# 第5章

# TiO<sub>2</sub>膜の評価

## 5-1. はじめに

ディップコート法でTiO2膜の作製を行い、その膜の評価を行う。また、スピンコート法のゾル溶液にポリエチレングリコールを添加したことによる変化について述べる。

### 5-2. 測定方法

5-2-1. X 線回折<sup>1)</sup>

結晶は原子が規則正しく配列し格子を形成しているので、原子間隔の程度、すなわちÅ(10<sup>-10</sup>m)程度の波長の波を照射すると回折が起こる。したがって、回折を調べることにより、結晶の構造を調べることができる。この目的には X 線が最も広く用いられている。



図5.1 結晶格子によるX線の回折

いま、図 5.1 のように面間隔を d、X 線の波長を0とすると、回折によって X 線の強 度が大になる条件は である。これをブラックの条件あるいはブラックの式とよび、n を回折の次数と呼ぶ。 回折線の強度は結晶の単位セル(単位格子)内の原子の種類、数、その占める位置によ って決まる。したがって、回折線の位置と強度の解析によって、目的の結晶の構造を 調べることができる。

λが既知のX線を用いれば観測された回折線と入射線とのなす角度20からそれぞれのdを求めることができる。X線源としては、元素の輝線スペクトル、すなわち特性X線が利用され、主なものにCuKα線(λ=1.54Å)がある。

本測定では理学電気社製、RINT-2000 型を使用した。

#### 5-2-2. 走查型電子顕微鏡 (SEM)<sup>2)</sup>

SEM の構成は、図 5.2 に示すような構成になっている。電子銃から出た電子ビーム を幾つかのレンズにより細く絞って試料に照射する。電子ビームを試料に照射すると、 図 5.3 の示すように色々な信号を得ることができるが、一般に呼ばれている SEM 像 とは、試料から出てくる主に 2 次電子を映像信号として検出する。この検出信号をブ ラウン管(CRT)の輝度変調信号とし、試料面上の電子ビームの走査と同期して CRT 上 に表示するのが SEM である。

2 次電子とは 50eV 以下の放出電子のことを指している。この 2 次電子信号の強度 は主に試料の凹凸を反映しいているので、試料面の形態像が CRT 上に表示されるこ とになる。したがって、電子ビームを細く絞れば絞るほど試料上の微細部の信号を得 ることができるので、照射する電子ビームをいかに細く絞るかが SEM の高分解能化 に最も大きな要因となる。

SEM に用いられている電子銃は、熱電子放射型(TE:Thermal Emission) と電解放射型(FE:Field Emission)とに大きく分けられる。前者は陰極を高温に加熱して放出された 熱電子を利用するものであり、放出された熱電子を引き出し、収束制御するウェネルト、電子ビームを加速するアノードから構成されている。後者は金属の表面に極めて強い電界(~10<sup>®</sup>V/cm)を印加するとトンネル効果で金属中の自由電子が真空中に飛び出してくると言う原理を用いたものである。したがって、室温で用いることができる。 TE は加熱して用いるため放射電子ビームのエネルギー幅は大きく、FE ほど SEM の高分解能には適していない。

本測定で用いた日立 S-5000 は FE 型である。



# 図5.2 SEMの基本構成図



# 図5.3 試料からの各種信号

#### 5-2-3. 紫外、可視光吸収<sup>3)</sup>

物体が透光性を有するということは、光がその物体を透過することである。物体に 入射した光は、物体の表面での反射及び内部での吸収と散乱によりエネルギーの一部 を失う。一般に半導体は、価電子帯からから伝導帯への電子遷移に基づくエネルギー 吸収のため、 紫外、可視光領域での透過性が低下する。そのバンドギャップが大き い材料ほど、短波長側の紫外域まで良好な透光性を示す。

光強度の絶対値測定はきわめて難しいため、紫外、可視光吸収スペクトルの測定で は、そのような光の絶対量を測ることはなく、試料に入射した光と試料から出てきた 光の強さの比を測定するのが普通である。絶対値の測定と違って、このような比は測 定系の感度などとは無関係な値であるので、信頼性の高い値が得られる。

厚さ d の試料層にある波長の光が強度 I で直角に入射すると、その内部でのエネル ギーでの吸収に伴い、光は試料中を通過するに従って減少する。薄い試料 dx での吸 収を-dI とすると、αを吸収の強さに対応する比例定数(吸収係数)として、

