

異種酸化物ナノ粒子との多層膜による色素増感電池半導体電極の電子輸送特性

大後戸秀俊*, 中村裕之, 小畑賢次, 山根大和, 松嶋茂憲, 山田憲二

Electron Transfer Characteristics of Dye Sensitized Solar Cell with multi oxides mixed film structure

Hidetoshi OSEDO, Hiroyuki NAKAMURA, Kenji OBATA, Hirokaku YAMANE, Shigenori MATSUSHIMA,
and Kenji YAMADA

abstract

Dye sensitized solar cells (DSC) are most expected to be one of the next generation solar cells. But, these photo-electric efficiency is not achieved the theoretically expected value yet. This study aims at investigating the electron transfer process of the DSC and developed higher photovoltaic efficient DSC with multi oxides layered film. In this report, mixed oxides DSC's photovoltaic efficiency and electron transfer character is investigated with ZrO_2 , SnO_2 , ZnO mixed DSC.

Key words: Electron Transfer Characteristics, Dye Sensitized Solar Cell, multi oxides mixed film

1. 緒言

1.1 はじめに

現在, 地球温暖化や大量エネルギー消費による石油, 石炭, 天然ガスなどの資源エネルギーの枯渇が問題になっている. それらを解決するために新たなエネルギーの開発が進められ, 中でも化石燃料と異なり半永久的でクリーンなエネルギーある太陽エネルギーが注目されている. 太陽光は $1m^2$ 当たり約 $1kW$ のエネルギーを地球上に降りそそいでおり, 例えば約 $1.3 \times 10^6 km^2$ のゴビ砂漠に降りそそぐ太陽光すべてを利用できれば, 現在地球上で人間が使っているエネルギーの全てをまかなうことができるほど膨大である. このため太陽エネルギーの利用が急速に進められている. この中でも太陽電池では, 現在主流のシリコン型太陽電池に続く次世代太陽電池の実用化に向けて, 色素増感型太陽電池の開発が盛んである.

色素増感型太陽電池は 1980 年代にスイスのローザンヌ大学のグレッツェル氏が発表したもので, 基本構造は TiO_2 をはじめとする酸化物半導体の多孔性膜に可視光応答の色素を吸着させた電極, ヨウ素レドックス対を含

*物質化学工学専攻 2 年

んだピリジン系の電解質溶液, 白金の対極電極から成る. 特徴として大掛かりな設備が必要ないため製造コストが低い, 理論変換効率が高い, フレキシブルであることなどある¹⁾.

しかし, 実際の変換効率はまだ低く, 製造コストの削減や長寿命など多くの改善が必要とされ世界中で多種多様なプロセスで性能向上の研究開発がされている.

本研究ではこれまで実施してきた TiO_2 に異種金属をドーブし結晶構造を改質する方法でなく, TiO_2 に異種金属酸化物の付加を行い, 電子輸送過程の改善, 開放短電圧の向上を目的として検討を行った.

1.2 色素増感型太陽電池の基本構造原理¹⁾

図 1 に色素増感型太陽電池の作動原理を示す.

ガラス基板を透過した太陽光により TiO_2 表面の色素の電子が励起される. 励起された電子は TiO_2 の伝導帯, 導電性ガラスを経由して対極に導かれる. 電子を失った色素は電解質溶液中のヨウ化物イオンから電子を受け取り基底状態に戻る. ヨウ化物イオンは酸化され三ヨウ化物イオンとなるが, 対極からの電子を受け取り, 還元されて再びヨウ化物イオンとなる. これを繰り返すこと

