

# 光機能性酸化チタンノ薄膜の実用化に関する研究

植 澤 裕 史\*・浅 野 清 光

## Practical Applications of Photo-functional Nano-TiO<sub>2</sub> Thin Films

Yuji UEZAWA\* and Kiyomitsu ASANO

(平成21年11月10日受理)

The TiO<sub>2</sub> photocatalyst shows the bactericidal and the antibacterial action under light irradiation. The TiO<sub>2</sub> is also used for the dye-sensitized solar cell. However, making the nano-TiO<sub>2</sub> thin films for the substrates with low heatproof temperatures was difficult in earlier method. So we formed the nano-TiO<sub>2</sub> thin films on the substrates with low heatproof temperatures by RF magnetron sputtering method without heating. We formed the nano-TiO<sub>2</sub> thin films on the BEMCOT of paper-wipers and dental instruments that seemed to be necessary the bactericidal and the antibacterial action by non-heating RF magnetron sputtering method. And we formed the nano-TiO<sub>2</sub> thin films on the ITO-PEN films to develop the flexible dye-sensitized solar cell. As a result, we were able to make the thin films without burning the BEMCOT. The flexible dye-sensitized solar cell showed the highest photoelectric conversion efficiency by the dye YBaCuO/NiO double layers.

### 1. 緒言

近年、地球温暖化が進むにつれて燃焼時に二酸化炭素が発生する石油エネルギーからクリーンなエネルギーとして太陽光を利用した太陽電池の開発が活発になっている<sup>1)</sup>。また、太陽光だけでなく、蛍光灯などの光も利用した酸化チタンの光触媒による殺菌・抗菌作用や超親水性などを利用した製品の実用化研究が進められている。環境的観点から、このように光を利用した製品が今後世の中に大いに求められていくと考えられる。

しかし、主な太陽電池の原料となる高純度のシリコンは世界的に不足しているため、シリコン系太陽電池に代わる新たな太陽電池が求められている<sup>1)</sup>。そこで、本研究では酸化チタン、増感色素、ヨウ素系電解液など資源的制約が少なく安価で軽量な材料で構成される色素増感太陽電池の開発を目指している。可視光照射時においても発電させるために増感色素を酸化チタンの上に吸着させる。増感色素の役割は、酸化チタンが吸収することの出来ない波長領域の光を吸収し、さらに照射された光を散乱させて

透過を防ぎ、吸収効率を向上させることである<sup>2)</sup>。さらに本研究では、利用範囲拡大を目的として電柱やかまぼこ型の体育館の屋根などの曲面にも設置可能なフレキシブル色素増感太陽電池を開発するために、基板にITO-PENフィルムを用いた。

また、一般に光触媒に用いられる酸化チタンはアナターゼ型であるので、電子正孔対の形成には紫外光が必要である。これでは紫外光を多く含む太陽光が照射される屋外などでしか有効な光触媒効果が得られない。しかし、蛍光灯などに多く含まれる可視光下でも屋外で得られる光触媒効果と同等又は、それに近い効果を得ることが出来れば応用範囲がさらに広がる。

色素増感太陽電池だけでなく、光触媒にも用いられている酸化チタン薄膜の作製にはゾル-ゲル法が用いられてきた。しかし、この方法では結晶化のための基板加熱が必要となるため、非耐熱性の材料へのコーティングが困難であった<sup>3)</sup>。さらに、接着層が必要であること、膜厚が厚くなり、圧力によってクラックが生じやすくなるなどの問題点が多かった。さらに本研究では、色素増感太陽電池の基板に非耐熱性のITO-PENフィルムを用いており、ゾル-ゲル法での製膜は難しい。また、仮に製膜できたと

\* 秋田高専専攻科学生

しても厚膜のため曲面への設置時に破損する可能性が高くなる。

そこで本研究では、まず非加熱RFマグネトロンスパッタ法により、酸化チタンナノ薄膜を作製し、可視光応答性や光触媒効果を検討した。さらに、光触媒効果の実用化が期待されている医療分野の中でも本研究では、歯科用器具などに焦点を当てて製膜を施し、その実用化を検討した。

さらに、同様の方法により、全工程を非加熱でフレキシブル色素増感太陽電池を作製し、光電変換効率を測定した。得られた結果から、作製した太陽電池の性能を評価したので併せて報告する。

## 2. 光触媒

### 2.1 光触媒効果<sup>4)</sup>

光触媒効果にはn型半導体が用いられ、その半導体のバンドギャップに相当する波長以下の光が照射されると、半導体内部に電子正孔対が形成される。形成された電子は非常に強い還元力を、また正孔は非常に強い酸化力を持っている。

