

色素増感型太陽電池の高効率化に向けたTiO₂電極の 酸化物絶縁体被覆およびポルフィリン系色素の検討

群馬大学大学院工学研究科 峰 裕之・花屋 実

【序】 色素増感型太陽電池は比較的高い光電変換効率を得られるようになったこと、また、大面積化が容易であり製造コストが安いことから、次世代の太陽電池として広く注目を集め、開発研究が進められている。色素増感型太陽電池において、現在報告されている太陽光-電気エネルギー変換効率は10%程度であるが、理論限界は30%以上であることから、未だ大きな改善の余地が残されている。光電エネルギー変換効率を低下させる原因の一つとして、増感色素から酸化物半導体へ注入された電子が酸化状態の色素にもどる再結合反応や、電解質の還元反応等、電子の逆移動反応が考えられる。そこで本研究では、電子の逆移動反応の抑制を目的として、スパッタ法によりTiO₂電極表面を酸化物絶縁薄膜で被覆することを試み、光電変換効率に与える効果を検討した。また、高効率化に向けた増感色素からのアプローチとして、可視光領域に強い吸収を有し、増感色素としての可能性を有するテトラフェニルポルフィリンカルボン酸、および、電子供与性のトリメチルシリル基を導入した誘導体について、増感特性の検討を行った。

【実験】 透明導電性ガラス上にスピコート法を用いて、厚さ15 μmのTiO₂多孔質膜を形成し、これを焼結することでTiO₂電極とした。TiO₂電極の酸化物絶縁体による薄膜被覆は、電極表面へのAl₂O₃あるいはSiO₂のスパッタリングにより行った。酸化物絶縁体薄膜被覆電極については、増感色素としてN3色素を用いた。ポルフィリン系色素については、色素のトルエン/メタノール溶液中にTiO₂電極を浸漬し、電極表面に吸着させた。これら電極を用いた太陽電池セルの光電変換特性の評価は、照射光波長400-800 nmにおける短絡電流、および、量子収率に基づいて行った。

【結果と考察】 図1に、Al₂O₃被覆電極（被覆膜厚 $t=1$ nm）について、吸着したN3色素に基づく吸光度を示し、図2に照射光波長400-800 nmにおける短絡電流のAl₂O₃被覆膜厚(t)依存性を示す。Al₂O₃被覆膜厚が小さい領域($t \leq 1$ nm)では、全波長領域で短絡電流が増大し、 $t=1$ nmで

最大となり、さらに膜厚を増加すると短絡電流は減少した。色素の吸光度（図1）と短絡電流の結果（図2）から求めた、照射光波長 $\lambda=500$ nmにおける光電変換量子収

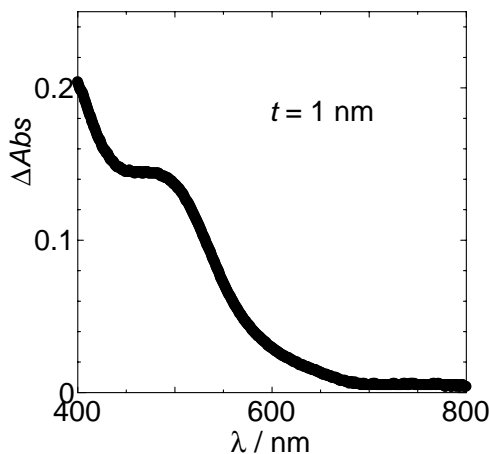


図1．電極に吸着した色素の吸光度．

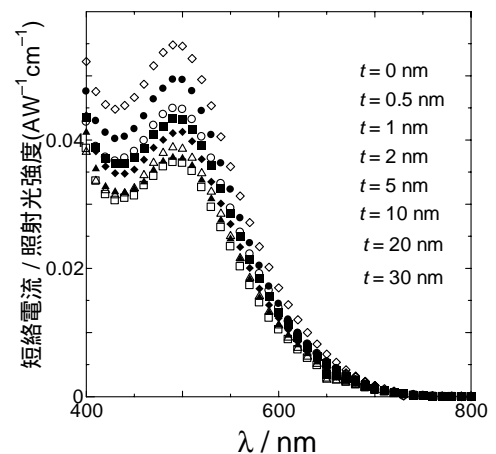


図2．短絡電流の照射光波長依存性．

率の Al_2O_3 被覆膜厚 (t) 依存性を図3に示す。 $t = 1 \text{ nm}$ において、量子収率は Al_2O_3 被覆がない場合に比べて、~25% 増大することが明らかとなった。

TiO_2 電極の SiO_2 被覆においても、光電変換効率の向上が見られた(図4)。そして、照射光波長 $\lambda = 500 \text{ nm}$ における光電変換の量子収率は、 SiO_2 膜厚 (t)が 0.5 nm において最大となり、 SiO_2 膜厚被覆がない場合に比べて ~15% 増大することが見出された。

