

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560932

研究課題名(和文)色素増感太陽電池電極用微粒子集積薄膜構造の最適設計

研究課題名(英文)Optimal Design of Particle Deposition Thin Film for Electrode of Dye-Sensitized 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) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：色素増感太陽電池の電極には、チタニア粒子の集積薄膜が使用されているが、粒子集積薄膜の構造を最適化する試みはほとんどなされていない。本研究では、粒子集積薄膜構造の評価技術を確立すると共に、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、粒子の形状も考慮して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を用いて推定可能となった。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4種類の粒子を用いて検討した。その結果、最も高い光電変換効率を与える堆積膜の空隙率やこれらの粒子の混合割合が存在することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Titania nanoparticle films which are used for an electrode of dye sensitized solar cells (DSSCs) have 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 was found. The electrophoretic deposition method was suitable formation method of the film. The deposition speed can be estimated by the operation conditions. The influence of the film structure on the performance of DSSCs was carried out using particles with four kinds of different shape. It was found that the suitable porosity of particle film and the mixing ratio of these particles to achieve high photoelectric conversion of DSSCs.

研究分野：工学

キーワード：色素増感太陽電池 空隙率 粒子形状 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 分散状態 膜内空

## 1. 研究開始当初の背景

自然エネルギー利用の代表的例として、太陽電池が取り上げられ、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ても爆発的な普及促進は困難であることは周知のことである。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はさることながら、安価で比較的資源制約が少ないシステムが検討されている。その一つに、Grätzel 教授 (ETH, スイス) が提案した色素増感太陽電池 (DSSC) がある。DSSC の実用化のためには光電変換効率の向上が必須であるが、シリコン型太陽電池程高い値は要求されていない。その理由として次のような点が挙げられる。

太陽光強度が低くなっても、色素増感太陽電池の光電変換効率はあまり低下せず、シリコン型太陽電池よりも良くなる条件がある。

太陽電池をフレキシブルにできる。

このような理由で、DSSC は太陽光が直接届かない北側の屋外や室内に設置可能で、曲面設置にも対応できる特徴がある。

この DSSC において、光電変換効率を増加させるための必須条件として、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、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。

しかしながら、光電変換効率を向上するには、チタニア粒子材料の改善だけでは困難と考えられ、電極であるチタニア粒子間を電子が素早く移動するような粒子積層構造や、ヨウ素イオンやヨウ化物イオンの電解質溶液中の拡散の妨げにならないような細孔構造を設計する必要がある。

## 2. 研究の目的

化学工学および粉体工学の観点から、粒子集積薄膜構造評価技術を確認すると共に、粒子集積薄膜の構造制御を試み、用いる粒子の形状も考慮した DSSC の光電変換効率を高める粒子集積薄膜作製条件を見出すことを目的とした。

## 3. 研究の方法

DSSC 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良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、電気

泳動堆積法 (EPD)、およびスプレー法をとりあげ、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 で測定し、レーザ顕微鏡 (VK-9700, KEYENCE) や探針式膜厚計 (Dektak 150, Veeco) で膜厚測定を行った。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

種々の形状・大きさの粒子を用いてチタニア粒子集積薄膜を作製し、それを用いて作製した DSSC の光電変換効率とインピーダンス解析を行った。光電変換効率と粒子集積膜の構造との関係を調べるために、粒子集積膜の厚さと質量 (空隙率)、および色素吸着量を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 粒子集積薄膜の作製技術

初年度は、ドクターブレード法と比較するために移流集積法、電気泳動法 (EPD)、およびスプレー法を検討した。移流集積法では、一度の操作で粒子を数層分まで積層できるが、所定の膜厚にするには 5 回以上繰り返す必要があり、均質な膜作製には不向きであることが判明した。この方法は、むしろ均質な粒子配列膜の作製や、微粒子集合体によるストライプあるいはネットワーク構造の作製にむいている。この構造は、太陽電池の集電用ワイヤーに利用できる可能性を秘めている。一方、EPD およびスプレー法では、粒子集積薄膜の膜厚を容易に厚くできた。EPD の方が均質性の高い膜を作製でき、また電気泳動による粒子集積操作と焼結操作とを数回繰り返すことで、堅牢な膜作製が可能であることを見出した。

