

## 10) 太陽電池電極と光触媒用酸化チタンの開発

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)

光触媒用  $\text{TiO}_2$  材料を利用して色素増感太陽電池を作製し、電池性能を評価した。本年度は、低温 ( $150^\circ\text{C}$  以下)での製膜が可能な  $\text{TiO}_2$  電極膜の作製方法について検討し、電池性能の向上を試みた。その結果、 $\text{TiO}_2$  粉末にバインダーとして  $\text{TiO}_2$  ゼルや PTA を混合してペーストを調製し、スキージ法により成膜を行うことで、比較的良好な  $\text{TiO}_2$  電極膜の作製が可能であった。さらに、電池性能を評価したところ、PTA を用いた場合に電池性能が向上する傾向が見られ、変換効率  $\eta=4.3\%$  を示した。

### 1. はじめに

地球環境問題が深刻化する中、石油や石炭などの化石エネルギーに替わる再生可能エネルギーの開発が求められており、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 7%の太陽電池セルが報告され<sup>1)</sup>、世界的に脚光を浴びた。現在も更なる普及に向けて国内外で活発な研究開発がなされており<sup>2-5)</sup>、次世代の太陽電池として期待されている。

図 1 に一般的な色素増感太陽電池セルの模式図を示す。フッ素ドープ酸化スズ (FTO) などの透明導電膜が形成された基板上に半導体電極として多孔質の  $\text{TiO}_2$  電極膜が形成され、 $\text{TiO}_2$  粒子の表面には有機色素が吸着される。色素はカルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) などの官能基を有しており、化学結合によって  $\text{TiO}_2$  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の電子が励起され、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 ( $\text{I}^-$ ) から電子を受け取り基底状態の色素に戻る。一方、⑤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 ( $\text{I}^-$ ) に戻る。これらのサイクルを繰り返すことで発電する (図 1)。

色素増感太陽電池は、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、塗布や印刷といった簡便な方法で製造できることから、低コスト化が可能な太陽電池として期待されている。また、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使用が困難であった様々な環境下で利用できる可能性がある。さらに、基板にプラスチックを用いることで、軽量かつフレキシブルな太陽電池を作製できる特徴を持つことから、これまでになかった機能を持つ太陽電池として期待されている。しかしながら、プラスチック基板を用いる場合、プラスチック基板の耐熱温度 ( $150^\circ\text{C}$  程度) 以下で電極

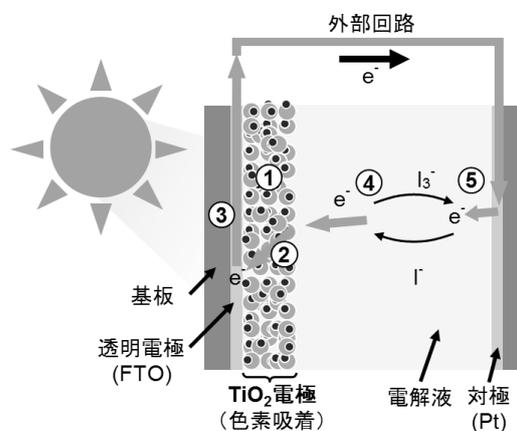


図 1 色素増感太陽電池セルの模式図

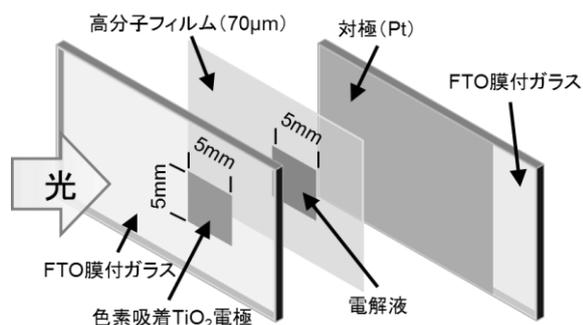


図2 セルの模式図

膜を作製しなければならない。さらに、より高い電池性能を得るためには、電極膜内部におけるTiO<sub>2</sub>粒子間の接合性を向上させ、良好な電子伝導パスを形成することが重要となる。

