

色素増感太陽電池の白金電極の膜厚依存性

富永姫香^{a)}・吉野賢二^{b)}

Thickness Dependence of the Platinum Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells

Himeka TOMINAGA, Kenji YOSHINO

Abstract

Dye-sensitized solar cells were prepared by changing thickness of platinum (Pt) electrodes grown by DC sputtering method. The N719 was used as dye material of the absorption layer. A open circuit voltage was constant, a short-circuit current decreased, a fill factor increased and a conversion efficiency decreased with increasing the Pt thickness. The best performance of the dye-sensitized solar cell was 3.2% in the Pt thickness of 5 nm.

Keywords: dye-sensitized solar cells, platinum electrode

1. はじめに

私たちの生活に必要なエネルギーの資源である石油などの化石燃料の大量消費により、エネルギー不足・地球環境問題が深刻化している。現在、世界中で消費している一次エネルギーは石油換算で年間約 80 億トンと言われ、一次エネルギー消費分の 90%を化石燃料に依存している。化石燃料の消費量を今と同じ量で計算すると、石油はあと 45 年、天然ガスは 65 年、石炭は 230 年で確認可採埋蔵量を使い果たすこととなる^{1,2)}。そこで太陽光のエネルギーを直接的に電気エネルギーに変換することのできる太陽電池に大きな期待と注目が集まっている。

実用化されている太陽電池の中で、生産量最も多く歴史的に実績があるのが、シリコン太陽電池である。結晶シリコン太陽電池は変換効率約 19%³⁾を示し太陽電池の中で最も高い変換効率であるが、高純度のシリコンは高価という問題点がある⁴⁾。また、最近実用化され始めている CuInGaSe₂ (CIGS 系) 太陽電池は、2013 年に NREL の研究者が結晶シリコン並みの 20.8%の変換効率⁵⁾を報告しているが、材料に使用されているインジウムが希少であるためこの太陽電池もまた高価である⁴⁾。そのような高価な太陽電池という問題が渦巻く中で、増感色素を用いた色素増感太陽電池が注目されている。色素増感太陽電池はセルの作製に蒸着などの真空プロセスを必要としないため低コストであり、NIMS の研究者によって 2011 年に 11.4%の変換効率⁶⁾が報告されている。この変換率は、アモ

ルファス系太陽電池に匹敵し、アモルファス系太陽電池より薄く作製できることと、湿式の層構造のためフレキシブルな素子として作ることに有利で、シリコン太陽電池にくらべ層構造が端的でコストダウンにつながるという特徴も兼ね備えている⁶⁾。さらに、高効率化・コストダウンを図るため電解質溶液の液漏れや揮発を防ぐ電解質の固体化やゲル化や、Ru 色素を含まない高性能な色素の開発⁷⁻⁹⁾等の研究も進められている。TiO₂の作製法には、スクリーン法、ディップコート法⁴⁾、スキージ法などがある。スキージ法の利点は、大気中で作成でき、装置を使用しないため簡易に膜を作製することができる。

本研究では、FTO 膜の上にスキージ法で TiO₂膜を作製し、少しでもコスト削減ができるように一般的なものに比べて色素の吸着時間を 6 時間に短縮して色素増感太陽電池の作製を行った。その際、対極の白金のスパッタ時間を変え白金膜厚を変化させる。四探針測定、透過率測定を行い、セル作成後、電流-電圧 (I-V) 測定によって太陽電池特性の評価を行った。

2. 実験

2.1 実験方法

TiO₂ペーストを透明導電膜 (FTO) に塗る方法にテープの厚みを利用したスキージ法を用いた。図 1 にスキージ法の概略図を示す。本研究ではテープの厚みが約 40 μm のものを使用し、FTO 基板に TiO₂膜を作製しその後 30 分間ヒーター温度 540 度で焼成し、60 度になるまでヒーター

