

## 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

色素増感太陽電池の性能向上を目指し、光触媒用  $\text{TiO}_2$  コーティング剤の技術を応用して、 $150^\circ\text{C}$  以下の製膜が可能な材料と電極作製方法について検討した。本年度は、 $\text{TiO}_2$  ゼルを用いて FTO 透明電極と  $\text{TiO}_2$  多孔質電極間にバッファー層として  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成した光電極を作製し、電池性能評価を行った。また、 $\text{TiO}_2$  多孔質電極膜内部における  $\text{TiO}_2$  粒子間の接合性向上のため、多孔質電極膜を  $\text{TiO}_2$  ゼルで修飾した電池セルを作製し、電池性能を評価した。

### 1. はじめに

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、今後さらなる利用拡大が予想される。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。色素増感太陽電池は、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>2-6)</sup>、次世代の太陽電池として期待されている。

色素増感太陽電池の発電メカニズムは、図 1 に示すように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 ( $\Gamma^-$ ) 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

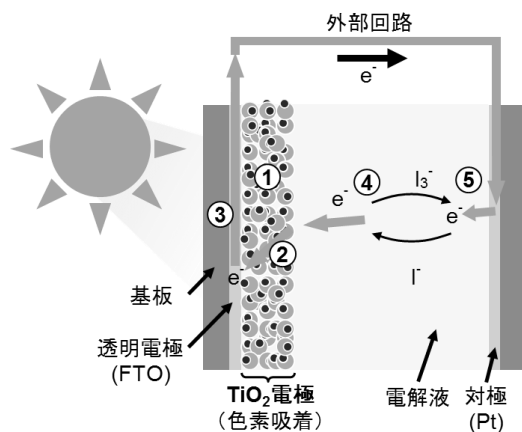


図 1 色素増感太陽電池セルの模式図

( $\Gamma^-$ )に戻る。これらのサイクルを繰り返すことで発電する。

色素増感太陽電池の特徴として、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が挙げられ、従来の太陽電池では利用が困難であった環境下で利用できると考えられる。さらに、プラスチック基板を用いることで、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。一方、プラスチック基板を用いる場合、基板の耐熱温度 ( $150^\circ\text{C}$ ) 以下で基板との密着性に優れた電極膜を作製しなければならない。さらに、高い性能を得るためには電極界面や電極膜内部における  $\text{TiO}_2$  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。

本研究は、光触媒用  $\text{TiO}_2$  コーティング技術を利用し、 $150^\circ\text{C}$  以下の成膜が可能な材料と電極作製方法を開発することを目的としている。本年度は、 $\text{TiO}_2$  電極作製時に微細かつ高結晶性の  $\text{TiO}_2$  ゼルを利用することで、 $\text{TiO}_2$  粒子間や電極界面における密着性等を改善し、電池性能向上の可能性について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 $\text{TiO}_2$ 材料の調製

既報<sup>7)</sup>に従い、PTA (Ti 濃度  $0.12\text{mol}/\text{dm}^3$ ) を  $180^\circ\text{C}$  で 2.5 分間マイクロ波水熱処理して  $\text{TiO}_2$  ゼル (アナタース、粒子径  $7\sim 8\text{nm}$ ) を調製した。

$\text{TiO}_2$  粉末 (アナタース、粒子径  $30\text{nm}$ ) は、既報<sup>8)</sup>に従い、市販の  $\text{TiO}_2$  粉末である P25 (日本アエロジル社製) にアンモニア水と過酸化水素水を添加 ( $\text{NH}_4\text{OH} / \text{Ti} = 1$  モル比) して粒子を部分的に溶解させた後、酸処理と遠心分離で  $\text{TiO}_2$  微粒子のみを分離、乾燥後、 $150^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱処理して調製した。

## 2.2 TiO<sub>2</sub> 電極膜の作製

TiO<sub>2</sub>ペーストは、PTA(Ti濃度0.12 mol/dm<sup>3</sup>)とtert-ブチルアルコールを混合したものに 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・攪拌して調製した。得られたペーストをスキージ法により FTO 膜付ガラス上に塗布し、130°Cで2時間熱処理して TiO<sub>2</sub>多孔質電極膜(面積:0.25cm<sup>2</sup>、膜厚約10 μm)を作製した。

TiO<sub>2</sub>バッファ層は、FTO 膜付ガラス基板上に TiO<sub>2</sub>ゾルを 0.25~0.50mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布・乾燥して作製した。また、TiO<sub>2</sub>ゾルによる多孔質電極膜の修飾は、密閉容器内でTiO<sub>2</sub>ゾル中に電極膜を浸漬させ、真空ポンプで脱気し10分間保持した後、100°Cで乾燥させ、これらの作業を1~3回繰り返すことにより行った。