そこで本研究では、これまで研究を行ってきた光触媒用TiO<sub>2</sub>の技術を利用し、150℃以下での成膜が可能な材料を開発することを目的として、TiO<sub>2</sub>ペーストの調製条件等について検討を行った。本年度は、TiO<sub>2</sub>粉末にバインダーとしてTiO<sub>2</sub>ゾルや非晶質のペルオキシチタン液(以下PTA)を添加することでTiO<sub>2</sub>粒子間の接合性を向上させ、電池性能の向上を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 TiO<sub>2</sub>材料の調製

既報<sup>6)</sup>に従い、PTA(Ti濃度0.12mol/dm<sup>3</sup>)を180℃で2.5分間マイクロ波水熱処理してTiO<sub>2</sub>ゾル(アナタース、粒子径7~8nm)を調製した。

TiO<sub>2</sub>粉末は、既報<sup>7)</sup>のとおり、市販のTiO<sub>2</sub>粉末であるP25(日本アエロジル社製)を原料として用い、NH<sub>4</sub>OH / Tiモル比が1となるようにアンモニア水と過酸化水素水を添加してTiO<sub>2</sub>粒子を部分的にペルオキシチタン錯体アニオンとして溶解させ、その後、酸処理と遠心分離でTiO<sub>2</sub>微粒子のみを分離、乾燥後、150℃、1時間加熱処理してTiO<sub>2</sub>粉末(アナタース、粒子径30nm)を合成した。

### 2.2 TiO<sub>2</sub>電極膜の作製

電極膜作製に用いたTiO<sub>2</sub>ペーストは、精製水、TiO<sub>2</sub>ゾル(Ti濃度0.12mol/dm<sup>3</sup>)、PTA(Ti濃度0.12mol/dm<sup>3</sup>)またはPTA'(Ti濃度0.24mol/dm<sup>3</sup>)とtert-ブチルアルコール(キシダ化学製)を混合したものにTiO<sub>2</sub>粉末を重量比(バ

インダー/TiO<sub>2</sub>粉末)=4となるように混合した後、攪拌及びハイブリッドミキサーで混合・脱泡して調製した。得られたペーストをスキージ法により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、130℃で2時間熱処理して5mm角のTiO<sub>2</sub>電極膜(面積:0.25cm<sup>2</sup>、膜厚:約10μm)を作製した。また、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。

### 2.3 太陽電池セルの作製

130℃で2時間熱処理した後、直ちに色素溶液に浸漬させ、40℃で3~50時間保持することでTiO<sub>2</sub>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である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0.3mmol/Lとした。太陽電池用セルは、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<sub>2</sub>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作製した(図2)。電極間のスペーサーには厚さ70μmの高分子フィルムを用いた。また電解質溶液は、アセトニトリルに0.1mol/L LiI、0.05mol/L I<sub>2</sub>、0.6mol/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0.5mol/L 4-tert-ブチルピリジンを溶解させて調製した。

### 2.4 太陽電池セルの特性評価

太陽電池セルの電池特性はCEP-2000(分光計器社製)を用いて、疑似太陽光照射下(AM1.5G、100mW/cm<sup>2</sup>)における電流密度(J)-電圧(V)曲線及び出力密度(J)-電圧(V)曲線を測定して評価した。ここで、各測定点におけるサンプリング遅延時間は400ms、印加電圧の間隔は10mVとした。測定したJ-V曲線からセルの短絡電流密度(J<sub>sc</sub>)、開放電圧(V<sub>oc</sub>)、出力密度(P=V×J)、変換効率(η)及びフィルファクター(FF)を求めた。なおηとFFは次式によりそれぞれ算出した。

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

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

### 3. 結果と考察

#### 3.1 色素浸漬時間の検討

まず、色素浸漬時間が電池特性に与える影響について検討した。TiO<sub>2</sub>電極材料には、PTAとtert-ブチルアルコールを混合したものを用いた。図3に、色素浸漬時間を3、6、15、50時間と変化させた場合の、J-V曲線(a)及び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。浸漬時間15時間までは、時間の増加とともに電池性能が向上したのに対し、15時間と50時間では大きな違いは見られなかった。TiO<sub>2</sub>電極膜は微粒子から形成されており、色素が電極膜内部へ拡散するのに時間を要すると考えられ

