

# (カチオン/アニオン) コドープ処理による高効率色素増感太陽電池の研究開発

石田 浩章<sup>\*1)</sup>・入江 和実<sup>\*2)</sup>・大谷 一生<sup>\*3)</sup>・山田 憲二<sup>\*4)</sup>・山根 大和

Research & Development of High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells

by (Cation/Anion) Codoping Treatment

Hiroaki ISHIDA<sup>\*1)</sup>, Nami IRIE<sup>\*2)</sup>, Isei OHTANI<sup>\*3)</sup>, Kenji YAMADA<sup>\*4)</sup>, Hirokazu YAMANE

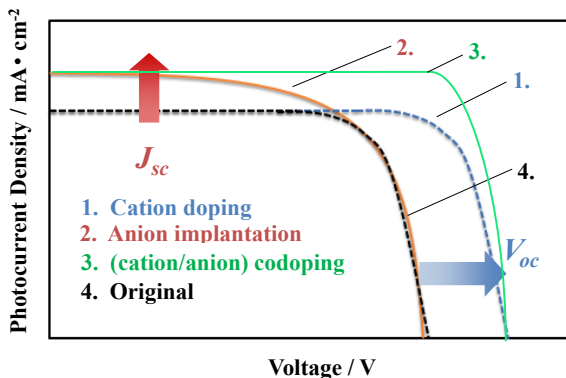
## Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSCs) are most expected to be one of the next-generation solar cells because of their simple manufacturing process and low-cost fabrication. In this study, in order to increase the power conversion efficiency ( $\eta$ ) of the DSC, the photochemical performance of the DSC comprised of the  $\text{TiO}_2$  electrode prepared by (cation/anion) codoping treatment using both the hydrolytic sol-gel method and the ion-implantation has been investigated. Zr-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals have been prepared by the hydrolytic sol-gel method. The cells comprised of the Zr ion-doped  $\text{TiO}_2$  electrode showed higher open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) with increasing the amount of doping Zr ions up to 0.05 wt%. The  $V_{oc}$  could be improved remarkably by Zr anion doping. (Zr/N) ions doped  $\text{TiO}_2$  electrodes have been prepared by N-ions implantation into the Zr-templated  $\text{TiO}_2$  electrodes. The cells comprised of the (Zr/N) ions doped  $\text{TiO}_2$  electrodes showed higher short-circuit photocurrent density ( $J_{sc}$ ),  $V_{oc}$  and  $\eta$ , compared with the original cell. It was recognized that the (cation/anion) codoping method is very effective treatment technique to improve the performance of the DSCs.

**Keywords** : Dye-sensitized solar cell / (Cation/anion) codoping / Sol-gel method / Ion-implantation / Power conversion efficiency

## 1. 緒言

1991年に登場した色素増感太陽電池は、従来のシリコン型太陽電池に比べ製造コストが極端に低いことが特徴で、携帯型太陽電池としての実用化にも大きな期待が高まっている<sup>1)</sup>。しかしながら、現在まで光電変換効率( $\eta$ )の低さが課題となっており更なる開発が求められている。本研究室のこれまでの色素増感太陽電池における研究成果として、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )電極へのアニオン(窒素)ドーピング処理により、 $\text{TiO}_2$ の電子構造が変化し、 $\text{TiO}_2$ 内部のキャリアが増大することが確認されており、それによって短絡光電流( $J_{sc}$ )が増大する結果が得られている。しかしながら、窒素イオン注入処理では開放端電圧( $V_{oc}$ )が微減する問題点が確認されている<sup>2,3)</sup>。一方、 $\text{TiO}_2$ 電極にカチオン(今回はジルコニウムを検討)をドーピングすると $V_{oc}$ が増大することが期待される<sup>4,5)</sup>(Fig.1)。色素増感太陽電池の更なる高効率化のためには



**Fig.1** I-V curves of the dye-sensitized solar cell based on the  $\text{TiO}_2$  electrode prepared by (cation/anion) codoping.