で電流が流れる。

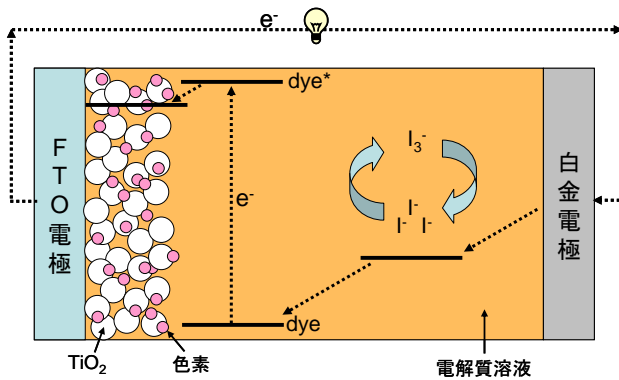


図1 色素増感型太陽電池作動原理

2. 実験

2.1 試料

- ・TiO₂粉末
P25(日本アエロジル社) TiO₂粉末を使用した。
- ・Zr板
厚さ0.20mmのZr板((株)ニラコ製)を使用した。
- ・ZnO粉末
粒子径0.02μmのZnO粉末(和光純薬工業株式会社)を使用した。
- ・SnO₂粉末
SnO₂粉末(和光純薬工業株式会社)を使用した。
- ・伝導性ガラス基板
表面が厚さ400nmのFTO(Fluorine doped Tin Oxide)膜付きの伝導性ガラス基板(日本板硝子(株)NFL3LEQ)を15mm×10mmにして使用した。
- ・対極
対極にはスパッタリング装置(アルバック九州株式会社製)を用いて作成した白金電極を使用した。これは、スパッタリングのターゲットに白金板((株)ニラコ353326, φ100, 厚さ0.10mm)を用い、伝導性ガラス基板に圧力6.50×10⁻⁶Pa, Ar 10sccm供給雰囲気中、出力200Wで3分間スパッタリングを行ったものを15mm×10mmにして使用した²⁾。
- ・電解質溶液
0.58M-t-ブチルピリジン:(CH₃)₃CC₅H₄N, 0.5M-ヨウ

化リチウム:LiI, 0.04M-ヨウ素:I アセトニトリル(CH₃CN)を溶媒として調製したものを使用した。

- ・色素溶液
Ru錯体(Solaronix社, Ruthenium535-bisTBA(N719): C₅₈H₈₆O₈N₈S₂Ru)の3×10⁻⁴M溶液を使用した。
- ・スパーサー
電極間の熱圧着フィルムとして、50μm厚の三井・デュボンポリケミカル社製のハイミラン1702(Zn)を用いた。その性質は、軟化温度61℃, 融点90℃, 密度0.95g/cm³である。

2.2 実験操作

2.2.1 色素増感型太陽電池

1M-硝酸にTiO₂:10wt%, ポリエチレングリコール(物質質量3.5M):40wt%vsTiO₂を加えペーストを作成。導電性ガラス基板表面の5mm×5mm以外の領域をメンディングテープ(3M製, 810-1-18D, 50μm厚)でマスキングし、スキージー法によりTiO₂ペーストを塗布した。メンディングテープを除去したガラス基板を電気炉に入れ、空気中において20分間で450℃まで昇温した。450℃で30分間保持した後、室温まで空冷した。この操作を3回繰り返し、3層からなるTiO₂多孔質膜を作成した。焼成したTiO₂半導体電極をRu色素溶液に48時間以上染浸させ色素の吸着を行った。色素吸着後、電極を溶液から引き上げ未吸着の色素を除去するためにアセトニトリルで洗浄した。そしてTiO₂半導体電極と対極の白金電極をハイミランを用いて熱圧着し、それに電解質溶液を注入し基本となる色素増感型太陽電池を作成した。

2.2.2 ZrO₂スパッタリングを行ったTiO₂粉末を用いた色素増感型太陽電池

ターゲットにZr板を用い、TiO₂粉末に圧力6.50×10⁻⁶Pa, Ar 5sccm, O₂ 5sccm供給雰囲気中、出力100Wで0.5min, 1min, 10minスパッタリングを行ったものと

出力を 20W に変更し, 1min スパッタリングを行ったものを試料として作成した. これを用いて 2.2.1 項と同様に色素増感型太陽電池を作成した.

2.2.3 ZnO 粉末を混合した TiO₂ 粉末を用いた色素増感型太陽電池

TiO₂ 粉末に ZnO 粉末 1wt%, 10wt% 混合したものをを用いて 2.2.1 項と同様に色素増感型太陽電池を作成した.

2.2.4 TiO₂ 膜表面への ZnO スパッタリングを行った色素増感型太陽電池

2.2.1 項で作成した TiO₂ 膜以外をカプトンテープでマスクし TiO₂ 膜表面にスパッタリングを行った. スパッタリング条件は, Zn 板をターゲットとし圧力 6.50 × 10⁻⁶Pa, Ar 5sccm, O₂ 5sccm, Pf=100W, Pr=0W, 照射時間 1 min, 5min 行った.

