

エクステンディッド・アブストラクト

光電子分光による色素増感太陽電池用酸化物表面の研究と 光電子回折・ホログラフィによる分析事例

*下村 勝, 近藤 篤義, 遠藤 頼夢

静岡大学大学院総合科学技術研究科, 432-8561 浜松市中区城北3-5-1

*shimomura.masaru@shizuoka.ac.jp

(2018年7月30日受理; 2018年10月25日掲載決定)

Study on metal oxide surfaces for dye-sensitized solar cells by photoelectron spectroscopy and analyses using photoelectron diffraction and holography

*Masaru Shimomura, Atsuyoshi Kondo and Raimu Endo

Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University,

3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561 Japan

*shimomura.masaru@shizuoka.ac.jp

(Received: July 30, 2018; Accepted: October 25, 2018)

1. 緒言

酸化チタンを始めとする酸化物固体のナノ構造は、光触媒、色素増感太陽電池、コーティング剤、生体適合材料など、様々な分野で技術応用されているにもかかわらず、原子レベルでの構造、及びその電子状態等の表面物性はまだ完全に理解されていない。特にナノ構造を構成する微結晶に関しては、平面部分は限られており、単結晶の清浄表面とは大きく異なる物性を有している場合がある。本稿においては、色素増感太陽電池への応用を目指した TiO_2 光電極の表面の X 線光電子分光 (XPS) による分析結果について紹介する。

色素増感太陽電池では、色素分子内で光励起した電子が TiO_2 の伝導帯を經由して導電性基板に捕集される。色素増感太陽電池用の TiO_2 光電極は、有効面積を増加させるため、ナノ微粒子を用いた多孔質焼結体が一般的に用いられる。我々は、多孔質焼結体の薄膜を作製するために、 TiO_2 ゼルによるスプレー法を用いている。ここで、 TiO_2 ゼル中に、硫黄

を含んだ有機化合物塩であるピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム塩 (PDTCA) を微量混合させると、焼結後の酸化物表面に微量の硫黄が残留する。この硫黄処理によって、 TiO_2 表面の物性がどのように変化し、太陽電池としての変換効率にどのような影響を与えるかを XPS により調査した。

また、 TiO_2 光電極内部の電子輸送効率を向上させるため、1次元構造を有する光電極の作製が試みられている。その中に、 ZnO ナノロッドを鋳型として形成された TiO_2 ナノチューブアレイがある[1]。本研究では、 TiO_2 ナノチューブの表面組成について XPS により分析し、薄い亜鉛酸化物層が、太陽電池の電流電圧特性に極めて大きな影響を与えることを見出した。

最後に、我々の研究グループでは、光電子回折、光電子ホログラフィを用いて、表面の原子スケールでの分析を行っている。本稿では、その一例を紹介する。

2. 色素増感太陽電池用 TiO₂ 光電極の硫黄処理

色素増感太陽電池用 TiO₂ 光電極の作製プロセスとして、我々は微粒子をスプレーによって フッ素ドープ酸化スズ (FTO) 基板の上に噴霧し、堆積させるスプレー熱分解法を用いている。スプレーを行う場合に、酸化チタンゾル内に含硫黄有機分子 PDTCA を混合し、堆積後に空气中で焼成すると酸化チタン表面に硫黄が残留する。Fig. 1 に、PDTCA を含有させて作製した光電極の Ti 2p と S 2p の内殻準位スペクトルを示す。主成分であるバルク TiO₂ に対応する Ti 2p_{3/2} の結合エネルギーは 458.8 eV であり、文献値 [2] とよく一致する。カーブフィッティングの結果、硫黄吸着に起因する 459.5 eV に表面成分と考えられるピークが存在している。一方、S 2p スペクトルは単一成分であり、169.7 eV にピークトップを持つ。単体硫黄、CuS、CuSO₄ の S 2p 結合エネルギーはそれぞれ、164.0、162.0、169.3 eV [2] であることを考慮すると、表面に存在する硫黄は、同じ 6 族の酸素を置き換えてチタンと結合するのではなく、酸素と結合して硫酸イオンに類似する 6 価の化学状態になることが判明した。一般的には、表面に露出した 5 配位チタンに対して、色素のカルボキシル基が吸着すると考えられている [3]。このような化学状態の硫黄サイトが存在すると、表面チタンの電荷が正に傾くことが予想され、結果として色素の吸着量が増加すると考えられる。我々は色素として N719 色素を用いており、色素分子内には Ru 原子 1 個が存在するため、電子プローブマイクロアナリシス (EPMA) によって Ti/Ru 強度比から色素量を定量した。この結果、変換効率の増加とこの色素量の増加がよく対応していることが判明した。

