

新規光触媒ナノ結晶の創製とその太陽電池応用

Novel Synthesis of Photocatalytic Nanocrystals and Their Application in Solar Cells

助教 手嶋勝弥

信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野市若里 4-17-1

Assistant Professor, Katsuya TESHIMA

Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University
4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

物質的な豊かさが優先された 20 世紀に、ものづくり技術は革新的に進歩した。しかし、我々の生活が非常に便利になった反面、さまざまな環境問題を生み出した。そのひとつが地球温暖化であり、その原因を踏まえるとクリーンエネルギー開発は非常に重要な課題となっている。真にこの問題を解決するためには、環境に調和した材料を環境にやさしい方法で作製し、応用しなければならない。本申請研究では、自然界において結晶が作り出されるメカニズムを導入し、天然に豊富に存在する食塩から、光触媒能をもつ酸化チタンナノ結晶を創製することを目的とする。さらに、太陽光や蛍光灯などの可視光でも作用する光触媒を作り出し、クリーンエネルギー材料として応用することも研究する。現在使用されている光触媒材料よりも高性能化することで、環境に調和した光触媒ナノ結晶の汎用化を推進し、ものづくりの観点から社会貢献を目指す。

Recently, all creatures of the earth are faced with a tremendous set of environmental problems related to the reduction of greenhouse gases, the remediation of hazardous wastes and contaminated groundwaters, and the control of toxic air contaminants. Global warming, which is connected with greenhouse gases, particularly is one of the most important issues due to the use of fossil fuels. Fossil fuels are non renewable sources of energy. Therefore, cleaner energy technologies that are closely related to the future energy production are today leading to a reduction in various greenhouse gas emissions and their incidental cooling effects on our climate. Among various cleaner energies, solar energy is renewable and, therefore, most promising candidate as an alternative to fossil fuels. Photocatalysts (e.g. semiconductor photocatalysis and photocatalytic degradation) have the potential application for the conversion of solar energy into chemical energy and for the treatment of pollution. They have, therefore, been the subjects of an intense research effort over the past 20 years. The purpose of our research is to synthesize high-quality and visible-light driven photocatalytic nanocrystals by nature-mimetic NaCl flux method. Our technique by use of NaCl as a flux is the most promising for environmental aspects because NaCl is abundant in nature and harmless to human beings and the environment. Furthermore, we also apply our novel photocatalysts to solar energy devices.

Key Words: *Photocatalyst, Nanocrystal, NaCl, Flux Growth, Nature Mimic*

1. 研究目的

光励起によって反応性の電子や正孔対を生じる光触媒としては、さまざまな化合物が知られてい

る。なかでも酸化チタン(TiO₂)は非常に安定で、実用的な光触媒材料であるとみなされ、特に盛んに研究されている。酸化チタンのもつ光触媒特性

の応用は 1960 年代にはじまり、水の光分解や水中有害物質の無害化などが知られている。さらに、酸化チタンを被覆したさまざまな材料は抗菌、防汚あるいは浄化などの分野で実用化されている。この酸化チタンを利用した光触媒や光電変換に関する研究は国内外問わず多数報告されている。現在では、クリーンエネルギーへの応用研究が活発である。特に、酸化チタンを改良し、可視光応答を可能にすることや光電変換効率を向上することに研究の焦点が当てられている。

我々は以前から、自然や生物に学ぶ無機材料合成に関する研究に従事しており、環境調和プロセスによる酸化物結晶の育成やその形態制御（バルク形状からウィスカー・チューブまで）を可能にした。本研究では、ネイチャーミメティック概念を導入した環境調和プロセスである塩化ナトリウム (NaCl) フラックス法による光触媒酸化物単結晶を創製し、その形状をナノサイズのウィスカー、チューブあるいは粒子に制御するための基礎研究を行うことを目的とする。さらに、それらの単結晶を光触媒材料として実用化するための応用研究も試みる。

具体的には、環境や人体などに全くの無害である塩化ナトリウムから、アルカリ金属を含有するチタン酸塩系単結晶（例えば六チタン酸ナトリウム、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ など）やニオブ酸塩系単結晶（例えば六ニオブ酸カリウム、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ など）を創製する。さらに、両系単結晶の形状を制御し、結晶構造（トンネル構造や層状構造：図 1）をいかしてドーパントを導入する、あるいは可視光を吸収する色素を吸着させることで、可視光応答をはじめとする光触媒特性の大幅な向上を目指し、クリーン

