

色素増感太陽電池の電極作成

石山 洋 佑*・西野 智 路

Preparation of Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells

Yosuke ISHIYAMA* and Tomomichi NISHINO

(2007年11月30日受理)

This research examined the wet process method of TiO_2 film and platinum catalyst, for efficiency improvement of dye-sensitized solar cell. TiO_2 paste stirred in airtight container was applied as the electrode of cells. The photoelectric conversion efficiency of the cell was significantly improved (as much as 1.4%) compared to the case when TiO_2 paste milled in mortar was used. Platinum catalyst coated on the counter electrode was treated in the temperature range of 250-550°C and the best sintering temperature was found to be 350°C. Furthermore, we studied the hydrothermal treatment for TiO_2 film and prepared high adhesion film, but performance of the cell was low.

1. 緒論

石油危機以降、化石燃料は限りある資源として認識されるようになり、資源の枯渇が問題視となってきた。そのため、化石燃料に代わる新たなエネルギー源の開発が近年盛んに行われている。新エネルギーの中の一つとして太陽電池がある。太陽電池は、光を電気エネルギーに変換するものであり、無尽蔵な太陽光をエネルギー源としている。そして、発電の際には二酸化炭素などの環境に有害な物質を排出しないので、新たなエネルギー源として注目されている。

太陽電池の種類としては、シリコン系、化合物系、有機系などがある。一般に良く知られているシリコン系太陽電池には、単結晶型、多結晶型、非晶質型の3種類がある。単結晶型は高効率であるが、単結晶のシリコンを用いなければならず、製造コストが高価である。アモルファス型は原料を水素化珪素のガスから製造できるため、高速製造が可能であり、コスト低減が期待できるが、光電変換効率が十数%と限界がある。多結晶型はコストや効率の面で見ると上記2つの太陽電池との中間的な位置にある。化合物系は主に単結晶型と多結晶型に分類される。単結晶型は非常に高い光電変換効率であるが、材料と

して高価な物質を使用しなければならずコストが高い。それに比べると多結晶型は低コストであるが、有害物質を含んでいるなどの問題がある。有機系の色素増感型はシリコン系や化合物系のように大型な製造設備を必要とせず、コスト低減が期待できる¹⁾。その一方で他の太陽電池よりも光電変換効率が低いなどの問題点が存在する。理論的に33%まで光電変換効率を上げることが可能であると言われている¹⁾が、現在研究室レベルで10%程度の光電変換効率である。

本研究では、色素増感太陽電池の高効率化に関する研究の一環として、半導体電極となる酸化チタン膜とその対向電極となる白金触媒膜の作成法について検討するとともに光電変換効率に及ぼす影響を明らかにした。特に、酸化チタン膜では、その前駆体となる酸化チタンペーストの湿式混合法²⁾を検討して、良質な酸化チタン膜の作成を目指した。白金触媒膜では、湿式法による高活性な触媒膜作成のために、その最適焼成温度について検討した。

また、色素増感太陽電池は、軽くて折り曲げることも出来るフィルム型太陽電池としても活躍が望まれている。フィルム型太陽電池を作成するためには、柔軟性に富むプラスチック基板を用いる必要がある。そのため、一般的に高温で焼成して作成する酸化チタン膜を低温で作成しなければならない。その手法の一つとして水熱処理法³⁾について試みた。水

* 秋田高専専攻科学生

熱処理法は高温高压の水の存在下でチタン酸塩やチタン酸アルコキシドなどを添加することにより、低温で粒子間をネッキングさせて多孔質かつ耐久性に優れた酸化チタン膜を作成する方法³⁾である。

