

高効率化に向けた色素増感太陽電池用酸化チタン電極の改質

加藤一徳^{*1}、加藤正樹^{*1}、鈴木正史^{*1}、菅沼幹裕^{*2}

Modification of Titanium Oxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells to Improve Their Efficiency

Kazunori KATOH^{*1}, Masaki KATO^{*1}, Masashi SUZUKI^{*1}
and Motohiro SUGANUMA^{*2}

Research and Development Division, AITEC^{*1*2}

電気泳動法により酸化チタン微粒子（粒子径：約 20nm）を基板の上に堆積させることで負極材料である酸化チタン多孔膜を成膜した。この負極材料を用いた色素増感太陽電池の光電変換効率は低く 1.36%であった。効率向上のため負極材料の改質を試みた。チタンフッ化アンモニウム水溶液中で多孔膜内に新たに酸化チタンを無電解析出させた結果、効率が 3.53%に上昇した。交流インピーダンス測定の結果から多孔膜の電子伝導性が向上していることが示唆された。

1. はじめに

色素増感太陽電池は安価な構成材料で単純な構造を持つ次世代太陽電池として注目されている。この太陽電池は、シリコン系太陽電池のような pn または pin 接合型太陽電池とは発電機構が全く異なる。

色素増感太陽電池の概略図を図1に示す¹⁾²⁾。負極には、ガラス基板の透明導電層（酸化インジウム-酸化スズ（ITO）など）に酸化チタン多孔膜を成膜した電極が用いられ、多孔膜の表面には広い波長範囲で可視光を吸収できるルテニウム錯体系色素を吸着させている。太陽光が照射されるとまず色素が光を吸収して酸化チタンに電子を放出する。電子は酸化チタンから外部回路を経て正極に達し、引き続いて電解液に含まれるヨウ素の酸化還元反応を利用して再び色素に戻る。受光している間このような電子の流れが繰り返されることで発電する。

酸化チタン多孔膜は、ナノメートルサイズの結晶質酸化チタン微粒子の分散ペーストを基板の上に塗布した後、約 500℃で熱処理することで製造される。こうした熱処理は、粒子間を接合して電子伝導性を発現させるために必要である（図2）。したがって、基板の材質は、その耐熱性から一般にガラスが採用されている。

一方、基板にポリエステルなどのプラスチックフィルムを用いることにより、軽量かつフレキシブルな電池が検討されており、モバイル機器用の補助電源など新規な用途への応用も期待されている³⁾。プラスチック基板を使用するためには、約 150℃以下の低温で酸化チタン多孔膜を成膜する技術が求められる。

