

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550216

研究課題名(和文) TiO₂系透明電極 / TiO₂ ナノロッド全酸化チタン電極：色素増感太陽電池への応用研究課題名(英文) Development of the growth of TiO₂ nanowires on TiO₂-based transparent conductors: an efficient photoanode for dye sensitized solar cells

研究代表者

山田 直臣 (YAMADA, Naomi)

中部大学・工学部・准教授

研究者番号：50398575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化チタンのナノワイヤーを半導体層として用いた色素増感型太陽電池の高効率化に関する研究を行った。透明電極を従来の酸化スズ系透明導電膜から二酸化チタン系透明導電膜に置き換えることで、短絡電流密度が増して光電変換効率が向上することがわかった。加えて、二酸化チタンナノワイヤーの表面を塩化チタンで処理することで、さらに大きな短絡電流密度が得られることもわかった。二酸化チタンナノワイヤーの作製条件を最適化することにより、変換効率は最大3.53%にまで達した。ここで得られた変換効率は、これまでにナノワイヤーを用いて作製された色素増感太陽電池の中で最も高い値である。

研究成果の概要(英文)：We developed a method to enhance the conversion efficiency of TiO₂-nanowire-based dye sensitized solar cells (DSSCs). When SnO₂-based transparent conductive electrodes (the most commonly used in DSSC) were replaced with Nb-doped TiO₂ transparent conductive electrodes, a substantial increase in short circuit current density was observed. In addition, we also found that surface treatment of TiO₂-nanowires with TiCl₄ is crucial for the enhancement of both the short circuit current and open circuit voltage. An optimized DSSC exhibited a conversion efficiency of 3.53%. This value is the highest value among the reported values in TiO₂-nanowire-based DSSCs.

研究分野：固体化学

キーワード：二酸化チタン 色素増感型太陽電池 ナノロッド ナノワイヤー 透明電極

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、新しい透明電極材料としてアナターゼ型 Nb ドープ TiO₂ (以下、TNO) を開発してきた[1]。TNO は透明性を維持しつつ高い導電性を示す。TNO を透明電極として用いると高効率なオプトエレクトロニクスデバイスを期待できるケースがある。

TNO 透明電極を用いることで高効率化が可能なデバイスとしては、色素増感型太陽電池 (DSSC) である。従来の DSSC は、SnO₂ 透明電極上に TiO₂ ナノ粒子層を塗布し、それに色素を吸着させて光電極とする。したがって、SnO₂ 透明電極 / TiO₂ ナノ粒子層はヘテロ接合であり、界面にポテンシャル障壁や電子トラップが生成し電子の輸送が妨げられる。

代表者らは、透明電極を TNO に置き換えることを試み、起電力が向上することを見出していた。良好な結果が得られ始めていたが、変換効率の大幅な向上には至っていなかった。改善のために、以下の課題が抽出されていた。

- A. TiO₂ ナノ粒子層は塗布されているだけなので、TNO 透明電極との界面は化学的に結合していない。
- B. TiO₂ ナノ粒子層は多結晶体のため、粒界が電子輸送を妨げる (散乱やトラップ)。
- C. TiO₂ 中の電子輸送は異方性を有するので [2]、方位が不揃いなナノ粒子多結晶層では高速な電子輸送が期待できない。

TiO₂ ナノ粒子を方位の揃ったナノロッド (NRs) やナノワイヤー (NWs) に置き換えれば、より一層の変換効率の向上が期待できると考えた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、前述の課題を解決する方策として、ナノ粒子層の塗布ではなく、*a* 軸配向した単結晶の TiO₂-NRs あるいは TiO₂-NWs を TNO 透明電極上へ直接成長させ、前記課題 ~ をクリアした DSSC を得ることを目的とした。具体的には、以下の 2 つに取組むことにした。

- (1) TiO₂-NRs / TiO₂-NWs の成長法の確立
- (2) DSSC の変換効率向上の試み

3. 研究の方法

- (1) NRs/NWs の成長法の確立

水熱合成法による成長

有機チタン化合物の溶液を出発原料とし、原料溶液に TNO 付きの基板を浸漬させて、オートクレーブに封入し、水熱合成を行った。

具体的には、各種濃度の塩酸にチタニウムブトキシドを混合したものを原料溶液とする。この原料溶液をテフロン内筒型オートクレーブに入れ、さらに TNO 付きガラス基板を浸漬させて封入する。このオートクレーブをオイルバスにて加熱することによって、各種反応温度と反応時間で TiO₂-NRs を成長させた。基本条件の設定は文献 3 を参考にした。

