

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06549

研究課題名(和文)次世代太陽電池電極用ナノ粒子集積薄膜の最適構造設計

研究課題名(英文)Optimal Design of Nanoparticle Deposition Thin Film for Electrode of Next Generation Solar Cells

研究代表者

森 康維 (MORI, Yasushige)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60127149

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：最近次世代太陽電池の一つであるハイブリッド型太陽電池は、半導体ナノ粒子を集積した多孔質電極と電荷輸送を担う有機化合物からなる。半導体ナノ粒子集積薄膜の構造の最適化はほとんど検討されていない。そこで粒子集積薄膜構造の評価技術を確認すると共に、その構造制御を試み、光電変換効率を高める薄膜作製条件を見出すことを目的とした。

電気泳動堆積法は適切な粒子薄膜作製法であり、粒子堆積速度は簡単なモデルで推定可能となった。チタニア粒子堆積膜構造の光電変換効率への影響を、粒子形状の異なる2種類の粒子を用いて検討し、最も高い光電変換効率を与える堆積膜の空隙率を見出すと共に、粒子の形状や大きさの影響も明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Titania nanoparticle film structure which are used for an electrode of a hybrid type solar cell has a key role of the photoelectric conversion. This film is usually fabricated by doctor blade method or screen printed method, but the attempt to control the structure of the films was not carried out so much. In this study, the fabrication methods of the film and the evaluation methods for the film structure was investigated. And the optimal condition of the fabrication of the film including the effect of particle shape and size was found.

The electrophoretic deposition method was one of suitable formation methods to fabricate and control a nanoparticle deposition film. The deposition speed can be estimated by the operation conditions. The influence of the film structure on the performance of solar cell was carried out using particles with two kinds of different shape. It was found that the suitable porosity of particle film to achieve high photoelectric conversion of solar cell.

研究分野：化学工学

キーワード：ハイブリッド型太陽電池 チタニア粒子 電極構造 薄膜作製プロセス 電気泳動堆積法

1. 研究開始当初の背景

太陽電池は自然エネルギー利用の代表的な例として取り上げられ、今や地球環境問題の観点のみならず、原子力発電の代替発電としても注目されている。しかし現在上市されているシリコン型太陽電池の製造コストが高いため、政府の補助金等のサポートがあっではじめて普及しているのが現状である。そこで次世代の太陽電池としては、高い光電変換効率の達成もさることながら、安価で比較的資源制約の少ないシステムが検討され、Grätzel 教授 (ETH, スイス) が提案した色素増感太陽電池 (DSSC) が注目されてきた。DSSC の実用化のためには、色素や電解質の開発の他に、Grätzel 教授は電子伝導性の高いチタニアナノ材料の合成が欠かせないと述べている。また装置全体のインピーダンス解析結果からも、DSSC の光電変換の高効率達成には、非常に高い電子伝導性をもつチタニア材料が必須であることも明らかにされてきた。しかし、2013 年に Grätzel 教授が、DSSC に用いる色素の代わりに、宮坂教授が見出したペロブスカイト結晶を持つ有機金属化合物 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ X = Cl, Br, I) を用いて、光電変換効率が 15 ~ 20% に達する新しいハイブリッド型太陽電池を報告した。その結果、多くの研究者がこの新しいペロブスカイト太陽電池 (PSC) の研究・開発に参加し、高い光電変換効率が何故得られるのかという疑問の解決や、より高い変換効率を得られる材料開発や材料構成の探索に主力が注がれてきた。しかしその研究において、高い光電変換効率を安定的に得ることは困難を極め、その理由を探り、高い光電変換効率を安定的に得るプロセス開発が今後の課題として重要視されている。

2. 研究の目的

PSC の電極としても用いられているチタニア粒子集積薄膜の重要性に着目し、新しい作製法を検討すると共に、粒子集積薄膜の構造評価法の開発を行い、光電変換特性に優れた粒子集積薄膜構造を見出す。さらに、DSSC のチタニア粒子集積薄膜電極用として開発された結晶性が高く、電子伝導性に優れた 1 次元材料が、PSC のチタニア粒子集積薄膜電極としても有望であることを示す。

3. 研究の方法

PSC の電極には、チタニア粒子の集積薄膜が使用される。この粒子集積薄膜作製技術には、ドクターブレード法やスクリーン印刷法が広く採用されているが、出来上がった粒子集積薄膜の電極構造を最適化する試みはほとんどなされていない。そこで、本研究では次の 2 点に重点を置き、研究を実施した。