 $-dI = \alpha I dx$ 

(5.2)

の関係(Lambert または Bouguer の法則)が成立する。この式を積分すると、

 $\ln I = -\alpha x + C$ 

(5.3)

となる。x=0 での光強度、すなわち入射光の強度を L<sub>b</sub>とすれば積分定数 C は lnL<sub>b</sub>に等しく、x=d の透過光の強度を L とすれば、

$\ln(I_0/I_1) = \alpha d$		(5.4)

 $I_t = I_0 exp(-\alpha d)$ 

.

(5.5)

の関係が得られ、透過率はL/L。で与えられる。

 $T = I_{1} / I_{0} = (1 - R)^{2} exp(-\alpha d)$ 

(5.6)

(5.7)

ここで、R は反射率である。これより試料厚さ  $d_1$ 、 $d_2$ の 2 枚の試料の透過率  $T_1$ 、 $T_2$ を測定すれば吸収係数は反射率 R に無関係に求めることができる。すなわち(5.6)式より

 $T_1/T_2 = \exp\{\alpha(d_2 - d_1)\}$ となり、

-270-

吸収係数は

$$\alpha = \frac{1}{X_2 - X_1} \ln(T_1/T_2)$$

になる。

本測定では、日本分光社製 V-570 型紫外可視分光光度計を使用した。

(5.8)

# 5-3. ディップコーティング法による TiO, 膜の評価

#### 5-3-1. 結果と考察

図 5.4 に引き上げ速度と膜厚の関係を示す。引き上げ速度を速くするにつれて膜厚 が上がっていることが分かる。0.1~0.6mm/sec では徐々に膜厚が増加しているが、0.7、 0.8mm/sec では減少している。一般的に、ディップコーティングにより得られる膜の 厚さtと引き上げ速度vとの間には、垂直に引き上げた場合、次のような関係がある [4]。

### $T=K\cdot(\eta v/\rho g)^{1/2}$

(5.9)

ここで、ηはゾルの粘度、pはゾルの密度、Kは定数、gは重力加速度である。

引き上げ速度が遅いとゾル溶液が基板の下のほうから流れていき、基板に残らずに 膜厚が薄くなり、逆に引き上げ速度が速いと溶液が基板に多く残った状態でゲル化が 始まり膜厚が厚くなるためである。

X 線回折により、それぞれのサンプルの結晶型を確認したところ Anatase(101)面の ピークが見られ文献[5]の値と一致する。膜厚の増加によりピーク強度も増加している。 また、SnO<sub>2</sub>基板のピークも現れており、膜の増加に伴いピーク強度も弱くなっている。 TiO<sub>2</sub>のピークがプロードなのはナノ結晶だからである。図 5.5 に X 線回折の結果を示 す。

ディップコーティングにおいてゾル溶液から引き上げる際、既に溶液中の溶媒(水、 アルコール)は蒸発し始めており、ゲル化が進行する。引き上げ速度を上げる程、一 時的に厚く堆積したゾルが表面に均一に分散するまでにゲル化してしまい、表面の凹 凸も顕著に現れるようになる。また、それに準じてゾル溶液が局所的に固まりそのま ま乾燥されると、均一性、密着性の悪いゲルが堆積することになり、所々でクラック や剥離などが生じる。引き上げ速度を変えて作製した膜の表面モフォロジーを図 5.6 に示す。これを見てみると、0.2mm/sec で引き上げたサンプルは表面は均一な状態で ある。しかし、引き上げ速度を上げるにつれて、膜の状態は荒くなっていき、クラッ クが確認される。



図5.4 引き上げ速度の違いによるTiO2薄膜の膜厚



 $\mathbf{2}\,\boldsymbol{\theta}$  (degree)

