

# ゾルゲル法によって作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の色素増感太陽電池特性

村山正樹\*, 西川奈緒美\*, 山崎栄次\*\*, 庄山昌志\*\*\*, 橋本典嗣\*\*\*\*

## TiO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by Sol-gel Method for Dye-sensitized Solar Cell

by Masaki MURAYAMA, Naomi NISHIKAWA, Eiji YAMAZAKI, Masashi SHOYAMA, and Noritsugu HASHIMOTO

The dye-sensitized solar cell is new type photovoltaic device that is expected as low cost, low environmental loading and high efficiency solar cell. The oxide semiconductor of porous thin film plays important role in the dye-sensitized solar cell, because it adsorbs large amount of the sensitize dye which absorbs the wide wavelength range of the solar light and discharge the electron to semiconductor. In this study, the thin film of nano-porous titanium dioxide prepared by the sol-gel method was investigated for the dye-sensitized solar cell application. As a result, the performance of dye-sensitized solar cell depends on film thickness of titanium dioxide and amount of dye adsorption.

Key words: dye-sensitized solar cell, thin film, titanium dioxide, sol-gel method

### 1. はじめに

近年の地球環境意識の高まりの中、化石燃料に替わるエネルギーが注目されている。また、資源の少ない我が国ではエネルギー安全保障の面からも様々なエネルギー対策が資源エネルギー庁を中心に検討されている。中でも太陽光発電は、稼動時に地球温暖化の原因となる二酸化炭素を出さず、半永久的に枯渇の心配がない太陽光を利用することから大変有望である。しかしながら、光電変換デバイスとしてシリコン半導体を用いる従来の太陽電池は、作製時に大掛かりな装置と多量のエネルギー、有害な薬品やガスを使用するため作製コストが高くトータルの環境負荷も意外と大きいことが問題となり普及の妨げとなっている。

一方、ナノ多孔質半導体（二酸化チタン）薄膜

- \* 材料技術グループ
- \*\* 生物食品グループ
- \*\*\* 窯業研究室応用技術グループ
- \*\*\*\* 窯業研究室伊賀分室

に太陽光の広い波長範囲を感光する増感色素を吸着させ、色素の酸化による電子放出と電解液による色素の再還元で発電する色素増感太陽電池が研究開発されている<sup>1)</sup>。その研究開発の歴史は1991年からと比較的新しく、未だ実用化されていない。実用化への課題の一つとして、ナノ多孔質半導体において微結晶粉末をペーストに分散させ、コーティングする工程が人の手によって行われており、再現性に問題があり量産化ができないことが挙げられる<sup>2)</sup>。このほか、半導体薄膜を電析する方法<sup>3)</sup>等も検討されているが、電析法では酸化亜鉛薄膜は作製できるものの、より大きな電流を得ることができる二酸化チタン薄膜は作製が困難である。そのようななか、ゾルゲル法を用いての多孔質二酸化チタン薄膜の作製には、

- ・薄膜の膜厚や形態を制御しやすい。特に、熱分解性の有機物を添加することで、多孔質化が可能になる。
- ・常圧下で成膜過程が行えるため、大掛かりな真

空装置等の設備が不要であり大面積化が可能になる。

- ・低温合成が可能で、エネルギーの消費量が小さい。

などの利点が多い。

これらのことから、ゾルゲル法を用いて、低コスト化および環境負荷の低減に適合する色素増感太陽電池の薄膜を作製し、その太陽電池としての性能を評価したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 色素増感太陽電池の作製

#### 2. 1. 1 従来法による TiO<sub>2</sub> 薄膜

色素増感太陽電池の重要な構成材料としての二酸化チタン多孔質薄膜は、1991年にO'Reganらが提唱し<sup>1)</sup>、1993年にNazeeruddinらがまとめた作製法<sup>5)</sup>が一般的である(以下この方法を従来法と呼ぶ)。この従来法によるTiO<sub>2</sub>薄膜の作製フローを、図1に示す。

TiO<sub>2</sub>微粒子(1次粒径25nm)4.0gに対し、粒子の凝集を避けるため濃硝酸0.45mlを加えた。これに水を0.5mlずつ加えながら乳鉢で分散を繰り返す。最後に界面活性剤を加え、ペーストの粘性を調節するとともに更に乳鉢にて分散させた。洗浄済みのフッ素ドープ酸化スズ(FTO)導電性ガラスの両端をメンディングテープで覆ってガイドとし、ペーストをガラス棒を用いてコーティングした。自然乾燥後450℃で30分焼成し、TiO<sub>2</sub>薄膜を得た。

