

## 8) 環境エネルギー用高効率光触媒製造技術の開発

釘島裕洋、一ノ瀬弘道

(共同研究者 長崎大学工学部材料工学科 兵頭健生)

マイクロ波急速昇温水熱法により合成した  $\text{TiO}_2$  微粒子を電極材料として用いて、次世代の低コスト太陽電池として期待されている色素増感型太陽電池セルを作製して電池特性を評価した。疑似太陽光照射下における電流密度-電圧特性を測定した結果、マイクロ波急速昇温水熱法で合成した  $\text{TiO}_2$  は従来水熱法と比較して優れた電池特性を示し、市販高活性  $\text{TiO}_2$  粉体 P25 と同等の変換効率(約 4%)を示すことがわかった。

### 1. はじめに

近年、地球環境問題が深刻化する中で、従来の化石エネルギーに代わる新たなクリーンエネルギーが求められている。その新たなエネルギー源の一つとして、光エネルギーを直接電力へ変換する太陽電池が挙げられる。太陽電池は太陽光をエネルギー源とするため無尽蔵であり、化石エネルギーと異なり枯渇の心配がない。さらに発電時の環境負荷が無く、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素も排出しないため、クリーンエネルギーとして今後ますます注目されると考えられる。太陽電池には現在最も一般的なシリコン系に加え、化合物半導体型、有機半導体型、色素増感型など様々なタイプが存在する。それらの中で、色素増感型太陽電池は 1960 年代から研究が始まり、1991 年にスイスの M. Grätzel 教授らによって変換効率約 7%の色素増感型太陽電池が報告され<sup>1)</sup>、世界的に脚光を浴びた。現在も実用化に向けて活発な研究開発がなされており<sup>2-9)</sup>、次世代太陽電池として期待されている。色素増感型太陽電池はシリコン系太陽電池と比較して、 $\text{TiO}_2$  など比較的安価な材料を用い、製造も塗布や印刷といった簡便な方法を利用できることから低コスト化が期待できる。また、色素の組み合わせや印刷技術を利用することで意匠性に優れた太陽電池が作製できる特徴を持つ。さらに、室内光や蛍光灯など弱い光の下での発電性能が高ことから、従来の太陽電池では利用が難しかった様々な生活環境で利用できる可能性がある。

図 1 に一般的な色素増感型太陽電池セルの構造を示す。透明導電膜が形成されたガラス基板上に半導体電極として多孔質の  $\text{TiO}_2$  膜が形成され、この  $\text{TiO}_2$  粒子の表面

に有機色素が吸着されている。代表的なルテニウム金属錯体色素 N719(cis-dithiocyanato bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthenium(II))の分子構造を図 2 に示す。色素はカルボキシル基などの官能基を持っており、化学結合により  $\text{TiO}_2$  と結合する。一方、対極には酸化還元反応を活性化する触媒として白金や炭素が用いられ、電極間にはヨウ素溶液などの酸化還元性電解質を満たすことにより太陽電池セルが形成される。色素増感型太陽電池の発電メカニズムは、①太陽光を吸収した色素で電子が励起され、②その電子が  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に注入された後③  $\text{TiO}_2$  電極中を拡散して外部回路へと運ばれる。④酸化された色素は、電解液中の電解質( $\Gamma^-$ )から電子を受け取り基底状態の色素に戻る。⑤一方、色素で酸化された電解質( $\text{I}_3^-$ )は対極まで拡散し、対極から電子を受け取り還元状態の電解質( $\Gamma^-$ )に戻る。以上のサイクルを繰り返すことで発電する。

