

太陽電池電極と光触媒用酸化チタンの開発

2) ペルオキシチタン液を用いて作製した DSSC 電極の特性

釘島 裕洋、一ノ瀬 弘道
佐賀県窯業技術センター

ペルオキシチタン液を用いて、色素増感太陽電池(DSSC)用の TiO₂ 多孔質電極膜を低温プロセス(150℃以下)で作製し、電池性能を評価した。本年度は、電極膜の厚さやペースト調製方法について検討し、電池性能の向上を試みた。膜厚に関する検討では、電極膜が約 20 μm の場合に最も高い電池性能が得られた。また、電極膜作製用ペーストの調製方法が電池性能に大きく影響を与えることがわかった。検討の結果、適切な条件で作製した電池セルにおいて変換効率 η=4.4%を示した。

Study of titanium dioxide for solar cell and photocatalyst

2) Properties of DSSC photoelectrodes modified with peroxotitanium complex

Masahiro Kugishima, Hiromichi Ichinose
Saga Ceramics Research Laboratory

We have reported on the preparation and properties of peroxotitanium complex which can be coated onto various materials because of their neutral pH and excellent adhesion to various substrates¹⁾. In this study, we explored the improvement of the dye-sensitized solar cell performances using TiO₂ photoelectrodes modified with peroxotitanium complex. Porous TiO₂ photoelectrodes were prepared on conductive oxide coated substrates by low-temperature (<150°C) fabrication processes. The solar cell with optimized fabrication method yielded conversion efficiency of 4.4% for incident solar energy of 100mW/cm².

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、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。その中で、色素増感太陽電池(DSSC)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²⁾、世界的に脚光を浴びた。現在も実用化に向けた研究開発が国内外で行われており³⁻⁷⁾、次世代の太陽電池として期待されている。

DSSC 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の利用が期待されている。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。しかしながら、プラスチック基板を用いる場合、基板の耐熱温

度(150℃)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、高い電池性能を得るためには、TiO₂ 電極と透明電極界面の密着性や TiO₂ 電極膜内部における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考えられている。

これまで我々は、基材との密着性に優れたペルオキシチタン系コーティング剤を利用することで、150℃以下の低温プロセスにおいて TiO₂ 多孔質電極膜が作製可能であり、比較的良好な電池性能が得られることを報告している⁸⁾。本年度は、TiO₂ 多孔質電極膜の厚さやペースト調製方法等について検討し、電池性能の向上を試みた。

2. 実験方法

2.1 TiO₂ 材料の調製

TiO₂ 粉末(アナターズ、粒子径 30nm)は、既報⁹⁾に従い、市販の TiO₂ 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(NH₄OH / 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 TiO_2 微粒子のみを分離、乾燥後、 150°C で 1 時間加熱処理して調製した。

2.2 TiO_2 電極膜の作製

TiO_2 ペーストは、既報¹⁾に従い調製したペルオキシチタン液(Ti 濃度 0.24 mol/dm^3)と tert-ブチルアルコールを混合したものに TiO_2 粉末を重量比(バインダー/ TiO_2 粉末=4)となるように混合して調製した。なお、混合方法(a)は、スターラーによる混合(400rpm、18h)、混合方法(b)はスターラーによる混合(400rpm、2h)に加えて超音波による混合(5min)、混合方法(c)は、超音波による混合(40min)の各条件で行った。調製したペーストをスキージ法により FTO 膜付ガラス基板(シート抵抗: $10 \Omega/\text{sq.}$)または ITO 膜付 PEN(ポリエチレンナフタレート)基板(シート抵抗: $15 \Omega/\text{sq.}$)上に塗布し、 130°C で 2 時間熱処理して TiO_2 多孔質電極膜(0.5cm 角、面積: 0.25cm^2)を作製した。電極膜の厚みは、スキージ回数により制御した。また、膜の微構造は電界放射型走査電子顕微鏡(JEOL 製、JSM- 6700FSS)を用いて観察し、基板の透過率測定は紫外可視分光光度計(島津製作所製、UV-3150)を用いた。

2.3 太陽電池セルの作製

TiO_2 への色素の吸着は、 TiO_2 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。電池性能評価用セル(図 1)は、色素を吸着させた TiO_2 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 $70 \mu\text{m}$ 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_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、分光感度測定装置(分光計器製、CEP-2000)を用いて、疑似太陽光照射下