本研究では、低温での酸化チタン膜の作成法について検討するため、水熱処理法による酸化チタン膜の作成プロセスの確立を目指した。

2. 実験操作

2.1 色素増感太陽電池の作成法

本研究における色素増感太陽電池の作成法は以下の通りである。

- ①酸化チタン（日本アエロジル株式会社、P-25）に、水と分散剤としてアセチルアセトン（ナカライテスク株式会社）を加えて乳鉢で混合し酸化チタンペーストを作成した。
- ②作成した酸化チタンペーストを透明導電膜上（AGC ファブリテック株式会社、透明導電膜ガラス基板）に塗布してスピコート法により製膜した。その後、20分間空気雰囲気中において焼成して酸化チタン膜を作成した。
- ③ヘキサクロロ白金（IV）酸六水和物（ナカライテスク株式会社）をエタノール（ナカライテスク株式会社）に溶解させて白金溶液を作成した。その後の操作は②と同様に行い、白金触媒膜を作成した。
- ④酸化チタン膜はルテニウム錯体（小嶋化学薬品株式会社）を溶解させた色素溶液に室温で4時間浸漬させた。
- ⑤酸化チタン膜を陰極として、白金触媒膜を正極として重ね合わせ、両極間にヨウ素-ヨウ素化合物を酸化還元対として用いた電解液を注入して色素増感太陽電池を作成した。

2.2 酸化チタン膜の作成法

酸化チタン（日本アエロジル株式会社、P-25）に、水と分散剤としてアセチルアセトン（ナカライテスク株式会社）、多孔質化材としてポリエチレングリコール（ナカライテスク株式会社、PEG 重合度20,000）を加え混合し酸化チタンペーストを作成した。作成した酸化チタンペーストを透明ガラス電極（AGC ファブリテック株式会社、透明導電膜ガラス基板）上に塗布してスピコート法により製膜した。その後、450℃で20分間空気雰囲気中において焼成して酸化チタン膜を作成した。

はじめに、酸化チタン膜の湿式調製における混合操作について検討を行った。本研究の従来混合法で

は、原料である酸化チタン、水とアセチルアセトンをメノー乳鉢で混合して酸化チタンペーストを作成していた。しかし、溶媒である水が蒸発して酸化チタンペーストの粘度が変化するなど酸化チタン膜の再現性に問題があった。そこで、新規作成法として密閉容器（サンプル瓶）を使用して溶媒の蒸発を防ぎ、マグネティックスターラーを用いて混合する方法で酸化チタンペーストを作成した。混合時間は、従来混合法では溶媒の蒸発や混合による気泡の発生等の問題により10分とした。新規混合法においては、溶媒が蒸発する心配が無いので24時間混合とし、脱泡のために一日放置してから酸化チタンペーストとして用いた。そして、従来混合法と新規作成法による酸化チタン膜を作成し、比較検討を行った。

2.3 白金触媒膜の作成法

はじめにヘキサクロロ白金（IV）酸六水和物（ナカライテスク株式会社）をエタノール（ナカライテスク株式会社）に溶解させて白金溶液を作成する。作成した白金溶液は透明ガラス電極上に塗布してスピコート法により製膜する。その後、20分間空気雰囲気中において焼成して白金触媒膜を作成した。対向電極として最も重要な特性の一つとしては酸化された電解液に電子を与える触媒作用である。白金は他の物質に比べてその特性が良い。本研究では、更に白金の触媒作用を向上させるために、250℃～550℃の焼成温度範囲で白金触媒膜を作成し、最適焼成温度について検討した。

2.4 水熱処理法による酸化チタン膜の作成法

低温での酸化チタン膜作成のため、水熱処理法を用いた。水熱処理法では、低温で焼成を行うため、ポリエチレングリコールや沸点の高いアセチルアセトンは用いず、酸化チタンペーストの原料としては、酸化チタン（日本アエロジル株式会社、P-25）、チタン酸アルコキシド、エタノール（ナカライテスク株式会社）を用いた。はじめに、これら原料をマグネティックスターラーで24時間混合して酸化チタンペーストを作成した。作成した酸化チタンペーストを透明ガラス電極上に塗布してスピコート法により製膜した。その後、オートクレーブ（株式会社平山製作所、作成条件：1.3atm,125℃,10h）で水熱処理し酸化チタン膜を作成した。