2.2.5 SnO₂ 粉末の混合した TiO₂ 粉末を用いた色素増感型太陽電池

TiO₂ 粉末に ZnO 粉末 1wt%, 5wt%, 10wt% 混合したものをを用いて 2.2.1 項と同様に色素増感型太陽電池を作成した.

2.3 測定方法

2.3.1 I-V 測定

I-V 特性の評価は, 光源として, 500W のキセノンランプ(ウシオ電気社製, SX-UI501XQ:照度 100mW/cm²), 電源としてポテンシオスタット(北斗電工製, HB-301 型)を用いて行った. I-V 測定は, ファンクションジェネレーター(北斗電工製, HB-104 型)を用いて, 10mV/s で電圧を 0mV~800mV まで上昇・下降させ, そのときの電流値変化をデジタルマルチメーター(Agilent, 34001A0)で観察し, GPIB ボード(Interface 製, CBI-4302)を介してコンピューター上に記録した. このときの電流値を縦軸, 電圧値を横軸にとって I-V 曲線を描いた. 電流値の最大値が短絡電流 Jsc, 電圧値の最大値が開放

端電圧 Voc であり, 太陽電池の最大出力 Pmax は次式で与えられる.

$$P_{\max} = I' \times V'$$

入射する光エネルギーを Pin とすると, 光電変換効率 η は,

$$\eta = (P_{\max}/P_{\text{in}}) \times 100 \quad [\%]$$

と表される. 理想の出力に対する実際の出力の割合を示すパラメータとして, フィルファクター ff があり次式で表される.

$$ff = P_{\max}/(J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}) \times 100 \quad [\%]$$

これらの値から I-V 測定による太陽電池特性の評価を行った.

2.3.2 膜厚測定

音叉ユニットと振動ユニットを組み合わせた高精度ダブルスキャン方式で, 変位形状を測定する. レーザー光は音叉により高速に上下する対物レンズを通り, 対象物上で焦点を結ぶ. その時の反射光はピンホールで一点に集光され受光素子に入光する. 入光した瞬間の対物レンズの位置をセンサで測定することで, 対象物までの距離を材質・色・傾きに影響を受けずに正確に測定する. 本研究では(株)KEYENCE ダブルスキャン高精度レーザー測定器を用いた. 2 軸制御コントローラ KV-1000 とコントローラ LT-9500 をパソコンに繋ぎ, MS-Excel のマクロ機能によって記録した.

2.3.3 色素吸着量測定

0.1M 水酸化ナトリウム 5ml に色素が吸着した TiO₂ 膜を入れ, 色素溶解後に紫外吸光度分析(UV-vis : Jasco 製 V-560)を用いて 500nm 付近の吸光度を測定した. その後, 検量線を用いて色素吸着量を求めた.

2.3.4 複素インピーダンス測定³⁾⁴⁾

複素インピーダンス測定は, 15MHz の周波数特性分析器(エヌエフ回路設計ブロック製, FRA5096)を用いて

行った。周波数を 1MHz ~200MHz まで変化させ、それぞれの点での電流値、電圧値の応答の位相から抵抗成分 ($\text{Re}(Z)$: 実数)、キャパシタ成分 ($\text{Im}(Z)$: 虚数) を求めた。このときの抵抗成分を横軸、キャパシタ成分を縦軸にプロットしコール・コールプロットを作成した。

また、色素増感型太陽電池では 1M~1kHz までの領域 (ω_1) が TiO_2 色素|電解質溶液における電子拡散に、1k~1Hz までの領域 (ω_2) が TiO_2 粒子間での電子拡散に、1~200MHz までの領域 (ω_3) が電解質溶液の電子拡散にそれぞれ対応している。

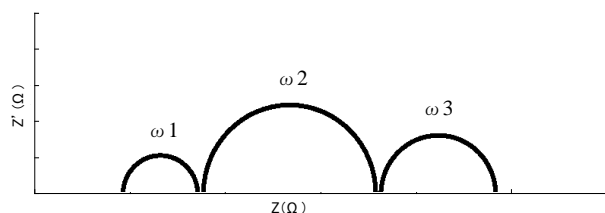


図2 コール・コールプロット

3. 結果と考察

3.1 ZrO_2 スパッタリングを行った TiO_2 粉末を用いた色素増感型太陽電池の結果

2.2.2 項で作成した色素増感型太陽電池の I-V 測定の結果及び色素吸着量測定と膜厚測定の結果を表 1、表 2 に示す。

表 1 太陽電池特性

	Jsc max [mA/cm ²]	Voc max [V]	ff [%]	η [%]
ノーマル	11.26	0.7443	62.6	5.27
20W 1min	11.89	0.7272	61.6	5.33
100W 0.5min	5.54	0.5867	65.6	2.13
100W 1min	3.11	0.5626	61.6	1.08
100W 10min	1.30	0.4952	47.1	0.30

