

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560021

研究課題名（和文） アナターゼ型二酸化チタン表面へのカルボン酸吸着構造の解明

研究課題名（英文） Adsorption structure of carboxylic acids on an anatase titanium dioxide surface

研究代表者

下村 勝（SHIMOMURA MASARU）

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：20292279

研究成果の概要（和文）：本研究ではアナターゼ二酸化チタン表面へのジチオカルボン酸の吸着構造について X 線光電子分光によって研究した。また、色素増感太陽電池を作製し、表面処理によって性能がどの程度変化するかを調べた。ジチオカルボン酸関連分子であるピロリジンジチオカーバメート(PDTC)やジエチルジチオカーバメート(DEDTC)によって、二酸化チタンナノ粒子焼結薄膜を表面処理すると、PDTC、DEDTC の硫黄が複数の酸素と結合することが判明した。また、これらの処理を行い、DSSC を作製すると、短絡電流(I_{sc})が大幅に上昇することが分かった。PDTC 処理を行うと、変換効率がおおよそ 1.2 倍になった。

研究成果の概要（英文）：In this study, adsorption of dithiocarboxylic-acid-related molecules on an anatase TiO_2 surface has been studied by using X-ray photoelectron spectroscopy. After surface treatment with the molecules, we fabricated dye-sensitized solar cells (DSSC) and measured the performance of the cells. It was found that a sulfur atom in pyrrolidinedithiocarbamate (PDTC) or diethyldithiocarbamate (DEDTC) form bonding with oxygen atoms after attachment on a TiO_2 surface. After this surface treatment with PDTC or DEDTC, short circuit current (I_{sc}) of DSSCs was highly improved. After the PDTC-treatment, photoconversion efficiency was increased 1.2 times.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎，薄膜・表面界面物性

キーワード：表面、二酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

(1)色素増感太陽電池(DSSC)の光発電電極は、アナターゼ型二酸化チタン(TiO_2)の表面に色素が吸着した構造を持つ。しかしこれまでのところ、DSSCの研究開発は主に実用化を目指した研究を中心に進められており、動作原

理に関する物理的・化学的な解明が十分とは言えない。特に、電池特性の重要な要素でもある各構成部の表面・界面の特性解明が強く望まれている。

(2)DSSCにおいては、一般的に色素のカルボ

キシル基から水素が取れ、TiO₂のチタン原子と結びつき吸着するという構造であると一般的に解釈されている。このチタンとカルボキシル基の接合部が太陽電池における電荷輸送のパスを担っている。アナターゼ型 TiO₂ 表面へのカルボキシル基を含む分子の吸着については、Tanner らによる報告[1]があるが、吸着構造の詳細は未だ不明な点が多い。

2. 研究の目的

(1)アナターゼ型 TiO₂{101}面の単結晶基板を用いて、酢酸の吸着構造を、走査トンネル顕微鏡(STM)、高分解能X線光電子分光(XPS)、光電子回折(PED)、第一原理計算によって解明する。

(2)実際のセルを構成する酸化チタン多孔質体に酢酸を吸着させ、高分解能 XPS によって、単結晶の場合と比較することで、吸着構造を厳密に調べる。

(3) N719 等の Ru 系色素を用いて、酸化チタン単結晶及びナノ多孔質体表面上への吸着構造を検討する。

3. 研究の方法

(1)初年度は、熱的に安定な TiO₂(101)単結晶表面を用いて、清浄表面及び最も単純なカルボン酸である酢酸が吸着した表面の STM, XPS を中心にした分析を行い基礎的なデータを収集する。また、ナノ多孔質結晶の作製と酢酸吸着表面の評価を行う。

(2)翌年度以降は、前年度で得た知識を元に、より活性度の高い(001)表面へ研究を展開する。また、シンクロトロン放射光を用いた高分解能 XPS、光電子回折を用いた研究を行う。

4. 研究成果

(1) 研究方針の一部変更について

初年度の研究は TiO₂(101)単結晶表面の走査トンネル顕微鏡(STM)観察から開始した。しかしながら、計測中に探針先端が TiO₂ 表面と接触して破損する現象が続いた。カーボンナノチューブ(CNT)を先端に取り付けた探針を使用してみたが、これでも原子分解能の像を観察することが出来なかった。多数の試みにも関わらず、本研究期間中において原子分解能の STM 像を得ることは出来なかった。このような中、共同研究者との研究を通じて、TiO₂ 表面にピロリジンジチオカーバメート(PDTC)やジエチルジチオカーバメート(DEDTC)のアンモニウム塩を付加してDSSCを作製すると変換効率が改善されるという研究結果が得られた。PDTCとDEDTCはジチオカルボン酸(R-C(=S)SH)であり、本

