

放射光を用いた色素増感太陽電池の光電子変換効率と吸収係数の測定

(法政大自然科学セ¹, 分子研², 総研大³) ○中島 弘一^{1,2}, 八木 創², Huang Chaoqun², Kafle Bhim Prasad³, Prodhan Md. Serajul Islam³, 片柳 英樹^{2,3}, 見附 孝一郎^{2,3}

【序】近年、地球環境問題への関心の高まりの中、太陽光発電への期待は高いものの、シリコン型太陽電池の普及は価格や材料供給に制約があつてなかなか進んでいない。一方、シリコン型とは異なる太陽電池の開発が多岐に進められているものの従来型に匹敵する高効率な電池は発明されるに至っていない。こういった状況の中で1991年にGrätzelらによってエネルギー変換効率10%を超える湿式太陽電池の開発がNatureで報告された[1]。この電池はナノポーラスなチタニアにルテニウム錯体色素を担持させ、光吸収した錯体色素からの励起電子のチタニアへの移行と、電解質液から錯体色素への電子の供給を組み合わせた構成となっている。この後、国内外の多くの研究者が研究をはじめ、いまでは10%を超える効率の報告はめずらしくない状況にまできたが、十分なメカニズムの解明には至っておらず、約33%と見積もられているこの色素増感太陽電池の理論効率を考えると、より一層の技術革新にはメカニズムの解明が不可欠であると考えられる。

我々はこの色素増感太陽電池の電子輸送を放射光を使って観察することを目標に、広く用いられているルテニウム色素や電解質液を使って太陽電池を試作し、手始めに放射光の照射による発生短絡電流と、光吸収断面積の測定を行い、光電子変換効率(IPCE: Incident photon-to-current efficiency)並びに量子収率(色素からチタニアへの電子注入効率)を得、その妥当性を評価した。

【実験】色素増感太陽電池の試作は、FTO導電ガラス(旭硝子)を所定の大きさに切り、スクリーン印刷用のチタニアナノペースト(触媒化成工業:PST-18NR)をスキージあるいはスクリーン印刷手法で塗布した後、450°Cで30分焼成した。これをエタノールに溶解した色素溶液(Solaronix: Ru535、Black dyeなど)に一昼夜含浸させ、白金ペースト(Solaronix: Pt-catalyst T/SP)を400°Cで焼成したガラス電極を対極として接着剤で張り合わせ、電解質液(Solaronix: PN-50, MPN-50, R-50, TG-50)を注入、密封して太陽電池とした。これら太陽電池はソーラーシミュレーター(Pecce11: PEC-L11)を用いてI-V曲線を測定し、変換効率等を求め、その性能を評価した。

試作した太陽電池の放射光による性能評価実験はUVSOR放射光施設のBL7Bのビームラインを使い、3m直入射分光器(G3: 300 lines/mm)を用いて300~1000nmの波長範囲の光照射を行った。放射光の光強度、並びに太陽電池の透過光強度はシリコンフォトダイオード(IRD: AXUV-100)で検出、太陽電池からの短絡電流とともに微小電流計を用いて測定した。

【結果と考察】図1に放射光を用いて得られた太陽電池の吸収スペクトル(a)と色素のみからの吸収スペクトル(b)を示す。色素による吸収スペクトルは色素を吸着させずに組み立てた(チタニアと電解質液のみからなる)電池による吸収強度を、色素を吸着させた太陽電池の吸収スペクトル(a)から差し引いて求めた。450nm以下に認められる両者の差はチタニアによる吸収である。これらの吸収スペクトルは紫外可視分光光度計(日立: U-3500)を用いて測定した結果(赤字のグラフ)と非常によく一致した。

一方、放射光の一次光を照射した場合、I-V曲線の測定は不可能だったが、短絡電流の測定($\sim 10^{-8}$ A)は行えた。これは放射光のパワー密度(光フラックス: 4×10^{11} (photons \cdot s $^{-1}$))、エネルギー換算:

約 $0.14 \mu\text{W}$ (530nm) がソーラーシミュレーターの値 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ と比較して非常に小さいためである。そこで、出力約 $600 \mu\text{W}$ の半導体レーザー (532nm) を ND フィルターを使って減衰させながら、試作した太陽電池に照射し、照射光のエネルギーと発生する短絡電流との関係を調べた。その結果、両者はきれいな直線関係を示した。この関係がすべての測定波長で成り立つならば、放射光の小さな照射エネルギーからでもその電池の性能指標となる光電子変換効率を求めうることが期待される。