本研究では、まず原料となるチタン酸アルコキシドの種類と添加量について検討した。チタン酸アルコキシドとしては、チタン酸テトラ-*n*-ブチル（ナカライテスク株式会社）またはチタン酸テトライソ

プロピル（ナカライテクス株式会社）を用い、酸化チタン粉末に対して、チタン酸アルコキシド（チタン酸テトラ-*n*-ブチルあるいはチタン酸テトライソプロピル）の添加量を0～100%になるように加えて酸化チタン膜を作成した。そして、それぞれ色素増感太陽電池に組み込んだときの光電変換効率を比較検討した。

次に、水熱処理法によって作成した酸化チタン膜と空気雰囲気中で焼成して作成（焼成処理）した酸化チタン膜を色素増感太陽電池として用いたときの光電変換効率を比較検討した。

フィルム型太陽電池は折り曲げたりできることが特徴である。そのため、酸化チタン膜の機械的強度や基板への密着性なども求められるので、本研究では酸化チタン膜の基板への密着性についても検討を行った。水熱処理、焼成処理（低温焼成、高温焼成）、未処理の4種類の膜について比較検討した。密着性は、水溶液中での超音波処理（100kHz, 1h）を行い、超音波処理前と後の透明ガラス基板上的酸化チタンの重量から残存量を算出し、測定した。

3. 測定方法と評価方法

作成した色素増感太陽電池（測定試料、5 × 5 mm²）の電流-電圧特性（*I-V*特性）は、人工太陽照明灯（セリック株式会社、XC-100B）下で直流電圧・電流源/モニタ（株式会社アドバンテスト、R6243）より測定する。特に、直流電圧・電流源/モニタでは、色素増感太陽電池を負荷として、逆方向に順次電圧を掛け、この時の電流値を測定する。得られた測定データを縦軸に電流、横軸に電圧としてグラフ化すると図1のようになる。

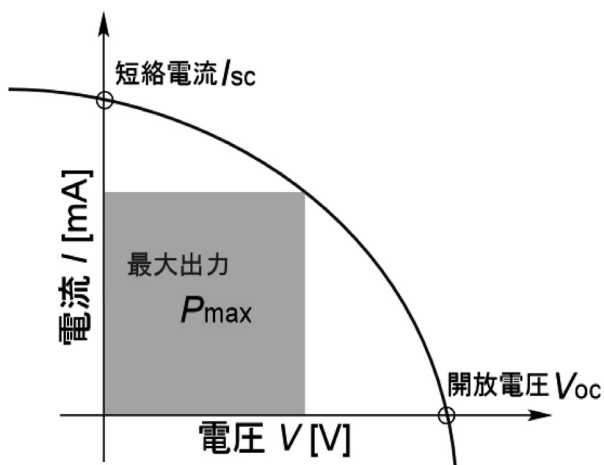


図1 測定データの模式図

ここで、電圧が0Vの時に示す電流値を短絡電流値 I_{sc} とし、電流0mAの時に示す電圧値を開放電圧 V_{oc} とする。 P_{max} は y 軸の電流値を水平に、 x 軸の電圧値を垂直に線を引いた時、その最大面積を太陽電池の最大出力である。以上の測定データから太陽電池としての性能となる。光電変換効率 (η) を次式より求めた。

$$\eta = \frac{P_{max}}{S \times Q} \times 100 [\%]$$

P_{max} : 最大出力 [W]
 S : セル面積 [cm²]
 Q : 照射強度 [mW/cm²]

ただし、 S は太陽電池の発電面積であり、 Q は人工太陽照明灯の照射強度である。

4. 実験結果及び考察

4.1 酸化チタン膜の作成法

4.1.1 湿式調製法によって作成した膜の表面状態とI-V特性

メノー乳鉢を用いて混合した従来混合法とマグネティックスターラーを用いて混合した新規混合法によって作成した酸化チタン膜の表面状態の光学顕微鏡写真を写真1～2に示す。