a)工学専攻エネルギー系コース大学院生

b)電子物理工学科教授

温度を下げた。FTO 基板は旭硝子製のものを用い水道水と食器用洗剤、蒸留水、アセトン、プロパノールの順に10分間超音波洗浄したものを用いた。TiO₂ ペーストはSolaronix社のD/SPのペーストを用いた。本研究では、対極の白金スパッタ時間を変化させ膜厚を5~225nmと変化させ、その場合の色素増感太陽電池(DSC)の特性を測定した。走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM:Atomic force microscope)、透過測定、四短針測定、ソーラーシュミレーターにおいて電流-電圧測定を評価した。ソーラーシュミレーターは、キセノンランプからの光は、反射鏡によって集光され、Air Mass フィルタを通過する。このフィルタは多層蒸着膜のフィルタであるため、キセノン特有の波長800~1000nmの輝線スペクトルをカットし、全体のスペクトルをAM-1やAM-1.5といった太陽光に近づける。その後、インテグレータによって光の面分布を均一化し、石英レンズを通して平行になる。そして、測定平面上の太陽電池に擬似太陽光が照射されることとなる¹⁵⁾。また、電流-電圧測定というものは太陽電池にソーラーシュミレータの光を照射している状態で、電源の電圧を変化させる。そのときの電流値を測定し、横軸を電圧V、縦軸を電流Iとしてグラフにする。また、一般的な太陽電池は図2のようなI-V特性を示すと考えられている。I-V特性では次の4点が重要であるとされている。

・開放端電圧 : Voc

Vocとは開放端電圧(Open circuit voltage)と呼ばれるもので、太陽電池の正極と負極との間に何も接続しない状態での電圧である。色素増感太陽電池の場合では、電解液と酸化チタンのバンドギャップに依存しているため、材料が同じであれば開放端電圧は変化しない¹⁶⁾。単位はmVまたはVで表せられている。

・短絡電流 : Isc

Iscとは短絡電流(Short circuit current)と呼ばれるもので、太陽電池の正負両極を導線で接続した時の短絡した状態での電流である。単位はμA, mA, Aなどで表される。

・形状因子 : F.F (Fill Factor)

形状因子F.Fは次の(1)式で定義される。

ここで、Voc(最適動作電圧)とIoc(最適動作電流)は、最大出力点(出力電圧と出力電流の積が最大になる点)Pmaxでの、電圧および電流を表している。F.Fの意味を開放端電圧と短絡電流で作られた長方形の面積(Voc×Isc)に対しての、最大出力点の長方形の面積(Pmax=Vop×Iop)の比であるため、無単位量である。そのため、理想的な太陽電池特性を示すが、一般にはF.Fは1より小さい値をとる。

$$F.F = \frac{V_{op} \times I_{op}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (1)$$

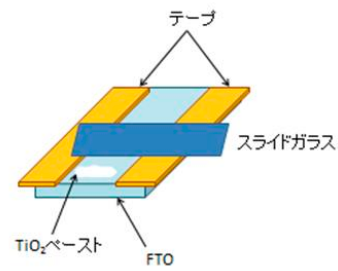


図1 スキージ法

×Iop)の比であるため、無単位量である。そのため、理想的な太陽電池特性を示すが、一般にはF.Fは1より小さい値をとる。

・変換効率

変換効率とは、入射エネルギーが有効な電気エネルギーにどれだけ変換されたかを示す量で、一般的には出力エネルギーを入射エネルギーで割ったものが定義されている。

$$\eta = \frac{V_{op} \times I_{op}}{P_{in} \times S} \times 100 = \frac{P_{max}}{P_{in} \times S} \times 100 \quad [\%] \quad (2)$$

ここでのPmaxは入射光のエネルギー密度を示していて、Sは太陽電池の面積を表わす¹²⁾。地表での太陽光の照射エネルギー(AM-1.5)をEとすると次のようになる。

$$E = 100 \text{ mA/cm}^2 \times 1000 \text{ mV} = 100 \text{ mW/cm}^2 \quad (3)$$

