

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 ——

村山正樹*, 庄山昌志*, 山崎栄次**, 増山和晃***, 橋本典嗣****

Preparation of TiO₂ Paste for Photoelectrode of Dye-sensitized Solar Cell —— Study on paste composition for automatic preparation ——

by Masaki MURAYAMA, Masashi SHOYAMA, Eiji YAMAZAKI,
Kazuaki MASUYAMA, and Noritsugu HASHIMOTO

Precursor paste for TiO₂ photoelectrode preparation has been a key of higher performance and practical dye-sensitized solar cell. Automatic preparation using a planetary-ball-mill and composition of the paste were studied. By employing the optimum condition for ball-mill preparation, nano-porous TiO₂ film which was applicable to dye-sensitized solar cell was obtained. Thickness of TiO₂ film was approximately 15μm in the case of one squeezing and the thickness was suitable to optimize cell performance. Energy conversion efficiency of the cell prepared from the basic paste was constantly 3.6%. It was increased as 4.6% by the addition of polyethylene glycol.

Key words: dye-sensitized solar cell, TiO₂ paste, automatic preparation

1. はじめに

1991年に Grätzel ら¹⁾がその基本的な構造と原理を発表して以来、色素増感太陽電池は次世代低コスト太陽電池として着目されてきている。色素増感太陽電池の発電原理は、ナノ多孔質 TiO₂ 薄膜の表面に吸着した増感色素が太陽光の広い波長範囲の光を吸収し、電子を TiO₂ の伝導帯に注入することによって光電流が発生することによる。すなわち、TiO₂ 薄膜は光電極として極めて重要な働きをしている。

色素増感太陽電池において低コストが期待され

る要因として、高純度シリコンの p-n 接合を用いる従来の太陽電池に比べ、作製が容易で大掛かりな装置を必要としない点が挙げられる。

しかしながら、そのような特徴を有する色素増感太陽電池において、多孔質 TiO₂ 薄膜に限っては効果的な作製法が確立されていない。乳鉢での分散を必要とするその前駆体ペーストの調製法は、再現性が悪く量産に向かない²⁾。

我々はこれまでに、機能性ガラスコーティング等の分野において既に自動化・量産化に応用されているゾルゲル法を用い、色素増感太陽電池用の TiO₂ 薄膜の作製を試みた^{3) - 5)}。その結果、成膜方法や添加剤等を検討し付着強度の高い薄膜を得ることができた。一方、色素増感太陽電池の光電極としての TiO₂ 薄膜には、色素を吸着するためにある程度の厚さが求められ^{5), 6)}、ゾルゲル法は

-
- * 電子材料研究グループ
 - ** 生物食品グループ
 - *** 材料技術グループ
 - **** 窯業研究室材料開発グループ

利点の多い方法であるがそれだけで十分な厚さの膜を得ることは難しいことが分かった。そこで、ゾルゲル法を選択肢の一つとして相補的・複合的に用いることのできる、比較的厚い TiO₂ 膜の作製法として前駆体ペーストを遊星ボールミルで調製することを検討したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 色素増感太陽電池の作製

遊星ボールミルで調製した前駆体ペーストを用い、スキージ法⁷⁾により TiO₂ 薄膜を作製した。前駆体ペーストの組成および調製法は、3章にて詳述する。導電性ガラス基板(F:SnO₂)上にメンディングテープをガイドとしてペーストをスキージし、乾燥させた後に大気雰囲気下にて膜を焼成した。焼成温度は 450°C、30分 で昇温した後 30分 保持した。その後自然放冷し、200°Cまで温度が下がったところで膜を取り出し、増感色素の 300μM-エタノール溶液に膜を浸漬することで TiO₂ 表面に色素を吸着させた。増感色素には一般的に用いられる Ru(II)錯体, [Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂(NCS)₂] (通称 N3 色素) を使用した。

対極には導電性ガラス(ITO)上に白金をスパッタにて薄くコーティングしたものをを用い、光電極との間にスペーサーとして 50μm 厚の高分子フィルムを挟んでセルを組み立てた。このセル内のスペースに電解液を注入後、すぐに出力特性の測定に供した。用いた電解液の組成は表 1 に示す。

表 1 電解液の組成

(溶質)	
ヨウ化リチウム (LiI)	0.1M
ヨウ素 (I ₂)	0.05M
4,tert-ブチルピリジン	0.5M
テトラブチルアンモニウム	0.5M
ヨージド	
(溶媒)	
アセトニトリル	10ml

