

## 9) 環境エネルギー用高効率光触媒製造技術の開発

### 9-2 色素増感型太陽電池の発電効率向上と製造方法に関する研究

釘島裕洋、一ノ瀬弘道

(共同研究者 長崎大学大学院工学研究科 兵頭健生)

TiO<sub>2</sub> 光触媒材料の応用展開として、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を作製し、電池性能を評価した。本年度は、太陽電池セルの TiO<sub>2</sub> 電極膜の作製条件について検討し、電池性能の向上を目指した。検討の結果、TiO<sub>2</sub> ペースト調製時のバインダーや成膜方法を適正化することで比較的良好な TiO<sub>2</sub> 電極膜の作製が可能となり、電池性能の向上が見られた。さらに、バッファ層として TiO<sub>2</sub> 透明薄膜を組み合わせたセルにおいて、最も高い変換効率  $\eta = 6.02\%$  が得られた。また、実環境での利用を想定した電極面積 7.36cm<sup>2</sup> (0.8cm×9.2cm) の太陽電池セルを試作した。

#### 1. はじめに

地球環境問題が深刻化する中、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の開発が求められている。その一つとして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。さらに太陽電池は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、今後さらに注目される技術であると考えられる。これら太陽電池には、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 教授らによってグレッツェルセルと呼ばれる変換効率約 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国内外で活発な研究開発がなされており<sup>2-9)</sup>、次世代の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 TiO<sub>2</sub> 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で行えることから、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いことから、従来の太陽電池では利用が難しかった様々な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。フッ素ドープ酸化スズ (FTO) などの透明電極膜が形成されたガラス基板に半導体電極として多孔質の TiO<sub>2</sub> 電極膜が形成され、さらに TiO<sub>2</sub> 粒子の表面には有機色素が吸着される。高性能有機色素として一般的なルテニウム金属錯体色素である N719 と N749 (ブラックダイ) の分子構造を図 2 に示す。色素はカルボキシル基 (-COOH) などの官能基を持っており、化学結合により TiO<sub>2</sub> と結合する。高性能色素に関する研究も活発に行われており、様々なタイプのもものが報告されている<sup>7-9)</sup>。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 TiO<sub>2</sub> の伝導帯に注入された後、③TiO<sub>2</sub> 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 (I<sup>-</sup>) から電子を受け取り基底状態の色素に戻る。一方、

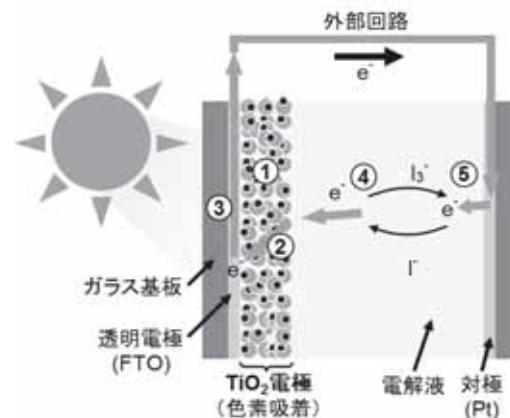


図 1 色素増感太陽電池セルの模式図

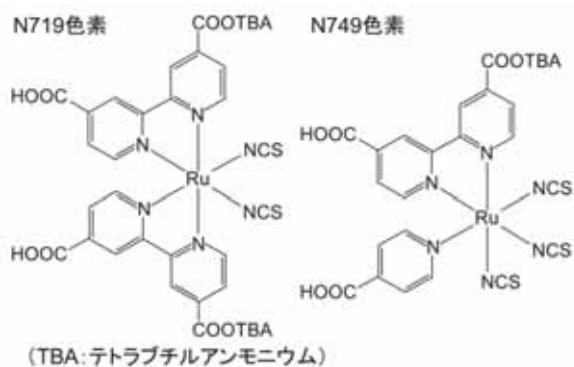


図2 ルテニウム錯体金属色素の分子構造

⑤色素で酸化された電解質( $I_3^-$ )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( $I^-$ )に戻る。以上のサイクルを繰り返すことで発電する(図1)。