表 2 色素吸着量と膜厚

	膜厚 [μ m]	色素吸着量 [mol]	単位膜厚当たりの色素吸着量 [mol/μ m]
ノーマル	8.81	5.248×10^{-8}	5.957×10^{-9}
20W 1min	8.44	5.637×10^{-8}	6.679×10^{-9}
100W 0.5min	11.25	6.514×10^{-8}	5.790×10^{-9}
100W 1min	9.67	6.222×10^{-8}	6.434×10^{-9}
100W 10min	8.50	5.637×10^{-8}	6.632×10^{-9}

I-V 測定の結果より、100W の出力でスパッタリング

を行うと大幅に Jsc, Voc が低下することが分かった。また、性能はスパッタリング時間が長くなるにつれ低下する傾向が見られた。次に出力をターゲットの飛ばない程度の 20W に落とし、 TiO_2 粉末をプラズマ雰囲気中に置き実験を行ってみたところ、Jsc, Voc 共にノーマルと変わらない結果となった。このことから性能の低下は、 TiO_2 にプラズマを当てたことが原因でないことが分かる。この結果の原因に関して、 ZrO_2 は TiO_2 に比べバンドギャップが非常に大きいため、色素から TiO_2 , ZrO_2 への電子移送が阻害された。もしくは TiO_2 粒子間に ZrO_2 が入り込んだことにより TiO_2 粒子間の抵抗が増大したことが考えられる。

3.2 ZnO 粉末を混合した TiO_2 粉末を用いた色素増感型太陽電池の結果

3.1 節の結果より新たな金属酸化物として ZnO を用いた。 ZnO はバンドギャップが 3.2eV と TiO_2 の 3.0eV と近く、色素増感型太陽電池の材料として広く研究が行われていることが知られている。またスパッタリングでは表面に出ている TiO_2 としか異種金属酸化物が接触しないため、混合してより多く TiO_2 と接触させるようにした。方法は 2.2.3 項に示す。

この実験の I-V 測定及び色素吸着量測定と膜厚測定の結果を表 3、表 4 に示す。

表 3 太陽電池特性

	Jsc max [mA/cm ²]	Voc max [V]	ff [%]	η [%]
ノーマル	14.46	0.7392	58.5	6.26
ZnO 1wt%	10.06	0.7688	60.4	4.67
ZnO 5wt%	3.04	0.7609	58.0	1.34

表 4 色素吸着量と膜厚

	膜厚 [μ m]	色素吸着量 [mol]	単位膜厚当たりの色素吸着量 [mol/μ m]
ノーマル	10.06	8.060×10^{-8}	8.012×10^{-9}
ZnO 1wt%	10.76	1.197×10^{-7}	1.109×10^{-8}
ZnO 5wt%	10.61	1.914×10^{-7}	1.804×10^{-8}

I-V 測定の結果より ZnO の混合によりわずかに Voc が増大した。また、色素吸着量は混合量の増加に伴い増

加する傾向が見られた。これまでの報告より色素吸着量は太陽電池性能に大きく影響を与えることがわかっている⁵⁾。しかし色素吸着量が増大したにもかかわらず J_{sc} が著しく低下し、結果的に光電変換効率は低下する結果となった。これは ZnO のバンドギャップが TiO_2 に比べわずかに広いため V_{oc} は増大するが、 TiO_2 粒子間の ZnO 粒子が抵抗となり TiO_2 粒子間の電子移送が阻害され J_{sc} が低下したと考えられる。