#### 2. 1. 2 ゾルゲル法による TiO<sub>2</sub> 薄膜

ゾルゲル法の基本的な手法<sup>6)</sup>に従ってゾルを調製し、専用のコーティング装置であるディップコーターを用いて洗浄済みのFTO導電性ガラスにコーティングを行った。具体的なゾルの組成および作製フローを図2に示す。出発原料であるチタン酸テトライソプロポキシド(TTIP)に氷浴下でエタノールおよびジエタノールアミン(DEA)を加え、更に攪拌しながらエタノール混合水を滴下した。このように調製したゾル(TiO<sub>2</sub>濃度:1mol/l)を室温に戻し、薄膜を多孔質化させる効果があるとされる<sup>4)</sup>ポリエチレングリコール(PEG:分子量2000)を所定量添加した。次に、よく洗浄したFTO導電性ガラスをゾルに浸け、有効面積が1cm<sup>2</sup>にな

るようにディップコーティングを行った。コーティング回数は1~20回の間で変化させたが、どの場合も毎回のコーティングごとに500℃で7分間仮焼した。規定回数コーティングした後、500℃で1時間焼成した。

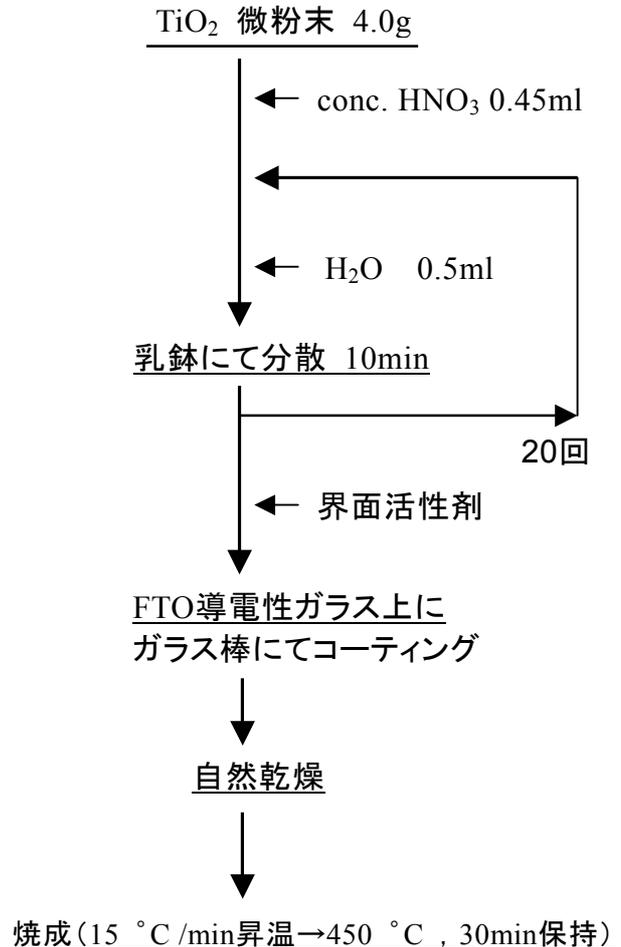


図1 従来法によるTiO<sub>2</sub>薄膜の作製フロー

#### 2. 1. 3 太陽電池セルの作製

従来法ならびにゾルゲル法にて作製したTiO<sub>2</sub>薄膜を用いて、色素増感太陽電池セルを組み立てた。組み立てフローを図3に示す。TiO<sub>2</sub>薄膜を再度450℃に加熱して水分を飛ばした後、200℃まで放冷した時点で色素の300μM-エタノール溶液に含浸させ、色素を吸着させた。色素には、Ru(II)錯体であるRu(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(図4)を使用した。

対極として白金を蒸着したインジウムスズ酸

化物 (ITO) 導電性ガラスを用い、スペーサーとして  $50\mu\text{m}$  厚の高分子フィルムを挟み、色素を吸着させた  $\text{TiO}_2$  膜と向かい合わせにセルを組んだ。

