

光電極の低温焼成によるプラスチック基板色素増感太陽電池の作製

村山正樹* , 井上幸司*

Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cell using Plastic Substrate by Low-Temperature Necking Method of TiO₂ Photoelectrode

Masaki MURAYAMA and Koji INOUE

Dye-sensitized solar cell (DSC) using plastic substrate was fabricated by a method in which a precursor solution necks TiO₂ nano-particles at low temperature. The energy conversion efficiency of the DSC using a plastic substrate was less than that using a glass substrate. It was not caused in optical properties of the substrate. It may be caused in sheet-resistance of the substrate. The slow heating of the photoelectrode is important for improvement the efficiency of the DSC using a plastic substrate.

Key words: Dye-Sensitized Solar Cell, Plastic Substrate, Low-Temperature Necking, TiO₂ Photoelectrode

1. はじめに

21世紀に入り新エネルギーの必要性がますます高まりつつある中、従来の太陽電池に比べ低コストで作製でき、高純度シリコンを使用しないなど材料の制約も少ない色素増感太陽電池が注目されている¹⁻³⁾。特に、プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池は、軽い上に曲げるなどの変形が可能という従来にない特長を有することから、新しい機能を持つ太陽電池として実用化が期待されている。そのためには、色素増感太陽電池の光電極をプラスチック基板が耐えうる150程度程度の低温で焼成することが求められている。

色素増感太陽電池の光電極には、TiO₂などの金属酸化物半導体のナノ微粒子を焼成した多孔質膜が用いられる¹⁾。このような構造をとることで、焼成によって微粒子同士がネックングすることにより電子伝導パスが形成されるとともに、大きな表面積を有する多孔質膜の表面に吸着した大量の色素により入射光を効果的に吸収できる。この光電極は、微粒子ペースト調製 - 印刷(塗布) - 焼成 - 色素吸着という一連の工程を経て作製される。光電極の低温焼成

は、上述のように従来にない特徴的な機能を有するプラスチックセルにつながる重要な技術であることから盛んに研究されており、これまでに水熱合成⁴⁾、電着法⁵⁾ならびにプレス法⁶⁾などが報告されている。更に、マイクロ波により基板に余分な熱を加えることなくTiO₂層のみを加熱する方法⁷⁾や、別の基板上で高温焼成したTiO₂層を壊れないように剥離しプラスチック基板に載せかえるlift-off法⁸⁾と様々な方法が検討されている。しかしながら、これらの低温焼成法を実用化する場合、電着槽やマイクロ波照射装置などの別工程が必要である。また、一部の方法ではそのような追加工程の後に更に乾燥工程が必要になる。これら工程の複雑化は、低コスト太陽電池としての利点を損なう可能性がある。したがって、求められる低温焼成技術として、通常の作製方法において低温での焼成を可能とするペーストが注目される。低温で焼成するペーストが開発できれば、上述の一連の工程がそのまま使用できる点で大変有利である。

我々は、これまでに、低温での金属酸化物材料の合成に向くゾル-ゲル法を利用してTiO₂膜を作製

* 電子・機械研究課

し、これを光電極として用いた色素増感太陽電池の特性について系統的に評価してきた⁹⁻¹¹⁾。その結果、ゾル-ゲル法ではモルフォロジー制御が可能で、かつ付着強度の高いTiO₂膜を得ることができるが、反面膜厚を厚くすることが難しく、色素増感太陽電池の光電極として適切な厚さの膜を得ることはできなかった。