この(3)式を用いると式(2)は次のようになる。

$$\eta = \frac{P_{max}}{E} \times 100 \quad [\%] \quad (4)$$

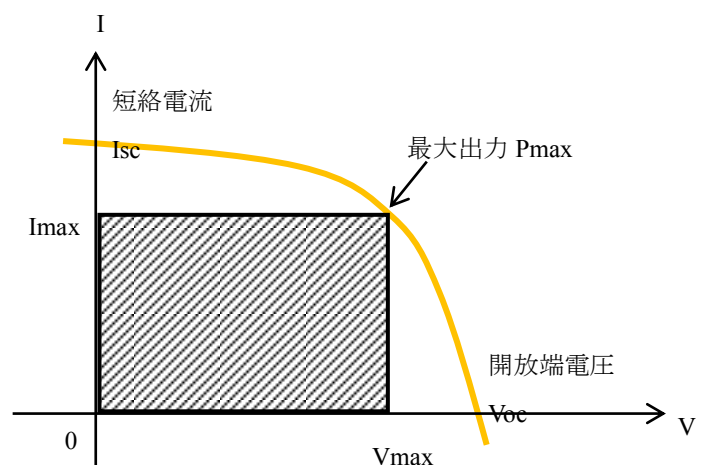


図2 一般的な太陽電池のI-V特性曲線

3. 実験結果および考察

図3のサンプル写真より、白金膜厚が5nm, 15nm, 75nm, 150nm, 225nmの試料は、FTO基板の試料と比べてみ

ると徐々に黒くなりミラー性が強くなり、白金膜厚が 75 nm までは背景の sample の文字が読める。白金膜厚が 150 nm, 225 nm の試料は、他の試料に比べてさらに黒くなっていて、背景の sample の文字が読めない。白金膜厚のスputタ時間を増やすごとに、白金膜厚が増え黒くミラー性が強くなり透過率は悪くなる傾向を示した。

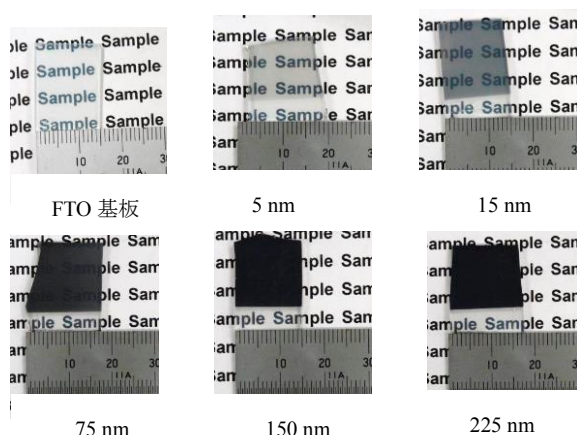


図 3 白金スパッタ時間による Pt 膜の表面写真

走査型電子顕微鏡により、FTO基板上の白金の膜厚を5～225 nmと変化させて作製した試料の表面を観察した。走査型電子顕微鏡により、表面SEM写真を図4に示す。表面SEM写真より、白金膜厚が5 nm, 15 nmの試料はスパッタ時間が短いため基板のFTOの凹凸がしっかりと確認できる。白金膜厚が75 nm, 150 nm, 225 nmの試料はスパッタ時間が長くなったため白金の粒子が観察でき、粒径は、白金が堆積するに従って粒径は増加傾向を示した。また、白金膜厚が75 nm, 150 nm, 225 nmの試料では、粒界が丸くなり、試料表面の凹凸が小さくなっている^{17,18)}。さらに表面の凹凸を観察するためにAFMでの測定を行った。AFMによる、試料の表面粗さの三次元像を図5、各白金スパッタ膜厚の二乗平均根粗さを図6に示す。白金スパッタ時間を長くし、膜厚を増加させることで徐々に表面の凹凸が小さくなりフラットな面になっていることが確認できる。また、表面の粗さが小さくなっている傾向にあることが二乗平均平方根粗さRMSを図6で確認することができる。

スパッタリング装置で作製した5～225 nmの白金膜厚における試料の透過率を測定し、全体の透過率、可視光の透過率として波長が340～800 nm、赤外光の透過率として波長が800～1300 nmでの平均透過率を求めた。図7、8に作製した白金の各膜厚試料の透過率、平均透過率を表す。

白金膜厚が増加するにしたがって透過率が減少する傾向を示している。白金膜厚が5～75 nmまでの試料は約20%ずつ透過率が減少している。図3のサンプル写真から膜厚が増加するとsampleの文字が見えなくなり透過率が悪くなっているのが明らかである。太陽電池に重要な赤外光領域の平均透過率は全体・可視光領域の平均透過率よりも高