図5.5 引き上げ速度の違いによるTiO2/SnO2基板のX線回折



図 5.6 引き上げ速度の違いによる TiO2膜の表面モフォロジー



20 µm

(d) 0.6 mm/sec

図 5.6 引き上げ速度の違いによる TiO2膜の表面モフォロジー

# 5-4. スピンコート法による TiO<sub>2</sub> 膜の評価

### 5-4-1. 結果と考察

図 5.7 にポリエチレングリコールを添加していない TiO2溶液と添加した溶液を用い て SnO<sub>2</sub>基板にスピンコーティングを行った TiO<sub>2</sub>膜の表面モフォロジーを示す。これ らを見てみると添加していない状態に比べ膜の状態は明らかに良くなっており、添加 していないときはクッラックが入っている。これはポリエチレングリコールの添加し た溶液を基板にコーティングして、焼成を行うとその加熱中にポリエチレングリコー ルが消失してできた、表面に均一な細孔を有する膜ができたことが考えられる。しか し、添加量を60%、80%と増やすにつれて、表面状態は悪くなりクラックが入るよう になる。また、スピンコートの回数を重ねて膜を厚くしていくと徐々に膜にクラック が入る。厚さ 2.6µm では一部亀裂が入っており、3.6µm では全体にわたっている。こ れは、ゲル膜が基板に接着してから大きく収縮しようとし、膜と基板の間に応力が生 じて膜が基板から剥離するためである。膜が薄ければ、膜が平面方向に収縮しようと する膜内の力よりも接着力が大きく剥離は起こらない。TiO2 膜の表面モフォロジー を図 5.8 に示す。SEM によりポリエチレングリコールを添加した膜の表面の観察を行 った。これより、この膜は多孔質であり、粒径約 8~10nm になっていることが確認さ れ、ポリエチレングリコールの消失によりできた細孔が確認できる。SEM による表 面観察を図 5.9 に示す。

X 線回折で結晶型を確かめた結果を図 5.10 に示す。25°付近に Anatase (101)面のピークが現れて折り、結晶性の良い膜が確認された。また、Anatase (200)面のピーク 48°、 Anatase (211) 面のピーク 55°も現れており、この膜が Anatase 型の TiO<sub>2</sub> であること が確認された。

また、透過率の測定においては TiO<sub>2</sub> 膜と SnO<sub>2</sub> 基板の透過率を比較してみると膜が コーティングされている方は 400nm 付近から急激に透過率が下がっており、TiO<sub>2</sub> 膜に おいて吸収が起きていることがわかる。これは光学バンドギャップの測定から分かる ようにバンドギャップが 3.2eV であり波長で言い換えると約 412nm であるから、 400[nm]以下の波長を吸収する。TiO<sub>2</sub>のバンドギャップの 3.2eV は文献[5]の値と一致 する。図 5.11 に透過率の結果を示す。また、図 5.12 に光学バンドギャップを示す。



図 5.7 ポリエチレングリコールの添加量による表面モフォロジー



(d) 80%

図 5.7 ポリエチレングリコールの添加量による表面モフォロジー



図 5.8 膜厚の違いによる表面モフォロジー



# 図 5.9 ポリエチレングリコール添加量 40%の TiO2 膜の SEM 像



図5.10 TiO<sub>2</sub>膜のX線回折(膜厚2µm)



# 図5.11 TiO<sub>2</sub>膜の透過率特性





# 5-5. まとめ

ディップコーティング法、スピンコーティング法により TiO<sub>2</sub>膜を製膜し、その評価 を行った。以下に、得られた結果を示す。

### ・ディップコーティング法

引き上げ速度を変えてディップコーティングを行い、0.1~0.6mm/sec では徐々に膜 厚が増加して、0.6mm/sec で最大 1.1μm になるがその後は減少していく傾向にあった。

### ・スピンコーティング法

ゾル溶液にポリエチレングリコールを添加することにより表面に均一な細孔を有 する膜ができ、添加量を60%、80%と増やすにつれて所々にクラックが入りやすくな る。また、膜厚を厚くするにつれてクラックが入ることが確認できた。

参考文献

[1]	X 線回折分析	加藤詞	轨	内田老鶴圃
[2]	電子顕微鏡技術	外村	彰	丸善
[3]	分光測定入門	山田	猛	学会出版センター
[4]	ゾルーゲル法の化学	作花	済夫	アグネ承風社
[5]	酸化チタン 一物性とい	芯用技術一	•	清野 学

# 第6章

# 色素増感 TiO<sub>2</sub>太陽電池の評価

## 6-1. はじめに

色素増感太陽電池を作製するにあたり、まず、ディップコーティングにおいて太陽 電池を作製し、この電池の特性を調べる。次に、スピンコート法においてこの電池に おいての特性の向上を図ることを行う。

