

# 電気泳動法による色素増感型太陽電池の 高光電変換効率化に関する研究

同志社大学大学院 理工学研究科  
電気電子工学専攻 博士課程(後期課程)

川上 亮



# 目次

## 目次

## 記号表

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 酸化チタンの特性ならびにその応用分野	1
1.1.2 色素増感型太陽電池の実用化における課題	1
1.1.3 色素増感型太陽電池の実用化に向けた本研究の意義・目的	2
1.2 本論文の構成	3
1.3 引用文献	4
第2章 実験原理および実験方法	7
2.1 TiO <sub>2</sub> ナノ粒子	7
2.1.1 TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の合成方法	8
2.2 遠心分離	8
2.2.1 TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の分離洗浄方法	9
2.2 透明導電ガラス	9
2.2.1 透明導電ガラス基板の切断および洗浄方法	10
2.3 増感色素	10
2.4 ゼータ電位	11
2.5 電気泳動法	13
2.6 電気泳動中における極板間電圧－泳動時間特性	16
2.7 原子間力顕微鏡	17
2.8 表面形状測定装置	18
2.9 分光光度計	18
2.10 積分球測定法	20
2.11 色素吸着量の測定方法	20
2.12 色素増感型太陽電池	21
2.12.1 色素増感型太陽電池の作製手順および特性評価方法	24
2.13 引用文献	25

<b>第3章 電気泳動法による酸化チタンナノ粒子の分散媒中の挙動評価</b> .....	26
3.1 はじめに.....	26
3.2 実験方法.....	26
3.3 実験結果および考察.....	27
3.3.1 TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の粒子像.....	27
3.3.2 各分散媒中における TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の帯電極性について.....	27
3.3.3 TiO <sub>2</sub> ナノ粒子および P25 粒子の X 線構造解析結果.....	28
3.3.4 各分散媒における電気泳動時の極板間電圧ー泳動時間特性.....	28
3.3.5 各分散媒における TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の挙動の評価.....	31
3.3.6 クラック発生のメカニズム.....	35
3.3.7 短時間泳動の繰り返しによる厚い TiO <sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の作製.....	37
3.3.8 可視光波長領域における TiO <sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の透過率.....	39
3.3.9 色素増感型太陽電池の作製と評価.....	40
3.4 まとめ.....	42
3.5 引用文献.....	43
<b>第4章 泳動電流密度による粒子移動速度の変化が膜構造 に与える影響および分散媒中の粒子の挙動の評価</b> .....	44
4.1 はじめに.....	44
4.2 実験方法.....	44
4.3 実験結果および考察.....	45
4.3.1 極板間電圧ー泳動時間特性の電流密度依存性.....	45
4.3.2 泳動電流密度による薄膜の膜構造への影響.....	46
4.3.3 膜厚ー泳動電流密度特性の電流密度依存性.....	47
4.3.4 透過率の波長依存性.....	48
4.3.5 色素増感型太陽電池の特性評価.....	48
4.4 まとめ.....	49
4.5 引用文献.....	50
<b>第5章 コロイド濃度による粒子移動速度の変化が膜構造 に与える挙動および分散媒中の粒子の挙動の評価</b> .....	51
5.1 はじめに.....	51
5.2 実験方法.....	51
5.3 実験結果および考察.....	52
5.3.1 極板間電圧ー泳動時間特性のコロイド濃度依存性.....	52
5.3.2 コロイド濃度による薄膜の膜構造への影響.....	52

5.3.3	膜厚ーコロイド濃度特性	53
5.3.4	TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の挙動のコロイド濃度依存性	54
5.3.5	透過率の波長依存性および色素増感型太陽電池の特性評価	54
5.4	まとめ	55
5.5	引用文献	56
<b>第 6 章</b>	<b>コロイドの温度変化による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子のゼータ電位の推移また膜構造への影響</b>	<b>57</b>
6.1	はじめに	57
6.2	実験方法	57
6.3	実験結果および考察	58
6.3.1	極板間電圧ー泳動時間特性のコロイド温度依存性	58
6.3.2	膜厚ー泳動時間特性のコロイド温度依存性	58
6.3.3	ゼータ電位のコロイド温度依存性	59
6.3.4	透過率の波長依存性	61
6.3.5	色素増感型太陽電池の特性評価	62
6.4	まとめ	62
6.5	引用文献	63
<b>第 7 章</b>	<b>電気泳動法による色素増感型太陽電池の色素吸着</b>	<b>64</b>
7.1	はじめに	64
7.2	実験方法	64
7.3	実験結果および考察	65
7.3.1	TiO <sub>2</sub> ナノ粒子薄膜への電気泳動法によるエオシン Y の吸着	65
7.3.2	N719 溶液の作製および評価	67
7.3.3	TiO <sub>2</sub> ナノ粒子薄膜への N719 の吸着	69
7.3.4	電気泳動による色素吸着時の温度変化による影響の評価	70
7.3.5	TiO <sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の色素吸着量の測定	71
7.3.6	電気泳動法による色素吸着時間の短縮	72
7.4	まとめ	74
7.5	引用文献	75
<b>第 8 章</b>	<b>電気泳動により堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜への粒子サイズの効果</b>	<b>76</b>
8.1	はじめに	76
8.2	実験方法	76
8.3	実験結果および考察	77

8.3.1	分級処理を施した TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の粒子 SEM 像	77
8.3.2	極板間電圧, 膜厚-泳動時間特性	77
8.3.3	薄膜表面観察像	78
8.3.4	透過率の波長依存性	80
8.3.5	色素増感型太陽電池の特性評価	80
8.4	まとめ	81
8.5	引用文献	82

## 第 9 章 分級処理を施された TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた

	電気泳動製膜の作製条件最適化	83
9.1	はじめに	83
9.2	実験方法	83
9.3	実験結果および考察	84
9.3.1	膜厚-泳動電流密度特性のコロイド濃度依存性	84
9.3.2	極板間電圧-泳動時間特性	84
9.3.3	TiO <sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の光捕集効率-波長依存性	87
9.3.4	色素増感型太陽電池の特性評価	88
9.4	まとめ	89
9.5	引用文献	89

## 第 10 章 二種類の二酸化チタンを用いた電気泳動中による

	複合薄膜の作製と評価	91
10.1	はじめに	91
10.2	実験方法	91
10.3	実験結果および考察	92
10.3.1	膜厚-泳動時間特性	92
10.3.2	複合薄膜表面および断面構造	92
10.3.3	二種類の二酸化チタンのコロイド中における挙動評価	93
10.3.4	複合薄膜の光学特性および色素増感型太陽電池の特性評価	95
10.3.5	積層による複合薄膜の厚膜化およびその評価	98
10.4	複合薄膜への電気泳動法による色素吸着	100
10.4.1	色素吸着量, 光電変換効率と光捕集効率の泳動時間依存性	100
10.4.2	薄膜表面観察	101
10.4.3	色素増感型太陽電池の特性評価	101
10.5	まとめ	103
10.6	引用文献	103

<b>第 11 章 二種類の二酸化チタンを用いた電気泳動法による 粒子径傾斜薄膜の作製と評価</b> .....	105
11.1 はじめに .....	105
11.2 実験方法 .....	105
11.3 実験結果 .....	107
11.3.1 粒径傾斜薄膜断面 SEM 像 .....	107
11.3.2 膜厚－泳動時間特性 .....	107
11.3.3 粒径傾斜薄膜の膜構造，コロイド中の粒子挙動への理論推定 ....	108
11.3.4 粒径傾斜薄膜の光学特性，色素増感型太陽電池の特性評価 .....	117
11.4 まとめ .....	123
11.5 引用文献 .....	123
<b>第 12 章 電気泳動法による光散乱層および絶縁層の形成</b> .....	124
12.1 はじめに .....	124
12.2 実験方法 .....	124
12.3 実験結果および考察 .....	125
12.3.1 薄膜断面 SEM 像 .....	125
12.3.2 絶縁層への色素吸着について .....	126
12.3.3 光学特性および色素増感型太陽電池の特性評価 .....	128
12.3.4 絶縁層の光学特性，色素増感型太陽電池の特性評価 .....	130
12.4 まとめ .....	131
12.5 引用文献 .....	131
<b>第 13 章 結論</b> .....	132

## 謝 辞

## 業績一覧 (2009-2015)

## 記号表

記号	意味	単位
$E$	泳動電界	V/m
$a$ または $r$	粒子の半径	m
$Q$ または $q$	粒子の表面電荷	C
$\mu$	電気泳動移動度	$\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
$v$	粒子の速度	m/s
$z$	電位決定イオンのイオン価数	—
$n^+$	イオン密度	$\text{m}^{-3}$
$E$	電気素量	C
$\varepsilon_0$	真空の誘電率	F/m
$\varepsilon_r$	分散液の比誘電率	—
$k$	ボルツマン定数	—
$\zeta$	ゼータ電位または界面動電位	V
$\eta$	分散媒の粘性率	mPa·s
$\kappa$	Debye-Hückel パラメータ	$\text{m}^{-1}$
$1/\kappa$	Debye 長さまたは拡散電気二重層の厚さ	m
$f$	Henry 係数	—
$V_0$ または $V_0(t)$	電気泳動の電極間電圧	V
$V_1$ または $V_1(t)$	TiO <sub>2</sub> 分散液にかかる電圧	V
$V_2$ または $V_2(t)$	TiO <sub>2</sub> 薄膜にかかる電圧	V
$R_1(t)$	TiO <sub>2</sub> 分散液の電極間の抵抗	$\Omega$
$R_2(t)$	TiO <sub>2</sub> 薄膜の抵抗	$\Omega$
$I_0$	泳動電流	A
$t$	泳動時間	s
$S_0$	極板の面積	$\text{m}^2$
$\rho_1$	TiO <sub>2</sub> 薄膜の抵抗率	$\Omega\cdot\text{m}$
$\rho_2$	TiO <sub>2</sub> 分散液の抵抗率	$\Omega\cdot\text{m}$
$d_1(t)$	TiO <sub>2</sub> 薄膜の膜厚	m
$d_2(t)$	TiO <sub>2</sub> 分散液の電極の間隔	m
$R_{ep}$	薄膜成長速度	m/s
$K$	定数	$\text{m}/\text{A}\cdot\text{s}$
$T$	透過度	—
$I_a$	光強度 (入射前)	lx
$I_b$	光強度 (入射後)	lx

記号	意味	単位
$B$	吸光定数	—
$L$	光路長	m
$A$	吸光度	—
$S$	増感色素分子	—
$S^*$	励起した増感色素分子	—
$S^+$	電子を放出し酸化した増感色素分子	—
$J_{sc}$	短絡電流密度	A/m <sup>2</sup>
$V_{oc}$	開放電圧	V
$FF$	曲線因子	%
$\eta_n$ または PCE	光電変換効率	%
$P_{max}$	最大出力電力密度	W/m <sup>2</sup>
$C$	比例定数	—
$J_{ep}$	泳動電流密度	A/m <sup>2</sup>
$\sigma$	電気伝導度	S/m
$c_n$ または $n$	粒子個数密度	m <sup>-3</sup>
$\alpha$	吸光係数	m <sup>-1</sup>
$LHE$	光捕集効率	%
$V$	粒子体積	m <sup>3</sup>
$S$	粒子表面積	m <sup>2</sup>
$m$	コロイド中の分散質の質量	g
$PF$	粒子充填率	%

## 第 1 章 序論

本章では、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の特性ならびに応用分野、そして現在から将来にわたっての研究課題を述べた上で、本論文の研究目的を明らかにする。

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 酸化チタンの特性ならびにその応用分野

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は近紫外光( $\sim 400$  nm)を照射することで、有機物分解特性や光励起親水性を示すことから光触媒として注目され、防汚、殺菌などの用途へ応用され、その消費量は年々増加している<sup>[1]</sup>。また、 $\text{TiO}_2$ は次世代の太陽電池の一つとして注目されている色素増感型太陽電池(DSSCs)の負電極材料としても盛んに研究されており、光電変換効率を左右する一つの要因と考えられる<sup>[2-4]</sup>。現在主流の太陽電池であるシリコン型太陽電池は、製造方法により、単結晶、多結晶、アモルファスの 3 種類に分けられるが、いずれの製造工程においても高温・高真空を必要とするので大規模な製造装置が必要という欠点がある。一方、色素増感型太陽電池の材料となる  $\text{TiO}_2$  は資源的に制約が少なく、製造工程に高温・高真空を用いる必要がないという利点がある。またシリコン型太陽電池のように pn 接合を用いる必要がなく、 $\text{TiO}_2$  という安価な酸化物半導体を用いて製造することが可能なため、製造コストの低下が期待される。

#### 1.1.2 色素増感型太陽電池の実用化における課題

第 1 章 1.1 節で述べるように数ある太陽電池の中で色素増感太陽電池の位置づけは、対費用効果が高い点が挙げられる。また、単一の色素を用いた場合の理論変換効率においても 30 % と非常に高い特徴がある<sup>[5]</sup>。実用化における課題として、素子寿命の短さ、光電変換効率の低さ、実用量産における問題が挙げられる。

まず素子寿命の短さに関して、色素増感太陽電池は電子・正孔輸送層として電解質溶液を用いており湿式太陽電池とも呼ばれている。この電解質溶液を太陽電池素子内に完全に密封することが難しく、またヨウ素系の電解質溶液が現在主流であるが、腐食性が高く、可視光を吸収する性質がある等の問題点がある。そこで電解質の固体化が望まれているが、溶液型に比べて光電変換効率が低く、これを向上させることが課題になっている。

光電変換効率の低さに関して、現在主流となっている増感色素は N719 と呼ばれる Ru 系金属錯体色素であり、それを用いた色素増感太陽電池では 11 % を超える光電変換効率が報告されているが、理論変換効率に対して 3 分の 1 程度である。光電変換効率を向上させる要因として、 $\text{TiO}_2$  負電極においては入射光の負電極薄膜内部での光捕集の高効率化および生成した電子の高収集効率化、色素の吸着量の多さ、増感色素においては吸収帯域の拡大および  $\text{TiO}_2$  の伝導帯への電子注入の高効率化、電解質においてはキャリア輸送の円滑化などが挙げら

---

れ、TiO<sub>2</sub>負電極、増感色素、電解質との関係がセルの性能にとって重要となる<sup>[5,6]</sup>。

実用量産における問題に関して、TiO<sub>2</sub>は一般的に薄膜の形態で光触媒や色素増感太陽電池の負電極材料として応用されている。現在主流となっている製膜方法はスキージ法、スクリーン印刷法やスピコーティング法といった塗布法が挙げられる<sup>[2,6-9]</sup>。その特徴は、製造装置が非常に簡易化できることや製膜速度が速いことが挙げられる。このため、製造装置のコストを大幅に削減することができる。一方で、大面積に均一に製膜することが困難、厚膜化および膜厚制御が困難、平面基板以外への任意形状の基板への製膜が困難、構造制御が困難、高度な技術を要するなどの問題点があるため、品質が作製する人の能力に依存するところが多い。そのため、人の介入頻度が高くなり生産における律速段階となり大量生産に向いていないことに加えて、人件費の観点から製造コストが高くなると予想される。

現在、色素吸着過程においては、先に述べた塗布法により作製したTiO<sub>2</sub>負電極をアニーリング処理し、増感色素を分散させた溶液に1~3日ほど浸す。いわゆる浸漬法が主流となっている。これは濃度勾配による拡散が増感色素の移動の駆動力となっており、吸着時間が非常に長くなるという問題点があるため大量生産に向いていない。

### 1.1.3 色素増感型太陽電池の実用化に向けた本研究の意義・目的

数ある太陽電池の中で色素増感太陽電池の位置づけは対費用効果に優れていることであり、いかに光電変換効率の優れた色素増感太陽電池を安価に簡単に大量生産ができるかが今後実用に向けて実現すべき課題である。したがって、光電変換効率と製造コストの両方が考慮される必要がある。

製造コストにおいては原材料となるTiO<sub>2</sub>は地殻中に大量に存在することや顔料、光触媒といった多様な応用分野の広さから使用頻度が高い物質であるため工業的生産方法が確立されている。そのため非常に安価に手に入れることができる。また増感色素N719においても価格が近年著しく低下しているため、安価に手に入れることができる。したがって、製造コストを削減するためには製造過程におけるコストを削減することが重要になる。製造過程におけるコストの削減は大量生産性の確保と人件費の削減によって達成することができると考えられる。

そこで、本研究では製膜法として電気泳動法を用いている。その特徴は、製造装置のコストが安いこと、製膜速度が速いこと、膜厚制御が容易であること、大面積の基板への製膜が可能であること、高度な技術を必要としない点が挙げられる<sup>[10-25]</sup>。これはTiO<sub>2</sub>薄膜の大量生産をするにあたって求められる要素を満たしている。特に色素増感太陽電池は低照度下での光電変換効率に優れ屋内での利用が考えられ、インテリアとして用いられることが想定されているため、任意形状の基板に薄膜を形成する必要があるが、電気泳動法では簡単に実現することができる。一方で、導電性を有する基板上への製膜しかできないことや塗布法においても共通するが湿式プロセスのため乾燥時の収縮が発生し厚膜化

が困難な問題点がある。<sup>[10,11]</sup>

また、本研究では色素吸着過程においても電気泳動法を用いている。本方法では、色素吸着過程における増感色素の移動は濃度勾配による拡散に加えて電界による駆動力が存在するため、主流となっている色素吸着法である浸漬法と比較して短時間で色素吸着が可能になる。

したがって、色素増感太陽電池の製造過程に電気泳動法を組み込むことによって、実用的大量生産をすること、人件費を削減することを可能にし製造コストを大幅に削減することができると考えられる。

光電変換効率の改善において、本研究では、TiO<sub>2</sub>材料として分子鑄型法により合成されるアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子(平均粒子径：5 nm, TNP)を用いるが、一般的に光触媒や色素増感太陽電池の負電極材料として用いられる P25 粒子(平均粒子径：20 nm)と比較して粒子径が小さいため、比表面積が高く、透明度の高い薄膜が形成される<sup>[10-14,21,22,24,25]</sup>。さらに、粒子が一次元状に繋がり、粒子同士が原子レベルで接合される oriented attachment と呼ばれる機構を形成しているため、電子の拡散距離を比較的長くすることができる<sup>[26]</sup>。したがって、光触媒および色素増感太陽電池の負電極材料に適していると考えられる。しかしながら、ウェットプロセスである電気泳動法は膜の密度が低い場合、乾燥時の収縮が大きいため厚膜化が困難となる。これを解決するため分散媒中の粒子の挙動を明らかにし、製膜条件の最適化を行った。それを踏まえた上で、薄膜の構造制御による光捕集効率の改善に注目して、色素増感型太陽電池の光電変換効率の向上を目指した<sup>[25,27]</sup>。したがって、本論文は色素増感太陽電池の実用化および量産化に向けた要素技術として電気泳動現象を応用した製膜技術および色素吸着技術に関する研究成果をまとめたものである。

## 1.2 本論文の構成

本論文は、DSSC に一般的に用いられる TiO<sub>2</sub> 粒子(P25)および光電変換効率と比較的に高いとされる TiO<sub>2</sub> ナノ粒子について、薄膜作製および増感色素の吸着に電気泳動法を使用することを提案し、DSSC の光電変換効率の向上を目指して研究を行い、得られた成果を生かすことで DSSC の光電変換効率のさらなる向上、さらには量産性の大幅な向上の可能性を示したものである。

第1章では、本研究の背景、DSSC の実用化における研究課題について述べ、本研究の必要性について述べる。

第2章では、実験原理、本研究で用いる TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成方法、評価方法について述べている。

第3章では、クラックの少ない薄膜を堆積させる目的で電気泳動に用いられるコロイドの分散媒の選定について述べている。

第4章および第5章では、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の泳動速度が薄膜の膜質に及ぼす影響を調査した結果を述べている。本研究に用いられた TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は1次元状連鎖による自己組織化する性質を有しており、粒子同士の結晶界面の接合を促進させるためには、粒子の泳動速度を遅くして粒子同士の接合に要する時間的

---

余裕を持たせることにより達成可能であると推測された。これを元に、粒子速度の制御方法として第 4 章では、泳動電流密度、第 5 章では粒子濃度を種々変化させ、薄膜の作製および評価を行っている。

第 6 章では、コロイドの温度が TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の分散性に及ぼす影響を検証した結果を述べている。

第 7 章では、電気泳動法により増感色素吸着を行った結果を述べている。

第 8 章では、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を遠心分離により分級し、それぞれのクラスの粒子径の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いて、電気泳動法により薄膜を作製し評価を行った結果を述べている。

第 9 章では、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子で構成される薄膜の場合、製膜可能な膜厚上限値が約 1 μm と小さく、また可視光透過率係数が大きいため光捕集効率が低くなる問題点を指摘している。

第 10 章では、第 9 章で指摘した問題点を解決するため、粒子径が TiO<sub>2</sub> ナノ粒子より 4 倍程度大きく、電気泳動による堆積された膜厚の上限値が 5~10 倍程度大きい P25 粒子を骨格とする複合薄膜を作製している。

第 11 章では、第 10 章で述べた複合薄膜よりさらに光捕集効率を改善させるために、P25 粒子と TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 2 種類の粒子を用い、それらの混合比率が入射側から膜の深さ方向に連続的に変化することにより平均粒径が傾斜を有する薄膜を電気泳動法により作製している。また、平均粒径の傾斜の程度についての現象論的な理論を展開している。

第 12 章では、TiO<sub>2</sub> 薄膜と対向電極(正極)との接触を防ぎ、かつ光捕集効率も向上させるために、入射光の反射層および電氣的な絶縁層として機能する膜を粒径が大きい TiO<sub>2</sub> 粒子(平均粒径:約 1 μm)を用いて電気泳動により堆積させている。

第 13 章では、研究成果をまとめている。

### 1.3 引用文献

- [1] 野坂芳雄, 野坂篤子:「入門光触媒」, 東京図書 (2004).
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, Vol. 353 (1991) 737-740.
- [3] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.115 (1993) 6382-6390.
- [4] T. Miyasaka and Y. Kijitori, Electrodeposition and Low-Temperature Post-Treatment of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Films for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.151 (2004) A1767-1773.
- [5] 瀬川浩司, 内田聡;「色素増感太陽電池のモジュール化・材料開発・評

- 価技術」, 技術教育出版(有) (2010).
- [6] 堀内保, 藤沢潤一, 内田聡 ; 「色素増感太陽電池研究者のための色素データ集」, (株)エヌティー・エス (2008).
- [7] Y. Yamamoto, M. Kawaraya, H. Segawa, S. Uchida, J. Kano, F. Saito, K. Tsujimoto, T. Saito, S. Ito, 10% efficiency dye-sensitized solar cells using P25 TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrode prepared by a bead-milling method, *Chemistry Letters*, Vol.40 (2011) 1220-1222.
- [8] M. Wei, Y. Konishi, H. Zou, M. Yanagida, H. Sugihara, H. Arakawa, Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of mesoporous titanium dioxide, *J. Mater. Chem.*, Vol.16 (2006) 1287-1293.
- [9] N. Hitachi, S. Fujihara, Advantageous effect of macroporous TiO<sub>2</sub> particles on dye-sensitized solar cells, *Key Engineering Materials*, Vol.445 (2010) 78-81.
- [10] 山本邦雄, 渡邊聖彦, 吉門進三 : 「高分散コロイド溶液を用いた電気泳動法による酸化チタン薄膜の作製」, 電学論 A, Vol.126, No.3, pp.113-120 (2006).
- [11] 堺健司, 藤村憲司, 吉門進三 : 「色素増感型太陽電池の電気泳動法による TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製と色素吸着」, 電学論 A, Vol.128, No.4, pp.196-202 (2008).
- [12] 伊東一篤, 佐藤祐喜, 足立基齊, 吉門進三 : 「酸化チタンナノ粒子を用いた電気泳動法による酸化チタン薄膜の作製」, 電学論 A, Vol.129, No.9, pp.620-626 (2009).
- [13] K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, S. Yoshikado, Preparation of -thin films TiO<sub>2</sub>-nanoparticle usng of electrophoresis deposition method, *Key Engineering Materials*, Vol.421-422, pp.173-176 (2010).
- [14] K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, S. Yoshikado, Preparation of TiO<sub>2</sub>-nanoparticle-thin films by electrophoresis deposition, *Ceram. Trans.*, 214 (2010) 57-68.
- [15] T. Miyasaka, Y. Kijitori, Low-temperature fabrication of dye-sensitized plastic electrodes by electrophoretic preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> layers, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.151 (2004) A1767-A1773.
- [16] D. Matthews, A. Kay, M. Grätzel, Electrophoretically deposited titanium dioxide thin films for photovoltaic cells, *Au. J. Chem.*, Vol.47 (1994) 1869-1877.
- [17] K. Fujimura, S. Yoshikado, Preparation of TiO<sub>2</sub> thin film for dye sensitized solar cell deposited by electrophoresis method, *Key Engineering Materials*, Vol.248 (2003) 133-136.
- [18] O. Sakurada, M. Komaba, S. Obata, M. Hashiba, Y. Takahashi, Electrophoretic deposition on anodes from aqueous titania suspensions with titanate solution, *Key Engineering Materials*, Vol.412 (2009) 313-316.

- 
- [19] L. Grinis, S. Dor, A. Ofir, A. Zaban, Electrophoretic deposition and compression of titania nanoparticle films for dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Vol.198 (2008) 52-59.
- [20] S. Dor, S. Rühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis, A. Zaban, The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticle agglomerates, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.342 (1-3) (2009) 70-75.
- [21] K. Yamamoto, M. Watanabe, S. Yoshikado, Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films by electrophoresis deposition method in highly dispersed colloidal solution, *Key Engineering Materials*, Vol.388 (2009) 115-118.
- [22] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin film prepared by electrophoresis deposition, *Key Engineering Materials*, Vol.485 (2011) 165-178.
- [23] D. Hanaora, M. Michelazzib, P. Veronesib, C. Leonellib, M. Romagnolib, C. Sorrella, Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol.31 (2011) 1041-1047.
- [24] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [25] R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori, S. Yoshikado, Composite thin films prepared by electrophoresis using two types of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.122 (2014) 436-442.
- [26] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by 'Oriented Attachment' mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [27] Y. Saito, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, Morphology control of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films for performance of dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials&Solar Cells*, Vol.83 (2004) 1-13.

## 第2章 実験原理および実験方法

### 2.1 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子

TiO<sub>2</sub> は白色の無機化合物で、無害かつ安定であり、屈折率、誘電率、絶縁抵抗が極めて大きいという特徴がある<sup>[1]</sup>。TiO<sub>2</sub> の原料であるイルメナイト鉱が地球上に多数存在することから比較的安価であり、昔から主に顔料として広く用いられてきた。近年はその光触媒としての機能が注目され、防汚、殺菌、防曇、消臭、分解などの機能を有するコーティング材料として用途が拡大している。TiO<sub>2</sub> にはアナターゼ(Anatase)型、ルチル(Rutile)型、ブルッカイト(Brookite)型の3種類の結晶構造が存在する。低温相であるアナターゼ型の TiO<sub>2</sub> は優れた光触媒効果を示すことが知られている。アナターゼ型の TiO<sub>2</sub> のバンドギャップは約 3.2 eV であり、紫外線励起すると伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が生成される。表面に拡散してきた電子は空気中の酸素と反応して酸素ラジカルを生成し、それが有機物と衝突すると有機物を酸化する。アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> は、この光触媒の性質を利用して、色素増感型太陽電池の負電極材料として応用されている。

いくつかの反応で高活性を示す TiO<sub>2</sub> の超微粒子の市販品に P25(Evonik)がある。P25 は平均粒子径が約 20 nm であり、アナターゼ型とルチル型の TiO<sub>2</sub> がモル比 4:1 の割合で含まれている。このように二つの結晶相が含まれていることで各々単体の結晶の時よりも高い光触媒効果を示すとされている。一方、本研究で合成されるアナターゼ型の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は粒子径が約 5 - 15 nm 程度と P25 と比べると小さく、より表面積、密度の高い薄膜の作製が期待される。P25 と TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の形状の模式図を Fig.2.1 に示す。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子のもう一つの特徴として界面活性剤が形成する円筒状の分子集合体を鋳型として合成される。また加水分解および縮重合反応時の反応速度を遅くすることで、表面自由エネルギーが小さくなるように発現する熱力学推進力によって粒子と粒子が原子レベルで接合された一次元構造をとる。Fig.2.2 にその TEM 写真および SEM 写真を示す。これは oriented attachment 機構と呼ばれ、電子の拡散距離を比較的長くすることが可能であることと共に、網目状のクラスタを形成するため多孔質な薄膜の作製が期待される<sup>[2]</sup>。

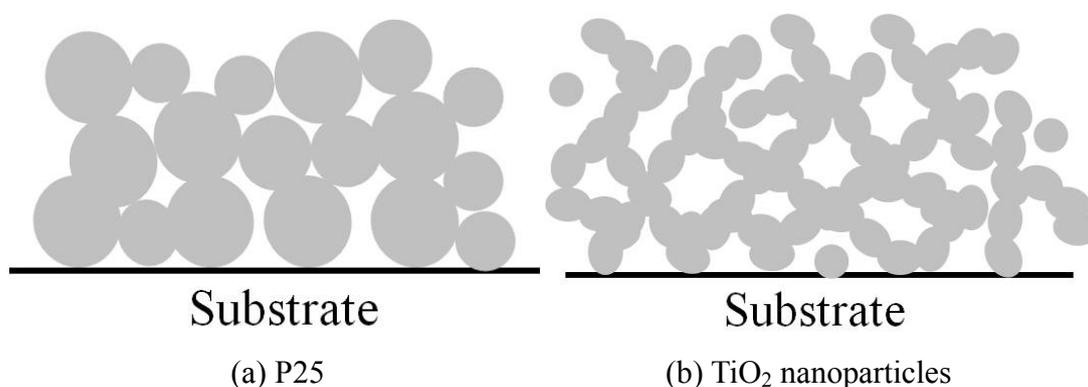


Fig. 2.1 Schematic drawing of (a) P25 and (b) TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

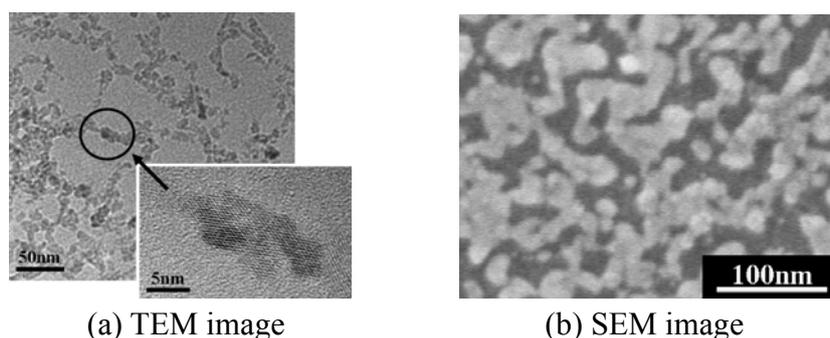


Fig. 2.2 (a) TEM image and (b) SEM image of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

### 2.1.1 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成方法

本研究で使用する TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は分子鑄型法を用いた加水分解によって合成される<sup>[2]</sup>。まずチタン酸アルコキシドとしてテトライソプロピオルトチタネート (TTIP) と加水分解反応速度を遅延させる目的でアセチルアセトン(acac)をモル比 1:1 で混合しこれを TTIP 溶液とした。アセチルアセトンを加えない場合、TTIP にイオン交換水を加えた時、瞬時に反応が始まるため粒子結晶成長が起こらない。そして分子鑄型を含む溶液として 0.1 M に調整したラウリルアミン塩酸塩 (LAHC) 溶液とモル比 4:1 で混合すると沈殿が生じる。恒温層中でマグネットスターラを用いて温度 40 °C 中で 3-5 日間攪拌することで沈殿物をすべて溶かして透明な溶液を得た。その後、温度 80 °C 中で 3 日間の時間をかけて加水分解及び重縮反応を進行させて固形物を得た<sup>[2]</sup>。その反応の様子を Fig.2.3 に示す。

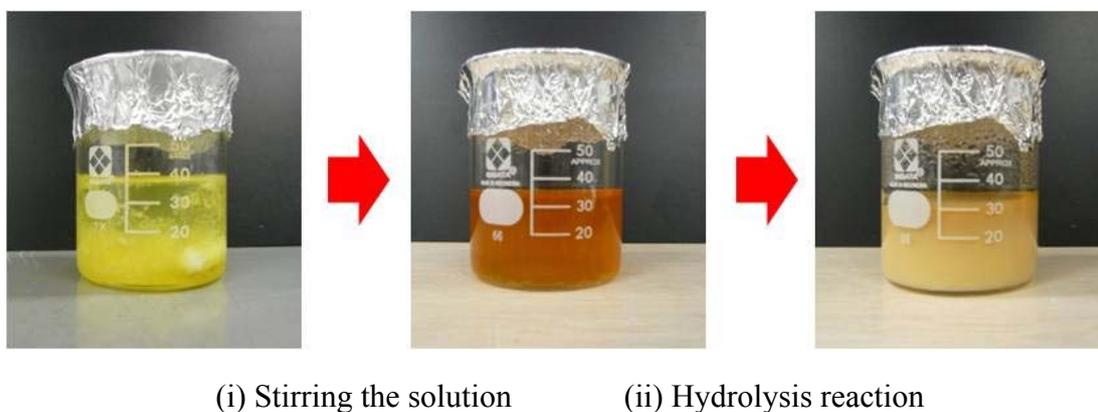


Fig. 2.3 Preparation flow of a method to synthesize TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

## 2.2 遠心分離

第2章 1.1 節で得られたゲル状固形物中には界面活性剤など不純物が含まれているため、純度の高い TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を得るには不純物を分離し取り除く必要がある。その方法として、液体中にある固体または液体の粒子を遠心力による沈降速度の差を利用して粒子径および密度の差により分離、分画することが可能な遠心分離を用いた。濾過による分離が困難な高粘度液体やコロイドに対して

も有効である。遠心分離に使用される装置である遠心機は筐体とその内部のローターとで形成される。試料容器として遠沈管が使用される。低回転域にはスイングローターを用い、高回転域ではアングルローターを用いるのが一般的である。スイングローターの場合、回転速度により遠心力ベクトルが変化するのに、遠沈管の向きを鉛直に保てるように振り子式の支点でアダプターを回転子に保持させるようになっている。アングルローターの場合、遠沈管はローター内に固定され保持される。いずれも、回転子の重量配分に偏りがあると高速回転時に振動が発生し危険なため、サンプルは重量配分に偏りが無いようセットする必要がある。

### 2.2.1 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の分離洗浄方法

合成されたゲル状固形物と洗浄溶液として2-プロパノールを体積比 1:1 で混合し、攪拌および超音波洗浄を行うことで分散させる。その溶液を遠沈管に封入し遠心分離(KUBOTA, 2-16P)により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分離沈殿させる。分離後、上澄み液を除去し再び 2-プロパノールを加えて分散させ再度 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分離沈殿させる。この操作を複数回繰り返すことにより TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分離洗浄させた。

## 2.2 透明導電ガラス

透明導電ガラス(TCO : Transparent Conductive Oxide)とは、可視光域での透過率が高く電気伝導度が良いという二つの性質を併せ持つ導電性薄膜を堆積させたガラスである。これらの性質により透明な電極として液晶表示素子やタッチパネルなどの光エレクトロニクスをはじめとする幅広い用途に用いられている。色素増感型太陽電池の負極の TiO<sub>2</sub> を堆積させる透明導電ガラスとしては、以下の ITO (Indium Tin Oxide)ガラスと FTO (Fluorine doped Tin Oxide)ガラスが一般的に用いられている。

ITO ガラスは、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に 5~10 %の Sn を添加した酸化物の導電膜を製膜したガラスである。ほかの導電性ガラスに比べ可視光域での透過率の高さ、抵抗率の低さが優れているため、液晶ディスプレイの透明電極などとして広く応用されている。

ITO の導電機構としては、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の O : 2p 軌道と In : 5s 軌道がそれぞれメインとなり価電子帯と伝導体を形成しているとされる。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は化学組成が崩れない程度に還元することで In<sub>2</sub>O<sub>2</sub> となり、この酸素空孔が 2 個の電子を放出するドナー準位を形成するため、室温で 10<sup>18</sup>~10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 程度のキャリア密度を有し、高い電導性を有するとされている。そのため大気中での焼成においては、この酸素空孔が酸化され、消滅することでキャリアの電子がほとんど消滅し抵抗値が増大するとされている。

これにより通常のデバイスとして高温を用いるプロセスに使用するには、Sn などの不純物のドーピングが必要不可欠となっている。Sn をドーピングすることにより、In の 3 価のイオンに 4 価の Sn が置き換わることで、Sn が 5s の電子をひとつ放

出し、ドナー準位を形成することで高い導電性を実現できている。また、光学的特性においては、 $\text{In}_2\text{O}_3$  のバンドギャップは 3.7 eV 以上であるため可視光域での吸収の影響を受けず、高い透明性が確保されている。通常の液晶ディスプレイに用いられる際には抵抗率の上昇が抑えられるよう Sn がドーピングされ、抵抗率の上昇が防止されている<sup>[7]</sup>。しかし色素増感型太陽電池の負電極として用いられる場合、 $\text{TiO}_2$  のアニーリング処理は一般的に焼成温度 450 °C 以上であり、この高温下では酸化により、抵抗率が上昇し、光電変換効率を低下させると知られている。一般的には焼成時の抵抗率の上昇を防ぐため、ITO ガラスに代わり FTO ガラスが用いられている。FTO ガラスは熱や酸に強く安定である反面、ITO ガラスに比べ抵抗率が高く、色素増感型太陽電池の光電変換効率を低下させているとされている<sup>[3,4]</sup>。

### 2.2.1 透明導電ガラス基板の切断および洗浄方法

透明導電性(Transparent Conductive Oxide : TCO)基板として、ITO ガラス基板(フルウチ化学,  $10 \Omega/\text{cm}^2$ )あるいは FTO ガラス基板(フルウチ化学,  $10 \Omega/\text{cm}^2$ )を用いた。TCO ガラス基板はダイヤモンドカッターを用いて  $2.0 \text{ cm} \times 3.3 \text{ cm}$  のサイズに切断した。切断した TCO ガラス基板をビーカーに入れ、洗浄液としてイオン交換水、セミコクリーン 56(フルウチ化学)、イオン交換水、アセトン、イオン交換水、イオン交換水、イオン交換水の順に超音波洗浄機(アイワ医科工業, AU-70C)を用いてそれぞれ 5 分間超音波照射することにより基板洗浄を行った。

## 2.3 増感色素

色素増感型太陽電池は  $\text{TiO}_2$  等の半導体微粒子電極に増感剤である色素を吸着させ、光励起された色素の電子移動(色素増感)を利用したものである。この太陽電池に用いる増感色素には、耐光性に優れ太陽光による劣化が少ないこと、毒性がなく環境負荷の少ないこと、そして太陽電池として大量に供給される場合を想定し、安価で安定な供給ができることなどがある。本研究では、安価で安全なエオシン Y(2',4',5',7'-Tet-rabromofluorescein disodium salt)および一般的な高性能の色素増感型太陽電池に用いられる Ru 金属錯体色素 N719(*Cis*-di(thiocyanate)bis(2,2'-bipyridyl-1,4,4'-di-carboxylate) - ruthenium (II) bis - tetra -

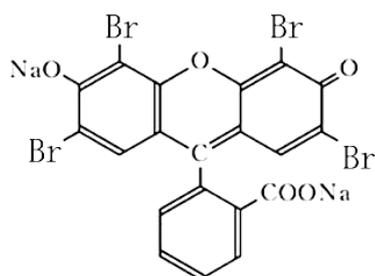


Fig. 2.4 Chemical structure of Eosin Y.

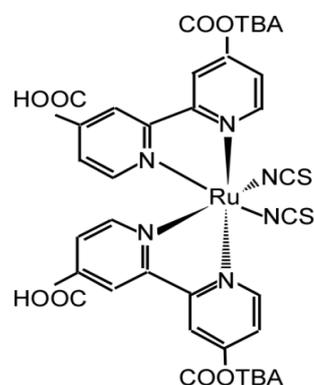


Fig. 2.5 Chemical structure of N719.

butylammonium)を用いて評価を行った。

エオシン Y は分子内にキサンテンの構造を持つ。その構造を Fig.2.4 に示す。エオシン Y は酸性染料であり、水に溶解しやすい。このキサンテン系色素は、非常に安価で入手が容易であるが、その反面で吸収波長域が狭く、耐久性も低いとされる<sup>[5]</sup>。

一方で、N719 は Fig.2.5 に示すような構造をとる。N719 を用いた色素増感型太陽電池では 11.2% の光電変換効率が達成されているという報告がある<sup>[6]</sup>。4 個のピリジル基が配位子として結合し、そのそれぞれに電子求引性置換基であるカルボキシル基 COOH が存在する。このカルボキシル基は、TiO<sub>2</sub> 薄膜表面と吸着することで、色素の固定および、電子移動の役割を担っており、アンカー基と呼ばれる。また、TBA (Tetra - Butyl - Ammonium) を 2 個のカルボキシル基に結合させる。増感色素 N719 が励起され放出した電子の TiO<sub>2</sub> への電子注入速度はサブフェムト秒オーダーであり、一方で、逆電子移動反応速度(低エネルギー電子による逆方向の移動)はマイクロ秒オーダーとなるため実質電子注入効率は 100% となり、光電変換効率を高めている<sup>[7]</sup>。

## 2.4 ゼータ電位

Fig.2.6 に Stern モデルのコロイド粒子の液体内部における電位分布を示す。吸着性対イオンの量(A:小, B:大)によって Stern 層での電位が変わり、電位分布の様子が大きく変化する。コロイド粒子が液体中を動くとき、粒子表面上に吸着した分子あるいはイオンが存在していて粒子と一体となって動く場合、これらは吸着分子(またはイオン)の層(Stern 層)の厚さが無視できなければ、この層の外縁から、液体は粒子に対して相対運動を開始すると考えられる。この外縁の面をすべり面と呼ぶ。このすべり面を無限遠点から見た電位がゼータ( $\zeta$ )電位である。Stern 層内には電荷が存在しないので、電位は直線的に変化し拡散層に続く。

粒子表面の帯電の一つの原因は表面の電荷が表面に存在する解離基に由来する場合である。例えばアルコール(R-OH) (R:アルキル基) の場合、

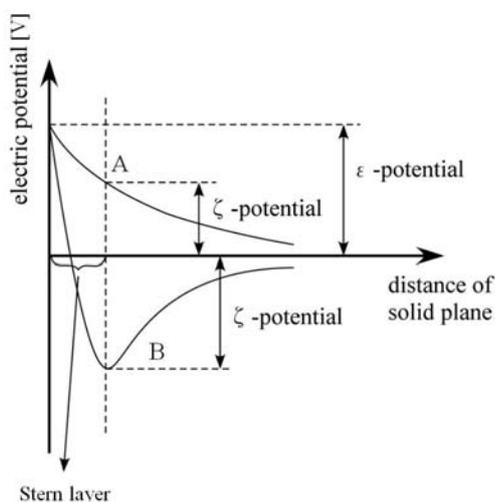


Fig. 2.6 Potential distribution on the particle surface in colloidal solution.



に解離する。この  $R-O^-$  あるいは  $H^+$  が粒子表面に吸着することにより粒子は帯電する。 $TiO_2$  粒子表面には  $H^+$  が吸着すると考えられる。もし粒子表面に  $N$  個の  $H^+$  があれば、この粒子は、総表面電荷量  $Q = eN$  に対応する表面電位をもつ。イオン吸着が起きる場合は、粒子のもつ電荷量は溶液中の吸着イオン濃度と吸着平衡定数に依存する。

全表面電荷  $Q$  で半径  $a$  の球形粒子が電界  $E$  から受けるクーロン力  $QE$  は、粒子に対する流体摩擦力  $6\pi\eta a v$  (ただし、 $\eta$  は分散媒の粘性率、 $v$  は粒子の速度) と釣り合うので、粒子の速度  $v$  は次式で表わされる。

$$v = \frac{QE}{6\pi\eta a} \quad (2.2)$$

コロイド粒子はそれだけで存在するのではなく、周囲のイオン雲(拡散電気二重層)とともに存在する。しかし(2.2)式は粒子の表面電荷と周囲の電荷による拡散電気二重層の存在が考慮されていない。Fig.2.7 に示すように、拡散電気二重層には粒子表面の電荷と反対符号の電荷をもつ対イオンが同数存在するのでこの部分にも外部電界からの力が働き、この力は粒子自身に働く力と逆向きなので粒子の泳動速度はその分遅くなる。これを遅延効果という。

粒子が正に帯電している場合、粒子表面周囲の電界は対イオン(水の場合は  $OH^-$ 、アルコールの場合は  $R-O^-$ ) を引き寄せ逆に副イオン(粒子表面に吸着していない  $H_3O^+$ (水の場合)あるいは  $H^+$ ) を遠ざける。このように粒子の表面電荷と対イオンの間にはクーロン引力、副イオンとの間にはクーロン斥力が働き、その結果対イオンと副イオンの分布が一様でなくなる。このように帯電粒子はその周囲に主として対イオンからなるイオン雲を引き連れている粒子表面の電荷と対イオンが電気二重層を形成する。これを拡散電気二重層と呼ぶ。イオン雲の広がり具合、つまり拡散電気二重層の厚さの程度は  $1/\kappa$  で表される。ここで  $\kappa$  は Debye パラメータと呼ばれ次式により求められる。

$$\kappa = \left( \frac{\sum n_i^+ z_i^2 e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

ここで  $n_i^+$ 、 $z_i$  は  $i$  番目のイオン種の密度、価数である。 $\epsilon_r$  は分散媒の比誘電率、

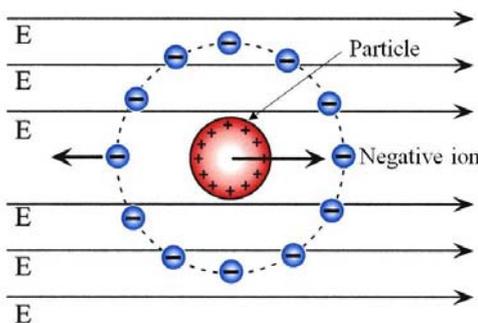


Fig. 2.7 Electrophoresis for  $\kappa a \ll 1$ .

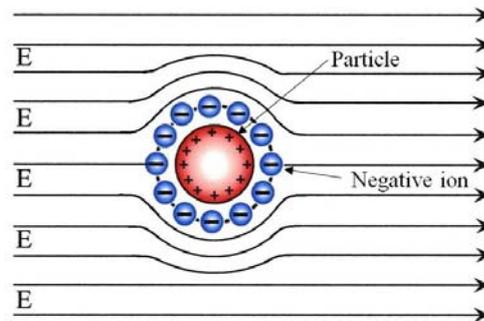


Fig. 2.8 Electrophoresis for  $\kappa a \gg 1$ .

$\epsilon_0$  は真空の誘電率,  $T$  は絶対温度,  $e$  は電気素量,  $k$  はボルツマン定数を表す。  
また, 電気的中性となる対称型電解質の場合は次式で表せられる。

$$\kappa = \left( \frac{2n^+ z^2 e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

ここで  $n^+$  にモル濃度  $c$  を用い, 25 °C の水溶液中に適用すると次式で近似できる。

$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z \sqrt{c} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (2.5)$$

電解質濃度が増加すると電気二重層の厚さは薄くなる<sup>[8,9]</sup>。

## 2.5 電気泳動法

粒子の半径  $a$  が拡散電気二重層の厚さに比べて大きい場合, すなわち  $\kappa a \gg 1$  のとき, 電気泳動移動度  $\mu$  と  $\zeta$  電位の間には Smoluchowski の式が成り立つ<sup>[8,9]</sup>。  
 $\kappa a \gg 1$  のとき Fig.2.8 に示すように, 電界が歪んで電界が粒子表面に平行になり, 電気二重層は平板電気二重層で近似される。すなわち粒子を大きな平板と考えることができる。この平板に電界  $E$  が加えられ, 粒子が速度  $v$  で動くとする。粒子が泳動されているとき粒子から見た液体の速さは, すべり面でゼロであり粒子から無限に離れた位置で  $-v$  の速度を持つことになる。Fig.2.9 のように平板上粒子の表面に垂直に  $x$  軸をとり平板上に原点をとる。領域  $x > 0$  が電解質溶液である。位置  $x$  と  $x + \Delta x$  に挟まれ, 単位体積の側面を持つ薄い液層に働く力を考える。この部分には電界からの力と粘性力が働く。この液層に含まれる電荷の総量は電荷密度  $\rho(x)$  とすると  $\rho(x)\Delta x$  であるから電界により液層に働く力は

$$\rho(x)\Delta x E \quad (2.6)$$

となる。一方, 粘性力は近似的に次の式で表される。

$$\eta \frac{d^2 v}{dx^2} \Delta x \quad (2.7)$$

この力が(2.6)式で示した電界から受ける力と釣り合うので次の式が得られる。

$$\eta \frac{d^2 v}{dx^2} + \rho(x)E = 0 \quad (2.8)$$

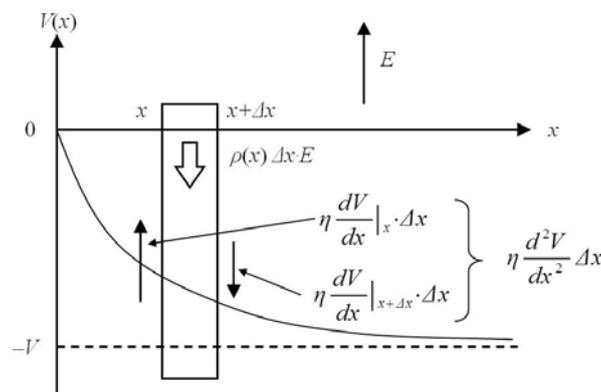


Fig. 2.9 Proof of Smoluchowski equation.

これは1次元の Navier-Stokes の式である。ここで、電荷密度  $\rho(x)$  は Poisson の式より粒子の表面電位を  $\psi(x)$  とすると

$$\rho(x) = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d^2 \psi(x)}{d^2 x} \quad (2.9)$$

となる。これより式(2.8)は以下の式で表わされる。

$$\eta \frac{d^2 v}{dx^2} = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \frac{d^2 \psi(x)}{d^2 x} \quad (2.10)$$

粒子表面から十分に離れると液体の速度は粒子の泳動速度  $v$  にマイナスをつけたものになり、そこでは速度勾配もゼロに近づくので

$$v(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} -v \quad (2.11)$$

$$\frac{dv}{dx} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0 \quad (2.12)$$

となる。更に電位に対する境界条件は  $\psi(0) = \psi_0$  である。また粒子表面から十分離れると電位はゼロに近づくから

$$\psi(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{d\psi}{dx} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0 \quad (2.14)$$

である。これらの境界条件をもとに(2.10)式を積分すると

$$\eta[v(x) + v] - \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi(x) E = 0 \quad (2.15)$$

が得られる。 $x = 0$  と置くと

$$v = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \psi_0 E \quad (2.16)$$

となる。したがって電気泳動移動度は

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \zeta \quad (2.17)$$

となる。ここで表面電位  $\psi_0$  を  $\zeta$  電位で置き換えている。この式を Smoluchowski の式という。

Smoluchowski の式は粒子の半径  $a$  が拡散電気二重層の厚さに比べて大きい場合、すなわち  $\kappa a \gg 1$  の時に対して適用される。一方で粒子の半径  $a$  が拡散電気二重層の厚さに比べて小さい場合、すなわち  $\kappa a \ll 1$  の時は Hückel の式が適用される。Hückel の式は、系の電位が、元の球対称の拡散電気二重層電位  $\psi$  と外部電界  $E$  の電位  $-Er$  ( $r$ : 球の中心からの距離) の単純な和で与えられるという仮定に基づいて導かれている。実際に粒子に働く力は4種類あり、電界による力  $F_1 = QE$  と液体からの Stokes 抵抗による力  $F_2 = -6\pi\eta a v$  に加えて拡散電気二重層に働く遅延効果による力  $F_3 = (4\pi\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta a - Q)E$  と拡散電気二重層の緩和効果による力  $F_4 = 0$  がある。それらの合力が0になる。すなわち

$$F_1 + F_2 + F_3 + F_4 = 0 \quad (2.18)$$

これを解くと

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \quad (2.19)$$

となる。

以上から  $\kappa a \gg 1$  のとき Smoluchowski の式,  $\kappa a \ll 1$  のとき Hückel の式が適用されるが, 両式で粒子の存在による外部電界の歪みと緩和効果が無視されているという問題点がある。Smoluchowski の式と Hückel の式を比べると因子 2/3 の違いがある。外部電界の歪みを考慮してこの両方の式を極限で与えるような一般式は Henry によって導かれ,  $\mu$  と  $\zeta$  電位の関係は次式で表される。(緩和効果は  $\zeta$  電位が低い場合無視できる)

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f(\kappa a) \quad (2.20)$$

これが Henry の式である。ここで  $f(\kappa a)$  は Henry 係数と呼ばれ

$$f(\kappa a) = \frac{2}{3} + \frac{(\kappa a)^2}{24} - \frac{5(\kappa a)^3}{72} - \frac{(\kappa a)^4}{144} + \frac{(\kappa a)^5}{144} + \left[ \frac{(\kappa a)^4}{12} - \frac{(\kappa a)^6}{144} \right] \exp(\kappa a) E_1(\kappa a) \quad (2.21)$$

と数値計算から求めた近似式で与えられる。ここで  $E_n(\kappa a)$  は  $n$  次の積分指数関数である。 $E_1(x)$  は次の近似式で計算される。 $0 \leq x \leq 1$  の場合

$$E_1(x) = -\ln x - 0.5772 + x - 0.2499x^2 + 0.0522x^3 - 0.0098x^4 + 0.0011x^5 \quad (2.22)$$

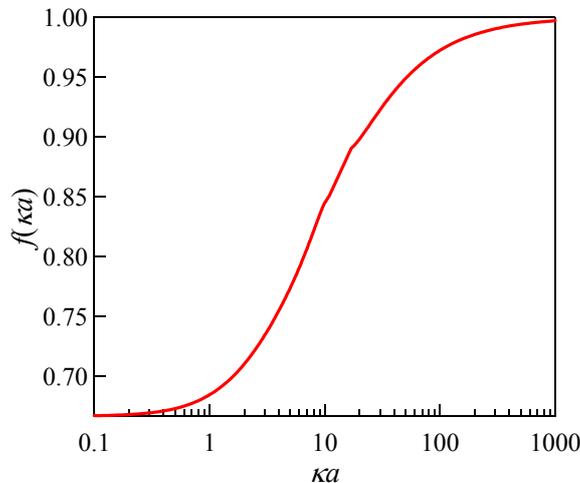


Fig. 2.10 Henry functions.

