

2種の半導体電極構造の色素増感太陽電池

中村裕之, 佐藤友香*

Dye-sensitized Solar Cell with Two Types of Semiconductor Electrodes
Hiroyuki NAKAMURA and Yuka SATO*

Abstract

Z-scheme like Dye-sensitized solar cell (DSSC) which a counter electrode was constructed by ZnO/Pt layer, was investigated by I-V characteristics and Nyquist Impedance analysis. The modified DSSC shows a higher open circuit voltage than a standard Grözel-type DSSC. Increasing of open circuit voltage suggests that a ZnO electrode interacts with iodine electrolyte. The Cole-Cole plot of a Nyquist impedance measurement shows the increasing impedance in lower frequency part, occurring from the resistivity of ZnO layer. The enhanced resistivity makes short circuit current rather small.

Keywords: Dye-sensitized solar cell

1 緒言

1.1 はじめに

現在, 科学技術の発展により, 私たちは豊かな生活を送っている. しかし, 一方で石油などの資源エネルギーの枯渇, 資源の大量消費による地球温暖化などの環境問題が起きている. また, 2011年3月に起きた東日本大震災で, 原子力発電も問題視され, クリーンで安全性の高い新エネルギーの開発として, 太陽光発電は注目されている. 太陽光は 1m^2 当たり約 1kW のエネルギーを地球上に降り注いでおり, ゴビ砂漠全体に太陽電池を敷きつめれば, 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程である. 持続可能な世界を実現するため, 新方式の太陽電池の開発が続々進められている.

色素増感太陽電池は, 1980年代, スイス・ローザンヌ大学のグレッツェル氏によって, 従来のシリコン型太陽電池に代わる次世代太陽電池として発表された¹⁾. 色素増感太陽電池の基本構造は, 酸化チタンをはじめとする酸化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んだピリジン系の電解質溶液, 白金の対極電極から成る. 色素増感太陽電池は, 発電機構が植物の光合成に似ていること, 高い光電変換効率, 比較的安価に製造することができることが注目され, 世界中で研究されている. この色素増感太陽電池は, 多くの電子輸送過程と影響因子が複雑に絡んでいるため, 様々な分野から処理・最適化が進められている. だが, この電池の問題点は, 電池制作の各工程におけるわずかな違いにより大きな性能の変化を生むことである. また, 長期安定性に関しては, 液漏れや変換効率の観点から従来のSi型太陽電池にはまだ及ばない. そこで, このような問題の解決を目指して様々な研究が進められている¹⁾.

1.2 基本構造原理

1.2.1 色素増感太陽電池の基本構造原理

図1に色素増感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, 導電性ガラスを經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.

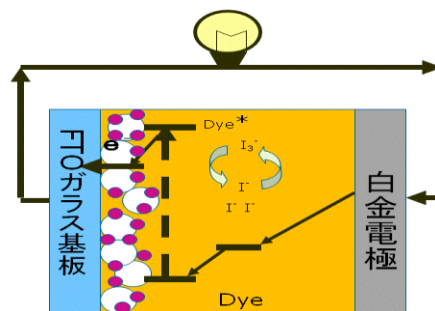


図1 色素増感太陽電池作動原理

1.2.2 Zスキーム型反応

図2にZスキーム型反応の原理を示す²⁾. Zスキーム型反応とは, 植物の光合成に見られる反応である. 植物内にあるP680とP700が光吸収中心となる. 水分解を行った際の電子がP680で光によって励起され, 多くの電子リレーが行われP700へと導かれる. P700で光によって励起され, 再び多くの電子リレーによって NADP^+ へと導かれる. この反応により, 水を分解して酸素を発生するとともに, 炭酸ガスを糖に還元する.

今回の電池は, この原理を応用し, ガラス基板と白金電極で2段階励起を行う電池を作製した.

