

複素インピーダンス測定による色素増感型太陽電池の構成要素の最適化

阪本 恭平*, 中村 裕之, 松嶋 茂憲, 山田 憲二, 山根 大和, 小畑 賢次

Elements optimization of dye-sensitized solar cells by using impedance spectroscopy analysis

Kyouhei Sakamoto*, Hiroyuki Nakamura, Shigenori Matsushima, Kenji Yamada, Hirokazu Yamane,
and Kenji Obata

Abstract

The elements optimization of dye-sensitized solar cells (DSSC) is studied by using impedance spectroscopy analysis. At first stage, the correspondence of each impedance element in Cole-Cole plot and the component in the DSSC is investigated. Consequently, the solar energy conversion efficiency exceeded 8% was stably obtained in the DSSC that used P25 powder by optimizing each element. As the next stage, ZrO_2 coating TiO_2 and TiO_2 coating TiO_2 electrode were applied to the DSSC electrodes. Therefore, The DSSC fabricated by TiO_2 coating TiO_2 electrode was significantly improved solar energy conversion efficiency by comparison with a standard cell that was fabricated only pure component of P25. The highest solar energy conversion efficiency is reached over 9% by using TiO_2 coating TiO_2 electrode.

Keywords Dye-sensitized solar cell; Impedance spectroscopy; modified TiO_2 electrode

1. 緒言

今世紀になり、我々人類は大量エネルギー消費による石油、石炭、天然ガスなどのエネルギー源の枯渇、またそれに伴う地球温暖化、環境汚染という深刻な問題に直面している。そこで考案されたのが太陽光エネルギーの利用である。地球に1時間当たりに降り注ぐ太陽光エネルギーは全世界の年間消費エネルギー量に匹敵するほど膨大だと言われており、エネルギー源の枯渇の心配も無い。また、太陽光エネルギーは二酸化炭素や汚染ガスの発生を伴わないクリーンなエネルギー源である。現在ではp-n接合を利用したシリコン型の太陽電池が実用化され市場に出回っている。1980年代、スイスローザンヌ大学のグレッツェル氏によって従来のシリコン型太陽電池に代わる次世代太陽電池として色素増感型太陽電池、通称グレッツェルセルは発表された¹⁾。色素増感型太陽電池の基本構造は酸化チタンをはじめとする酸化物半導体の多孔性膜に可視光応答の色素を吸着させた電極、ヨウ素レドックス対を含んだピリジン系の電解質溶液、白金の対極電極から成る。色素増感型太陽電池は発電機構が植物の光合成に似ていることや高い光電変換効率で比較的安価に製造することができることと期待され、世界中から注目され研究されている。この色素増感型太陽電池は多くの電子輸送過程と影響因子が複雑に絡んでいるため、世界中で様々な分野から処理・最適化が進められている(例：色素の開発²⁾、電解液の改良³⁾、電子輸送過程の解析⁴⁻¹²⁾)。しかしながら、この電池の問題点は電池制作の各工程におけるわずかな違いにより大きな性能の変化を生むことである。そのことが原因で各機関間の性能、処理、再現性などの比較を困難にしていることも事実である。

本研究では色素増感型太陽電池の解析に有効であるとき

* 北九州工業高等専門学校専攻科物質化学工学専攻2年

れる周波数特性分析器を用いて各抵抗成分と電池の構成要素との対応を理解し、電池に影響を与える因子を調査・改善することにより光電変換効率の向上を図る。

2. 標準実験

2.1 使用材料

・ TiO_2

本研究ではチタンアルコキシシド由来の水熱法(200~240℃)で合成(sol-gel法)された微粒子の TiO_2 ¹³⁾及びP25の TiO_2 (P25:日本アエロジル社製)の以上二種類をペースト作製に用いた。

基本となる TiO_2 ペーストの組成は TiO_2 :10wt%・1M-硝酸水溶液、PEG(分子量4M):40wt%vs TiO_2 とした。また、P25を用いたペースト作製ではメノウ乳鉢で約30分粉碎し1M-硝酸溶液中に懸濁後、出力100Wの超音波を照射し凝集した TiO_2 粒子の分散を前処理として行った。ポリエチレングリコール(PEG:分子量4M)は TiO_2 膜に多孔質性及び粘性を持たせるため加えた。また、作製したペーストは光吸収による成分変化を防ぐために容器をアルミホイルで遮光し、スターラーで攪拌しながら保存した。

TiO_2 膜焼成は450℃、30minで多層焼成を行い、冷却は全て自然冷却で行った。電池電極は3層焼成を基本とした。

・ ZrO_2

ジルコニウムブトキシド溶液(ZrBt:和光純薬製、85%)を出発物質として ZrO_2 合成を行った。

・導電性ガラス基板

表面に厚さ400nmのFTO(Fluorine doped Tin Oxide: $\text{SnO}_2(\text{F})$)膜つきの導電性ガラス基板(日本板硝子(株)NFL3LEQ)を15mm×10mmにカットして使用した。

・対極

対極にはPt電極を使用した。これは、スパッタリングター

ゲットにPt板(株)ニラコ 353326, $\phi 100$, 厚さ 0.10mm)を用い, 導電性ガラス基板に3分間スパッタリング($\sim 100\text{ng}/\text{cm}^2$)を行ったものを $15\text{mm} \times 10\text{mm}$ にカットして使用した. スパッタリングは高周波マグネトロンスパッタリング装置を用い 6.5×10^{-6} Pa, Ar: 10sccm 供給雰囲気中, RF電源出力200Wで行った.

・電解質溶液

0.58M-t-ブチルピリジン ($(\text{CH}_3)_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}$), 0.5M-ヨウ化リチウム (LiI), 0.04M-ヨウ素 (I), をアセトニトリルに溶解したものを電解質溶液として使用. アルミホイルで遮光して保存した.

・色素溶液

Ru錯体 (Solaronix 製, Ruthenium 535-bis TBA (N719) : $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Ru}$) の 3×10^{-4} M 溶液を色素溶液として使用.

・スパーサー

陽極と陰極の間の熱癒着性高分子は, スパーサーとして働くとともに, 両極の基板を繋ぐ役割をする. これには三井・デュポンポリケミカル社製のハイミラン 1702 (Zn)を用いた. その性質は軟化温度 61°C , 融点 90°C , 密度 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ で厚さ $50\mu\text{m}$ である.

・ピペット

全ての実験においてFisherbrand 製, 5 3/4" Disposable Pasteur Pipette を用いた.

2.2 測定器

・I-V特性評価

I-V特性の評価は, 光源として, 100Wのキセノンランプ(ウシオ電気社製, SX-UI501XQ: 照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$), 電源としてポテンシオスタット(北斗電工製, HB-301型)を用いて行った. I-V測定はファンクションジェネレータ(北斗電工製, HB-104型)を用いて, $10\text{mV}/\text{s}$ で電圧を $-100 \sim 800\text{mV}$ まで掃引させ, その時の電流値変化をデジタルマルチメータ(Agilent, 34001A0)で観察し, GPIB ボード(Interface製, CBI-4302)を介してコンピュータ上に記録した. このときの電流値を縦軸, 電圧値を横軸にとってI-V曲線を描く. 電流値の最大値が短絡電流($J_{sc}: \text{mA}/\text{cm}^2$), 電圧値の最大値が開放端電圧($V_{oc}: \text{mV}$)であり, 太陽電池の最大出力($P_{max}: \text{W}$)は次式(1)で与えられる.

$$P_{max} = I' \times V' \dots (1)$$

ここで, I' , V' はI-V曲線中最大出力を与える時の電流値, 電圧値である.