写真1～2から分かるように従来混合法によって作成した酸化チタン膜の表面状態には、酸化チタンが凝集してできたと考えられる黒い斑点が見られる。一方、新規混合法ではそのような黒い斑点がほとんど存在していないことから、これまでよりも良質な膜が得られたと考えられる。これは、スターラーを用いることで原料の混合にムラがなくなり、密閉容器によって溶媒の蒸発によるペーストの粘度の増加を防ぐことが出来たためだと考えられる。また、溶

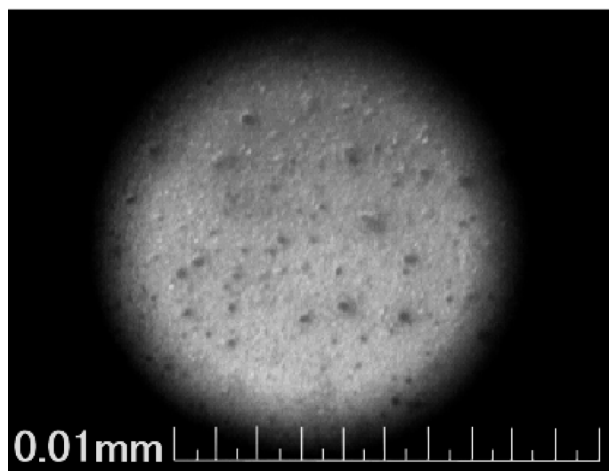


写真1 酸化チタンの表面状態（従来混合法）

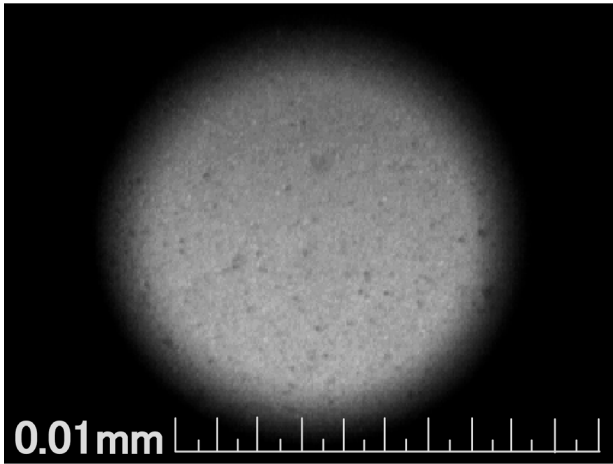


写真2 酸化チタンの表面状態（新規混合法）

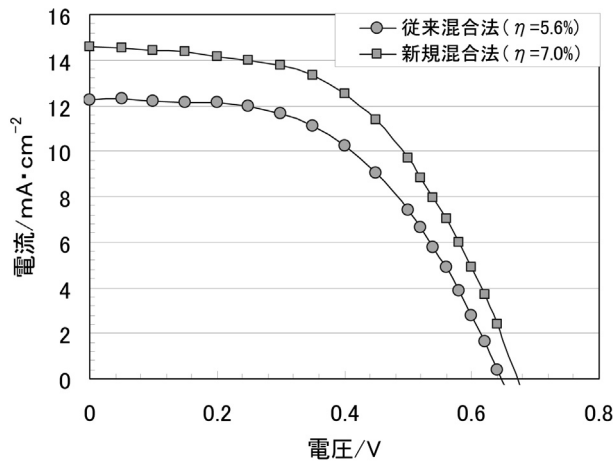


図2 各混合法による I-V 特性

媒の蒸発によるペーストの粘度の変化を抑えることができ、酸化チタン膜の再現性も向上させることが出来た。

次に、各酸化チタン膜の電流－電圧特性について測定した。その結果を図2に示す。

従来混合法より新規混合法のほうが短絡電流値が増大し、光電変換効率において、5.6%から7.0%に向上した。これは、写真1の表面状態で見られた酸化チタンの凝集による影響であると考えられる。酸化チタンの凝集部では、光の透過率が減少し、色素の励起がうまく進まないため、従来混合法において短絡電流値が減少しているが、新規混合法では、そのような凝集がなくなったために短絡電流値が増大したと考えられる。

