

技術論文

溶射法で形成した二酸化チタン膜の気孔径および比表面積が色素増感太陽電池の性能におよぼす影響

Effect of pore size and specific surface area of a titanium dioxide thermal spraying film on the performance of dye-sensitized solar cells



技術開発センター
基盤技術開発室
係長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
基盤技術開発室 主任
博士(工学) 坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

技術開発センター
基盤技術開発室
主任 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要旨

高速フレイム溶射法を用いることで色素増感太陽電池の電極を従来のおよそ1/100の短時間で成膜できることを、前稿で、報告した。しかし、同製法で成膜した二酸化チタン膜は従来の塗布法で作製した膜に比べ、わずかに、光電変換効率が低かった。効率向上のためには二酸化チタン膜の気孔径および比表面積のコントロールが必要である。本稿では、二酸化チタン粉体の粒子径および溶射ガンバレルを使い分けることにより、二酸化チタン膜の気孔径および比表面積のコントロールを試み、色素増感太陽電池の性能にどのように影響するかを評価した。その結果、種々の知見が得られたので報告する。

Synopsis:

We previously reported that as compared to conventional methods, the high-velocity oxygen-fuel method can form the electrode of a dye-sensitized solar cell about 1/100 times faster. However, this method possesses low conversion efficiency for the formation of the titanium dioxide film, as compared with that of conventional methods. In order to improve the efficiency of this method, controlling the pore size and specific surface area of the titanium dioxide film is required. In this research, we attempted to control the pore size and specific surface area of the titanium dioxide film by changing the size of the titanium dioxide particles and the supply position of the thermal spraying gun barrel. Then we evaluated how this control would contribute to the performance of the dye-sensitized solar cell.

1. 緒言

前稿で色素増感太陽電池の電極作製法として、高速フレイム溶射法を用いることで、二酸化チタンを短時間で成膜でき、生産効率向上の指針を得たことを報告した¹⁾。しかし、同製法を用いて作製した色素増感太陽電池は従来の塗布法で成膜したものに比べ、わずかに光電変換効率が低かった。性能の違いは気孔径が小さいことに伴う色素吸着量が少ないこと、二酸化チタン内の電子拡散が低いことに起因していた。そのため、性能向上には、溶射成膜条件のコントロールによる気

孔径および比表面積のコントロールが必要であることが分かっている。

成膜条件をコントロールする一番簡易な方法は、溶射中のフレイム温度をコントロールすることであるが、フレイム温度の上昇は基板である FTO ガラスの破損につながる。一方、フレイム温度の低下は皮膜の密着力の低減、つまり、付着量の低下を伴う生産性の低下につながる。色素増感太陽電池の電極形成において、フレイム温度は高すぎても低すぎても不適である。そこで、本稿では、溶射中のフレイム温度およびフ

フレーム速度を一定として、供給する二酸化チタンの粒子径および、溶射ガンバレルへの供給位置を変更することで、二酸化チタン膜の気孔径および比表面積および、膜の密着性をコントロールすることを試み、それが色素増感太陽電池の光電変換効率に及ぼす影響を比較検討した。

2. 試験方法

利用した溶射装置の構造を Fig.1 に示す。標準的な材料供給口(以下、スタンダードバレルと表記)に加え、バレルの先端に材料の供給口(以下、ティップバレルと表記)を設けて用いた。また、使用材料として、P25(日本アエロジル社)、P90(日本アエロジル社)を用いて、比較材として、D-Paste (SOLARONIX 社)を用いた。各材料の特性を Table 1 に示した。