図1に示すように、形成された電子正孔対が空気中の酸素または水分子と反応し、ヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )やスーパーオキサイドアニオン( $\cdot\text{O}_2^-$ )等の活性酸素を生じる。特に、 $\text{OH}$ ラジカルは非常に酸化力が強く、約120kcal/mol相当のエネルギーを持っている。この発生した活性酸素によって、環境汚染物質や有害化学物質等を酸化分解し、無害化することを光触媒効果という。

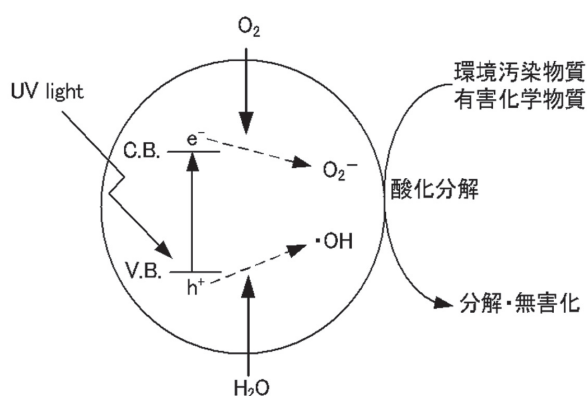


図1 光触媒の原理

### 2.2 光触媒に用いられるTiO<sub>2</sub><sup>5), 6), 7)</sup>

ルチル型はアナターゼ型よりもわずかにバンドギャップが小さいため、可視光領域に近い部分までの光を吸収できる。しかし、伝導帯の位置はアナ

ターゼ型の方が負の位置にあるため、生成される電子はルチル型より強い還元力を示す。

また、ブルッカイト型は他に比べて不安定で、純粋な結晶を合成するのは難しい。

これらのことから、アナターゼ型の方が高い光触媒活性を示すため、光触媒には主にアナターゼ型が用いられる。

また、光触媒にTiO<sub>2</sub>が用いられる理由としては、まずTiO<sub>2</sub>以外の半導体では、水の中で光を照射したときに自己溶解現象を起こすという点が挙げられる。自己溶解現象とは、光照射によって発生した正孔が自分自身を酸化することで、金属イオンが溶け出してしまう現象である。これにより、二次公害が起こる可能性がある。また、TiO<sub>2</sub>よりバンドギャップが大きい半導体では、酸化力は強いが波長の短い紫外線のみしか吸収できない。これらのことからTiO<sub>2</sub>は化学的に安定しており、優れた光触媒効果を示すことから光触媒にはTiO<sub>2</sub>が用いられる。

## 2.3 光触媒の応用

### 2.3.1 医療器具への応用

医療現場は医療施設や器具の安全衛生、病院内で発生する細菌やウイルスなどを最小限に保たなければならない。また、医療材料や医療器具は手や患部に直接接触して使用される場合が多い。これらの観点から、TiO<sub>2</sub>の抗菌性、防汚性などの機能が最も必要とされる場所の一つである。現在、日本において医療器具への応用が実用化に向けて進められているが、まだ試験段階である。

### 2.3.2 紙への応用<sup>8)</sup>

現在、我々の周囲には様々な製品があふれている。その中でも紙製品は障子やふすま、壁紙など種類が豊富である。これら紙製品に、TiO<sub>2</sub>の光触媒効果を付与することができれば、手入れが不要なおかつ、室内の空気清浄を行える製品になると考えられる。

従来、紙製品にTiO<sub>2</sub>の光触媒効果を付与するには、紙を構成しているパルプに酸化チタンのゾルを混ぜる方法が用いられてきた。これはパルプが優れた酸化チタンの分散担持体となるからである。酸化チタンのゾル中に凝集剤を入れて凝集させ、それをパルプと混ぜると凝集した酸化チタン(大きさは数十 $\mu\text{m}$ 程度)が紙に担持される。しかし、この方法では既製品には用いることが出来ない。また、ゾル-ゲル法ではTiO<sub>2</sub>薄膜を作製するには、500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で処理することが必要となるので耐熱温度の低い紙は燃えてしまう。

### 3. フレキシブル色素増感太陽電池

#### 3.1 色素増感太陽電池の構造

図2に色素増感太陽電池の構造を示す。

色素増感太陽電池は透明電極にTiO<sub>2</sub>を製膜し、その上に色素を付着させたTiO<sub>2</sub>光電極と対向電極で、ヨウ素を含む電解質溶液をはさんだシンプルな構造をしている有機系太陽電池の一種である<sup>9)</sup>(1991年にスイスのM. Graetzelによって発明<sup>10)</sup>)。そのため製造が簡単で材料も安価なことから大幅な低コスト化が見込まれている。また、TiO<sub>2</sub>の表面には増感色素と呼ばれる色素が吸着している。

