〈一般研究課題〉	酸化物半導体ナノロッドアレイを用い	た		
	真に低環境負荷の太陽電池の実現			
助成研究者	中部大学 山田 直臣			



酸化物半導体ナノロッドアレイを用いた 真に低環境負荷の太陽電池の実現 山田 直臣 (中部大学)

Environmental Load-Reducing Solar Cells Fabricated Using Oxide Nanorod Array

Naoomi Yamada (Chubu University)

Abstract :

We report on dye-sensitized solar cells fabricated using oxide (anatase TiO₂ and ZnO) nanorod (NR) arrays as a working electrode. The oxide NR arrays were grown via soft chemical processes including hydrothermal synthesis. Anatase TiO₂-NR arrays were successfully grown on SnO₂:F based transparent electrodes. An optimized TiO₂-NR-based DSSC exhibit a conversion-efficiency (η) of 3.5%. This value is one of the highest among literature values. On the other hand, DSSC using ZnO-NR exhibited a poor η value of 0.19%. This is probably due to partial dissolution of ZnO-NR surface during the dye-sensitization. Developments in fabrication process of DSSC using ZnO-NR is required to achieve high conversion efficiency.

1. はじめに

現在,低環境負荷のエネルギー源として太陽電池が注目されており,高効率化に関する開発が盛 んである。しかし,現在主流の半導体p-n接合からなる太陽電池の製造プロセスは,人体に有害な 原料を用いるうえに,製造工程に大量のエネルギーを投入するために,真に環境負荷が低いとは言 い難い。そのため,製造工程のエネルギー投入量が少なく真に環境負荷の小さい太陽電池の開発が 進められている。その一つとして,色素増感型太陽電池(DSSC)が挙げられる¹⁾。DSSCは製造工 程のエネルギー投入量が小さいことに加え,その理論限界効率は33%²と高く,シリコン系太陽電 池の理論効率(29%)と同等かそれ以上である。

従来のDSSCでは、透明電極上にアナターゼ型二酸化チタン(TiO₂)や酸化亜鉛(ZnO)のナノ粒子 (NP)を塗布した後に焼成し、それを作用極とする。この構成では、NPは透明電極上に「乗ってい る」だけである。そのため、NP/透明電極界面で電子の輸送が阻害され変換効率の向上が妨げられ る。また、NPの集合体では、NP間の界面が極めて多くなるので、この界面でも電荷輸送が妨げら れ、変換効率の低下をもたらす恐れがある。

そこで我々は、透明電極上にTiO₂やZnOのナノロッド(NR)を成長させてこれをDSSCの作用電 極に用いることを試みることにした。この方法であれば、酸化物半導体のNRを透明電極上に直接 成長させるので、NRと透明電極の間で良好な接触が得られることが期待できる。さらに、NRは単 結晶であることが多いので、NR内部での高速かつスムーズな電荷輸送が期待できる。酸化物半導 体NRは様々な方法で作製することができるが、我々は、低環境負荷のソフト化学プロセスを用い ることにした。

2. 試料作製および実験方法

2.1 酸化物半導体NRの成長

我々は、酸化物半導体としてアナターゼ型TiO₂とZnOを選択し、これらのNRの成長に取り組んだ。アナターゼ型TiO₂は、DSSCの作用電極半導体層の標準的な材料で、高い変換効率が得られている。ZnOはアナターゼ型TiO₂よりも電子の移動度が大きい。したがって、TiO₂を用いた場合よりも高い変換効率が期待されており、DSSCへの応用が検討されている。

2.1.1 TiO₂-NRの成長

酸化スズ系透明電極上に, アナターゼ型TiO₂-NRを二段階のステップによって成長させた³⁾。第 一のステップでは, テフロン内筒型オートクレーブ内で透明電極上にTiCl₄を凝集させた後に加水 分解し, 非晶質前駆体をコーティングした。第二ステップとして, この非晶質前駆体を450℃で1 時間, 大気中で熱処理をした。

2.1.2 ZnO-NRの成長

ZnO-NRは、水熱合成法によってZnO:Al(AZO)透明電極上へ成長させた⁴⁾。0.1 mol/LのZn(NO₃)₂水溶液と1 mol/LのNaOH水溶液を体積比2:3の割合で混合した溶液を出発原料にした。出発原料に透明電極を入れ、反応温度50℃を18時間保持した。