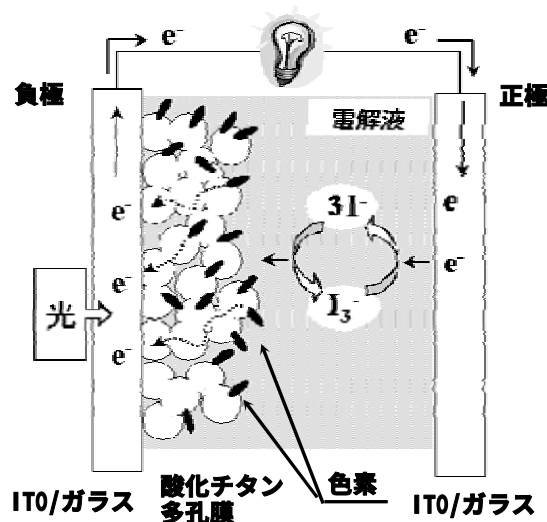


図1 色素増感太陽電池の概念図

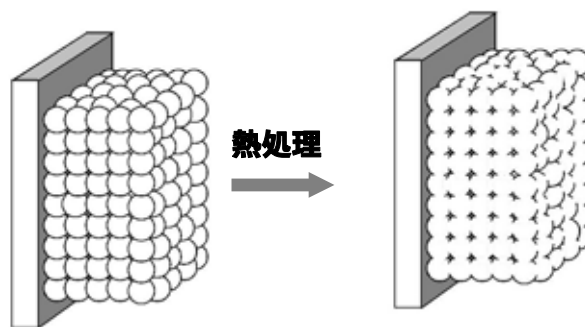


図2 粒子間接合の概念図

^{*1} 基盤技術部 ^{*2} 基盤技術部（現工業技術部 加工技術室）

これまで、低温成膜法として結晶質酸化チタン微粒子を用いた電気泳動法や硫酸チタニル水溶液から電解析出する方法などが報告されている^{3)~6)}。その中で、電気泳動法は、酸化チタン微粒子の ζ （ゼータ）電位が正であることを利用して直流電圧下で電極基板上に微粒子を堆積させる方法で、室温で均質な多孔膜が成膜可能である。しかし、多孔膜を構成している粒子は互いに接合していないため、電子伝導性に乏しいことが欠点である。我々は、電気泳動法で成膜した多孔膜をチタンアルコキッド溶液に浸漬した後 150℃で熱処理したところ、その多孔膜を用いた太陽電池の光電変換効率が大幅に増加することを報告した⁷⁾。これは、多孔膜内で新たに生成した酸化チタンが微粒子を相互に接着させたためと推測した。このようなゾルゲル法による酸化チタンは非晶質であることから変換効率をさらに向上させるためには、結晶質の酸化チタンを生成させる必要があると考えた。結晶質酸化チタンの低温生成方法としてチタンフッ化アンモニウムなどを使用した無電解析出法が知られている⁸⁾⁹⁾。そこで、多孔膜を無電解析出法により改質し、それを負極に使用した色素増感太陽電池の発電特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 電気泳動法による酸化チタン電極の作製

2.1.1 酸化チタン分散液の調製

結晶質酸化チタン微粒子 P-25（粒子径：約 20nm、日本アエロジル㈱）0.4g に t-ブチルアルコール 20cc を加え、超音波処理することにより、P-25 分散液を得た。

2.1.2 電気泳動法による酸化チタン多孔膜の成膜

透明導電層 ITO（酸化インジウム-酸化スズ）でコーティングされたガラス基板（ITO ネサガラス IN-100、シート抵抗値 10 Ω /cm²、フルウチ化学㈱）2 枚を図 3 に示すように重ね、スペーサー（厚み 150 μ m）を挟み固定した。ITO ガラスの間に P-25 分散液を充填し、直流電圧 20V を印加し 30 秒間保持した。酸化チタン微粒子が付着した ITO ガラスを 140℃で 1 時間乾燥した。以上の操作を 4 回繰り返して ITO ガラス上に酸化チタン多孔膜（10mm $\times$ 10mm、13g/m²）を成膜し、酸化チタン電極を作製した。

2.2 無電解析出法による酸化チタン多孔膜の改質

0.1M チタンフッ化アンモニウム ((NH₄)₂TiF₆) 水溶液 25ml に 0.2M ホウ酸水溶液 25ml を加え全量 50ml の処理液とした。酸化チタン電極をエタノールに浸した後 50%エタノール水溶液に移し、さらに蒸留水に浸漬した。それぞれの浸漬時間を 1 時間とした。この操作により、多孔膜内に水を浸透させた。その後、酸化チタン電極を上記処理液に浸漬し、恒温槽で 30℃に維持しながら、

30~150 分間静置した。処理後、電極を取り出し、蒸留水とエタノールで洗浄して 40℃で乾燥した。

2.3 無電解析出した酸化チタンのX線回折

無電解析出した酸化チタンの微構造を調べるために、上記 2.2 節と同一の処理液にスライドガラスを浸漬し、酸化チタン薄膜を析出させた後、X線回折測定を行った。

2.4 酸化チタン多孔膜の走査型電子顕微鏡観察

酸化チタン電極を白金で蒸着し、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で表面観察を行った。

2.5 色素増感太陽電池の作製と特性評価

2.5.1 酸化チタン膜への色素吸着

ルテニウム錯体系色素 N719（PECD07、ペクセルテクノロジーズ㈱）を t-ブチルアルコールとアセトニトリルの 1:1 混合溶媒に溶解し、3 $\times$ 10⁻⁴M 溶液を調製した。酸化チタン電極を 120℃で 20 分間加熱乾燥した後、40℃の色素溶液に 3 時間浸漬した。

2.5.2 色素増感太陽電池の作製

酸化チタン電極（負極）と、白金を蒸着した ITO ガラス（正極）を重ね、スペーサー（厚み 50 μ m）を挟んで固定した。電極間に電解液を充填した。電解液の組成は、0.05M ヨウ素、0.1M ヨウ化リチウム、0.6M ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム、0.5M 4-t-ブチルピリジンで、それらをアセトニトリルとプロピレンカーボネートの 1:1 混合溶媒に溶解し電解液とした。