#### 6-2. 測定方法

### 6-2-1. 変換効率

本測定では WACOM 社製 WXS-105H のソーラーシュミレータを用い、疑似太陽光 として Xe ショートアークランプを光源として使用した。Air Mass は AM1.5(放射強度 100mW/cm<sup>2</sup>)とする。 この時、セル温度を 27℃に一定にした。電流-電圧特性を半導 体パラメータアナライザ(HP4145B)に読みとり、次式より曲線因子 FF、変換効率 Eff を算出する[1]。

$$FF = \frac{P_{\text{max}}}{I_{sc}V_{oc}}$$
(6.1)  
$$Eff = \frac{P_{\text{max}}}{100 \times S}$$
(6.2)

ここで、短絡電流  $I_{sc}(A)$ 、開放電圧  $V_{ac}(V)$ 、最大電力  $P_{max}(W)$ 、セル面積  $S(cm^2)$ である。

# 6-3. ディップコーティング法による太陽電池の評価

### 6-3-1. 結果と考察

図 6.1 に膜厚の違いによる太陽電池の諸特性を示す。これらを見ると膜厚の増加に 伴い短絡電流密度、変換効率が比例的に上昇しているのが確認できる。開放電圧は膜 厚によっての差はあまり現れておらず、短絡電流の増加が変換効率の上昇を招いた要 因である。膜厚が厚くなったことにより、膜の色素の吸着量が増えている。この太陽 電池の電荷分離はすでに述べたように TiO<sub>2</sub> と色素の界面で起こるので、色素の吸着量 が増えたことにより電荷分離が多くなり、電流が増えることが考えられる。この太陽 電池においては膜厚が重要なことである。

そこで、膜厚の増加により電流が増加したので、膜厚を増加させるためにゾル溶液の濃度を2倍に上げ、粘度を上げたゾルを使用し引き上げ速度 0.5mm/sec で膜のコー ティングを行い太陽電池の作製を試みた。粘度を上げることにより膜厚が増加し、膜 厚は 2 $\mu$ m になった。この太陽電池の諸特性を図 6.2 に示す。この太陽電池は  $J_{x}=9.3[mA/cm2]$ 、*Eff*=2.43%という結果が得られた。

しかし、この太陽電池の膜厚は 10µm が必要とされており、ディップコートにおいては厚い膜が得られないため、コーティング方法を考える必要がある。





(b) 開放電圧

図6.1 膜厚の違いによる太陽電池の諸特性



(c) 変換効率

# 図6.1 膜厚の違いによる太陽電池の諸特性



Voltage [V]

# 図6.2 TiO<sub>2</sub>溶液の濃度を2倍にした太陽電池のI-V特性 (引き上げ速度 0.5mm/sec)

# 6-4. スピンコート法による太陽電池の評価

## 6-4-1. 電解液による違い

色素増感湿式太陽電池において変換効率の向上のためには短絡電流を増加させる 必要がある。短絡電流を増加させる要因として膜厚の増加、電解液の電導度の向上な どがあげられる。そこで、電解液の電導度の向上を図るために AN(アセトニトリル) と NMO (3-Methyl-2-oxazolidinone)の比を変えて太陽電池の作製を試みた。TiO<sub>2</sub>の膜厚 は約 1.8μm である。

電解液として以下のものを用意した

i ) 0.3M LiI, 0.03M I<sub>2</sub>, AN 40%, NMO (3-Methyl-2-oxazolidinone) 60%
ii ) 0.3M LiI, 0.03M I<sub>2</sub>, AN 50%, NMO (3-Methyl-2-oxazolidinone) 50%
iii) 0.3M LiI, 0.03M I<sub>2</sub>, AN 60%, NMO (3-Methyl-2-oxazolidinone) 40%
iv) 0.3M LiI, 0.03M I<sub>2</sub>, AN 70%, NMO (3-Methyl-2-oxazolidinone) 30%
v ) 0.3M LiI, 0.03M I<sub>2</sub>, AN 80%, NMO (3-Methyl-2-oxazolidinone) 20%