(1) 粒子集積薄膜の作製技術

ドクターブレード法の他に移流集積法および電気泳動堆積法 (EPD) をとりあげ、表面の平滑性、膜厚および集積構造の制御の可

能性を、主に市販球状粒子 (P25, Evonic) を用いて検討した。集積膜の表面形状は SEM や AFM で、膜厚をレーザ顕微鏡 (VK-9700, KEYENCE) や探針式膜厚計 (Dektak 150, Veeco) で測定した。チタニア粒子集積膜を熱濃硫酸で溶解し、過酸化水素水で呈色させ、紫外可視分光光度計 (UV-2400, 島津製作所) で 410 nm の吸光度を測定することで、粒子集積膜中のチタニア粒子質量を推算した。膜厚とチタニア粒子量から平均空隙率を算出した。

(2) 光電変換特性と粒子集積膜の構造評価

粒状チタニア粒子の P25 および針状チタニア粒子の HPW-18NR (日揮触媒化成) を用い、形状の異なる粒子を用いてチタニア粒子集積薄膜を作製した。またチタニア粒子集積膜の空隙率や空隙構造を変える目的で、ポリエチレングリコール (PEG) を添加し、チタニア粒子集積膜構造の影響を検討した。さらにこれらの粒子集積膜を電極とした PSC を作製し、その光電変換効率を調べた。光電変換効率と粒子集積膜の構造との関係を探るために、粒子集積膜内に存在するペロブスカイト結晶の存在分布をマーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置 (GD-Profiler) で測定した。

4. 研究成果

(1) 粒子集積薄膜の作製技術

初年度は、粒子集積薄膜の作製方法として、ドクターブレード法と電気泳動 (EPD) 法を比較した。

ドクターブレード法では、一度には 5 μm 程度の膜厚しか作製できず、更に厚い膜を作製するには、塗布、乾燥、焼成工程を繰り返す必要がある。その結果、工程数の増加が再現性の低下を引き起こすこととなった。

EPD 法では、使用する P25 チタニア凝集粒子の粒子径の影響を検討した。印加した電流のすべてが粒子の堆積に使われると仮定した式 (Hamaker の式) で粒子堆積量 w を表現できることが判明した。

$$dw/dt = \mu_p E A C t = \mu_p C I / \sigma_s$$

ここで、 t は時間、 C は粒子濃度、 E は電場、 A は集積面積、 I は印加電流である。 σ_s と μ_p

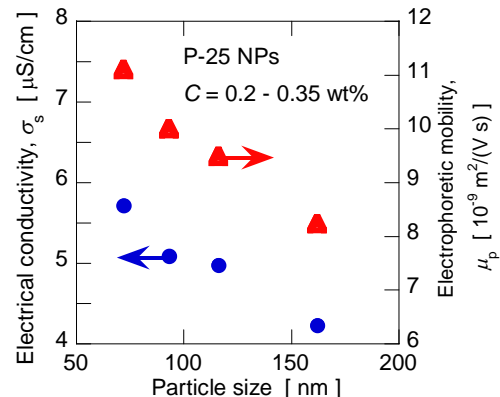


図 1 導電率と泳動速度の粒子径依存性

は、試料の導電率と分散粒子の泳動速度である。P25 チタニア粒子を用いて σ_s と μ_p の分散粒子径依存性を実測すると 図1 が得られた。これらは粒子径が大きくなるほど小さくなり、集積速度に最も影響を与える因子は分散粒子径であると予測される。

そこで粒子径の異なる試料(平均粒子径 72 ~ 162 nm) を用いて、チタニア粒子の集積量を実測し、Hamaker の式による計算値と比較した。結果を 図2 に示す。計算値(実線)の堆積量は粒子径によらず、EPD 時間と電流値との積に比例した。また、計算値と実測値との一致は良好であり、いずれも粒子径に依存しなかった。 σ_s と μ_p の値は粒子径毎に異なるが、 σ_s/ρ_c が粒子径に依らずほぼ一定であることが、この理由と考えられる。なお破線は、P-25 が堆積することで溶液内の粒子濃度が減少し、堆積速度が低下することを考慮した式であり、より実測値と一致することも判明した。

図3には懸濁液中のP-25チタニア粒子の平均径が小さい試料を用いるほど、作製した粒子薄膜の空隙率が小さくなることが判明した。また集積量、即ち膜厚が増加すると、次第に空隙率が増加した。これは粒子間の静電的反発によるものと推定される。このように懸濁液作製時のミリング時間(粒子径の調整)とEPDの操作条件(堆積量の調整)によって、粒子薄膜の空隙率と膜厚を制御できる