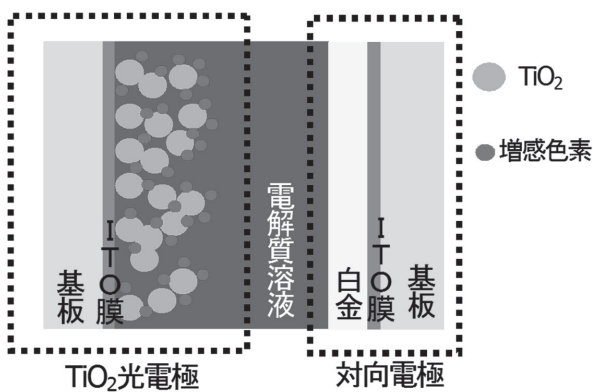


図2 色素増感太陽電池の構造

#### 3.2 色素の役割

TiO<sub>2</sub>を励起できる光の波長は、約400nm以下の紫外光であり、太陽エネルギーの3%程度しか吸収できない。そこで、長波長の光を吸収できる色素をTiO<sub>2</sub>表面に吸着させ、この色素を励起すれば、TiO<sub>2</sub>の感光域を長波長側に拡大し、太陽エネルギーの利用効率を拡大することができる<sup>11)</sup>。この色素を増感色素という。

また、入射した光を太陽電池内部で拡散させて透過を防ぐことによって、光の吸収効率を向上させる役割も担っている。

#### 3.3 色素増感太陽電池の発電機構

色素増感太陽電池は以下の①～⑤のサイクルを繰り返すことにより発電を行う<sup>12)</sup>。

- ①色素が光を吸収し、電子が励起される。
- ②電子はTiO<sub>2</sub>に移動し、色素が酸化状態になる。
- ③電子は導電性膜、外部回路を通り対極に移る。
- ④色素は電解質溶液から電子を受け取り還元状態になる。そして電解質溶液は酸化状態になる。
- ⑤電解質溶液は対極から電子を受け取り還元状態

になる。

#### 3.4 フレキシブル太陽電池の特徴

フレキシブル薄膜太陽電池の特徴としては、軽量であること、曲面への設置など設置形態の自由度が大きいこと以外にもガラスを使用しないため壊れにくく、安全性に優れること、ロールtoロールプロセスによる製造が可能であるため量産性に優れ、またロール形状のため輸送や保管のコストも低減できることなどが挙げられる<sup>9)</sup>。

### 4. 実験方法

#### 4.1 ナノ薄膜作製法

非加熱RFマグネトロンスパッタ法にてナノ薄膜を作製した。チャンパー内をクライオポンプで約1.33×10<sup>-6</sup> Pa以下の高真空中に排気し、0.67PaのArガス(純度:99.999%以上,流量:15.4ml・min<sup>-1</sup>一定)を導入後、非加熱かつ無添加でスパッタし、膜厚数十nmの薄膜を作製した。13.56MHzの高周波水晶発振式電源(最高500W)を用い、RFパワーは50Wで行った。図3にRFマグネトロンスパッタ装置の概略図を示す。

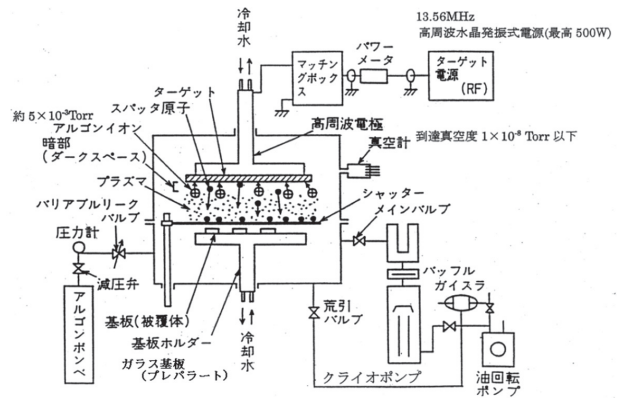


図3 RFマグネトロンスパッタ装置の概略図

#### 4.2 光触媒酸化チタンナノ薄膜

スパッタターゲットにはTiO<sub>2</sub>の焼結体(2inchφ,純度:99.99%)を用いて、15分間スパッタを行った。

##### 4.2.1 抗菌性サンプルの試作

光触媒による抗菌作用が必要と考えられるサンプルに酸化チタンナノ薄膜をコーティングし、その実用性を検討した。以下にコーティングを施したサンプルを示す。

- ①歯科用器具(耐熱温度700~800℃のステンレス製)