これまで我々は生物化学テロ現場の除染に利用可能な高光触媒活性  $TiO_2$  微粒子の合成方法について検討し、高い光触媒活性を持つ  $TiO_2$  材料を開発してきた。昨年度は、それらの材料を  $TiO_2$  電極として用いた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ものの、 $TiO_2$  多孔質電極膜の作製が難しく、期待したほどの電池特性が得られなかった。そこで本年度は、 $TiO_2$  電極膜の成膜時におけるペースト調製条件や成膜方法などについて検討し、電池性能向上を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 $TiO_2$ の調製

既報のとおり、ペルオキシソチタン液を  $180^\circ C$  で 2.5 分間マイクロ波(MW)水熱処理することにより MW- $TiO_2$  ゼルを調製した。またオープン乾燥機により  $100^\circ C$ 、8 時間水熱処理して CH- $TiO_2$  ゼルを得た。これらの  $TiO_2$  ゼルを乾燥機中  $70^\circ C$  で乾燥させることで  $TiO_2$  粉末を得た。また比較材料として、高光触媒活性  $TiO_2$  粉体である P25(日本エアロジル社製)を用いた。

### 2.2 $TiO_2$ 電極膜の作製

ペースト調製時のバインダーとして、プリンティングオイル(デグサ社製、80595)およびブチルカルビトールアセテート(以下 BCA)にアクリル樹脂(共栄社化学社製、オリコックス KC-1100)を 20mass%溶解させたもの(以下 BCA')を用いた。これらバインダーと  $TiO_2$  粉末を重量比(バインダー/ $TiO_2$  粉末)=2.5~5 となるように混合した後、3 本ロ

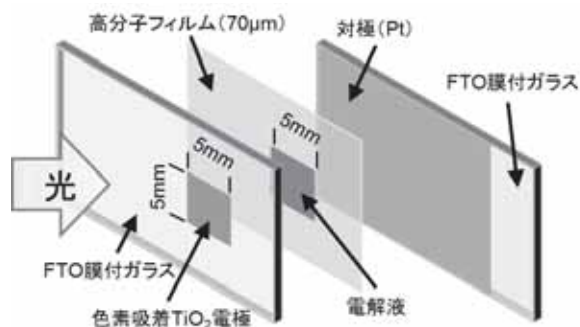


図3 セルの模式図

ーラーミル(1~10 分間)とハイブリッドミキサーで混練して  $TiO_2$  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またはスキージ法により FTO 透明電極膜付ガラス基板(AGC ファブリテック社製)上に塗布した後、 $450^\circ C$  で 1 時間熱処理して 5 mm 角の  $TiO_2$  電極膜(面積: $0.25cm^2$ 、膜厚: $10\sim 20\mu m$ )を作製した。また  $TiO_2$  バッファー層は、FTO 透明電極膜付ガラス基板上に MW- $TiO_2$  ゼルを  $0.12\sim 0.50mg/cm^2$  となるように塗布乾燥して作製した。

### 2.3 太陽電池セルの作製

$450^\circ C$  で 1 時間熱処理した  $TiO_2$  電極を  $120^\circ C$  まで放冷した時点で色素溶液に含浸させ、 $30^\circ C$  で 16 時間保持することで  $TiO_2$  表面に色素を吸着させた。色素溶液はルテニウム錯体色素として一般的な N719(ダイソル社製)を用い、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に作製したセルの模式図を示す。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、色素を吸着させた  $TiO_2$  電極膜と向かい合わせに設置し、電極間に電解質溶液を注入して太陽電池セルを作製した。電極間のスペーサーには  $70\mu m$  厚の高分子フィルムを用いた。また電解質溶液には、アセトニトリルに  $0.1\text{ mol/L LiI}$ 、 $0.05\text{ mol/L } I_2$ 、 $0.6\text{ mol/L } 1,2\text{-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨウ素}$  および  $0.5\text{ mol/L } 4\text{-tert-ブチルピリジン}$  を溶解させて調製したものをを用いた。