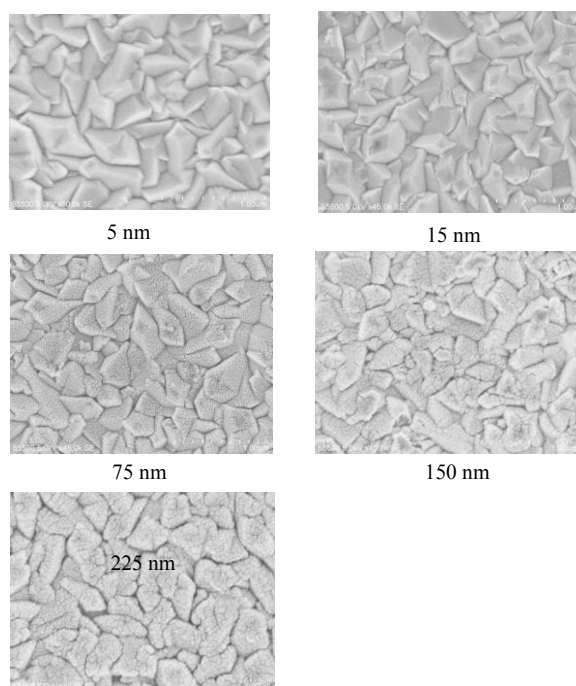


図 4 白金スパッタ時間による Pt 膜の表面 SEM 写真

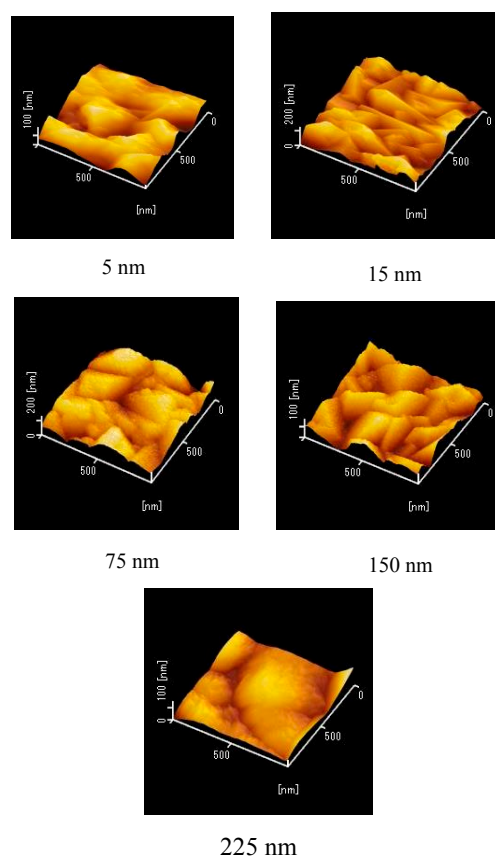


図 5 白金スパッタ時間による Pt 膜の原子間力顕微鏡図

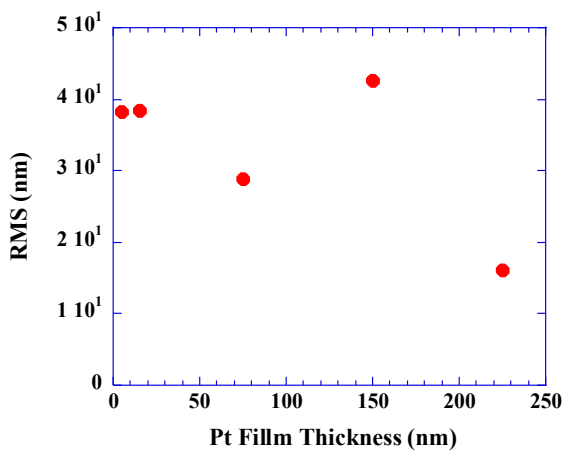


図6 二乗平均根粗さのPt膜厚変化

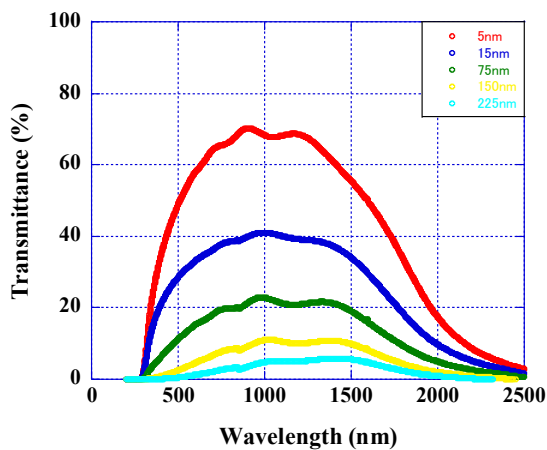


図7 透過率のPt膜厚変化

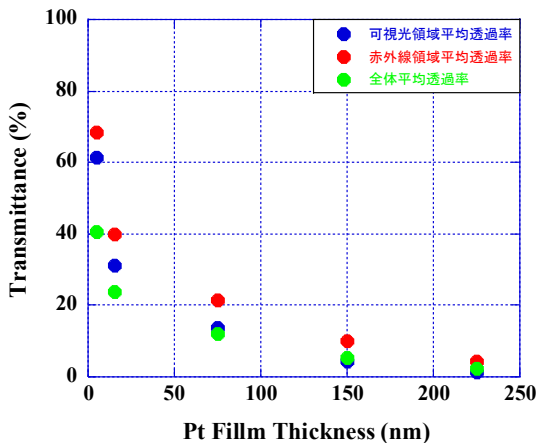


図8 平均透過率のPt膜厚変化

くなっている。

さらに、膜厚を大きくしても75 nmまではFTO基板のシート抵抗とあまり変わらず変化は見られなかった。白金膜厚が150 nm, 225 nmはシート抵抗が減少したがわずかなものであるため太陽電池の効率には影響しないものと考えられる。膜厚が増加するにしたがってシート抵抗は徐々に低下してくるが太陽電池の効率をあげるためにはシート抵抗を大幅に小さくする必要がある。表面積が大きい試料が性能が良いため、いかに表面積を大きくし多くの短絡電流を流すかということ、また対極と電解液との相性を考えることで還元反応の速度が加速させ性能の良い色素増感太陽電池を作製することが重要である¹⁸⁻¹⁹⁾。

