

## ポリエチレングリコールの分子量を変化させたチタニア多孔質薄膜の光学的特性比較

平下 康貴<sup>1)</sup>・境健 太郎<sup>2)</sup>・福山 敦彦<sup>3)</sup>・碓 哲雄<sup>4)</sup>

### Comparison of the Optical Characteristics of Titania Porous Thin Films for Dye-Sensitized Solar Cells that Changes the Molecular Weight of Polyethylene Glycol

Yasutaka HIRASHITA, Kentaro SAKAI, Atsuhiko FUKUYAMA, and Tetsuo IKARI

#### Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSCs) are expected to be used for future clean energy. In general, when the titania porous electrode in DSCs is made, a polyethylene glycol (PEG) is added to obtain the porous structure. Although we had reported that the conversion efficiency of DSC became high when the high molecular weight of PEG was used, its reason was not clear. In the present study, the photoluminescence spectrum of titania films with the different molecular weight of PEG was measured at room temperature, and was discussed the relation between molecular weight and the conversion efficiency of DSC.

Keyword:

Dye-sensitized solar cells, Titania porous electrode, Polyethylene glycol, Molecular weight, Photoluminescence

#### 1. はじめに

現在、化石燃料の枯渇ならびに地球温暖化をはじめとする環境問題への懸念により、化石エネルギーから再生可能且つクリーンな自然エネルギーへの転換が急務となっている。その中でも太陽光は膨大且つ無公害なエネルギーとして期待され、我が国のエネルギー戦略においても太陽光発電は将来の最も重要なエネルギー源として位置づけられている。現在市販されている太陽電池に用いられる半導体材料は単結晶シリコンであるが、世界全体での需要拡大の背景から、シリコンウエハの価格高騰や材料不足が問題となっている。そこで、既存のシリコン太陽電池と比較してコストが

1/10 程度である色素増感太陽電池 (Dye-sensitized solar cells : DSC) が注目を浴びている。DSC は色や形状の自由度が高く、プラスチックシートを基板材料とすることでフレキシブルな太陽電池が製造できるとして期待されている。DSC の理論限界光電変換効率は 33% と見積もられている<sup>1)</sup>が、実際の変換効率がこの値に達していない理由の一つとして DSC を構成する多孔質電極や色素、電解液および対向電極それぞれの詳細な物性評価が不十分であることが挙げられる。その中で、多孔質電極として用いられるチタニア多孔質薄膜を作製する際に増粘剤としてポリエチレングリコール (Polyethylene Glycol : PEG) を添加するのが一般的である。PEG の添加はペーストの粘度を高め、製膜を容易にすることだけでなく、焼成時の加熱中に蒸散することでチタニア多孔質薄膜に多孔性を付与し、膜と導電性ガラス基板との付着強度を高めるといった効果が期待できる。古川らは既に、PEG 分子量を 50 万から 200 万 g/mol に変化させることで DSC の変換効率が

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 産学連携センター助教

3) 材料物理工学科准教授

4) 電気電子工学科教授

表1 PEG 分子量を変化させた DSC の変換効率変化<sup>2)</sup>

PEG 分子量 g/mol	短絡電流 [mA/cm <sup>2</sup> ]	開放電圧 [V]	曲線因子 FF	変換効率[%]
50 万	0.49	0.59	0.72	0.42
200 万	1.36	0.54	0.68	0.99

表1に示すように2倍以上になること<sup>2)</sup>を報告しているが、物性的な理由付けが曖昧なままである。そこで本研究では、光励起キャリアの発光再結合過程を検出するフォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) 法を用いて PEG の分子量を変化させた場合の PL スペクトルを測定し、分子量と変換効率の関係を考察した。

