

色素増感太陽電池の試作 II

梅田 孝男*・岩尾 徹也**・丸山 和博*

Preparation and Estimation of Dye-sensitized TiO₂ Solar Cells II

Takao Umeda, Tetsuya Iwao and Kazuhiro Maruyama

Trials for exploitation of solar cell using organic dye substances were undertaken. The natural organic dye substance isolated from broccoli leaves, and synthetic dyes such as 1,10-phenanthroline dicarboxylic acid derivatives were examined as the typical of organic dye substances. Fine powdered titanium oxide grains adsorbed the dyes described above were sintered on fluorine-doped stannic oxide glass. A variety of devices for preparing solar cells was done to result a solid and constant value of produced electricity.

1. 緒言

人類にとって、近代化された社会を維持していくためには、公害や廃棄物の産出を伴わないエネルギー源を開発していくことは極めて重要なことである。そのためには、化石エネルギーや原子力、あるいは核融合に頼ることなく、脱石油、地球温暖化防止の流れの中、無公害の太陽エネルギーを将来の人類の主なエネルギー源にした社会を構築することが必須である。

本研究は、以上の観点から、研究者丸山が長期にわたり葉緑素代替物質としての連結ポルフィリン類の合成を含む一連の研究において蓄積してきた経験を基に、有機色素系太陽電池素子の開発を試みるとともに、無機半導体系太陽光発電素材とのハイブリッド化によって、最終的には変換効率が飛躍的に向上した高効率太陽光発電素子を開発することを目的としている。既に第一段階として研究目的に添った簡易評価試験装置を製作しその安定性、数値の信頼性を確立し、酸化チタン薄膜を用いた色素増感太陽電池を試作し特性評価について報告した^{1), 2), 3)}。

筆者らは色素増感太陽電池のセル構成、および発電効率に関与する酸化チタン薄膜を含む種々の要素に改良を加え基本性能を顕著に向上させ、ついでそれを基にして主にポルフィリン骨格を有する多くの合成色素、および天然物色素の性能を Graetzel⁴⁾ らによって開発された高性能標準色素(N 3)と比較し性能評価を行った。また同時に酸化チタン薄膜に各種の遷移金属イオンを添加した場合の発電効果について検討した結果を報告する。

* 環境・生命未来工学科 ** ハイテクリサーチセンター

2. 実験結果とその考察

2. 1 太陽電池セルの構造改良

色素増感太陽電池を製作しその性能向上の為の研究を進める上において、考慮すべき要素を大きく分類するならば、導電性板ガラスを含む酸化チタン薄膜電極、電解液、および増感色素に分類されると考えられる。現在、それらの要素は更に細かく細分化され酸化チタンの製造過程等、種々の研究がなされている⁵⁾。本研究では各種色素の性能を正確に評価するために前回報告した簡易評価装置に続いて、今回の報告では色素以外の要素の中で特にセル化技術についての安定性および再現性を保つために種々改良を加えた。以下に今回改良し実験検討した結果を記す。

なお、この報告では酸化チタン微粒子には日本エアロジル(株)の P-25 を用いた。

2. 1. 1 透明電極の導電性板ガラスの変更

当初、電気抵抗が低く透過率も高い導電性板ガラス(I T O)(酸化インジウム 95%と酸化錫 5%からなる化合物をガラス板に蒸着したものに)着目し実験に供したが I T Oは表面が平滑で、酸化チタン薄膜との結合が弱いことから製作工程中にひび割れ、剥離現象が起こり、これらのことにより電導性の低下に伴う出力の低下と評価を行うための再現性を得ることが困難であった。この問題を解決するためにいくつかの導電性板ガラスをサンプルとして提供を受け、その中から酸化錫にフッ素をドーパした導電性板ガラス(F T O)を採用した。F T Oは I T Oより抵抗値が約 6 倍高く、透過率が低いという I T Oに比べて欠点も多いが、その反面、表面が粗く酸化チタン薄膜との結合を強固にすることが可能になるという利点がある。その結果、導電性板ガラスと酸化チタン薄膜の剥離の問題が解決され、安定した再現性のある出力特性が得られるようになった。

【導電性板ガラス(F T O)仕様】

(製造) 旭硝子(株)	(品名) SnO_2 導電基板	(板厚) 1.10 mm	(透過率) 83%
(シート抵抗) $9.0 \Omega / \square$	(膜厚) 10.100 Å	(ヘイズ率) 14%	