電解液として、 $0.5\text{M}$  ヨウ化カリウムと  $0.03\text{M}$  ヨウ素の混合溶液を調製した。溶媒には炭酸エチレンとアセトニトリルを  $8:2$  (容積比) の割合で混合したものを使用した。電解液は、太陽電池セルの出力特性の測定直前にセルの隙間に注入した。

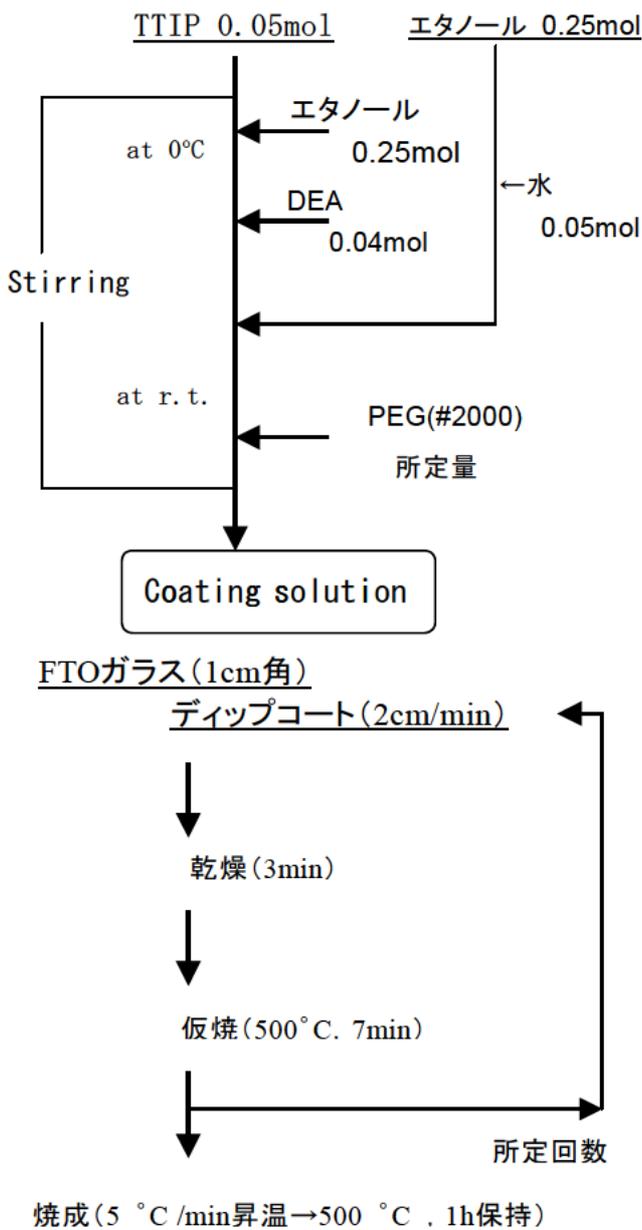


図2 ゼル法による  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製フロー

## 2.2 色素増感太陽電池の評価

### 2.2.1 $\text{TiO}_2$ 薄膜の形態

従来法およびゾルゲル法で作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の膜厚は表面粗さ計および走査電子顕微鏡 (SEM) で評価し、SEM では同時に表面形態も観察した。