## 2.3 太陽電池セルの作製

TiO<sub>2</sub> への色素の吸着は、TiO<sub>2</sub> 電極膜を色素溶液に浸漬させ、40°Cで16時間保持することにより行った。色素溶液(0.3 mmol/L)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。図 2 に示す評価用セルは、色素を吸着させた TiO<sub>2</sub> 電極と白金(Pt)対極を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。電極間のスペーサーには、厚さ70 μm 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 0.1 mol/L LiI、0.05 mol/L I<sub>2</sub>、0.6 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 mol/L 4-tert-ブチルピリジンを溶解させたものを用いた。

## 2.4 太陽電池セルの性能評価

太陽電池セルの電池性能は、CEP-2000 (分光計器社

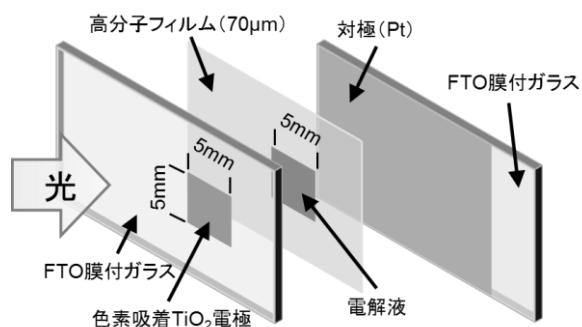


図2 評価用セルの模式図

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)曲線および出力密度(J)-電圧曲線(V)を測定して評価した。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)およびフィルファクター(FF)を算出した。

## 3 結果と考察

### 3.1 TiO<sub>2</sub> バッファ層が電池性能に与える影響

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>9)</sup>。これは、TiO<sub>2</sub>多孔質電極膜と FTO 透明電極膜界面にバッファ層と呼ばれる TiO<sub>2</sub>透明薄膜を形成することにより界面における密着性を向上させるとともに、FTO 透明電極膜から電解質溶液への電子の漏れを抑制する

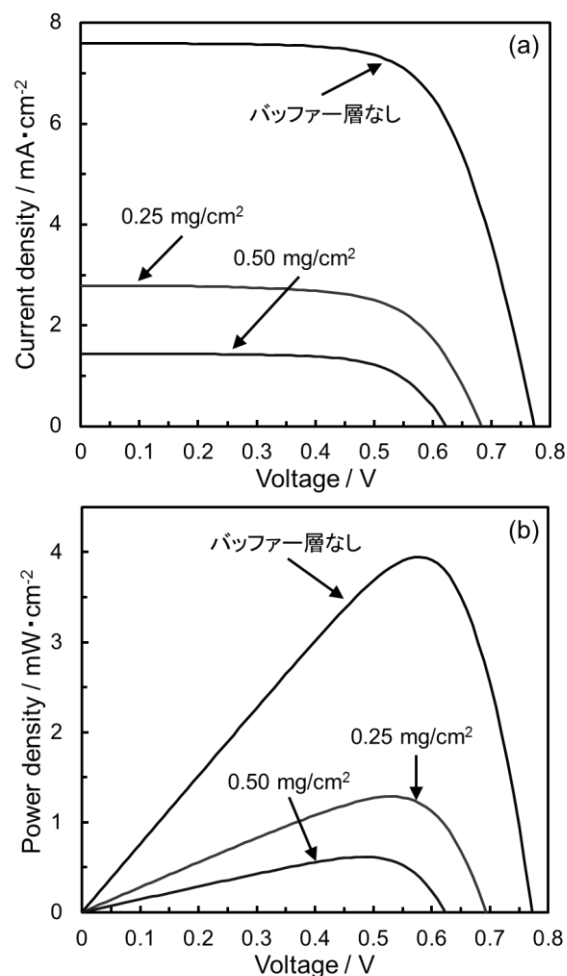


図3 TiO<sub>2</sub>ゾルを用いてバッファ層を形成したセルの J-V(a)曲線および P-V(b)曲線

表1 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 ( $\eta$ / %)	開回路電圧 ( $V_{oc}$ / V)	短絡電流密度 ( $J_{sc}$ / mA $\cdot$ cm <sup>-2</sup> )	フィルファクター (FF)
なし	4.0	0.77	7.6	0.67
0.25 mg/cm <sup>2</sup>	1.3	0.69	2.8	0.67
0.50 mg/cm <sup>2</sup>	0.62	0.62	1.4	0.69

ことで、電池性能が向上するものと考えられている。そこで、塗布・乾燥によって容易に透明薄膜の作製が可能なTiO<sub>2</sub>ゾルを用いてバッファー層を作製したセルを用いて電池性能を評価した。

図3にバッファー層作製に用いたTiO<sub>2</sub>ゾルの塗布量を0.25、0.50mg/cm<sup>2</sup>と変化させた場合の、各セルのJ-V曲線(a)およびP-V曲線(b)を示し、表1に電池性能をまとめた結果を示す。これからわかるように、バッファー層を導入したセルでは、TiO<sub>2</sub>塗布量の増加とともにV<sub>oc</sub>、J<sub>sc</sub>が低下し、変換効率が低下する結果となった。これまでの研究では<sup>10)</sup>、TiO<sub>2</sub>電極膜の熱処理を450°Cで行った場合は電池性能が向上する結果が得られており、今回の結果は、電極膜の熱処理温度が130°Cと低温であったため、界面での密着性が十分得られなかったことなどが影響していることが考えられる。