2. 1. 2 酸化チタン塗布焼成の改良と膜厚の検討

電池の出力性能特性に大きい要因を示すと考えられる酸化チタンのペースト作製から焼成までのプロセスについて以下の項目について改良を加えた。また同時に酸化チタン薄膜の最適な膜厚、および遷移金属の影響についても検討し考察をした。

2. 1. 2. 1 薄膜製作工程の改良

i. 酸化チタンペースト作製：従前は空気中で乳鉢を用いて酸化チタン微粒子を水に分散していたが、分散中に水分が蒸発することからジルコニアボール(直径 1.0 mm)と酸化チタンを混在して容器(プラスチック)に入れ振とうする事によって分散を行った。その事により水分の蒸発を防

止でき毎回安定した粘性を有する酸化チタンペーストを得ることが出来た。

ii. 導電性板ガラス表面洗浄：表面に付着した油脂分の除去を確実にを行うために、エチルアルコールを洗浄液として用い超音波洗浄器(日本理化学器械 NV-100)で 10 分間超音波洗浄を行った。以上の処理を行う事により強固に付着した酸化チタンペーストの導電性板ガラスへの焼成結合が期待できるようになった。

iii. 酸化チタンペースト塗布法：従来簡略なスキージ法で導電性板ガラス上に酸化チタンペーストを塗布して薄膜を製作していたが、スピコート製膜装置(ABLE ASS-302 1st : 200 rpm/min × 10 sec 2nd : 600 rpm/min)を用いることにより膜厚の安定した均一な薄膜を導電性板ガラス上に塗布する事が可能となった。

以上の改良によって電池性能を評価する為に必要な測定値の再現性を確保し、種々の色素の適正な評価が行えるようになった。

2. 1. 2. 2 最適膜厚の検討、および偏移金属混入の影響

スピコート製膜装置を用いる事により、任意な膜厚の作製が可能になったことから酸化チタン膜厚と出力の関係を色素としてフィトクロリンを使用し求めてみた。結果を図1に示す。また、遷移金属の混入が出力性能に及ぼす影響を検討する為に、 $1,000 \mu\text{g}/\text{ml}$ の各種金属塩化物水溶液をTiに対して1/1,000の物質比で酸化チタンペーストに混入し、製作したセルを用いて評価した結果を図2に示す。

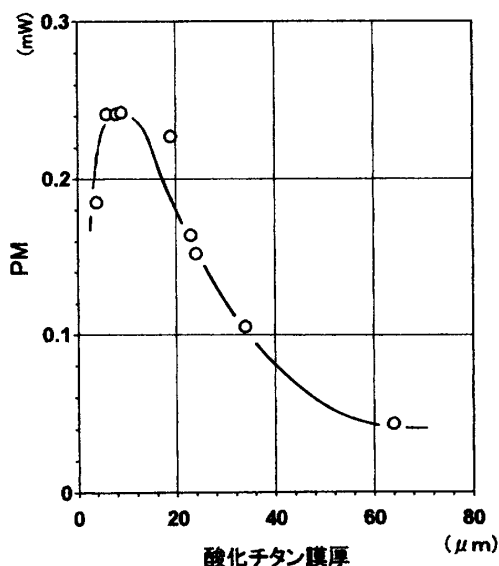


図1 最適膜厚の検討

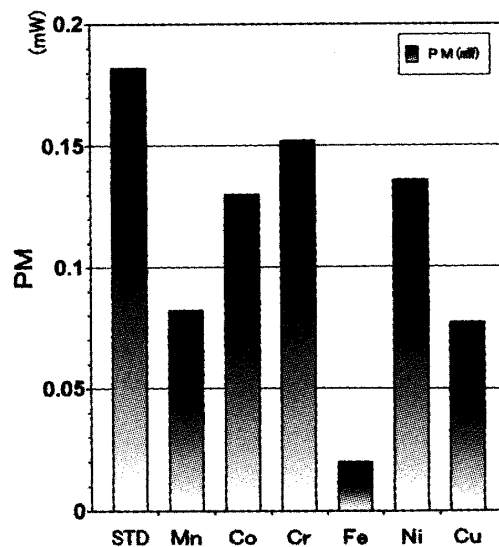


図2 微量金属元素の影響

図1からも明らかなように、酸化チタンの膜厚が約 $10 \mu\text{m}$ で最適動作点(PM)は 0.24 mW の出力値を示した。この値は Graetzel らによって報告⁶⁾された値とまったく同様である。これは、性能評価技術の面から本研究で試作したセルを含めた評価装置も一定の信頼性を確立したことを