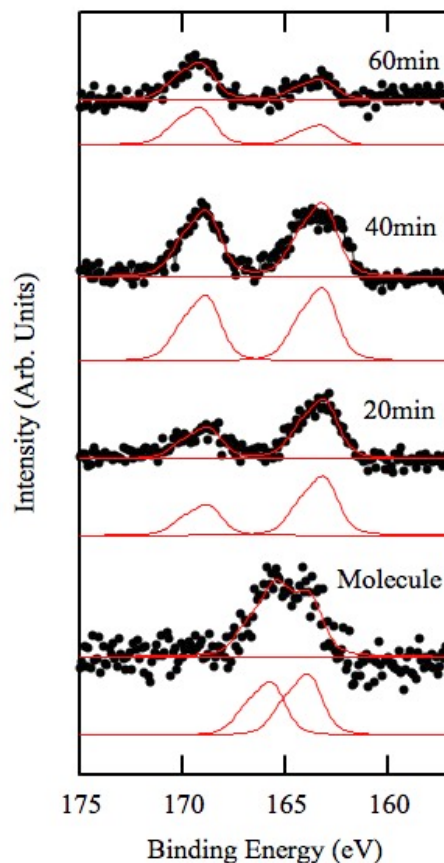


図1 DEDTC 溶液に浸漬 (20 分~60 分) させた TiO₂ 試料の S2p 内殻準位の XPS スペクトル。

研究で元来調べようとしていたカルボン酸(R-C(=O)OH)の酸素を同じ6族元素の硫黄で置き換えた構造をしている。硫黄は、酸素や炭素と異なり太陽電池作製環境内に存在しておらず、微量であっても XPS で正確に化学状態の知見を得ることが出来る。そこで、カルボン酸の代わりにジチオカーバメートである PDTC と DEDTC のアンモニウム塩を用いてその結合様式を解明するための研究を行うこととした。

(2) TiO₂ ナノ粒子への DEDTC の吸着について

TiO₂ ナノ粒子焼結薄膜 (ポラス構造薄膜) に供給し、XPS を使用して DEDTC に含まれる硫黄(S 2p)の吸着構造を調べた。その結果を図1に示す。DEDTC アンモニウム分子内に含まれる2つの硫黄原子は吸着前(図中「Molecule」)には164.0eVと165.8eVの2種類の異なる化学環境にある。これらはジチオカルボン酸の2種類の硫黄に対応し、強度もほぼ等量である。一方、薄膜基板を20、40、60分間DEDTC水溶液(0.01M)に浸漬させた後のS 2pスペクトルでは、163.0eVと169.0eVの位置に硫黄のピークが観察された。

興味深いことは、浸漬時間が増加するにつれ、163eVのピークが減少し、169eVのピークが増加する現象である。このことはDEDTCの2つの硫黄原子は時間が経過するとより酸化数の高い結合状態へと変化することを意味している。特に169.0eVという結合エネルギーは SO_4^{2-} イオンとほぼ同様の値であり、硫黄原子が複数の酸素と結合していることを示唆している。

アナターゼ結晶を構成する主要な表面は(101)面と(100)面であるが、複数の酸素に吸着できるようなサイトは一般的な安定表面では考えにくい。従って、DEDTC分子がTi原子欠損サイトや微結晶の凹部など酸素原子が近接する特殊な化学的環境のサイトに優先的に吸着することで、漏れ電流を減少させている可能性があると考えられる。

(3) DEDTC 処理による太陽電池特性への影響について

表1にDEDTC溶液浸漬時間に対する変換効率の変化を示す。最高変換効率はDEDTC処理を30分実施した際に得られた6.56%であり、未処理のもの5.91%よりも電流値が明確に上昇している。60分の浸漬時間で効率が減少に転じるのは、色素の吸着サイトを減少させてしまうことであると考えられる。

Time (min)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (%)	EFF (%)
0	11.26	0.80	65.38	5.91
20	12.31	0.78	67.51	6.51
30	12.74	0.77	66.49	6.56
60	12.33	0.75	58.43	5.42

表1 DEDTC 溶液浸漬時間に対する変換効率の変化。

(4) TiO₂ ナノ粒子へのPDTCの吸着について

上記(2)、(3)と同様の実験をPDTC溶液にTiO₂ナノ粒子焼結薄膜を浸漬させることで行った。この分子を使用した場合も、DEDTCとほぼ同様に、XPSによって高結合エネルギーにS 2pピークが観察され、複数の酸素と結合した硫黄が存在することが明らかとなった。ただし、DEDTCと異なり、低結合エネルギー側の成分はほとんど見られず、高い確率で、高結合エネルギー側の成分のみが観察された。

(5)PDTC 処理による太陽電池特性への影響について

図2にPDTC処理の有無によってDSSCの電流電圧特性がどのように変化したかを示した。PDTC処理によって短絡電流値が10.64 mA/cm²から13.72 mA/cm²へと明瞭に上昇したことが分かる。この結果、変換効

