

色素増感太陽電池の構造解析 —分析機器操作研修—

○伊藤広樹、林育生

(名古屋大学 全学技術センター (工学))

1. はじめに

今年度から新たに管理する装置としてイオンミリング装置、電界放出形走査電子顕微鏡、赤外分光光度計、紫外可視分光光度計などの分析装置が導入された。その操作方法や分析に関わる知識を習得するため、色素増感太陽電池を分析対象として装置取扱いのトレーニングを行った。

色素増感太陽電池は、現在主流のシリコン系太陽電池と比べて安価に作製でき、カラフルでフレキシブルな形状も可能であり将来性のある太陽電池であると注目されている。さらに材料を用意すれば誰でも簡単に作製でき、その仕組みを肌で実感できるという魅力を持っている。最近では、一部で実用化の動きも出てきているが、変換効率や耐久性の面ではまだ発展途上の分野である。

今回、合成と天然各 2 種類ずつの色素を用いて計 4 種類の色素増感太陽電池を作製し、その性能評価や分析を行った結果について報告する。

2. 色素増感太陽電池の構造と原理

今回作製した色素増感太陽電池の断面図を図 1 に示す。負極は、導電膜である FTO (フッ素ドープ酸化スズ) が片面に塗られた透明導電性ガラス上に、色素を担持した多孔質 TiO_2 粒子を固定した構造になっている。正極側は同様の透明導電性ガラス上に、触媒として黒鉛を塗りつけた構造になっている。内部に電解質溶液 (ヨウ素電解液) を充満させた後、この電極同士を熱融着フィルム (ハイミラン) で張り合わせることで色素増感太陽電池が作製される。

TiO_2 (アナターゼ型) のバンドギャップは 3.2 eV であり、光励起させるためには 390 nm 以下の波長をもつ光を照射する必要がある。しかし、太陽光のスペクトル分布を見ると 390 nm 以下の波長は全波長エネルギーからみるとわずかである。そこで太陽光の主な波長範囲である可視光領域の光を利用する、いわゆる増感させられる色素を用いたのが色素増感太陽電池である。色素に太陽光が照射されると HOMO 準位の電子が LUMO 準位に励起され、 TiO_2 の伝導帯へ電荷注入が起こる (図 2)。一方、色素の HOMO 準位にできた正孔は電解液中のイオンから電子を受け取ることで再生される (図 2)。このようにして、光照射によって起電力が発生し、太陽電池として作用する。

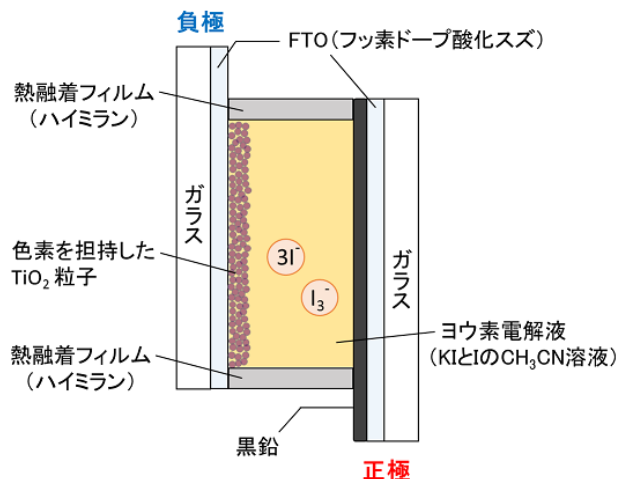


図 1 色素増感太陽電池の構造

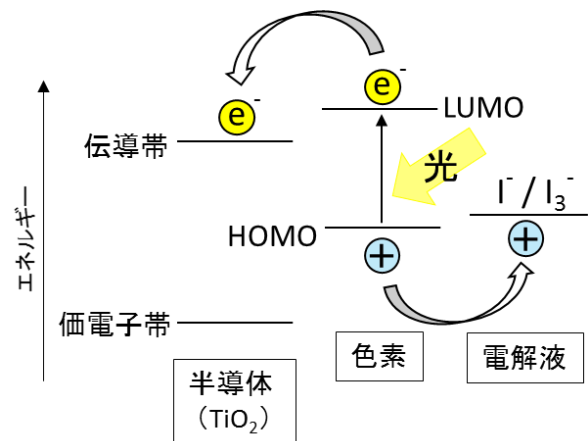


図 2 色素増感太陽電池の動作原理

3. 色素増感太陽電池の作製

3.1 使用した材料

- TiO_2 ペースト
- 導電性ガラス
(導電面：フッ素ドーパド酸化スズ (FTO))
- 色素
(合成色素：N719、EosinY)
(天然色素：バラ、ツツジ)
- ヨウ素電解液
(ヨウ化カリウム、ヨウ素の CH_3CN 溶液)