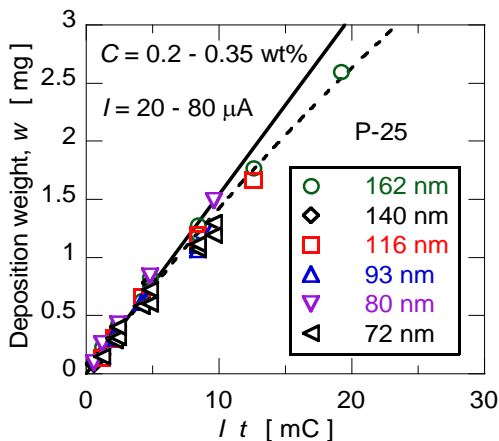


図2 チタニア粒子堆積量の時間変化

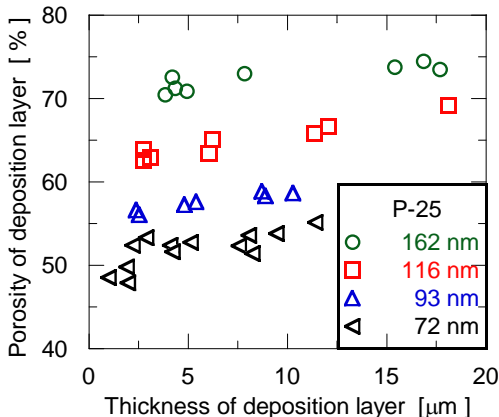


図3 チタニア堆積層の空隙率

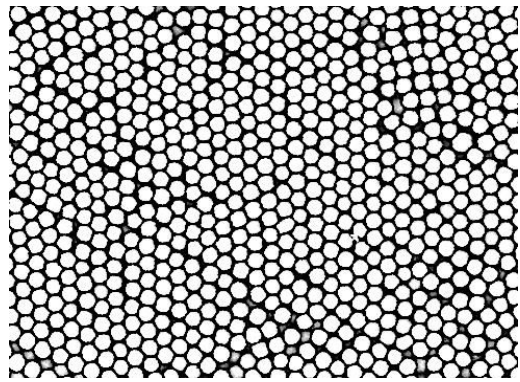


図4 シリカ粒子の配列写真

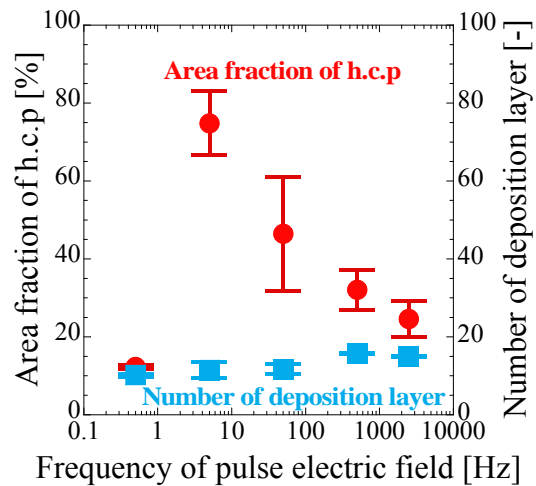


図5 配列状態に及ぼすパルス電場の周波数の影響

ことがわかった。

次年度は、初年度の成果を確認すると共に、2種類の粒子径の異なる試料の混合効果を検討した。単一粒子径試料よりも膜厚方向に空隙率分布が更についた薄膜を作製できることを見出した。混合粒子の粒子径比によっては、空隙率分布が大きく変化した。空隙率分布制御には、粒子径比の選定が重要であることが示唆された。

最終年度では、粒子を均一に配列させる目的で、単分散のシリカ粒子を用い、パルス型交流EPDで、操作条件の配列状況への影響を検討した。280 nm径のシリカ粒子を、5 Hzのパルス周波数でEPD実験を行った。配列した粒子薄膜のSEM写真を 図4 に示す。多くの配列が六方最密充填であることが判る。パルス電場の周波数を変えて、六方最密充填状態の割合を調べたところ、 図5 に示すように5 Hzが最も良く配列し、70%を越える範囲で六方最密充填状態が観測された。この成果は、簡便で広範囲の粒子配列操作にもEPDが利用できることを示した。

(2) 光電変換特性と粒子集積膜の構造評価

初年度は、色素増感太陽電池(DSSC)に関して、球状のP-25チタニア粒子と針状のHPW-18NRチタニア粒子を用い、さらに空隙率や細孔径分布を制御する目的で分子量が