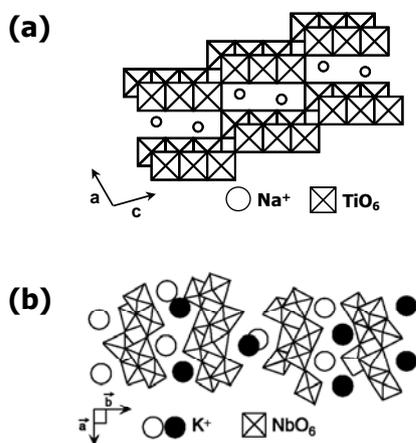


Fig.1 (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ および (b) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶構造

エネルギー材料としての実用化に目処をつける。その際、上記チタン酸塩およびニオブ酸塩単結晶の光触媒特性を比較し、適切な単結晶種に特化した研究により、その特性向上に努める。

ちなみにフラックス法とは、結晶育成方法の一種であり、溶媒法に帰属する。通常の溶媒法は水を溶媒として用いるが、フラックス法では酸化物や塩化物を溶媒として用いる。溶液から結晶を析出させるときの駆動力により、冷却法、蒸発法および温度差法に大別できる。このフラックス法の特長として、目的結晶の融点よりもはるかに低い温度で結晶を育成できる、欠陥のきわめて少ない結晶が成長する、自形が発達するなどが挙げられる。

2. 研究経過

我々はこれまでに、天然に豊富に存在し、環境に全くの無害である塩化物フラックスからトンネル構造をもつ六チタン酸ナトリウムマイクロウィスカーや層状構造をもつ六ニオブ酸カリウムマイクロ結晶の合成に成功している。本研究では、(1) これらのマイクロ結晶の光触媒特性を評価すること、(2) 他のチタン酸塩やニオブ酸塩結晶を育成し、その特性を評価すること、(3) それらの形態をナノサイズ化する条件を確立することに注力する。さらに光触媒単結晶を用いて (4) 太陽電池セルを試作し、その特性を評価した。

2. 1 光触媒特性評価

はじめに、これまでの研究にて合成に成功している $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーと $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 結晶の光触媒特性を評価した。長鎖フルオロ基をもつ有機シラン (FAS) を熱 CVD 法により、石英基板表面に自己組織化させ、FAS-SAM (Self assembled monolayer) を形成した。さらに、光触媒単結晶を固定した石英基板を作製し、図 2 のように、FAS-SAM 分解実験を実施した。その結果、チタン酸塩、ニオブ酸塩結晶いずれの場合も、紫外光照射後に FAS-SAM が分解され、親水基が導入されることで、表面が親水化する現象が観察された (図 3)。光触媒特性を簡易的に評価する方法を提案でき、他の単結晶種への応用も可能にした。

2. 2 他の光触媒単結晶の育成と特性評価

つぎに、上記二種以外のさまざまな化学組成をもつ光触媒単結晶の育成を試みた。例えば、チタン酸塩の場合、三チタン酸塩、四チタン酸塩、七

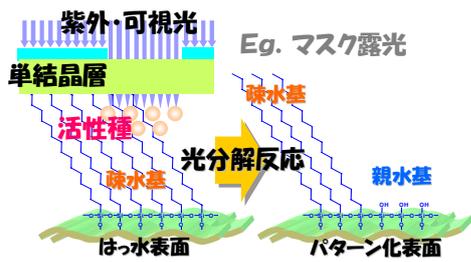


Fig.2 FAS-SAM 光分解による光触媒特性評価

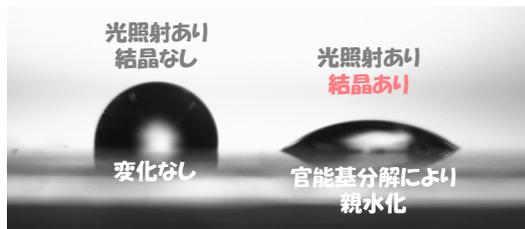


Fig.3 FAS-SAM 光分解前後の表面の水滴

チタン酸塩などがあり、ニオブ酸塩の場合、一ニオブ酸塩、三ニオブ酸塩、八ニオブ酸塩などがある。もちろん、アルカリ金属種を変更した酸化物も含まれるため、その結晶種はきわめて多数になる。本研究では、きわめて汎用的な NaCl と KCl から育成できる単結晶種に絞った。

