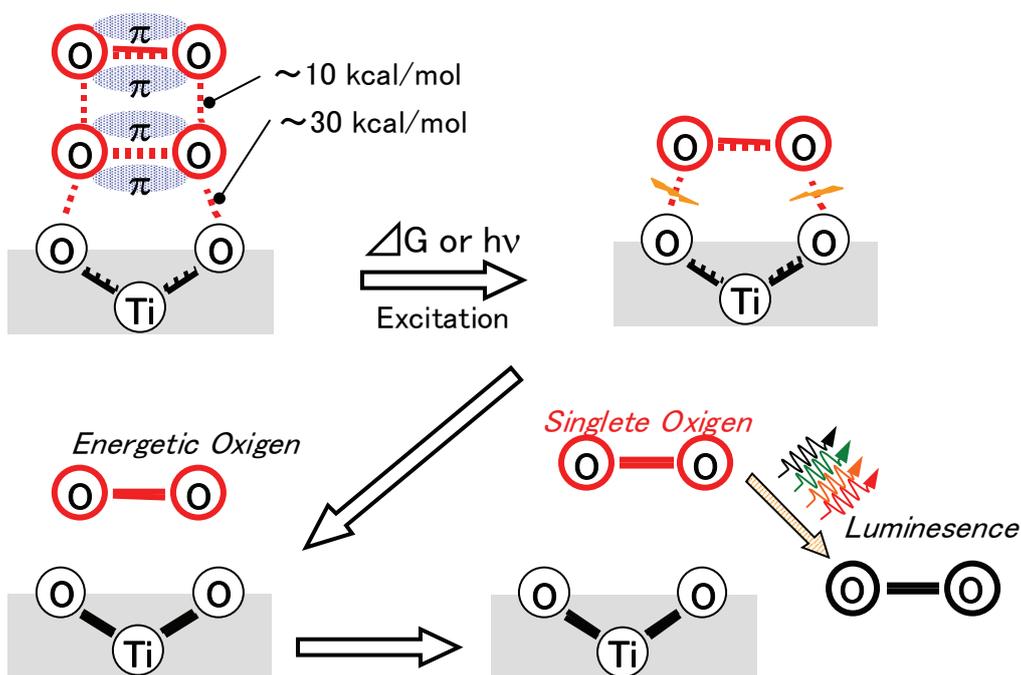


Fig. 3.2. Hypothetical mechanism for oxygen luminescence on titania surface..

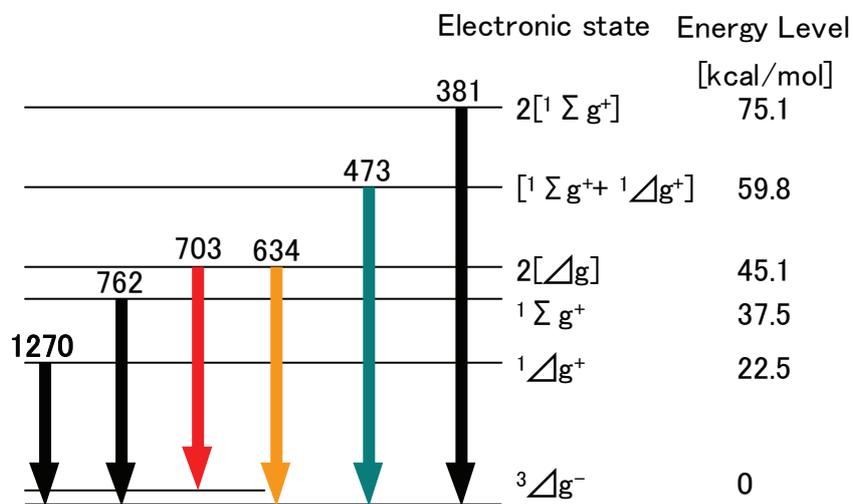


Fig. 3.3. The electronic state and luminescence of excited siglet oxygen..

3. 1-3 実験

酸化チタンナノワイヤーの合成は第2章に准じる。

一重項酸素の発光は微弱発光分光装置により測定した。酸化チタン試料は約1 g をステンレス製試料皿 (φ 50 mm×5 mm) に乗せ、405 nm の紫外レーザー

一を連続照射した。一重項酸素の発光は 1270 ± 21.6 nm の範囲で、光電子管によりシングルフォトンカウンティングとして測定される。使用した装置は次の通りである。

微弱発光分光装置

CLD-310, 東北電子産業(株)

3. 1-4 酸化チタンナノワイヤーの表面化学発光分光測定

微弱発光分光測定は焼成、および未焼成の酸化チタンナノワイヤー、市販のナノ粒子二酸化チタン (P25, ST-01) について測定した。各酸化チタンの粒径、比表面積、結晶構造を Table 3.1 に示す。また、各試料における表面化学発光の経時変化を Fig. 3.4 に示す。このとき、ST-01 は発光強度が弱く、図中では 100 倍に拡大してある。ST-01 と未焼成の酸化チタンナノワイヤーでは次第に発光強度が減衰した。これに対し、P25 と焼成した酸化チタンナノワイヤーでは緩やかな増加曲線となり、過渡応答に違いが示された。

これらの過渡変化は時間により緩和される。よって、ST-01 や未焼成のナノワイヤー上では一重項酸素の発生を阻害、あるいは一重項酸素との反応する物質が存在し、これが消費されたことで発光強度が増えたと推測される。光触媒では、一重項酸素は酸化チタン表面の OH 基や水との反応によりラジカルを生成し、各種の酸化反応への関与が示されている¹⁵⁾。従って、表面の OH 基や水分子が過渡変化に影響したと考えられる。一方、P25 や焼成後のナノワイヤーでは、初期状態の吸着酸素量が他の試料より多い可能性も考えられる。いずれも試料の表面状態に依存する現象であることが示唆される。

焼成後の酸化チタンナノワイヤーと P25、未焼成の酸化チタンナノワイヤーと ST-01 に共通する点として、調製法による結晶性の違いが挙げられる。酸化チタンナノワイヤーは焼成時に脱水され、非晶質からアナターゼとなる。また、気相中での TiCl_4 の加熱分解により調製される P25 は、ゾルゲル法により調製される ST-01 より結晶性が高く、酸素欠損などの欠陥も少ない。従って、過渡応答の差は、試料表面の結晶性や格子欠陥に由来し、これに起因する水酸基および水分量、酸素分子の吸着特性の差により示されたと考えられる。

一方、5 分経過後の発光強度を比較すると、酸化チタンナノワイヤーでは焼成前後で変わらず、ST-01 では他の試料の 100 分の 1 程度であった。また、発光強度は一重項酸素の発生量に依存するが、各試料の表面積比と一致していない。表面の格子欠陥や結晶性などによる一重項酸素の発生効率への影響が考えられる。

色素増感太陽電池について、また光触媒についても、ともに酸化チタンには

高い表面積と結晶性が求められる。微弱発光分光測定では一重項酸素の発生として直接的な光触媒活性を求めることはできるが、酸素や水の吸着状態などの外的要因が大きく影響するため、結晶状態や電子特性など酸化チタン内部の情報を帰納的に類推することは難しい。しかしながら、結晶性や粒子径、表面積など多数の要素が複合する光機能電極では、吸着水や表面 OH 基による格子欠陥から焼結性や表面状態を総合的に評価できる可能性が期待される。

Table 3.1. Property of the titania sample

| | Nanowire | | ST-01 | P25 |
|---|---------------------------------|------------|------------------|-------------------|
| | - | Calcinated | | |
| Average particle size | Fibrous d: 5-10 nm, l: ~1 μm | | Particle 7 nm | Particle 21 nm |
| Surface area / m ² g ⁻¹ | 370 | 148 | 300 | 50 |
| Crystalline structure | amorphous | Anatase | Anatase | Anatase/Rutile |
| Purity (TiO ₂) / % | 80 | 99 | 90~ | 99.5 |

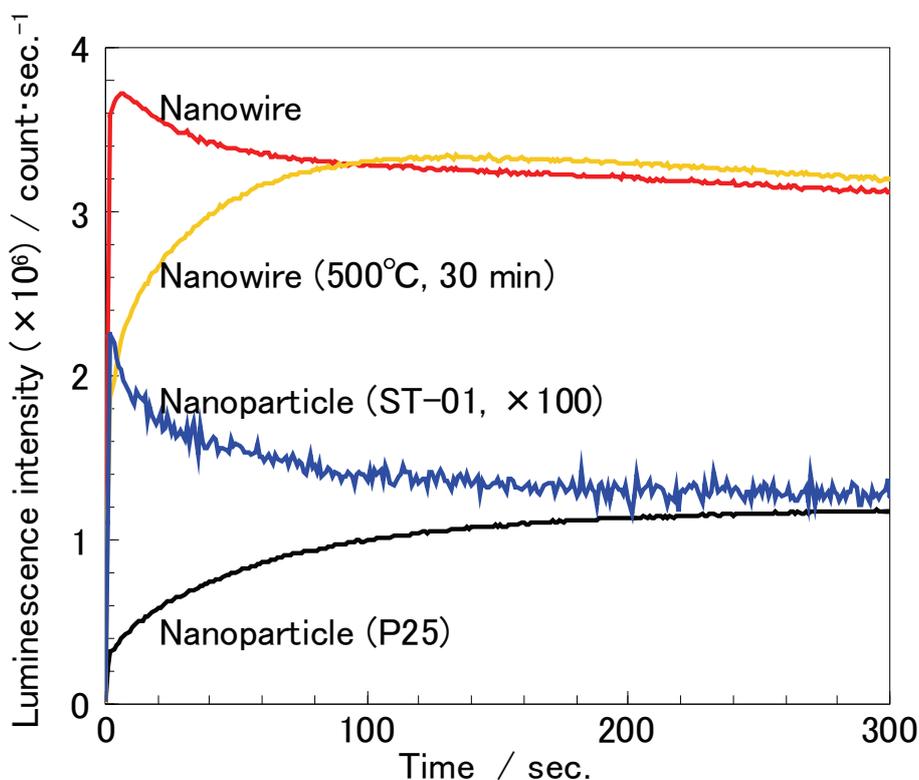


Fig. 3.4. Luminescence intensity of the titania nano-powder at 1270 nm under the UV light irradiation.

3. 2 蛍光寿命測定

3. 2-1 酸化チタンの蛍光発光

表面化学発光測定では、水や酸素の吸着など外部の状態が強く影響し、結晶性や電子特性など酸化チタン内部の情報についての評価には適さない。そこで、外的要因の影響が小さい酸化チタン自身の発光により、電子状態や光機能電極としての電子伝導特性の評価を検討した。

Fig. 3.5 に光照射に対する酸化チタン上での電子の挙動について模式的に示す^{23,24})。酸化チタンにバンドギャップ以上のエネルギーの光が照射されたとき、電子は価電子帯から伝導帯へ励起され、価電子帯にホールが生じる。励起された電子は、ホールとの再結合によりエネルギーを光として放出する過程、熱による緩和、移動して酸化チタン外部に取り出される過程に分かれる。各過程の速度定数を k_r 、 k_{nr} 、 k_{et} とし、基底状態の酸化チタン濃度を $[A]$ 、励起状態の濃度 $[A^*]$ 、励起状態から遷移した濃度を $[A\cdot]$ と置く。これにより光照射後の励起状態の酸化チタンの濃度変化は次式により示される。

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -(k_r + k_{er} + k_{nr})[A^*] \quad (8)$$

これを積分すると次式の指数関数による濃度変化についての減衰曲線が得られる。対数項の定数部分、つまり速度定数の和の逆数が蛍光寿命と定義される。

$$[A^*] = [A^*]_0 \exp\{-(k_r + k_{er} + k_{nr})t\} \quad (9)$$

$$\tau = \frac{1}{(k_r + k_{er} + k_{nr})} \quad (10)$$

これは一種類の励起状態について、すなわち、放射遷移が一種類の場合についての式となる。複数の緩和経路が存在する場合、放射遷移の数に対応した次数の式として表される。

$$[A^*] = [A_1^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + [A_2^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \cdots + [A_n^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (11)$$

$$\tau_{Average} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + \cdots + A_n\tau_n^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + \cdots + A_n\tau_n} \quad (12)$$

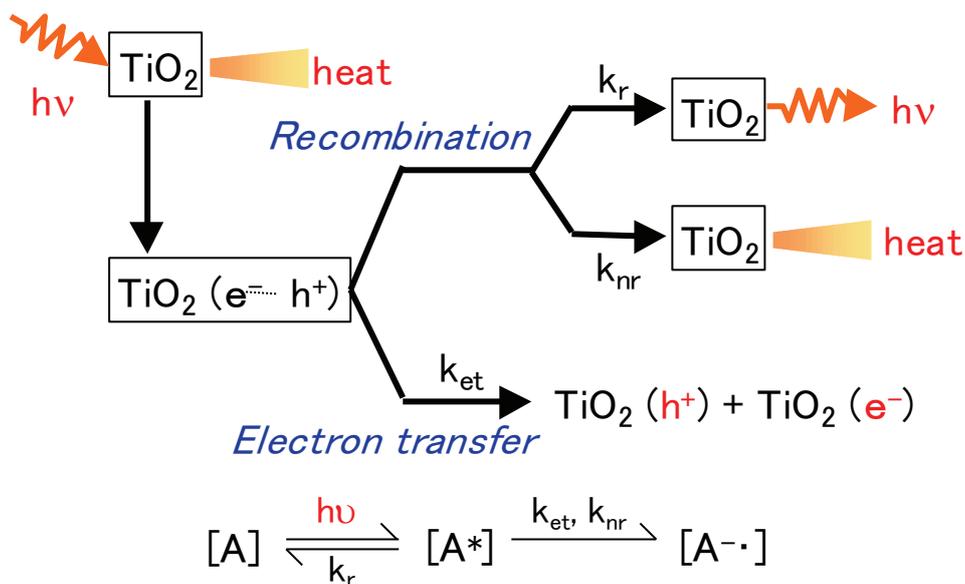


Fig. 3.5. Electron behavior after light irradiation to titania.

酸化チタンでは TiO_6 八面体の配置により結晶構造が変化し、電子遷移は原子軌道ではなくバンド構造に依存するため、アナターゼだけでも複数の励起状態、電子遷移が存在する。また、酸素欠損や OH 基などの格子欠陥が存在する場合、これらはバンド構造中に欠陥準位を形成し、準位間の遷移がさらに無数に存在することになる²⁵⁾。そのため、結晶性の低い粒子の表面や局所構造が存在する酸化チタンでは、励起状態や電子遷移の特定は不可能といえる。そこで、蛍光寿命測定では、減衰曲線の二次フィッティングにより発光全体の寿命を平均発光寿命として求められる。

3. 2-2 実験

酸化チタンナノワイヤーの合成は第2章に准じる。

これらの粉末試料を石英セル (10 mm×10 mm) に充填し、励起光源として 395 nm のパルス光をレーザー光源より照射した。酸化チタンの発光は 505±100 nm の範囲についてストリークカメラにより観測した。使用した装置は以下の通りである。

Nd:YAG レーザー
モノクロメーター
パルス発生装置

PY61C-10, HOYA Co. Ltd.
SpectroPro-150, Acton Research Co. Ltd.
Digital Delay/Pulse Generator DG535,
Sanford Systems Co. Ltd.

3. 2-3 酸化チタンナノワイヤーの時間分解蛍光スペクトル測定

時間分解蛍光スペクトルの測定結果は 400~600 nm の発光を積算し、時間軸について発光強度をプロットした減衰曲線となる。この減衰曲線へのフィッティングにより平均蛍光寿命が求められる。各温度で 30 分間焼成した酸化チタンナノワイヤー、およびナノ粒子酸化チタン (P25) より得られた平均発光寿命を Table3.2 に示す。また、Fig. 3.6 には焼成温度によりプロットした。ナノ粒子酸化チタンでは平均発光寿命が約 2.5 ns となり、焼成による変化は無かった。一方、未焼成のナノワイヤーでは、2.77 ns としてナノ粒子より長い値を示した。しかし、300 °C で焼成したナノワイヤーでは 2.36 ns まで低下し、ナノ粒子より短い。さらに高温の 500 °C で焼成すると、2.63 ns として、再びナノ粒子よりも長くなる V 字型の挙動を示した。

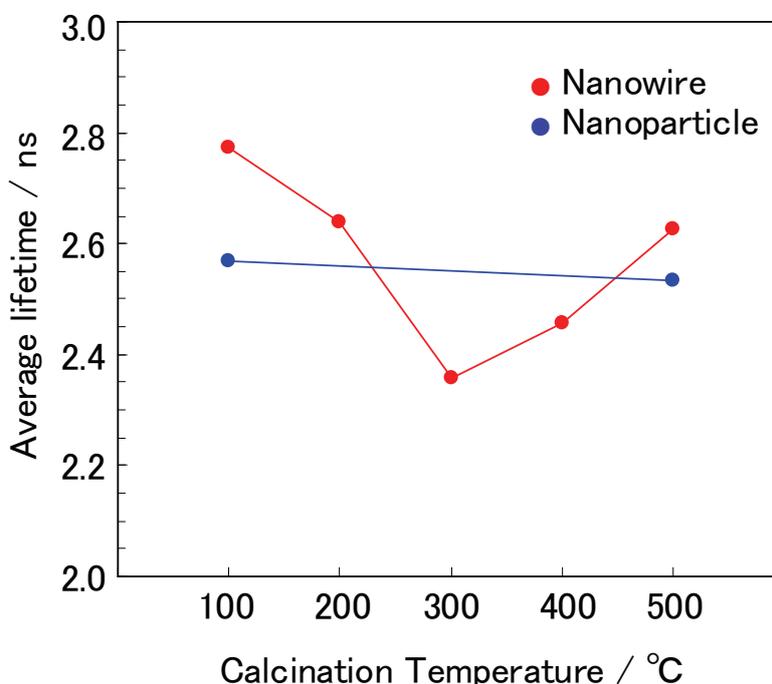


Fig. 3.6. Average luminescence lifetime of nanowire and nanoparticle calcinated at 100–500 °C.

Table 3.2. Average luminescence lifetime of nanowire.

| Calcination Temperature / °C | | - | 200 | 300 | 400 | 500 |
|---------------------------------|--------------|------|------|------|------|------|
| average lifetime / ns | Nanowire | 2.77 | 2.68 | 2.35 | 2.46 | 2.62 |
| | Nanoparticle | 2.57 | - | - | - | 2.53 |

このときの発光は電荷の再結合発光として起き、固体中の不純物や格子欠陥による局在準位が存在すると、電荷がトラップされることで発光を生じ易くなる。また、外部への電荷の取り出しは無いので、平均発光寿命は酸化チタン上での発光と熱輻射の速度定数により決定され、速度定数が大きくなると寿命は低下する。従って、300 °Cで焼成したナノワイヤーにおける平均蛍光寿命の低下はナノワイヤー中における電荷の再結合確率の増加を、500 °Cで焼成した試料では再び再結合確率が低下することを示している。

酸化チタンナノワイヤーの焼成では、低温では非晶質のまま脱水が起き、高温時にはアナターゼ相への結晶化が示された。このときのナノワイヤーの変化をモデル化したものを Fig. 3.7 に示す。未焼成の場合には明確な層状構造を示すが、300 °Cで焼成すると結晶水が散発的に脱水し、層面の結合により欠陥を生じる^{26,27)}。水の離脱量伴って欠陥が増え、層の連続性が失われることで電荷をトラップしやすくなる。そのため、再結合確率が増加し、励起電子は速やかに緩和されるために平均蛍光寿命が低下したと考えられる。一方、高温で焼成した場合、結晶化度の向上により格子欠陥が減少し、再び電子寿命が伸びる。しかし、このときのナノワイヤーは繊維状構造を維持しているが、内部で部分的に粒子化する様子が確認されている。従って、電荷の移動抵抗となる粒界面が存在するため、未焼成の場合より平均発光寿命が短くなると考えられる。

蛍光寿命の増加は再結合中心となる欠陥の減少に由来し、電荷移動特性の向上が期待される。ナノ粒子より蛍光寿命が長いことから、未焼成、および 500 °Cで焼成したナノワイヤー中では、電子の平均自由行程が長いことが分かる。また、焼成したナノワイヤーでは未焼成の場合より蛍光寿命が低下することから、アスペクト比の高い繊維形状により電荷の散乱を抑制していると考えられる。従って、次章で述べる色素増感太陽電池の光機能電極において、酸化チタンナノワイヤーを用いることで電子を光電極の外部へ効率よく取り出し、高い光電変換効率を得られると期待される。

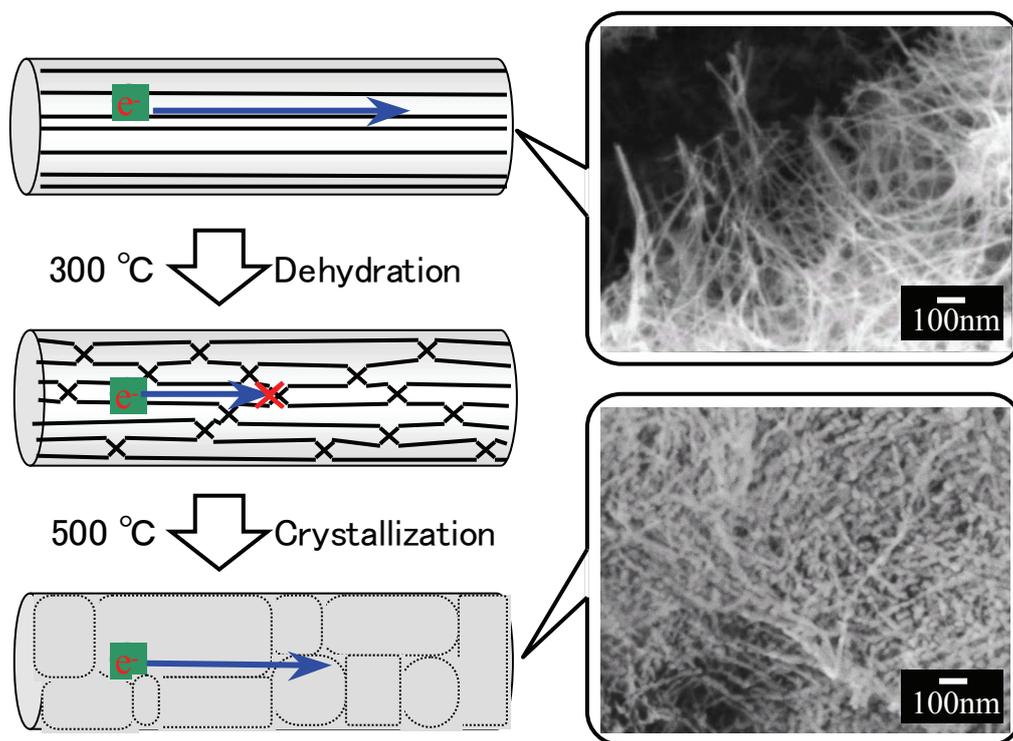


Fig. 3.7. Electron diffusion along to layer and recombination on lattice defect of calcinated nanowire.