我々は次に、従来用いられてきたTiO₂微粒子ペーストに対し、添加剤や組成を改良するとともに、ペースト調製に遊星ボールミルを用いることでナノ微粒子を高度に分散させ、安定化する方法を開発した¹²⁾。この方法は、密封系での短時間処理であるため、水以外にも揮発性の高い有機溶媒が利用できるという利点を有する。このことにより、ゾル-ゲル法との複合化が可能になる。ゾル-ゲル法では加水分解反応を制御するため、加える水の量をごく少量に抑える必要があるが、遊星ボールミルにより有機溶媒を使用して調製した微粒子ペーストは水を含まないため、ゾル-ゲル法における前駆体ゾルと任意の割合で混ぜることができる。このように前駆体ゾルと微粒子ペーストを混合したゾル-ゲル複合ペーストにより、より低温で焼成しても比較的高い効率を維持する色素増感太陽電池の光電極を得ることができた。適切な膜厚を微粒子が担い、微粒子間を低温で焼成するゾルがネッキングする、低温焼成のための複合ペーストが得られたことになる。結晶相の評価や熱的・電氣的解析により、ゾルの結晶化が重要であることがわかった¹³⁾。

本報告では、このゾル-ゲル複合ペーストを実際にプラスチック基板を用いた色素増感太陽電池に応用し、その出力特性の向上を図った。

2. 実験方法

2.1 光電極および色素増感太陽電池の作製

前駆体ゾルは、既報^{9,10)}と同様の方法で調製した。ただし添加剤としてはジエタノールアミンの代わりに同量のアセチルアセトンを用いた。これは次に述べるペーストの添加剤に合わせたためである。TiO₂ナノ微粒子ペーストは、遊星ボールミルにて既報¹²⁾に準じた方法で調製した。ただし溶媒は前駆体ゾルに合わせ水の代わりにエタノールを用いた。そのためペーストの組成も若干変更した。変更後のペーストの組成を表1に示す。

表1 TiO₂ペーストの組成

TiO ₂ 微粒子 (P25)	6.0 g
アセチルアセトン	0.20 ml
エタノール	16 ml

このようにして調製した前駆体ゾルおよび微粒子ペーストを、容積比を変えて混合してゾル-ゲル複合ペーストを得た。混合にはペースト調製と同じ遊星ボールミルを用い、混合時間は2分とした。

得られた複合ペーストを、導電性ガラス基板(F:SnO₂)および導電性プラスチック基板(ITO-PEN)上にスキージし、大気雰囲気下で焼成した。標準的な条件では、プラスチック(PEN)が耐えると考えられる150℃まで15℃/分の速度で昇温し、150℃到達後30分間保持した。次章で後述するように、焼成温度は140℃、昇温速度は1.5℃/分および保持時間は180分まで変化させた。このように焼成したTiO₂膜を電気炉から取り出し、すぐに色素のエタノール溶液に浸漬することで色素を吸着させた。色素にはRu(II)錯体である[Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂(NCS)₂] (通称N3色素)を使用した。

以上のように作製した光電極と、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対極とを用いて、色素増感太陽電池を作製した。光電極と対極との間には50μm厚のPTFEフィルムを挟みこみ、できたスペースに電解液(組成を表2に示す)を注入後、直ちに出力を測定した。なお、セルの有効面積は0.25cm² (0.5cm角)である。

表2 電解液の組成

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

2.2 光電極の光学特性と色素吸着量

基板および光電極の光学特性は、透過率スペクトルを透過型の、また反射率スペクトルを積分球式の分光光度計にて、それぞれ測定した。表面モルフォロジーはFE-SEMにて観察した。

光電極の色素吸着量は、脱着液(0.1mol/Lの水酸化カリウム水溶液)に浸けて色素を脱着させ、脱着液中の色素濃度を吸光度法にて測定することにより求めた。N3色素のモル吸光係数は波長500nmにおける11900[L/mol・cm]を用いた。

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、規定された模擬太陽光(0.1W/cm², AM1.5)をソーラシミュレーターにて照射下、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($J-V$)特性を測定した。色素増感太陽電池に特有の問題として電解質の拡散過程が存在するため、電圧の掃引方向および掃引毎の遅延時間が問題となる。Koideらによると掃引方向は電圧を回路短絡から開放へ方向に変化させる方が良く、遅延時間は各測定点ごとに0.1秒以上が望ましいとされる¹⁴⁾。そこで本研究では短絡から開放の方向へ掃引し、遅延時間は各測定点ごとに0.2秒とした。

