光 触 媒 の 担 持 応 用 技 術

坂井　朋之*　　天城　裕子*　　佐藤　亨*　　白井　久美*

Reserch for TiO2 thin films coating technology synthesized by a sol-gel process

SAKAI Tomoyuki *, AMAKI Yuuko *, Satou Tooru *and SHIRAI Kumi *

抄録

二酸化チタン光触媒を簡易的に担持させる方法としてゾルゲル法について検討を行った。サンプルはチタンテトライソプロポキシド / EtOH溶液よりディップ法で作成した。基材への接着性向上のため、ポリエチレングリコールおよびスメクタイト（粘土鉱物）を添加し、同様の手順でディップ－焼成後ＳＥＭで観察したところ、スメクタイト添加溶液について良好な結果を得た。
二酸化チタン被膜の性能評価については、色素増感型太陽電池を製作し発電量を測定することにより行った。この測定の結果では、スメクタイト添加後のサンプルについては発電効率がおちることが確認された。

1. 緒言

光触媒の代表的な例である二酸化チタンは紫外光による励起エネルギーを利用して二酸化チタン表面に付着している有機物を分解させたり、表面に超親水性の性質を付与させるというもので、抗菌，環境浄化（大気、水質）、防汚・防曇等の幅広い分野に応用されている。

また、担持させる基材もガラス・セラミックなどの無機材料からプラスチック・繊維などの有機物までと多岐にわたっており、それぞれの素材に応じた二酸化チタン担持方法の開発が行われている。

この担持方法としては CVD, PVD，ペースト法，ゾルゲル法などがあり、それぞれに長所・短所を持つ。本研究では組成の調整操作が比較的容易であること、大がかりな装置が必要でないこと等よりチタンイソプロポキシド溶液を出発原料とするゾルゲル法について検討を行った。なお、一部を色素増感型太陽電池の電極として製作し、その発電量を測定することにより被膜の評価を行った。

*下越技術支援センター

2. 実験

薄膜作成手順

TiO_2 薄膜の基板への付着強度を向上させるため、添加剤としてポリエチレングリコール(以下 PEG)およびスメクタイトの２種について効果の検討を行った。

2.1. PEG 添加

- エタノール 20ml
- チタンテトライソプロポキシド　3ml
- トリエタノールアミン　1ml
- PEG#2000　0.2g

・上記に スメクタイト 2,3,4,5Wt%を添加
(コープケミカル製ルーセンタイト SPN を 13Wt%／EtOH とした溶液を使用)
・ソーダガラスにディップコーティング
・550℃、2h 加熱

2.2. PEG 無添加

エタノール 30ml
チタニウムテトライソプロポキシド
5ml

トリエタノールアミン　1ml
スメクタイト(10Wt%／EtOH)　1ml
・ソーダガラスにディップコーティング
・室温乾燥後、550℃ 1h 焼き付け
（備考）
・トリエタノールアミンはチタンテトライソプロポキシドの反応抑制剤
・スメクタイトは粘土鉱物の一種で溶媒中で膨潤し、ゲルを形成する。塗料などのエマルジョンや増粘剤として用いられている。本研究では二酸化チタン被膜の接着強度の向上剤として使用した。

2.3. 結果
スメクタイト無添加では、膜のひび割れ・はがれが見られる。スメクタイト添加時はひび割れ等は観察されず、外観上半透明の膜が得られた。

3.　被膜の評価
上記手順(2.2PEG 無添加)で作成した二酸化チタン薄膜について以下の測定を行った。

3.1.　膜厚測定
スメクタイト添加量を 0, 2, 4, 6Wt%とし、10 回ディッピングを行ったものについてマイクロメータで膜厚を測定、膜厚の概略を得た。結果は図 1 のとおり。スメクタイトの混合により液の粘度が増加、ディッピングによる膜厚が増大するのが観察される。

