

ポーラス酸化チタン電極を活用した 色素増感型太陽電池の開発

報告者 理工学部応用化学科 講師 藤野隆由
共同研究者 総合理工学研究科東大阪モノづくり M2 岩井亮一

1. 背景

近年、太陽電池は無限に存在する太陽エネルギーを直接的に電気エネルギーに変換でき、環境に対して負荷の大きい排出物が生成しない点から、環境配慮型エネルギーという点で注目されている。その中でも色素増感型太陽電池(DSC)は軽量で、Si型太陽電池より大幅なコストダウンが期待できる。DSCは有機色素を用いて光起電力を得る太陽電池で、ルテニウム錯体などの色素を吸着させた酸化チタン導電ガラス電極とPt蒸着したガラス電極間で電解質を挟み込んだ単純な構造を有している。一般的に、酸化チタン層はアナターゼ型酸化チタンであり、光触媒活性、安定性、持続性、無害性などに優れている。本来、酸化チタンは粉末状で得られるため、従来のDSCではスラリー法によってガラス板上に固定化が行われ、耐久性に劣るという問題点がある。

一方、軽量かつ剛性に優れ、熱的、化学的に安定であり耐食性に優れているチタンの基板上に酸性溶液中で火花放電を伴うアノード酸化処理を行うことで、アナターゼ型酸化チタンの単一皮膜の作製が可能である。そこで本研究ではチタン基板をアノード酸化し、得られた酸化チタン皮膜上にルテニウム色素を吸着させることでポーラス酸化チタン電極を作製し、DSCの光変換効率について検討した。

2. 目的

本研究は、チタン箔をアノード酸化し、結晶性の高い酸化チタン電極を作製したのち、その酸化膜上にルテニウム色素を吸着させることで、酸化チタン固定化層として物理的・機械的に密着性の良いDSCとして機能させることを目的とした。また、得られたDSCのI-V特性について検討し、太陽光によるDSCの光変換効率の向上を目的とした。近年では、太陽光によるDSCの光変換効率が10.4%という研究報告もなされており、既に企業による大型モジュールの試作やフィールドテストが各国で行われるなど、将来の低コスト太陽電池として有望視されており、本研究の酸化チタン固定化法によって作製したDSCの光変換効率を10%程度に向上させることで、製品化・企業化が期待できる。

3. 研究組織

(株)昭和 研究開発部 部長 小野田 金児 (東大阪モノづくり参画企業)
テイカ(株) 研究主任 福丸 雅也

(株)エムシイシイ 代表取締役 梶田 佳吾

4. 研究方法

4.1 基材および前処理

基板として純チタン箔 (1 種 270C) を用いた。前処理として、メタノール中で超音波洗浄を 10 分間行い、脱脂処理を施した。

4.2 チタンアノード酸化処理

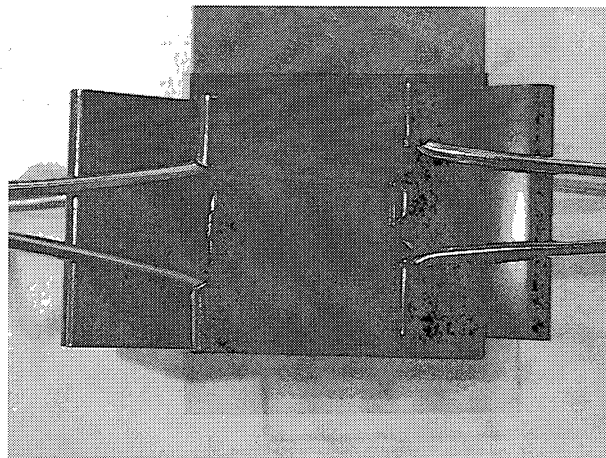
前処理を行ったチタン箔を 1.0 mol dm^{-3} (以降 M と略記) 硫酸、0.1 M フッ化水素酸混合浴中にて、150~175 V の低電圧電解を 10 分間行い、723 K で焼成処理を施した。対極は白金板とした。また、アノード酸化処理による皮膜厚さ 1~2 μm の影響について検討した。

4.3 ルテニウム色素吸着処理

作製したアノード酸化皮膜上にルテニウム色素を吸着させるために、ルテニウム色素をヨウ素エタノール中で溶解させた溶液中 (以降、ヨウ素溶液と略記) で 24 時間浸漬し、吸着処理を施した。