このようにして測定を行い、得られた $J-V$ 特性から、セルの短絡電流密度(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)および変換効率(%)を算出した。

3. 結果と考察

3.1 基板による色素増感太陽電池特性の違い

導電性ガラス基板を用いたこれまでのゾル-ゲル複合ペースト法の研究では、光電極の焼成温度を一般的な400-500℃からより低温に下げたとしても、その光電極から組み立てた色素増感太陽電池は比較的高い効率を維持することが分かっており、その効率は焼成温度140-330℃の範囲において2%前後であった¹³⁾。そこでプラスチック基板の耐熱温度である150℃において、ゾル/ペースト容積比を0.25に固定したゾル-ゲル複合ペーストを焼成して得た光電極を色素増感太陽電池に組んでその出力特性を評価した。その結果を図1に示す。プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池はガラス基板を用いたときと比べ、同じ条件で光電極を焼成したにもかかわらず、 J 軸切片で示される短絡電流密度 J_{sc} 、 V 軸切片で示される V_{oc} および $J-V$ 曲線の膨らみを表す FF がともに低下し、これらの積に比例する太陽電池のエネルギー変換効率(%)はガラス基板の2.1%から1.2%にまで大きく低下してしまっ

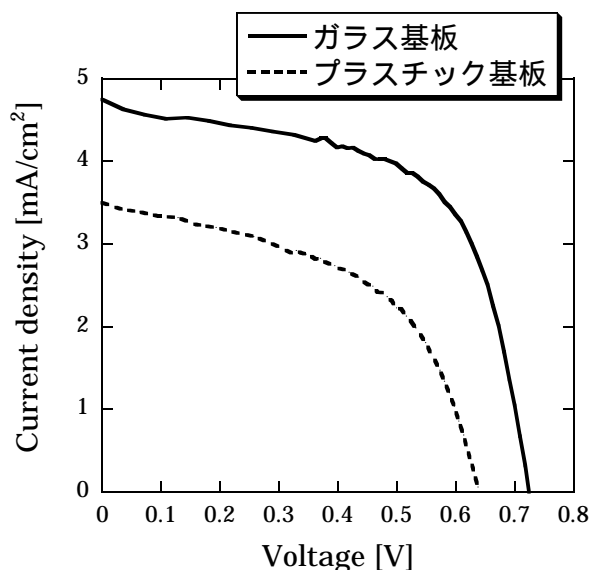


図1 基板を変えて作製した色素増感太陽電池の $J-V$ 特性

図2に、ガラス基板を用いて焼成した光電極のもたらすエネルギー変換効率の、ゾル-ゲル複合ペースト組成への依存性を示す。エラーバーは3%である。これによると、誤差は大きいものの、ゾル/ペーストの容積比が0.25-0.5の範囲で変換効率が最大になり、2%前後の値を示すことがわかる。同様に、基板をプラスチックに変えた場合の太陽電池特性 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF および変換効率(%)の、複合ペーストの組成による変化を図3に示す。エラーバーは図2と同じく3%、また J_{sc} の値は色素吸着量に大きく依存することから色素吸着量で規格化してある。やはりばらつきは大きいものの、全体的な傾向としてゾル添加により FF が向上するものの J_{sc} がやがて低下し、変換効率の最大値はガラス基板と同様のゾル/ペースト容積比0.25付近にあることが分かる。しかしながらその絶対値はガラス基板と比べて小さく、1.5%を超えることはなかった。

以上のことから、プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池は、ガラス基板を用いた場合より性能が低下し、ゾル-ゲル複合ペーストの組成を最適化するだけではその差は埋められないことが示唆された。

