

色素増感太陽電池用酸化チタン薄膜の低温形成技術の創成

石崎 博基、横川 裕太、松本 拓也、千田 健司、山本 瑛

埼玉工業大学工学部情報システム学科
ishizaki@sit.ac.jp

New Low-Deposition Technology for Formation of Titanium Dioxide Films

Hiroki ISHIZAKI, Yuta YOKOKAWA, Takuya MATSUMOTO, Kenzi TIDA, Akira YAMAMOTO

Department of Information System, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology

Abstract

TiO₂ films were electrodeposited on conductive substrate (NESA glass, Approximately 30Ω/□, Asahi glass Co. Ltd.) from the titanium potassium oxalate dehydrate aqueous solution containing hydroxylamine adjusted pH 9 with KOH aq. at 333k. The peak corresponded to Ti³⁺ ion into these TiO₂ film was not observed by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Thus, this method without heat treatment gave the growth of polycrystalline TiO₂ film.

Key Words: Titanium dioxide, photo catalysis

1. 序論

近年、酸化チタンは、その強誘電性、光触媒および光学特性に優れ、光触媒⁽¹⁾、化学センサー⁽²⁾、強誘電デバイス⁽³⁾、光電デバイスや太陽電池^(4,5)などの多くデバイスに応用される。特に、光触媒、化学センサーおよび光電子デバイスなどの光触媒特性を応用するデバイスの性能向上には、光触媒特性の向上が必要不可欠である。現在までに多くの科学者によって、酸化チタン薄膜の光触媒特性が酸化チタンの結晶性、結晶粒子サイズおよび表面形態に依存し、酸化チタン薄膜を用いた色素増感型太陽電池においては、酸化チタン膜の結晶性および結晶粒子サイズによって変換効率が向上することが報告されている。

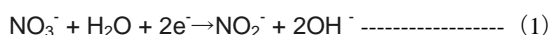
現在、酸化チタン膜は、ゾル-ゲル法、RFマグネトロンスパッタリング法、MOCVD法、PLD法、分子線エピタキシーなどの製膜技術によって作成されている。しかしながら、これらの方法では、1) 成膜

温度が300℃以上であり、酸化チタン膜中の酸素欠損が容易に形成されること2) 100℃以下の融点を有する基板上に作製できないなどの多くの問題を有している。

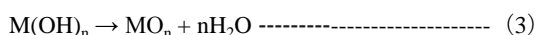
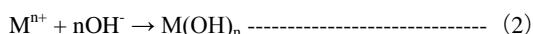
一方、電気化学的堆積法では、(1) 比較的均一な膜が100℃以下の融点を有する基板上に得ることができる、(2) 膜厚及び表面形態は、電気化学的パラメータによって制御することができる、(3) 安価な製膜装置であることおよび(4) 環境負荷が小さいことなどの多くの利点を有し、低コストで大面積基板上に作製できる製膜技術として注目されている。

最近、電気化学的手法によってTi-O前駆体膜を導電性基板上に製膜し、熱処理することによって結晶性に優れた酸化チタン薄膜を作製することに成功しているが、この製膜技術では、低融点材料上に製膜することが困難である。現在までに結晶性に優れた酸化チタン膜は、熱処理なしで電気化学的手法によって基板上に得られていない。

現在に石崎らは、硝酸金属塩水溶液から熱処理なし電気化学的手法によって導電性基板上に酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化鉄薄膜などの金属酸化物膜の作製について報告してきた。現在までに報告してきた製膜法では、高結晶酸化物の生成に $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ 還元反応が重要な役割を果たしていることがわかっている^(6,7)。



一般的金属酸化物薄膜の生成反応は、導電性基板付近での反応式 1 による OH^- 濃度の増加に伴う pH の上昇により金属水酸化物を生成し、その後、脱水反応によって高結晶金属酸化物薄膜が反応式 3 のように形成される。