4.4 色素増感型太陽電池 (DSC) の作製

DSC として、ルテニウム色素吸着処理を施したアノード酸化電極を用い、対極は厚さ 0.02 μm 程度の Pt 蒸着を行った導電性ガラス板を用いた。電解液としてはヨウ素溶液を用いて DSC を作製した。また、比較対象としてはグレッツェル型 DSC を作製した。粉体の二酸化チタンに pH3 に希釈した硝酸水溶液を加え、ペースト状にしたものを導電性ガラス板上に塗布し、723 K で焼成処理を施した後、ルテニウム色素を吸着させた。また、対極として、厚さ 0.2 μm の Pt 蒸着を行ったガラス板を用い、また、電解液は上記のヨウ素溶液を用いて下記のような DSC を作製した。



色素増感型太陽電池 (DSC)

4.5 粉末X線回析(XRD)

チタンアノード酸化処理によって得られた酸化皮膜の構造解析を行うためX線回析を行った。測定条件は、管球に Cu を用い、電圧 40 kV、電流 80 mA とし、操作アングル範囲を $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ とした。

4.6 電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による表面観察

チタン箔アノード酸化皮膜の表面構造と表面積との関連性について検討するために、走査型電子顕微鏡を用いて、チタンアノード酸化皮膜の表面観察を行った。なお、この皮膜は絶縁性のため表面に厚さ $0.02 \mu\text{m}$ 程度の Pt-Pd 蒸着を行った。

4.7 紫外可視吸収スペクトル分析(UV-vis)

作製したアノード酸化皮膜をヨウ素溶液中に 24 時間浸漬させたときの皮膜の光吸収帯を調べるために、波長 300-800 nm の領域で、紫外可視吸収スペクトルを測定した。また、比較対象として、ヨウ素溶液未吸着の試験片も同様に測定した。

4.8 電流-電圧特性 (I-V 曲線) 評価

作製した DSC に自然太陽光に最も近いキセノンランプを光源として、I-V 特性曲線を作成し、光エネルギーの電気エネルギーへの光電変換効率を算出した。また、比較対象として、従来のグレッツェル型 DSC の I-V 特性評価も行った。

DSC の光電変換効率評価をするための、等価回路を図 1 に示した。

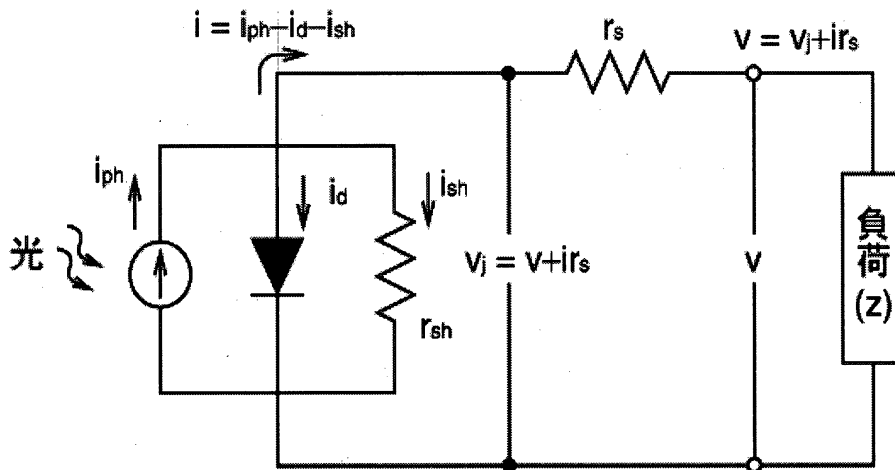


図 1 太陽電池評価の等価回路図

5. 研究成果

5.1 チタンアノード酸化皮膜の作製

図 2 にアノード酸化時における電流密度、皮膜厚さおよび電解時間の関係を示した。その結果、電解開始 50 秒あたりまで高電流が流れ、激しく火花放電が起こった。それに伴い急激な皮膜成長が確認された。その後、火花放電は終息し、製膜速度は著しく低下したことが確認された。電解時間 10 分間での皮膜の厚さは約 $1.2 \mu\text{m}$ であった。また、電解中に発生する火花放電はチタン箔全面で発生しており、非常に均一な皮膜を作製した。なお 10 分以上電解を行っても皮膜の成長は確認できなかった。

