

# 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

## (第 2 報)

### — 多孔質薄膜の形態に対する PEG 等の添加の効果 —

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

TiO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by Sol-gel Method for Dye-sensitized Solar Cell (II)  
— Effect of additives into precursor sol solution on morphology of thin film —

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

The porous thin film of oxide semiconductor is one of the important parts of the dye-sensitized solar cell, which is expected as a new type, low cost photoelectrochemical device. We have used the sol-gel method to prepare the porous TiO<sub>2</sub> thin films for the application to dye-sensitized solar cell. In this work, the effect of additives into precursor sol solution on the morphology and photoelectrochemical property of porous TiO<sub>2</sub> thin films was focused.

The addition of PEG and/or PVP was effective for increase in the thickness of TiO<sub>2</sub> film and also improved in the energy conversion efficiency. However, some films were so thick that they were inclined to be broken easily. As the result, they were not suitable for photoelectrode. The addition of TiO<sub>2</sub> powder changed the pore size distribution of TiO<sub>2</sub> film. These result suggested that not only film thickness but also film morphology was also controlled possibly by the additives in sol-gel method.

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

## 1. はじめに

近年, ナノ多孔質 TiO<sub>2</sub> (二酸化チタン) 薄膜に増感色素を吸着させたものを光電極として利用する色素増感太陽電池が注目されている<sup>1)</sup>. この色素増感太陽電池は従来のシリコン太陽電池に比べ, 大掛かりな製造装置を必要とせずエネルギー消費

も少ないことから, 次世代低コスト太陽電池として期待されている.

しかし, そのような特徴を有する色素増感太陽電池の構成要素の中にあって, ナノ多孔質 TiO<sub>2</sub> 薄膜に限っては効果的な作製法が確立されておらず, 様々な試みがなされているところである<sup>2) - 4)</sup>.

TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製法は, 光触媒の分野で多く研究されてきた経緯がある. 特に, ゼルゲル法を利用して薄膜の多孔度を組織制御する方法<sup>5)</sup> は, 色素増感太陽電池にも応用できると考えられる. そこで前報<sup>6)</sup>ではゾルゲル法を応用して TiO<sub>2</sub> 薄膜を作

---

\* 電子材料研究グループ  
\*\* 生物食品グループ  
\*\*\* 材料技術グループ  
\*\*\*\* 窯業研究室材料開発グループ

製し、太陽電池セルを組んでその性能を評価した。その結果、膜厚の増加に伴って電池性能が向上することが分かった。

本報では、 $\text{TiO}_2$  薄膜の膜厚を増加させ、より一層性能を向上させることを目的として、ゾルゲル法による PEG 等添加物の多孔質薄膜の形態などに対する効果を検討し、その太陽電池性能を評価したので報告する。

## 2. 実験方法

ゾルゲル法による  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製は前報<sup>6)</sup>に準じ、添加物の種類および量を変化させて検討した。太陽電池セルの作製および電池性能評価も前報<sup>6)</sup>と同じ方法で行った。

### 2. 1 ゾルゲル法による $\text{TiO}_2$ 薄膜の作製

図 1 にゾル溶液の調製フローを示す。氷浴・攪拌化においてチタン酸テトライソプロポキシド (TTIP) にエタノールおよびジエタノールアミン (DEA) を加えた後、エタノール混合水を十分な時間をかけて滴下した。系を室温に戻し、攪拌を続けながら添加物 (ポリエチレングリコール (PEG : 分子量 2000) / ポリビニルピロリドン (PVP : 分子量 30000) /  $\text{TiO}_2$  微粒子 (1 次粒径 25nm)) を所定量添加し、ゾル溶液を調製した。

以上のように調製したゾル溶液を用い、よく洗浄したフッ素ドーパ酸化スズ (FTO) 導電性ガラスを基板として、2cm/min の引き上げ速度で有効面積が 1cm<sup>2</sup> になるようにディップコーティングを行った。乾燥後 500°C で 7 分間仮焼し、再びコーティングした。これを 10 回繰り返した後、500°C で 1 時間焼成して  $\text{TiO}_2$  薄膜を得た。

### 2. 2 色素増感太陽電池セルの作製

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> を用い、その 300 μM-エタノール溶液を調製した。ゾルゲル法にて作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜を 450°C で加熱処理した後、200°C まで放冷した所でこの色素溶液に含浸させ、色素を吸着させた。