### 2.4 太陽電池セルの特性評価

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( $AM1.5G$ 、 $100mW/cm^2$ )における電流密度(J)-電圧(V)曲線(図4)を測定することで評価し

た。ここで、各測定点におけるサンプリング遅延時間は400ms、印加電圧間隔は10mVとした。測定したJ-V曲線からセルの短絡電流密度( $J_{sc}$ )、開放電圧( $V_{oc}$ )、出力密度( $P=V \times J$ )、フィルファクター(形状因子:FF)および変換効率( $\eta$ )を求めた。なお $\eta$ とFFは次式によりそれぞれ算出した。

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

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

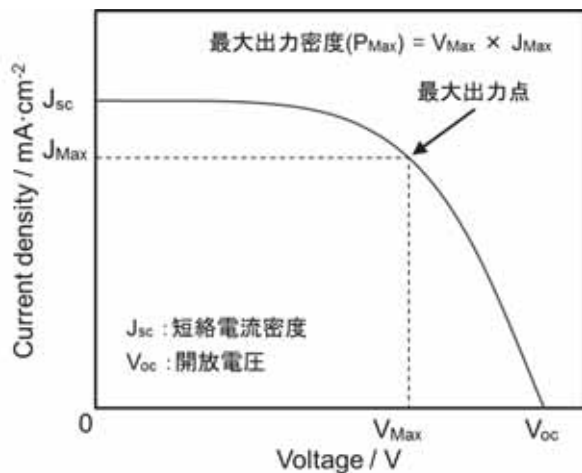


図4 電流密度(J)-電圧(V)曲線

## 2.5 TiO<sub>2</sub> 電極膜の観察

膜表面の観察はデジタルマイクロスコープ(KEYENCE社製、VH-7000)により行った。また、膜厚および膜の微構造は電界放射型走査電子顕微鏡(JEOL社製、JSM-6700FSS)を用いて観察した。

## 3 結果と考察

### 3.1 TiO<sub>2</sub> 電極膜作製条件の検討

前年度は450°C仮焼後のTiO<sub>2</sub>粉末を用いてペーストを調製し、スクリーン印刷によりTiO<sub>2</sub>電極膜を作製したものの、TiO<sub>2</sub>粒子間の凝集と癒着が著しく、期待したほどの電池性能が得られなかった。一方、電池性能向上のためには、TiO<sub>2</sub>電極膜においてTiO<sub>2</sub>粒子を良好に分散させ、できるだけクラックの少ない多孔質膜を作製する必要がある。そこで本年度は、TiO<sub>2</sub>ペースト調製条件や成膜方法を適正化することで、電池性能の向上を試みた。なお本年度は、ペースト調製時の原料として水熱合成により調製した

TiO<sub>2</sub>ゾルを乾燥させた未仮焼TiO<sub>2</sub>粉末を用いた。

まず、ペースト調製時の3本ローラーミルによる混練時間(1、5、10分間)が成膜状態に及ぼす影響について検討した。混練時間1分間の場合には成膜後の膜表面にミクロンオーダーのクラックが多数生じていたのに対して、混練時間を5分間以上とした場合には、目立ったクラックは観察されず、比較的良好な状態のTiO<sub>2</sub>電極膜が得られた。一方、3本ローラーミルによる混練時間が長すぎる場合、バインダー中の溶剤の揮発によってペーストの粘性が増加し、印刷時の成膜性が低下する傾向が見られた。これらの結果から、3本ローラーミルによる混練時間は5分間程度が好ましいことがわかった。

