

令和元年6月14日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04553

研究課題名（和文）ナノ粒子と液滴の気相堆積による色素増感太陽電池の光電極膜の高効率精密作製

研究課題名（英文）Efficient and precise fabrication of photoelectrode of dye-sensitized solar cell by gas-phase deposition of nanoparticles and droplets

研究代表者

島田 学（Shimada, Manabu）

広島大学・工学研究科・教授

研究者番号：70178953

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：色素増感太陽電池の電極用の薄膜の新しい作製方法を提案し、その有用性を実験的に検討した。この方法では、薄膜を構成する酸化チタンの層を均一に形づくるために、ガス中でナノ粒子を発生させ、それらを基板の上に連続的に堆積させる。ナノ粒子の性状や堆積のさせ方をさまざまに変えた結果、十分な厚さ、平坦性、均一性をもった膜が得られる条件を見出せた。この膜を用いて作製した電池ユニットは、太陽光の照射により発電性能を発現することが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の代表的な学術的意義は、粒子の性状や堆積のさせ方を、粒子の気中での発生と輸送に関するこれまでの学術的知見をふまえて吟味することで、望ましい電極用薄膜を得ようとした点である。社会への波及効果として、色素増感太陽電池の研究開発は日本が世界をリードしており、今後実用化に向けた取り組みが進むなか、本研究の成果は我が国の国際競争力確保の観点から、貢献の大きい技術のひとつになると考える。さらに、ここで開発した複数のナノ物質を同時に堆積させる技術は、電極用の薄膜に留まらず、異物質のシナジー効果を期待する複合材料の製造技術一般にも、新たな選択肢を加えるであろうと考えている。

研究成果の概要（英文）：A novel manufacturing method of thin films for electrodes of dye-sensitized solar cells was proposed, and its usefulness was investigated experimentally. In this method, nanoparticles were generated in gas and successively deposited onto a substrate to form a uniform titanium dioxide layer that composed the film. After various properties and deposition conditions for the nanoparticles were tested, the conditions were found under which films with sufficient thickness, flatness, and uniformity could be obtained. It was demonstrated that a battery unit using the films exhibited a power generation performance by the irradiation of sunlight.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノ材料 機能性複合薄膜 多孔体 エアロゾル プラズマ反応合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

さまざまな太陽電池のなかで、色素増感太陽電池には、微弱光でも発電可能、形態の自由度が高い、原理的に安価に製作できる、などのメリットがあり、次世代電池としての期待のもと、研究開発が盛んになっていた。ただし、色素増感太陽電池が本格的な実用化に至るためには、まだ解決すべき課題があった。その主なものは、電池性能の指標である光電変換効率を増大させること、および作製コストをさらに低下させることであった。これらの課題に大きく関わっているのが光電極である。まず、酸化チタン多孔質膜について、変換効率の上昇のためには膜の構造や空孔のサイズは可能な限り均一にしたいが、それらを精密制御して作製することは難しい。また、主流である、基板に酸化チタンのペーストを塗布し加熱する湿式の製法では、乾燥と焼成の工程において相当の時間とエネルギーを要し、これがコストの増大を招く。さらに、膜中に銀などの金属をドーピングすれば電子の消失が抑制されて電池性能が上がるということが知られているものの、膜内に均一にドーピングする方法は確立されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、色素増感太陽電池の電極用の、色素を担持した酸化チタン多孔質膜の新しい作製法を開発する。現状の湿式ベースの光電極膜作製法が有する、膜構造の均一性、作製時間とコストに関わる課題の解決を目指して、粒子堆積膜作製と、微粒子・液滴の気相分散・輸送に関する技術を発展させ、膜の構成物質をナノサイズ物質として気相輸送・基板堆積させる製膜手法を開発する。この手法で作製可能となる構造や組成がよく制御された膜を用いて電池性能を評価し、望ましい膜の性状および作製条件を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、色素担持した酸化チタン多孔質膜を気相堆積によって作製する方法を主に実験的に検討し、作製物の性状・性能評価をつうじて、作製法の有用性を示す。まず、成膜用の装置・技術を構築し、さらに電池性能評価の予備実験を通じて装置や作製条件の吟味を行った。次に、種々の条件で作製した膜に対して、性状ならびに光電極としたときの電池性能の関係を評価した。その過程ではとくに、膜中に銀をドーピングする手法に対する検討を行った。