入射光エネルギーを P_{in} とすると, 光電変換効率(η)は,

$$\eta = (P_{max}/P_{in}) \times 100 \dots (2)$$

と表される. 理想の出力に対する実際の出力の割合を示すパラメータとして, fill factorがあり次式(3)で表せられる.

$$ff(\text{fill factor}) = P_{max}/(J_{sc} \cdot V_{oc}) \times 100 \dots (3)$$

短絡電流値 ($J_{sc}: \text{mA}/\text{cm}^2$), 開放端電圧 ($V_{oc}: \text{mV}$), フィルファクター ($ff: \%$) 及び光電変換効率 ($\eta: \%$)以上4つのパラメータで太陽電池特性の評価を行った.

・複素インピーダンス測定

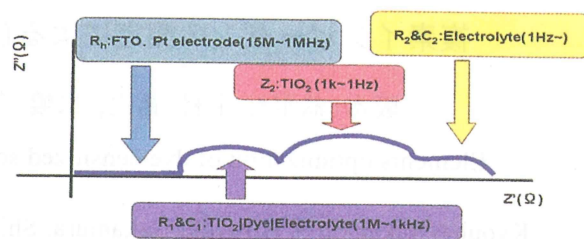


Fig. 1. cole-cole plot of DSSC

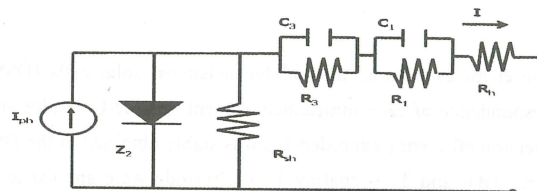


Fig. 2. Equivalent circuit model for DSSC

複素インピーダンス測定は, 15MHzの周波数特性分析器(エヌエフ回路設計ブロック製, FRA5096)を用いて行った.

この測定法は色素増感型太陽電池の機構を理解する上で有効な解析方法とされ世界中で研究・等価回路の同定が行われている¹¹⁾. 我々の実験及び他の機関の報告からインピーダンスの構成要素とコール・コールプロットの図中に現れる成分は以下のように分類される. また, コール・コールプロットの模式図及び等価回路はそれぞれFig. 1, 2. のように表してある.

- ・1つ目 (R_h : 数M~1MHz) の実抵抗成分はFTO, Pt電極の抵抗,
- ・2つ目 (R_1 & C_1 (ω_1): 1M~1kHz) の円弧成分は TiO_2 |色素|電解質溶液, Pt電極上のレドックス対の拡散抵抗,
- ・3つ目 (Z_2 (ω_2): 1k~1Hz) の円弧成分では TiO_2 粒子の抵抗,
- ・4つ目 (R_3 & C_3 (ω_3): 1Hz~) の円弧成分は電解質溶液の拡散抵抗

さらに, それぞれの円弧成分の頂点での周波数を特性周波数とし, その逆数をその抵抗における電子拡散時間 ($\tau = 1/\omega$) と捕らえる方法が報告されている¹⁴⁻²³⁾. つまり, $\tau_2 (= 1/\omega_2)$ を TiO_2 |色素|電解質溶液界面での電子注入時の, $\tau_3 (= 1/\omega_3)$ を TiO_2 粒子間での電子拡散時間と考えることができる. これらから太陽電池特性の評価を行った.

その他, TiO_2 膜厚測定には音叉ユニットと振動ユニットを組み合わせた高性能ダブルスキャン方式の, 2軸制御コントローラKV-1000とカメラLT-9500から成る KEYENCE (株) 製ダブルスキャン高精度レーザ変位計を用いた. これをパソコンに繋ぎ, MS-Excelのマクロ機能によって記録した. 試作サンプルの元素分析には光電子分光法(XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy, 島津製 ESCA750)を用いた. 結晶の構造解析にはX線構造解析(XRD: X-ray Reflecting Diffract meter, Rigaku 製 RINT1200)を用いた. また, 焼成膜の表面状態観察に原子間力測定(AFM: Atomic Force Microscope, Seiko製 SPA300)を, 色素吸着量測定には紫外吸光度分析(UV-vis: Jasco製 V-560)をそれぞれ用い電池特性の調査を行った.

2.3 電池構造

TiO₂のペーストを5mm×5mmでFTO電極上に多層焼成したものと、Pt電極をスペーサーの熱可塑性高分子フィルムにより熱圧着する。時間経過による電解質溶液の欠乏を防ぐために熱可塑性高分子フィルムはFig. 3のように配置し、TiO₂電極の外側に約1mm×5mmの隙間を設けている。また、電解質溶液の揮発を防ぐために封止材として真空装置用グリスを用いた。

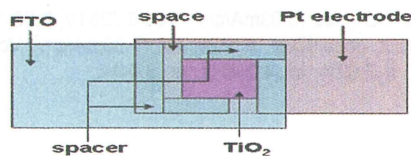


Fig. 3. DSSC's structure

3. 最適化実験

a. 電池の構成要素の最適化に関する実験

a-1 Pt電極の調査

FTO電極上にマグネトロンスパッタリング装置を用いてPtスパッタリングを行う際、Arガス+O₂ガス雰囲気で行ったところ通常のPt電極よりも暗い色のPt (+O₂) 電極が得られた。このPt (+O₂) 電極を用いて電池を作製した。また、水熱法で合成したTiO₂ペーストに用いて作製を行った。Fig. 4にそれぞれの太陽電池特性及びコール・コールプロットの結果を示す。まず、Arガス+O₂ガス雰囲気ですパッタを行ったPt (+O₂) 電極ではffの著しい低下が確認された。コール・コールプロットにおいては等価回路で示した通り高周波数域(～1MHz)での1つ目の円弧成分に大きな増大が見られた。このことからPt (+O₂) 電極上ではヨウ素レドックスの酸化・還元反応・拡散がうまく行えなくなるためにffの低下が観察されたと思われる。よってPt電極制作時のPtスパッタリング操作はArガス雰囲気で行うことが望ましいことがわかった。以上のことから、コール・コールプロット図中の1つ目の円弧成分がPt電極上の抵抗成分を表していることが確認された。

a-2. 電解質溶液の調査 (1)

前述の通り通常、電解質溶液はヨウ素、ヨウ化カリウム、tert-ブチルピリジン(0.04M、0.5M、0.58M)の組成でアセトニトリルに溶かしたものを使用する。本実験では通常のものからtert-ブチルピリジンを抜いたものも用意した。電解質溶液内にtert-ブチルピリジンが存在することにより電解質溶液のpH値が変化し、TiO₂電極表面のフラットバンド電位が高エネルギー側にシフトすることが知られている¹⁰⁾。そのため、tert-ブチルピリジンが存在する電解質溶液を使用した場合、色素からTiO₂への電子の注入が起こりにくくなりJscが減少するが、その分Vocが向上する。ffも向上するため全体の光電変換効率は向上することが報告されている⁹⁾。