4.2 白金触媒膜の最適焼成温度⁴⁾

4.2.1 焼成温度と光電変換効率の関係

本研究では、湿式法により得られた白金前駆体膜の焼成温度250～550℃の範囲で白金触媒膜を作成し、焼成温度が光電変換効率に及ぼす影響について検討を行った。その実験結果を図3に示す。

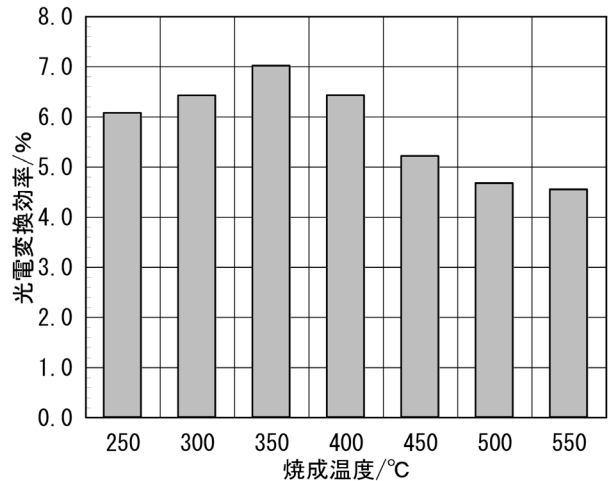


図3 焼成温度と光電変換効率

図3より、焼成温度350℃における光電変換効率が7.0%と最も高く、触媒膜として最適であると分かった。これは、350℃付近で原料に含まれる塩素などの不純物が除去されたのではないかと考えられる。その結果、白金の触媒能が向上し、350℃において最もよい性能を示したのだと考えられる。また、焼成温度400℃以上になると光電変換効率が減少傾向を示した。これは、基板として用いている透明導電膜の抵抗率の上昇が原因であると考えられる。そのため、各焼成温度での透明導電膜の抵抗率を測定した。

得られた各焼成温度の基板の抵抗率を図4に示す。

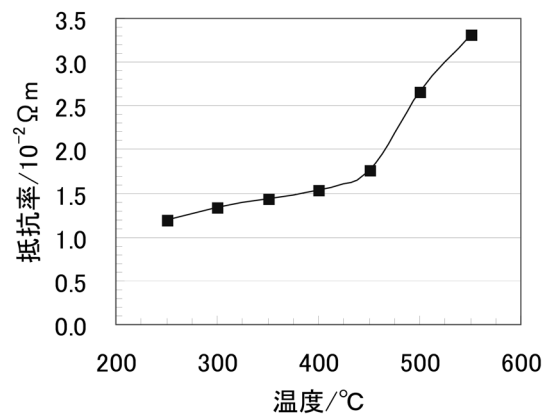


図4 透明導電膜の抵抗率の変化

図4より、温度上昇にともなう抵抗率の増加が確認できた。これは温度上昇に伴い透明導電膜の表面酸化が進み、抵抗率が增大したためだと考えられる。その結果、色素増感太陽電池の内部抵抗が増加し、高温では光電変換効率が減少したのだと考えられる。

4.3 水熱処理法による酸化チタン膜の作成法

4.3.1 チタン酸アルコキシドの添加量による影響

水熱処理による酸化チタン粒子間のネッキングの効果を期待し、酸化チタンペーストにチタン酸アルコキシドを添加した。チタン酸アルコキシドの種類と添加量による光電変換効率への影響を図5に示す。