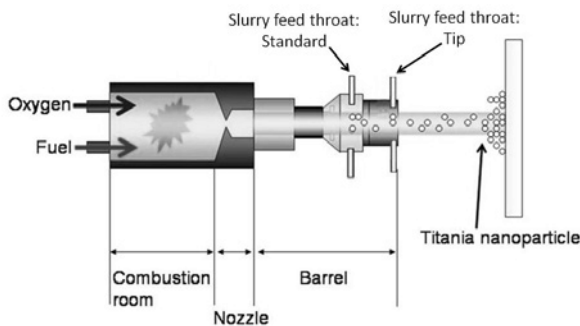


Fig.1 Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

Table 1 Characteristic of various materials^{2),3)}

材料名	平均粒子径(nm)	BET m ² /g
P25	21nm	50±15
P90	14nm	90±20
D-Paste	13nm	~120

高速フレーム溶射法を用いて二酸化チタン電極を形成した。酸素および灯油の供給量(燃焼条件)は全て一定とした。灯油に対して酸素リッチになるように酸素の流量を調整した。二酸化チタン粉末を純水に20wt%加えたものをスラリーとして用いた。厚さ3mmの透明導電膜付ガラス基板(FTO:F dope SnO₂)に同溶射法を用いてスラリーを吹き付けることで6~7μm程度の二酸化チタン膜を形成した。一方、比較材として用いたD-Pasteについては、透明導電膜付ガラス上にスキージ法により塗布した後、450°C、30min.焼成し、二酸化チタン膜を形成した。それぞれの形成した膜の比表面積および気孔径分布の測定、作製したセルの光電変換効率の測定、皮膜の密着力測定を行ない評価し

た。

比表面積および気孔径分布の測定には、形成した膜を基板上から剥離させ、回収した膜を全自動ガス吸着量測定装置(AUTOSORB-01:Quanta-chrome社)を用いることで計測した、吸着等温線を基に算出した。算出法として、比表面積はBET法を、気孔径分布はBJH法を用いた。

光電変換効率については、セル作製法については、形成した二酸化チタン膜を色素溶液に24時間浸漬させることで二酸化チタン膜界面に色素を吸着させた。色素溶液はt-ブチルアルコールとアセトニトリル混合溶液(体積比1:1)に色素を3×10⁻⁴M溶解させて作製した。色素溶液から基板を取り出した後、基板を有機溶媒で十分洗浄して起電極を形成した。対極は、ハイレートスパッタリング装置(SH-250-T04/MA03-8001:ULVAC社)を用い白金を基板上に成膜した。起電極と対極間はスペーサー入りの光硬化性樹脂を用いて封止した。電解液は予め設けていた樹脂の隙間から毛細管現象により封入した。電解液にはアセトニトリルにヨウ化リチウム(500mM)、t-ブチルピリジン(580mM)、ヨウ素(50mM)、イオン液体(600mM)を添加したものをを用いた。その後、樹脂の隙間を封止してセルを作製した。作製したセルの光電変換効率は、100mW/cm²に調整した疑似太陽光照射下で、I-V特性計測装置を用いて計測した。

皮膜の密着力は、JIS K 5600「引っかかり硬度(鉛筆法)」を用いて、評価した。評価方法の概要を Fig.2 に示した。6B~4Hまでの硬度の異なる鉛筆のスクラッチにより、皮膜に変化が無い場合を合格。表面に塗膜材質が取れた引っかかり傷、又は破壊が肉眼で観察された場合を不合格とした⁴⁾。

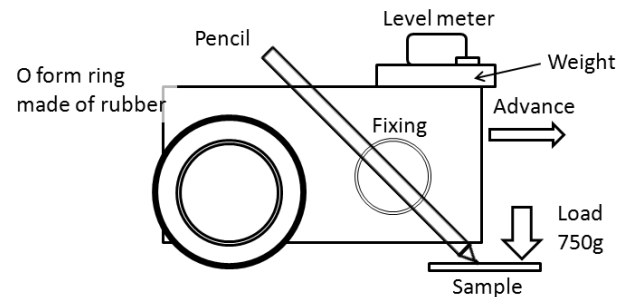


Fig.2 Schematic illustration showing scratch examination using pencil

3. 試験結果および考察

Fig.3にP25粉末を、スタンダードバレルとティップバレルそれぞれを用いて作製した二酸化チタン膜と、比較材として、D-Pasteを塗布・焼成して形成した膜の気孔径分布を示した。横軸は気孔径、縦軸は気孔の容

積である。供給口を変えることでは、気孔径に差は見られず、10nm から 60nm の間に気孔は分布していた。一方、15nm から 40nm の気孔の容積はティップバレルを用いた際に増大していた。容積が増大した要因は二酸化チタン粉体が溶射フレーム中を通過する時間が短縮したために、急加熱によるスラリーの乾燥に伴う粉体同士の凝集が緩和されたためと考えられる。一方、D-Paste 膜の気孔径は P25 溶射膜に比べて、小径であり、2nm から 20nm の間に気孔は分布していた。気孔の容積は P25 溶射膜に比べ、はるかに高い数値を示した。これは、Table1 に示したように、P25 に比べ D-Paste に使われる二酸化チタンの粒子径が小さいことと、それに伴う材料自体の比表面積の差に起因するものと考えられる。