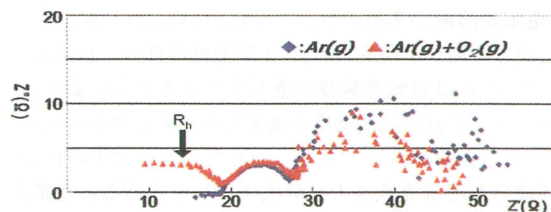


Fig. 4. I-V characteristics and impedance spectra

◆:Ar(g), Jsc;14.78mA/cm², Voc;0.7582V, ff;62.6%, η;7.02%
 ▲:Ar(g)+O₂(g), Jsc;14.63mA/cm², Voc;0.7578V, ff;55.4%, η;6.15%

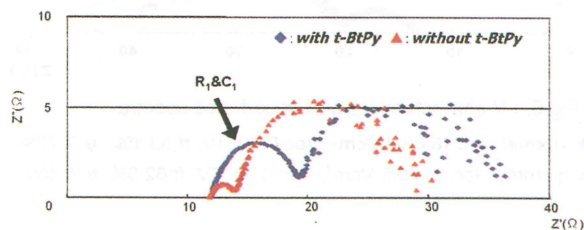


Fig. 5. I-V characteristics and impedance spectra

◆:with t-BtPy, Jsc;18.32mA/cm², Voc;0.7119V, ff;63.0%, η;8.21%,
 ω₂;6.70kHz, ω₃;6.70Hz ▲:without t-BtPy, Jsc;20.92mA/cm²,
 Voc;0.5579V, ff;58.6%, η;6.84%, ω₂;18.88kHz, ω₃;9.46Hz

そこでtert-ブチルピリジンを含む電解質溶液と、含まない電解質溶液をそれぞれ電池測定に使用し太陽電池特性及びインピーダンス測定を行った。今回も水熱法合成TiO₂ペーストに用いた。コール・コールプロットの結果をFig. 5に示す。太陽電池特性は図中のキャプションに纏めてある。文献通りtert-ブチルピリジンが存在しない場合Jscが向上しVocの劇的な減少が見られた。また、コール・コールプロットでは2つ目の円弧成分に大きな減少が見られた。さらに、特性周波数ω₂の増大も観察された。2.2.節で前述した通りコール・コールプロットの2つ目の円弧成分はTiO₂|色素|電解質溶液の界面抵抗を示しており、2つ目の円弧成分の劇的な減少および特性周波数ω₂の増大はtert-ブチルピリジンが存在しないことにより色素からTiO₂伝導帯への電子拡散がスムーズに行われるようになったことを示唆している。この複素インピーダンス測定によりtert-ブチルピリジンによる性能向上の機構の理解が深まった。また、この実験によりコール・コールプロット図中の2つ目の円弧成分がTiO₂|色素|電解質溶液間の拡散抵抗に対応することも再確認された。

a-3 電解質溶液の調査 (2)

2.3.節で述べた通り電池には経時変化による電解質溶液の欠乏を防ぐため熱可塑性高分子フィルムにより隙間を設けている。この隙間を通常の約1mm×5mmより大きくとった電池(約1.5mm×5mm)を用意して電解質溶液の調査を行った。この実験もペーストには水熱法合成TiO₂を使用した。

Fig. 6に太陽電池特性及びコール・コールプロットの結果を示す。電解質溶液が多めのサンプルにおいて1Hz～間における抵抗成分の増大が観測された。太陽電池特性もこれにより低下した。これは電解質溶液の量が多くなることにより、ヨウ素レドックス対の拡散抵抗が増大したためと考えられる。つまり、この結果からコール・コールプロット図中の4つ目の円弧成分が電解質溶液の拡散抵抗に対応することが確認された。

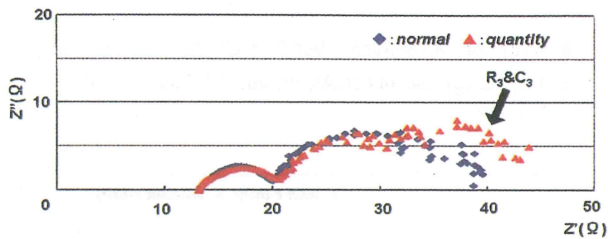


Fig. 6. I-V characteristics and impedance spectra

◆: normal, Jsc: 18.03 mA/cm², Voc: 0.7251 V, ff: 59.1%, η : 7.72%
▲: quantity, Jsc: 14.69 mA/cm², Voc: 0.7026 V, ff: 62.5%, η : 6.45%

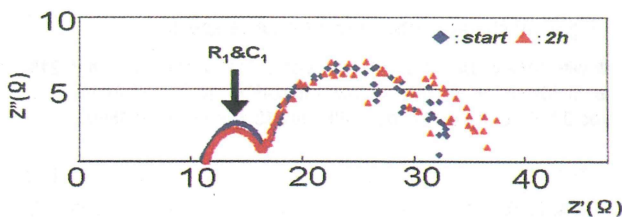


Fig. 7. I-V characteristics and impedance spectra

◆: start, Jsc: 18.03 mA/cm², Voc: 0.7251 V, ff: 59.1%, η : 7.72%,
 ω_2 : 6.70 kHz, ω_3 : 5.97 Hz ▲: 2h, Jsc: 19.00 mA/cm², Voc: 0.7346 V,
ff: 62.5%, η : 8.73%, ω_2 : 9.46 kHz, ω_3 : 5.97 Hz

a-4 経時変化の調査

電池の性能評価は電解質溶液注入から1h隔で3hにわたって連続測定を行っている。その条件ではほぼ全てのセルで経時変化により0.5～1.0%の光電変換効率の向上が確認された。Fig. 7に例として水熱法TiO₂を使用したセルでの経時間変化によるコール・コールプロットの変化を示した。太陽電池特性の各パラメータは測定開始時 Jsc: 18.03 mA/cm², Voc: 0.7251 V, ff: 59.1%, η : 7.72%, から1h後測定時 Jsc: 19.00 mA/cm², Voc: 0.7346 V, ff: 62.5%, η : 8.73% となった。また、コール・コールプロットでは2つ目の抵抗成分に減少が観察され、経時変化に伴い特性周波数 ω_2 が高周波側にシフトすることも確認された。この結果から時間変化によりセル内のTiO₂|色素|電解質溶液界面の抵抗成分が減少し、界面上での電子の拡散速度が向上したと考えられる。経時変化により電解質溶液が減少することを考慮すると、TiO₂多孔質電極深部まで電解質溶液が入り込むことにより光電変換効率が向上したのと考えられる。

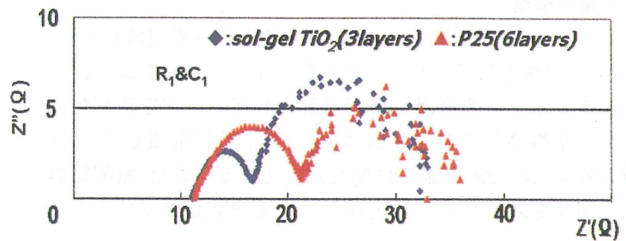


Fig. 8. I-V characteristics and impedance spectra

◆: sol-gel TiO₂, Jsc: 18.03 mA/cm², Voc: 0.7251 V, ff: 59.1%, η : 7.72%,
 ω_2 : 6.70 kHz, ω_3 : 5.97 Hz ▲: P25, Jsc: 17.05 mA/cm², Voc: 0.7404 V,
ff: 62.0%, η : 7.82%, ω_2 : 4.23 kHz, ω_3 : 8.44 Hz