4. 研究成果

(1) エアロゾル粒子合成装置と粒子堆積チャンバーで構成される、光電極用酸化チタン(TiO_2)

多孔質膜成膜システムを構築した。その模式図を図1に示す。メインの粒子合成装置は、チタンの有機化合物(TTIP)の蒸気を高周波プラズマ場で反応させて酸化チタンのエアロゾルナノ粒子がCVDで生成されるように設計・製作した。また、膜中に銀(Ag)をドーピングするために、蒸発凝縮型の銀エアロゾル粒子発生器をシステムに組み込んだ。エアロゾル粒子を基板上に輸送・気相堆積させて成膜するチャンバーに対しては、酸化スズ(SnO_2)薄膜により導電性を付した透明基板(光電極のベース基板)が設置でき、さらに基板周りの電場を変えられるようにするとともに、2つのエアロゾル流を合流して基板へ導けるように流路を取り付けた。

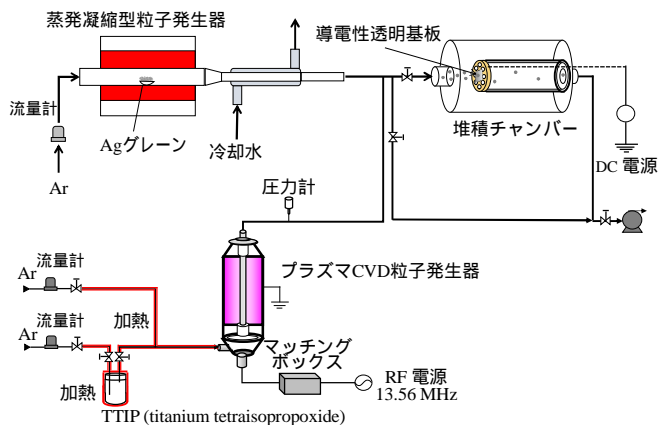


図1 構築した光電極用酸化チタン多孔質膜成膜システム

(2) プラズマCVD粒子発生器に導入するチタンの有機化合物の蒸気の濃度や、ガスの流量、圧力を変えることで、酸化チタン粒子の粒子径や濃度を変化させることができた。さらに、これらの粒子に対して、堆積チャンバーにおける堆積条件も変化させつつ、基板上に多孔質膜を作製した。その結果、一般的な光電極の膜厚としての成膜を実現し、さらに均一な構造の多孔質膜とするための条件を見出した。図2に電子顕微鏡を用いた観察結果の例を示す。

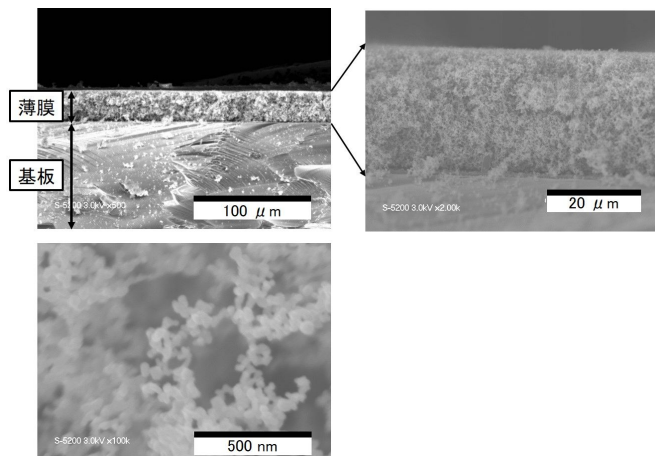


図2 酸化チタン粒子で構成された多孔質膜の内部構造を示す走査型電子顕微鏡写真

この例では、サイズがよく揃った粒子によって、膜厚、内部構造ともに均一な薄膜が形成されている。粒子径は約 50 nm、膜厚は約 30 μm であり、また空隙率は 90 %程度と見積もられた。

(3) 光電極中の酸化チタンの結晶相は、アナターゼ型が望ましいとされている。この結晶相を得るために、既往の光電極膜の作製プロセスの多くでは、酸化チタン膜の焼成が行われている。そこで本研究でも、作製した薄膜をさまざまな条件で焼成した。その結果、600 までの空气中焼成操作によって、薄膜の構造に顕著な変化は現れなかった。図 3 に X 線回折装置によって結晶相の変化を調べた例を示す。焼成していない膜中の酸化チタンは、非晶質であった。図に示した焼成温度が 400 の場合では、3 h 以上焼成するとアナターゼ相に対応するピークが出現し、結晶化が起こったことがわかる。