このような白金の膜厚が5~225 nmの試料を対極として作製した色素増感太陽電池の開放端電圧、短絡電流、フィルファクター、変換効率を求めた。図10に膜厚が5 nm, 15 nm, 75 nm, 150 nm, 225 nmの白金対極を用いた色素増感太陽電池の電流-電圧特性を示す。図11には、各膜厚の対極を用いた色素増感太陽電池の開放端電圧を示す。白金の膜厚が変化しても開放端電圧はほぼ変化していない。これは、2.7項で記述したように、開放端電圧は電解液と酸化チタンのバンドギャップに依存しており今回の実験では全て同じ電解液と酸化チタンの材料を使用したからである。また、本研究での開放端電圧は約0.6 Vを得ることができた。荒川らは、同じ電解液を使用しており、開放端電圧は約0.7 Vが報告されている²⁰⁾。開放端電圧が低い理由として、2.6項の図を参考に電荷輸送のレドックスから酸化チタンへのI³⁻の拡散と対極でのI³⁻の還元反応であると考えられる²¹⁾。図12-14に各膜厚における白金電極の短絡電流、フィルファクター、変換効率を示す。短絡電流は減少傾向にあり、フィルファクターは増加していく傾向にあるが変換効率は同じような傾向が見られない。本実験で最も性能が良かった試料は白金の膜厚が5 nmの試料を対極として作成した色素増感太陽電池であり、フィルファクターは0.64、変換効率が3.2%である。