上記と同様な方法で酸化チタン薄膜を作製すると、電解液中で沈殿物を形成するとともに非結晶水酸化チタン薄膜を導電性基板上に形成することが分かっている。そこで熱処理工程のない電気化学的手法によって導電性基板上に高い結晶性を有する酸化チタン膜を成長させるために、酸化チタンの構造に近い TiO^{2+} イオンを電解液中に安定に存在させる必要がある。そこで電解液に TiO^{2+} イオンと錯体を安定に形成するシュウ酸を用いてシュウ酸チタンイオンを形成させ、2 以上の pH で沈殿を起こさない水溶液を作製した。さらに $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ 還元反応による OH^- イオン形成濃度より多くの OH^- イオン形成濃度を還元反応によって生成するヒドロキシルアミンを硝酸イオ

ンの代わり用いることとし、熱処理工程のない高速反応を起こす電気化学的堆積法を提案する。本発表では、熱処理なし新規低温電気化学的堆積法によってヒドロキシルアミンおよびシュウ酸チタンイオンを含有する水溶液から導電性基板 (NESA ガラス) 上に高結晶性酸化チタン膜の作製について詳細な結果を報告する。

2. 実験内容

〈2・1〉 酸化チタン薄膜の作製

酸化チタンのチタン供給源をシュウ酸チタン(和光純薬工業製、特級)とし、酸化チタンの酸素供給源としてヒドロキシルアミン(和光純薬工業製、特級)を用いた。また $18.2\text{M}\Omega\text{cm}$ の超純水にそれらの特級試薬を溶解し、電解液を作製した。この時の電解液 pH は、水酸化カリウム水溶液を用いて pH9 に調整した。また電気化学的反応法で用いた製膜装置を fig.1 に示す。この製膜装置を用いてポテンションガルバナスタット電源で定電位電解を行い、酸化チタン薄膜を作製した。この製膜装置は、対電極(陽極側)、参照電極、作用電極(陰極側、基板)から構成されている。この対電極(陽極側)に Pt/Ti 板(田中貴金属社製、99.9%)を、参照電極に Ag/AgCl 参照電極(東亜 DKK 社製、HS205C 比較電極)を用いて、また作用電極(陰極側)に導電性基板(旭硝子社製 FTO ガラス)を用いた。導電性基板上に酸化チタン薄膜を製膜させる前に、この導電性ガラス基板をアセトン洗浄後、 0.5mol/L NaOH 水溶液中で $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で陽極電解を行い、導電性ガラス基板の電解液に対する濡れ性を向上させ、製膜後の酸化チタン薄膜の密着性を向上させた。

〈2・2〉 酸化チタン薄膜の X 線回折測定、組織観察および組成分析

酸化チタン薄膜の結晶構造評価には、理学社製、RINT 2000 を用い、モノクロメーターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線(管電圧 45kV,管電流 40mA)による粉末回折法を用いて評価を行った。また結晶構造は、リートベルド解析法を用いて同定した。また表面観察、断面観察および酸化チタン薄膜の組成分析には、走査型電子顕微鏡(N-SEMEDX、日立 S2200)を用いて評価した。また酸化チタン薄膜の Ti2p および O1s の

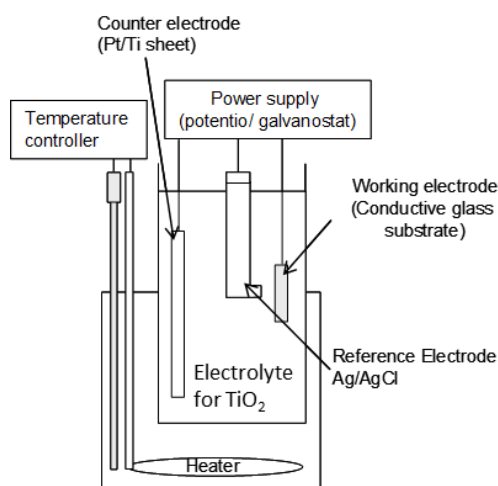


Fig.1 The Schematic view of the electrolysis

結合状態を X 線光電子分光法(XPS、島津社製モデル 830)を用いて評価した。

〈2・3〉 酸化チタン薄膜の光学特性

酸化チタン薄膜の光学特性は、分光光度計 (UV-VIS-NIR,島津社製、MPC3100)を用いて 200nm から 800nm までの波長範囲で光学特性の測定を行い、酸化チタン薄膜の光学的バンドギャップエネルギーを求め、評価を行った。

