

# ナノ複合化による光半導体の高機能化に関する研究

## －ナノ複合材料の光半導体特性の検討－

佐藤 賢\* 飯村 修志\*

### 1. はじめに

近年の科学技術の高度化にともない、ナノレベルでの加工や材料開発が注目されている。当センターでは、平成 15 年度よりナノレベルでの材料開発技術の確立を目的に、本研究を進めている。

これまでの結果として、平成 15 年度には湿式法において酸化チタンの粒径をナノレベルで制御する技術を確認し、平成 16 年度には、リン添加酸化チタン複合材料にその手法を適用することで、光触媒活性を大幅に向上させるとともに、従来問題となっていたリン添加による複合材料の沈殿を抑制できることを報告した。<sup>2)</sup>

### 2. 目的

本年度は、過去二年間の結果を踏まえ、ナノ複合材料の実用的な有効性を検討するため、粒径を制御して作製したリン添加及びホウ素添加酸化チタン複合材料について、光応答性など種々の機能を評価した。

### 3. 実験方法

#### 3.1 試料作製

酸化チタン粒子は、チタンテトライソプロポキシドを加水分解して作製する金属アルコキシド法を用いて、ゾル溶液として作製した。リン添加酸化チタン複合粒子は、酸化チタン粒子作製過程においてリン酸を添加して作製した。

作製した酸化チタン及びリン添加酸化チタンゾル溶液は、ゾル溶液にアンモニア水を加えて粒子を沈殿・乾燥させた後、乾燥、粉碎を行い、電気炉中 500℃で焼成して粉末試料とし、光応答性の評価を行った。

また、色素増感太陽電池への応用を検討するために、上述の二試料に加えて、ホウ素添加酸化チタンを作製した。作製方法はリン添加酸化チタンと同様の方法を用い、ホウ素の添加にはホウ酸を用いた。

#### 3.2 試料評価

##### (1) 光応答性評価

酸化チタンおよびリン添加酸化チタンの光に対する反応性の違い(光応答性)については、光量を変化させた際のアセトアルデヒドの分解速度(光触媒反応速度)を検討することにより評価した。光量の変化については、光源としてブラックライトを用いて、光源からの距離を変化(10, 20, 30cm の三水準)させることにより行った。

##### (2) 色素吸着能評価

作製した 3 系統 6 種類(粒径 2 水準(15, 40nm)、無添加、リン添加、ホウ素添加)の粉末の色素吸着能を検討

した。色素にはルテニウムレッドを用い、作製粉末を 24 時間浸漬させた後、ろ過、洗浄を行い、乾燥後、目視によって色素の吸着による着色を比較した。

### 4. 結果及び考察

#### 4.1 リン添加酸化チタン複合材料の光応答性評価

##### (1) 粒径による影響

これまでに実施した光触媒反応の評価において得られた結果をもとに、リン添加量及び粒径の違いに着目して、光量の違いによる光触媒反応速度の変化を測定した(図 1)。

光源からの距離が変わると、光の照射強度が変わる(表 1)ため、光触媒反応の速度もそれに応じて変化することがわかる。図 1 に示したように、リン添加量や粒径に関係なく光強度の低下によって光触媒反応速度の低下が確認できた。

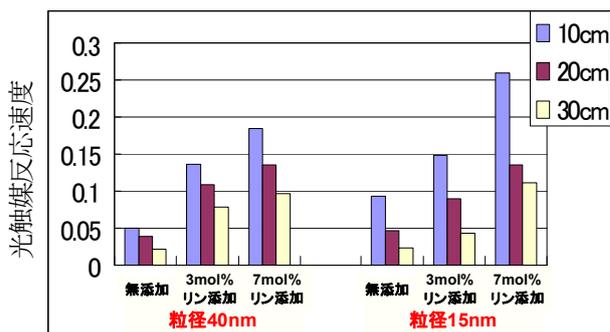


図 1 光源距離の違いによる光触媒反応速度の変化

表 1 光源からの距離による光量の変化

	光源からの距離		
	10 cm	20 cm	30 cm
光量 ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )	5.75	4.18	2.95

一方で光強度の変化に対する反応速度の変化の割合に着目すると、本研究において開発したナノ複合化の手法により作製した材料(粒径 15nm)は、光強度の変化により反応速度が影響を受けやすいことがわかった。

光源距離を 10cm から 20cm に変化させたとき、リン添加量 7mol% の試料と比較すると、粒径 40nm の試料(図 1 左系列)では、表 1 で示した光量の減少量にほぼ応じて反応速度が減少しているのに対して、粒径 15nm の試料(図 1 右系列)では、反応速度が約半分になっており、光量の減少量以上に反応速度が低下した。この光量変化による反応速度変化の傾向は、粒径に大きく依存し