2.6 色素増感太陽電池の発電特性評価

光電気特性測定装置 PARSTAT2263-SSW164（北斗電工㈱）を用いて、AM（エアマス）1.5G、強度 100mW/cm² の擬似太陽光を照射し、色素増感太陽電池の電流-電圧（I-V）曲線を測定した。ここで、電池の受光面積を酸化チタン多孔膜の面積 10mm $\times$ 10mm とした。また、光電変換効率（%）は入射光強度 100mW/cm² に対する最大電力（mW/cm²）として I-V 曲線から算出した。また、交流電圧（0.1~2.0 $\times$ 10⁵ Hz）を印加してインピーダンス測定を行った。

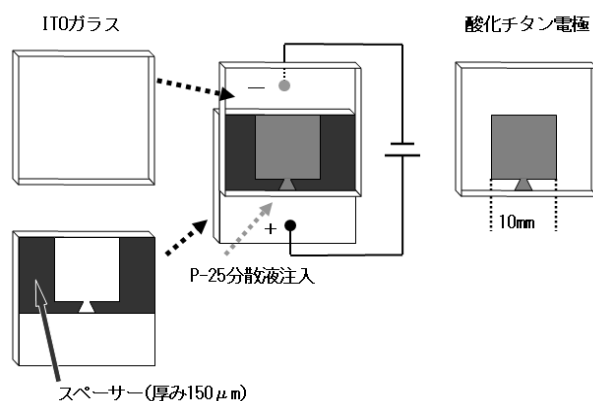


図3 電気泳動法

3. 実験結果及び考察

3.1 電気泳動法による酸化チタン多孔膜の成膜と膜特性

まずはじめに、電気泳動法により酸化チタン多孔膜を成膜し、その性状およびそれをを用いた色素増感太陽電池の性能を調べた。図4に、ITO ガラス上に成膜した酸化チタン多孔膜の FE-SEM 写真を示す。充填した酸化チタン微粒子の隙間にナノメートルスケールの細孔が多数認められ、色素増感太陽電池に適した多孔膜であった。

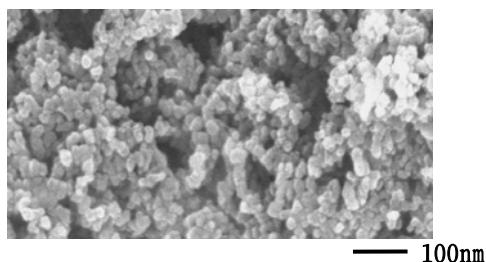


図4 酸化チタン多孔膜の FE-SEM 写真

この酸化チタン多孔膜を負極にした色素増感太陽電池の発電試験の結果を図5に示す。開放電圧 (Voc) は 0.7V で、色素増感太陽電池では一般的に 0.65~0.8V の値が報告されているので、妥当な値と考えられる。しかし、短絡電流密度 (Isc) は 3mA/cm² で非常に低く、その結果、光電変換効率は 1.36% であった。

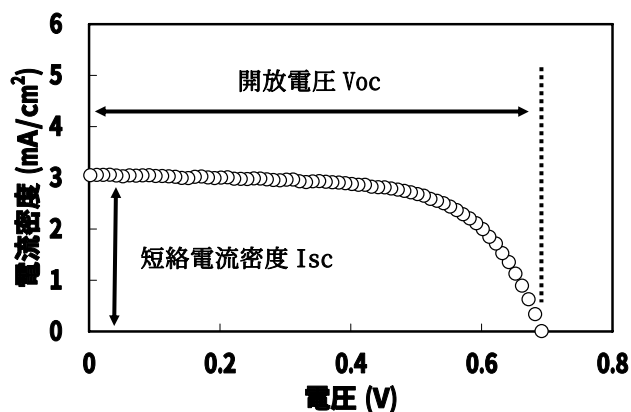


図5 色素増感太陽電池の発電特性

3.2 無電解析出法による酸化チタン多孔膜の改質

3.2.1 無電解析出した酸化チタンのX線回折

無電解析出法は、チタンフッ化アンモニウムと酸化チタンとの化学平衡反応を利用して、基板上に酸化チタン薄膜を析出する方法である(図6)⁸⁾。その際、フッ素イオン捕捉剤としてホウ酸を添加することで酸化チタンが短時間で生成する。この方法の特長は室温付近で結晶が得られることである。そこで、酸化チタンを無電解析出させ、その微構造をX線回折により調べた。スライドガラス上に析出させた酸化チタン薄膜のX線回折結果を