Table 1

Compare thickness and dye absorbance of DSSC. (a) sol-gel method TiO₂ and P25. (b) sol-gel method TiO₂ and P25 (3layers), P25(6layers)

(a)				
	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	ff(%)	η (%)
sol-gel TiO ₂	18.73	0.7253	62.2	8.46
P25	14.78	0.7582	62.6	7.02
(b)				
	thickness(μm)	Dye(mol)	Dye*(mol/μm)	
sol-gel TiO ₂	7.33	1.455E-07	1.985E-08	
P25(3layers)	7.60	6.222E-08	8.186E-09	
P25(6layers)	20.39	1.558E-07	7.639E-09	

a-5 P25の適用

前節までの実験は全て水熱法合成によるTiO₂を使用した。この実験では水熱法合成TiO₂に代わりP25を電池電極として使用するための調査を行った。

まず、水熱法合成TiO₂とP25のそれぞれペーストで電極を3層焼成で作製し、太陽電池特性の評価を行った。Table 1 (a)に太陽電池特性を示す。P25使用の電池での光電変換効率は水熱法合成のものに劣るがVocが非常に高い値を示した。また、P25の色素吸着量は水熱法合成TiO₂に比べ桁ほど低い値を示し、電極は肉眼で確認できるほど色素の染まり方が異なっていた。P25の方が水熱法合成TiO₂に比べ粒子径が大きいため、P25が存在することにより比表面積が減少することはすでに知られている¹³。従って、比表面積の低下が色素吸着量の低下に関与したものと考えられる。以上の結果から色素吸着量の低下がVocの向上に起因する可能性が考えられる。P25使用時に色素吸着量が低下したことを考慮し、全体の色素吸着量が水熱法合成TiO₂のそれに等しくなるよう6層焼成で膜厚を同じくしたP25電極を作成した。Table 1 (b)にこのときの膜厚及び色素吸着量の結果を示した。P25使用の6層焼成膜は膜厚1 μm当たりの色素吸着量は依然として低いが全体の色素吸着量は水熱法合成TiO₂のものと同程度の値を示した。それにより電池性能も高い値を示し経時変化によ

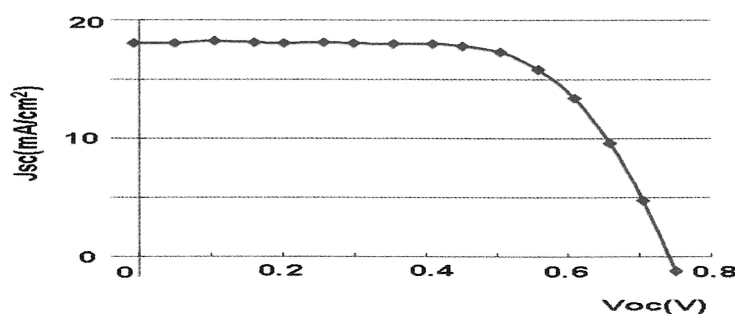


Fig.9. Characteristics of nanocrystalline TiO_2 P25 layers using P25 powder (aperture area 0.250cm^2)

り変換効率8%を超えるものの存在も確認された。これら2種類の TiO_2 使用電池の大きく異なった点は電解質溶液の減り方である。P25電極では3h経っても電池内の遊びに変化が無いが、水熱法合成 TiO_2 電極の場合3h経過すると遊びの部分の電解質溶液が殆ど無くなっていた。色素吸着量とこの現象より両電極では比表面積・細孔容積が大きく異なることが予想される。この現象はグレッツェル氏の太陽電池セルにも同様に現れていた²⁴⁾。氏はフィルム間を水、電解質溶液(アセトニトリル)が透過すると説明していたが、この実験により電解質溶液の膜透過が原因で無く TiO_2 電極が原因であることが証明された。さらに、この実験により電解質溶液用の隙間を設けてセルを制作しても電池の性能の低下は殆ど確認できなかった。この結果はFTO電極/電解質溶液界面上での電子の再結合が殆ど無いことを示した。また、水熱法合成 TiO_2 とP25で作製した電池でそれぞれインピーダンス測定を行い、それぞれのコール・コールプロットを比較し、Fig. 6. で示した2つ目の円弧成分に大きな違いが確認された。これは、P25使用電極では単位膜厚当たりの色素吸着量が低いために円弧成分が肥大したものと考えられる。色素吸着量の増減により抵抗成分が変化することはすでに報告されている⁹⁾。さらに、それぞれの円弧成分の頂点での周波数を特性周波数¹⁴⁻²³⁾とし各々の特性周波数を比べた。 ω_2 は水熱法 TiO_2 の方が高く、 ω_3 はP25の方が高い値を示した。前述したようにこの特性周波数の逆数を電子の各界面での寿命と表現でき($\tau=1/\omega$)、その解析から、水熱法合成 TiO_2 の方は色素から TiO_2 伝導帯へスムーズに電子を注入するため、P25のほうは TiO_2 粒子間の電子拡散速度が速いため、高い電池性能を示したものと考察される。以上の結果から、色素増感型太陽電池のインピーダンス測定による解析では単純に円弧成分の大小だけでは議論できないことが示唆され、特性周波数での解析も必要であることがわかった。

a-6 最適化

以上前節までの結果をもとにP25使用電極で各条件において最適化を行った太陽電池を作製した。Fig. 9にI-V曲線、太陽電池特性及び各性能パラメータを示す。P25使用電極においても測定開始から1h後に非常に高い変換効率が得られた。

sample	P25
$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	18.24
$V_{oc}(\text{V})$	0.7395
ff(%)	65.9
η (%)	8.89
$\omega_2(\text{kHz})$	8.44
$\omega_3(\text{Hz})$	16.83
thickness(μm)	11.81
Dye(mol)	$1.104\text{E}-07$
Dye*(mol/ μm)	$9.352\text{E}-09$

b. 電子輸送過程の制御に関する実験

色素増感型太陽電池はその発表以来、世界中で注目を浴び多種多様のプロセスで性能向上の研究開発が行われている。また、様々な半導体、金属酸化物による酸化物半導体の表面コーティング、ドーピング、複合化による電池性能の向上もそのひとつである。(例： SnO_2/ZnO ²⁵⁻³²⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ^{25, 33)}、 MgO/SnO_2 ^{25, 34, 35)}、 $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ ³⁷⁾、 $\text{SnO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ²⁵⁾、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ^{37, 38)}、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{39, 40)}、 TiO_2/SrO ⁴¹⁾、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ⁴²⁾、 TiO_2/ZnO ⁴³⁾、 $\text{TiO}_2/\text{GeO}_2$ ⁴⁴⁾、 Si-TiO_2 ⁴⁵⁻⁴⁸⁾、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ⁴⁷⁻⁵¹⁾) 本研究ではこの酸化物半導体表面における電子輸送過程制御に注目し、現在主流とされている TiO_2 表面に新たな改質を行い電子再結合抑制および表面積増大に伴う色素吸着量向上による光電変換効率向上を目標とし実験を進める。