率は5.38%から6.54%へと上昇した。これは1.2倍の性能向上である。以上のように、PDTC処理が解放電流値を改善し、変換効率を上昇させることが分かった。

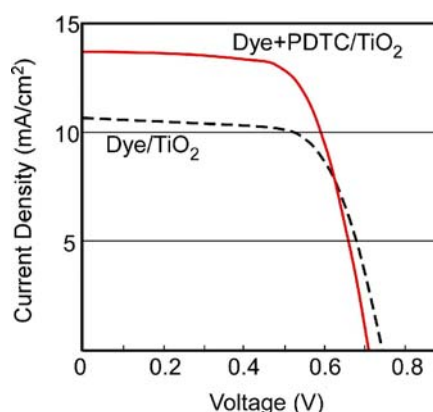


図2 PDTC処理の有無による電流電圧特性の変化。

(6)TiO₂ 薄膜作製プロセスの改善

ここまでの研究はTiO₂ナノ粒子焼結薄膜作製プロセスにおいて、スプレー熱分解法を用いてきた。しかしながら、薄膜のSEM像を観察したところ、多数のひび割れが観察され、膜の断面観察によって、それは基板に到達するものがあることも分かった。この薄膜中のひび割れが、電解質への電流リークに繋がる恐れがあるため、2層に分けて薄膜を作製することを試みた。その結果、TiO₂ナノ粒子薄膜1層目をスプレー法によって9μm堆積させ、これを450℃で焼結、その後、その上に6μmスプレーし、再度450℃で焼結した。(ここでは、この薄膜作製法を2層スプレー法と呼ぶ。)この結果、ごく表面にのみ、ひび割れは存在するものの、膜内部にはまったくひび割れのない薄膜を作製することができた。この薄膜を使用してDSSCを作製し、8.51%の変換効率を達成した。

(7)PDTC 含有2層スプレー法による変換効率の改善

上記、2層スプレー法の2回目のスプレー用のTiO₂分散液にPDTCを溶融させた。この方法を用いると、PDTCは加熱され分解してしまうが、DSSCとしての変換効率は改善されることが判明した。PDTCの含有率に対する変換効率の変化について表2に示した。PDTC含有液を使用することによって、変換効率が8.51%から9.45%に上昇した。

PDTC concentration (mol·dm ⁻³)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	EFF (%)
0	15.37	0.82	67.40	8.51
0.05	16.84	0.82	65.60	9.03
0.10	17.81	0.83	63.63	9.45
0.20	17.91	0.83	61.02	9.12

表2 PDTCの含有率に対する変換効率の変化。

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4件)

- ① D.M.B.P. Ariyasinghe, H.M.N. Bandara, R.M.G. Rajapakse, K. Murakami and M. Shimomura, "Improved Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using a Diethyldithiocarbamate-Modified TiO₂ Surface", *Journal of Nanomaterials*, 査読有, 2013, 258581, 1-6 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1155/2013/258581>

- ② D.M.B.P. Ariyasinghe and M. Shimomura, "Improved Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Double Layered TiO₂ Photoanode", *Asian Journal of Chemistry*, 査読有, 25, S384-S386 (2013).

http://www.asianjournalofchemistry.com/User/SearchArticle.aspx?Volume=25&Issue=10&Article=25_Supplementary%20Issue_106&Criteria=

- ③ V.M. Mohan, M. Shimomura and K. Murakami, Improvement in performances of dye-sensitized solar cell with SiO₂-coated TiO₂ photoelectrode, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 査読有, 12, 433-438 (2012),

<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.5347>

- ④ Mohd Khairul Bin Ahmad and Kenji Murakami, Low temperature and normal pressure growth of rutile TiO₂ nanorods/nanoflowers for DSC application prepared by hydrothermal method, *Journal of Advanced Research in Physics*, 査読あり, 219, 021208 1-3 (2012).

[10.4028/www.scientific.net/AMR.222.24](http://www.scientific.net/AMR.222.24)

[学会発表] (計12件)

- ① D.M.B.P. Ariyasinghe and M.

Shimomura, "Improved efficiency of dye-sensitized solar cells based on a double layered TiO₂ photoanode", International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN-2013), 2013.3.18-20, チェンナイ・インド.

- ② Masaru Shimomura, Keisuke Ota, Takuma Omiya, and Takashi Kiyose, Behavior of Nitrogen-Containing Molecules on Si(001) and Si(111) Surfaces, International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN-2013), 2013.3.18-20, チェンナイ・インド, 招待講演.
- ③ D.M.B.P. Ariyasinghe, K. Murakami, M. Shimomura, "Surface modification of TiO₂ electrode by diethyldithiocarbamate for dye sensitized solar cells", 11th International Conference on Global Research and Education in Engineers for Better Life, 2012.8.27-30, ブタペスト・ハンガリー.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下村 勝 (SHIMOMURA MASARU)
静岡大学・電子工学研究所・准教授
研究者番号: 20292279

(2) 研究分担者

村上 健司 (MURAKAMI KENJI)
静岡大学・電子工学研究所・准教授
研究者番号: 30182091

(3) 連携研究者

なし