科学研究費助成事業

研究成果報告書



交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,100,000 円

研究成果の概要(和文):酸化チタン膜を、間接電解法という新たな製膜手法で作製し、製膜の特徴、色素増感 太陽電池への応用等を検討した。チタン乳酸錯体:titanium bis(ammonium lactato)dihydroxideと硝酸アンモ ニウムを含む水溶液を、ステンレス板(ダミー電極と称する)を用いて電解還元をおこない、ダミー電極の近傍 (距離約1mm以内)に設置した石英ガラス基板に酸化チタン膜を析出させた。ダミー電極と基板を電解液に浸漬 した液面よりも上の部分にも膜が析出した。析出膜はアモルファスTiO2であったが、450 で熱処理するとアナ ターゼ型酸化チタンとなった。太陽電池特性は変換効率2.1%を示した。

研究成果の概要(英文): The novel film preparation method of titanium oxide films, named " indirect-electrodeposition" was investigated. The films were prepared on a quartz glass substrate by the cathodic galvanostatic electrolysis of a solution of titanium bis(ammonium lactato) dihydroxide and ammonium nitrate at 323 K using a stainless steel electrode as a "dummy electrode" located in the vicinity (within ~1 mm) of the substrate. The films are deposited on the area of the substrate above the electrolyte solution surface. As the distance between the substrate and dummy electrode increased, the deposition range on the substrate was reduced, according to the principles of capillary action. The deposited film was identified as TiO2 by X-ray photoelectron spectroscopy. The amorphous as-deposited film was converted to the anatase-type crystalline TiO2 phase by calcination at 723 K. The dye-sensitized solar cell using the TiO2 films exhibited conversion efficiency 2.1 %.

研究分野:電気化学

キーワード: 酸化チタン 電解析出 色素増感太陽電池 チタン乳酸錯体 無電解めっき

- 1. 研究開始当初の背景
- (1)酸化チタン膜の水溶液電解法による製膜 酸化チタン(TiO₂)膜は、色素増感太陽電池 (DSSC) や光触媒コーティングなどに幅広 く利用されている。研究代表者らは、これま で チ タ ン 乳 酸 錯 体 : Titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide (TALH) と硝酸アンモニウム(NH4NO3; AN)を含 む水溶液から、電気分解(電解還元)によっ て酸化チタン膜を作製してきている。(【文 献】M. Chigane, T. Shinagawa, Thin Solid Films, 520, 3510 (2012).) この製膜法(水溶 液電解法)は、ゾルゲル法などの有機溶媒を 使わず、常圧・100℃未満というマイルドな 条件下でおこなうため低コスト、低環境負荷 なプロセスである。製膜機構は、図1に示す ように、NO3⁻から亜硝酸イオン(NO2⁻)へ の還元に伴う電極近傍の pH 上昇(OH-濃度 増加)に起因して、TALH の加水分解が進行 することによる。



図1 水溶液電解法による酸化チタン膜の製膜機構

(2)間接電解法の着想

上記低コスト、低環境負荷であるという利 点はあっても、この水溶液電解法は、適用で きる基板が導電性基板に限定される。そこで、 本研究課題では、目的とする基板近傍(1mm 以内)に導電性電極(ダミー電極)を配置し、 この電極で NO₃-の電解還元をおこない、目 的基板表面付近に OH・を供給し、TALH の加 水分解によって生ずる酸化物膜を製膜する という間接電解法を検討した(図2)。本法 によって電解をおこないながらガラスなど 非導電性基板に製膜を可能とするものであ



図2 (左)間接電解法の装置模式図と、(右)間接電解法による 酸化チタン膜製膜予想メカニズム

2.研究の目的 間接電解法によって、酸化チタン膜を厚く (10µm 以上)作製する。膜成長の特徴を詳 細に調査し、交流インピーダンス解析を始め とする電気化学的手法を用いて析出メカニ ズムを解明する。