4. 結言

本章では酸化チタンナノワイヤーの電子移動特性について、酸化チタンの発光測定による評価を目的とした。これにより以下の知見が得られた。

表面微弱化学発光測定では、発光強度の経時変化において酸化チタンナノワイヤーの結晶状態に基づく過渡応答の変化を示した。吸着水などの表面状態による外的要因の影響が大きいため、酸化チタン内部の電子移動の評価には適さない。

時間分解蛍光スペクトル測定では、未焼成、および 500 °C で焼成したナノワイヤーにおいて、電子寿命がナノ粒子よりも長く示された。300 °C で焼成した試料では、脱水による層面へのトラップサイトの発生により、電子寿命はナノ粒子より短い。500 °C で焼成した試料ではナノワイヤー内部が粒状化し、粒界の発生により未焼成のナノワイヤーより電子寿命が短くなったと考えられる。電子寿命の増加から電子の平均自由行程の増加が見込まれ、色素増感太陽電池における光電変換効率の向上が期待される。

5. 参考文献

- 1) C. Rauch, G. Strasser, K. Unterrainer, W. Boxleitner, K. Kempa, E. Gornik, *Physica E*, **2** 282 (1998).
- 2) S. Iijima, *Nature*, **354** 56 (1991).
- 3) M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. S. Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, *Mater. Sci. Engier. C*, **23** 129 (2003).
- 4) J. B. Baxter, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, **86** 053114 (2005).
- 5) L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.*, **14** 61 (1970).
- 6) S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature*, **386** 474 (1997).
- 7) K. Tennakone, I. R. M. Kottegoda, L. A. A. D. Silva, V. P. S. Perera, *Semicond. Sci. Technol.*, **14** 975 (1999).
- 8) K. Tennakone, P. V. V. Jayaweera, *Superlattices and Microstructures*, **33** 23 (2003).
- 9) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, **292** 1897 (2001).
- 10) J. B. Baxter, E. S. Aydil, *Solar Ener. Mater. Solar Cells.*, **90** 607 (2006).
- 11) M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **110** 22652 (2006).
- 12) D. Slawinska, J. Slawinska, *J. Biolumin. Chemilumin.*, **12** 249 (1997).
- 13) V. Calabrese, R. Bella, D. Testa, F. Spadaro, A. Scrofani, V. Rizz, G. Pennisi, *Drugs. Exp. Clin. Res.*, **24** 125 (1998).
- 14) C. H. Tsai, A. Stern, J. F. Chiou, C. L. Chern, T. Z. Liu, *J. Agric. Food Chem.*, **49** 2137 (2001).
- 15) T. Hirakawa, Y. Nosaki, *Langmuir*, **18** 3247 (2002).
- 16) Y. Nosaki, T. Daimon, A. Y. Nosaki, Y. Murakami, *Phys. Chem.: Chem. Phys.*, **6** 2917 (2004).
- 17) T. Daimon, Y. Nosaki, *J. Phys. Chem. C*, **111** 4420 (2007).
- 18) K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.*, **187** 73 (1991).
- 19) 小野嘉夫, 鈴木勲, “吸着の化学と応用”, 講談社 (2003).
- 20) M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coor. Chem. Rev.*, **233-234** 351 (2002).
- 21) T. G. Slinger, R. A. Copeland, *Chem. Rev.*, **103** 4731 (2003).

- 22) W. Adam, D. V. Kazakov, V. P. Kazakov, *Chem. Rev.*, **105** 3371 (2005).
- 23) K. R. Gopidas, M. Bohorquez, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **94** 6435 (1990).
- 24) S. Uchida, Y. Yamamoto, Y. Fujishiro, A. Watanabe, O. Ito, T. Sato, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** 3229 (1997).
- 25) S. D. Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, **51** 13023 (1995).
- 26) J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, *Dalton Trans.*, 3898 (2003).
- 27) M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang, *J. Molc. Catal. A: Chem.*, **217** 203 (2004).

第4章 酸化チタンナノワイヤーの光機能電極への応用

第1節 色素増感太陽電池¹⁻³⁾

1. 緒言

色素増感太陽電池では、光により励起された色素から半導体電極への電子注入が発電の初段階となる。電極面積あたりに吸着する色素量が多いほど大電流が取り出せるため、ナノサイズの酸化物半導体粒子を用い、光電極を多孔質化・高表面積化することで吸着色素量の増大が図られてきた⁴⁻⁶⁾。本研究で調製した酸化チタンナノワイヤーは比表面積が最大で $455 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ に及ぶ高い比表面積を有することから、色素増感太陽電池の光電極とすることで吸着色素量の増加を見込むことができる。

色素から注入された電子は半導体の伝導帯準位を伝って電極膜内を移動し、基板導電膜で捕集される。電子が半導体粒子の界面を通過する際に、また、伝導帯に半導体粒子の格子欠陥などによるサブバンドが存在する場合、電荷の再結合や拡散による損失が大きくなってしまう^{7,8)}。しかしながら、酸化チタンナノワイヤーでは一次元方向に長く結晶が続くため、粒界そのものを減少させることで界面における散乱を減じることができる。また、ナノオーダーの粒子であるため、伝導帯ミニバンドの形成により電子はワイヤー内に束縛され、電荷を散乱させることなく移動できるバリスティック伝導性を示す可能性がある⁹⁾。従って、この酸化チタンナノワイヤーを電極材料とすることで、光電極から外部への電荷の取り出し効率が向上する可能性がある。

また、色素増感太陽電池に用いられる半導体電極は非常に薄く、電極膜内における光の散乱と閉じ込め効果が顕著に影響することとなる^{4,10,11)}。光はその波動性のため、粒径が小さいと長波長側ほど散乱されにくくなる。粒径を大きくすると散乱光は増えるが、電極膜の実効面積が低下してしまう。しかし、酸化チタンナノワイヤーは一方向にのみ長大な粒子であるため、大粒子化と高表面積化という相反する性質を併せ持つことができる。これにより酸化チタンナノワイヤー電極では、ナノ粒子を用いた電極より長波長側まで光散乱効果がおよび、電極膜中での光の透過経路が長くなることで吸光効率の増加を期待できる。

そこで本節では高表面積・高アスペクト比の酸化チタンナノワイヤーを色素増感太陽電池の光電極の材料とし、光電変換効率の向上を目的とした

2. 実験

2. 1 酸化チタンペーストの調製

酸化チタンナノワイヤーは第2章で示した条件により調製した。

粉末状の酸化チタンは粘度、分散性を調節するためのバインダーと共にペースト状として用いた¹²⁾。酸化チタン (28 wt%) に対し、ポリエチレングリコール (1.4 wt%, PEG, MW: 50,000)、アセチルアセトン (2.8 wt%)、TritonX-100 (1.4 wt%, 10 倍希釈水溶液) を添加し、溶媒として硝酸水溶液 (66 wt%, pH 0.72) を加えた。これらはジルコニアビーズ ($\phi = 1.0$) と共にテフロン製遠沈管に入れ、ペイントシェーカーにより 65 Hz、10 時間の振とう処理を行なってペーストとした。使用した試薬および装置等の詳細は以下の通りである。

| | |
|----------------|-----------------------|
| ナノ粒子二酸化チタン : | P25, 日本アエロジル(株) |
| 硝酸水溶液 : | pH 0.72, 和光純薬工業(株) |
| ポリエチレングリコール : | MW: 50,000, 和光純薬工業(株) |
| アセチルアセトン : | 99.5 %, 特級, 関東化学(株) |
| Triton X-100 : | 半井化学薬品(株) |

| | |
|-------------|-----------------------------------|
| テフロン遠沈管 : | オークリッジ遠沈管, Nalge Nunc Int. K.K. |
| ジルコニアビーズ : | YTZ ボール(ϕ 1.0 mm), (株)ニッカトー |
| ペイントシェーカー : | RM-05, コスモ(株) |

2. 2 酸化チタン光電極の作成

光電極は上記の酸化チタンペーストをフッ素ドープ酸化スズの透明導電膜が付いたガラス基板 (FTO, $10 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 日本板硝子) に塗布して作成した。塗布方法としてはスキージ塗布、電着法、スプレー塗布、スクリーン印刷を試みた。各手法の詳細を以下に示す。

・スキージ塗布

ガラス基板はメンディングテープによりマスキングし、塗布面積を 25 mm^2 ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) とした。酸化チタン膜の厚みは、マスキングテープの厚みによりほぼ一定とすることができる。ペーストはガラス棒を用いて基板上に一様に押し広げ、乾燥後にマスキングテープを除いて焼成した。

・電着法^{13,14)}

tert-ブタノール/アセトニトリル混合溶媒（体積比 1:1）に 5 wt%の酸化チタンを加え、超音波ホモジナイザーにより 10 W で 1 時間の分散処理を行なった。5 mm 角にマスキングした基板、Pt 対極の間に 1mm 厚のテフロンシート挟んで固定し、空隙に酸化チタン分散液を注入した。電極間にポテンショスタットにより 5 V を 1 分間印加し、基板上へ酸化チタンを積層させた。

・スプレー塗布

スキージ塗布用ペーストをエタノールにより希釈し、酸化チタン濃度を 5 wt%とした。これをマスキングした基板上にエアスプレーにより塗布し、酸化チタン積層膜を作成した。酸化チタンの膜厚は、単位面積当たりに噴霧する分散液量により調節した。

・スクリーン印刷

酸化チタンペーストは水熱合成ナノ粒子ペースト(Ti-Nanoxide T/SP, d=13 nm, 120 m²g⁻¹, Solaronix SA)を用い、これに酸化チタンナノワイヤーをメノウ乳鉢で混練して添加した。これをポリエステルメッシュを用いたスクリーンにより基板上に塗布した。膜厚は製膜と乾燥（120 °C, 3 min）の繰り返しにより調製した。

酸化チタンを塗布した基板は電気炉中で 150 °C で 30 分間乾燥、続いて 10 °C /min で 500 °C まで昇温し、30 分間焼成した。

また一部の電極について、焼成後に加圧処理、四塩化チタン処理を加えた¹²⁻¹⁴⁾。加圧処理はハンドプレス機により行なった。また、四塩化チタン処理は、50 mM 四塩化チタン水溶液中に焼成後の基板を浸漬して 70°C で 30 分間加熱し、再度焼成処理を加えた。

焼成後の酸化チタン薄膜は色素溶液（0.5 mM N719 / tert-ブタノール, アセトニトリル(体積比 1:1)）中に浸漬した³⁾。これを 30 °C で 20 時間保持して色素を吸着させた後、アセトニトリルにより洗浄し、室温で乾燥し用いた。

Fig. 4.1.1 に太陽電池の模式図を示す。酸化チタン電極はスペーサーとして樹脂フィルム（20 μm, ハイミラン）を挟んで Pt 対極（Pt: 100 nm, ~0.01 Ω · cm⁻¹）と向かい合わせとし固定した。電極間に 0.1 M LiI, 0.05 M I₂, 0.5 M 4-tert-Butylpyridine (TBP), 0.6 M 1,2-Dimethyl-3-Propylimidazolium iodide (DMPImI) / 3MePN により構成される電解液を注入し、電極端にワニ口クリップを接続して光電流の取り出し口とした。また、基板とワニ口クリップとの通

電性を高めるため、クリップの固定位置にハンダを塗布した。

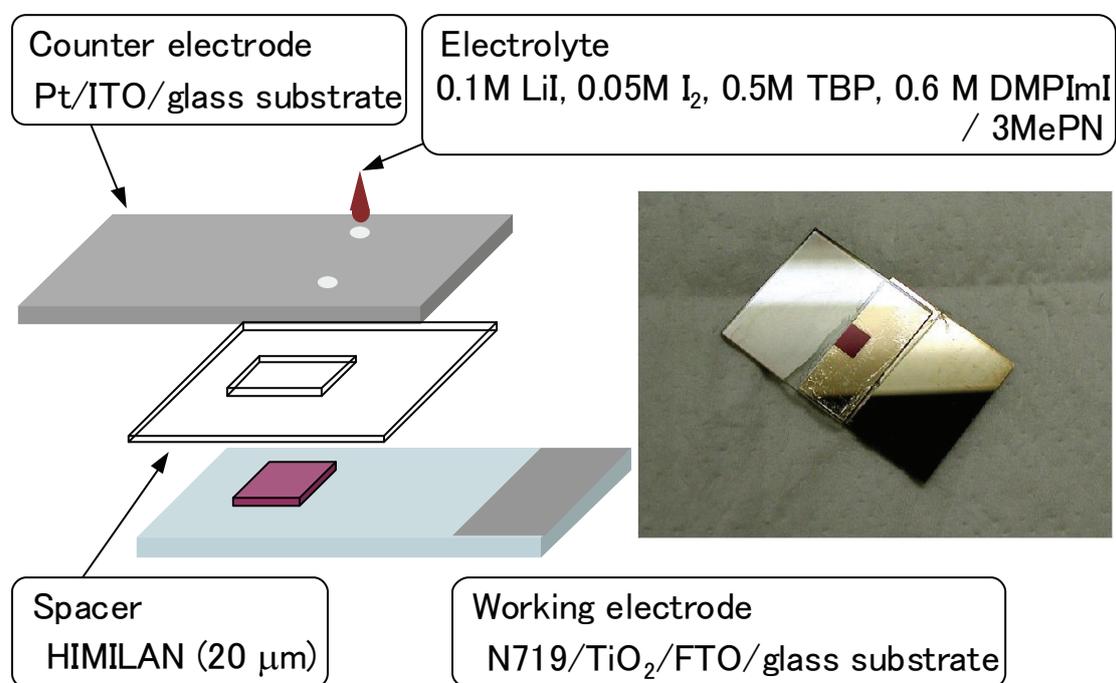


Fig. 4.1.1. The assemble of the dye-sensitized solar cells.

また、このとき使用した試薬と装置は以下の通りである。

| | |
|--|---|
| 四塩化チタン： | 四塩化チタン(IV)水溶液 和光純薬工業(株) |
| エタノール： | 99.5 +%(脱水), 和光純薬工業(株) |
| 増感色素： | N719, Solaronix SA (<i>cis</i> -bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-Ru(II)) |
| <i>tert</i> -ブチルアルコール： | 99 +%(脱水), 和光純薬工業(株) |
| アセトニトリル： | 99 +%, 和光純薬工業(株) |
| ヨウ化リチウム (LiI)： | 99.99 %, ALDRICH CO. LTD. |
| ヨウ素 (I ₂)： | 99.8 %, 特級, 関東化学(株) |
| 1,2-Dimethyl-3-Propylimidazolium iodide (DMPI _{MI})： | 四国化成(株) |
| 4- <i>tert</i> -ブチルピリジン (TBP)： | 99 %, ALDRICH CO. LTD. |
| 3-メトキシプロピオニトリル (MePN)： | 99 +%, ALDRICH CO. LTD. |
| 導電性ガラス基板： | フッ素ドーパ酸化スズ(FTO)導電膜付きガラス基板 10 Ω・cm ⁻¹ , 日本板硝子(株) |
| スペーサー： | アイオノマー樹脂 (ハイミラン, 20 μm) 三井・デュポンポリケミカル(株) |
| 対極： | Pt 蒸着膜/導電性ガラス基板 (Pt: 100 nm, ~0.01 Ω・cm ⁻¹) |
| マスキングテープ： | Scotch メンディングテープ, (株)住友スリーエム |
| 超音波ホモジナイザー： | VC-130, Sonic&Materials INC. |
| 低融点ハンダ： | セラソルザ # 123, 旭硝子(株) |
| 超音波ハンダごて： | サンボンザー USM-4, 黒田テクノ(株) |
| ポテンショスタット： | HAB-151, 北斗電工(株) |
| エアブラシ： | スプレーワーク HG シングルエアブラシ, (株)タミヤ |
| コンプレッサー： | リニアコンプレッサーPS351, (株)GSI クレオス |
| スクリーン版： | テترونモノフィラメントスクリーン (300 mesh, 開口率: 33 %, 厚さ: 51 μm, インク容積: 18 ml・cm ⁻²) (株)東北ミノグループ |
| 電気炉： | FT-101S, (株)フルテック |
| ハンドプレス機： | CDM-5PA, 理研機器(株) |
| 恒温乾燥機： | DO-300FPA, アズワン(株) |

2. 3 色素増感太陽電池の評価

色素増感太陽電池の電池性能は擬似太陽光照射下における光電流・光起電力の曲線（I-V 曲線）により評価した。太陽光は大気圏を通過する際にオゾンや水蒸気により一部が吸収、散乱されて地表へと到達する。そのため、大気中の通過距離により波長分布が変化する。そこで、入射角 90° のときの太陽光の路程を基準とし、このときの地上での分光分布が A.M. 1.0 (= Air Mass) と定められている。太陽電池では入射角度 41.8° での到達光 (A.M. 1.5) を用い、晴天時の日射量 (1000 W/m^2 , $280 \sim \infty \text{ nm}$) 下で得られる電流、電圧による評価が JIS 規格に定められている¹⁵⁾。これらの関係を Fig. 4.1.2 に図示する。

本実験では擬似太陽光として 300 W Xe ランプソーラーシミュレーターを用いた。エアマスフィルターを通過した照射光のスペクトルが AM1.5G に従うことを回折格子型分光放射計により確認し、二次基準シリコン太陽電池により照射光強度を $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ に調節した。この擬似太陽光をガラス基板側から照射し、ポテンショスタットを用いて 900 mV から -0.05 mV までの範囲を $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ で掃引して I-V 曲線を得た。また、単色光照射下における発電効率より、電池の量子効率 (IPCE: Incident Photon-to-current Conversion Efficiency) についても測定した。

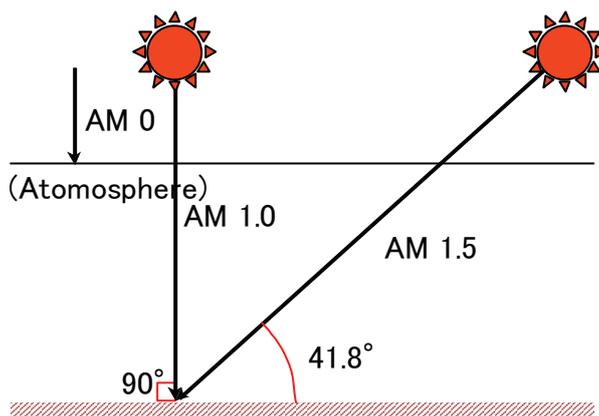


Fig. 4.1.2. Definition of solar light intensity.

Fig. 4.1.3 に I-V 曲線の解釈について示す。I-V 曲線は擬似太陽光照射の下、太陽電池の起電力に対して逆バイアスの電圧を印加し、流れる光電流をプロットして得られる。光起電力と印加電圧が釣り合うときの電圧が開放起電圧 (V_{oc})、電圧を印加しない状態で流れる光電流の最大値が短絡電流密度 (J_{sc}) となる。電池の出力は電流と電圧の積により示されるが、内部抵抗およびシート抵抗があるためにプロットは湾曲する¹⁹⁾。そのため、実際に取り出せる電力は図中の P_{max} のように面積が最大となる点として与えられる。理論上の最大出力 $J_{sc} \times V_{oc}$ に対する P_{max} の割合を曲線因子 (FF: Fill Factor) と呼び、電池の内部抵抗を評価する指標となる。また、太陽電池の光電変換効率 η は半導体膜による電極面積 S 、照射光量 L により次式のように示される。

$$\eta[\%] = \left(\frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{S \times L} \right) \times 100 \quad \left(FF = \frac{P_{MAX}}{V_{oc} \times J_{sc}} \right)$$

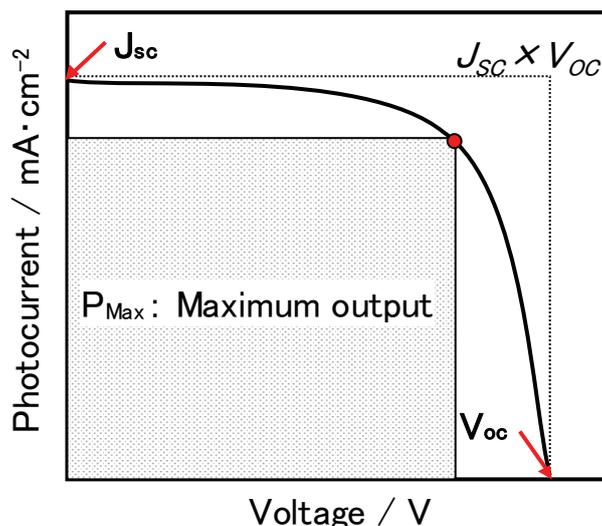


Fig. 4.1.3 The schematic model of I-V curves of solar cell.

このとき使用した評価装置は以下の通りである。

| | |
|---------------|-------------------------------|
| 回折格子型分光放射計 : | LS-100, 英弘精機(株) |
| ソーラーシミュレーター : | YSS-80, 300 W-Xe ランプ, 山下電装(株) |
| ポテンショスタット : | HSV-100F, 北斗電工(株) |
| 量子効率測定 : | SM-250, 分光計器(株) |

2. 4 酸化チタン薄膜の評価

全ての酸化チタン電極は測定終了後にセルを解体し、触針式膜厚計により電極膜の厚さを測定した。また、一部の電極について酸化チタンへの吸着色素量を測定した。色素は酸化チタン電極から 10 mM NaOH/EtOH, H₂O (体積比 1:1) 中へ溶出し、分光光度計により 535 nm における吸光度から定量した^{6,20)}。Fig. 4.1.4 に同溶液中における N719 の検量線を示す。これにより電極膜の厚みあたりの吸着色素量 $C [M \cdot \mu\text{m}^{-1}]$ を求めた。

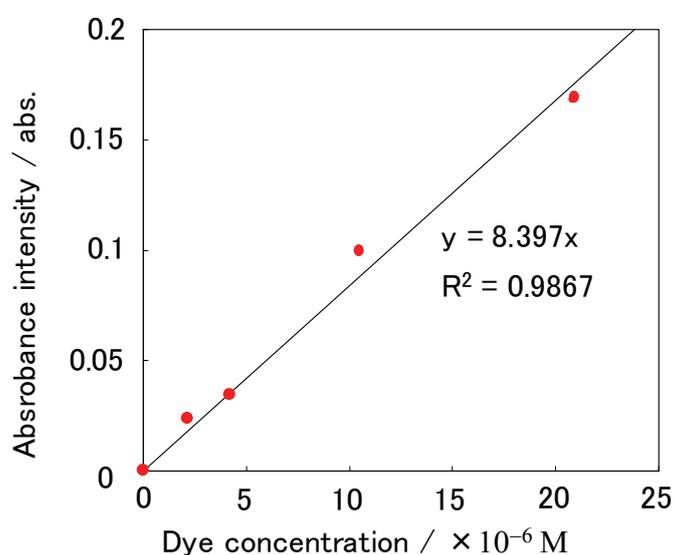


Fig. 4.1.4. A relationship between N719 concentration and light absorption intensity in 10 mM NaOH solution of EtOH/H₂O (1:1, volume ratio).