図5に5分間3本ローラーミルにより混練して調製したペーストを用いて作製した太陽電池セルのJ-V(a)、P-V(b)曲線を示す。今回作製したセルは前年度の結果( $\eta=3.98\%$ )と比較して電流密度、開放電圧が向上し、変換効率 $\eta=5.20\%$ を示した。一方、作製した電極膜の断面を電

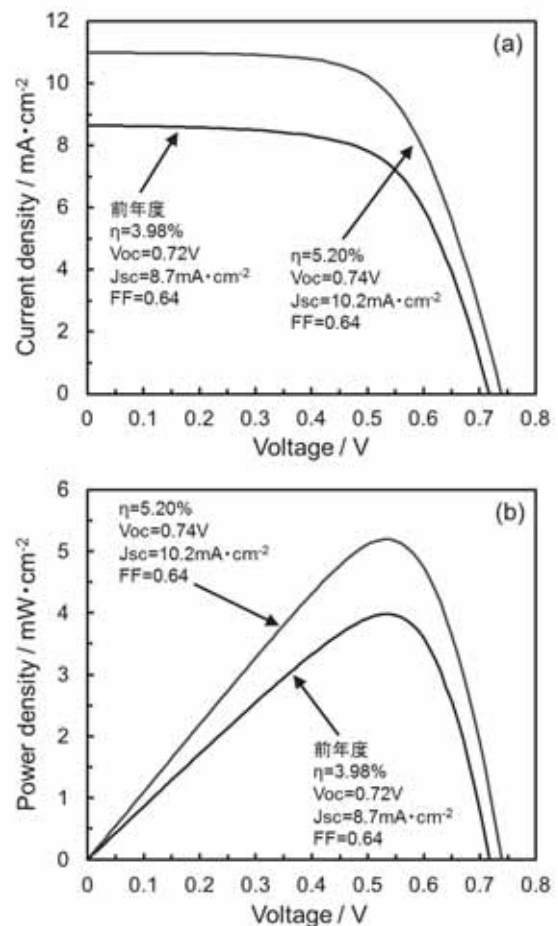


図5 MW-TiO<sub>2</sub>ゾル乾燥粉末を用いて作製したセルのJ-V曲線(a)およびP-V(b)曲線



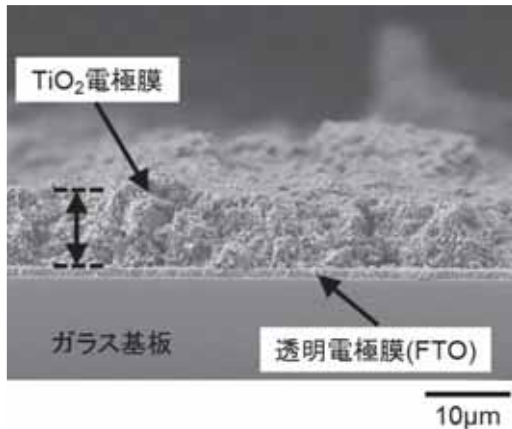


図6 スクリーン印刷により作製した TiO<sub>2</sub> 電極膜断面.

子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、図6からわかるように、TiO<sub>2</sub>電極膜の厚さは10μm弱であり、一般的に最適膜厚とされる場合が多い10~20μmに達していなかった。そこで、印刷回数や印圧等の印刷条件の変更による膜厚増加を試みたものの、極端な膜厚の増加は困難であったため、スクリーン印刷以外の成膜方法について検討した。

色素増感型太陽電池における電極膜の作製方法としては、前述のスクリーン印刷に加え、スキージ法、ドクターブレード法やスピコートなど様々な方法が用いられている。その中でも比較的簡便に成膜が行えるとされるスキージ法によるTiO<sub>2</sub>電極膜の作製を試みた。

図6と同様のペーストを用い、スキージ法で作製したTiO<sub>2</sub>電極膜断面のFE-SEM写真を図7に示す。電極膜の厚さは約13μmであり、スクリーン印刷の場合と比較して、容易に膜厚を増加させることが可能であった。しかしながら、図8からわかるように膜表面にはミクロンオーダーのクラックが多数確認され、結果的に電池性能は大きく