*物質化学工学専攻2年

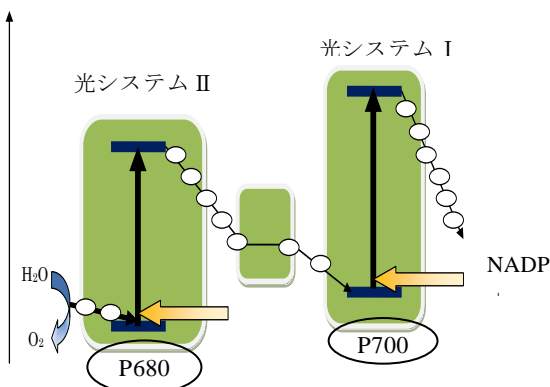


図2 植物の光合成の原理(Zスキーム型反応)²⁾

1.3 研究目的

これまでに、酸化チタンサイドにスパッタリング³⁾などの処理を行って、光電変換効率が8%程度まで向上という結果を得ている^{4,5)}。そこで、今回は酸化チタンサイドではなく、白金電極側に処理を行い、更に高効率化を図ることとした。

今回の電池は、Zスキーム型反応の原理を応用し、ガラス基板と白金電極で2段階励起を行う電池を作製した。図3にその動作原理を示す。

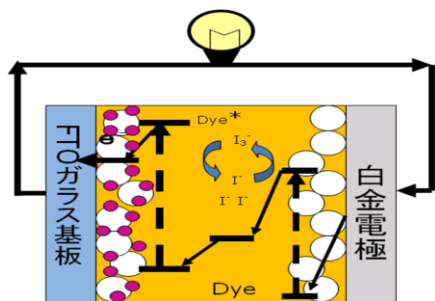


図3 Zスキーム型反応を応用した色素増感太陽電池動作原理

1.4 作製した色素増感太陽電池の構造

図4に通常の色素増感太陽電池の構造、図5にはZスキーム型反応を応用した色素増感太陽電池の構造を示す。通常セルは、導電性ガラス基板(FTO:フッ素ドープ酸化スズ)にTiO₂コロイドペーストを塗布して多層化し焼成した後、Ru色素に浸染し色素を吸着させる。対極にはPt電極を用い、熱癒着性高分子(ハイミラン)で熱圧着し、電解質を封入している。

Zスキーム型を応用したセルは、通常セルと同様の作製法で対極のPt電極を作製した後、その上にZnOペーストを塗布して多層化し焼成したものをを用いた。

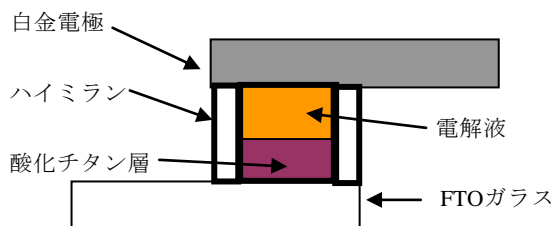


図4 通常の色素増感型太陽電池の構造

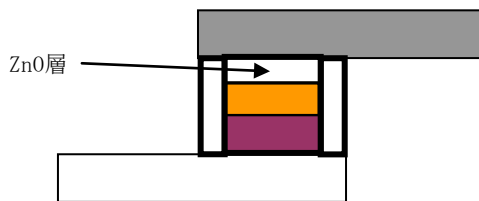


図5 Zスキーム型を応用した色素増感型太陽電池の構造

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。
- 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。
- 伝導性ガラス基板
表面が厚さ400nmのFTO (Fluorine-doped Tin Oxide) 膜付きの導電性ガラス基板 (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)を用いて作製した白金電極を使用した。スパッタリングのターゲットには白金板(株)ニラコ353326, φ100, 厚さ0.10mm)を用い、導電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ない、15mm×10mmにして使用した。
- 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 : I₂, アセトニトリル : (CH₃CN) を溶媒として調製したものをを使用した。
- 色素溶液
Ru 錯体 (Solaronix 社, Ruthenium535-bisTBA(N719) : C₅₈H₈₆O₈N₈S₂Ru) の3×10⁻⁴M溶液を使用した。
- スペーサー
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/cm^3 である。

2.2 実験操作

2.2.1 酸化亜鉛ペースト塗布を行った白金電極の作成

エタノールに $\text{ZnO}:20\text{wt}\%$, ポリエチレングリコール(物質量 3.5M): $20\text{wt}\%$ vs ZnO を加えペーストを調製した。白金電極表面の $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 以外の領域をメンディングテープ(3M製, 810-1-18D, $50\mu\text{m}$ 厚)でマスキングし, スキージ法により ZnO 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°C まで昇温した。 450°C で30分間保持した後, 室温まで空冷した。この操作を1~2回繰り返し, 多層からなる ZnO 多孔質膜を作製した。