色素増感型太陽電池の光電変換効率は主に開放電圧と短絡電流密度により決定される。開放電圧は半導体電

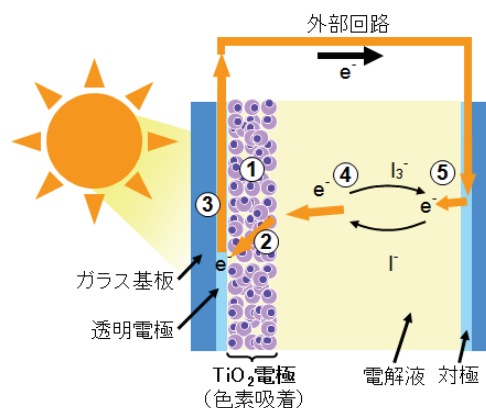


図 1 色素増感太陽電池セルの模式図

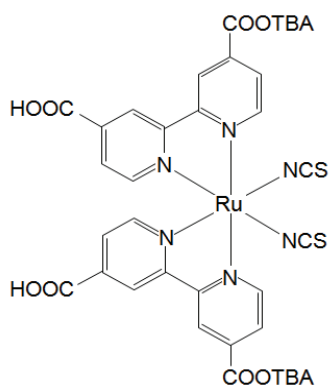


図2 ルテニウム錯体色素(N719)の分子構造  
(TBA: テトラブチルアンモニウム)

極材料のフェルミ準位と電解質溶液の酸化還元準位との差で決まる。また、短絡電流密度は半導体電極上の増感色素が吸収した光のエネルギーを電子として注入できる量の大きさに依存しており、半導体電極上への色素吸着量の増加に伴い短絡電流密度が増加すると考えられる。

一方、これまで我々は生物化学テロ現場の除染に利用することを目的として  $\text{TiO}_2$  微粒子の合成方法について検討し、従来の  $\text{TiO}_2$  コーティング剤と比較して2倍以上の光触媒活性を持つ材料を開発してきた。これらの材料は、高比表面積、高結晶性などの特徴を持つことから色素増感型太陽電池の電極材料への応用が期待される。本研究では、これまで開発した  $\text{TiO}_2$  を用いて色素増感型太陽電池を作製し、太陽電池セルの電池性能評価を行うことで電極材料としての可能性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 $\text{TiO}_2$ の調製

既報のとおり、ペルオキシチタン液を  $180^\circ\text{C}$  で 2.5 時間マイクロ波(MW)水熱処理することにより  $\text{TiO}_2$  ゼル(以下 MW- $\text{TiO}_2$ )を、またオープン乾燥機により  $100^\circ\text{C}$ 、8時間加熱することにより水熱処理して  $\text{TiO}_2$  ゼル(以下 CH- $\text{TiO}_2$ )を調製した。これらの  $\text{TiO}_2$  ゼルを乾燥機中で乾燥した後、 $450^\circ\text{C}$ 、2 時間焼成することで  $\text{TiO}_2$  粉末を得た。また、比較材料として高活性  $\text{TiO}_2$  粉体である P25(日本アエロジル社製)を用いた。

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 電極の作製

各種  $\text{TiO}_2$  粉末にプリンティングオイル(デグサ社製: OS-4530)を重量比 1:3 となるように混合し、3 本ローラーミ

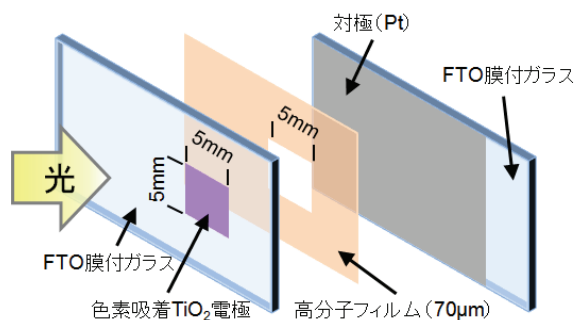


図3 太陽電池セルの構造図

ル及びハイブリッドミキサーを用いてペーストを調製した。得られたペーストをスクリーン印刷により FTO 導電膜付ガラス基板 (AGC ファブリテック社製) 上に塗布した後、 $450^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理して 5 mm 角の  $\text{TiO}_2$  電極(面積:  $0.25\text{cm}^2$ 、膜厚:  $10\sim 15\ \mu\text{m}$ )を作製した。