3.2 光電極の光学および電気的特性の基板依存性

基板をガラスからプラスチックに変えることにより、光電極にどのような変化があるか考察する。基板上に形成されるナノ多孔質TiO₂膜は数十nmの1

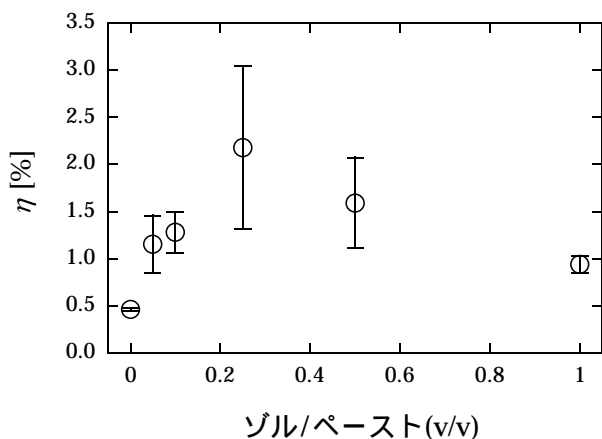


図2 ガラス基板を用いた太陽電池効率のゾル-ゲル複合ペーストの混合比に対する変化

次粒子が焼成した多孔体であり、そのモルフォロジーは基板を変えてもほとんど変化しない(図4)。そもそも、基板としてのガラスやプラスチックの上にはF:SnO₂やITOの透明導電膜が存在し、TiO₂多孔質膜はそれら透明導電膜の上に形成されるため、ガラスやプラスチックと多孔質膜が直接接しているわけではない。したがってこれら基板の材質が光電極の導電パスの形成や多孔質度合いに直接影響するとは考えにくい。

1つの可能性として、基板自体の光学特性が影響していることが考えられる。すなわち、光電極の特性は変わらないのだが、基板が入射光をより多く吸収もしくは反射してしまうために光電極に到達する光量が減少してしまい、色素増感太陽電池の特性が低下する可能性である。

図5にガラスおよびプラスチック基板の透過率スペクトルを、図6には光電極としての反射率スペクトルを示す。ここで反射率に対しては、基板のみの反射率は可視光全域にわたって2%未満と小さいため、光電極形成後の基板側からの入射光に対する反射率スペクトルを評価した。

図5によると、透過率スペクトルはガラス基板よりむしろプラスチック基板の方が大きく、プラスチック基板は入射した光をよく通すことが示された。また、図6によると反射率スペクトルは2種類の基板においてほぼ同様である。これらのことから、プラスチック基板において基板の光学特性により太陽電池性能が低下するとは考えられない。