2 年目は、EPD による DSSC 電極作製と集電用ワイヤーに応用するための移流集積法によるネットワーク構造作製に取り組んだ。

### EPD による DSSC 電極作製

水分量を調整したエタノールにアセチルアセトンを追加し、10% P25 粒子懸濁液をミリング操作で作製した。この試料溶液を定電流直流電場下で FTO 基板に集積させ、DSSC 電極を作製した。懸濁液の水分濃度に依らず、粒子集積膜の空隙率は、膜厚の増加とともに増加し、60% に漸近した。図 1 には集積時間 360 s までの膜厚と空隙率の関係を示す。集積時間 60 s または 120 s とし、室温乾燥、393 K での予備焼成を行い、集積から予備焼成までの操作を 6 回もしくは 3 回繰り返す膜作製方法を検討した。これは、粒子が基板に集積するほど、粒子が持つ電荷が全て中和されず、次第に正電荷が電極に蓄積し、負極に泳動す

る粒子の接近・集積を妨げると考えられる。即ち、連続的に粒子を集積させると、蓄積した粒子の電荷の静電的反発によって粒子間の隙間が大きくなると推定される。そこで薄膜を一度乾燥させ、粒子電荷を消失させることで、空隙率の小さい膜を調整できると考えた。連続的に集積した膜の空隙率との比較を図1に示す。繰り返し回数の多い60s繰り返し膜の空隙率が最も小さく、ついで120s繰り返し膜空隙率が連続的に集積した膜の空隙率より小さいという結果になり、予想された現象が明らかにされたと考えられる。従って、連続で粒子を集積させた膜では空隙率が高いため、膜厚15 $\mu\text{m}$ の薄膜表面に亀裂が観察されるのに対し、60s繰り返し集積膜では膜厚22 $\mu\text{m}$ に達しても亀裂が見当たらなかった。粒子集積工程と乾燥工程とを繰り返すことで亀裂の発生を抑えることができた。なお、これらの粒子集積薄膜による電極を用いてDSSCを作製し、光電変換効率を測定すると、膜作製方法の影響は大きくなく、光電変換効率は5%程度と、ドクターブレード法で作製した場合より低かった。これは、空隙率が高すぎるのが主な原因と考えられるが、繰り返し精度の高い電極が作製できることが判明した。

移流集積法によるネットワーク構造作製ネットワーク作製の操作条件を検討し、その予測式を提出した。

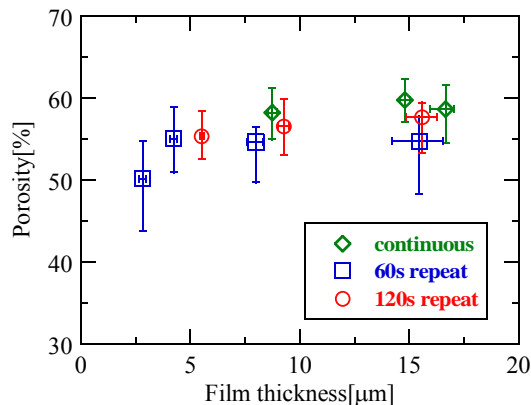


図1 EPDで作製した粒子薄膜の膜厚と空隙率の関係 (P25粒子)

最終年度では、EPDの集積速度の予測式を確立するために、試料の導電率 $\rho_e$ 、分散粒子の泳動速度 $\mu_p$ を測定し、それらの影響を検討した結果、集積速度は次式で表現できることが判った。

$$dw/dt = \mu_p E A C = \mu_p A C I / \rho_e$$

ここで、 $C$ は粒子濃度、 $E$ は電場、 $A$ は集積面積、 $I$ は電流密度である。 $\rho_e$ と $\mu_p$ は、分散粒子径の関数となり、集積速度に最も影響を与える因子は分散粒子径であることも判明した。

- (2) 光電変換特性と粒子集積膜の構造評価  
チタニア粒子には、図2に示す4種類を利

用した。市販品であるP25粒子は、球状のアナターゼ型結晶とルチル型結晶が3:7で混合しており、1次粒子径が22nm程度である。針状粒子であるHPW-18NR(日揮触媒)は水熱合成法で試作されたアナターゼ型粒子で、色素吸着量が高く、電子伝導性を改善した粒子のため、光電変換効率が高くなると予想される。一方、チタニアナノロッド(TNR)とチタニアナノワイヤー(TNW)は研究代表者が合成したアナターゼ型粒子で、これらは1次元の電子伝導性の高い粒子と言える。主にP25粒子を用いながら、粒子の特性だけでなく、堆積構造の違いによる光電変換効率の変化を検討した。