②ベンコット（耐熱温度260℃の紙ワイパー）

#### 4.2.2 光吸収特性

光の透過率が異なる二つの石英基板（HR, ED-H）とガラス基板上に酸化チタンナノ薄膜を作製し、それぞれの基板に対する光の吸収率を分光光度計によって測定した。

#### 4.2.3 殺菌効果

酸化チタンナノ薄膜を作製した基板上に紫外線を照射し、大腸菌の殺菌を行った。大腸菌の生存率はコロニーカウント法で測定した。

### 4.3 フレキシブル色素増感太陽電池

非加熱RFマグネトロンスパッタ法を用いて全工程を非加熱でフレキシブル色素増感太陽電池を作製した。

#### 4.3.1 電極作製

ITO-PENフィルム（25mm角）のITO透明導電膜が形成されている面上に非加熱RFマグネトロンスパッタ法でスパッタを行い、電極を作製した。

①TiO<sub>2</sub>光電極作製（負極）

ターゲット：TiO<sub>2</sub>の焼結体

（2inch φ，純度：99.99%）スパッタ時間：15分

②対向電極作製（正極）

ターゲット：Pt（2inch φ，純度：99.99%）

スパッタ時間：15分

#### 4.3.2 色素のスパッタ

作製したTiO<sub>2</sub>光電極上に色素をスパッタした。色素として採用したのは以下に示す通りである。

①カーボンブラックのターゲット

（2inch φ，純度99.99%，黒色）

スパッタ時間：15，30，70分の三種類

②ブルーベリーの錠剤

（アサヒフードヘルスケア株式会社製，紫色）

スパッタ時間：15分

③YBaCuO（焼結体，緑色）

スパッタ時間：15分

④NiO（2inch φ，緑色）

スパッタ時間：15分

#### 4.3.3 セルの組み立て

色素がスパッタされたTiO<sub>2</sub>光電極とPtがスパッタされた対向電極を重ね合わせ、ヨウ素・ヨウ素化合物を酸化還元剤として用いた電解質溶液を電極間に注入しクリップで固定した。

#### 4.3.4 I-V特性の測定

作製した太陽電池に模擬太陽光ランプ（セリック株式会社，XC-100B照射強度87.9mW/cm<sup>2</sup>）を照射した。直流電圧・電流源（株式会社アドバンテスト，

R6243）を用いて作製した太陽電池を負荷として逆方向に電圧をかけ、その時の電流を測定し、I-V特性を測定した。

#### 4.3.5 光電変換効率η（%）の算出

図4に太陽電池のI-V特性を示す<sup>13)</sup>。

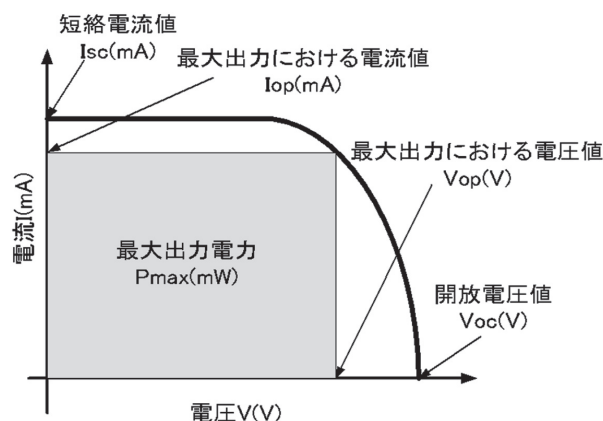


図4 太陽電池のI-V特性

光電変換効率η（%）は入射エネルギー  $P_{in}$ （mW）に対する最大出力  $V_{OP} \times I_{OP}$  の割合で定義される。 $I_{OP}$ （mA）、 $V_{OP}$ （V）をそれぞれ最適動作点における電流、電圧とすると次式のように表される。

$$\eta = \frac{V_{OP} \times I_{OP}}{P_{in}} \times 100 \quad (\%) \quad (4 \cdot 1)$$

曲線因子FFは  $V_{OC} \times I_{SC}$  と  $V_{OP} \times I_{OP}$  の面積比を示し、次式で表される。ここで  $V_{OC}$ （V）は電流が0の時の電圧（開放電圧）、 $I_{SC}$ （mA）は電圧が0の時の電流（短絡電流）である。

$$FF = \frac{V_{OP} \times I_{OP}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (4 \cdot 2)$$

上式を用いると光電変換効率は

$$\eta = \frac{V_{OP} \times I_{SC} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (\%) \quad (4 \cdot 3)$$