図7に示す。無電解析出した酸化チタン薄膜には、複数の回折ピークが見られた(図7 a)。これらのピークが酸化チタンの結晶(アナターゼ型)に起因していることから、析出した酸化チタンは結晶化していることが認められた。しかし、その薄膜を 500℃で熱処理して意図的に結晶化を促した場合(図7 b)と比べてピークの強度が低いことから、無電解析出した酸化チタンの内、一部が結晶であることがわかった。

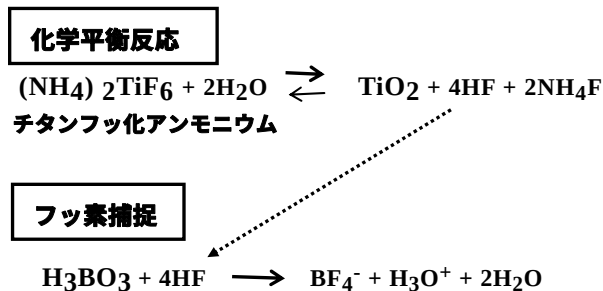


図6 無電解析出酸化チタンの生成

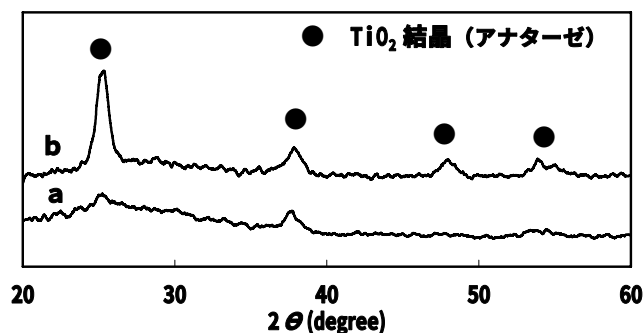


図7 無電解析出した酸化チタン薄膜のX線回折結果

a: 無電解析出後

b: 無電解析出後 500℃で 30 分熱処理

3.2.2 酸化チタン多孔膜の改質

電気泳動法により成膜した酸化チタン多孔膜を 0.05M チタンフッ化アンモニウムと 0.1M ホウ酸の混合水溶液に浸漬した。浸漬時間が 120 分以内では、多孔膜が剥離することなかったが、それ以上長く浸漬すると、乾燥時に多孔膜がひび割れを起こし、ITO ガラス基板から剥離した。析出した酸化チタンが乾燥収縮するためと考えられた。以上の結果より、浸漬時間を 120 分以内とした。

3.3 色素増感太陽電池の発電特性

無電解析出法により改質した酸化チタン多孔膜を負極に用いて、色素増感太陽電池の発電特性を調べた。図8に発電試験の結果を示す。開放電圧は 0.7V で改質前のものと同じであったが、短絡電流密度が浸漬時間の増加に伴い大きく上昇し、120 分では、8mA/cm² に達し、光

電変換効率が 3.53%まで上昇した。以前、多孔膜をチタンアルコキシド溶液に浸漬し 150℃で熱処理したところ短絡電流密度が 6mA/cm² まで増加したことを報告したが、今回の無電解析出法により電流密度をさらに向上させることができた⁷⁾。チタンアルコキシドを用いたゾルゲル法で酸化チタン結晶を発現させるには一般に 400℃以上で熱処理が必要であるが、150℃では非晶質である。一方、無電解析出法では結晶質の酸化チタンが析出することから多孔膜の電子伝導性には有利と考えられる。

酸化チタン多孔膜の電子伝導性を評価するために、交流インピーダンス測定を行った。測定結果を図9に示す。ここで、横軸はインピーダンス（交流電圧下での抵抗）の実数成分であり、縦軸は虚数成分を表す。一般的に色素増感太陽電池のコール・コールプロットには、酸化チタン微粒子間の界面や、微粒子と色素との界面などにおける電子移動抵抗が交流の周波数に依存してそれぞれ分離し、半円となって現れる¹⁰⁾。図9に示した ω_1 成分は酸化チタン微粒子と色素または電解液との界面に関する電子移動抵抗に相当し、改質することで抵抗が小さくなることが分かった。この原因として微粒子への色素吸着量の増加、あるいは酸化チタン微粒子から色素への逆電子移動（漏れ電流）の低下が考えられる。いずれも光電変換効率の増加に寄与するが、現在得られている結果のみでは主要要因について特定できなかった。また、酸化チタン微粒子間の界面における電子移動抵抗に相当する ω_2 成分もまた減少することが分かった。このことにより無電解析出法により改質することで多孔膜の電子伝導性は向上することが示唆された。