成長させた試料を X 線回折 (XRD) 測定、

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察等を用いて、目的通りのアナターゼ型 TiO₂ ができているか、また、ナノロッドあるいはナノワイヤー状に成長しているか否かを調べた。

気相法による成長

出発原料を有機チタン化合物から、揮発性の無機チタン化合物へ置き換えることを検討した。無機チタン化合物を TNO 表面へ凝縮させて加水分解させ、空気中で焼成することによって、TiO₂-NRs/NWs の成長を試みた。

具体的には、10 mL ビーカーに塩化チタン (TiCl₄) を 5 mL 入れ、テフロン内筒型オートクレーブに入れる。ビーカーの脇に TNO 付基板を立て掛けて封入する。これを各種温度に加熱し、TiCl₄ を揮発させ TNO 上に凝縮させる。その後、所望の温度まで冷却し、オートクレーブの蓋を開放することで加水分解を行いアモルファスの TiO₂ を形成する。これを空気中で焼成することで、TiO₂-NRs/NWs を作製した。成長条件の基本設定は文献 4 を参考にした。

先述のと同様に、XRD・SEM を用いて、結晶構造や NRs/NWs の形状を評価した。さらに、後述するように目的通りのアナターゼ型 TiO₂ の NWs を成長させることができたので、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて NWs の内部構造を直接観察した。

- (2) DSSC の変換効率向上の試み

後述するが、(1) の方法と (1) - の方法のうち、後者 [(1) -] で目的とするアナターゼ型 TiO₂-NWs が得られることがわかった。そこで、作製した TiO₂-NWs を用いて、DSSC を作製しその特性を評価した。その際、以下の ~ について着目した。

SnO₂ 透明電極と TNO 透明電極の比較

本研究の目的の 1 つは、SnO₂ 系透明電極を TNO 透明電極に置き換えることによる変換効率向上である。そこで、SnO₂ 透明電極と TNO 透明電極の両方に TiO₂-NWs を成長させて DSSC 化し、それらの特性を比較した。

TiCl₄ 処理の検討

上記 (2) - の結果から、TNO 透明電極を用いると、短絡電流密度が大きく向上し、変換効率の飛躍的な向上に繋がることが判明した。より一層の変換効率向上を狙い、TiO₂-NWs の表面処理を試みた。

具体的には、成長させた TiO₂-NWs を 0.1 M の TiCl₄ 水溶液に 5 分間浸漬させて取り出した後、エタノールで洗浄し、450 で 1 時間焼成した (以下、TiCl₄ 処理と呼ぶ)。TiCl₄ 処理後の TiO₂-NWs を用いて DSSC を作製し、TiCl₄ 処理なしの TiO₂-NWs を用いた DSSC との特性比較を行った。

TiO₂-NWs の最適化

上述の (2) - と の取組みにより、

TiO₂-NWs を用いた DSSC の変換効率をかなり向上させることができるようになってきた。研究を進めるうちに、(1) - において加水分解を行う温度が極めて重要なファクターであることがわかってきた。そこで、変換効率が最も大きくなる加水分解温度について検討を行った。種々の加水分解温度で作製した TiO₂-NWs を用いて DSSC を作製し、特性を調査した。

4. 研究成果

(1) NRs/NWs の成長法の確立

水熱合成法による成長

TiO₂-NRs/NWs を成長させるには、水熱合成の反応温度が重要であった。50 - 180 の温度範囲で反応させて、NRs/NWs を成長させたところ、反応温度を 100 よりも高くすることで NRs が成長することが判明した。反応温度が 100 よりも大きければ、得られる NRs の形状、結晶性に大きな違いが無いことも確認できた。

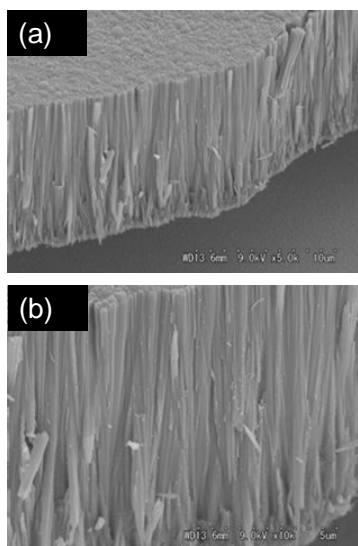


図 1 水熱合成法により TNO 透明電極上へ成長させた TiO₂-NRs の SEM 写真

図 1 は、反応温度 180 で作製した NRs の SEM 写真である。この図を見るとわかる通り、径が数十 nm、長さが 7~8 μm 程度の NRs が密に成長していることがわかる。さらに、NRs は基板に対し垂直に成長していることもわかる。すなわち、強く配向した NRs を密に成長させることができた。