\*1) 平成 20 年度専攻科 2 年 (旧:三菱レーヨン株式会社、現:三菱ケミカル株式会社)

\*2) 平成 22 年度専攻科 2 年 (現:九州化学工業株式会社)

\*3) 平成 23 年度専攻科 2 年 (現:日産自動車株式会社)

\*4) 名誉教授

$J_{sc}$  と  $V_{oc}$  の両方を増大させる必要がある。

そこで、本研究では色素増感太陽電池の高効率化のために、カチオンとアニオンのコドープによって  $J_{sc}$  と  $V_{oc}$  の両方を増大させ  $\eta$  の高効率化を検討した<sup>6-12)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 カチオンドーピング

#### 2.1.1 ソル-ゲルプロセス法による Zr ドープ $\text{TiO}_2$ ペーストの調製

ジルコニウムエトキシドを 2-エトキシエタノール中に溶解し攪拌処理(5days)を行った後、更にチタン-n-ブトキシドを加え攪拌処理(2days)を行った。合成時のジルコニウムの添加 mol 分率は  $\text{Zr/Ti} = 0, 0.01, 0.05, 0.10$  とした。加水分解後に得られたチタニア( $\text{TiO}_2$ )ゲルを真空乾燥(1day)し、 $\text{TiO}_2$ 粉末を得た。得られた  $\text{TiO}_2$ 粉末は粉砕し、酢酸と増粘剤であるポリエチレングリコール(PEG)に任意の割合で混ぜて  $\text{TiO}_2$ ペーストを調製した。その後、ペースト中の  $\text{TiO}_2$ 粒子を均一に分散させるため、ホモジナイザーで処理(2 min)を行った。

#### 2.1.2 Zr ドープ $\text{TiO}_2$ 電極の作製

調製した  $\text{TiO}_2$ ペーストをスキージ法により、導電性ガラス基板(FTO)へ塗布した後に焼成 (723 K, 30 min) した。この操作は数回繰り返して Zr ドープ  $\text{TiO}_2$ 電極を作製した。

#### 2.1.3 Zr ドープ $\text{TiO}_2$ 電極の表面形態構造観察

原子間力顕微鏡(DFM)により、Zr ドープ  $\text{TiO}_2$ 電極表面の形態構造観察を行った。

#### 2.1.4 Zr ドープ $\text{TiO}_2$ 電極の光学特性評価

チタニア電極表面の光学的性質を評価するために、拡散反射紫外・可視(UV-Vis)吸光スペクトル測定を行った。

#### 2.1.5 Zr ドープ $\text{TiO}_2$ 電極の表面分析

X線光電子分光分析(XPS)によるTiO<sub>2</sub>電極表面の元素分析を行い、混入イオンの結合状態を分析した。

2.2 (カチオン/アニオン) コドープ

2.2.1 Zr ドープ TiO<sub>2</sub> 電極への N イオン注入処理

実験 2.1.2 で作製した TiO<sub>2</sub> 電極(合成時のジルコニウムの添加 mol 分率は Zr/Ti = 0.01) にイオン注入装置を使用して窒素イオン注入処理を行った。処理条件は照射時間を 60 min で一定とし、装置内圧力を 5×10<sup>-3</sup> Pa とし、2 kV の加速電圧を印加して処理を行った。

2.2.2 (Zr/N)コドープ TiO<sub>2</sub> 電極の表面分析

実験 2.1.5 と同様に(Zr/N)コドープを行った TiO<sub>2</sub> 電極の表面状態を確認する目的でX線光電子分光(XPS)測定を行った。

2.3 太陽電池特性評価

処理した各 TiO<sub>2</sub> 電極を色素溶液(色素 : N719, 浸漬時間 : 48h)に浸漬し、太陽電池作製後に電流-電圧 (I-V) 特性評価及び光作用スペクトル測定を行った。