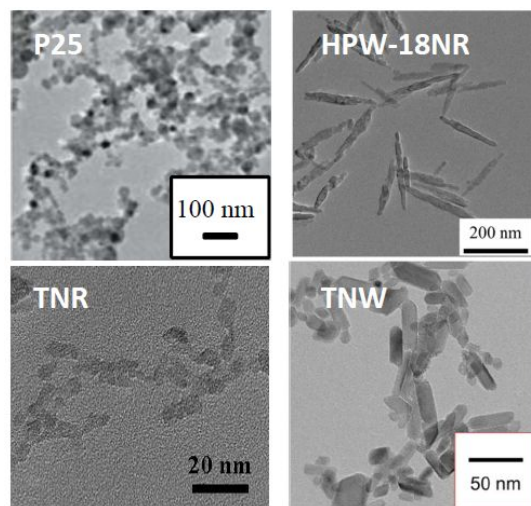


図2 各種チタニア粒子の電子顕微鏡写真

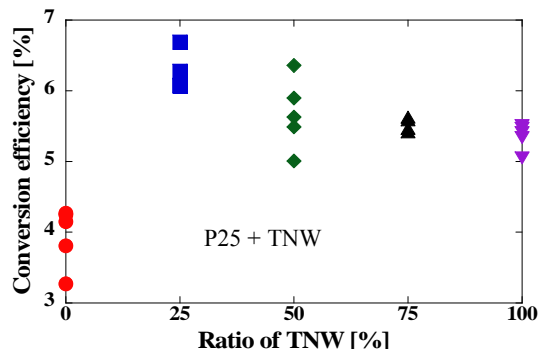


図3 P25粒子とTNW粒子との混合試料における光電変換効率

初年度は、粒子集積薄膜の電気特性の評価方法であるインピーダンス法解析を確立させることを目的とした。さらに、P25粒子にポリエチレングリコール(PG)を添加し、これを焼成することで、粒子集積薄膜の空隙率を変えることができる。種々のPG添加量の実験から、空隙率変化を定量的に把握できることを確認し、空隙率の光電変換効率やインピーダンス解析結果への影響を明らかにした。

次年度は、P25粒子の乾燥粉末を懸濁液に調製する技術を確立した。その結果、超音波

分散機を用い、ビーズミルの操作条件と溶媒の組成条件を決定することで、常に一定の分散状態の懸濁液を得ることに成功した。この懸濁液調整方法で、P25 粒子のみの試料、あるいは P25 粒子と TNW 粒子との混合試料を用い、ドクターブレード法でチタニア粒子集積薄膜を作製し、その空隙率と DSSC の光電変換効率の関係を調べた。空隙率が 45 ~ 50% の P25 粒子集積薄膜を用いると、光電変換効率が高くなることを明らかにした。TNW 粒子を混合した試料を用いると、**図 3** に示すように、さらに高い光電変換効率を得られ、TNW 粒子混合割合が 25% の時最も高い値となった。これらの理由として、インピーダンス法解析でヨウ化物イオンの電解質溶液中での拡散係数の向上が寄与していることを明らかにした。

最終年度では、ドクターブレード法で、P25 粒子のみの試料、HPW-18NR 粒子のみの試料、あるいは P25 粒子と TNR 粒子を混合した試料を用い、チタニア粒子集積薄膜の空隙率と DSSC の光電変換効率の関係を調べた。P25 粒子集積薄膜では、集積薄膜空隙率が 52% の時、7.8% と最も高い光電変換効率を得られた。HPW-18NR 粒子試料では、集積薄膜空隙率を 65% まで大きくした方がよく、8.9% の光電変換効率を得られた。インピーダンス解析から、両者を比較したところ、最大の光電変換効率を与える空隙率で、ヨウ素イオンの拡散係数が等しくなり、ヨウ素イオンの拡散係数に着目した空隙構造の制御が必要であることが明らかになった。なお、HPW-18NR 粒子の光電変換効率が P25 粒子より高いのは、色素吸着量の相違によると推定される。また P25 粒子と TNR 粒子との混合試料では、後者を 25% 混合した場合が 8.9% と最も高い光電変換効率を得ることができた。この場合の空隙率は粒状粒子のみの場合と同じ 52% であり、光電変換効率の向上は、1 次元チタニア材料である TNR 粒子中の電子電導性の向上によるものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Yasushige Mori, Kenta Yamada, Yuya 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  
Ryo Kawakami, Yuuki Sato, Yasushige Mori, Shinzo Yoshikado, “Composite thin films prepared by electrophoresis using two types of TiO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **122**, 436 – 442 (2014) DOI: 10.2109/jcersj2.122.436, 査読有

