色素増感太陽電池の要素技術に関する基礎検討 長岡 史郎^{*} 湯淺 圖南雄^{**} 大西 -平^{***}

Fundamental Study for the Key Technologies of the Dye Sensitized Solar Cell

Shiro NAGAOKA, Tonao YUASA and Kazuhira OHNISHI

Synopsis

There are several key issues to achieve the high energy conversion ratio of the dye sensitized solar cell. As the first step of the study, we have tested the whole manufacturing process of the dye sensitized solar cell, and demonstrated the key issues for each of the manufacturing processes. In this paper, we report the results of the manufacturing test for the each process, such as making a nano scale porous semi-conductor thick film and improving the resistivity and the transmissivity of the sun light of the transparent electrode. In addition, we also report about the evaluation result of the amount of the adsorbed dye, the relationship between and the Pt electrode, and about the sealing method.

1. 緒言

変換効率の高い色素増感太陽電池¹⁾を実現す るためには,できるだけ小さなポアサイズを持つ 多孔質チタニア電極の作製,作製プロセス後にお いても高透過率,低抵抗を維持する透明電極の作 製,色素の吸着量の改善などが必要不可欠な要素 である2),3)。その一つである透明電極は,多孔質 チタニア(TiO₂)膜の作製過程において構造上下地 になるため, TiO2膜と同時に熱処理され, その抵 抗率や透過率が変化し,取り出し得る電流を制限 し変換効率を低下させる大きな要因になってい る。そこで一般には耐熱性のあるSnO2膜にフッ素 をドープした膜が電極として用いられているが, この電極は入手が難しく抵抗率もITO等よりも高 いため,低抵抗の電極を実現するためには膜厚を 厚くしなければならず,透過率が低下すること等 の問題がある。

ITO膜はSnO₂膜より低い抵抗率を持ち,入手や 作製もフッ素ドープSnO₂膜より容易である。熱処 理により抵抗率や透過率の変化量が少なければ 透明電極として期待できる。ここでは透明電極と してITO電極を使った色素増感太陽電池を作製す ることで,各要素技術における課題を明らかにし, ITO電極の可能性についても検討したので報告す る。

2. 色素増感太陽電池の構造と動作原理

図1に色素増感太陽電池の原理図を示す。色

*** 電子通信システム工学専攻



図1. 色素増感太陽電池の原理図

素増感太陽電池は、電解質溶液とそれを挟みこむ 受光側の電極および背面電極で構成されている。 受光側の電極は,ガラス基板上に製膜した透明導 電薄膜上に多孔質TiO2膜を焼結により作製した 2 層膜で構成されている。多孔質TiO2膜表面には, Ru色素が固定され、光電変換の基本的な役割を担 っている。背面電極には,ガラス基板上に製膜さ れた透明導電膜上に白金(Pt)またはカーボン薄膜 を製膜した2層構造の膜が用いられる。色素増感 太陽電池の動作は,以下の通りである。入射光に より、多孔質TiO2膜に固定されたRu色素は励起さ れ、その電子は基底状態(S)から励起状態(S*)に移 る()。励起状態にあるRu色素の電子はTiO2の伝 導帯に注入され(), TiO₂の膜中を拡散により移 動し,透明導電膜と外部負荷を経由して背面電極 に導かれる()。一方,励起状態にあった色素は, 電子をTiO2の伝導帯に注入した結果,酸化される (S+)が, 電解質溶液中のヨウ素イオン(I)から電子 を受け取り基底状態へと戻る。電子を奪われた

^{*} 電子工学科

^{**} 電子制御工学科

Iは酸化されてI₃となり(),電解質溶液中を背面 電極へと拡散し,Pt電極から電子を受け取りIに 還元されて元に戻る()。これが繰り返されて発 電が持続する。

3. 実験方法と実験結果

3.1 ITO 電極の評価

3.1.1 抵抗率変化の熱処理温度依存性

ITO 膜は, EB 蒸着した市販の2種類(シート抵抗:10(/),100(/))の膜を用いた。抵抗率は,それぞれのITO 膜をフォトリソグラフィーにより図2に示すパタンに加工し4端子法により測定した。試料の抵抗率は次式で表される。