厚膜化の応用例として、円筒状ステンレス メッシュ上に酸化チタン膜を製膜し、ガラス 管内に挿入して円筒状色素増感太陽電池を 作製する。

3. 研究の方法

(1)製膜実験方法

基本的な間接電解は、図3に示す通りにお こなった。



図3 間接電解法による酸化チタン膜作製図

このときのダミー電極(SUS304、厚さ 0.5mm)と石英ガラス基板(15mm×40mm ×厚さ1mm)の配置図を図4に示す。



図4 間接電解時のダミー電極、基板の配置

ダミー電極を 0.06mm のめっき用マスキン グテープでマスキングし、15mm×30mm 部 分を露出するようにした(露出裏面もマスキ ング)。マスイング部分上下に、厚さ 0.1mm のマスキングテープ 15mm×0.5mm を適当 枚数貼り、その上に石英ガラス基板をダミー 電極に向い合せるように設置、全体をシール テープで巻いて固定した。こうして作った製 膜試験体を、10%NaOH、50℃に 10min 浸 清·水洗して脱脂をおこなった。

製膜は、

製 膜試験体を電解液(TALH+AN;50℃)に、 図4に示すように、ダミー電極の下露出部 15mm×0.5mm だけ液面より下になるよう に浸漬し、Pt 板を対極として、ダミー電極に 外部電源から定電流電解還元をおこなった。 膜の析出量の測定は、吸光光度法でおこなっ た。膜を熱濃硫酸で溶解し、室温まで冷却後、 過酸化水素水を添加、生成したチタンペルオ キソ錯体の 408nm における吸光度から、

TiO2付着量を求めた。

(2) 色素增感太陽電池特性評価

透明電極であるFドープ酸化スズ膜被覆ガ ラス板(FTO 基板)に間接電解析出で製膜し た。製膜面積は 0.25cm²に調節した。DSSC は、膜を Ru 錯体色素のエタノール溶液に浸 漬したのち、ヨウ素系電解液(I₃/I⁻)、対極 Pt 板を用いてセルを構築した。特性評価は、 ソーラーシミュレーターで疑似太陽光を照 射し、電流・電圧曲線を測定した。

4. 研究成果

(1)膜の析出状態

析出した酸化チタン膜の様子を図5に示 す。白く見えるのが析出した膜で、ダミー電 極への膜析出と、ほぼ対面の位置への析出が 見られた。また、ダミー電極の電解開始時に 浸漬した部分よりも広い範囲に、すなわち電 解液面より上の部分にも膜が析出した。この 原因は、液面と上のスペーサーの間に、毛細 管現象によって液だまりができ、その中で膜 が析出したためと考えられる。





つぎに、基板・ダミー電極間隔の影響を調べた。 厚さ 0.1mm のマスキングテープを上下に複 数枚貼付け、枚数を変えることで、間隔を 0.06mm から 1.06mm まで調節した。図6に 析出状態の外観を示す。間隔が広がると液面 高さが低下することで、析出面積が減少した。 これは、毛細管現象における液面高さが、管 の内径に反比例するためである。



図6 ダミー電極-基板間隔を変えて作製した皮膜;白線は電解 液面

これらの試料について、析出量の分布を調べた。定量は、蛍光 X 線分析による TiKa 線強 度マッピング (分析径 Φ 1 mm)から求めた。 結果を図 7 に示す。露出部分の下端、すなわ ち液面下 5mm を 0 として、上端 30mm まで、 上下方向に 30mm の範囲を 2.5mm ごとに析 出量を求め、プロットした。図 7 では、イメ ージわきやすいように、間隔 0.56mm の場



図7 膜析出量分布

合の写真を対応させて示す。たての点線が液 バルクの液面に相当する。まずスペーサーを 使わない場合(0.06mm)は、液が入りにく く、ほとんど析出しなかった。その他の場合、 いずれも液中での析出が多く、高い位置にな るに従ってダラダラと減少した。そういった なかでも、間隔が広いほど、高さによる析出 低下が穏やかとなる傾向が認められた。これ は、広いほうが、基質である硝酸イオンの拡 散い起こ