もう1つの可能性として、基板の導電性が異なることが考えられる。薄膜の導電性を正確に評価する

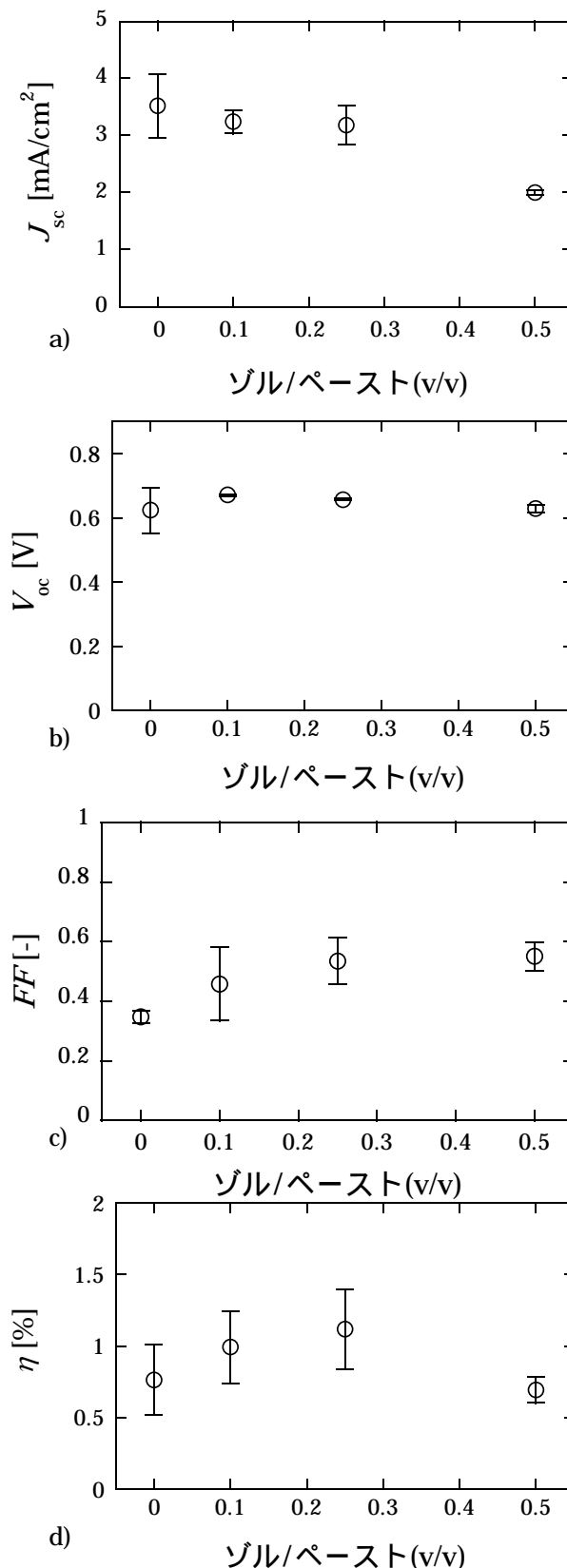
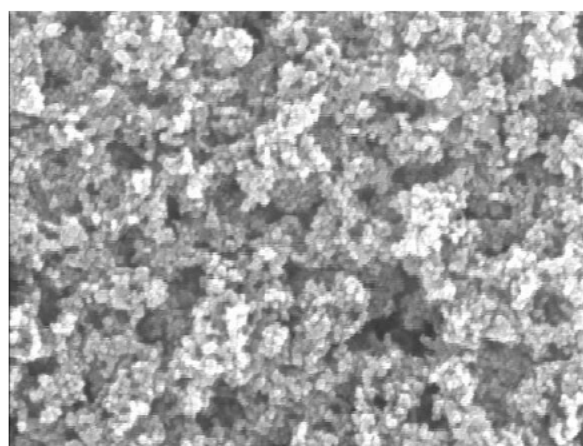
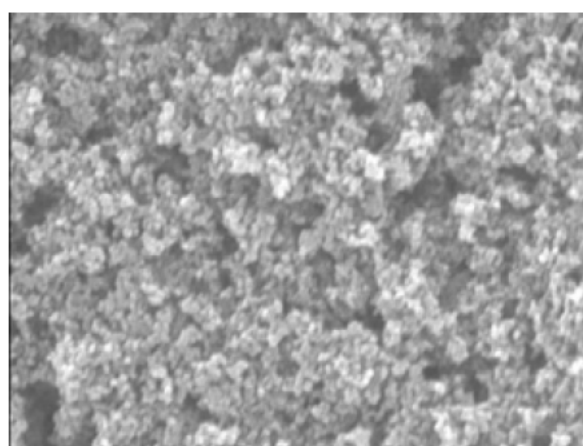


図3 プラスチック基板を用いた太陽電池の各出力特性(a: 短絡電流密度, b: 開放電圧, c: 曲線因子および d: 変換効率)のゾル-ゲル複合ペーストの混合比に対する変化



a)

1 μm



b)

図4 光電極のSEM写真 (a:ガラス基板上, b:プラスチック基板上. スケールバーは両図に共通)