Motonari Adachi, Ryo Tanino, Jun Adachi, Yasushige Mori, Katsumi Tsuchiya, Seiji Isoda, “Verification of necessity of one-dimensional titania nanoscale materials”, *Journal of Power Sources*, **226**, 94-100 (2013) DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.024, 査読有  
Ryuichi Sakamoto, Yoshiki Hataguchi, Ryosuke, Kimura, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori, “Stripe and Network Formation of Particle Arrays Fabricated by Convective Self-assembly”, *Chemistry Letters*, **41**, 1207-1209 (2012) DOI: 10.1246/cl.2012.1207, 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

荒谷心, 羽田野兼資, 土屋活美, 森康維, “色素増感太陽電池の光電変換特性に及ぼすチタニア粒子電極構造の影響”, 化学工学会第 80 年会, 2015 年 3 月 20 日, 芝浦工業大学 (東京都)

安田武史, 横手敦美, 土屋活美, 森康維, “定電流直流電場下での粒子集積膜の作製”, 粉体工学会 2014 年度秋期研究発表会, 2014 年 11 月 25 日, 東京ビックサイト(東京都)

Yasushige Mori, Kenta Yamada, Yuya Hattori, Katsumi Tsuchiya, “Titania Nanoparticle Film Prepared by Electrophoretic Deposition with DC Constant Current Condition”, International Conference on Electrophoretic Deposition V: Fundamentals and Applications (EPD 2014), 2014 年 10 月 8 日, Hernstein (Austria)

Yasushige Mori, Ryuichi. Sakamoto, Katsumi. Tsuchiya, “Stripe- and network-patterned structures of silica submicrometer particles prepared by convective selfassembly method”, CHISA 2014, 2014 年 8 月 25 日, Prague (Czech Republic)

荒谷心, 横山大幸, 土屋活美, 森康維, “色素増感太陽電池のチタニア電極作製方法の検討と効率測定”, 粉体工学会 2014 年度春期研究発表会, 2014 年 5 月 29 日, メルパルク京都 (京都市)

Riho. Kitagawa, Ryuichi. Sakamoto, Katsumi. Tsuchiya, Yasushige Mori, “Formation of Stripe Structures of Silica Particles by Convective Self-Assembly Method”, 6th Asian Coating Workshop (ACW2014), 2014 年 5 月 9 日, 神戸大学 (神戸市)

横山大幸, 荒谷心, 森康維, 土屋活美, 足立基齊, 内田文生, “色素増感太陽電池におけるチタニア材料形状の電極構造への影響”, 2013 年電気化学秋季大会, 2013 年 9 月 27 日, 東京工業大学 (東京都)

Kenta Yamada, Ryosuke Kimura, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori, “Titania Nanoparticle Film Prepared by

Electrophoretic Deposition”, 9th World Congress of Chemical Engineering, 2013 年 8 月 23 日, Seoul ( Korea )  
Ryuichi Sakamoto, Ryosuke Kimura, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori, “Formation of Stripe and Network Structures of Silica Particles by Convective Self-Assembly”, 9th World Congress of Chemical Engineering, 2013 年 8 月 22 日, Seoul ( Korea )  
Yasushige Mori, “Formation of Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells”, KIFFE Symposium 2012, 2012 年 9 月 9 日, Trondheim, Norway  
Ryosuke Kimura, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori, “Evaluation of Nanoparticle Arrays Fabricated by Electrophoretic Deposition”, The 5th Asian Particle Technology Symposium (APT2012), 2012 年 7 月 4 日, Singapore ( Singapore )  
Yasushige Mori, “Nanoparticles for Use in New Generation Solar Cells”, The 5th Asian Particle Technology Symposium (APT2012), 2012 年 7 月 2 日, Singapore ( Singapore )  
Ryuichi Sakamoto, Yoshiki Hataguchi, Ryosuke, Kimura, Katsumi Tsuchiya, Yasushige Mori, “ Stripe and Network Formation of Particle Arrays Fabricated by Convective Self-Assembly”, IACIS (International Association of Colloid and Interface Scientists) Conference 2012, 2012 年 5 月 14 日, 仙台国際会議場 ( 仙台市 )

〔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 : 6 0 1 2 7 1 4 9