2. 2 TiO₂ 薄膜の評価

得られた TiO₂ 薄膜の比表面積および細孔分布は、比表面積/細孔分布測定装置を用い N₂ を吸着ガスとして測定し、比表面積は BET3 点吸着法

により、細孔分布は BJH 吸着法により求めた。また、薄膜の膜厚は段差計を用いて計測し、モフォロジーは走査型電子顕微鏡にて観察した。

薄膜の色素吸着量は、薄膜を脱着液に浸けて色素を脱着させ、脱着液の色素濃度を比色法にて測定することで求めた。脱着液には 0.1M の KOH 水溶液を使用し、N3 色素の吸光ピークは 500nm を、その分子吸光係数には 11900[l/mol·cm]を用いて薄膜の単位面積あたりの色素吸着量 [mol/cm²] を推定した。

2. 3 太陽電池の出力特性

太陽電池の出力特性は、JIS C8913:1998 のシリコン結晶系太陽電池セルの出力測定方法に準拠した方法で測定した。有効面積 0.25cm² (5mm 角) のセルにソーラーシミュレーターを用いて模擬太陽光 (0.1W/cm², AM1.5) を照射し、デジタルソースメーターにて電圧を掃引しながら電流-電圧特性を測定した。バイアス電圧の掃引は 50 点以上、掃引毎の遅延時間は 0.5 秒とした。得られた電流-電圧曲線から、セルの短絡電流 (I_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) および変換効率 (η) を算出した。

3. 結果と考察

3. 1 分散剤の効果

前駆体ペーストの溶媒として、水または有機溶媒が使用されうる。ここでは、取り扱いが簡単であることに加え、環境負荷を小さくすることを考えて水系のペーストを調製することとした。水系で前駆体ペーストを調製する場合、TiO₂ 微粒子をよく分散させるために、界面活性剤に加えて分散剤を添加する。分散剤には、硝酸(HNO₃)またはアセチルアセトン(CH₃COCH₂COCH₃)がよく使用される^{7), 8)}。そこで、この 2 種類の分散剤を単独で添加してペーストを調製し、比較を行った。

図 1 に硝酸またはアセチルアセトンを添加したペーストを 3 日間静置した後の様子を示す。硝酸を添加したペーストでは、上部に上澄みが分離し下部に TiO₂ 微粒子の沈殿ができています。硝酸添加ペーストではアセチルアセトン添加ペーストに比べ微粒子の分散が悪く、微粒子が凝集して沈殿したものと考えられる。このように、分散剤としての硝酸とアセチルアセトンを比較した場合、後者の方が良いということが分かった。従って以降は分散剤としてアセチルアセトンを用いることと

した。

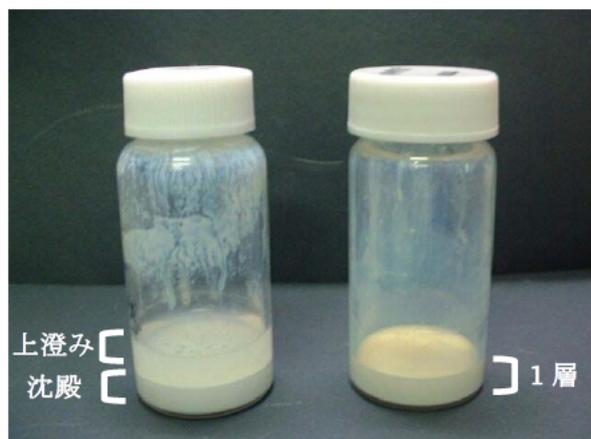


図1 添加剤を変えたときの前駆体ペースト(3日静置後)
左は硝酸添加(2層に分離した様子がみられる), 右はアセチルアセトン添加のもの。

3. 2 ペーストの組成および分散

TiO₂ 微粒子(P25)と水に加え、界面活性剤として Triton-X100, 分散剤としてアセチルアセトンをうい、これらを遊星ボールミルにかけることでペーストを調製した。これらの比率(ペーストの組成)および遊星ボールミルで分散させる時間を変化させて検討した結果, 最適な比率が得られた。その組成を表2に示す。分散時間に関しては, 15分で十分なペーストが得られ, それ以降性能が向上しなかった。なお, 分散直後はペースト中に若干の気泡が見られる場合があるが, 1日静置しておくことにより自然に脱泡し, スキージできる状態になった。