### 3.2 TiO<sub>2</sub>ゾルによる多孔質電極膜の修飾効果

プラスチック基板を用いる場合、基板の耐熱温度の関係から、TiO<sub>2</sub>電極作製時に高温での熱処理を行うことができない。一方、電池性能向上のためには、TiO<sub>2</sub>多孔質電極膜内部での粒子間の接合性向上が重要となる。そこで、TiO<sub>2</sub>粒子間の接合性向上のため、TiO<sub>2</sub>ゾルを用いて多孔質電極膜を修飾したセルを作製し、電池性能評価を行った。図4にTiO<sub>2</sub>ゾルによる修飾回数を1~3回まで変化させ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。これからわかるように、今回の検討ではTiO<sub>2</sub>ゾルによる明確な修飾効果は見られず、ほぼ同程度の電池特性を示す結果となった。その理由として、今回の修飾方法では、多孔質電極の内部までTiO<sub>2</sub>ゾルが拡散できなかった等の理由が考えられ、電池性能向上のためには、修飾に用いるTiO<sub>2</sub>ゾル濃度や修飾方法について検討する必要があると考えられる。

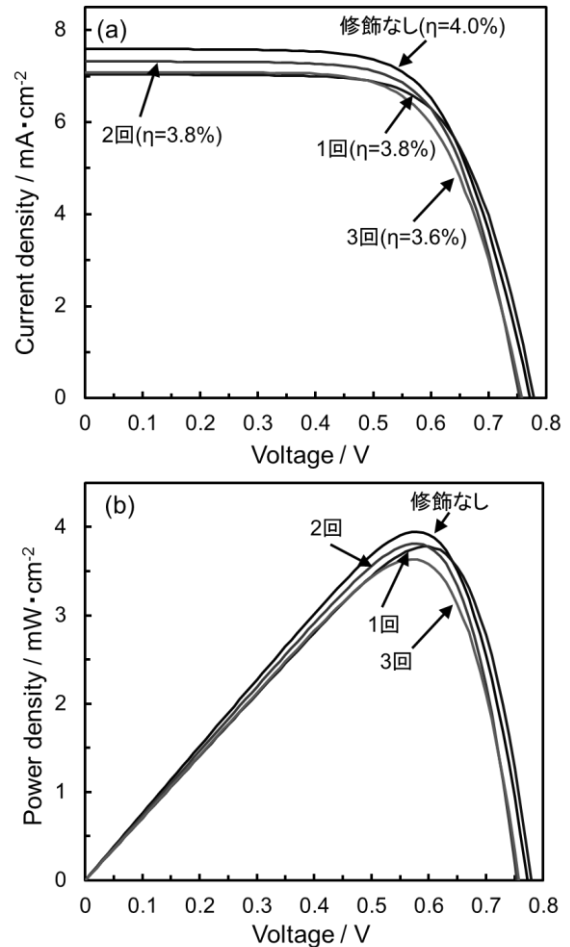


図4 TiO<sub>2</sub>ゾルを用いてTiO<sub>2</sub>多孔質電極を修飾したセルのJ-V(a)曲線およびP-V(b)曲線

表2 TiO<sub>2</sub>ゾルを用いてTiO<sub>2</sub>多孔質電極を修飾したセルの電池特性

修飾回数	変換効率 ( $\eta$ / %)	開回路電圧 ( $V_{oc}$ / V)	短絡電流密度 ( $J_{sc}$ / mA $\cdot$ cm <sup>-2</sup> )	フィルファクター (FF)
なし	4.0	0.77	7.6	0.67
1回	3.8	0.78	7.0	0.69
2回	3.8	0.75	7.3	0.69
3回	3.6	0.76	7.1	0.68

### 4. まとめ

本研究では、色素増感太陽電池の性能向上を目指し、低温成膜(150°C以下)が可能なTiO<sub>2</sub>電極膜の作製方法について検討した。本年度は、TiO<sub>2</sub>電極膜の作製時にTiO<sub>2</sub>ゾルを用いることで、電極界面やTiO<sub>2</sub>粒子間における接合性を向上させ、電池性能の向上を試みた。しかしながら今回の結果からは、TiO<sub>2</sub>ゾル利用による明確な修電池性能向上効果は見られなかった。今回の結果を踏まえ、今後はTiO<sub>2</sub>材料や成膜条件などについてさらに検討を行い、電池性能の向上を目指す予定である。

## 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) S. Morita, T. Wei, M. Ikegami, T. Miyasaka, *J. Pow. Sour.*, 240, 753-758 (2013).
- 7) 佐賀県窯業技術センター平成18年度研究報告書, 51-61 (2007).
- 8) 佐賀県窯業技術センター平成20年度研究報告書, 49-64 (2009).
- 9) 荒川 裕則, *表面技術*, 59, 167-171 (2008).
- 10) 佐賀県窯業技術センター平成23年度研究報告書, 43-49 (2012).