と表される。

また、最大出力電力  $P_{max}$ （mW）は  $I_{SC}$ （mA）、 $V_{OC}$ （V）、そしてFFを用いて

$$P_{max} = V_{OP} \times I_{SC} \times FF \quad (\text{mW}) \quad (4 \cdot 4)$$

と表される。入射エネルギー  $P_{in}$ （mW）はランプの照射強度  $Q$ （mW/cm<sup>2</sup>）、そして有効発電面積  $A$ （cm<sup>2</sup>）を用いて

$$P_{in} = Q \times A \text{ (mW)} \quad (4 \cdot 5)$$

と表される。(4・4), (4・5)式を(4・3)式に代入すると光電変換効率は

$$\eta = \frac{P_{max}}{Q \times A} \times 100 \text{ (%) } \quad (4 \cdot 6)$$

と表される。

## 5. 実験結果と考察

### 5.1 抗菌性サンプルの試作について

非加熱RFマグネトロンスパッタ法により酸化チタンナノ薄膜を作製した歯科用器具の写真を図5に示す。スパッタを施した箇所の色が黄色に変化していることが分かる。また、酸化チタンナノ薄膜を作製したベンコットの写真を図6に示す。こちらはスパッタを施した箇所(○で囲んでいる)の色が淡黄色に変化していることが分かる。これらの結果から、本研究において作製した酸化チタンナノ薄膜は二酸化チタンと比べて、極少量酸素が不足している酸素欠損型( $TiO_{2-x}$ )であると考えられる<sup>14)</sup>。二酸化チタンのチタンと酸素の化学量論的な原子比は1:2である。酸素欠損型になると、不定比化合物となる。表1は酸化チタンのチタンに対する酸素の原子比と色の関係を示している<sup>14)</sup>。作製した薄膜と表1から、酸素欠損量(X)は0.001~0.01程度と考えられる<sup>14)</sup>。

また、非耐熱性の材料であるベンコットを燃焼させることなく酸化チタンナノ薄膜を作製することが出来た。薄膜作製における従来の方法であるゾル-ゲル法では基板加熱が必要なため、耐熱温度の低い材料には薄膜を作製することが出来なかった。さらに、従来紙類に酸化チタンの光触媒効果を付与するにはパルプに酸化チタンのゾルを混ぜる方法が用いられてきたが、この方法では既製品は用いることが出来ない<sup>9)</sup>。本研究で用いたRFマグネトロンスパッタ法は全工程非加熱なので、図6の結果のように紙類への製膜も可能と考えられる。

### 5.2 酸化チタンナノ薄膜の光吸収特性について

種類の異なる二つの石英基板上とガラス基板上に非加熱RFマグネトロンスパッタ法により作製した酸化チタンナノ薄膜の光吸収特性を表2に示す。実験に用いた石英基板はそれぞれ光の透過率が異なるHR基板とED-H基板である。

表2は、波長300nmの時の吸収率を相対的に1と

表1 酸化チタンに対するO/Ti原子比と色の関係<sup>14)</sup>

O/Ti	色
1.999	黄色
1.990	淡黄色
1.986	銀灰色
1.984	淡灰色
1.984	青灰色
1.983	青黒色



図5 歯科用器具への酸化チタンナノ薄膜のコーティング

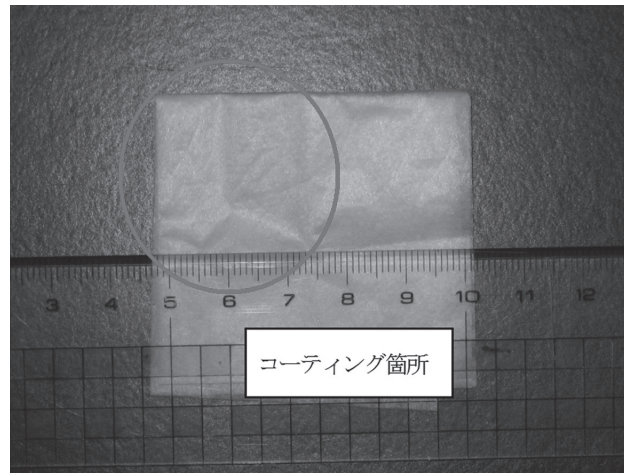


図6 ベンコットへの酸化チタンナノ薄膜のコーティング

した時のそれぞれの波長に対する吸収率を表している。従来のゾル-ゲル法によって作製された酸化チタンに比べ、本研究で作製した酸化チタンナノ薄膜は波長600nm以上の可視光領域の光まで吸収していることが分かる。さらに注目すべきは、波長900nmの近赤外線では、 $10^{-5}$ 程度吸収していることである。この結果から、5.1で述べた酸素欠損によって半導体内に生ずる酸素欠損準位は、伝導帯下端から0.75~1.18eV程度正側に存在すると考えられる<sup>15)</sup>。つまり、酸素欠損準位によって酸化チタンの