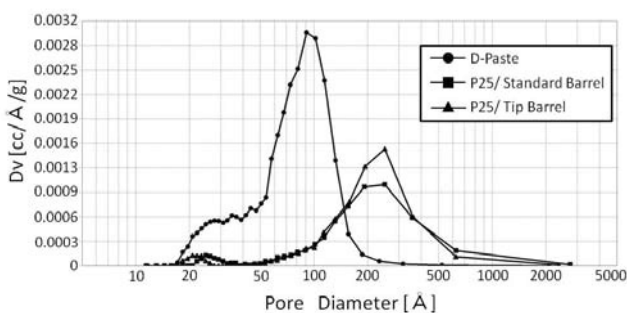


Fig.3 Pore distribution curves for P25 film made using different barrels

次に、D-Paste と二酸化チタンの平均粒子径に近い P90 粉体をスタンダードバレルから供給して作製した溶射膜の気孔径分布を Fig.4 に示した。気孔径は 2nm から 50nm の間に分布しており、P25 溶射膜に比べ、P90 溶射膜の気孔は小径となっており、かつ高い容積を保持していた。しかし D-Paste 膜まで高い容積は得られなかった。

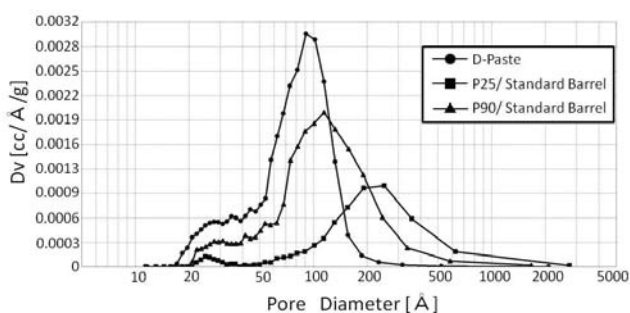


Fig.4 Pore distribution curves for the film made using different materials

P90 粉体をティップバレルから供給して作製した溶射膜の気孔径分布を Fig.5 に示した。スタンダードバレルに比べ、ティップバレルからスラリーを供給することで、皮膜全体の容積は D-Paste 膜とほぼ同等にま

で増大した。一方、気孔径分布はスタンダードバレルに比べ、大径となる傾向が見られた。この原因については次のように考える。二酸化チタン粉体をバレルの先端から供給することで、粉体がフレーム中を通過する時間が短縮したため、粉体が基板に到達した時の粒子速度が低下した。それに伴い、粒子の基板への衝突エネルギーが低下したために、皮膜を十分に緻密化できなかつたと推測される。事実、溶射成膜法の一つであるコールドスプレー法において、溶射膜の気孔率が粒子速度に依存していることは、広く知られている⁵⁾。

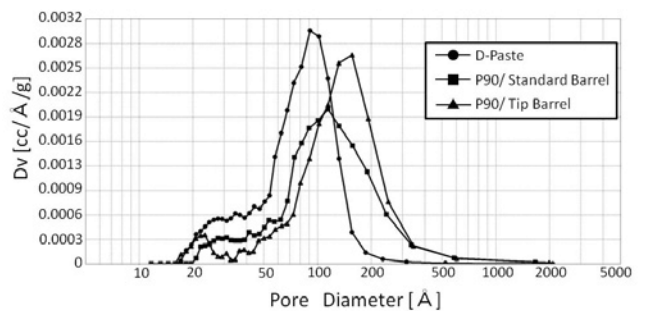


Fig.5 Pore distribution curves for P90 film made using different barrels

Fig.6 に種々の条件で作製した二酸化チタン膜の比表面積(BET)を示した。比表面積は Fig.3~5 で示した全容積が高い成膜条件ほど増大している。P25 粉体よりも、P90 粉体の方が、比表面積は増大し、また、スタンダードバレルに比べ、ティップバレルから粉体を供給することで、さらに比表面積は増大することが分かった。P90 粉体をティップバレルから供給して作製した二酸化チタン溶射膜の比表面積は D-Paste 塗布膜とほぼ同等の比表面積となった。

溶射法で作製した二酸化チタン膜の比表面積は Table 1 に示した材料粉体の比表面積にほぼ等しいことから、二酸化チタン溶射膜は材料粉体が持つ比表面積を損なうことなく、成膜していたことが分かった。スラリー溶媒中で凝集した粒子が、溶射フレーム中で加速され、高速で基板に叩きつけられることで基板表面で粒子が飛散(スプラッシュ)した結果、凝集体が分散したためだと考えられる。