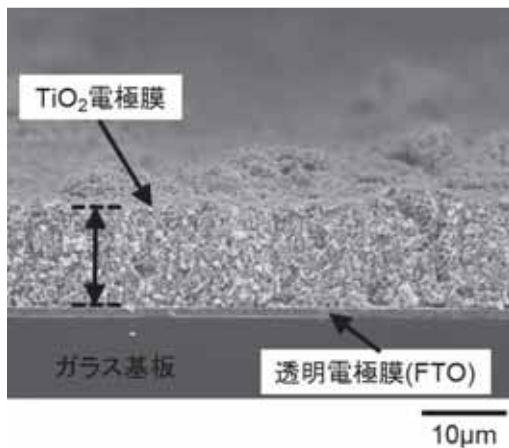


図7 スキージ法により作製した TiO<sub>2</sub> 電極膜断面.

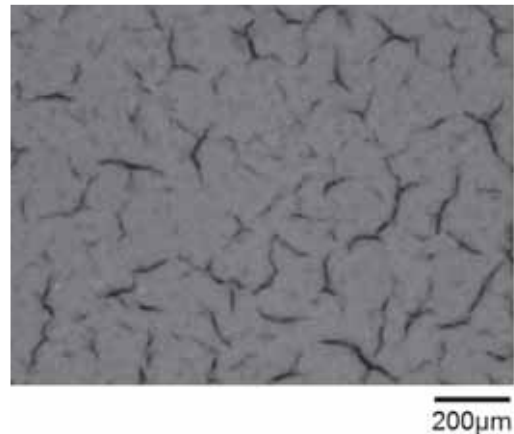


図8 スキージ法により作製した TiO<sub>2</sub> 電極膜表面.

低下( $\eta=3.79\%$ 、 $J_{sc}=7.63\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $V_{oc}=0.76\text{V}$ 、 $FF=0.64$ )した。このように多数のクラックが生じた理由として、今回用いたプリンティングオイル中の溶剤の揮発性が高く、成膜後の乾燥や熱処理過程において収縮応力が生じたことが考えられる。そこで、室温での揮発性が低く、電子業界の印刷分野で幅広く利用されているBCAを溶剤として選択し、アクリル樹脂(20mass%)を溶解させたBCA'をバインダーに用いてスキージ法による成膜を試みた。

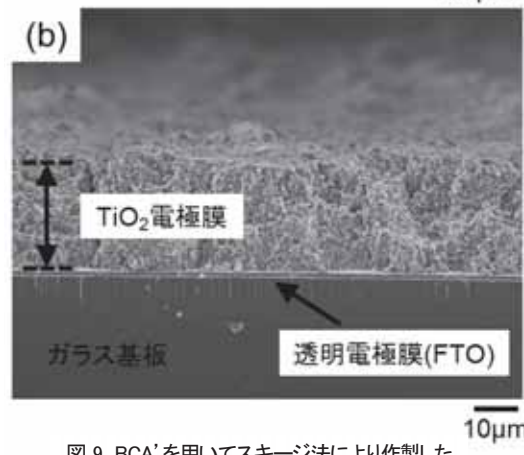
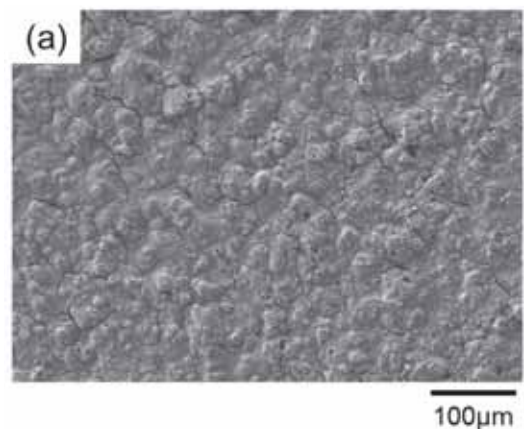


図9 BCA'を用いてスキージ法により作製した TiO<sub>2</sub> 電極膜の表面(a)および断面(b).