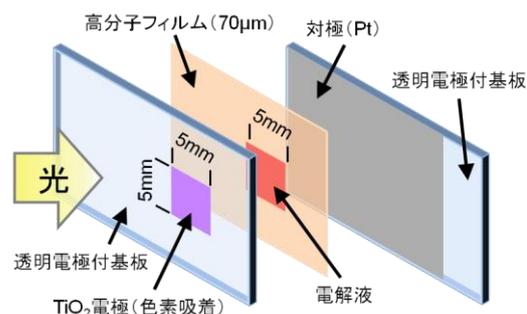


図1 評価用セルの模式図

(AM1.5G 、 100mW/cm^2)における電流密度(J)–電圧(V)曲線及び出力密度(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_{sc})、開放電圧(V_{oc})、出力密度($P=V \times J$)、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 透明導電膜付基板の検討

図 2 に実験に用いた ITO 膜付 PEN 基板および FTO 膜付ガラス基板の透過率測定結果を示す。紫外光領域においては、有機物である PEN 基板の光吸収に起因すると考えられる透過率低下が観察されたのに対し、可視光領域での光透過率はどちらもほぼ同程度であった。図 3 に ITO 膜付 PEN 基板および FTO 膜付ガラス基板を用いて作製したセルの J - V 曲線を示し、表 1 に J - V 測定結果から得られた電池特性を示す。ITO 膜付 PEN 基板を用いた場合に若干性能が低かった理由として、 450nm 以下の波長領域における光透過率の違いや、透明電極膜のシート

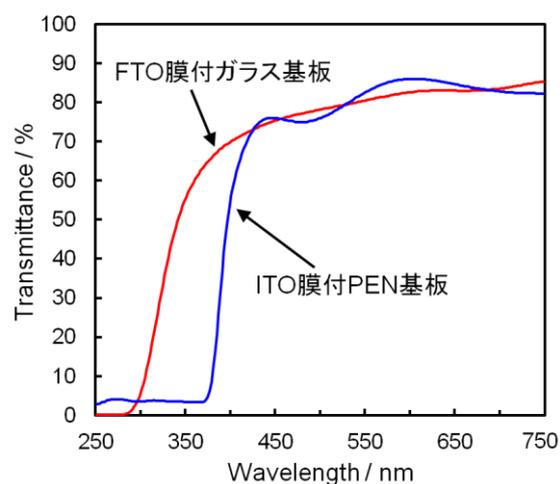


図2 FTO膜付ガラス基板およびITO膜付PEN基板の光透過率

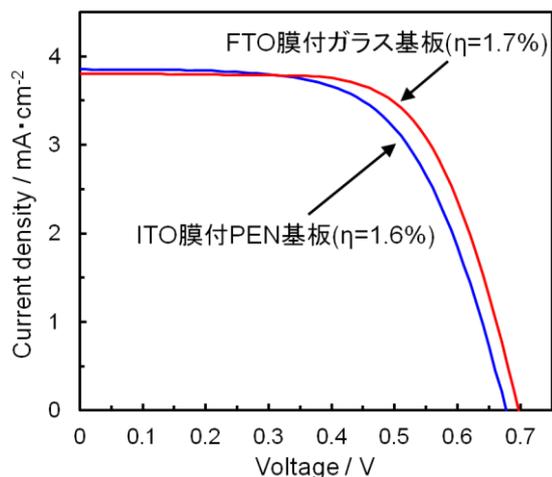


図3 FTO 膜付ガラス基板及びITO 膜付PEN 基板を用いて作製したセルの電流密度(J)-電圧(V)曲線

表1 FTO 膜付ガラス基板およびITO 膜付PEN 基板を用いて作製したセルの電池特性

	変換効率 (η / %)	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)
ITO膜付 PEN基板	1.6	0.68	3.3	0.61
FTO膜付 ガラス基板	1.7	0.70	3.4	0.66

抵抗の違いが影響している点が考えられる。しかしながら、性能の差は僅かであり、どちらの基板を用いた場合にも同程度の電池特性が得られることが確認された。安定的な評価用セルの作製および特性評価の点から、以下では基板としてFTO 膜付ガラス基板を用いた。

3.2 TiO₂ 電極膜の膜厚と電池特性

電極膜の厚さが電池特性に与える影響について検討するため、10~50 μm の TiO₂ 多孔質電極膜を作製し、電池特性評価を行った。図4にTiO₂ 電極の膜厚と η (変換効率)、FF、 J_{sc} 、 V_{oc} との相関関係を示す。膜厚10 μm 程度の場合と比較して、20 μm 程度では J_{sc} の増加に伴い η が向上した。これは、膜厚の増加に伴い、TiO₂ 表面に吸着された色素量が増加し、光吸収効率が増加したためだと考えられる。一方、FF および V_{oc} は、ほぼ同程度の値を示した。それに対し、膜厚を20 μm よりも増加させた場合、 J_{sc} 及び V_{oc} が大きく低下し、その結果 η も大幅に低下する結果となった。このような電池性能低下の一因として、膜厚の増加に伴い、励起色素からTiO₂ 多孔質電極膜に注入された電子が、TiO₂ 膜を移動する過程において、酸化された色素を還元したことや、電解液中の I₃⁻ と反応し