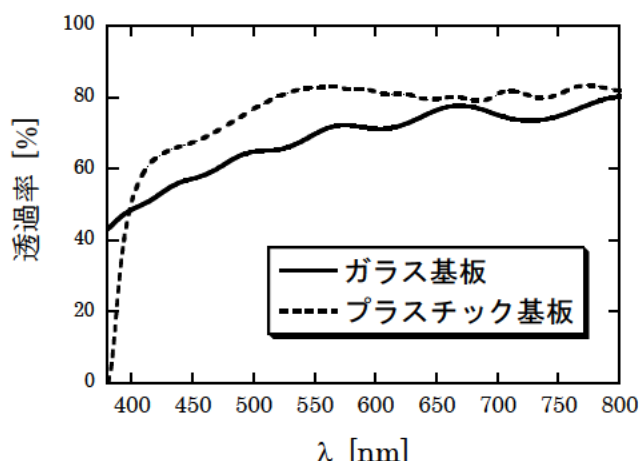


図5 基板の透過率スペクトル

ことは困難であるが、簡易的にテスターにて端子間を1cmに保ち、2端子で測定したところガラス基板

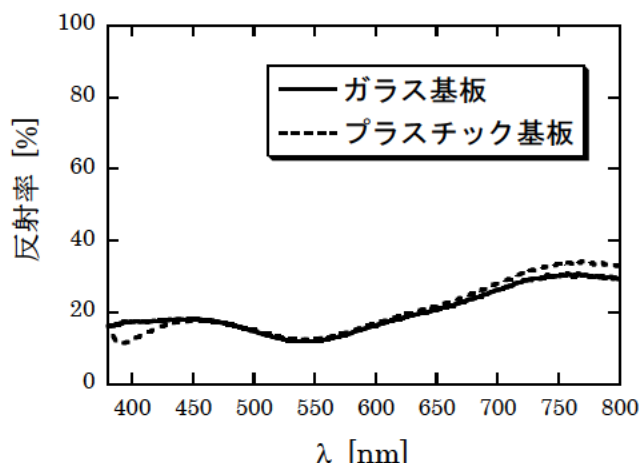


図6 光電極の反射率スペクトル

の面抵抗は約 20Ω であったのに対し、プラスチック基板の面抵抗は $25\text{-}30\Omega$ を示した. この面抵抗の差が太陽電池性能に効いている可能性があると思われる. よって、より抵抗値の低いプラスチック基板を利用できれば、効率を改善しうる可能性がある. なお、どちらの基板とも、 $150^\circ\text{C}\cdot 30$ 分での熱処理の前後で抵抗値に変化は見られなかった.

このような差がみられるにしても、プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池を実用化につなげるため、変換効率の向上を図ることは重要である. しかし、前節でみたように、ゾル-ゲル複合ペーストの組成を変化させることは効率の向上につながらなかった. そこで次節では複合ペーストの焼成条件等を変えることで、プラスチック基板色素増感太陽電池の効率を向上させることを検討した.

3. 3 プラスチック基板色素増感太陽電池の特性の向上

3. 3. 1 基板洗浄の効果

基板の表面状態はその上の TiO_2 ナノ多孔質膜形成に影響を及ぼす可能性がある. しかし一方、過度の基板洗浄は導電膜を劣化させる危険性もある. そこで本研究ではプラスチック基板を、

- ・無洗浄 (購入したケースから取り出したまま)
- ・エタノールと紙ワイパーで軽く拭き取り洗浄
- ・アセトンおよびエタノールで超音波洗浄

の3種類の方法で洗浄後、その上に光電極を 150°C で焼成し太陽電池特性を比較した. しかしこのように洗浄方法を変えても、 J_{sc} や η といった太陽電池の出力特性に有意な差は見られなかった. このことからプラスチック基板は購入時に充分洗浄であり、また多少の洗浄では導電膜が劣化しないことも分かつ