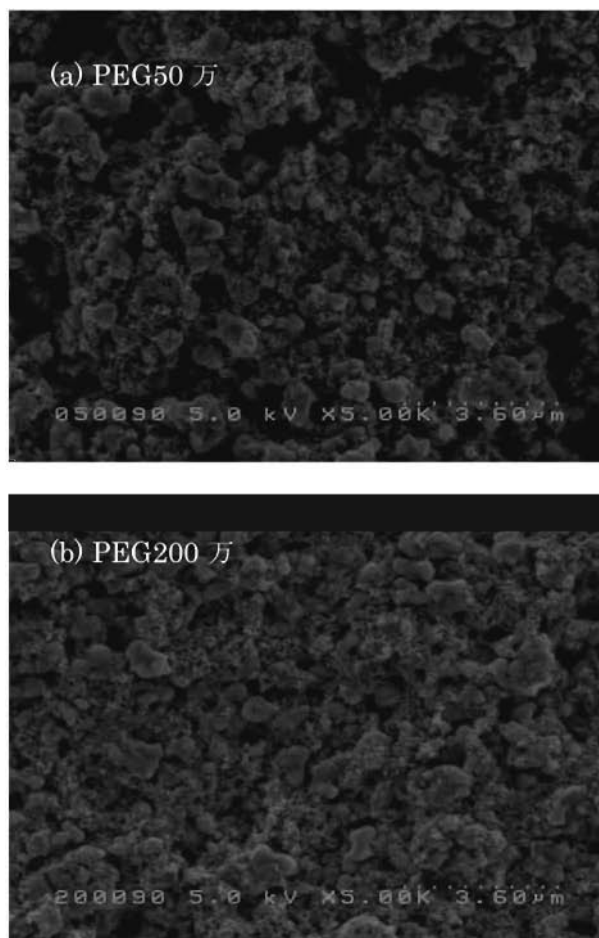
## 2. 実験方法

測定に用いたチタニア多孔質薄膜は以下の手順で準備した。まず、粒径の異なる2種類の市販チタニア粉末を混合させたものに、分子量の異なるPEG(以後、PEG50万とPEG200万g/molと記述)をそれぞれ添加させてチタニアペーストを作製した。その後、ガラス基板にスキージ法で膜厚10 $\mu$ m程度塗布し、電気炉にて450 $^{\circ}$ C、1時間の焼成を行った。また、チタニアペースト作製時に、2種類のチタニア粉末P25(アナターゼ割合80%、粒径30nm)とPCI01(アナターゼ割合100%、粒径20nm)の混合比を変えることで、アナターゼ割合 $R=1.00, 0.90, 0.88, 0.87, 0.84$ の5種類のチタニア多孔質薄膜を用意した。この混合割合の変化によりDSCの変換効率も変化すること<sup>3)</sup>が報告されている。図1に、作製したチタニア多孔質薄膜のSEM画像を示す。混合したチタニア粉末の隙間にナノメートルスケールの細孔が多数確認でき、色素増感太陽電池に適したチタニア多孔質薄膜であることが分かる。しかしながら、PEG分子量による多孔質の違いは明確には得られなかった。

PL測定は励起光源として325nmのHe-Cdレーザー(=3.81eV, 3.7mW)を用い、発光信号を光電子増倍管検出器で検出した。測定は全て室温で行った。

## 3. 実験結果と考察

図2に、室温(大気中)におけるPEG200万のアナ

図1  $R=0.90$  のチタニア多孔質薄膜のSEM画像

ターゼ割合 $R=1.00$ でのPLスペクトルを示す。図から分かるように、PL測定を重ねるごとに信号強度が減衰していく現象が観測された。クライオスタートをもちいることで同様の測定を真空中で実施したところ、このような信号強度減衰は観測されなかった。それゆえ、大気中測定での信号強度減衰は、チタニア多孔質膜内に励起レーザーで形成された電子-正孔対が大気中の酸素や水と反応することで、OHラジカル(OH)やスーパーオキシドアニオン( $O_2^-$ )といった活性酸素を生成する、いわゆる光触媒作用<sup>4)</sup>によって、発光的に再結合を行わなくなったためと理解できる。