3.2 作製手順

作製手順の概略を図3に示した。

3.2.1 負極の作製

3.2.1.1 TiO_2 膜の焼成 (図4)

あらかじめ粘度を調製した TiO_2 ペーストをスキージ法により導電性ガラス導電面に塗布した。均一な厚さの TiO_2 膜を得るため、約 120°C のホットプレート上で乾燥させた後、電気炉に入れ 450°C で 15 分間焼成した。

3.2.1.2 色素溶液の作製および色素担持

合成色素 (N719、EosinY) は、エタノールに溶解した。天然色素 (バラ、ツツジ) は、水を加え、乳鉢ですり潰し、色素抽出を行った (図5)。作製した色素溶液に TiO_2 焼成した導電性ガラスを 30 分程度浸漬し、色素担持した (図6)。

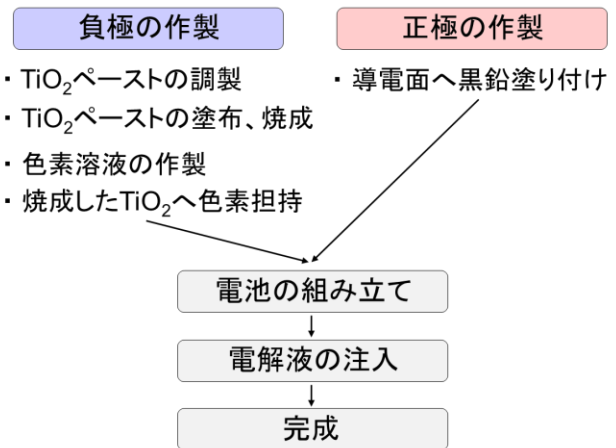


図3 色素増感太陽電池の作製手順



図4 (a) 導電性ガラス (b) スキージ法による塗布準備 (c) TiO_2 ペースト塗布、焼成後

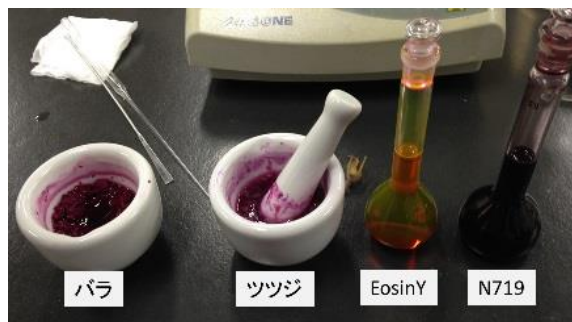


図5 作製した色素溶液

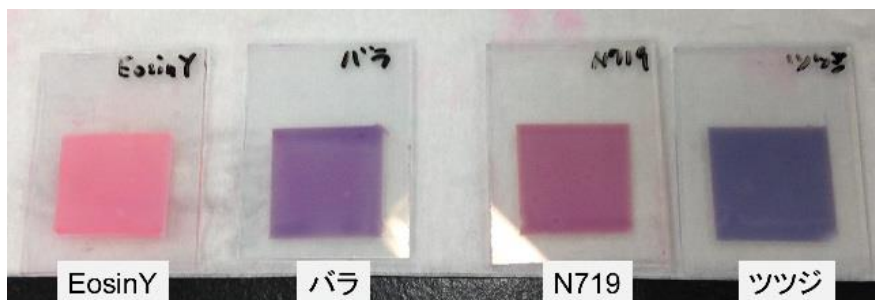


図6 作製した負極

3.2.2 正極の作製

ヨウ素電解液を注入するための穴を開けておき、導電性ガラス導電面全体に、鉛筆で黒鉛を塗りつけた(図7)。



図7 作製した正極

3.2.3 電極の組み立て

熱融着フィルム(ハイミラン)を負極のTiO₂薄膜の周りを囲むような形(幅2~3mm、中抜き20mm×20mmの大きさ)に切り取り、その中抜き部分にTiO₂部分が入るように載せた。作製した負極と正極それぞれの導電面が内側になるように向かい合わせ、図8のように向きが互い違いになるように重ね合わせて熱融着させた。