ここで観測された TiO_2 電極の酸化物絶縁体薄膜被覆による光電変換効率の改善は、電子の逆移動反応が効果的に抑制された結果と考えられ、用いる酸化物絶縁体および被覆条件の調整により、さらなる改善が期待される。

図5に、本研究で用いたポルフィリン系色素の分子構造を示す。TPP-COOH, $(\text{TMS})_3\text{TPP-COOH}$ のいずれを用いた場合にも、疑似太陽光照射下での光電変換に増感効果が観測され、これら色素が増感色素として有効であることが確認された。また、図6にこれら色素を用いた太陽電池セルにおける量子収率の照射光波長依存性を示す。 $(\text{TMS})_3\text{TPP-COOH}$ を用いたセルにおいては、TPP-COOHを用いた場合に比べて、全波長領域で約2倍の量子収率が得られた。この結果は、TPP-COOHに電子供与性のトリメチルシリル基を導入したことによって、励起色素から TiO_2 への電子移動がより効率的に進行するためとして理解され、現在、分子軌道計算に基づいたより詳細な検討を進めている。

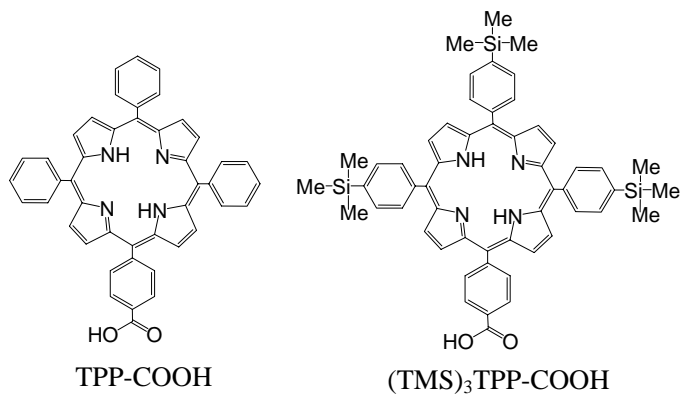


図5 . ポルフィリン系色素の分子構造 .

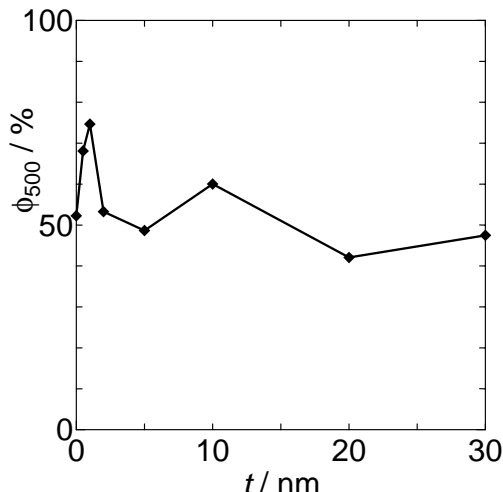


図3 . Al_2O_3 被覆電極を用いた太陽電池セルの $\lambda = 500 \text{ nm}$ における量子収率 .

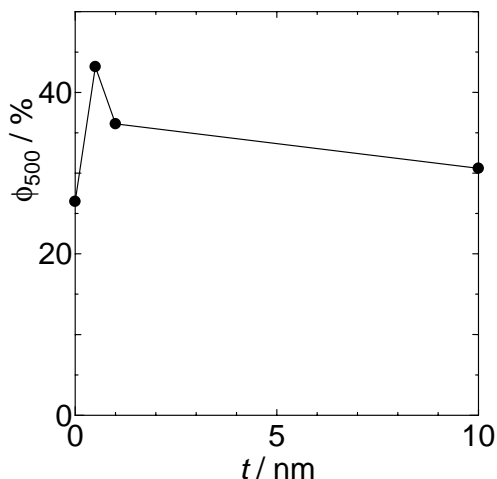


図4 . SiO_2 被覆電極を用いた太陽電池セルの $\lambda = 500 \text{ nm}$ における量子収率 .

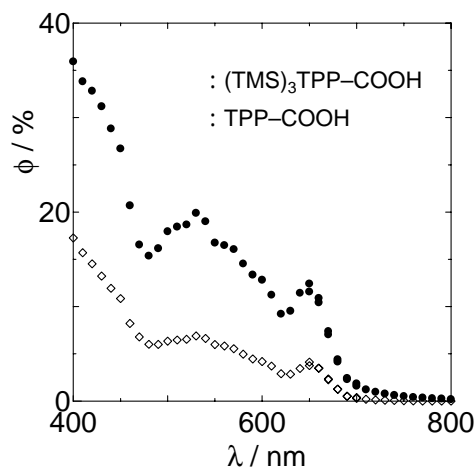


図6 . ポルフィリン系色素吸着電極を用いた太陽電池セルの量子収率 .