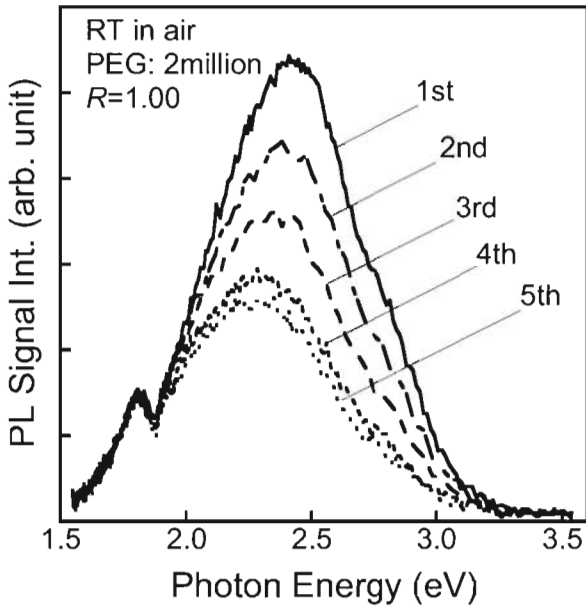


図2 PL スペクトルの測定回数による変化

そこで、より詳細な議論を行うために、ガウス関数によるピーク分離解析を行った結果、どの測定回数の PL スペクトルにおいても図3挿入図に示すような、A (2.25), B (2.55), および C (2.87eV) の3つの PL ピークが得られた。これらピークのエネルギー位置は、以前の我々の報告<sup>4,5)</sup>と一致しており、A ピークはアナターゼ相内の酸素空孔欠陥起因あるいは束縛励起子<sup>6)</sup>による発光ピークと同定した。一方、高エネルギー側の2つの PL ピークは、アナターゼ割合減少でピーク強度が増加したことから、ルチル相内の欠陥に関連した発光信号と結論付けている。なお、1.8eV 付近に観測される信号変化は実験装置の波長依存性に因るものであり、議論の対象としない。

図3には、PL ピーク強度の測定回数依存をプロットした。図より、前回報告でルチル相内の欠陥起因とした B ピークの減少が著しいことが分かる。アナターゼだけから成る R = 1.00 の試料において B ピークの強度減少が観測されていること、および光触媒作用はルチル相よりもアナターゼ相が顕著である<sup>7)</sup>と報告されていることから、B ピークはアナターゼ相の、とりわけ多孔質表面に起因する発光信号である可能性が高い。

図4には、測定回数を重ねることで信号減衰が安定した時点での3つの PL ピーク強度のアナターゼ割合依存性を示す。B と C ピークはアナターゼ割合増加で減少を示した一方、A ピークは増加した。この結果は、A ピークがアナターゼ相内の酸素空孔欠陥起因あるいは束縛励起子によるものという報告を支持している。B

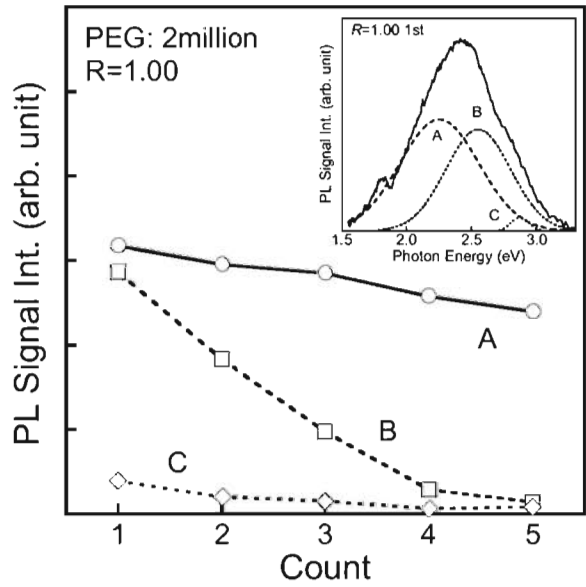


図3 R=1.00 のピーク強度の測定回数変化

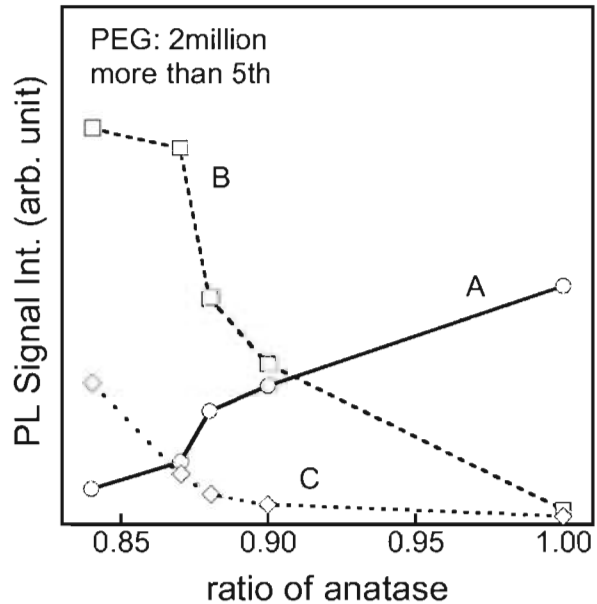


図4 信号減衰が安定した時点での3つの PL ピーク強度のアナターゼ割合依存

ピークについてはアナターゼ割合増加で減少を示したことから、前回報告で結論づけたようにルチル相内の欠陥起因信号である可能性も否定できない。しかしながら今回の解析から、そのような解釈は難しい。作成時に用いた市販の2つのチタニア粉末のうち、粒径の大きな P25 を増加させることでアナターゼ割合を減少させていることから、これがアナターゼ相の多孔質表面積を変化させているかもしれない。より詳細な解析を行う必要がある。