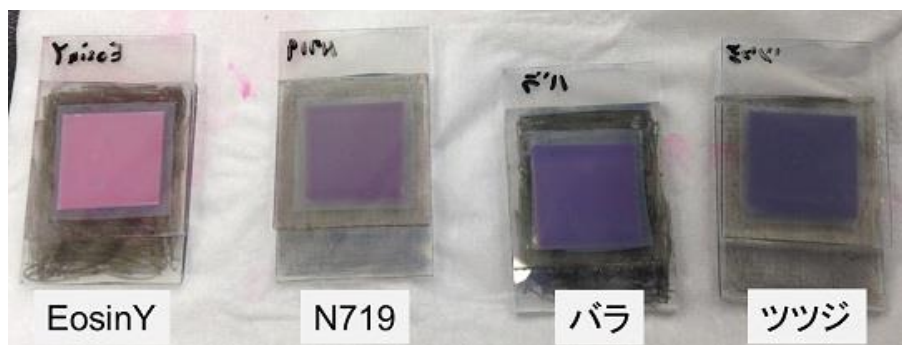


図8 組み立てた電極

3.2.4 電解液の注入

正極にあけた穴からヨウ素電解液を注入し、最後に穴をハイミランで塞いで完成(図9)。

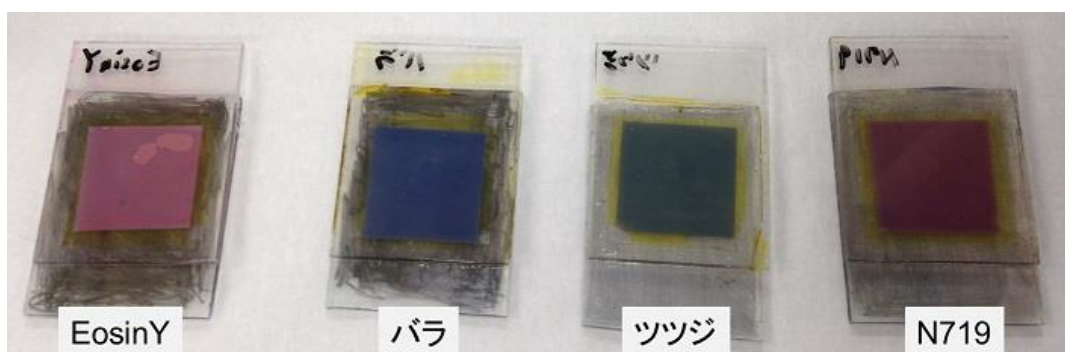


図9 完成した色素増感太陽電池

4. 作製した色素増感太陽電池の性能評価

4.1 評価方法

太陽電池の性能評価を行う場合、一般にI-V測定が行われ、測定した電流値Iを受光面積で割り、電流密度Jに変換したJ-V曲線によって評価される。J-V曲線からは、性能評価の指標となる短絡電流(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})および最大出力密度が得られる(図10)。実際に取り出される電力は、J-V曲線上の点から

各軸へ垂線をひいてできた面積である。理想的な電池の出力は、 $J_{sc} \times V_{oc}$ であるが、内部抵抗などによってJ-V曲線は湾曲し、出力は小さくなる。式(1)で表される曲線因子(FF)は、値が1に近いほど効率の良い電池であり、得られたグラフ形状が右上に凸になるほど、高効率であることを表している。

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

また、変換効率(η)は、式(2)で表され、値が大きいほど照射した光に対する発電量が大きい太陽電池であることを示している。

$$\eta = \frac{J_{max} \times V_{max}}{W_{inc}} \quad (2)$$

4.2 I-V 測定

オートマチックポラリゼーションシステム(北斗電工社製)を使用し、作製した色素増感太陽電池のI-V測定を行い、得られたJ-V曲線を図11に示す。バラやツツジ、EosinYはそれぞれ似ている曲線が得られたが、N719のみ異なる形の曲線が得られた。N719は変換効率の良い色素として知られており、今回使用した他の色素と比べることでその差が明確に現れた結果となった。グラフの形としては、N719のみ下に凸の形になっており、内部抵抗が他の電池に比べて大きかったといえる。性能評価の数値を見ても、N719を用いて作った色素増感太陽電池は曲線因子が最も低く、TiO₂膜厚などの作製精度の影響で内部抵抗が大きくなっていると考えられる(表1)。それにもかかわらず変換効率は4種の色素の中では飛びぬけて高く、色素増感太陽電池は色素の種類が重要であることが確認できた。