示している。また図2から分かるように、標準である遷移金属成分を含まない場合(STD)の最適動作点(PM)が 0.18 mW であるのに対し、遷移金属を混合した場合のセル出力は Cr の PM0.15 mW を最大として全てのセルにおいて出力は負の影響を受け、STDの PM よりも低い値であった。このことからペースト製作時にこれらの金属の混入が無いように細心の注意を要することが理解できる。

2. 1. 3 陽極の白金化

いままでカーボン塗布で陽極を作成していたが、カーボン膜の消耗による再塗布の必要性、および導電性に不安定な要素が多い事から、イオンスパッタ(HITACHI E102 DC15 mA×20 min)を用い陽極をカーボン塗布電極からスパッタ蒸着装置を用いた白金コート電極に改良した。

図3に天然物色素(ハイビスカス)を用いてカーボン電極と白金電極の相違による出力性能の比較を示す。図3に示すように、対極を白金にすることによりPM(mW)値および曲線因子 F.F.(fill factor)が共に性能として2倍に向上している事が分かる。

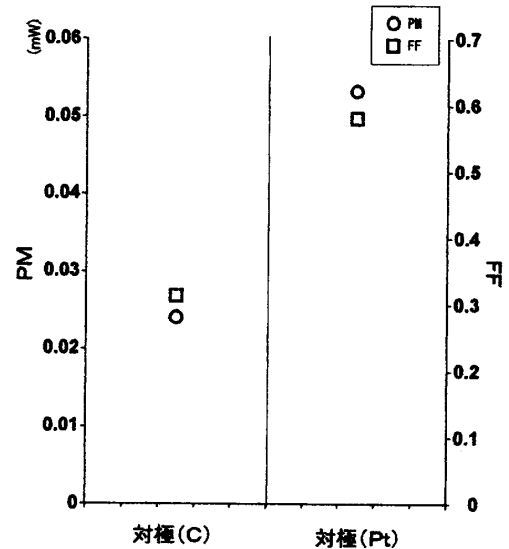


図3 対極材の相違(Pt/C)による出力性能の比較

2. 1. 4 電解液組成の検討

本研究における使用セルがオープンセルである事を考慮し、当初は電解液溶剤に揮発性の低いエチレングリコール(EG)を実験に供していたがEGの持つ高い粘性が電子の移動、輸送に大きく影響を及ぼし出力性能を低下させると考えられることから、粘性の低いメトキシアセトニトリル(MAN)を電解液溶剤として用いた⁷⁾。また同時に電気伝導度を向上させる目的でt-ブチルピリジン等の第3成分を添加した。成分表を下記に記す。

EG	MAN
I ₂	I ₂
LiI	LiI
	t-ブチルピリジン
	1,2-ジメチル-3-イミダゾリウムアイオダイド
エチレングリコール	メトキシアセトニトリル

電解液の違いにおける出力への影響を検討するためにハイビスカス、フィトクロリン、N3の各色素について出力性能を比較した。結果を表1に示す。

配糖体によって結合していると推測されるハイビスカスはメトキシアセトニトリルによって色素が酸化チタンから遊離するためか PM は 0.033 mW とエチレングリコールを用いた場合の約 1/2 であった。一方カルボキシル基(COOH)と酸化チタンの水酸基(OH)基による脱水縮合反応によって結合していると推測されるフィトクロリンやN3色素はそのような事が起こらないためか、それぞれ PM は 0.109 mW と 0.392 mW に約 2 倍に向上した。以上のことから酸化チタンと色素の結合法の違いによって電解液を選択する必要があることを確認した。