### 2.3 太陽電池セルの作製

$450^\circ\text{C}$  で熱処理した  $\text{TiO}_2$  電極を  $120^\circ\text{C}$  まで放冷した時点で色素溶液に含浸させ、 $45^\circ\text{C}$  で 20 時間保持することで色素を吸着させた。色素溶液はルテニウム錯体色素 N719 (ダイソル社製) をアセトニトリル/tert-ブタノールの混合液(体積比 1:1) に溶解させて調製した。なお色素濃度は  $0.3\ \text{mmol/L}$  とした。図3にセルの構造図を示す。対極として白金をスパッタリングした FTO 導電膜付ガラス基板を用い、スペーサーとして  $70\ \mu\text{m}$  厚の高分子フィルムを挟み、色素を吸着させた  $\text{TiO}_2$  電極膜と向かい合わせに設置することで太陽電池セルを作製した。また電解質溶液は、アセトニトリルに  $0.1\ \text{mol/L LiI}$ 、 $0.05\ \text{mol/L I}_2$ 、 $0.6\ \text{mol/L 1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨウ素}$  および  $0.5\ \text{mol/L 4-tert-ブチルピリジン}$  を溶解させて調製した。

### 2.4 太陽電池セルの出力特性

太陽電池セルの評価は CEP-2000(分光計器社製)を用いて、疑似太陽光照射下 ( $\text{AM1.5G}$ 、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ) における電流密度-電圧 (J-V) 特性を測定することで評価した。なお、各測定点におけるサンプリング遅延時間は  $100\text{ms}$ 、印加電圧間隔は  $10\text{mV}$  とした。測定した J-V 曲線からセルの短絡電流密度 ( $J_{\text{sc}}$ )、開放電圧 ( $V_{\text{oc}}$ )、フィルファクター(形状因子: FF) 及び変換効率 ( $\eta$ ) を求めた。なお FF 及び  $\eta$  は次式により算出した。

$$\text{フィルファクター (FF)} = \frac{V_{\text{Max}} \times J_{\text{Max}}}{V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}}}$$

$$\text{変換効率 } (\eta) = \frac{\text{最大出力密度 } (P_{\text{Max}})}{\text{入射光強度 } (100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2})} \times 100$$

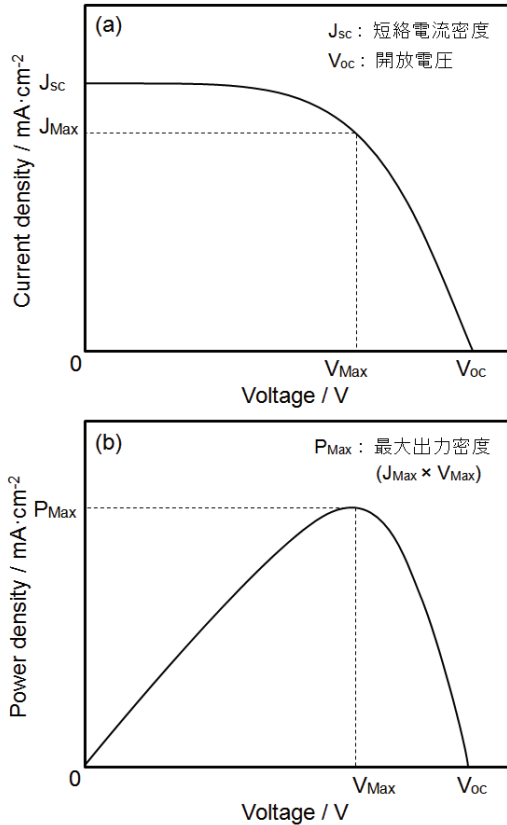


図4 電流密度(J)-電圧(V)曲線(a)、出力密度(P)-電圧(V)曲線(b).

## 2.5 その他のキャラクターゼーション

結晶子径(D<sub>101</sub>)は粉末X線回折装置(PANalytical社製 X'Pert PRO)を用いて測定した結果から Scherrer の式により算出した。また、比表面積は比表面積測定装置(Yuasa Ionics Inc.製、QUADRASORBSI)、膜厚及び微構造は電界放射型走査電子顕微鏡(JEOL社製、JSM-6700FSS)をそれぞれ用いて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 色素増感型太陽電池の作製と特性評価