使用した試薬および装置を以下に示す。

| | |
|-----------|------------------------|
| 水酸化ナトリウム | 97.0 %, 特級, 関東化学(株) |
| エタノール | 99.5 +%, 特級, 和光純薬工業(株) |
| 分光光度計 | UV-vis 3600, (株)島津製作所 |
| 表面粗さ形状測定機 | SURFCOM 130A, (株)東京精密 |

3. 酸化チタンナノワイヤー光電極による色素増感太陽電池¹⁸⁾

3. 1 酸化チタンナノワイヤー光電極の作成法による影響

酸化チタンナノワイヤーのペーストを調製し、スキージ法により電極を作成した。Fig. 4.1.5 に 500°C で 30 分間焼成した酸化チタンナノワイヤー電極を示す。ナノワイヤー電極は塗布直後からペーストの乾燥と共にクラックを生じ、焼成後に針状となって剥離した。また、Fig. 4.1.6 に酸化チタンナノワイヤー電極、およびナノ粒子酸化チタン電極による I-V 曲線、Table 4.1.1 にその電池特性の比較を示す。酸化チタンナノワイヤー電極では電極膜の剥離により光電流を外部へ取り出せず、 η が低い値となった。

薄膜の乾燥や熱処理では溶媒の蒸発、膜の緻密化、収縮、基板との熱膨張係数の差により応力を生じ、薄膜に亀裂や剥離が生じる²¹⁾。酸化チタンナノワイヤーでは焼成時に比表面積が低下することから、体積収縮も大きく、クラックや剥離を生じるリスクがナノ粒子に比べて大きいと考えられる。また、電極薄膜上のクラックの方向が、ペーストを塗布したスキージの移動方向と一致していた。従って、スキージを押し付けることで生じる応力によりペースト中のナノワイヤーが回転し、一定方向に配列したと推察される。配列したナノワイヤーが焼成により体積収縮を起こし、Fig. 4.1.5 のように剥離したと考えられる。同時に、これは水熱合成後に二次粒子を形成していたナノワイヤーが、ペースト化により単繊維として分散したことを示唆する。



Fig. 4.1.5. The film electrode fo titania nanowire calcinated at 500°C, 30 min.

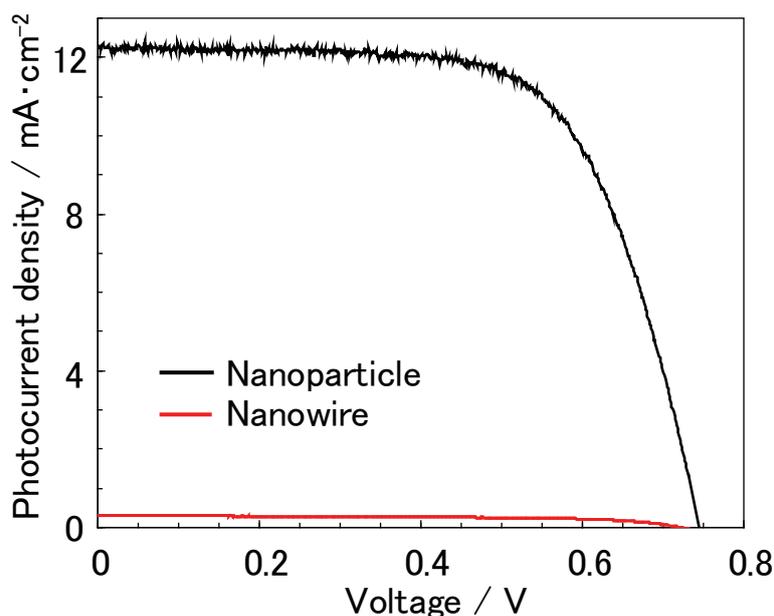


Fig. 4.1.6. I-V curves of the titania nanowire and nanoparticle electrode. (calcinated at 500°C, 30 min)

Table 4.1.1. A photovoltaic properties of the nanowire electrode.

| | Thickness μm | Voc mV | Jsc mA/cm ² | FF - | η % |
|--------------|-----------------|-----------|---------------------------|---------|--------|
| Nanoparticle | 8.3 | 745 | 12.26 | 0.67 | 6.08 |
| Nanowire | 10.3 | 721 | 0.30 | 0.61 | 0.13 |

ペースト中のナノワイヤーに働く外圧が問題となることから、電極膜に応力の生じない塗布方法として、酸化チタンの表面電荷を利用して電気泳動により基板上に堆積させる電着法、ペーストを微細な飛沫として基板上に積層するスプレー塗布による製膜を試みた。

Fig. 4.1.7 に電着法、およびスプレー塗布により製膜し、焼成後に色素を吸着した酸化チタンナノワイヤー電極を示す。いずれの電極もスキージ塗布のような針状のクラックや剥離を生じていない。しかし、膜厚測定では表面が粗く、不均一であることが示された。そこで、スプレー塗布により作成した電極に対し、焼成後に加圧処理 (50 MPa, 30 s) および四塩化チタン処理 (50 mM TiCl₄ 水溶液, 70 °C, 30 min) を追加し、電池特性への影響を検討した。

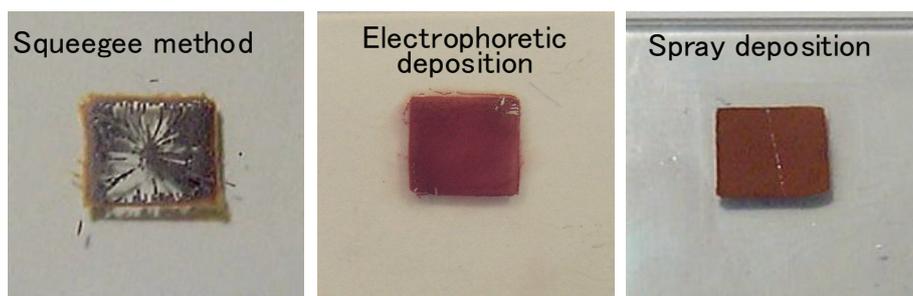


Fig. 4.1.7. The titania nanowire electrodes printed by several method. (calcinated at 500°C, 30 min)

Fig. 4.1.8 に電着法、スプレー塗布およびスプレー塗布後に加圧処理、四塩化チタン処理を加えた酸化チタンナノワイヤー電極より I-V 曲線、また、Table 4.1.2 に電池特性の比較を示す。製膜方法としてはスキージ塗布、電着法、スプレー塗布の順に J_{sc} が増加し、 η が向上していた。さらに、加圧処理を加えた電極、加圧処理および四塩化チタン処理を加えた電極の順に J_{sc} が増加し、 η が向上した。

J_{sc} の増加が顕著であることから、これらはナノワイヤー粒子間の接触状態の改善によるものと分かる。塗布方法による違いはペースト、あるいは分散液中の各添加物の影響と考えられる。これらはペーストの液性を調整し、焼成時に揮発、燃焼することで薄膜内に多数の細孔を生じる。分散溶媒のみを用いる電着法では酸化チタンの安定した分散が得難く、また泳動時には粒子のみが集積して電極の多孔性が低下するため、スプレー塗布の方が電池特性が高いと考えられる。

一方、加圧処理を加えた電極では膜厚が薄いにもかかわらず、 J_{sc} が増加した。酸化チタンナノワイヤーでは焼成時の体積収縮により、また、スプレー製膜では基板上に粒子が積み重なるだけであるため、ワイヤー同士および導電性基板との電氣的接触が弱い。そのため、加圧処理を加えることで光電極膜が緻密化し、ナノワイヤー同士の接触状態の改善により、電子の移動経路が確保されたと考えられる。

さらに、四塩化チタン処理を加えた電極では J_{sc} が増加し、ナノワイヤーとしては最大の $7.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 η は 4.07 %を示した。四塩化チタン処理では TiCl_4 の加水分解により $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}$ が析出、浸漬した電極表面が被覆される^{16,17)}。これにより粒界の化学的結合を促進し、界面抵抗による電荷損失を低減するとされる。しかし、電池特性はこのときのナノワイヤー電極よりも、ナノ粒子二

酸化チタンを用いた電極の方が高くなった。酸化チタンナノワイヤーは嵩高い粒形であるため、これらの処理を加えてもまだ膜の充填率や接触が弱いと考えられる。

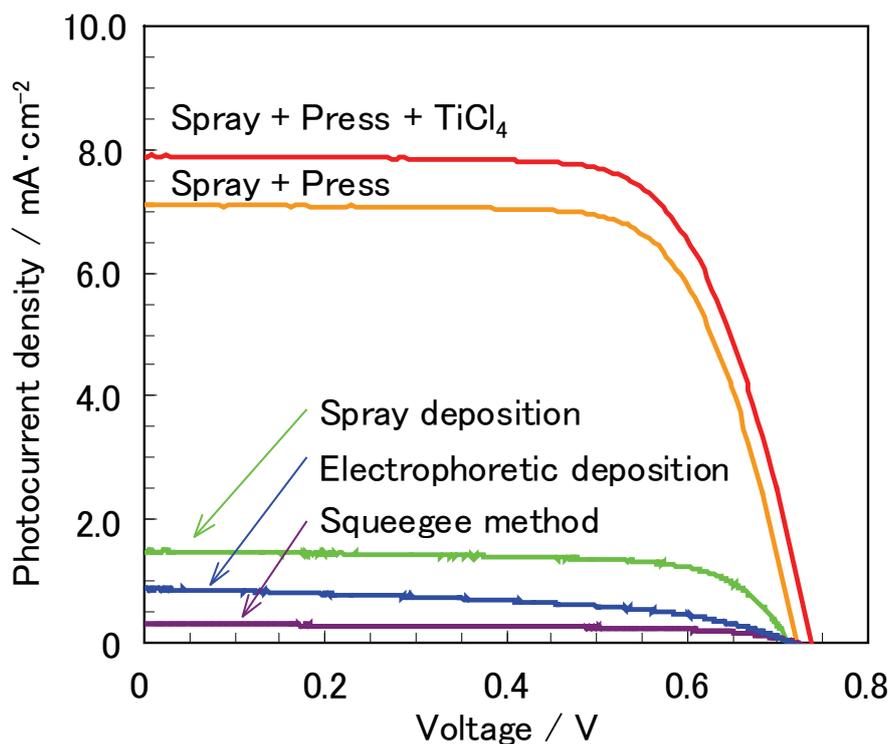


Fig. 4.1.8. I-V curves of titania nanowire electrodes that prepared by different method.

Table 4.1.2. A photovoltaic properties of titania nanowire electrodes prepared on different method.

| | Thickness μm | Voc mV | Jsc mA/cm ² | FF - | η % |
|--------------------------------------|-----------------|-----------|---------------------------|---------|--------|
| Squeegee | 10.3 | 721 | 0.30 | 0.611 | 0.13 |
| Electrophoretic deposition | 12.4 | 714 | 0.88 | 0.480 | 0.30 |
| Spray | 8.3 | 711 | 1.49 | 0.703 | 0.74 |
| Spray (+Press) | 6.1 | 725 | 7.10 | 0.710 | 3.66 |
| Spray (+Press, T TiCl ₄) | 7.4 | 741 | 7.90 | 0.696 | 4.07 |
| Nanoaprticle | 8.3 | 745 | 12.26 | 0.666 | 6.08 |

3. 2 酸化チタンナノワイヤー／ナノ粒子のコンポジット化電極

ナノワイヤーよりもナノ粒子を用いた方が電池特性が高い理由として、粒子同士の接触状態が原因と考えられる。Fig. 4.1.9 に電極膜内における酸化チタン粒子の配置のイメージを示す。電極内では粒子同士がランダムに接触して、色素から注入された電子の移動経路となる(Fig. 4.1.9-a)。膜厚を 10 μm 、酸化チタンの粒径を 20 nm とすると、電子は約 500 個の粒子を介して色素から導電膜まで移動することになる。その間、粒界や結晶の格子欠陥において、再結合により電荷を損失する可能性が高くなる。一方、ナノワイヤーでは実効面積の増加に加え、電荷の移動経路としての効果が考えられる。粒子が一方向にのみ長大であるため、粒界の減少により界面移動に伴う電荷損失を低減すると期待される(Fig. 4.1.9-b)。しかし、特に配向性を制御しない場合、直径 5~10 nm のナノワイヤーがランダムに積層するため、電子移動を仲介する粒子数が減少する可能性は低い(Fig. 4.1.9-c)。これは、加圧処理や四塩化チタン処理により J_{sc} が大きく増加することからも、嵩高い粒子であるため充填率が低く、電荷の移動経路となる粒子同士の接点が少ない可能性が示唆される。

そこで、電極膜の充填率改善のため、ナノワイヤーとナノ粒子との混合電極について検討した(Fig. 4.1.9-d)。これにより、電荷の移動経路の一部がナノワイヤーに置き換わる効果も期待される

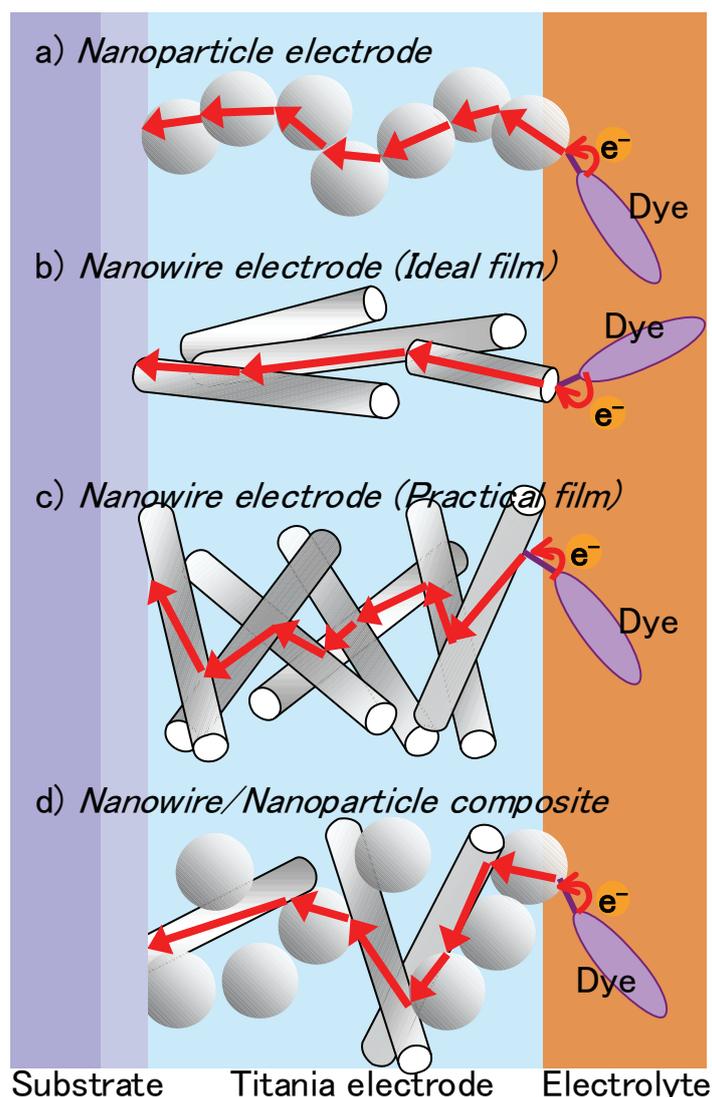


Fig. 4.1.9. The electron diffusion image in a porous titania electrode..

Fig. 4.1.10 にナノ粒子二酸化チタン (P25) に対してナノワイヤーを 20~80 wt% 添加したときの、添加量と η の関係を、Table 4.1.3 に各々の電池特性を示す。このとき、ナノワイヤー添加量が多いほど η は低下する。しかし、 V_{oc} に変化がないため、P25 とナノワイヤーとは酸化チタンとしての伝導帯準位に差が無いことが示唆される。また、 η の低下が FF および J_{sc} の低下に起因することから、ナノワイヤーの体積収縮によるクラックの発生、ネッキングの低下が原因と分かる。実際、ナノワイヤー添加量が多いほど電極膜は脆く、容易に剥離した。

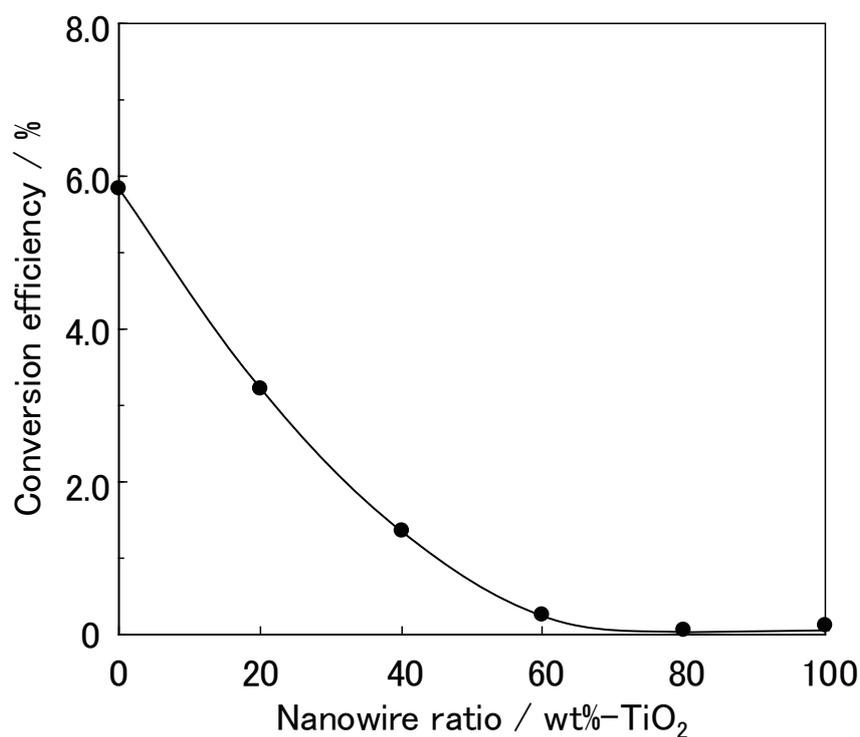


Fig. 4.1.10. Relationship between conversion efficiency and nanowire ratio on the titania nanoparticle electrode. (calcinated at 500°C, 30 min)

Table 4.1.3. Effect of titania nanowire ratio on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells.

| TNW ratio wt%-TiO ₂ | Voc mV | Jsc mA·cm ⁻² | FF - | Eff. % |
|-----------------------------------|-----------|----------------------------|---------|-----------|
| 0 | 731 | 12.26 | 0.68 | 6.08 |
| 20 | 653 | 6.45 | 0.76 | 3.22 |
| 40 | 669 | 3.22 | 0.63 | 1.36 |
| 60 | 614 | 0.77 | 0.55 | 0.26 |
| 80 | 519 | 0.21 | 0.51 | 0.06 |
| 100 | 704 | 0.35 | 0.52 | 0.13 |

続いて、Fig. 4.1.11 にナノワイヤーの添加量を 5 wt%以下としたときの添加量と η を、Table 4.1.4 に電池特性を示す。ナノワイヤーの添加量が 2 wt%のときに η が最大となり、0 wt%のときに比べて相対比で約 20 %増加していた。当初、光電極に酸化チタンナノワイヤーを用いることで比表面積の増加と、一次元構造に基づくバリスティック伝導性を期待した。しかし、水熱合成により得られた試料は二次粒子の形成、結晶性の低さ、焼成による形状の変化を示して

いた。また、電子寿命はナノ粒子よりわずかに長いだけであるため、バリスティック伝導性の発現は困難と考えられる。一方、焼成時に体積収縮はあるものの、比表面積は $148 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ として P25 の約 3 倍も広いことから、 η の増加は比表面積に基づくと推測される。以上より、ナノワイヤーの添加では、クラックの発生と吸着色素量の増加とが拮抗し、添加量を 2 wt% としたときに色素量の増加効果が最も顕著になると考えられる。

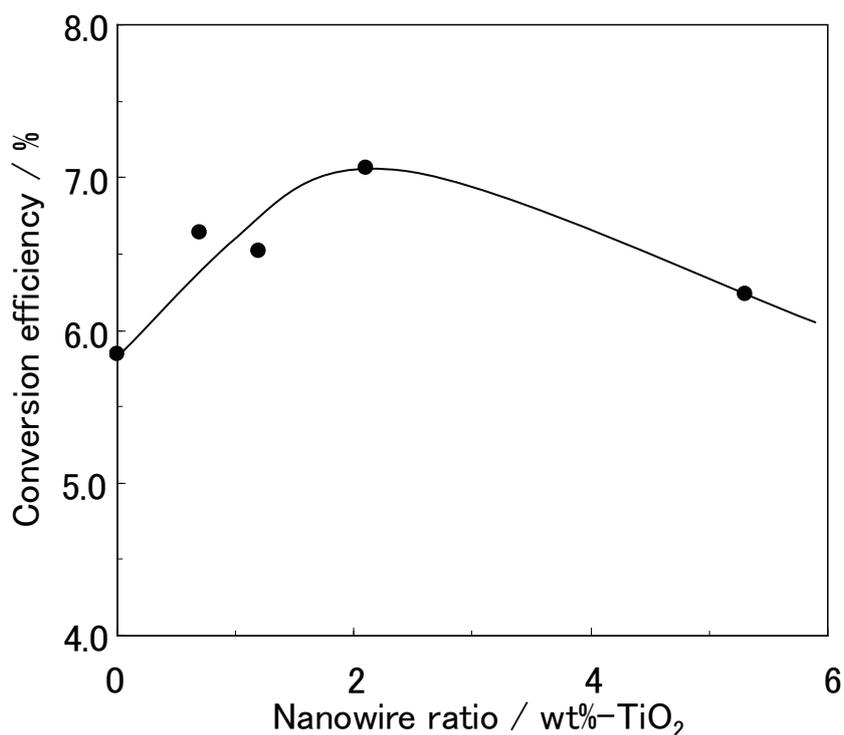


Fig. 4.1.11. Relationship between conversion efficiency and nanowire ratio on the Nanoparticle electrode.