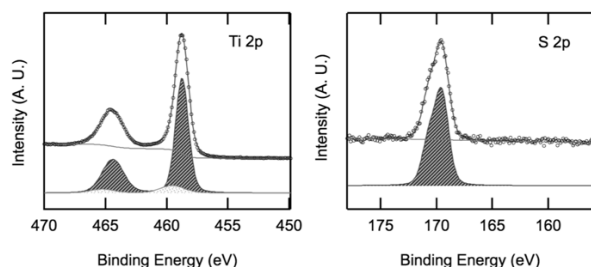


Fig. 1 Core-level spectra of Ti 2p and S 2p for the TiO₂ electrode prepared by using the TiO₂ sol with PDTCA.

3. 色素増感太陽電池用 TiO₂ ナノチューブ光電極の特性

TiO₂ ナノチューブの作製プロセスでは、以下の化学反応のように、ZnO ナノロッド形成後、酸によって ZnO の溶解とナノロッドの外側にアナターゼ型の TiO₂ の堆積を同時に行う手法が知られている [1].



この化学反応を利用した、ナノチューブ成長の模式図、ナノチューブ層を上方から観察した SEM 像、切り出したナノチューブの TEM 像を Fig. 2 に示す。我々は、この反応プロセス中に TiO₂ 表面に残留する亜鉛 Zn が太陽電池としての電流電圧特性 (I-V 特性) に極めて大きな影響を及ぼすことを見出した [4]。成長反応時の溶媒量を 10ml, 30ml, 60ml と変化させ作製した TiO₂ ナノチューブについて、XPS スペクトルから得られた元素比を Table 1 に示す。溶媒量を変化させることで反応中の Zn 濃度が変化し、Zn の表面残留量を変化させることができる。XPS から得られた元素比を見ると TiO₂ ナノチューブに残留する Zn の量が、溶媒量によって数 atomic % の範囲で変化していることが分かる。また、X 線回折による解析では、ZnO としてのピークは観察されず、ZnO 結晶サイズが数ナノメートル以下であるか、あるいはアモルファス状であることが予想される。実際、Zn 量の少ない試料について Ar ガスクラスタイオン銃を用いて 5kV, Ar₁₀₀₀⁺ の条件で数 10 分以上ス

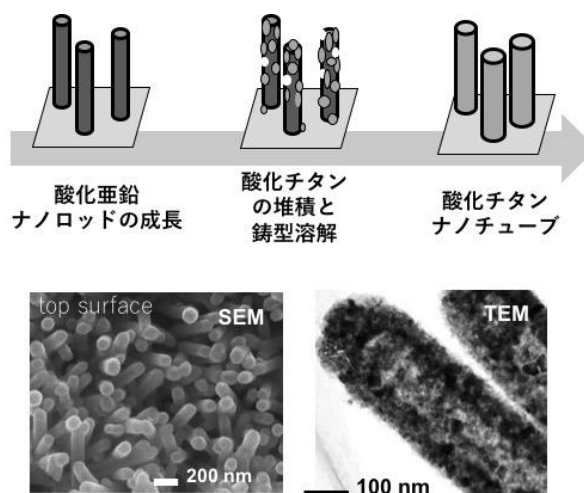
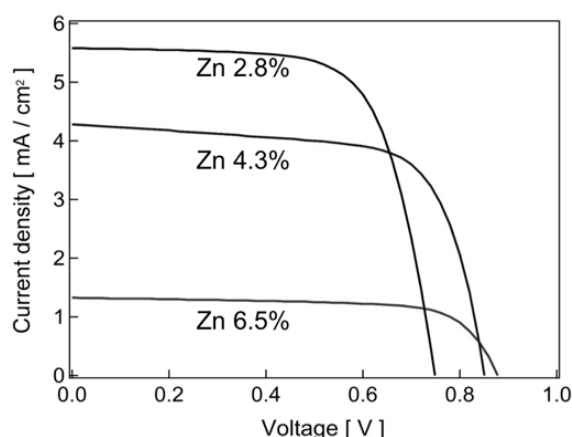