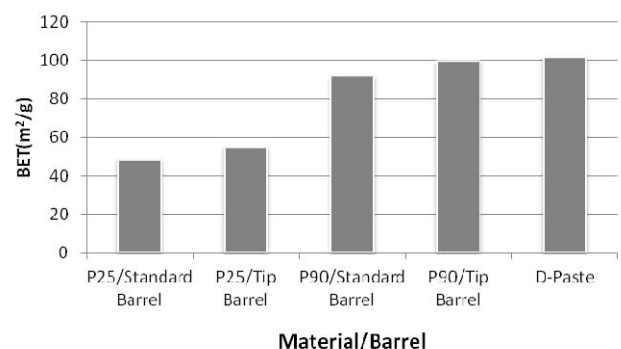


Fig.6 Bet on various film forming conditions

作製した二酸化チタン膜を電極として用いた色素増感太陽電池セルの疑似太陽光下での光電変換効率を Fig.7 に示した。P25 粉体を溶射成膜した電極を用いたセルに比べて、P90 粉体を用いたセルは高い変換効率を示し、スタンダードバレルから P90 粉体を供給して作製したセルは D-Paste を用いたセルとほぼ同等の性能を有した。一方、ティップバレルを用いて作製したセルは高い比表面積を有した二酸化チタン電極を用いたにも関わらず、スタンダードバレルを用いたセルよりも性能が低下していた。

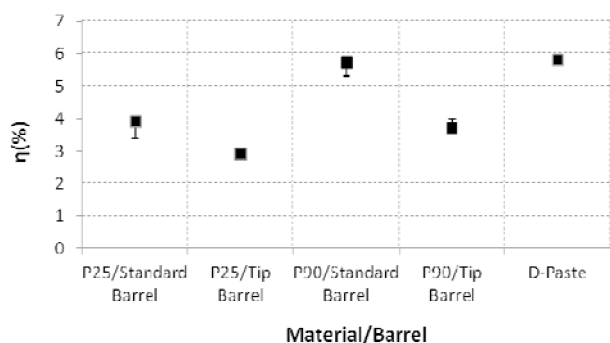


Fig.7 Conversion efficiency on various film forming conditions

作製した二酸化チタン溶射膜について、鉛筆硬度試験により密着性を評価した。結果を Table 2 に示した。ティップバレルを用いて作製した二酸化チタン膜はスタンダードバレルを用いた膜に比べ、著しく密着力が低下していた。基板と二酸化チタン粒子の密着力および、粒子と粒子間の密着力の低下により、色素から励起された電子が透明導電膜基板まで移動する間の抵抗が増し、性能を低下していることが示唆された。

Table 2 Result of scratch examination using pencil

	6B	4B	3B	B	HB	F	H	3H	4H
P25/Standard	-	-	○	×	×	×	-	-	-
P25/Tip	×	×	×	×	×	×	-	-	-
P90/Standard	-	-	-	-	-	○	○	○	×
P90/Tip	×	×	×	×	×	×	-	-	-

※○Passing ×Failure -undone

基板-粒子間、粒子-粒子間の電気抵抗を低減させるために溶射成膜した二酸化チタン膜を電気炉で 450°C、30min.加熱焼成した。ティップバレルを用いて作製した P90 溶射膜の加熱前後の光電変換効率の変化を Fig.8 に示した。また、スタンダードバレルを用いて作製した P90 溶射膜の加熱前後の光電変換効率の変化を Fig.9 に示した。ティップバレルを用いて作製した溶射膜は

焼成処理により、30%ほど性能が向上した。粒子間のネッキングが進行したことが分かる。しかし、焼成を行っても Fig.7 で示したスタンダードバレルで作製した二酸化チタン溶射膜までの性能は得られなかった。焼成により粒子間の抵抗は低減したが、基板との密着性向上にはつながっていないからだと考えられる。一方、スタンダードバレルを用いて作製した溶射膜は焼成による性能向上は見られなかった。スタンダードバレルを用いた場合には、溶射成膜時に、粒子間のネッキングが十分に進行していたことが分かった。