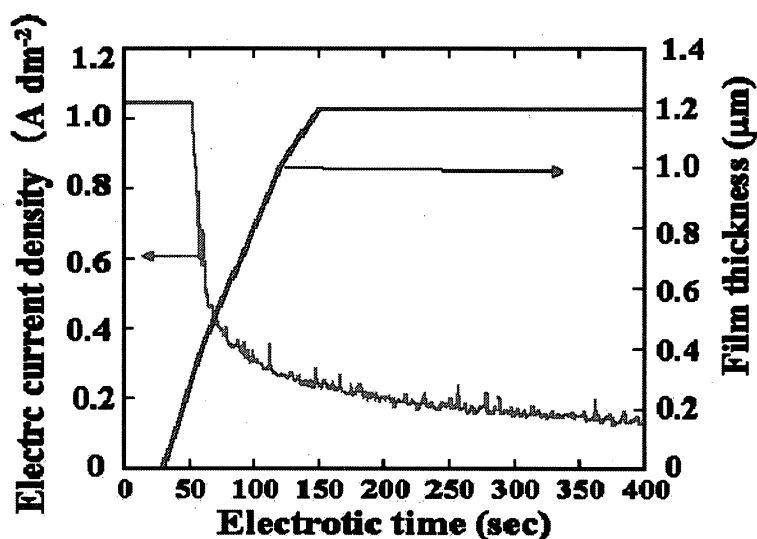


図 2 経時変化による皮膜成長と電流値との関係

5.2 薄膜 X 線回折(XRD) による解析結果

チタンアノード酸化皮膜を同定するため、薄膜 X 線回折装置を用いて皮膜の解析を行った結果を図 3 に示した。この結果から、チタンアノード酸化皮膜にはルチル型酸化チタンを含んだアナターゼ型酸化チタンが生成していることが確認できた。この皮膜にはアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタンおよび基板であるチタンの回折ピーク以外は検出されず、低次酸化チタンの存在は確認されなかった。未焼成の酸化皮膜と 723K において焼成処理を施した酸化皮膜を比較した際、焼成によりアナターゼ型酸化チタンの結晶性が向上したことが確認された。また、155V 以上に電圧を上げていくと、ルチル型酸化チタンが生成していることがわかり、アナターゼ型酸化チタンの結晶性が一番高くなる電解条件が 155V であることが確認できた。電圧を上げるとルチル型酸化チタンが生成した理由としては、箔表面温度の上昇によるものと考えられる。

$$(i) \quad J = E(V) \times I(A) \times t(S)$$

上記のジュールの法則(i)より、電圧を上げていくことによりジュール熱が増大していくことがわかり、チタン箔表面上の温度が増加し、ルチル型酸化チタンが生成していくと考えられる。