実効的バンドギャップが小さくなったことで、波長がより長い可視光領域の光にまで応答したと考えられる。

表 2 酸化チタンナノ薄膜の光吸収特性

波長 (nm)		試料		
		ガラス上 (52.3nm)	ED-H (35.8nm)	HR (34.1nm)
300	紫外線	1	1	1
350		0.9029	0.888	0.9039
400		0.1699	0.227	0.2497
450		0.0254	0.0469	0.539
500		0.0052	0.0123	0.146
550		0.0014	0.0041	0.0049
600		0.0005	0.0016	0.002
650		0.0002	0.0007	0.0009
700		$8.08 \times 10^{-5}$	0.0004	0.0005
800		$2.14 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-4}$	$1.48 \times 10^{-4}$
900	近赤外線	$7.49 \times 10^{-5}$	$4.66 \times 10^{-5}$	$6.12 \times 10^{-5}$

### 5.3 酸化チタンナノ薄膜の殺菌効果について

非加熱RFマグネトロンスパッタ法により作製した酸化チタンナノ薄膜の大腸菌の殺菌効果を図7に示す。なお、酸化チタンナノ薄膜が無い基板においても、同様の実験を行い、薄膜の有る無しの結果から殺菌効果の検証を行った。

元々紫外線には殺菌効果があるので、照射することにより大腸菌の生存率は減少する。酸化チタンナノ薄膜を作製した基板上に紫外線を照射することにより、紫外線そのものの殺菌効果と酸化チタンの光触媒による殺菌効果が合わさることにより顕著な結果が得られた。紫外線照射後90秒後の大腸菌の生存率は、酸化チタンナノ薄膜有りの場合約0.001で、薄膜無しの場合より約2桁小さくなっていることが分かる。RFマグネトロンスパッタ法によって作製した酸化チタンナノ薄膜は、高真空中でかつ非加熱で作製できるため、膜内の不純物が少なく、緻密で平坦であり、安定した光触媒効果が得られたと考えられる<sup>16)</sup>。

### 5.4 フレキシブル色素増感太陽電池について

ITO-PENフィルム (150℃で熱収縮率0.5%以下) を溶解させることなくフレキシブル色素増感太陽電池を作製することが出来た。測定した太陽電池の代表的な特性を表3に示す。

図8, 9, 10, 11に各セルのI-V特性を示す。同じシングル構造でも色素がカーボンブラックとブルーベリーの場合を比較すると、最大出力電力は前者の

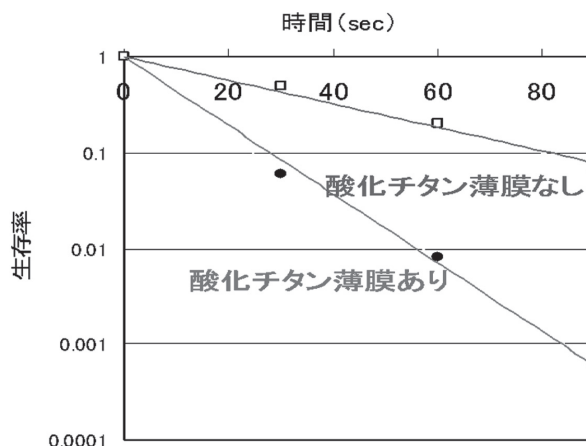


図 7 大腸菌に対する酸化チタンナノ薄膜の殺菌効果

表 3 フレキシブル色素増感太陽電池の性能評価 (基板サイズ25mm角, 有効発電面積4.75cm<sup>2</sup>)

増感色素	スパッタ時間 (min)	セル構造	$P_{max}$ ( $\mu$ W)	$I_{sc} \times V_{oc}$ ( $\mu$ W)	FF	$\eta$ (%)
カーボンブラック	30	シングル	150	530	0.290	0.038
ブルーベリー	30	シングル	90	280	0.326	0.022
ブルーベリー	2層合わせて30	タンデム	320	410	0.778	0.075
YBaCuO + NiO	2層合わせて30	色素の積層	370	430	0.854	0.105