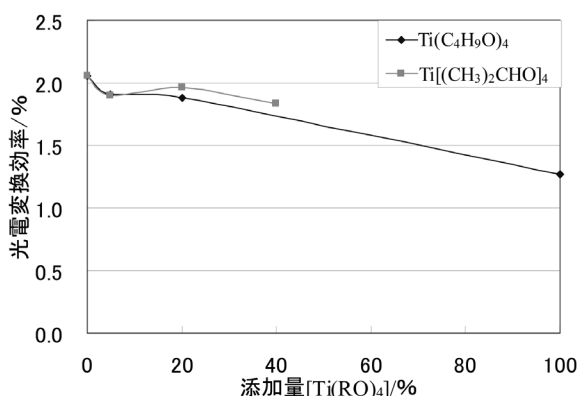


図5 添加量と光電変換効率

図5に示すようにチタン酸アルコキシドを添加すると光電変換効率が減少した。Ti[(CH₃)₂CHO]₄の添加量100%においては、製膜することができなかったため、測定が不可能であった。本研究では、使用したチタン酸アルコキシドの種類と添加量について検討を行ったが、どちらの種類も添加量を増すごとに減少傾向を示した。これは、チタン酸アルコキシドの添加量が多かったなどの理由で酸化チタン粒子間のネッキングが進み、酸化チタン膜の比表面積が減少したのだと考えられる。そして、酸化チタン膜の比表面積が減少することによって、色素吸着量が減ったために光電変換効率が減少したのだと考えられる。

4.3.2 光電変換効率の比較

チタン酸アルコキシドを添加し水熱処理をした酸化チタン膜 (Ti[(CH₃)₂CHO]₄, Ti(C₄H₉O)₄) と、水熱処理法と同じ125°Cで焼成した膜 (低温焼成)、450°Cの高温で焼成した膜 (高温焼成) とを比較検討した。得られた結果を図6に示す。

このグラフから水熱処理法は焼成処理法に比べて

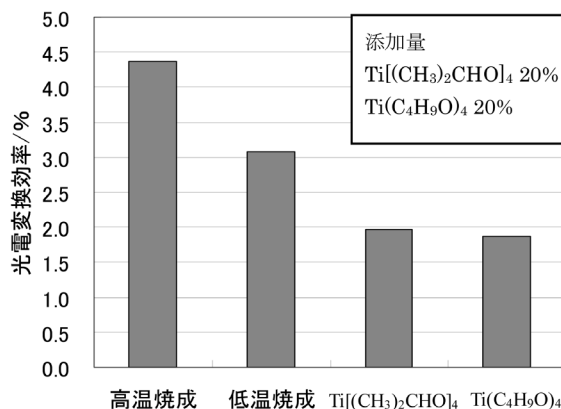


図6 各酸化チタン膜の光電変換効率

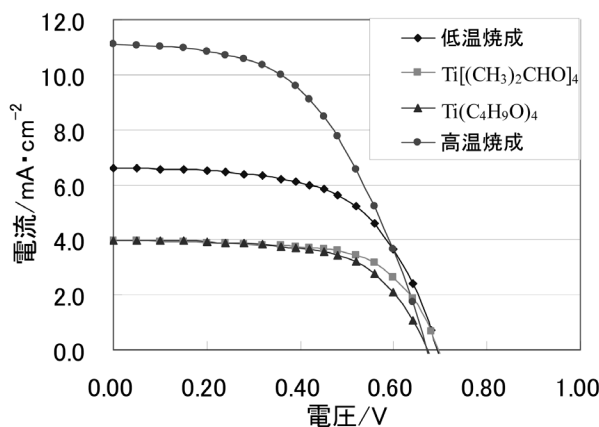


図7 各酸化チタン膜のI-V特性

光電変換効率が低いという結果となった。

また、焼成処理法と水熱処理法による酸化チタン膜のI-V特性を図7に示す。

I-V特性では、水熱処理した膜の開放電圧は同じ値であるが、短絡電流値が低いことが分かる。短絡電流値の低下は、一般的に電極の表面積の低下およびそれに伴う色素吸着量の減少によるものである。本研究の水熱処理法においても、チタン酸アルコキシドによる粒子間のネッキングが進みすぎ、比表面積の低下、色素吸着量の減少がみられたものを考える。チタン酸アルコキシドの添加量として、5、20、40%で実験を行ったが、さらに添加量を減らした条件での検討が必要である。