3. 結果及び考察

Figs.2(a)及び(b)は各々ゾル-ゲルプロセスにより調製したチタニア (TiO<sub>2</sub>) 電極及びジルコニウムエトキシドを添加して調製した TiO<sub>2</sub> 電極 (Zr/Ti = 0.05) の AFM 表面形態観察像である。観察結果よりゾル-ゲル法によって合成された TiO<sub>2</sub> の一次粒子は Zr の添加の有無や添加量で顕著な差は観察されず、一様に約 10~30 nm 粒径のナノ粒子であることが確認された。Table 1 はゾル-ゲルプロセスにより調製した TiO<sub>2</sub> 電極及びジルコニウムエトキシドを添加して調製した TiO<sub>2</sub> 電極の各々の処理における TiO<sub>2</sub> 電極の平均面粗さ(Ra)及び単位面積あたりの表面積 (S) を示す。観察結果より、各々の調製条件で作製した TiO<sub>2</sub> 電極表面の Ra 及び S に顕著な差は確認されなかった。

Fig.3 はゾル-ゲルプロセスにより調製した TiO<sub>2</sub> 粉末の拡散反射紫外・可視(UV-Vis)吸光スペクトル測定の結果である。

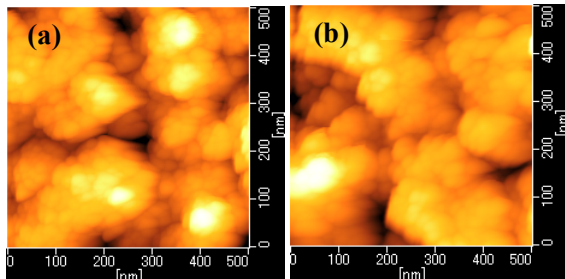


Fig.2 DFM Images of TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by Zr doping. (a) Zr/Ti = 0 and (b) Zr/Ti = 0.05

Table 1 Roughness parameter (Ra) and surface area (S) of TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by Zr doping.

Sample	Ra / 10 <sup>1</sup> nm	S / 10 <sup>5</sup> nm <sup>2</sup>
Zr/Ti = 0	6.696	4.146
Zr/Ti = 0.01	7.026	3.888
Zr/Ti = 0.05	6.848	4.493
Zr/Ti = 0.10	5.709	3.793

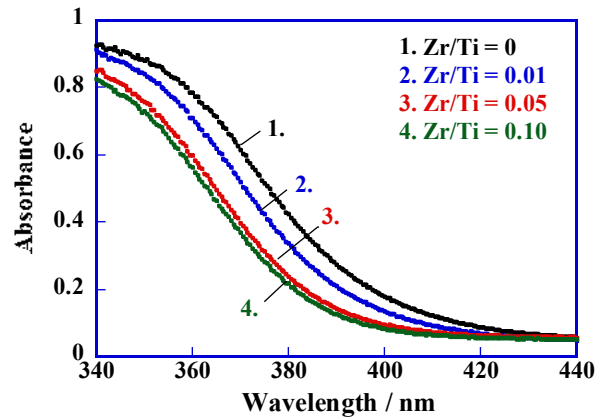


Fig.3 Diffuse reflectance UV-Vis absorption spectra of the TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by Zr doping.

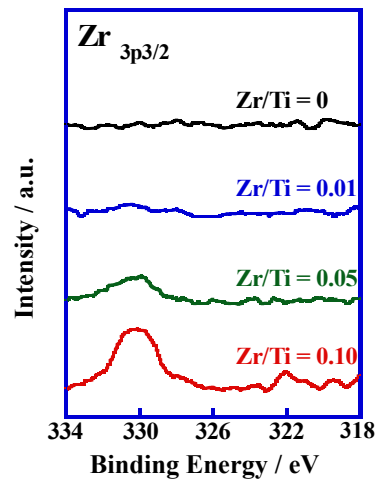


Fig.4 Zr<sub>3p3/2</sub> XPS spectra of TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by Zr doping.

