

2P076

色素増感太陽電池の酸化チタン薄膜の階層化と電荷再結合防止処理

(城西大理) ○五味友希、鈴木彩音、高橋千晶、
立野 楊、藤谷拓夢、齊藤亜加音、見附孝一郎

Construction of hierarchical TiO₂ thin films and their surface passivation
preventing unwanted charge recombination reactions

(Josai Univ.) ○Tomoki Gomi, Ayane Suzuki, Chiaki Takahashi,
Yo Tatsuno, Takumu Fujia, Akane Saito, Koichiro Mitsuke

【序】地球温暖化の対策として二酸化炭素を発生しないクリーンエネルギーへの転換が注目を集めている。なかでも、太陽電池には、エネルギー源が枯渇しない、電気を使う現場で発電ができるなどのメリットがある。しかし、高純度シリコン製の太陽電池の生産には大規模な設備と多額の運転経費が必要である。そこで本研究では、低コストで製作できる色素増感太陽電池 DSSC に焦点を当て、アノード電極に含まれる酸化チタン TiO₂ 薄膜に関して、原料ペーストの調整と階層構造を工夫することで、エネルギー変換効率の向上を目指した。

【実験】市販のアナターゼ型 TiO₂ ナノ粒子、P90 (平均直径 $d \sim 15\text{nm}$) または P25 ($d \sim 25 - 30\text{nm}$) に、分散媒、分散剤、安定剤などを添加した。¹⁾ この混合物をペイントシェーカーで 5 時間振とうし、自転公転ミキサーを用いて攪拌と脱泡を行った後、ホットスターラー上で溶媒を蒸発させてペースト化した。この手順で、P90 と P25 の混合比、分散媒となる酸の種類、攪拌・脱泡時間などの条件を変えることで、26 種類のペーストを作製した^{2,3)}。

導電性ガラス FTO 上に、スキージ法を用いて、これらの TiO₂ ペーストを 1 層から 3 層塗布し、450°C の電気炉で焼成した。複数層の薄膜を作る際には、次の層を塗る前に 120°C で 10 分間の乾燥作業を追加した。完成した TiO₂ 多層薄膜の上に、さらに $d \sim 400\text{nm}$ の TiO₂ 粒子から成る光反射層 LRL を形成させた。以上の作業で作った 2 層から 4 層の構造の TiO₂ 薄膜に、溶液浸漬法で増感色素を吸着させ DSSC の陽極とした (Ru 錯体色素 N719 を使用)。一方、別の導電性ガラスに市販の白金ペーストを塗布・焼成したものを陰極とした。陽極と陰極をハイミランで接着し、その隙間にヨウ素系の酸化還元電解液 I^-/I_3^- を封じて電池とした。

陽極を塩化チタン水溶液 TiCl₄(aq) に浸漬し焼成することで、TiO₂ の伝導帯電子と I₃⁻ または色素カチオン正孔 S^{+(h)} との再結合、もしくは FTO の伝導帯電子と I₃⁻ または S^{+(h)} との再結合を防止した。この表面保護の操作手順は、TiO₂ 薄膜作製に対して事前と事後の二回に分かれており、事前処理では 70°C の TiCl₄(aq) に 0.5 時間、事後処理では 5°C で 1 時間浸漬した。

【結果と考察】(1) 2層薄膜 [光電変換層+LRL]: 代表的なペーストの作製条件と性能の一部を表 1 にまとめた。平均電力変換効率 $\bar{\eta}$ とは、同一ペーストから作った複数の DSSC の電力変換効率 η を平均した値である。個々の電池で比べると、ペースト 7 から作った電池が示した $\eta = 6.5\%$ が最高値であった。一方、 $\bar{\eta}$ の最高値はペースト 7 の 5.99% であった。したがって、P90 を含むペーストの場合、攪拌脱泡処理が η の上昇をもたらす可能性がある。これに対して

P25のみ含むペーストでは、ペースト2の $\eta = 5.66\%$ が最大であることから、攪拌処理が η の低下を起こすことが示唆される。

(2) 3層薄膜 [下部光電変換層+上部光電変換層+LRL] : 表1のペーストを2層重ねた階層構造を作製した。P90を含むペーストの場合、下部層を塗布・焼成後に上部層を塗布・焼成すると、ひび割れや剥がれが生じ易くなる。³⁾ 今回、下部層の焼成を省略して、あとから2層まとめて焼成することで、比較的頑丈な多層薄膜ができることを新たに見出した。また、分散媒として酢酸の代わりに硝酸を加えることでも、ひび割れや剥がれを軽減することができた。³⁾ イオン液体BMIIを含む⁴⁾自作の電解液の場合は、 $\text{TiCl}_4(\text{aq})$ の処理回数を増やすに連れて η が増加した。下部層の作製にペースト7を、上部層の作製にペースト2を用い、2回の $\text{TiCl}_4(\text{aq})$ 処理をした場合に、 $\eta = 6.69\%$ の最高値が得られた。

(3) 4層薄膜 [3段の光電変換層+LRL] : ペースト1由来の下部層とペースト2由来の上部層の間に「重量比P90:P27=7:3の混合物」を含む中間層を挟んだ構造とした。3層まとめて焼成する方法を適用することで、LRLを含めて4層にしても割れや剥がれは見られなくなった。しかし、 η は3層薄膜のDSSCに比べてむしろ低下した。

表1. 自作ペーストの諸元の一部 (電解液 AN-50)

ペースト 番号	TiO ₂ 中の重量百分率		酸の種類 ^a	攪拌・脱泡処理時間		平均電力変換 効率 $\bar{\eta}$ / % ^b
	P90 / %	P25 / %		攪拌 / min	脱泡 / min	
1-I	100	0	A	0	0	4.73
2-J	0	100	A	0	0	5.66
3-C	30	70	A	0	0	4.90
4-R	100	0	N	0	0	4.69
5-X	0	100	DN	0	0	5.00
6-P	100	0	A	10	5	4.39
7-Q	100	0	A	10	15	5.99
8-L	100	0	A	0	25	4.72
9-T	0	100	A	10	5	3.20
10-U	0	100	A	10	15	3.81
11-M	0	100	A	0	25	5.51
12-V	30	70	A	10	5	5.42
13-W	100	0	DN	10	15	4.55
14-Z	0	100	DN	10	15	4.96

^aA : 氷酢酸、DN : 0.12M 硝酸、N : 濃硝酸。 ^b3個以上のDSSCの平均値。

- 1) 野村、佐藤、見附、日本化学会春季年会 2013年3月、講演番号 2PD-011.
- 2) 見附、齊藤、浅野、田中、秋田、日本化学会春季年会 2015年3月、講演番号 2A6-04.
- 3) 齊藤亜加音、卒業論文、城西大学理学部 2015年3月.
- 4) 3-butyl-1-methylimidazolium iodide