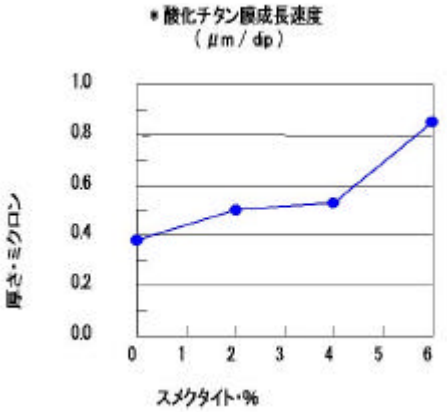

図 1 膜厚測定結果

3.2.　ＳＥＭ観察
各サンプルについて SEM による表面状態の観察を行った。図 2 にスメクタイト添加時と無添加時の比較を示す。スメクタイト無添加時は膜内での TiO2 の焼結によるものと思われるクラックが観察された。スメクタイト添加後は良好な平滑面が得られた。
機種名：日本電子製　JSM-T220A

3.3.　Ｘ線回折
測定器：リガク製　RAD-2B
結果を図.3 に示す。
薄膜のため回折線の強度が弱いが、TiO_2(anatase 型)の回折パターンが観察された。

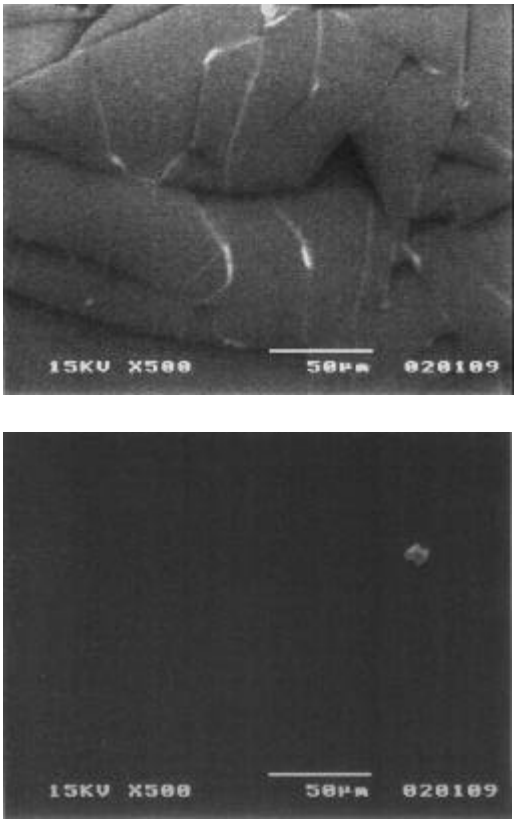

図 2　TiO_2 SEM 像
上段：スメクタイト 0%
下段：スメクタイト 2%

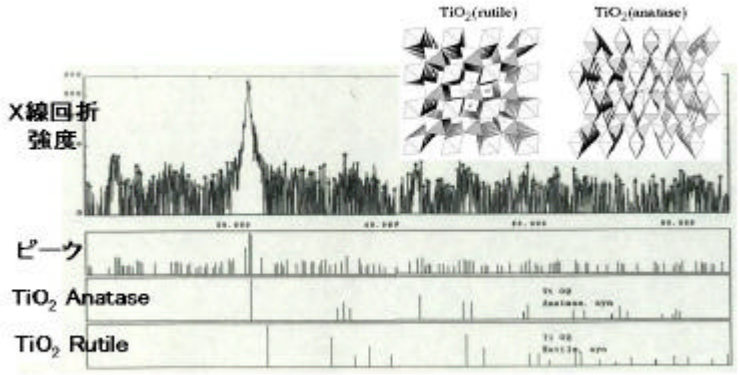

図 3　X線回折結果

3.4.　色素増感型太陽電池の製作

（発電量の測定による評価）

近年、低コストの太陽電池として色素増感型太陽電池（または湿式太陽電池）の開発が盛んに行われている。これは従来のシリコン太陽電池と比較して、作製に特別な設備を必要としないことや比較的安価な材料でできるという利点があり、材料面や構造面等様々なアプローチで研究が行われている。この色素増感型太陽電池の電極材料として、導電性ガラスに二酸化チタンをコーティングしたものが用いられている。そこで、今回二酸化チタン皮膜の評価法として太陽電池のセルの組立および発電を行うこととした。