2.2.2 色素増感型太陽電池

1M-酢酸に $\text{TiO}_2:10\text{wt}\%$, ポリエチレングリコール(物質量 3.5M): $40\text{wt}\%$ vs TiO_2 を加えペーストを調製した。導電性ガラス基板表面の $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 以外の領域をメンディングテープ(3M製, 810-1-18D, $50\mu\text{m}$ 厚)でマスキングし, スキージ法により TiO_2 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°C まで昇温した。 450°C 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 TiO_2 多孔質膜を作成した。焼成した TiO_2 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 TiO_2 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製した。

2.3 太陽電池性能の評価

2.3.1 I-V特性の評価

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/cm^2), 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 $-100\text{mV}\sim 800\text{mV}$ 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(J_{sc}), 電圧値の最大値が開放端電圧(V_{oc})であり, 太陽電池の最大出力(P_{max})は次式で与えられる。

$$P_{max} = I' \times V' \dots (1)$$

I' , V' はI-V曲線中最大出力を与える時の電流値, 電圧値である。

入射光エネルギーを P_{in} とすると, 光電変換効率(η)は,

$$\eta = (P_{max} / P_{in}) \times 100 \quad [\%] \dots (2)$$

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, fill factorがあり次式で表される。

$$\text{fill factor} = P_{max} / (J_{sc} \times V_{oc}) \times 100 \quad [\%] \dots (3)$$

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 複素インピーダンス測定

図6は, 複素インピーダンス測定の結果として得られる, コール・コールプロットのグラフを示している。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 $1\text{MHz}\sim 200\text{mHz}$ 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 $1\text{M}\sim 1\text{kHz}$ 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, $1\text{k}\sim 1\text{Hz}$ までの領域(ω_2)が TiO_2 粒子間での電子拡散に, $1\sim 200\text{mHz}$ 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すると考えられる⁴⁻¹⁶⁾。

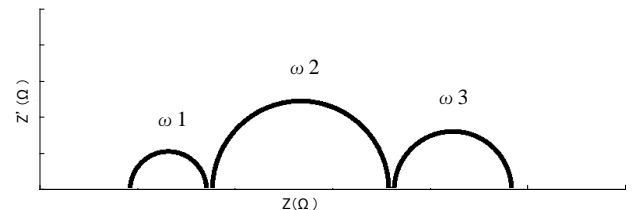


図6 コール・コールプロット

3 結果と考察

3.1 白金電極にZnOを処理したセルの性能測定

FTOガラス電極には調製した TiO_2 ペーストを, 3層積層し, 焼成した。対極の白金電極には, 調製した ZnO ペーストを, 1層及び2層積層し焼成したものを用意し, ソーラーシミュレーターによって測定を行った。また, 電解液を注入後すぐに真空装置用グリスで封止して測定を行

表1 各測定セルの電池特性

	Normal	ZnO1層	ZnO2層
$V_{oc}(V)$	0.6743	0.7459	0.7234
$J_{sc}(mA)$	10.09	6.65	5.53
ff(%)	70.2	60	58.7
efficiency(%)	4.77	2.98	2.35

った。表1に対極に ZnO の層を変えた白金電極を用いた太陽電池と未処理の太陽電池(ノーマル)の特性を示している。

白金電極にZnOを塗布したものは、ノーマルと比べるとどちらも開放端電圧が高くなっていることが分かる。また、1層にした場合と2層にした場合では、開放端電圧に大きな変化はなく、短絡電流が下がっていることが分かる。