次に、この NRs の結晶構造を明らかにするために、XRD 測定を行った。図 2 は、上図の NRs の XRD パターンである。これを見ると成長した NRs はルチル型の TiO₂ であることがわかる。また、SEM 写真から推測されたように、強く 200 配向していることもわかる。しかし、本研究の狙いは、アナターゼ型の TiO₂-NRs/NWs である。NRs が成長できたものの、アナターゼ型ではなかった。成長条件（原料溶液濃度・反応温度・時間）を広範囲に変化させて成長させたが、アナターゼ型

TiO₂ の NRs あるいは NWs を得ることができなかった。

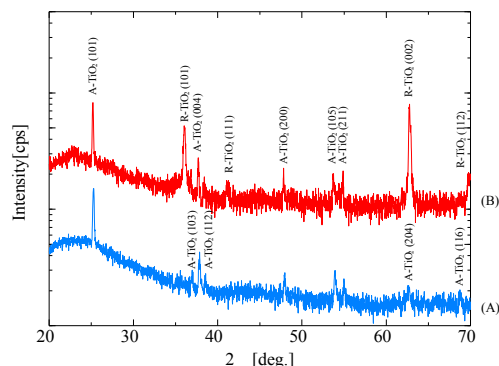


図 2 水熱合成法により成長させた TiO₂-NRs の XRD パターン:(A)は NRs 成長前の基板、(B)は NRs 成長後。

以上の結果から、本手法による NRs は中断することにし、次の気相法による成長へ移ることにした。

気相法による成長

気相 TiCl₄ の気相凝縮を利用して作製した試料の典型的な SEM 写真を図 3 に示す。この試料は加水分解温度 50 で作製した。これを見るとわかる通り、径が数十 nm の NWs が形成されていることがわかる。また、加水分解法で作製した試料(図 1)とは形状が大きく異なっており、NWs がネットワーク状になっていた。

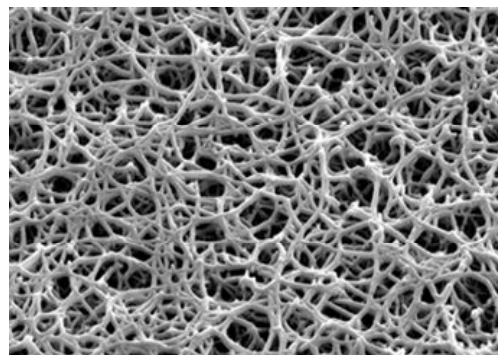


図 3 気相凝縮法により TNO 透明電極上へ成長させた TiO₂-NWs の SEM 写真

結晶構造が目的通りのアナターゼ型であるかを調べるために XRD 測定を実施した。その XRD パターンを図 4 に示す。これより、ネットワーク状の NWs は目的通りのアナターゼ型 TiO₂ から成ることがわかった。

NWs の内部構造を調べるために TEM 観察を行った。その TEM 像を図 5 に示した。通常、化学的な方法で作製した酸化物 NWs は単結晶であることが多い。しかし、本手法で作製した TiO₂-NWs は多結晶体であることがわかった。多結晶体であるものの、TEM 写真のように結晶子同士が密に接触しており、太陽電池特性への影響は小さいと推測できる。