表1 電解液溶剤による色素への影響と出力一覧

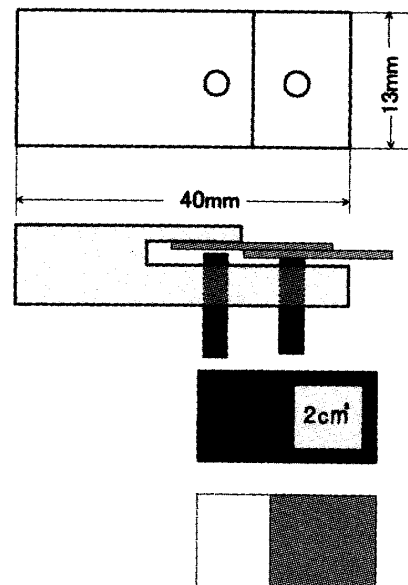
色素	電解液	Voc	Isc	PM	FF
ハイビスカス	MAN	0.383	0.146	0.033	0.58
	EG	0.386	0.250	0.067	0.59
フィトクロリン	MAN	0.414	0.420	0.109	0.62
	EG	0.386	0.215	0.043	0.52
N3	MAN	0.511	1.230	0.392	0.62
	EG	0.431	0.668	0.226	0.78

ハイビスカス
MAN < EG
フィトクロリン
MAN > EG
N3
MAN > EG

2. 1. 5 セルの小型化

総合的なセル化技術の向上に伴い、電池の出力はセルの照射面積を 3.64 cm^2 から 2.00 cm^2 へ減少させても改良前の出力と遜色のない評価カーブが得られる実験環境が整った。そのことはセル全体の大きさを縮小可能とする事に繋がり結果として図4に示す様に、正負の電極固定法をクリップ固定法からビス留め法へと改良できた。

さらに、酸化チタン薄膜面積の縮小により、酸化チタン薄膜の均一化、セル製作工程の簡易化、セル内部抵抗の減少による電力損失の軽減、固定法を改良した事による電解液層の均一化等、多くの改善効果を期待でき測定値の再現性・出力性能の向上を成し得た。

図4 セル(照射面積 2 cm^2)と保持具

2. 1. 6 色素結合条件の検討

図5に示すように天然物色素であるハイビスカス色素を用い浸漬時間と出力性能の関係を求めてみた。浸漬を開始した直後より出力は顕著な増加を示し、1時間経過後より結合反応が安定し緩やかなカーブになってきていることが分かる。このことから再現性のある評価値を得るには最低2時間の浸漬時間を要することが理解できる。この様に時間の経過と共に出力の増加が見られるが、このことは前報に報告したように浸漬温度とも関連している³⁾。

酸化チタンとフィトクロリンとの結合は図6に示す通りカルボキシル基と酸化チタンにおける脱水縮合反応によって結合されると推測している(酸化チタンとハイビスカスは配糖体を媒体として結合していると推定されるが、これは福井工業大学 ハイテクリサーチセンター 2003年度 学内研究発表会で報告した)。以上のことから色素の付着には浸漬温度と時間の関与が大きく影響し、安定した評価値を得るためには的確な条件設定が重要であることが分かる。

なお、色素溶液への浸漬、セルの組み立て、および評価測定は、酸化チタンが紫外線を吸収して励起されそれに結合した色素が酸化分解される事を防止する為に、暗所環境にて行った。

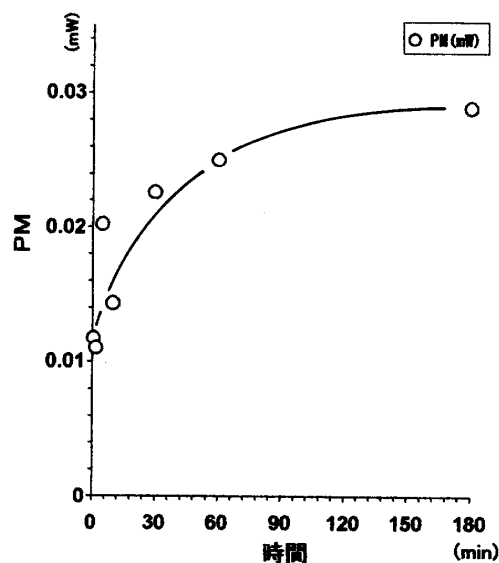


図5 色素浸漬時間と出力性能の関係

2. 2 種々色素の検討

近年、増感色素には広い吸収スペクトルを有し高い出力を得るとしたルテニウム錯体が中心を成しているが、現在資源および環境を考慮した有機色素が注目がされている^{7), 8)}。本研究ではブロッコリーから抽出して得ることのできるフィトクロリンを主に用いたが、今後の市場・量産を考慮した場合に重金属を含まない安全で環境負荷の少ない天然物色素の開発が望まれている。