(2)膜成長

電解液のANの濃度を変化させ、析出速度、 膜質に与える影響を調べた。結果を図8に示 す。



図8 膜析出量経時変化と、SEM写真;スケールパーは1µm

いずれもダミー電極・基板間隔は 0.56mm と した。膜は通電量とともに増加し、AN 濃度 0.1M、0.2M、0.5Mと増やすと、析出速度も 増加した。図8(d)(e)は、AN 濃度 0.2M の液 から、150C/cm²の通電量で得られた膜の SEM 写真である。断面 SEM (図 8 (d)) から、 本研究での条件で最大膜厚 2.3 µ mの膜が得 られた。また、表面 SEM 写真は、軽石状の 多孔質は表面形態が認められた。AN 濃度が 0.5M の場合、約 100C/cm²までは比較的高速 で析出したが、析出物は粉状で、ダミー電極 と基板との間 0.5mm を塞いでしまい、水洗 で剥離した。こうしたことから、通電時間を 増やしても、膜成長が途中で停止する傾向が 見られた。膜質をある程度均一にでき、安定 した成長が認められた AN 濃度 0.2M を標準 条件として採用した。

(3) キャラクタリゼーション

X線回折の結果、析出したままの膜はアモルファスであったが、450℃で熱処理するこ

とで、アナターゼ型結晶となった(図9)。



図9 膜のX線回折パターン

析出膜のX線光電子分光分析の結果を図10 に示す。Ti 2p スペクトルでは、Ti2p3/2の主



図10 析出膜のX線光電子スペクトル

ピーク位置 458.8 eV はハンドブックデータ によれば二酸化チタン (TiO₂) に帰属できる ものであった。また、O1s エネルギー領域に おいては、530 eV 付近に主ピークが、531~ 533 eV にショルダーが観測された。前者は酸 化チタン (Ti-O-Ti 結合)、後者は TiO₂の末 端-OH 基 (Ti-OH) が検出されたものと帰属 される。これらの結果から、析出膜は二酸化 チタン (TiO₂) と帰属された。 (4) 光学的バンドギャップ

図11に膜の透過率スペクトルおよび拡 散反射(DR)スペクトルを示す。透過率ス ペクトルでは、析出膜、熱処理膜ともにほと んど同一のスペクトルを示した。透過率は光 エネルギーの増加に伴って少しずつ減少(お そらく光散乱の影響)し、約3eVを超える紫 外で光吸収が認められた。いずれの膜の紫外 吸収もあまり強くなかったが、これは、薄膜



図11 膜の(上)透過率スペクトル、(下) 拡散反射スペクトル

の厚さによるものと考えられる。図11(d) は、熱処理膜の拡散反射スペクトルを表わす。 試料は膜をスパチュラで剥離して得た紛体 で、スペクトルは、硫酸マグネシウムを標準 とする相対反射スペクトルである。3eVを超 えるエネルギーでのDRの減少は、TiO2のバ ンド間吸収によるものである。この結果から、 光吸収領域で析出膜の透過率(図11(a))が 熱処理膜(図11(b))よりやや高いのは、そ のアモルファス構造による吸収端があいま いなっているためと考えられる。DR変化は、 クベルカ-ムンク式

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S}$$

で吸収係数(α)と密接に関連付けられる。 ここで、R、S は、それぞれ拡散反射、散乱 係数である。すべての項はエネルギー(光の 波長)に依存するが、310 nm (約4 eV)から 410 nm (約3 eV)の領域では、とくに吸収が 支配的に起こっている領域で、散乱係数の波 長変化はそれほど大きくない、すなわち定数 とみなすことができ、α/S を使って、吸収端 評価をおこなった。その結果、今回の酸化チ タン膜を直接遷移あるいは間接遷移とした 場合のバンドギャップは、それぞれ 3.2 eV または 3.0 eV であった。既往の報告例では、 酸化チタンは直接遷移と間接遷移の両方が 報告されている。一般にアナターゼ型酸化チ タンの場合バンドギャップは 3.2 eV であり、 X線回折の結果から熱処理膜はアナターゼ型 であるため、直接遷移 3.2 eV が妥当と考えら れる。