たが、プラスチック基板太陽電池の効率向上には結びつかなかった。

3. 3. 2 低温での焼成

150℃という温度はプラスチック基板が耐えるとされる温度ではあるが、実際には基板が収縮したり波打ったりして光電極の形成に悪影響を与えている可能性も考慮し、更に10℃低い140℃で焼成した光電極を用いた太陽電池を作製し、その特性を150℃で焼成したものと比較した。しかし、140℃で焼成したものは図7に示すように J_{sc} 、 V_{oc} および FF が低下し、その結果として η は0.79%まで著しく低下してしまった。

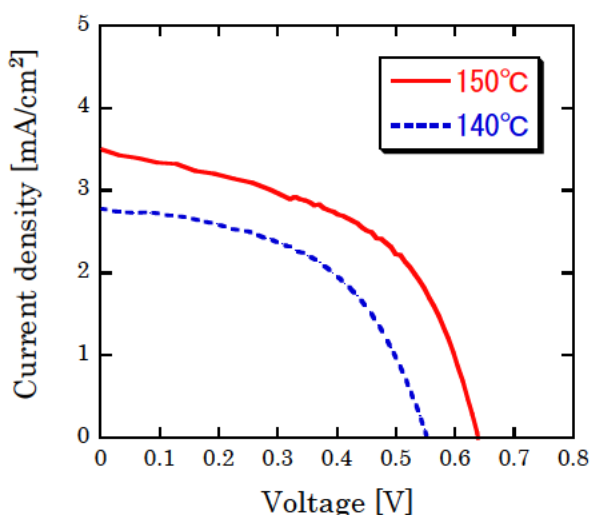


図7 焼成温度を変えたプラスチック基板色素増感太陽電池の J - V 特性

熱的また結晶学的な解析を行ったこれまでの研究¹³⁾によると、140℃という温度は添加したゾルが固化した太陽電池としてある程度の効率を出力できる下限の温度である。プラスチック基板太陽電池においてもこの付近まで焼成温度を下げるのは好ましくなく、更なる焼成温度の低下は太陽電池効率の向上に役立たないことが強く示唆された。

3. 3. 3 昇温速度と保持時間

ゾル-ゲル法による他の金属酸化物薄膜の成膜にあたっては、急速昇温が有効な場合も報告されている¹⁵⁾。そこで、あらかじめ150℃に加熱した電気炉に複合ペーストをスキージした基板を投入することで急速加熱を行い、そのまま30分保持して光電極を得た。しかしこのように焼成した光電極は TiO_2 膜の付着強度が弱くゾル-ゲル法を複合化した利点

を活かせないばかりか、それを用いて作製した色素増感太陽電池の変換効率も0.89%と低く、急速昇温は少なくとも光電極としてのナノ多孔質 TiO_2 膜の焼成には向かないことが判明した。

そこで逆に、昇温速度を従来の1/10の1.5℃/分へ下げ、昇温後の保持時間は30分のままで150℃で焼成した光電極を作製した。その結果図8に示すように J_{sc} が大きく向上し、エネルギー変換効率も1.8%にまで向上した。この効率の向上は、昇温速度を下げることにより、ゾルの結晶化とそれによる微粒子間のネックングが促進されたことによると考えられる。しかしながら、この低い昇温速度のまま保持時間を180分にまで延ばしたところ、 J_{sc} は低下し効率は元の1%近い値に戻った(図8)ことから、結晶化の進展については更に検討を要する。