チタン酸塩系実験の場合、NaCl フラックスから出発原料組成を変更するだけで、無色透明の $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーのほかに、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 層状結晶と $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ バルク結晶を育成できた。一方、ニオブ酸塩系実験の場合、KCl フラックスから出発原料組成を変更するだけで、無色透明の $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 層状結晶のほかに、 KNbO_3 バルク状結晶、 KNb_3O_8 バルク状結晶と $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ ウィスカーを育成できた。個々の結晶の融点よりもはるかに低い温度で育成することに成功した (800°C 以下)。これらのチタン酸塩およびニオブ酸塩単結晶のうち、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 層状結晶 (図 4a) と $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ ウィスカー (図 4b) が良好な光触媒特性を示した (上記評価方法)。

この結果、我々は当初の二種 ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) に加え、上記二種 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ もターゲット材料種として選択した。

2. 3 単結晶のナノサイズ化条件の確立

我々は上記 4 種の単結晶種のナノサイズ化に際して、環境負荷をさらに低減する方法に特に注力した。具体的には、加熱温度の低減、冷却速度の増大などによる育成時間の短縮化、あるいは溶質

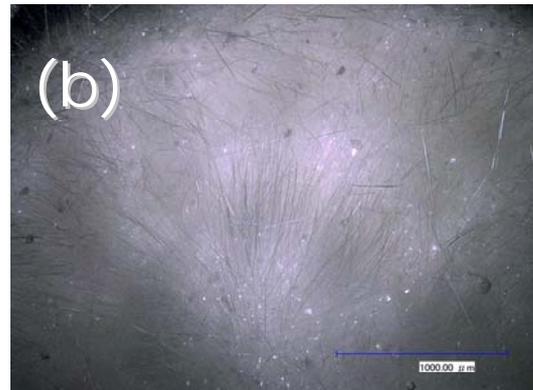


Fig.4 (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 層状結晶と(b) $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ ウィスカー

濃度の増大などによる大量育成実施である。いずれの育成条件変化も、溶媒法による結晶育成においては結晶核の多発化を誘発する。本研究では大型単結晶を育成したいのではなく、高品質な単結晶をナノサイズ化したいため、上記育成条件変更はきわめて良好に作用すると考えられた。例えば $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 層状結晶の場合、低温育成と急冷育成を組み合わせることで、mm オーダーであった結晶サイズを 400nm 程度まで小型化することに成功した (図 5)。

現在、溶質濃度や組成を変化させることで、更なる小型化に取り組んでいる。他の結晶種に関しても同様の育成実験を実施しており、いずれもナノサイズ化にしている。現在、上記同様、数~数十 nm まで小型化することに注力した結晶育成研究を推進している (小型化により表面積が拡大するため、光触媒特性が向上することが期待される)。ちなみに、保持温度の低減と冷却速度の増大を組み合わせると、これまで約 1 週間必要であった育成期間を約 1/10 まで短縮できる。この結果、光触媒単結晶の量産化も可能となり、実用化を視野に捕らえた。