$1 \leq x \leq \infty$  の場合

$$\exp(x)E_1(x) = \frac{x^2 + 2.335x + 0.251}{x(x^2 + 3.331x + 1.682)} \quad (2.23)$$

となる。Henry 係数  $f(\kappa a)$  のグラフを Fig.2.10 に示す。

## 2.6 電気泳動中における極板間電圧—泳動時間特性

定電流電気泳動法による  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製装置の模式図を Fig.2.11 に示す。時間  $t$  における極板間の電圧  $V_0(t)$  は、極板における電気二重層による電圧降下を無視すると  $\text{TiO}_2$  薄膜にかかる電圧  $V_1(t)$  と  $\text{TiO}_2$  コロイドにかかる電圧  $V_2(t)$  に分圧されて、次式のようになる。

$$V_0(t) = V_1(t) + V_2(t) \quad (2.24)$$

ここで、極板間の距離に対して極板の面積が十分に大きく電界の端部効果を除外して考えると、極板間に発生する電界は極板平面に対して向きが垂直で電界強度が一様になるとみなせる。この場合、 $V_1(t)$  は  $\text{TiO}_2$  薄膜の抵抗  $R_1(t)$  と泳動電流(定電流)  $I_0$  の積で表され、 $V_2(t)$  は  $\text{TiO}_2$  コロイドの極板間の抵抗と泳動電流  $I_0$  の積で表され、それぞれ次式のようになる。

$$V_1(t) = R_1(t)I_0 = \frac{\rho_1}{S_0} d_1(t)I_0 \quad (2.25)$$

$$V_2(t) = R_2(t)I_0 = \frac{\rho_2}{S_0} d_2(t)I_0 \quad (2.26)$$

ただし、 $S_0$  は極板の面積、 $\rho_1$  は  $\text{TiO}_2$  薄膜の抵抗率、 $\rho_2$  は  $\text{TiO}_2$  コロイドの抵抗率、 $d_1(t)$  は  $\text{TiO}_2$  薄膜の膜厚、 $d_2(t)$  は  $\text{TiO}_2$  薄膜表面から対面する極板までの距離である。ここで  $d_1(t) \ll d_2(t)$  であるから、 $d_2(t)$  は時間的に変化しないと考えるよい。また、 $\text{TiO}_2$  コロイドの抵抗は薄膜堆積中に変化しないものとする。したがって  $V_2(t)$  は時間に依存しない。以上より  $V_0(t)$  は次式で表される。

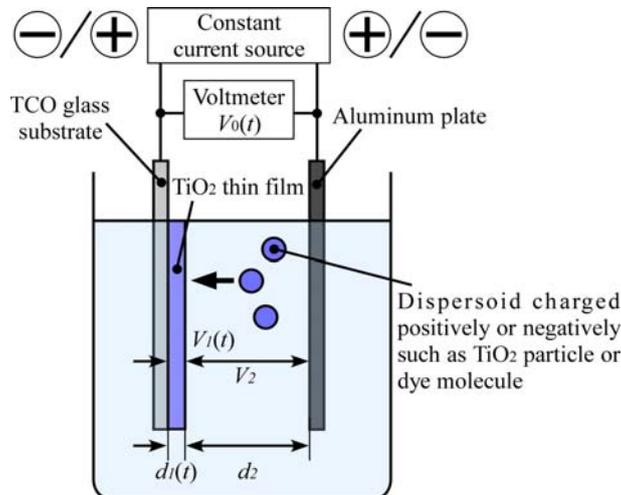


Fig. 2.11 Schematic drawing for the constant current electrophoresis method.

$$V_0(t) = R_1(t)I_0 + R_2(t)I_0 = \frac{\rho_1}{S_0}d_1(t)I_0 + \frac{\rho_2}{S_0}d_2I_0 \quad (2.27)$$

さらに定電流の場合、極板に到達する  $\text{TiO}_2$  粒子の数が時間的に一定であるから、 $d_1(t)$ は泳動時間  $t$  に比例すると考えられる。 $V_2(t)$ は時間的に依存しないので  $\text{TiO}_2$  薄膜の成長速度  $R_{ep}$  も時間に依存しないと考えてもよい。したがって、 $d_1(t)$ は次式で表される。

$$d_1(t) = R_{ep}t = KI_0t \quad (2.28)$$

ただし  $K$  は定数である。(2.27), (2.28)式より  $V_0(t)$ は次式のようにになる。

$$V_0(t) = R_1I_0 + R_2(t)I_0 = \frac{\rho_1}{S_0}KI_0^2t_0 + \frac{\rho_2}{S_0}d_2I_0 \quad (2.29)$$

(2.27)式より  $V_0(t)$ は  $t=0$  で電圧値  $\rho_2d_2I_0/S_0$ を示した後、泳動時間  $t$  に比例して増加する。また、(2.26)式より  $d_1(t)$ は、泳動電流  $I_0$  に比例し、また時間  $t$  にも比例するので、 $I_0$  あるいは  $t$  を適宜選択することによって  $\text{TiO}_2$  薄膜の膜厚制御が可能であることが分かる。実際には  $V_0(t)$ に極板表面の電気二重層の電位差  $V_{d2}(t)$  が加わるので次式のようになる<sup>[10]</sup>。

$$V_0(t) = \frac{\rho_1}{S_0}KI_0^2t + \frac{\rho_2}{S_0}d_2I_0 + V_{d2}(t) \quad (2.30)$$

## 2.7 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡(AFM)は走査型プローブ顕微鏡(SPM)の一種で、試料と走査プローブ間に働く原子間力を検知しフィードバックすることで画像を得ることができる。その特徴として測定試料の導電性の如何を問わず測定可能な点が挙げられる。これより現在 SPM を凌ぐ頻度で利用されている。本研究で用いる

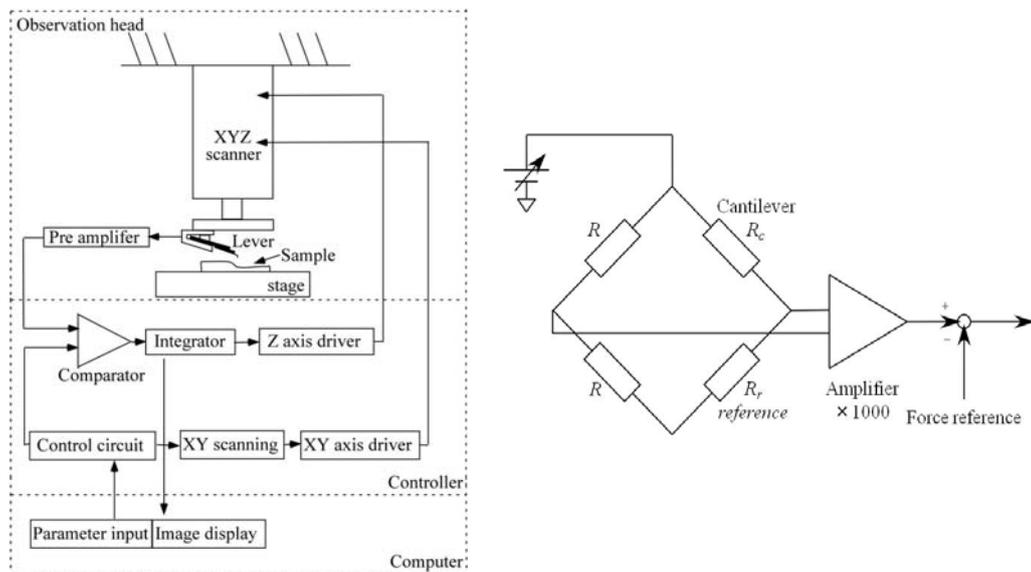


Fig. 2.12 Device configuration diagram for Atomic Force Microscope.

AFM(Nanopics2100, SII)の装置構成図を Fig.2.12 に示す。この AFM 装置にはコンタクトモードとダンピングモードがあり、コンタクトモードの場合、試料表面とカンチレバー間の斥力を検知し、ダンピングモードの場合試料表面の引力、斥力、吸着層等によるカンチレバーの振幅減衰を検知している。フィードバック回路として、ホイートストンブリッジの回路が用いられている。カンチレバーには微小変位を検知するためのピエゾ抵抗体を有し、走査時に生じた微小変位がブリッジ回路のバランスを崩し電圧が変動する。この電圧変動を距離換算したデータに基づいて凹凸情報として画像化している。

## 2.8 表面形状測定装置

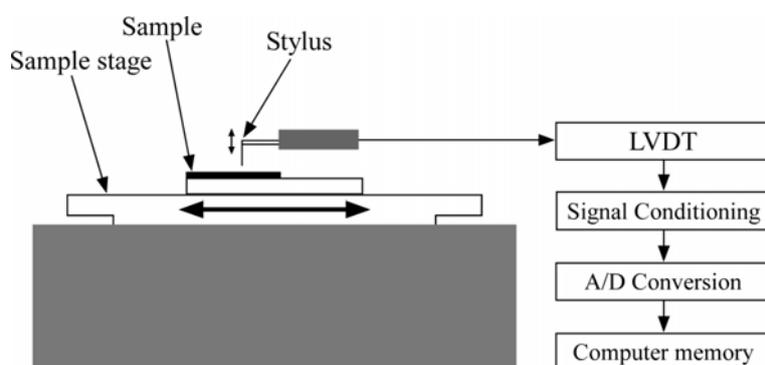


Fig. 2.13 Device configuration diagram for the profilometer.

本研究では、薄膜の膜厚測定ツールとして表面形状測定装置(Dektak150)を用いた。触針式の膜厚段差計で 10 nm 未満の段差を測定することが可能である。装置構成図を Fig.2.13 に示す。その原理は、ダイヤモンドの触針の下で、サンプルを載せた精密な基準表面のサンプルステージを直線的に移動させることによりデータを得る。試料表面上での凹凸の変化は触針の垂直方向に交換され、差動トランスにより検出される。検出された信号は、積算型の AD コンバータによってアナログからデジタルに変換される。デジタル化された信号は、水平調整、拡大等のデータ処理を行うことで表面状態を画像化している。

## 2.9 分光光度計

TiO<sub>2</sub> 薄膜を光触媒として用いる場合、粒子の内部および裏面まで照射光が透過して電子・正孔の生成と光触媒作用を起こさせるため、透明性の高い薄膜を作製することが求められている。薄膜の透明性を評価するために分光光度計による透過率測定を行う。分光光度計の内部構成図を Fig.2.14 に示す。分光光度計の光源は連続光を発するものが用いられ、可視部測定用にはタングステンランプ (W1 lamp), 紫外部測定用には重水素放電管(D2 lamp)が用いられ、それぞれ波長領域により使用するランプを切り換えるようになっている。分光部は光源から発せられる連続光から単色光を取り出す働きをするもので、入出射スリットと分光素子から構成される。分光素子にはプリズム、回折格子が用いられる。プ

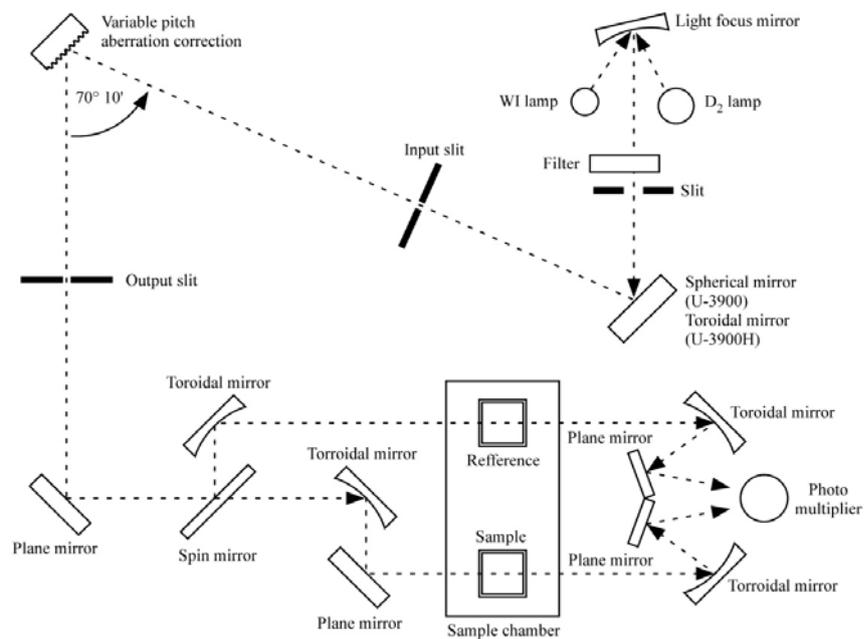


Fig. 2.14 Device configuration diagram of the spectrometer.

リズムは水晶などからつくられ、波長の屈折率の違いにより分光する。回折格子は表面に 600–1200 本/mm の細かい溝を切ったもので、表面の回折現象によって分光する<sup>[12,13,14]</sup>。

検出部は試料を透過した光を検出する部分で、光信号を電気信号に変換する。フォトセルやフォトマルなどが用いられる。セルに入射する光強度を  $I_a$ 、セルを通過した光の強度を  $I_b$  とすると、透過度  $T$  は  $I_b/I_a$  になる。光が通過するセル内の厚さ(光路長)を  $L$ 、目的物質の濃度を  $C(\text{mol/l})$ 、物質固有の吸光定数を  $\beta$  とすると透過度  $T$  は

$$T = \frac{I_b}{I_a} = 10^{-\beta CL} \quad (2.31)$$

となる。また吸光度  $A$  は

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \beta CL \quad (2.32)$$

であり吸光定数、モル濃度、光路長に比例することが分かる。この関係を Lambert-Beer の法則という。(2.31)式の関係を用いることで吸光度の測定により溶液の定量分析が可能となる。なお、溶液の測定には、溶媒の吸収が影響するので、これを除くために同じ入射光で溶媒と溶液の透過光の強度  $I_{solv}$  と  $I_{sol}$  求め、次式により溶液の透過度を求める。

$$T = \frac{I_{sol}}{I_{solv}} \quad (2.33)$$

そのため、実際の分光光度計での測定では、対照セル側には、溶液セルの中に溶媒のみを入れておく必要がある。また、測定開始時のベースラインの測定の際には、試料セルと対照セルの両方に溶媒のみを入れ、ベースラインを測定

する。ベースラインの測定により、セルや溶媒による反射や吸収の影響を補正することができる。

## 2.10 積分球測定法

懸濁試料の透過率を分光光度計により正確に測定する場合、入射光  $I_0$  は、懸濁試料により反射光強度  $I_g$  と、懸濁試料で粒子に当たらず平行に出る光強度  $I_p$ 、および粒子で散乱した光  $I_d$  になる。ここで、懸濁試料で反射した光強度  $I_d$  は検出されないため、透過度  $T$  は透明度の高い試料と比較して測定上低下する。

$$T = \frac{I_p + fI_d}{I_0} \quad (2.34)$$

ただし、 $f$  は係数で  $f < 1$  である。

そこで、積分球(Integrating sphere)を用いることで、散乱光の影響を含めた透過率(拡散透過率)を測定できる。積分球の構造を Fig.2.15 に示す<sup>[27]</sup>。積分球の内部は反射率のよい硫酸バリウムでコーティングされた球体となっており、積分球に入射した光は球の内部で反射を繰り返し、最後に検出器用の穴に入射する。こうして、試料による散乱光の影響も含めて測定することで、懸濁試料の透過率を正確に分光測定ができる<sup>[13]</sup>。

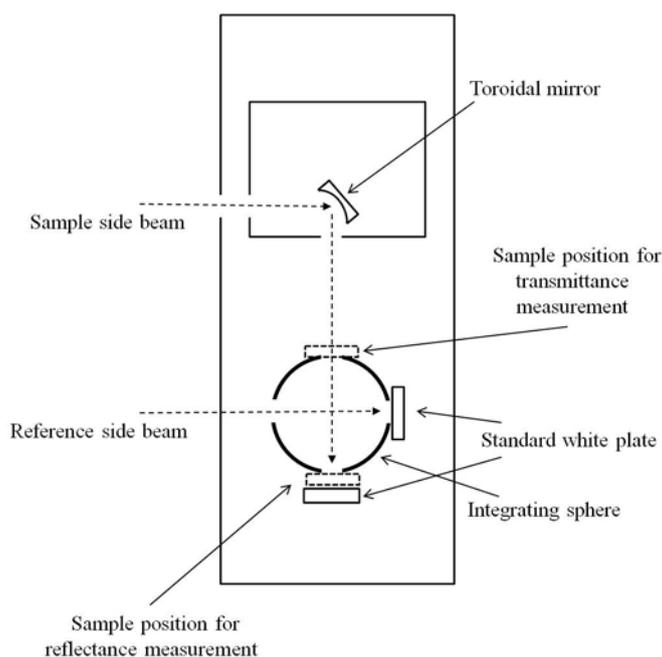


Fig. 2.15 Device configuration diagram of the integrating sphere.

## 2.11 色素吸着量の測定方法

比色分析により、 $\text{TiO}_2$  薄膜に吸着している色素の吸着量を測定した。0.1 M に調整した NaOH 水溶液中に増感色素が吸着した  $\text{TiO}_2$  薄膜を浸し、加水分解を起

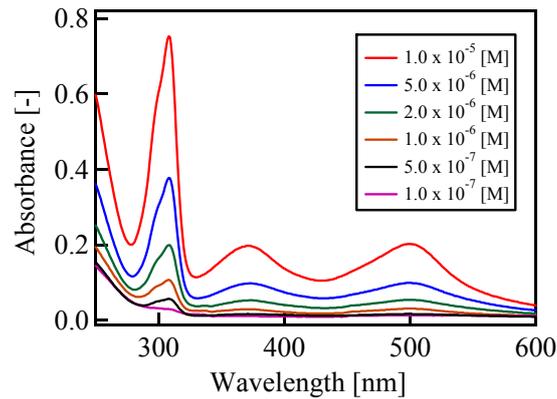


Fig. 2.16 UV-Vis absorbance spectra of N719 in 0.1 M NaOH aqueous solution.

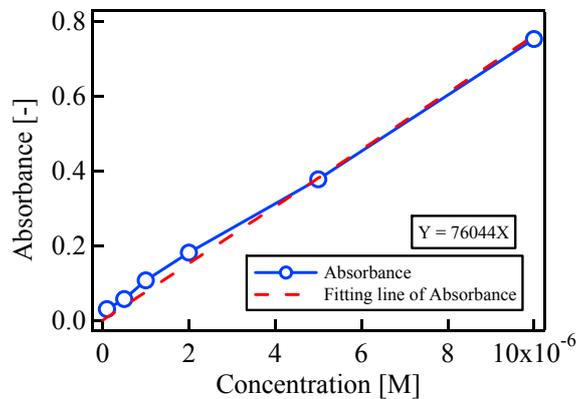


Fig. 2.17 Calibration curve N719 in 0.1 M NaOH aqueous solution.

こすことで、 $\text{TiO}_2$  薄膜に結合している色素を脱離させ、 $\text{NaOH}$  水溶液中に増感色素を溶出させた。その溶液を分光光度計の溶液測定用のセルに入れ、吸光度の波長依存性を測定した。N719 は  $\text{NaOH}$  水溶液中では 308 nm 付近に吸光度の最大ピーク（吸収極大波長）を有する。

定量評価を行うため、 $\text{NaOH}$  水溶液中の N719 の濃度を変化させ、吸光度が最大になる 308 nm 付近での吸光度を測定し、濃度と吸光度の関係を表す検量線を作製した。吸光度のスペクトルの変化を Fig.2.16 に、検量線を Fig.2.17 に示す。この得られた検量線を用いて、 $\text{TiO}_2$  薄膜から脱離させた N719 を含む  $\text{NaOH}$  水溶液の吸光度から、N719 の溶液濃度を検量線により求め、そこから  $\text{TiO}_2$  薄膜中の N719 の吸着量を算出した。

## 2.12 色素増感型太陽電池

色素増感型太陽電池は、自然模倣型の発電機構で動作する<sup>[15]</sup>。これは、植物が行っている光合成においてクロロフィルが光を吸収し、それを電子に変換し放出するという機構と同様である。色素が光を吸収し電子が色素から飛び出してそれが  $\text{TiO}_2$  薄膜に注入され、負荷を通して対極に移動するという発電機構が色素増感型太陽電池の特徴である。負電極を構成する  $\text{TiO}_2$  は表面に水酸基を持ち、色素はカルボン酸を持っているためにカルボン酸と水酸基の化学結合、即ちエステル結合で色素が  $\text{TiO}_2$  に固定される。

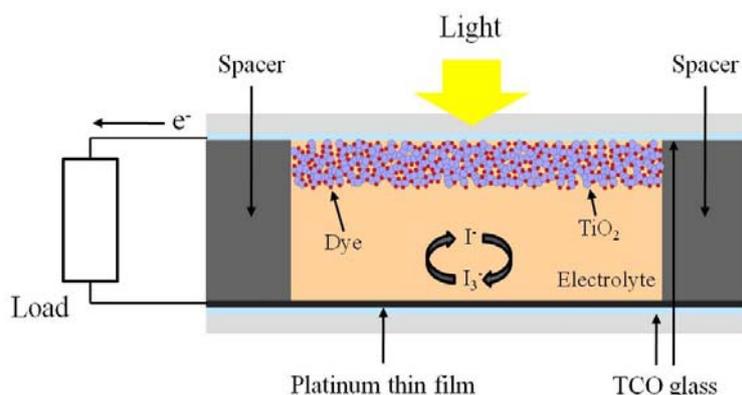


Fig. 2.18 Device structure of the dye-sensitized solar cells.

色素増感型太陽電池とシリコン型太陽電池を比較すると、シリコン型太陽電池は原料のケイ素を熔融還元して金属シリコンにする工程で大量のエネルギーを消費し、またアモルファス太陽電池でもプラズマ放電でシリコンを基板に蒸着するのに大規模な設備が必要といった難点がある。さらに高純度なシリコンの製造工程において、高温・高真空が必要なため製造コストが高くなる。一方、色素増感型太陽電池は、pn接合を用いず、TiO<sub>2</sub>という安価な酸化物半導体を用いて作製でき、製造工程で高温・高真空を必要としないので高価な製造装置も不要である。また、電子正孔対が生成されても、再結合により元に戻るものがあるシリコン型太陽電池とは異なり、電極材料中の再結合中心による特性劣化がないので、超高純度の材料を必要としないという利点がある。しかし、色素や電解質溶液に用いる有機材料の封入法や、電池としての耐久性における信頼性や安定性に欠けるために、これらを確保することが実用化に向けての重要な課題となっている。

Fig.2.18 に色素増感型太陽電池の構造図を示す<sup>[15]</sup>。2枚の導電性ガラス基板(TCOガラス基板)を重ね合わせたシンプルな構造となっている。TCOガラス基板の導電面にTiO<sub>2</sub>粒子を堆積させ、自然乾燥後、大気中にて電気炉で焼成したTiO<sub>2</sub>薄膜に色素を吸着させたものが負電極として使用される。TiO<sub>2</sub>は光触媒として働き、色素を酸化させて電子を動きやすくする。また、色素には光エネルギー照射により励起したエネルギー準位がTiO<sub>2</sub>よりも高い物質が選ばれる。正極にはTCOガラス基板の導電面に触媒である白金を蒸着したものが用いられる。白金等の触媒を蒸着することにより負極から正極へ流れてきた電子が電解質液に注入されやすくなる。両電極間には電解質溶液としてヨウ素系電解質溶液が満たされている。

Fig.2.19 に色素増感型太陽電池のエネルギーダイアグラムを示す<sup>[14,15]</sup>。TiO<sub>2</sub>微粒子が堆積しているTCO基板側から太陽光などの光が照射される。照射された光が色素(S)に照射されると、色素は励起されてS\*になり、S\*からTiO<sub>2</sub>の伝導帯に電子が注入され、色素は酸化される。すなわち



である。電子はe<sup>-</sup>はTCO導電膜から負荷を通り、白金等の触媒が蒸着されてい

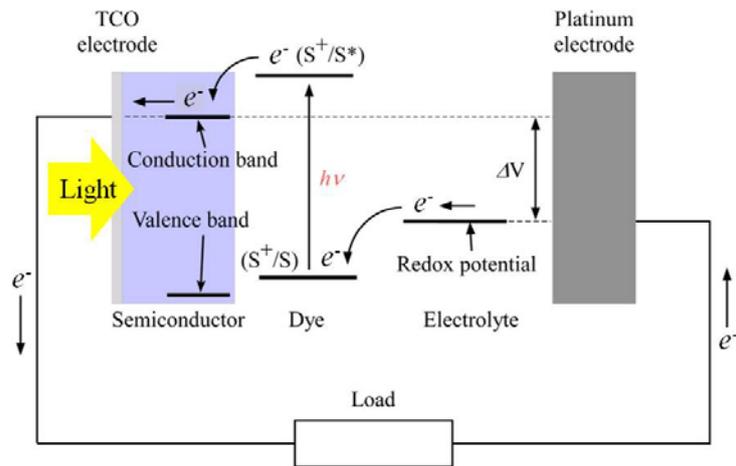
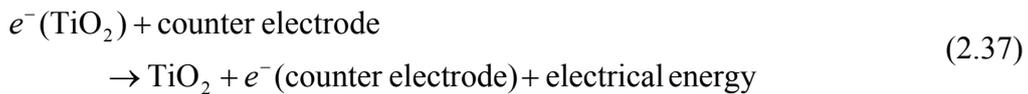
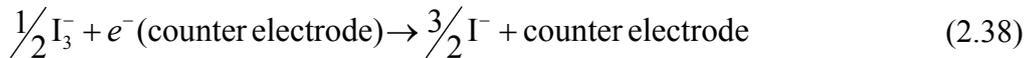


Fig. 2.19 Energy diagram of the dye-sensitized solar cells.

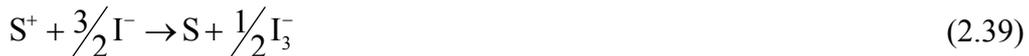
る対極へ流れ，エネルギー準位の差より電気的エネルギー $qV$ が発生する。すなわち



となる。対極に移動した電子は，次の反応式により電極で電解質溶液内のヨウ素の酸化体( $\text{I}_3^-$ )と反応し， $\text{I}_3^-$ は還元体( $\text{I}^-$ )になる。すなわち



となる。 $\text{I}^-$ は次の反応式により酸化された色素と反応して，色素を基底状態に戻し， $\text{I}^-$ 自身は $\text{I}_3^-$ に戻る。



このように(2.35)式から(2.39)式が循環するプロセスによって，太陽電池として動作する。しかし，色素から放出される電子の内，次に示す式の反応により負荷を流れずに直接 $\text{I}_3^-$ と反応して $\text{I}^-$ に変化させるものもある。



この電子の流れは負荷を通らないので変換損失となり，光电変換効率を下げる要因の一つとなる。したがって，内部抵抗，接触抵抗を低くする方法により，極力この反応を減少させる必要がある。

太陽電池の公称効率 $\eta_n$ はAM1.5,  $100 \text{ mW/cm}^2$ の入射光条件のもとで測定された開放電圧を $V_{oc}$ ，短絡電流密度を $J_{sc}$ とすると

$$\eta_n = V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF \quad [\%] \quad (2.41)$$

となる。ここで $FF$ はフィルファクタと呼ばれ，太陽電池の性能を評価する重要な指数であり，最大出力点の電圧および電流をそれぞれ $V_{max}$ ， $J_{max}$ とすると

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (2.42)$$

で表される。

### 2.12.1 色素増感型太陽電池の作製手順および特性評価方法

色素増感太陽電池の組み立ては Fig.2.20 に示されるように、色素を吸着させた薄膜上に、熱融着フィルムである Himilan(デュポン-三井, Polychemicals)をスペーサとしてのせ、くり抜いた部分に電解液を注入した。そして白金をスパッタした TCO ガラス電極を向かい合わせるように重ね合わせバインダークリップで二枚の電極を固定した。シーリングする場合は、ホットプレス(アズワン, HHP-2D)を用いて 95 °C で基板同士を Himilan で熱圧着し、超音波穿孔機 (SHINODA, SOM-121)を用いて電解液注入口を形成した正極側からシリンジを用いて電解液を注入し、注入口をカプトンテープで封止した。なお、触媒である白金は容量結合型平行平板型マグネトロンスパッタリング装置 (アネルバ, SRF-210B) に RF 電源 (東京ハイパワー, RF-500) を組み合わせた RF マグネトロンスパッタリング装置を用い、TCO ガラス基板の導電面側に製膜した。製膜条件として基板の温度を 25 °C, スパッタ時間を 1 min, スパッタガスを Ar, 放

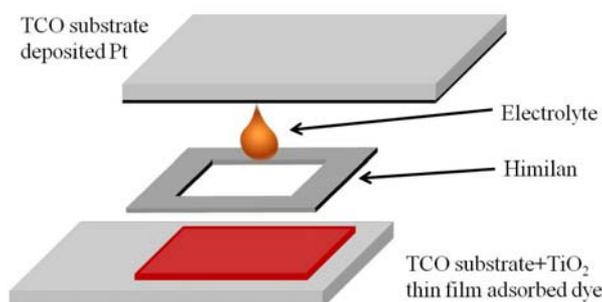


Fig. 2.20 Schematic drawing of setup for dye-sensitized solar cells.

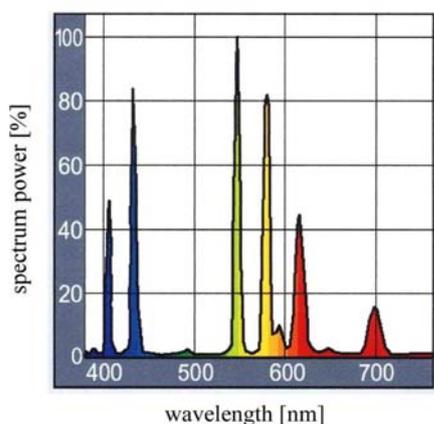


Fig. 2.21 Spectra of mercury fluorescent lamp.

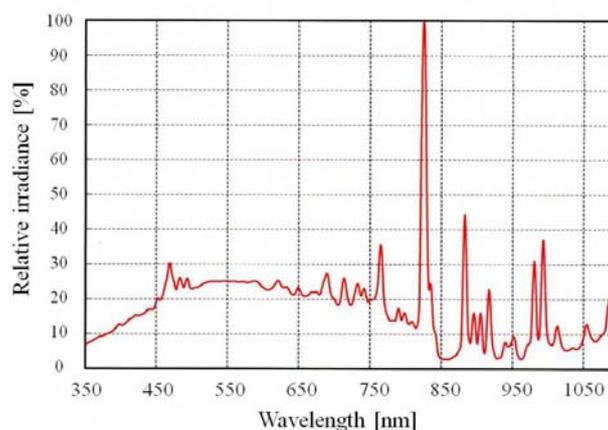


Fig. 2.22 Emittance spectra of solar simulator.

電時圧力を 0.6 Pa とした。

光源として蛍光水銀灯(National, HRF200X)または標準光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いた。その照射スペクトルをそれぞれ Fig.2.21 と Fig.2.22 に示し、照射電力はそれぞれ 50 mW/cm<sup>2</sup>, 100 mW/cm<sup>2</sup>(AM1.5)として用いた。TiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積させた TCO ガラス基板側から光を照射した。色素増感太陽電池と可変抵抗を接続し、抵抗を変化させた時に発生する電流および電圧を測定することで電流密度-電圧(*J-I*)特性を得ることができる。

## 2.13 引用文献

- [1] 野坂芳雄, 野坂篤子:「入門光触媒」, 東京図書 (2004).
- [2] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by ‘Oriented Attachment’ mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [3] 日本学術振興会;「透明導電膜の技術(改訂2版)」, ㈱オーム社 (2006).
- [4] 後藤謙次, 川島卓也, 田辺信夫;「透明導電ガラス」, フジクラ技報 (2004).
- [5] 堀内保, 藤沢潤一, 内田聡;「色素増感太陽電池研究者のための色素データ集」, ㈱エヌティー・エス (2008).
- [6] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.115 (1993) 6382-6390.
- [7] 瀬川浩司, 内田聡;「色素増感太陽電池のモジュール化・材料開発・評価技術」, 技術教育出版(有) (2010).
- [8] 社団法人 日本化学会;「コロイド化学 I -基礎および分散・吸着」, ㈱東京化学同人, p.166-178 (1998).
- [9] 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行:「ゼータ電位・微粒子界面の物理化学」, サイエンティスト社 (1995).
- [10] 堺健司, 藤村憲司, 吉門進三:「色素増感型太陽電池の電気泳動法による TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製と色素吸着」, 電学論 A, Vol.128, No.4, pp.196-202 (2008).
- [11] 吉田 隆;「太陽光発電システムの最新技術開発動向」, ㈱エヌ・ティー・エス(2001).
- [12] 山本勇麓;「比色分析, 増補版」, 共立出版(株)(1975).
- [13] 小川 雅彌;「機器分析のてびき(1)」, 化学同人(株) (1996).
- [14] (社)日本分光学会;「可視・紫外分光法」, (株) 講談社 (2009).
- [15] 吉田 隆;「太陽光発電システムの最新技術開発動向」, ㈱エヌ・ティー・エス (2001).

## 第 3 章 電気泳動法による酸化チタンナノ粒子の分散媒中の挙動評価

### 3.1 はじめに

電気泳動法によりクラックがない透明性の高い薄膜をする上で、分散媒中の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の分散状態あるいは分散安定性が重要になる。分散状態を知る上でコロイド粒子の表面電位である界面動電電位(ζ 電位)が一つの指標となる。また電気泳動による粒子集積過程は、粒子の輸送過程、電荷中和過程、付着過程に分けられるが、密度が高く透明度の高い薄膜を形成させる場合、輸送過程においてはコロイド中の粒子の分散性の高さすなわちζ電位の高さが重要になる。そして、電荷中和過程においては粒子の電子伝導性に加えて粒子の密着性つまりネッキングの強さが重要となる。一方で、粒子付着過程においてはζ電位が高い場合、粒子間反発力により粒子間距離が長くなるため薄膜の付着力が低下することも考えられる。ところで、ζ電位は分散媒の粘性係数あるいは比誘電率によって決定される。そこで本章では様々な分散媒中で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を泳動することで、コロイド中での TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の挙動を評価した。また薄膜の膜構造への影響を調査したので、その報告を行う<sup>[1]</sup>。

### 3.2 実験方法

第2章1.1節に示した方法でTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を合成し、遠心分離機を用いて10,000 rpmで分離し回収した<sup>[2]</sup>。得られたTiO<sub>2</sub>ナノ粒子0.38 gを分散媒60 cm<sup>3</sup>に加え、マグネットスターラ(Pasolina, MINI STIRRER TR-100)により5分間攪拌した。電気泳動でTiO<sub>2</sub>微粒子が極板に付着する際、コロイド中に溶け込んでいる気体によりその付着が妨げられる可能性があるため超音波洗浄による脱気を5分間行った。脱気が終わった後、再度スターラで5分間攪拌することで、TiO<sub>2</sub>コロイドの分散処理を終えた。分散媒として異なった粘性係数および比誘電率を持つアセトン、イオン交換水(抵抗率約10 MΩcm, pH6~7)、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノールを用いた。なお、比較のため一般的に用いられているP25粒子を水に分散させたコロイドも用意した。極板は陰極にITOガラス基板(フルウチ化学, 10 Ω/cm<sup>2</sup>)、陽極にアルミニウム板(純度:99.99%)を用いた。ITOガラス基板とアルミニウム板を平行にして、基板面が液面に垂直になるようにTiO<sub>2</sub>コロイド中に挿入した。極板間に定電流を流している間、TiO<sub>2</sub>微粒子はドリフト運動によりITO基板に付着し続け、TiO<sub>2</sub>薄膜が形成される。第2章6節で述べたように電気泳動において泳動電流密度と泳動時間を適宜選択することで所望の膜厚のTiO<sub>2</sub>薄膜が製膜可能となる。極板間隔を25 mm、コロイド温度を25 °Cとした。コロイドの粒子濃度を0.16 vol%, 泳動電流密度と泳動時間をそれぞれ0.1 mA/cm<sup>2</sup>と260 sの条件で試料を作製した。この泳動条件および分散

媒の選択理由は、最も安定的に堆積できる条件であると報告されているためであることと各分散媒の粘性率および誘電率の値が既知であるためである。堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜を 24 h 以上乾燥させた後、光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE-ME600, All-in-Focus), 走査型電子顕微鏡(SEM)(JOEL,JSM-7500)を用いて粒子像および薄膜表面を観察し、電気泳動の条件による TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜構造への影響を調べた。XRD 回折装置(Rigaku, MiniFlex)を用いて、TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶構造解析を行った。薄膜の膜厚は段差を形成して原子間力顕微鏡(AFM)(SII, Nanopicks 2000)を用いて測定した。また薄膜の透過率および吸光度を分光光度計(Hitachi, U-3900)により測定した。光源として蛍光水銀灯(National, HRF200X)を用いて色素増感太陽電池の特性評価をした。なお、焼成温度は 450 °C, 増感色素はエオシン Y, ヨウ素系電解液を用いた。

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子像

合成した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 像を Fig.3.1 に示す。直径約 10 nm の粒子と粒子が連鎖状につながっており、粒界においても結晶格子がつながる oriented attachment 機構の形成が確認された。

#### 3.3.2 各分散媒中における TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の帯電極性について

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子コロイドを用いて電流密度 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 泳動時間 260 s の泳動条件により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を堆積させてその薄膜を作製した。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子はアセトン中では電位がほぼ 0 V であるために分散せず沈殿した。アセトン以外の分散媒を用いた TiO<sub>2</sub> ナノ粒子コロイド中では、負極に引き寄せられ ITO ガラス基板上に堆積された。したがって、各分散媒中では TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は正に帯電していることが分かった。またイオン交換水中で P25 の電気泳動を行ったところ同様に正に帯電することが分かった。

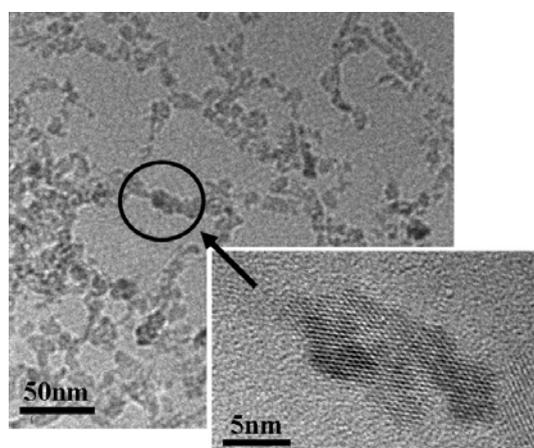


Fig. 3.1 TEM images of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

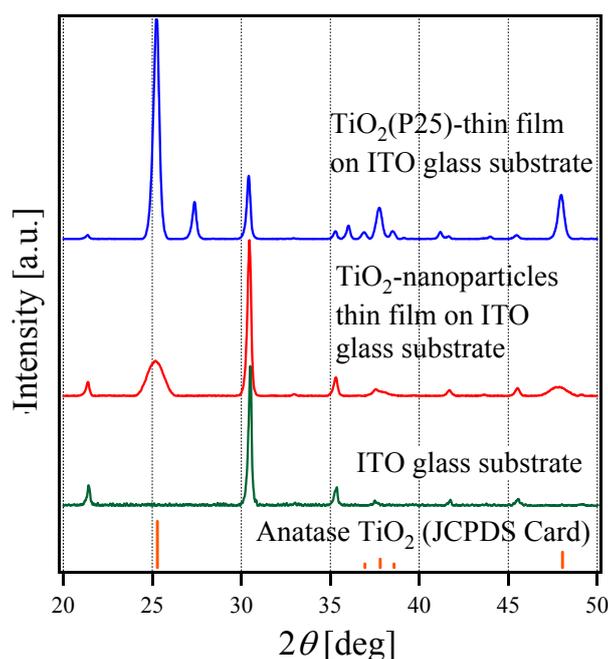


Fig. 3.2. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by electrophoresis in ethanol.

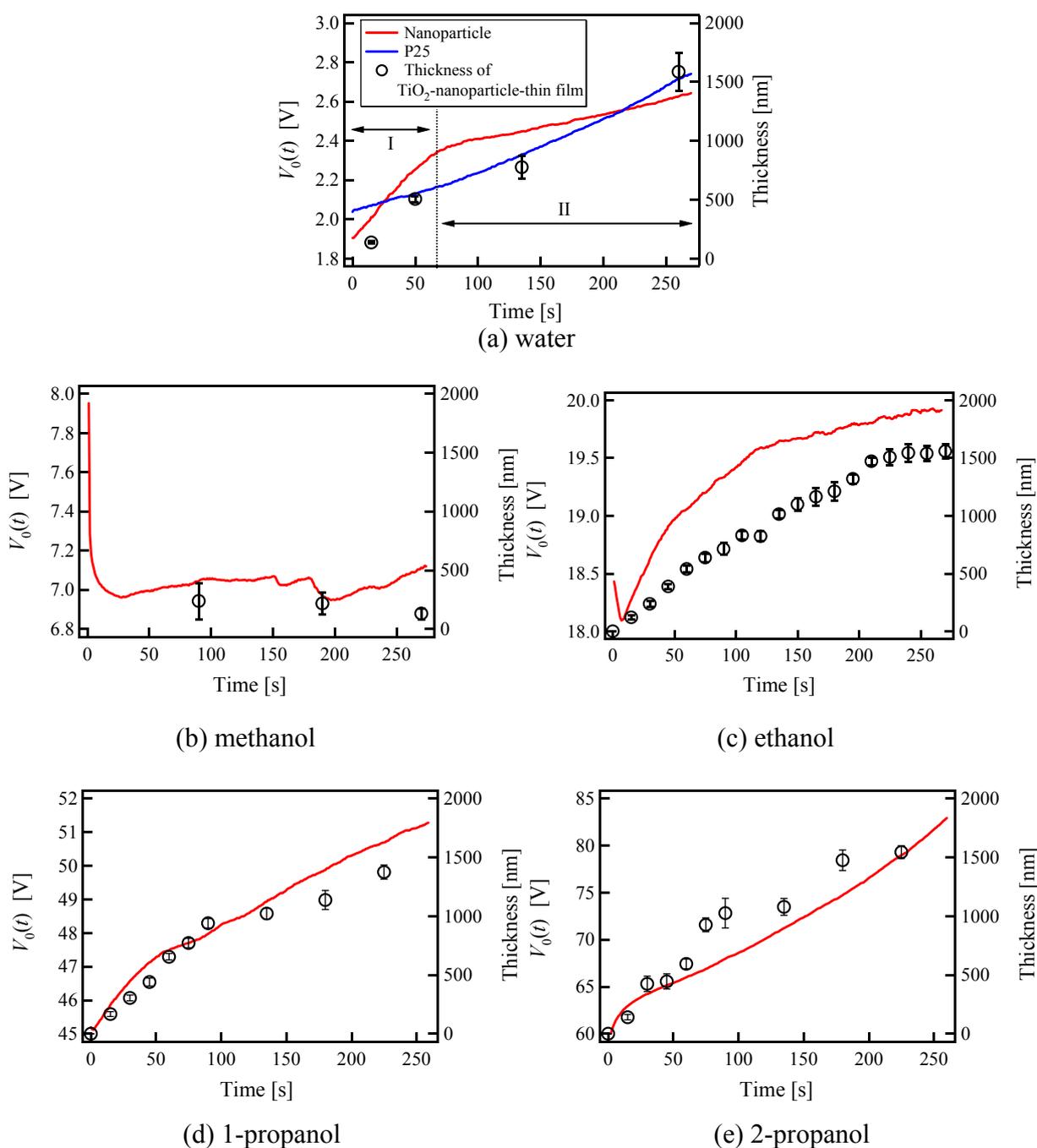
### 3.3.3 $\text{TiO}_2$ ナノ粒子および P25 粒子の X 線構造解析結果

Fig.3.2 にエタノール中で作製した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜，比較用に P25 薄膜および ITO ガラス基板の XRD パターンを示す。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜はすべてアナターゼ型であることが分かった。しかし P25 薄膜の半値幅約  $0.24 \text{ deg}$  と比べて  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の半値幅は約  $0.47 \text{ deg}$  と大きくなった。これは  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の粒子径が P25 と比較して小さいためだと考えられる。P25 薄膜においては，アナターゼ型とルチル型が 4 : 1 の割合で複合されていた。

### 3.3.4 各分散媒における電気泳動時の極板間電圧－泳動時間特性

各  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子コロイド中で電気泳動を行った場合の極板間電圧－泳動時間特性 ( $V_0(t)$ - $t$  特性) を Fig.3.3(a)-(i) に示す。また P25 を水中で電気泳動を行ったときの  $V_0(t)$ - $t$  特性も Fig.3.3(a) に示す。

P25 の場合，極板間電圧はほぼ泳動時間に比例して増加したが， $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の場合，メタノールを除くすべての分散媒中で泳動初期には極板間電圧  $V_0(t)$  は泳動時間に比例して増加したが (Fig.3.3 の示される領域 I)，泳動時間が長くなると  $V_0(t)$ - $t$  特性の勾配  $dV(t)/dt$  は小さくなった (Fig.3.3 の示される領域 II)。一方，分散媒にメタノールを用いた場合，Fig.3.3(b) に示したように  $V_0(t)$  の増加率は小さくなり，堆積した薄膜の膜厚も小さかった。さらに泳動時間が長くなると薄膜は基板から脱落した。水，メタノール，エタノール中での泳動時間に対する膜厚の変化を同図に示す。 $V_0(t)$ - $t$  特性と膜厚－泳動時間特性は完全に一致しな


 Fig. 3.3.  $V_0(t)$ - $t$  characteristics for various dispersion mediums.

ったが薄膜の成長速度は徐々に小さくなった。

$V_0(t)$ - $t$  特性の勾配  $dV(t)/dt$  が小さくなった理由として、電気泳動における薄膜の形成過程には粒子輸送過程、電荷中和過程、付着過程があり、泳動初期(Fig.3.3の示される領域 I)においては輸送された帯電粒子は基板表面の電子と電荷中和し粒子が円滑に付着していくが、膜厚が厚くなり薄膜表面に現れる電子の供給速度が粒子の集積速度よりも遅いため、電荷中和が円滑に行われなくなった結果、薄膜が正味正に帯電し輸送粒子の付着が阻害され、Fig.3.3の示される領域

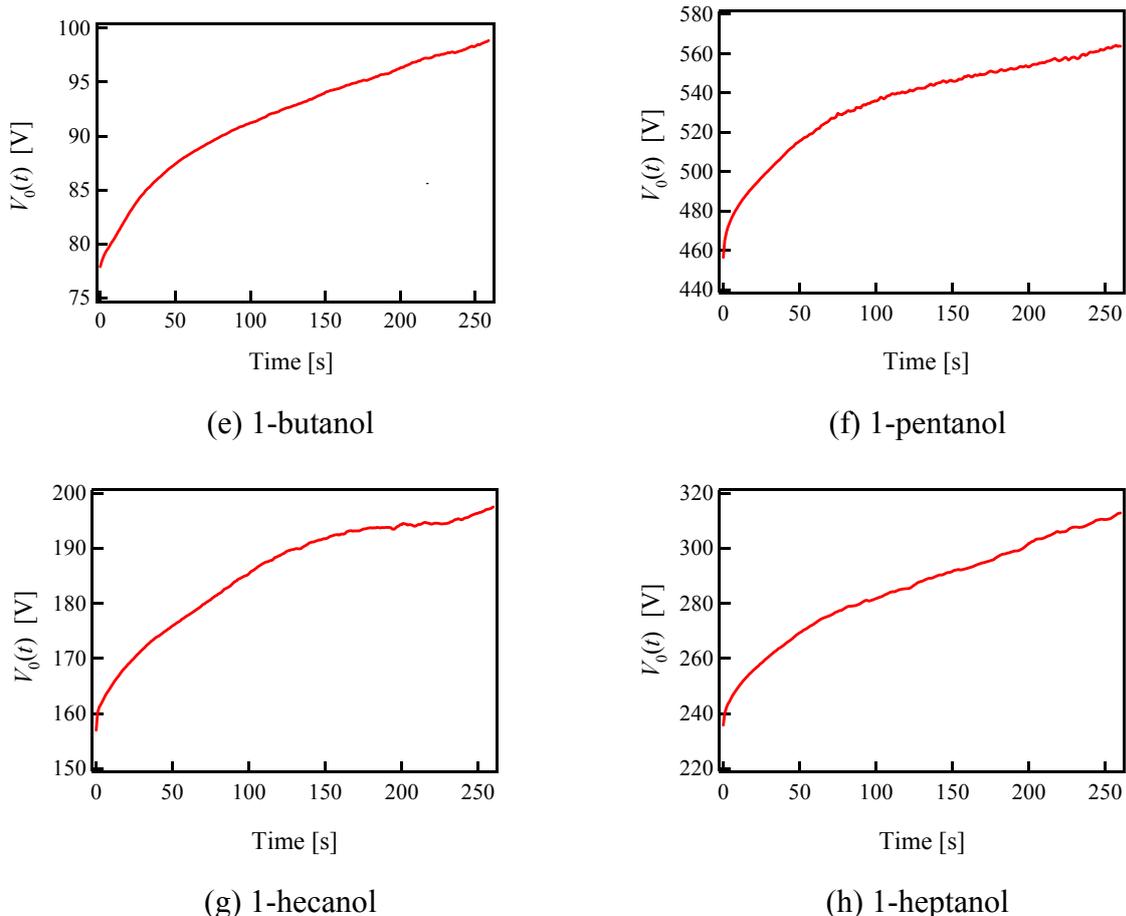


Fig. 3.3  $V_0(t)$ - $t$  characteristics for various dispersion mediums.

II のように薄膜の成長速度が低下したことが考えられる。なお、極板間電圧の段階的な勾配変化(Fig.3.3 の示される領域 I と II の境界部分)は極板-コロイド界面に形成される電気二重層によって層内外における製膜メカニズムが変化したことが考えられる。

電流密度  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  の条件で電気泳動を行ったとき、 $V_0(t)$ - $t$  特性の勾配  $dV(t)/dt$  が変化するまで(Fig.3.3 の示される領域 I)の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の初期成長速度および  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の各分散媒中での泳動移動速度を Table 3.1 に示す。なお、粒子移動速度  $v$  は基板に到達した粒子の付着率を 100% とし、膜が密に堆積するとして薄膜成長速度より求めた。薄膜を構成する単位面積当たりの粒子数と泳動中に単位面積面内を通過する粒子数が一致すると考えると以下の式が成り立つ。

$$\frac{\text{Film thickness}}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{TNP}}^3} = v n_{\text{TNP}} t_{\text{ep}}, \quad n_{\text{TNP}} = \frac{m_{\text{TNP}}}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{TNP}}^3 d_{\text{TNP}} V_{\text{idm}}} \quad (3.1)$$

ここで、 $r_{\text{TNP}}$  は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の粒子半径、 $t_{\text{ep}}$  は総泳動時間、 $n_{\text{TNP}}$  は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の個数濃度、 $m_{\text{TNP}}$  はコロイド中の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の総質量、 $d_{\text{TNP}}$  は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の密度( $d_{\text{TNP}} = 3.9 \text{ g/cm}^3$ )、 $V_{\text{idm}}$  は分散媒の体積である。

Table 3.1 Deposition rate of thin film sand electrophoretic velocity of particles in various dispersion mediums.

Dispersion medium	Deposition time [s]	Deposition rate [nm/s]	Velocity of the TiO <sub>2</sub> nanoparticles [μm/s]
water	50	10.0	6.2
methanol	90	2.6	1.6
ethanol	50	10.1	6.2
1-propanol	50	11.7	7.2
2-propanol	10	11.0	6.8
butanol	50	10.0	6.2
1-pentanol	50	9.8	6.0
1-hexanol	50	9.2	5.7
1-heptanol	50	11.1	6.9

Table 3.2 Thickness of electrical double layer ( $1/\kappa$ ) and  $\kappa a$  in various dispersion mediums.

Dispersion medium	Thickness of electrical double layer ( $1/\kappa$ ) [nm]	$\kappa a$
water	6.1	1.7
methanol	3.9	2.6
ethanol	3.4	2.9
1-propanol	3.1	3.2
2-propanol	3.0	3.3
1-butanol	2.9	3.5
1-pentanol	2.5	3.9
1-hexanol	2.4	4.0
1-heptanol	2.1	4.8

メタノール以外の分散媒中では TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の初期成長速度および TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の泳動移動速度はそれぞれ、約 10 nm/s, 約 6 μm/s となり、大きな差はなかった。一方メタノール中では薄膜の初期成長速度および TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の泳動移動速度はそれぞれ約 2.6 nm/s, 約 1.6 μm/s となり水中や他のアルコール中での値と比べて約 4 分の 1 小さくなった。

### 3.3.5 各分散媒における TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の挙動の評価

電気泳動における初期電圧  $V_0(0)$  と粘性係数  $\eta$ , 誘電率  $\epsilon$  の比の関係と  $\zeta$  電位の間には 2.4 節で示した次の定性的な Henry の式が成り立つ<sup>[3-6]</sup>。

$$V_0(0) = dE = d \frac{\mu}{4\zeta f} \frac{\eta}{\epsilon} \quad (\text{MKSA 単位}) \quad (3.2)$$

ここで  $d$  は極板間の距離である。

Table 3.2 に各分散媒中において TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の電気二重層の厚み  $1/\kappa$  と  $\kappa a$  の

Table 3.3  $\zeta$ -potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticle in various dispersion mediums.

Dispersion midium	$\zeta$ -potential [mV]
water	19
methanol	14
ethanol	64
1-propanol	55
2-propanol	47
1-butanol	50
1-pentanol	43
1-hexanol	35
1-heptanol	42

値を示す。なお、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は 1 次元構造を有するが 1 次粒子の粒子径である 5 nm と仮定した。泳動種としての陽イオン、陰イオンとして水の場合はそれぞれ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> と OH<sup>-</sup>、アルコールの場合はそれぞれ H<sup>+</sup>、RO<sup>-</sup> が考えられる。したがって、価数はいずれも 1 である。また解離平衡による電気的中性条件で陽イオンおよび陰イオンのイオン濃度  $n$  がそれぞれ同じであることが考えられるため、この場合対称型電解質として式(2.4)を用いることができる。ここで、イオン密度  $n^+$  が不明であるため前提条件として 1 個の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が  $ne^-$  [C] の電荷を輸送し、この電荷のみが泳動電流密度  $J_{ep}$  に寄与すると仮定することで以下の式で与えられる。

$$n^+ = \frac{J_{ep}}{e} \frac{t_{ep}}{\text{Film thickness}} \cdot \frac{4}{3} \pi r_{TNP}^3 \quad (3.3)$$

ここで、 $e$  は電気素量である。二重層の厚みは水中において約 6.1 nm と最も厚く、1-ヘプタノール中では約 2.1 nm と最も薄かった。 $ka$  の値と Henry 関数からすべての分散媒において  $f$  の値は約 1/6 であることが分かる。すなわち TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の  $\zeta$  電位は(2.15)式において示した Hückel の式を用いて求めることができる。Table 3.1 に示した水あるいはアルコール中での TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子移動速度  $v$  と  $\zeta$  電位を Table 3.3 に示す。なお、粒子移動速度  $v$  は薄膜成長速度から算出した。泳動初期ではすべての分散媒について膜にクラックは発生しなかった。エタノール中での泳動開始直後の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の  $\zeta$  電位は約 64 mV と最も大きくなった。一方、水中あるいはメタノール中での TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の  $\zeta$  電位はそれぞれ約 19 mV、約 14 mV と他の分散媒と比較して小さかった。

各種コロイド中で電流密度 0.1 mA/cm<sup>3</sup>、泳動時間 260 s の条件で泳動を行って得られた薄膜表面の光学顕微鏡写真を Fig.3.4(a)-(i)に示す。

泳動時間が長くなるとすべての分散媒について作製された薄膜にクラックが発生した。水中で作製した薄膜は鱗片状になり多くのクラックが発生した。また一つ一つの鱗片に明暗の干渉縞が見られた。これは TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の鱗片がうるこ状にはがれるために薄膜に入射した光が干渉したためである。

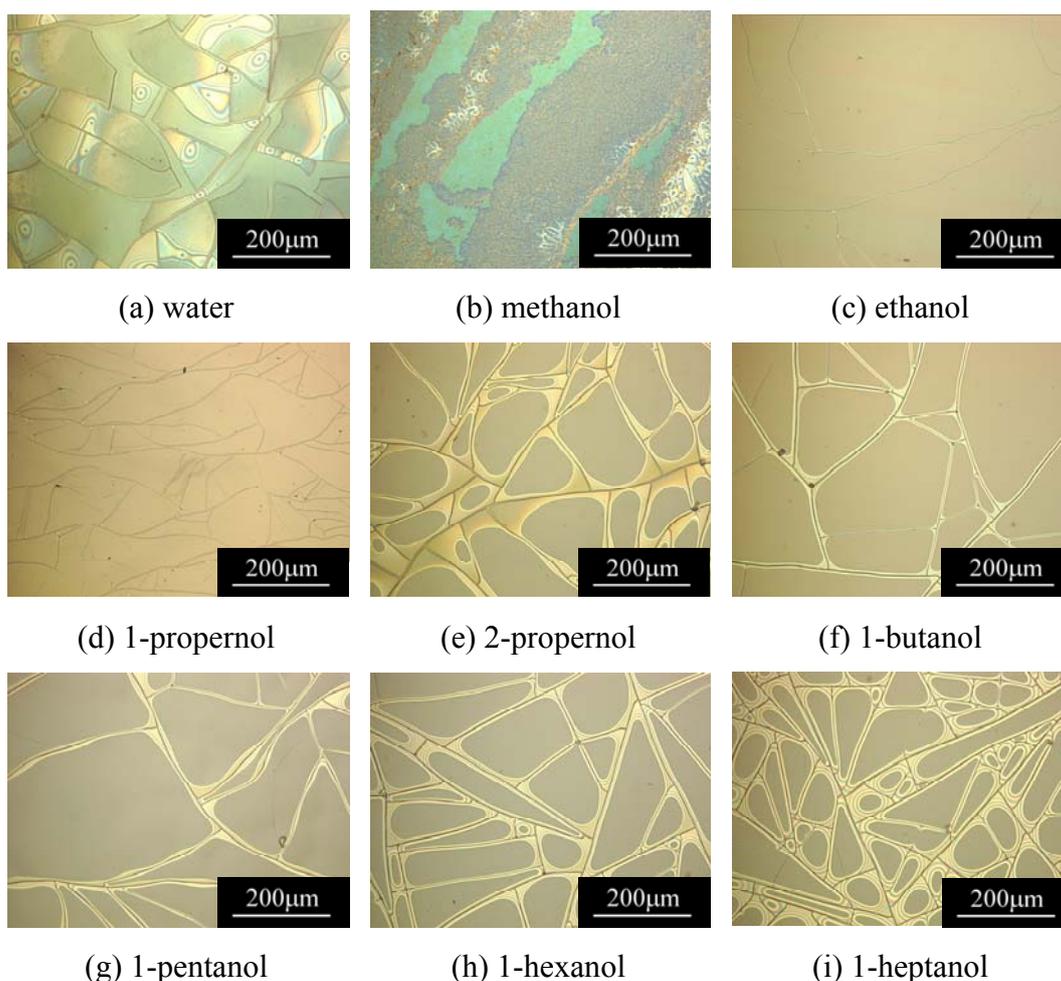


Fig. 3.4 optical microphotographs of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by electrophoresis in various dispersion media.