Table 4.1.4. Effect of titania nanowire ratio on photovoltaic properties of solar cells.

| TNW ratio wt%-TiO ₂ | Voc mV | Jsc mA·cm ⁻² | FF - | Eff. % |
|-----------------------------------|-----------|----------------------------|---------|-----------|
| 0 | 731 | 12.26 | 0.68 | 6.08 |
| 0.5 | 757 | 12.87 | 0.68 | 6.64 |
| 1.0 | 746 | 13.29 | 0.67 | 6.65 |
| 2.0 | 761 | 14.07 | 0.66 | 7.07 |
| 5.0 | 755 | 12.58 | 0.67 | 6.37 |

酸化チタンナノワイヤーの効果を検証するため、添加する対象として比表面積の高いナノ粒子二酸化チタンペースト (Ti-Nanoxide T/SP, Solaronix SA) を選択した。この酸化チタンはアルコキシドを原料として水熱処理により調製され、平均粒径が 13 nm、比表面積が $120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ を示し、結晶性の高いアナターゼ相となっている。このペーストに酸化チタンナノワイヤーを添加し、スクリーン印刷により製膜して電池特性を比較した。

Fig. 4.1.12、および Table 4.1.5 ナノワイヤーの添加量と η との関係を示す。P25 の場合、ナノワイヤー添加量が 2 wt% のときに η が最大となるが、Ti-Nanoxide T/SP では添加量を 5 wt% としたときに η が 8.85% として最大値を示した。P25 の場合に比べて添加量の最適値が増加し、無添加の場合の η との差も小さくなった。これはナノ粒子とナノワイヤーとの比表面積の差が小さく、同等の効果を得るための必要量が増えたためと考えられる。しかし、ナノワイヤーの添加により得られる比表面積は、P25 ($50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) に 2 wt% を添加した場合、理論上 4 % 増加するが、Ti-Nanoxide T/SP ($120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) に 5 wt% を添加した場合、相対比で 1 % しか増加しない。期待される実効面積の増加はわずかにもかかわらず、ナノワイヤーの添加が有効であったことから、酸化チタンナノワイヤーは比表面積の増加以外の効果も有すると推測される。

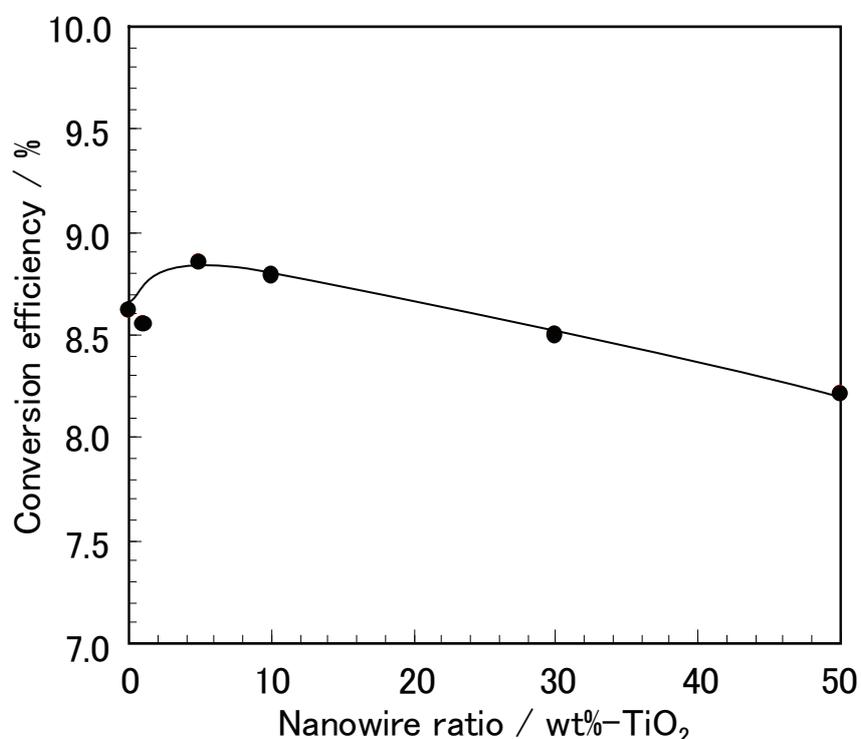


Fig. 4.1.12. Relationship between conversion efficiency and nanowire ratio on the nanoparticle (Ti-Nanoxide T/SP) electrode.

Table 4.1.5. Effect of the nanowire/nanoparticle ratio on photovoltaic properties of solar cells.

| TNW wt%-TiO ₂ | Voc mV | Jsc mA·cm ⁻² | FF - | Eff. % |
|-----------------------------|-----------|----------------------------|---------|-----------|
| 0 | 784 | 15.54 | 0.71 | 8.61 |
| 1 | 774 | 15.40 | 0.72 | 8.56 |
| 5 | 794 | 15.89 | 0.70 | 8.85 |
| 10 | 799 | 15.72 | 0.70 | 8.78 |
| 30 | 711 | 16.86 | 0.71 | 8.50 |
| 50 | 712 | 16.63 | 0.69 | 8.21 |

色素増感太陽電池では、半透明の半導体電極により全ての入射光を受け止めなければならず、膜厚を増加させることで光捕集効率を高めている。しかし、電極膜内での電子の移動距離も増すため、電荷再結合による損失も増加し、一定厚以上では η は頭打ち、あるいは減少を示す^{11,22-25})。もしナノワイヤーによりバリスティック伝導性が得られるならば、再結合による損失が減少するため、膜厚の上限が増加すると期待される。そこで、ナノワイヤーを添加したTi-Nanoxide T/SPについて、膜厚と η の関係を検討した。

Fig. 4.1.13に0, 5 wt%のナノワイヤーを添加したTi-Nanoxide T/SPについて、膜厚と η との関係を示す。ナノ粒子のみの場合、 η は約10 μm まで増加したが、以降では頭打ちとなった。一方、ナノワイヤー添加電極では、膜厚によらず無添加の場合より高い η を示し、8.5 μm 以上の電極膜では頭打ちとなった。電極膜が薄い場合、含まれるナノワイヤーが少なく、比表面積の差も小さいために影響が薄いと考えられる。一方、電極膜が厚い場合、 η の最大値が増加していることから、ナノワイヤーが電荷移動パスを形成し、平均自由行程が伸びた可能性がある。また、 η がより膜厚が薄いときに頭打ちとなることから、ナノワイヤーによる吸着色素量の増加、あるいは光の散乱により、薄い電極膜でも光捕集量が飽和していると考えられる。

色素増感太陽電池では酸化チタン薄膜の光捕集効率を高め、光吸収を増やす必要がある。そのため、高い電池特性を報告しているセルでは、薄膜内の光入射面から遠い側に粒径の大きな酸化チタンを導入し、透過光を反射して再度膜内を通過させる方法をとっている^{6,11})。ナノワイヤーにも光散乱が期待されることから、電極の底面に大粒径の酸化チタンを含む光散乱層、および大粒子よ

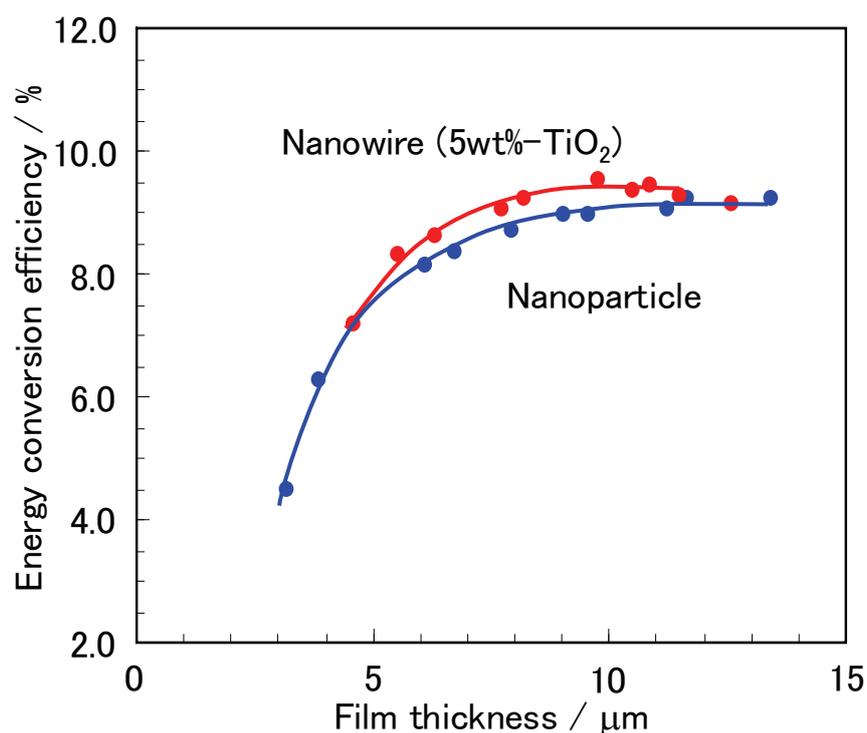


Fig. 4.1.13. Relationship between the film thickness and the conversion efficiency of the solar cell containing 0 and 5 wt% of nanowire in nanoparticle (Ti-Nanoxide T/SP) electrode.

り構成される光反射膜を導入したセルとの比較を行なった。

Fig. 4.1.14 に光散乱層、反射層を導入した酸化チタン電極の模式図を示す。散乱層は粒径が 13 nm と 300 nm の酸化チタン(Ti-Nanoxide D/SP)、反射層は 300 nm の粒子 (Ti-Nanoxide 300) により構成される。各層の厚さの比率はスクリーン印刷の回数により透過層:散乱層:反射層 = 6:4:1 とした。焼成後の酸化チタン電極は加圧処理 (50 MPa, 30 s)、および四塩化チタン処理 (50 mM TiCl₄,

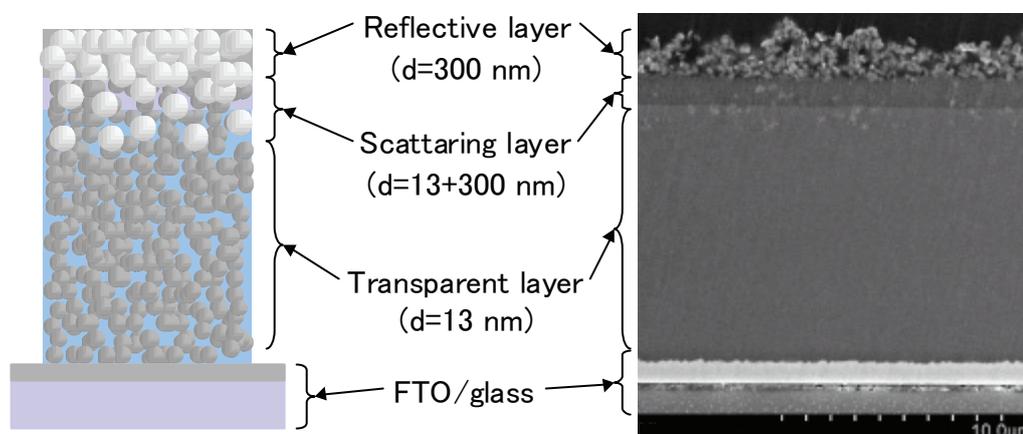


Fig. 4.1.14. A cross section image of the titania film consisted of transparent (13 nm), scattering (13 + 300 nm) and reflective layer (300 nm).

70°C, 30 min) を加えた。

Fig. 4.1.15 にナノ粒子電極、および 5 wt% のナノワイヤーを添加した電極の I-V 曲線、Table 4.1.6 に各セルの電池特性を示す。ナノ粒子のみの電極に比べ、ナノワイヤー添加電極では J_{sc} が相対比で約 2.5 % 増加し、 η は 10.18 % となった。散乱層の導入により高い光捕集効率を得ているが、ナノワイヤーを添加した方がより高効率となった。

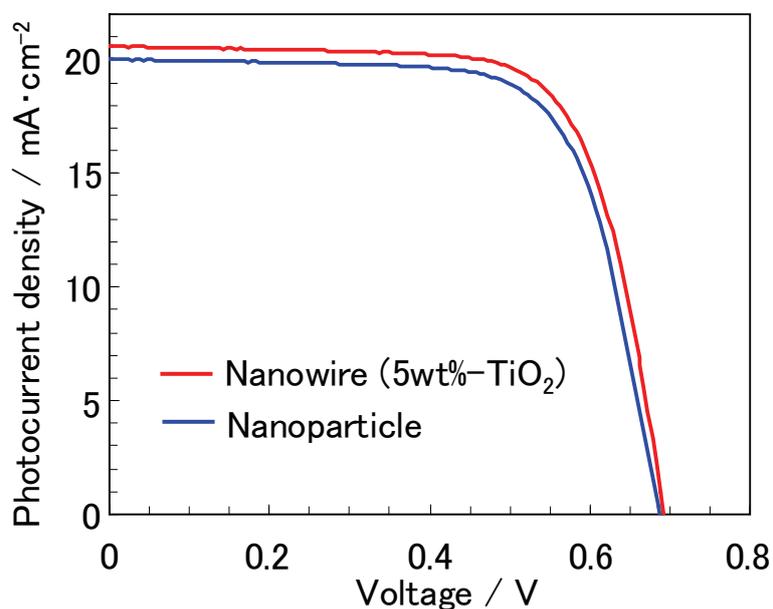


Fig. 4.1.15. I-V curves of the titania nanowire (5 wt%-TiO₂) and nanoparticle electrode.

4. 酸化チタンナノワイヤーの添加による効果の検証

繊維状の酸化チタンを光電極材料とした色素増感太陽電池の高効率化に関する研究として、9.33%を報告している Adachi らの研究がある²⁵⁻²⁷⁾。しかし、このときのナノワイヤーはアスペクト比が低く、十分な効果が発揮されていないと考えられる。水熱合成生成物のような凝集を示さない単繊維として、Kokubo ら²⁸⁾はエレクトロスピンニング法により作成した繊維状酸化チタンの適用を試みている。かなり長い繊維を紡糸できるが、かさ高くなるために電極膜密度が低く、また微粒子の集合により形成される繊維内が粒界の連続となるため、電池特性の向上には至っていない。Suzuki ら²⁹⁾、Tan ら³⁰⁾は同じくナノ粒子との混合を検討しているが、直径が 100 nm として巨大な繊維状チタンを使用するため比表面積で劣る。また、Wang ら³¹⁾、Mor ら³²⁾は金属チタンの陽極酸化により基板に垂直に並ぶナノチューブを得ている。指向性の高い電荷移動を期待できるが、膜厚が 1 μ m にも満たないため、より厚い膜を作成する必要がある。

一方、本研究では、酸化チタンナノワイヤーを添加したナノ粒子酸化チタン電極により、10.18 %もの η を得ることができた。しかし、添加するナノワイヤーは微量であり、ナノ粒子との比表面積の差も小さいため、これが単純な吸着色素量の増加によるものと断定できない。ナノワイヤーは広大な表面積のほか、一次元構造に沿った電子移動による導電パスの形成、長大な粒子による光散乱が期待される。そこで、これらの電池特性への寄与について、個々での検証を試みた。

4. 1 酸化チタンナノワイヤーの添加による電荷移動特性への影響

色素増感太陽電池では、色素の励起により生じた電子は酸化チタンの伝導帯

Table 4.1.6. A photovoltaic properties of the 5 wt%-TiO₂ nanowire electrode.

| | Thickness μ m | Voc mV | Jsc mA/cm ² | FF - | η % |
|---------------------------------|----------------------|-----------|---------------------------|---------|-------------|
| TNW (5wt%-TiO ₂) | 12.4 | 688 | 20.57 | 0.719 | 10.18 |
| Nanoparticle | 11.9 | 685 | 20.00 | 0.706 | 9.68 |

準位へ注入され、多孔質膜中を拡散移動する。このとき、結晶中の格子欠陥や

粒界面は伝導帯準位の不連続面となり、電荷の移動抵抗、再結合サイトとなる^{33,34}。一方、ナノワイヤーでは、長さ方向に電子を移動させることで粒界を減少、また、量子効果によりバリスティック伝導性が得られると期待された⁹。

第3章の蛍光寿命測定では、確かに未焼成のナノワイヤーはナノ粒子より蛍光寿命が長いことが示された。しかし、脱水による層状構造の不均一化のため、300 °Cで焼成した試料の蛍光寿命は低下し、500 °Cでは結晶化度の向上により再び寿命が伸びていた。第2章において、焼成後のナノワイヤーは繊維構造は維持しているが、部分的な粒状化により内部に粒界を生じており、そのためにナノ粒子との寿命の差が縮まったと考えられる。

また、ナノワイヤーを用いた光電極の作成において、単分散したナノワイヤーが配向すると電極膜が剥離しやすいため、あえてランダムに積層し、ナノ粒子と混合して用いた。また、ナノワイヤーは添加量が少なくても、周囲には電子拡散を妨げる空隙、およびネッキングの低下を生じる可能性がある。

色素増感太陽電池において、電子の平均自由行程よりも遠い位置で色素から注入された電子は、集電膜へ到達する前に再結合するため、 η は膜厚の増加に対して頭打ちとなる²²⁻²⁵。電子寿命が長い場合、つまり電子の拡散長が増加するとより厚い電極膜が使用可能となる。しかし、ナノワイヤーを添加した電極では、 η は無添加の場合よりも相対的に高い値を示したが、共に膜厚 10 μm 程で頭打ちとなった。

以上の結果を考慮すると、焼成後のナノワイヤーは繊維形状をとるが、内部に粒界が存在するため、電子拡散長はナノ粒子とあまり変わらない。また、電極膜中ではランダムに配列するため、指向性を持った電子移動も困難となる。従って、電極膜内における電子移動特性の向上は無いと結論付けられる。

4. 2 酸化チタンナノワイヤーの添加による電極表面積への影響

ナノワイヤーを添加したナノ粒子電極では、光電流の増加による η の向上が示されていた。光電流の増加は吸着色素量の増加、すなわち、電極の実効面積の増加に比例する。そこで、色素吸着量(N719)の比較により、ナノワイヤーの添加による比表面積の増加について検討した。

Fig. 4.1.16、Table 4.1.7に粉末状のナノワイヤーとナノ粒子(P25)、およびこれらを500 °Cで30分間焼成した試料における、吸着色素量と比表面積の関係を示す。ナノ粒子の比表面積は焼成により変化せず、吸着色素量も変化しなかった。一方、ナノワイヤーでは焼成により比表面積は約60%低下していたにもかかわらず、吸着色素量は変化しなかった。

第2章において求めた細孔面積分布では、ナノワイヤーが層状構造を持ち、

この層間も表面となることで高い表面積を示していた。500℃で焼成した場合、比表面積の低下は主に 10 nm 未満の細孔の消失により示され、層状構造の消失に由来していた。一方、10 nm 以上の細孔表面積は、焼成の前後において変化していなかった。

以上により、色素は主に 10 nm 以上の細孔表面へ吸着していると分かる。しかし、このとき使用した色素分子の大きさは 1.22~1.26 nm である³⁵⁾。つまり、細孔径に比べて十分に小さいにもかかわらず、層間へ侵入できないことになる。これは、ナノワイヤーがチタン酸であり、層間にはカチオンが配位するが、色素がアニオン性であることから層間に挿入され難いためと考えられる。

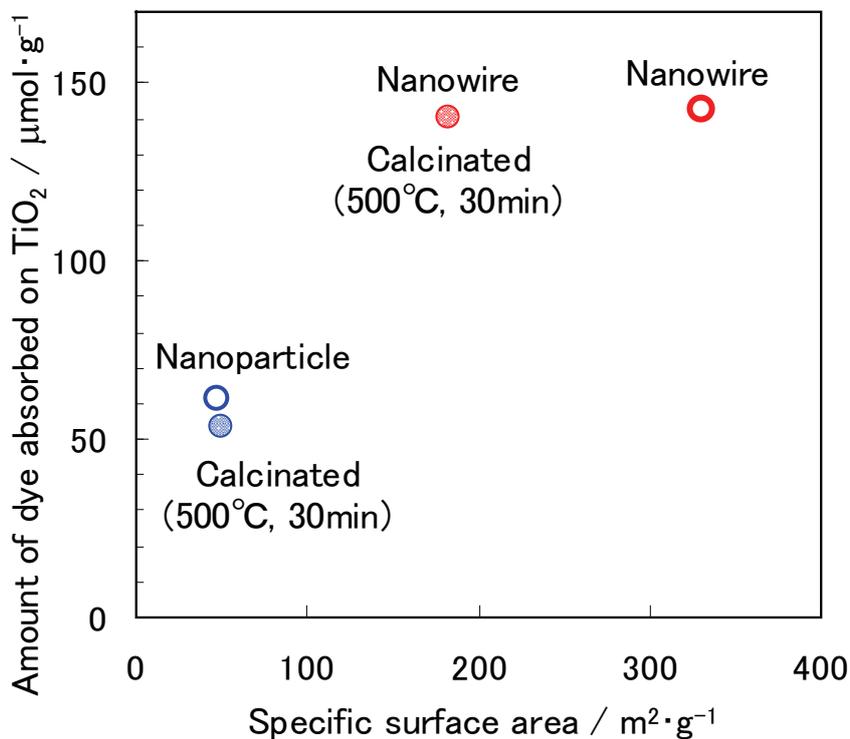


Fig. 4.1.16. The relationship between a surface area and amount of dye absorbed on titania surface.