表1 作製した色素増感太陽電池の性能評価結果

| | バラ | ツツジ | EosinY | N719 |
|--|-------|-------|--------|-------|
| 短絡電流 $J_{sc}/mAc\text{m}^{-2}$ | 0.177 | 0.120 | 0.257 | 2.876 |
| 開放電圧 V_{oc}/V | 0.521 | 0.430 | 0.509 | 0.709 |
| $J_{sc} \times V_{oc}/mW\text{cm}^{-2}$ | 0.092 | 0.052 | 0.131 | 2.040 |
| 最大出力密度 $J_{max} \times V_{max}/mW\text{cm}^{-2}$ | 0.042 | 0.017 | 0.047 | 0.404 |
| 曲線因子 FF | 0.451 | 0.323 | 0.359 | 0.198 |
| 変換効率 $\eta/\%$ | 0.042 | 0.017 | 0.047 | 0.404 |

5. 作製した色素増感太陽電池の構造解析

5.1 電子顕微鏡観察

イオンミリング装置(日立ハイテクノロジーズ社製)によって色素増感太陽電池の断面を作製し、その断面を電界放射型電子顕微鏡(同社製)で観察した。イオンミリング装置での加工条件は、加速電圧6kV、

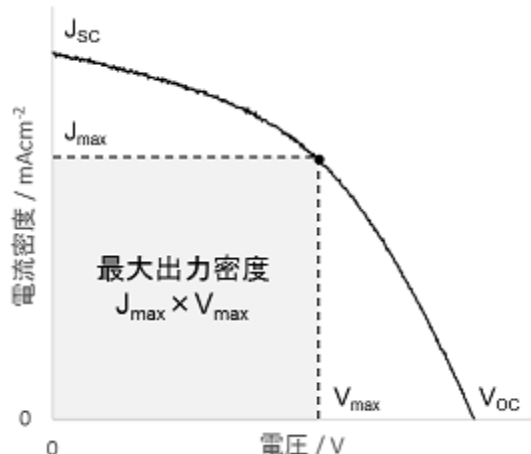


図10 電流-電圧特性

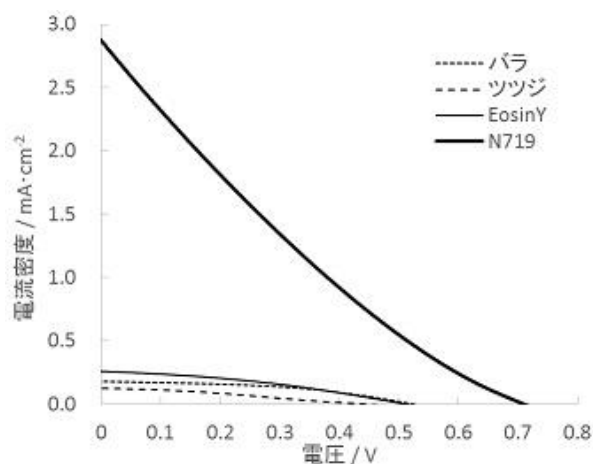


図11 作製した色素増感太陽電池のJ-V曲線

放電電圧 1.5 kV、加工時間 30 min で行った。図 12 左の写真では、下からガラス、FTO、TiO₂ の 3 層が観察でき、スキージ法で塗布した TiO₂ 膜がほぼ均一な厚さで形成されていることが確認できた。また、イオンミリングによって、傷やだれののないきれいな断面が作製できていることを確認した。TiO₂ 層をさらに拡大して観察した図 12 右の写真では、TiO₂ 粒子がおよそ 20~50 nm の大きさであることが確認できた。