ジルコニウムエトキシドの添加量の増加に従い吸収ピーク強度が減少した。また、ジルコニウム添加濃度が増加するに従い、明瞭にバンド間吸収端が低波長側にシフトしていることが分かった。

Fig.4 は Zr を添加して調製した TiO<sub>2</sub> 電極表面の Zr<sub>3p3/2</sub> X線光電子分光分析 (XPS) スペクトルである。XPS 測定結果より、Zr を添加した TiO<sub>2</sub> 電極では TiO<sub>2</sub> 内部にジルコニウムに起因するピーク(330eV)が観測され、TiO<sub>2</sub> 内への Zr の混入を確認した。また、調製時のジルコニウムエトキシドの添加量に比例して Zr に起因するピーク強度の増大が観察された。

Fig.5 は、Zr を Ti に対して各々の割合で添加して作製した電極を使用した太陽電池の I-V 曲線である。Table 2 は同様に Zr を Ti に対して各々の割合で添加して作製した太陽電池の電池特性を示す。測定結果より、チタニア単独セルと比較して、Zr を添加したセルでは Zr イオンの添加量に伴って、開放端電圧(Voc)が増大することが確認された。その理由としては、Zr の添加によりバンドギャップの拡がりによるものと考えられる。また、短絡光電流(Jsc)は、Zr の添加によって顕著な差は認められなかった。しかしながら、Ti/Zr = 0.10 添加したセルでは短絡光電流が大幅に減少した。

Fig.6 は、Zr を Ti に対して各々の割合で添加して作製した太陽電池の光吸収波長領域における光作用スペクトル測

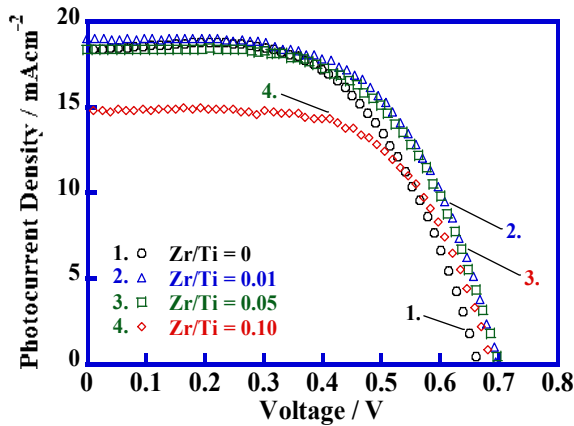


Fig.5 I-V curves of dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by Zr doping.

Table 2 Performance of the dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by Zr doping.

Sample	<i>J</i> <sub>sc</sub> / mA	<i>V</i> <sub>oc</sub> / V	<i>ff</i> / %	<i>η</i> / %
Zr/Ti = 0	18.74	0.663	57.0	7.08
Zr/Ti = 0.01	18.98	0.696	58.7	7.76
Zr/Ti = 0.05	18.42	0.698	58.6	7.53
Zr/Ti = 0.10	14.94	0.683	62.1	6.33

定の結果である。測定結果より、TiO<sub>2</sub> 単独セルと比較して、Zr を Ti に対して少量添加 (Zr/Ti = 0.01) したセルでは光吸収波長領域における光作用に顕著な差が無いことが確認された。しかしながら、過剰にジルコニウムを添加 (Zr/Ti = 0.10) したセルでは短絡光電流が大幅に減少した。

Fig.7 は、合成した TiO<sub>2</sub> を使用して作製した未処理の TiO<sub>2</sub> 電極(曲線 1)、同電極に N イオン注入処理をした TiO<sub>2</sub> 電極(曲線 2)、(Zr/N) コドープ TiO<sub>2</sub> 電極 (Zr/Ti = 0.01) (曲線 3) の N<sub>1s</sub> X 線光電子分光分析 (XPS) 測定結果である。XPS 測定結果より、未処理の TiO<sub>2</sub> 電極に対し、N イオン注入処理をした TiO<sub>2</sub> 電極では 396 eV 付近に Ti-N に起因するピークが観測され、これにより酸化チタン内に N イオンが注入されたことを確認した。また、N イオン注入処理をした TiO<sub>2</sub> 電極では Ti-N 結合以外にアミド (R<sub>1</sub>CONR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)、イミド (R<sub>1</sub>CONR<sub>2</sub>COR<sub>3</sub>)、アミン (R<sub>1</sub>NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) 結合等を有する窒素有機物の生成に由来するピークが 400 eV 付近に僅かに観測された。