Table 4.1.7. The dye absorption on the titania surface with a different surface area.

| | | Surface area m ² ·g ⁻¹ | Absorbed dye μmol·g ⁻¹ |
|--------------|------------|---|--------------------------------------|
| Nanoparticle | - | 51 | 53 |
| | Calcinated | 48 | 60 |
| Nanowire | - | 330 | 143 |
| | Calcinated | 183 | 140 |

Absorbance: 513 nm (N719/EtOH+H₂O)

Fig. 4.1.17 に 2 wt% のナノワイヤーを添加した電極、およびナノ粒子電極の膜厚と吸着色素量の関係を示す。ナノワイヤーを添加した電極の方が吸着量は多く、膜厚が約 8 μm のセルでは相対比で約 29 % 増加していた。また、このセルでの J_{sc} は、ナノワイヤー添加電極において相対比で約 20 % 増加していた。色素量の増加比に対して J_{sc} の増加比が小さいが、これは添加したナノワ

ワイヤー周囲でのクラック発生の影響を差し引いた結果と考えられる。また、比表面積が $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ のナノ粒子中に、 $148 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ のナノワイヤーを 2 wt% 添加した場合、理論上の比表面積の増加は約 4 % となる。従って、比表面積の増加に対して色素量、および J_{sc} の増加率が 5 倍近く高いことになる。

色素はカルボキシル基をアンカーとして酸化チタン表面に単層吸着する^{6,35)}とされるが、必ずしも被覆率は 100 % とは限らない。ナノワイヤーの添加により色素吸着量を増やすことができたが、電極表面の増加のみならず、吸着特性の改善、あるいは多層吸着により過剰の色素を担持する可能性もある。

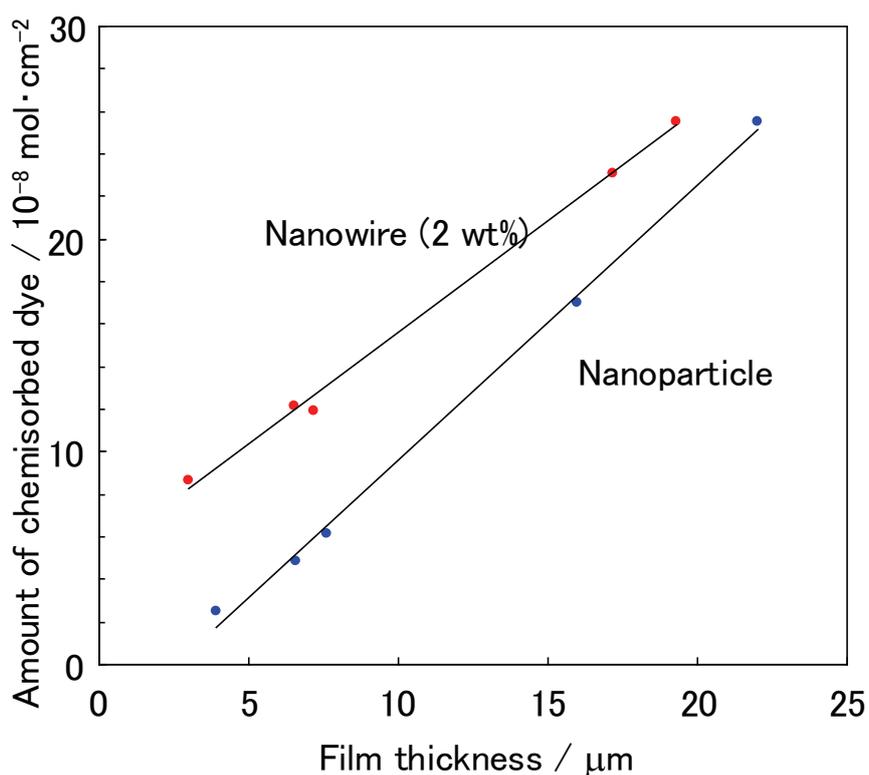


Fig. 4.1.17. The dependence of the amount of chemisorbed dye on the thickness of P25 electrode containing 2 wt% of titania nanowire. (adsorbed in 0.5mM N719/ t-BuOH,Acetonitrile, 20h.)

4. 3 酸化チタンナノワイヤーの添加による光散乱効果の影響

ナノ粒子酸化チタンの粒径が入射光の波長より十分に小さなことから、透明な酸化チタン薄膜を透過する光はレイリー散乱を受けるが、長波長光ほど散乱しにくくなる。一方、ナノワイヤーは5~10 nmの直径とマイクロオーダーの長さを持つことから、高表面積を有しつつ強い光散乱性も持つ。そこで、透明なナノ粒子酸化チタン電極にナノワイヤーを添加し、透過光の散乱について検討した。

Fig. 4.1.18 にナノ粒子酸化チタン電極 (Ti-Nanoxide T/SP)、および5 wt%のナノワイヤーを添加した電極の画像を示す。ナノワイヤー添加電極では光散乱により膜自体が白く見える。入射光は膜内で乱反射し、光路長の増加が期待できる。また、ナノ粒子酸化チタン電極 (Ti-Nanoxide T/SP)、および5 wt%のナノワイヤーを添加した電極の吸収スペクトルを Fig. 4.1.19 に示す。厚さは約1.8 μm とし、点線は酸化チタンのみ、実線は色素 (N719) を吸着させた電極を示す。ナノ粒子電極では酸化チタン由来の吸収を示し、400 nm 以上の光は完全に透過していた。一方、ナノワイヤーを添加した電極では、同様に酸化チタン由来の吸収を示すが、400 nm 以上の光にも吸収を持つことが分かる。また、色素を吸着させた電極では、色素のスペクトルは両電極とも同じとなる。しかし、ナノワイヤーを添加した電極では、全波長域において吸光度が高く示されていた。

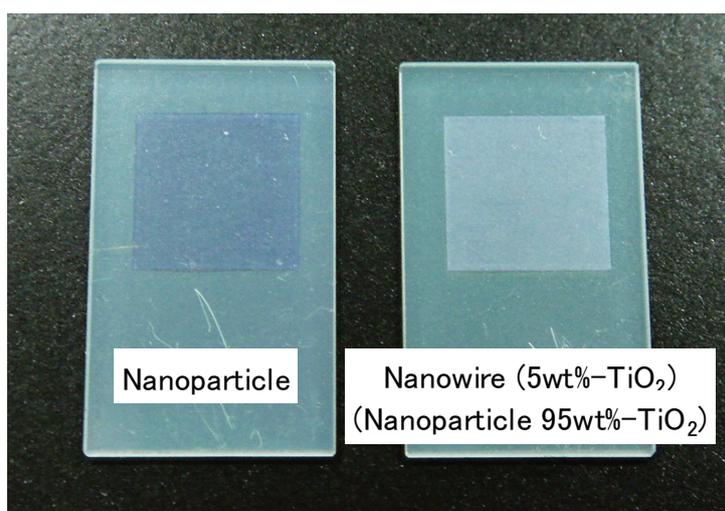


Fig. 4.1.18. The transparent titania electrode consisted of nanoparticle (Left) and containing 5 wt%- TiO_2 of nanowire (Right).

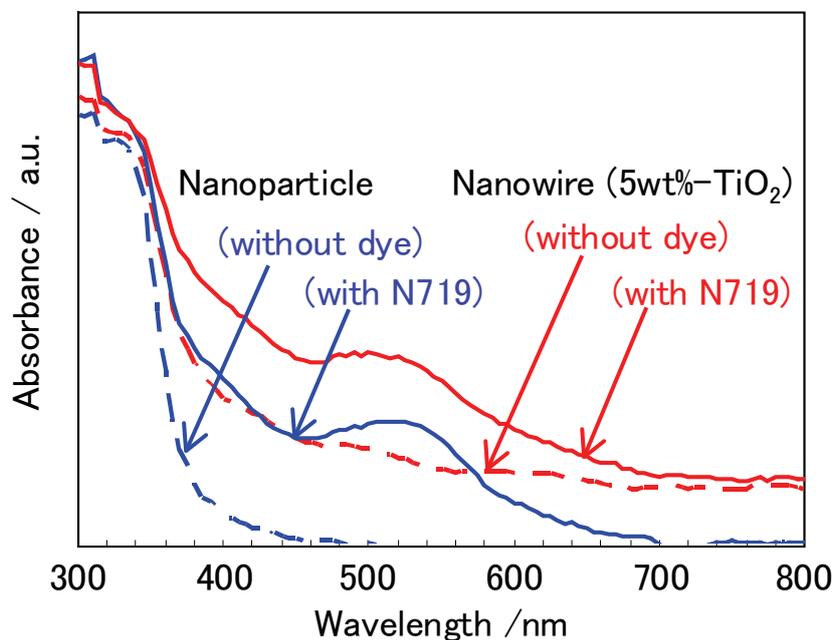


Fig. 4.1.19. The absorption spectra of titania electrode with and without dye. (N719, Film thickness: c.a.1.8 μm)

色素増感太陽電池における発電効率の波長依存性を比較するため、IPCE を測定した。Fig. 4.1.20 に膜厚の異なるセルの IPCE スペクトルを示す。IPCE スペクトルは色素の吸収とほぼ一致して 525 nm 付近にピークを示し、膜厚の増加に伴って増加した。また、Fig. 4.1.21 に膜厚と各波長の IPCE の関係を示す。ピークにあたる 525 nm では色素の吸光係数が大きいため、薄膜でも IPCE は高く、10 μm 以上では頭打ちとなる。一方、長波長側では、色素の吸収端に近いので吸光係数が小さく、IPCE は 10 μm 以降も増加を続けている。しかし、酸化チタン膜厚は電子の拡散長以上にできないため、薄い電極膜の光捕集効率を高めることが必要となる。そのため、特に長波長光の IPCE 向上のために光散乱が重要となる。

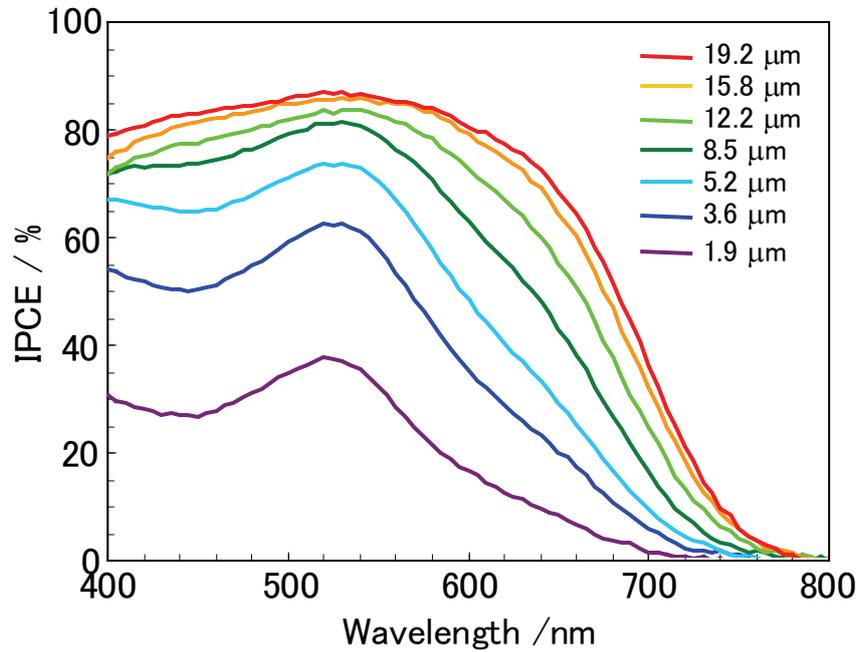


Fig. 4.1.20. The incident photon-to-electron conversion efficiency spectra of DSC with different film thickness. (Titania: Ti-Nanoxide T/SP, dye: N719)

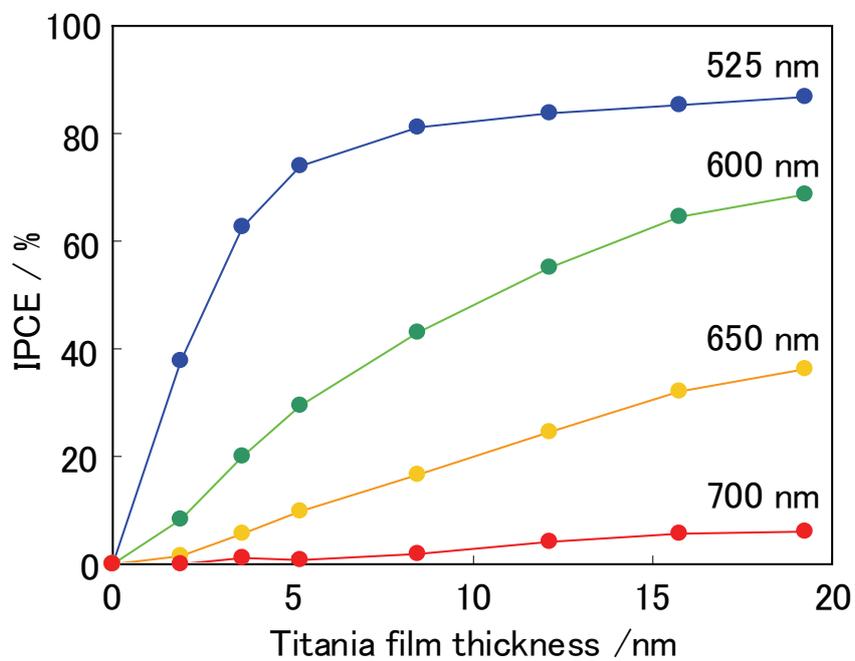


Fig. 4.1.21. The IPCE of titania electrode with different film thickness at 525, 600, 650 and 700 nm. (Titania: Ti-Nanoxide T/SP, dye: N719)

Fig. 4.1.15 において、変換効率が 10% となったナノワイヤー電極の IPCE スペクトルを Fig. 4.1.22 に示す。ナノワイヤー添加電極では、ナノ粒子よりも高い IPCE を示した。特に、長波長側も一様に IPCE が増加していることから、ナノワイヤーの光散乱による効果と考えられる。膜内で散乱された光は光路長が伸び、捕集効率が高まる。特に、吸光係数が低い吸収端に近いほど、すなわち長波長側ほど顕著に示されることになる。従って、ナノワイヤーによる光散乱により、IPCE が増加したと考えられる。

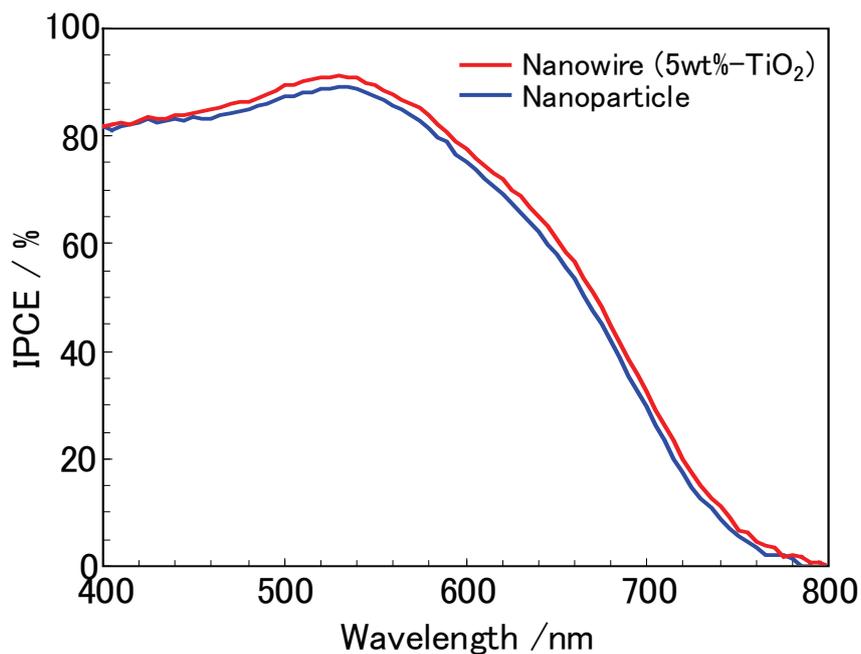


Fig. 4.1.22. The IPCE spectrum of nanowire electrode with high energy conversion efficiency (Titania: Ti-Nanoxide T/SP, 5 wt%-TiO₂, Film thickness: c.a. 9 μm, dye: N719)

5. 結言

本節では酸化チタンナノワイヤーを色素増感太陽電池における光電極材料とし、光電変換効率の向上を目的とした。その結果、以下の知見が得られた。

酸化チタンナノワイヤー電極は焼成時の収縮により剥離しやすく、かさ高い粒形のために粒子間の接触が弱い。そこで、スプレー塗布した薄膜に加圧処理、四塩化チタンの加水分解処理を加えることで、光電変換効率が増加した。

ナノ粒子酸化チタンに対して **5 wt%**の酸化チタンナノワイヤーを添加することにより、ナノ粒子のみの場合より高い **10.18 %**の光電変換効率を得た。

このときの酸化チタンナノワイヤーの効果として、繊維形状に沿った電子移動経路の形成、高表面積による色素の大量担持、長大な粒形による透過光の散乱が期待された。しかし、実際には吸着色素量の増加、および長波長光の散乱による光捕集効率の増加が、色素増感太陽電池の高効率化に有効であることが示された。

6. 参考文献

- 1) 實平義隆, 内田聡, “酸化チタンナノワイヤーを用いた色素増感太陽電池”, *化学工業*, **55**(10) 60 (2004).
- 2) 實平義隆, 内田聡, 瀬川浩司, *色素増感太陽電池の最新技術 II (CMC 出版)*, **53** (2007).
- 3) S. Uchida, Y. Sanehira, H. Segawa, *Photochemistry*, **38** 49 (2007).
- 4) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353** 737 (1991).
- 5) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** 6382 (1993).
- 6) M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** 16835 (2005).
- 7) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95** 49 (1995).
- 8) M. J. Cass, F. L. Qiu, A. B. Walker, A. C. Fisher, L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B*, **107** 113 (2003).
- 9) K. Tennakone, P. V. V. Jayaweera, *Superlattices and Microstructures*, **33** 23 (2003).
- 10) J. Ferber, J. Luther, *Solar Energ. Mater. Solar cells*, **54** 265 (1998).
- 11) Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.*, **248** 1381 (2004).
- 12) 實平義隆, 内田聡, 落合満, 鈴木茂, *JETI.*, **52** 43 (2004).
- 13) T. Miyasaka, Y. Kijitori, T. N. Murakami, M. kimura, S. Uegusa, *Chem. Lett.*, 1250 (2002).
- 14) 宮坂力, “泳動電着チタニア膜を用いる色素増感プラスチックフィルム電極”, *機能材料*, **6** 19 (2003).
- 15) C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzenmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** 3157 (1997).
- 16) S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Pechy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Comm.*, 4351 (2005).
- 17) P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon, J. A. M. vanRoosmalen, *J. Phys. Chem. B.*, **110** 19191 (2006).
- 18) *JIS C* 8911-1989.
- 19) D. Mao, K. J. Kim, A. J. Frank, *J. Electrochem. Soc.*, **142** 1869 (1995).
- 20) S. Ngamsinlapasathian, S. Sakulkaemaruehai, S. Pavasupree, A.

- Kitiyanan, T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **164** 145 (2004).
- 21) 作花 濟夫, “ゾル-ゲル法応用技術の進展開”, (株)シーエムシー (2000).
- 22) M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, M. Yanagida, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Mater. Chem.*, **16** 1287 (2006).
- 23) Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara, S. Yanagida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** 4157 (2005).
- 24) S. Nakade, T. Kanzaki, Y. Wada, S. Yanagida, *Langmuir*, **21** 10807 (2005).
- 25) M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **150** G488 (2003).
- 26) M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** 14943 (2004).
- 27) J. Jiu, S. Isoda, F. Wang, M. Adachi, *J. Phys. Chem. B*, **110** 2087 (2005).
- 28) H. Kokubo, B. Din, T. Naka, H. Tsuchihira, S. Shiratori, *Nanotech.*, **18** 165604 (2007).
- 29) Y. Suzuki, S. Ngamsinlapasathian, R. Yoshida, S. Yoshikawa, *Eur. J. Chem.*, **4** 478 (2006).
- 30) B. Tan, Y. Wu, *J. Phys. Chem. B*, **110** 15932 (2006).
- 31) H. Wang, C. T. Yip, K. Y. Cheung, A. B. Djuricic, M. H. Xie, *Appl. Phys. Lett.*, **89** 023508 (2006).
- 32) G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *Nano. Lett.*, **6** 215 (2006).
- 33) S. Y. Huang, G. Schlichthorl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **101** 2576 (1997).
- 34) N. Kopidakis, N. R. Neale, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **110** 12485 (2006).
- 35) V. Shklover, Y. E. Ovcinnikov, L. S. Braginsky, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **10** 2533 (1998).

第4章 酸化チタンナノワイヤーの光機能電極への応用

第2節 エレクトロクロミックディスプレイ

1. 緒言

メチルビオロゲン誘導体と酸化チタン電極によるエレクトロクロミック (EC: Electro-Chromic) ディスプレイは、色素増感太陽と同様の電気化学セル構造を持つ^{1,3)}。電極膜上の色素は、電圧の印加により酸化還元反応を生じて吸光度が変化する。色素増感太陽電池と同様、酸化チタン薄膜は色素の担体として高表面積が要求される。一方、EC素子では従来のブラウン管や液晶に比べ、応答速度が遅いという問題がある^{4,5)}。これは、反応が電極膜と色素との電子の授受によるため、多孔質膜における電子の移動特性がデバイス性能に影響を与えるためである。

前節では、酸化チタンナノワイヤーを色素増感太陽電池の光電極とし、光電変換特性の向上を試みた。ナノワイヤーは高表面積化による吸着色素量の増加、また、光捕集効率の改善を示し、光電変換効率を向上させることができた。酸化チタンナノワイヤーのこれらの特徴は、EC素子においても有用性が期待できる。すなわち、色素量の増加により発色強度が増し、散乱光の増加は特に白色が強調されるため、コントラスト比が高くなる。特に、バックライト等を用いない反射型の表示素子として、視認性の高い表示／非表示状態が得られると期待される。

そこで本節では、まずナノ粒子酸化チタンを用い、セルの作成条件による応答特性への影響について調査した。これにより、EC反応の高速化・メモリー性能の向上のための酸化チタン電極の条件を検討した。さらに、酸化チタンナノワイヤーを用い、EC素子の応答特性の改善を目的とした。

2. 実験

2.1 エレクトロクロミック電極の作成

酸化チタンナノワイヤーは第2章に示した水熱合成条件により調製した。また、EC電極は、第4章第1節の色素増感太陽電池の酸化チタン電極に准じ、スキージ塗布により 100 mm² (10 mm×10mm) の大きさで作成した。

EC色素はホスホン酸エチルビオロゲン (Bis(2-phosphonylethyl)-4,4'

-bipyridinium dichloride) を使用した^{6,7)}。これを 10 mM のエタノール溶液とし、焼成後の酸化チタン電極を 30 °C で 20 時間浸漬した。色素の担持後、電極はエタノールで洗浄し、室温で乾燥して使用した。使用する試薬、機器は色素増感太陽電池に準じる。

2. 2 エレクトロクロミック電極の評価

EC セルの構造は第 4 章第 1 節の色素増感太陽電池の構造に準じる。ただし、対極は透明な FTO ガラス基板を用いた。 γ -ブチロラクトン (GBL) に 50 mM LiClO₄ を溶解し、電解液とした¹⁻³⁾。また、各種の有機溶媒を用い、電解液の溶媒種による EC 特性への影響についても検討した。

EC セルは電源装置としてポテンショスタットに接続した。応答特性は印加電圧に対する吸収スペクトルの応答、および経時変化として紫外-可視分光光度計により測定した。このとき使用した試薬、機器は次のとおりである。

過塩素酸リチウム 98 % (脱水), 和光純薬工業(株)

γ -ブチロラクトン (GBL) 99 %, 和光純薬工業(株)

アセトニトリル (AN) 99 +%, 和光純薬工業(株)

メトキシアセトニトリル (MeAN)

99 %, 和光純薬工業(株)

3-メトキシプロピオニトリル (3MePN)

99 +%, ALDRICH CO. LTD.