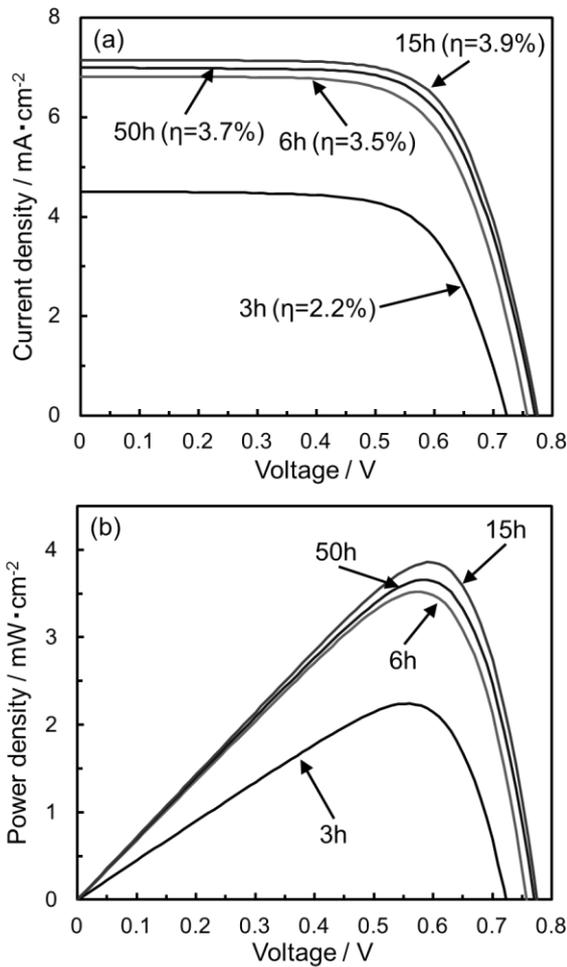


図3 色素浸漬時間を変化させて作製したセルのJ-V曲線(a)及びP-V(b)曲線

表1 色素浸漬時間を変化させた場合の電池特性

色素浸漬時間(h)	変換効率(η / %)	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)
3	2.2	0.72	4.5	0.69
6	3.5	0.76	6.8	0.68
15	3.9	0.78	7.1	0.70
50	3.7	0.77	7.0	0.69

る。以上の結果を踏まえ、本研究での色素吸着時間は15時間とした。

#### 3.2 TiO<sub>2</sub>ゾル及びPTA添加による特性改善

プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池は、軽量かつフレキシブルといった特徴を持つことから、盛んに研究が行われており、印刷法<sup>8)</sup>、電着法<sup>9)</sup>や水熱合成<sup>10)</sup>など様々な方法による成膜方法が報告されている。いずれの場合においても、電池性能向上のためには、TiO<sub>2</sub>微粒子間のネッキングや電極界面における密着性向上が重要であると考えられる。そこで、TiO<sub>2</sub>粒子間や界面における接合性向上のため、光触媒用に開発したTiO<sub>2</sub>ゾルやPTAをバインダーとして添加した材料を調製し、電池性能評価を行った。図4に精製水、TiO<sub>2</sub>ゾル及びPTAを用いて作製した太陽電池セルのJ-V(a)、P-V(b)曲線を示し、表2に電池特性をまとめた結果を示す。精製水を用いた場合と比較して、TiO<sub>2</sub>ゾルを用いた場合にはV<sub>oc</sub>の向上