図7にI-V測定結果を示している。上から、ノーマル、ZnOを1層、2層積層したものとなっている。

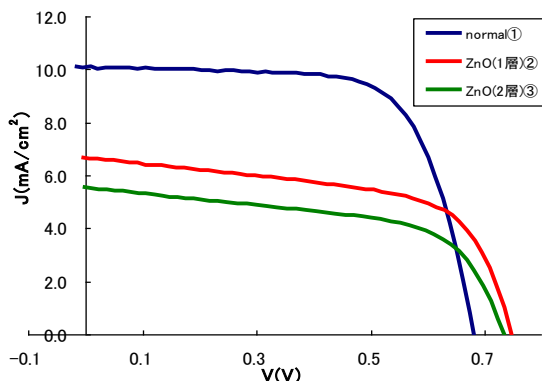


図7 I-V特性評価

図7よりZnOを塗布したものは、I-V曲線にフラット部がなく、電流値は電圧の増加とともに常に減少傾向を示した。これは電解液の不足ではないかと考えられる。

次に、上記3種の電池を擬似太陽光照射条件下でインピーダンス測定を行い、電子輸送過程を調べた。図8に複素インピーダンス測定の結果を示す。

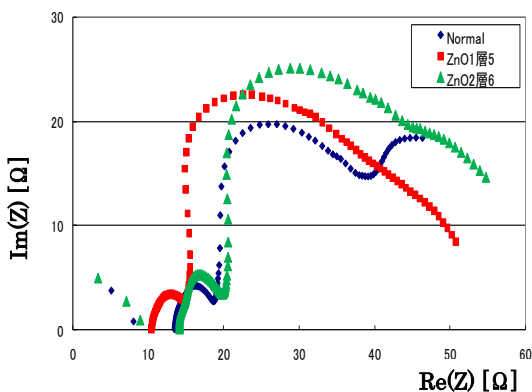


図8 コール・コールプロット比較

コール・コールプロットでは、ノーマルの場合と比べ、Pt電極面にZnOを塗布したものは、どちらも3つ目の円弧成分に大きな増加が見られた。さらに、この円弧に対応する特性周波数 ω_3 の低下も観察された。また、ZnOの層を増やすほど円弧成分の増加が見られた。コール・コールプロットの3つ目の円弧成分は、本来TiO₂粒子間の電子

輸送過程の抵抗を示している。3つ目の円弧成分の増加および特性周波数 ω_3 の減少は対極側にZnO膜が存在することにより、ZnO粒子間の電子輸送の抵抗が現われたと考えられる。Pt電極に異種金属処理を行った場合、コール・コールプロットの3つ目の円弧成分に重畳してあらわれることがわかった。

3.2 ZnOの層を変えたセルの性能測定

TiO₂を3層、ZnOを1層積層した電池の場合、電解液の減少が見られた。また、TiO₂とZnOを用いた場合の最適な層厚を検討するために、TiO₂を1層、2層、3層処理したFTOガラス電極、ZnOを1層、2層、3層処理したPt電極を用意し、それぞれを先ほどと同様の作製法で組み合わせ、ソーラーシミュレーターによって測定を行った。電解液はスペースを取り、多めに加えて行った。表2にZnOの層を変えた白金電極と、TiO₂の層を変えたFTOガラス電極をそれぞれ組み合わせた太陽電池の特性を示している。

表2 各測定セルの太陽電池特性

	Voc(V)	Jsc(mA)	ff(%)	efficiency(%)
TiO ₂ (1)Normal	0.6752	4.66	70.7	2.22
TiO ₂ (1)ZnO(1)	0.7148	2.26	57.8	0.93
TiO ₂ (1)ZnO(2)	0.7102	1.99	67.3	0.95
TiO ₂ (2)Normal	0.6729	8.95	72.4	4.36
TiO ₂ (2)ZnO(1)	0.7224	3.2	60.5	1.4
TiO ₂ (2)ZnO(2)	0.7244	3.3	56.4	1.35
TiO ₂ (3)Normal	0.6743	10.09	70.2	4.77
TiO ₂ (3)ZnO(1)	0.7459	6.65	60	2.98
TiO ₂ (3)ZnO(2)	0.7234	5.53	58.7	2.35

図9にTiO₂を1層処理した場合のI-V測定結果を示している。上から、ノーマル、ZnOを1層、2層処理したものとなっている。

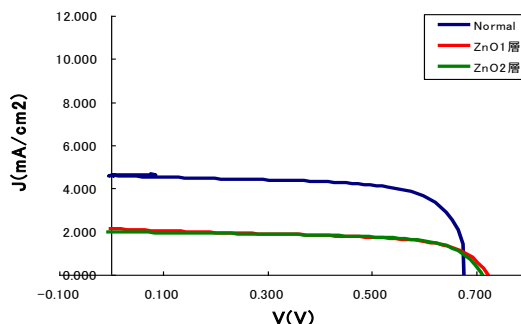


図9 I-V測定(酸化チタン1層)

