

酸化亜鉛ナノロッドによる色素増感太陽電池のインピーダンス解析

城西大院・理

○増岡優太, 渡井綾平, 見附孝一郎

Impedance analyses of dye-sensitized solar cells with ZnO nanorods

○Masuoka Yuta, Watai Ryohei, Mitsuke Koichiro

Graduate School of Science, Josai Univ.

【Abstract】

Zinc oxide ZnO has been assumed to provide one of the most suitable substitutes for the titanium dioxide TiO₂ used in fabrication of dye-sensitized solar cells (DSSCs), because porous ZnO semiconductor can be prepared by sintering under relatively low temperature. It has been accepted in general that the number density of the dye molecules adsorbed on the surface of ZnO nanorods would be comparable to that on the surface of TiO₂ nanoparticles. In this study chemical bath deposition (CBD) allowed us to synthesize nanorods of ZnO of ~100 nm in diameter or those of ZnO core-TiO₂ shell structure on transparent conductive glass. The DSSCs including the anodes covered with the nanorods were then fabricated and examined by electrochemical measurements. Our goal is an improvement in the energy conversion efficiency by optimizing materials and reagents.

【序】

色素増感太陽電池 DSSC 中の多孔質半導体素材として、低温焼成が可能な酸化亜鉛 ZnO は酸化チタン TiO₂ の有力な代替品である。特に ZnO ナノロッド表面では、TiO₂ ナノ粒子表面への吸着量に匹敵する色素吸着量が予測される。本研究では、直径が数百 nm の ZnO ナノロッド、または TiO₂ 被覆されたコアシェル型 ZnO ナノロッドを化学水浴成長法 (CBD 法) によって導電性ガラス基板上にエピタキシャル成長させた。これらの形態を走査型電子顕微鏡で観測した。さらにナノロッド薄膜を陽極とする DSSC を組立てて、電圧電流曲線、光電変換効率、交流インピーダンスなどの電気化学測定の結果に基づいて評価した。また、電池材料のパラメーターの最適化を行った。

【実験方法】

フッ素ドーパ酸化錫ガラス (FTO) の導電面に酢酸亜鉛のエタノール溶液を数滴垂らし、300°C で 1.5 時間焼成することで ZnO シード層を作製した。この基板を、硝酸亜鉛、ヘキサメチレンテトラミン (HMT)、ポリエチレンジアミン (PEI) の混合水溶液中に 95°C の条件で 16 時間保持し、化学水浴成長法 (CBD 法) で基板法線方向に結晶をエピタキシャル成長させた。その後、基板を純水で洗浄し、窒素雰囲気内で 450°C、1 時間焼成することで ZnO ナノロッドを得た。これを Ru 錯体色素 N719 のアセトニトリル/t-ブチルアルコール混合溶液に一晩浸漬させ、ハイミランで FTO 製の陰極に加熱融着させた。次に電解液を常圧滴下法で注入し、紫外線硬化樹脂で封止して DSSC を組立てた。陰極には白金触媒を、電解液には市販の I₃⁻/I⁻ 酸化還元対のアセトニトリル溶液を用いた。

TiO₂ 被覆のコアシェル型ナノロッドを成長させる場合は、上記の方法で作製した ZnO ナノロッドを塩化チタン TiCl₄ の水溶液に漬けて、冷蔵庫に約 1 時間静置したあと、450°C で 1 時間焼成した。これ以降の DSSC の組立手順は ZnO ナノロッドの場合と同じである[1]。DSSC の電気化学的特性の TiCl₄ 濃度に対する依存性を検討した。

【結果・考察】

ZnO ナノロッドの断面 SEM 像を図 1 に示した。平均直径 D が 125 nm、平均長さ L が 3.8 μm のナノロッドが FTO 基板の法線方向に成長している。図 2 は TiO₂ 被覆コアシェル型ナノロッドの断面 SEM 像である。これから、芯となるナノロッドの表面を TiO₂ ナノ粒子の凝集体が覆っていることが分かる。 L は 3.1 μm であり、図 1 と比べると減少している。これは、強酸性の TiCl₄ 水溶液によりロッド先端が溶けてしまったためであろう。

CBD 溶液中の硝酸亜鉛と HMT の濃度を変化させたときの電圧電流曲線への影響を表 1 に示した。両者の濃度を増加させると短絡電流密度 J_{sc} とエネルギー変換効率 η が増加し、濃度 40 mM でそれらは最大となった。これは、濃度とともに L が増えて、ロッドの表面積と色素の密度が増加したためと推測される。濃度を 50 mM まで上げると、CBD 溶液中に水酸化亜鉛粒子が析出して基板に堆積する様子が観測された。この付着物が、色素からナノロッドに注入された電子の輸送を妨げていると考えられる。

交流インピーダンスの結果より、TiO₂ 被覆コアシェル型ナノロッド構造を用いることで、注入された電子と I₃⁻ イオンとの再結合反応を抑制することができたと判断している。発表では電気化学測定の結果についても報告する予定である。

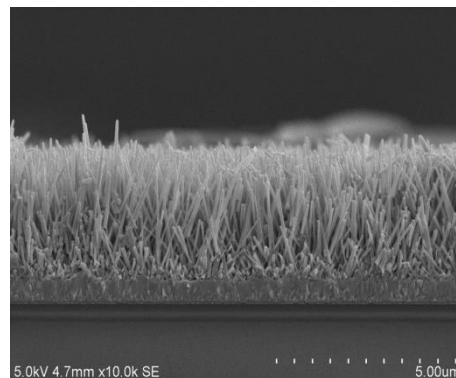


Fig. 1. Cross-sectional view of ZnO nanorods on an FTO substrate.

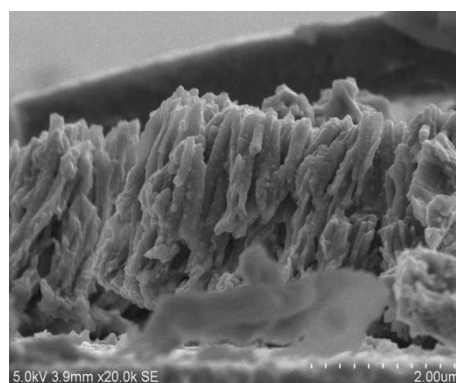


Fig. 2. Cross-sectional view of ZnO core-TiO₂ shell nanorods.

Table 1. Effect of the concentration of Zn(NO₃)₂·6H₂O and HMT on the J - V curves.

C / mM	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF	η / %
20	1.41	0.544	0.475	0.364
25	2.22	0.541	0.480	0.576
30	2.55	0.560	0.490	0.700
40	2.57	0.576	0.535	0.792
50	2.42	0.569	0.541	0.745

【参考文献】

[1] 美内優, 2012 年度卒業論文: 内藤智崇, 2015 年度修士論文; 増岡優太, 2016 年度卒業論文