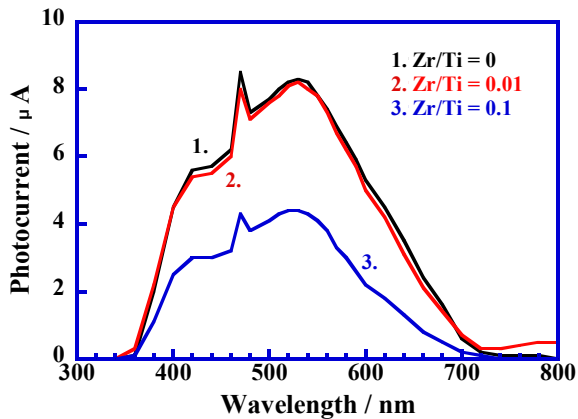


Fig.6 Action spectra of photocurrent for the dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by Zr doping.

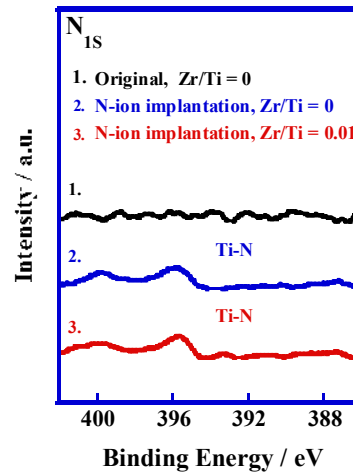


Fig.7 N<sub>1s</sub> XPS spectra of Zr-doped TiO<sub>2</sub> prepared by N-ion implantation.

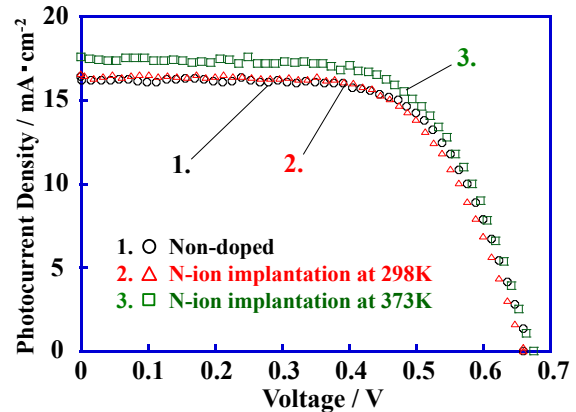


Fig.8 I-V curves of the dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by the N-ion implantation.

Table 3 I-V characteristic values for the dye-sensitized solar cells based on the TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by the N-ion implantation.

Sample	<i>J</i> <sub>sc</sub> / mA	<i>V</i> <sub>oc</sub> / V	<i>ff</i> / %	<i>η</i> / %
Non-doped	16.84	0.666	65.7	7.37
N-ion implantaion at 298K	16.90	0.666	65.3	7.35
N-ion implantation at 373K	17.53	0.664	64.8	7.53

Fig.8 及び Table 3 は、それぞれ室温 (298 K) 及びアニーリング (373 K) 条件下で N イオン注入処理を施した Zr 無添加の TiO<sub>2</sub> 電極及びノンドープの TiO<sub>2</sub> 電極を用いて作製した太陽電池の電流電圧 (I-V) 曲線及びその太陽電池特性である。グラフより、室温で N イオン注入を行ったセルでは、ノンドープのセルと比較して性能に顕著な差がなかったのに対し、アニーリング条件下で N イオン注入を行ったセルにおいては、*J*<sub>sc</sub> の増大が確認され、*η* にして約 2% の向上となった。