図9にBCA'を用いて作製したTiO<sub>2</sub>電極膜表面(a)および断面(b)のFE-SEM写真を示す。プリンティングオイルの場合と比較して、BCA'をバインダーとして用いることで膜表面のクラック発生が緩和され、膜厚約20μmの比較的良好な状態のTiO<sub>2</sub>電極膜を作製できることがわかった。図10に、この電極膜を用いて作製したセルのJ-V曲線(a)およびP-V曲線(b)を示し、表1に電池特性をまとめた結果を示す。また比較として、CH-TiO<sub>2</sub>およびP25を原料として用い、同様の方法で作製したセルの測定結果もあわせて示す。これからわかるように、MW-TiO<sub>2</sub>を用いて作製したセルで最も高い変換効率η=5.66%が得られ、高性能TiO<sub>2</sub>粉体であるP25(η=5.48%)と比較して高い変換効率を示した。一方、通常の水熱法(100℃、8時間)により調製したCH-TiO<sub>2</sub>においても、変換効率η=5.10%と比較的高い変換効率を得られることがわかった。今回の結果を踏まえ、今後は、より色素増感型太陽電池に適した材料の開発を行う予定である。

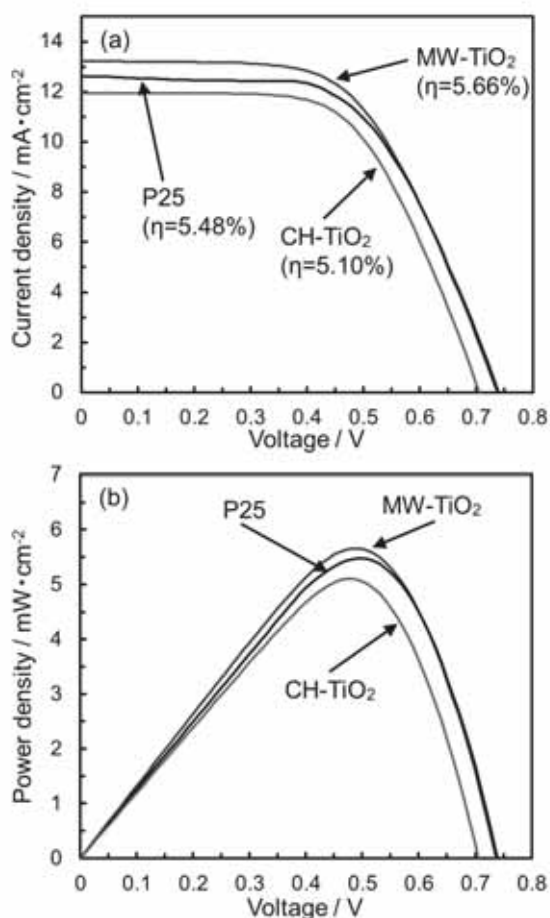


図10 BCA'を用いてスキージ法により作製したセルのJ-V曲線(a)およびP-V曲線(b).

表1 BCA'を用いてスキージ法により作製したセルの電池特性

電極材料	変換効率 (%)	開回路電圧 (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>	5.66	0.74	13.2	0.58
CH-TiO <sub>2</sub>	5.10	0.71	11.9	0.61
P25	5.48	0.74	12.4	0.60