色素増感型太陽電池の電極をスクリーン印刷で作製する場合、印刷用ペーストに含まれるバインダーを熱処理によって除去する必要があるため、今回は TiO<sub>2</sub>ゾルを乾燥させた後に 450°C で焼成した試料を用いて TiO<sub>2</sub> 電極を作製した。表 1 に各試料の 450°C 焼成前後の結晶子径及

表 1 各試料の 450°C 焼成前後の結晶子径及び比表面積

試料	焼成前		焼成後	
	D <sub>101</sub> (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>101</sub> (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
MW-TiO <sub>2</sub>	7.6	196	10.4	113
CH-TiO <sub>2</sub>	10.2	183	13.8	96
P25	32.0	51	32.0	52

び比表面積測定を行った結果を示す。MW-TiO<sub>2</sub> 及び CH-TiO<sub>2</sub> どちらの試料でも 3nm 程度の結晶子径の増大と比表面積の減少が観察されたものの、比表面積は約 100m<sup>2</sup>/g であり、450°C 焼成後においても P25 に比べて高い値を保っていることが確認された。一方、P25 に関しては焼成前後による結晶子径及び比表面積の変化はほとんど見られなかった。

図 5 に各試料を用いて作製した太陽電池セルの電流 J-V 曲線と P-V 曲線を示し、表 2 に電池特性をまとめた結果を示す。これらの結果から、MW-TiO<sub>2</sub> は CH-TiO<sub>2</sub> に比べて優れた電池特性を示すことがわかった。一方、MW-TiO<sub>2</sub> と P25 では V<sub>oc</sub>、J<sub>sc</sub>、FF それぞれの値は異なるものの、変換効率はどちらも約 4% と同等の値を示した。

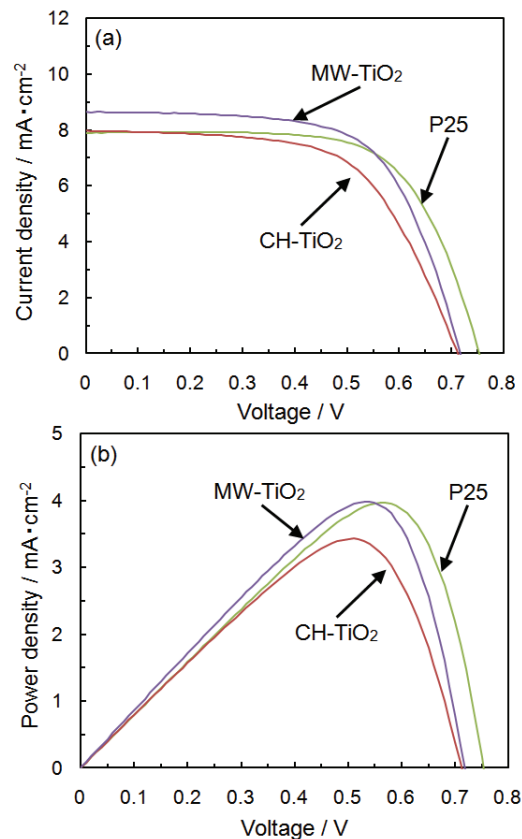


図5 各電極材料を用いて作製したセルの J-V (a)、P-V (b) 曲線

表 2 各電極材料を用いて作製したセルの電池特性

電極材料	変換効率 (%)	開放電圧 (Voc / V)	短絡電流密度 (Jsc / mA·cm <sup>2</sup> )	フィルファクター (FF)
MW-TiO <sub>2</sub>	3.98	0.72	8.65	0.64
CH-TiO <sub>2</sub>	3.43	0.71	7.97	0.60
P25	3.96	0.75	7.90	0.67