ジメチルスルホキシド (DMSO)

特級, 関東化学(株)

テトラヒドロフラン (THF) 特級, 関東化学(株)

N,N-ジメチルホルミルアミド (DMF)

特級, 関東化学(株)

エチレングリコール (EG) 特級, 関東化学(株)

ポリエチレングリコール 特級, 関東化学(株)

(PEG₂₀₀:MW=200, PEG₄₀₀:MW=400)

EMIm-TFSI 第一工業製薬(株)

(1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoro-methylsulfonyl)imide)

ポテンショスタット HSV-100, 北斗電工(株)

紫外可視分光光度計 UV-2450, (株)島津製作所

3. エレクトロクロミックセルにおける酸化チタン電極の検討

3. 1 ナノ粒子酸化チタン電極によるエレクトロクロミック応答への影響

ビオロゲンを吸着したナノ粒子二酸化チタン電極 (P25, 10.7 μm) を作用極とし、50 mM $\text{LiClO}_4/\text{GBL}$ を電解液とした EC セルを作成した。このセルと消色および発色時の吸収スペクトルを Fig. 4.2.1 に示す。消色時は酸化チタンにより白色となり、400 nm 以下に強い吸収を示している。3.0 V を印加すると濃い紫色を示し、550 nm をピークとする広く強い吸収が示された。また、逆電圧 (-3.0 V) を印加すると直ちに白色表示に戻り、反応を繰り返しても色素の溶出は無かった。このとき、ビオロゲン色素はエチル基末端に持つホスホニル基により、酸化チタンと化学的に結合する^{1-3,6,7)}。ビオロゲンは多孔質の電極表面に飽和吸着し、多量の色素が担持されることで強い発色を示す。また、発色は印加電圧に対して一方向のみで起き、逆方向の電圧では発色しなかった。従って、ビオロゲンへの電子の供給は結合している酸化チタンからのみ起き、電解液中のイオン拡散による還元反応は無いことが分かる。

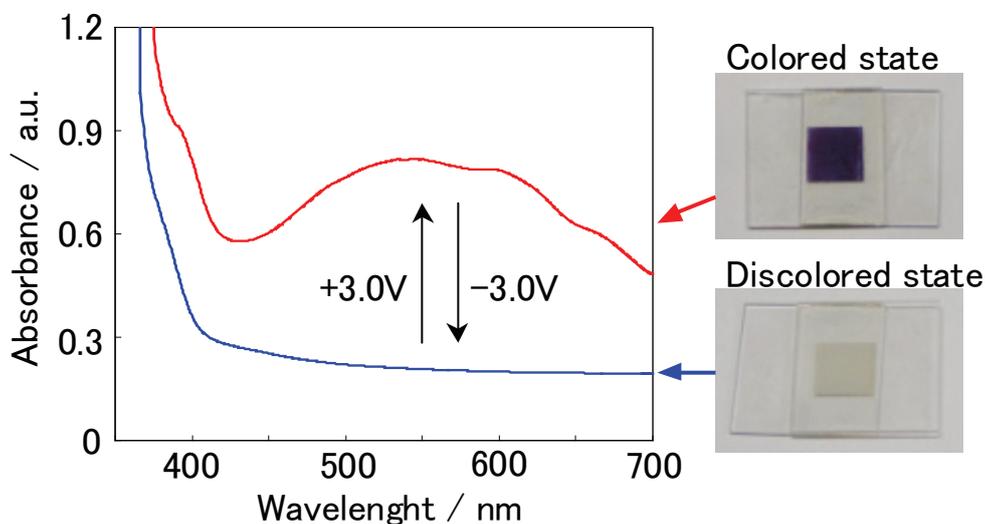


Fig. 4.2.1. The absorption spectrum of a viologen modified titania electrode at colored and discolored state. (P25, Film thickness: 10 μm)

Fig. 4.2.2 にこのセルのサイクリックボルタモグラム (CV) と、CV に対応した 550 nm における吸光度の変化を示す。掃引速度を $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ とし、0.0 V から 3.0 V まで掃引して発色反応を、続いて 3.0 V から -3.0 V まで掃引して消

色反応を観察した後、0.0 V まで戻した。CV では、2.0 V から還元電流が、-0.7 V から酸化電流が観察された。一方、吸光度は CV 開始直後より発色を示した。ビオロゲンは酵素反応や光触媒反応において基質への電子移動を仲介すメディエーターとして用いられ、良好な電子受容体として知られている^{8,9)}。つまり、印加電圧が閾値より低い場合にも、酸化チタンからビオロゲンへの電子注入が容易に起き、発色を示している。また、吸光度は 2.0 V 付近から増加し、2.9 V 付近で一定となった。続いて、印加電圧を負方向に掃引しても発色は維持されていたが、-0.7 V から-1.0 V の間に完全に消色した。

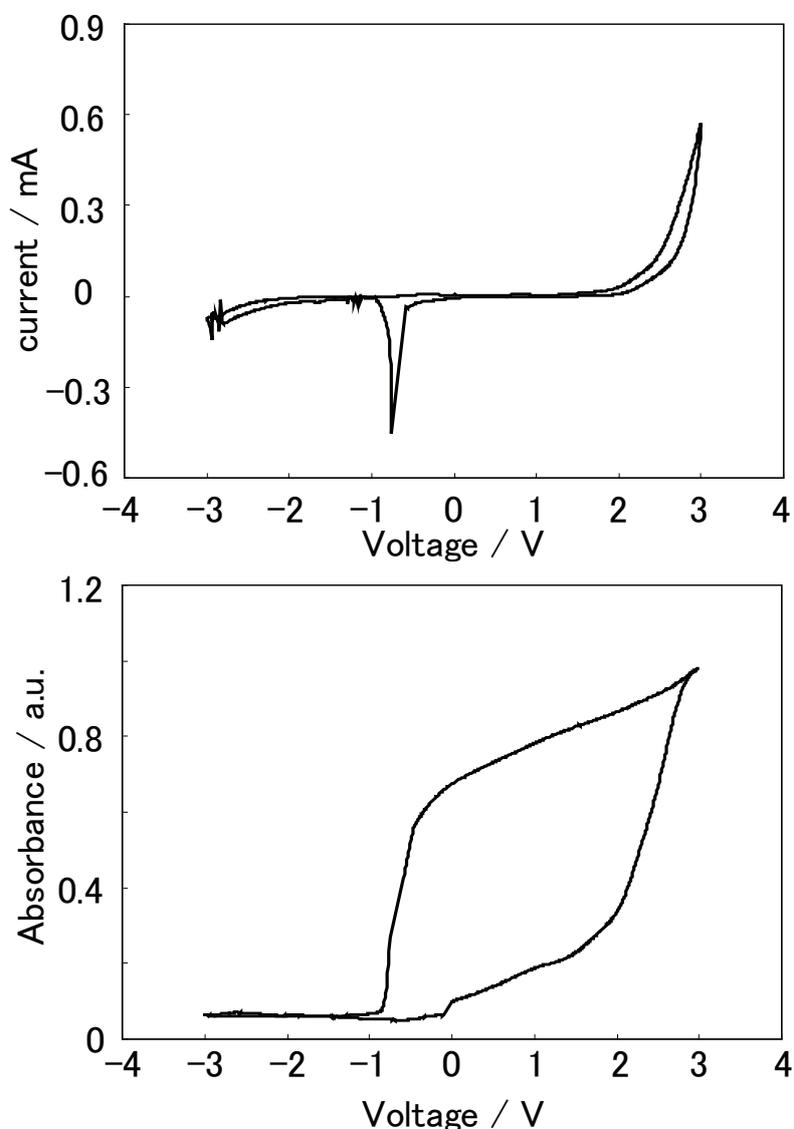


Fig. 4.2.2. CV and absorbance (550 nm) response of viologen modified titania electrode. (P25, Film thickness: 10 μm)

CV から反応により移動した電荷量を求めると、発色反応では $3.1 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、消色反応では $1.4 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-1}$ となった。また、 3.0 V から負方向に掃引すると、電流が検出されないにもかかわらず、ゆるやかに吸光度が低下していた。これらは酸化チタンからビオロゲンへの注入だけではなく、酸化チタン、あるいはビオロゲンから電解液中への拡散による電荷の損失があることを示している。

ビオロゲンの反応は、酸化チタンを介して外部から供給される電荷の授受により起きるため、電極膜の電荷移動特性が EC 素子の応答速度に影響する^{3,6,10}。そこで、酸化チタン膜厚の影響について、 3.0 V を印加して完全に発色したときの吸光度と膜厚の関係を Fig. 4.2.3 に示す。吸光度は電極膜が厚いほど増加するが、 $10 \mu\text{m}$ 以上では頭打ちとなった。色素増感太陽電池において、同様に膜厚の増加に対して光電変換効率が頭打ちとなる現象が示されたが、これは酸化チタン膜内における電子の平均自由行程に依存している^{11,12}。EC セルの場合も同様に、平均自由行程以上の距離にある色素では電荷が到達前に散乱し、発色反応に寄与しないことを示している。

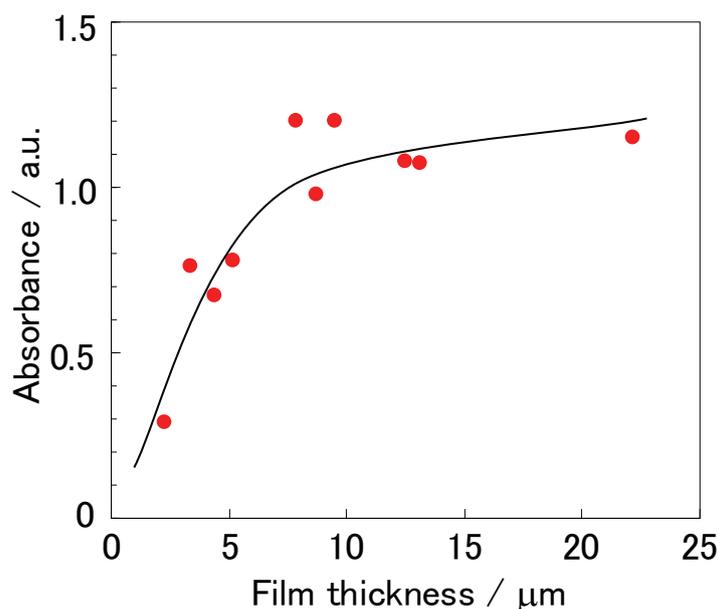


Fig. 4.2.3. A maximum intensity of absorbance at 550 nm under applied potential of 3.0 V on viologen/titania electrode.

また、Fig. 4.2.4 に各膜厚のセルに $\pm 3.0 \text{ V}$ を印加して発色、消色したときの 550 nm における吸光度の経時変化を示す。グラフは完全に発色したときの吸光度を 100 % として規格化した。EC 反応は電気的抵抗の大きな酸化チタンを介しての電子移動であるため、発色、消色ともに電極膜が厚いほど反応が遅れ

ていた。また、最も薄い電極膜では、完全に発色した後に吸光度の低下が示された。これはビオロゲンが二段階の還元反応を持ち、ラジカルカチオンとなって呈色した後、さらに還元されて無色の二還元体となることに起因する^{3,13)}。

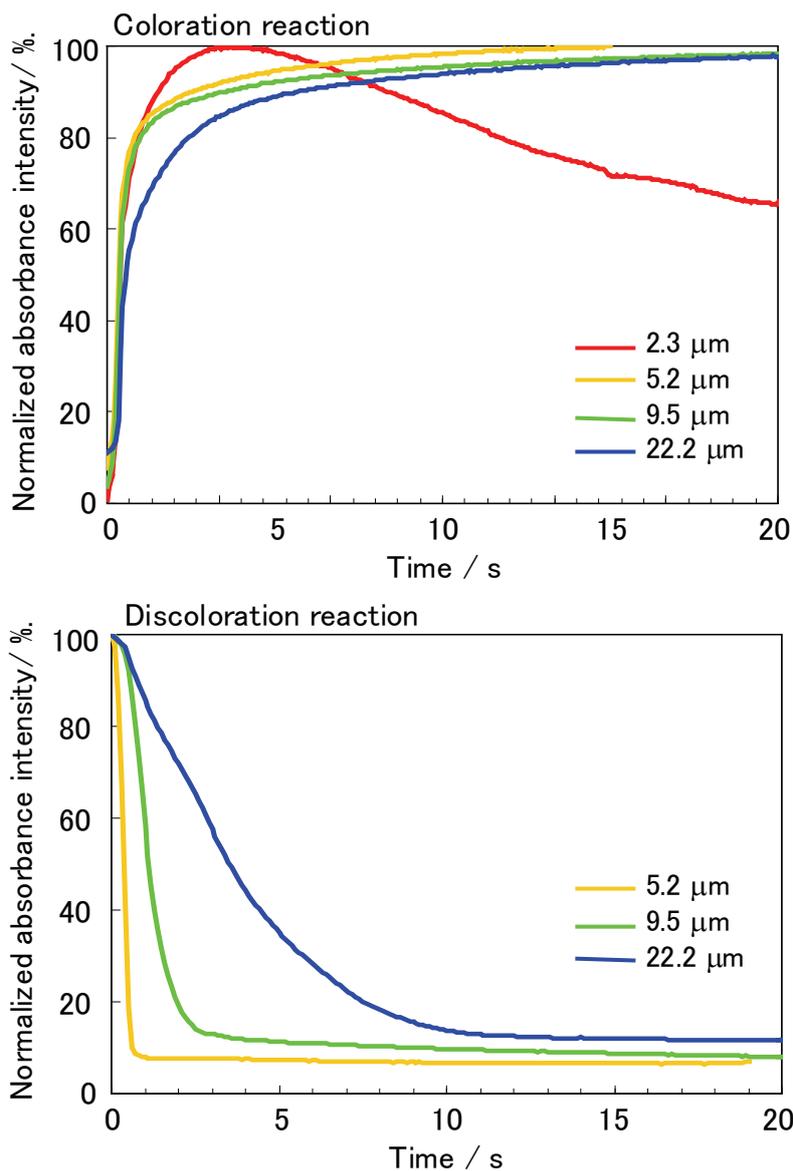


Fig. 4.2.4. The coloratin and discoloration rate of the viologen modified titania electrode under applied voltage. (coloration: 3.0V, discoloration: -3.0V) The absorbance intensity at 550 nm was normalized by intensity at the completion of coloration.

3. 2 酸化チタンナノワイヤー電極によるエレクトロクロミック応答への影響

光電極への酸化チタンナノワイヤーの添加により、色素増感太陽電池では光電変換効率が向上した。このとき、酸化チタンナノワイヤーは表面積の増加による吸着色素量の増加、長大な粒子による光散乱を示し、光捕集効率の向上に寄与していた。ECセルにおいても、担持色素量の増加は高い吸光度を示し、また、散乱光の増加は消色時の白色表示をより強く示すことで、コントラスト比、視認性の向上が期待される。そこで、酸化チタンナノワイヤーを用いた電極膜を作成し、EC応答への影響を検討した。

電極膜として、ナノ粒子酸化チタン (P25)、酸化チタンナノワイヤー、およびナノ粒子/ナノワイヤー混合電極 (50 wt%-TiO₂) を使用した。膜厚を約 5 μm とし、3.0 V を印加して発色したときの吸収スペクトルを Fig. 4.2.5、ピーク波長と吸光度を Table 4.2.1 に示す。ナノ粒子電極では 540 nm にピーク、605 nm 付近にショルダーピークを示した。一方、ナノワイヤー電極では、ナノ粒子よりも吸光度が増加、また、スペクトルが長波長側にシフトして 600 nm にピークを示した。ナノ粒子とナノワイヤーの混合電極ではさらに強い吸収を示し、550 nm にピークを示す濃い紫色となった。

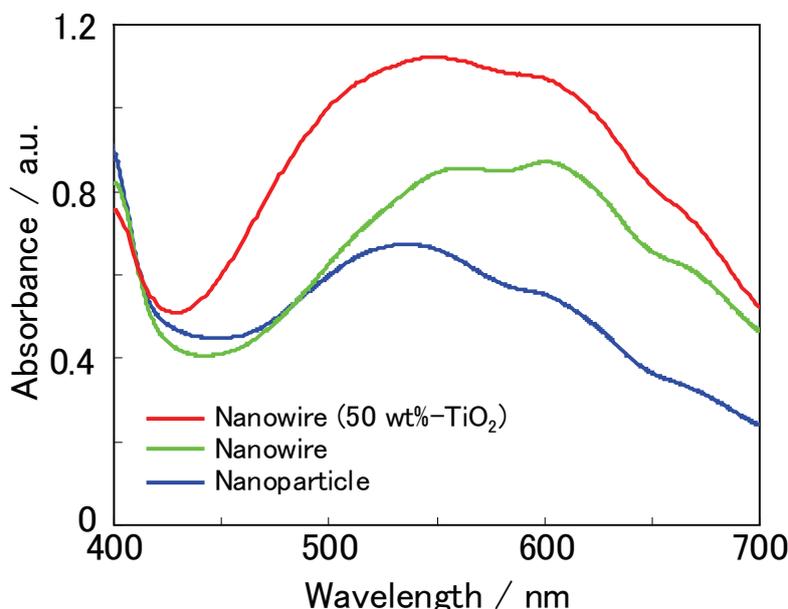


Fig. 4.2.5. The absorbance spectrum of viologen modified nanoparticle, nanowire and nanoparticle/ nanowire composite electrode under applied voltage of 3.0 V. (Film thickness: 5 μm)

Table 4.2.1. The peak intensity and wavelength of colored state of EC cell consisted of nanoparticle, nanowire and composite electrode.

| | Nanoparticle | Nanowire | Nanowire (50 wt%-TiO ₂) |
|---------------------------|--------------|----------|--|
| Thickness / μm | 5.4 | 5.2 | 4.8 |
| Peak wavelength / nm | 540 | 600 | 550 |
| Peak intensity / a.u. | 0.67 | 0.87 | 1.12 |

色素増感太陽電池では、ナノワイヤー電極は粒子間のネッキングが弱く、光電流の取り出し効率の低下を示していた。しかし、EC 素子では電極間に電圧を印加し、電位勾配を作ることでスムーズな電荷注入を促している。そのためナノワイヤーのみの電極でも明確な吸光度の増加が得られた。また、ナノワイヤーとナノ粒子を混合した電極では、ナノワイヤー間の空隙をナノ粒子が埋めることで粒子間のネッキングが改善される。ナノ粒子/ナノワイヤー混合電極では、色素量の増加に加え、電荷の移動経路が形成されることで吸光度が増加したと考えられる。また、ナノワイヤーでは光の散乱が強く、長波長側ほど顕著に効果が示される。散乱された光は光路長が伸びて吸光量が増えるため、スペクトルが長波長側へシフトしたと考えられる。

ナノワイヤー電極における電荷移動について検証するため、それぞれの電極に $\pm 3.0\text{ V}$ を印加し、発色/消色反応における吸光度の経時変化を比較した。完全に発色したときの吸光度を100%として規格化し、Fig. 4.2.6に示す。発色反応では、ナノワイヤーを含む電極は完全に発色するまで非常に遅く、ナノ粒子の5倍以上の時間を要した。一方、消色反応でも、ナノワイヤー電極で反応が遅れていた。ナノワイヤーの使用により色素量は増えるが、電荷の移動経路の減少がボトルネックとなっている。従って、発色反応では電子注入が遅れるため、消色反応では電極膜外への電子の取出しが遅れるため、応答が遅いと考えられる。

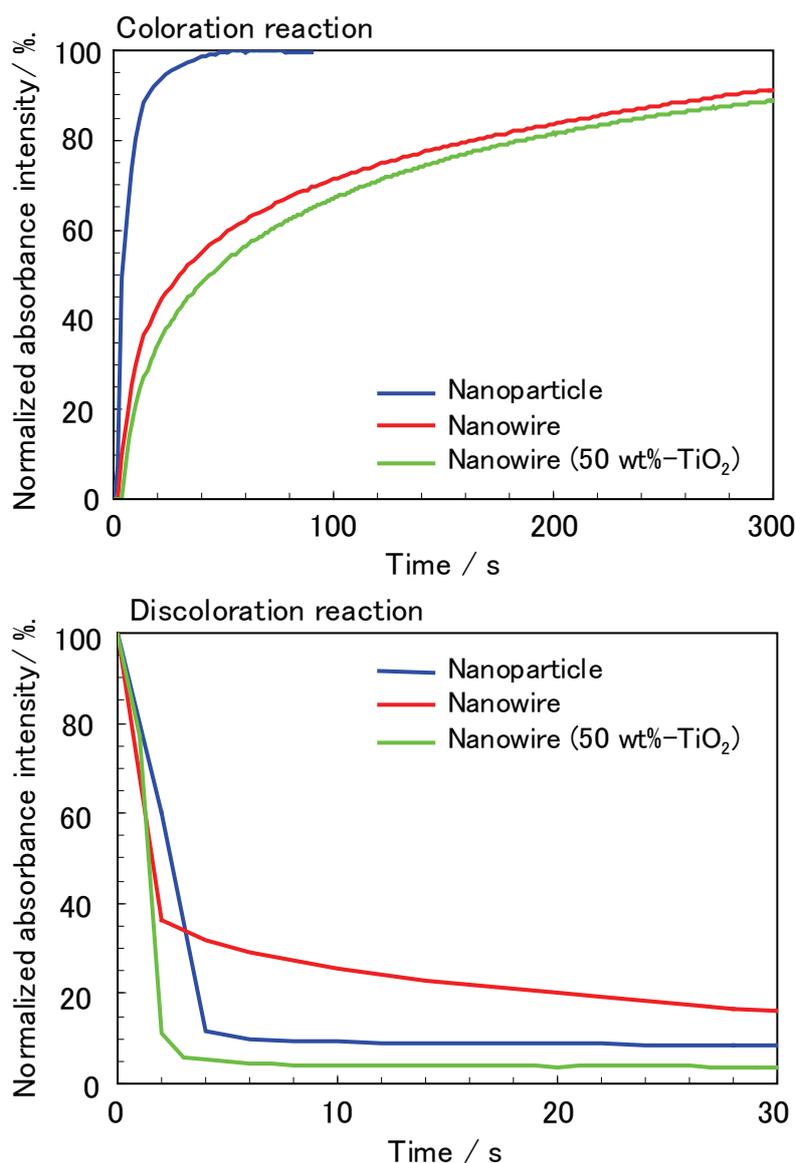


Fig. 4.2.6. The coloration and discoloration rate of the nanowire and nanoparticle electrode under applied voltage. (coloration: 3.0V, discoloration: -3.0V) The absorbance intensity at 550 nm was normalized.