\*先端材料部門

ていた。

つまりこれは、粒径 40nm の 3 試料では、光量の減少量に応じて、いずれの試料も反応速度が直線的に低下しているのに対して、粒径 15nm の 3 試料では光源距離が 10cm から 20cm になったときの反応速度の低下が光量の変化に対し非常に大きくなっており、反応速度はいずれも半分程度にまで低下した。このことは、光量が少ない場合、ナノ複合化の手法により作製した材料(粒径 15nm)は、反応速度が大幅に低下することを意味する。

しかしながら、いかにいえば、この材料は光量が十分な場合、反応速度が飛躍的に向上することを意味し、ナノ複合化手法により活性の非常に高い材料を作製することができることを意味する。もう一つ別ないい方をすると、この光量変化による反応速度変化は、反応速度差の非線形性が認められたということである。これにより、この材料は、光センサーなど光強度を検出するデバイス開発において、有用な材料(非線形な検出ができる材料)となる可能性を示すものと期待できる。

## (2) リン添加による影響

図 1 より粒径 40nm の試料では、光源距離を 20cm から 30cm にした場合、10cm から 20cm にした場合と同様、いずれの試料も光量の変化に対応した反応速度の低下割合であるが、粒径が 15nm では、変化の割合が異なる傾向を示した。

酸化チタン単味の場合、光源距離が 30cm の時、10cm の時と比較して光量が約半分程度なのに対し、反応速度は約 1/4 程度まで低下した。それに対し、リン添加量 3mol% の試料は約 1/3、7mol% の試料は約 40% になっており、リンを加えない試料と比較して反応速度低下割合が小さくなっている。

また、リン添加量が等しく粒径の異なる試料間で反応速度自体を比較してみると、リンを加えない試料や、リン添加量 3mol% 試料については、光源距離が 30cm の時に反応速度が低くなっているが、7mol% 試料では光源距離が 30cm の時だけではなく、いずれの光源距離でも粒径 15nm 試料の反応速度は 40nm と同等かそれ以上となっている。これは粒径 15nm 試料については、リンの添加量が増加するにつれ、反応速度低下割合が下がり、添加量が 7mol% の試料では光量が少ない場合でも 40nm 試料以上の反応速度があることを示しており、十分に活性があることを示している。

つまり、ナノ複合化の手法により作製した材料(粒径 15nm)は、粒径の微細化とリンの添加による複合効果により、光量が十分な場合、非常に反応速度(活性)が高く、リンの添加量が十分な場合、光量が少ない環境でも従来試料以上の反応速度(活性)を有する優れた材料であることが示唆された。

## 4. 2 リン添加及びホウ素添加酸化チタン複合材料の色素吸着能評価

近年、色素増感太陽電池に注目が集まっており、そのベース材料としては酸化チタンが用いられている。

色素増感太陽電池では発電効率の上昇が検討課題となっているが、そのためには量子効率等を向上させる必要がある。量子効率向上のためには、光を吸収する色素と半導体である酸化チタンの接触面積を増やす、光により発生した電子と正孔を再結合させないこと等が重要である。

この効率向上を目指す方法のひとつとして、本研究で使用しているナノ材料の適用が考えられる。本研究の複合化手法により、微細な粒子を作製できることから、酸化チタンの表面積増加について期待できる。また、このゾル-ゲル法による作製手法はホウ素を添加することが可能である。リンの添加では添加したリンにより電子伝導性が期待され、ホウ素はリンとは異なり、電子を捕捉することが期待されるため、リンとは異なる機構で高効率化が期待される。

そこで、本研究では適用試験のひとつとして、色素増感太陽電池で使用されるルテニウムレッド色素を用いて、粉末試料の着色状況を確認することにより、ナノ複合化酸化チタンの色素吸着能について検討を行った。結果を図 2 に示す。