この結果の原因をより詳しく調べるため複素インピーダンス測定を行った。その結果を図 3 に示す。

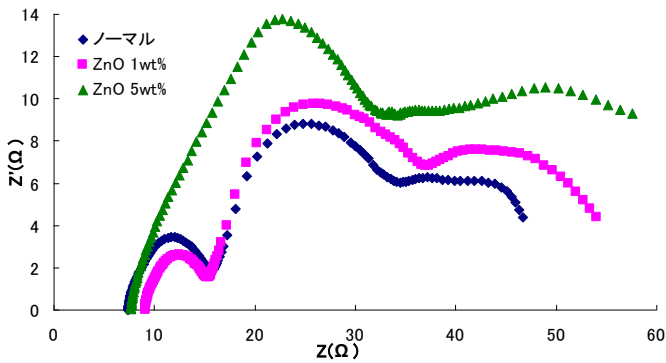


図 3 インピーダンス測定

インピーダンス測定を行ったところ、 TiO_2 (ZnO)粒子間の抵抗を表す ω^2 が ω^1 を飲み込むほど増大していることが確認された。このことから、やはり ZnO を混合したものは TiO_2 粒子間の ZnO 粒子が抵抗となっていることが分かった。

3.3 TiO_2 膜表面への ZnO スパッタリングを行った色素増感型太陽電池の結果

2.2.3 項の方法では ZnO が TiO_2 粒子間の抵抗として働くため、2.2.4 項に示す方法により TiO_2 膜表面に新たに ZnO 膜を形成し実験を行った。結果を表 5, 表 6 に示す。

表 5 太陽電池特性

	$J_{sc} \text{ max}$ [mA/cm ²]	$V_{oc} \text{ max}$ [V]	ff [%]	η [%]
ノーマル	14.46	0.7392	58.5	6.26
ZnO 1min	11.63	0.6909	67.4	5.42
ZnO 5min	7.49	0.7341	49.5	2.98

表 6 色素吸着量と膜厚

	膜厚 [μ m]	色素吸着量 [mol]	単位膜厚当たりの色素吸着量 [mol/μ m]
ノーマル	10.23	7.102×10^{-8}	6.942×10^{-9}
ZnO 1min	10.87	7.093×10^{-8}	6.526×10^{-9}
ZnO 5min	11.12	7.662×10^{-8}	6.890×10^{-9}

ZnO をスパッタリングしたものは混合したものと同様に照射時間を長くするにつれて J_{sc} が低下した。これは TiO_2 膜表面に新たに ZnO 膜を形成しても TiO_2 粒子と ZnO 粒子の接触部での電子移送が阻害されるため、 J_{sc} が著しく低下したと考えられる。

3.4 SnO_2 粉末の混合した TiO_2 粉末を用いた色素増感型太陽電池の結果

2.2.5 項で作成した色素増感型太陽電池の I-V 測定の結果及び色素吸着量測定と膜厚測定、インピーダンス測定の結果を表 7, 表 8, 図 4 にそれぞれ示す。

表 7 太陽電池特性

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	ff [%]	η [%]
ノーマル	14.46	0.7392	58.5	6.26
SnO_2 1wt%	14.76	0.7471	57.0	6.29
SnO_2 5wt%	14.06	0.7348	60.1	6.21
SnO_2 10wt%	14.62	0.7399	57.2	6.19

表 8 色素吸着量と膜厚

	膜厚 [μ m]	色素吸着量 [mol]	単位膜厚当たりの色素吸着量 [mol/μ m]
ノーマル	10.92	8.755×10^{-8}	8.017×10^{-9}
SnO_2 1wt%	10.51	9.322×10^{-8}	8.870×10^{-9}
SnO_2 5wt%	11.21	10.111×10^{-8}	9.020×10^{-9}
SnO_2 10wt%	11.06	9.325×10^{-8}	8.431×10^{-9}

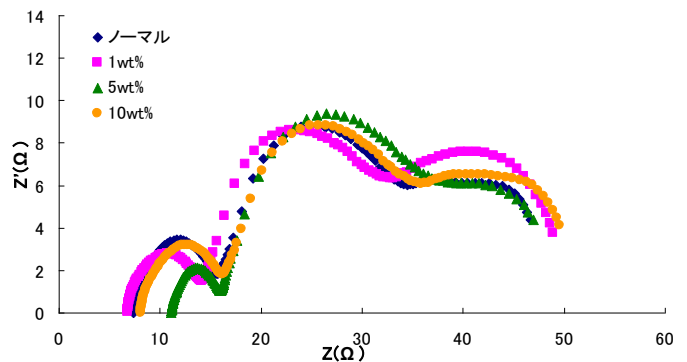


図 4 インピーダンス測定

SnO_2 を混合したものは混合量にかかわらず J_{sc} , V_{oc} , 色素吸着量すべてにおいてノーマルとほぼ同じ結果と

なった. またインピーダンス測定においてもすべてあまり変化は見られなかった. これは図5に示すように SnO_2 のバンドギャップが TiO_2 に比べ下側に位置していることが関係しているのではないかと考えている^{6) 7)}.