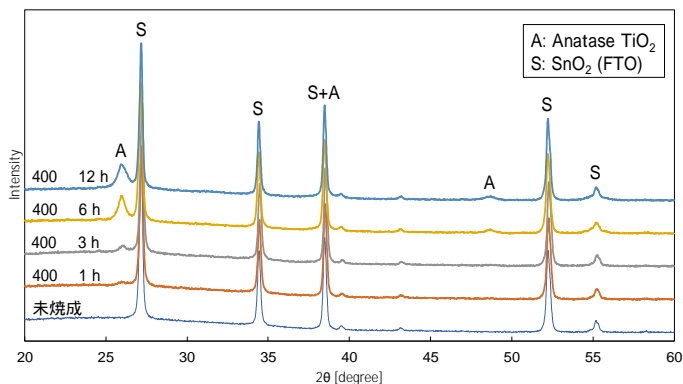


図 3 酸化チタン多孔質膜の焼成による結晶相の変化

(4) 銀エアロゾル粒子発生器の操作条件を調整することで、銀粒子のガス中濃度や粒子径を変化させることができた。図 1 のシステムによって、気相中で酸化チタン粒子と銀粒子を混合し、共に堆積させて多孔質膜を作成した。作製した膜の化学分析によって、酸化チタン膜中の銀含有量を粒子発生器の操作条件で変えられることを確認した。図 4 に示すように、混合堆積で作製した多孔質膜は、酸化チタン粒子のみで作製した多孔質膜とほぼ同じ構造を有していた。多孔質膜中の銀の存在状態を表す像を図 5 に示す。図中のダークスポットが粒子径数 nm の銀粒子に対応しており、膜中に銀が良好に分散していることがわかる。さらに、太陽電池電極としての特性に大きく関わる、

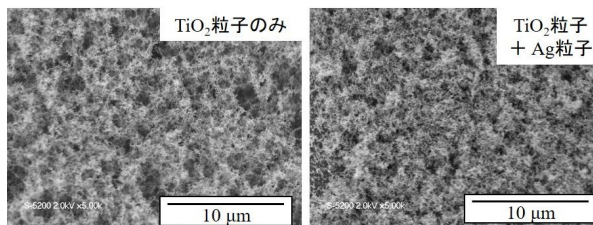


図 4 酸化チタン多孔質膜の表面構造を示す走査型電子顕微鏡写真

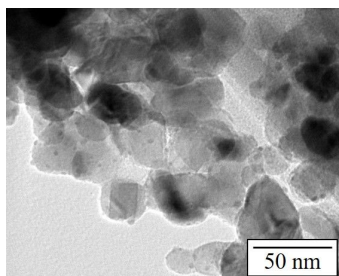


図 5 酸化チタン多孔質膜中の銀粒子の存在を示す透過型電子顕微鏡写真

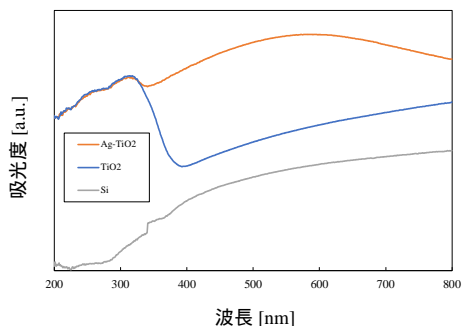


図 6 酸化チタン多孔質膜の吸収スペクトル

膜の光吸収特性についても検討した。図 6 に、紫外・可視分光光度計で計測した吸収スペクトルを示す。膜中に銀を含めることによって、太陽光に含まれる可視光成分の吸収を増大させることがわかった。

(5) 焼成後の膜を、ルテニウム色素のエタノール溶液に浸漬した後乾燥させて光電極を作製した。この光電極に、対極となる導電膜を蒸着したガラス基板を、スペーサーを介して対向させた。さらに、光電極と基板間に、ヨウ素系の電解質溶液を封入して、太陽電池ユニットを作製した。このユニットに、ソーラーシミュレータを用いて所定の強度の疑似太陽光を照射し、そのとき生じた電流と電圧の関係を測定して電池の性能を評価した。図 7 に電流-電圧特性 (I-V 曲線) の一例を示す。作製したユニットは太陽電池としての性能を示すことがわかった。さまざまな条件で I-V 曲線を計測して変換効率を求めたところ、光電変換効率は、酸化チタン層の結晶相、厚さ、空隙率にとくに大きく依存することがわかった。