Fig.9 は、ゾル-ゲルプロセスにより合成した酸化チタンを使用して作製した TiO<sub>2</sub> 単独セル (曲線 1) と Zr ドープ (Zr/Ti = 0.01) TiO<sub>2</sub> セル (曲線 2)、そして各々の TiO<sub>2</sub> 電極に N イオン注入処理を行ったセル (曲線 3 及び 4) の計 4 つの処理条件で作製した太陽電池の I-V 曲線である。Table 4 は各々の処理条件で作製した太陽電池特性である。測定結果から、未処理の TiO<sub>2</sub> 単独セルと比較して Zr ドープ TiO<sub>2</sub> セルでは、

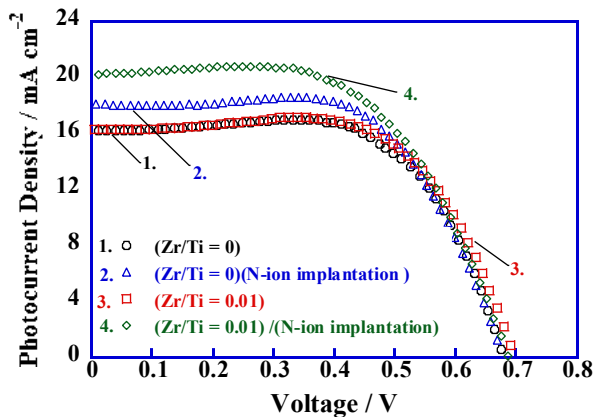


Fig.9 I-V curves of dye-sensitized solar cells based on the Zr-doped TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by N-ion implantation.

Table 4 Performance of the dye-sensitized solar cells based on the Zr-doped TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by N-ion implantation.

Sample	Jsc / mA	Voc / V	ff / %	η / %
Zr/Ti = 0	17.00	0.675	63.2	7.25
Zr/Ti = 0.01	17.12	0.691	64.8	7.60
N-ion implantation, Zr/Ti = 0	18.60	0.670	62.5	7.85
N-ion implantation, Zr/Ti = 0.01	20.79	0.686	58.1	8.28

Fig.5 同様に今回も開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) が増大した。未処理の TiO<sub>2</sub> 単独セルと比較して N イオン注入処理を行った TiO<sub>2</sub> セルでは短絡光電流 ( $J_{sc}$ ) が増大した。そして、Zr ドープ TiO<sub>2</sub> 電極に N イオン注入処理を行った (Zr/N) コドープセルでは、 $J_{sc}$  及び  $V_{oc}$  が共に増大した。複合処理において太陽電池性能が向上した原因として、第一に Zr の添加により新たな不純物準位が形成されバンドギャップが広がったことによる開放端電圧の増大と、第二に窒素イオン注入処理により酸化チタン内に Ti-N 結合が形成され、それに伴うキャリア数の増加により  $J_{sc}$  が増大したと考えられる。

#### 4. 結言

本研究では色素増感太陽電池の更なる高効率化のために、カチオン(Zr)とアニオン(N)のコドープによって短絡光電流 ( $J_{sc}$ )と開放端電圧( $V_{oc}$ )の両方を増大させ光電変換効率 ( $\eta$ ) の高効率化を検討した。Zr ドープ TiO<sub>2</sub> の調製では、ゾルゲル法によって合成された Zr ドープ TiO<sub>2</sub> の一次粒子は Zr の添加の有無や添加量で顕著な差は観察されず、一様に約 10~30 nm の粒径のナノ粒子であることが確認された。Zr ドープ TiO<sub>2</sub> 電極を使用して作製した太陽電池の I-V 特性評価では、TiO<sub>2</sub> 単独セルと比較して、Zr を添加したセルでは Zr イオンの添加によって、 $V_{oc}$  が増大することが確認された。その理由としては、Zr の添加効果により新たな不純物準位の形成によるバンドギャップの広がりによるものと考えられる。また、 $J_{sc}$  においては、Zr の添加によって顕著な差は認められなかった。しかしながら、過剰にジルコニウムを添加 (Zr/Ti = 0.10) したセルでは  $J_{sc}$  が大幅に減少した。Zr/Ti = 0.01, 0.05 とした場合に TiO<sub>2</sub> 単独セルに比べて  $V_{oc}$  及び  $\eta$  共に増大し、未処理の TiO<sub>2</sub> 電極と比較して色素増感太陽電池の  $\eta$  を約 10%増大させることが確認された。一方、(Zr/N) コドープ TiO<sub>2</sub> 電極を使用した太陽電池では  $J_{sc}$  及び  $V_{oc}$  が共に増大し、未処理の TiO<sub>2</sub> 電極と比較して色素増感太陽電池の  $\eta$  を約 14%増大させることが確認された。TiO<sub>2</sub>