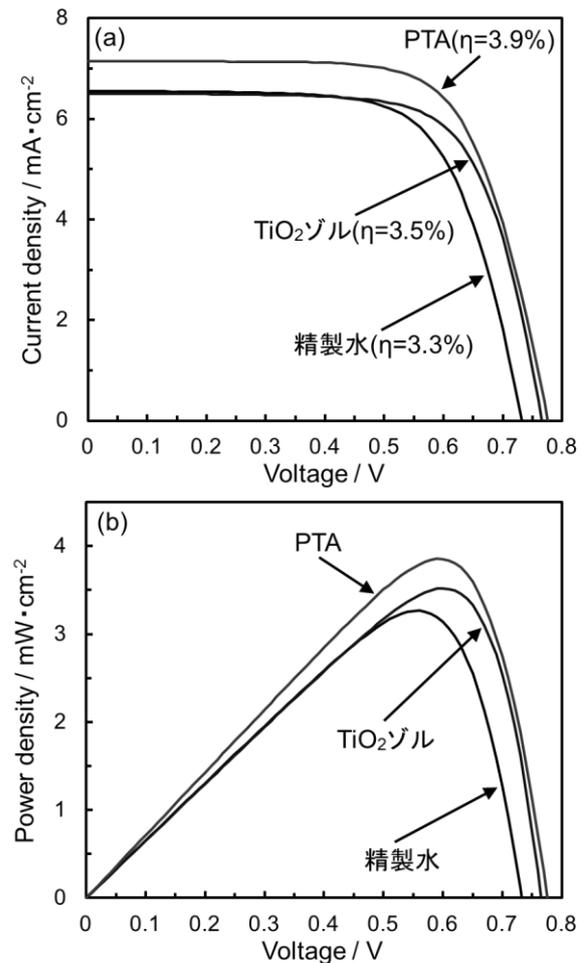


図4 各材料を用いて作製したセルのJ-V曲線(a)及びP-V(b)曲線

表2 各材料を用いて作製したセルの電池特性

	変換効率 ( $\eta$ / %)	開回路電圧 ( $V_{oc}$ / V)	短絡電流密度 ( $J_{sc}$ / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	フィルファクター (FF)
精製水	3.3	0.73	6.6	0.68
TiO <sub>2</sub> ゾル	3.5	0.77	6.5	0.71
PTA	3.9	0.78	7.1	0.70

が確認された。一方、PTA を用いた場合には  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$  がどちらも向上し、 $\eta=3.9\%$ を示した。このように、TiO<sub>2</sub>ゾルや PTA を利用することで電池性能が向上した理由として、TiO<sub>2</sub> 微粒子間の接合性向上や材料界面における電子の漏れの抑制などが影響していることが考えられる。しかしながら、詳細な検討を行うためには、インピーダンス測定等により材料界面の状態を評価する必要がある。

次に、PTA 添加効果をより明確にするため、PTA を濃縮し、Ti 濃度を2倍とした PTA' を用いて太陽電池セルを作製し、電池特性評価を行った。図5に、PTA 及び PTA' を用いて作製した太陽電池セルの 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

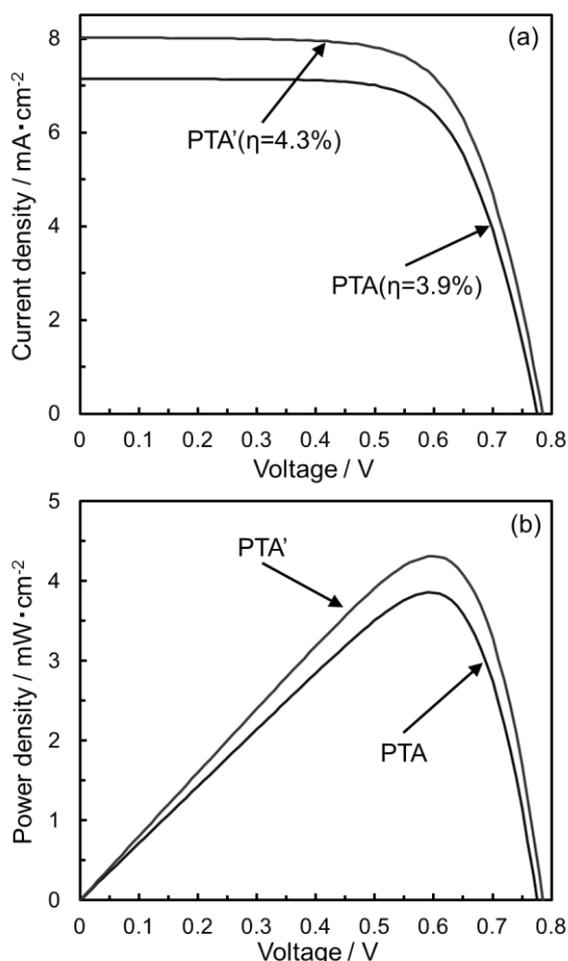


図5 PTA 及び PTA' を用いて作製したセルの J-V 曲線(a) 及び P-V(b) 曲線

表3 PTA 及び PTA' を用いて作製したセルの電池特性

	変換効率 ( $\eta$ / %)	開回路電圧 ( $V_{oc}$ / V)	短絡電流密度 ( $J_{sc}$ / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	フィルファクター (FF)
PTA	3.9	0.78	7.1	0.70
PTA'	4.3	0.79	8.0	0.68

