

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 15 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561060

研究課題名(和文)カーボンナノチューブを用いた酸化亜鉛電極高効率色素増感太陽電池の開発

研究課題名(英文)Development of high efficiency dye-sensitized solar cells combining the ZnO nanostructures and carbon nanotubes as the electrodes

研究代表者

李 朝陽 (LI, CHAOYANG)

高知工科大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号：50461380

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)：酸化亜鉛電極を用いた高効率色素増感太陽電池の開発に成功。本研究は光電極の導電性を向上させるため、導電性の高いITO薄膜上に自己組織化技術を駆使した酸化亜鉛ナノ構造体に作製する。マルチ雰囲気熱処理プロセスを開発し、高い安定性、導電性と透過率のある酸化亜鉛ナノ構造体の光電極の作製に成功した。色素容量を増やすため、ミスト法を用いて特殊なナノ構造体を開発しました。また、耐食性を向上させる為にTiO₂をナノ構造体にコーティングする技術開発しました。最高変換効率は5.48%を達成している。本研究では、低コストで簡単なプロセスで、環境に優しい太陽電池を製造するために、新しい理想的な技術を提供しました。

研究成果の概要(英文)：A novel dye-sensitized solar cell using ZnO nanostructures as photoanodes was fabricated successfully. The conductive and low-cost ITO substrates were synthesized, which was comparable to the commercial ones. The novel multiple-annealing process was developed for fabricating the ZnO nanostructures, the high-alignment, high transparency, and high stability of ZnO nanostructures were achieved at the low temperature. The morphology of ZnO nanorods was successfully modified by the mist CVD method. The large area and controllable ZnO nanorods were achieved, which contributed to the high efficiency absorption of dye. Finally the dye-sensitized solar cell was demonstrated using both ZnO nanorods and the TiO₂ coated ZnO as photoanodes. The overall conversion efficiency of demonstrated ZnO-based solar cell was 5.48%. This research supplied the new ideal and technique to fabricate the environment friendly solar cell, with the low cost and easy process.

研究分野：材料工学

キーワード：太陽電池 ナノ構造 酸化物 透明導電膜

1. 研究開始当初の背景

色素増感型太陽電池(DSC)は低コストで大面積の高いエネルギー変換効率(理論効率30%)を実現する可能性があり、新エネルギー普及の切り札として期待される。2011年までに11.1%(0.219cm²)の変換効率達成が報告されている。しかしDSCでは以下の2点の課題が指摘されている。すなわち、1. 光電極に用いている酸化チタン(TiO₂)薄膜では、ナノ構造形成等の表面積を稼ぐテクニックがなく、高効率化の阻害要因となる 2. 対向電極に用いる白金(Pt)は希少資源でかつ貴金属でありコストが高いため商用化の障壁となる DSCでは電解液を利用する為、一般に耐食性に優れた電極が利用されるが、上記の課題により高効率化や実用化が進んでいない。

2. 研究の目的

色素増感型薄膜太陽電池(DSC)を更に効率化させるために、光電極に特殊なナノ構造体を有する酸化亜鉛(ZnO)透明導電膜を用いて、飛躍的に比表面積を増大させ色素容量を増やし、対向電極に分散したカーボンナノチューブ(CNT)を用いて、大面積にナノレベルのカーボンナノチューブの導電膜(不織布)を形成できる技術開発を行い、高効率かつ低コストな色素増感型薄膜太陽電池(DSC)の開発を行う。

3. 研究の方法

1)ナノ構造体を有する酸化亜鉛(ZnO)透明導電薄膜による光電極の形成。2)カーボンナノチューブ(CNT)を用いた導電膜(不織布)の開発。3)色素の吸着と電解液の最適化。4)光電極、対向電極、色素、電解液の評価。5)高効率な色素増感型太陽電池(DSC)の形成と評価。