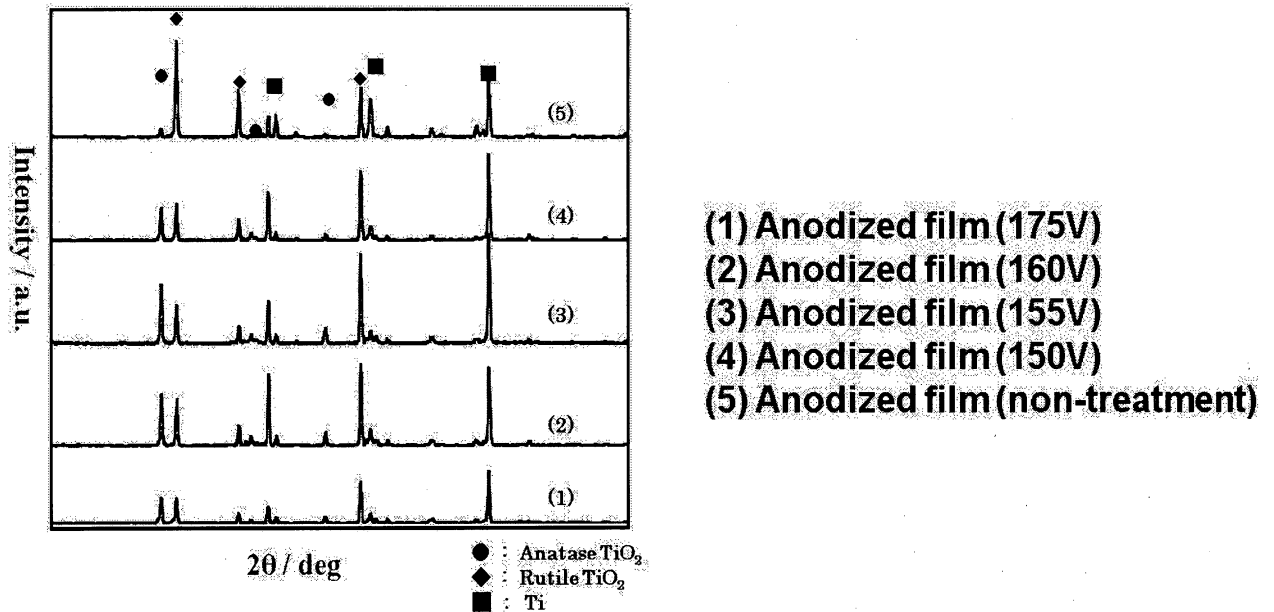
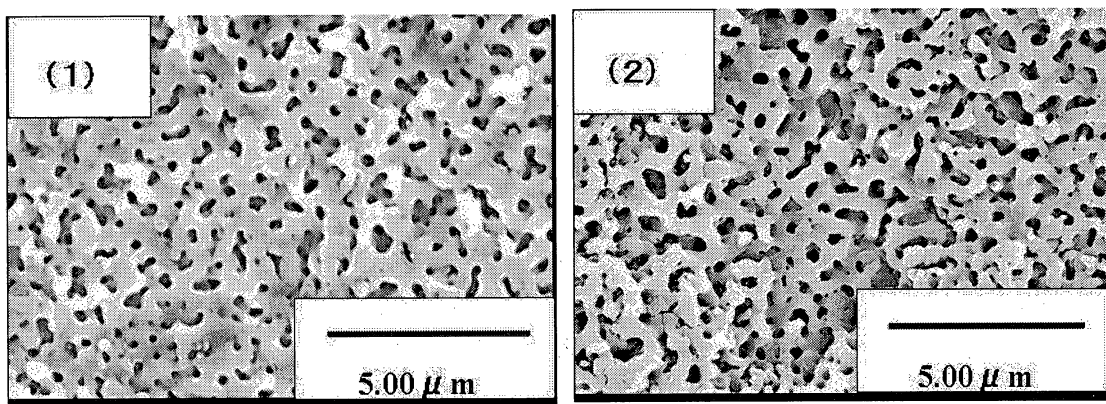


図 3 電解電圧条件の違いによる XRD 測定結果

5.3 電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による表面観察結果

FE-SEM により皮膜表面の観察を行い、その結果を図 4 に示した。得られた酸化皮膜は多孔質であることが確認できた。また、それぞれの電解条件における皮膜表面を比較した際、どの皮膜も変化は見られず、さらに、ルテニウム色素吸着後の皮膜と比較した際にも、皮膜表面状態に変化は見られなかった。



Before absorbed ruthenium dye

After absorbed ruthenium dye

図 4 SEM 表面観察結果

5.4 紫外可視(UV-Vis)吸収スペクトル分析結果

図 5 にルテニウム色素吸着後の酸化チタン皮膜の UV-Vis 測定結果を示した。色素吸着を行った皮膜はいずれも 530 nm 付近に吸収ピークが確認された。ルテニウム色素の最大吸収ピークは 530 nm 付近に現れるので、酸化チタン皮膜はルテニウムを吸着したと考えられる。さらに吸収スペクトルが一番大きくなったのは、155 V でアノード酸化した皮膜のアナターゼ型酸化チタンであった。これはルチル型酸化チタンよりもアナターゼ型酸化チタンの方が、光触媒能が高いため、ルテニウム色素の吸着量もルチル型酸化チタンよりも高くなったことが推察される。最も高い吸収は 150 V であるが、基板そのものが黒く、全吸収していることからルテニウム色素が吸着していなかったと考えられる。また、全試験片において 420nm に吸収端が認められるが、これは酸化チタンの吸収端であると考えられる。