Fig. 2 (Top) Schematic of growth of the TiO₂ nanotubes (Bottom) SEM and TEM images of the TiO₂ nanotube.

Table 1 Atomic concentration of the TiO₂ nanotube array grown on the FTO substrate estimated from the XPS data.

samples	Atomic concentration [%]				
	Ti	Zn	O	C	Sn
10ml	19.7	5.7	60.3	13.4	0.8
30ml	19.9	4.4	60.6	13.6	1.6
60ml	21.3	2.5	60.6	13.7	1.9

**Fig. 3.** I-V characteristic curve of the dye-sensitized solar cells with the TiO₂ nanotubes [4].

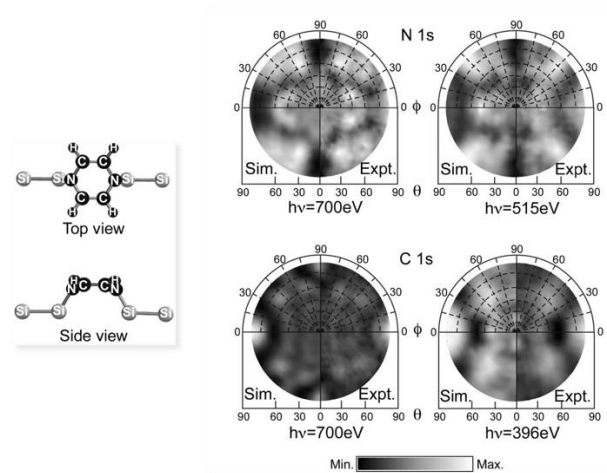
パッタすると、Zn はほぼ検出されなくなり、Zn が表面にのみ偏在していることが確認された。

この表面に偏在する Zn の量と、太陽電池の電流電圧特性との関係を Fig. 3 に示す。太陽電池の構造としては、対向電極には白金を、電解液には I⁻/I₃⁻ を、色素には Ru 系の N719 を使用した。図から Zn の残留量が多いほど、高電圧低電流の特性を有することが分かる。興味深いことに、Zn が 5.7% 程度残留する試料では、開放電圧が色素増感太陽電池の理論値近くまで上昇している。(飽和カロメル電極 (SCE) を基準に、TiO₂ の伝導帯下端が約 0.7 V, I⁻/I₃⁻ 電解液の酸化還元準位が +0.2 V であるため、トータルでおよそ 0.9 V と見積もられる。) TiO₂ に比べて ZnO の方が SCE と伝導帯下端との差が大きいため、Zn の量が増えるほど開放電圧が上昇することが予想されるが、それでも ZnO 結晶が形成されていない状況で、理論値に匹敵する開放電圧が得られている点は注目すべきである。一般的な微粒子を用いた多孔質 TiO₂ 電極の方が、現時点ではトータルの変換効率は高いが、このナノチューブの電極は厚さが 3 ミクロン程度しかなく、電力発生密度は高い。また本研究で示したように、表面制御によっ