=(Rwd)/l

ここで, *R*, *w*, *l*, *d*はそれぞれITO膜の抵抗値, 線幅,線路長および膜厚である。*W*, *l*は顕微鏡 により,また*d*は触針式表面形状測定器 (Dektak3ST)で測定した。まず熱処理前のITO の 値を確認した後,ITO上にTiO₂を実際と同 じプロセスで約10(µm)塗布し,任意の温度 (300~600())において30分間大気中で熱処理 した。その後チタニアを剥離して再度 を測定 することで抵抗率の変化を調べた。比較のため TiO₂膜を塗布していないものも用意した。

図 2 にその結果を示す。100,10 どちらも熱処 理温度が 400()までは抵抗率に大きな変化は現 れないが,400()を越えると100 は 5.x10⁻⁶(m) と約 2 倍以上に,10 は 500()において 13.6x 10⁻⁶(m)と約 10 倍にそれぞれ増加した。ITOの構 造や化学量論比に何らかの変化が起こっている ものと考えられる。また膜厚により変化の割合が 異なる事からの変化が少ない処理方法が見い だせる可能性があると考えられる。





図 3. PAS の原理図

3.1.2 透過率変化の熱処理温度依存性

光の透過率変化の波長依存性を測定するには 光音響分光法(PAS; Photoacoustic Spectroscopy)を 用いた。図3にPASの原理図を示す。物質は光が 照射されると光エネルギーを吸収し音響波ある いは弾性波を発生させる。PASは分光器により単 色光にした光を物質に照射し,それに伴って発生 する音波をマイクロフォンで検出し吸収量とし て測定する装置である。ここでは熱処理前後のIT O膜の光吸収量を測定し,それらの差を透過率変 化として評価した。300~800(nm)の範囲で測定し た結果 , 100, 10のITO膜どちらも 400()以上で の加熱処理により,ITO(100)膜の場合で約2(%), ITO(10)膜の場合で約 5(%)と透過率が減少する ことがわかった。図4にITO(10)膜の透過率変化 の温度依存性を示す。300(nm)以下の波長で吸収 が大きいのはガラスの吸収によるものである。こ の結果から熱処理により発生すると考えられる 組成変化の透過率への影響は,抵抗率ほど大きく ないことがわかった。



3.2 TiO2電極の評価

色素増感太陽電池から取り出し得る電流は,光 が色素に照射された時に色素から励起される電



子の数に比例する。この電子数をより多くするに は、より多くの色素をTiO,電極表面に固定すると ともに,色素に光が効率よく照射される構造にし なければならない。そのためには, TiO2電極を多 孔質とし,その表面積を広くする必要がある。ま た,TiO2電極の膜厚も厚いほど表面積も広くでき, 保持できる色素の数も多くなり好都合であると 考えられるが、入射光は吸収され減衰しながら内 部に侵入するので入射光の侵入深さには限度が あり,有効な膜厚には限界があると思われる。 そこで,効果的なTiO2電極膜厚がどの程度かを調 べるため,粒径の異なる3種類のTiO2パウダーを 用意し, それぞれについて膜厚を 20 µ m~ 100 µ mまで変えたサンプルを作り, TiO2 膜厚と変 換効率の関係を調べた。その結果を図5に示す。 TiO,ペーストの調整および熱処理条件は図 5 中 に示す通りである。熱処理条件は,熱処理後のTi O2電極表面をSEM観察し,表面形状(割れの有無 や多孔質の状態)の良好なTiO,膜が得られる条件 とした。図 5 より粒径が 7nmと 20nmの場合では 膜厚が約 40µmより厚くなると が低下するこ とがわかる。TiO2の粒径が 300 µmでは起電力を 確認できなかった。300µmでは充分な表面積



図 6. TiO₂ペーストの保管時間と電流密度と変換 効率の関係

が得られていないと言える。この結果から今回の 実験で用いた光強度における入射光の侵入深さ は40µm程度と予想される。光強度が増すと侵入 深さは深くなると考えられるが,7,20nmの場合と も膜厚を厚くしても20µm以上ではに変化が なくほぼ一定であること,また膜厚を厚くすると 膜に割れが生じやすくなることから,TiO2電極膜 厚は20~40µm程度が適当であると考えられる。