これらの電解液を用いて太陽電池の諸特性を測定した。

太陽電池の諸特性を図 6.3 に示す。NMO の濃度を減らすにつれて、短絡電流が増加 している傾向があり、6/4 の電解液を用いた太陽電池の短絡電流が最大になっており、 その後、NMO の比率を減らしていくと下がる傾向になっており、8/2 の電解液を用い たサンプルが一番低くなっている。NMO の比率を減らしていくと電解液の粘度が下 がり、電解液が多孔質の膜中を拡散しやすくなる。そのため、膜の細部に行き渡りや すくなり、電流が増加する傾向がある。NMO の濃度が高いと、電流が流れにくく、 低くなっている。このことは、暗電流特性を見ると分かる。抵抗が一番低いのは 8/2 の電解液を用いたサンプルであり、その後抵抗が高くなり、1/1 や 4/6 が一番抵抗が 高くなっている。暗電流特性を図 6.4 に示す。AN/NMO が 7/3、8/2 の電解液を用いた 太陽電池の短絡電流が低下しているのは測定中に粘度が薄いために膜を通り抜けて 蒸発したことが原因ではないかと考えられる。



AN/NMOの比率

(a) 短絡電流



(b) 開放電圧

図6.3 AN/NMOの比率を変えたことによる太陽電池の諸特性



(c) Fill Factor



(d) 変換効率

図6.3 AN/NMOの比率を変えたことによる太陽電池の諸特性



図6.4 AN/NMOの比率による電流特性

### 6-4-2. 4-tert-butylpyridine (TBP)の添加による違い

色素増感太陽電池において変換効率を低下させる要因として考えられる原因に、色素で覆われていない TiO<sub>2</sub>表面での電解質への逆電子移動があるが、色素に比べて十分小さい分子を用い、TiO<sub>2</sub>の色素が結合していない表面を覆うことで逆電子移動を抑えられ、TBP で吸着膜を処理することにより、開放電圧が向上することは既に報告されている[2]。そこで、今回は電解液に直接 TBP を添加して太陽電池の測定を行った。このようにすることにより、太陽電池作成行程の簡略化につながり、時間も短縮できる利点がある。TiO<sub>2</sub>の膜厚は約 1.8 $\mu$ m である。

iii)の電解液にTBPを0.5%、3%添加して、太陽電池の諸特性の測定を試みた。図6.5に太陽電池の諸特性結果を示す。図6.5(b)を見てみると0.5%TBPを添加した太陽電池はTBPを添加していないものに比べ開放電圧が約0.08V向上している。また、図6.5(c)から0.5%TBPはFFが約9%向上していたのがわかる。同様に3%TBPでは開放電圧は約0.11V、FFは12%以上向上している。これらの結果より、TBPで吸着膜を処理したものと同様に、電解液にTBPを添加したことによるTiO2表面からの逆電子移動が抑えられたことにより電池の漏れ電流が少なくなり、太陽電池の並列抵抗が低下し、開放電圧が上昇した。しかし、図6.5(a)の短絡電流特性ではTBPの添加量を増やすにつれて電流が減少していく傾向がある。これは電解液中を通ろうとする電子がTBP中の分子にぶつかって電子の流れが阻害されているのが原因ではないかと思われる。これにより、太陽電池の直列抵抗が高くなり、短絡電流の低下を招いている。このことは暗電流特性を見ると明らかなとおりであり、0.5%、3%と抵抗が高くなっているのがわかる。図6.6に暗電流特性を示す。

#### 6-4-3. 膜厚による違い

膜厚の違いによる太陽電池の短絡電流、変換効率を図 6.7 に示す。膜厚増加により 色素の吸着量が増加し、短絡電流が増えており、膜厚 3.8µmの太陽電池において $E_{g}$ =4.4 [%]という結果が得られた。膜厚の違いによる量子効率の測定では 300nm~800nm 間で のフォトンの吸収があり、色素での吸収が見られる。膜厚が上がるにつれて吸収も増 えているが、TiO<sub>2</sub>の吸収ピークの波長約 410nm では膜厚が上がるにつれて吸収ピーク が強く現れている。これは電池の特性にはあまり良くない。というのは、TiO<sub>2</sub>で電子 が励起し、そこで色素からの電子が再結合する可能性があるかもしれないからである。 図 6.8 に量子効率の結果を示す。