4. 研究成果

酸化亜鉛電極を用いた高効率色素増感太陽電池の開発に成功。

(1) 本研究はDCスパッタ法による高導電性(低抵抗 2×10^{-4} cm)高透過率(87%)ITO薄膜は、ガラス基板上に形成される。(図1)

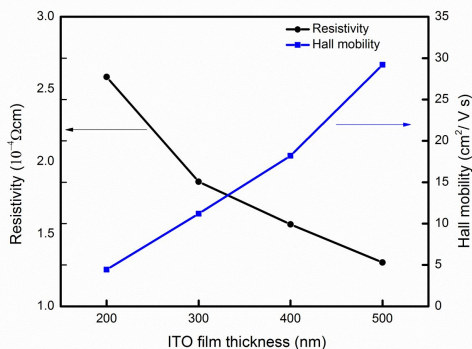


図1: DCスパッタ法によるITO薄膜の特性変化

(2) 本研究は大面積に均一に再現性よく薄膜を形成できるというメリットを持つラジオ周波数マグネトロンスパッタリング(rf-SPT)法によって、低温(室温~150°C)で高品質な酸化亜鉛(ZnO)薄膜を基板上に作製する。その後、450°C程度の還元雰囲気下で熱処理することによってナノ構造体を有する酸化亜鉛(ZnO)透明導電膜を形成する。還元雰囲気での熱処理により薄膜中の余剰亜鉛(Zn)が薄膜表面にて(自己)触媒として作用し、そこを種としてナノ構造体が形成することも判明しました。光電極の導電性を向上させるため、導電性の高いITO薄膜上に自己組織化技術を駆使した酸化亜鉛ナノ構造体マルチ雰囲気熱処理プロセスを開発し、高い安定性、導電性と透過率のある酸化亜鉛ナノ構造体の光電極の作製に成功した。異なる基板上に高配向ナノロッドを作製しました。(図2)

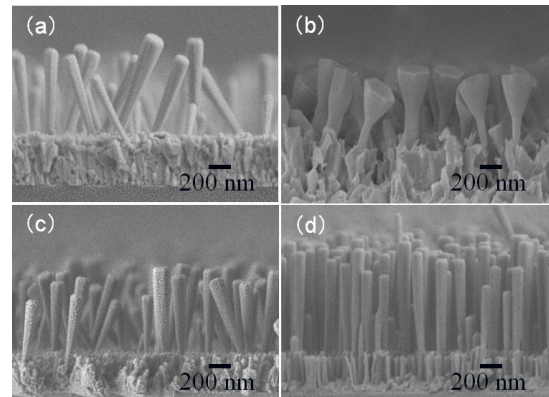


図2: SEM images of fabricated ZnO nanostructures on (a) Qz glass, (b) FTO glass, (c) sapphire, and (d) silicon.

(3) 色素容量を増やすため、真空を必要としないため本質的に環境負荷の小さなミスト法を用いて、低温で酸化亜鉛ナノ構造体を再処理した特殊な大面積ナノ構造体を開発しました。(図3)

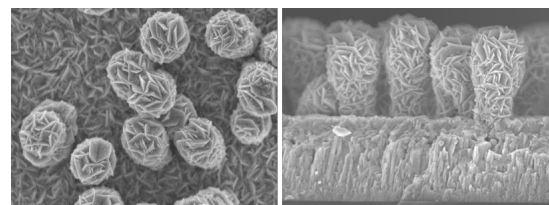


図3: ZnO nanostructures with large surface area were succeeded fabricated with air as carrier gas in Mist CVD method.