Table 3.4 Relationships between film thickness and ratio of crack area.

Dispersion medium	Thickness of films [ $\mu\text{m}$ ]	Ratio of crack area [%]
water	1.8	28.4
ethanol	1.6	1.7
1-propanol	1.7	2.3
2-propanol	1.6	7.5
1-butanol	1.5	2.8
1-pentanol	1.6	2.7
1-hexanol	1.5	4.4
1-heptanol	1.7	7.3

各種コロイド中で堆積した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の膜厚と薄膜表面に発生したクラックの面積が占める割合を Table 3.4 に示す。なお、クラックの面積は光学顕微鏡写真内に占めるピクセル数に対するクラックおよび剥離箇所のピクセル数の割合と定義した。Fig.3.4(b)に示すようにメタノール中では薄膜の膜厚は薄く、膜が剥がれ落ちている部分が観察された。他のコロイド中で堆積した薄膜の膜厚に大きな差はないものの、水中で作製した薄膜のクラックは最も大きくなり、

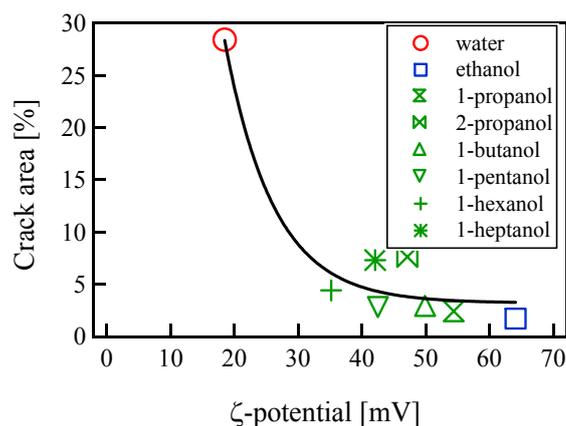


Fig. 3.5  $\zeta$ -potential dependency of crack area.

Table 3.5 Resistivity of dispersion medium before and after adding TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

Dispersion medium	Resistivity before	Resistivity after	Decrease rate of Resistivity [%]
	addition of TiO <sub>2</sub> nanoparticles	addition of TiO <sub>2</sub> nanoparticles	
	[k $\Omega$ ·cm]	[k $\Omega$ ·cm]	
water	650	7.6	99
methanol	320	32	90
ethanol	1060	76	93
1-propanol	2260	180	92
2-propanol	4520	260	94
1-butanol	6340	312	95
1-pentanol	9400	640	93
1-hexanol	18640	920	95
1-heptanol	6260	1800	71

エタノール中で作製した薄膜のクラックは最も小さくなった。

この結果を考察するために、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の $\zeta$ 電位と薄膜表面に発生したクラック面積の関係を Fig.3.5 に示す。 $\zeta$ 電位が大きいほどクラック面積が小さくなる傾向が見られた。分散媒が水とエタノールの場合には薄膜の成長速度に大きな差がなかったが水中の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の $\zeta$ 電位がエタノール中と比較した約 4 分の 1 と小さかった。その原因の一つとして、水中では H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンなど TiO<sub>2</sub> ナノ粒子以外の泳動種が泳動電流に大きく寄与していることが考えられる。水中で作製した薄膜には H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオン等が薄膜中に多く含まれるために膜の密度が小さくなったため、乾燥の際に収縮によりクラックが多く発生したと考えられる。また水中やメタノール中のクラックや膜の脱落は、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の $\zeta$ 電位が小さいとクーロン反発力が小さくなり分散力が弱くなるために凝集体が形成しやすくなったことも原因として考えられる。

各種分散媒に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散させる前後の抵抗率およびその減少率を Table 3.5 に示す。分散前の各分散媒の抵抗率の差は分散媒中の酸解離係数に依存するイオン濃度の違いによるものである。

Table 3.6 Acid dissociation constant for various dispersion mediums.

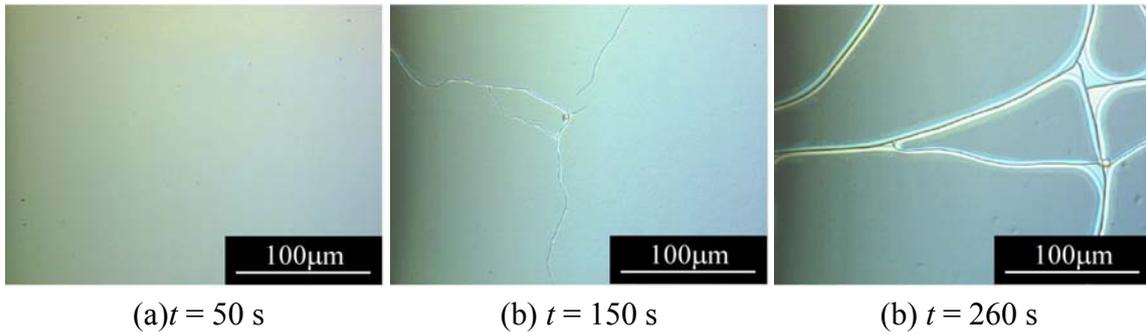
Dispersion medium	Acid dissociation constant [pK <sub>a</sub> ]
water	15.7
methanol	15.5
ethanol	15.9
1-propanol	16.1
2-propanol	17.1
1-butanol	16.1

そのキャリアとして水が電離して生じた  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオン,  $\text{H}^+$  イオンと  $\text{OH}^-$  イオンあるいはアルコールの電離によって生じた  $\text{H}^+$  イオンと  $\text{R-O}^-$  イオン(R:アルキル基)が考えられる。各分散媒の酸解離係数(pK<sub>a</sub>)を Table 4.7 に示す。酸解離係数とは酸の強さを定量的に示す指標の一つで pK<sub>a</sub> が小さいほど解離度は大きく強い酸であることを示す。Table 3.6 からメタノールが最も解離していることが分かる。メタノール中で  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の $\zeta$ 電位が小さくなったのはメタノールの pK<sub>a</sub> の値が他の分散媒と比較して小さいことが影響している可能性がある。また  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を分散させた後の抵抗率は大きく減少した。これは分散媒中のキャリア濃度が大きくなったためである。水あるいはアルコール中に  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が添加されると  $\text{TiO}_2$  粒子の表面に分散媒の電離によって生じた  $\text{H}^+$  が吸着する。対イオンとして、水中では  $\text{OH}^-$  イオン, アルコール中では  $\text{R-O}^-$  イオンが存在すると考えられる。 $\text{H}^+$  イオンの濃度が小さくなるために解離平衡を満たすためにさらに陽イオンが電離により生成されるサイクルが繰り返されるため分散媒中のキャリア濃度が大きくなったと考えられる。また抵抗率の減少率はメタノール中では約 90 % と小さかった。これはメタノール中での  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の $\zeta$ 電位が小さく、他の分散媒と比べて電離によるキャリア生成量が小さいことが考えられる。しかし 1-ヘプタノールの減少率は約 72 % と例外的に小さかったため $\zeta$ 電位以外のことが寄与していることが考えられる。

### 3.3.6 クラック発生メカニズム

分散媒にエタノールを用いて、電流密度  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ , 泳動時間を  $V_0(t)$ - $t$  特性の勾配が変化する 50 s, 150 s, 260 s の条件で製膜した薄膜の光学顕微鏡写真を Fig.3.6 に示す。泳動時間 50 s で作製した薄膜中にはクラックは観察されなかったが、泳動時間 150 s, 260 s で作製した薄膜中にはクラックが観察された。

Fig.3.7 に Fig.3.3(c) に示したエタノール中で電気泳動行ったときの  $V_0(t)$ - $t$  特性の勾配と、その時発生したクラックの幅の関係を示す。勾配が小さい時に堆積した膜ほど発生するクラック幅も大きくなった。膜厚が厚くなると電荷中和が円滑に行われなくなった結果、粒子間距離が増加し、膜の密度が低下したことが考えられる。すなわち泳動初期(Fig.3.3 の示される領域 I)において電荷中和が円滑に行われ粒子間ネッキングが強固になり堆積した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の密度が大きいが、約 50 s 以降(Fig.3.3 の示される領域 II)においては粒子間距離が長くなり



(a)  $t = 50$  s                      (b)  $t = 150$  s                      (c)  $t = 260$  s  
 Fig. 3.6 Optical microphotographs of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by electrophoresis for various times.

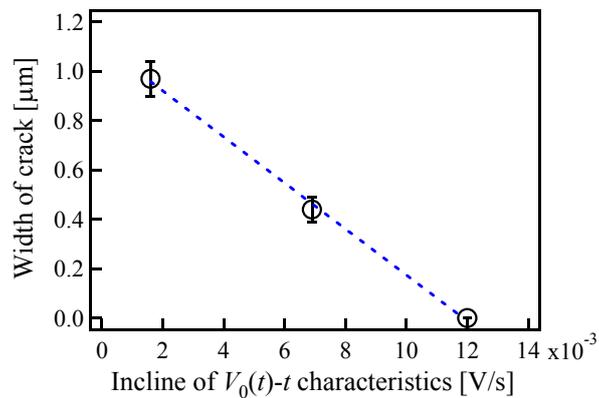


Fig. 3.7 Relationship between the slope of  $V_0(t)-t$  characteristics and the crack width.

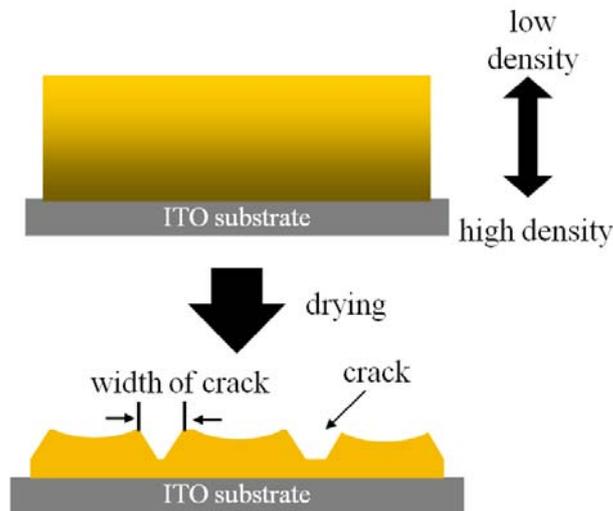


Fig. 3.8 Flow diagram for generation of cracks.

堆積する  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の密度が小さくなる。このため Fig.3.8 で示したように泳動初期には密な膜が堆積したが泳動時間が長くなるにつれ粗な膜が堆積していく、低密度部分での乾燥時の収縮が大きくなりクラック幅が広がったことが考えられる。

また、各種分散媒での発生するクラック面積の違いについて、これは電位が小さいとコロイド中での  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の分散力が弱くなるために凝集体を形成

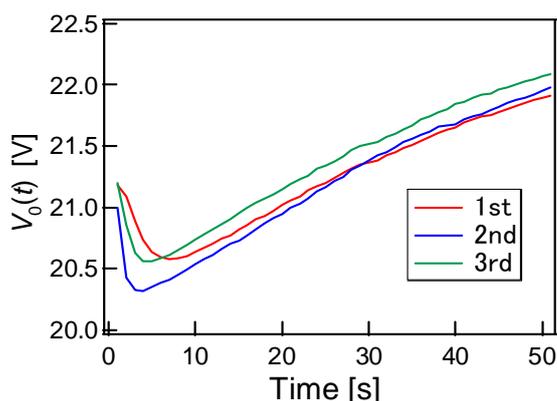


Fig. 3.9  $V_0(t)$ - $t$  characteristics of electrophoresis using  $\text{TiO}_2$  nanoparticle in ethanol in case of repeating deposition to laminate a film without drying.

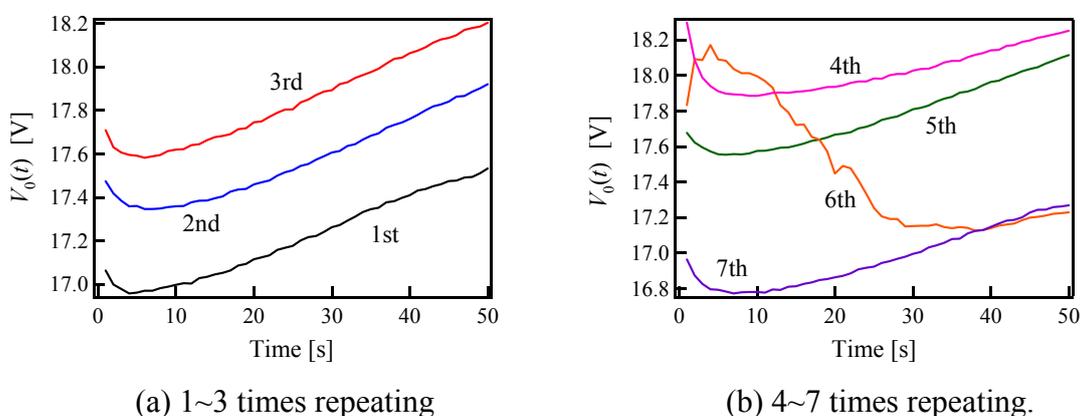


Fig. 3.10  $V_0(t)$ - $t$  characteristics of electrophoresis using  $\text{TiO}_2$ -nanoparticle in ethanol in case of repeating deposition and drying. (a) 1~3 times repeating, (b) 4~7 times repeating. しやすくなり、堆積した膜も粗になる。そのため、電位が小さい場合に多くのクラックが発生したと考えられる。

### 3.3.7 短時間泳動の繰り返しによる厚い $\text{TiO}_2$ ナノ粒子薄膜の作製

泳動開始後短時間で製膜を終了することでクラックのない薄膜が堆積したことを考慮して、勾配が比較的大きい泳動開始後 50 s までで製膜を終了した後に再びその上から薄膜を 50 s 堆積させる操作を繰り返し緻密な薄膜を堆積させることでクラックを発生させることなく膜厚を増加させることができるか調査した。泳動開始後 50 s までで製膜を終了し、薄膜を乾燥させずに堆積 30 s 後に再びその上から薄膜を 50 s 堆積させたところ薄膜はほとんど堆積しなかった。

3 回製膜を繰り返した場合の  $V_0(t)$ - $t$  特性を Fig.3.9 に示す。製膜回数が 2 回目以降の泳動開始電圧および終了電圧は 1 回目とほとんど変わらず、膜厚増加による極板間電圧の増加は見られなかった。これは堆積した薄膜が剥がれ落ちたためだと考えられる。そこで泳動開始後 50 s で製膜を終了し、試料を 20 分乾燥

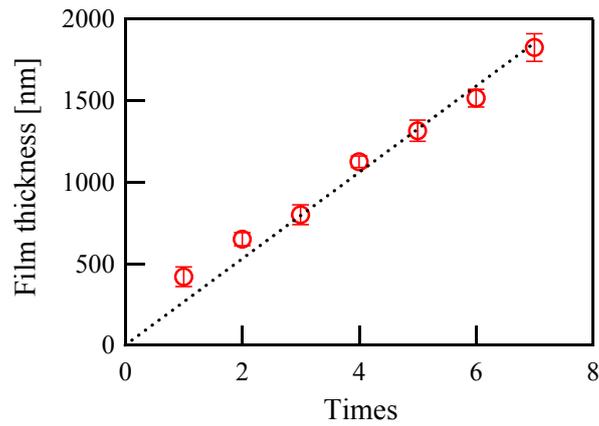


Fig. 3.11 Film thickness of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films as a function of repeating time of deposition. Electrophoresis conditions: 0.1 mA/cm<sup>2</sup> and 50 s.

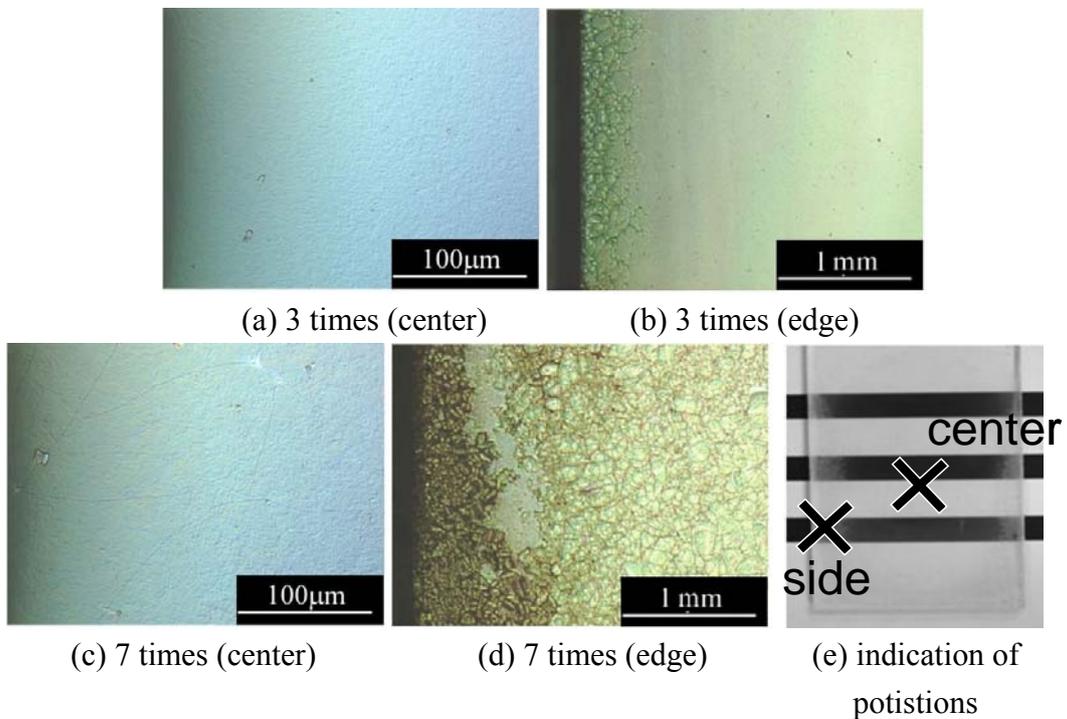


Fig. 3.12(a)-(d) Optical micrographs of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films deposited by repeating electrophoresis in ethanol. (e) Positions of center and edge in a film.

させ、分散媒も十分に分散させた後に再びその上から薄膜を 50 s 堆積させる操作を繰り返した。

7回製膜を繰り返した場合の、1回目から3回目までの  $V_0(t)-t$  特性を Fig.4.10(a) に、4回目から7回目まで  $V_0(t)-t$  特性を Fig.3.10(b)に示す。製膜回数が6回目の時電圧が大きく減少した。これは膜厚が増加するに従って乾燥の程度が小さくなるためだと考えられる。電気泳動を繰り返す間隔を5分間と短くした場合、4回製膜を繰り返したところで薄膜全体に大きなクラックが発生した。これは乾

燥が不十分だったためだと考えられる。

製膜の回数と膜厚の関係を Fig.3.11 に示す。製膜の回数に比例して膜厚も増加した。7回製膜を繰り返すことで膜厚は約 1.9  $\mu\text{m}$  まで増加した。この時の薄膜表面の光学顕微鏡写真を Fig.3.12 に示す。製膜回数を繰り返すことで薄膜の端にクラックが発生したが中央部は膜厚を約 1.9  $\mu\text{m}$  まで堆積させてもクラックはほとんど発生しなかった。端でクラック発生しやすいのは電界  $E$  が端部効果により小さくなったために  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の付着力が弱くなったためであると考えられる。

### 3.3.8 可視光波長領域における $\text{TiO}_2$ ナノ粒子薄膜の透過率

Fig.3.13(a)に水中あるいはエタノール中で電流密度  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ , 泳動時間 260 s の条件で作製した薄膜の可視分光による透過率波長依存性を示す。比較のため膜厚約  $1 \mu\text{m}$  の P25 の薄膜の透過率の波長依存性を同図に示す。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を用いることで P25 を用いた場合と比較して非常に透過率の高い薄膜が堆積した。Fig.3.14 に水中あるいはエタノール中で電流密度  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ , 泳動時間 260 s の条件で作製した薄膜の SEM 像を示す。P25 は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と比較して粒子径が大きく、さらに凝集粒子が形成されており、その結果光が散乱され透過率が低くなったと考えられる。

またエタノール中で作製した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の薄膜の吸光度の波長依存性を Fig.3.13(b)に示す。400 nm - 500 nm の波長の光の吸収が明確に確認された。一方、水中で作製した薄膜はエタノール中で作製した薄膜よりも透過率が低く、明確な光に吸収が見られなかった。これは Fig.3.4(a)で示したように  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の鱗片がうろこ状にはがれるために薄膜に入射した光が干渉したためである

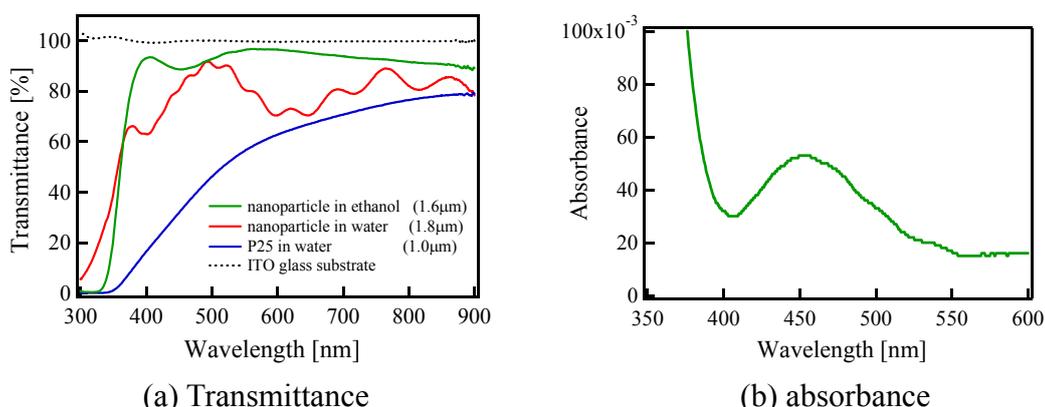
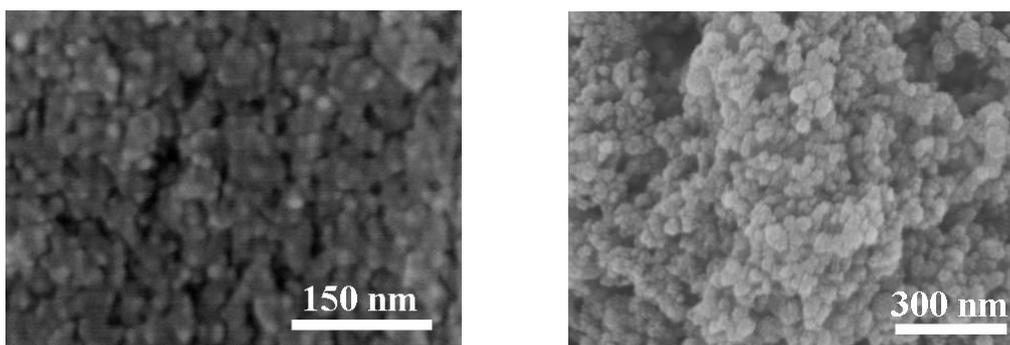


Fig. 3.13. (a) Wavelength dependency of transmittances of P25 thin film deposited in water,  $\text{TiO}_2$  nanoparticle thin film deposited in water or ethanol, and (b) wavelength dependency of the absorbance of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle thin film deposited in ethanol. Electrophoresis condition:  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ .



(a) TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films

(b) P25 thin films

Fig. 3.14 SEM images of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films and P25 thin films.

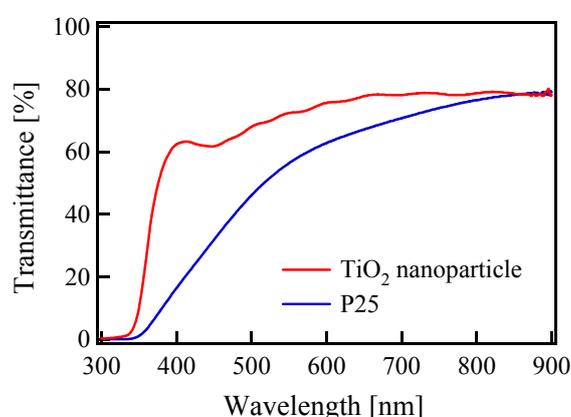


Fig. 3.15 Wavelength dependency of transmittances of P25 thin film deposited in water and TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin film deposited by repeating electrophoresis of 50 s for 7 times (total deposition time of 350 s) in ethanol. Electrophoresis condition: 0.1 mA/cm<sup>2</sup>.

と考えられる。

またエタノール中で泳動時間 50 s の製膜を 7 回繰り返した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の可視分光による透過率の波長依存性を Fig.3.15 に示す。薄膜中にクラックは発生しなかったがエタノール中で電流密度 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 泳動時間 260 s の条件で作製した薄膜と比較して透過率は低かった。これは薄膜を重ね塗りしたことによりできた境界面で光が反射あるいは散乱したためであると考えられる。

### 3.3.9 色素増感型太陽電池の作製と評価

P25 粒子を分散媒に水を用いて作製した薄膜(薄膜 A), TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を分散媒にエタノールを用い電流密度 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 泳動時間 180 s の条件で作製した薄膜(薄膜 B), また電流密度 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 泳動時間 50 s の条件で製膜を 3 回繰り返して作製した薄膜(総泳動時間 150 s)(薄膜 C)を用意した。すべての薄膜の膜厚は約 1 μm となった。それぞれの薄膜の透過率の波長依存性を Fig.3.16 に示す。P25 薄膜と比較して TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜は透過率が高かった。また製膜を 3 回繰り返

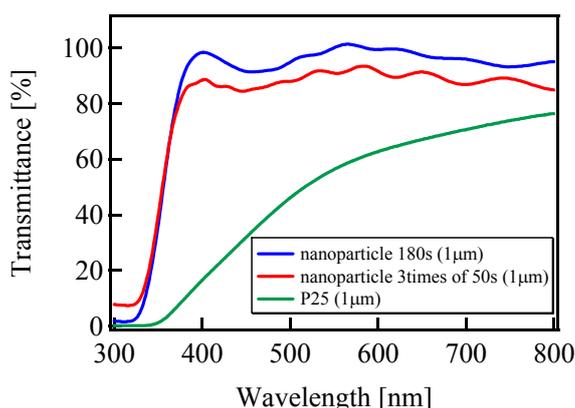


Fig. 3.16 Wavelength dependency of transmittances of P25 thin film deposited in water and  $\text{TiO}_2$  nanoparticle thin films deposited in ethanol.

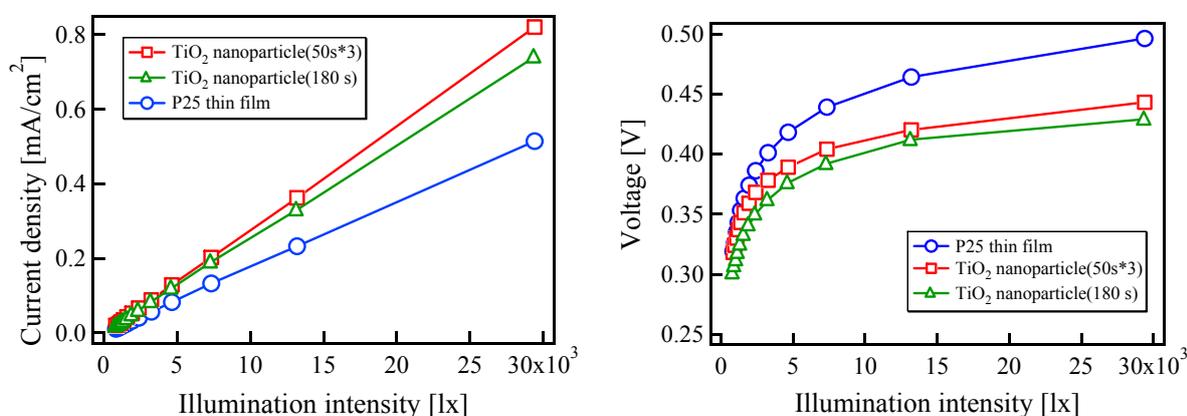


Fig. 3.17 Open-circuit voltage and short-circuit current density of the dye-sensitized solar cells as a function of illumination intensity using  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by electrophoresis.

して作製した薄膜 C と比較して製膜回数が 1 回の薄膜 B は同程度の膜厚であるが可視光の透過率が高かった。

薄膜 A, B, C を負電極として色素増感型太陽電池を作製した。このときの開放起電力および短絡電流密度の照度特性を Fig.3.17 に示す。また  $J-V$  特性を Fig.3.18 に示す。P25 薄膜を負電極とした場合と比較して  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜を負電極とした色素増感太陽電池の開放起電力はやや小さくなったが短絡電流密度は約 2 倍大きくなった。これは  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜中に存在する oriented attachment 機構により電子の輸送が容易になり拡散距離が増加したためだと考えられる。また  $J-V$  特性も  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜を用いることで P25 薄膜を用いた場合と比較して良好な特性が得られた。更に製膜を 3 回繰り返して作製した薄膜を用いて色素増感太陽電池を作製することでさらに良好な  $J-V$  特性が得られた。

薄膜 A, B, C を負電極とした色素増感太陽電池の出力電力の最大値およびフィルクタを Table 3.8 に示す。製膜を 3 回繰り返して作製した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜を用いた場合に最も高い出力電力が得られた。

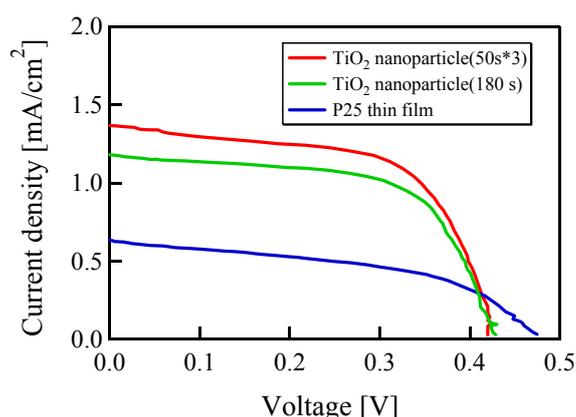


Fig. 3.18 Current density-voltage characteristics of dye sensitized solar cells.

Table 3.7 Parameters related to power conversion efficiency of dye sensitized solar cells.

Sample	$P_{\max}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$FF$
Film A	0.15	0.51
Film B	0.31	0.61
Film C	0.36	0.62

### 3.4 まとめ

合成された TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は粒子と粒子が数珠状に連鎖してクラスタ状になっており、また粒子と粒子の粒界において結晶格子がつながる oriented attachment 機構が確認された。それを電気泳動で堆積した薄膜は XRD パターンよりアナターゼ型であることが分かった。

アセトン中では TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は分散されず、沈殿した。これより TiO<sub>2</sub> ナノ粒子はアセトン中で  $\zeta$  電位がほぼ 0 V であることが分かった。水中あるいはアルコール中で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いて電気泳動を行ったところ、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 はいずれも負極である ITO 導電膜上に引き寄せられその上のみ堆積した。したがって TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 は水中あるいはアルコール中では正に帯電していることが分かった。

メタノール中および水中では TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の  $\zeta$  電位は、他のアルコール中と比較して小さいことが分かった。またエタノール中で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の  $\zeta$  電位は最も大きくなりアルコールの炭素数が多くなるにつれて  $\zeta$  電位は小さくなる傾向があった。

クラック面積は分散媒中での TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の  $\zeta$  電位が大きくなるほど小さくなり、 $\zeta$  電位が最も大きいエタノール中で最もクラック面積の小さい薄膜が堆積できることが明らかになった。泳動時間が長くなると  $V_0(t)-t$  特性の勾配  $dV(t)/dt$  は小さくなった。泳動初期においてクラックのない薄膜が堆積することが分かった。一方で  $V_0(t)-t$  特性の勾配が小さい時に堆積した膜ほど発生するクラック幅も大きくなった。これは粒子の付着が円滑に行われなくなった結果、粒子間距

離が増加し、膜の密度が低下したことが考えられる。すなわち泳動初期に堆積した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の密度が大きいが、約 50 s 以降に堆積した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の密度が小さくなる。そのため泳動初期に堆積した膜は緻密なため乾燥後、膜の収縮も小さくクラックが発生しなかった、そして泳動時間が長くなると多くのクラックが発生したと考えられる。また、各種分散媒での発生するクラック面積の違いについて、これはζ電位が小さいとコロイド中での TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の分散力が弱くなるために凝集体を形成しやすくなり、堆積した膜も粗になる。そのためζ電位が小さい多くのクラックが発生したと考えられる。

### 3.5 引用文献

- [1] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [2] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by ‘Oriented Attachment’ mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [3] K. J. Mysels, Introduction to Colloid Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, (1959).
- [4] D. C. Henry, The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, Vol. 133 (1931) 106-129.
- [5] P. H. Wiersema, A.L Loeb, J.Th.G Overbeek, Calculation of the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloid Particle, *J. Colloid. Sci.*, Vol.22, (1966) 78-99.
- [6] J. C. Berg, Introduction to Interfaces and Colloids, World Scientific Publishing (2010) 455.

## 第4章 泳動電流密度による粒子移動速度の変化が膜構造

### に与える影響および分散媒中の粒子の挙動の評価

#### 4.1 はじめに

第3章より、電気泳動法により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を作製する場合、分散媒中の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の $\zeta$ 電位と作製される薄膜の膜構造の相関性が明らかにされ、分散媒にエタノールを用いることで TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の $\zeta$ 電位を高くすることが可能であり、透明性が高く、クラックの少ない薄膜を作製されることが分かっている。しかし作製される薄膜の密度が小さいため、膜厚の厚い薄膜を作製した場合、乾燥時に薄膜の収縮が大きくクラックや剥離のため厚膜化が困難な現状がある。これは薄膜の密度を向上させることで解決できると考える。この薄膜の密度については泳動時の粒子の電荷中和が円滑に行われることにより基板へ移動する粒子と薄膜とのネッキングが強固になり付着力が向上すると考えられる。これは、電荷中和に要する時間的余裕を与えることで達成できると考えられる。そこで本章では電気泳動中の粒子の移動速度に注目し、泳動電流密度を変化させて TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の作製・評価を行い最適な条件を調査した<sup>[1]</sup>。

#### 4.2 実験方法

第2章 1.1 節で紹介した方法で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を合成し遠心分離機を用いて 10,000 rpm で粒子を分離し、回収した<sup>[2]</sup>。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 0.38 g を分散媒として用いるエタノール 60 cm<sup>3</sup> に加え、マグネットスターラ(Pasolina, MINI STIRRER TR-100)により 5 分間攪拌して TiO<sub>2</sub> コロイドを作製した。その後、超音波洗浄による脱気を行い、再度 5 分間攪拌することでコロイドの分散処理を終えた。極板は陰極に ITO ガラス基板(フルウチ化学, 10  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>), 陽極にアルミニウム板(純度:99.99%)を用いた。ITO ガラス基板とアルミニウム板を平行にして、基板面が液面に垂直になるように TiO<sub>2</sub> コロイド中に挿入した。極板間隔を 15 mm, コロイドの温度を 25  $^{\circ}$ C とした。この時泳動電流密度と泳動時間の積を 18 mA $\cdot$ s/cm<sup>2</sup> と一定とし、泳動電流密度を 0.005-0.2 mA/cm<sup>2</sup> まで変化させて定電流の電気泳動により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を作製した。堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜を十分に乾燥させた後、光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE-ME600, All-in-Focus)を用いて TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面を観察し、電気泳動の条件の違いによる TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面の変化を調べた。薄膜の膜厚は薄膜の一部を削り取り、形成した段差を表面形状測定装置(Veeco, Dektak150)で測定した。また薄膜の可視光に対する透過率を分光光度計(HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて色素増感太陽電池の特性評価をした。なお、焼成条件 350  $^{\circ}$ C-30 min, 増感色素はエオシン Y とし、ヨウ素系電解液を用いた。

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 極板間電圧－泳動時間特性の電流密度依存性

Fig.4.1 に泳動電流密度を変化させた時の極板間電圧－泳動時間特性( $V(t)$ - $t$  特性)を示す。泳動初期において  $V(t)$  の急激な立ち下がりが見られたが、これは極板－コロイド界面に生じる電気二重層における過渡現象だと考えられる。過渡現象後、電圧は泳動時間とともに上昇するがこれは堆積する  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の膜厚増加に伴う抵抗値の上昇によるものである。泳動電流密度が大きい場合、

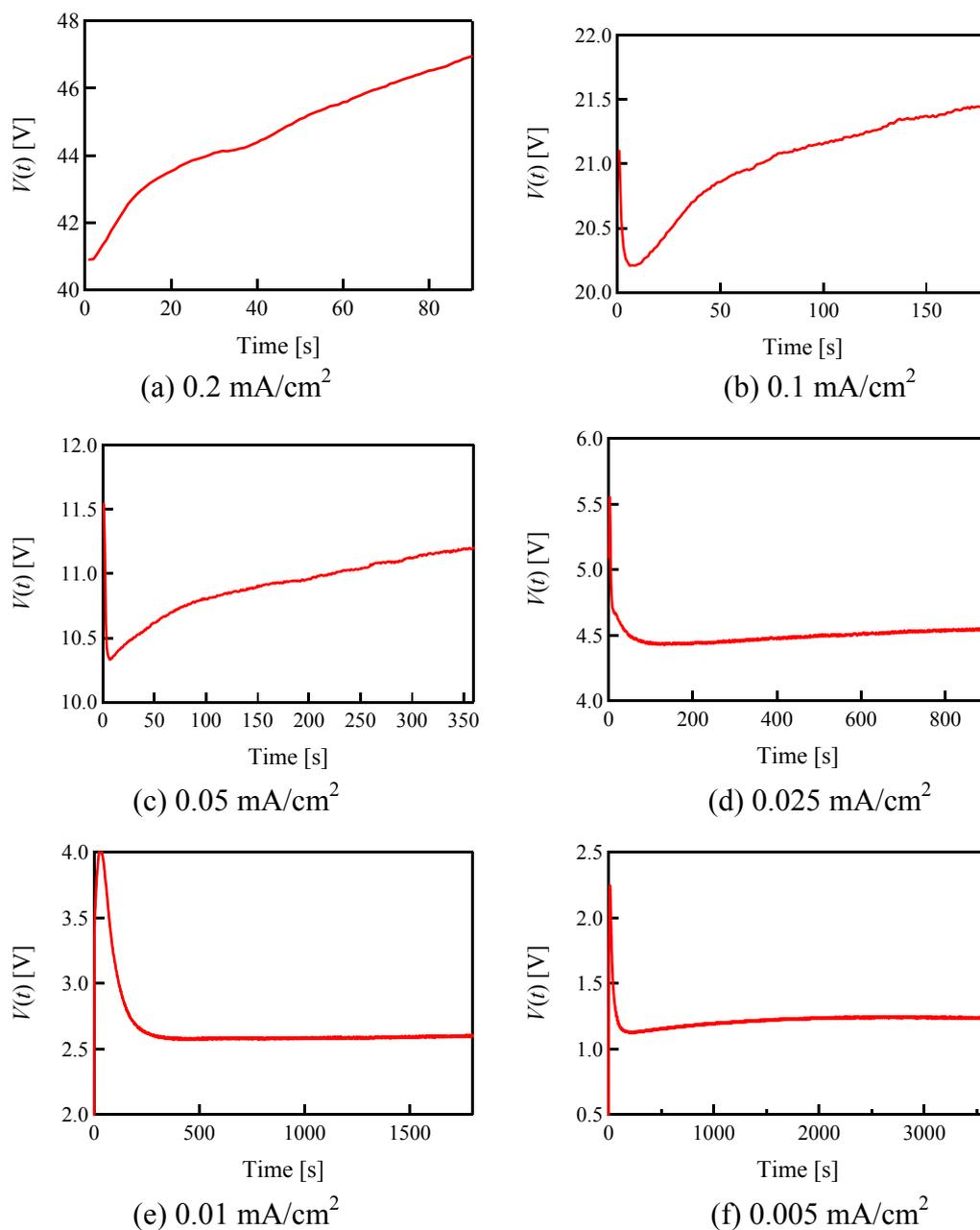


Fig. 4.1  $V(t)$ - $t$  characteristics on various electrophoretic current densities.

定電流による電気泳動法にもかかわらず  $V(t)$  は泳動時間に比例しなかった。一方で、泳動電流密度が小さくなるにつれて、 $V(t)$  の勾配変化が小さくなり、さらに泳動開始から終了時までの泳動電流密度に対する極板間電圧の上昇幅  $\Delta V$  が小さくなっている。この結果は、泳動電流密度が小さくなるにつれて式(2.23)に示される薄膜の抵抗率  $\rho_1$  が低下していることを示している。また、 $V(t)$  の段階的な勾配変化の原因について、これは極板-コロイド界面に形成される電気二重層の内部あるいは外部で製膜メカニズムが変化していることが考えられる。泳動初期においては、泳動電界により電気二重層内に侵入した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は基板表面の電子と電荷中和することにより製膜する。というのは、勾配変化時に泳動を終了した場合いずれの条件においても同程度の膜厚であり、クラックが発生することのない密度の高い薄膜が堆積したからである。しかし、薄膜の膜厚が電気二重層厚みを超えた時より、帯電した泳動粒子の電荷の授受は薄膜の電子伝導性が大きく関与してくると考えられる。したがって堆積する薄膜の電子伝導性が良好でない場合は粒子付着が阻害されてしまうため、 $V(t)$  の勾配が小さくなるといった段階的な変化が生じたのではないかと考えられる。

### 4.3.2 泳動電流密度による薄膜の膜構造への影響

Fig.4.2 にそれぞれの条件で作製した薄膜の光学顕微鏡写真を示す。すべての試料においてクラックが確認されたが、泳動電流密度が小さくなるにつれてクラック幅は小さくなり、また剥離している箇所(Fig4.3(a),(b)に確認される、主にクラックの近辺の白い箇所)は全く確認されなくなった。これより、泳動電流密度を小さくすることにより薄膜の密度が高くなり、乾燥時の収縮が小さくなることにより剥離が抑えられたことが考えられる。

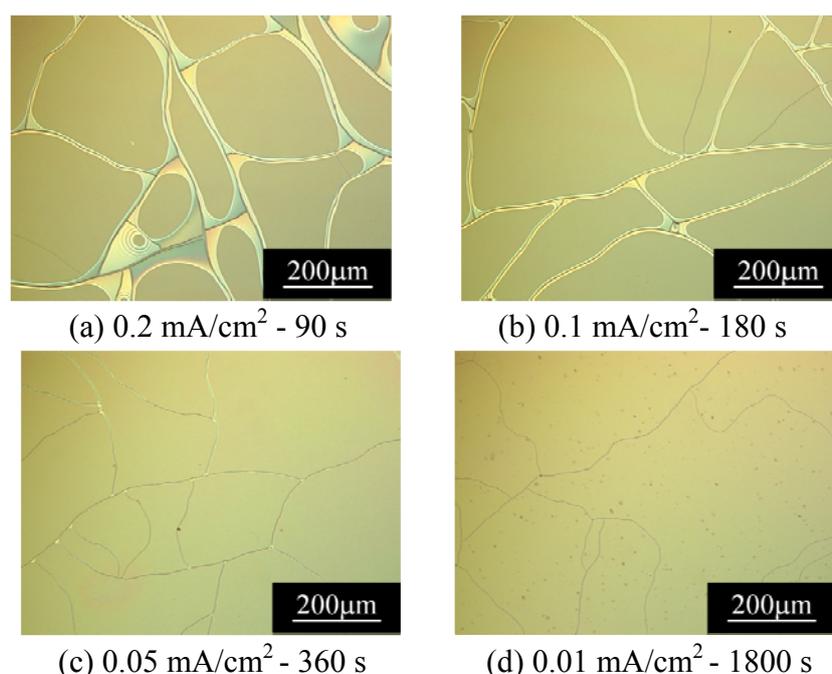


Fig. 4.2 Optical microphotographs of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited by electrophoresis on various electrophoretic current densities.

### 4.3.3 膜厚—泳動電流密度特性の電流密度依存性

Fig.4.3 に堆積した薄膜の膜厚と泳動電流密度との関係を示す。泳動電流密度と泳動時間の積を一定としているにもかかわらず、薄膜の膜厚は一定ではなく、泳動電流密度が小さくなるにつれて膜厚は小さくなった。

極板間に発生する電界と泳動電流密度の関係を同様のグラフに示す。泳動電流密度を小さくすると極板間に発生する電界も比例的に減少した。また泳動電流密度と泳動時間の積が一定にもかかわらず TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の膜厚が減少し、およそ 1000 nm の膜厚に漸近する傾向が確認された。泳動電流密度  $J_{ep}$  と TiO<sub>2</sub> ナノ粒子泳動速度  $v$  との関係は以下の式で与えられている。

$$v = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{6\eta} E = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{6\eta\sigma} J_{ep} \quad (4.1)$$

ここで、 $\sigma$  はコロイドの電気導電率である。粒子移動速度は電界の減少とともに比例的に遅くなる。ところで、泳動電流密度と泳動時間の積が一定でなおかつ粒子サイズが一定の時、泳動される TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の数は一定となるはずである。したがって、泳動電流密度が小さいとき、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の膜厚が減少する原因の一つに選択的に粒子径の小さい TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が泳動されたことが考えられる。ここで、膜厚が漸近した理由として、最少粒子径の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が選択的に泳動され、薄膜が形成されたこと考えられる。ここで、 $\Delta V$  は薄膜の抵抗率と膜厚の積で決定されることを考慮すると、泳動電流密度が小さくなるにつれて泳動電流密度に対する極板間電圧の上昇幅  $\Delta V$  が小さくなったことより、堆積する薄膜の抵抗率は泳動粒子速度が小さくなるにつれて低くなったことが考えられる。この抵抗率の減少は oriented attachment 機構による薄膜内に電子伝導経路が形成されたことが考えられる。この形成要因としては、サイズの小さい TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が低電界の下、非常に遅い速度で泳動されることで粒子と粒子が界面

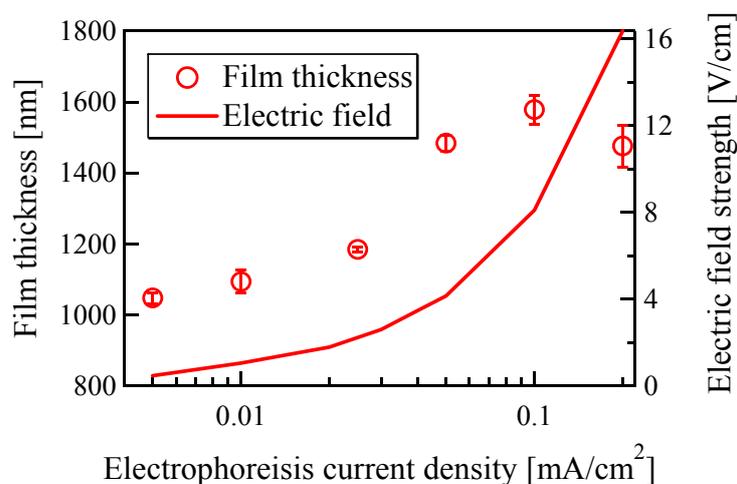


Fig. 4.3 Relationships between film thickness and electric field strength as a function of electrophoretic current density.

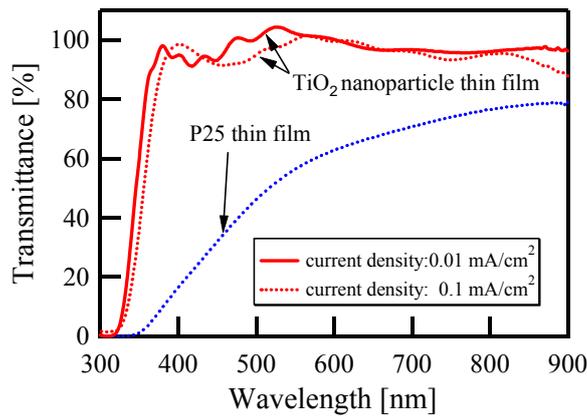


Fig. 4.4 Wavelength dependency of transmittances for thin films.

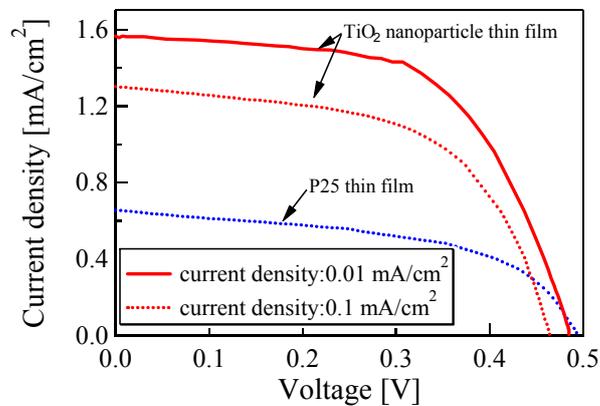


Fig. 4.5 Current density - voltage characteristics of dye sensitized solar cells.

で接合する状態，すなわち表面自由エネルギーを小さくするに十分な時間的余裕が与えられたことに起因すると考えられる。

#### 4.3.4 透過率の波長依存性

Fig.4.4 に可視光に対する透過率波長依存性を示す。測定した試料は、泳動電流密度  $0.01 \text{ mA/cm}^2$ 、 $0.1 \text{ mA/cm}^2$  の条件で作製した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜，また比較用に水中で作製した P25 薄膜を用意した。なお、いずれの薄膜の膜厚も約  $1 \mu\text{m}$  となるように泳動時間を適宜調節して作製した。P25 薄膜と比較して  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を用いることで透明性の高い薄膜が堆積した。この原因として、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は P25 と比較して粒子径が小さく、また分散媒中においても高い分散性を示し、密度の高い薄膜を形成したことにより光が散乱されずロスなく透過したことが考えられる。また泳動電流密度を小さくした場合、波長にして、 $450 - 550 \text{ nm}$  において透過率が最も高くなり、吸収端が可視光短波長側にシフトしたことから、粒子径の小さい  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が選択的に堆積されたことが示唆される。

#### 4.3.5 色素増感型太陽電池の特性評価

Fig.4.5 に色素増感太陽電池の  $J-V$  特性を示す。試料は第 4 章 3.4 節で示した薄

## 第4章 泳動電流密度による粒子移動速度の変化が膜構造に与える影響および分散媒中の粒子の挙動の評価

Table 4.1 Parameters related to power conversion efficiency of dye sensitized solar cells.

Current density/materials	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	PCE [%]	FF [%]
0.1 mA/P25	0.654	0.495	0.17	52.5
0.1 mA/TiO <sub>2</sub> nanoparticles	1.301	0.465	0.345	57.0
0.01 mA/TiO <sub>2</sub> nanoparticles	1.565	0.485	0.45	59.3

膜と同様である。P25と比較してTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を用いることで開放電圧においては大きな違いは見られなかったが、短絡電流においては2-3倍大きくなった。これは薄膜の透過率が高いため薄膜内部まで照射光が透過し、電子正孔対の生成に寄与したこと、あるいは比表面積の大きな多孔質膜形成により吸着色素が増加したことに加えて、oriented attachment機構による電子伝導経路形成によりキャリアの拡散距離が増加したによるものだと考えられる。また泳動電流密度を小さくした場合、短絡電流密度が大きくなった。これについては前述したように、oriented attachment形成が促進されたためだと考えられる。

### 4.4 まとめ

泳動電流密度を制御することにより粒子移動速度および薄膜の成長速度が制御可能であることが分かった。

総泳動電荷量が一定にもかかわらず、泳動電流密度が小さくなると薄膜の膜厚が小さくなった。この要因として、コロイド中に分散している粒子の内選択的に粒子径の小さいTiO<sub>2</sub>ナノ粒子が泳動され薄膜化したためだと考えられる。現段階では不明ではあるが、これは極板間に発生する泳動電界が小さくなることで粒子周囲のイオン拡散層における対イオンによる泳動遅延効果による影響が粒子径によって異なることが原因であると考えられる。

泳動電流密度を小さくすると薄膜に発生するクラックが小さくなったが、これは泳動電界が小さくなることにより小さい粒子が選択的に泳動されることによって、膜密度が増加する。そのため、薄膜に取り込まれるアルコール量が減少するため乾燥時に発生する内部応力が減少したこと、それに加えて、本研究で用いるTiO<sub>2</sub>ナノ粒子は自己組織化的に結晶成長する。この表面を小さくしようとする熱力学推進力は粒子サイズが小さいほど受けやすく、粒子径の小さいTiO<sub>2</sub>ナノ粒子は自己組織化的に粒子と粒子が繋がったため、膜密度が高くまた粒子間ネッキングが強くなったこと。これらの理由によって発生するクラックが抑えられたことが考えられる。

極板間電圧-泳動時間特性において泳動電流密度を小さくすると泳動電流密度に対する極板間電圧の上昇幅 $\Delta V$ が小さくなっているが、これは薄膜の抵抗値が低下したことが意味している

その結果として、泳動電流密度が低い場合に色素増感太陽電池の短絡電流密度および光電変換効率が上昇した。

泳動電流密度を低くして泳動電界を小さくすると、分散している粒子の内粒子径の小さいものが選択的に輸送され自己組織化的に粒子と粒子が原子レベルで接合されるoriented attachment機構が形成されることが示唆された、その結果、

---

抵抗率の低い薄膜を形成することができていると考えられる。

## 4.5 引用文献

- [1] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin film prepared by electrophoresis deposition, *Key Engineering Materials*, Vol.485 (2011) 165-178.
- [2] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by ‘Oriented Attachment’ mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [3] K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films by Electrophoresis Deposition, *Key Engineering Materials*, Vol.445 (2010) 135-138.