て電流電圧特性は大きく変化する。このように TiO₂ ナノチューブを用いた色素増感太陽電池は改良の余地が多く残されていることが分かる。

4. 光電子回折, 光電子ホログラフィによる表面構造解析

本稿の最後に、XPS の応用として、光電子回折 (Photoelectron Diffraction: PED) [5] 及び光電子ホログラフィ (Photoelectron Holography: PEH)[6]による研究を紹介する。PED と PEH では、基本的に XPS と同様に、X 線励起光源と電子エネルギー検出器を組み合わせた装置を用いる。ただし、角度方向の強度マップを取得するため、光電子の検出角度を数度以下に限定した上で検出角の関数として光電子強度をマッピングするか、あるいは 2 次元角度分解光電子分析器を利用する。光電子が放出される際に、光電子波は周辺原子によって散乱される成分を含むため、波の重ね合わせによる空間的な強度振動が生じる。この強度振動を角度分解電子分光器によって求めることで、光電子放出原子周辺の原子配列を求める手法が PED である。ここで、低速電子回折 (LEED) や反射高速電子回折 (RHEED) と比べて、PED の可干渉性が原理的に異なっていることに注意する必要がある。LEED や RHEED では入射電子の波動関数の広がりによって、結晶の周期性がパターンに影響を与える。例えば、表面構造の周期性に乱れがある場合には、回折パターンが不鮮明になる、あるいは全く観察されないことがある。しかし PED では、

**Fig. 4** N 1s and C 1s PED patterns of the pyrazine (C₄H₄N₂) adsorbed Si(001) surface and the chemisorption structural model used in the simulation [7].

1 個の原子から放出された光電子が球面波の波源であるため、回折現象は必ず生じる。つまり、検出元素の複数の原子が離れて存在しているなど周期性を持たなくても、全く問題ないのである。この意味で、PED は局所構造解析であると言える。ただし実験的には、試料の方向を固定する必要があるため、光電子の検出範囲は単結晶であることが求められるという制限がある。

PED の例として、Si(001)-2×1 表面にピラジン ($C_4H_4N_2$) という分子を吸着させた研究結果[7]を紹介する。Fig. 4 に分子が単層吸着した場合の N 1s と C 1s PED パターンとシミュレーションに用いた構造モデルを示す。表面に吸着したピラジンはシリコンダイマー列の間に入り、シリコンと結合することが走査トンネル顕微鏡 (STM) の結果から予想された。しかし STM では分子は 1 個の輝点として観察されるため、分子と基板との結合構造を明らかにするため、N 1s と C 1s の PED の計測を行った。励起光には 700, 515, 396 eV のシンクロトロン放射光 (KEK-PF) を使用した。検出器には静電半球型アナライザ (VG, CLAM4) の検出器先端に角度制限コリメータを取り付けたものを使用した。取り込み角は $\pm 4^\circ$ である。各 PED パターンの右半分が実験、左半分がシミュレーションであり、実験とシミュレーションは大変良く一致していることがわかる。このように、PED を用いれば、元素を指定して、その周辺の原子配置を詳しく調べることができ、精密な構造解析が可能である。

PEH は光電子強度マップから、特定の構造モデルを経由せずに表面構造中の原子位置を導き出す手法である。Fig. 4 で示したピラジン吸着表面の PED 実験パターンを用いて得られた、N と C 周辺の PEH による立体原子イメージを Fig. 5 に示す。像再生には SPEA-MEM 法[8]を用いた。N 1s から求めた立体原子イメージの $Z = 0.05$ nm 上方の X-Y 強度マップには、中心点 (エミッタ原子) の上下斜め方向 (図中点線の方向) に強いスポットが見られる。これは Fig. 5 の構造モデル中の点線でも示されているように、吸着分子における N 原子に隣接する炭素の原子位置とよく対応している。一方、C 1s から求めた同一平面の X-Y 強度マップは水平方向に強い輝点が見られる。これは最表面において、吸着分子内に炭素-炭素の 2 重結合が存在しており、隣接するもう一方の炭素原子が再生されているものと考えられる。