- (4) 耐食性を向上させる為に TiO_2 を酸化亜鉛ナノ構造体にコーティングする技術開発しました。(図4)

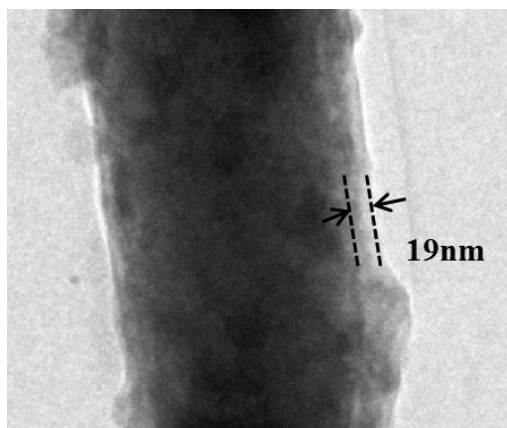


図4 : TEM image of TiO_2 coated ZnO nanorods.

(5) 色素増感型太陽電池(DSC)の形成の為、光電極と色素、対向電極と電解液の相性について評価した。酸化亜鉛ナノ構造体の形成制御によって作製した様々なナノ構造体を有する光電極は、キャリアの再結合の抑制、及び、色素による吸収の向上に着目して比較評価した。技術開発や評価によって得られた、光電極と対向電極を用いて色素増感型太陽電池を形成し評価する。DSC パッケージ化技術等も含めて見当し、高効率かつ安定性に優れた色素増感型太陽電池(DSC)を作製した。受光面積 10mm 角の太陽電池効率は、AM1.5(100.0 mW/cm^2)において最高変換効率は5.48%を達成している。図5 . 本研究では、低コストで簡単なプロセスで、環境に優しい太陽電池を製造するために、新しい理想的な技術を提供しました。

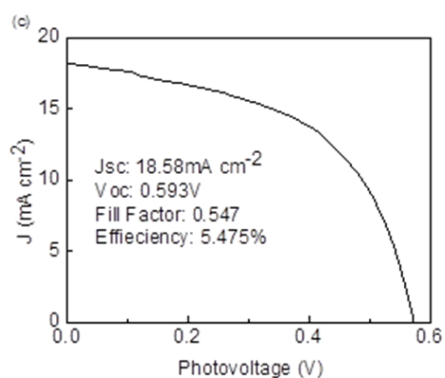


図5 :The J-V measurement of DSSC using TiO_2/ZnO nanorods as photoanodes. The structure of the DSC: ITO/ TiO_2/ZnO nanorods/ N719/ $\text{I}^-/\text{I}^{3-}/\text{Pt}/\text{ITO}$.

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 12 件)

1. Controllable ZnO nanorods growth by chemical bath deposition, S. Hou¹, C. Li, G. I. P. De Silva, Transactions of the Materials Research Society of Japan Vol. 40, No 2, 2015.
2. Thickness of ITO thin film influences on fabricating ZnO nanorods applying for dye-sensitized solar cell, Xin Li, Chaoyang Li, Shengwen Hou, Akimitsu Hatta, Jinhong Yu, Nan Jiang, Composites Part B: Engineering, 74, 147-152 (2015).
3. Epoxy composites filled with one dimensional SiC nanowires two dimensional graphene nanoplatelets hybrid nanofillers, Yi Wang, Jinhong Yu, Wen Dai, Dong Wang, Yingze Song, Hua Bai, Xufeng Zhou, Chaoyang Li, Cheng-Te Lin and Nan Jiang, Royal Society of Chemistry, 4, 59409-59417 (2014).
4. Fabrication of zinc oxide nanostructures by mist chemical vapor deposition, Xin Li, Chaoyang Li, Toshiyuki Kawaharamura, Dapeng Wang, Noriko Nitta, Mamoru Furuta, Hiroshi Furuta and Akimitsu Hatta, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 39[2] 161-164 (2014).
5. Influence of substrates on formation of zinc oxide nanostructures by a novel reducing annealing method, X. Li, C. Li, T. Kawaharamura, D. Wang, N. Nitta, M. Furuta, H. Furuta, A. Hatta, Nanoscience and Nanotechnology Letters, 6, 174-180 (2014).
6. Development of well-aligned ZnO nanorods as photoelectrode for dye-sensitized solar cell application, Xin Li, Chandima Pradeep, Dapeng Wang, Toshiyuki. Kawaharamura, Noriko Nitta, Hiroshi Furuta, Akimitsu Hatta and Chaoyang Li, Proceeding of 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 1AV3.4 (2014).
7. Effect of Drain Bias on Negative Gate Bias and Illumination Stress Induced Degradation in Amorphous InGaZnO Thin-Film Transistors, Dapeng Wang, Mai Phi Hung, Jingxin Jiang, Chaoyang Li, Mamoru Furuta, Japanese Journal of Applied Physics, 53, 03CC01 (2014).
8. crystal structure transformation and dielectric properties of polymer composites incorporating zinc oxide nanorods, J. Yu, W. Wu, D. Dai, Y. Song, C. Li, and N. Jiang, Macromolecular Research, Vol. 22, No. 1, 19-25 (2014), DOI10.1007/s13233-014-2009.
9. Arrayed ZnO nanorods fabrication on zno film by self-catalyst growth method in aqueous solution, E.K.C. Pradeep, X. Li, T. Kawaharamura, D. Wang, A. Hatta, C. Li*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1584 © 2013 Materials Research Society.