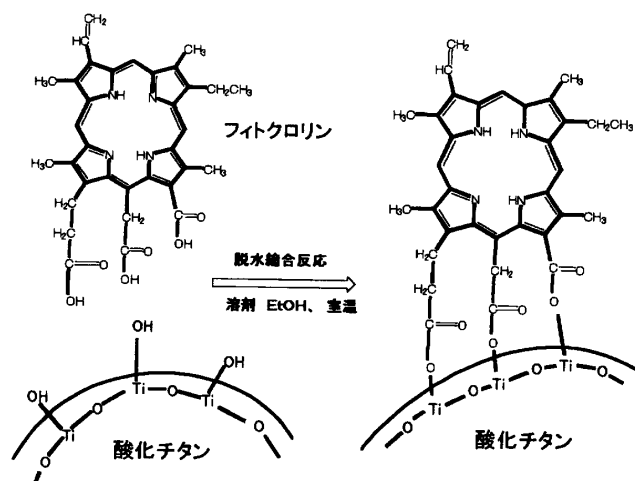


図6 結合様式の模式図(フィトクロリン)

1. 1で述べた各種の改良を加えたセルを用いて、種々色素の評価実験を行った詳細を以下に示す。

2. 2. 1 天然物色素を用いた出力比較一覧

ポルフィリン骨格を有する天然物色素を中心に多くの色素について評価した、結果の一部を表2に示す。

カルボキシル基(COOH)を有し酸化チタンと強固に結合したが低出力である色素や、反面色素の付着量は少ないが前者以上に出力する色素があるなどエネルギーの失活、電子移動過程については、まだ今後の研究を待たねばならないことも多いと考えるが、この中でフィトクロリンの性

能が特筆すべきものであることが分かった。

表2 種々の色素による出力性能比較

	Voc(mV)	Isc(μ A)	PM(mW)	F. F.	溶媒	溶液の色	TiO ₂ 着色
ポルフィリンA	163	4			エタノール	薄ピンク	無し
ポルフィリンB	123	49			エタノール	薄ピンク	無し
ヘマトポルフィリン	461	472	0.140	0.64	エタノール	薄赤	赤
クロロフィリン	262	64	0.006	0.41	エタノール	薄みどり	みどり
クロロフィル	452	127	0.031	0.53	エタノール	薄みどり	非常に薄みどり
フィトクロリン	471	1050	0.312	0.63	エタノール	薄黒みどり	薄く黒みどり
N3	529	1440	0.539	0.70	エタノール	薄赤	赤
ハイビスカス	361	202	0.043	0.59	蒸留水	最大の赤	強く紫