b-1 ZrO_2 の合成

ジルコニウムブトキシド溶液(ZrBt：和光純薬製、85%)を出発物質として次の3種類の方法で合成を行った。

A) ジルコニウムブトキシド(ZrBt)溶液約8mlを純水約250ml 攪拌中に滴下。

B) ジルコニウムブトキシド溶液(ZrBt)約8mlを0.1M-硝酸水溶液 約250ml 攪拌中に滴下。

C) ジルコニウムブトキシド溶液(ZrBt)約8mlをエタノール(和光純薬製、99.5%一級)約50mlに溶かし、溶液を攪拌させながら純水を滴下。

全ての合成法において溶液滴下後5h攪拌し、約80℃で乾燥させ白色の粉末を得た。A, B, C, 各々で得た白色粉末でXRD測定、XPS測定を行った。Fig. 10(a), 11(a)はその結果である。A, CではXRD測定において明確な回折ピークは得られなかったものの、 ZrO_2 に起因する回折角位置⁵¹⁾にブロードなピークが確認されたことと、XPS測定においてZr, Oに起因するピークが確認されたため、結晶化はしていないものの ZrO_2 が得られたと考えられる。BのXRD測定ではA, Cとは異なる回折パターンを得た。さらに、XPS測定においてZr, O, Nに起因するピークが確認された。また、XRDのJCPDSファイルから硝酸ジルコニウム($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)に起因するピークに多く照合することから硝酸ジルコニウムが合成された可能性が高いと考えられる。次にA, B, Cで得た白色粉末を実際の電池電極焼成温度450℃にて30min焼結し、同様にXRD測定、XPS測定を行った。結果をFig. 10(b), 11(b)に示す。A,

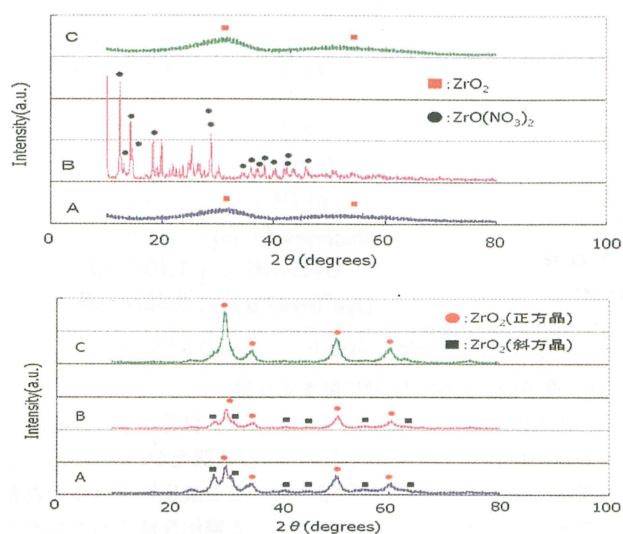


Fig. 10. XRD patterns of sample powder of A,B,C, (a)before, (b)after combustion

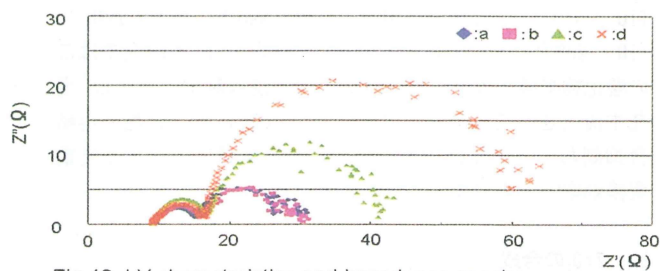


Fig. 12. I-V characteristics and impedance spectra

◆:a, Jsc;18.84mA/cm², Voc;0.7169V, ff;64.0%, η ;8.64%, ω_2 ;6.70kHz, ω_3 ;11.91Hz ■:b, Jsc;17.37mA/cm², Voc;0.7314V, ff;65.2%, η ;8.28%, ω_2 ;6.70kHz, ω_3 ;11.91Hz ▲:c, Jsc;11.90mA/cm², Voc;0.7523V, ff;66.6%, η ;5.96%, ω_2 ;6.70kHz, ω_3 ;6.70Hz ×:d, Jsc;6.35mA/cm², Voc;0.7288V, ff;69.3, η ;3.21%, ω_2 ;5.97kHz, ω_3 ;2.99Hz

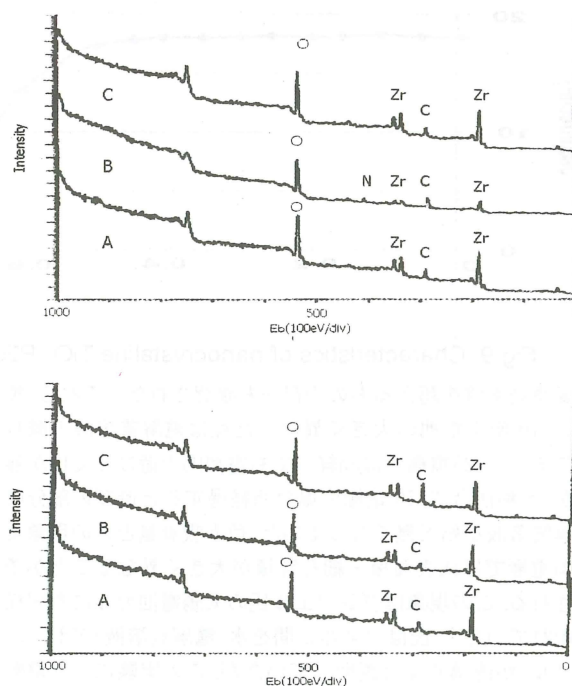


Fig. 11. XPS patterns of sample powder of A,B,C, (a)before, (b)after combustion

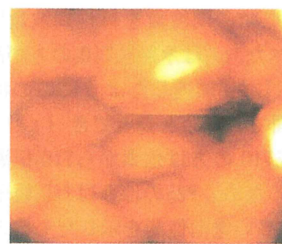
Table 2

Thickness and dye absorbance

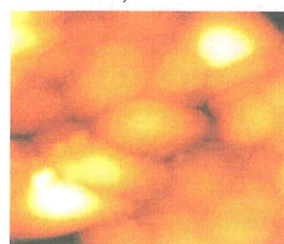
	thickness(μ m)	Dye(mol)	Dye*(mol/ μ m)
a	12.68	1.104E-07	8.709E-09
b	12.80	1.192E-07	9.312E-09
c	11.88	1.178E-07	9.912E-09
d	13.86	1.631E-07	1.177E-08
e	—	—	—



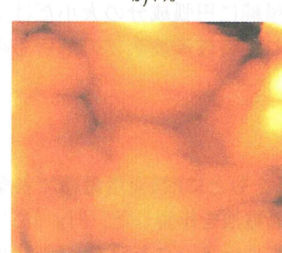
a)0%



b)1%



c)10%



d)50%

Fig. 13. AFM image of ZrO₂ coating TiO₂ electrode(500nm × 500nm)