(a) 短絡電流



(b) 開放電圧

図6.5 TBPの添加量の違いによる太陽電池の諸特性



(d) Efficiency

図6.5 TBPの添加量の違いによる太陽電池の諸特性



図6.6 TBPの添加量による電流特性



図6.7 膜厚による太陽電池の特性 (電解液 AN/NMO=1/1)



図6.8 膜厚の違いによる太陽電池の量子効率 (電解液 AN/NMO=1/1)

# 6-5. まとめ

### ・ディップコーティング

引き上げ速度 0.5 mm/sec で膜厚2 $\mu$ m の TiO<sub>2</sub> 膜において  $J_{sc}$ =9.3 [mA]、 $V_{oc}$ =0.512 [V]、 FF=50.8 [%]、 $E_{f}$ =2.43 [%]の結果が得られた。

### ・スピンコーティング法

- 電解液において 0.3M LiI, 0.03M I<sub>2</sub>, AN, NMO の AN/NMO の比率を変えることによる太陽電池の諸特性では NMO の濃度を低くすると短絡電流は良くなっていく傾向があるが少なすぎると安定性を欠く結果になってしまう。
- TiO<sub>2</sub>からの逆電子移動を抑制するために 4 -tert-butylpyridine (TBP)を電解液に 0.5%、 3%添加し太陽電池の諸特性を評価した。 0.5%添加した電解液では開放電圧が約 0.08V 向上し、FF も約 9%向上した。3%添加した電解液では開放電圧は約 0.11V、 FF は 12%以上向上した。
- 2. 膜厚 3.8µm の太陽電池において  $J_{sc}$ =12.6 [mA/cm<sup>2</sup>]、 $V_{oc}$ =0.644 [V]、FF=53 [%]、Eff=4.4 [%]と言う結果が得られた。

参考文献

[1] 太陽エネルギー工学浜川 圭弘 培風館[2] S.Y.Haung, G.Schlichthorl, A.Jnozik, M.Grätzel, and A.J.Frank,<br/>J. phys. Chem. B1997, 101, 2576-2582

# 第7章 総括

1991 年に、スイス、ローザンヌ工科大学 Grätzel 教授らによって発表された色素 増感太陽電池は安価なチタンを利用した新しいタイプの太陽電池であり、変換効率 も10%程度と高く、世界的に注目を集めている。本研究では膜作成法として、ゾル -ゲル法を用い溶液を作製しディップコーティング法、スピンコーティング法により TiO<sub>2</sub>膜の作製を行い、太陽電池を構成した。以下に本論文で得られた結果をまとめ た。

・ディップコーティング

- 1. 引き上げ速度を上げるにつれて厚い膜が得られ、また、膜の表面状態は悪くなり クラックが入るようになった。
- 引き上げ速度 0.5 mm/sec で膜厚2µm の TiO₂ 膜において J<sub>sc</sub>=9.3 [mA]、V<sub>oc</sub>=0.512 [V]、FF=50.8 [%]、E<sub>f</sub>=2.43 [%]の結果が得られた。

・スピンコーティング法

- ポリエチレングリコールを添加すると添加していないときに比べ表面に均一な 膜が得られた。ポリエチレングリコールの添加量は 40%が最適な条件であることが確認された。
- 2. 電解液において 0.3M LiI, 0.03M I<sub>2</sub>, AN, NMO の AN/NMO の比率を変えることに よる太陽電池の諸特性では NMO の濃度を低くすると短絡電流は良くなってい く傾向があるが少なすぎると安定性を欠く結果になってしまう。
- TiO<sub>2</sub>からの逆電子移動を抑制するために 4 -tert-butylpyridine (TBP)を電解液に 0.5%、3%添加し太陽電池の諸特性を評価した。0.5%添加した電解液では開放電 圧が約 0.08V 向上し、FF も約 9%向上した。3%添加した電解液では開放電圧は 約 0.11V、FF は 12%以上向上した。
- 4. 膜厚 3.8µm の太陽電池において J<sub>sc</sub>=12.6 [mA/cm<sup>2</sup>]、V<sub>oc</sub>=0.644 [V]、FF=53 [%]、 E<sub>r</sub>=4.4 [%]という結果が得られた。

以上のように、ディップコーティング法は薄膜作製には適しているが厚い膜には 不向きであり、スピンコート法では厚い膜が得られ、変換効率が向上した。