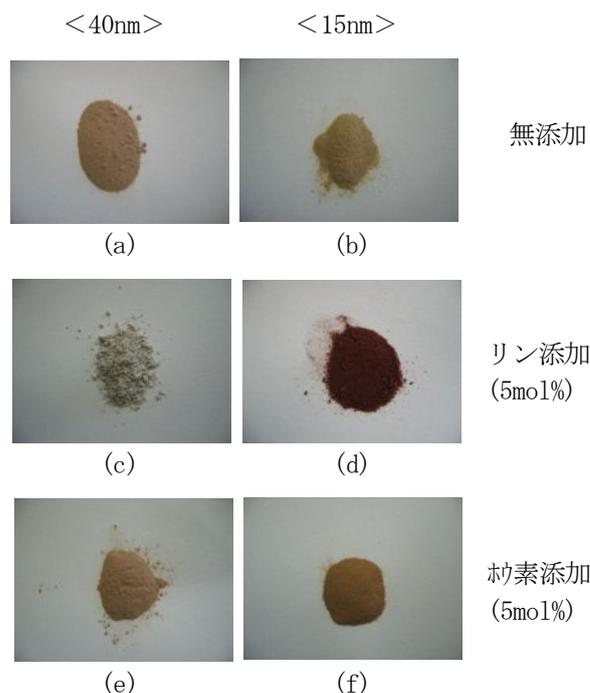


図 2 色素を吸着させた各種酸化チタン

粒径 40nm のリン添加酸化チタン(c)を除き、他の 5 試料については着色が認められ、色素吸着が起きていることが確認された。しかしながら、着色の状況には違いがあり、試料(a), (b), (e), (f)は、茶色の着色が認められた。茶色に着色した試料に関しては、無添加の酸化チタン(a と b)、ホウ素添加酸化チタン(e と f)とも、粒径による着色の差異はほとんど認められなかった。このことから、無添加の場合、ゾル溶液の粒径の差が比表面積に大きな影響を与えておらず、ホウ素を添加しても比表面積の増加に影響がほとんど無いことが示された。

一方、リン添加酸化チタンでは、粒径により非常に

大きな着色差(cとd)となった。試料(d)はルテニウムレッド色素の溶液色とほぼ同様な深紅に着色した。試料(c)に関しては作製されたときと同様白色のままであった。

この(d)試料がひとつだけ異なる着色となった原因としては、リンの添加により比表面積が格段に増加したことが考えられる。また、粒径40nmではリンを添加しても着色していないことから、(d)試料については粒径を制御し、かつリンを添加したことによるナノ複合化による効果と考えられる。色素吸着量は電池性能と密接に関係しており、一般に、吸着量が大きくなると性能が向上することから、この材料を用いることで、色素増感太陽電池の性能向上が期待される。また、リンの添加効果による電子伝導性の向上も期待されることから、実際の応用が期待される。

(c)の無着色原因については、今後の検討が必要であるが、何かを吸着させたくない場合の利用等について可能性がある。また、ゾル原料の粒径の違いにより、着色に大きな差が出ていることから粒径制御による応用が考えられる。

## 5. まとめ

過去二年間の検討により、以下の知見を得た。

- 1) ゼル-ゲル法により酸化チタンナノ粒子の粒径を10~100nmの範囲で制御して、作製することができる条件を見出した。
- 2) 1)の手法を用いて、リン添加酸化チタン複合材料を作製し、光触媒活性を大幅に向上することができた。また、従来問題となっていたリン添加による複合材料の沈殿を抑制できた。

これらの結果を元に、この手法を用いた材料の実用的な有効性を検討し、以下の結果を得た。

- i) リン添加酸化チタンは粒径により異なった光応答性を示した。粒径が40nm試料では、光量の減少量に対応して反応速度が低下するが、粒径が15nm試料では、光量の減少量に対し、それ以上の反応速度の低下が認められた。  
これは、ナノ複合リン添加酸化チタン(15nm)は光量の増加により、飛躍的に反応速度が上昇することを示唆した。
- ii) 15nm試料では光量の低下により、反応速度低下割合が大きいのが、リン添加量の増加に従い、その割合が小さくなり、光量が少ない場合でも反応速度の低下が防げた。また15nm試料ではリン添加量が7mol%のとき、光源距離が10cm~30cmのいずれの場合も40nm試料の反応速度を上回った。
- iii) 15nm試料では、光強度による反応速度低下割合が異なり、非線形な反応速度になるため、光スイッチ等への応用が期待される。
- iv) 無添加及びホウ素添加酸化チタンによるルテニウムレッドの吸着に関しては、粒径により差は認められなかったが、リン添加酸化チタンに関して

は大きな差が認められ、特に図2(d)試料では最も吸着が大きかった。これは、ナノ複合化手法とリンの添加により、比表面積が格段に増加したためと考えられた。

これらの結果より、ナノ複合化によりリンを添加することで、光応答性についても他の材料とは異なる結果を示し、光センサーなどのデバイス開発にも有効な材料である可能性を確認するできた。また、色素増感太陽電池への利用も期待できる。

---

1) 飯村修志, 佐藤賢. 茨城県工業技術センター研究報告 32, 2004, 4~5

2) 飯村修志, 佐藤賢. 茨城県工業技術センター研究報告 33, 2005, 21~22