B, Cの全てのXRD測定において ZrO_2 に起因する回折ピークのパターン⁵¹⁾が得られた。また, BのXPS測定においてNのピークに消滅が見られた。これより, A, B, C全ての方法において ZrO_2 が合成できたと考えられる。ただし, A, B, のXRDの回折ピークでは正方晶以外に斜方晶に起因すると思われるピークも確認された。焼成後のXRD回折ピークから(4)式のsherrer式を用いて一次粒子径を求めたところ約5~8nmとP25(平均一次粒子径25nm)よりも細かい粒子が得られた。

$$D = 0.9 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \cdots (4)$$

D:結晶寸法, λ :使用X線の波長, β :回折角の半値幅, θ :回折角

以上の結果を踏まえ, ペーストを作製する際にBの方法が最も適していると考え, 本実験ではBの方法を ZrO_2 微粒子合成法として採用した。

b-2 ZrO_2 による被覆(1)

TiO_2 を半導体又は金属酸化物でコーティングする際に用いた被覆率の計算を下記に示す。 D_{TiO_2} を TiO_2 粒子の結晶径(P25では一次平均粒子25nm), $D_{TiO_2+ZrO_2}$ を ZrO_2 (5nm)が TiO_2 表面に付着したときの結晶径としたとき, 体積比は,

$$(D_{TiO_2+ZrO_2})^3 / (D_{TiO_2})^3 = (25+5)^3 / (25)^3 = 1.744 \cdots (5)$$

より $TiO_2 : (TiO_2+ZrO_2) = 1 : 1.744$ となる。しかし, この時 ZrO_2 は厚み5nmの球殻として付着していると仮定しているため, ZrO_2 が半径5nmの球体で付着し, 空間充填率が78%であることを考慮すると, 体積比は, 100%被覆時に $TiO_2 : ZrO_2 = 1 : 0.9132$ となる。この ZrO_2 の体積比に被覆率を掛けて, TiO_2, ZrO_2 各々の密度から重量比を導き ZrO_2 の添加量とした。

被覆率計算をもとに, ZrO_2 被覆率0, 1, 10, 50, 100%の TiO_2 ペーストを作製する。a) 被覆率0%: 1M-硝酸水溶液2g, b) 被覆率1%: 1M-硝酸水溶液2gにZrBt溶液約0.024mlを溶かしたものの, c) 被覆率10%: 1M-硝酸水溶液2gにZrBt溶液約0.274mlを溶かしたものの, d) 被覆率50%: 1M-硝酸水溶液2gにZrBt溶液約0.1368ml溶かしたものの, e) 被覆率100%: 1M-硝酸水溶液2gにZrBt溶液約2.737mlを溶かしたものの, 以上5種類の方法で作製した硝酸水溶液を溶媒とし組成P25:10wt%・硝酸水溶液, PEG:40wt % vs TiO_2 でペーストを作製した。それらを多層焼成し電池電極として制作を行った。 ZrO_2 被覆 TiO_2 膜を施した3層焼成電極にて作製した太陽電池のI-V測定の結果及び色素吸着量測定結果, インピーダンス測定の結果をFig. 12, Table2にそれぞれ示す。e) 被覆率100%のサンプルについては膜の剥離などにより各測定が行えなかったため結果は記載していない。さらにa)~d)におけるAFMによる表面状態の測定結果をFig. 13に示す。AFM測定により ZrO_2 添加に伴い TiO_2 粒子表面に ZrO_2 微粒子が存在することが確認された。 ZrO_2 の添加量が増えるにつれI-V測定では J_{sc} が低下する傾向が見られた。また, インピーダンス測定においては TiO_2 粒子間の抵抗に起因するとされる ω_3 に増大が見られた。さらに, この実験における特性周波数は ZrO_2 の添加量増加に伴い減少していく傾向があった。つまり, ZrO_2 添加により TiO_2 粒子間の電子拡散時間が増加していることが示唆される。しか

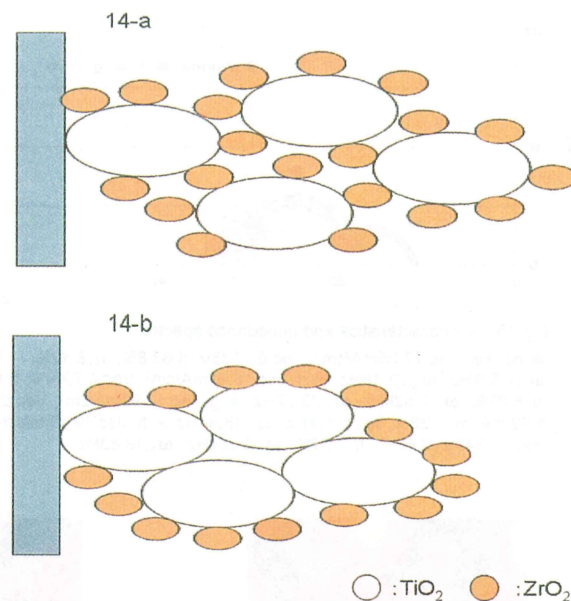


Fig.14. Coating structure

Table 3

Thickness and dye absorbance

	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$ff(\%)$	$\eta(\%)$
normal	17.91	0.7011	65.1	8.18
b	17.78	0.7163	63.7	8.11
c	16.10	0.7242	64.8	7.56
d	13.67	0.7447	65.0	6.62
e	13.27	0.7280	64.7	6.25

し, 色素吸着量においては ZrO_2 添加量増大に伴い大きく増大することがわかった。このことは6層焼成において作製した太陽電池で明確に現れ, ZrO_2 添加に伴い吸着量は増大した。色素吸着量は太陽電池性能に大きく影響を与えることがわかっている⁸⁾。だが, この実験では ZrO_2 添加により色素吸着量を増大したにも関わらず太陽電池特性は低下した。この結果に関して主に次のような原因が挙げられる。 ZrO_2 は TiO_2 に比べ巨大なバンドギャップを有しており⁵²⁾, この巨大なバンドギャップにより $TiO_2|ZrO_2|$ 色素間での電子注入量が減少した。もしくは, TiO_2 粒子間に ZrO_2 粒子が入り込むことにより TiO_2 粒子間の抵抗が増大したため電子伝導特性が低下したため太陽電池特性が低下したと考えられる。

b-2 ZrO_2 による被覆(2)

前節の結果より, TiO_2 粒子間に ZrO_2 粒子が存在しない膜の構築が望ましい。つまり, 前節ではFig. 14 (a) のような構造となっていると考えられ, Fig. 14 (b) のような構造が望ましい。そこで, 前節で作製したb~eの硝酸水溶液をすでに3層焼成した TiO_2 膜にピペットで各々1滴ずつ滴下し, 30s経過後に乾燥させ450℃, 30minにより焼成を行った膜を調製した。

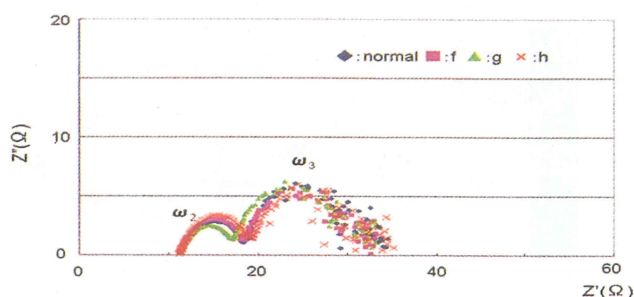


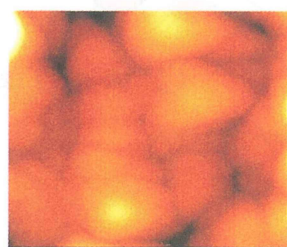
Fig. 15. I-V characteristics and impedance spectra