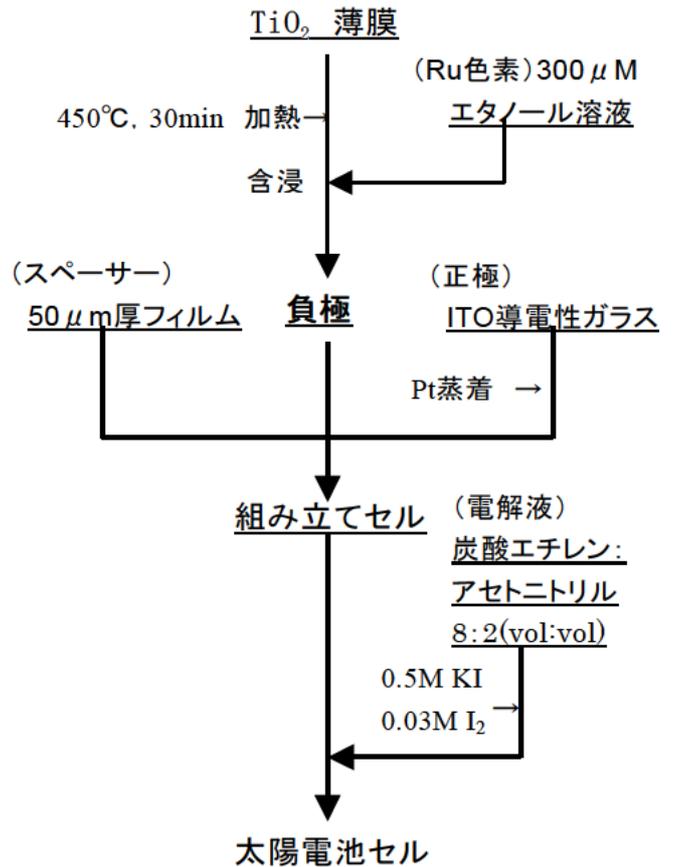


図3 色素増感太陽電池セルの作製フロー

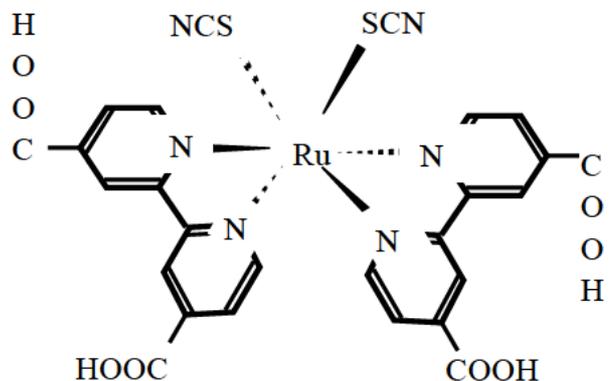


図4 Ru(II)色素の構造式

薄膜の付着強度は、鉛筆の引っかかり硬度を所定の鉛筆および試験装置で試験(JIS K5400:1990)することにより測定した。

また、ゾルゲル法で作製した多孔質薄膜の比表面積および細孔分布は直接測定できないので、ゾルを磁性るつぼで焼成したバルク材料を用い、比表面積/細孔分布測定装置で測定した。吸着ガスには窒素を用い、比表面積は BET3 点吸着法により、細孔分布は BJH 吸着法により求めた。

## 2. 2. 2 色素吸着量

TiO<sub>2</sub> 薄膜に吸着した色素量は、以下の手順にて測定した。

色素を吸着させた TiO<sub>2</sub> 薄膜を長方形に切り出し、面積をノギスで正確に計った後に、0.1N 水酸化カリウム水溶液にて色素を脱着した。脱着液の吸光スペクトルを分光光度計により測定した。スペクトルの 500nm 付近の吸光ピークの高さから、Ru(II) 色素の水溶液中でのモル吸光係数 11876 [ l/mol·cm ] を用いて脱着液の色素濃度を求め、単位面積あたりの色素吸着量 [ mol/cm<sup>2</sup> ] を算出した。

## 2. 2. 3 太陽電池セルの出力特性

ソーラーシミュレーターで AM1.5 補正した 1sun ( 0.1W/cm<sup>2</sup> ) の模擬太陽光を照射し、4 端子接続したセルの電流-電圧特性を太陽電池性能評価装置にて測定した。バイアス電圧の掃引は 50 点以上、掃引時間は点毎に 1 秒とした。得られた電流-電圧曲線から、セルの短絡電流 (I<sub>sc</sub>)、開放電圧 (V<sub>oc</sub>)、曲線因子 (FF) および変換効率 (η) を計算した。なお、測定および計算方法は JIS C8913:1998 のシリコン結晶系太陽電池セルの出力測定方法に準拠した。