図10にTiO₂を2層処理した場合のI-V測定結果を示している。上から、ノーマル、ZnOを1層、2層処理したもの

となっている。

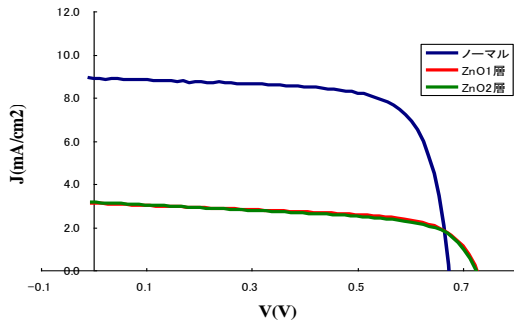


図10 I-V測定(酸化チタン2層)

図9, 図10のそれぞれのI-V測定の結果より, TiO₂の層を変えても白金電極にZnO処理を行ったものはノーマルと比べるとJscが低下し, Vocが増加することが分かった. 図9と図10を見比べると, TiO₂の層が多い方がJscは大きくなるということが分かった. またグラフのフラット面が見られることから, 電解液の領域が充分確保できた事が分かった.

次に, TiO₂を1層, 2層処理した6種の電池を擬似太陽光照射条件下でインピーダンス測定を行い, 電子輸送過程を調べた. 図11にTiO₂を1層処理した場合, 図12に2層処理した場合の複素インピーダンス測定の結果を示す.

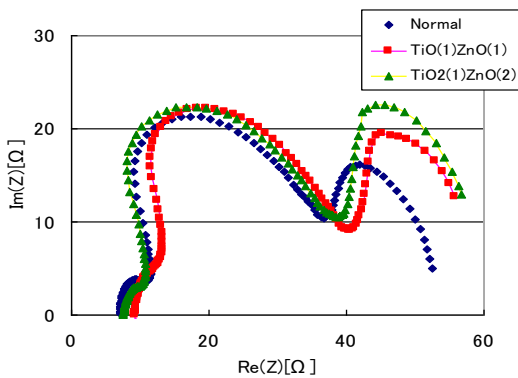


図11 インピーダンス測定(酸化チタン1層)

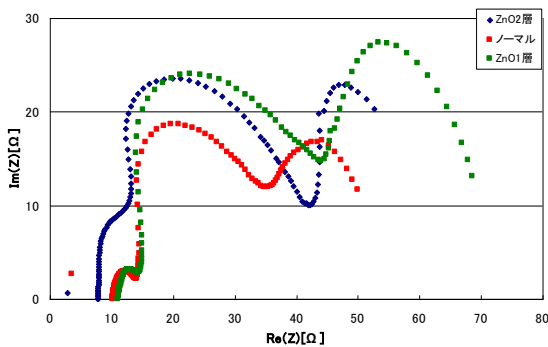


図12 インピーダンス測定(酸化チタン2層)

3.3 太陽電池の最適化

交流インピーダンス測定におけるZnO処理電極のグラフには, 抵抗増加が見られる事から, 抵抗の原因がZnOによるものであると分かった. また, ZnOの膜厚を増やすほど, I-V測定での電流が下がり, 抵抗も増加する事が分かった.

次に, ZnOの層厚を変える事で, 電解液の問題を解決する事ができた. 表2の結果から, TiO₂の層数が3層, ZnOの層数が1層の場合が最適である事がわかった. また, Jscが低下したことについては図8のインピーダンス測定より, ZnOの抵抗によるものだと考えられる. Vocが増加したことについては, 色素増感太陽電池のVocは光電極半導体のフェルミレベル(TiO₂のn型半導体では伝導帯準位に近い)とレドックスメディエーターの酸化還元電位との差で規定される. 図13には, 水素電極電位を基準とした各種酸化物のバンド構造を示している. 図13より, ZnOの伝導帯準位はTiO₂の伝導帯準位よりも低いため, 光電極半導体のフェルミレベルが上がったとは考え難い. よって, 白金電極側にZnOを塗布する事で, レドックスメディエーター電位が下がり, Vocが増加したのではないかと考えられる. 図14に今回の開放端電圧の予想図を示す.