4.3.3 水熱処理法による酸化チタン膜の密着性

酸化チタン膜のガラス基板への密着性は、各焼成法で得られた膜を水溶液中で超音波照射し、超音波処理後のガラス基板上における酸化チタンの残存率から検討した。各酸化チタン膜の残存率を図8に示す。

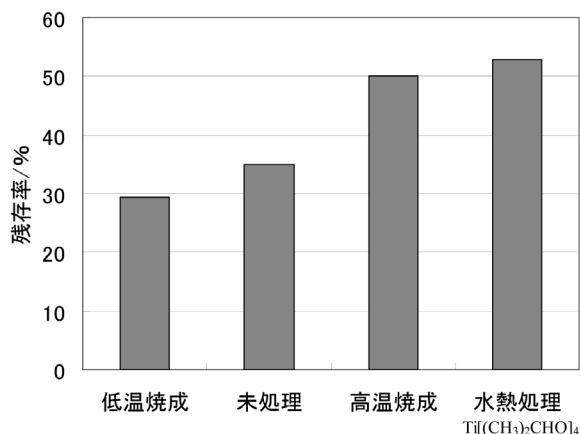


図8 各酸化チタン膜の残存率

これより、水熱処理が最も酸化チタンの密着性がよいことが分かった。これは酸化チタン粒子間のネッキングの効果によるものだと考えられる。ネッキングの効果がない低温焼成や未処理においては密着性が弱く、高温焼成や水処理においては粒子間がネッキングしているため基板への密着性が強いためにこのような結果になったのだと考えられる。また、未処理に比べて低温焼成が若干低い値を示したのは、溶媒の蒸発によって、酸化チタンが剥離しやすくなったためであると考えられる。

5. 結論

酸化チタン膜の湿式混合法として乳鉢を用いた従来混合法と密閉容器内でマグネティックスターラーを用いた新規混合法について検討し、光電変換効率に及ぼす影響を調べた。その結果、得られた酸化チタン膜の表面状態と光電変換効率を比較検討した。表面状態の観察から、新規混合法のほうが酸化チタンの凝集を防ぐことができ、良質な酸化チタン膜を得られることが分かった。また、色素増感太陽電池として評価したところ光電変換効率においても新規混合法が優れていることが分かった。

色素増感太陽電池の対向電極に適した白金触媒膜を湿式塗布法によって調製した。そして、白金触媒膜の焼成温度について検討した。その結果、白金触媒膜の最適焼成温度は、350℃が最適であることがわかった。また、400℃以上の焼成では基板として用いている透明導電膜（FTO）の抵抗率が増加することによって光電変換効率が減少することが分かった。

水熱処理法により酸化チタン膜を作成し、チタン酸アルコキシド添加の影響と酸化チタン膜のガラス基板への密着性について検討した。その結果、水熱処理法によって作成した酸化チタン膜では、基板への密着性を向上できることが分かった。しかし、酸化チタン粒子間のネッキングの効果を期待してチタン酸アルコキシドを添加したが光電変換効率は減少した。これは、酸化チタン粒子間のネッキングが進みすぎたためと考えられる。水熱処理法による光電変換効率の向上には、酸化チタン膜の作成について再度検討が必要であることが分かった。

参考文献

- 1) 荒川裕則：“色素増感太陽電池の最新技術”，株式会社 シーエムシー，(2001)，26-32
- 2) 村山正樹，庄山昌志，山崎栄次，増山和晃，橋本典嗣：“色素増感太陽電池の光電極のための TiO₂ペーストの調製—その自動化と組成の研究—”，三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告，24-28，(2005)
- 3) 箕浦秀樹：“高効率色素増感太陽電池用金属酸化物膜電極の低温合成”，「実用化目前！色素増感太陽電池の最新技術と普及への課題」講演要旨集，14-26，(2003)
- 4) 石山洋佑，西野智路：“白金触媒膜の湿式調製法の検討”，秋田化学技術協会 第41回研究技術発表会ならびに特別講演会要旨集，15-16，(2006)