◆: normal, J_{sc} : 17.85 mA/cm², V_{oc} : 0.7133 V, ff : 63.8%, η : 8.12%, ω_1 : 7.52 kHz, ω_2 : 21.18 Hz
 ■: f, J_{sc} : 18.02 mA/cm², V_{oc} : 0.7287 V, ff : 61.4%, η : 8.07%, ω_1 : 7.52 kHz, ω_2 : 23.77 Hz
 ▲: g, J_{sc} : 17.92 mA/cm², V_{oc} : 0.7358 V, ff : 62.8%, η : 8.28%, ω_1 : 5.32 kHz, ω_2 : 18.84 Hz
 ×: h, J_{sc} : 19.43 mA/cm², V_{oc} : 0.7343 V, ff : 62.2%, η : 8.87%, ω_1 : 5.32 kHz, ω_2 : 16.83 Hz

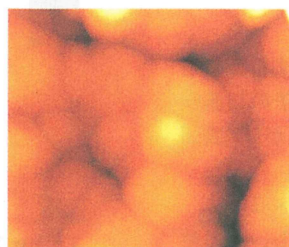
Table 4

Thickness and dye absorbance

	thickness (μ m)	Dye (mol)	Dye* (mol/ μ m)
normal	10.26	9.583E-08	9.340E-09
f	9.93	8.706E-08	8.768E-09
g	10.68	8.853E-08	8.289E-09
h	10.51	9.437E-08	8.979E-09



normal



f) 1 drop



g) 10 drop

Fig. 16. AFM image of TiO₂ coating TiO₂ electrode (500 nm × 500 nm)

それらを電池電極として太陽電池を作製した。I-V測定の結果をTable 3に示す。焼成膜上に滴下するために添加量が減少したため前節の時ほど特性周波数、色素吸着量に変化は見られなかったが、この実験においてもZrO₂添加とともに J_{sc} が低下する傾向が見られた。よってZrO₂添加量を増加させると共に電池性能は低下した。やはり原因にはZrO₂の大きなバンドギャップが挙げられる。TiO₂表面上に付着したZrO₂によって形成された準位により色素|ZrO₂|TiO₂間の電子拡散が妨げられたと考えられる。以上の結果からZrO₂のような大きなバンドギャップを有する物質の被覆では各々の界面における電子拡散が問題となることがわかったため、被覆物質の再検討を行った⁵³⁾。

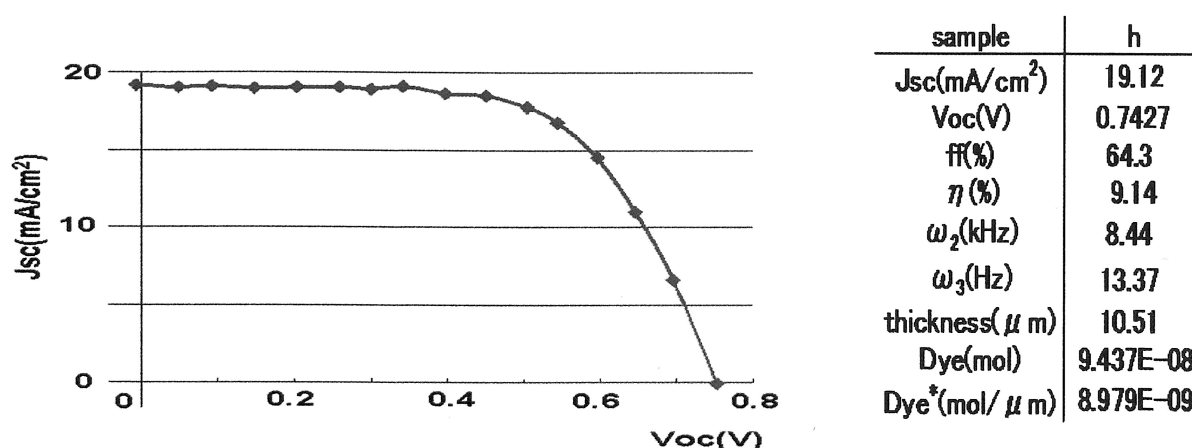
b-3 TiO₂による被覆

前節の実験においてZrO₂の大きなバンドギャップが性能向上の障害になっていることが明らかになった。この実験ではバンドギャップが同じ被覆物質として膜形成物質であるTiO₂を被覆材料として採用し、チタンイソプロポキシドを用いてTiO₂被覆TiO₂膜を形成することで電池性能の向上を図った。チタンイソプロポキシド溶液(和光純薬製、一級)を用いてTiO₂コーティングTiO₂膜の作製を行った、以下の3サンプル

の作製を行った。

エタノール溶液約2gにチタンイソプロポキシド溶液をf) 1滴、g) 10滴、h) 50滴、それぞれ滴下したものを用意し、b-2節同様3層焼成を行ったTiO₂膜に各々を1滴ずつ滴下した。滴下後30s後に乾燥させ、450℃で30min焼成を行った。それらを電池電極として用いた太陽電池を作製し調査を行った。

この実験におけるI-V測定の結果、色素吸着量測定およびインピーダンス測定の結果をそれぞれFig. 15, Table 4に示す。また、AFM測定による各々の膜の表面状態をFig. 16に示す。h) 50滴のサンプルに関してはAFM画像が鮮明に撮ることができなかったため記載していない。しかしこれより、TiO₂を添加するとTiO₂表面に微粒子のTiO₂が存在していることがわかる。normal ~ f) 1滴では肉眼において殆ど変化は無いが、g) 10滴以降では電解質溶液側の表面層に明らかに元のTiO₂膜とは異なる層の存在が観察できた。この、表面に形成された層は元のTiO₂に比べ色素への染まり方が非常に弱かった。電池性能はTiO₂添加に伴い徐々に増加した。特に滴下量50滴では急激に J_{sc} が向上した。がしかし、インピーダンス測定において殆ど変化を見ることはできなかった。また、色素吸着量ではTiO₂添加に伴い徐々に減少する傾向があった。この結果は、添加する物質が元の膜の成分であるTiO₂と同じことであること、前述通り表面に色素の染まりが非常に悪い層

Fig. 17. Characteristics of nanocrystalline TiO₂ coating TiO₂ electrode (aperture area 0.250cm²)

が形成されたことに起因すると考えられる。また、色素吸着量測定において、前処理で電池電極をアセトニトリルにて電解質溶液に含まれるヨウ素を洗浄する処理を行う。この洗浄処理を行った際、TiO₂添加量が増し表面に薄膜が形成されるほど膜内部に残存するヨウ素を洗浄するのに時間がかかった。これは、TiO₂添加により膜表面に形成されたTiO₂層が電極を形成する層より細かな細孔を有しているためではないかと考えている。つまり、被覆したTiO₂が膜表面上の幾何学的形態を変え、ヨウ素レドックス対の移動度がI⁻, I₃⁻に対して変化したため励起した色素を還元する過程が効率よく行えるようになった。そのため太陽電池特性が向上したのではないかと考えられる。

b-4 最適化

TiO₂被覆を施したTiO₂電極h)を用いた太陽電池で、経時変化により9%を超える光電変換効率を得た。Fig. 17にI-V曲線、太陽電池特性及び各性能パラメータを示す。