2.2 DSSCの作製

成長させたTiO₂-NRあるいはZnO-NRをルテニウム錯体色素溶液(濃度は3×10⁻⁴ mol/L)に室温 下,24時間浸漬して色素を吸着させた。色素にはN719色素を用い,溶媒にはアセトニトリルと 4-t-ブチルアルコールを体積比1:1で混合した混合溶媒を用いた。

色素を吸着させた作用極とPtスパッタ膜がコーティングされたガラス(対極)を向い合わせ、スペーサを挟んで貼りあわせた。その後、作用極と対極の間に電解液を注入しDSSCを作製した。なお、電解液の調整はヨウ素2.54 g、ヨウ化リチウム2.67 g、4-t-ブチルピリジン13.5g、2-アミノ -4-メチルピリミジン2.18 gを、3-メトキシプロピオニトリル200ml に溶解させた。

3. 結果ならびに考察

3.1 TiO2-NRの構造

図1は、加水分解温度50℃で酸化スズ系透明電極上に作製したTiO₂-NRの走査型電子顕微鏡 (SEM)写真である。この図からとわかる通り、径が数十nm、長さ2~3 µmのNRが基板全面に均一 に成長していることが確認できる。X線回折(XRD)測定により、このNRは単相のアナターゼ型で あることがわかった(図2)。ルチル型TiO₂やマグネリ相Ti_nO_{2n-1}等の不純物相は含まれていなかっ た。



図1 加水分解温度50℃で作製したTiO2-NRのSEM像

TiO₂-NRを透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察すると、各々のNRは、直径10nm程度の結晶粒が 密に詰まった構造をしていた(図3)。一般にTiO₂-NRは単結晶であることが多いが^{3,5}、本研究の アナターゼ型TiO₂-NRは多結晶体であった。これは、図2のXRDパターンからも確認できる。

種々の加水分解温度(50, 80, 100℃)でTiO₂-NRの作製を行ったところ,加水分解時の温度が高 くなるにつれてNRの径が太くなっていくことがわかった。すなわち,加水分解温度が高くなると TiO₂層の表面積が小さくなってしまう。したがって,加水分解温度50℃で作製したTiO₂-NRを用 いて,DSSCを作製することにした。



XRDパターン(*はSnO2:Fからのピーク)



図3 加水分解温度50℃で作製したTiO₂-NRの TEM像

3.2 TiO₂-NRを用いたDSSC

太陽電池の特性は、ソーラーシミュレーターによりAM1.5の疑似太陽光(100 mW/cm²)を照射し ながら、電流-電圧(*J-V*)測定を行い評価した。

図4は、本研究で作製したTiO₂-NRを用いたDSSCの*J-V*特性である。この図から、本研究で作製 したTiO₂-NRを用いたDSSCは太陽電池として動作することが確認できた。その変換効率は η =3.53%であった(開放電圧*V_{oc}* = 0.73 V, 短絡電流密度*J_{sc}* = 9.25 mA/cm², 曲線因子*FF* = 0.53)。こ こで得られた η は、これまでTiO₂-NRを用いたDSSCで報告されてきた変換効率の中で、もっとも 高い値に属する(表1)。



しかしながら、TiO₂ナノ粒子を用いたDSSCでは、しばしば η > 10%が報告される。本研究で 作製したDSSCの変換効率はそれに比べて非常に小さい。それは、TiO₂-NRで作製したDSSCのJ_{se} が小さいことに起因する。J_{se}が小さくなるのは、TiO₂-NRの表面積がナノ粒子層と比べて小さいた めである。すなわち、表面積が小さいために色素吸着量が少なくなり、その結果、TiO₂へ注入さ れる電子の量が低くなるためである。TiO₂-NRの表面積を大きくする方法を開発することが今後の 課題であると考えられる。

表1	TiO ₂	-NR用い	いたDSS	Cの特性	比較
----	------------------	-------	-------	------	----

	本研究	参考文献 3)	参考文献 5)
変換効率(%)	3.53	2.1	3.0
開放電圧 (V)	0.73	0.67	0.71
短絡電流密度(mA/cm ²)	9.25	5.05	6.05
曲線因子	0.53	0.6	0.7