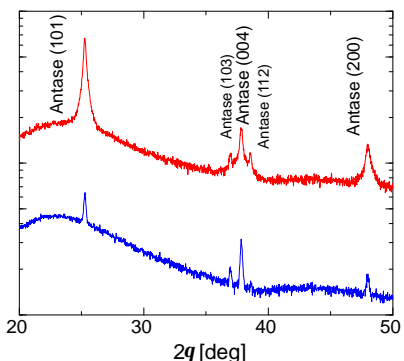


図 4 気相凝縮法により成長させた TiO₂-WRs の XRD パターン：下は NWs 成長前の基板、上は NWs 成長後。

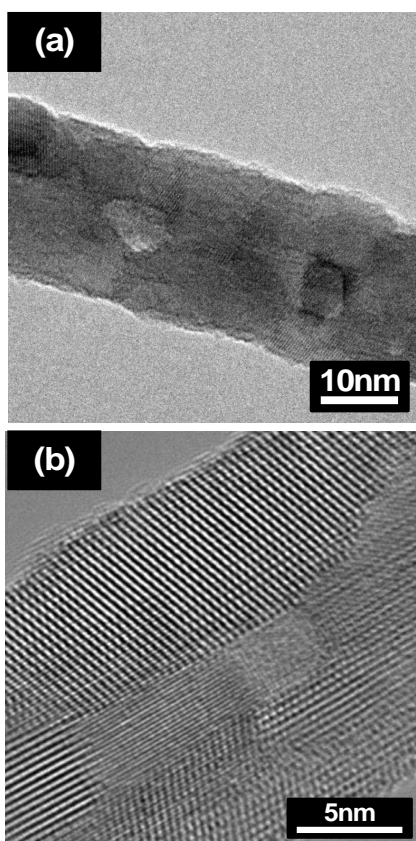


図 5 気相凝縮法により TNO 透明電極上へ成長させた TiO₂-NWs の(a)TEM 写真と(b)格子像

(2) DSSC の変換効率向上の試み

先述の(1)によりアナターゼ型 TiO₂-NWs を成長させる条件を確立できた。これを光電極として用いて DSSC を作製し、特性を評価した。

SnO₂ 透明電極と TNO 透明電極の比較

F ドープ SnO₂ (FTO) 透明電極 (市販品) 上と TNO 透明電極上へ気相凝縮法で同時に TiO₂-NWs を成長させ、DSSC を作製した。TNO 透明電極は我々が開発したスパッタベースの手法 (文献 1) で形成した。シート抵

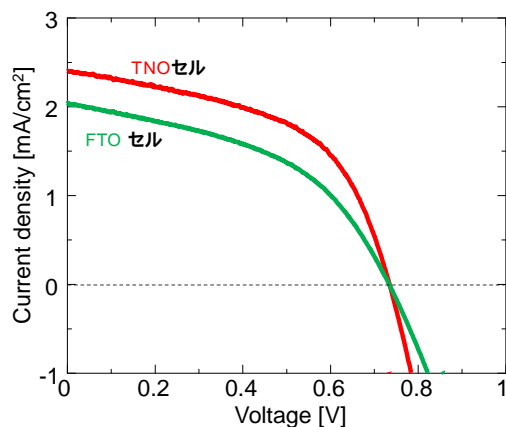


図 6 FTO セルと TNO セルの J-V 特性の比較

抗はいずれも 10 Ω/sq と同等である。また、表面形状にも大きな差はないことを SEM 観察により確認した。したがって、FTO と TNO 間で、純粋に材料本来の違いについて議論できると考えられる。

図 6 は、作製した DSSC の照射下における電流密度 - 電圧 (J-V) 特性である。これを見るとわかる通り、透明電極を TNO にすることで、短絡電流密度 J_{sc} ($V = 0$ の時の電流密度) が大きく向上していることがわかる。これは、透明電極と TiO₂-NWs が同じ材料であるため、透明電極/TiO₂-NWs 間がホモ接合になったことで光励起した電子の捕集効率が向上したことによると考えられる。予想通り透明電極を TNO へ変更することによって J_{sc} が増大し、その結果、変換効率を向上させることができた。

TiCl₄ 処理の検討

これまでの DSSC の研究において、TiCl₄ で TiO₂ ナノ粒子の表面を処理すると、変換率が向上することが知られている [5]

先に示した図 6 のデータは、TiO₂-NWs を TiCl₄ 処理した後に DSSC 化したものである。TiO₂-NWs を DSSC 化するにあたっては、TiCl₄ 処理が必須であった。図 7 は TiCl₄ 処理した