6,000 と 20,000 のポリエチレングリコール (PEG) を添加したチタニア粒子多孔質膜を作製した。この多孔質膜の厚さを 15 μm 一定として DSSC を作製し、光電変換効率 (PCE) を測定したところ、**図 6** のような結果を得た。針状粒子を用いた方が、球状粒子よりも PCE が高かった。これは針状粒子の方が、色素吸着量が多く、更に針状粒子の積層状態がより理想的になり、多孔質内の電気抵抗が減少したことによると考えられる。一般には、空隙率が高くなると、多孔質層内の電気抵抗は高くなり PCE が悪化するが、空隙内の色素の拡散が容易となり PCE が上昇するという相反する現象のため、PCE が最大になる空隙率が存在すると考えられる。導電率の高い針状粒子の方が、PCE を最大にする空隙率が高くなったことから、この一般論を裏付けていると考えられる。また高分子量の PEG を用いた方が、低空隙率で最大の PCE が得られた。これは、高分子量の PEG を添加して作製した多孔質膜の細孔径分布が、大きい細孔径の方に偏っていることを示唆している。

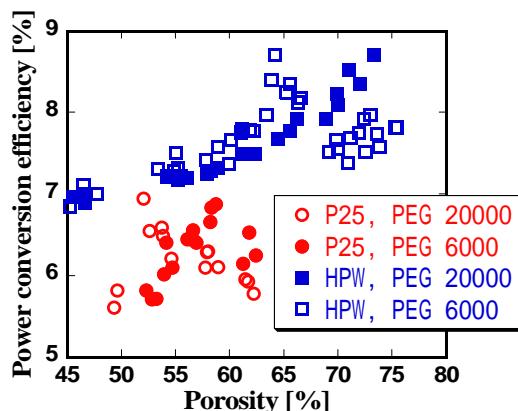


図 6 DSSC の光電変換効率に及ぼすチタニア粒子層の構造の影響

次年度、最終年度では、現在最も PCE の向上が大きく、次世代の太陽電池として期待されているペロブスカイト太陽電池 (PSC) を取り上げ、チタニア電極層の構造やペロブスカイト結晶の存在分布を GD-Profiler を用いて検討した。PCE が 10% を越える PSC 電池断面の Pb, Ti, Sn の分布を **図 7** に示す。Pb はペロブスカイト結晶の、Ti はチタニア粒子の、Sn は ITO 層の存在を示している。GD-Profiler のスパッタリング時間が進んでいくと、先ずペロブスカイト結晶を示す Pb の信号が現れ、次いでチタニア層、FTO ガラス層の存在が示された。チタニア層内で Pb 量が増加しているのは、ペロブスカイト結晶がチタニア層内でも存在していることを示している。PCE が 7% 台の PSC では、このチタニア層内でのペロブスカイト結晶の存在が明確には観測できなかった。このため、チタニア多孔質層にペロブスカイト結晶が存在すると、PCE が向上すると推定され、チタ

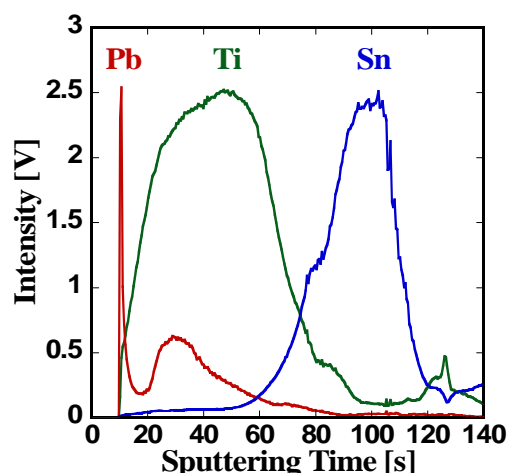


図 7 ペロブスカイト太陽電池断面での鉛、チタン、スズの存在分布

ニア層内の細孔径分布の制御が重要であるとされる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

森康維, 平井暁人, 岡本耕太郎, 山本琢真, 土屋 活美, “ CZTS ナノ粒子の液相合成と太陽電池への適用”, *ハリス理化学研究報告*, **58**, 25-30 (2017) 査読有