### 3.2 TiO<sub>2</sub>ゾルによるFTO透明電極表面の修飾効果

透明電極膜であるFTO表面をTiCl<sub>4</sub>等によって被覆処理することにより、電池特性が改善することが報告されている<sup>10</sup>。これは、TiO<sub>2</sub>電極膜とFTO透明電極膜界面にバッファー層と呼ばれるTiO<sub>2</sub>透明薄膜を形成することにより、電極界面における密着性を向上させることでFTO透明電極膜から電解質溶液への電子の漏れを抑制し、電池性能を向上させるものである。そこで、塗布乾燥によって容易に透明薄膜の形成が可能なTiO<sub>2</sub>コーティング剤(MW-TiO<sub>2</sub>ゾル)を用いてバッファー層を形成し、さらなる電池性能の向上を試みた。

図11にバッファー層を導入した電極膜断面のFE-SEM写真を示す。これから、FTO透明電極膜上に、TiO<sub>2</sub>電極膜と比較して緻密なTiO<sub>2</sub>バッファー層が形成されていることが確認された。図12にバッファー層形成に用いたMW-TiO<sub>2</sub>ゾルの塗布量を0.12、0.25、0.50mg/cm<sup>2</sup>と変化した場合の、各セルのJ-V曲線(a)およびP-V曲線(b)を示し、表2に電池特性をまとめた結果を示す。バッファー層を導入したセルでは、導入していないものと比較して4~7%程度変換効率が向上し、TiO<sub>2</sub>塗布量0.50mg/cm<sup>2</sup>の場合に最も高い変換効率η=6.02%を示した。これらの結果から、バッファー層形成にTiO<sub>2</sub>ゾルが利用可能であることが示唆された。