〈2・4〉 酸化チタン薄膜の光触媒特性

酸化チタン薄膜の光触媒活性の測定には、アセトアルデヒド (CH_3CHO) を充填した容器に酸化チタン薄膜を置き、光を照射し、 CH_3CHO の分解濃度を照射時間経過とともに測定を行った。光触媒特性評価の詳細条件を示す。508 ppm 標準 CH_3CHO ガス ($\text{CH}_3\text{CHO} / \text{N}_2$) を反応チャンバー (3.3 L) に導入し、初期濃度は、ドライ空気で $205 \pm 10\text{ppm}$ の範囲内に希釈した。暗状態で CH_3CHO の吸着平衡に至るまで保持した。また吸着平衡後、300 W Xe ランプ (ワコム、モデル XDS-301S) を用いて酸化チタン薄膜に光を照射し、 CH_3CHO の分解濃度をガスクロマトグラフィー [島津社製 GC-9A; f.i.d.カラム島津 SHINCARBONA (3mm ϕ の $\times 3$ メートル)] に測定を行った。

3. 考察および結果

〈3・1〉酸化チタン薄膜の結晶構造および化学結合状態

Fig.1 は、それぞれ、-1.0V、-1.2V と-1.3V の陰極電位で得られた酸化チタン膜の XPS スペクトルを示します陰極電位によらず、炭素 1s のピークは、284.5eV 付近で観察された。このピークは、ヒドロカーボンの C1s によるものであることを誌際している。またすべての酸化チタン膜の XPS スペクトルは、1 分間、Ar ガスによるスパッタリングによって、表面汚染物質を除去した後に得られた。スパッタリング処理後、これらの炭素 1s のピークは、観測されなかった。このことから作製した薄膜中に炭素化合物は、ほぼ存在しないことが理解できる。Fig.2 より 459eV および 880eV 付近で観察されたピークは、それぞれ、酸化チタンの $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 軌道と Ti_{LMM} オージェスペクトルであると考えられる。酸化チタンの O_{1s}

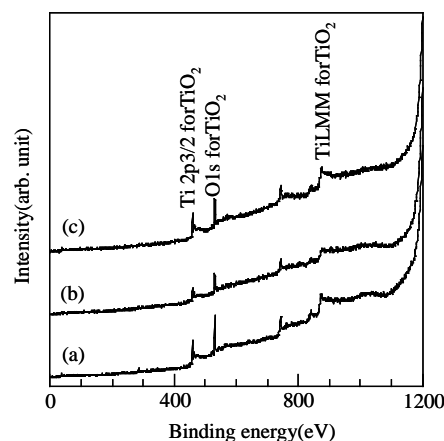


Fig.2 The XPS spectra of titanium oxide films obtained at cathodic potential of (a)-1.0V, (b)-1.2V and (c)-1.3V, respectively.

軌道および O_{KLL} によるピークは、530eV および 780eV 付近でそれぞれ、観察した。酸化チタン薄膜の以外の化合物によるピークは、観察されてなかった。またこれらの酸化チタン膜の結晶構造特性は、45kV 及び 40mA で $\text{Cu } k\alpha$ 線を用いた X 線回折測定により評価しました。陰極電位によらず、すべての回折線は、FTO ガラス基板およびアナターゼ構造を有する酸化チタンによるものであることが分かった。また他のチタン化合物に起因する回折線が観測できなかった。このことから作製した薄膜は、すべて酸化チタンであることが理解できる。