### 3.2 TiO<sub>2</sub> 電極の微細構造

P25 と比較して MW-TiO<sub>2</sub> は高い比表面積を持つのに  
 対し、どちらも同程度の電池特性であった。その要因を調  
 べるために TiO<sub>2</sub> 電極膜表面の電子顕微鏡観察を行った  
 結果を図 6 に示す。MW-TiO<sub>2</sub> の場合、1 次粒子同士が癒  
 着し 10~20 μm 程度の 2 次粒子を形成していることが確  
 認された。焼成前の MW-TiO<sub>2</sub> の粒子サイズは約 8nm と  
 非常に微細であり表面エネルギーが高いため、乾燥や加  
 熱処理により粒子同士の凝集と癒着が進行し、緻密な 2  
 次粒子が形成されたと考えられる。一方、P25 の場合、  
 MW-TiO<sub>2</sub> のような大きな 2 次粒子は観察されず、1 次粒  
 子が比較的分散した状態で電極膜が形成されていること  
 が確認された。一般的に TiO<sub>2</sub> 電極膜の細孔サイズや空  
 隙率などの微細構造が電池特性に大きく影響することが  
 知られていることから、MW-TiO<sub>2</sub> の場合もそれらの要因  
 が特性に影響を及ぼしたことが考えられる。

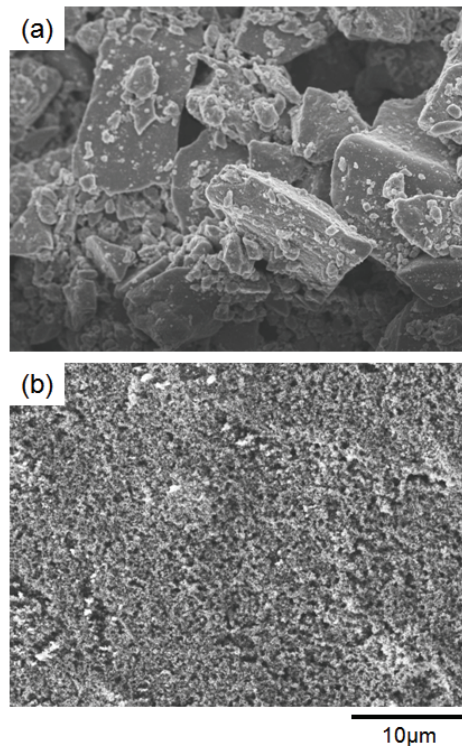


図 6 TiO<sub>2</sub> 電極表面の電子顕微鏡写真 (a) MW-TiO<sub>2</sub>、(b) P25.

### 4. まとめ

本研究では、生物化学テロ除染用に開発した高光触媒  
 活性 TiO<sub>2</sub> 微粒子を用いて色素増感型太陽電池セルを作  
 製し、電池特性評価を行った。その結果、マイクロ波急速  
 昇温水熱法により合成した TiO<sub>2</sub> は、従来水熱法で合成し  
 たものと比較して優れた電池特性を示し、市販高活性粉  
 体 P25 と同等の変換効率が得られることがわかった。今回  
 の結果を踏まえ、TiO<sub>2</sub> 電極の作製条件等を検討し、電極  
 膜の微細構造を最適化することで更なる電池特性の向上  
 が期待できると考えられる。

### 謝辞

本研究を行うにあたり、太陽電池セルの作製や評価方  
 法に関して御指導頂きました長崎大学工学部材料工学科  
 中村綾花様、太田勇樹様に深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737-740 (1991).
- 2) J. Yum, R. Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nano Today*, **5**, 91-98 (2010).
- 3) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **94**, 812-816 (2010).
- 4) T. Yamaguchi, Y. Uchida, S. Agatsuma, H. Arakawa, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **93**, 733-736 (2009).
- 5) Y. Ogomi, Y. Kashiwa, Y. Noma, Y. Fujita, S. Kojima, M. Kono, Y. Yamaguchi, S. Hayase, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **93**, 1009-1012 (2009).
- 6) Y. Yoshida, S. Tokashiki, K. Kubota, R. Shiratuchi, Y. Yamaguchi, M. Kono, S. Hayase, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **92**, 646-650 (2008).
- 7) P. Charoensirithavorn, Y. Ogomi, T. Sagawa, S. Hayase, S. Yoshikawa, *J. Crystal Growth*, **311**, 757-759 (2009).
- 8) S. Pavasupree, J. Jitputti, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, *Mat. Res. Bulletin*, **43**, 149-157 (2008).
- 9) T. Funaki, M. Yanagida, N. Komatsuzaki, Y. Kawanishi, K. Kasuga, H. Sugihara, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **93**, 729-732 (2009).