## 3. 結果と考察

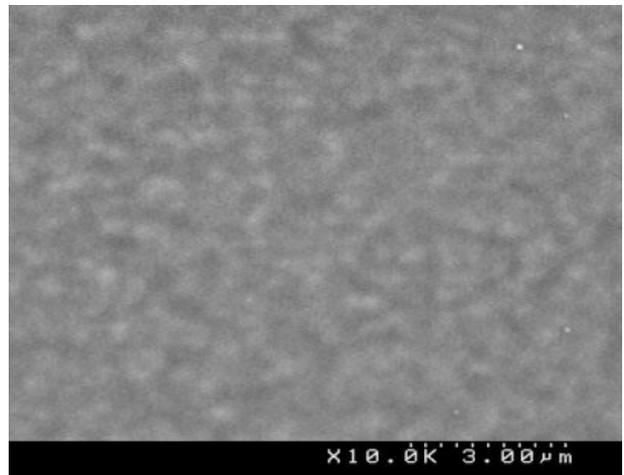
### 3. 1 TiO<sub>2</sub> 薄膜

#### 3. 1. 1 ゾルゲル法における PEG 添加の効果

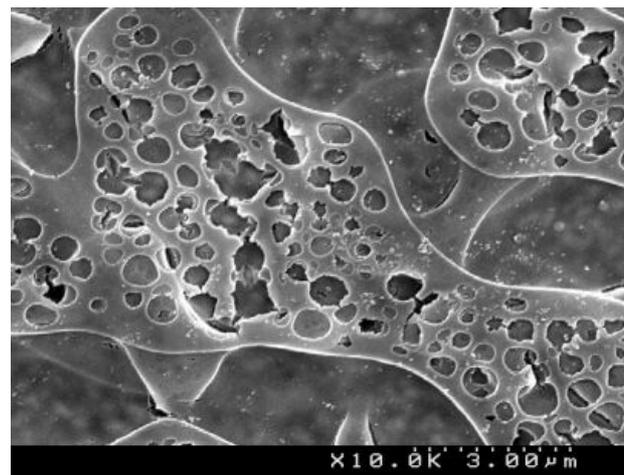
図 5 に、ゾルゲル法により作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面形態を示す。PEG を添加しないもの (図 5a) がほぼ平滑な表面を示すのに対し、PEG を 10g 添加したもの (図 5b) は、サブミクロンオーダーの孔が多く見られ、全体としても島状構造を示した。

しかし、比表面積の値は、PEG 添加量を 0g から 10g まで変化させてもほぼ 34m<sup>2</sup>/g で一定であり、

PEG 添加による表面積の増加は見られなかった。これは、PEG を添加しても、サブミクロンオーダーのマクロ孔が増加しただけで、表面積に寄与するより小さなマイクロ孔が増加していないことを示している。マクロ孔は増えているがマイクロ孔は増えていないという結果は、細孔分布測定からも確認できた (図 6)。一方、従来法を用いて作製した薄膜においては、図 6 に見られるように 10~100nm のメソ孔が発達しており、ゾルゲル法とは異なる様相を示した。比表面積も 49m<sup>2</sup>/g と、ゾルゲル法より少し大きかった。



a) PEG 添加量 0 g



b) PEG 添加量 10 g

図 5 PEG 添加量を変えたゾルから作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面形態 (SEM 写真)

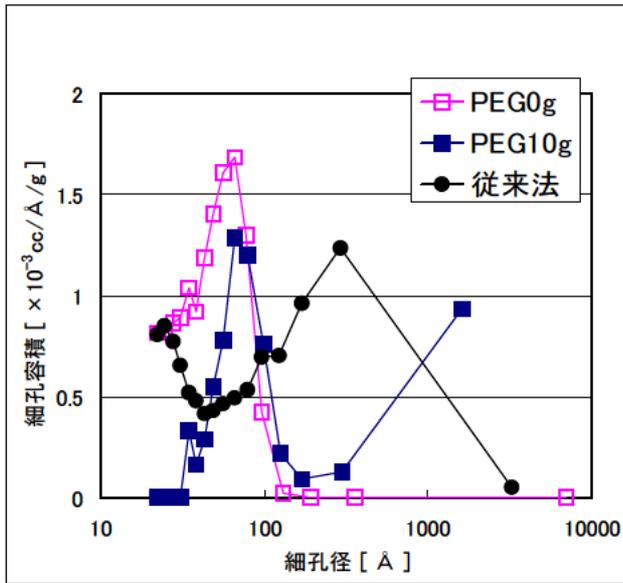


図6 BJH 吸着法による細孔分布

### 3. 1. 2 膜厚

ゾルゲル法においては PEG 添加量やディップ回数などを変えることにより膜厚を調整できる。図7に示すように、PEG 添加量を増やすと膜厚もそれに伴って増加する。これは、PEG の添加によりゾルの粘性が増加したために導電性ガラスへの付着量が増したためと考えられる。