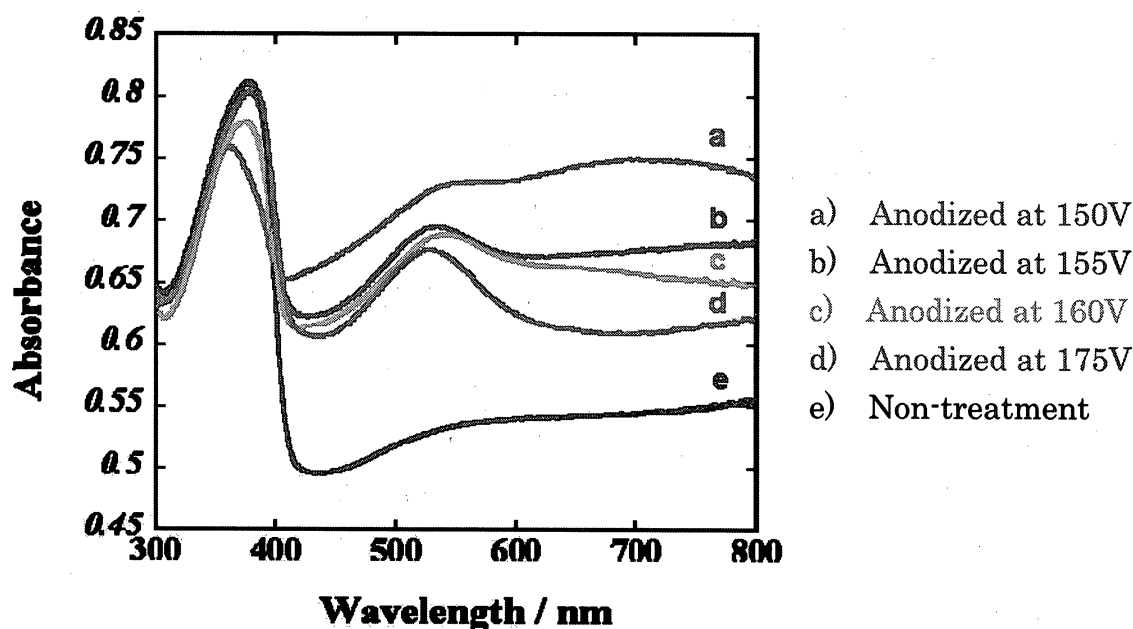


図 5 UV/Vis 吸収スペクトル分析結果

5.5 I-V 特性評価結果

作製した DSC の I-V 特性曲線を図 6 に示した。照射した光の波長ごとの照度から、キセノンランプの照射エネルギー (E) は 5.92 mW/cm^2 と算出される。

DSC の形状因子 (ff) は I-V 特性曲線からの、短絡回路電流 (J_{sc})、開放回路電圧 (V_{oc})、最適動作電流 (J_{opt})、最適動作電圧 (V_{opt}) より、次式によって与えられる。

$$ff = \frac{J_{OPT} \times V_{OPT}}{J_{SC} \times V_{OC}}$$

また、DSC の光電変換効率(η)は、キセノンランプの照射エネルギー (E)、短絡回路電流 (Isc)、開放回路電流(Voc)、形状因子(FF)より次式で与えられる。

$$\eta = \frac{W_{MAX}}{E} = \frac{J_{SC} \times V_{OC}}{E} \times ff$$

この I-V 特性曲線からそれぞれの値を求め、形状因子および変換効率を表 1 に示した。表 1 より 175 V で作製した酸化チタン皮膜を用いた DSC の光電変換効率は 0.0491 %であった。次に 155 V で作製した酸化チタン皮膜を用いた DSC の光電変換効率は 0.0689 %であり、アノード酸化を施したチタン箔を用いても、DSC として機能することが確認できた。155 V と 175 V の DSC の光電変換効率を比較してみると、155 V の DSC の方が 175 V の DSC よりも光電変換効率が高くなっていることがわかる。これは、UV-Vis 結果より、155 V の方がルテニウム色素を吸着しているため、発電する面積が増大し、光電変換効率が上がったと考えられ、アナターゼ型酸化チタンの方がルチル型酸化チタンよりも光電変換効率が高くなることがわかった。また今回比較とした、ガラス板状に粉体の酸化チタンをペーストした一般的な DSC の光電変換効率は 1.60 %であった。

このアノード酸化を施したチタン箔を用いた DSC と粉体の酸化チタンをペーストした一般的な DSC との光電変換効率の差は、アノード酸化を施したチタン箔を用いた DSC の色素吸着が不十分であったため、光電変換効率が一般的なものよりも低かったと考えられる。また、アノード酸化を施したチタン箔を用いた DSC は酸化チタン箔自体が光を通さないため、色素を電子励起することができず、対極から光を当てることになったため、形状因子が小さくなり変換効率が下がったと考えられる。