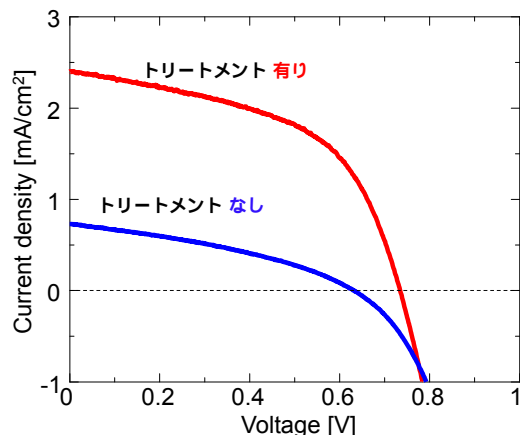


図 7 TiCl₄ 処理した TiO₂-NWs と処理していない TiO₂-NWs を用いて作製した DSSC の J-V 特性の比較

NWs としていない NWs を用いて作製した DSSC の J - V 特性である。

TiCl₄ 処理をしていないものは J_{sc} のみならず、 V_{oc} と FF も低くなってしまふ。図 5(b) をよく見ると、TiO₂-NWs の表面には非晶質的な薄い層が存在している。TiCl₄ 処理によって、この表面の非晶質層が結晶化したためであると推測している。

今のところ、原因を明確にはできていないが、TiO₂-NWs を用いた DSSC には TiCl₄ 処理が必要不可欠であることがわかった。

TiO₂-NWs の最適化

気相凝縮法で TiO₂-NWs を成長させる際、加水分解をするときの温度が重要であることがわかった。

図 9 は、異なる加水分解温度で反応させて成長させた TiO₂-NWs の SEM 写真である。加水分解温度を高くすることによって、TiO₂-NWs が細く、長く成長することがわかった。ただし、加水分解温度を 50 より高くしても、それ以上の有意な変化は見られなかった。

これらの TiO₂-NWs を用いて DSSC を作製し、それらの特性を比較した。図 9 にそれらの J - V 曲線を示す。

TiO₂-NWs が細く・長くなるにつれて J_{sc} 、 V_{oc} が共に大きくなった。特に J_{sc} は、加水分解温度が 40 から 50 になると著しく増大した。

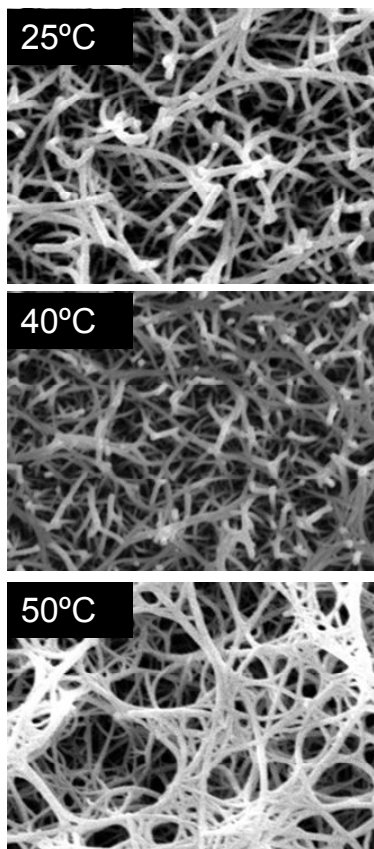


図 8 異なる加水分解温度で作製した TiO₂-NWs の SEM 写真

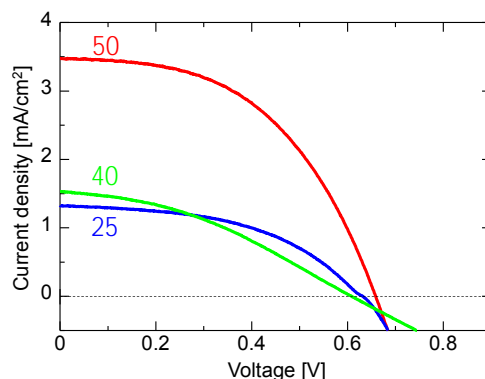


図 9 各種加水分解温度で合成した TiO₂-NWs を用いて作製した DSSC の J - V 特性を比較した図

加水分解温度が高くなると、TiO₂-NWs の表面積が大きくなって色素吸着量が増えるので、 J_{sc} が大きくなったものと考えられる。

セル作製法の改善とレコードセル

これまでは、材料化学的な最適化を行ってきた。DSSC の特性は、材料だけでなくセルを組立てる際の組み立て方にも強く依存する。現状の方法で成長させた TiO₂-NWs の実力を最大限に生かすために、最後にセルの組立て方について検討を行った。

これまでの TiO₂-NWs は、透明電極全面に成長させた後、不要な部分を物理的に削取って光電極としていた。この際に NWs 層を傷つけることがあった。そこで、NWs を成長させるとき（気相を凝縮させるとき）に、シャドウマスクを用いて削る部分を作らないようにし、プロセスを 1 つ減らすことにした。