4. エレクトロクロミックセルにおける電解液の検討

4. 1 電解液溶媒による応答速度の検討

EC 素子では、酸化チタンとピオロゲンとの電子授受により発色/消色反応を示す。しかし、発色のために印加した電荷量に比べ、消色により回収した電荷量は減少していた。これは電荷の移動が酸化チタン-ピオロゲン間のみならず、電解液中へ拡散する電荷があるためと考えられる。また、発色後の EC 素子で

は、電圧の印加を停止すると次第に消色することが確認されている¹³⁻¹⁵⁾。これはビオロゲンから電解液中への電荷の拡散に由来し、電解液中を拡散する化学種の影響が考えられる。そこで、EC素子の発色効率の向上、また、電圧が無印加の状態でも発色を維持するメモリー性能の向上を目的として、電解液の溶媒の影響について検討した。

Fig. 4.2.7にGBL、およびAN、MeAN、3MePNを電解液溶媒とし、印加電圧の掃引に対する吸光度の変化を示す。電極は約10 μmのナノ粒子電極を用い、+3.0~-3.0Vの範囲を50 mV/secで掃引して550 nmにおける吸光度を測定した。これらのニトリル系溶媒では発色反応はGBLより+0.5 V、消色反応では+0.7~1.0 Vほど正電位側へシフトして起きた。また、完全に発色したときの吸光度がGBLに比べて低く、発色後に印加電圧を減少させると、吸光度が大きく低下した。

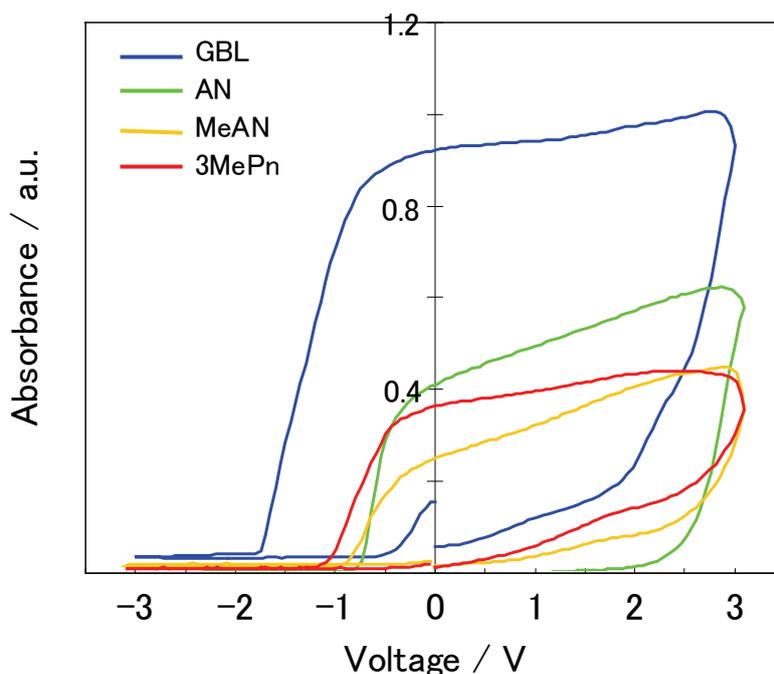


Fig. 4.2.7. The absorbance response of viologen/titania electrode for sweep of applied potential in nitrile-type electrolyte solvent. (P25, Film thickness: 10 μm, 50 mV/sec)

これらの電解液による応答速度の比較を Fig. 4.2.8 に示す。それぞれ、発色 (3.0 V)、消色 (-3.0 V)、および発色後に電圧の印加を停止したときの吸光度の時間変化を示す。また、各セルについて吸光度の最大値を100%として規格化している。GBLに比べ、いずれの溶媒でも発色の完了が非常に遅く、一方、

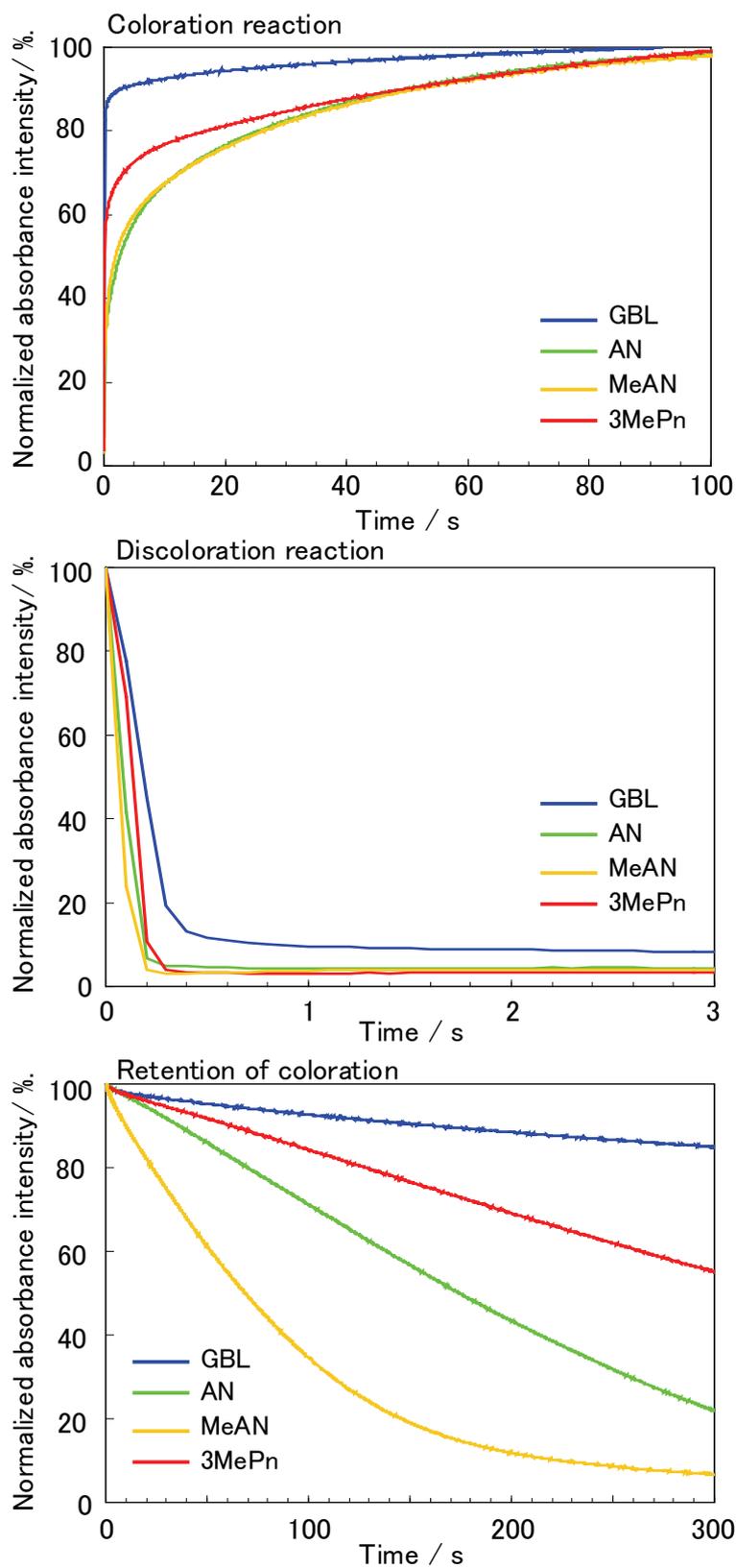


Fig. 4.2.8. The coloratin and discoloration rate of the viologen modified titania electrode in nitrile-type electrolyte solvent under applied voltage. (coloration: 3.0V, discoloration: -3.0V)

消色は非常に早く起きていた。従って、これらの電解液中では、酸化チタンからビオロゲンへの電子注入は起きにくく、逆移動は起きやすくなると分かる。また、発色後に電圧印加を停止した場合、GBL ではしばらく吸光度が維持されるが、AN, 3MePN では吸光度の低下が大きく、特に MeAN では 5 分以内に完全に消色した。

また、Fig. 4.2.9 に GBL、および THF、DMF、DMSO を電解液溶媒とし、印加電圧の掃引に対する吸光度の変化を示す。電極は約 $10\ \mu\text{m}$ のナノ粒子電極を用い、 $+3.0\sim-3.0\text{V}$ の範囲を $50\ \text{mV/sec}$ で掃引して $550\ \text{nm}$ における吸光度を測定した。これらの溶媒はドナー性が高く、GBL のドナー数が 14 であるのに対し、THF、DMF、DMSO は順に 20.0, 26.6, 29.8 となる¹⁶⁻¹⁸⁾。DMF、DMSO では $2.0\ \text{V}$ までに大きく吸光度が増加していた。特に、DMSO では $2.5\ \text{V}$ で吸光度が最大となり、 $3.0\ \text{V}$ では二還元体の生成により吸光度が低下した。一方、消色反応は GBL より負電位側へシフトし、 $-0.84\ \text{V}$ から開始された。また、発色後に印加電圧を低下させても、ニトリル系溶媒のような吸光度の低下は示さなかった。

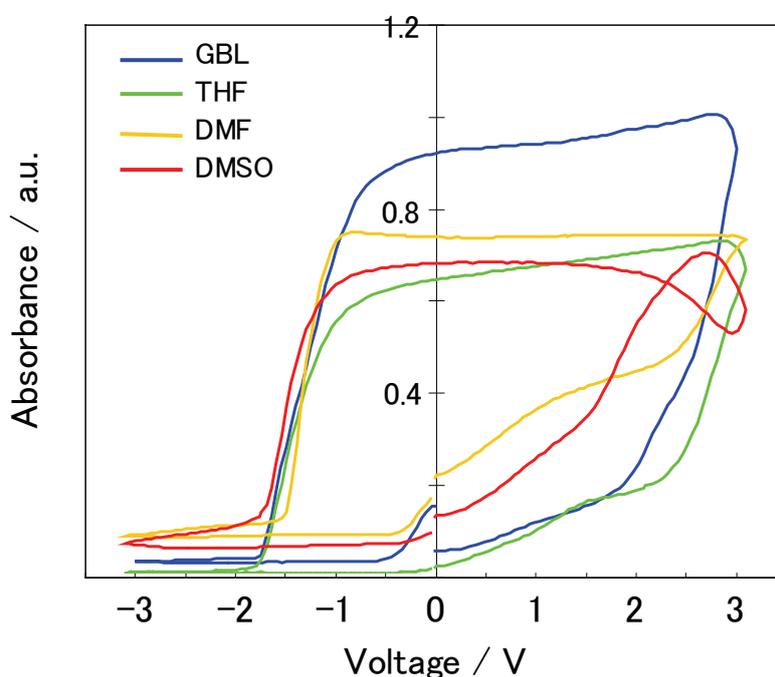


Fig. 4.2.9. The absorbance response of viologen/titania electrode for sweep of applied potential in donor-type electrolyte solvent. (P25, Film thickness: $10\ \mu\text{m}$, $50\ \text{mV/sec}$)

これらの電解液溶媒による応答速度の比較を Fig. 4.2.10 示した。グラフは順に発色 (3.0 V)、消色 (-3.0 V) の経時変化、および電圧印加を停止した後のメモリー性能を示す。いずれも吸光度の最大値を 100 % として規格化している。DMSO では、最も早く吸光度が最大値をとるが、続く二還元体の生成により吸光度が低下した。GBL に比べ、これらの溶媒では発色反応は早く、消色反応は遅く示された。従って、酸化チタンからビオロゲンへの電子注入は起きやすく、逆移動は生じ難いと分かる。また、発色のメモリー性能を比較すると、5 分後の吸光度は THF でのみ GBL よりも低下していた。

以上により、酸化チタンからビオロゲンへの電子移動について、AN, MeAN, 3MePN 中では生じ難く、また、DMF, THF, DMSO 中では起きやすいと分かった。これらは溶媒のアクセプター性、ドナー性に起因すると考えられる。Fig. 4.2.11 に酸化チタンの伝導帯準位とビオロゲンの酸化還元準位との関係についての考察を示す。ビオロゲンの酸化還元反応は、酸化チタンの伝導帯準位が接近しているため、わずかな電圧を加えるだけで双方向への反応が可能となっている^{3,6,10}。電解液中では酸化チタン表面に溶媒分子が吸着するが、ドナー性溶媒では電子供与により酸化チタン伝導帯中のトラップ準位を充足し、フェルミ準位を貴方向にシフトさせる。反対に、アクセプター性溶媒では、電子吸引によりフェルミ準位を卑方向へシフトさせる。色素増感太陽電池では、以上の伝導帯準位のシフトにより、開放起電圧の変化が示されている¹⁹⁻²¹。一方、EC 素子では、ニトリル系溶媒はアクセプター性により伝導帯準位を卑方向にシフトし、ビオロゲンは酸化反応の方が起き易くなる。また、THF, DMF, DMSO 等のドナー性溶媒では、伝導帯準位が貴方向にシフトし、還元反応の方が起き易くなったと考えられる。

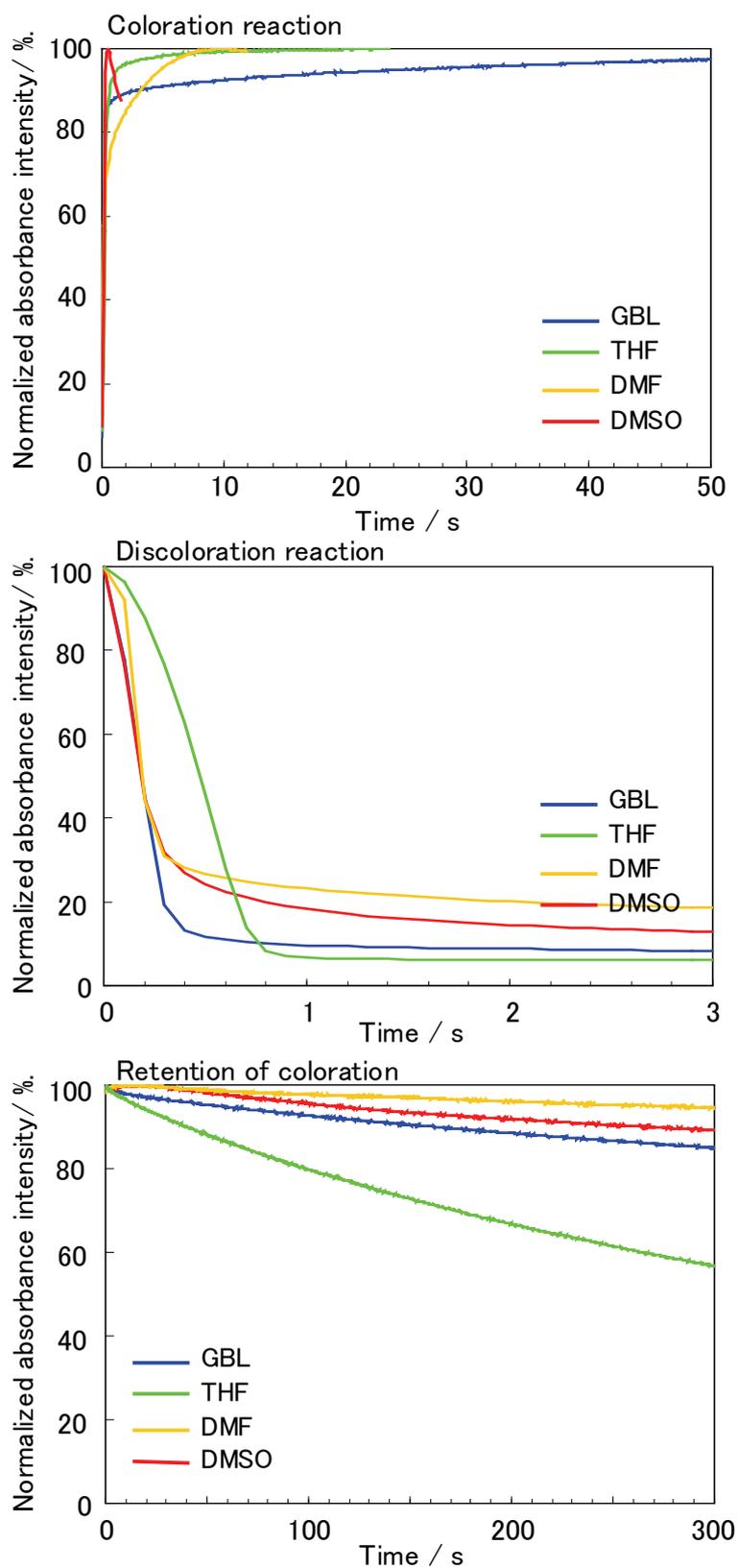


Fig. 4.2.10. The coloratin and discoloration rate of the viologen modified titania electrode in donor-type electrolyte solvent under applied voltage. (coloration: 3.0V, discoloration: -3.0V)

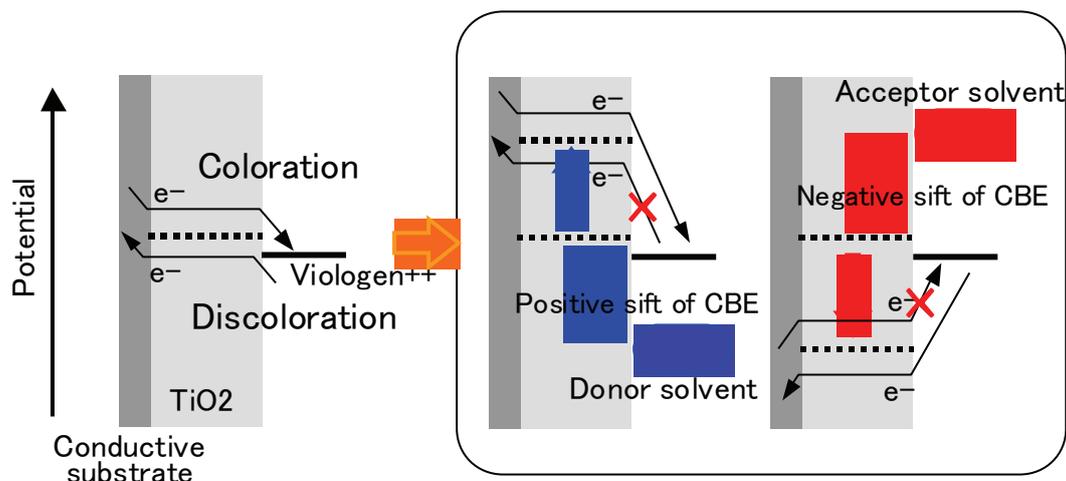


Fig. 4.2.11. Representation of the influence of the conduction band edge shift on the the reversibility of EC behavior in donor or acceptor electrolyte solvent.