よく洗浄したインジウムスズ酸化物 (ITO) 導電性ガラスに白金を蒸着し、対極として用いた。色素を吸着させた  $\text{TiO}_2$  薄膜と対極の間に 50 μm 厚の高分子フィルムを挟み、色素増感太陽電池セルを作製した。

電解液は、炭酸エチレンとアセトニトリルを容積比で 8:2 に混合した溶媒に、0.5M ヨウ化カリウムと 0.03M ヨウ素を溶かしたものを使用した。この電解液は、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て使用した。

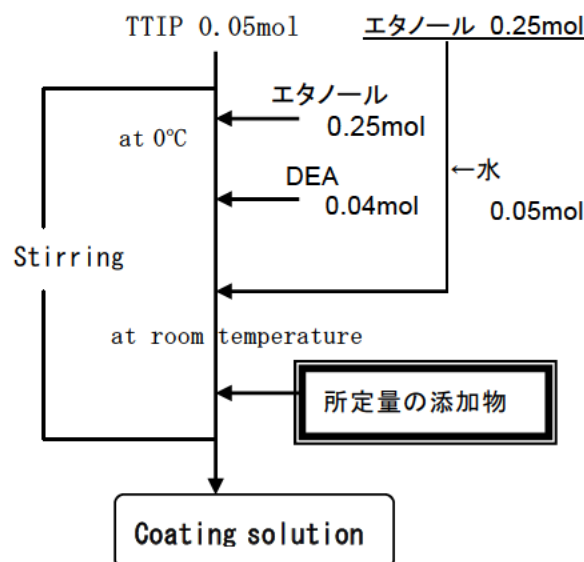


図 1 ゾルの調製フロー

## 2. 3 色素増感太陽電池の評価方法

### 2. 3. 1 $\text{TiO}_2$ 薄膜の形態

$\text{TiO}_2$  薄膜の表面形態および膜厚は走査電子顕微鏡 (SEM) で評価した。膜厚の評価には表面粗さ計も使用した。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、調整したゾルを磁性るつぼで直接 450°C で焼成したバルク試料を用い、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. 3. 2 色素吸着量

$\text{TiO}_2$  薄膜に吸着した色素の量は、アルカリ脱着-吸光度法により分析した。すなわち、色素を吸着させた  $\text{TiO}_2$  薄膜を長方形に切り出し、面積をノギスで正確に計測した後、0.1M 水酸化カリウム水溶液 2ml に浸けることにより色素を完全に脱着させた。脱着液の 500nm 付近の吸光スペクトルを分光光度計により測定した。スペクトルピークの高さおよび色素の水溶液中でのモル吸光係数 (11876 [l/mol·cm]) から脱着液の色素濃度を求

め、先に計測した面積の値で除すことにより薄膜の単位面積あたりの色素吸着量 [ mol/cm<sup>2</sup> ] を算出した。

### 2. 3. 3 太陽電池セルの電池性能

色素増感太陽電池セルの電池性能は、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方法で測定した。

ソーラーシミュレーターによる模擬太陽光 (1sun (0.1W/cm<sup>2</sup>), AM1.5 補正) の照射下で、太陽電池性能評価装置を用いて色素増感太陽電池セルの電流-電圧特性を測定した。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 (Isc), 開放電圧 (Voc), 曲線因子 (FF) および変換効率 ( $\eta$ ) を算出した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 ポリエチレングリコールの効果

前報で、ポリエチレングリコール (PEG) を添加することにより膜厚が増加し、太陽電池性能が向上することを報告した<sup>6)</sup>。なお、ディップ回数を増やしても同様の効果が得られた。しかしながら、ディップ回数の増加には限界があるが、PEG の添加量の限界については考察できていなかった。もし、ディップ回数という工程を増やさずに PEG の添加だけでより高い太陽電池性能が得られるなら、薄膜作製工程がより簡略化できる。そこで今回、さらに PEG 添加量を増やして太陽電池性能がどう変化するかを検討した。