実際に放射光の波長を掃引して測定された短絡電流と光フラックス曲線から求めた変換効率曲線を図 2 に示す。IPCE、量子収率は以下のように定義される。

$$\text{IPCE} = \text{外部回路を流れる電子数} / \text{色素に入射した光子数}$$

$$\text{量子収率} = \text{外部回路を流れる電子数} / \text{色素に吸収された光子数}$$

慣例的に IPCE を求める際、「色素に入射した光子数」は「太陽電池に照射された光子数」が用いられており、図 2 の (a) はこの定義に基づいて求めた。この曲線は作用スペクトル測定装置 (Pecell: PEC-S20DC) を用いて測定した結果 (b) とほぼ一致し、放射光の弱い光フラックスでも光電子変換効率を求めることが可能であることが確認された。厳密には入射光はガラス表面による反射や吸収を受けることから、色素前面のガラスを透過した後の光フラックスを「色素に入射した光子数」とすべきであろう。図 2 の (c) は使用した導電ガラス一枚を透過してきた光子数から求めた IPCE 曲線である。短波長側にいくにつれてガラスによる散乱等の効果が出ていることがわかる。一方、図 3 の量子収率曲線の算出に必要な「色素に吸収された光子数」は、図 1-(b) に示す吸着色素固有の吸収曲線から求めた。IPCE、量子収率曲線とも文献値 [2] と同様な結果となり、放射光で求めたこれらのデータはほぼ正確であると判断された。

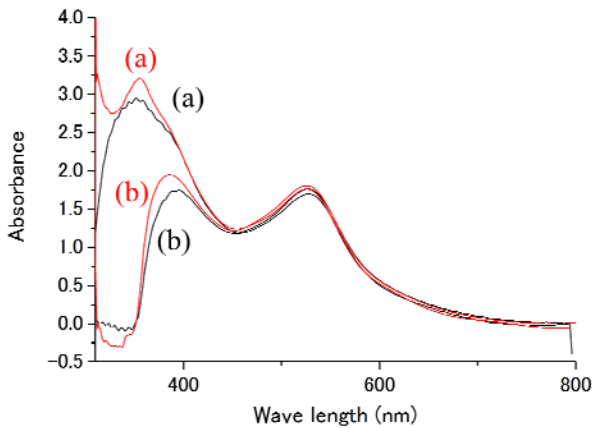


図 1 (a) 色素増感太陽電池 (Ru535, PN-50) による吸収スペクトルと (b) チタニアに担持した色素による吸収スペクトル (黒線は放射光照射下、赤線は汎用分光光度計による測定)

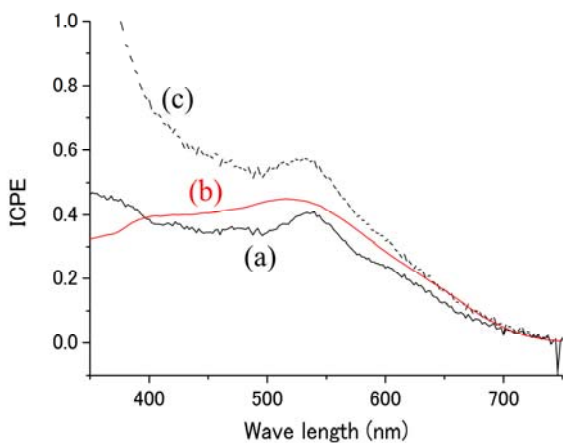


図 2 色素増感太陽電池 (Ru535, PN-50) の IPCE 曲線 (a) 照射光フラックスから入射光子数を算出、(b) 導電ガラス 1 枚を透過した光フラックスから入射光子数を算出。

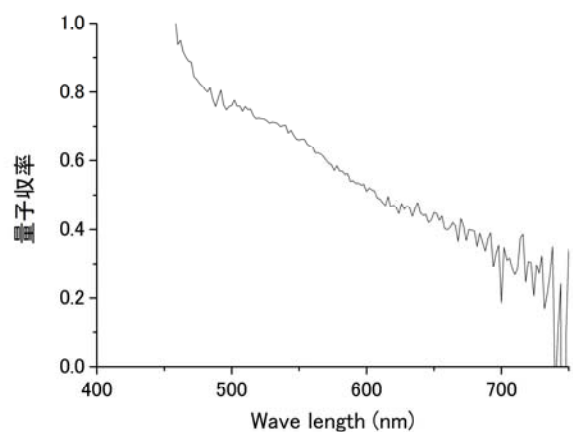


図 3 色素増感太陽電池 (Ru535, PN-50) の量子収率曲線

(参考文献) [1] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature (London), 353 (1991) 737.

[2] T. Stergiopoulos, S. Karakostas, P. Falaras, J. Photochem. Photobio. A, 163 (2004) 331.