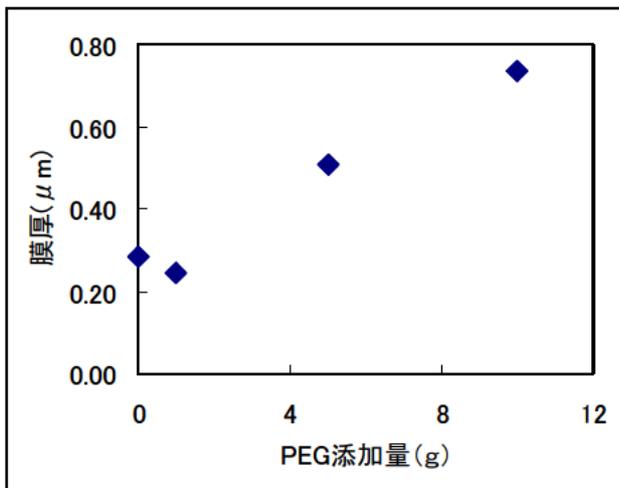


図7 ゾルへの PEG 添加量と焼成後の TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚

しかし、PEG を 10g 添加したゾルを 20 回ディップコートしても膜厚は約 3 μm であり、本研究で用いた手法では膜厚をこれ以上厚くすることは困難である。一方、従来法にて作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚は 5~14 μm であった。一般に、色素増感太陽電池の変換効率は膜厚 10 μm 程度で最大となるとされるが、これは膜厚が大きくなると太陽光が膜を透過しないため、吸収効率が上昇して電流が増加する反面、電荷の再結合や抵抗の増大により電圧と曲線因子 (FF) が低下するためであると考えられている<sup>7)</sup>。これに対し、ゾルゲル法では膜厚を厚くできない点が課題である。

### 3. 1. 3 薄膜強度

薄膜の付着強度については従来法が鉛筆硬度で H~HB だったのに対し、ゾルゲル法では 9H でも剥離しなかった。これは、ゾルゲル法で作製した薄膜が強固に付着していることを示す。従来法により作製した多孔質薄膜は脆く、剥離しやすいため扱いが難しいが、ゾルゲル法ではこの点が改善されたことが分かる。

### 3. 2 色素吸着量

各種薄膜の色素吸着量を図8に示す。

ゾルゲル法にて作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の色素吸着量は、PEG 添加量の増加またはディップ回数の増加に伴って増加するが、これは膜厚が増大したためと考えられる。従来法で作製した薄膜は膜厚が厚く、より多くの色素を吸着する。

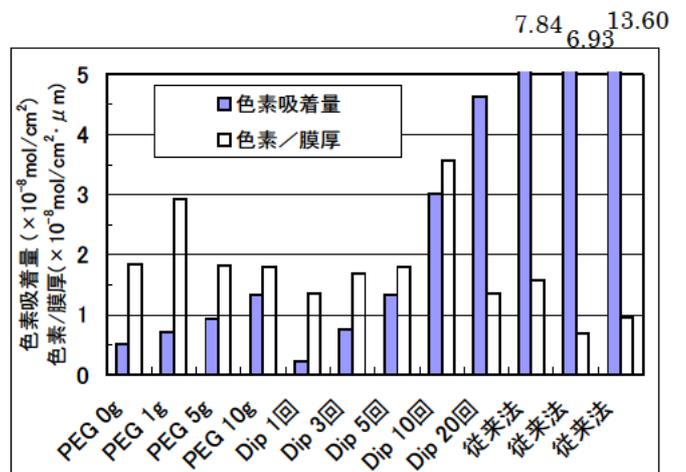


図8 各種 TiO<sub>2</sub> 薄膜の色素吸着量

そこで単位膜厚あたりの色素吸着量でみると、ばらつきはあるもののおよそ  $1\sim 2$  [ $\times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>/μm] の範囲に入る。すなわち、ゾルゲル法における PEG 添加の太陽電池に及ぼす影響としては、表面形態の変化よりもむしろ膜厚の増加による色素吸着量の増加が主要である。従来法で作製した薄膜は、比表面積が大きいにも関わらず単位膜厚あたりの吸着量は多くない。

### 3. 3 太陽電池出力

図 9 に PEG 添加量を変えて作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜を用いた太陽電池セル各種の電流-電圧曲線 (I-V 曲線) を示す。PEG 添加量が増加するとともに、I-V 出力が増加し変換効率 (η) も 0.19% (PEG0g) から 0.75% (PEG10g) へと上昇した。この変換効率の上昇は、縦軸切片である短絡電流 (Isc) の増加によるものであり、横軸切片の開放電圧 (Voc) はほとんど増加していない。これは色素増感太陽電池の動作原理によるもので、ここで用いた TiO<sub>2</sub>、色素および電解液材料の組み合わせにおいては開放電圧は原理的に 0.9V 未満となり、0.6V から大きくは上昇が見込めない。したがって、出力および変換効率を増加させるには、短絡電流および曲線因子を上げる設計が必要である。