4. 結論

まず、aの電池の構成要素を最適化する実験によりコール・コールプロット図中の各円弧成分と太陽電池の構成要素の対応が明らかとなった。また、各条件を最適化することでP25を用いた太陽電池においても8%を超える高い光電変換効率を示した。さらに、本研究では実験bとして色素増感型太陽電池のTiO₂電極上にZrO₂とTiO₂の2種類の酸化物半導体を用いて被覆処理を行うことで電子輸送過程の制御を行った。まず、ZrO₂では添加量の増大とともに色素吸着量を向上させることには成功した。しかし、その大きすぎるバンドギャップがTiO₂粒子間、色素|ZrO₂|TiO₂界面における電子拡散を妨げるにより電池性能を大幅に低下させる結果となった。続いてTiO₂でコーティング処理した電極を用いて同様に実験を行った。ZrO₂とは異なり添加量を増やしても色素吸着量が増大するようなことは無かった。むしろ、減少する傾向にあった。また、インピーダンス測定においても大きな変化が

得られてないにも関わらず電池性能は向上する傾向にあった。TiO₂を滴下した膜では色素への染まり方が悪く、ヨウ素を洗浄する際に非常に時間がかかることが各実験中の観察によりわかった。このことから、滴下により表面に形成された膜は電極を形成する膜に比べ非常に細かな細孔を有しているのではないかと考えられる。つまり、その微細孔膜層の幾何学的形態の変化により電解質溶液中のヨウ素レドックス対の移動度がI⁻, I₃⁻に対して変化したために励起した色素を還元するサイクルが効率よく行えるようになったため電池性能が向上したのではないかと考えられる。

謝辞

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)により助成されました。

参考文献

- 1) 色素増感型太陽電池の最新技術 著者 荒川裕則 出版 シーエムシー出版 (2001)
- 2) Masatoshi Yanagida, Kazuhiro Sayama, Kazuyuki Kasuga, Mitsuhiro Kurashige, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 182 (2006) 288-295
- 3) Hong Yang, Chengzhong Yu, Qunliang song, Yongyao Xia, Fuyou Li, Zhigang Chen, Xifanghong Li, Tao Yi, Chunhui Huang, American Chemical Society 18 (2006) 5173-5177
- 4) Chung-Yi Huang, Ying-Chan Hsu, Jian-Ging Chen, Yemba Suryanarayanan, Kun-Mu Lee, Kuo-Chuan Ho, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2391-2397
- 5) Toyohisa Hoshikawa, Tsugio Ikebe, Masashi Yamada, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 184 (2006) 78-85
- 6) Kun-Mu Lee, Yemba Suryanarayanan, Kuo-Chuan Ho, Solar Energy Materials & Solar Cells in press
- 7) Lasse Bay, Keld West, Bjørn Winther-Jensen, Torben Jacobsen, Solar Energy Materials & Solar Cells 90

- (2006) 341-351
- 8) Toyohisa Hoshikawa, Ryuji Kikuchi, Kazunari Sasaki, Koichi Eguchi, *J. electrochem* 70 (2002) 675-680
- 9) T. Hoshikawa, T. Ikebe, R. Kikuchi, E. Eguchi, *Electrochimica. Acta* 51 (2006) 5286-5294
- 10) Toyohisa Hoshikawa, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 588 (2006) 59-67
- 11) Naoki Koide, Ashraful Islam, Yasuo Chiba, Liyuan Han, *J. Photochem* 182 (2006) 297
- 12) T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577 (2005) 339-348
- 13) 中川 大五郎, 北九州工業高等専門学校 物質化学工学専攻第2期生特別研究2論文集, (2006) 26
- 14) G. Schlichthoerl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 782
- 15) G. Schlichthoerl, N. G. Park, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 782
- 16) N. G. Park, G. Schlichthoerl, J. Lagemaat, H. M. Cheong, A. Mascarenhas, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3308
- 17) J. Lagemaat, N. G. Park, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2044
- 18) J. Krueger, R. Plass, M. Graetzel, P. J. Cameron, L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7536
- 19) T. Okermann, D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoru, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2227
- 20) J. Bisquert, V. S. Vakhrenko, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2313
- 21) Dloczik, O. Ieperuma, I. Lauremann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10281
- 22) R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4213
- 23) Q. Wang, J. E. Moser, M. Graetzel, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14945
- 24) M. Graetzel, private communication
- 25) A. Kay, M. Graetzel, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2930-2935
- 26) S. Ito, Y. Makari, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 385-390
- 27) K. Tennakone, L. A. A. De Silva, V. P. S. Perera, *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999) 975
- 28) K. Tennakone, G. K. R. Senadeera, V. P. S. Perera, I. R. M. Kottegoda, L. A. A. De Silva, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2474
- 29) K. Tennakone, V. P. S. Perera, I. R. M. Kottegoda, G. R. R. Kumara, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 374
- 30) G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Tennakone, *Chem. Let.* (2001) 180
- 31) N. - G. Park, M. G. Kang, K. S. Ryu, K. M. Kin, S. H. Chang, *J. Photochem. Photobiol. A* 161 (2004) 105
- 32) K. Tennakone, G. R. R. Kumara, I. R. M. Kottegoda, V. P. S. Perera, *Chem. Commun.* 1 (1999) 15
- 33) G. R. A. Kumara, K. Tennakone, V. P. S. Perera, A. Konno, S. Kaneko, M. Okuya, *J. Phys. D Appl. Phys.* 34 (2001) 868
- 34) K. Tennakone, J. Bandara, P. K. M. Bandaranayake, G. R. A. Kumara, A. Konno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L732
- 35) S. Perera, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 76 (2003) 659
- 36) A. Turkovic, Z. C. Orel, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 45 (1997) 275
- 37) A. Zaban, S. G. Chen, S. Chappel, B. Gregg, *Chem. Commun.*, (2000) 2231
- 38) S. G. Chen, S. Chappel, Y. Diamant, A. Zaban, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4629 - 4634
- 39) E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, (2002) 1464
- 40) E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 475
- 41) S. Yang, Y. Huang, C. Huang, X. Zhao, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1500
- 42) S. Chappel, S. - G. Chen, A. Zaban, *Langmuir*, 18 (2002) 3336
- 43) E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *Chem. Commun.* (2002) 1464
- 44) A. Kitiyanan, T. Kato, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobiol. A* 179 (2006) 130-134
- 45) S. Iwamoto, et al., *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 1439-1443
- 46) S. Iwamoto, et al., *Chem. Mater.* 17 (2005) 650-655
- 47) T. Hoshikawa, T. Ikebe, M. Yamada, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 184 (2006) 78-85
- 48) A. Kitiyanan, et al., *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1044-1048
- 49) A. Kitiyanan, S. Yoshikawa, *Materials Letters* 59 (2005) 4038-4040
- 50) R. Perez - Hernandez, D. Mendoza - Anaya, M. E. Fernandez, A. Gomez - Cortes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 200-206
- 51) Sue-min Chang, Ruey-an Doong, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20808-20814
- 52) 無機化学—その現代的アプローチ— 著者 平尾 一之中平 敦 田中 勝久 出版 東京化学同人 (2002)
- 53) 阪本恭平 他, 2008年日本化学会西日本大会, 1P-30 (2008) 長崎大学,

(2008年10月10日 受理)