

真空バギング法における TiO₂ の低温焼結の提案

Suggestion of the Dye Sensitized Solar Cell for TiO₂ Sinter in Low Temperature Heating and Method of Vacuum Bagging.

八木貫太

井組裕貴

サレジオ工業高等専門学校 電気工学科 電気エネルギー研究室

近年のエネルギーハーベスティングの考えから、DSC に注目が集まっており、より多様な局面での設置が期待されている。本稿では DSC のフレキシブル化の前段階として TiO₂ の低温焼結の新たな手法である真空バギング法を提案する。真空バギング法により作成した焼結温度の異なる試験片と従来の手法で作成した DSC を XRD 及び SEM で評価した。その結果、TiO₂ のアナターゼ型での焼結及び多孔質化が確認できた。また、電圧及び電流が測定出来たことから真空バギング法の妥当性が確認できた。

キーワード：DSC, TiO₂, 真空バギング法, エネルギーハーベスティング, 低温焼結

1. はじめに

現在、IoT 化が多くデバイスで進んでいる。そのため、身の回りの様々なエネルギーを獲得するエネルギーハーベスティングが注目されている。そこで、室内灯からでも発電できることや、有害物質を使わないことから色素増感太陽電池 (Dye-Sensitized-Solar-Cell) が期待されている。また、DSC はより多様な局面への設置を目的としたフレキシブル化の研究が盛んであり、加圧法¹⁾等の方法でフレキシブル化を達成している。本稿では、任意形状可能な DSC をより簡易的に作成することを目的とし、その前段階として TiO₂ の低温焼結への新たな手法である真空バギング法の提案をする。真空下で焼結を行うことで、従来の大気圧下での焼結に比べ、焼結温度を下げることを期待出来る。

2. 実験方法

TiO₂、ポリエチレングリコール、酢酸、イオン交換水を小型自動攪拌機により攪拌し、作成した TiO₂ ペーストをスキージ法により FTO(フッ素ドープ酸化スズ)ガラスに塗布する。塗布面積は、3mm×3mm、膜厚は 0.16mm とした。出来上がった試験片を真空バギング装置の中に設置し、真空ポンプ (ULVAC:DAP-12S) を用いて真空処理を行っ

た。今回は、真空下でのサンプルとして、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃を作成し、従来の高温焼結サンプルとして 420℃を作成した。真空度は-80[KPa]とし、真空バギング装置内で電極とブリーザーの干渉を防ぐため、スペーサーを設置した。

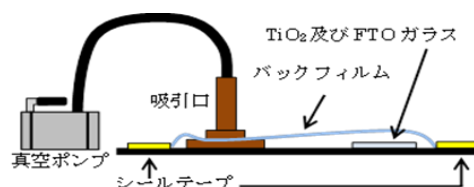


Fig.1 真空バギング装置(図)



Fig.2 真空バギング装置(写真)

3. 実験結果

今回作成した試験片を XRD(Rigaku:RINT2500)及び、SEM(JEOL:JCM-5100)を使用し、評価を行った。作成した 60℃及び 70℃の試験片では焼結を行った後も粘性が残っており、焼結が十分に行えなかった。そのため残った TiO₂ ペーストが乾燥して