以上のように PEH は原子の異なる化学的環境による構造を解明することが可能であり、ドーパント

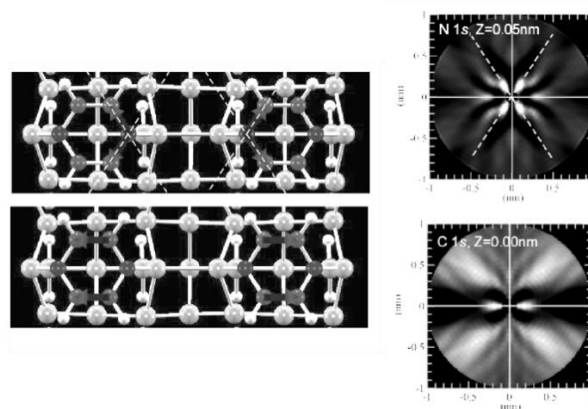


Fig. 5 (Left) The pyrazine-adsorbed Si(001) models. The N-C and C-C bond directions are indicated by arrows. (right) PEH images obtained from the N 1s and C 1s PED patterns.

や触媒の活性サイトを狙い撃ちしたサブ nm の原子構造と電子状態解析法として活用されている。

5. 参考文献

- [1] J. H. Lee, I. C. Leu, M. C. Hsu, Y. W. Chung, and M. H. Hon, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13056 (2005).
- [2] J. F. Moulder, W. F. Stickle, and P. E. Sobol, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification & Interpretation of XPS Data", Perkin-Elmer, Physical Electronics Division (1993).
- [3] E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1283 (2004).
- [4] R. Endo, H. D. Siriwardena, A. Kondo, C. Yamamoto, and M. Shimomura, *Appl. Surf. Sci.* **439**, 954 (2018).
- [5] 「新改訂 表面科学の基礎と応用」 p.p. 672, 日本表面科学会編, エヌティーエス (2004).
- [6] J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1356 (1988).
- [7] M. Shimomura, D. Ichikawa, Y. Fukuda, T. Abukawa, T. Aoyama, and S. Kono, *Phys. Rev. B* **72**, 033303 (2005).
- [8] T. Matsushita, F. Z. Guo, M. Suzuki, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, *Phys. Rev. B* **78**, 144111 (2008).

査読コメント, 質疑応答

と思います。

査読者 1 眞田 則明 (アルバック・ファイ)

[著者]

検出器と取り込み角について追記しました。

表面分析研究会で講演された講演内容の記録であり, XPS を利用した最新の研究を多岐にわたって紹介しており, JSA 誌に是非掲載したいと考えます。

[査読者 1-1]

緒言 5 行目, 「理解が後追いになっている」の意図が不明確です。TiO₂ および有機物吸着 TiO₂ 表面の“原子レベル”での表面構造の研究は, 実際には数多くなされていると思われまので, 「後追いになっている」と判断された観点を明らかにしていただけますでしょうか。

[著者]

TiO₂ における原子レベルの表面構造解析は単結晶表面の場合がほとんどであり, 微結晶やポーラス構造を有する応用により近い TiO₂ 表面の理解という意味で, 後追いになっているという表現をしました。この状況を誤解なく伝えるために本文中に下記内容を記載しました。

「原子レベルでの構造, 及びその電子状態等の表面物性はまだ完全に理解されていない。特にナノ構造を構成する微結晶に関しては, 平面部分は限られており, 単結晶の清浄表面とは大きく異なる物性を有している場合がある。」

[査読者 1-2]

緒言 16 行目, 分散媒があるということは, 分散質もあるのでしょうか? どういう材料をつかっているのか, 主文献を引用するか, 簡単に記述していただけますでしょうか。

[著者]

分散媒として表記したものはスプレー用の TiO₂ ゴルの分散媒 (主としてエタノール) のことですので, 誤解を避けるため, TiO₂ ゴル中に試薬を混合させるという表現に変更しました。

[査読者 1-3]

4 節, PED の測定条件 (およびシミュレーション) で用いた, 取り込み立体角を記していただけますでしょうか。JSA の読者は市販装置を使っているユーザーが多いので, 分析のイメージを掴む参考になる