Y. Mori, Y. Nobuzane, K. Nishimura, K. Yamada, K. Tsuchiya, “Thin Film Structure of Titania Nanoparticles Prepared by Electrophoretic Deposition”, *Chemical Engineering Transactions*, **57**, 1507-1512 (2017) DOI: 10.3303/CET1757252, 査読有
Ryo Kawakami, Yuuki Sato, Yasushige Mori, Shinzo Yoshikado, “Composite Thin Films of Titanium Dioxide Nanoparticles with Particle Size Distribution Prepared by Electrophoresis”, *Materials Chemistry and Physics*, **169**, 28-39 (2016) DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.11.023, 査読有

Yasushige Mori, Kenta Yamada, Yuuya Hattori, Yuuki Sato, Shinzo Yoshikado, Katsumi Tsuchiya, “Titania Nanoparticle Film Prepared by Electrophoretic Deposition under DC Constant- Current Condition”, *Key Engineering Materials*, **654**, 208-212 (2015) DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.654.208, 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

西村健, 貞神喜郎, 土屋活美, 森康維, “電気泳動を利用したシリカ粒子の堆積構造制御” 粉体工学会 2017 年度秋期研究発表会, 大阪南港 ATC (大阪市), 2017 年 10 月 10 日

長谷川亮太, 森康維, 土屋活美, “チタニア多孔質層構造のペロブスカイト太陽電池性能への影響” 粉体工学会 2017 年度秋期研究発表会, 大阪南港 ATC (大阪市),

2017年10月10日

Yasushige Mori, Asako Osaki, Katsumi Tsuchiya, “Work Function of Titanium Dioxide Nanoparticles Film Measured by Kelvin Probe Force Microscopy”, 2017 fall meeting of European Materials Research Society, Warsaw, Poland, 2017年9月19日
Yasushige Mori, Yuta Nobuzane, Katsumi Tsuchiya, “Size effect of titanium dioxide nanoparticles on deposit behavior prepared by electrophoretic phenomena”, The 12th International Symposium on Electrokinetics (ELKIN 2017), Dresden, Germany, 2017年9月12日

Yasushige Mori, Tomoyuki Yokoyama, Shin Aratani, Ryota Hasegawa, Katsumi Tsuchiya, “Thin Film Structure of Titania Nanoparticles for Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells”, The 7th Asian Particle Technology Symposium (APT 2017), Taipei, Taiwan. 2017年8月2日

Yasushige Mori, Kenta Yamada, Yuta Nobuzane, Ken Nishimura, Katsumi Tsuchiya, “Thin Film Structure of Titania Nanoparticles Prepared by Electrophoretic Deposition”, ICheaP 13, Milano (Italy). 2017年5月30日
森康維, 平井暁人, 岡本耕太郎, 山本琢真, 土屋活美, “CZTS ナノ粒子の液相合成と太陽電池への適用”, 同志社大学ハリス理化学研究所研究発表会, 同志社大学(京田辺市), 2016年12月10日
貞神喜郎, 土屋活美, 森康維, “電気泳動堆積法で作製したコロイド粒子の堆積構造”, 第67回コロイドおよび界面化学討論会, 北海道教育大学旭川校(旭川市), 2016年9月24日

信実祐多, 土屋活美, 森康維, “電気泳動で作製した酸化チタン粒子薄膜に及ぼす懸濁液中の粒子径の影響”, 化学工学会第48回秋季大会, 徳島大学(徳島市), 2016年9月10日

荒谷心, 土屋活美, 森康維, “内部構造の異なるチタニア粒子電極を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性評価”, 粉体工学会 2015年度秋期研究発表会, 大阪南港 ATC (大阪市), 2015年10月13日
北川莉帆, 森康維, 土屋活美, “水平方向移流集積操作による微粒子単層配列膜の作製方法”, 粉体工学会 2015年度秋期研究発表会, 大阪南港 ATC (大阪市), 2015年10月13日

Y. Mori, “Titania Nanoparticle Films Prepared by Electrophoretic Deposition and Their Application for Solar Cells”, 8th Meeting of Kyoto International Forum for Environment and Energy (KIFEE-8), 2015年9月23日, Trondheim (Norway)

Y. Mori, S. Aratani, K. Hatano, K. Tsuchiya, “Effect of Porosity of Titania Particle Porous Film for Electrode on Performance of

Dye-sensitized Solar Cell”, European PV Solar Energy Conference (EU PVSEC 2015), 2015年9月15日, Hamburg (Germany)
信実祐多, 土屋活美, 森康維, “電気泳動で作製したチタニア粒子薄膜に及ぼす懸濁液中の粒子径の影響”, 化学工学会第47回秋季大会, 北海道大学(札幌市), 2015年9月10日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

森 康維 (MORI, Yasushige)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号: 60127149