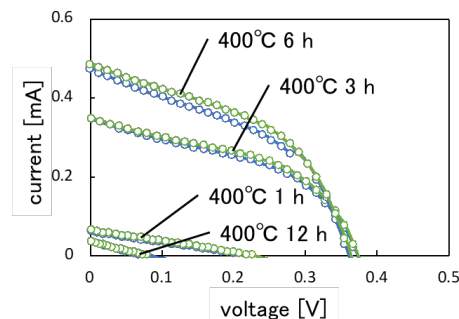


図 7 酸化チタン多孔質膜を光電極とした色素増感太陽電池の電流-電圧特性

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

Kubo Masaru, Moriyama Reina, Shimada Manabu, Facile fabrication of HKUST-1 nanocomposites incorporating Fe₃O₄ and TiO₂ nanoparticles by a spray-assisted synthetic process and their dye adsorption performances, Microporous and Mesoporous Materials, 査読有, Vol. 280, 2019, pp.227 - 235

DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.02.010

Tomonaga Taisuke, Izumi Hiroto, Yoshiura Yukiko, Myojo Toshihiko, Oyabu Takako, Lee Byeong-Woo, Okada Takami, Marui Takashi, Wang Ke-Yong, Kubo Masaru, Shimada Manabu, Noguchi Shingo, Nishida Chinatsu, Yatera Kazuhiro, Morimoto Yasuo, Usefulness of myeloperoxidase as a biomarker for the ranking of pulmonary toxicity of nanomaterials, Particle and Fibre Toxicology, 査読有, Vol. 15, 2018, 41

DOI: 10.1186/s12989-018-0277-x

Kusdianto K., Jiang Dianping, Kubo Masaru, Shimada Manabu, Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of Ag-TiO₂ nanocomposite films by one-step gas-phase deposition, Materials Research Bulletin, 査読有, Vol. 97, 2018, pp. 497 - 505

DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.08.062

Kusdianto K., Jiang Dianping, Kubo Masaru, Shimada Manabu, Fabrication of TiO₂-Ag nanocomposite thin films via one-step gas-phase deposition, Ceramics International, 査読有, Vol. 43, 2017, pp. 5351 - 5355

DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.009

Kubo Masaru, Taguchi Tomoya, Shimada Manabu, Preparation of nanoparticle-embedded thin films by simultaneous feeding of gaseous and solid raw materials in plasma-enhanced chemical vapor deposition process, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 632, 2017, pp. 55 - 65

DOI: 10.1016/j.tsf.2017.04.042

Oyabu Takako, Myojo Toshihiko, Lee Byeong-Woo, Okada Takami, Izumi Hiroto, Yoshiura Yukiko, Tomonaga Taisuke, Li Yun-Shan, Kawai Kazuaki, Shimada Manabu, Kubo Masaru, Yamamoto Kazuhiro, Kawaguchi Kenji, Sasaki Takeshi, Morimoto Yasuo, Biopersistence of NiO and TiO₂ nanoparticles following intratracheal instillation and inhalation, International Journal of Molecular Sciences, 査読有, Vol. 18, 2017, 2757

DOI: 10.3390/ijms18122757

[学会発表] (計 36 件)

Hemant Lakshmipura R., Fukumoto Yoshihiko, Kubo Masaru, Shimada Manabu, Development of Polymer Nanocoating Process for CNTs Using In-flight PECVD, 化学工学会第 84 年会, 2019

Shimada M., Generation and Processing of Fine Particles in Gas-phase Environment [Plenary], 1st International Symposium of Indonesian Chemical Engineering (ISICChem) 2018, 2018

正木 佑弥, 姜 殿平, 久保 優, 島田 学, Ag 粒子と TiO₂ 粒子の堆積で作製した複合薄膜の可視光照射下での光触媒活性, 化学工学会第 50 回秋季大会, 2018

Hemant, L. R., K. Nishihara, M. Kubo, M. Shimada, K. Kusdianto, Polymer and Metal Oxides Coating of Multiwalled Carbon Nanotubes by Spray-Assisted Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, 10th International Aerosol Conference, 2018