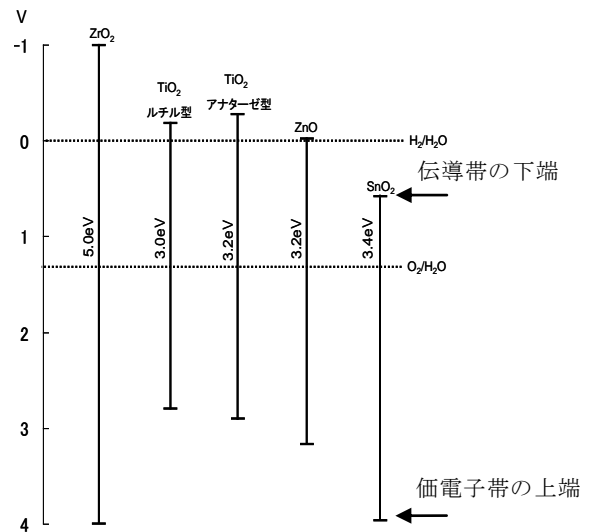


図13 水素電極電位を基準としたバンド構造¹⁾

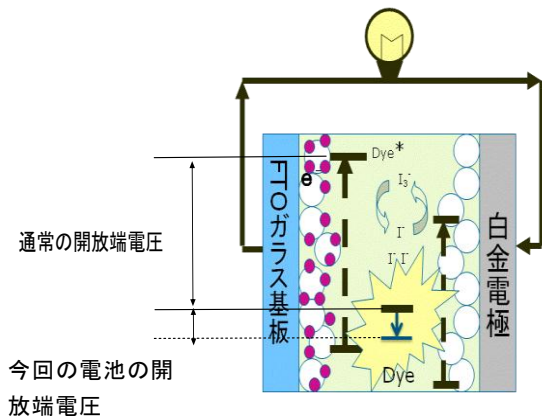


図14 今回の電池の開放端電圧

4 結言

本研究では、色素増感型太陽電池の白金電極に、ZnOを塗布し、Zスキーム型色素増感型太陽電池の原理を利用した実験を行った。これにより、電子輸送過程の改善、2段階励起の応用による光電変換効率の向上を目的とした。ZnOを塗布することで、 V_{oc} の増加が確認できたが、 J_{sc} は減少した。 V_{oc} の増加の原因を検討するため、 TiO_2 とZnOの層をそれぞれ変えて測定を行い、電圧と抵抗の増減の変化を比較した。この実験によって、最適な組み合わせは TiO_2 が3層、ZnOが1層の場合である事が分かった。ZnOを塗布する事による J_{sc} の低下は、インピーダンス測定より、ZnOの抵抗によるものだと考えられる。また、 V_{oc} が増加したことについては、白金電極側にZnOを処理したものはどれも V_{oc} が増加していた事から、ZnOを処理する事で、 V_{oc} が増加する事が明確に確認できた。 V_{oc} が増加した原因については、ZnO処理をする事で有効なレドックスメディエーター準位が下がったのではないかと考えられる。

参考文献

- 1) 色素増感型太陽電池の最新技術, 荒川裕則, シーエムシー出版 (2001).
- 2) 産業技術総合研究所ホームページ URL : http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2001/pr20011206_2/pr20011206_2.html
- 3) 真空ハンドブック, 日本真空技術株式会社編, オーム社(1992).
- 4) 阪本恭平 ほか, 北九州工業高等専門学校研究報告, 第42号(2009) 99-108
- 5) 大後戸秀俊 ほか, 北九州工業高等専門学校研究報告, 第44号(2011) 105-110
- 3) Hung-Yi Huang, Ying-Chan Hsu, Jian-Ging Chen, Yemba Suryanarayanan, Kun-Mu Lee, Kuo-Chuan Ho, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2391-2397.
- 6) G. Schlichthoerl, S.Y. Huang, J. Sprague, A.J. Frank, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 782.
- 7) G. Schlichthoerl, N.G. Park, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 782.
- 8) N.G. Park, G. Schlichthoerl, J. Lagemaat, H.M. Cheong, A. Mascarenhas, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3308.
- 9) J. Lagemaat, N.G. Park, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2044.
- 10) J. Krueger, R. Plass, M. Graetzel, P.J. Cameron, L.M. Peter, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7536.
- 11) T. Okermann, D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoru, *J. Phys. Chem B* 108 (2004) 2227.
- 12) J. Bisquert, V.S. Vikhrenko, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2313.
- 13) Dloczik, O. Ieperuma, I. Lauremann, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10281.
- 14) R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4213.
- 15) Q. Wang, J.E. Moser, M. Graetzel, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14945.
- 16) Guillen, C. Fernandez - Lorenzo, R. Allcantara, Martin - Calleja, J. A. Anta, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1846-1852.

(2011年11月7日 受理)