しまい時間の経過とともに TiO_2 にクラックが生じて剥離してしまっただ。また、今回作成した試験片で、 100°C 、 110°C 、 120°C の試験片を比較すると、温度が上昇するにつれ TiO_2 が変色しているのが確認できた(Fig.3~6)。この変化で、焼結温度が高くなるにつれて色の濃度が濃くなっているのが観測でき、可能性としてポリエチレングリコールが炭化してしまっていると考えられる。次に、XRDで解析を行った結果、アナターゼ型の TiO_2 のピーク角が $2\theta=25.32$ に対して、全ての試験片のピーク角が $2\theta=25.30\sim 25.32$ の範囲で見られていることから、アナターゼ型の結晶構造が確認できた(Fig.7)。また、 90°C と 100°C での試験片には、 $2\theta=19.16$ に小さなピークが出来ていた。これは、アナターゼ型やブルカイト型及びルチル型にも無いピーク角で、焼結温度が 100°C 以下の焼結時に生じる可能性が高い。これらを踏まえると、大気圧下 420°C で焼結を行ったものに最も近いのは 120°C で作成した試験片と言える。次に、SEMでの表面観察の結果として、全ての試験片でポリエチレングリコールの焼結が確認出来た(Fig.8~13)。焼結温度の上昇に伴い TiO_2 の粒径が大きくなり、焼結温度に依存していることが確認できた。 80°C では、粒径が $0.5\sim 1\mu\text{m}$ に対し、 90°C では $1\mu\text{m}$ を超える粒径となり、 120°C では一塊になっている。最後に、今回作成した試験片に色素吸着を行った結果 70°C 、 90°C 、 120°C のセルで TiO_2 の剥離が確認された(Fig.14)。原因として、真空ポンプでの吸い上げにより、FTO ガラスと TiO_2 の単分子層との間に隙間が生じてしまったものと考えられる。吸着が出来た 80°C 、 100°C 、 110°C では、電圧及び電流が確認できた。



Fig.3 DSC60°C



Fig.4 DSC100°C



Fig.5 DSC110°C

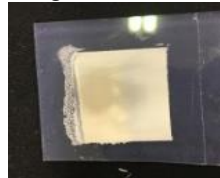


Fig.6 DSC120°C

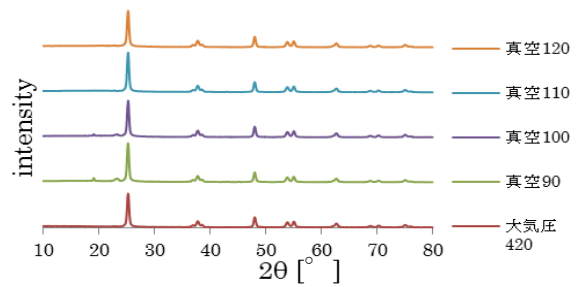


Fig.7 XRD による結晶構造

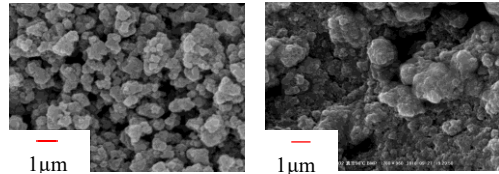


Fig.8 80°C焼結

Fig.9 90°C焼結

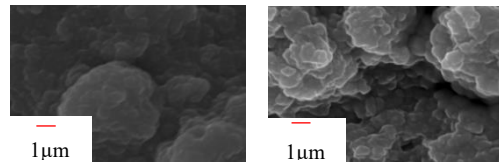


Fig.10 100°C焼結

Fig.11 110°C焼結

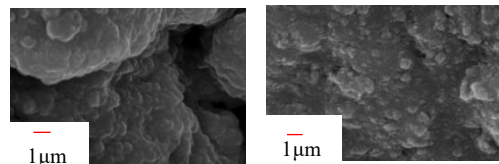


Fig.12 120°C焼結

Fig.13 420°C焼結



Fig.14 剥離した DSC

4. 結論

今回の実験では、真空バギング法を用いた試験片と従来の大気圧下 420°C で焼結を行ったセルを比較した。真空バギング法でのアナターゼ型の焼結と多孔質化及び DSC の電圧及び電流が確認出来た。また、焼結温度による TiO_2 の変色が生じていたが、結晶構造に変化がなかった。以上の事から、真空バギング法は TiO_2 の低温焼結を行う新しい手法と言える。

5. 参考文献

1) 荒川裕則・山口岳志, 加圧法により作成した高性能なプラスチック基板型色素増感太陽電池, 特集 太陽電池開発の最前線, 精密工学会誌 Vol.76, 2010年 7月