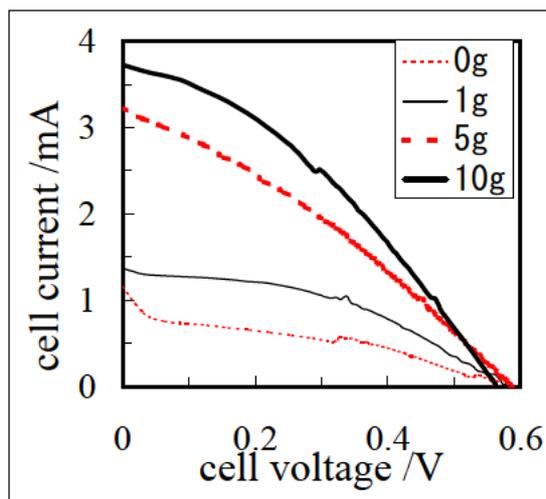


図 9 PEG 添加量を変えたときの太陽電池セルの電流-電圧特性

表 1 各種薄膜を用いた太陽電池セルの出力特性

	Isc (mA)	Voc (V)	FF	セル面積 (cm <sup>2</sup> )	η (%)
PEG 0g	1.13	0.573	0.29	1.00	0.190
PEG 1g	1.37	0.588	0.44	1.00	0.354
PEG 5g	3.23	0.587	0.31	1.00	0.593
PEG 10g	3.73	0.564	0.36	1.00	0.753
Dip 1回	0.63	0.638	0.53	1.00	0.213
Dip 3回	2.03	0.587	0.44	1.00	0.520
Dip 5回	3.73	0.564	0.36	1.00	0.753
Dip 10回	4.98	0.558	0.33	1.00	0.911
Dip 20回	3.98	0.607	0.35	1.00	0.849
従来法	7.63	0.487	0.35	1.00	1.284
"	9.85	0.489	0.32	1.00	1.526
"	6.01	0.433	0.28	1.00	0.742

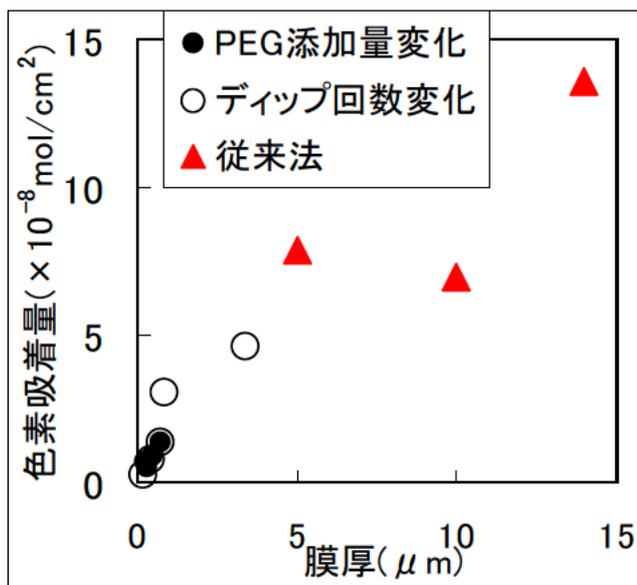


図 10 薄膜の膜厚と色素吸着量の関係

表 1 に各種薄膜を用いた太陽電池セルの出力特性をまとめた。PEG 添加量が増加するほど、またディップ回数を増やすほど、短絡電流が増加し変換効率は上昇する傾向にある。ただし、ディップ回数を 20 回に増やしたものは、10 回のものより逆に少し出力が減少している。しかし、いずれも従来法で作製したセルの数値にまで達していない。

PEG 添加量やディップ回数の増加による短絡電

流の上昇傾向は、これまでに述べた膜厚および色素吸着量の上昇とよく似ている。すなわち、膜厚が増加することにより色素吸着量が増え、太陽電池性能が上昇したと考えられる。そこで各種薄膜の膜厚と色素吸着量の関係をプロットしたものを図10に、また膜厚と変換効率のプロットを図11に示す。図10から、色素吸着量と膜厚の間には強い正の相関があり ( $r^2=0.866$ )、色素吸着量は膜厚の増加に従って単調に増加していくことが分かる。さらに図11から、変換効率は膜厚の増加、言い換えると色素吸着量の増加に従って増加するが、1.0%を超える程度で増加が止まってしまう傾向が示唆された。