3.3 ZnO-NRの構造

図5は、反応温度50℃、反応時間18時間で作製したZnO-NRのSEM像である。図を見ると、基 板上に、径が数十nmで長さが7~8µmのナノロッドが密に成長していることがわかる。図6は、 ZnO-NR成長前(AZO基板)と成長後のXRDパターンである。成長前のピークは0001配向したAZO (ZnO:Al)からのものである。成長後のパターンをみると、ZnOの0002ピークのみが約100倍大き くなっている。そのほかの面からの回折ピークは見られなかった。すなわち、ZnO-NRは、AZO 透明電極に対してエピタキシャル成長しているということができる。約50℃という低い成長温度 で、高品質な結晶性を有するZnO-NRを成長させることができた。



図5 AZO透明電極上に成長させたZnO-NRのSEM像



図6 AZO透明電極(左)とその上にZnO-NRを成長させた試料(右)のXRDパターン

3.4 ZnO-NRを用いたDSSC

上記3.3で質の良いZnO-NRを成長させることができたので、これを用いてDSSCを作製した。 DSSCの作製は、TiO₂-NRを用いた時と全く同じ手法を用いた。太陽電池の特性は、ソーラーシ ミュレーターによりAM1.5の疑似太陽光(100 mW/cm²)を照射しながら、*J*-V測定を行い評価した。

図7は、本研究で作製したZnO-NRを用いたDSSCの*J*–*V*特性である。この図から、本研究で作 製したZnO-NRを用いたDSSCは太陽電池として動作することが確認できた。その変換効率は η = 0.19%であった(*V*_{sc}=0.61 V, *J*_{sc}=1.02 mA/cm², *FF*=0.30)。ZnO-NRを用いたDSSCが太陽電池 として動作させることはできたが、得られた η は、TiO₂-NRをDSSC化した時(η =3.53%)と比べ て1桁以上小さい(表1を参照)。その原因は、短絡電流密度*J*_{sc}がTiO₂-NRを用いた時よりも1桁小 さいことにある。

ZnO-NRを用いた時に, J_{*}が小さくなってしまう原因について考察する。このカギになるのは N719色素の構造である。N719色素の分子は2つのカルボキシ基を有している。すなわち, 色素吸 着用溶液は酸性であることが推察される。よく知られるように、ZnOは弱酸でも容易に溶解する材料である。したがって、色素を吸着させるためにZnO-NRを色素溶液に浸漬させた時に、ZnO-NRの表面が溶解してしまい、色素の吸着がほとんどできなかったものと思われる。実際、色素吸着後の作用極の色は、TiO₂-NRを用いた時と比べ、非常に薄いことが目視で観察された。同様の現象は、ZnOナノ粒子を使用したDSSCについても報告されている⁶。ZnO-NRを用いたDSSCの課題としては、①カルボキシ基の少ない色素の選定、或いは、②ZnO-NRの表面コーティングが必要になってくるものと考えられる。



3. まとめと今後の展望

環境にやさしいソフト化学プロセスによってTiO₂-NRとZnO-NRアレイを作製し,DSSC化した。いずれの材料を用いても,作製したDSSCは太陽電池として動作した。

TiO₂-NRを用いた場合に得られた変換効率は、これまでに報告されている最も高い変換効率に匹 敵するかそれ以上であった。しかしながら、その変換効率は、TiO₂ナノ粒子を用いたDSSC(変換 効率 >10%)と比べると、まだまだ小さい。TiO₂-NRを用いたDSSCの変換効率をより一層向上さ せるためには、TiO₂-NRの表面積を大きくする作製プロセスの開発が課題となる。

ZnO-NRを用いた場合は、TiO₂-NRを用いた場合と比べ、1桁以上小さい変換効率(短絡電流密度)しか得ることができなかった。その理由は、色素を吸着させる際にZnO-NR表面が溶解しているためと考えられる。色素の検討とZnO-NRの表面処理によって変換効率を向上させることができるものと考えている。

以上の取組みにより、酸化物ナノロッドアレイを用いたDSSCの高効率化を図ることができれば、真に環境負荷の小さい太陽電池につながるものと期待している。

謝辞

本研究の成果は、中部大学大学院工学研究科応用化学専攻の山口孝弘君,山口裕生君との共同研 究によるものである。ここに記して謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) B. O' Regan and M. Gratzel, Nature 353, 737 (1991).
- 2) 荒川裕則: "色素増感太陽電池", シーエムシー出版, (2007), pp.30-32
- 3) Liu et al., Chem. Commun. 48, 8565 (2012).
- 4) Song et al., J. Phys. Chem. 111, 596 (2007).
- 5) Liu et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 3985 (2009).
- 6) Keis et al., Langmuir 16, 4688 (2000)..