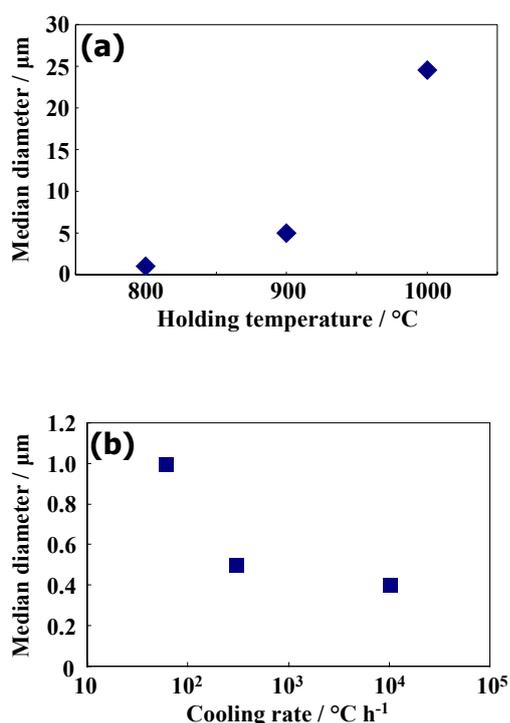


Fig.5 $K_4Nb_6O_{17}$ 層状結晶サイズの育成条件依存性
(a)保持温度依存と(b)冷却速度依存

2. 4 太陽電池セル試作

上記研究結果を踏まえ、各種光触媒単結晶を用いて、色素増感太陽電池セル(図 6; セルモデル)を作製した。その結果、色素の吸着特性に大きな差異が観察された。上記 4 種の光触媒単結晶のうち、 $Na_2Ti_3O_7$ と $K_4Nb_6O_{17}$ 層状結晶が良好な色素吸着特性を示した。この良好な吸着特性は両単結晶のユニークな結晶構造に由来し、層状構造では層間に色素を吸着できるスペースが存在すると考えられる。色素増感太陽電池用の光活性電極として光触媒単結晶を用いる場合、色素を十分に吸着・保持することが望まれ、これらの結晶にて良

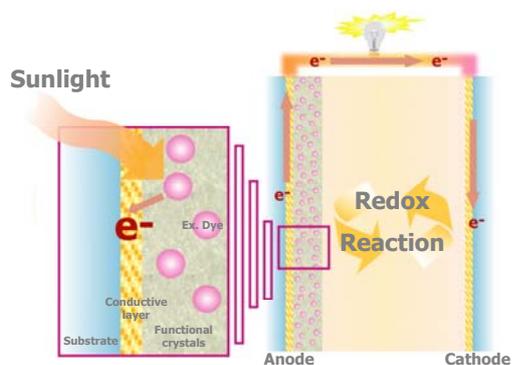


Fig.6 光触媒単結晶を用いた色素増感太陽電池モデル

好な光電変換効率も期待できる。実際、ウイスキーと層状結晶を比較すると、層状結晶にて数〜数十倍の変換効率が確認された。

3. 研究成果

当初の目標どおり、複数種の光触媒単結晶の育成に成功した。各種単結晶の光触媒特性を簡易的に評価する方法を確立し、光触媒特性向上にきわめて重要なナノサイズ化も可能にした。さらに、ナノサイズ化と合わせて、環境調和型のものづくりを意識した育成条件選択により、さらなる低環境負荷および実用的結晶育成を提案するに至った。最終的に、光触媒単結晶を色素増感太陽電池に適用し、太陽光にて発電することも確認した。本研究で提案する単結晶の育成方法は、我々のオリジナル技術であることが認められ、下述の論文誌への掲載に至った。

4. 今後の課題と発展

現在、上記 4 種の光触媒単結晶の更なるナノサイズ化に注力している。また、チタン酸塩あるいはニオブ酸塩以外の酸化物単結晶の育成も開始している。太陽電池応用を目指す場合、色素との相性や可視光応答を可能にすることが最大の課題となる。光を応用する分野では高品質な単結晶であることの利点はきわめて大きいと思われる。今後、ナノサイズ化、新型色素、単結晶固定化方法などの条件を最適化し、太陽電池デバイスを試作しながら、光電変換効率 10%以上を目指す。最終的には、フレキシブル太陽電池の実用化が目標である。現状の酸化チタン利用ではポリマー基板にて良好な光電変換特性を達成できていない。我々が提案する光触媒単結晶は、フレキシブル化の可能性を十分に秘めている。フレキシブル化を可能にすれば、現在よりもはるかに大きな市場が拓けると期待する。一方、今回の研究で量産化を可能にできたため、光触媒単結晶の特性をさらに向上することで、新しい光触媒の応用分野の提案も目指す。

5. 発表論文リスト

- 1) K. Teshima, K. Horita, T. Suzuki, N. Ishizawa, S. Oishi, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3693-3697.
- 2) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 1725-1728.