す。PTA' と PTA を比較した場合、 $V_{oc}$  は同程度の値を示したのに対し、 $J_{sc}$  は  $7.1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  から  $8.1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  へと10%程度増加し、結果として変換効率は3.9%から4.3%へと向上した。このように  $J_{sc}$  が増加した要因についても、前述の結果と同様に、更なる検討が必要であると考えられる。

### 3.3 TiO<sub>2</sub> 電極の微構造観察

前項において電池性能評価を行った TiO<sub>2</sub> 電極膜表面の電子顕微鏡写真を図6に示す。精製水を用いた場合と比較して、PTA' を用いた場合には、乾燥及び熱処理の際に生じたと思われるミクロンオーダーのクラックが観察された。このようなクラックは、電池性能を低下させる要因となることから、TiO<sub>2</sub> 材料や成膜条件などを改良し、クラックを減少させることで電池性能を向上させることができると考えられる。

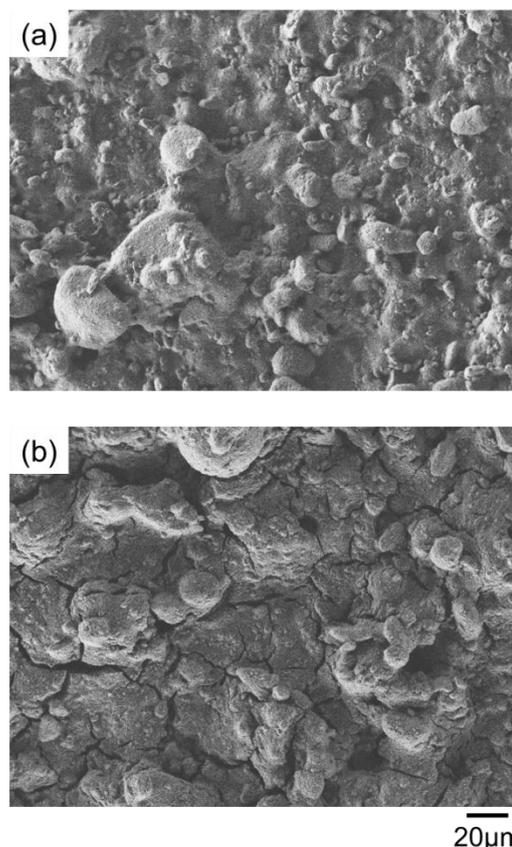


図6 精製水(a)及び PTA' (b) を用いて作製した TiO<sub>2</sub> 電極膜表面の電子顕微鏡写真

#### 4. まとめ

本研究では、低温(150°C以下)での成膜が可能な TiO<sub>2</sub> 電極膜の作製方法について検討し、電池性能の向上を試みた。検討の結果、TiO<sub>2</sub> 粉末にバインダーとして TiO<sub>2</sub> ゼルやPTAを混合してペーストを調製し、スキージ法により成膜を行うことで、多孔質電極膜の作製が可能であることが確認された。さらに、電池性能を評価したところ、PTAを用いることで電池性能が向上する結果が得られ、変換効率  $\eta = 4.3\%$  を示した。本研究の結果を踏まえ、今後も TiO<sub>2</sub> 材料や成膜条件などについて検討し、電池性能の向上を目指す予定である。

#### 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) 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).
- 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) T. Funaki, M. Yanagida, N. Komatsuzaki, Y. Kawanishi, K. Kasuga, H. Sugihara, Sol. Energ. Mat. Sol., 93, 729-732 (2009).
- 6) 佐賀県窯業技術センター平成 18 年度研究報告書, 51-61 (2007).
- 7) 佐賀県窯業技術センター平成 20 年度研究報告書, 49-64 (2009).
- 8) M. Ikegami, J. Suzuki, K. Teshima, M. Kawaraya, T. Miyasaka, Sol. Energ. Mat. Sol., 93, 836-839 (2009).
- 9) T. Miyasaka, Y. Kijitori, J. Electrochem. Soc., 151, A1767-A1773(2004).

10) D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, Adv. Mat., 15, 814-817(2003).