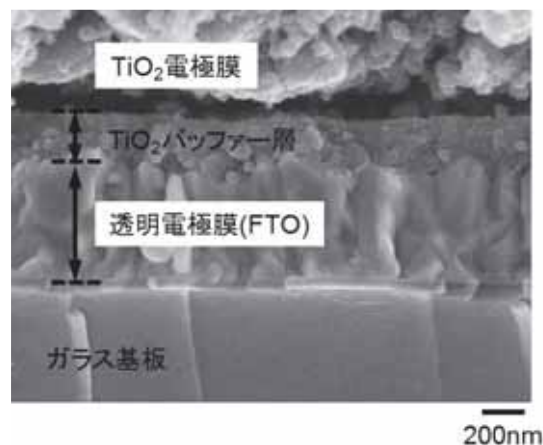


図11 TiO<sub>2</sub>バッファー層を導入した電極膜断面。

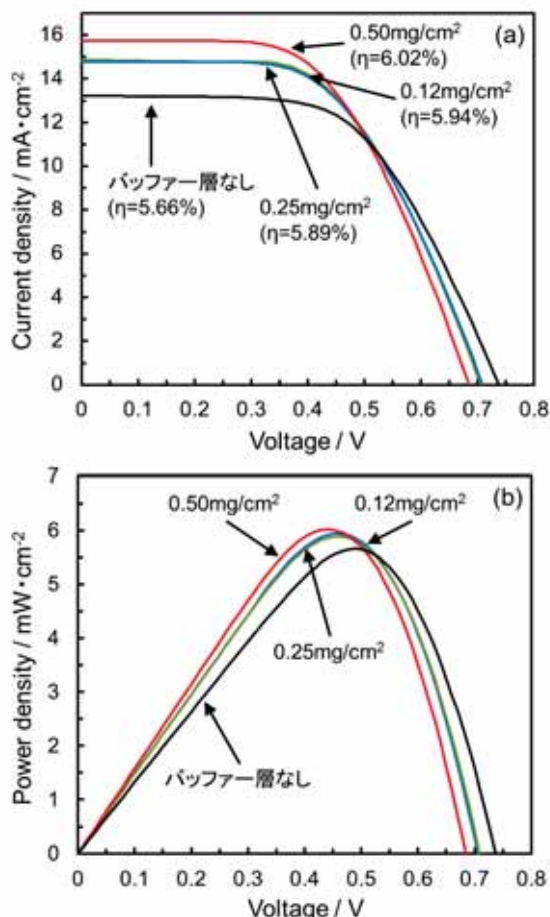


図12 TiO<sub>2</sub>ゾルを用いてバッファー層を形成したセルのJ-V曲線(a)およびP-V(b)曲線

表2 TiO<sub>2</sub>ゾルを用いてバッファー層を形成したセルの電池特性

バッファー層 塗布量	変換効率 (%)	開回路電圧 (Voc / V)	短絡電流密度 (Jsc / mA·cm <sup>2</sup> )	フィルファクター (FF)
なし	5.66	0.74	13.2	0.58
0.12mg/cm <sup>2</sup>	5.94	0.71	14.8	0.57
0.25mg/cm <sup>2</sup>	5.89	0.71	14.8	0.56
0.50mg/cm <sup>2</sup>	6.02	0.68	15.7	0.56

### 3.3 実環境での利用を想定したセルの試作

材料の研究段階では、電極面積 0.25~1cm<sup>2</sup> (0.5~1cm角) 程度の小型セルでの特性評価が一般的であるのに対し、実際に電池として利用する場合は、発電量を稼ぐために大型の太陽電池セルが用いられる。そこで、実環境での利用を想定し、今回の検討において最も高い変換効率を示したセルと同条件で電極面積7.36cm<sup>2</sup> (0.8cm×9.2cm) のセルを試作した。ここで、封止材には熱可塑性フィルム(ダイソル社製、バイネル®-50)を、対極の作製にはPt触媒(ダイソル社製、PT1)をそれぞれ用いた。図13に示すように、晴天時の屋外においてセルの開放電圧を測定し

たところ、0.7~0.8Vの比較的高い電圧値を示すことが確認された。なお、実際に電池として利用する場合には、今回作製したような太陽電池セル(単セル)を複数個直列または並列に接続することで出力を高めた太陽電池モジュールが利用される。



図13 試作した太陽電池セル(TiO<sub>2</sub>電極:0.8cm×9.2cm).

## 4. まとめ

本研究では、色素増感型太陽電池セルのTiO<sub>2</sub>電極膜の作製条件について検討し、電池性能の向上を目指した。検討の結果、BCAにアクリル樹脂を溶解させたものをバインダーとして用いることで成膜性に優れたペーストが調製できた。また、製膜方法としてスキージ法を用いることで、膜厚20μm程度の比較的良好なTiO<sub>2</sub>電極膜の作製が可能であった。さらに、バッファー層としてTiO<sub>2</sub>透明薄膜を組合せることで電池性能が向上し、変換効率η=6.02%が得られた。また、実際の使用を想定した太陽電池セル(電極面積:7.36cm<sup>2</sup>)を試作したところ、晴天時の屋外において開放電圧値0.7~0.8Vが得られた。

## 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大学院工学研究科中村綾花様、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) Y. Ogomi, Y. Kashiwa, Y. Noma, Y. Fujita, S. Kojima, M. Kono, Y. Yamaguchi, S. Hayase, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 93, 1009–1012 (2009).
- 4) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 94, 812–816 (2010).
- 5) M. Ikegami, J. Suzuki, K. Teshima, M. Kawaraya, T. Miyasaka, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 93, 836–839 (2009).
- 6) T. Funaki, M. Yanagida, N. Komatsuzaki, Y. Kawanishi, K. Kasuga, H. Sugihara, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 93, 729–732 (2009).
- 7) C. Baik, D. Kim, M. Kang, S. Kang, J. Ko, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 201, 168–174 (2009).
- 8) D. Lee, M. Lee, H. Song, B. Song, K. Seo, M. Pastore, C. Anselmi, S. Fantacci, F. Angelis, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. Kim, *Dyes and Pigments*, 91, 192–198 (2011).
- 9) T. Maeda, H. Nakao, H. Kito, H. Ichinose, S. Yagi, H. Nakazumi, *Dyes and Pigments*, 90, 275–283 (2011).
- 10) 荒川 裕則, *表面技術*, 59, 167–171 (2008).