表2 得られた前駆体ペーストの最適組成

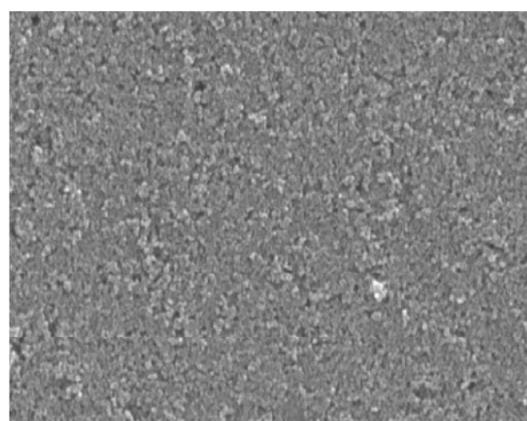
TiO ₂ 微粒子(P25)	6.0g
純水	10.0ml
アセチルアセトン	0.2ml
20%界面活性剤 (Triton-X100)-水	0.5ml

3. 3 得られた TiO₂ 薄膜の特性

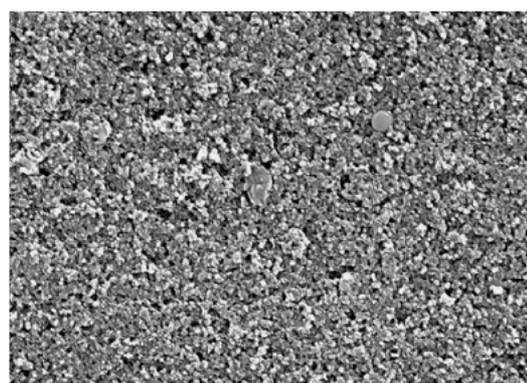
表2の組成でペーストを調製し, 2章「実験方

法」に従って TiO₂ 薄膜を作製して評価した。評価に際し, 従来法³⁾で作製した薄膜と比較した。

本法ならびに従来法で作製した薄膜の電子顕微鏡写真を図2に, 細孔分布を図3に示す。図2から, 本法で作製した TiO₂ 薄膜は, 従来法と同様に TiO₂ 微粒子(P25, 粒径 25-30nm)が焼結したナノ多孔質構造をとる事が分かり, 図3からは細孔分布も従来法と同様のパターンをとることが分かる。比表面積の値は 50.0m²/g であった。この値は, TiO₂ 微粒子(P25)の比表面積 49m²/g ならびに従来法の値 48.9m²/g に近い。これらのことから, 本法は TiO₂ 微粒子がよく分散した薄膜を得るために適切であるといえる。



(a) 本法 2μm



(b) 従来法 2μm

図2 得られたTiO₂薄膜の電子顕微鏡写真

TiO₂ 薄膜の膜厚は 14-16μm であった。色素増感太陽電池の光電極として最適な膜厚は 10-20μm と考えられ^{5), 6)}, 本法は1回の成膜でこの範囲の厚さの TiO₂ 薄膜ができる点でも有用である。色素吸着量は 2.0-2.2×10⁻⁷mol/cm² であ

り、単位膜厚あたりの色素吸着量としては従来法と同等かそれ以上であった。

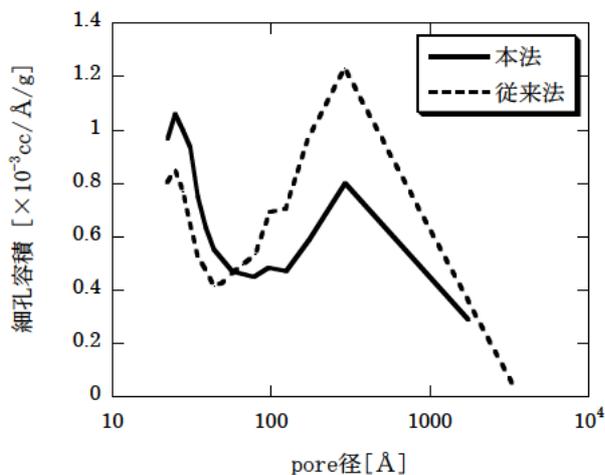


図3 得られた TiO₂ 薄膜の細孔分布

色素増感太陽電池としたときの発電特性としては、表3のような値が得られた。本法は上述のように1回の成膜工程であり、再現性も良く、従来法より比較的効率の高い色素増感太陽電池が得られた。

表3 得られた色素増感太陽電池の発電特性

	I_{sc} [mA]	V_{oc} [V]	FF	η [%]
Lot. 1	2.34	0.699	0.55	3.58
Lot. 2	2.48	0.707	0.52	3.65