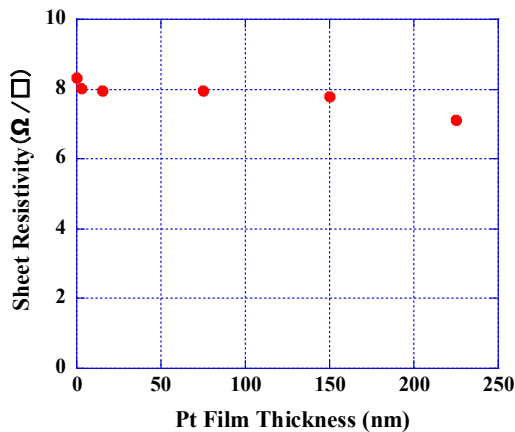


図9 シート抵抗のPt膜厚変化

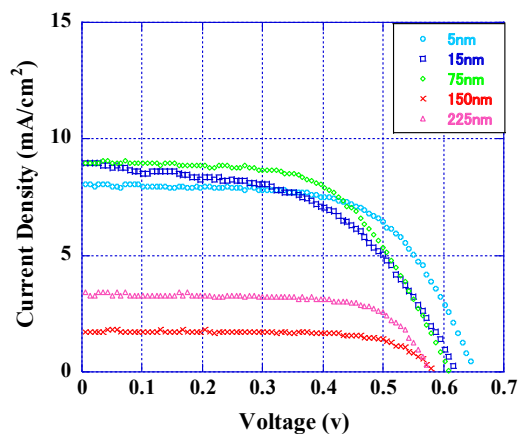


図 10 色素増感太陽電池の電流-電圧特性の Pt 膜厚変化

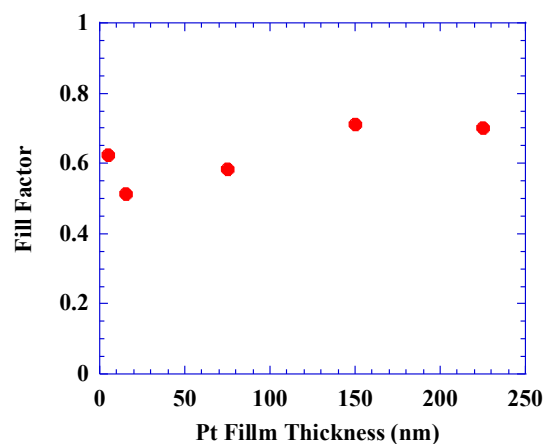


図 13 色素増感太陽電池のフィルファクターの Pt 膜厚変化

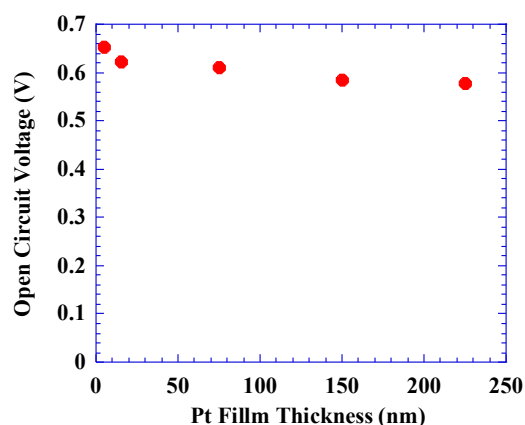


図 11 色素増感太陽電池の開放端電圧の Pt 膜厚変化

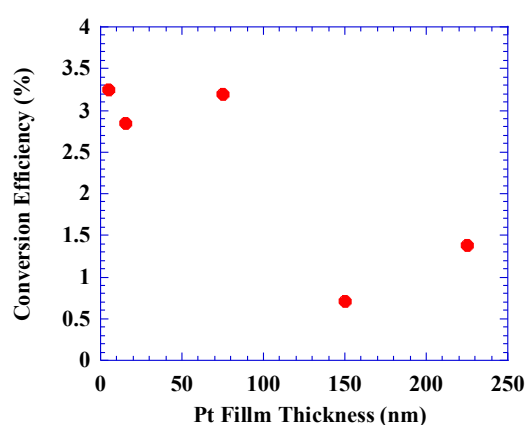


図 14 色素増感太陽電池の変換効率の Pt 膜厚変化

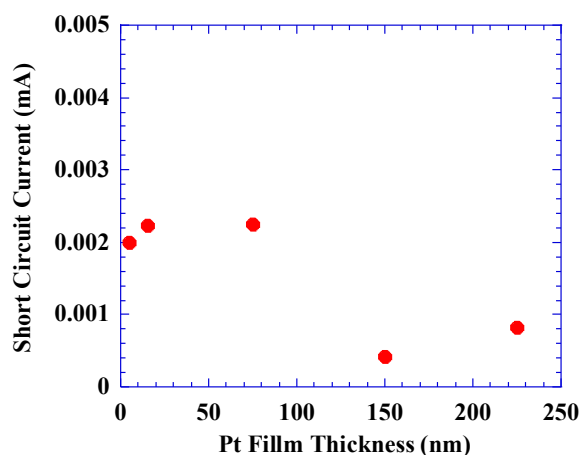


図 12 色素増感太陽電池の短絡電流の Pt 膜厚変化

4. 結論

スパッタ法により FTO 基板上に白金膜を作製し、それを対極に用いた色素増感太陽電池を作製し評価を行った。走査型電子顕微鏡により、白金膜厚が 5 nm, 15 nm, 75 nm, 150 nm, 225 nm の試料表面を観察し、原子間力電子顕微鏡でさらに試料の凹凸、表面粗さを観察した。白金膜厚が増加するにしたがって表面積が減少し表面粗さも減少する傾向を示した。透過率測定では、作製した白金の各膜厚試料の透過率、平均透過率を観察した。白金膜はサンプル写真からもわかるように膜厚が増加するにしたがって透過率が減少する。太陽電池に重要な赤外光領域の平均透過率は全体・可視光領域の平均透過率よりも高くなる傾向を示した。電流-電圧特性測定では、白金膜厚が 5 nm, 15 nm, 75 nm, 150 nm, 225 nm の試料を対極として色素増感太陽電池を作製し、その開放端電圧、短絡電流、フィルファクター、

変換効率を求めた。白金の膜厚が増加するにしたがって、フィルファクターは増加傾向にあるが短絡電流と変換効率は減少傾向にある。本実験で最も性能の良い試料は、白金の膜厚が 5 nm の試料を対極として作成した色素増感太陽電池であり、フィルファクターは 0.64、変換効率が 3.2% である。

引用文献

- 1) 酒井節雄：講座現代エネルギー・環境論 電力新報社 (1997) p. 8
- 2) 吉田隆：21 世紀版 薄膜作製応用ハンドブック エヌ・ティー・エス (2003) p. 1136