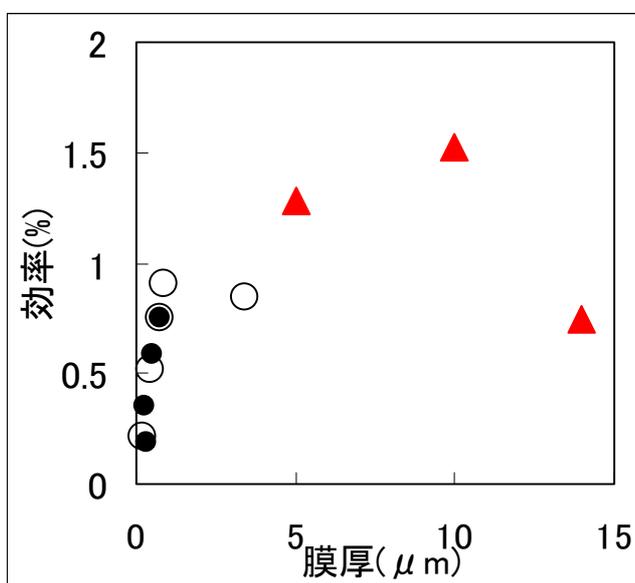


図11 薄膜の膜厚とセルの変換効率の関係 (凡例は図10に同じ)

#### 4. まとめ

従来のシリコン半導体を用いる太陽電池に比較して低コストで環境負荷の低減が期待される色素増感太陽電池において、作製が難しく実用化に向けた課題となっている二酸化チタン薄膜の作製方法の研究を行った。ゾルゲル法を用い、ポリエチレングリコール添加量やディップコート回数を変化させた薄膜を作製し、太陽電池セルを組んでその特性を評価した。その結果、以下のことが明らかになった。

- ・ゾルゲル法を用いることにより、付着強度の高い薄膜を作成することができ、取扱いが容易となり成膜および組立工程が改善された。
- ・ポリエチレングリコール添加により薄膜のマクロ孔が発達したが、比表面積は変化せず従来法よりも低いままであった。
- ・太陽電池性能は表面形態や比表面積と相関がなく、ゾルゲル法と従来法の区別もなく、ただ膜厚のみに依存した。
- ・膜厚の増加により色素吸着量は増加した。
- ・色素吸着量の増加により短絡電流が上昇し、変換効率はおよそ1%程度まで増加した。

以上のように、色素増感太陽電池の性能は、二酸化チタン薄膜の膜厚でほぼ決定されることが分かった。ゾルゲル法による薄膜作製は成膜性と取扱い性に優れるが、本研究で用いた方法では膜厚を厚くできない点が今後の課題である。より高性能な太陽電池を作るには、膜の形態を制御するより膜厚を制御することが重要であり、色素増感太陽電池の開発に対する有用な指針を得ることができた。

#### 謝辞

岐阜大学工学部箕浦研究室には、色素増感太陽電池の基本的な作製方法および評価方法に関し、ご指導・ご助言をいただいた。ここに深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) B.O'Regan and M.Gratzel : "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films." *Nature*. **353**, p737-740 (1991)
- 2) 韓礼元ほか: "色素増感太陽電池におけるセル構成要素の影響". シャープ技報, **83**, p49-53(2002)
- 3) S.Karuppuchamy et al. : "Cathodic Electrodeposition of Oxide Semiconductor Thin Films and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cells." *Solid State Ionics*. **151**, p19-27 (2002)
- 4) K.Kato et al. : "Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer, affecting the

photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid. "Jour. Mater. Sci. **30**, p837-841(1995)

5) Md.K.Nazeeruddin et al. : "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<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes. "J. Am. Chem. Soc. **115**(14), p6382-6390 (1993)

6) 作花濟夫 : "ゾルーゲル法の科学". アグネ承風社. p85-93(1988)

7) K.Hara et al. : " Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nonporous oxide semiconductor solar cells. "Solar Ener. Mater. Solar Cells. **64**, p115-134 (2000)