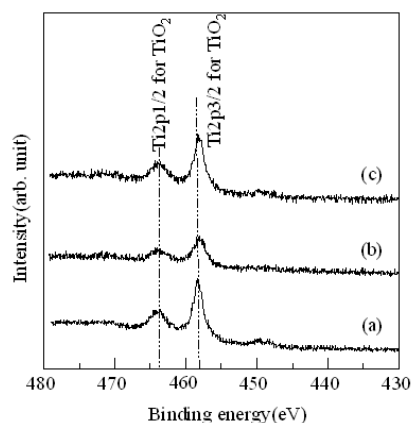


Fig.3 Ti 2p XPS spectra of titanium dioxide film electrochemically obtained at cathodic potential of (a)-1.0V, (b)-1.2V and (c)-1.3V, respectively.

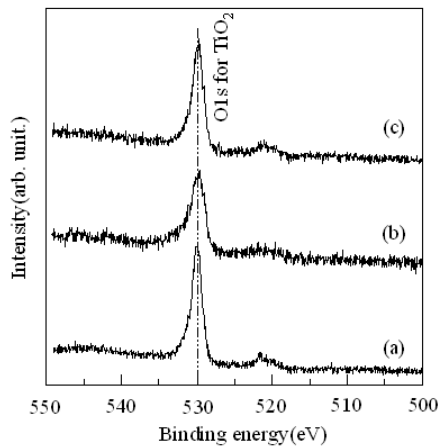


Fig.4 The effect of cathodic potential on O1s XPS spectra of titanium dioxide film electrochemically obtained at cathodic potential of (a)-1.0V, (b)-1.2V and (c)-1.3V, respectively.

Fig.3は、60℃に保持したヒドロキシルアミンおよびシュウ酸チタンカリウムを含有する水溶液から作製した酸化チタン薄膜の Ti 2p 軌道の XPS スペクトルを示す。陰極電位によらず、465.0eV 付近のピークは、酸化チタンの Ti_{2p1/2} によるものであり、また 459.3eV 付近で観察されたピークは、酸化チタンの Ti_{2p3/2} によるものであると考えられる。酸化チタンのアナターゼ結晶構造は、酸化チタンの状態図より 400℃以上の温度が必要であり、低温形成が難しく、ほとんどがルチル結晶構造を有するものとなることが知られている。以上の結果から本方法の電気化学的堆積法では、TiO²⁺イオン錯体および電極近傍でヒドロキシルアミンの還元反応による OH⁻イオンの急増に伴い、酸化チタン薄膜の形成反応が非平衡反応となり、アナターゼ結晶構造を有する酸化チタン薄膜が導電性基板上に形成できたと考えられる。Fig.4は、酸化チタン膜の O1s 軌道の XPS スペクトルを示す。陰極電位によらず、530eV 付近で観察されたピークは、酸化チタンの O1s 軌道に寄与するものであ

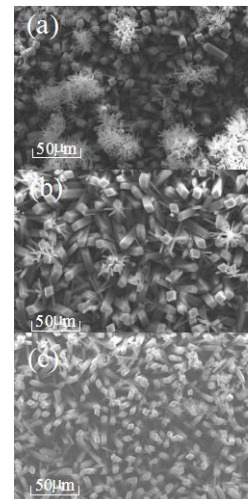


Fig.5 The surface morphology of 50μm-thick TiO₂ films (a) Cathodic potential of -1.3V, (b)-1.2V and (c)-1.3V