## 第5章 コロイド濃度による粒子移動速度の変化が膜構造 に与える影響および分散媒中の粒子の挙動の評価

### 5.1 はじめに

第3章、第4章より、電気泳動法により  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜作製する際、分散媒中の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の  $\zeta$  電位と作製される薄膜の膜構造の相関性が明らかにされ、分散媒にエタノールを用いることで  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の  $\zeta$  電位を高くすることが可能であり、また泳動電流密度を小さくし粒子移動速度を小さくすることにより、透明性が高く、クラックの少ない薄膜を作製されることが分かっている<sup>[1-4]</sup>。しかし、泳動電流密度を小さくした場合、薄膜成長速度が小さくなる。そこで本章では、第4章と同様に粒子移動速度に注目し、その粒子移動速度制御方法としてコロイド濃度を採用した。コロイド濃度変化に伴う、基板への移動粒子数と粒子移動速度変化が与える  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の膜構造への影響および粒子の挙動についての評価を行った<sup>[5]</sup>。

### 5.2 実験方法

第2章 1.1 節で紹介した方法で  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の合成および遠心分離機を用いて 10,000 rpm で分離し、回収した<sup>[2]</sup>。  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を分散媒として用いるエタノールに加え、マグネツスターラ(Pasolina, MINI STIRRER TR-100)により 5 分間攪拌して  $\text{TiO}_2$  コロイドを作製した。その後、超音波洗浄による脱気を行い、再度 5 分間攪拌することでコロイドの分散処理を終えた。この時、0.08-5.26 vol% の範囲で濃度を変化させたコロイドを用意した。極板は陰極に ITO ガラス基板(フルウチ化学,  $10 \Omega/\text{cm}^2$ )、陽極にアルミニウム板(純度:99.99%)を用いた。ITO ガラス基板とアルミニウム板を平行にして、基板面が液面に垂直になるように  $\text{TiO}_2$  コロイド中に挿入した。極板間隔を 15 mm, コロイドの温度を 25 °C とした。泳動電流密度を  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 泳動時間を 180 s とした。定電流の電気泳動により  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜を作製した。堆積した  $\text{TiO}_2$  薄膜を十分に乾燥させた後、光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE-ME600, All-in-Focus)を用いて  $\text{TiO}_2$  薄膜の表面を観察し、電気泳動の条件の違いによる  $\text{TiO}_2$  薄膜の表面の変化を調べた。薄膜の膜厚は薄膜の一部を削り取り、形成した段差を表面形状測定装置(Veeco, Dektak150)で測定した。また薄膜の可視光に対する透過率を分光光度計(HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて色素増感太陽電池の特性評価をした。なお、焼成条件 350 °C-30 min, 増感色素はエオシン Y とし、ヨウ素系電解液を用いた。

## 5.3 実験結果および考察

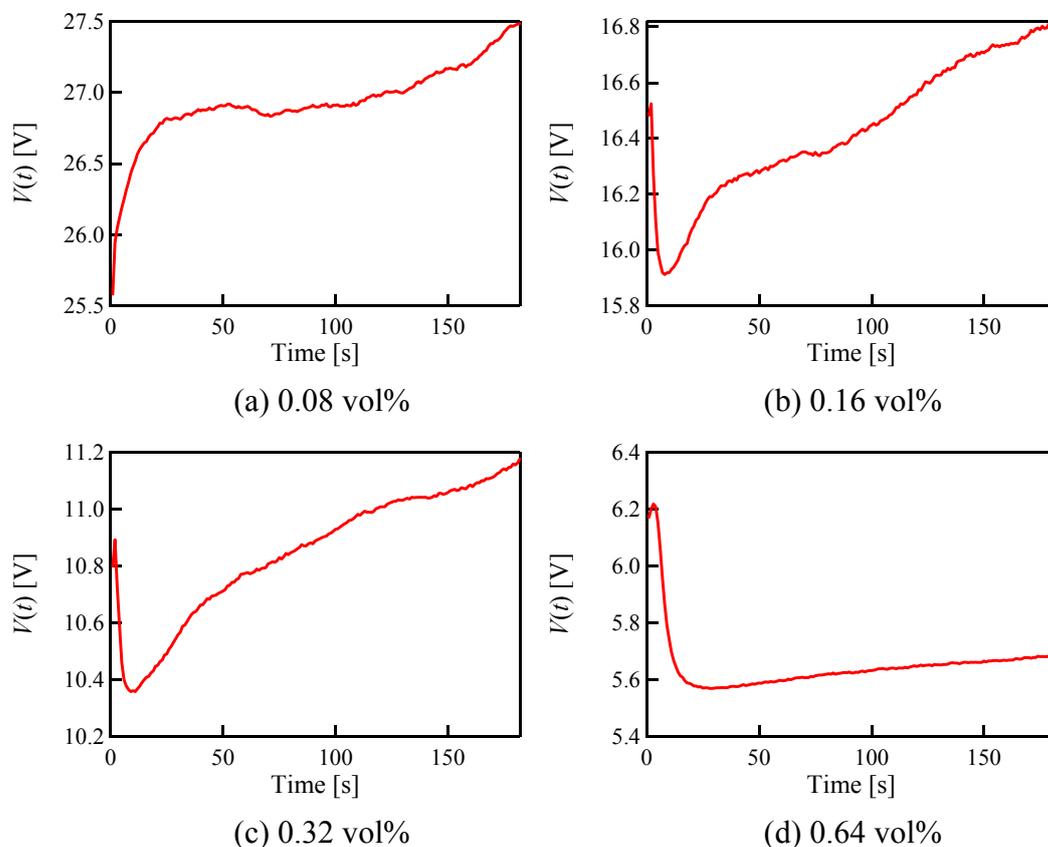


Fig. 5.1  $V(t)$ - $t$  characteristics on various concentrations of colloid.

### 5.3.1 極板間電圧—泳動時間特性のコロイド濃度依存性

いずれの濃度においてもすべての  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は正に帯電した。

Fig.5.1 にコロイドの濃度を変化させた時の  $V(t)$ - $t$  特性を示す。いずれのコロイドの濃度においても泳動電流密度変化の時と同様に  $V(t)$  は泳動時間に伴い増加した。過渡現象後の泳動初期電圧はコロイド濃度の増加に伴い減少したが、これはコロイド濃度の増加に伴いキャリア濃度が増加したためコロイドの抵抗率  $\rho_1$  が減少し、その結果  $V(0)$  は小さくなったと考えられる。また  $V(t)$ - $t$  の勾配変化はコロイドの濃度が高くなるにつれて小さくなった。

### 5.3.2 コロイド濃度による薄膜の膜構造への影響

$\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の光学顕微鏡写真を Fig.5.2 に示す。コロイドの濃度が高くなるにつれて、クラック幅が小さくなった。

Fig.5.3 に示される SEM 像より 5.26 vol% の  $\text{TiO}_2$  コロイドを用いて作製した薄膜にクラックは確認されなかった、さらに 0.16 vol% の  $\text{TiO}_2$  コロイドを用いて作製した薄膜と比較して多孔質な薄膜が堆積している。コロイド濃度が高くなる

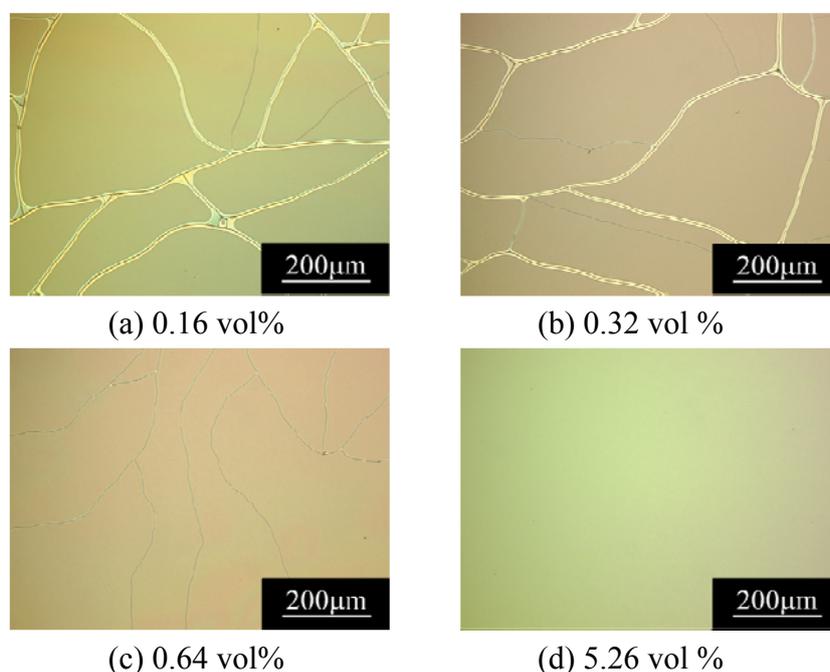


Fig. 5.2 Optical micrographs of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited on various concentrations of colloid.

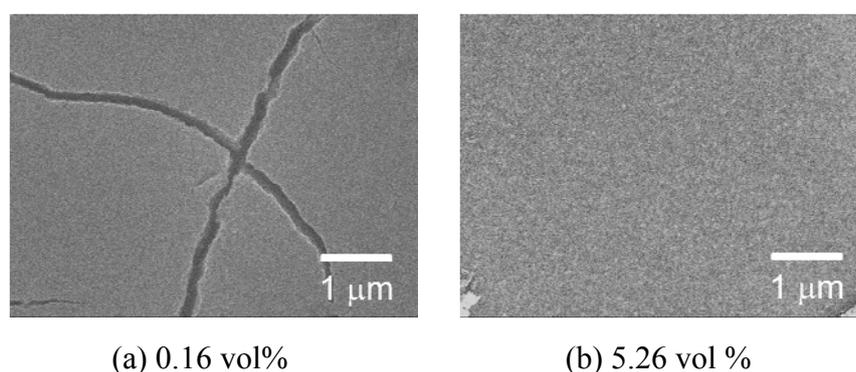


Fig. 5.3 SEM images of  $\text{TiO}_2$  thin films on concentration of 0.16 vol% and 5.26 vol%.

と、極板間に発生する泳動電界が小さくなる。このため、粒子に発生するクーロン力は弱くなり空隙の多い多孔質膜を形成すると考えられる

### 5.3.3 膜厚—コロイド濃度特性

Fig.5.4 に堆積した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の膜厚とコロイド中の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に印加された電圧の逆数値のコロイドの濃度依存性を示す。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の膜厚はコロイド濃度 1.6 vol% まではほぼ一定であったが、それ以上のコロイドの濃度では  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の膜厚は減少する傾向があった。一方で泳動電界の逆数値はコロイド濃度の増加に伴い増加しているが、コロイドの濃度 1.6 vol% において変曲点が存在した。これより  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の膜厚の減少と泳動電界の逆数値の変曲するコロイド濃度が大体同じであることがわかる。

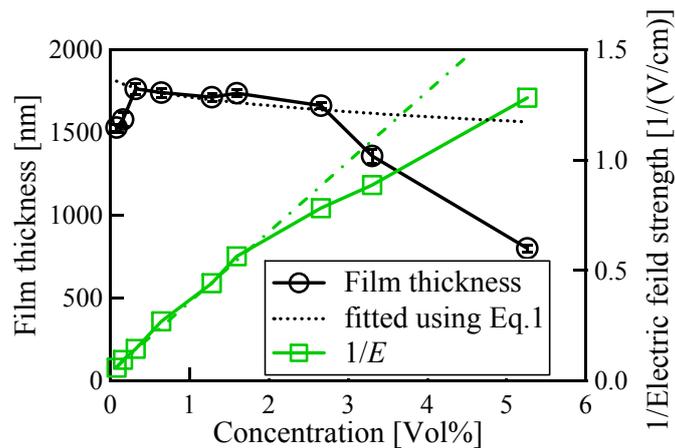


Fig. 5.4 Relationships between film thickness and electric field strength as a function of concentration of colloid.

### 5.3.4 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の挙動のコロイド濃度依存性

ここで、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子径が等しいと仮定したとき、泳動電流密度  $J_{ep}$  と泳動電界  $E$  の間には以下の式が成り立つ<sup>[7]</sup>。

$$\frac{1}{E} = \frac{\mu c_n q}{J_{ep}} \quad (5.1)$$

ここで、 $c_n$  は粒子個数濃度(体積濃度は  $4/3\pi a^3 c_n$  で表される)、 $q$  は一粒子あたりの帯電電荷量である。もし電気泳動移動度がコロイドの濃度  $c_n$  に依存しないのであれば薄膜の膜厚  $d_2$  は以下の式で表される。

$$d_2 = Ca^3 \frac{1}{\mu q} \frac{\zeta}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0(1+\kappa a)} \quad (5.2)$$

ここで、 $C$  は比例定数である。 $1/\kappa$  は分散媒と TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の表面の界面に存在する電気二重層の厚みを示し、 $\kappa$  は粒子表面にある対イオンの濃度に比例する。ここで溶液内の主イオンと対イオンの総数が同じであると仮定すると、 $\kappa$  と  $\sqrt{c_n q}$  は比例関係である。従って、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の膜厚は  $\kappa a \ll 1$  となる濃度  $c_n$  以下で一定であり、 $\kappa a \gg 1$  となる濃度  $c_n$  以上では減少することになる。Fig.5.4 に(5.2)式を用いて近似した結果を点線で示している。近似曲線と測定値は定性的に一致したが、コロイドの濃度 1.6 vol%以降の急激な膜厚の減少は低電界による与圧低下に伴う粒子付着率の低下あるいは  $\zeta$  電位の低下が原因ではないかと考えられる。 $V(t)-t$  特性においてコロイドの濃度を高くなるにつれて泳動開始から終了時までの電圧の上昇幅  $\Delta V$  が小さくなっている。第4章で記述したようにこれは薄膜の抵抗率の減少によるものであり、oriented attachment 機構形成が考えられる。

### 5.3.5 透過率の波長依存性および色素増感型太陽電池の特性評価

Fig.5.5 に可視光透過率の波長依存性を示す。測定試料は濃度 0.16 vol%あるいは 5.26 vol%のコロイドを用いて作製した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜と水中で作製した

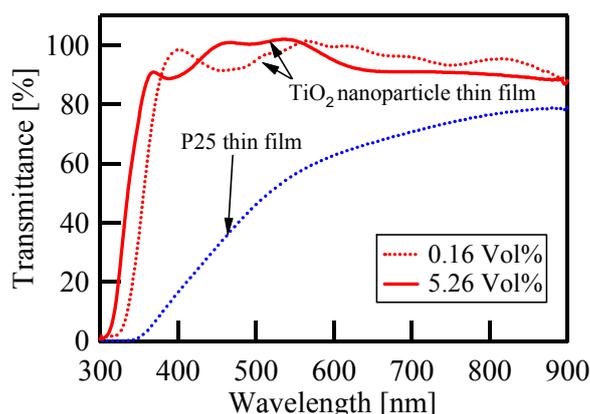


Fig. 5.5 Wavelength dependence of transmittances for thin films.

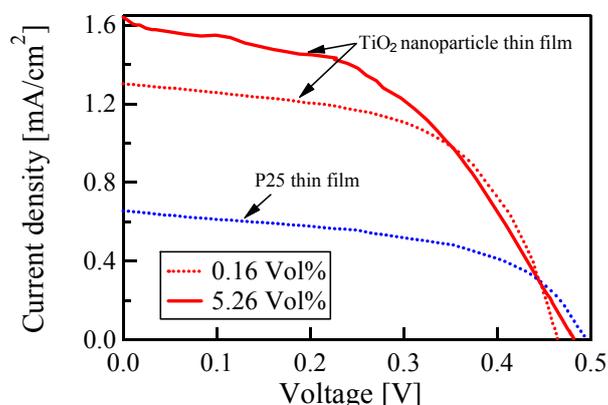


Fig. 5.6 Current density - voltage characteristics of dye sensitized solar cells.

Table 5.1 Parameters related to power conversion efficiency of dye sensitized solar cells.

Concentrations/materials	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	PCE [%]	FF [%]
0.16 Vol%/P25	0.654	0.495	0.17	52.5
0.16 Vol%/TiO <sub>2</sub> nanoparticles	1.301	0.465	0.345	57.0
5.26 Vol%/TiO <sub>2</sub> nanoparticles	1.64	0.482	0.366	46.3

P25 薄膜である。いずれの薄膜の膜厚は 1  $\mu\text{m}$  である。いずれの濃度で作製した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜も P25 薄膜と比較して高い透過率を示した。また、Fig.5.6 にこれらの試料を色素増感太陽電池の負電極に応用した時の  $J$ - $V$  特性を示す。

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いることで高い電流密度が得られている。ここで TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の可視光透過率および色素増感太陽電池特性についてコロイドの濃度別で比較すると、高い濃度のコロイドを用いることで可視光に対して短波長側における透過率が高くなったことと共に  $J$ - $V$  特性より高い短絡電流密度が得られている。これらは oriented attachment 機構形成によって粒子界面における電子拡散距離が増加したことで、光の散乱が抑えられ有効に利用されたことによるものだと考えられる。

## 5.4 まとめ

コロイド濃度を増加させることで、コロイド中のキャリア濃度が増加したた

---

め極板間に発生する泳動電界が小さくなった。

コロイド濃度変化に対して、泳動電流密度と泳動時間が一定のとき、堆積する薄膜の膜厚はあるコロイド濃度領域までは一定だったが、それ以上のコロイド濃度では堆積する薄膜の膜厚が小さくなった。これはコロイド濃度増加に伴い、電界低下に伴う粒子付着率の低下あるいは電位の低下が考えられる。

薄膜の付着力を維持するため、泳動電界に下限値はあるものの、コロイド濃度を増加させて泳動電界を可能な限り小さくするにしたいが、薄膜の抵抗値は減少し、発生するクラックが減少することを明らかにした。

その結果、コロイド濃度を増加させた場合、作製した色素増感太陽電池の短絡電流密度が増加した。

そして、この得られた結果は泳動電流密度を小さくした場合とほぼ同様の傾向が得られている。第4章では泳動電流密度、本章ではコロイド濃度をパラメータとしているが、いずれにも共通することは粒子の移動速度がパラメータとなっており、単位時間当たりに入射する粒子数が異なっているだけである。つまり、薄膜の膜構造および薄膜の抵抗率においては、極板間に発生する泳動電界に伴う粒子の移動速度による影響が非常に大きいことが示唆された。

## 5.5 引用文献

- [1] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [2] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin film prepared by electrophoresis deposition, *Key Engineering Materials*, Vol.485 (2011) 165-178.
- [3] K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films by Electrophoresis Deposition, *Key Engineering Materials*, Vol.445 (2010) 135-138.
- [4] K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, S. Yoshikado, Preparation of TiO<sub>2</sub>-nanoparticle-thin films by electrophoresis deposition, *Ceram. Trans.*, 214 (2010) 57-68.
- [5] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films using Electrophoresis Deposition Method, IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, Vol 18 (2011) 062011.
- [6] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by 'Oriented Attachment' mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [7] J. C. Berg, Introduction to Interfaces and Colloids, World Scientific Publishing (2010) 455.

## 第6章 コロイドの温度変化による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の

### ゼータ電位の推移また膜構造への影響

#### 6.1 はじめに

第3章において、コロイド粒子の $\zeta$ 電位は作製される TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の膜構造を決定する大きな要因であることが分かっている<sup>[1]</sup>。ところで、分散媒の温度を変化させると分散媒の比誘電率あるいは粘性係数が変化する。本研究では分散媒としてエタノールを用いるがその粘性係数、比誘電率の温度依存性は知られている。Fig.6.1 にエタノールの粘性係数と比誘電率の比の温度依存性を示す。(2.16)式より $\zeta$ 電位は算出可能であり、分散媒の粘性係数と比誘電率の比が大きく関与してくる。以上より本節では TiO<sub>2</sub> コロイドの温度を変化させることにより TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の $\zeta$ 電位の変化、また作製される TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜への膜構造へ影響について調査した結果を報告する。

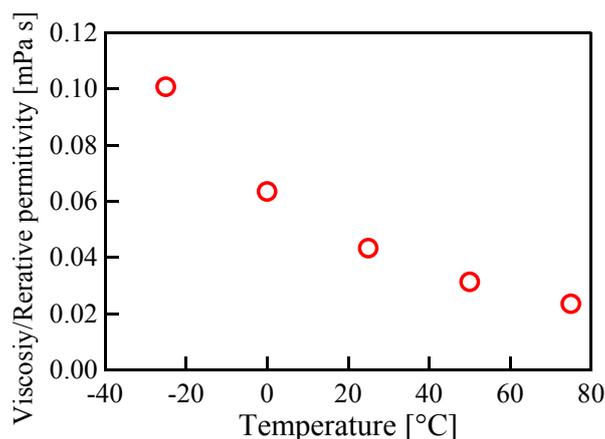


Fig. 6.1 Temperature dependency of the ratio of viscosity and relative permittivity of ethanol as a dispersion medium.

#### 6.2 実験方法

第2章 1.1 節で紹介した方法で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成および遠心分離機を用いて 10,000 rpm で分離し、回収した<sup>[2]</sup>。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 0.38 g を分散媒として用いるエタノール 60 cm<sup>3</sup> に加え、マグネットスターラ(Pasolina, MINI STIRRER TR-100)により 5 分間攪拌して TiO<sub>2</sub> コロイドを作製した。その後、超音波洗浄による脱気を行い、再度 5 分間攪拌することでコロイドの分散処理を終えた。極板は陰極に ITO ガラス基板(フルウチ化学, 10 Ω/cm<sup>2</sup>), 陽極にアルミニウム板(純度:99.99%)を用いた。ITO ガラス基板とアルミニウム板を平行にして、基板面が液面に垂直になるように TiO<sub>2</sub> コロイド中に挿入した。極板間隔を 15 mm, 泳動電流密度を 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 泳動時間を 180 s とした。この時、低温恒温水槽(DIGITAL

UNIACE UA, EYELA)を用いてコロイドの温度を種々変化させて、定電流の電気泳動により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を作製した。堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜を十分に乾燥させた後、光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE-ME600, All-in-Focus)を用いて TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面を観察し、電気泳動の条件の違いによる TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面の変化を調べた。薄膜の膜厚は段差を形成して表面形状測定装置(Veeco, Dektak150)を用いて測定した。また薄膜の可視光に対する透過率を分光光度計(HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて色素増感太陽電池の特性評価をした。焼成条件 350 °C-30 min, 増感色素はエオシン Y とし、ヨウ素系電解液を用いた。

### 6.3 実験結果および考察

#### 6.3.1 極板間電圧－泳動時間特性のコロイド温度依存性

いずれのコロイド温度においても TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は正に帯電した。Fig.6.2 にコロイドの温度ごとの  $V(t)$ - $t$  特性を示す。過渡現象後の泳動初期電圧  $V(0)$  はコロイドの温度が高くなるにつれて小さくなったが、これはコロイド温度増加により分散媒の粘性抵抗低下し、粒子の移動度が高くなったことによるものである。コロイド温度 25 °C, 50 °C の場合、 $V(t)$  は泳動時間につれて増加したが、その勾配は時間とともに小さくなった。コロイド温度 0 °C の場合、 $V(t)$  は泳動時間に比例して増加する傾向があったが、泳動時間 150 s 付近で電圧の立下りが確認された。コロイド温度 -25, -50 °C の場合、 $V(t)$  の立下りがところどころに確認された。これは泳動中に薄膜が付着・脱落を繰り返していることが原因であり、-50 °C において薄膜はほとんど堆積しなかった。

#### 6.3.2 膜厚－泳動時間特性のコロイド温度依存性

Fig.6.3 に膜厚－泳動時間特性を示す。0-50 °C において薄膜の成長速度に大きな違いは見られなかったが、コロイド温度が低くなるにつれて若干ではあるが

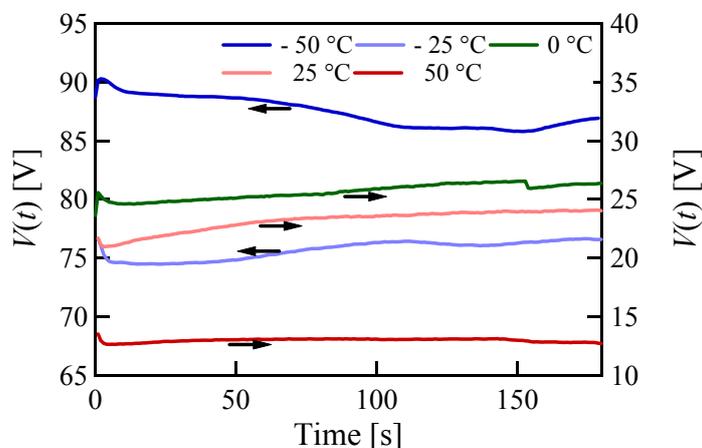


Fig. 6.2  $V(t)$ - $t$  characteristics on various temperatures of colloid.

## 第6章 コロイドの温度変化による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子のゼータ電位の推移また膜構造への影響

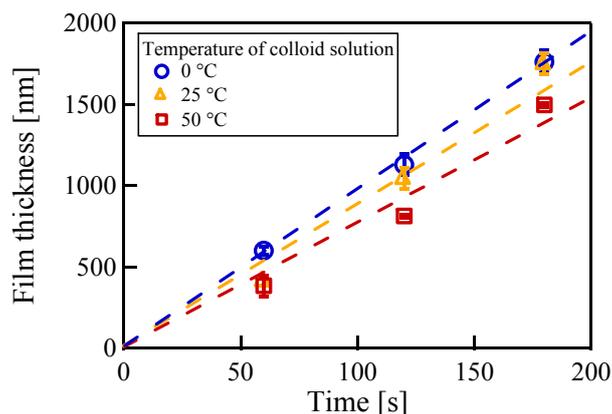
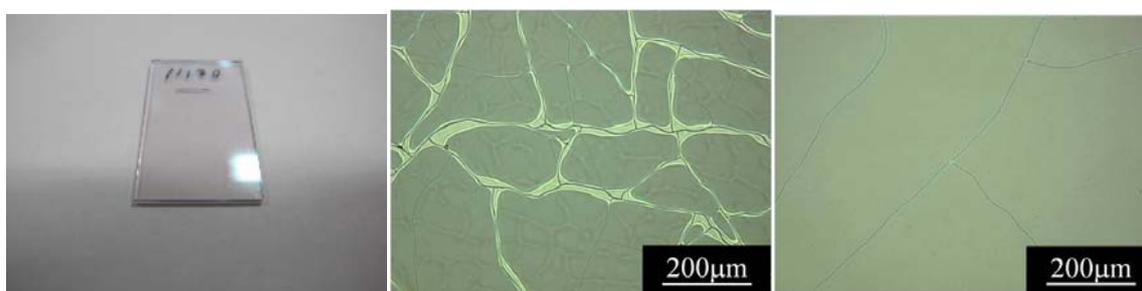
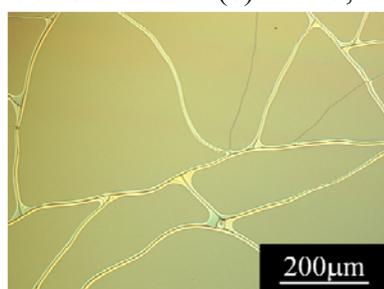


Fig. 6.3 Film thickness- $t$  characteristics on various temperatures of colloid.



(a) -50 °C (b) -25 °C, thickness = 2.0  $\mu\text{m}$  (c) 0 °C, thickness = 1.7  $\mu\text{m}$



(d) 25 °C, thickness = 1.6  $\mu\text{m}$



(e) 50 °C, thickness = 1.5  $\mu\text{m}$

Fig. 6.4 Optical micrographs of thin films deposited by electrophoresis on various temperatures of colloid.

薄膜成長速度は大きくなった。Fig.6.4 に光学顕微鏡写真による各コロイド温度における薄膜表面写真および各薄膜の膜厚を示す。コロイド温度 50 °C で作製した場合、基板引き上げ時に一部薄膜が脱落した。25 °C、0 °C と温度が低くなるにつれて薄膜に発生するクラック幅は小さくなったが、コロイド温度が-25 °C の時発生するクラックが再び大きくなった。

### 6.3.3 ゼータ電位のコロイド温度依存性

ここで、考察のため、それぞれの温度において作製した薄膜の成長速度より粒子移動速度を求め、 $\zeta$ 電位を算出した<sup>[1,3]</sup>。

その時の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の $\zeta$ 電位の温度依存性を Fig.6.5 に示す。温度 0-50 °C までは定性的にはあるが、 $\zeta$ 電位はエタノールの粘性係数と比誘電率の比の温度

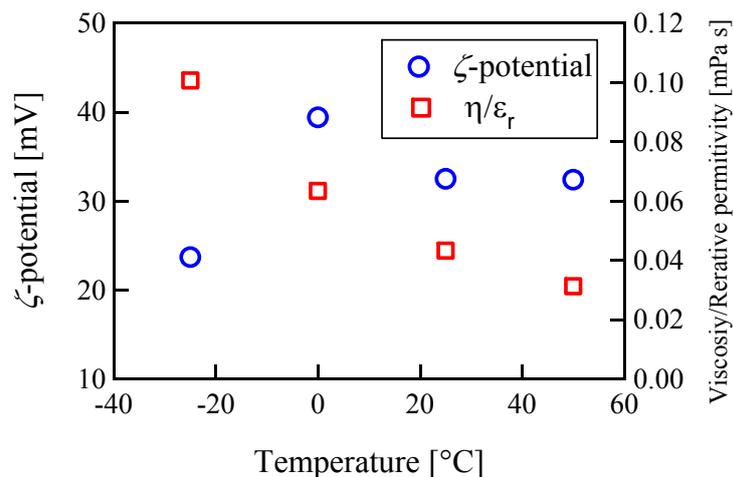


Fig. 6.5 Temperature dependencies of  $\zeta$ -potential of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and the ratio of viscosity and relative permittivity of ethanol.

依存性に一致した。一方で $-25\text{ }^\circ\text{C}$ においては一致しなかったが、これは薄膜の脱離のため、薄膜の成長速度が小さめに算出された結果だと考えられる。以上の結果より考察すると、高温領域( $25, 50\text{ }^\circ\text{C}$ )で薄膜の脱離、クラック幅の大きい薄膜が堆積した原因として、 $\zeta$ 電位が小さかったことが考えられる。というのは、 $\zeta$ 電位が小さいと堆積する薄膜に対する与圧が小さく、薄膜の付着力が弱くなる。そのため薄膜が基板引き上げ時に脱離したことが考えられる。また $\zeta$ 電位の低下はコロイド粒子の凝集を引き起こすが、これら径の大きいクラスタにより形成された薄膜は密度が小さく、乾燥時の収縮が大きくなる。したがって、発生するクラックが大きくなったことが考えられる。

続いて、低温領域( $-25, -50\text{ }^\circ\text{C}$ )で薄膜の脱離、クラック幅の大きい薄膜が堆積した原因については、分散媒の粘性係数の増加による対イオン( $\text{RO}^-$ )の移動度の低下が原因だと考えられる。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子表面に存在する  $\text{RO}^-$ は泳動粒子に追従して泳動されるが、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が基板に到達し薄膜形成をなすとき  $\text{RO}^-$ の移動度が小さい場合、 $\text{RO}^-$ は薄膜から脱する前に後続粒子が集積するため薄膜中に取り込まれる。特に $-50\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、 $\text{RO}^-$ が  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の堆積を阻害した結果、薄膜が形成されず、脱着を繰り返した。また $-25\text{ }^\circ\text{C}$ においても  $\text{RO}^-$ が多く取り込まれたため、乾燥後発生するクラックが大きくなったことが考えられる。

一方で、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した場合、薄膜に発生するクラックは少なくなったが、これは $\zeta$ 電位が比較的が大きくなったことより、コロイドの分散性が高くなりナノサイズに分散した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が泳動、堆積することにより薄膜の密度が増加したことが考えられる。しかし、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ においても  $V(t)-t$  特性より薄膜が脱落した形跡がある。これは低温領域で生じたように、 $\text{RO}^-$ が薄膜中に取り込まれたことが原因だと考えられる。これを改善するには、泳動時に薄膜内に取り込まれる  $\text{RO}^-$ を取り除くための時間的余裕が必要となるが、これは粒子移動速度を小さくすることにより達成されるはずである。

## 第6章 コロイドの温度変化による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子のゼータ電位の推移また膜構造への影響

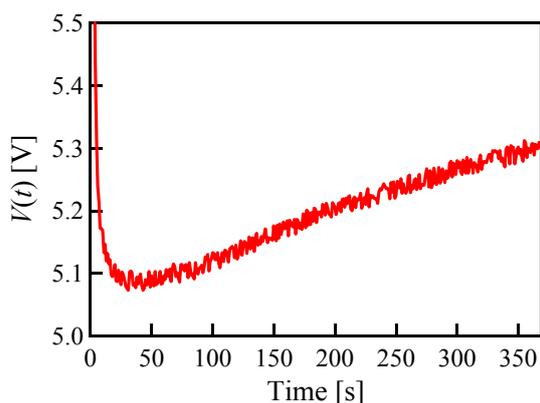


Fig. 6.6  $V(t)$ - $t$  characteristic.

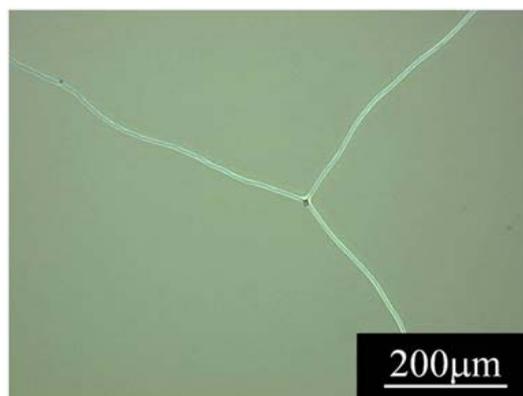


Fig. 6.7 Optical microphotograph image.

Eletetroporesis condition : Current density and time is 0.05 mA - 360 s. Concentration of colloid and temperature is 0.64 Vol% and 0 °C, respectively. Film thickness = 1.9 μm

第4, 第5章で実施された泳動電流密度変化, コロイドの濃度変化により粒子移動速度を小さくすることができることが分かっている<sup>[4,5]</sup>。そこで, 泳動電流密度 0.05 mA/cm<sup>2</sup>, コロイド濃度を 0.64 vol%, 泳動時間 360 s, コロイド温度は 0 °C の条件で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を作製した。その時の極板間電圧-泳動時間特性を Fig.6.6 に示す。V(t)は比例的に増加し, 電圧の立下りも発生することはなかった。光学顕微鏡写真を Fig.6.7 に示すが, 膜厚に対して発生するクラックが小さくなっている。

### 6.3.4 透過率の波長依存性

同様の条件で作製した試料の可視光透過率の波長依存性を Fig.6.8 に示す。比較した試料は, 泳動電流密度 0.01 mA/cm<sup>2</sup>, コロイド濃度を 0.16 vol%, コロイド温度は 25 °C とした時の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜である。いずれの薄膜の膜厚は 1 μm である。いずれも高い透過性を示したが, コロイドの温度を 0 °C にした場合, 25 °C で作製した薄膜と比較して可視光全域にわたって高い透過率を示した。これは TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の $\zeta$ 電位が向上により高い分散性を示し TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子

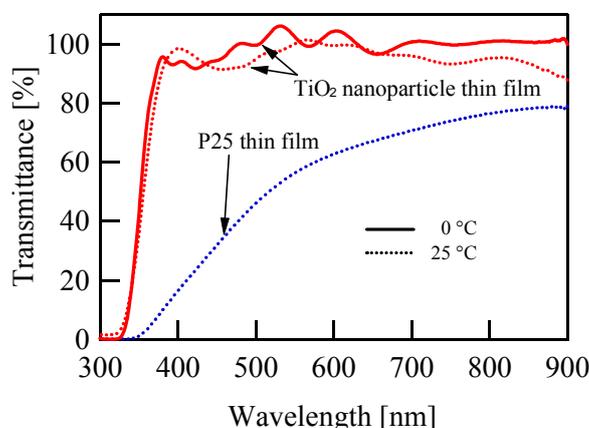


Fig. 6.8 Wavelength dependency of optical transmittances of thin films.

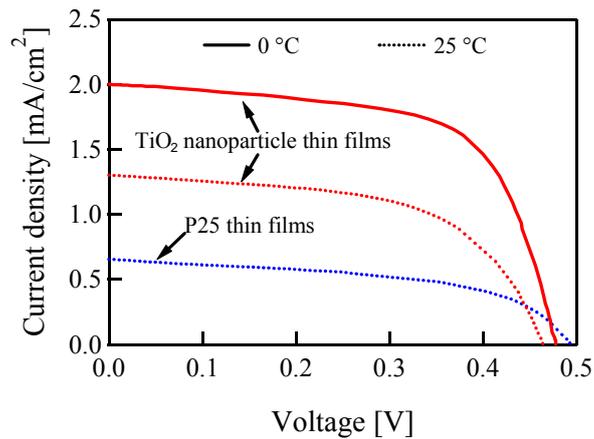


Fig. 6.9 Current density - voltage characteristics of dye sensitized solar cells.

Table 6.1 Parameters related to power conversion efficiency of dye sensitized solar cells.

Current density/Concentration/Temperature/material	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	PCE [%]	FF [%]
0.1 mA/0.16 Vol%/25 °C/P25	0.654	0.495	0.17	52.5
0.1 mA/0.16 Vol%/25 °C/TiO <sub>2</sub> nanoparticles	1.301	0.465	0.345	57.0
0.05 mA/0.64 Vol%/0 °C/TiO <sub>2</sub> nanoparticles	2.00	0.478	0.61	63.8

径が小さくなったことによる光の散乱が抑えられたことが考えられる。

### 6.3.5 色素増感型太陽電池の特性評価

また Fig.6.9 に同様の試料を色素増感太陽電池の負電極に応用した時の  $J$ - $V$  特性を示す。開放電圧はわずかに増加し、短絡電流密度においては大幅に増加したが、 $\zeta$  電位の増加に伴い高分散化した粒子径の小さい TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が増加し、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子同士が原子サイズで接合する。いわゆる oriented attachment 機構の形成が促進され、電子拡散距離の増加したためだと考えられる。

## 6.4 まとめ

コロイドの温度を制御することである程度 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の  $\zeta$  電位が制御できることが分かった。

温度を小さくすることで  $\zeta$  電位は大きくなる傾向が確認された。コロイドの温度が 0 °C の時、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の  $\zeta$  電位は比較的大きくなり、堆積した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜に発生するクラックが減少した。

コロイドの温度が 0 °C 以降温度が低くなるにつれて、分散媒の粘性の向上により薄膜の付着力低下し、製膜可能な温度下限値が存在することが分かったが、粒子移動速度を小さくすることによりその温度下限値はさらに小さくすることが可能であることも同時に分かった。

## 6.5 引用文献

- [1] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [2] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by ‘Oriented Attachment’ mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [3] J. C. Berg, Introduction to Interfaces and Colloids, World Scientific Publishing (2010) 455.
- [4] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin film prepared by electrophoresis deposition, *Key Engineering Materials*, Vol. 485 (2011) 165-178.
- [5] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films using Electrophoresis Deposition Method, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 18 (2011) 062011.

## 第7章 電気泳動法による色素増感型太陽電池の色素吸着

### 7.1 はじめに

色素増感型太陽電池の光電変換効率を高めるためには、TiO<sub>2</sub> 薄膜の全体に均一に過不足なく色素を吸着させることが重要である<sup>[1,2]</sup>。一般的には色素溶液中に TiO<sub>2</sub> 薄膜を浸漬させ色素を吸着させる方法が用いられている。しかし、濃度勾配に依存する浸漬法では薄膜の深部まで色素が吸着しにくいとされている。それに加えて、色素増感太陽電池の作製工程において色素吸着過程が律速過程となっている。それに対し、電気泳動による色素吸着では電界が TiO<sub>2</sub> 薄膜内にも存在するため、帯電した色素分子を薄膜の深部まで移動させることができ、また吸着速度が制御できるため、短時間で色素吸着ができると考えられる。本研究では色素分子が溶液中で帯電する性質を利用して、電気泳動法により TiO<sub>2</sub> 薄膜へ吸着させることを試みた<sup>[3-7]</sup>。本章では電気泳動法を用いて、色素の吸着状態を溶液濃度や電流密度、そして泳動時間などのパラメータを種々変化させ最適な色素の吸着条件を調査し、色素増感型太陽電池の実現に向けた光電変換効率の向上を目指す。さらに色素の吸着を制御することで、浸漬法に比べ短時間での色素の吸着を実現することを目的としたものである。その研究成果の報告を行う<sup>[8]</sup>。

### 7.2 実験方法

第2章 1.1 節で紹介した方法で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成および遠心分離機を用いて 8,000 rpm で分離し、回収した<sup>[2]</sup>。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 1.56 g を分散媒として用いるエタノール 60 cm<sup>3</sup> に加え、マグネットスターラ(Pasolina, MINI STIRRER TR-100)により 5 分間攪拌して TiO<sub>2</sub> コロイドを作製した。その後、超音波洗浄による脱気を行い、再度 5 分間攪拌することでコロイドの分散処理を終えた。極板は陰極に ITO ガラス基板(フルウチ化学, 10 Ω/cm<sup>2</sup>)、陽極にアルミニウム板(純度:99.99%)を用いた。ITO ガラス基板とアルミニウム板を平行にして、基板面が液面に垂直になるように TiO<sub>2</sub> コロイド中に挿入した。極板間隔を 15 mm, コロイドの温度を 25 °C, 泳動電流密度を 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 泳動時間を 120 s とし、定電流の電気泳動により膜厚約 1 μm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を作製した。堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜を十分に乾燥させた後、アニーリング処理として温度 350 °C で 30 min の焼成を行った。

続いて、電気泳動による色素吸着を行うにあたっての色素溶液の作製をした。増感色素としてエオシン Y(ナカライテスク)とルテニウム金属錯体 N719(東京化成工業)の二種類の色素を用いた。エオシン Y はビーカーに 50 cm<sup>3</sup> のイオン交換水(抵抗率約 10 MΩcm, pH6 - 7)と 50 mg のエオシン Y(8.6×10<sup>-5</sup> mol)を加えたものを Conc-1(1.72×10<sup>-3</sup> M)と定義し、濃度が X 倍(Conc-X)の色素溶液を変化させて調整した(Conc-1 - Conc-100)。また、N719 の色素溶液は N719, 10 mg をエタノール 50 ml に溶解したものを濃度 1 倍 (Conc-1, 1.68×10<sup>-4</sup> M) と定義し、濃度を

X倍(Conc-X, Conc-0.1 – Conc-5)にした溶液を調整した。色素を溶液に加えた後に、スターラにより攪拌し、TiO<sub>2</sub> コロイドの調整と同様の方法で超音波洗浄とスターラによる攪拌を行った。電気泳動条件は調整した色素溶液に、焼成処理後のTiO<sub>2</sub> 薄膜とアルミニウム板を液面に対して垂直に極板間隔を15 mmの間隔で設置した。色素溶液の温度は25 °Cとした。電極の極性についてはエオシン Y でイオン交換水溶媒を用いた場合については、エオシン Y は負に帯電しているため、陽極にTiO<sub>2</sub> 薄膜、陰極をアルミニウム板とした。N719については溶媒中での帯電のデータがなかったため、はじめに両極をITO基板とし、電気泳動を行うことで、帯電の有無および極性を調べた。光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE-ME600, All-in-Focus)を用いてTiO<sub>2</sub> 薄膜の表面を観察し、電気泳動の条件の違いによるTiO<sub>2</sub> 薄膜の表面の変化を調べた。薄膜の膜厚は薄膜の一部を削り取り、形成した段差を表面形状測定装置(Veeco, Dektak150)で測定した。また薄膜の可視光に対する透過率および色素吸着量を分光光度計(HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて太陽電池特性を測定した。なお、ヨウ素系電解液を用いた。

## 7.3 実験結果および考察

### 7.3.1 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜への電気泳動法によるエオシン Y の吸着

Fig.7.1 に各々の色素濃度で電気泳動法によりエオシン Y を吸着させたTiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の *J-V* 特性を示す。短絡電流密度は Conc-20 の条件で最大となった。また、Conc-20 より高濃度、低濃度いずれの場合でも短絡電流密度は低下した。

それぞれの色素を吸着させたTiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の光学顕微鏡写真を Fig.7.2 に示す。エオシン Y 溶液 Conc-1 の濃度では、色素の電気泳動による吸着中に Fig.7.3 のように溶媒に用いた水の電気分解により極板表面で気泡が発生し、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜が脱離したため、色素は均一に吸着しなかった。

Fig.7.4 に極板間電圧 – 泳動時間特性 (*V(t)-t* 特性)を示す。Conc-1 の条件では泳動初期の *V(t)* が高かった。この時、*V(t)* が水の電気分解が発生する酸化還元電位

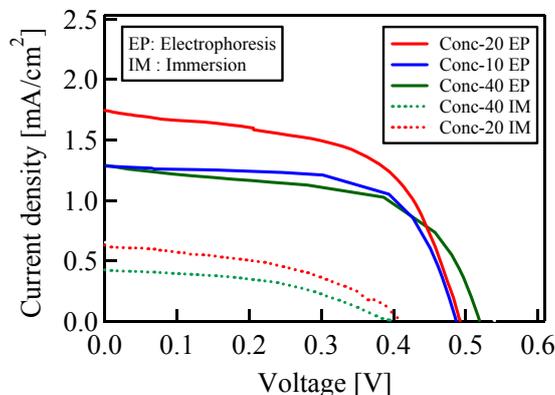


Fig. 7.1 *J-V* characteristics for DSSCs using TiO<sub>2</sub> thin films adsorbed Eosin Y by electrophoresis for 0.1 mA/cm<sup>2</sup>-900 s in water on various concentrations of dye.

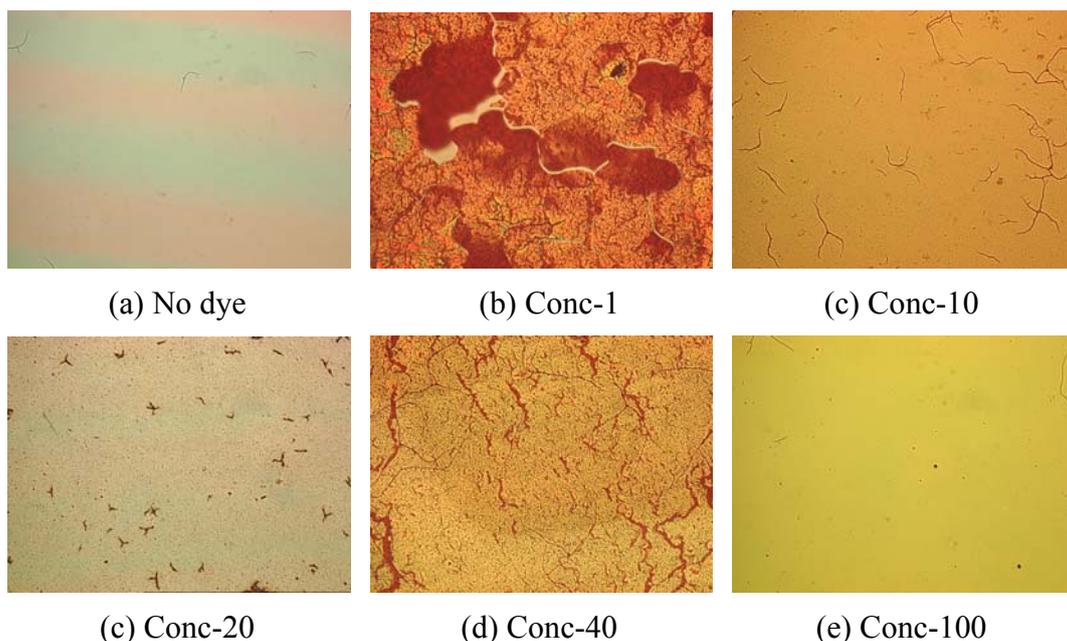


Fig. 7.2 Optical photomicrographs of  $\text{TiO}_2$  thin films of adsorbed Eosin Y by electrophoresis for 900 s in water on various concentrations of dye.

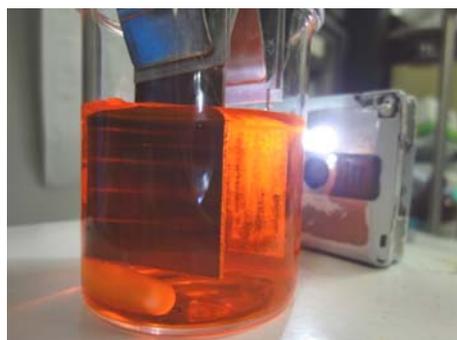


Fig. 7.3 Photograph of electrode adsorbed Eosin Y by electrophoresis.  
Electrophoresis condition:  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ , 900 s, Conc-1.

を上回ったために分解反応を起こし、ITO 基板と  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の間で水が気泡となり薄膜を脱離させたことが考えられる。

一方、Conc-10-100 では泳動初期の  $V(t)$  は低かったため、気泡は発生しなかった。これは、色素溶液の濃度が高くなり、溶液の抵抗率が下がったため、初期  $V(t)$  が低かったためだと考えられる。さらに Fig.7.2 の Conc-20-100 では、色素がより均一に吸着するようになったが、Conc-10,40,100 では色素が堆積し膜となり  $\text{TiO}_2$  薄膜の上に堆積した。これらについて、Fig.7.4 においても  $V(t)$  が時間とともに増加していることから、色素が堆積していることが考えられる。また、Conc-100 において同じ条件で泳動時間を 300 s, 600 s, 900 s と変化させ、ITO 基板上に色素のみを電気泳動し乾燥させたのちに、膜厚を測定したところ 400 nm 程度の色素の堆積が確認できた。したがって、この色素堆積により電解液中のイオンの輸送が阻害され、短絡電流密度が低下したと考えられる。

Fig.7.5 に色素溶液の濃度を変化させ、24 h の浸漬法により色素を吸着させた

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を用いて作製した色素増感太陽電池の  $J$ - $V$  特性の変化を示す。Conc-20 の溶液で電気泳動法(EP)により色素を吸着させた場合、ほかの濃度で浸漬法(IM)により吸着させた場合と比較して、光電変換効率が約2倍大きくなった。Fig.7.6 に示す透過率の波長依存性を示す。濃度が同じ場合において、電気泳動法は浸漬法と比較してエオシン Y の吸収波長である 500 nm 付近での透過率が低かった。そのため、電気泳動法の場合に色素は TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜に十分に吸着され、その結果光電変換効率が向上したと考えられる。

したがって、エオシン Y を用いる場合、色素吸着法として電気泳動法は浸漬法と比較して光電変換効率を向上させる上で有効な手段であることが分かった。

### 7.3.2 N719 溶液の作製および評価

Conc-1 (エタノール : 50 ml, N719 : 10 mg -  $1.68 \times 10^{-4}$  [M]) の N719 溶液を作製し、エタノール中での帯電の有無および極性を調べる両電極を ITO 基板とし、 $0.10 \text{ mA/cm}^2$  と 900 s の条件で電気泳動を行った。

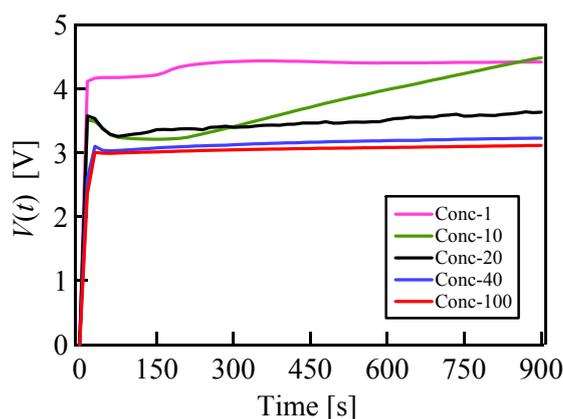


Fig. 7.4  $V(t)$ - $t$  characteristics for aqueous dye solution of EosinY on various concentrations by electrophoresis for  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ -900 s.

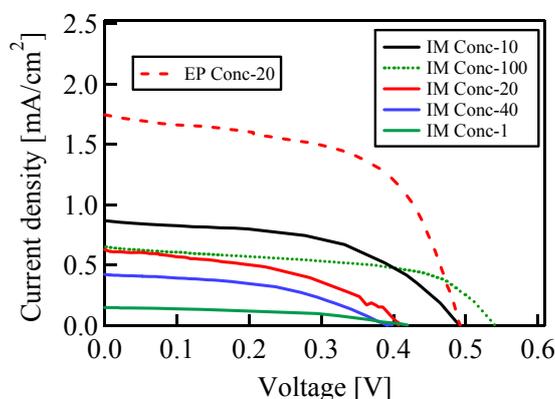


Fig. 7.5  $J$ - $V$  characteristics for DSSCs using TiO<sub>2</sub> thin films adsorbed EosinY by electrophoresis for  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ -900 s in water on various concentrations.  
EP : Electrophoresis IM : Immersion.

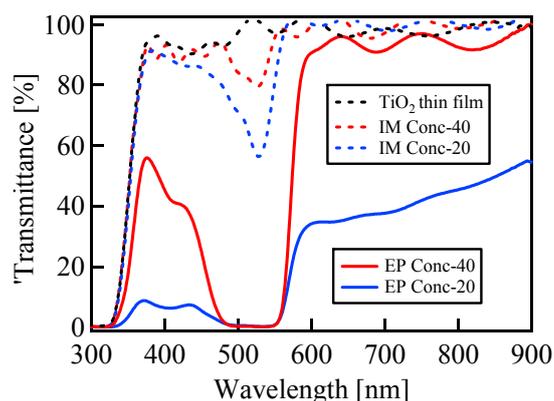


Fig. 7.6 Wavelength dependencies of transmittance for  $\text{TiO}_2$  thin films adsorbed Eosin Y by electrophoresis for  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ -900 s in water on various concentrations.  
EP : Electrophoresis IM : Immersion.

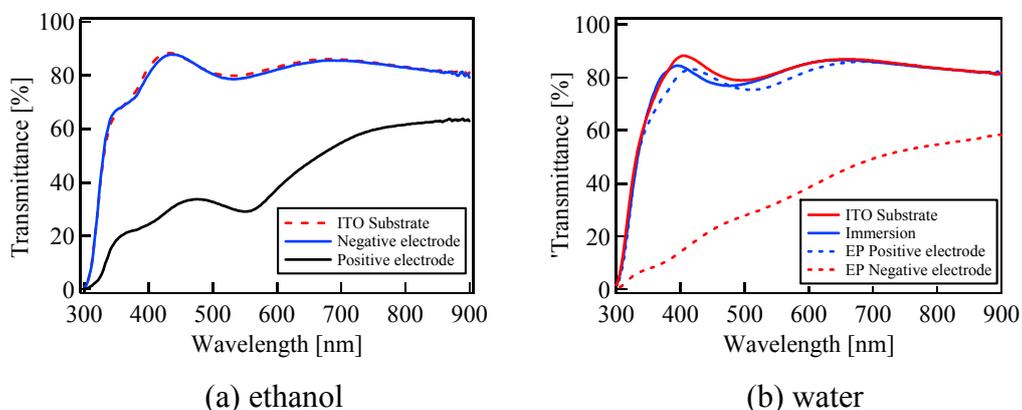


Fig. 7.7 Wavelength dependencies of transmittance for ITO substrate adsorbed N719 by electrophoresis in (a) ethanol, (b) water for  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ -900 s, Conc-1.



(i) Negative electrode (ii) Positive electrode (i) Negative electrode (ii) Positive electrode  
(a) ethanol (b) water

Fig. 7.8 Photographs of ITO substrate adsorbed N719 by electrophoresis in (a) ethanol, (b) water for  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ -900 s, Conc-1. (i) Negative electrode, (ii) Positive electrode.

分散媒にエタノール，水を用いた時の両電極の透過率の波長依存性を Fig.7.7 に，写真を Fig.7.8 にそれぞれ示す。溶媒がエタノールの場合，Fig.7.7(a)，Fig.7.8(a-ii)より陽極側での透過率の低下および色素の付着が確認されたため，

N719 はエタノール中では負に帯電していることが分かった。また、N719 の添加量を変化させ、常温における N719 のエタノールへの溶解度を調べたところ、Conc-5 ( $8.40 \times 10^{-4}$  M) 以上の濃度では攪拌を行っても N719 が溶けきらず沈殿した。また、Conc-1 の濃度で N719 をイオン交換水に溶解させ、電気泳動を行った場合は、陽極側には何も付着しなかったが、陰極では N719 の色とは異なる金属メッキのような表面状態になった。溶媒にイオン交換水を用いた時の両電極の写真および透過率の波長依存性を Fig.7.7(b), Fig.7.8(b)に示す。なお、陰極側に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を設置し、色素を吸着させ、色素増感太陽電池を作製したところ、光電変換効率は非常に低くなった。これは溶媒にイオン交換水を用いて電気泳動を行うと、N719 の分子構造が変化し性質が変化したことが考えられる。

### 7.3.3 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜への N719 の吸着

Fig.7.9に電気泳動法と浸漬法による吸着による*J-V*特性の比較を示す。電気泳動法を用いて、Conc-1のN719溶液(エタノール溶媒), 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 900 sの条件で色素を吸着させたものが最も光電変換効率が良くなった。また、同じ900 s, 24 h による浸漬法による色素吸着と比較しても、電気泳動法を用いることで光電変換効率が向上した。

Fig.7.10にそれぞれの条件での分光光度計による光の透過率の波長依存性を示す。浸漬法と比較して電気泳動法により色素を吸着させた場合、透過率が低下し、より多くの色素がTiO<sub>2</sub>ナノ粒子薄膜に吸着していると考えられる。また900 sの浸漬と比較し24 hの浸漬の場合、より透過率が低下していることから、24 hの浸漬時間で色素を吸着させた場合、より多くの色素がTiO<sub>2</sub>に吸着することが分かった。電気泳動条件および色素の溶液濃度を種々変化させた時の光電変換効率をTable 7.1に示す。電気泳動を用いた場合は、浸漬法より光電変換効率が向上した。また、電気泳動法を用いた場合にはN719溶液の濃度をConc-1より濃度が高い場合、短絡電流密度および光電変換効率が低下した。そのため、電気泳動

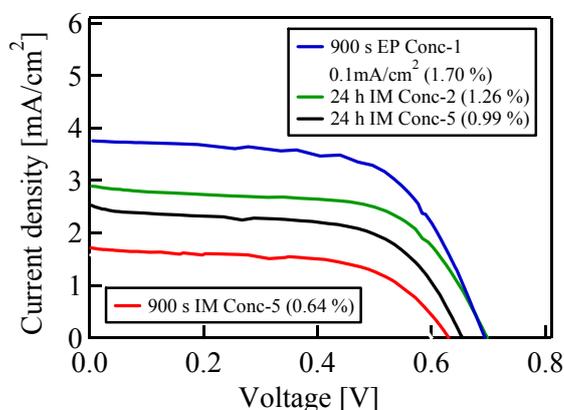


Fig. 7.9 *J-V* characteristics for DSSCs using TiO<sub>2</sub> thin films adsorbed N719 by electrophoresis and immersion method.