(5) 色素增感太陽電池電極特性

図12に間接電解・熱処理した膜を用いた

DSSCの電流・電圧曲線(疑似太陽光照射時) を示す。短絡電流密度、開放端電圧、曲線因



図12 DSSCセルの電流-電圧曲線(疑 似太陽光照射時)

子、光電変換効率は、それぞれ 3.45mA/cm²、 0.717V、0.661、1.63%であった。ちなみに、 熱処理しない膜の場合は、ほとんど光電流が 流れず、太陽電池特性を示さなかった。この 図12(a)の膜に、さらに間接電解で膜を載せ、 熱処理した場合の DSSC の結果は、図12(b) に示すように、太陽電池性能が向上した。こ の場合の短絡電流密度、開放端電圧、曲線因 子、光電変換効率は、それぞれ 3.89mA/cm²、 0.809V、0.674、2.12%であり、全ての項目 で1回だけの製膜の場合を上回った。特に、 開放端電圧の向上は顕著であった。

図13に両皮膜のSEM写真を示す。1回



Crack



図13 間接電析 + 熱処理膜の表面 SEM写真

だけの製膜の場合(a)、膜にクラックが目立 ったが、2回目(b)はクラックが埋まっており、 その結果、FTO基板から電解質への逆電子移 動が抑制されたため、開放端電圧と曲線因子 の向上につながったと考えられる。 (6)総括

結果的に、間接電解析出法という新規な製 膜法で、電解をおこないながら非導電性基板 上にも酸化チタン膜を作製できた。電解液中 に浸漬している部分よりも4倍以上の広い 面積に製膜が可能であるという、当初は想定 していなかった新たな知見が得られた。この 手法を Cu や Ni などの金属膜に適用できれ ば、現状おこなわれている、高価な触媒や還 元剤を用いる無電解めっきと違う、新たな非 導電性基板上へのめっき法となり、将来的に 有望な成果と思われる。いっぽうで、目標膜 厚 10µm 以上に届かず、析出メカニズムの解 明も不充分で、DSSC についても、積層によ る改善が見られたが、目標とする平板膜での DSSC 変換効率 5%には達しなかったため、 当初目的の一つだった円筒形 DSSC の作製 には至らなかった。これらの課題は解決すべ きものであり、現在検討中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

 <u>千金 正也</u>、品川 勉、谷 淳一、 Preparation of titanium dioxide thin films by indirect-electrodeposition, Thin Solid Films、査読有、628 巻、 2017、pp、203・207 http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017 .03.031

〔学会発表〕(計 5 件)

- <u>千金 正也</u>,「チタン乳酸錯体(TALH)水 溶液の電解還元による酸化チタン膜の作 製」,電気鍍金研究会10月例会,大阪鍍金 会館(大阪府大阪市),2016年10月26 日
- ② <u>千金</u>正也,品川 勉,谷 淳一「間接電 解析出による酸化チタン膜作製」,日本化 学会第 96 春季大会,同志社大学京田辺キ ャンパス(京都府京田辺市),2016 年 3 月 27 日
- ③ <u>千金 正也</u>,谷 淳一,品川 勉「間接電解 による酸化チタン膜の作製」,2015 電気 化学秋季大会,埼玉工業大学(埼玉県深谷 市),2015年9月12日
- ④ <u>千金 正也</u>,「間接電解を用いた酸化チタン膜の作製」,日本化学会第95春季年会,日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市),2015年3月26日
- ⑤ <u>千金 正也</u>,「電気化学的手法による色素 増感太陽電池用酸化チタン膜の作製」, 日本化学会第 94 春季大会,名古屋大学東 山キャンパス(愛知県名古屋市),2014 年 3 月 27 日

6. 研究組織

(1)研究代表者
 千金 正也 (Chigane, Masaya)
 地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電
 子材料研究部・部長
 研究者番号:40416326