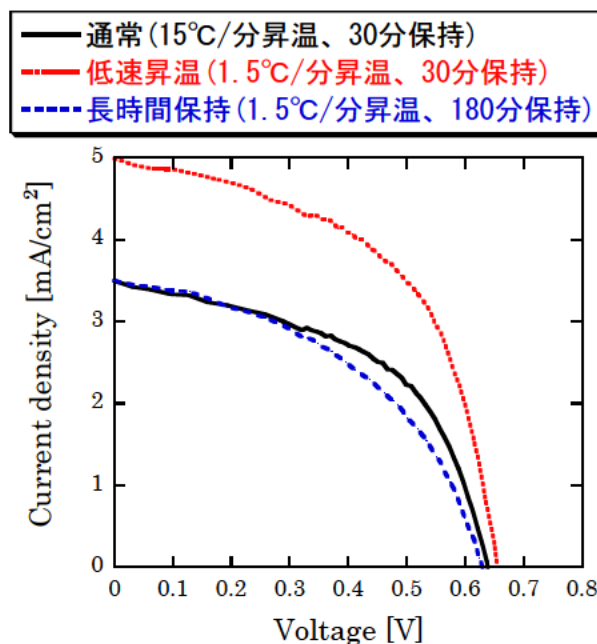


図8 昇温速度 and/or 保持時間を変えたプラスチック基板色素増感太陽電池の J - V 特性

以上のように、ゾル-ゲル複合ペースト法を用いて作製されるプラスチック基板色素増感太陽電池の効率の向上に対しては、昇温速度を遅くすることが有効であった。

4. おわりに

次世代低コスト太陽電池として期待される色素増感太陽電池におけるプラスチックセルの可能性を高め実用化を目指すため、ゾル-ゲル複合ペーストによ

る光電極の低温焼成を検討した。実際に、プラスチック基板を用いた太陽電池を作製したところ、ガラス基板を用いた場合と比べてその効率は低下した。そこで、焼成条件を変えることでより高効率なプラスチック基板太陽電池を作製することを検討した。

複合ペーストの組成や基板の洗浄方法の変化、より低温での焼成、急速昇温法ならびに保持時間の延長はいずれも太陽電池性能の向上につながらなかった。検討した各種条件の中では、唯一昇温速度の低下のみが、より高効率なプラスチック基板色素増感太陽電池をもたらすことができた。以上、ここで得られた知見は、プラスチックセルの開発だけでなくガラス基板太陽電池にもフィードバックできる可能性がある。

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.*, 353, p737-740 (1991)
- 2) 柳田祥三ほか : "色素増感太陽電池にみる可能性の萌芽". *未来材料*, 3, p6-12 (2003)
- 3) 荒川裕則 : "高性能色素増感太陽電池の要素技術". *応用物理*, 73, p1519-1524 (2004)
- 4) D. Zhang et al. : "Low Temperature Fabrication of Efficient Porous Titania Photoelectrodes by Hydrothermal Crystallization at the Solid/Gas Interface". *Adv. Mater.*, 15, p814-817 (2003)
- 5) T. Miyasaka et al. : "Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO₂ Layers". *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1767-A1773 (2004)
- 6) G. Boschloo et al. : "Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by compression method". *J. Photochem. Photobiol. A.*, 148, p11-15 (1991)
- 7) S. Uchida et al. : "Flexible Dye-Sensitized Solar Cells by 28 GHz Microwave Irradiation". *J. Photochem. Photobiol. A*, 164, p93-96 (2004)
- 8) M. Dürr et al. : "Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers". *Nat. Mater.*, 4, p607-611 (2005)
- 9) 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)
- 10) 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)
- 11) M. Murayama, et al. : "Nano-porous TiO₂ Thin Film for Dye-sensitized Solar Cell". *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 29, 1451-1454 (2004)
- 12) 村山正樹ほか : "色素増感太陽電池の光電極のための TiO₂ ペーストの調製". 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 29, p24-28 (2005)
- 13) Murayama et al. : "Low-Temperature Fabrication of TiO₂ Necking Electrode by Sol-Gel Method and its Application to Dye-Sensitized Solar Cell". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(10A), p7917-7921 (2006)
- 14) N. Koide et al. : "Methods of Measuring Energy Conversion Efficiency in Dye-sensitized Solar Cells". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(6A), p4176-4181 (2005)
- 15) Y. Ohya et al. : "Microstructure of Sol-Gel ZnO Thin Films Fabricated Using Ethanolamine and Hydroxyketone Modifiers". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 113(3), p220-225 (2005)