粒径を小さくすれば同じ膜厚でも表面積が広 くなり は高くなると予想されるが,今回の実験 では7nmの は20nmの より低かった。この原 因として,TiO2粒子が凝集したことによる表面積 の低下が考えられる。一般に水溶液中の金属酸化 物表面は電荷を帯び,それは粒径が小さいほど顕 著になる事が知られている。従って7nmの試料で は,この凝集が顕著に現れた結果, が低下した と考えられる。そこで7nmのTiO2ペーストを用いて ペースト調整後の保管時間と および電流密度Jの 関係を調べた。図6にその結果を示す。電流密度J,

ともに時間の経過と供に減少し, 飽和はみられな かった。詳細はTEM等による実測によらねばならな いが, この結果は, 凝集の発生を示す傍証であると 考えられる。

3.3 色素吸着量の評価

励起電子をより多く発生させるためには,色素の カルボキシル基が表面のTiO₂と結合し,その数がで きるだけ多いことが重要である。そこで,吸着量の温 度と時間依存性を調べた。色素は小島化学薬品製 のN3色素を用いた。色素;20mgエタノール;100ml の割合で調製し恒温槽中で任意の温度に保った 色素溶液にTiO₂電極を3時間浸漬し色素を吸着さ せた。吸着量は浸漬前後のTiO₂電極付きガラス基 板の重量を電子天秤で測定し,その差から求めた。



図7. 色素の吸着量の温度依存性

図7に色素の吸着量の温度依存性を調べた結果を 示す。40 までは室温と大差はないが,60 では 色素の吸着量が増加していることが分かる。N3 色素の分子量はMw=641.5g/molである。色素は全 てTiO2電極表面に吸着されていると仮定し,TiO2 電極の面積を4cm²として計算した吸着量は,約 1.18x10⁻⁷ mol/cm²となり,報告されている値とほ ぼ同等の値である事がわかった。

3.4 Pt 背面電極の評価

対向電極はI₃をI⁻ に還元する反応が起こり発 電サイクルは完了する。この反応を促進するため 触媒としてPt膜や黒鉛の膜などが用いられる。こ こではrfスパッタ法により作製したPt膜を背面電 極に使い,触媒としての効果を調べた。図8は実 験に使用したrfスパッタ装置の外観図と製膜条件 を示す。作製したPt膜の抵抗率をリフトオフ法に より評価パタンを作製し,4 端子法で測定した。 約 6x10⁻⁷ mとバルクの値より約6倍大きい値で あった。また黒鉛を塗布した背面電極と何も塗布 しない背面電極を作製し特性を比較した。その結 果,何も塗布しないサンプルでは起電力を確認で きなかったが,Pt膜を使った色素増感太陽電池の

は,黒鉛のサンプルに比べ2割程度良い値が得 られ,Pt膜の効果が確認できた。 今後Pt膜の特性 を改善することでさらに の改善が期待できる と思われる。

3.5 封止方法

図9に封止方法の概略図を示す。Pt 膜を製膜した背面電極上にドライフィルムフォトレジスト (東京応化㈱"オーディル")を使ったフォトリソグ ラフィーによりスペーサ(厚さ約120µm)を作



図 8. Pt スパッタ装置の外観図



図 9. 封止方法の概略図

製する。この方法により,電極間隔を正確に決め ることができた。張り合わせには市販の接着剤の 中から試験して選択した"セメダインスーパーC "を使用した。電解液の注入は,図9に示す電解 液注入口からポリスチロールで作製したパイプ (直径約0.2mm)と注射器を用いて行った。最後に, 注入口を電極を張り合わせ時に用いた接着剤を 用いて封止しセルを完成させた。この方法で封止 したTiO2膜のないダミーサンプルを80,24時 間の純水に浸して封止性能の確認を行った。その 結果,純水の侵入や電解液の漏れは無く,良好に 封止ができていることを確認した。

4. 結言

透明電極に ITO を用いた色素増感形太陽電池 のプロセス検討を通して,変換効率 を決定する 要素である透明導電膜,チタニア膜,色素の吸着 量,Pt背面電極について課題を明らかにした。今 後,このこの結果をもとにより詳細な検討を行う 予定である。

謝辞

PAS の測定に協力して頂いた本校電子工学科 矢木正和助教授に感謝し致します。

参考文献

1) B.O'Regan et.al, : A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature, Vol.353, No24, 737-740(1991)

2) 荒川裕則編: 色素増感太陽電池の最新技術,
シーエムシー出版,(2001)

3) エヌティーエス編: 荒川裕則: 実用化に向けた 色素増感太陽電池,㈱エヌ・ティー・エス, (2003)