図2に、PEG 添加量を増やしていったときの太陽電池性能の変化を示す。セルの開放電圧 (Voc) および曲線因子 (FF) は PEG 添加量に関係なくほぼ一定であるのに対し、短絡電流 (Isc) は添加量 10g までは PEG 添加量とともに増加するが、PEG20g 添加では逆に減少している。太陽電池セルのエネルギー変換効率 ( $\eta$ ) は Isc, Voc および FF の積に比例するので、ここでは Isc の変化に伴って  $\eta$  も変化し、PEG10g 添加時に最大となっている。

図3に、PEG 添加量を増やしていったときの TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚と色素吸着量の変化を示す。PEG の添加量によって膜厚は単調に増加し、それに伴って色素吸着量も増加していることが分かる。

以上のことから、PEG 添加量の増大による膜厚および色素吸着量の増加は太陽電池性能をある程

度向上させるものの、ディップコート回数と同様にその効果には限界があることが分かった。

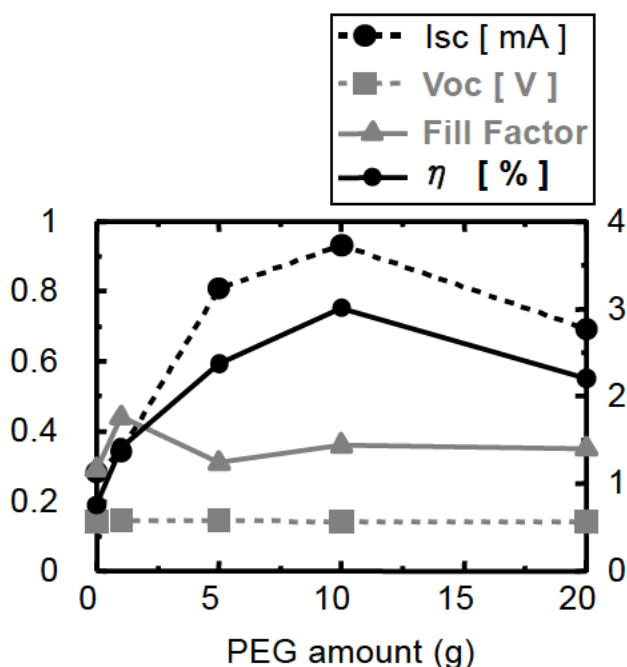


図2 PEG添加量による太陽電池性能の変化

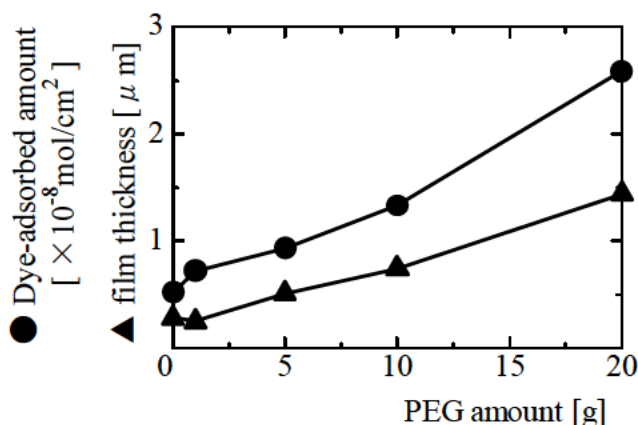


図3 PEG添加量による膜厚および色素吸着量の変化

### 3. 2 ポリビニルピロリドンの効果

ゾルゲル法において主に薄膜の多孔質化に効果があるとされる PEG に代わり、厚膜化に有効な添加物としてポリビニルピロリドン (PVP) が挙げられる<sup>7)</sup>。PVP 添加によりゾル溶液の粘性が上昇し、少ないディップ回数で厚い膜が得られる可能性がある。そこで、PVP を 10g 添加したゾル溶液を調

整し、TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製した。

しかし、膜が厚くなりすぎるためか、図4のように3回目のディップで膜の剥離が見られた。これを受けて、引き上げ速度を2cm/minから6cm/minに速くし、3回のコーティングでもより厚い膜を得ようとしたところ、今度は1回目のコーティングで剥離の兆候が見られた。以上のように、少ないコーティング回数で厚い膜を得ることは、高粘性添加剤だけでは困難なことが分かった。