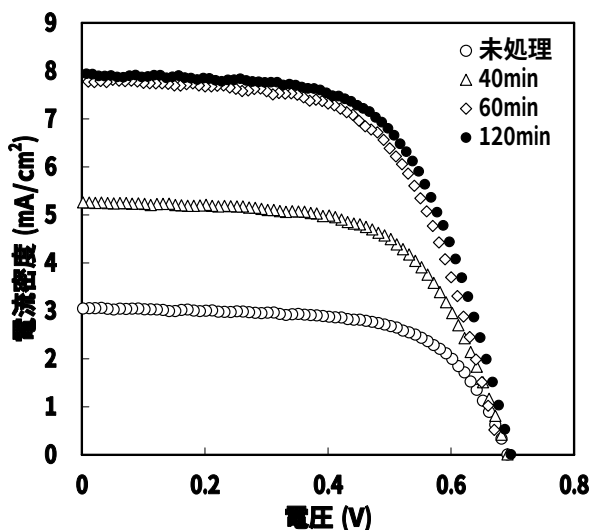


図8 改質した酸化チタン多孔膜を負極に用いた色素増感太陽電池の発電特性

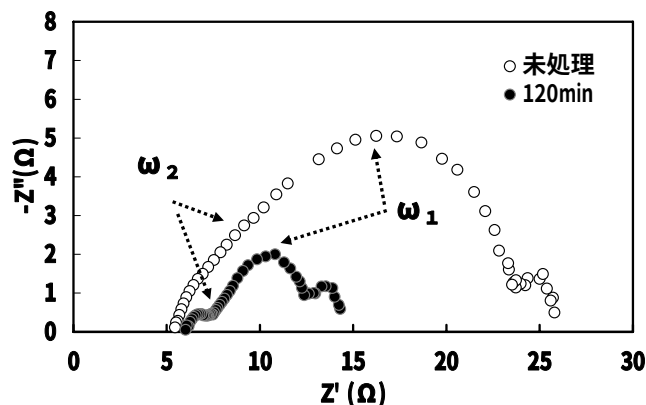


図9 改質した酸化チタン多孔膜を負極に用いた色素増感太陽電池のコール・コールプロット

4. 結び

電気泳動法により酸化チタン多孔膜を成膜し、その膜を無電解析出法で改質した結果、短絡電流密度が飛躍的に増加し、光電変換効率も 1.36 から 3.53% に増加した。X線回折により無電解析出した酸化チタンが一部結晶質であることを確認した。多孔膜内での結晶の析出は膜の電子伝導に寄与すると考えられ、交流インピーダンスの測定結果は多孔膜の電子伝導性が向上していることを示唆した。今回、電極基板にガラスを使用した。今後、本研究結果をプラスチックフィルム基板上への成膜に応用していくことにより、軽量でフレキシブルな色素増感太陽電池の実現に近づくものと予想される。

文献

- 1) B.O'Regan, M.Graetzel: *Nature*, **335**, 737(1991)
- 2) 柳田ほか：実用化に向けた色素増感太陽電池, P3(2004), エヌ・ティー・エス
- 3) 宮坂ほか：薄膜太陽電池の開発最前線, P213(2005), エヌ・ティー・エス
- 4) T.Miyasaka *et al.*: *J.Electrochem.Soc.*, **151**, A1767(2004)
- 5) S.Karuppuchamy *et al.*: *Solid State Ionics*, **151**, 19(2002)
- 6) S.Karuppuchamy *et al.*: *Vacuum*, **80**, 494(2006)
- 7) 加藤ほか：愛知県産業技術研究所研究報告, **5**, 6(2006)
- 8) S.Deki *et al.*: *Chem. Lett.*, 433(1996)
- 9) S.Takenaka *et al.*: *Solid Thin Films*, **438**, 346(2003)
- 10) 星川ほか：セラミックス, **39**, 455(2004)