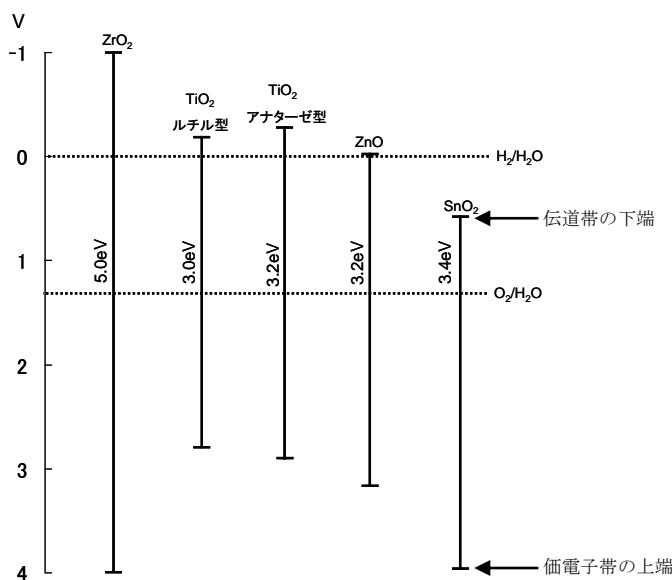


図5 水素電極電位を基準としたバンド構造

4. 結言

本研究では色素増感型太陽電池の TiO_2 に ZrO_2 , ZnO , SnO_2 などの異種金属酸化物を付加し実験を行い, 電子輸送過程の改善による光電変換効率の向上を目的として実験を行った. ZrO_2 スパッタリングでは ZrO_2 のバンドギャップが TiO_2 に比べ非常に大きかったために抵抗となり, J_{sc} が大幅に低下する結果となった. 次に ZnO の混合では V_{oc} , 色素吸着量を増加させることには成功した. しかし, インピーダンス測定において ZnO 粒子が TiO_2 粒子間の抵抗となっていることが分かった. その結果 J_{sc} が低下した. また表面にスパッタリングしたもので ZnO が抵抗となり J_{sc} が低下した. SnO_2 の混合では混合量にかかわらず, I-V 測定, 色素吸着量測定, インピーダンス測定すべてにおいてノーマルの色素増感型太陽電池とほぼ変わらない結果となった.

以上の結果からこれらの異種元素のドーピングで TiO_2 結晶構造を改質させたときと異なり, 新たな界面間での電子輸送が関与するため, TiO_2 への異種酸化物

での修飾におけるアプローチ方法ではベースとなる TiO_2 と比較したバンドギャップの大きさ, 位置が重要であることが分かった. 異種酸化物との混合, 修飾により太陽電池性能を本研究の結果より更に上げるには, 上記の観点から, 異種金属酸化物の再選定, 修飾法の再検討が必要である.

参考文献

- 1) 素増感型太陽電池の最新技術 著者 荒川裕則 出版 シーエムシー出版(2001)
- 2) 真空ハンドブック 日本真空技術株式会社編 出版 オーム社(1992)
- 3) Hung-Yi Huang, Ying-Chan Hsu, Jian-Ging Chen, Yembu Suryanarayanan, Kun-Mu Lee, Kuo-Chuan Ho, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2391-2397
- 4) E.Guillen, C.Fernandez-Lorenzo, R.Allcantara, J.Martin-Calleja, J.A.Anta, Solar Energy Materials & Solar Cells 93(2009) 1846-1852
- 5) Toyohisa Hoshikawa, Tsugio Ikebe, Masashi Yamada, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 184 (2006) 78-85
- 6) 入門ビジュアルサイエンス 光触媒のしくみ 著者 藤嶋昭・橋本和仁・渡部俊也 出版 日本実業出版社
- 7) 酸化チタン光触媒のすべて 編集 橋本和仁・藤嶋昭 出版 シーエムシー

(2010年10月15日 受理)