PVPを添加したTiO<sub>2</sub>薄膜の比表面積は49m<sup>2</sup>/gと、何も添加しないゾルから作製した薄膜の34m<sup>2</sup>/gを上回り、PVP添加が厚膜化だけでなく膜の多孔質化にも効果があることが分かった。但し、PVPを添加したTiO<sub>2</sub>薄膜で作製した色素増感太陽電池のエネルギー変換効率は0.8%が最大であり、PEGとほぼ同等の効果にとどまった。剥離の兆候のある膜では基板との接触が悪く、電池性能に悪影響を与えている可能性がある。電池性能の向上のためには、薄膜焼成時の温度管理などによって膜の剥離を防止することが重要と考えられる。

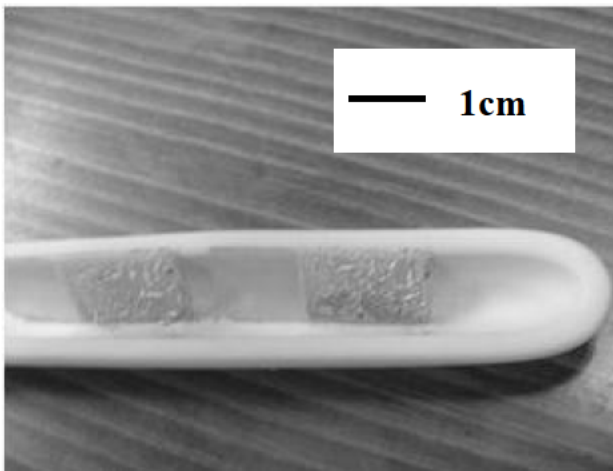


図4 PVP添加TiO<sub>2</sub>薄膜の剥離

### 3.3 TiO<sub>2</sub> 微粒子の効果

微粒子を添加したTiO<sub>2</sub>薄膜の比表面積は41m<sup>2</sup>/gとなり、何も添加しないゾルから作製した薄膜の34m<sup>2</sup>/gを上回った。比較として、アルコキシドのゾル溶液を用いずTiO<sub>2</sub>微粒子のみを溶媒中に分散させて塗布する従来のペースト法<sup>2)</sup>で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の比表面積は49m<sup>2</sup>/gである。また、微粒

子添加ゾルから作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の細孔分布は図5にみられるように、ペースト法とよく似たパターンを示した。これらのことから、ゾルゲル法では添加した微粒子を中心としたTiO<sub>2</sub>薄膜が形成されると考えられる。このことは、ゾルゲル法と各種微粒子を併用することによって、微粒子の性質を反映した各種の薄膜を作製できる可能性を示している。