への (カチオン/アニオン) コドープは、色素増感太陽電池特性の改善に有効な処理法であり、今後、カチオンとアニオンの選択やコドープ処理条件を最適化することで太陽電池特性の更なる改善が期待される。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20560683, JP24560889 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) B. O' Reagan and M. Grätzel, *Nature* **353**, 737-739 (1991).
- 2) 山根大和, 石田浩章 他, “チタニアイオン注入法による色素増感太陽電池の高効率化”, 2007 年日本化学会西日本大会講演予稿集, **1PB-87**, p.190 (2007).
- 3) 山根大和, 石田浩章 他, “チタニアイオン注入した色素増感太陽電池の光電気化学特性”, 2008 年日本化学会西日本大会講演予稿集, **1E-12**, p.67 (2008).
- 4) Susumu Yoshikawa, “The preparation and characterization of nanostructured TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide electrode for efficient dye-sensitized solar cells”, *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* **178**, 1044-1048 (2005).
- 5) Sue-min Chang, “Characterization of Zr-doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Prepared by a Nonhydrolytic Sol-Gel Method at High Temperatures”, *J.Phys.Chem.* **110**, 20808-20814 (2006).
- 6) 山根 大和, 石田 浩章, 入江 和美, 山田 憲二, 梶山 千里, “コドープ処理による色素増感太陽電池の高効率化 High Increase in Photovoltaic Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells by Codoping Treatment”, *電気化学会第 77 回大会(富山大学(富山市))*, 3/29-31, 2010, **1D11**, p.102 (2010).
- 7) 山根大和, 入江和美, 大谷一生, 山田憲二, “物理的複合処理による高効率色素増感太陽電池の研究開発”, 第 7 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム 平成 22 年 7 月 8 日 (木), 9 日 (金) 北九州国際会議場, **D-2**, p.227-228 (2010).
- 8) 大谷 一生, 山根 大和, 山田 憲二, “コドープ処理による高効率色素増感太陽電池の研究開発”, 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 2010 年 7 月 10 日, **6\_4.126**, p.414 (2010).
- 9) 山根大和, 大谷一生, 山田憲二, “ハフニウムドープ処理による色素増感太陽電池の高効率化 Improvement of Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells by Hf Doping”, *電気化学会第 78 回大会(横浜国立大学(横浜市))*, 3/29-31, 2011, **1G36**, p.184 (2011).
- 10) 大谷 一生, 山田 憲二, 山根 大和, “(カチオン/アニオン) コドープによる色素増感太陽電池の高効率化”, 第 48 回化学関連支部合同九州大会, **2\_4.119**, p.66 (2011).
- 11) Issei OHTANI, Hirokazu YAMANE *et al.*, “Improvement of Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells by (Hf/N) Codoping”, *2011 Proceedings of The 6th Aceanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells (DSC-OPV6)*, **P033**, p.82 (2011).
- 12) Hirokazu YAMANE, Issei OHTANI, “High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells by (Hf/N) Codoping Treatment”, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012(KJF-ICOMEF 2012 Aug.29 to Sep.1, 2012 in Sendai, Japan)*, **PA14**, p.61 (2012).

(2019 年 11 月 5 日 受理)