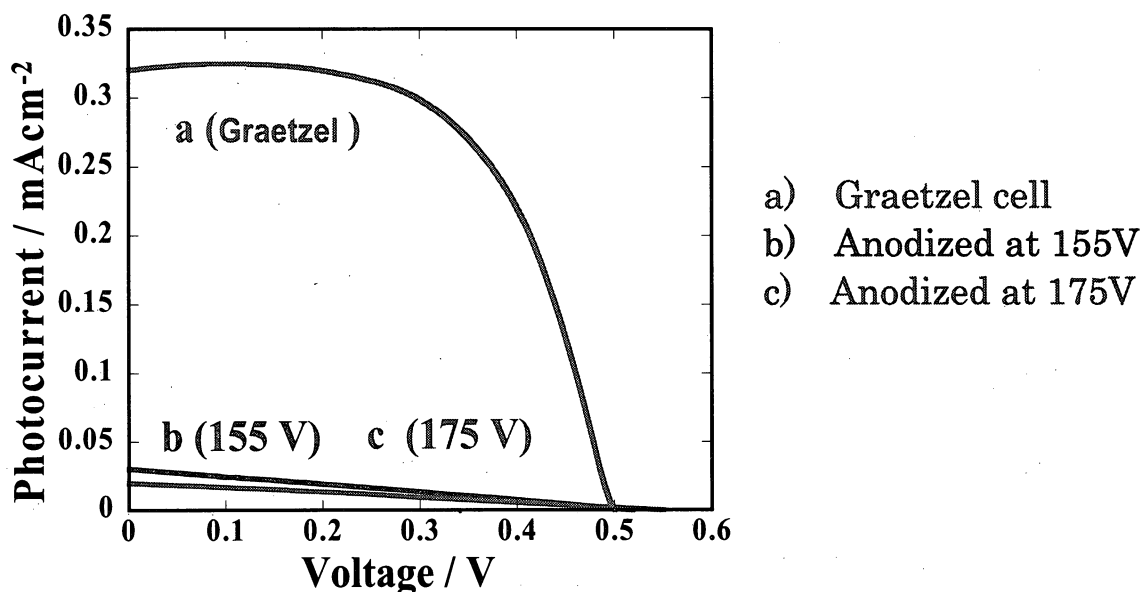


図 6 I-V 特性曲線図

表 1 DSC の光電変換効率

	J_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	J_{opt} (mA)	V_{opt} (V)	ff	η (%)
a)	0.33	0.5	0.27	0.35	0.58	1.57
b)	0.03	0.5	0.015	0.27	0.27	0.07
c)	0.0198	0.55	0.011	0.26	0.26	0.04

6. まとめ

Ti アノード酸化した皮膜にルテニウム色素を吸着させ、I-V 特性曲線を作成し、光エネルギーの電気エネルギーへの光電変換効率を算出した結果、以下のような結論が得られた。

- ① XRD 観察結果より、本法で作製したアノード酸化膜はルチル型酸化チタンを含んだアナターゼ型酸化チタンが生成していることが確認でき、155V 以上に電圧を上げていくと、ルチル型酸化チタンが生成していることがわかり、アナターゼ型酸化チタンの結晶性が一番高くなる電解条件が 155V であることがわかった。
- ② SEM 観察結果からチタンアノード酸化皮膜は多孔質であることが確認できた。また、それぞれの電解条件における皮膜を比較した際、皮膜表面状態に変化は見られないことがわかった。
- ③ UV-Vis 結果より特定の条件で作製したチタンアノード酸化皮膜にルテニウム色素が吸着することがわかった。
- ④アナターゼ型酸化チタンの方がルチル型酸化チタンよりも光電変換効率が高くなることがわかった

7. 今後の展開

今回の結果から、発電変換効率は低いものの DSC として機能することが確認できた。また、本法による酸化チタン膜の固定化法は、密着性が高く、低コストで、しかも量産化が可能な方法であり、今後、DSC の光電変換効率を上げるには、電極となるチタン箔のアナターゼ型酸化チタンの結晶性を上げることが重要課題と思われる。それに伴い、ルテニウム色素の吸着量が増加し、DSC の光電変換効率が上がると考えられるため、陽極酸化時における浴組成と電解条件を検討していく必要がある。