ることが分かった。陰極電位によらず、水酸化チタンの O1s スペクトルによるピークは、観察されなかった。

以上のことから著者らは、酸化チタン膜の形成反応を下記のように提案する。

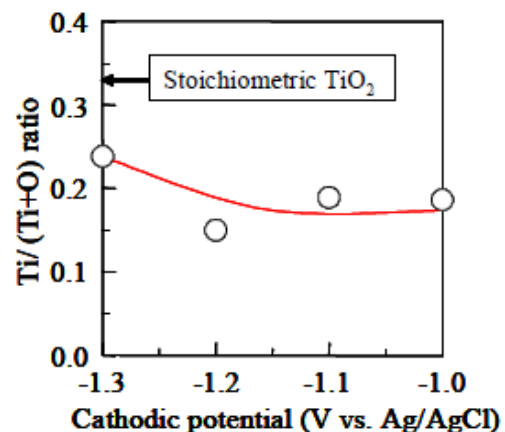
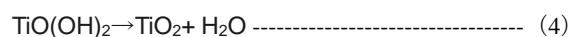
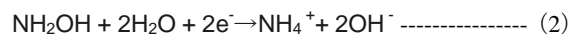
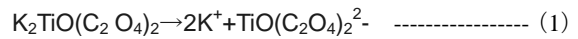


Fig.6 The effect of cathodic potential on Ti/(Ti+O) ratio of titanium dioxide films

上記の反応式よりヒドロキシルアミンの還元反応および TiO^{2+} イオン錯体の形成が、酸化チタン膜の形成において重要な役割を果たしている。また反応式 (2) よりヒドロキシルアミンの還元反応は、陰極電位に強く依存している。このことから多結晶構造を有する酸化チタン膜は、電気化学的堆積法によって、導電性基板上に得られ、陰極電位により酸化チタン薄膜の表面形態および粒子径を制御することができることを示している。

Fig.5 に $60^{\circ}C$ に保持した $0.05mol/L$ シュウ酸チタンカリウムおよび $0.5mol/L$ ヒドロキシルアミンを含有する水溶液から電気化学的堆積法によって作製した酸化チタン薄膜の表面 SEM 写真を示す。陰極電位によらず、得られた薄膜の膜厚は、 $50\mu m$ であり、また陰極電位によらず、薄膜は、正方晶粒子の集合体であることがわかった。また陰極電位の減少に伴い、粒子径が減少していることが理解できる。陰極電位によらず、酸化チタン薄膜の形成反応が大きいことから酸化チタン薄膜は、陰極電位によらず、ポーラス状になっており、表面積の増大に伴い、光触媒特性に優れていることを示唆している。

fig.6 に陰極電位と $Ti/(Ti+O)$ 比との関係を示す。この図から陰極電位の増大に伴い、 $Ti/(Ti+O)$ 比が増加した。このことから陰極電解の増加に伴い、 TiO_2 薄膜の組成が化学量論組成に近づき、光触媒特性も向上したと考えられる。

〈3・2〉酸化チタン薄膜の光触媒特性

Fig.7 に (a) 陰極電位 $-1.0V$, (b) $-1.2V$, (c) $-1.3V$ で作製した酸化チタン薄膜の CH_3CHO の光分解速度を示す。この図において、時間軸のマイナスの符号は、暗状態での酸化チタン薄膜の CH_3CHO の吸収の時間である。陰極電位 $-1.0V$ で作製した酸化チタン薄膜において、 CH_3CHO 濃度は、 0.6 時間の照射時間まで減少し、照射時間 30 分で CH_3CHO 濃度が一定となった。陰極電位 $-1.2V$, $-1.3V$ で作製した酸化チタン薄膜においては、 CH_3CHO 濃度が直線的に照射時間の増加に伴って減少している。陰極電位によらず、照射時間 30 分までは、 CH_3CHO 濃度が直線的に照射時間とともに減少することがわかった。また導電性 NESA ガラス基板において光照射による CH_3CHO 濃度の減少は、見られなかった。これは、電気化学