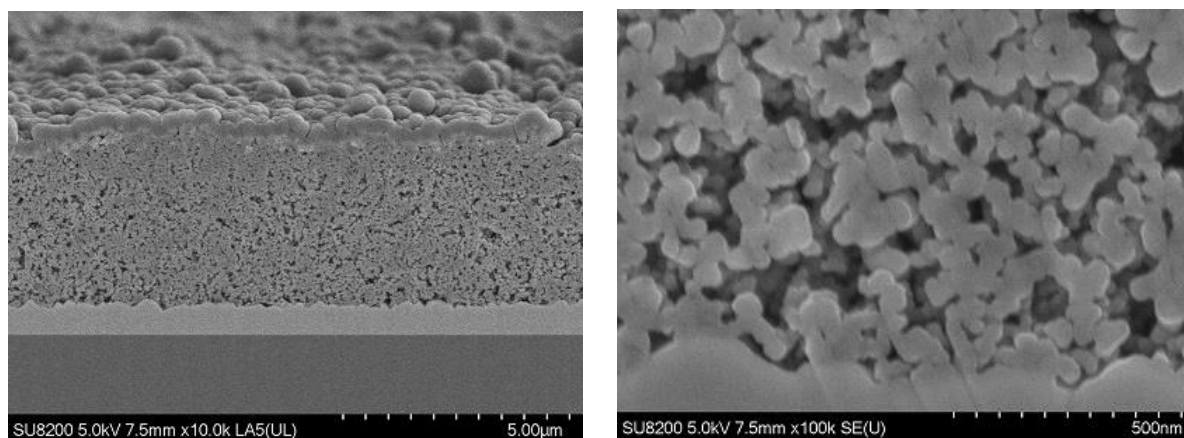


図 12 イオンミリングで作製した色素増感太陽電池の負極断面の電子顕微鏡写真
(前処理：オスミウムコーティング)

5.2 エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)

EDX により、色素増感太陽電池の負極断面のマッピング測定を行った。図 13 の測定部分下層ではケイ素 (Si) と酸素 (O) の色が濃く表示されており、ガラスの SiO₂ と一致する。下から 2 層目の薄い層はスズ (Sn) が色濃く表示されており、これはフッ素ドープ酸化スズに由来するものだと考えられるが、マッピングデータからでは、O とフッ素 (F) は、はっきりと判別できなかった。上層部分はチタン (Ti) が濃く検出されており、TiO₂ 層であることが確認できた。