方が大きいことが分かる。これは、カーボンブラックの短絡電流がブルーベリーに比べて高いからである (図8, 図9)。短絡電流が高いということは、光吸収効率が高いということである。カーボンブラックの色は黒色なのでブルーベリーの紫色より様々な波長の光を吸収したと考えられる。しかし、カーボンブラックの層を厚くすると (70分スパッタの場合) 太陽電池のI-V特性が図8のものより角度がきつくなり、0.2V未満で電流が0になったデータが得られた。カーボンブラックは導電性のターゲットのため、膜厚を厚くしすぎるとプラス電極として作用し、色素の役割を果たさなくなったためと考えられる。図8と図9を比べると図8の方が直線状になっていることが分かる。これもカーボンブラックが導電性のため、前述の様に、プラス電極として作用したからだと考えられる。ただし、この場合はカーボンブラックの膜厚が70分スパッタしたもの比べて厚くないため、色素としての作用とプラス電極としての作用が混在していると考えられる。

セル構造がタンデム型のフレキシブル色素増感太陽電池のI-V特性を図10に示す。タンデム型は、負極の色素層 - 酸化チタン層が複数になって構成されたものである<sup>1)</sup>。本研究では、色素層 - 酸化チタン層を二層にした。図9と図10を比較すると、同じスパッタ時間でも構造をタンデム型にすることで、

I-V特性が大きく改善されていることが分かる。タンデム型構造にすることで、色素層と酸化チタン層の各々を単純に厚くスパッタするよりも多くの電子を外部回路に取り出せたため、短絡電流が増加したと考えられる。また、太陽電池外部からの入射光の反射・拡散が多くなり、光吸収効率を高めたことも短絡電流増加の原因と考えられる<sup>17)</sup>。

セル構造はシングル型で、色素を二種類のもので積層にしたフレキシブル色素増感太陽電池のI-V特性を図11に示す。酸化チタンの上にまずYBaCuOを15分スパッタしてからNiOを15分スパッタして負極を作製した。図11と他の三つを比較すると、図11のI-V特性が最も理想の形に近いことが分かる。また、表3より、光電変換効率を含めた諸特性が作製した太陽電池の中で最高値を示している。これらのことから、YBaCuOとNiOを積層にした場合、最も太陽光からのエネルギーを効率良く取り出せたと考えられる。

ここで、薄膜の作製法がゾル-ゲル法の場合においても、セルの光電変換効率は0.1%程度の低い値となったが、これは用いた基板サイズが25mm角と大きいためであり、サイズを5mm角にすることで基板の表面抵抗が減少し、結果として7%前後まで効率が上がることが確認された。

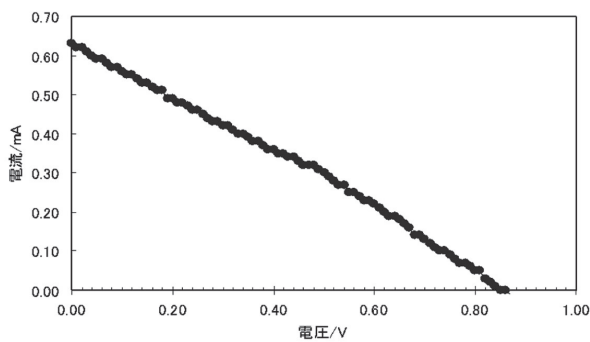


図8 フレキシブル色素増感太陽電池のI-V特性  
(カーボンブラック)

## 6. 結言

非加熱RFマグネトロンスパッタ法を用いて高効率の光触媒酸化チタンナノ薄膜を作製することが出来た。その結果、以下のことが分かった。

### 6.1 光触媒として用いた場合

- 1) 耐熱温度の低い紙類などの材料を燃焼させることなく酸化チタンナノ薄膜をコーティング

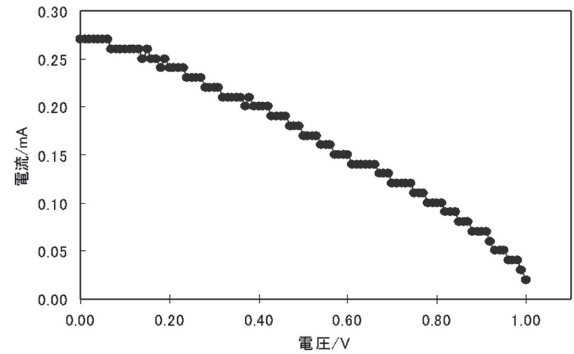


図9 フレキシブル色素増感太陽電池のI-V特性  
(ブルーベリー)