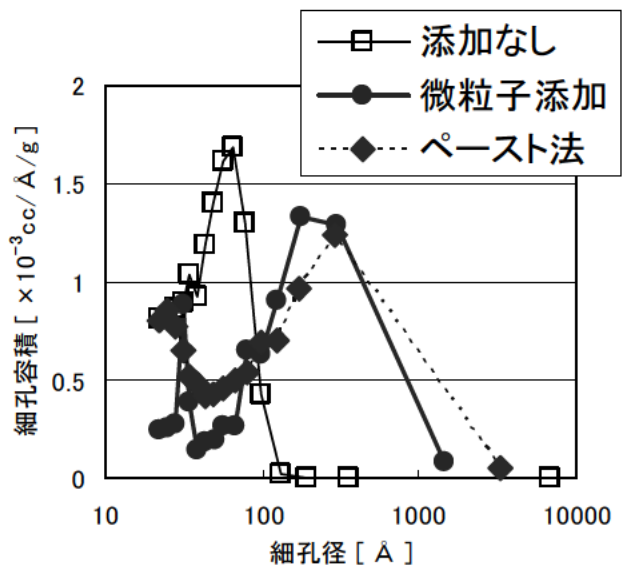


図5 TiO<sub>2</sub>薄膜の細孔分布

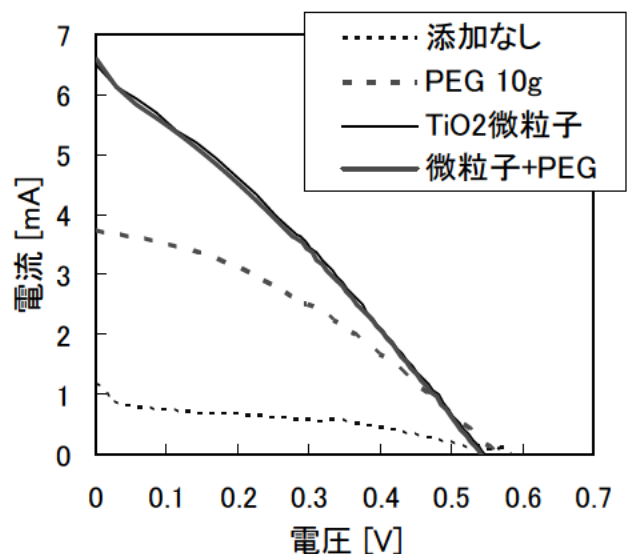


図6 添加物を変えて作製したTiO<sub>2</sub>薄膜を用いた太陽電池セルの電流—電圧特性

微粒子を添加することにより、膜厚および色素吸着量の増加がみられた。膜厚は  $2.6\ \mu\text{m}$ 、色素吸着量は  $10.3 \times 10^{-8}\text{mol/cm}^2$  であり、PEG10g 添加よりも効果的であった。図6に各種添加物を変えて作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜を用いた色素増感太陽電池セルの電流-電圧曲線を示す。微粒子を添加したものは、PEG を添加した最高のもの (PEG10g 添加) を上回る出力を示した。エネルギー変換効率も 1.05%と、PEG 添加を上回る電池性能がみられた。そこで、PEG と  $\text{TiO}_2$  微粒子の両方を添加したゾルを調整し、同様に薄膜を焼成して太陽電池セルを作製したが、その出力は  $\text{TiO}_2$  微粒子のみの添加と変わらなかった (図6)。

#### 4. まとめ

次世代低コスト太陽電池と期待される色素増感太陽電池の光電極である  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製方法として、均質で付着強度の高い薄膜が得られるゾルゲル法を用いた。より高性能な薄膜を得るため、ゾルゲル法における添加物の種類および量を変化させてその効果を検討した。

PEG 添加により膜厚および色素吸着量は単調に増加したが、太陽電池性能は PEG10g 添加のものが最大であり、それ以降は性能が低下した。ディップコーティング回数と同じく、PEG 添加量によるエネルギー変換効率の向上にも極大点が存在し、PEG 添加だけでこれ以上の性能向上は望めないことが分かった。

PVP の添加はゾル溶液の粘性を高め、少ないコーティング回数で厚い膜が得られた。しかし、PVP による膜厚の増大は剥離の原因となり得る。PVP 添加で作製した太陽電池の性能は PEG と同等であったが、ゾルゲル法の利点である付着強度の高い均質な薄膜という点からは PVP 添加は不利といえる。

$\text{TiO}_2$  微粒子の添加により、比表面積や細孔分布などに微粒子の特長を生かした薄膜が得られ、膜厚および色素吸着量の増加とともに太陽電池性能の向上もみられた。微粒子および PEG 両方の添加では、微粒子のみ添加以上の性能向上はみられな

かった。よって微粒子添加により PEG 添加以上の薄膜の形態制御効果が得られたことになる。この効果を活かし、今後微粒子とゾルゲル法の複合化により、より高性能な光電極の作製につなげていきたい。

#### 5. 参考文献

- 1) B.O'Regan and M.Grätzel : " A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. " *Nature*. 353, 737-740 (1991)
- 2) Md.K.Nazeeruddin et al. : "Conversion of Light to Electricity by cis- $\text{X}_2\text{Bis}$  (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-,Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Electrodes. " *J. Am. Chem. Soc.* 115(14), 6382-6390 (1993)
- 3) G.Boschloo et al. : " Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by compression method. " *J. Photochem. and Photobio. A*, 148, 11-15 (2002)
- 4) S.Karuppuchamy et al. : " Cathodic Electrodeposition of Oxide Semiconductor Thin Films and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cells. " *Solid State Ionics*. 151, 19-27 (2002)
- 5) K.Kato et al. : "Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid. " *J. Mater. Sci.* 30, p837-841 (1995)
- 6) 村山正樹ほか : "ゾルゲル法によって作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の色素増感太陽電池特性". 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 27, p28-35 (2003)
- 7) H.Kozuka et al. : " Stress and Cracks in Gel-Derived Ceramic Coatings and Thick Film Formation. " *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 26, 681-686 (2003)