10. Development of well-aligned ZnO nanorods as photoelectrode for dye-sensitized solar cell application, C. Li, D. Wang, T. Kawaharamura, N. Nitta, H. Furuta, A. Akimitsu, EUPVSEC proceeding, 434-437 (2013).
11. Stoichiometry control of ZnO thin film by adjusting working gas ratio during radio frequency magnetron sputtering, C. Li, D. Wang, Z. Li, X. Li, M. Furuta, T. Kawaharamura, Journal of Materials, 547271-6, (2013).
12. ナノテクノロジー研究所のアクティビティレポート 2012, 新田 紀子 ; 李 朝陽 ; 川原村 敏幸 ; 八田 章光 ; 古田 寛 ; 古田 守 ; 王 大鵬 ; 小廣 和哉 ; 王 鵬宇 ; 百田 佐多生, 高知工科大学紀要 Vol.10, 129-141 (2013).

〔学会発表〕(計 22 件)

1. [Invited talk] Well-controllable Fabrication of Aligned ZnO Nanorods for Dye-sensitized Solar Cell Application, The 2015 MRS Spring Meeting and Exhibit, San Francisco, California, USA. Apr. 9, 2015.
2. Growth, Structural, and Cathodoluminescence Property of ZnO Nanorods Prepared with Low Temperature Reducing Annealing, Chaoyang Li, IDW 2014, Niigata, Japan. Dec. 4, 2014.
3. [Invited talk] Low-temperature Process for Nanostructured ZnO Thin Film Phosphor Fabrication, SID-Mid Europe 20th Anniversary Meeting, Stuttgart, Germany, Oct.10, 2014.
4. Novel hybrid methods for fabricating large surface ZnO nanorods photoelectrode for dye-sensitized solar cell application, Chaoyang Li, 29 European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EUPVSEC), Amsterdam, Netherland, Sep.22-26, 2014.
5. Fabrication of Vertical Aligned ZnO Nanorods on AZO Thin Film for Photovoltaic Applications, Chaoyang Li, The 21st International Workshop on Active-matrix Flatpanel Displays And Devices, Kyoto, Japan, Jul.2-4, 2014.
6. ZnO Thin Film Phosphor Prepared on Different Substrates by Novel Multiple Reducing Annealing, Chaoyang Li, Xin Li, E.K.C, Pradeep, Toshiyuki Kawaharamura, The SID International Symposium, Seminar & Exhibition, San Diego, USA, June 1-6, 2014.
7. [Keynote speaker] ZnO Nanostructures: Growth, Properties and Optoelectronic Application, IUMRS-ICEM2014, Taiwan, Jun.10-14, 2014.
8. Single-crystalline ZnO Nanorods Fabricated by Mist Chemical Vapor Deposition for Optical Applications, Chaoyang Li, International Display Workshop 13, 札幌。 2013年12月5日。
9. [Invited talk] A promising electrical and optical material- ZnO film and nano structures fabrication and application, 2013 3rd ISSD