光触媒作用により B ピーク強度が測定のために減少

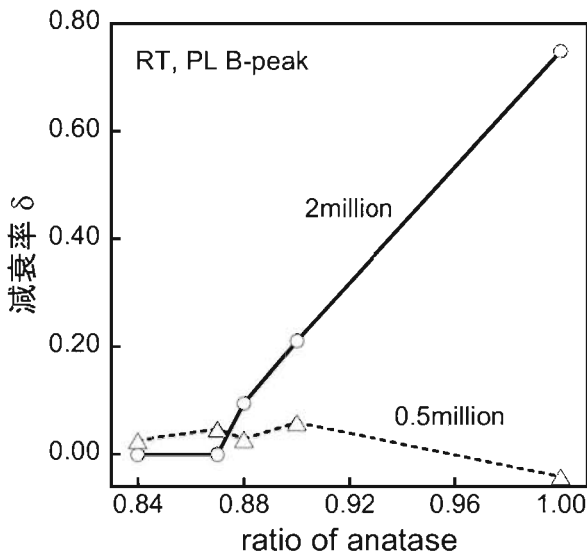


図5 B ピーク強度減衰率のアナターゼ割合依存

することから、同ピークがアナターゼ相の多孔質表面に起因する発光信号である可能性が高い。光触媒作用はアナターゼ相が顕著である<sup>1)</sup>ことから、アナターゼ割合増加に伴いB ピーク強度減衰率も増加することが期待できる。減衰率 $\delta$ は以下の式<sup>7)</sup>を用いて算出した。

$$\delta = \frac{1}{m-1} \cdot \ln \frac{a_1}{a_m} \quad (1)$$

ここで、 $m$ は測定回数、 $a_1$ は1回目のB ピーク強度、 $a_m$ は $m$ 回目のピーク強度である。 $m=5$ とした場合のPEG50万とPEG200万g/molの試料に対して算出された $\delta$ のアナターゼ割合変化を図5にプロットした。図よりPEG200万g/mol試料の方が、アナターゼ割合増加に伴う著しい $\delta$ の増加が観測された。一方、PEG50万g/mol試料では $\delta$ に大きな変化が見られず、ほぼ一定であった。つまり、PEG分子量の増加によってチタニア膜が多孔質化し、表面積が増加することで試料表面での光触媒作用が増幅された結果、PEG200万g/mol試料で著しい $\delta$ の増加が観測されたと考えられる。この多孔質化による表面積の増加は、色素吸着割合の増加に繋がり、これがPEG分子量の増加によるDSCの変換効率向上をもたらしているものと結論づけられる。

#### 4. まとめ

本研究により、2.55eVのPLピークは、前回報告で関連付けたルチル相起因の発光信号ではなく、アナターゼ相の多孔質表面に起因する発光信号である可能性が高いことが示された。大気中の測定で観測された光触媒作用によるPL強度減衰はPEG50万g/molではほとんど観測されていないことから、PEG200万g/molを用いたほうがより多孔質化し、色素吸着割合が増加することが予想される。これがPEG分子量の増加によるDSCの変換効率向上をもたらしているものと結論づけられる。今後の課題として、PEG分子量をより細かく変化させ、発光再結合過程の中で重要なパラメーターであるキャリアライフタイムの測定を行い、DSCの変換効率との関連を議論することが挙げられる。

最後に、良質なチタニア多孔質薄膜を提供して頂いた、九州工業大学大学院情報工学院の古川昌司教授ならびに院生の岩本朋久さんに深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 藤嶋昭, 橋本和仁監修: 可視光利用技術最前線.
- 2) S. Furukawa, H. Iino, T. Iwamoto, K. Kukita, S. Yamauchi: Thin Solid Films **518** (2009) 526-529.
- 3) 和田健太郎, 林田宜明, 大多英隆, 安田敬, 古川昌司: “種々の有機色素を用いた色素増感型太陽電池”, 電子情報通信学会技術報告書, ED2005-3, p.13 (2005).
- 4) 平下康貴, 岩本朋久, 境健太郎, 福山敦彦, 古川昌司, 碓哲雄: 第6回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム予稿集, pp. 214-217.
- 5) Y. Hirashita, T. Miyamoto, T. Iwamoto, K. Sakai, A. Fukuyama, T. Ikari, and S. Furukawa: Proc eedings of 19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition, p.22
- 6) K. Iijima, M. Goto, S. Enomoto, H. Kunugita, K. Ema, M. Tsukamoto, N. Ishikawa, and H. Sakama: J. Lumin. **128**, 911-913 (2008).
- 7) 鈴木浩平著: “機械工学基礎コース 振動の工学”(2004) p.36.