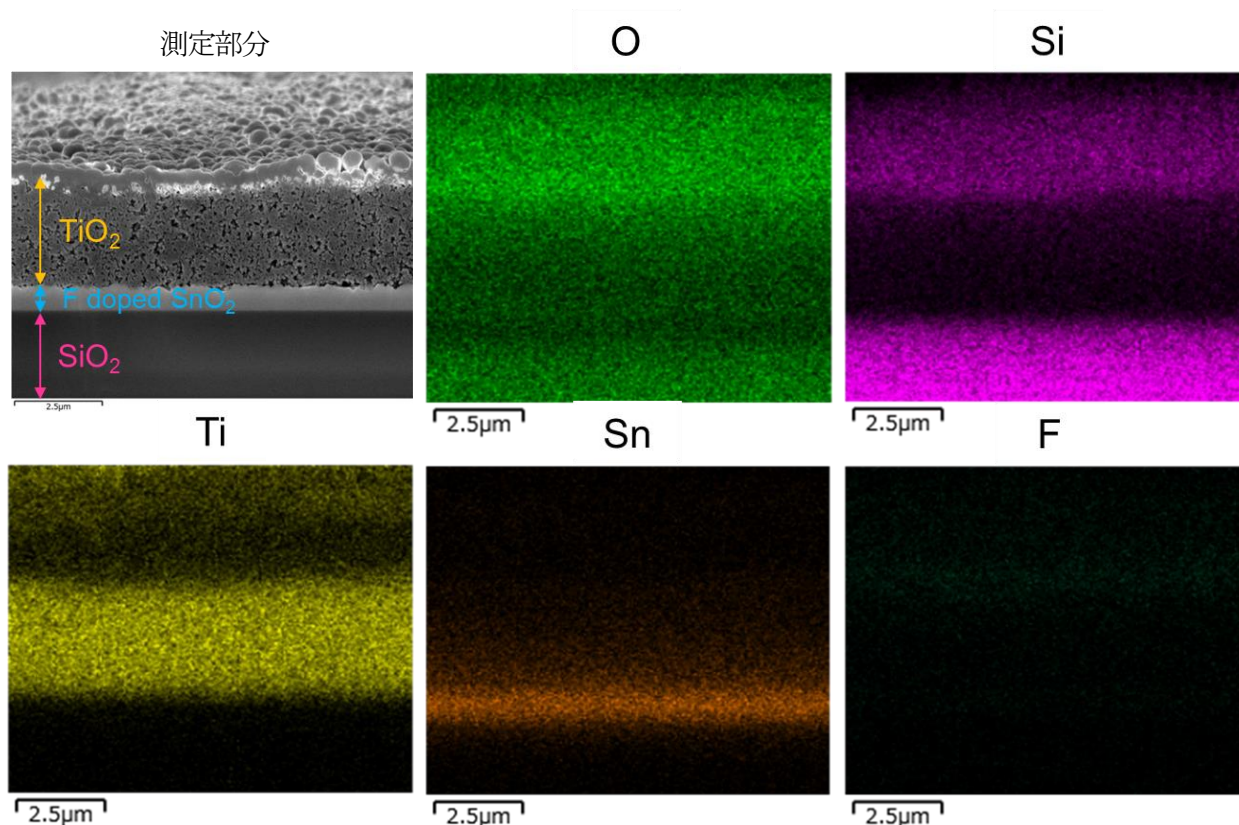


図 13 作製した色素増感太陽電池負極断面の EDX マッピング

5.3 赤外分光分析

赤外分光分析装置（日本分光社製）によって、色素担持を行った後の負極表面を ATR 法によって測定を行ったが、試料とプリズムとの密着性が悪いためか強度が弱く、良好なスペクトルが得られなかった。TiO₂ 膜を削り取って粉末状にして圧着すれば測定できたと考えられる。

5.4 紫外可視分光分析

紫外可視分光分析装置（日本分光社製）を用いて、今回作製に使用した色素溶液の紫外可視吸収スペクトルを、それぞれの溶媒をリファレンスとして測定した（図 14 上）。また、色素担持していない負極をリファレンスとして、色素担持した負極の紫外可視吸収スペクトル測定を行った（図 14 下）。溶液状態でのスペクトルと、TiO₂に担持させた後のスペクトルとを比較すると、合成色素のスペクトルの違いはあまり見られなかったが、天然色素に関しては、500~600 nm に見られる吸収ピークがおおよそ 30 nm レッドシフトしていた（表 2）。目視では、天然色素の溶液状態での色は赤いのにに対し、担持後の色は青みがかかった色をしており、スペクトルにもその結果が表れていた。天然色素のみピークシフトした理由は、TiO₂によく吸着される色素分子が溶液状態でピークをもつ色素分子と異なっているためだと考えられる。

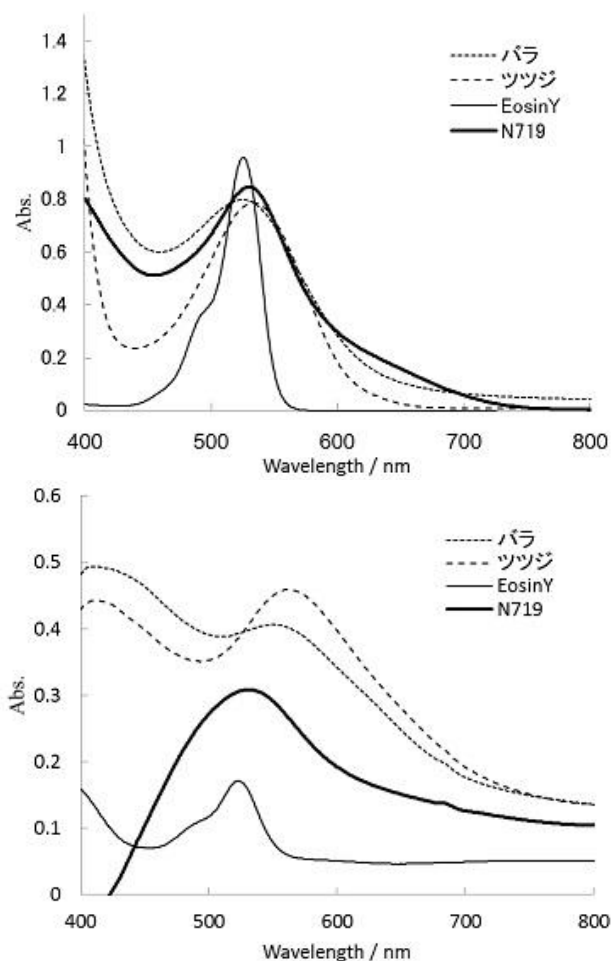


図 14 作製に使用した色素の紫外可視スペクトル
（上：溶液状態、下：TiO₂担持状態）

表 2 観測された各状態での色素の吸収ピーク波長 (nm)

| | バラ | ツツジ | EosinY | N719 |
|------|-----|-----|--------|------|
| 溶液状態 | 524 | 532 | 524 | 529 |
| 担持状態 | 550 | 562 | 523 | 531 |

6. まとめ

色素増感太陽電池の作製、分析を通して、太陽電池の仕組みや評価方法の一端を知ることができた。分光光度計や FE-SEM による断面観察、その前処理方法など分析装置の基礎的な使用方法のトレーニングができた。

謝辞

今回の研修で、色素増感太陽電池の作製方法を教えていただいた結晶材料工学専攻・鳥本研究室の亀山助教に厚く御礼申し上げます。