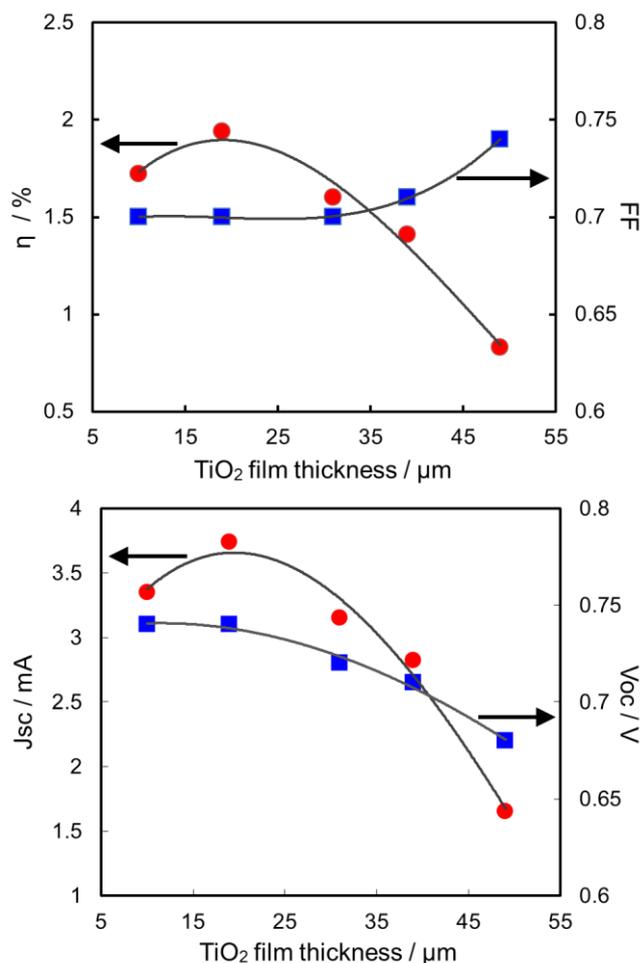


図4 TiO₂ 電極膜厚と電池特性(η , FF, J_{sc} , V_{oc})との関係

たことなどが考えられる。DSSC の研究においては、TiO₂ 電極の膜厚として10~20 μm 程度のものが用いられる場合が多く、本研究で作製した TiO₂ 電極膜についても、同様の傾向が見られた。これらの結果を踏まえ、以下では膜厚が約20 μm となる条件で電極膜を作製した。

3.3 TiO₂ 多孔質電極の微構造と電池特性

ペースト調製時の TiO₂ 粉末とバインダーの混合方法について検討し、電池性能の向上を試みた。図5に各混合方法で調製したペーストを用いて作製したセルの J-V 曲線を示し、表2に J-V 測定結果から得られた電池特性を示す。これらの結果から、ペースト調製時の混合方法が電池特性に大きく影響を及ぼすことが判明した。特に、超音波処理を行った混合方法(b)及び(c)では、 J_{sc} の値が低下する傾向が見られた。一方、スターラーによる攪拌のみ行った混合方法(a)では、 $J_{sc}=9.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ と他の混合方法に比べて高い値を示し、その結果 $\eta=4.4\%$ を示した。

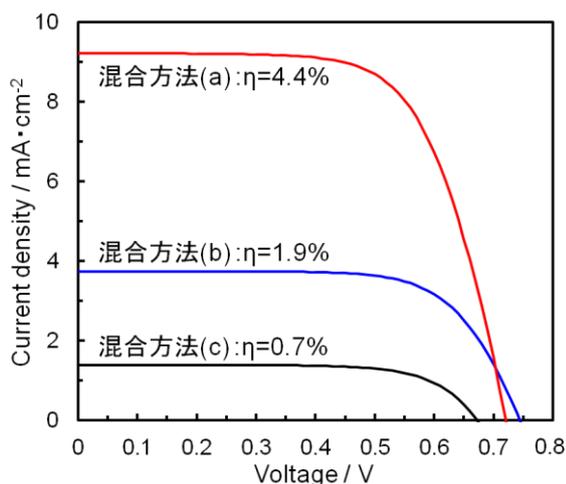


図5 各混合方法で調製した TiO₂ ペーストを用いて作製したセルの電流密度(J)-電圧(V)曲線

表2 各混合方法で調製した TiO₂ ペーストを用いて作製したセルの電池特性

	変換効率 (η / %)	開回路電圧 (Voc / V)	短絡電流密度 (Jsc / mA \cdot cm ²)	フィルファクター (FF)
混合方法(a)	4.4	0.72	9.2	0.67
混合方法(b)	1.9	0.74	3.7	0.70
混合方法(c)	0.7	0.67	1.4	0.70