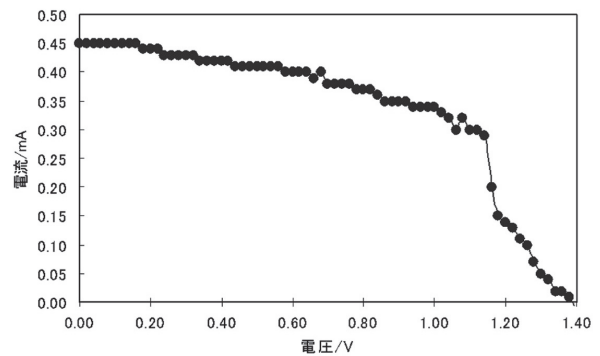


図10 フレキシブル色素増感太陽電池のI-V特性  
(ブルーベリー, タンデム型)

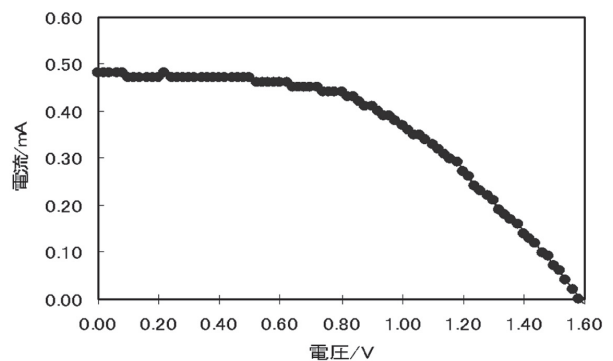


図11 フレキシブル色素増感太陽電池のI-V特性  
(YBaCuO+NiO)

することが出来、光触媒効果を付与することが可能となった。

- 2) 作製した酸化チタンナノ薄膜は、酸素欠損型の構造となり、波長600nm以上の可視光領域に応答する光吸収性を示した。
- 3) 歯科用器具に酸化チタンナノ薄膜を作製することで、光機能性の抗菌・殺菌効果を付与することが可能となった。
- 4) 接着層を必要とせず、高密着性の酸化チタン

ナノ薄膜を作製することが可能となった。

## 6.2 フレキシブル色素増感太陽電池として用いた場合

- 1) 耐熱温度の低いITO-PENフィルムを基板として全工程を非加熱でフレキシブル色素増感太陽電池を作製することが出来た。
- 2) 本研究では、YBaCuO + NiOの色素積層型が最も光電変換効率が高くなり、太陽電池のI-V特性が理想の形に近づいた。

## 謝辞

本研究の一部は、秋田工業高等専門学校学科横断型プロジェクト研究経費の支援のもとに行われた。

また、変換効率の測定は物質工学科西野智路准教授のご協力のもとに行われた。ここに感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 内田聡一, 錦谷禎範, 薄膜太陽電池の開発最前線 高効率化・量産化・普及促進に向けて, エヌ・ティー・エス, (2005), p.185.
- 2) 柴垣晃一郎, 井上照久, 色素増感太陽電池の最新技術Ⅱ, シーエムシー出版, (2007), p.95.
- 3) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書, (2004), pp.223-224.
- 4) 小池和英, 竹内浩士, 光触媒の基礎と応用—環境浄化を中心として—, 材料科学第36巻, 第2号, pp.84-89 (1999).
- 5) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書株式会社, (2004), pp.8-11.
- 6) 橋本和仁, 入江 寛, 砂田香矢乃, 室内対応型光触媒への挑戦, 工業調査会, (2004), p.91.
- 7) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣, 光触媒の世界, 工業調査会, (2003), p.22.
- 8) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書株式会社, (2004), p.168.
- 9) 増田 淳, 応用物理, 第77巻, 第10号, 1213 (2008).
- 10) B.O' Regan and M. Graetzel, Nature, **353**, 737-740 (1991).
- 11) 藤島 昭, 瀬川浩司, 光機能化学, 株式会社昭晃堂, (2005), p.83.
- 12) B. A. Hagfeldt and M. Graetzel, Chem. Rev., **95**, 347 (1995).
- 13) 太陽光発電技術研究組合 監修, 薄膜太陽電池の基礎と応用—環境にやさしい太陽光発電の新しい展開—, 株式会社オーム社, (2001), p.10.
- 14) 清野 学, 酸化チタン 物性と応用技術, 技報堂, (1997), pp.94-95.
- 15) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutuma, T. Ihara, S. Sugihara and K. takeuchi, J. Molecular Catalysis A, Chem., **161**, 205 (2000).
- 16) 藤本健治, 浅野清光, 日本素材物性学会平成15年度(第13回)年会 講演要旨集, pp.20-22 (2003).
- 17) 植澤裕史, 浅野清光, 日本素材物性学会平成21年度(第19回)年会 講演要旨集, pp.120-123 (2009).