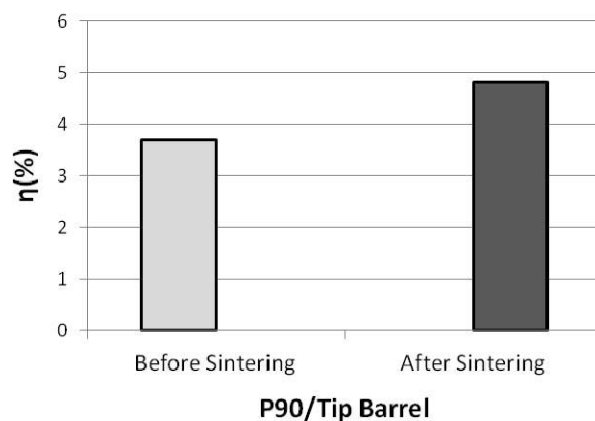


Fig.8 Transition of the conversion efficiency before or after sintering about P90/Tip barrel

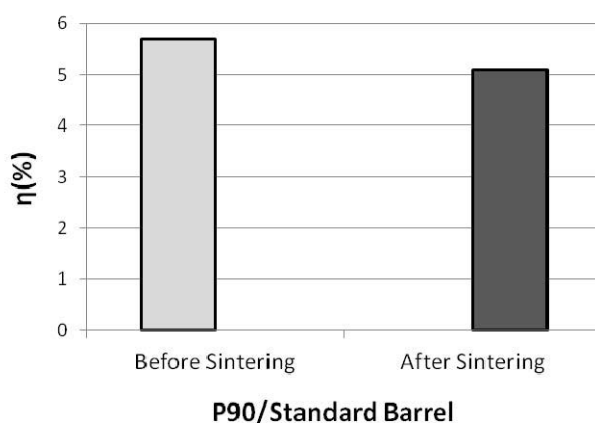


Fig.9 Transition of the conversion efficiency before or after sintering about P90/standard barrel

今後、更なる性能向上を目指すためには、二酸化チタン膜の高い比表面積を保有すると同時に基板-粒子間の密着力、粒子-粒子間の密着力を高めることが重要である。比表面積および密着力は、二酸化チタン粉体の供給位置でコントロールが可能であることが分かった。また、比表面積の向上にはティップバレルが有効であり、密着性の向上にはスタンダードバレルが有効であることも分かった。第一層はスタンダードバレルを用いて成膜することで基板と粒子間に高い密着力を

保ち、第二層はティップバレルを用いることで、膜中に高い比表面積をもたらすことが光電変換効率向上に対しての最適条件であると予想されるため、バレル使い分けにより、更なる性能向上が図れることが期待出来る。また、今回用いた二酸化チタン溶射膜の膜厚は6~7 μm と薄いですが、光電変換効率で5.7%とD-Pasteの場合と同等の性能が得られた。溶射法で成膜した二酸化チタン膜の最適な膜設計については、今後さらに実験を重ね評価を進めていく予定である。

4. 結論

今回、本稿により得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) 溶射法で成膜した膜は、材料粉体の持つ比表面積を損なうことなく成膜可能であることが分かった。これは、材料粉体が基板に高速衝突することで、凝集体が飛散することに起因したものと考えられる。
- 2) 溶射法において、材料粉体の粒子径およびバレルへの供給位置を変えることで、二酸化チタン膜の気孔径および比表面積を容易にコントロール可能であることが分かった。
- 3) ティップバレルを用いることで、二酸化チタン膜の比表面積は増大したが、性能向上にはつながらなかった。これは、二酸化チタン膜の密着力低下に起因するものと考えられる。
- 4) P90を用いた溶射膜はD-Paste塗布膜とほぼ同等の光電変換効率を有した。
- 5) スタンダードバレルは密着力向上に有効であり、ティップバレルは比表面積の向上に有効であった。二つのバレルを使い分けることで、更なる性能向上が期待出来る。

5. 謝辞

本研究の一部は九州工業大学生命体工学研究科 早瀬研究室の所有する装置を用いて、実施いたしました。早瀬教授、並びに早瀬研究室の皆様、厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 坂口 昇平, 野村 大志郎, 増住 大地, 藤田 和憲, 永吉 英昭 : フジコー技報, 18(1999), 56-61
- 2) 日本アエロジル株式会社: H.P., <http://www.aerosil.com>
- 3) SOLARONIX SA: H.P., <http://www.solaronix.com>
- 4) 日本規格協会 : JISK5600-5-4, JISハンドブック , (2008), 1-5
- 5) 榎 和彦: 軽金属, 56(2006), 376-385