図6に各混合方法で作製した TiO₂ 電極膜表面の電子顕微鏡写真を示す。低い Jsc しか得られなかった混合方法(b)および(c)では、膜表面に多数のクラックが観察された。超音波処理による混合を行った場合、ペースト中で一旦分散した TiO₂ 粒子が、製膜・乾燥時に部分的に凝集し、結果としてクラックが発生し、結果的に低い電池性能しか得られなかったものと考えられる。それに対し、比較的良好的な電池特性が得られた混合方法(a)では、目立ったクラックは見られず、数〜数十ミクロン程度の凝集体の存在が確認された。DSSC 高性能化の取り組みとして、TiO₂ 電極内部に粒子径の大きな TiO₂ 粒子を混合し、電極膜内部での光閉じ込め効果により光路長を増大させることで、電池性能が向上することが報告されている。本研究においても、凝集体が光散乱粒子としての役割を果たし、結果的に電池特性が向上した可能性も考えられるが、詳細については更なる検討が必要である。

4. まとめ

本研究では、低温(150℃以下)プロセスでの成膜が可能な TiO₂ 電極膜の作製方法等について検討し、電池性能の向上を試みた。TiO₂ 電極膜の基材として、FTO 膜付

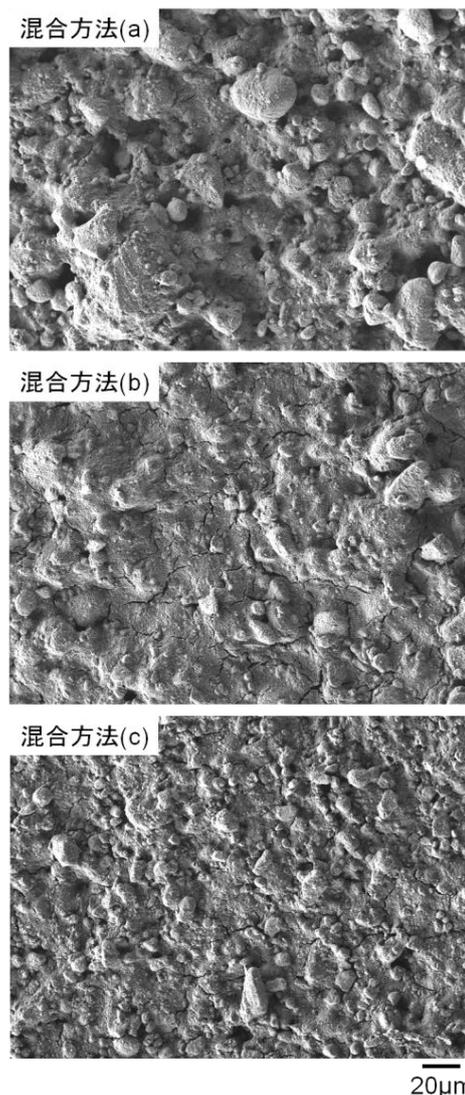


図6 各混合方法で作製した TiO₂ 電極膜表面の電子顕微鏡写真

ガラス基板および FTO 膜付 PEN 基板を用いたセルを作製し、電池性能を比較した結果、ほぼ同程度の特性が得られることが確認された。また、TiO₂ 電極膜厚と電池性能との関係では、膜厚約 20 μ m で最も高い電池性能が得られた。さらに、TiO₂ ペーストの混合方法について検討したところ、超音波処理により混合を行った場合は非常に低い電池性能しか得られなかったのに対し、スターラーによる混合を行った場合には、変換効率 η =4.4%の電池特性が得られた。

参考文献

- 1) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 715-718 (1996).
- 2) B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353, 737-740 (1991).

- 3) 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).
- 4) Y. Ogomi, Y. Kashiwa, Y. Noma, Y. Fujita, S. Kojima, M. Kono, Y. Yamaguchi, S. Hayase, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 93, 1009–1012 (2009).
- 5) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 94, 812–816 (2010).
- 6) T. Funaki, M. Yanagida, N. Komatsuzaki, Y. Kawanishi, K. Kasuga, H. Sugihara, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 93, 729–732 (2009).
- 7) S. Morita, T. Wei, M. Ikegami, T. Miyasaka, *J. Pow. Sour.*, 240, 753–758 (2013).
- 8) 佐賀県窯業技術センター平成24年度研究報告書, 38–42 (2013).
- 9) 佐賀県窯業技術センター平成20年度研究報告書, 49–64 (2009).