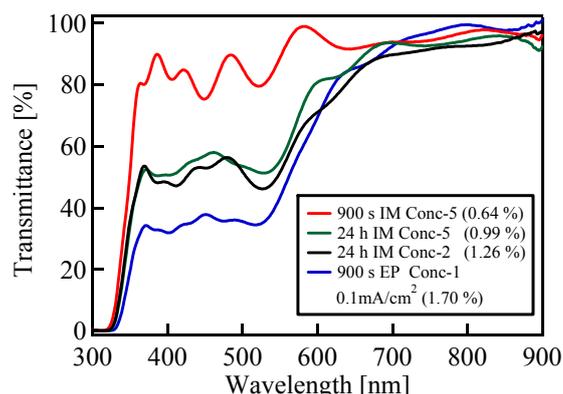


Fig. 7.10 Wavelength dependencies of transmittance for TiO<sub>2</sub> thin film adsorbed N719 by electrophoresis and immersion method.

Table 7.1 Power conversion efficiency of DSSCs using TiO<sub>2</sub> thin films adsorbed N719 by electrophoresis and immersion in ethanol on various adsorption times and concentrations.

Concentration	IM 15 min	IM 24 h	EP 0.001 mA/cm <sup>2</sup>	EP 0.01 mA/cm <sup>2</sup>	EP 0.1 mA/cm <sup>2</sup>
Conc - 0.1	$\eta = 0.01$ [%]	0.14	0.07	0.40	0.48
Conc - 0.2	0.04	0.47	0.11	0.82	1.08
Conc - 0.5	0.11	1.02	0.10	1.09	1.15
Conc - 1	0.42	0.87	0.26	1.23	1.70
Conc - 2	0.53	1.26	0.21	0.95	1.64
Conc - 5	0.64	0.99	0.25	0.46	1.45

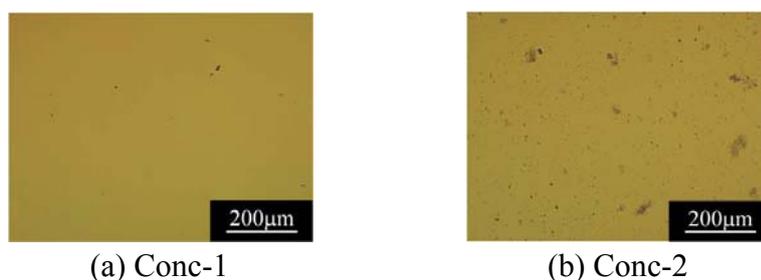


Fig. 7.11 Optical photomicrographs of TiO<sub>2</sub> thin films adsorbed N719 by electrophoresis for 0.1 mA/cm<sup>2</sup>-900 s in ethanol for Conc-1 and Conc-2 of dye.

法により色素を吸着する際にはConc-1が最適な濃度であることが示唆された。

Fig.7.11に Conc-1とConc-2のTiO<sub>2</sub>ナノ粒子薄膜表面の光学顕微鏡写真を示す。Conc-2の場合にはTiO<sub>2</sub>薄膜表面にクラスタ状になった色素が堆積していることが分かる。この堆積した色素により色素のTiO<sub>2</sub>薄膜の深部までの十分な吸着が妨げられ、短絡電流密度の低下が起こり、光電変換効率が低下したと考えられる。そのため電気泳動に用いる色素溶液の濃度および、電流密度には最適条件があることがわかった。電気泳動法は短時間で色素吸着が可能であるが、最適な溶液濃度などの種々の条件が存在することが分かった。

### 7.3.4 電気泳動による色素吸着時の温度変化による影響の評価

Fig.7.12に温度を0 °C, 25 °C, 50 °Cで変化させ、実験を行った $V(t)$ - $t$ 特性の温

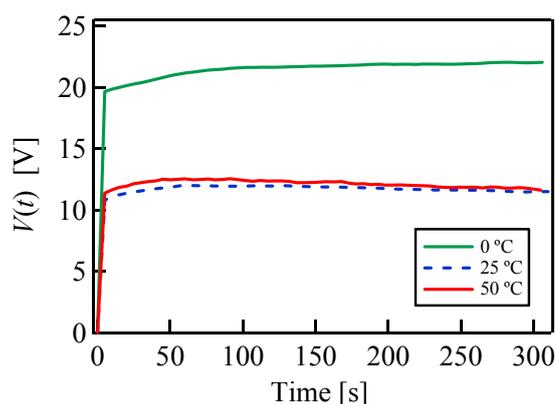


Fig. 7.12  $V(t)$ - $t$  characteristics for aqueous dye solution of N719 on various temperatures by electrophoresis for 300 s with  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ .

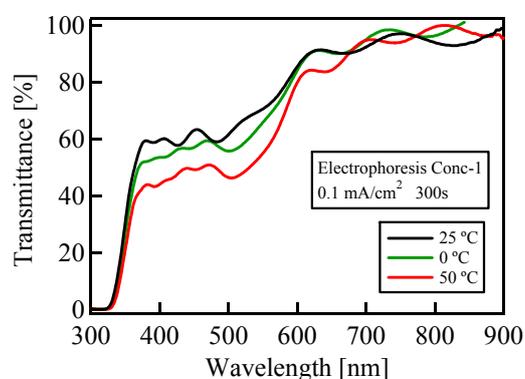


Fig. 7.13 Wavelength dependencies of transmittance for  $\text{TiO}_2$  thin films adsorbed N719 by electrophoresis for  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ -300 s in ethanol on various temperatures.

度依存性を示す。温度を $0 \text{ }^\circ\text{C}$ の条件では、他の温度と比較して、 $V(t)$ が大きく上昇した。これはエタノールの粘性抵抗が温度低下に伴い増加したため、エタノール中のキャリアとなる色素分子の移動度が低くなったことにより溶液の抵抗率が増加したものであると考えられる<sup>[17]</sup>。

Fig.7.13に色素を吸着させた $\text{TiO}_2$ ナノ粒子薄膜の透過率－波長特性の温度依存性を示す。 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ で電気泳動により吸着させたものが、透過率が最も低下した。そのため色素の吸着量は温度により変化すると考えられる。Fig.7.14にそれぞれの条件で作製した色素増感太陽電池の $J$ - $V$ 特性を示す。現状では温度変化により光電変換効率に大きな差は得られなかったが、最適化を行うことで温度により吸着量を増加させ、光電変換効率が向上することが期待される。

### 7.3.5 $\text{TiO}_2$ ナノ粒子薄膜の色素吸着量の測定

Fig.7.15に $J$ - $V$ 特性を測定後に、比色分析により $\text{TiO}_2$ ナノ粒子薄膜に吸着した色素の吸着量測定結果と光電変換効率の関係を示す。色素溶液の濃度を増やしていくと色素吸着量と光電変換効率も同様に上昇し、Conc-1,2を境に減少した。これは溶液の濃度が低い場合は色素の吸着量が少なく、溶液の濃度が高い場合は $\text{TiO}_2$ ナノ粒子薄膜の表面に色素が堆積することで、色素が薄膜の深部までの十分

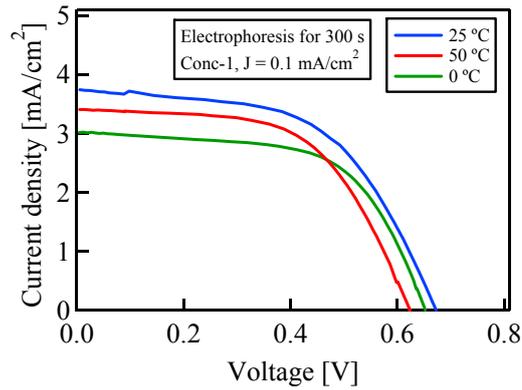


Fig. 7.14  $J$ - $V$  characteristics for DSSCs using  $\text{TiO}_2$  thin films adsorbed N719 by electrophoresis for  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ -300 s in ethanol on various temperatures.

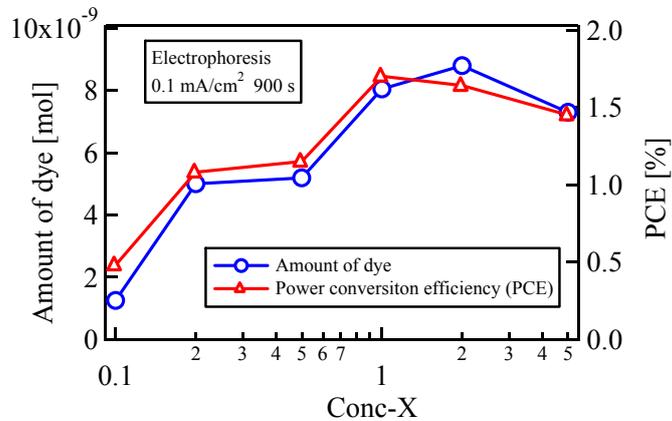


Fig. 7.15 Amount of dye adsorbed  $\text{TiO}_2$  thin film and PCE of DSSCs as a function of concentration. Electrophoresis for 900 s with  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  in ethanol.

な吸着がされなかったため、光電変換効率が低かったことが考えられる。そのため、電気泳動法を用いた色素吸着では溶液の濃度により、最適な吸着条件が存在することが分かった。また、その条件下では色素の吸着量が向上し光電変換効率も同様に上昇することが分かった。

Fig.7.16に色素の吸着量と光電変換効率の変化の関係を示す。色素吸着量と光電変換効率には相関係数が0.94で非常に高い相関性があることが分かった。光電変換効率が最もよくなったConc-1の濃度で色素の吸着量が最大になっている。色素増感太陽電池の光電変換効率と色素の吸着量に同じような相関性が見られる。そのため、色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させるためには、薄膜中に出来るだけ多くの色素を吸着させることが重要であると考えられる。また、Fig.7.15においてConc-5の条件では色素の吸着量が減少しているが、これは深部まで到達せずに表面に堆積した色素は $\text{TiO}_2$ 粒子と化学吸着していないため、色素増感太陽電池を作製した際に電解液へ溶出したため、色素吸着量の測定には影響しなかったためであると考えられる。

### 7.3.6 電気泳動法による色素吸着時間の短縮

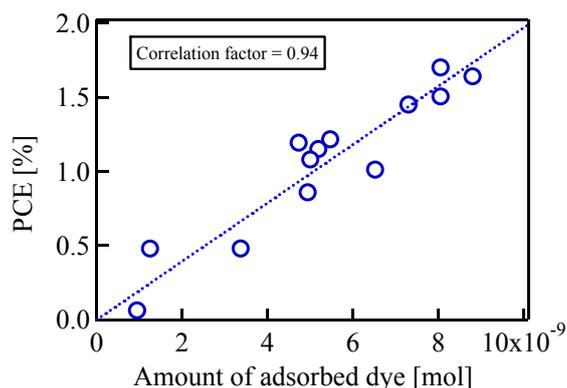


Fig. 7.16 Correlation with PCE of DSSCs and amount of dye adsorbed on TiO<sub>2</sub> thin films in various dye adsorption conditions.

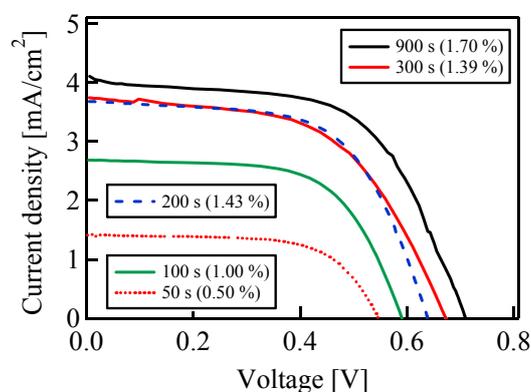


Fig. 7.17 *J-V* Characteristics for DSSCs using TiO<sub>2</sub> thin films adsorbed N719 by electrophoresis for 0.1 mA/cm<sup>2</sup>-Conc-1 in ethanol on various adsorption times.

Fig.4.17にConc-1のN719エタノール溶液を用いた時の*J-V*特性の泳動時間依存性, Fig7.18に色素吸着量と光電変換効率の泳動時間依存性を示す。電気泳動法によりConc-1, 0.1 mA/cm<sup>2</sup>の条件で, 色素の吸着時間を900 sから短くしていくと, 200 sまでは*J-V*特性は大きく変化しなかった。200 s以下の100 s, 50 sとさらに時間を短くしていくと, 短絡電流密度が大きく減少した。それぞれの泳動時間で色素の吸着量を測定したところ, 200 sまでは色素の吸着量が大きく増加していたが, それ以降は色素の吸着量の増え幅が鈍化していた。この結果から, 100 s程度までは色素の吸着量の増加幅が大きく, 急速に色素の吸着量が増加していることがわかる。一方で300 sを超えると色素の吸着量の増え幅が減少している。そのため電気泳動法では今回用いた約1 μmのTiO<sub>2</sub>ナノ粒子薄膜においては, 200-300 s程度の短時間で十分な量の色素を吸着できることが分かった。

Fig.7.19にConc-1のN719エタノール溶液を用いて, 室温で浸漬法による色素吸着を行った時の光電変換効率と色素吸着量の浸漬時間依存性を示す。Fig.4.18およびの結果から, 光電変換効率および色素の吸着量は24 h付近までは急激に上昇し, それ以降は勾配や緩やかになるが, 浸漬時間が増えていくほど, 次第に向上することが分かった。なお, Fig.7.18の電気泳動法を用いた場合の結果から, 同じ濃度の色素溶液で浸漬法により色素吸着させた場合には, 96 hで7.2×10<sup>-9</sup> mol

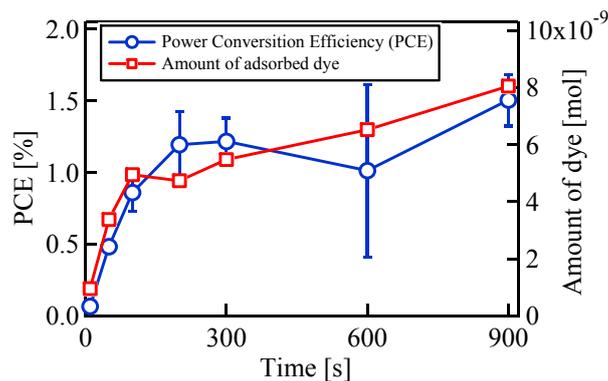


Fig. 7.18  $J$ - $V$  Characteristics for DSSCs using  $\text{TiO}_2$  thin films adsorbed N719 by electrophoresis for  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ -Conc-1 in ethanol with various adsorption times.

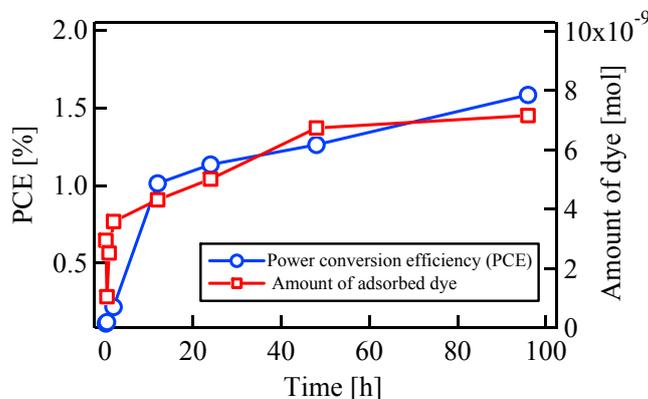


Fig. 7.19 Comparison for amount of dye adsorbed  $\text{TiO}_2$  thin film and PCE of DSSCs in long adsorption times by immersion.

となったが、電気泳動法を用いた場合には600 s程度で同等の量の色素を吸着できている。そのため、電気泳動法を用いた色素吸着では、最適な吸着条件下では非常に短時間での色素吸着が可能であり、色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させることができるということが分かった。

## 7.4 まとめ

エオシン Y をイオン交換水に添加すると、負に帯電し電気泳動が行えることが分かった。溶液濃度が低い場合、極板間に発生する電圧が高く、電気分解反応が起こったため一部膜が剥離するが、溶液濃度を高くすることで、電気分解の発生電圧以下で電気泳動を行えば、色素吸着が行えることを明らかにした。

電気泳動法によりエオシン Y の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜に吸着させた場合、溶液濃度により色素の吸着状態が変化した。低濃度では吸着が不均一であったが、溶液濃度を増加させると、色素の吸着量が増加していき、均一な吸着を得ることができた。一方で最適な濃度を超えると、クラスタ化した色素が  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜上に堆積した。

色素増感太陽電池の光電変換効率は、Conc-20 ( $3.45 \times 10^{-2} \text{ M}$ )の濃度において、

他の濃度と比較して最も高くなった。これは、低濃度では色素吸着量の不足および、電気分解による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の脱離したこと。高濃度では TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜上への色素の堆積により光電変換効率が低下したと考えられる。

電気泳動法による色素吸着と浸漬法による色素吸着の比較を行ったところ、いずれの濃度における浸漬法により 24 h 吸着させた場合と比較して電気泳動の場合、光電変換効率が向上した。エオシン Y を電気泳動法により吸着させることで浸漬法と比較して多くの色素を短時間で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜に吸着でき、色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させることができた。

N719 はエタノール中では、負に帯電し電気泳動法により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜に吸着をさせることができた。また、エタノール中においては Conc-5 ( $8.40 \times 10^{-4}$  M)以上の濃度では溶解限界を超えた。イオン交換水を溶媒に用いた場合には同じ濃度においても同様に溶けきらず沈殿が発生し、電気泳動を行った場合には N719 が変質し、色素増感太陽電池の光電変換効率も低くなった。

N719 を用いた電気泳動による色素吸着では、Conc-1,  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ , 900 s の条件で色素を吸着させた場合に最も光電変換効率が良くなった。また、同じ 900 s, 24 h による浸漬での色素吸着と比較しても、電気泳動法を用いることにより短時間で光電変換効率が向上することを明らかにした。

## 7.5 引用文献

- [1] B.O'Regan, M.Gretzel, Nature, Vol.353 (1991) 737-740.
- [2] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by 'Oriented Attachment' mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [3] K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films by Electrophoresis Deposition, *Key Engineering Materials*, Vol.445 (2010) 135-138 [4] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, *Key Engineering Materials*, Vol. 485 (2011) 165-168.
- [5] K.J.Mysels, Introduction to Colloid Chemistry, John Wiley & Sons Inc., Teaneck, NJ, 1959.
- [6] D. C. Henry, The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of ataphoresis, *Proceedings of the Royal Society of London Series A*133 (1931) 106-129.
- [7] J. C. Berg, Introduction to Interfaces and Colloids, World Scientific Publishing, (2010).
- [8] T. Yuasa, R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Dye adsorption for dye-sensitized solar cell", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 102 (2012) 2-7.

## 第 8 章 電気泳動により堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜への

### 粒子サイズの効果

#### 8.1 はじめに

第 4 章から第 6 章で述べたように泳動電流密度，コロイドの濃度，コロイドの温度といった泳動条件を変化させることで，粒子移動速度あるいは電位を制御し製膜したところ，粒子径の小さい TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が製膜に寄与することでクラック発生の抑制に加えて oriented attachment 機構の形成が促進されることが分かっている<sup>[1-3]</sup>。そこで本章では，粒子径の分級処理を施すにより得た種々の粒子サイズの TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いて電気泳動により製膜することで，膜構造あるいは色素増感太陽電池への粒子サイズの効果について調査した結果を述べる<sup>[3,4]</sup>。

#### 8.2 実験方法

第 2 章 1.1 節で紹介した方法で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成し<sup>[2]</sup>，遠心分離による分離沈殿を行う際に分級操作を施した<sup>[3-5]</sup>。その手順として，まず低速回転 4000 rpm で 10 分間遠心分離を行い，粒子径の大きい粗い粒子を沈殿させて取り除いた。続いて，残った上澄み液を 6000 rpm に回転数を上げて TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を沈殿させた，この時得られた TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を 4000-6000 rpm 粒子とした。さらに残った上澄み液をさらに高速回転の 8000 rpm で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を沈殿させ 6000-8000 rpm 粒子を得た。同様にして，8000-10,000 rpm 粒子，10,000-13,500 rpm 粒子を用意した。また 13,500 rpm で分離させた 13,500 rpm 粒子も用意した。その手順を図示したものを Fig.8.1 に示す。分級処理を施した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 0.38 g を分散媒として用いるエタノール 60 cm<sup>3</sup> に加え，マグネットスターラ(Pasolina, MINI STIRRER TR-100)により 5 分間攪拌して TiO<sub>2</sub> コロイドを作製した。その後，超音波洗浄による脱気を行い，再度 5 分間攪拌することでコロイドの分散処理を終えた。極板は陰極に ITO ガラス基板(フルウチ化学, 10 Ω/cm<sup>2</sup>)，陽極にアルミニウム板(純度:99.99 %)を用いた。ITO ガラス基板とアルミニウム板を平行にし

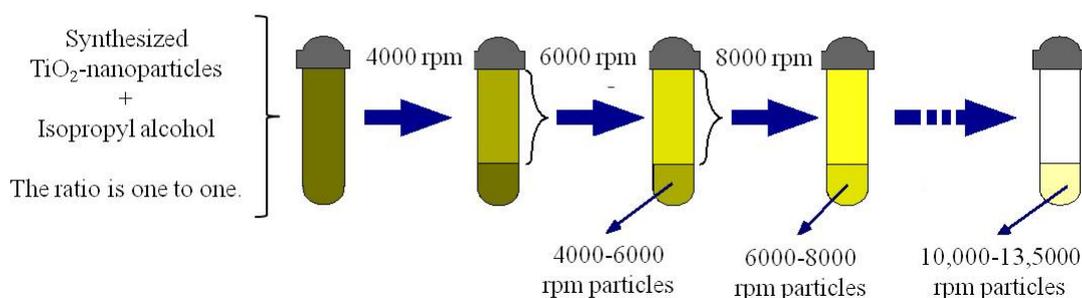


Fig. 8.1 Procedure of classification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using centrifuge.

て、基板面が液面に垂直になるように TiO<sub>2</sub> コロイド中に挿入した。極板間隔を 15 mm, 泳動電流密度を 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 泳動時間を種々変化させて定電流の電気泳動により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を作製した。堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜を十分に乾燥させた後, 光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE-ME600, All-in-Focus)や走査型電子顕微鏡(SEM)(JOEL, JSM-7500), 原子間力顕微鏡(AFM)(SII, Nanopicks 2100)を用いて TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面を観察し, 電気泳動の条件の違いによる TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面の変化を調べた。薄膜の膜厚は段差を形成して表面形状測定装置(Veeco, Dektak150)を用いて測定した。また薄膜の可視光に対する透過率を分光光度計(HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて色素増感太陽電池の特性評価をした。なお, 焼成条件 350 °C-30 min, 増感色素は N719 とし, ヨウ素系電解液を用いた。

### 8.3 実験結果および考察

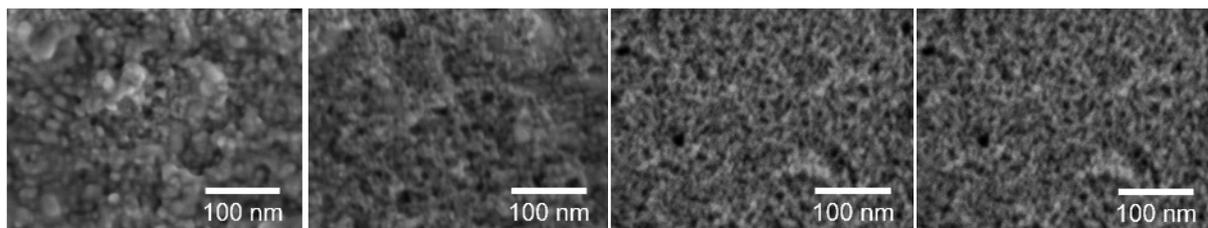
#### 8.3.1 分級処理を施した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子 SEM 像

分級処理により得た TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を少量エタノール中に分散させ, 導電性基板上に塗布し乾燥後 SEM により観察した粒子観察像を Fig.8.2 に示す。4000-6000 rpm, 6000-8000 rpm, 8000-10,000 rpm の条件で分級した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子には凝集粒子が確認されたが, 10,000-13,500 rpm で分離された TiO<sub>2</sub> ナノ粒子には凝集粒子はほとんど確認されなかった, TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の小さい粒子径のもので約 5 nm 程度であった。なお, 分離回転数については回転数が大きくなるにつれて得られる粒子サイズは小さくなった。

#### 8.3.2 極板間電圧, 膜厚—泳動時間特性

Fig.8.3 に  $V(t)$ - $t$  特性を示す。いずれの粒子においても  $V(t)$  は泳動時間に伴って増加したが, 10,000-13,500 rpm 粒子を用いた場合を除いて勾配は時間の経過に伴い徐々に小さくなった。一方で, 10,000-13,500 rpm 粒子を用いた場合,  $V(t)$  は泳動時間に比例して増加した。

Fig.8.4 に各サイズの粒子を用いて作製した薄膜の膜厚—泳動時間特性を示す。4000-6000 rpm, 6000-8000 rpm, 8000-10,000 rpm 粒子を用いた場合, 薄膜の成長速度は同程度であったが, 4000-6000 rpm, 6000-8000 rpm 粒子を用いた場合, 240



(a) 4000-6000 rpm (b) 6000-8000 rpm (c) 8000-10,000 rpm (b) 10,000-13,500 rpm

Fig. 8.2 SEM images of size-classified TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

(a) 4000-6000 rpm, (b) 6000-8000 rpm, (c) 8000-10,000 rpm, (b) 10,000-13,500 rpm.

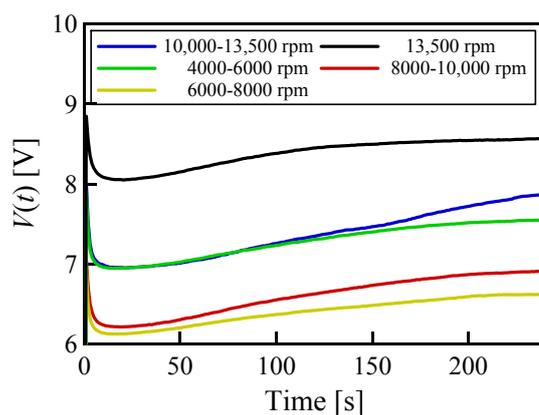


Fig. 8.3  $V(t)$ - $t$  characteristics for size-classified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

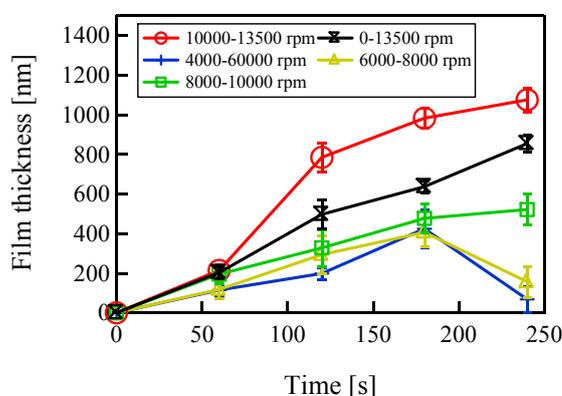
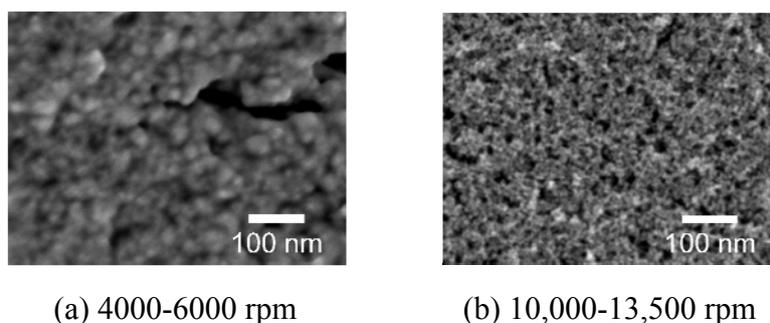


Fig. 8.4 Film thickness- $t$  characteristics for size-classified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

sにおいて膜厚が小さくなったが、これはITOガラス基板への粒子付着力が弱い  
ため泳動中に薄膜が剥がれ落ちたためであると考えられる。一方で、  
10,000-13,500 rpm, 13,500 rpm 粒子を用いた場合、薄膜の成長速度は泳動時間に  
比例して膜厚は増加し、成長速度は10,000-13,500 rpmが最も大きくなった。

### 8.3.3 薄膜表面観察像

Fig.8.5に薄膜表面のSEM像を示す。10,000-13,500 rpm 粒子を用いた場合、粒  
子と粒子が1次元配列を形成し、網目状の多孔質薄膜が堆積されていること



(a) 4,000-6,000 rpm

(b) 10,000-13,500 rpm

Fig. 8.5 SEM images of thin films made from size-classified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.  
Film thickness is approximately 500 nm.

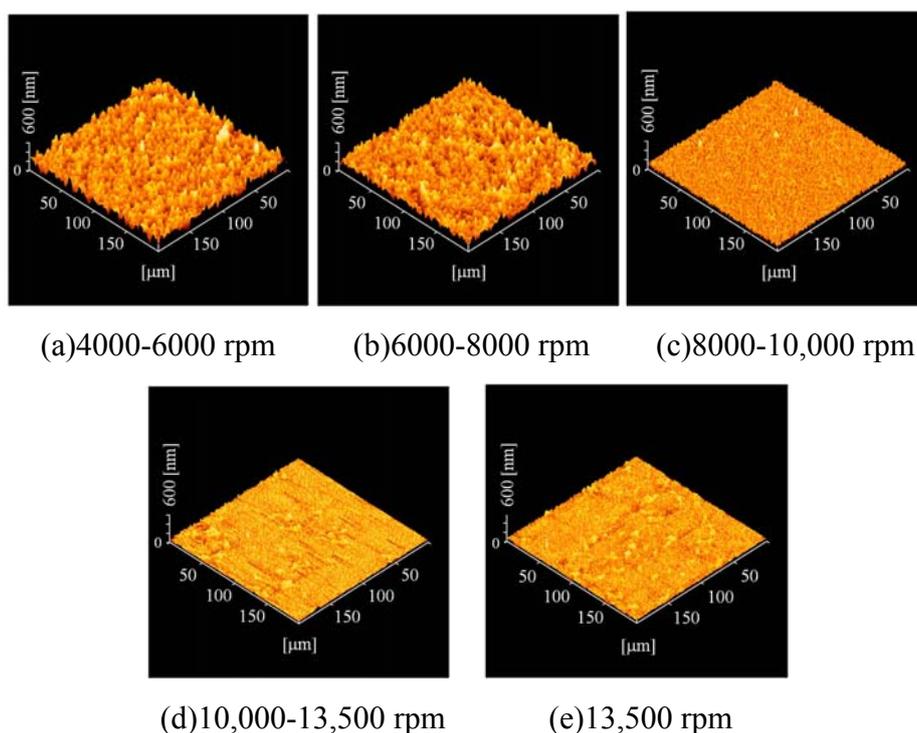


Fig. 8.6 AFM images for thin films made fom size-classified TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

Table 8.1 Surface roughness of thin films made fom size-classified TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

Rotation per minutes	Surface roughness [nm]
4000-6000 rpm	53.3
6000-8000 rpm	43.2
8000-10,000 rpm	24.3
13500 rpm	12.5
10,000-13,500 rpm	7.83

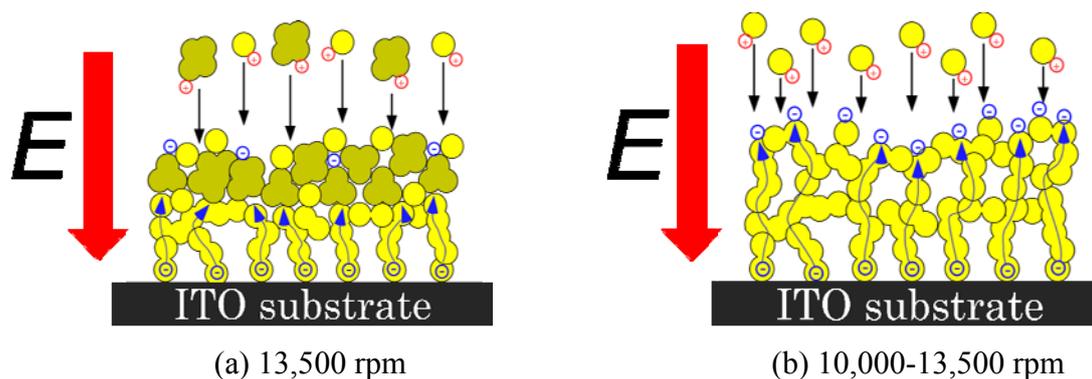


Fig. 8.7 Schematic diagram of deposition process of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

が確認できる。

また Fig.8.6 に薄膜表面の AFM 像を示す。いずれの薄膜の膜厚は 500 nm である。10,000-13,500 rpm を用いた場合、薄膜の表面粗さが最も小さくなった。13,500 rpm 粒子を用いた場合、クラスターが存在するが薄膜の表面粗さは比較的になくなった。これは小さい粒子径の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子がクラスター間に混在しているた

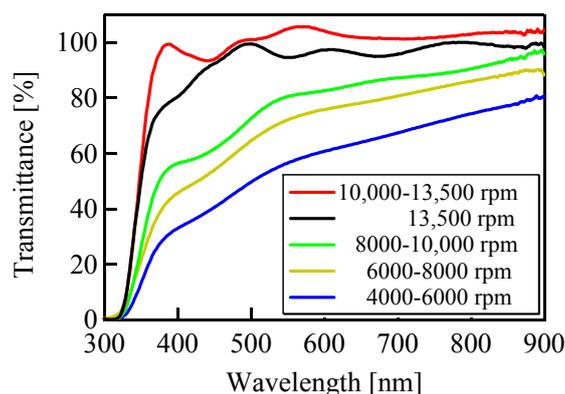


Fig. 8.8 Wavelength dependencies of transmittances as a function of thin films made from size-classified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. Film thickness is approximately 500 nm.

めだと考えられる。

以上の結果より 10,000-13,500 rpm 粒子を用いた場合, Fig.8.7 で示されるように製膜状態が泳動時間に対して一定であることを示している。この要因として、粒子径の小さい  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が原子サイズで接合することで、粒子間のネッキングが強固になることに加えて、薄膜の電子伝導性が高くなったことにより薄膜内の電子輸送が円滑に行われたため、帯電粒子との電荷中和が円滑に行われたことによるものであると考えられる。これは第 4 章から第 6 章での結果に基づいて得られた考察に帰結していることを意味する。

### 8.3.4 透過率の波長依存性

Fig.8.8 に薄膜の可視光に対する可視光透過率を示す。10,000-13,500 rpm 粒子を用いた場合、その他のサイズの  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を用いた場合と比較して最も透過率は高くなった。これは粒子径の小さい  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を用いることで光の散乱が抑えられたことに加えて  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子間の結合が増加したため粒子界面における光の散乱が抑えられた結果だと考えられる。

### 8.3.5 色素増感型太陽電池の特性評価

Fig.8.9 に各粒子を用いて作製した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜を色素増感太陽電池の負電極に応用した時の  $J-V$  特性を示す。すべての薄膜の膜厚は 500 nm である。10,000-13,500 rpm 粒子薄膜を負電極に用いた場合、光電変換効率は約 2.4 % となり、その他サイズの  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と比較して約 2-3 倍大きくなった。これは oriented attachment 機構により粒子間が結晶格子レベルでのつながりを形成した結果、薄膜内の電子拡散距離が増加したためだと考えられる。本節では  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子間の分級処理が色素増感太陽電池の光電変換効率の改善に対して意味のある手法であることを明らかにできたが、現段階で達成可能な膜厚は 1  $\mu\text{m}$  程度である。膜厚の改善をもって更なる光電変換効率の向上に期待できる。

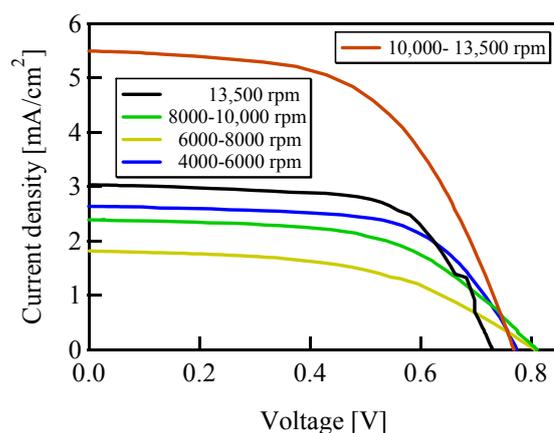


Fig. 8.9 Current density–voltage characteristics of DSSCs using thin films made from size-classified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Film thickness is approximately 500 nm.

Table 8.2 Parameter related to power conversion efficiency of dye sensitized solar cells.

Rotation per minutes	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	PCE [%]	$FF$ [%]
4000-6000 rpm	2.64	0.774	1.3	63.5
6000-8000 rpm	1.82	0.807	0.739	50.3
8000-10,000 rpm	2.39	0.811	1.08	55.7
13,500 rpm	3.03	0.73	1.44	65.1
10,000-13,500 rpm	5.49	0.796	2.36	55.8

## 8.4 まとめ

遠心分離の回転数を低い方から高い方へ分画的に分離することで、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子サイズの分級が可能であることが分かった。

薄膜の成長速度は粒子サイズが小さくなるにつれて速くなった。極板間電圧–泳動時間特性においては最も粒子径が小さい TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた場合、泳動時間に比例して極板間電圧が増加した。これは粒子と粒子が原子レベルで接合され、薄膜の抵抗率が低下したことにより、泳動中に堆積した薄膜と輸送される粒子戸の間で電荷中和が円滑に行うことができたことが考えられる。これは **oriented attachment** 機構形成が円滑に行われたことによって実現されたことが考えられる。というのは、粒子径が小さい場合、表面自由エネルギーを小さくしようとする熱力学推進力による影響を強く受けるからである。また基板と薄膜間の粒子接触面積が増加し、付着力が高くなったことも考えられる。一方で粒子径が大きい場合あるいは粒子径が均一でない粒子を用いた場合は、ある泳動時間で極板間電圧の勾配が小さくなり、その時間以降では薄膜成長速度が小さくなり、また薄膜の付着力が低下して薄膜が脱離した。

薄膜の表面粗さは粒子径が小さくなるにつれて小さくなった。そして、透過率においても粒子径が小さくなるにつれて高くなった。これは粒子径が小さい場合膜密度が高くなることや薄膜表面粗さ小さくなったことに加え、粒子径依存

---

のレイリー散乱による影響が小さくなったことが考えられる。

色素増感太陽電池の負電極へ応用したところ、粒子径が小さい粒子を用いた場合に短絡電流密度が劇的に増加した。

泳動電流密度の低下、コロイドの濃度の増加、コロイドの温度最適化、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子径の小さくするといったいずれの手法においても共通して、極板間電圧－泳動時間特性の勾配変化あるいは膜厚に対して増加する極板間電圧の増加率が小さくなった。また作製された薄膜の可視光透過率および負電極へ応用した色素増感太陽電池の光電変換効率は高くなった。以上の結果は、小さい粒子径のアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を選択的に輸送することにより、oriented attachment 機構の形成が電気泳動により実現可能であることを示唆された。

## 8.5 引用文献

- [1] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin film prepared by electrophoresis deposition, *Key Engineering Materials*, Vol. 485 (2011) 165-178.
- [2] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films using Electrophoresis Deposition Method, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 18 (2011) 062011.
- [3] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [4] R. Kawakami, T. Yuasa, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Effects of Particle Size on Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited using Electrophoresis, *Key Engineering Materials*, Vol. 566 (2013) 199-203.
- [5] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by ‘Oriented Attachment’ mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.

## 第9章 分級処理を施された TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた

### 電気泳動製膜の作製条件最適化

#### 9.1 はじめに

第4章, 5章で述べたように泳動電流密度あるいはコロイドの濃度を変化させると作製される薄膜の膜構造が影響されることが明らかになっている<sup>[1,2]</sup>。分級処理を施した最小粒子径の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた場合, 作製可能な膜厚上限値が 1 μm 程度と薄かった<sup>[3]</sup>。泳動電流密度においては, これが低い場合, 泳動電界が小さくなるため基板への薄膜の付着力が低下する。一方で, 泳動電流密度が高い場合, 泳動初期においては付着力の高い薄膜が形成されるものの, ある泳動時間(透明導電基板-コロイドの界面に形成される電気二重層の厚みに相当する膜厚到達する時間)を境に, 粒子移動速度が大きいと粒子間接合するために必要な時間的余裕が与えられないため, 粒子間のネッキングが低下する。そのため泳動される正に帯電した粒子は基板到達時に行う電荷中和が円滑に行われなくなり, 膜が正味正に帯電するため粒子の付着が阻害されるため, 不均一な膜構造になり膜の脱落等が発生する。

そして, コロイドの濃度においては, これが低い場合, 形成される薄膜中の粒子濃度に対してコロイドにおける粒子濃度が低くなるため, コロイド-薄膜間の濃度勾配が大きくなる。そのため, 薄膜はコロイド方向への拡散力を受けるため, 薄膜の付着力が弱くなる。一方で, コロイド濃度が高い場合, 泳動時に基板に入射する単位時間当たりの粒子数が増加するため, 分散媒としてエタノールを用いる場合は対イオンとしての RO<sup>-</sup>が薄膜中に取り込まれ, 粒子間距離が長くなるため付着力が弱くなる。したがって, 粒子移動速度および与圧, そして粒子間距離を最適化することが, 付着力が高く再現度の高い製膜を実現させる上で重要である。そこで本章では, 電気泳動条件として泳動電流密度とコロイド濃度を同時に変化させることで, 付着力が高く再現度の高い製膜条件の調査を行ったので, その報告を行う。

#### 9.2 実験方法

第2章 1.1 節で紹介した方法で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成し, 第8章で示される方法で 10,000-13,500 rpm の遠心分離条件で粒子径の揃った TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を得た<sup>[3-5]</sup>。これを分散媒としてのエタノール中に添加し, スターラを用いた攪拌および, 超音波照射により分散調整された TiO<sub>2</sub> ナノ粒子コロイドを得る。極板は陰極に ITO ガラス基板(フルウチ化学, 10 Ω/cm<sup>2</sup>), 陽極にアルミニウム板(純度:99.99%)を用いた。極板間隔を 15 mm, コロイドの温度を 25 °C とした。そして, 定電流の電気泳動法により ITO ガラス基板上に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を堆積させた。

この時, コロイド濃度を 0.16-0.64 vol%まで変化させた。さらに電気泳動パラメータとして, 泳動電流密度と泳動時間積を 30 mA·s/cm<sup>2</sup> が一定になるように固

定し泳動電流密度を種々変化させた。光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE-ME600, All-in-Focus)を用いて TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面を観察した。薄膜の膜厚は薄膜の一部を削り取り、形成した段差を表面形状測定装置(Veeco, Dektak150)で測定した。また薄膜の光学特性を分光光度計(HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて色素増感太陽電池の特性評価をした。なお、焼成条件 350 °C-30 min, 増感色素は N719 とし、ヨウ素系電解液を用いた。

## 9.3 実験結果および考察

### 9.3.1 膜厚－泳動電流密度特性のコロイド濃度依存性

Fig. 9.1 膜厚－泳動電流密度特性のコロイド濃度依存性を示す。泳動電流密度と泳動時間の積を固定しているため、泳動される粒子の付着率が 100 %であれば、膜厚は一定になるはずである。しかし作製された薄膜の膜厚は条件によって異なった。したがって、この実験条件において付着力の向上を目的とした製膜が実現できているかの判断する上で膜厚の厚さが重要な要因となる。というのは、分級処理を施した均一で粒子サイズの小さい TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いる場合、比表面積が増加するため薄膜中に取り込まれるアルコールが増加し付着した粒子の粒子間距離が長くなり付着力が低下することが考えられるからである。コロイド濃度において、高い場合や低い場合にいずれにおいても薄膜の膜厚が小さくなっているがこれは薄膜の脱離が起こっていることが原因である。また各コロイド濃度においても泳動電流密度を変化させた場合、最適となる泳動電流密度が異なり、コロイド濃度に伴いその泳動電流密度が増加する傾向があった。

### 9.3.2 極板間電圧－泳動時間特性

これらを考察するために、Fig. 9.2 に極板間電圧－泳動時間特性を示す。コロイド濃度が比較的低濃度である 0.16 vol% の場合、泳動電流密度が高い時、極板間電圧はある泳動時間でその勾配が変化し小さくなっている。この勾配の低下

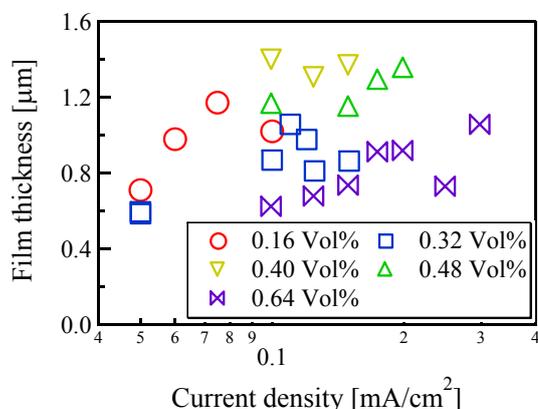


Fig. 8.1 Electrophoretic current density dependencies of film thickness as a function of concentration of colloid.

第9章 分級処理を施された TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた  
電気泳動製膜の作製条件最適化

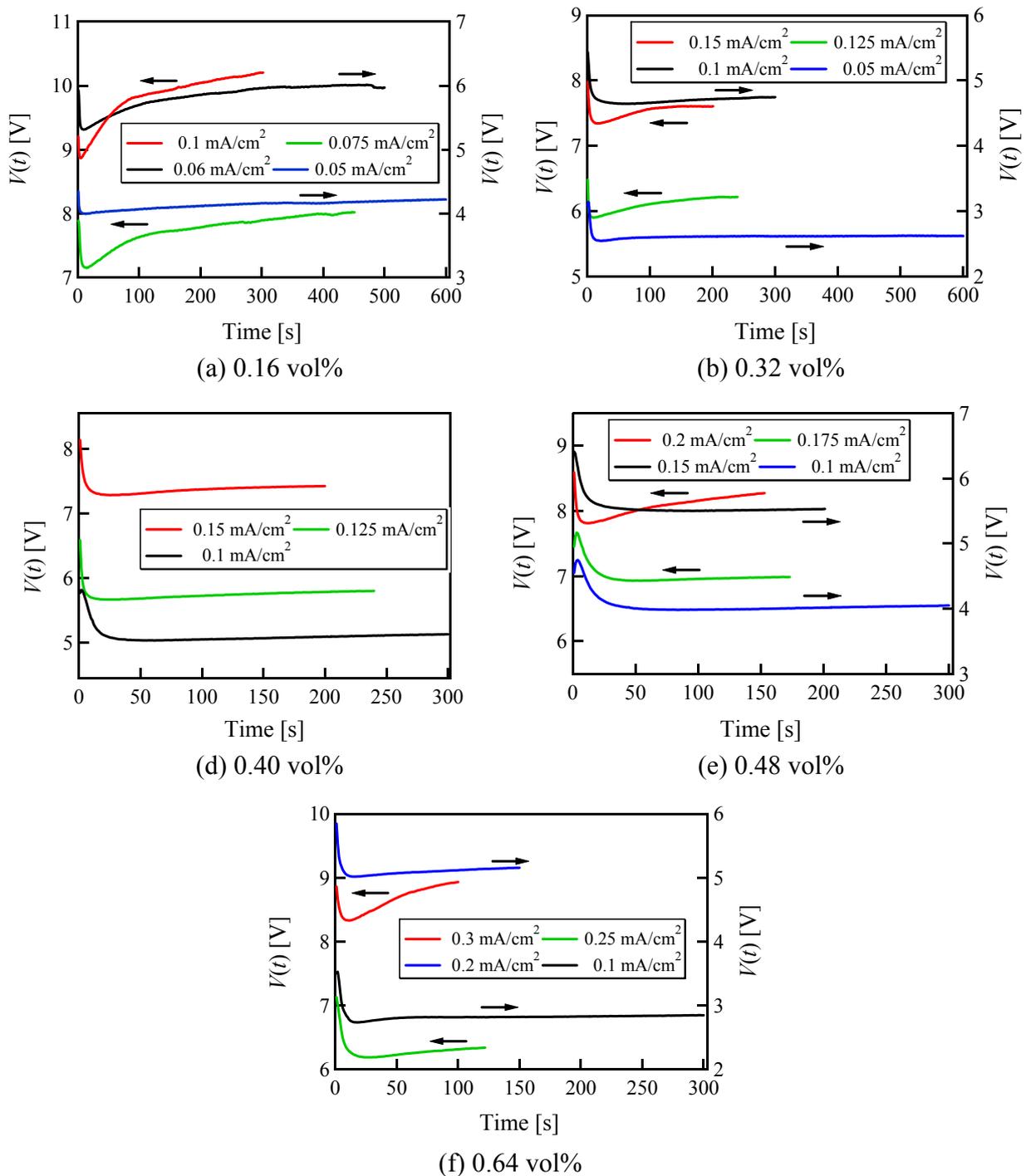


Fig. 9.2 Current density dependencies of  $V(t)$ - $t$  characteristics on various concentrations of colloid.

は、薄膜の電子伝導性の低下に伴う帯電粒子の電荷中和の遅延により粒子付着が阻害され薄膜の成長速度が低下していることを意味している。

泳動電流密度が小さくなるにつれて、その勾配変化は小さくなった。しかし、泳動電流密度が  $0.05 \text{ mA/cm}^2$  の時、極板間電圧の立下りが生じた。これは泳動中に薄膜が脱離することによる膜抵抗値の減少によるものである。この原因としては、泳動電界低下に伴う薄膜への与圧低下が原因であると考えられる。した

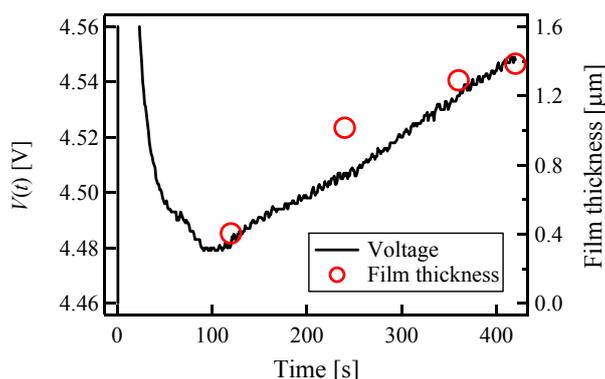


Fig. 9.3 Film thickness and  $V(t) - t$  characteristics. electrophoresis condition: current density and concentration are  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.4 \text{ vol\%}$ , respectively.

がって、薄膜の形成および脱落を防止するにあたって必要な与圧を与えるために必要な泳動電界の下限値が存在することがこの結果より分かる。コロイド濃度  $0.32 \text{ vol\%}$  においても同様の傾向があった。一方で、コロイド濃度  $0.64 \text{ vol\%}$  となる比較的濃度が高い場合、泳動電流密度が高い場合同様に、極板間電圧－泳動時間特性の勾配低下が発生し、泳動電流密度と共にその勾配変化は小さくなった。しかし、極板間電圧－泳動時間特性から泳動中での薄膜脱離はほとんどなかったが、基板をコロイドから引き上げる際に薄膜は基板から脱離した。

この原因として考えられることは、コロイド濃度が高い場合、製膜に必要な泳動電界を発生させるためには高い泳動電流密度を要する。すなわち、単位時間あたりに基板へ入射する粒子数が増大することから粒子に付随して泳動されるアルキル基を有する対イオン  $\text{RO}^-$  が膜中から脱する前に後続粒子が堆積していくため、薄膜中に取り込まれるアルコールが増加するため粒子間距離が長くなる。その結果堆積する  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子間のネッキングが低下し、付着力が非常に弱い膜が形成される。そのため泳動後の基板引き上げ時に薄膜の脱離が発生したことが考えられる。したがって、電気泳動法による製膜においてコロイドの濃度は再現性の高い製膜を実現させるために非常に重要な要因であることが分かる。続いて、コロイド濃度が  $0.40 \text{ vol\%}$ ,  $0.48 \text{ vol\%}$  において、その他のコロイド濃度と比較して堆積する薄膜の膜厚が厚くなる傾向があった。これは薄膜の付着力改善された結果である。

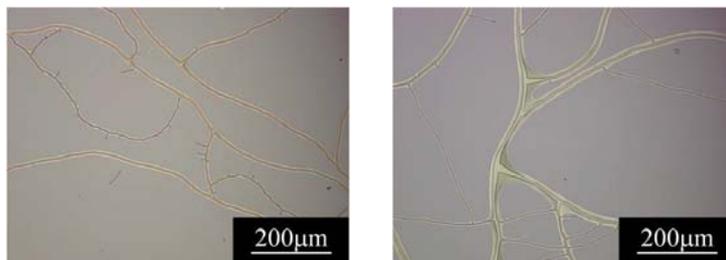
泳動電流密度での違いで考察すると、泳動電流密度が高い場合は同様に極板間電圧の勾配変化がいずれのコロイド濃度でも生じた。コロイド濃度  $0.40 \text{ vol\%}$ , 泳動電流密度  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  のとき、最も堆積する薄膜の膜厚が厚くなり、なおかつ極板間電圧－泳動時間特性の勾配変化もなかったことから、この条件がもつとも付着力が高く膜構造の均質な薄膜の作製条件であると考えられる。

同条件において泳動時間を変化させて薄膜を作製した時の極板間電圧と膜厚の泳動時間特性を Fig.9.3 に示す。堆積する薄膜の膜厚は泳動時間に伴い増加し、極板間電圧－泳動時間特性と相似形を示した。

また作製した薄膜の光学顕微鏡写真を Fig.9.4 に示す。膜厚約  $1 \mu\text{m}$  まではクラックのない非常に緻密な薄膜が堆積した。しかし、それ以上の膜厚ではクラ



(a) 120 s, thickness=0.4 μm (b) 240 s, thickness=1.0 μm (c) 360 s, thickness=1.1 μm



(d) 420 s, thickness=1.2 μm (e) 480 s, thickness=1.4 μm

Fig. 9.4 Optical microphotographs of thin films deposited by electrophoresis at the colloid temperature of 0 °C on various electrophoresis times.

ックが発生し、膜厚 1.4 μm においては亀裂が基板まで到達する致命的なクラックが発生した。これは乾燥時の膜収縮による内部応力が原因であるが、電気泳動はウェットプロセスであるためこれは避けられない問題であり、この様にクラックが基板まで達する時の膜厚を以降、膜厚上限値と呼ぶことにする。

### 9.3.3 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の光捕集効率—波長依存性

作製した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜を焼成し、増感色素を吸着させた後に光捕集効率の波長依存性を算出した。なお、光捕集効率は以下の式で与えられる。

$$\text{LHE} = 100 - \text{transmittance} - \text{reflectance} \quad [\%] \quad (9.1)$$

ここで、透過率および反射率は積分球を用いた可視紫外分光光度計を用いて測定している。Fig.9.5 に光捕集効率-波長特性の膜厚依存性を示す。増感色素

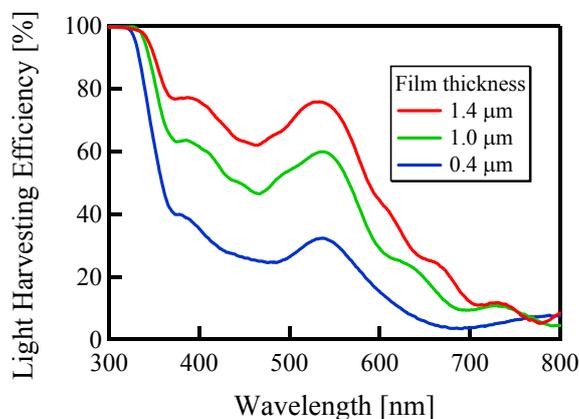


Fig. 9.5 Wavelength dependencies of LHE as a function of film thickness for TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films adsorbed sensitized dye.