Jiang, D., K. Kusdianto, M. Kubo, M. Shimada, Effect of Loading Concentration on the Photocatalytic Activity of Ag-TiO₂ Nanocomposite Films Fabricated by One-Step Gas-Phase Deposition, 10th International Aerosol Conference, 2018

Shimada M., M. Kubo, Y. Shigematsu, I. Shimada, Synthesis of Nanoparticle-embedded Composite Films by Plasma-enhanced CVD Process Using Gaseous and Particulate Raw Materials, 10th International Aerosol Conference, 2018

淵 恭彦, 姜 殿平, 久保 優, 島田 学, エアロゾル粒子堆積法による色素増感太陽電池の光電極膜の作製と評価, 第 35 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2018

淵 恭彦, 田井悠介, 石原萌実, 久保 優, 島田 学, PECVD 法による色素増感太陽電池の光電極膜の作製と評価, 第 20 回化学工学会学生発表会, 2018

Dianping Jiang, K. Kusdianto, Masaru Kubo, Manabu Shimada, Preparation and Evaluation of Photocatalytic Ag-TiO₂ Nanoparticulate Films, International Workshop on Nanodevice Technologies 2018, 2018

Lakshmipura R. Hemant, Keita Nishihara, Masaru Kubo, Manabu Shimada, Synthesis of Polymer Coated Multiwalled Carbon Nanotubes by Spray-Assisted Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, International Workshop on Nanodevice Technologies 2018,

2018

Kusdianto, K., M. Shimada, M. Kubo and H. Masuda, Controlling the Structure of Metal Oxide Layers Grown on Carbon Nanotubes Surface by In-flight Coating, Asian Aerosol Conference AAC2017, 2017

Jiang, D., K. Kusdianto, M. Kubo and M. Shimada, Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂/Ag Nanocomposite Films Prepared via One-step Gas-phase Deposition by Heat Treatment, Asian Aerosol Conference AAC2017, 2017

Shimada Manabu, Kubo Masaru, Kusdianto K., Surface coating of carbon nanotubes by aerosol process with plasma enhanced chemical vapor deposition [Requested talk], 化学工学会第 82 年会[International Symposium] Reaction Engineering of CVD: iCVD and Emerging Processes, Applications, and Fundamental Understanding, 2017

Kusdianto K, Jiang Dianping, Kubo Masaru, Shimada Manabu, Fabrication of Ag-TiO₂ nanocomposite films via one-step gas-phase deposition and their characterizations after heat treatment processes, 化学工学会第 82 年会, 2017

Kubo, M., K. Kusdianto, H. Masuda and M. Shimada, Preparation of Metal Oxide Layer on Multi-walled Carbon Nanotubes by in-flight Coating, International Workshop on Nanodevice Technologies 2017, 2017

Jiang, D., K. Kusdianto, M. Kubo and M. Shimada, Preparation of Photocatalytic TiO₂-Ag Nanocomposite Thin Films by One-step Gas-phase Deposition, International Workshop on Nanodevice Technologies 2017, 2017

久保 優、萬谷 勇樹、島田 学、エアロゾルナノ粒子堆積によって作製した多孔質 TiO₂ 薄膜の形態と空隙率に焼成が与える影響[招待講演]、化学工学会第 48 回秋季大会、2016

Kusdianto K., Jiang Dianping, Kubo Masaru, Shimada Manabu, Effect of heat treatments on the photocatalytic activity of Ag-TiO₂ nanocomposite films prepared by a one-step gas-phase deposition process, 化学工学会第 48 回秋季大会、2016

他 18 件

〔図書〕(計 2 件)

島田 学、久保 優 他、サイエンス&テクノロジー、プラズマ CVD における成膜条件の最適化に向けた反応機構の理解とプロセス制御・成膜事例、2018、pp. 309 - 320

島田 学、久保 優 他、製品含有化学物質のリスク管理、情報伝達の効率化、技術情報協会 2017、pp. 195-200

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://home.hiroshima-u.ac.jp/mateng/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：久保 優

ローマ字氏名：(KUBO, masaru)

所属研究機関名：広島大学

部局名：大学院工学研究科

職名：助教

研究者番号 (8 桁) : 00633752

(2)研究協力者

研究協力者氏名：磯本 良則

ローマ字氏名：(ISOMOTO, yoshinori)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。