- 3) 佐藤政次：透明導電膜の技術 オーム社 (1999) p. 31
- 4) 豊崎禎久：最新太陽電池技術の徹底検証・今後の展開 情報機構(2008) pp. 11-19
- 5) NREL：Best Research-Cell Efficiencies
- 6) 柳田祥三：実用化に向けた色素増感太陽電池 エヌ・ティー・エス(2003) p. 29, p. 66
- 7) 早瀬修二：色素増感太陽電池の最新技術Ⅱ シーエムシー出版(2013) pp. 113-122
- 8) 昆野昭則,GR.アソカクマラ：色素増感太陽電池の最新技術Ⅱ シーエムシー出版(2013) pp.134-140
- 9) 荒川裕則：色素増感太陽電池 シーエムシー出版(2007) pp. 103-127
- 10) 南条正男：走査電子顕微鏡の基礎と応用 日本電子顕微鏡学会 (1983) pp. 2-7
- 11) 峠登 監修 権田俊一：21 世紀版薄膜作製応用ハンドブック (2003) pp. 459-467
- 12) 浜川圭弘, 桑野幸徳：太陽エネルギー工学 培風館 (1994) pp. 47-49
- 13) 浜川圭弘, 桑野幸徳：太陽エネルギー工学 培風館 (1994) p. 36
- 14) 桑野幸徳, 中野昭一, 岸靖雄, 大西三千年：太陽電池とその応用 パワー社 (1994) p. 47
- 15) 桑野幸徳, 中野昭一, 岸靖雄, 大西三千年：太陽電池とその応用 パワー社 (1994) pp. 9-11
- 16) 荒川祐則, 応用物理,73 (2004) pp. 1519-1524
- 17) Xiaoming Fang, Tingli Ma, Guoqing Guan, Morito Akiyama, Tetsuya Kida, Eiichi Abe, "Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell" *Journal of Electroanalytical* 570 (2004) 257-263
- 18) 触媒学会：触媒と反応速度 講談社サイエンティフィク(1985) p. 33
- 19) 橘康宏：色素増感太陽電池 シーエムシー出版(2007) p. 62
- 20) 荒川裕則：色素増感太陽電池の最新技術Ⅱ シーエムシー出版(2013) pp. 65-66
- 21) 荒川裕則：色素増感太陽電池 シーエムシー出版 (2007) p. 77