- Workshop on Advanced Materials for Energy, 広島大学、2013年10月21日。
10. Fabrication of Well-aligned ZnO Nanorods as Photoelectrode for Dye-sensitized Solar Cell Application, Chaoyang Li, The 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France, 2013年9月30日
11. Fabrication of Well-aligned Zinc Oxide Nanorods by a Novel Hybrid Method, Chaoyang Li, IUMRS-ICAM2013 International Conference on Advanced Materials. September 22-28, 2013. Qingdao, China.
12. [Invited talk] Development of Well-aligned Zinc Oxide Nanorods as Photo Electrodes Applying for Dye-sensitized Solar Cell, 2013 JSAP-MRS Joint Symposium, 京都、2013年9月18日。
13. Catalyst Free Growth of Well-aligned Zinc Oxide Nanorods, Chaoyang Li, The 12th Asia Pacific Physics Conference, 2013, 7,16. Chiba, Japan.
14. Fabrication of High Conductive ITO Thin Film for Dye-sensitized Solar Cell Applications, Chaoyang Li, International Workshop on Active-Matrix Flat panel Displays and Devices (AM-FPF13), Jul.4-6, 2013, Kyoto, Japan.
15. [Invited talk] High luminance Nano-structured ZnO thin film fabrication, 6th IEEE/International Conference on Advanced Infocomm Technology, 台湾, 2013年7月8日。
16. Morphology Controlled Single-crystal ZnO Nanostructures Fabricated by a Novel Mist Chemical Vapor Deposition, Chaoyang Li, Society for Information Display 2013, Vancouver, Canada. May, 21, 2013.
17. [Invited talk] A novel method for fabrication well-aligned ZnO nanostructures, IEEE international Nanoelectronics Conference (INEC) 2013, Jan. 2-4th, 2013. Singapore.
18. Optical properties of nanostructured ZnO films influenced by different gas ratio deposition with radio frequency magnetron sputtering, Chaoyang Li, IDW12, Kyoto, Japan, Dec. 2-7, 2012.
19. A novel dye -sensitized solar cell using well-aligned ZnO nanorods, Chaoyang Li, 27EU PVSEC, Frankfurt, Germany, Sep.23-28, 2012.
20. [Invited talk] Self-organized Growth ZnO Based Nanorods for Photonic Device Application, IMID2012, Aug.28-31, Daegu, Korea.
21. [Invited talk] Effects of thickness on the optical properties of ZnO films prepared by radio frequency magnetron sputtering, ICCE-20, Jul.23-28, 2012 Beijing, China.
22. Stoichiometry control of ZnO thin film by adjusting working gas ratio during radio frequency magnetron sputtering, Chaoyang Li, Xin Li, Dapeng Wang, Toshiyuki Kawaharamura, Mamoru Furuta, AM-FPD12, Kyoto, Japan, Jul.3-6, 2012.

〔図書〕(計 2 件)

1. 李朝陽 他 Springer 出版、Oxide Thin Films, Multilayers, and Nanocomposites Chapter 12 “Fabrication of ZnO thin film and nanostructures for optoelectronic devices application”, PP.239-271, (2015).

2. 李朝陽 他、Pan Stanford Publishing 出版 Controlled Particle Size and Shape of Nanomaterials and Their Applications, Chapter 17,” Artificial Nanostructures with Controlled Sizes and Shapes“(2012).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

李朝陽 (LI Chaoyang)
高知工科大学・総合研究所・教授
研究者番号：50461380

(2) 研究分担者

川原村 敏幸 (Kawaharamura
Toshiyuki)

研究者番号：00512021

(3) 研究分担者

古田 寛
(Furuta Hiroshi)

研究者番号：10389207