3. 4 今後の発展性

表2の組成は基本となるペーストの調製割合であり、これをベースとして発展させることが可能である。例えば、基本となるペーストに対し増粘剤としてポリエチレングリコールやエチルセルローズ等が添加され得る。そこで、表2の組成のペーストにポリエチレングリコール(分子量 200)を2.0g 添加して作製した色素増感太陽電池の電流-電圧特性を図4に示す。この太陽電池の出力は $I_{sc} = 2.62\text{mA}$, $V_{oc} = 0.755\text{V}$, $FF = 0.58$ となり、エネルギー変換効率 η が4.62%まで向上した。

この効率の上昇の原因として、基本的なペーストに添加剤を添加することで TiO₂ 薄膜のモフォロジーが変化したためと考えられる。

このように、基本となるペーストはそれ自体で安定した TiO₂ 薄膜をもたらすとともに、より発展した高機能な色素増感太陽電池を作製するベースとなる可能性が見出された。

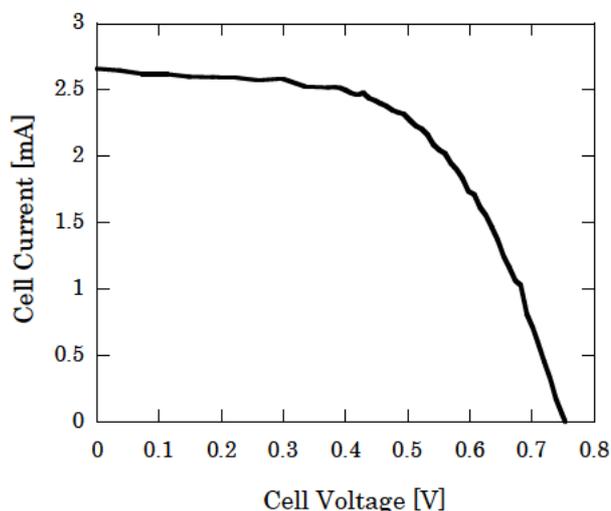


図4 ペーストにポリエチレングリコールを添加した場合の、色素増感太陽電池の電流-電圧特性

4. まとめ

色素増感太陽電池の光電極となる TiO₂ 薄膜において、その前駆体ペーストの組成と自動化に向けた遊星ボールミルでの調製を検討した。その結果、ベースとなるペーストの適切な調製方法を見出した。

前駆体ペーストをスキージして得られる TiO₂ 薄膜は、1回の成膜で光電極として最適な厚さに焼成することができ、その多孔質度においても従来のペーストと同等であった。

得られた薄膜を光電極に用いた色素増感太陽電池は、微粉末から調整した太陽電池としては比較的高効率の電力を再現性良く出力することができた。そのエネルギー変換効率は5mm角のセルで3.6%程度であった。また、このペーストをベースとして添加剤を工夫することにより、4.6%まで効率を上昇させることができた。

以上のように、色素増感太陽電池の重要な構成要素である光電極の作製のための、TiO₂ 微粒子前駆体ペーストの調製方法を確立することができた。

5. 参考文献

- 1) B.O'Regan and M.Grätzel : “ A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films”. *Nature*. **353**, 737-740 (1991)
- 2) 韓礼元ほか：“色素増感太陽電池におけるセル構成要素の影響”. シャープ技報, 83, p49-53 (2002)
- 3) 村山正樹ほか：“ゾルゲル法によって作製したTiO₂ 薄膜の色素増感太陽電池特性”. 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 27, p28-35 (2003)
- 4) 村山正樹ほか：“ゾルゲル法によって作製したTiO₂ 薄膜の色素増感太陽電池特性 (第 2 報)”. 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 28, p23-27 (2004)
- 5) M. Murayama, et al. : “Nano-porous TiO₂ Thin Film for Dye-sensitized Solar Cell”. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **29**, 1451-1454 (2004)
- 6) K. Hara, et al. : “Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells”. *Solar Ener. Mater.Solar Cells*. **64**, 115-134 (2000)
- 7) Md.K.Nazeeruddin et al. : “Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl, Br, I, CN, and SCN) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes”. *J. Am. Chem. Soc.* **115**(14), 6382-6390 (1993)
- 8) S. Uchida, et al. : “Rheology and Optimization of Titania Paste for Dye-sensitized Solar Cell”. *Electrochemistry*. **70**, 466-469 (2002)