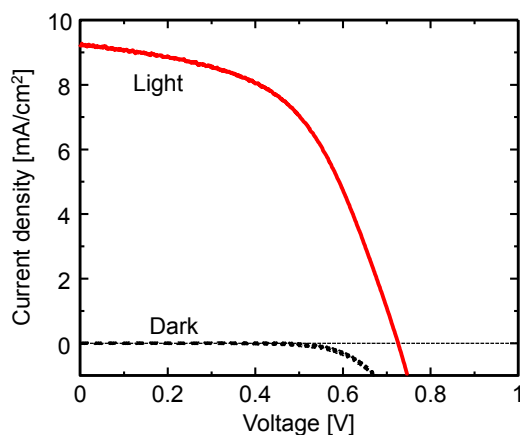


図 10 本研究で得られたレコードセルの J - V 特性

このようにして DSSC 化することにより、本研究期間で最高の特性を示す DSSC (レコードセル) を得ることができた。その変換効率は、 $\eta = 3.53\%$ にまで達した。ここで得られた変換効率は、我々が知る限り、これまでに報告されている TiO₂-NRs/NWs を用いた DSSC の変換効率の中での最高値である。レコードセルの J - V 特性を図 10 に、得られた

光電変換特性値を表 2 にまとめた。

表 2 本研究のレコードセルの特性値

J_{sc} [mA cm ⁻²]	9.25
V_{oc} [V]	0.73
FF [-]	0.53
η [%]	3.53

<まとめと今後の課題>

本研究によって、アナターゼ型 TiO₂-NWs を用いた DSSC の高効率化への指針を明確にできた。研究の成果としては満足いくものと考えている。

しかし、光励起キャリアの輸送メカニズムについては十分に迫れたとは言えない。このメカニズムの解明が今後の課題と思われる。

<引用文献>

1. 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也: セラミックス 44 巻 (2009) pp360-365
2. Hirose, Y.; Yamada, N.; Nakao, S.; Hitosugi, T.; Shimada, T.; Hasegawa, T. *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 165108.
3. Liu, B.; Aydil, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3985–3990.
4. Liu, B.; Khare, A.; Aydil, E. S. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, 48, 8565–7.
5. 柳田 祥三 監修 『色素増感太陽電池 (Gratzel 型) の基礎と応用』 第 6 章 技術教育出版(2001).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 6 件)

- 1 . 大塚玲奈, 遠藤剛志, 高野貴文, 岩城諒, 奥谷昌之, 中尾祥一郎, 岡崎壮平, 坂井延寿, 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也: 「TNO 透明導電膜を利用した色素増感太陽電池」: MRS-J/E-MRS ジョイントシンポジウム 透明酸化物デバイスの新展開 (2014 年 12 月 11 日, 横浜市開港記念会館).
- 2 . 山田直臣: 「ソフト化学プロセスを用いたナノロッド太陽電池の作製」: 日比科学技術振興財団主催 公開講演会 (2014 年 12 月 3 日, 中部大学).
- 3 . 遠藤剛志, 奥谷昌之, 岩城諒, 竹村秀一郎, 中尾祥一郎, 岡崎壮平, 坂井延寿, 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也: 「色素増感太陽電池への TNO 透明導電膜の導入による界面抵抗制御と高効率化」: 第 45 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2014 年 11 月 30 日, 中部大学).
- 4 . 山田直臣, 山口孝弘, 山口裕生, 佐藤厚, 二宮善彦: 「アナターゼ型 TiO₂ ナノロッドアレイを用いた色素増感型太陽電池」: 第 45 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2014 年 11 月 30 日, 中部大学).

- 5 . 山口孝弘, 北嶋啓人, 山口裕生, 河村益徳, 二宮善彦, 佐藤厚, 山田直臣, 「各種透明導電膜上へのアナターゼ TiO₂ ナノワイヤーの成長」, 第 74 回応用物理学会学術講演会 (2013 年 9 月 17 日, 同志社大学).
- 6 . N. Yamada, S. Takaki, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa: “Orientation Dependent Conductivity in Anatase Ti_{1-x}Nb_xO₂ Thin Films”: 8th International Symposium on Transparent Conductive Oxide Thin Films for Electronics and Optics (2013 年 5 月 13 日, 早稲田大学).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山田 直臣 (YAMADA, Naoomi)

中部大学・工学部・准教授

研究者番号: 50398575