N719 の代表的な吸収ピークおよびその長波長側の吸収端はそれぞれ、波長 533 nm と吸収端 750 nm とされている。光捕集効率は膜厚と共に増加した。これは光吸収に寄与する増感色素の吸着量が膜厚に伴い増加するからである。吸収ピークにおいては比較的高い値が出ているものの、その吸収ピークは急峻であり、短波長側および長波長側にわたっての広帯域の光吸収はほとんどできていない。これは膜厚不足故の問題であり、色素増感太陽電池の負電極材料として用いる場合はさらなる光捕集効率の改善が求められる。

### 9.3.4 色素増感型太陽電池の特性評価

Fig.9.6 に色素増感太陽電池の  $J-V$  特性の膜厚依存性を示す。開放電圧は薄膜の膜厚に依らずほぼ一定の値となった。短絡電流密度においては膜厚と共に増加した。これは生成される電子正孔対の生成量が増加したことが要因である。光捕集効率と相関性が取れていることが分かった。また酸化半導体電極として  $\text{TiO}_2$  を用いた色素増感太陽電池は一般的に  $20 \mu\text{m}$  超える薄膜が用いられる。それに対して、非常に膜厚は薄いものの高い電流密度が得られている。それに加えて、膜厚上限値が小さかったため光捕集効率としては決して良好とはいえない結果ではあったものの太陽電池特性としては膜厚を考慮すると非常に高い値が得られている。この要因として考えられることは、この  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は oriented attachment 機構を持つため、電子輸送効率が高かったことが挙げられる。というのは、増感色素に光を吸収し電子正孔対を生成した際に、電子のほぼ 100 % が  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に注入される、そして  $\text{TiO}_2$  を介して電子が拡散していくが一部の電子は失活し、逆電移動反応がおこるが、電子拡散距離が長い場合その損失は抑えることができるからである。したがって、電気泳動法により作製された  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜は色素増感太陽電池の入射光側の透明電極層かつキャリア生成層としての利用が期待できる。また、この  $\text{TiO}_2$  薄膜は非常に密度が高いため、透明導電基板の電解液に対するブロッキングレイヤーとしての役割にも期待できる。

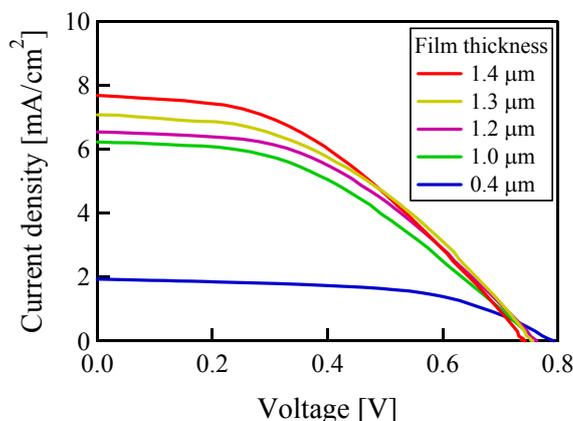


Fig. 9.6 current density-voltage characteristics of DSSCs as a function of film thickness.

## 9.4 まとめ

すべてのコロイド濃度において、泳動電流密度が高い場合、極板間電圧-時間特性である一定時間後に勾配変化が生じたが、これは粒子移動速度が大きかったため粒子と粒子が原子レベルで接合するに必要な時間的余裕が与えられなかったことが考えられる。それに加えて極板間電圧の時間に対する増加率が大きいすなわち膜抵抗率が高かったことから、oriented attachment 機構が形成されなかったことが示唆された。一方で泳動電流密度が低くなるにつれてその勾配変化が小さくなって、ある電流密度以下で勾配変化がなくなったが、これは粒子移動速度が小さくなるに従って、粒子間での接合すなわち oriented attachment 機構の形成が実現された結果であると考えられる。しかし、電流密度を低くすると泳動中に薄膜の脱離あるいは製膜後基板を引き上げる際に薄膜が脱離が生じた。したがって、薄膜を形成するにあたって、薄膜への与圧としての泳動電界に下限値が存在することが示唆された。

コロイド濃度が適切濃度より低い場合、泳動電流密度が小さくなると泳動中に薄膜の脱離が生じたが、これはコロイド-薄膜間における粒子濃度勾配が大きくなるため、粒子濃度勾配に依存した拡散により生じたことが考えられる。

一方で、コロイド濃度が適切濃度より高い場合は、泳動中に薄膜の脱離は発生しないものの泳動電流密度が小さくなるにつれて、製膜後の基板引き上げ時に薄膜が脱離した。これは粒子濃度が高くなる場合、薄膜形成に必要な泳動電界を発生させるには比較的高い泳動電流密度が必要となる。また泳動電流密度が高くなると単位時間当たりの基板へ入射する粒子数が増加する。そのため薄膜中に粒子と伴って取り込まれる対イオンが薄膜から脱離する前に後続粒子が堆積するため、薄膜中に取り込まれる対イオンの量が増加することで粒子間距離が長くなり粒子間のネッキングが弱くなる。この結果薄膜が脱離したことが考えられる。

電気泳動における製膜条件として、泳動電流密度およびコロイド濃度を最適化することが、薄膜の再現性を確保し、抵抗率の低い薄膜作製の実現において非常に重要な要因になることが明らかとなった。

しかしながら、電気泳動法による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた薄膜の膜厚上限値が小さいため、光捕集効率に上限があることが明らかとなった。

## 9.5 引用文献

- [1] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin film prepared by electrophoresis deposition, *Key Engineering Materials*, Vol. 485 (2011) 165-178.
- [2] R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films using Electrophoresis Deposition Method, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 18 (2011) 062011.

- 
- [3] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [4] R. Kawakami, T. Yuasa, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Effects of Particle Size on Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited using Electrophoresis, *Key Engineering Materials*, Vol. 566 (2013) 199-203.
- [5] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by ‘Oriented Attachment’ mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.

## 第 10 章 二種類の二酸化チタンを用いた電気泳動中による

### 複合薄膜の作製と評価

#### 10.1 はじめに

第 9 章で述べたように、色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させるためには入射した光を効果的に吸収させる必要がある。すなわち、光捕集効率の高い薄膜の作製が求められている。一方で、本研究で合成された TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の場合、光捕集効率は低かった。これは膜厚上限値が小さかったことに加えて、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜の透明度が非常に高く入射した光は散乱されることなく内部に侵入することができるが、散乱されないため侵入した光の光路長は非常に短くなるため、ほとんどの光は薄膜中で捕集されることなく、そのまま膜外に出ていくためである。この問題を解決するためには、薄膜の骨格を担い、かつ入射光散乱粒子として TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と比較して粒子径の大きな TiO<sub>2</sub> 微粒子 (P25:degussa 製)を導入することで達成できると考えられる。そこで本研究では、散乱粒子の質量混合比率を種々変化させて作製される薄膜の膜厚上限値、光捕集効率、色素増感太陽電池特性への影響を調査したのでその報告を行う。またそれに加えて、コロイド中の二種類の TiO<sub>2</sub> の挙動に関して電気泳動パラメータを用いて評価した<sup>[1]</sup>。

#### 10.2 実験方法

第 2 章 1.1 節で紹介した方法で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成し、第 8 章で示される方法で 10,000-13,500 rpm の遠心分離条件で粒子径の揃った TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を得た<sup>[2-4]</sup>。また P25 粒子においても同様の方法で分級を行った。分散媒としてエタノールを用いて、これに TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 粒子を添加し分散調整を行った。この時、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 粒子の質量混合比率を種々変化させた。電気泳動条件として、陽極をアルミニウム板、陰極を ITO ガラス基板とした。泳動電流密度を 0.1 mA/cm<sup>2</sup>、コロイド濃度を 0.4 vol%、コロイド温度を 25 °C とした。そして、泳動時間は作製される薄膜の膜厚が膜厚上限値に到達するまでの泳動時間内で種々変化させた。走査型電子顕微鏡(SEM)(JOEL, JSM-7500)を用いて TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面を観察した。薄膜の膜厚は段差を形成して表面形状測定装置(Veeco, Dektak150)を用いて測定した。また薄膜の光学特性および色素吸着量を分光光度計 (HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ (SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて色素増感太陽電池の特性評価をした。なお、焼成条件は 350 °C-30 min、増感色素は N719、ヨウ素系電解液を用いた。

## 10.3 実験結果および考察

### 10.3.1 膜厚—泳動時間特性

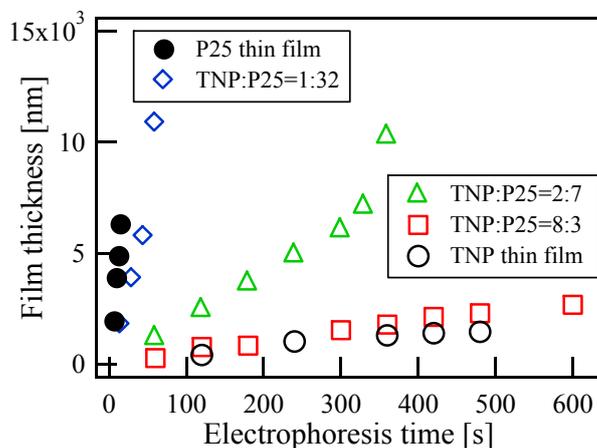


Fig. 10.1 Film thickness as a function of electrophoresis time for various TNP:P25 mass ratios.

Fig.10.1 に膜厚—泳動時間特性の質量混合比率依存性を示す。いずれの薄膜も泳動時間に伴って膜厚が増加した。P25 の質量混合比率が低い場合は、膜厚上限値が小さかった。質量混合比率が TNP:P25(TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 : P25)=2:7, 1:32 の TiO<sub>2</sub> 複合薄膜の膜厚上限値は P25 単体の薄膜と比較して高くなった。

### 10.3.2 複合薄膜表面および断面構造

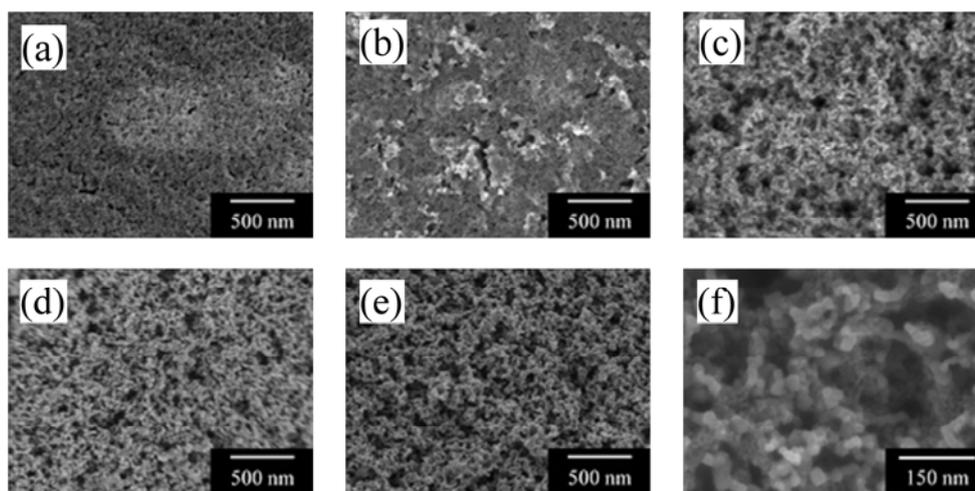


Fig. 10.2 SEM images of composite thin films with various TNP:P25 mass ratios. (a) TNP:P25 =1:0 (surface), (b) TNP:P25 =8:3 (surface), (c) TNP:P25 = 2:7 (surface) (d) TNP:P25 = 1:32 (surface), (e) TNP:P25 = 0:1 (surface), (f) TNP:P25 = 2:7(cross-section).

Fig.10.2 に複合薄膜の表面および断面 SEM 像を示す。明確なクラックは確認されなかったが、小さいサイズの空孔が薄膜中に確認された。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は骨格構造を成す P25 粒子の隙間を埋めるように分布していた。この構造が密度の高い薄膜の形成し、乾燥時の膜収縮に対するの強度の向上に寄与しており、このため膜厚上限値が増加したことが考えられる。SEM 像からは空隙体積を推定することは困難であった。そこで、薄膜の比表面積を見積もることができれば、空隙堆積をある程度見積もることができると考えられる。しかし、BET 法などを用いた比表面積測定は薄膜に対しては困難である。

### 10.3.3 二種類の二酸化チタンのコロイド中における挙動評価

Fig.10.3 に複合薄膜の成長速度と極板間に発生する電界強度の P25 質量混合比率依存性を示す。薄膜の成長速度は電界強度に比例した。ここで、基板に入射する TiO<sub>2</sub> ナノ粒子および P25 粒子が全て薄膜になると仮定したとき、複合薄膜の成長速度は以下の式で表わすことができる。

$$R_{ep} = n_{\text{TNP}} v_{\text{TNP}} V_{\text{TNP}} + n_{\text{P25}} v_{\text{P25}} V_{\text{P25}} + V_{\text{pore}} \quad (10.1)$$

ここで、 $n_{\text{TNP}}$  および  $n_{\text{P25}}$  は各粒子の粒子濃度、 $v_{\text{TNP}}$  および  $v_{\text{P25}}$  はコロイド中の各粒子の粒子移動速度、 $V_{\text{TNP}}$  および  $V_{\text{P25}}$  は各粒子の粒子体積である。なお、粒子体積  $V_{\text{TNP}}$  および  $V_{\text{P25}}$  は以下の式で求めた。

$$V_{\text{TNP}} = \frac{4}{3} \pi (r_{\text{TNP}})^3, \quad V_{\text{P25}} = \frac{4}{3} \pi (r_{\text{P25}})^3 \quad (10.2)$$

ここで、 $r_{\text{TNP}}$  および  $r_{\text{P25}}$  はそれぞれ各粒子の粒子半径である。なお、 $r_{\text{TNP}}$  および  $r_{\text{P25}}$  は 2.5 nm, 10 nm とした。 $V_{\text{pore}}$  は薄膜中の空隙体積である。この  $V_{\text{pore}}$  は薄膜が細密充填構造をとるものと仮定し、その場合は  $V_{\text{pore}}$  は 26 % となる。実際、SEM 像より確認できる空隙は 26 % よりも大きくなると考えられる。粒子移動速

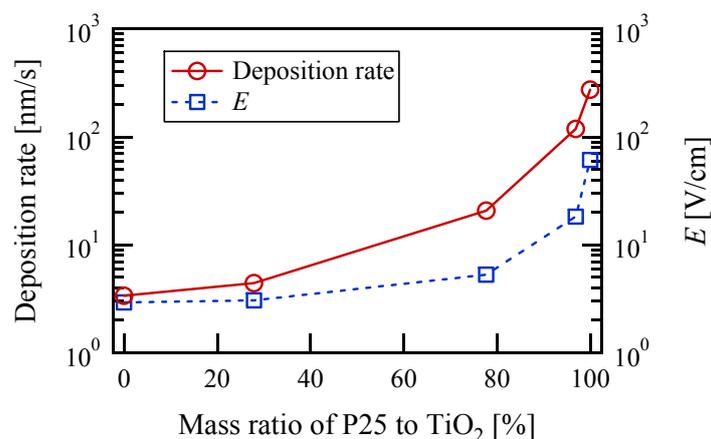


Fig. 10.3 Dependence of the deposition rate of composite films and electrical field intensity  $E$  between electrodes on the mass ratio of P25 to the total mass of TNP and P25 particles in colloid mixtures.

Table 10.1 Mobility, particle speed,  $\zeta$ -potential, and Henry coefficient of TNP and P25 nanoparticles in pure colloid form at 25°C.

	Particle speed[mm/s]	Mobility [mm <sup>2</sup> /V·s]	$\zeta$ -potential [V]	Henry
TNP	4.1	$1.4 \times 10^{-4}$	0.10	0.7
P25	95	$1.5 \times 10^{-4}$	0.11	0.7

度  $v_{\text{TNP}}$  および  $v_{\text{P25}}$  は電界強度  $E$  を用いると以下の式であらわされる。

$$v_{\text{TNP}} = \mu_{\text{TNP}} E, \quad v_{\text{P25}} = \mu_{\text{P25}} E \quad (10.3)$$

ここで、 $\mu_{\text{TNP}}$  および  $\mu_{\text{P25}}$  は各粒子の分散媒中の移動度である。したがって式(10.3)を用いると薄膜成長速度  $R_{ep}$  は以下の式であらわされる。

$$R_{ep} = (n_{\text{TNP}} \mu_{\text{TNP}} V_{\text{TNP}} + n_{\text{P25}} \mu_{\text{P25}} V_{\text{P25}}) E + V_{\text{pore}} \quad (10.4)$$

電界強度  $E$  は Fig.10.3 に示される測定値である。そして Table 10.1 にコロイド温度が 25 °C のときの TiO<sub>2</sub> ナノ粒子または P25 のみの純粋なコロイドにおける粒子移動度および粒子移動速度、 $\zeta$  電位を示す。なお、粒子の充填構造は細密充填構造をとることとし、粒子移動速度は薄膜の成長速度と基板に入射する粒子数との関係式(3.1)を用いて求めた。また、 $\mu_{\text{TNP}}$  および  $\mu_{\text{P25}}$  は各粒子の純粋なコロイドにおける  $v_{\text{TNP}}$  および  $v_{\text{P25}}$  より求めたが、実際  $V_{\text{pore}}$  は小さくなると考えられるので粒子移動速度はこの値よりも小さくなるのが考えられる。または  $\zeta$  電位は以下に示される Henry の式を用いて求めた<sup>[5]</sup>。

$$\zeta_{\text{TNP}} = \frac{\mu_{\text{TNP}} \eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r f}, \quad \zeta_{\text{P25}} = \frac{\mu_{\text{P25}} \eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r f} \quad (10.5)$$

ここで、 $\zeta_{\text{TNP}}$  と  $\zeta_{\text{P25}}$  はそれぞれ TiO<sub>2</sub> ナノ粒子および P25 の  $\zeta$  電位である。 $\eta$  は分散媒の粘性係数である。 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率で、 $\varepsilon_r$  は分散媒の比誘電率である。そして、 $f$  は泳動遅延効果に関する Henry 係数である。複合薄膜における比表面積  $S_{ep}$  は以下の式で与えられる。

$$S_{ep} = \frac{n_{\text{TNP}} v_{\text{TNP}} S_{\text{TNP}} + n_{\text{P25}} v_{\text{P25}} S_{\text{P25}}}{R_{ep}} \quad (10.6)$$

ここで、 $S_{\text{TNP}}$  と  $S_{\text{P25}}$  はそれぞれ TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 の表面積であり、それぞれ  $S_{\text{TNP}} = 4\pi(r_{\text{TNP}})^2$ ,  $S_{\text{P25}} = 4\pi(r_{\text{P25}})^2$  で表すことができる球の表面積と仮定した。Fig.10.4 に単位体積当たりの色素吸着量と式(10.6)を用いて算出した比表面積の質量混合比率依存性を示す。なお、色素吸着量は膜厚に対してほぼ比例の関係を示している。また、色素吸着量と薄膜の比表面積の間には強い相関性がある。この結果は、任意の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 の質量混合比率において空隙体積はほとんど同じであることを示しており、実質 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 の移動度の比はほとんど同じであることを示している。しかしながら、本当の空隙体積比は現在不明

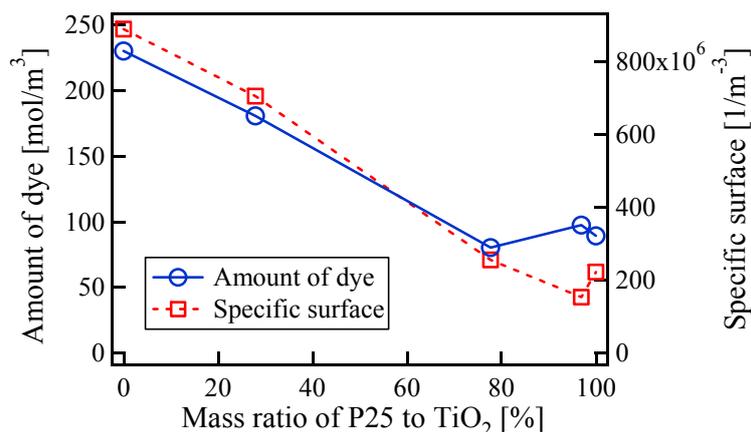


Fig. 10.4 Relationships between the amount of dye per unit volume in the film and  $S_{ep}$  for closest packing on the mass ratio of P25 to the total mass of TNP and P25.

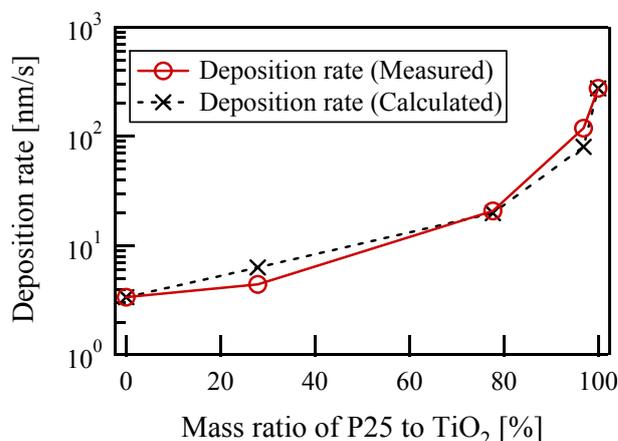


Fig. 10.5 Dependence of the deposition rate on the mass ratio of P25 for the composite films measured and calculated using Eq. (10.4).

である。したがって、 $\zeta_{TNP} \approx \zeta_{P25}$ とみなせる。粒子の表面電荷量は以下の式で表すことができる。

$$q \approx 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r \zeta \quad (10.7)$$

ここで、 $r$ は粒子半径である。したがって、P25 粒子の表面電荷量は TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の表面電荷量のほぼ 4 倍の大きさを持つ。というのは P25 粒子のサイズは TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と比較して 4 倍ほど粒子径が大きくなるからである。

Fig.10.5 に式(10.4)を用いて算出した薄膜成長速度の推定値の質量混合比率依存性を示す。測定値と推定値ほぼ一致する結果となった。この結果は TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 粒子の間に相互作用による影響はなくそれぞれ独立に泳動されていることを示しており複合薄膜の成長速度は任意の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 の質量混合比率によって推定することが可能である。

#### 10.3.4 複合薄膜の光学特性および色素増感型太陽電池の特性評価

Fig.10.6 に波長 533 nm(増感色素の吸収ピーク)と波長 650 nm(吸収ピークから長波長側)における増感色素吸着後の複合薄膜の光捕集効率-膜厚特性の混合比

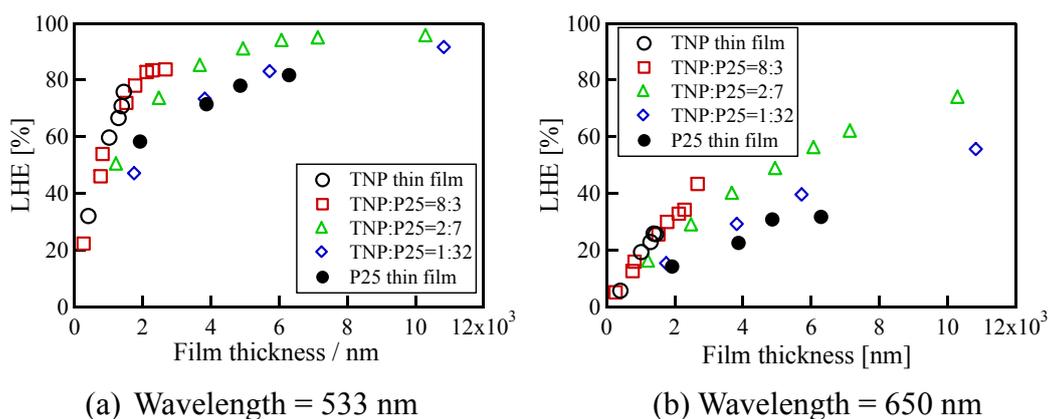


Fig. 10.6 LHE as a function of film thickness for composite thin films with sensitized-dye and various TNP:P25 mass ratios.

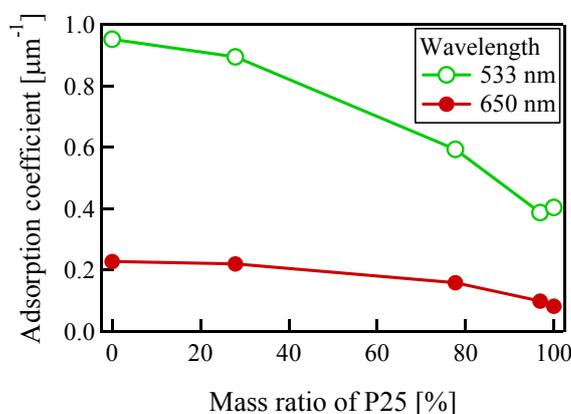


Fig. 10.7 Dependence of the adsorption coefficient of composite films on the mass ratio of P25 to the total mass of TNP and P25 particles in colloid mixtures.

率依存性を示す。波長 533 nm における光捕集効率は波長 650 nm と比較して大きくなったが、これは光捕集は主に色素によってもたらされているからである。また光捕集効率は膜厚増加と共に増加したが、これは光吸収は色素量と相関性があり、薄膜中の色素吸着量は膜厚に伴い増加するからである。光捕集効率は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に対する P25 の質量混合比率が減少するにつれて高くなった。これは、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に対する P25 の質量混合比率に伴い比表面積においては減少し、反射率においては増加するからである。複合薄膜における膜厚上限値は TNP:P25 の質量混合比率が 1:32, 2:7 のときに大きくなり、P25 の質量混合比率減少と共に急激に小さくなった。結果として複合薄膜の光捕集効率は TNP:P25 の質量混合比率が 2:7 となる時に最も高くなった。

次に、色素による吸収について詳しく議論するために、Fig.10.7 に波長 533 nm と 650 nm における複合薄膜の吸収係数  $\alpha$  の質量混合比率依存性を示す。なお、吸収係数  $\alpha$  は透過率および反射率の膜厚依存性から以下に示される Lambert-beer の法則より求めた。

$$\text{Transmittance} = (1 - \text{Reflecntace})\exp(-\alpha t) \quad (10.8)$$

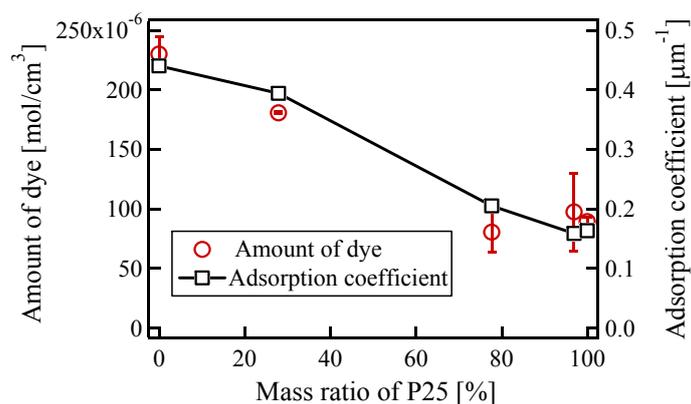


Fig. 10.8 Relationships between the amount of dye in the composite films and averaged adsorption coefficient of the composite films on the mass ratio of P25 to the total mass of TNP and P25 particles in colloid mixtures.

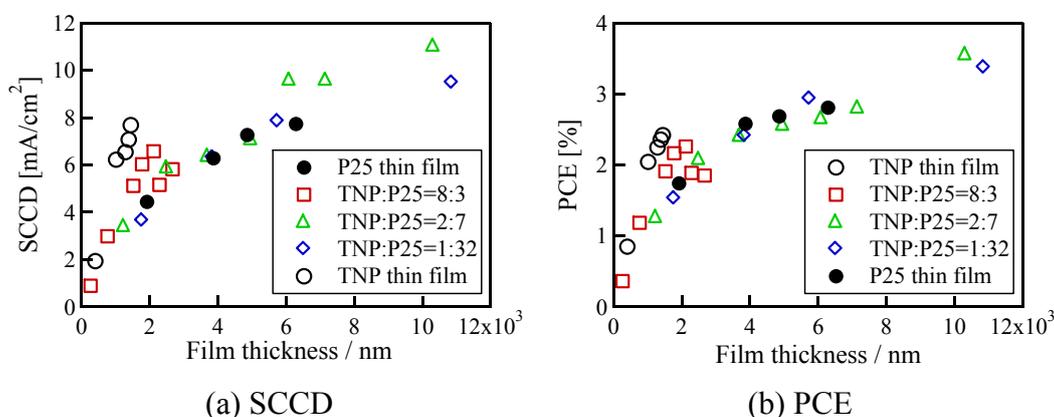


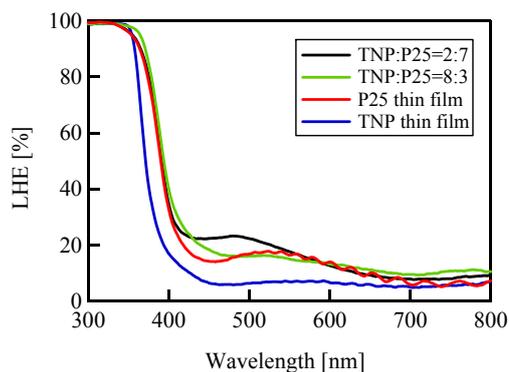
Fig. 10.9 SCCD and PCE as a function of film thickness for DSSCs fabricated using composite thin films with various TNP:P25 mass ratios. (a) SCCD, (b) PCE.

吸収係数 $\alpha$ は波長依存性を示し、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の質量混合比率が増加するにつれて増加した。Fig.10.8 に  $1 \mu\text{m}$  の薄膜の色素吸着量と吸収係数 $\alpha$ の全  $\text{TiO}_2$  中の P25 質量混合比率依存性を示す。吸収係数は  $900 \text{ nm}$  から  $300 \text{ nm}$  までの平均透過率と平均反射率より算出したものである。その平均吸収係数は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に対する P25 の質量混合比率の増加に伴い減少した。複合薄膜における色素吸着量は吸収係数 $\alpha$ の質量混合比率依存性と同様の傾向を示した。これは複合薄膜の比表面積が全  $\text{TiO}_2$  中の P25 質量混合比率が増加するにつれて減少することを示している。というのは全ての薄膜の膜厚は同程度であり、また入射光は増感色素によって吸収されるからである。さらに質量混合比率 TNP:P25=2:7 の複合薄膜の色素吸着量は P25 薄膜とほとんど同じであった。

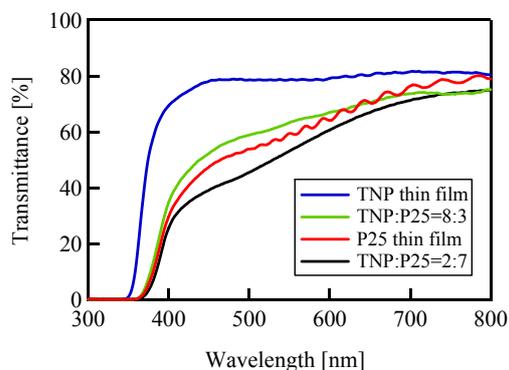
Fig.10.9 に複合薄膜を負極材料とした色素増感太陽電池の短絡電流密度と光電変換効率の膜厚特性の質量混合比率依存性を示す。色素増感太陽電池の短絡電流密度は光捕集効率と定性的に一致した。したがって、短絡電流密度と光電変換効率の膜厚特性は光捕集効率の膜厚特性と近い傾向を見せた。結果として、質量混合比率 TNP:P25 が 2:7 の複合薄膜を用いた時最も高い光電変換効率を得られた。

Table 10.2 Electrophoresis time  $t_{EP}$  for a single lamination, number of laminations  $N_L$ , and film thickness for laminated composite thin films with various TNP:P25 mass ratios.

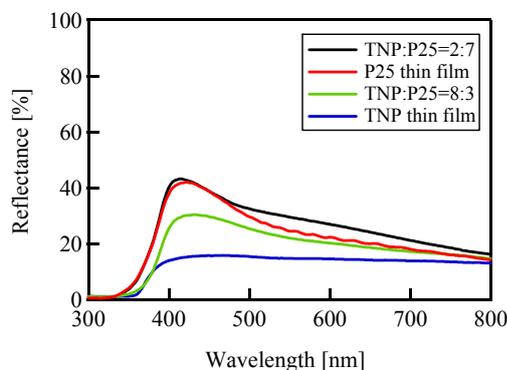
TNP:P25=1:0 $t_{EP}=60$ s		TNP:P25=8:3 $t_{EP}=180$ s		TNP:P25=2:7 $t_{EP}=240$ s	
$N_L$	$t/nm$	$N_L$	$t/nm$	$N_L$	$t/nm$
8	$3.46 \times 10^3$	4	$3.73 \times 10^3$	3	$12.8 \times 10^3$
12	$5.38 \times 10^3$	6	$5.88 \times 10^3$	4	$17.7 \times 10^3$
16	$8.33 \times 10^3$	9	$6.77 \times 10^3$	5	$22.9 \times 10^3$
		17	$9.66 \times 10^3$		



(a) LHE



(b) Transmittance



(c) Reflectance

Fig. 10.10 LHE, transmittance, and reflectance as a function of the wavelength for laminated composite thin films with various TNP:P25 mass ratios.

### 10.3.5 積層による複合薄膜の厚膜化およびその評価

しかしながら、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の質量混合比率が高い場合、厚い薄膜の作製ができないため、光学特性と色素増感太陽電池特性が明らかになっていない。そこで、電気泳動による製膜とアニーリング処理を繰り返し行うことで膜厚の厚い複合積層膜を作製した。Table.10.2 に電気泳動による製膜とアニーリング処理の繰り返した回数と膜厚との関係を示す。なおアニーリング処理は空气中  $350^\circ\text{C}$  で 30 分とした。膜厚上限値においては、質量混合比率 TNP:P25=2:7 の複合薄膜

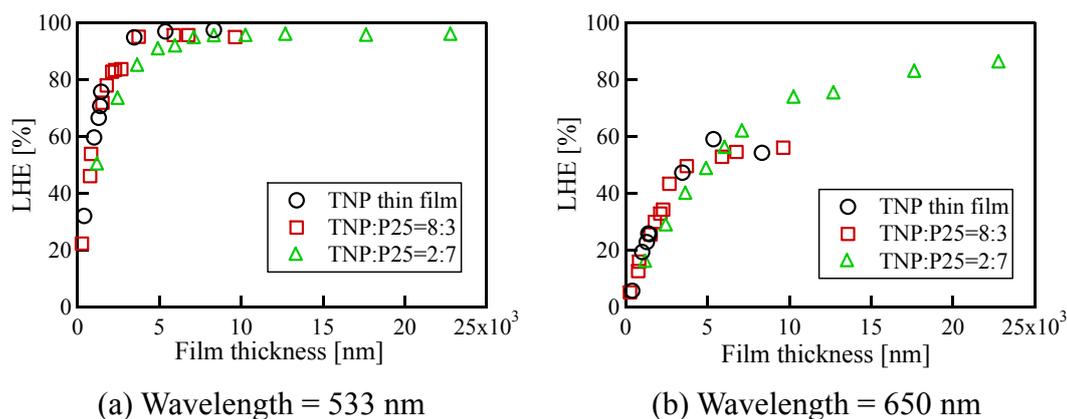


Fig. 10.11 LHE as a function of film thickness for laminated composite thin films with sensitized-dye and various TNP:P25 mass ratios.

(a) Wavelength = 533 nm, (b) Wavelength = 650 nm.

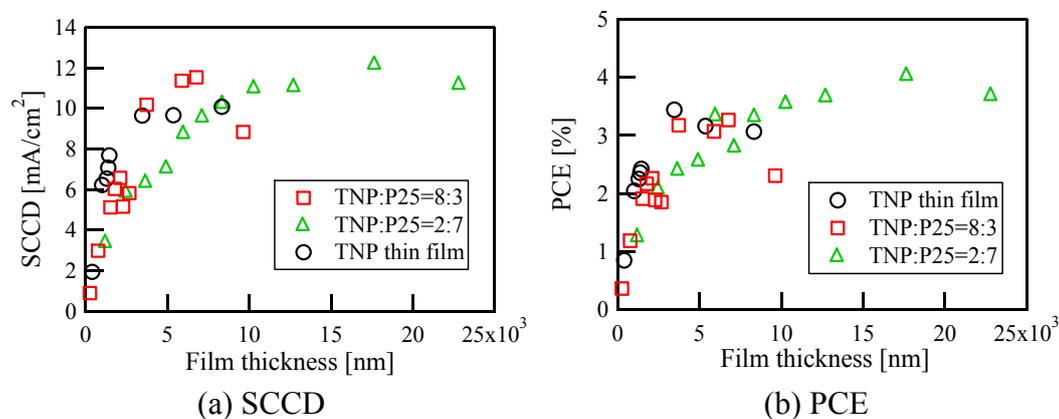


Fig. 10.12 SCCD and PCE as a function of film thickness for DSSCs fabricated using laminated composite thin films with various TNP:P25 mass ratios. (a) SCCD, (b) PCE.

で約  $23 \mu\text{m}$  まで厚くすることができた。Fig.10.10 に複合積層薄膜の光捕集効率と透過率，反射率の波長特性の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と P25 の質量混合比率依存性を示す。

全ての複合薄膜の膜厚は約  $6 \mu\text{m}$  である。P25 の質量混合比率が増加するに従い，薄膜の透過率は低くなり，反射率は高くなった。結果として，質量混合比率 TNP:P25=2:7 の複合薄膜の波長  $533 \text{ nm}$ (N719 の吸収ピーク)および波長  $650 \text{ nm}$ (吸収ピークから長波長側)における光捕集効率が最も高くなった。その効率値としては大体 20 % になった。

Table 10.2 に示されるすべての薄膜に色素を吸着させた。その時の光捕集効率－膜厚特性の質量混合比率依存性を Fig.10.11 に示す。

また，それらの薄膜を負電極材料として応用した色素増感太陽電池の短絡電流密度と光電変換効率の膜厚特性の質量混合比率依存性を Fig.10.12 示す。Fig.10.11 において Fig.10.6 に示した複合薄膜の光捕集効率も一緒に載せている。Fig. 10.11 と Fig.10.12 に示される最大膜厚は上限膜厚値に一致する。すべての質量混合比率においてある膜厚値以上で N719 の吸収波長における光捕集効率は

90 %を超え、十分に高い光捕集効率が得られた。特に、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の積層薄膜ではその他の複合薄膜と比較して高い光捕集効率が得られた。

これは色素吸着量が多かったことに加えて Fig10.10(b)に示されるように透過率が高かったため、入射光は薄膜表面で反射されずに薄膜中に侵入し増感色素に吸収されたためだと考えられる。一方で P25 の質量混合比率の増加に伴い光散乱が増加し、入射光は薄膜表面で反射され薄膜中に侵入する入射光が減少したことが考えられる。したがって、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子薄膜において考えられることとして、Fig.10.8 に示されるように多くの光子は色素によって吸収される。入射表面から入射した光が対向電極である Pt 薄膜表面に到達し、反射する。その結果、それらの色素増感太陽電池の短絡電流密度と光電変換効率が高くなったことが考えられる。これらの結果は、薄膜の光学特性は二種類の粒子径の異なる粒子の質量混合比率を制御することによって容易に制御できることを示している。また電気泳動法による複合薄膜の作製は光電変換効率を向上させる上で非常に有効な方法であると考えられる。また、混合する粒子径を最適化することで反射損失をさらに下げることができれば光捕集効率をさらに改善することができると考えられる。

## 10.4 複合薄膜への電気泳動法による色素吸着

最も光捕集効率および光電変換効率の高かった TNP:P25=2:7 の複合薄膜への電気泳動法による増感色素 N719 の吸着を試みた。本節で使用する薄膜の膜厚は約 8 μm である。使用した基板が FTO ガラスではあること焼成温度が 450 °C であることを除いて実験方法は第 7 章で示した方法と同様である<sup>[5]</sup>。なお、泳動電流密度は 0.2 mA/cm<sup>2</sup> とした。

### 10.4.1 色素吸着量，光電変換効率と光捕集効率の泳動時間依存性

Fig.10.13 に各色素濃度における色素増感太陽電池の光電変換効率と色素吸着

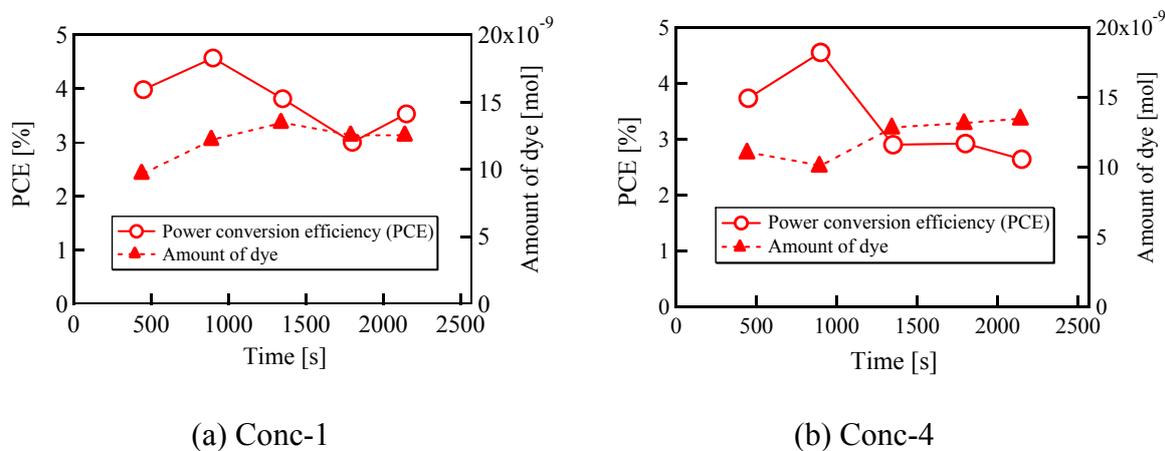


Fig. 10.13 The relationships of PCE and amount of dye as a function of electrophoresis time. (a) Conc-1, (b) Conc-4.

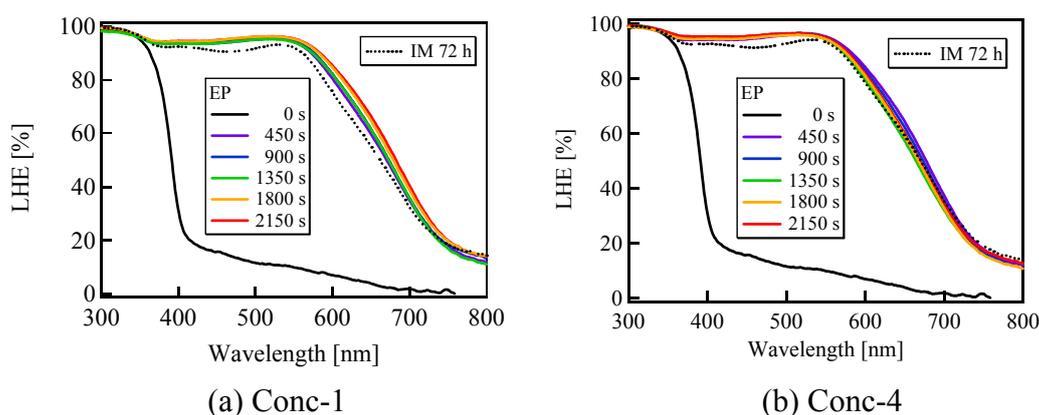


Fig. 10.14 Wavelength dependency of light harvesting efficiency for  $\text{TiO}_2$  composite thin film adsorbed sensitized dye as a function of adsorption time by electrophoresis.

量の泳動時間依存性を示す。色素吸着量においてはいずれの色素濃度においても、泳動時間に伴って増加する傾向が得られた。しかしながら、光電変換効率においては、泳動時間 900 s までは増加傾向があったが、それ以上の泳動時間では光電変換効率が低下した。

Fig.10.14 に各色素濃度における色素吸着後の薄膜の光捕集効率の波長依存性を示す。また、浸漬法により 3 日間色素を吸着させた薄膜の光捕集効率の波長依存性も同図に示している。泳動時間が長くなるにつれて、光捕集効率が増加したことにより泳動された増感色素が光吸収に寄与していることが分かった。さらに、短時間の泳動においても浸漬法 3 日間と比較して光捕集効率が高くなる結果が得られた。したがって、電気泳動法により短時間で色素吸着量を増加させることが実現されたが、光電変換効率は色素吸着量と相関性が確認されなかった。この原因として考えられることは、増感色素の  $\text{TiO}_2$  粒子表面への化学吸着と物理吸着の割合が泳動時間で変化したことが考えられる。というのは、色素増感太陽電池が光電流として取り出せるのは主に化学吸着された色素によるものであり、対して物理吸着した色素は電解質の輸送効率の低下を招き、また生成された電子は逆電子移動反応により消滅するからである。

#### 10.4.2 薄膜表面観察

ここで、Fig.10.15 に各色素濃度における泳動時間をパラメータとした色素吸着後の薄膜の光学顕微鏡像を示す。泳動時間が 1350 s までは色素は均一に分布したが、それ以上の泳動時間では、すべての薄膜表面で増感色素が凝集しクラスタ化した粉末の堆積が確認された。したがって、光電変換効率が泳動時間 900 s 以上で低下した原因として、泳動時間 900 s 以上で色素吸着量が増加すると共に物理吸着する色素の割合が増加したことが考えられる。

#### 10.4.3 色素増感型太陽電池の特性評価

Fig.10.16 に各色素濃度で電気泳動法あるいは浸漬法で色素吸着を行った負電極を用いて作製した色素増感太陽電池の  $J-V$  特性を示す。いずれも色素吸着時間

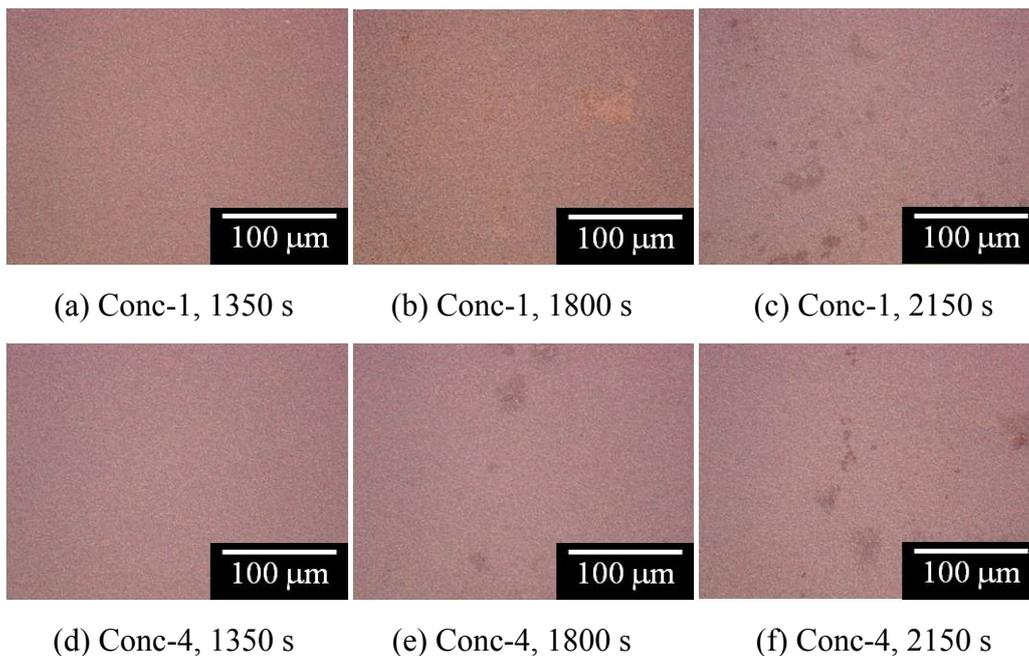


Fig. 10.15 Optical microphotograph of  $\text{TiO}_2$  composite thin film adsorbed sensitized dye for various electrophoresis time. (a) - (c): Conc-1, (d) - (f): Conc-4.

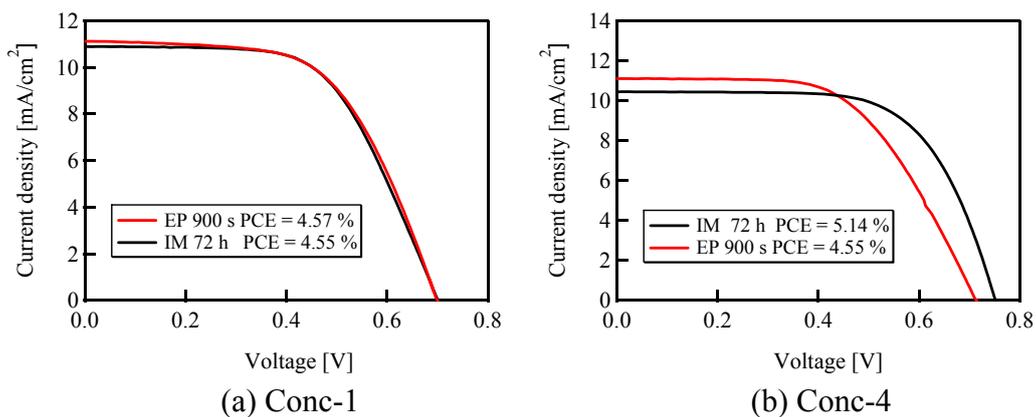


Fig. 10.16 Current density - voltage characteristics of DSSCs used  $\text{TiO}_2$  thin films adsorbed by electrophoresis and immersion. (a) Conc-1, (b) Conc-4.

を最適化した条件での比較である。いずれの濃度においても光電変換効率は浸漬法と比較して若干低下したものの、ほぼ遜色ない特性得られた。また電流密度においてはいずれも浸漬法と比較して高くなっていることから、十分な化学吸着による色素吸着が実現されていることを意味している。しかしながら、曲線因子が良好ではなく、特に直列抵抗成分であるシート抵抗損失が大きいため、逆電子移動反応による損失ではなく主に物理吸着した色素の存在による電解質の輸送障害が生じたものと考えられる。

したがって、電気泳動法により色素を  $\text{TiO}_2$  粒子表面に化学吸着による十分な色素吸着が実現できることが分かった。さらに光電変換効率を向上させるためには物理吸着によるシート抵抗損失を減らす必要があり、電気泳動条件をさらに最適化する必要があるが、電気泳動法による色素吸着により浸漬法と比較し

て非常に短時間で同程度の光電変換効率が得られることが分かった。これは 1/300 の時間短縮である。

## 10.5 まとめ

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子および P25 を複合したコロイドを用いて、電気泳動法により複合薄膜が作製された。

P25 の質量混合比率が増加するにつれて、極板間に発生する電圧が増加し、薄膜の成長速度が増加した。また作製可能な膜厚上限値が各粒子単体の薄膜と比較して複合薄膜の場合増加することが分かった。これは、複合薄膜の場合 P25 粒子を骨格としてその隙間を埋めるようにして TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が分布していたため緻密な薄膜が形成された結果だと考えられる。

薄膜の成長速度から TiO<sub>2</sub> ナノ粒子あるいは P25 の純粋なコロイドにおける各粒子の粒子移動速度、粒子移動度、 $\zeta$  電位を算出したところほぼ同じ値となった。その値を用いて複合コロイドに適用し、薄膜成長速度を算出したところ測定値とほぼ一致する結果となった。また同様に推定値としての薄膜の比表面積と測定値としての色素吸着量を比較したところほぼ一致した。このことから、コロイド中の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 の質量混合比率は薄膜中の質量混合比率とほぼ一致していることが明らかとなった。また、複合コロイド中の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子および P25 粒子は互いに相互作用による影響がなく独立に泳動されることが分かった。

複合薄膜の光学特性はその質量混合比率に応じて各粒子の中間的性質を持ち、膜厚上限値が高かった質量混合比率 TNP:P25=2:7 のとき光捕集効率が最も高くなった。また色素増感太陽電池特性において、光捕集効率に応じて短絡電流密度が増加し、同様に質量混合比率 TNP:P25=2:7 のとき光電変換効率が最も高くなった。

電気泳動による製膜とアニーリング処理を繰り返すことですべての条件で比較的厚い薄膜の作製が可能となったが、その膜厚上限値は P25 質量混合比率に応じて高かった。

また、色素吸着前の光捕集効率は質量混合比率 TNP:P25=2:7 において、反射率が大きくなったものの、光捕集効率が高くなった。

複合薄膜に電気泳動により色素吸着を行ったところ、浸漬法と同程度の光電変換効率が得られ、これは 1/300 の吸着時間短縮が達成されたことになる。また、短絡電流密度が浸漬法と比較して高くなったことから、化学吸着による色素吸着が実現できることが明らかとなった。

## 10.6 引用文献

- [1] R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, Composite thin films prepared by electrophoresis using two types of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 122[6] (2014) 436-442.
- [2] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado,

- 
- Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [3] R. Kawakami, T. Yuasa, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Effects of Particle Size on Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited using Electrophoresis, *Key Engineering Materials*, Vol. 566 (2013) 199-203.
- [4] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by 'Oriented Attachment' mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [5] T. Yuasa, R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Dye adsorption for dye-sensitized solar cell", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 102 (2012) 2-7.

## 第 11 章 二種類の二酸化チタンを用いた電気泳動法による

### 粒子径傾斜薄膜の作製と評価

#### 11.1 はじめに

第 10 章で明らかにしたように、二種類の粒子径の異なる  $\text{TiO}_2$  を用いて電気泳動より作製された複合薄膜はその質量混合比率により光学特性が制御できることが明らかとなった。また質量混合比率  $\text{TNP}:\text{P25}=2:7$  の複合薄膜において、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜と比較して高い光捕集効率が得られることが分かった<sup>[1]</sup>。しかしながら、複合薄膜の場合は P25 の質量混合比率が大きくなるにつれて反射率が大きくなる。これ等のことをまとめると、小さい粒子径で構成される薄膜すなわち透明度の高い薄膜の場合、入射光は薄膜表面における光散乱が起こらないので入射光は損失することなくほぼ薄膜内部に侵入する、しかし膜内部に侵入した光は散乱されることなく進行するために光路長が短くなり増感色素に吸収されなかった光は膜外に再び放出され、これが損失となる。一方で、大きい粒子径で構成される薄膜すなわち透明度の低い薄膜の場合、入射した光は基板と薄膜の界面において一部散乱されるため膜外部に放出される。これが損失となる。しかし、膜内部に侵入した光は光散乱により光路長が増加するため光捕集効率が高くなったことが考えられる。したがって、このような透明度が高いあるいは低いといった単一の膜構造の場合は、いずれも損失が発生し、これらはトレードオフの関係となっている。したがって、さらに光捕集効率を改善するためには複合薄膜における反射率を抑えることが重要になる。そこで本章では、入射光側付近では透明度の高い薄膜を形成させて薄膜表面側に向かって徐々に透明度を低くするいわゆる粒子径傾斜薄膜を作製することで達成されることが考えられる。この構造を有する場合、入射光が薄膜に侵入する際に薄膜と基板界面に発生する反射は抑えられる、さらに、薄膜内を進行する光は進行距離に従って散乱体となる粒子径の大きな P25 粒子の質量混合比率が増加するために光散乱が起こる。そのため膜内部で光路長が増加するため光捕集効率が改善されると考えられる。その研究成果についての報告を行う。

#### 11.2 実験方法

第 2 章 1.1 節で紹介した方法で  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の合成し、本章においては遠心分離条件として 10000 rpm で分離される  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を採用した。というのは、この条件で分離された  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は長鎖の 1 次元構造を有していると考えられ、厚膜化した際に問題となる電子拡散距離の制限による電子輸送効率の低下がある程度克服できると考えられるからである。一方で、P25 粒子においては第 8 章で示した方法で 10000-13.500 rpm の条件で分級処理を行った<sup>[2-4]</sup>。 $\text{TiO}_2$  コロイドは製膜用および滴下用の二種類のコロイドを用意した。

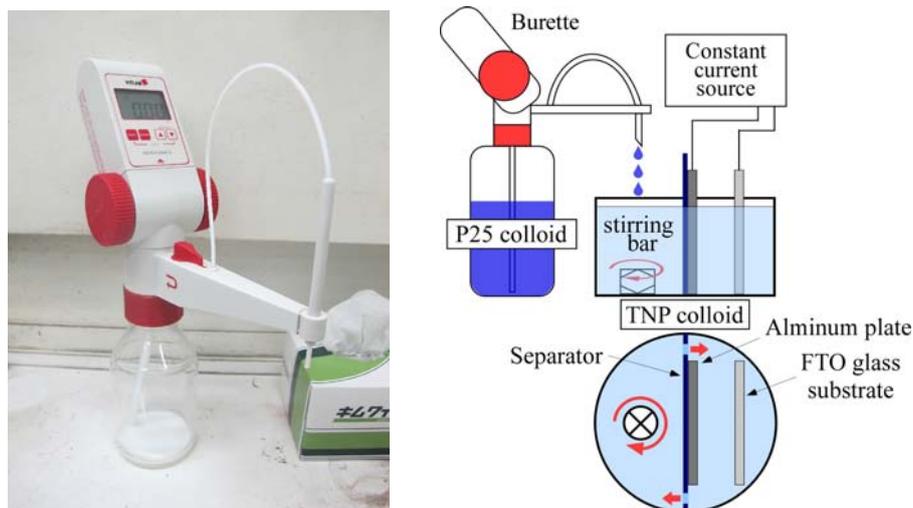


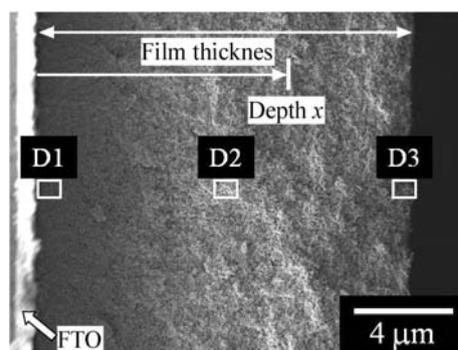
Fig. 11.2 Schematic drawing for fabrication of thin films with gradient mass ratio of TNP and P25.