2. 2. 2 フィトクロリンとN3色素の比較

図7にフィトクロリンの出力曲線を示し、図8にフィトクロリンとN3色素の出力性能の比較を示す⁹⁾。また、図9に両色素の構造を示す。

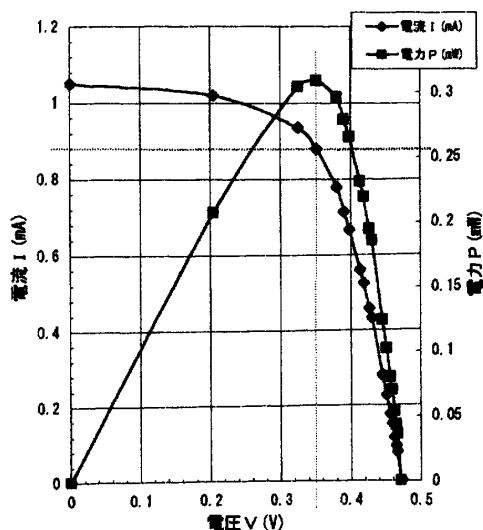


図7 フィトクロリンの出力曲線

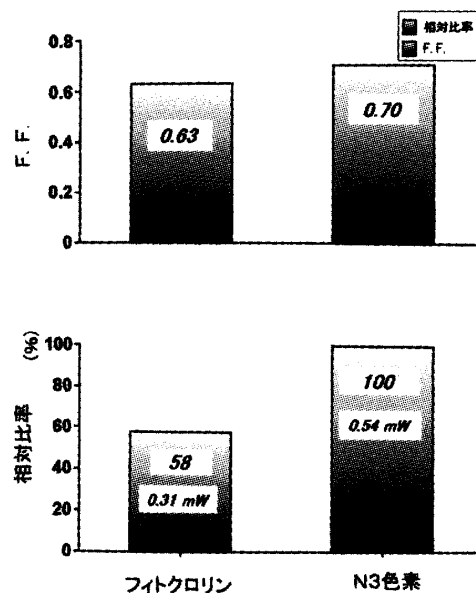


図8 フィトクロリンとN3色素の性能比較

評価環境は次の通りで、標準の照射照度：10,000 lx、電解液：MAN、照射面積：2 cm² という条件で行っている。フィトクロリンの F.F.値は 0.63 とN3色素が示す 0.70 と同程度の値を出している。このことは、良好な I-Vカーブからも理解できる。また、開放電圧 Voc(V)は 0.471 V、短絡電流 Isc(mA)は 1.050 mA であった。

図8から分かるようにフィトクロリンが出力した PM 0.312 mW は、N3色素が出力した PM0.539mW の値に対し 58%であった。この値は天然物色素としては筆者らが予想していなかった高水準の値であり、従来から高性能色素として知られているN3色素に対抗できる優れた特性を有するものである。

3. 結語

前報で述べた簡易評価装置の安定性、再現性に加えて、本報では更にセル化技術の確立に努力を傾注し出力性能の向上、および再現性の確保に向上が得られた。その事により測定結果の比較を敏速にし、太陽電池の評価・色素の評価がより正確に行えるようになった。

筆者らは、探求した多数の色素の中から、天然のポルフィリン骨格を有する化合物であるフィトクロリンに着目し、フィトクロリンの最適動作点 PM(mW)

が現在標準として用いられている色素(N3)の約 60%に達することを見出した、このことは他の高レベル色素の性能と比べても遜色がないと考えられる。今後これらの結果を手掛かりにして第三成分の検討、および無機半導体系太陽光発電素子とのハイブリッド化等々当初の目的に向かって尚一層の努力を傾けるべきと考えている。

尚、本研究を遂行するにあたり試料をサンプルとしてご提供下さいました日本エアロジル(株)、日本板硝子(株)、ジオマテック(株)のご好意に対し敬意を表し御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 丸山和博、速水醇一、大須賀篤弘、民秋均、梅田孝男、岩尾徹也、福井工業大学ハイテク・リサーチセンター研究成果中間報告書、3(2002)
- 2) 梅田孝男、岩尾徹也、丸山和博、光化学討論会講演要旨集、176(2002)
- 3) 梅田孝男、岩尾徹也、丸山和博、“色素増感太陽電池の試作”、福井工業大学研究紀要 33 (第一部)、252(2003)
- 4) B.O'Regan, M.Graetzel, Nature, 355, 737(1991)
- 5) 柳田祥三、北村隆之、未来材料,3,No.6,6(2003)
- 6) C.J.Barbe,M.Graetzel,etc,J.Am.Seram.Soc.,80,[12],3157(1997)
- 7) 北村隆之、柳田祥三、他、光化学討論会講演要旨集、89(2003)
- 8) T.Komori,Y.Amao,Electrochemistry,71,No3,174(2003)
- 9) 梅田孝男、岩尾徹也、丸山和博、光化学討論会講演要旨集、168(2003)

(平成15年12月1日受理)

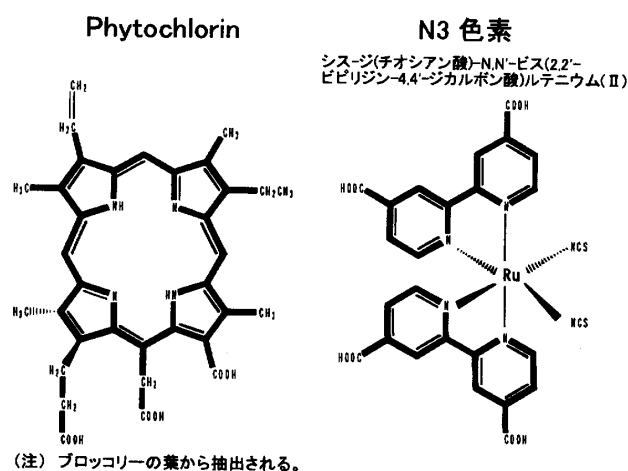


図9 フィトクロリンとN3の構造図