以下に動作原理を示す。

動作原理（概要は図 4 のとおり）

・透明電極に光を照射

・色素がエネルギーを吸収して電子を放出し、TiO_2 がその電子を受けて電極（ガラス電極上の導電性皮膜）へと引き渡す。

・色素に残ったホール（h^+）は電解液中のヨウ素イオンを還元し、I^- を I_3^- へと変える。

・この還元されたヨウ素イオンは対極で再び電子を受けて酸化される。

電極作成・測定手順

・導電性ガラス（30×20×2）に上記２．２の手順で TiO2 の塗布を行い、電極材料とした。

・色素溶液に３０分間浸析後、室温乾燥させ、TiO_2 に色素を吸着させる

・対極の電極（カーボン電極）を重ねて電極間に電解質溶液を含浸させる。

・　Xe ランプを照射し、汎用テスターにより起電力の測定を行う。

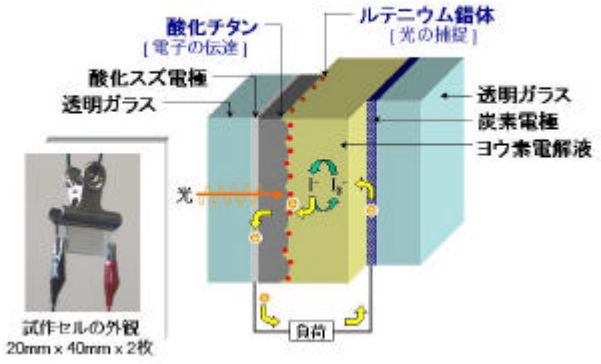

図 4 光空気電池の動作原理概略図およびセル外観

（備考）

色素溶液: 小嶋化学薬品製 Ru 錯体

0.3mmol/l EtOH 溶液

[Ru(dcbpy)$_2$(NCS)$_2$]･2H$_2$O(dcbpy = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicalboxylic acid)

電解液：LiI 0.5mol/l, I_2 50mmol/l
（PEG#200 に溶解）

Xe ランプ：USHIO Xenon Short Arc Lamp UXL-300D

結果

スメクタイト混合量による電流値の変化を図 5　に示す。スメクタイトの混合により著しく発電量が低下した。原因としてはスメクタイトが膜中に存在することにより TiO2→導電性皮膜への電子受け渡しが阻害されることや、膜が平滑になることによる表面積の減少等が考えられる。

4.　まとめ

スメクタイトを混合することにより、二酸化チタン薄膜の平滑度、接着性は向上した。
ただし、色素増感型太陽電池の電流量は著しく減少し、その点で適用できないことが判明した。

謝辞

本研究において（財）上越環境科学センター　下鳥氏に多大な協力を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

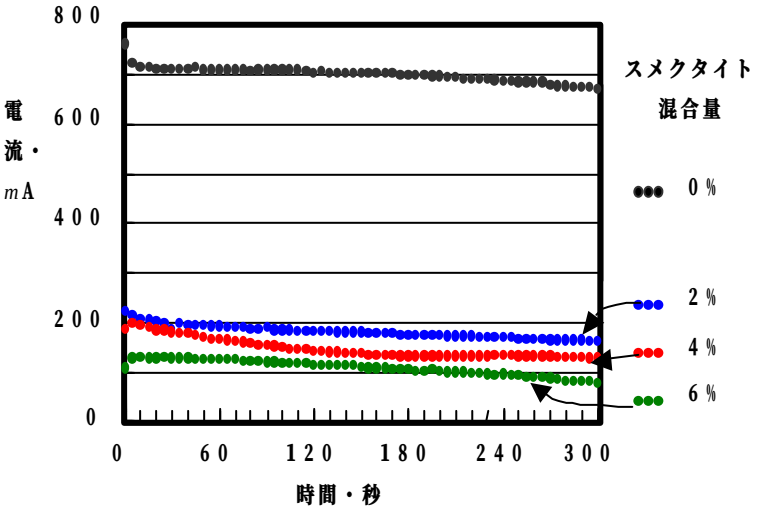

図 5 電流値測定結果

参考文献

（株）コープケミカル
合成スメクタイト技術資料

（財）産業創造研究所
太陽光発電システム実用化技術開発
超高効率結晶化合物太陽電池の製造技術開発
周辺要素技術に関する調査研究
「湿式太陽電池実用化可能性調査」