TNP コロイド(製膜用)：分散媒である  $20 \text{ cm}^3$  のエタノールに  $15.6 \text{ g}$  の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を添加し，コロイドの分散調整を行った。

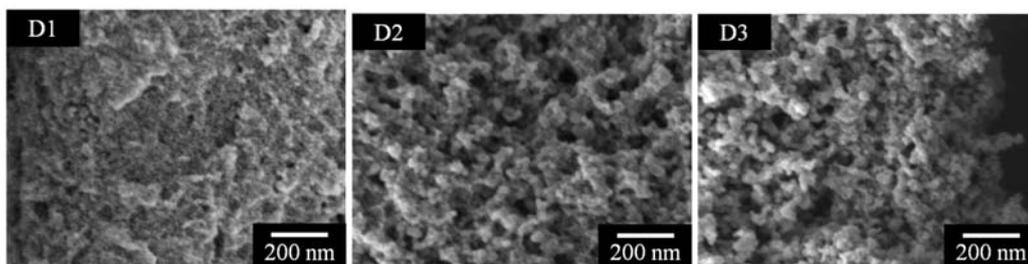
P25 コロイド(滴下用)：分散媒であるエタノールに  $4.94 \text{ g/l}$  となる濃度の P25 を添加し，コロイドの分散調整を行った。

Fig. 11.2 に粒径傾斜薄膜作製装置図を示す。コロイド容器は製膜室とコロイド攪拌室をセパレータにより分離している。そしてコロイド容器内に TNP コロイド，ビュレット容器内に P25 コロイドを入れた。コロイド容器の製膜室に極板を液面に対して垂直に挿入した。極板は陰極に FTO ガラス基板(フルウチ化学,  $10 \Omega/\text{cm}^2$ )，陽極にアルミニウム板(純度:99.99%)を用いた。コロイド温度を  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ，極板間の間隔を  $10 \text{ mm}$ ，泳動電流密度を  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  とした。定電流電気泳動法により FTO ガラス基板上に薄膜を堆積させるが，泳動開始と同時に P25 コロイドを攪拌室に滴下していくことによりコロイド中の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と P25 粒子の質量混合比率を変化させた。なおセパレータには小さな穴を形成させているので，攪拌した溶液は攪拌質から製膜室に容易に拡散できるようになっている。ビュレットを用いた滴下は時間に対して一定量とし，P25 最終質量混合比率 (P25FMR) を  $63.6\%$ ， $77.8\%$ ， $87.5\%$  とした。この P25 最終質量混合比率は  $20 \text{ cm}^3$  の TNP コロイドに対して，それぞれ P25 コロイドを  $3.5$ ， $7.0$ ， $14.0 \text{ cm}^3$  を滴下した時の質量混合比率に対応している。泳動時間を膜厚上限値に到達するまで種々変化させて製膜をした。走査型電子顕微鏡(SEM)(JOEL, JSM-7500)，原子間力顕微鏡(AFM)(SII, Nanopicks 2100)を用いて  $\text{TiO}_2$  薄膜の表面および断面を観察した。薄膜の膜厚は段差を形成して表面形状測定装置(Vecco, Dektak150)を用いて測定した。また薄膜の光学特性を分光光度計(HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて色素増感太陽電池の特性評価をした。なお，焼成条件  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ - $30 \text{ min}$ ，増感色素はルテニウム錯体 N719 とし，ヨウ素系電解液を用いた。

### 11.3 実験結果



(a) Whole images



(b) D1

(c) D2

(d) D3

Fig. 11.3 Cross-sectional SEM images of GPS thin film. (a) Whole image, (b)-(d) expanded imaged of domains D1-D3 indicated in (a). (b) D1, (c) D2, and (d) D3.

#### 11.3.1 粒径傾斜薄膜断面 SEM 像

まず、粒径傾斜薄膜が形成されているかを確認する必要がある。式(11.1)に示される粒径傾斜勾配は直接的に評価することは困難なため、間接的に評価した。Fig.11.3 に P25 最終質量混合比率 77.8 %、泳動時間  $t_{ep}=300$  s で作製した粒径傾斜薄膜の断面 SEM 像を示す。FTO ガラス基板近傍では薄膜構成粒子として  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の質量混合比率が高く、密度の高い  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されていた。そして、FTO ガラス基板から薄膜表面にかけて  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に対する P25 の質量混合比率  $MR_{th}$  が増加していた。この SEM 像観察結果より粒径傾斜薄膜が実際に形成されていることが確認できた。

#### 11.3.2 膜厚—泳動時間特性

3 種類の P25 最終質量混合比率を有する粒径傾斜薄膜と複合薄膜、P25 薄膜の薄膜の膜厚—泳動時間特性を Fig.11.4、薄膜成長速度の平均値と薄膜の膜厚上限値  $t_{ul}$  を Table.11.1 に示す。P25 最終質量混合比率が同じ場合においても P25 コロイドの滴下速度を変化させることにより堆積する薄膜の膜厚が異なった。膜厚は泳動時間  $t_{ep}$  と共に増加した。薄膜の成長速度は P25 のみを用いた場合、最も大きくなった。粒径傾斜薄膜の膜厚上限値  $t_{ul}$  が複合薄膜や P25 薄膜と比較して

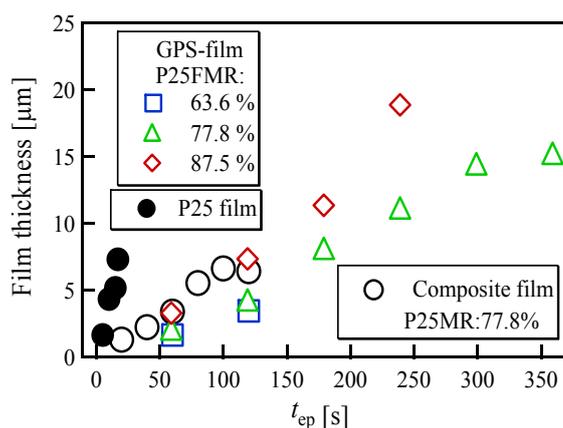


Fig. 11.4 Film thickness as a function of electrophoresis time  $t_{ep}$  for the P25 thin film, composite thin film, and GPS thin films with various P25FMR.

Table 11.1. Average deposition rate and average upper limit of film thickness  $t_{ul}$  for thin films.

Sample	Average Deposition rate [nm/s]	Average $t_{ul}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Composite thin film (P25MR:77.8%)	65	6.6
GMR-thin film (P25FMR:63.6%)	29	3.5
GMR-thin film (P25FMR:77.8%)	45	15.1
GMR-thin film (P25FMR:87.5%)	74	18.8
P25 thin film	391	7.3

劇的に増加した。さらに、粒径傾斜薄膜の膜厚上限値は P25 最終質量混合比率が増加するに伴い増加し、P25 最終質量混合比率 87.5 %の粒径傾斜薄膜では約 15-20  $\mu\text{m}$  となった、薄膜上に明確なクラックは確認されなかった。

一方で、クラックのない  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜の膜厚上限値は 1  $\mu\text{m}$  以下であり、P25 薄膜の場合は約 7.33  $\mu\text{m}$  となった。この  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜に対して P25 薄膜の膜厚上限値の違いは、P25 コロイドの場合、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子コロイドの場合と比較して負極から薄膜へ注入された電子と正に帯電した粒子が薄膜表面で円滑に電荷中和し粒子が集積されたことが考えられる。そして  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と P25 粒子の複合コロイドを用いて製膜された場合、P25 粒子は複合薄膜および粒径傾斜薄膜において骨格構造をとっており、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は P25 の隙間を埋めるように分布し、さらに泳動される粒子表面の陽イオンは P25 粒子を介して薄膜表面で負極から注入された電子と電荷中和される。その結果として、1 種の  $\text{TiO}_2$  粒子を用いた場合と比較して複合薄膜および粒径傾斜薄膜の膜厚上限値が劇的に増加したことが考えられる。

### 11.3.3 粒径傾斜薄膜の膜構造, コロイド中の粒子挙動への理論推定

FTO 基板からの膜深さ距離  $x$  に対する平均粒径傾斜勾配( $GPS(x)$ )は以下の式で定義すると

$$GPS(x) = \frac{d}{dx} PS(x), \quad 0 \leq x \leq t_f \quad (11.1)$$

ここで  $t_f$  は薄膜の膜厚である。膜深さ距離  $x$  における平均粒子サイズ( $PS(x)$ )は

$$PS(x) = d_{TNP} d_{P25} \frac{d_{TNP}^2 MR_{th}(x) + d_{P25}^2}{d_{TNP}^3 MR_{th}(x) + d_{P25}^3} \quad (11.2)$$

と定義することができる。ここで  $d_{TNP}$  と  $d_{P25}$  はそれぞれ  $TiO_2$  ナノ粒子と P25 粒子の粒子半径,  $MR_{th}(x)$  は膜深さ距離  $x$  における  $TiO_2$  ナノ粒子に対する P25 粒子の質量混合比率である。したがって, 薄膜中の全  $TiO_2$  に対する P25 粒子の質量混合比率は  $MR_{th}(x)/(1+MR_{th}(x))$  となる。ここで第 10 章に明らかにしたように  $TiO_2$  ナノ粒子と P25 粒子の移動度  $\mu_{TNP}$ ,  $\mu_{P25}$  はそれぞれ  $1.4 \times 10^{-8}$ ,  $1.5 \times 10^{-8}$   $m^2/V \cdot s$  であり, ほぼ同程度である。したがって,  $TiO_2$  ナノ粒子と P25 粒子のコロイド中のそれぞれの粒子移動速度  $v_{TNP}$ ,  $v_{P25}$  はほぼ同じである。したがって,  $TiO_2$  ナノ粒子と P25 が単位面積あたりの基板へ移動する粒子個数は  $n_{TNP}(t)v_{TNP}$ ,  $n_{P25}(t)v_{P25}$  となる。ここで  $n_{TNP}(t)$ ,  $n_{P25}(t)$  は電気泳動中の膜厚  $x$  に相当する泳動時間  $t$  ( $0 \leq t \leq t_{ep}$ ) における  $TiO_2$  ナノ粒子と P25 粒子の個数密度である。以上より, 薄膜中の  $TiO_2$  ナノ粒子に対する P25 粒子の質量混合比率  $MR_{th}(x)$  は以下の式で与えられる。

$$MR_{th}(x) = \frac{n_{P25}(t)v_{P25} \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d_{P25}}{2} \right)^3}{n_{TNP}(t)v_{TNP} \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d_{TNP}}{2} \right)^3} = \frac{n_{P25}(t)v_{P25} d_{P25}^3}{n_{TNP}(t)v_{TNP} d_{TNP}^3} \approx \frac{n_{P25}(t) d_{P25}^3}{n_{TNP}(t) d_{TNP}^3} \quad (11.3)$$

そして, コロイド中の  $TiO_2$  ナノ粒子に対する P25 粒子の質量混合比率  $MR_{col}(t)$  は以下の式で与えられる。

$$MR_{col}(t) = \frac{n_{P25}(t) d_{P25}^3}{n_{TNP}(t) d_{TNP}^3} \quad (11.4)$$

したがって, 薄膜中およびコロイド中の  $TiO_2$  ナノ粒子に対する P25 の質量混合比率  $MR_{th}$ ,  $MR_{col}$  はほぼ同じである。ここで電気泳動開始時すなわち  $t=0$  のときの極板面積  $1 \text{ cm}^2$  あたりの時間依存の極板間抵抗  $R(t)$  を考えると以下の式が妥当である。

$$R(t) = \frac{V_{ep}(t)}{J_{ep}} = R_{col}(t) + R_{tf}(t) + R_{dl}(t) \quad (11.5)$$

ここで  $V_{ep}(t)$  は極板間電圧であり, これは極板-コロイド間に発生する電気二重層, 薄膜, コロイドそれぞれにおける電圧降下の和となる。電気二重層成分による電圧降下は極板間距離を変化させて極板間電圧を測定し算出した結果  $4 \text{ V}$  以下となった。これは, 電気二重層, 薄膜, コロイドの電圧降下からなる極板間電圧  $V_{ep}$  は  $40 \text{ V}$  程度であるのに対して十分に小さい値となった。ここで単位体積当たりのコロイドと薄膜, 電気二重層の抵抗率をそれぞれ  $R_{col}(t)$ ,  $R_{tf}(t)$ ,  $R_{dl}(t)$

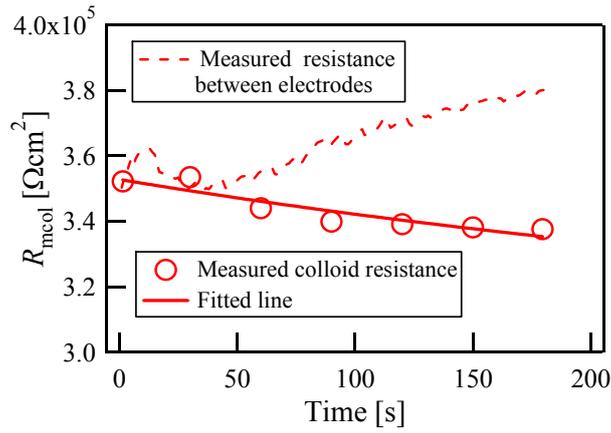


Fig. 11.5. Time dependence of the measured resistance of the colloid  $R_{\text{mcol}}(t)$  during electrophoresis. The line indicates the fit to  $R_{\text{mcol}}(t)$ .

とする。電気二重層における抵抗率は時間に対して依存しないと考えると、コロイドの抵抗率  $R_{\text{col}}(t)$  は以下の式で与えられる。

$$R(t) = \frac{1}{[q_{\text{TNP}}n_{\text{TNP}}(t)\mu_{\text{TNP}} + q_{\text{P25}}n_{\text{P25}}(t)\mu_{\text{P25}} + en_{\text{negi}}(t)\mu_{\text{negi}}]d_{\text{el}}} \quad (11.6)$$

ここで、 $q_{\text{TNP}}$ ,  $q_{\text{P25}}$  はそれぞれ  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と P25 粒子の正味の総電荷量である<sup>[5]</sup>。そして  $n_{\text{negi}}(t)$ ,  $\mu_{\text{negi}}$  はそれぞれエタノール中でイオン化した陰イオン(おそらく  $\text{RO}^-$  や  $\text{OH}^-$ ) の個数密度と移動度である。ここで極板間距離  $d_{\text{el}}$  は 10 mm であり、 $\mu_{\text{TNP}} \approx \mu_{\text{P25}} \approx 1.45 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  とする。初期状態のコロイド中の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の質量  $m_{\text{TNP}}$  は 15.6 mg と一定であり、コロイド中の P25 粒子の質量は時間に比例して増加する。初期の TNP コロイドの体積(20 ml)と初期の分散媒の体積が一致すると考えると、コロイドの体積は時間  $t$  と共に増加する。ここで、コロイド中の電気的中性条件として陽イオンと陰イオンの濃度が一致するので  $e \cdot n_{\text{negi}}(t) \approx q_{\text{TNP}}n_{\text{TNP}}(t) + q_{\text{P25}}n_{\text{P25}}(t)$  が与えられる、式(11.6)に適用すると以下の式に近似できる。

$$R(t) \approx \frac{1}{q_{\text{TNP}} \left( \frac{N_{\text{TNP}} + \frac{q_{\text{P25}} N_{\text{P25}} t}{t_{\text{ep}}}}{V_{\text{idm}} + \frac{V_{\text{iP25col}} t}{t_{\text{ep}}}} \right) (\mu_{\text{TNP}} + \mu_{\text{negi}}) d_{\text{el}}} \quad (11.7)$$

ここで、 $N_{\text{TNP}}$ ,  $N_{\text{P25}}$  はそれぞれビーカー内の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子とビュレット内の P25 粒子の初期粒子個数である。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と P25 の粒子体積をそれぞれ  $V_{\text{TNP}} = 4/3\pi r_{\text{TNP}}^3$ ,  $V_{\text{P25}} = 4/3\pi r_{\text{P25}}^3$  となる。またコロイド中の各粒子の個数を  $N_{\text{TNP}} \approx m_{\text{TNP}} / (4/3\pi r_{\text{TNP}}^3 d)$  and  $N_{\text{P25}} \approx m_{\text{P25}} / (4/3\pi r_{\text{P25}}^3 d)$  とし、ここで  $r_{\text{TNP}}$  と  $r_{\text{P25}}$  はそれぞれ  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と P25 の粒子半径、 $m_{\text{P25}}$  はビュレット容器内の P25 粒子の初期質量である。(P25FMR=63.6 % : 27.3 mg, P25FMR=77.8 % : 54.7 mg, P25FMR=87.5 % : 109.4 mg). ビュレット内の P25 コロイドの初期体積を  $V_{\text{iP25col}}$  である。(P25FMR=63.6 % : 3.5 ml, P25FMR=77.8 % : 7 ml, P25FMR=87.5 % : 14 ml), そして  $\text{TiO}_2$  の密度  $d$  は  $3.9 \text{ g}/\text{cm}^3$  である。粒子表面の総電荷量  $q$  は粒径が小さい場合

において  $q \approx 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r \zeta$  で近似することができる。ここで  $\epsilon_r$  は分散媒の比誘電率、 $r$  は粒子半径、 $\zeta$  は分散媒中の粒子の  $\zeta$  電位である<sup>[1,5]</sup>。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 粒子の  $\zeta$  電位  $\zeta_{\text{TNP}}$ ,  $\zeta_{\text{P25}}$  はそれぞれ 0.10 V, 0.11 V でほぼ同じであるので、 $q_{\text{TNP}}$  は電気素量  $e$  の 4.2 倍の総電荷量を持ち、 $q_{\text{P25}}$  は  $q_{\text{TNP}}$  の 4 倍大きい。Fig.11.5 にビュレット内の P25 初期質量  $m_{\text{P25}}$  が 27.3 mg, P25 コロイド体積  $V_{\text{iP25col}}$  が 3.5 ml, 総電気泳動時間  $t_{\text{ep}}$  が 180 s におけるコロイドの抵抗率  $R_{\text{mcol}}(t)$  を示す。この抵抗率測定は基板上に薄膜が極力形成されないよう滴下を開始後 30 s 毎に 5 s 間断続的に極板間電圧を測定することによって得た。Fig.11.5 における点線は電気泳動中の薄膜成分を含んだ抵抗率の時間依存性、実線は式(11.8)を用いて最少二乗法によりフィッティングした結果を示している。その結果、 $q_{\text{P25}}/q_{\text{TNP}}$  の比は 13 となり 4 よりも大きくなり、陰イオンの移動度  $\mu_{\text{negi}}$  は  $2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  となった。ここで  $q_{\text{P25}}/q_{\text{TNP}}$  の比の不一致に関して TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子径の違いにより生じていることを考慮し、 $r_{\text{TNP}}$  を推定するため回帰分析的にフィッティングすると

$$R(t) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{TNP}} \zeta_{\text{TNP}} \left( \frac{\frac{m_{\text{TNP}}}{\frac{4}{3}\pi(r_{\text{TNP}})^3 d} + \frac{q_{\text{P25}}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{TNP}} \zeta_{\text{TNP}}} \frac{N_{\text{P25}} t}{t_{\text{ep}}}}{V_{\text{idm}} + \frac{V_{\text{iP25col}} t}{t_{\text{ep}}}} \right) (\mu_{\text{TNP}} + \mu_{\text{negi}}) d_{\text{el}}} \quad (11.8)$$

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子径  $r_{\text{TNP}}$  は 4.5 nm となり、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の 1 次粒子の粒子径 2.5 nm となり 1.8 倍大きくなり、陰イオンの移動度  $\mu_{\text{negi}}$  は  $6.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  となった。同図にフィッティング解析結果を示す。この TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子径の違いについて、本研究では、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の遠心分離沈殿処理において 10,000 rpm で分離沈殿された粒子を用いている、この粒子は粒子同士が結晶格子レベルで接合された 1 次元構造を有する長鎖の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子となる、そのためフィッティング解析より 1 次粒子の粒子径より大きい値が算出されたのだと考えられる。エタノールの 25 °C における酸解離定数と電気伝導率はそれぞれ 15.9,  $1.35 \times 10^{-7} \text{ S/m}$  なので<sup>[1,5]</sup>、これよりエタノール中のすべてのイオンの平均移動度を算出したところ約  $1.25 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  となった。しかしながら、エタノール中の各イオンの正確な移動度は現在不明である。

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 粒子の基板への付着率を 100 % と考えると泳動時間  $t$  における薄膜の成長速度  $DR(t)$  は以下の式で与えられる。

$$DR(t) = \frac{n_{\text{TNP}}(t)v_{\text{TNP}}V_{\text{TNP}} + n_{\text{P25}}(t)v_{\text{P25}}V_{\text{P25}}}{PF} \\ = \frac{\frac{m_{\text{TNP}}}{d} v_{\text{TNP}}(t) + \frac{m_{\text{P25}}}{dt_{\text{ep}}} v_{\text{P25}}(t)t}{PF \left( V_{\text{idm}} + \frac{V_{\text{iP25col}} t}{t_{\text{ep}}} \right)} \approx \frac{v_{\text{TNP}}(t) \left( m_{\text{TNP}} + \frac{m_{\text{P25}} t}{t_{\text{ep}}} \right)}{PF \left( V_{\text{idm}} + \frac{V_{\text{iP25col}} t}{t_{\text{ep}}} \right)} \quad (11.9)$$

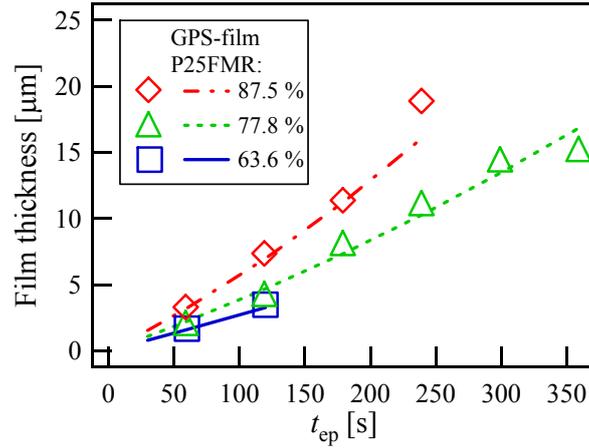


Fig. 11.6. Measured (plots) and calculated (lines) film thickness as a function of electrophoresis time  $t_{ep}$  for the GPS thin films with various P25FMRs.

ここで、 $PF$ は薄膜中の  $TiO_2$  ナノ粒子と P25 粒子の粒子充填率である。最密充填をとる場合は粒子充填率が 0.74 となる。 $TiO_2$  ナノ粒子の粒子移動速度  $v_{TNP}$  は  $\mu_{TNP}E_{el} = \mu_{TNP}V_{el} / d_{el}$  で与えられる。ここで、 $E_{el}$ ,  $V_{el}$  はそれぞれ極板間に発生する電界と電圧である。極板間電圧  $V_{el}$  は時間  $t$  に依存するため、 $V_{el} = V_{el0} + At$  と近似すると薄膜の膜厚  $x(t)$  は以下の式で与えられる。

$$x(t) = \int_0^t DR(t')dt' = \frac{\mu_{TNP}}{PFdd_{el}} \left[ at + bt^2 + c \log_e \left( 1 + \frac{V_{iP25col}}{V_{idm}t_{ep}} t \right) \right] \quad (11.10)$$

ここで境界条件を  $0 \leq x \leq t_f$ ,  $0 \leq t \leq t_{ep}$  とすると

$$a = \frac{At_{ep}(m_{TNP}V_{iP25col} - m_{P25}V_{idm}) + V_{el0}m_{P25}V_{iP25col}}{V_{iP25col}^2}, \quad b = \frac{Am_{P25}}{2V_{iP25col}},$$

$$c = \frac{t_{ep}(V_{el0}V_{iP25col} - AV_{idm}t_{ep})(m_{TNP}V_{iP25col} - m_{P25}V_{idm})}{V_{iP25col}^3} \quad (11.11)$$

Fig.11.6 に示す点線は式(11.10)を用いた各 P25FMR での膜厚－総泳動時間 ( $x(t)-t_{ep}$ )特性のフィッティング結果である。同図に示すプロットは測定結果を示している。式(11.10), (11.11)を用いてフィッティングする際に適用したパラメータは  $PF = 0.48$ ,  $V_{el0} = 36$  V,  $d_{TNP} = 9$  nm, , 0.064, 0.103 for P25FMR = 63.6% :  $A = 0.028$ , P25FMR = 77.8% :  $A = 0.064$ , P25FMR = 87.5% :  $A = 0.103$  とした。ここで  $V_{el0}$  と  $A$  は泳動中に発生する極板間電圧の泳動時間特性より求めた。この理論算出結果は  $PF$  が 0.74 より小さい値において測定結果と定性的に一致した。

式(11.2-4)より薄膜中の  $TiO_2$  ナノ粒子に対する P25 質量混合比率  $MR_{th}(x)$ は

$$MR_{th}(x) = MR_{col}(t) = \frac{m_{P25}}{m_{TNP}} \frac{t}{t_{ep}} \quad (11.12)$$

となり、式(11.2), (11.12)より平均粒子径  $PS(x)$ は

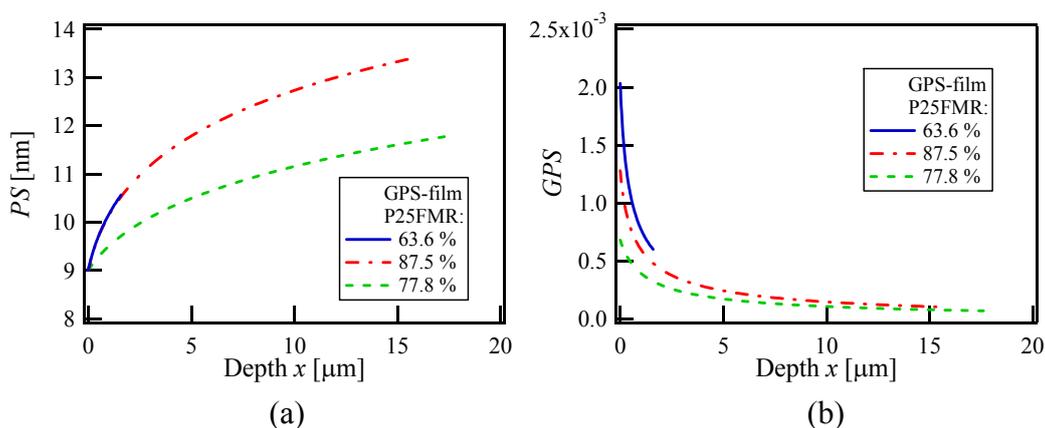


Fig. 11.7. Relationship between (a)  $PS$ , (b)  $GPS$ , and depth  $x$  for GPS thin films with various P25FMRs.

$$PS(x) = d_{\text{TNP}} d_{\text{P25}} \frac{d_{\text{P25}}^2 m_{\text{TNP}} t_{\text{ep}} + d_{\text{TNP}}^2 m_{\text{P25}} t}{d_{\text{P25}}^3 m_{\text{TNP}} t_{\text{ep}} + d_{\text{TNP}}^3 m_{\text{P25}} t} \equiv PS'(t) \quad (11.13)$$

となる。また式(11.1), (11.9)と(11.13)より粒子径傾斜勾配  $GPS(x)$ は

$$\begin{aligned} GPS(x) &= GPS'(t) = \frac{d}{dt} PS'(t) \frac{dt}{dx} = \frac{d}{dt} PS'(t) \frac{1}{DR(t)} \\ &= \frac{PF d d_{\text{el}} m_{\text{P25}} m_{\text{TNP}} t_{\text{ep}} d_{\text{TNP}}^3 d_{\text{P25}}^3 (d_{\text{P25}} - d_{\text{TNP}}) (V_{\text{idm}} t_{\text{ep}} + V_{\text{iP25col}} t)}{\mu_{\text{TNP}} (V_{\text{ocl}} + At) (d_{\text{P25}}^3 m_{\text{TNP}} t_{\text{ep}} + d_{\text{TNP}}^3 m_{\text{P25}} t)^2 (m_{\text{TNP}} t_{\text{ep}} + m_{\text{P25}} t)} \end{aligned} \quad (11.14)$$

となる。式(11.1), (11.2), (11.10), (11.11), (11.14)より膜の深さ距離  $x$  における平均粒子サイズ  $PS(x)$ と粒径傾斜勾配  $GPS(x)$ を Fig.11.7 に示す。泳動初期段階では粒径傾斜勾配の増加率がほぼ同じ程度であるにもかかわらず、P25FMR が 85.7 % の場合 63.6 %と比較して粒傾斜薄膜の膜厚上限値が大きくなったが、これは Table11.1 に示す薄膜の成長速度より P25FMR が 63.6 %の場合 85.7 %と比較して泳動時間が 3 倍長くなっている、このため薄膜が泳動中に脱離したことが考えられる。

膜の深さ距離  $x$  における粒傾斜薄膜中の粒子の比表面積  $S_{\text{sp}}(x)$ は以下の式で当てられる。

$$\begin{aligned} S_{\text{sp}}(x) &= S_{\text{sp}}'(t) = \frac{n_{\text{TNP}}(t) v_{\text{TNP}} S_{\text{TNP}} + n_{\text{P25}}(t) v_{\text{P25}} S_{\text{TNP}}}{DR(t)} \\ &= \frac{6PF}{d_{\text{TNP}} d_{\text{P25}}} \frac{m_{\text{TNP}} d_{\text{P25}} t_{\text{ep}} + m_{\text{P25}} d_{\text{TNP}} t}{m_{\text{TNP}} t_{\text{ep}} + m_{\text{P25}} t} \end{aligned} \quad (11.15)$$

膜厚  $t_f$  の粒傾斜薄膜の単位面積当たりの  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と P25 粒子の総比表面積は以下の式で与えられる。

$$S_{\text{tot}} = \int_0^{t_{\text{ep}}} (n_{\text{TNP}}(t) v_{\text{TNP}} S_{\text{TNP}} + n_{\text{P25}}(t) v_{\text{P25}} S_{\text{TNP}}) dt$$

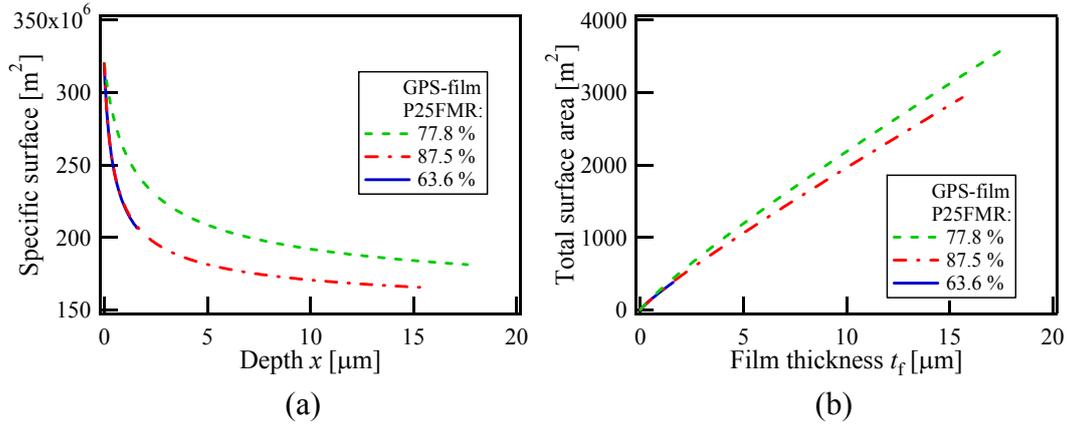


Fig. 11.8. (a) Relationship between  $S_{sp}$  and depth  $x$ , and (b)  $S_{tot}$  as a function of film thickness for GPS thin films with various P25FMRs.

$$\begin{aligned}
 &= \frac{6\mu_{TNP}}{dd_{el}} \left[ et_{ep} + ft_{ep}^2 + g \log_e \left( 1 + \frac{V_{iP25col}}{V_{idm}} \right) \right] \\
 e &= \frac{At_{ep} \left( \frac{m_{TNP}V_{iP25col}}{d_{TNP}} - \frac{m_{P25}V_{idm}}{d_{P25}} \right) + \frac{V_{el0}m_{P25}V_{iP25col}}{d_{P25}}}{V_{iP25col}^2}, \quad f = \frac{Am_{P25}}{2V_{iP25col}d_{P25}}, \\
 g &= \frac{t_{ep} \left( V_{el0}V_{iP25col} - AV_{idm}t_{ep} \right) \left( \frac{m_{TNP}V_{iP25col}}{d_{TNP}} - \frac{m_{P25}V_{idm}}{d_{P25}} \right)}{V_{iP25col}^3} \quad (11.16)
 \end{aligned}$$

ここで、 $S_{TNP}$ 、 $S_{P25}$ はそれぞれ  $TiO_2$  ナノ粒子と P25 粒子の表面積であり、球状粒子の表面積とし  $S_{TNP} = 4\pi(d_{TNP}/2)^2$ 、 $S_{P25} = 4\pi(d_{P25}/2)^2$  と仮定した。Fig.11.8 に各 P25FMR の粒径傾斜薄膜での膜の深さ距離  $x$  における比表面積  $S_{sp}$  と総表面積  $S_{tot}$  を示す。ここで、増感色素を吸着させた複合薄膜の吸収係数  $\alpha$  と増感色素の吸着量と比表面積はおおよそ一致することが分かっている<sup>[1]</sup>。吸収係数  $\alpha$  と以下の式で定義される平均比表面積  $AS_{sp}$  との関係を調べた。平均比表面積  $AS_{sp}$  は

$$AS_{sp} = \frac{S_{tot}}{t_f} \quad (11.17)$$

粒径傾斜薄膜の光学特性も調査した。Fig.11.9 に色素による吸収を考慮した粒径傾斜薄膜の平均吸収係数  $\alpha_{dye}$  の膜厚依存性を示す。色素による吸収係数  $\alpha_{dye}$  は増感色素を吸着させた粒径傾斜薄膜の平均吸収係数  $\alpha$  から色素を吸着させていない粒径傾斜薄膜の平均吸収係数を取り除くことによって得た。なお吸収係数は均一な薄膜に適用できる Lambert-Beer の法則(式(11.18))に示されるを用いて透過率と反射率の膜厚依存性から算出した。

$$\text{Transmittance} = (1 - \text{Reflectance}) \exp(-\alpha t_f) \quad (11.18)$$

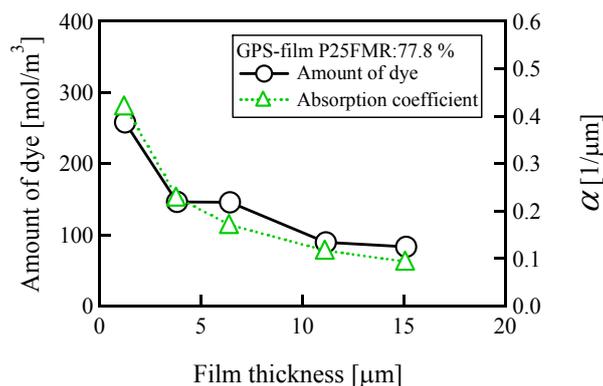


Fig. 11.9. Relationship between amount of dye and  $\alpha_{\text{dye}}$  for GPS thin films with 77.8% P25FMR as a function of film thickness.

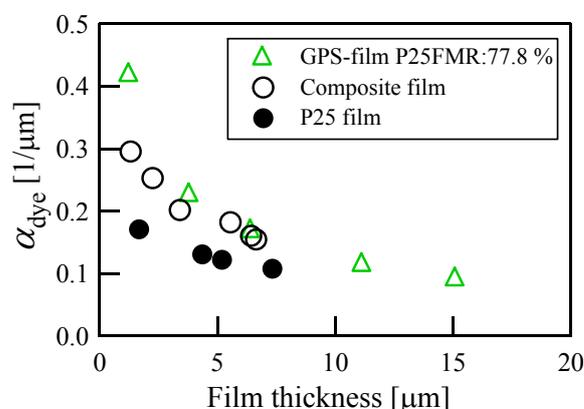


Fig. 11.10.  $\alpha_{\text{dye}}$  as a function of film thickness for the P25 thin film, composite thin film, and GPS thin films with 77.8% P25FMR.

この実験においてはすべての粒傾斜薄膜は同じ粒径傾斜勾配  $GPS(x)$  を持っている。P25FMR を 77.8 %、最終泳動時間  $t_{\text{ep}}$  を 300 s とし、泳動時間が 60 s, 120 s, 180 s, 240 s, 300 s となる 5 種類の粒径傾斜薄膜を作製した。色素吸着量と色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye}}$  は膜厚  $t_f$  の増加と共に減少し、色素吸着量は色素による吸収係数とおおよそ比例関係を示した。Fig.11.10 に色素を吸着させた複合薄膜、P25 薄膜と 77.8 % の P25FMR を有する粒径傾斜薄膜の色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye}}$  の膜厚依存性を示す。単一の膜構造を有する複合薄膜や P25 薄膜の色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye}}$  は本来膜厚に依存せず一定の値を持つはずが、いずれも膜厚増加と共に減少しある値に収束した。この結果は複合薄膜や P25 薄膜においても均一な色素吸着が達成されていないこと、過剰量の色素が FTO 基板と薄膜の界面の近傍において吸着されていることを示している。ここで膜厚の境界条件として、過剰量の色素吸着が  $0 \leq t_f \leq x_{\text{ex}}$  の領域、均一な色素吸着が  $x_{\text{ex}} < t_f$  の領域で行われている場合を考えてみる。そして境界条件を考慮し膜厚  $t_f$  を関数とした色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye\_cal}}$  は以下の式で定義できる。

$$\alpha_{\text{dye\_cal}}(t_f) = a_{\text{dye\_ex}} \text{ for } 0 \leq t_f \leq x_{\text{ex}} \quad (11.19)$$

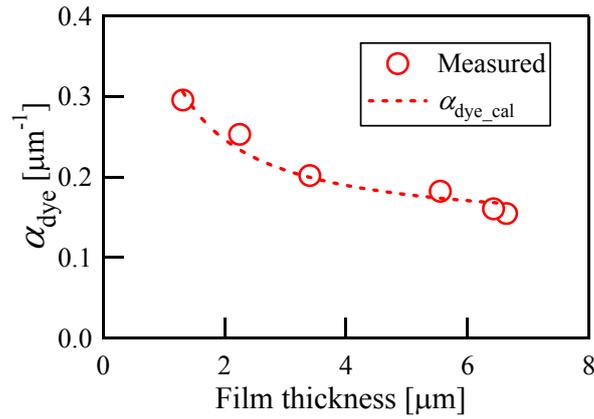


Fig. 11.11. Measured  $\alpha_{\text{dye}}$  and  $\alpha_{\text{dye\_cal}}$  fitted to measured  $\alpha_{\text{dye}}$  using Eq. (20) as a function of film thickness for GPS thin films with 77.8% P25FMR.

$$\alpha_{\text{dye\_cal}}(t_f) = \frac{x_{\text{ex}}(\alpha_{\text{dye\_ex}} - \alpha_{\text{dye\_uni}})}{t_f} + \alpha_{\text{dye\_uni}} \quad \text{for } x_{\text{ex}} < t_f \quad (11.20)$$

ここで、過剰量の色素吸着が行われる  $0 \leq t_f \leq x_{\text{ex}}$  の領域における吸収係数  $\alpha_{\text{dye\_ex}}$  と均一な色素吸着が行われる  $x_{\text{ex}} < t_f$  の領域における吸収係数  $\alpha_{\text{dye\_uni}}$  は一定値を持つものと仮定している。Fig.11.11 に測定した色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye}}$  と式 (11.19), (11.20)により算出した吸収係数  $\alpha_{\text{dye\_cal}}$  の膜厚依存性を示すが、これらは定性的に一致した。吸収係数  $\alpha_{\text{dye\_cal}}$  は約  $0.133 \mu\text{m}^{-1}$  となった。薄い薄膜の場合での色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye}}$  は測定されていないため、過剰量の色素吸着をした領域の境界膜厚となる  $x_{\text{ex}}$  とその吸収係数  $\alpha_{\text{dye\_ex}}$  は一意に決定することはできないが、Fig.11.11 より過剰量の色素吸着した領域の境界膜厚  $x_{\text{ex}}$  はフィッティング解析結果から  $1 \mu\text{m}$  以下であることが考えられる。

現時点で、過剰量の色素吸着が生じた理由は明らかになっていないが、以下に説明するように FTO 基板と色素溶液の界面に形成される電気二重層の影響が理由として考えられる。というのは、この  $1 \mu\text{m}$  の厚みはエタノール中で電気泳動法により  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜を堆積させる場合の膜厚上限値と一致する<sup>[6]</sup>。FTO ガラス基板とコロイド溶液の界面には電気二重層が形成されるので、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子はこの領域内では電気二重層の電界で静電的引力によりアシストされ電気泳動法により堆積する。第 7 章で明らかにさせたように色素も同様にコロイド中で正に帯電するため  $\text{TiO}_2$  粒子表面上に電気泳動法により堆積させることができる<sup>[7]</sup>。したがって、同様に過剰に色素が吸着することも考えられる。

ここで、以上の仮説が正しいものとして、色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye}}$  と平均色素吸着量  $AA_{\text{dye}}$  を  $x_{\text{ex}} < t_f$  の領域において式(11.20)を用いた補正は以下の式で表すことができる。

$$\alpha_{\text{dye\_mod}} = \frac{\alpha_{\text{dye}}}{\frac{x_{\text{ex}}(\alpha_{\text{ex}}/\alpha_{\text{uni}} - 1)}{t_f} + 1} \quad (11.21)$$

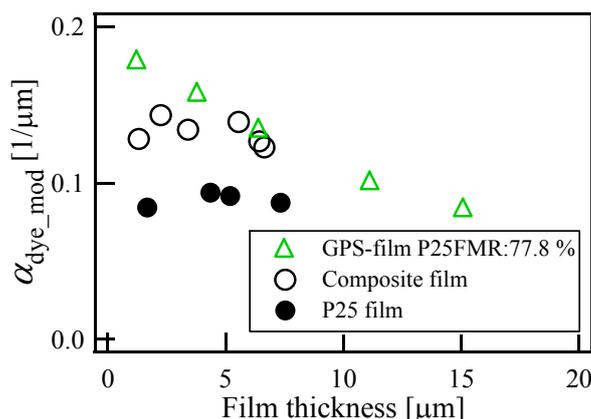


Fig. 11.12. Modified average absorption coefficient  $\alpha_{\text{dye\_mod}}$  using Eq. (21) as a function of film thickness for the P25 thin film, the composite thin film, and the GPS thin films with 77.8% P25FMR.

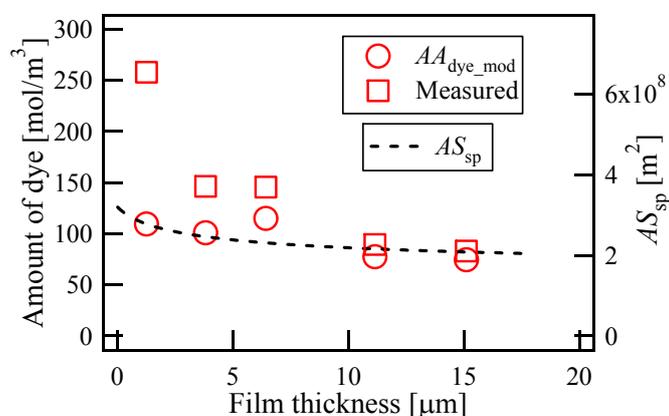


Fig. 11.13. Measured amount of dye, modified amount of dye  $AA_{\text{dye\_mod}}$  calculated using Eq. (22), and average specific surface area  $AS_{\text{sp}}$  calculated using Eq. (17) as a function of film thickness for GPS thin films with 77.8% P25FMR.

$$AA_{\text{mod\_dye}} = \frac{AA_{\text{dye}}}{\frac{x_{\text{ex}}(\alpha_{\text{ex}}/\alpha_{\text{uni}} - 1)}{t_f} + 1} \quad (11.22)$$

ここで、 $\alpha_{\text{dye\_mod}}$ ,  $AA_{\text{mod\_dye}}$  はそれぞれ補正後の色素による吸収係数と色素吸着量である。Fig.11.12 に P25FMR が 77.8 %の粒径傾斜薄膜、複合薄膜、P25 薄膜の補正後の色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye\_mod}}$  の膜厚依存性を示す。複合薄膜および P25 薄膜の補正後の色素による吸収係数  $\alpha_{\text{dye\_mod}}$  はいずれも膜厚に対して一定値を持った、一方で粒径傾斜薄膜においては膜厚と共に減少した。Fig.11.13 に P25FMR が 77.8 %の粒径傾斜薄膜の色素吸着量の測定値と式(11.22)を用いて補正した色素吸着量、式(11.17)を用いて算出した平均比表面積  $AS_{\text{sp}}$  の膜厚依存性を示す。いずれも同様の膜厚依存性を示し、補正することによりほぼ一致した。したがって、これ等の結果から FTO ガラス基板と薄膜の界面近傍の領域で色素が過剰に吸着するという考えが妥当であることが示唆された。

#### 11.3.4 粒径傾斜薄膜の光学特性、色素増感型太陽電池の特性評価

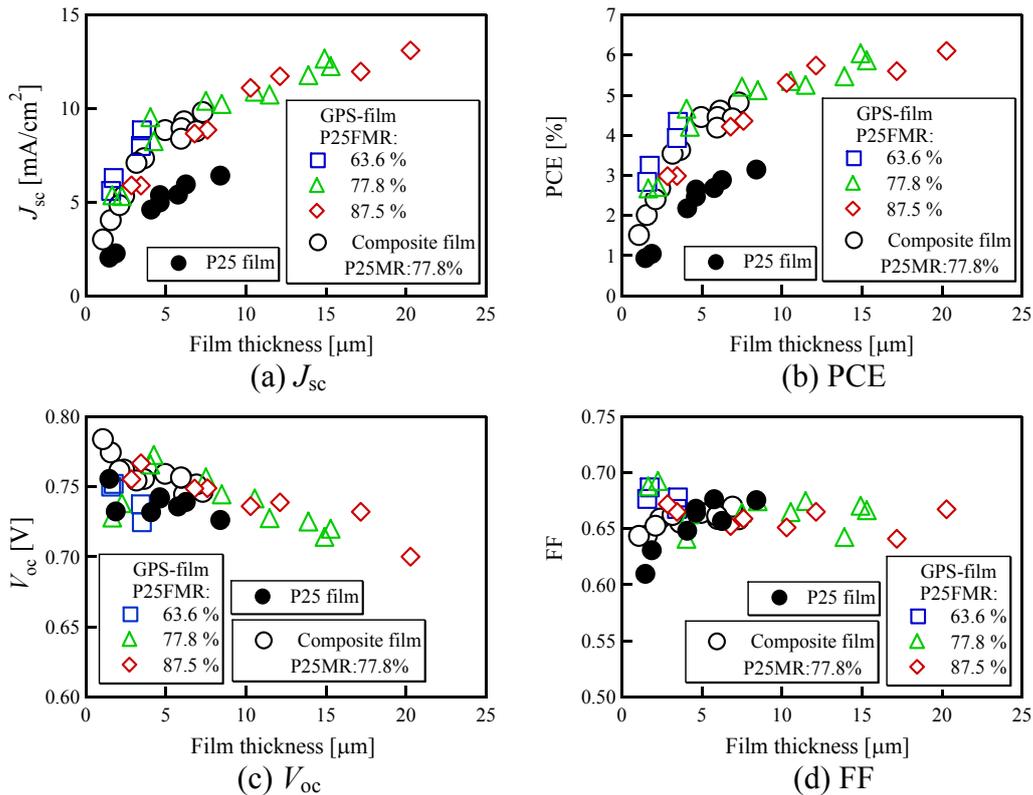


Fig. 11.14. SCCD, PCE, OCV, and FF as a function of film thickness for DSSCs fabricated using various kinds of TiO<sub>2</sub> films as the negative-electrode material.

(a)  $J_{sc}$ , (b) PCE, (c)  $V_{oc}$ , (d) FF.

Table 11.2. Increasing rate of power conversion efficiency (PCE) and short-circuit current density (SCCD) for film thickness.

Sample	Increasing rate of PCE [%/ $\mu\text{m}$ ]	Increasing rate of $J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> / $\mu\text{m}$ ]
Composite thin film (P25MR: 77.8%)	0.91	1.62
GPS thin film (P25FMR: 63.6%)	1.31	2.63
GPS thin film (P25FMR: 77.8%)	1.08	2.17
GPS thin film (P25FMR: 87.5%)	0.91	1.80
P25 thin film	0.44	0.88

Fig.11.14 に作製した薄膜を負電極材料として組み立てた色素増感太陽電池の短絡電流密度( $J_{sc}$ ), 光電変換効率(PCE), 開放電圧( $V_{oc}$ ), フィルファクター(FF)の膜厚依存性, Table 11.2 に膜厚 5  $\mu\text{m}$  までの短絡電流密度と発電効率の膜厚に対する増加率を示す。ここで光電変換効率は以下の式で与えられる。

$$\text{PCE} = \text{SCCD} \cdot \text{OCV} \cdot \text{FF} \quad (11.23)$$

フィルファクターおよび開放電圧は膜厚に依存しなかった。したがって光電変換効率は膜厚依存性を示す短絡電流密度によって決定される。複合薄膜と粒径傾斜薄膜の短絡電流密度および光電変換効率の増加率が P25 薄膜と比較して

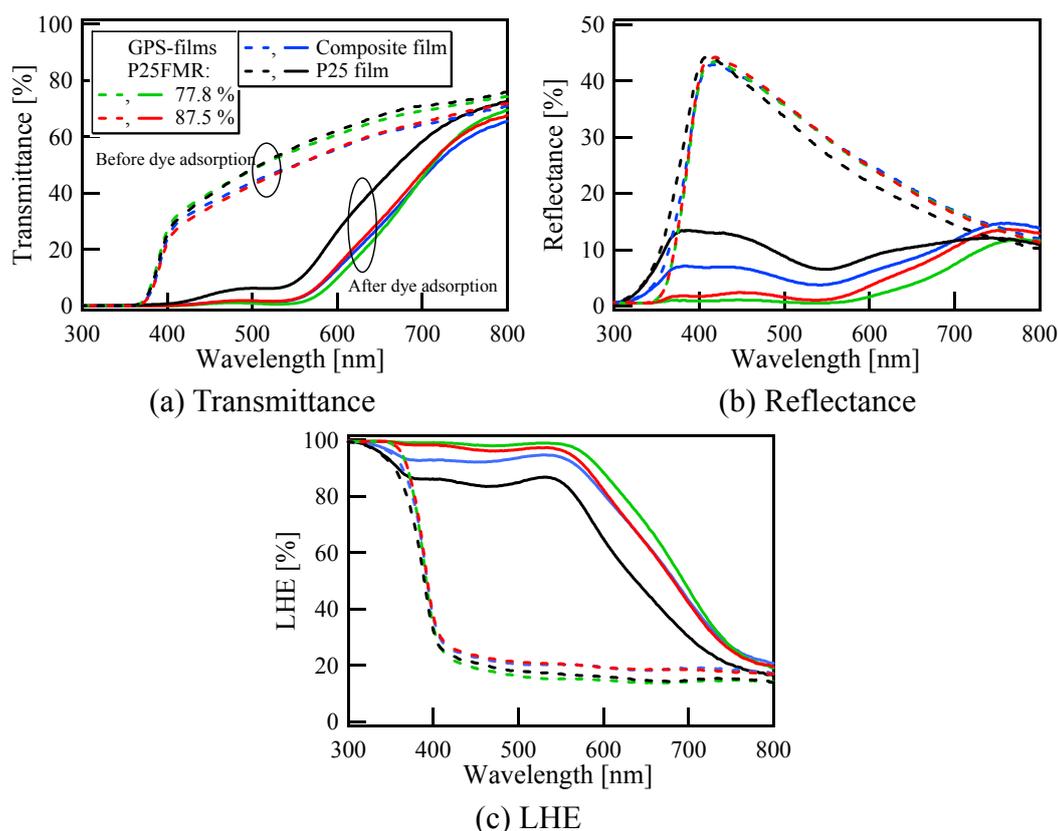


Fig. 11.15. (a) Transmittance, (b) reflectance, and (c) LHE as a function of the wavelength for various kinds of thin films before and after adsorption of the sensitized dye. The film thickness is approximately 7  $\mu\text{m}$ .

約 2 倍大きくなった。特に、P25FMR が 63.6 % の粒径傾斜薄膜の場合 3 倍大きくなった。粒径傾斜薄膜の場合、P25FMR が小さくなるにつれて増加率が大きくなった。これは薄膜中の全  $\text{TiO}_2$  に対して  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の質量混合比率が大きくなるため比表面積が増加したためだと考えられる。その結果、電子正孔対の生成量が増加したことが考えられる。

Fig.11.15 に色素吸着前後の複合薄膜、P25 薄膜、各 P25FMR における粒径傾斜薄膜の透過率、反射率と光捕集効率の波長依存性を示す。すべての薄膜の膜厚は約 7  $\mu\text{m}$  である。複合薄膜と粒径傾斜薄膜の透過率は P25 薄膜と比較してわずかに低下した。これは複合薄膜および粒径傾斜薄膜は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の存在により密度が高くなり粒子間における屈折が増加し光路長が増加したためだと考えられる。粒径傾斜薄膜の透過率は膜の深さ距離  $x$  に伴い増加する全  $\text{TiO}_2$  に対し P25 の質量混合比率が増加するにつれて低くなった。一方で、反射率においては各薄膜で大きな違いは見られなかった。結果として、色素吸着前の各薄膜の光捕集効率はほぼ同程度だった。しかしながら、色素吸着後の光学特性は劇的に変化した。各薄膜において色素吸着前の透過率はほぼ同程度だったが、色素吸着前色素吸着後では P25 薄膜の透過率が最も高くなり、P25FMR が 77.8 % の粒径傾斜薄膜が最も低くなった。また、反射率においても P25 薄膜が最も高くなり、P25FMR が 77.8 % の粒径傾斜薄膜が最も低くなった。結果として、色素吸着前に比較的高い反射率もった複合薄膜と粒径傾斜薄膜の色素吸着後の反

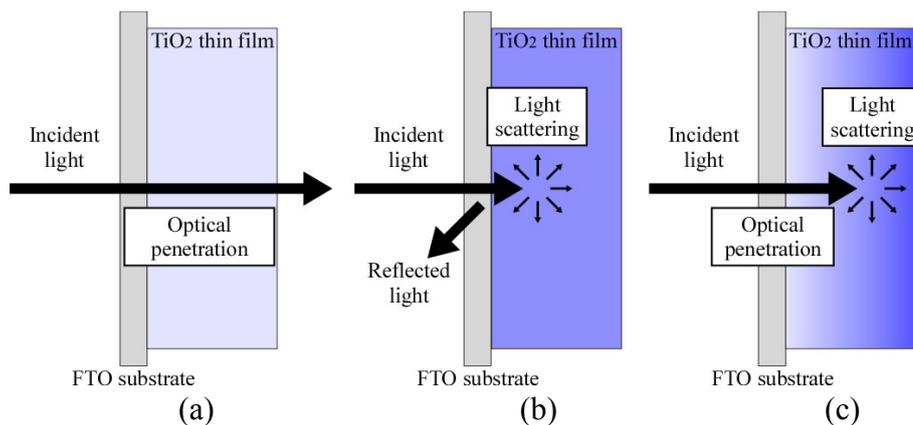


Fig. 11.16. Schematic diagrams for the behavior of incident light for each film.  
 (a)  $\text{TiO}_2$  thin film with high transparency, (b)  $\text{TiO}_2$  thin film with low transparency,  
 (c) GPS thin film.