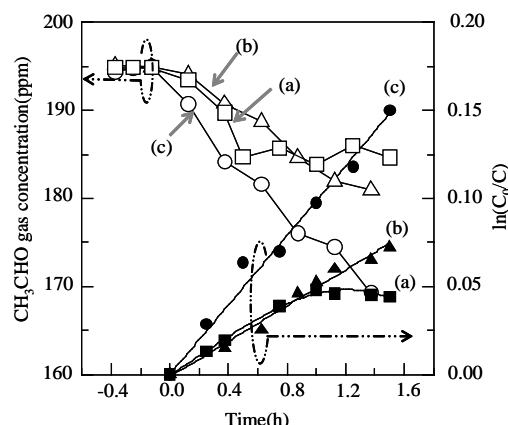


Fig.7 The photocatalytic decomposition of CH_3CHO for TiO_2 film electrochemically grown on NESA glass. (a) Cathodic potential of $-1.3V$, (b) $-1.2V$ and (c) $-1.0V$, respectively

的堆積法によって作製した酸化チタン薄膜の光触媒特性を有することを示唆している。陰極電位 $-1.3V$ で作製した酸化チタン薄膜の光触媒活性は、他の陰極電位で作製した薄膜と比較して高いものとなった。これは、fig.5 及び光学特性の結果より CH_3CHO の分解速度が酸化チタン薄膜の結晶粒径、表面形態および酸化チタン膜のバンドギャップエネルギーに依存することを示している。

光触媒特性評価のために CH_3CHO の分解速度定数 (k) は、照射時間対 $LN(C_0/C)$ のプロットにおける直線の傾きから求め、光触媒特性の数値化を行なった。 C_0 および C は、それぞれ、 $T = 0$ と $t = T$ で CH_3CHO の濃度を示す。陰極電位 $-1.0V$ で作製した酸化チタン薄膜において、 0.6 時間以下での照射時 CH_3CHO 分解濃度と時間の関係が直線性を有することが理解できる。また陰極電位 $-1.2V$ で、 CH_3CHO 分解濃度と時間の関係が比例関係になるのが 1.2 時間以下である。また陰極電位 $-1.3V$ で、 CH_3CHO 分解濃度と時間の関係が比例関係になるのが 1.5 時間以下であった。 CH_3CHO 分解速度定数 (k) はそれぞれ $-1.3V$, $-1.2V$ と $-1.0V$ の陰極電位のため $0.0929h^{-1}$, $0.0536h^{-1}$ と $0.0501h^{-1}$ であった。これらの分解速度定数 (k) は、陰極電位の増加とともに増加することが理解できる。fig.5 および fig.7 より、 CH_3CHO 分解速度定数は、酸化チタン膜の結晶粒径並びに表面

形態に依存すると考えられる。これは、表面形態及び酸化チタン膜の結晶粒径が高い光触媒活性を有する酸化チタン膜の作製するために重要な役割を果たすことを示している。

4. 結論

60°Cに保持した 0.05mol/L シュウ酸チタンカリウムシュウ酸、0.5mol/L ヒドロキシルアミンを含有する水溶液から熱処理のない電気化学的堆積法によって導電性基板上に多結晶酸化チタン薄膜の作製に成功した。

陰極電位に関係なく、これらの酸化チタン薄膜は、正方晶粒の集合体であり、表面積の大きいものとなった。またこれらの酸化チタン膜の光触媒活性は、陰極電位の増加に伴って増加が見られ、このことから色素増感太陽電池用酸化チタン層として十分な光触媒特性を有することが考えられる。

以上の製膜技術によって色素増感太陽電池の低コスト化を実現するものと考えられる。

参考文献

- [1] T. Deguchi, K. Imai, H. Matsui, M. Iwasaki, H. Tada and S. Ito, *J. Material Science*, **36**, 4723 (2001)
- [2] E. Traversa, M. L. D. Vona and S. Licoccia, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **22**, 167 (2001)
- [3] P. Lobl, M. Huppertz and D. Mergel, *Thin Solid Films*, **251**, 72 (1994)
- [4] H. Sankur and W. Gunning, *J. Appl. Phys.*, **66**, 4747 (1989)
- [5] M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001)
- [6] H. Ishizaki, M. Izaki and T. Ito., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C540 (2001)
- [7] M. Izaki and T. Omi, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L53 (1996)