4. 2 電解液溶媒によるメモリー性能の検討

発色後に電圧の印加を停止すると吸光度が低下し、メモリー性能が低いことが示された。これは酸化チタンへの電子移動ではなく、ビオロゲン近傍に存在する酸化種との反応によると考えられる¹³⁻¹⁵⁾。このような化学種は酸化チタン上ではなく電解液中に存在し、電解液中における拡散が反応の律速段階となる。そこで、消色反応の抑制によるメモリー性能の向上を目的として、物質拡散の遅い高粘度溶媒を用い、EC素子の消色挙動を観察した。

Fig. 4.2.12 に GBL、EG、分子量の異なる PEG (MW:200, 400)、イオン性液体 (EMIm-TFSI) を電解液溶媒とし、電圧の掃引に対する吸光度の変化を示す。酸化チタン膜厚は 10 μm 、掃引範囲は +3.0 ~ -3.0 V、掃引速度を 50 mV/sec とし、550 nm における吸光度を測定した。

EG と PEG₂₀₀ は発色時の吸光度が高く、発色/消色反応はドナー性溶媒に近い挙動を示した。PEG₄₀₀ では、吸光度は 3.0 V を折り返した後に最大となり、消色反応は -3.0 V まで完全に消色しなかった。また、EMIm-TFSI ではプロットが正電位側へのシフト、吸光度の低下を示し、ニトリル系溶媒に近い挙動となった。

また、CV 測定より発色/消色時に移動した電荷量を求め、Table 4.2.2 に示す。GBL ではそれぞれ 3.1/1.4 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ となり、還元に要した電荷量の半分が損失となった。一方、PEG₂₀₀ では 0.82/0.79 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ となり、電荷がほぼ回収され、発色効率が高いと分かる。また、EMIm-TFSI ではそれぞれ 0.87/

0.43 mC·cm⁻²であった。高粘度溶媒であるが、イオン導電率が高いために損失が増えたと考えられる。

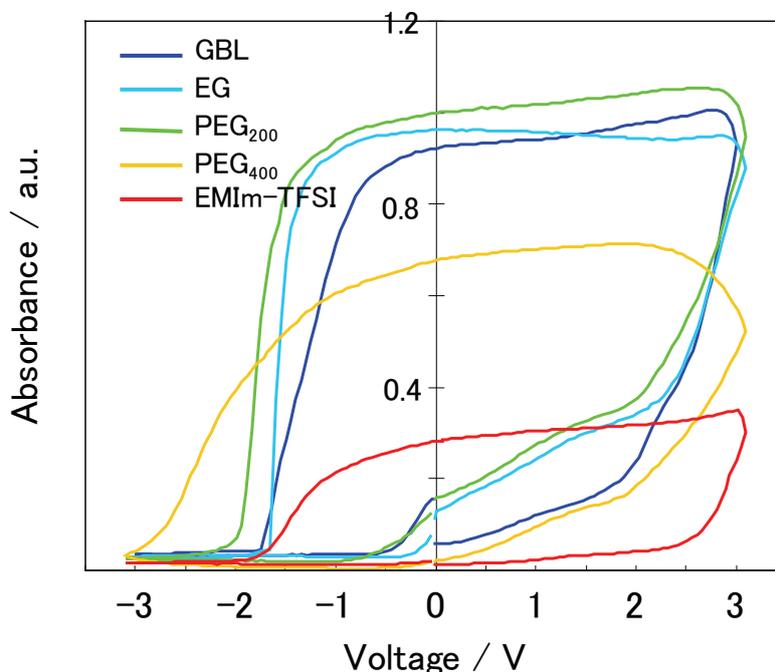


Fig. 4.2.12. The absorbance response of viologen/titania electrode for sweep of applied potential in high viscous electrolyte solvent. (P25, Film thickness: 10 μm, 50 mV/sec)

Table 4.2.2. Total electricity of the coloration and discoloration current of EC cells in high viscous electrolyte solvent. (Titania: P25, Film thickness: 10 μm, CV: 50 mV/sec)

| | | GBL | PEG ₂₀₀ | PEG ₄₀₀ | EMIm-TFSI |
|-------------|---------------------------------|-----|--------------------|--------------------|-----------|
| Electricity | Coloration mC/cm ² | 3.1 | 0.82 | 0.63 | 0.87 |
| | Disoloration mC/cm ² | 1.4 | 0.79 | 0.63 | 0.43 |

これらの電解液溶媒による応答速度の比較を Fig. 4.2.13 に示す。グラフは順に発色 (3.0 V)、消色 (-3.0 V) の経時変化と、電圧印加停止後のメモリー性能を示す。発色・消色ともに GBL が最も速く、次いで PEG₂₀₀、EG、PEG₄₀₀、EMIm-TFSI の順に応答が遅れていた。発色/消色反応とも酸化チタン-ビオロゲン間の電子移動となるはずだが、溶媒の粘度が反応の遅延に影響するかような挙動となった。EMIm-TFSI に関しては、印荷した電荷量に対して漏れ電流が多く、発色効率が低いためと考えられる。

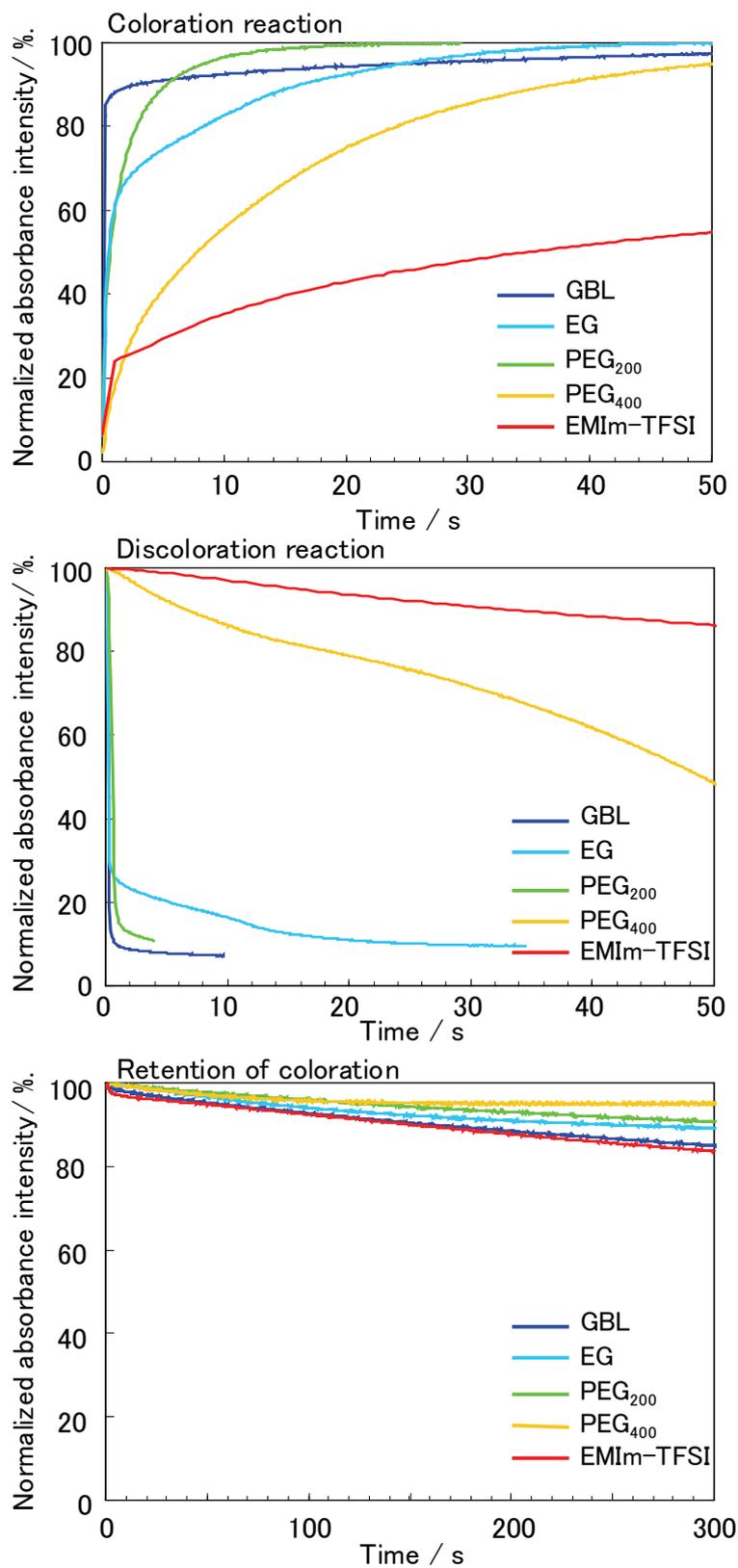


Fig. 4.2.13. The coloration and discoloration rate of the viologen modified titania electrode in high viscous electrolyte solvent under applied voltage. (coloration: 3.0V, discoloration: -3.0V)

また、電圧印加を停止した後の吸光度の変化について比較すると、EG、PEG₂₀₀、PEG₄₀₀の順に粘度が高いほどメモリー性能が高いことが分かった。これは電荷を印加しない状態での反応であるため、ビオロゲンから電解液中への電荷の拡散により消色は進行する。従って、粘度が高く、物質拡散係数の小さな溶媒ほどメモリー性能が高いことが示される。従来のEC素子では応答速度が遅いことに加え、メモリー性能の低さが問題であった。しかし、PEG₂₀₀を電解液溶媒することで、高い応答速度を維持したまま、高いメモリー性能を得られることが分かった。

PEG₂₀₀を電解液溶媒としたときのメモリー性能について、3.0 Vを2分間印加して発色させた後、電圧印加を停止して吸光度の変化を長期間観察した。Fig. 4.2.14、およびTable 4.2.3に初期吸光度により規格化した経時変化を示した。このときセルは暗所に保管し、紫外光による酸化チタンの励起のような外部からのエネルギー供給は一切ない。GBL電解液では、約2時間で完全に消色した。一方、PEG₂₀₀電解液では、10時間までに吸光度が約25%低下するが、約800時間も安定した発色を維持し、非常に高いメモリー性能を持つことが示された。

このとき、両セルともに初期に吸光度が大きく低下し、続いて緩やかに低下する2段階の減衰を示した。初期の急速な消色は、電圧の印加時に対極での電荷補償反応により生じた酸化種による酸化と考えられる。これらはセル内を拡散し、短時間でビオロゲンと反応し、消色を引き起こす¹³⁾。また、Fig. 4.2.14中に800時間経過後のECセルの写真を示す。背面の穴は電解液の注入口であり、この周囲で特に消色が進行している。注入口は密閉しているが、この付近より酸素が侵入し、ビオロゲンを酸化する可能性がある。GBLとPEG₂₀₀では反応時間のオーダーが異なるが、どちらの消色反応も電解液中の物質拡散が律速であり、粘度の差が影響したと考えられる。以上により、PEG₂₀₀を電解液溶媒として用いることで、GBL並みの応答速度を維持したまま、GBLの400倍以上も高いメモリー性能を得ることができた。

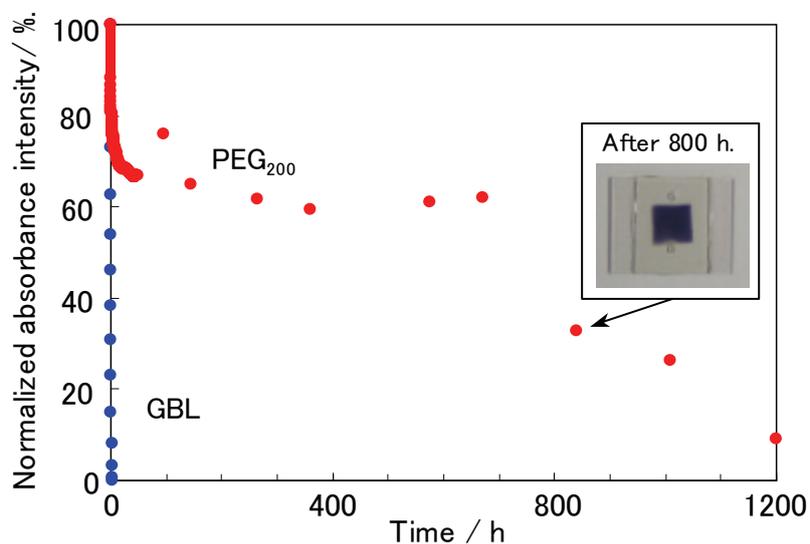


Fig. 4.2.14. Long term stability of the coloration state in the PEG electrolyte. (Titania: P25, Film thickness: 10 μm , Applied voltage: 3.0 V, 2 min)

Table 4.2.3. Absorbance decaya of EC cell with PEG and BGL electrolyte.

| Time min | Absorbance (550nm) | | | | Time h | Absorbance (550nm) | |
|-------------|--------------------|-------|--------------------|-------|-----------|--------------------|-------|
| | GBL | | PEG ₂₀₀ | | | PEG ₂₀₀ | |
| | a.u. | % | a.u. | % | a.u. | % | |
| 0 | 0.89 | 100.0 | 0.76 | 100.0 | 0 | 1.12 | 100.0 |
| 10 | 0.65 | 73.2 | 0.67 | 88.2 | 96 | 0.85 | 76.1 |
| 20 | 0.56 | 62.7 | 0.66 | 86.6 | 144 | 0.97 | 65.0 |
| 30 | 0.48 | 54.0 | 0.65 | 85.3 | 264 | 0.92 | 61.5 |
| 40 | 0.41 | 46.1 | 0.64 | 84.1 | 360 | 0.89 | 59.5 |
| 50 | 0.34 | 38.3 | 0.63 | 83.1 | 576 | 0.92 | 61.2 |
| 60 | 0.27 | 30.8 | 0.63 | 82.2 | 672 | 0.93 | 62.0 |
| 70 | 0.20 | 22.9 | 0.62 | 81.5 | 840 | 0.49 | 32.9 |
| 80 | 0.13 | 15.0 | 0.61 | 80.9 | 1008 | 0.40 | 26.4 |
| 90 | 0.07 | 8.1 | 0.61 | 80.4 | 1200 | 0.14 | 9.1 |
| 100 | 0.03 | - | 0.61 | 80.0 | | | |
| 110 | 0.01 | - | 0.60 | 79.4 | | | |
| 120 | 0.00 | - | 0.60 | 78.8 | | | |

5. 結言

本節ではバイオロゲンとナノ粒子酸化チタン薄膜電極を用いた EC 素子について、応答反応の高速化、メモリー性能の向上を目的とした。これにより以下の知見を得られた。

バイオロゲン-酸化チタン間の電子授受は電極膜の電荷移動特性に依存し、電極中での電子の平均自由行程により、膜厚 10 μm 以上では発色効率が低下した。また、電荷の一部は電解液中へ拡散し、メモリー性能が低下する原因となる。

酸化チタンナノワイヤーを用いた EC セルでは、吸着色素量の増加により発色時の吸光度が増大した。しかし、ナノワイヤー電極は粒子間のネッキングが弱く、電荷移動が制限されるために発色/消色の応答速度はナノ粒子より遅い。

電解液溶媒のドナー性、アクセプター性により酸化チタンの伝導帯準位がシフトし、応答速度に影響を及ぼす。また、粘性の高い PEG (MW:200) を電解液溶媒とすることで、800 時間におよぶ高いメモリー性能を得ることができた。

6. 参考文献

- 1) R. Cinnsealach, G. Boschloo, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, **55** 215 (1998).
- 2) X. Marguerettaz, A. Merrins, D. Fitzmaurice, *J. Mater. Chem.*, **8** 2157 (1998).
- 3) B. Bonhote, E. Gogniat, F. Campus, L. Walder, G. Grätzel, *Displays*, **20** 137 (1999).
- 4) 池森忠三郎, 住谷光圀, "特殊機能色素 -技術と市場-", (株)シーエムシー (1986).
- 5) 市村國宏, "クロミック材料の開発", (株)シーエムシー (2000).
- 6) D. Cummins, G. Boschloo, M. Ryan, D. Corr, S. N. Rao, and D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **104** 11449 (2000).
- 7) R. Cinnsealach, G. Boschloo, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, **57** 107 (1999).
- 8) D. L. Erbes, and R. H. Burris, *Biochimica Biophysica Acta*, **525** 45 (1978).
- 9) T. Nakato, K. Kuroda, and C. Kato, *Chem. Mater.*, **4** 128 (1992).
- 10) S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, and G. A. Ozin, *Nano Lett.*, **4** 1231 (2004).
- 11) M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, M. Yanagida, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Mater. Chem.*, **16** 1287 (2006).
- 12) S. Nakade, T. Kanzaki, Y. Wada, S. Yanagida, *Langmuir*, **21** 10807 (2005).
- 13) R. J. Mortimer, *Electrochem. Acta*, **44** 2971 (1999).
- 14) J. P. Coleman, A. T. Lynch, P. Madhukar, J. H. Wagenknecht, *Solar Ener. Solar Mater.*, **56** 395 (1995).
- 15) G. Chidichimo, M. D. Benedittis, J. Janzo, B. C. D. Simone, D. Imbardelli, B. Gabriele, L. Veltri, G. Salerno, *Chem. Mater.*, **19** 353 (1997).
- 16) V. Gutmann, *Electrochem. Acta*, **21** 661 (1976).
- 17) R. Schmid, *J. Solu. Chem.*, **12** 135 (1983).
- 18) L. Malavolta, E. Oliveira, E. M. Cilli, C. R. Nakaie, *Tetrahedron*, **58** 4394 (2002).
- 19) Z. Kebede, S. E. Lindquist, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, **57** 259 (1999).
- 20) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, **70** 151 (2001).

21) A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam, L. Han, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, **90** 649 (2006).

第5章 結論

結論として本論文を以下のように総括する。

第2章では、ナノ粒子酸化チタンのアルカリ水熱処理による酸化チタンナノワイヤーの調製条件の検討による、生成物の高表面積化を目的とした。17 mol/kg-H₂O の KOH 水溶液中において 110 °C、20 時間のアルカリ水熱処理により、表面積の高い酸化チタンナノワイヤーを安定して得ることができた。これは直径 5~10 nm、数 μm 近い長さを持ち、長軸に平行な層状の結晶構造を示した。層間が細孔表面積として加算されることで、比表面積は約 380 m²g⁻¹ に達する。いずれかの反応条件が足りない場合には未反応ナノ粒子の残留により、一方、溶液濃度が高い場合には大粒子の層状生成物により比表面積が低下した。また、生成物が形成する二次粒子は原料の分散状態に依存し、前処理として硝酸酸性水溶液中において原料粒子を分散させることで、比表面積を 455 m²g⁻¹ とすることができた。

続いて結晶構造の検討では、酸化チタンナノワイヤーの層状構造はチタン酸 K₂Ti₂O₅ に由来し、層間の K⁺ のプロトン置換と水分子の挿入により非晶質化が示された。このとき、拡散反射スペクトルによりバンド構造はアナターゼ相に近く、ラマン分光により結晶構造はチタン酸に近いことが示された。一方、熱処理を行なうとアナターゼ相として結晶化し、層状構造の消失により比表面積が焼成温度に伴って低下した。ナノサイズの直径と長い繊維状構造は維持され、光化学的・電気化学的特性は継続すると期待された。

第3章では光機能電極への適用のため、酸化チタンナノワイヤー中における電荷移動特性の評価を目的とした。酸化チタンナノワイヤーでは、量子サイズ効果により電子の運動がナノワイヤー内に束縛されることでバリスティック伝導が期待される。時間分解蛍光スペクトル測定より求めた蛍光寿命では、未焼成の酸化チタンナノワイヤー中の蛍光寿命はナノ粒子より長いことが示された。一方、300 °C で焼成した試料では、脱水による層面の欠陥によるトラップサイトの発生により、電子寿命はナノ粒子より短くなる。500 °C で焼成した試料ではナノワイヤー内部が粒状化し、粒界の発生により未焼成のナノワイヤーより電子寿命が短くなったと考えられる。酸化チタンナノワイヤーの電子寿命がナノ粒子より長いことから、電子の平均自由行程の増加が見込まれる。光機能電極中における電荷取り出し効率の改善、光電変換効率の向上が期待された。

第4章ではこの酸化チタンナノワイヤーを電極材料に適用することで、各デバイス特性の向上を目的とした。

色素増感太陽電池の光電極とする場合、酸化チタンナノワイヤー電極は焼成時の収縮により剥離しやすく、かさ高い粒形のために粒子間の接触が弱い。そこで、スプレー塗布した電極に加圧処理、四塩化チタンの加水分解処理を加えることで、光電変換効率が0.13%から4.07%に増加した。また、ナノ粒子酸化チタンに対して5 wt%の酸化チタンナノワイヤーを添加することにより、光電変換効率は9.68%から10.18%に増加した。

このときの酸化チタンナノワイヤーの効果として、繊維形状に沿った電子移動経路の形成、高表面積による色素の大量担持、長大な粒形による透過光の散乱が期待された。この内、吸着色素量の増加、および長波長光の散乱による光捕集効率の増加が、色素増感太陽電池の高効率化に有効であることが示された。

ビオロゲンとナノ粒子酸化チタン薄膜電極を用いたEC素子では、応答反応の高速化、メモリー性能の向上を目的とした。ビオロゲン-酸化チタン間の電子授受は電極膜厚と電極中での電子の平均自由行程に依存し、膜厚10 μm 以上では発色効率が低下した。

酸化チタンナノワイヤーを用いたEC素子では、吸着色素量の増加により発色時の吸光度が増大した。しかし、ナノワイヤー電極は粒子間のネッキングが弱く、電荷移動が制限されるために発色/消色の応答速度はナノ粒子より遅くなった。

電解液溶媒のドナー性、アクセプター性により酸化チタンの伝導帯準位がシフトし、応答速度に影響を及ぼすことが分かった。また、酸化チタンからビオロゲンに移動した電荷の電解液中への拡散が、メモリー性能が低下する原因であることが分かった。そこで粘性の高いPEG (MW:200) を電解液溶媒とすることで、800時間におよぶ表示状態の維持を可能とする高いメモリー性能を得ることができた。

本研究を通して、水熱合成により得られる高表面積、高アスペクト比を有する酸化チタンナノワイヤーは、色素増感太陽電池の光電極材料として光電変換効率の向上に寄与することが示された。高いエネルギー変換効率を得られることから、今後不足が予測されるエネルギーの供給源として、色素増感太陽電池の普及への足がかりとすることができる。これにより、限られたエネルギーリソースを効率的に活用するエネルギー変換材料として、酸化チタンナノワイヤーが有効であるとする知見が得ることができた。

謝辞

本論文の作成にあたり、終始ご指導、ご鞭撻を賜りました佐藤次雄教授に深く感謝の意を表すと共に厚く御礼申し上げます。

齋藤文良教授、京谷隆教授に多くの有益な御助言を賜りましたことに深く感謝いたします。

瀬川浩司教授には貴重なご助言、多くの御指導を賜りましたことに深く感謝いたします

貴重な御助言、御指導および御討論を頂きました殷シュウ准教授、加納純也講師、張其武助教、久保貴哉特任准教授、内田聡特任准教授、中崎城太郎助教、藤沢潤一特任助教、玉木浩一学術研究指導員、新井永範産学連携研究員、ジョアン・ティン・ディ産学連携研究員、川田健太郎受託研究員に深く感謝いたします。

研究を進める上でいつも温かい心遣いを頂きました小島理恵事務補佐官、西村文緒事務補佐官、矢作美紀子事務補佐官に厚くお礼申し上げます。

佐藤研究室、齋藤研究室、瀬川研究室の学生、卒業生の皆様には、本研究を進めるにあたって助言を頂いたばかりでなく、研究室生活の多くの面でお世話になり、心より感謝いたします。

SEM 観察および撮影に際しご協力を頂きました東北大学金属材料研究所技術部の青柳英二様、早坂裕一郎様、ラマン分光測定にご協力を頂きました海野昌喜助教、表面微弱発光測定装置をお貸し頂き、測定にご協力を頂きました東北電子産業株式会社・山田理恵様、時間分解蛍光スペクトル測定にご協力を頂きました荒木保幸助教、酸化チタン電極の断面 SEM 画像を提供して頂きました太陽誘電株式会社・伏木怜様に深く感謝の意を表します。

更に貴重なサンプル、装置を快く提供して頂き、また、ご一緒に研究させて頂きました日本特殊陶業株式会社様、日本アエロジル株式会社様、株式会社アースクリーン東北様、株式会社リコー様、日本油脂株式会社様、その他多くの皆様に厚くお礼申し上げます。

最後に、お世話になりました東北大学多元物質科学研究所各位、東北大学環境科学研究科事務室各位に深甚なる謝意を表します。

平成 20 年 0 1 月 1 8 日