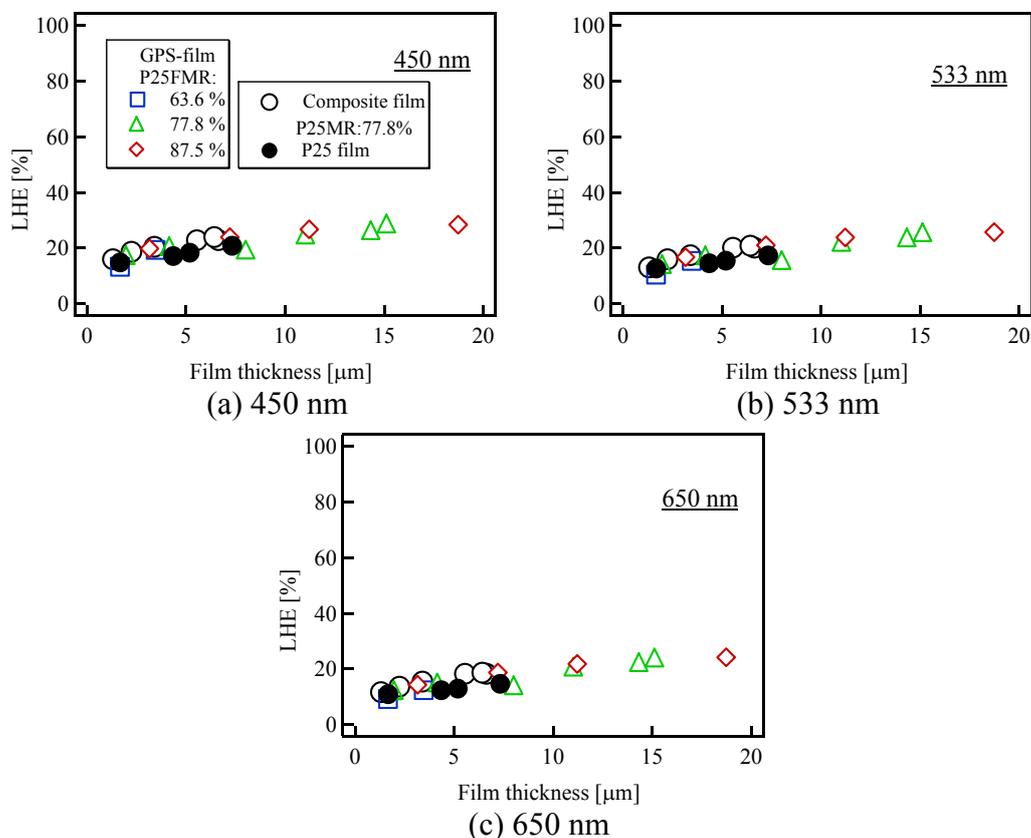


Fig. 11.17. LHE before adsorption of sensitized dye measured at (a) 450 nm, (b) 533 nm, and (c) 650 nm as a function of film thickness for the various thin films.

射率は劇的に減少した。特に、粒径傾斜薄膜の反射率は 600 nm 以下の波長域で非常に低くなり、ほぼ 0% となった。広帯域の波長で色素吸着後の複合薄膜と粒径傾斜薄膜の光捕集効率は P25 薄膜と比較して高くなった。特に、粒径傾斜薄膜では 600 nm 以下の波長域で 95% を超える光捕集効率が得られ、また長波長側における光捕集効率においても P25 薄膜や複合薄膜と比較して高くなった。

Fig. 11.16 に各薄膜における入射光の挙動に関する模式図を示す。TiO<sub>2</sub> ナノ

第 11 章 二種類の二酸化チタンを用いた電気泳動法による  
粒子径傾斜薄膜の作製と評価

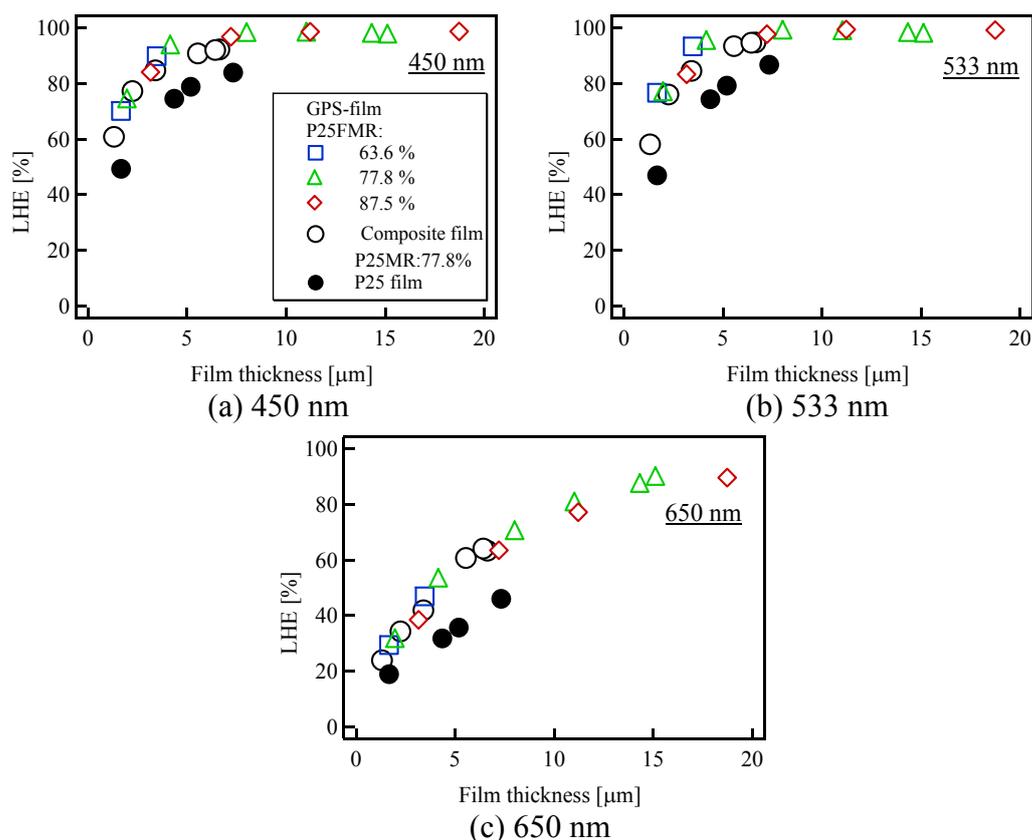


Fig. 11.18. LHE after adsorption of sensitized dye measured at (a) 450 nm, (b) 533 nm, and (c) 650 nm as a function of film thickness for the various thin films.

粒子薄膜のような透過率の高い薄膜場合、粒子径が入射光の波長に対して非常に小さく、また薄膜の密度が比較的に大きいため、入射光は散乱されずに薄膜内部を透過する。一方で、P25 薄膜のような透過率が低い薄膜の場合、入射光は P25 粒子によって散乱される。粒径傾斜薄膜は膜の深さ距離  $x$  が浅い領域では  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に対する P25 粒子の質量混合比率が小さいため高い透過率と大きい比表面積を持つ。薄膜中の光に対する反射係数が小さくなるため、入射した光は粒径傾斜薄膜の膜内部に透過させ、増感色素によって光が効果的に吸収される。そして、透過率は膜の深さ距離あるいは膜厚が増加するにしたがって  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子に対する P25 粒子の質量混合比率が大きくなるため透過率が低下するため、さらに透過した光は薄膜の深い領域では P25 粒子によって散乱され膜内での光路長が増加する。この結果、入射した光のほとんどが薄膜中の増感色素によって吸収され、電解液による吸収量を減少させた。これらの結果、光捕集効率および光電変換効率が改善されたことが考えられる。

Fig.11.17 と Fig.11.18 に各薄膜における色素吸着前後の光捕集効率の膜厚依存性を示す。測定した波長域は 450 nm(吸収ピークより短波長側)と 533 nm(吸収ピーク), 650 nm(吸収ピークより長波長側)とした。色素吸着前後いずれの場合においても各薄膜の光捕集効率は薄膜の膜厚と共に増加した。色素吸着前においては各薄膜で光捕集効率に大きな違いはなかった。複合薄膜と粒径傾斜薄膜の光捕集効率は波長 450 nm, 533 nm, 650 nm において P25 薄膜と比較して若干で

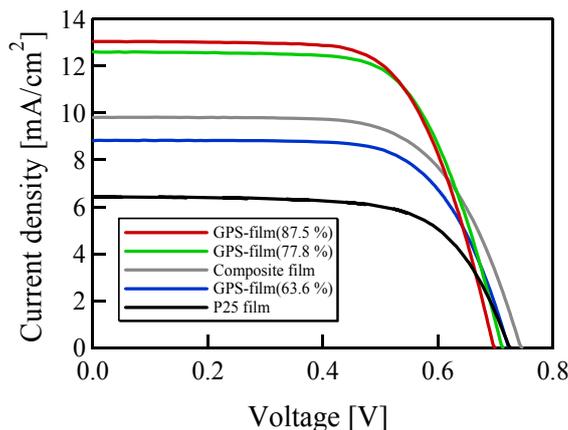


Fig. 11.19. Current density-voltage characteristics of DSSCs using a TiO<sub>2</sub> thin film as the negative electrode with the highest PCE for each thin film.

Table 11.3. Parameters for DSSCs fabricated using TiO<sub>2</sub> thin film as a negative electrode having the highest power conversion efficiency (PCE) for each film.

Sample	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	PCE [%]	FF	$t_f$ [μm]
Composite thin film (P25MR: 77.8%)	9.80	0.74	4.81	0.65	7.3
GPS thin film (P25FMR: 63.6%)	8.82	0.72	4.33	0.67	3.5
GPS thin film (P25FMR: 77.8%)	12.60	0.71	6.01	0.67	15.0
GPS thin film (P25FMR: 87.5%)	13.04	0.70	6.08	0.67	20.3
P25 thin film	6.41	0.73	3.14	0.68	8.4

$J_{sc}$ : short-circuit current density,  $V_{oc}$ : open-circuit voltage, FF: Fill factor,  $t_f$ : Film thickness

はあるが高くなった。色素吸着後に光捕集効率の違いが顕著に表れた。複合薄膜と粒径傾斜薄膜の膜厚に対する光捕集効率の増加率は P25 と比較して高くなり、7 μm 以上の膜厚で波長 450 nm, 533 nm では 90 % を超えた。特に粒径傾斜薄膜においては 99 % もの高い光捕集効率が達成された。波長 650 nm における光捕集効率は 450 nm, 533 nm と比較して小さくなったが、これは増感色素 N719 の波長 650 nm における吸収係数が小さかったためである。

Fig.11.19 に各薄膜を負電極材料とした色素増感太陽電池で最も高い光電変換効率を示した  $J$ - $V$  特性, Table 11.3 にその太陽電池パラメータを示す。複合薄膜あるいは粒径傾斜薄膜用いた色素増感太陽電池の光電変換効率は P25 薄膜を用いた場合と比較して高くなった。特に P25FMR が 77.8 %, 87.5 % の場合は膜厚がそれぞれ 15 μm, 20 μm で 6 % を超える光電変換効率が得られた。一方で、膜厚が 3.5 μm と薄いにもかかわらず P25FMR が 63.6 % の粒径傾斜薄膜では 4.3 % の比較的高い光電変換効率が得られた

本章では、このように電気泳動法による粒径傾斜薄膜の作製が色素増感太陽電池の改善法として非常に有効な手法であることを示した。さらに、長波長側の光捕集効率改善は粒子径の最適化に達成できると考えられる。

## 11.4 まとめ

粒子径が異なる TiO<sub>2</sub> で作製された 2 種類のコロイドを用いて、定量滴下を導入した電気泳動法により粒傾斜薄膜が作製された。

粒子径傾斜化することにより 1 種類あるいは粒径の異なる 2 種類の TiO<sub>2</sub> 用いた薄膜と比較して作製可能な膜厚上限値が劇的に増加した。

粒径傾斜薄膜のような深さ方向に変化する TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と P25 の質量混合比率や平均比表面積の測定は困難であるが、現象論な理論を用いて定性的な推定できることが分かった。

色素吸着後の粒子径傾斜薄膜では、反射が劇的に抑えられたため可視光全波長領域で非常に高い光捕集効率が得られ、その結果色素増感太陽電池の短絡電流密度が劇的に向上し高い光電変換効率が得られた。

## 11.5 引用文献

- [1] R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, Composite thin films prepared by electrophoresis using two types of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 122[6] (2014) 436-442.
- [2] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [3] R. Kawakami, T. Yuasa, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Effects of Particle Size on Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited using Electrophoresis, *Key Engineering Materials*, Vol. 566 (2013) 199-203.
- [4] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by 'Oriented Attachment' mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [5] J. C. Berg, Introduction to Interfaces and Colloids, World Scientific Publishing, (2010).
- [6] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [7] T. Yuasa, R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Dye adsorption for dye-sensitized solar cell", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 102 (2012) 2-7.

## 第 12 章 電気泳動法による光散乱層および絶縁層の形成

### 12.1 はじめに

第 10 章, 第 11 章で述べたように我々の作製する 5 nm, 20 nm の粒子径では単一膜あるいは複合薄膜においても長波長側の光捕集効率が低かった<sup>[1]</sup>。これは粒子径が小さく長波長側の光が光散乱による相互作用が起こらなかったこと原因である。これを解決する一つの方法として, 膜厚化をすることにより光路長を増加させ光捕集効率を上げる方法が挙げられる。しかし, この場合基板から遠い領域で生成された電子は拡散距離における制限により生成される電子の再結合による損失が大きくなる。すなわち, 理想的な状態として考えられるのは負電極基板近傍ですべての光が吸収されることが望ましい。そこで本章では, TiO<sub>2</sub> 透明層上に反射層を兼ねた絶縁層の形成を電気泳動法により行った。その時の薄膜の構造図を Fig.12.1 に示す。絶縁層がない場合, 入射した光はこの場合, 入射した光は透明層内で増感色素と反応し吸収されるが, 捕集されきれなかった光は電解液へ入射する。電解液を透過する光は対向電極の Pt 薄膜表面で反射され一部の光は再び膜に戻り捕集されるがほとんどが損失となる。そこで絶縁層を TiO<sub>2</sub> 透明層上に形成すると, 入射光は TiO<sub>2</sub> 透明層で色素と反応し吸収され, 捕集されなかった光は絶縁層にて反射されるので, 再び膜内部に光を返すため損失を軽減することができる。また絶縁層は比較的粒子径の大きな粒子を用いているので形成される薄膜の空隙が大きくなるので, 電解液の充填が問題なく行えることが考えられる。本章では, その研究成果についての報告を行う。

### 12.2 実験方法

第 2 章 1.1 節で紹介した方法で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成し, 遠心分離条件として 10000 rpm で分離される TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた。一方で, P25 粒子においては第

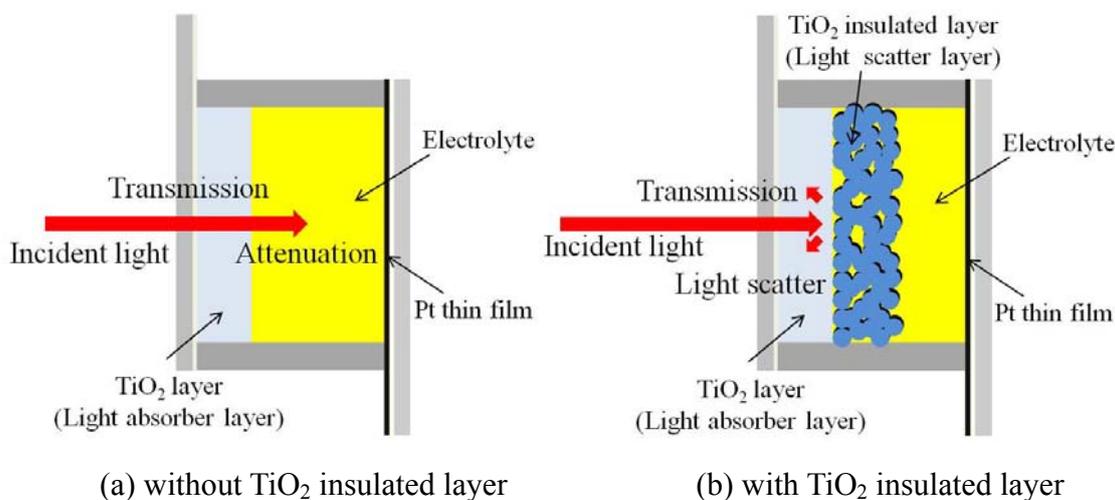
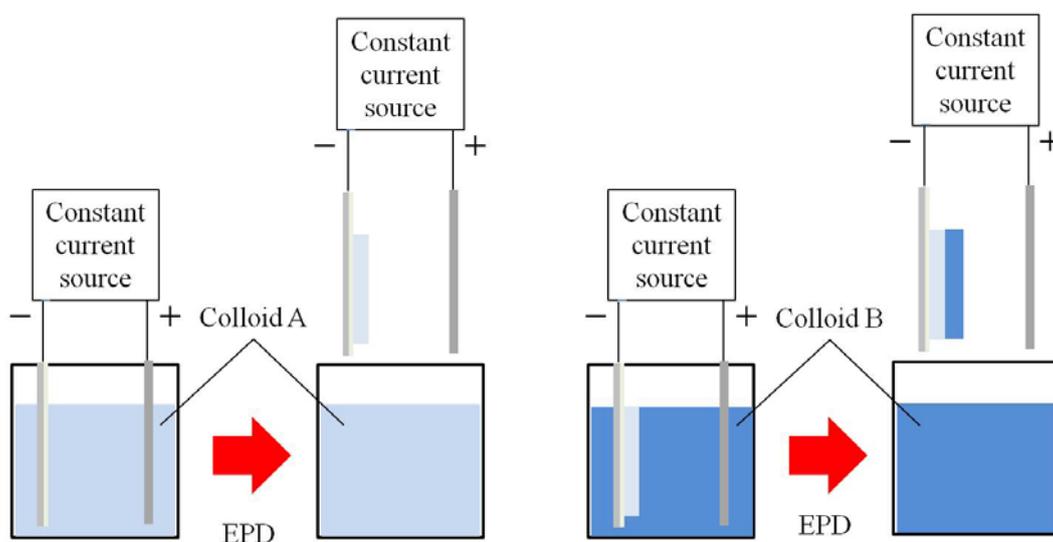


Fig. 12.1 Behavior of incident light was entered to Dye-sensitized solar cells.



(i) Deposition of  $\text{TiO}_2$  transparency layer      (ii) Deposition of  $\text{TiO}_2$  insulated layer

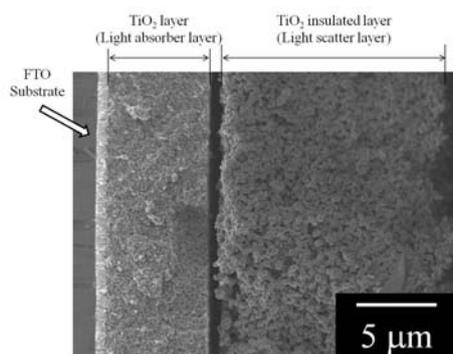
Fig. 12.2 Deposition flow of  $\text{TiO}_2$  composite thin films with transparency layer and insulated layer deposited by electrophoresis.

8 章で示した方法で 10,000-13,500 rpm の条件で分級処理を行った<sup>[2-4]</sup>。まず  $\text{TiO}_2$  透明層を作製するために、第 10 章で述べたように光学および色素増感太陽電池において良好な特性を示した TNP:P25 の質量混合比率が 2:7 となる複合コロイド (Colloid A) を用意した<sup>[1]</sup>。続いて、絶縁層の形成用に 0.8 g のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粒子(東京化成, 平均粒子径 1  $\mu\text{m}$ )を 50  $\text{cm}^3$  のエタノール中に添加し、分散処理を行うことでコロイド(Colloid B)を作製した。薄膜作製手順は Fig.12.2 に示す。透明層を作製するために、Colloid A を用いて定電流電気泳動法を行った。極板は陰極に FTO ガラス基板(フルウチ化学, 10  $\Omega/\text{cm}^2$ ), 陽極にアルミニウム板(純度:99.99 %)を用いた。泳動電流密度を 0.1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 泳動時間を 60 s とした。製膜後、絶縁層を形成させるため Colloid B を用いて定電流電気泳動法を行った。極板は陰極にアルミニウム板(純度:99.99 %), 陽極に FTO ガラス基板(フルウチ化学, 10  $\Omega/\text{cm}^2$ )を用いた。泳動電流密度を 0.02  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 泳動時間を種々変化させた。いずれも極板間の間隔は 15 mm とし、コロイドは 25  $^\circ\text{C}$  とした。走査型電子顕微鏡(SEM)(JOEL, JSM-7500)を用いて  $\text{TiO}_2$  薄膜の表面および断面を観察した。薄膜の膜厚は表面形状測定装置(Veeco, Dektak150)を用いて測定した。また薄膜の光学特性を分光光度計(HITACHI, U-3900)により測定した。光源として校正されたソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC, XES-40S1)を用いて太陽電池特性を測定した。なお、焼成温度は 450  $^\circ\text{C}$ , 増感色素はルテニウム錯体 N719, ヨウ素系電解液を用いた。

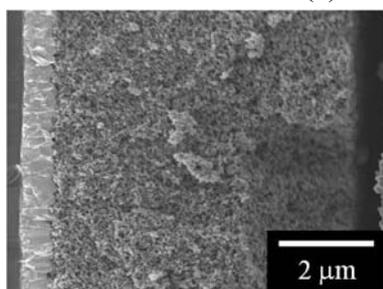
## 12.3 実験結果および考察

### 12.3.1 薄膜断面 SEM 像

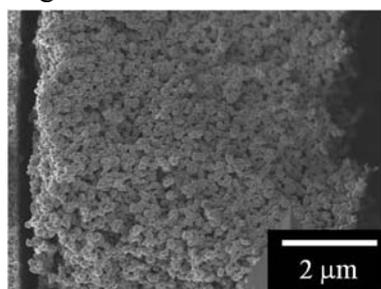
Fig.12.3 に透明層および絶縁層を形成させた  $\text{TiO}_2$  薄膜の断面 SEM 像および各



(a) Whole image



(b) TiO<sub>2</sub> layer



(c) TiO<sub>2</sub> insulated layer

Fig. 12.3 Cross sectional SEM images of TiO<sub>2</sub> composite thin films with transparency layer and insulated layer deposited by electrophoresis.

層における拡大 SEM 像を示す。透明層と絶縁層の間にギャップがあるが、これは基板を破断する際に空いた隙間である。透明層と絶縁層の間に界面が存在し、その領域があいまいになることはなかった。透明層においては凝集粒子の存在は確認されず 5 nm, 20 nm の TiO<sub>2</sub> 粒子で構成される非常に緻密な薄膜が堆積したメソポーラス構造をとっていた。一方で絶縁層においては、粒子径にしておよそ 100 nm から 200 nm の粒子が堆積しており、凝集粒子も一部確認された。細孔の大きさは 100 nm 以上のマクロポーラス構造となっていた。

ところで、Colloid B に存在する TiO<sub>2</sub> の平均粒子径は 1 μm であるが、堆積した粒子はそれよりも粒子径の小さくなったが、その詳細は現在もなお不明である。

### 12.3.2 絶縁層への色素吸着について

色素を吸着させた薄膜の入射光側および絶縁層側の写真を Fig.12.4 に示す。絶縁層は色に染まらずほとんど色素が吸着されなかったが、その深部にある透明層には色素が吸着していた。これは、SEM 像に示したように絶縁層においてはマクロポーラス構造をとっているため、増感色素溶液に浸漬した際にこの多孔質層を介して濃度勾配によって色素は容易に拡散でき、色素が吸着したためだと考えられる。一方で、絶縁層に色素が吸着されなかった要因としては、増感色素 N719 はエタノール中で電気泳動を行った場合、陽極に引き寄せられることから正味負に帯電していることが分かっている<sup>[5]</sup>。また TiO<sub>2</sub> ナノ粒子および P25 粒子はエタノール中で電気泳動を行った際に負極に引き寄せられることから正



(a) Substrate side

(b) Film surface side

Fig. 12.4 Photographs of TiO<sub>2</sub> electrode adsorbed sensitized dye.

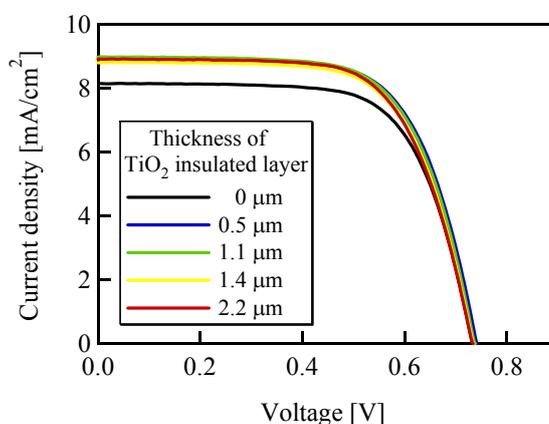


Fig. 12.5 Current density-voltage characteristics as a function of film thickness of TiO<sub>2</sub> insulated layer. Thickness of transparency layer is approximately is 4 μm.

味正に帯電し、絶縁層に用いた TiO<sub>2</sub> 粒子はエタノール中で電気泳動した際に陽極に引き寄せられたことから正味負に帯電している。現在、同じアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> にもかかわらず帯電極性に違いが出た原因について詳細は不明ではあるが、おそらく製造方法の違いにより粒子表面状態の違いではないかと考えている。したがって、増感色素を吸着させる過程で、増感色素は選択的に正に帯電する透明層構成粒子に対してクーロン引力により引き寄せられて吸着し、負に帯電する絶縁層構成粒子に対してクーロン反発力により色素が吸着されなかった結果ではないかと考えられる。したがって、このように増感色素が吸着されなかったため絶縁層としての役割を果たし、光散乱による光路長の増加および対向電極との短絡を防止に寄与することが可能になると考えられる。

本来、色素増感型太陽電池として用いる負極材料に絶縁層を形成させた場合、絶縁層に色素が吸着されるため、化学的手法により色素の脱理が行われる。そういった意味で、電気泳動による絶縁層の形成は、薄膜形成工程を非常に簡易化することができる。

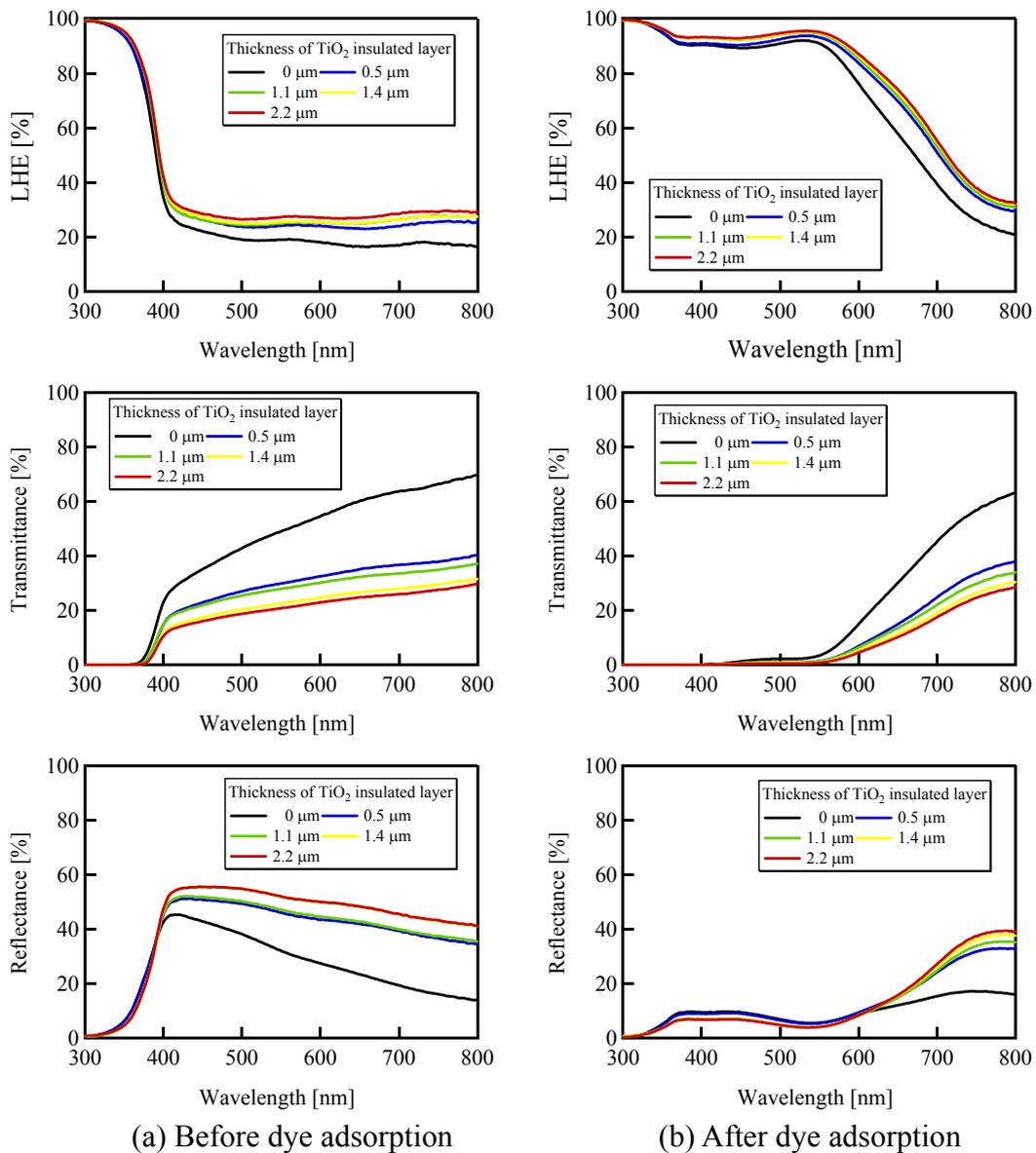
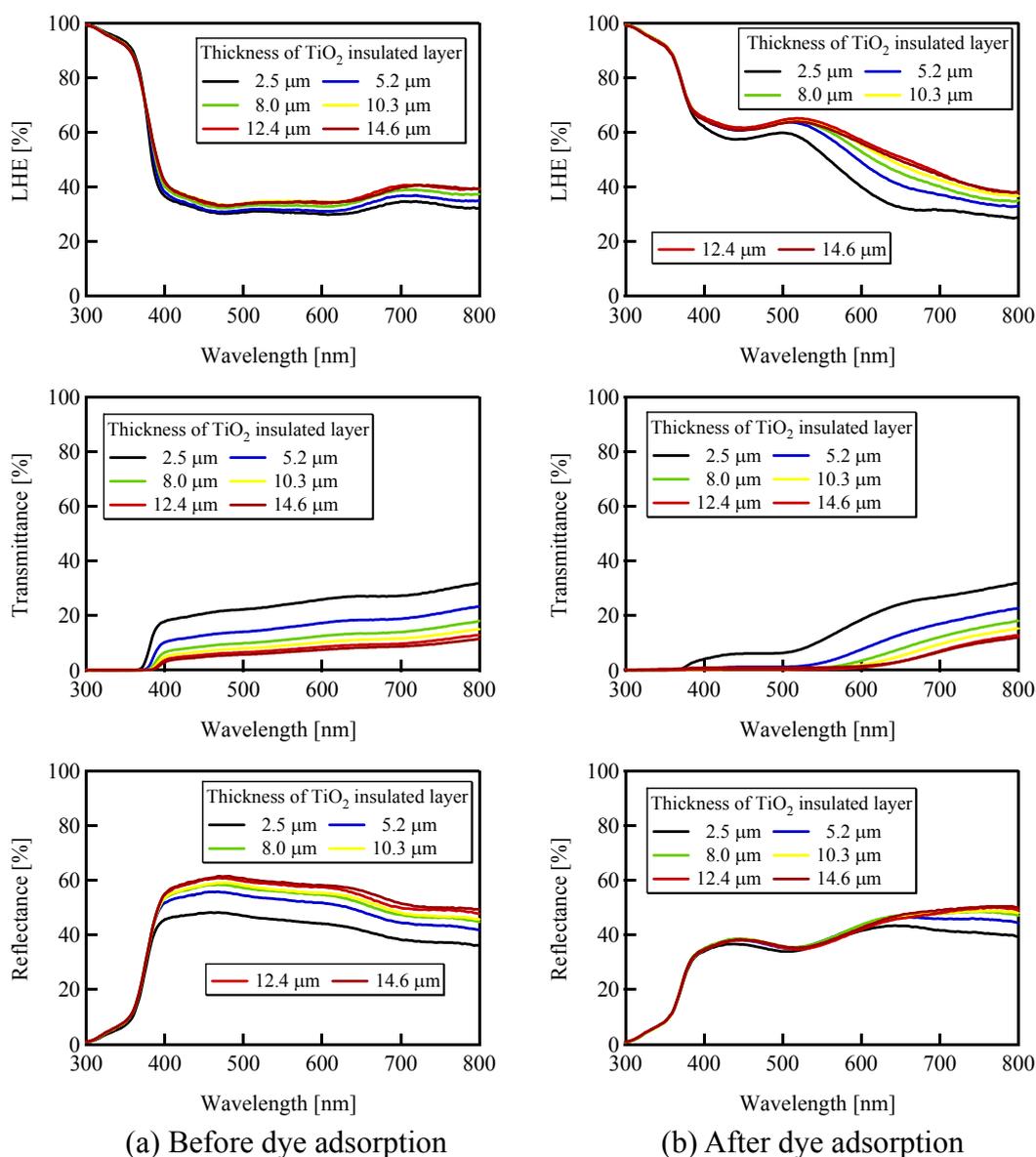


Fig. 12.6 Wavelength dependencies of LHE, transmittance and reflectance of TiO<sub>2</sub> composite thin film formed TiO<sub>2</sub> insulated layer as a function of film thickness of TiO<sub>2</sub> insulated layer.

### 12.3.3 光学特性および色素増感型太陽電池の特性評価

これ等の薄膜を用いて作製した色素増感太陽電池の  $J-V$  特性の絶縁層の膜厚依存性を Fig.12.5 に示す。反射層を形成させることで短絡電流密度が増加し光電変換効率が向上した。しかしながら絶縁層の厚みに依存することはなかった。この原因について考察するために、薄膜の光学特性評価より考える。Fig.12.6 に色素吸着前後の光捕集効率、透過率、反射率—波長特性の絶縁層の膜厚依存性を示す。色素吸着前において、光捕集効率は絶縁層を形成させることにより光捕集効率が増加し、絶縁層の厚みが増加するにつれて若干ではあるが光捕集効率が向上する傾向があった。そして色素吸着後においても、同様に絶縁層を形成させることによって波長 300-800 nm の領域で光捕集効率が向上し、絶縁層の



(a) Before dye adsorption (b) After dye adsorption  
 Fig. 12.7 Wavelength dependencies of LHE, transmittance and reflectance as a function of film thickness of TiO<sub>2</sub> insulated layer.

厚みが増加するにつれて若干ではあるが光捕集効率が向上していた。特に、波長 550 nm 以上の長波長側における光捕集効率の改善が顕著である。透過率において、色素吸着前では絶縁層を形成させることで透過率が低くなり、絶縁層の膜厚増加と共に低くなった。そして色素吸着後においても同様の傾向を示した。次に反射率においては、絶縁層を形成することにより反射率が高くなり、絶縁層の膜厚と共に反射率が高くなった。その一方で、色素吸着後は傾向が逆転し、絶縁層を形成することにより反射率が低くなり、絶縁層の膜厚と共に反射率が低くなった。

これ等の結果をまとめると、絶縁層を形成させることにより色素吸着前においては、透過率が低くなる一方で反射率が高くなるが入射光が透明層を透過し絶縁層で反射されるため、薄膜内部での光路長が増加し光捕集効率が增加する。

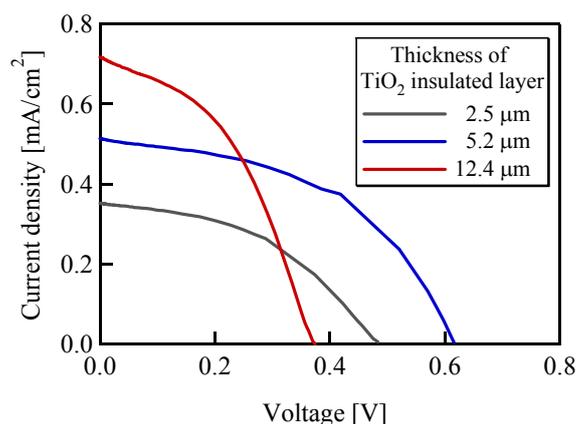


Fig. 12.8  $J$ - $V$  characteristics used  $\text{TiO}_2$  insulated thin film as a negative electrode of dye-sensitized solar cells

そして色素吸着後においては、透過率が低くなり反射率も低くなった。したがって、これらの結果は色素が光捕集に寄与していることを意味しており、光捕集効率を改善する上で、光の入射方向に対して膜構成粒子の粒子径分布を制御することが第 11 章および本章で非常に重要であることが明らかとなった。

#### 12.3.4 絶縁層の光学特性，色素増感型太陽電池の特性評価

入射した光が  $\text{TiO}_2$  透明層を透過した時、再び  $\text{TiO}_2$  透明層へ透過光を戻す必要があるため絶縁層においては高い反射率が求められる。Fig.12.7 に絶縁層薄膜の光捕集効率、透過率、反射率—波長特性の膜厚依存性を示す。色素吸着前後において光捕集効率は膜厚と共に若干ではあるものの増加した。そして色素吸着前においては透過率においては膜厚と共に減少し、反射率は膜厚と共に増加した。また、色素吸着後においては  $5 \mu\text{m}$  以上の膜厚で、波長  $600 \text{ nm}$  以下ではほとんど透過しなかった。そして、反射率においては長波長側において若干の違いはあったものの、膜厚に依存せずほぼ一致していた。

ここで重要になるのが、色素吸着後の反射率であり、約  $40\%$  の光が  $\text{TiO}_2$  透明層に反射されていることになる。この結果、 $\text{TiO}_2$  透明層上に絶縁層を形成した場合、絶縁層の膜厚に依らず電流密度が一定になったことが考えられる。

絶縁層の光学特性において色素吸着後に若干ではあるが増感色素による光吸収が確認されたため、その吸着状態を間接的に知るため色素増感太陽電池の特性評価を行った。絶縁層を負電極材料として色素増感太陽電池に応用した時の  $J$ - $V$  特性の膜厚依存性を Fig.12.8 に示す。色素増感太陽電池として動作したものの膜厚に短絡電流密度が増加したものの膜厚に対する短絡電流密度は非常に小さく、得られた光電変換効率も非常に低かった。これは絶縁層の構成粒子の粒子径が大きかったことによる比表面積の小ささ、および絶縁層に色素がほとんど吸着していなかったためだと考えられる。また曲線因子が非常に悪いことから吸着される色素うち化学吸着と比較して物理吸着された色素の割合が多いことが考えられる。したがって、絶縁層を形成した基板を色素溶液に浸した後に引き上げる際に色素が絶縁層内に残留しそれが光吸収に寄与していることが考

えられる。透明層上に絶縁層を形成した負電極を応用した色素増感太陽電池の光電変換効率をさらに改善するためにはこのような物理吸着した残留色素を純溶媒(エタノール)中に浸すなどして取り除く必要があると考えられる。

## 12.4 まとめ

TiO<sub>2</sub> 透明層上へ電気泳動により絶縁層の形成ができた。

透明層膜として用いた TiO<sub>2</sub> ナノ粒子および P25 粒子はエタノール中で正に帯電する。一方で、絶縁層膜の構成粒子として平均粒子径 1 μm の TiO<sub>2</sub> を用いたがエタノール中で負に帯電したため、電気泳動を行った際、正極に引き寄せられた。この結果、エタノール中で負に帯電する増感色素は薄膜の色素吸着は正に帯電する透明層膜にはクーロン引力によって吸着したが、負に帯電する絶縁層にはクーロン斥力によってほとんど色素が吸着しなかった。

絶縁層を形成した場合、色素増感太陽電池の電流密度が増加し、光電変換効率向上に寄与した。そして、これは全可視光領域において光捕集効率が向上した結果である。しかしながら、光捕集効率および色素増感太陽電池の電流密度は絶縁層の厚みにほとんど依存しなかった。

絶縁層の光学特性評価したところ、これは反射率は膜厚に依存せずほぼ一定となったことに由来すると考えられる。絶縁層を色素増感太陽電池の負極材料として応用したところ太陽電池として動作したものの光電変換効率としては非常に低かった。

## 12.5 引用文献

- [1] R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, Composite thin films prepared by electrophoresis using two types of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 122[6] (2014) 436-442.
- [2] R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, M. Adachi, Y. Mori, S. Yoshikado, Evaluation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films prepared by electrophoresis deposition, *J. Au. Ceram. Soc.*, Vol. 48 (2012) 236-243.
- [3] R. Kawakami, T. Yuasa, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, Effects of Particle Size on Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited using Electrophoresis, *Key Engineering Materials*, Vol. 566 (2013) 199-203.
- [4] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, Highly efficient dye-sensitized solar cells with titania thin film electrode composed of network structure of single-crystal-like TiO<sub>2</sub> nanowires made by 'Oriented Attachment' mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126 (2004) 14943-14949.
- [5] T. Yuasa, R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Dye adsorption for dye-sensitized solar cell", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 102 (2012) 2-7.

## 第 13 章 結論

1.  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の  $\zeta$  電位と発生するクラックとの相関関係および分散媒にエタノールを用いた時  $\zeta$  電位は最も大きくなることを明らかにした。
2. 本研究に用いられた  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は 1 次元状連鎖による自己組織化する性質を有しており、粒子同士の結晶界面の接合を促進させるためには、粒子の泳動速度を遅くして粒子同士の接合に要する時間的余裕を持たせることにより達成可能であると推測された。これを元に、粒子速度の制御方法として泳動電流密度、粒子濃度を種々変化させ、薄膜の作製および評価を行った。その結果、泳動電界強度を可能な限り小さくすることにより、粒子間の電子伝導性の向上により薄膜の抵抗値は減少し、発生するクラックが減少し、DSSC の短絡電流密度が増加し、光電変換効率が增加することを明らかにした。
3. コロイドの温度が  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の分散性に及ぼす影響を検証した結果を述べている。コロイドの温度を変化させることにより、分散媒の比誘電率と粘性係数が変化することにより、コロイド粒子の  $\zeta$  電位を制御できることを示した。コロイドの温度が  $0^\circ\text{C}$  付近で  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の  $\zeta$  電位は最も大きくなり、堆積した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子薄膜に発生するクラックが大幅に減少することを明らかにした。また製膜可能な温度の下限値が存在し、粒子移動速度を小さくすることによりその下限値はさらに低くすることが可能であることも明らかにした。
4. 色素増感太陽電池の  $\text{TiO}_2$  薄膜等の電極材料ナノ多孔質構造内壁への色素吸着法として、浸漬法が一般的であるが、吸着時間が長いという欠点がある。一方、一般的に用いられる色素 N719 は分散媒中で負に帯電するので、電気泳動法を使用すると、色素の濃度勾配による拡散に加えて電界による駆動力により、従来の浸漬法と比較して 300 分の 1 程度の時間で色素が薄膜内部(入射光側)まで吸着され、浸漬法と同程度の DSSC の光電変換効率が得られることを明らかにした。
5.  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を遠心分離により分級し、それぞれのクラスの粒子径の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を用いて、電気泳動法により薄膜を作製し評価を行った。2 次粒子が小さくなるにしたがい、同一の泳動条件で薄膜の膜厚が増加し、加えて薄膜の透明性が高くなることを明らかにした。また、1 次粒子に近い粒子を用いて作製された薄膜は  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が自己組織化によるものと思われる比較的均一なポアサイズを持つ膜構造を持つことを示した。この薄膜を用いて作製された DSSC は、他のサイズと比較して発電効率が 2~3 倍

程度向上することを示した。

6.  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子で構成される薄膜の場合，製膜可能な膜厚上限値が約  $1 \mu\text{m}$  と小さく，また可視光透過率係数が大きいため光捕集効率が低くなる問題点を指摘した。この問題点を解決するため，粒子径が  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子より 4 倍程度大きく，電気泳動による堆積された膜厚の上限値が 5~10 倍程度大きい P25 粒子を骨格とする複合薄膜を作製した。その結果，製膜可能な膜厚上限値が増加し，さらに粒子径の大きい P25 粒子の光散乱効果により光の膜内への閉じ込め効果により，入射光の光捕集効率が高くなり，結果として DSSC の光電変換効率が向上することを明らかにした。
7. 6. で述べた複合薄膜よりさらに光捕集効率を改善させるために，P25 粒子と  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子 2 種類の粒子を用い，それらの混合比率が入射側から膜の深さ方向に連続的に変換することにより平均粒径が傾斜を有する薄膜を電気泳動法により作製した。入射光側では  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の混合比率が高くすることにより透明度が高く比表面積も大きい薄膜が形成され，深さ方向に平均粒径が大きくなり光の透過係数が小さくなる膜構造持つように傾斜を与えた。これにより入射光波薄膜内部に侵入し色素に吸収されると共に膜内部に侵入した光は P25 粒子によって散乱されることにより高い光捕集効率が得られ，その結果 DSSC の光電変換効率が向上することを明らかにした。また，平均粒径の傾斜の程度についての現象論的な理論を展開し，測定結果を定性的に説明した。
8.  $\text{TiO}_2$  薄膜と対向電極(正極)との接触を防ぎ，かつ光捕集効率も向上させるために，入射光の反射層および電気的な絶縁層として機能する膜を粒径が大きい  $\text{TiO}_2$  粒子(平均粒径:約  $1 \mu\text{m}$ )を用いて電気泳動により堆積させた。この  $\text{TiO}_2$  粒子には色素がほとんど吸着せず，セパレータとして機能すると共に電解液による光吸収が抑制されるために広い波長領域で光捕集効率が向上し，結果として DSSC の光電変換効率が向上することを明らかにした。

## 謝 辞

本研究の博士論文執筆にあたり、終始丁寧な貴重な御指導・御鞭撻をして下さった、本学吉門 進三教授ならびに佐藤 祐喜准教授に多大な敬意を表し、心より深く感謝致しています。自由な雰囲気の中で研究をさせていただきつつも、本研究において貴重な助言で助けて頂いたこと、困っている時は道を照らし導いて頂いたこと、また学会発表においても心強い支援をして頂いたこと、様々な面で温かく見守って頂きました。非常に恵まれた研究環境を与えて頂いたことには大変感謝致します。また、修士論文執筆にあたり貴重な助言を頂きました本学大鉢 忠名誉教授ならびに学会発表会場までお越し頂きました大谷 直毅教授に心より感謝の意を述べさせていただきます。

富士化学株式会社の足立 基齊元本学客員教授には本研究の基盤となる  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の合成方法の提供して頂きました。また本学の講義において、色素増感型太陽電池の発電機構や研究動向などをご教授して頂きました。本学森 康維教授には本学の講義にて、コロイド工学におけるナノサイズ領域での表面および界面での現象についてご教授して頂きました。また色素吸着量の定量評価法を提供して頂きました。心より感謝の意を述べさせていただきます。

研究遂行にあたって再三再四に渡って協力・助言を頂き、公私共にお世話になり支えて頂きました本学の疋田 真也修士，本田 博敬修士，上道 裕太修士，渡邊 高行修士に感謝致します。

本研究のメンバーであり、実験を協力して頂きました奥本 優介修士，湯浅 拓也修士，出井 啓太修士，徳地 晃宏修士，左橋 知也氏，白井 克宗氏，平賀 章浩氏，また研究室の運営にあたって協力して頂きました金井 浩紀氏，岸本 崇氏，木谷 僚介氏，久保田 匠氏，黒川 和希氏，小川 友輔氏，金谷 康平氏，千々岩 諒氏，瀨口 富平氏，宮本 勝成氏，清水 悠平氏をはじめとする電気電子材料研究室の諸学生の皆様に心から感謝致します。

そして、博士課程後期課程に進むにあたり、温かい目で見守ってくれた両親に感謝致します。

川上 亮

## 業績一覽(2009-2015)

### 学術論文

1. R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Prepared by Electrophoresis Deposition", Key Engineering Materials, Vol. 485 (2011) 165-168
2. R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films using Electrophoresis Deposition Method", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 18 (2011) 062011
3. T. Yuasa, R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Dye adsorption for dye-sensitized solar cell", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 102 (2012) 2-7
4. R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Prepared by Electrophoresis Deposition", Journal of the Australian Ceramic Society, Vol. 48[2] (2012) 236-243
5. R. Kawakami, T. Yuasa, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Effects of Particle Size on Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited using Electrophoresis", Key Engineering Materials, Vol. 566 (2013) 199-203
6. Y. Okumoto, R. Kawakami, Y. Sato and S. Yoshikado, "Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanotube Thin Films Fabricated by Anodic Oxidation", Key Engineering Materials, Vol. 566 (2013) 204-208
7. Y. Okumoto, R. Kawakami, Y. Sato and S. Yoshikado, "Fabrication and Evaluation of Titanium Dioxide Nanotube Thin Films by Anodic Oxidation on Transparent Electrodes", Key Engineering Materials, Vol. 582 (2014) 111-114
8. R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, "Composite thin films prepared by electrophoresis using two types of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.122[6] (2014) 436-442

## 特許出願

### 国内出願

1. 吉門進三, 佐藤祐喜, 川上 亮, 「色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法」  
特開 2015-64944 号, 2015 年 4 月 9 日公開  
特願 2013-196730 号, 2013 年 9 月 24 日出願
2. 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「色素増感型光電変換素子の光入射側電極の製造法」  
特願 2014-203872 号, 2014 年 10 月 2 日出願

## 学会発表

### 1. 国内会議

1. 伊東一篤, 川上 亮, 佐藤祐喜, 足立基齊, 森 康維, 吉門進三, 「電気泳動による酸化チタンナノ粒子の分散媒中での挙動の評価」, 2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学湘南キャンパス, 17p-TQ-8
2. 川上 亮, 伊東一篤, 佐藤祐喜, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「電気泳動法による酸化チタンナノ粒子薄膜の作製と評価」, 2010 年秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学 文教キャンパス, 16a-NE-4
3. 川上 亮, 伊東一篤, 佐藤祐喜, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「電気泳動法による酸化チタンナノ粒子薄膜の作製と評価」, 第 30 回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京理科大学 森戸記念館, 2P-47
4. 川上 亮, 湯浅拓也, 伊東一篤, 佐藤祐喜, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「電気泳動法による製膜への  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の分級効果」, 2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 27p-BF-3
5. 川上 亮, 湯浅拓也, 伊東一篤, 佐藤祐喜, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「電気泳動における  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子挙動のコロイド温度依存性」, 2011 年秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学 小白川キャンパス, 31p-L-4

6. 湯浅拓也, 川上 亮, 伊東一篤, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「色素吸着に電気泳動法を用いた色素増感型太陽電池の作製と評価」, 2011年秋季 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学 小白川キャンパス, 31p-L-5
7. 川上 亮, 湯浅拓也, 佐藤祐喜, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「電気泳動法により堆積した酸化チタンナノ粒子薄膜の性質への粒子サイズの効果」, 第31回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京大学駒場IIリサーチキャンパス, 1B-08
8. 湯浅拓也, 川上 亮, 佐藤祐喜, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「色素吸着に電気泳動法を用いた色素増感型太陽電池の作製と評価」, 第31回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京大学駒場IIリサーチキャンパス, 2P-36
9. 奥本優介, 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「陽極酸化法による酸化チタンナノチューブ薄膜の作製と評価」, 第31回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京大学駒場IIリサーチキャンパス, 2P-39
10. 川上 亮, 湯浅拓也, 佐藤祐喜, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「電気泳動法により堆積した酸化チタンナノ粒子薄膜の性質への粒子サイズの効果」, 2012年春季 応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学 早稲田キャンパス, 17p-F10-5
11. 川上 亮, 湯浅拓也, 佐藤祐喜, 森 康維, 足立基齊, 吉門進三, 「電気泳動法により堆積した酸化チタンナノ粒子薄膜の性質への粒子サイズの効果」, 日本セラミックス2012年年会, 京都大学, 2D06
12. 奥本優介, 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「透明電極上への陽極酸化法による酸化チタンナノチューブ薄膜の形成と評価」, 第32回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2P-01
13. 湯浅拓也, 左橋知也, 川上 亮, 佐藤祐喜, 森 康維, 吉門進三, 「色素吸着に電気泳動法を用いた色素増感型太陽電池の作製と評価」, 2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 28p-G18-6
14. 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「二種類の酸化チタンナノ粒子を用いた電気泳動法による複合薄膜の作製と評価」, 2013年 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 19p-C6-5

15. 出井啓太, 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「酸化チタンと増感剤 CdSe を用いた太陽電池の作製と評価」, 2013 年 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 18a-P6-22
16. 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「二種類の酸化チタンナノ粒子を用いた電気泳動法による複合薄膜の作製と評価」, 第 33 回エレクトロセラミックス研究討論会, 文部科学省研究交流センター, 2P55
17. 白井克宗, 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「電気泳動による酸化チタン薄膜の成膜条件の最適化」, 第 33 回エレクトロセラミックス研究討論会, 文部科学省研究交流センター, 2P56
18. 川上 亮, 左橋知也, 佐藤祐喜, 森康維, 吉門進三, 「電気泳動における二種類の酸化チタンナノ粒子の挙動評価」, 2014 年 第 61 回応用物理学会秋季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 18p-E9-1
19. 左橋知也, 川上 亮, 湯浅拓也, 佐藤祐喜, 森康維, 吉門進三, 「電気泳動法を用いた色素増感型太陽電池の色素吸着」, 2014 年 第 61 回応用物理学会秋季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 18p-E9-1
20. 出井啓太, 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「酸化チタンと増感剤 CdSe を用いた太陽電池の作製と評価」, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 18a-PA6-6
21. 川上 亮, 左橋知也, 佐藤祐喜, 森 康維, 吉門進三, 「二種類の二酸化チタンを用いた電気泳動法による複合薄膜の作製」, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 19p-A1-3
22. 左橋知也, 川上 亮, 湯浅拓也, 佐藤祐喜, 森 康維, 吉門進三, 「電気泳動法を用いた色素増感型太陽電池の色素吸着」, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 19p-A1-4
23. 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「二種類の酸化チタンナノ粒子を用いた電気泳動法による傾斜質量混合比率を有する複合薄膜の作製と評価」, 第 34 回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2P-16
24. 川上 亮, 左橋知也, 佐藤祐喜, 森 康維, 吉門進三, 「電気泳動法による色素増感型太陽電池の負電極上への絶縁層の形成」, 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 14a-D15-10

25. 左橋知也, 川上 亮, 佐藤祐喜, 森 康維, 吉門進三, 「色素増感型太陽電池のための電気泳動法を用いた色素吸着」, 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 14a-D15-11
26. 平賀章浩, 川上 亮, 佐藤祐喜, 吉門進三, 「陽極酸化法による酸化チタンナノチューブ成長への電極金属の影響」, 2015年 第62回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 12a-P7-14

## 2. 国際会議

1. R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, "Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited using Electrophoresis Deposition Method", 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Grand Cube Osaka, Osaka, Japan, S3-029
2. R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, "Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited using Electrophoresis Deposition Method", Electronic Materials and Applications 2011 (EMA2011), Royal Plaza, Orland, FL, USA, EMA-S3-008-201
3. R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, "Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films Deposited by Electrophoresis Deposition Method", PhotoVoltaic Technical Conference 2011 (PVTC2011), Centre de congres, Aix en Provence, France, 107
4. T. Yuasa, R. Kawakami, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, "Dye adsorption for dye-sensitized solar cell", PhotoVoltaic Technical Conference 2011 (PVTC2011), Centre de congres, Aix en Provence, France, 31
5. R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Preparation and Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Films using Electrophoresis Deposition Method", The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim9), Cairns Convention Centre, Cairns, North Queensland, Australia
6. R. Kawakami, T. Yuasa, K. Ito, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi and S. Yoshikado, "Effects of particle size on properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films deposited by electrophoresis", PhotoVoltaic Technical Conference 2012 (PVTC2012), Centre de congres, Aix en Provence, France, D3-1/07

7. T. Yuasa, R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, "Dye Adsorption by Electrophoresis for Dye Sensitized Solar Cell", PhotoVoltaic Technical Conference 2012 (PVTC2012), Centre de congres, Aix en Provence, France, D3-1/09
8. R. Kawakami, T. Yuasa, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, "Deposition of Composite Thin Films by Electrophoresis using Two Kind of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", The Energy and Materials Research Conference 2012, Torremolinos, Malaga, Spain
9. T. Yuasa, R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, "Dye Adsorption by Electrophoresis for Dye sensitized Solar cell", The Energy and Materials Research Conference 2012, Torremolinos, Malaga, Spain
10. R. Kawakami, T. Yuasa, Y. Sato, Y. Mori, M. Adachi, S. Yoshikado, "Effects of particle size in the titanium dioxide films deposited by electrophoresis on efficiency of dye - sensitized solar cells", Electroceramics XIII, University of Twente, Enschede, Netherlands, P.11
11. R. Kawakami, Y. Sato and S. Yoshikado, "Fabrication and Evaluation of Titanium Dioxide Films Prepared by Electrophoresis Using Nanosized Particles", 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, San Diego, CA, USA, PACRIM10-S17-008-2013
12. R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, "Composite Thin Films Prepared by Electrophoresis using Two Types of TiO<sub>2</sub>", Electroceramics XIV conference, Bucharest, Romania
13. T. Sahashi, R. Kawakami, Y. Sato, Y. Mori and S. Yoshikado, "Dye Adsorption for Dye-Sensitized Solar Cell by Electrophoresis", 5th International Congress on Ceramics, Beijing, China, F-01-005
14. K. Shirai, R. kawakami, Y. Sato, Y. Mori and Shinzo Yoshikado, "Deposition of Porous TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Thin Films for Dye-sensitized Solar Cell by Electrophoresis", 5th International Congress on Ceramics, Beijing, China, F-01-008