

# 酸化亜鉛を用いた色素増感太陽電池に関する基礎的研究

小坂 翔太\*・西野 智路

## Fundamental study of ZnO film for Dye-Sensitized Solar Cell

Shota KOSAKA\* and Tomomichi NISHINO

(平成20年11月28日受理)

In general, material for semiconducting electrode Dye-Sensitized Solar Cells is titanium oxide, but we made a study on zinc oxide. Band gap width of zinc oxide is as much as titanium oxide, its value is 3.2eV. In addition, conductance band level of zinc oxide is higher than titanium oxide. Accordingly, we must be able to achieve higher open voltage, and improvement in a photoelectric conversion efficiency.

Additionally, calcinations temperature and porosity in ZnO film were investigated. In the calcinations temperature, the appropriate calcinations temperature was 450°C. And we added polyethyleneglycol solution to zinc oxide paste to make a porous film. The improved short-circuit current was attributed to the increased adsorption of dyes on the ZnO film due to the removal of polyethylene glycol on the surface by the calcinations.

### 1. 緒言

現在、地球環境問題が深刻化する中で、枯渇が懸念されている有限な化石エネルギーに代わる新たなクリーンエネルギーが要求されている。その新たなエネルギーのひとつが、太陽光の光エネルギーを直接電力へ変換する太陽電池である。太陽電池はエネルギー源が無尽蔵な太陽光であるため、枯渇の心配がない。さらに発電時における環境負荷がゼロであり、地球温暖化の原因となる二酸化炭素も排出しないため、クリーンエネルギーとして注目されている。本研究では太陽電池の中でも次世代の太陽電池として注目されている色素増感太陽電池に焦点を置き、研究を行った。

色素増感太陽電池には大きく分けて3つの利点がある。その3つを以下に示す。

1つ目は、高い光電変換効率を得られる可能性があることである。現在主流のシリコン太陽電池における光電変換効率の理論限界は29%<sup>1)</sup>とされている。それに対して色素増感太陽電池の理論限界は33%<sup>1)</sup>であり、シリコン太陽電池と同等以上の光電変換効率が期待できる。しかし、実際に報告されている光電変換効率はシリコン太陽電池(単結晶)の24%<sup>1)</sup>

に対し、色素増感太陽電池が11%<sup>1)</sup>であるので、今後はより一層の高効率化が求められる。

2つ目は、製造プロセスが容易で、製造コストが安価なことである。色素増感太陽電池は真空装置等の大掛かりな装置を用いる必要がなく、比較的容易に作製する事が出来る。また、製造コストはシリコン太陽電池の5分の1程度<sup>1)</sup>とされている。従って、大量生産を行えばより一層の製造コストの低減が可能となる。

3つ目は環境負荷が少ないことである。環境適合性の良い酸化チタンや酸化亜鉛を用い、さらに有機色素の脱離も可能であることから、半導体電極はリサイクル可能である。

このような利点を兼ね備えていることから、世界中で色素増感太陽電池についての研究が行われている。現在、色素増感太陽電池の半導体電極材料として多くの研究で用いられているのは酸化チタンであるが、本研究では半導体電極材料として酸化亜鉛を用いることを検討した。

色素増感太陽電池の光電変換効率は主に開放電圧と短絡電流に依存しており、開放電圧は半導体電極材料のフェルミ準位と電解質溶液の酸化還元準位との差で決定される<sup>2)</sup>。つまり、半導体電極材料と電解質溶液の種類と組み合わせによって決定される。一方、短絡電流は半導体電極上の増感色素が吸収し

\* 秋田高専専攻科学生

た光のエネルギーを電子として注入できる量の大きさに依存している<sup>2)</sup>。一般に色素吸着量が増加することで向上する。

本研究で検討した酸化亜鉛のバンドギャップは3.2eVと、従来用いられているアナターゼ型の酸化チタンの3.2eVと同じで<sup>3)</sup>、伝導帯準位、価電子帯準位はそれぞれ近い。しかし、酸化亜鉛の伝導帯準位は酸化チタンよりも若干高く<sup>3)</sup>、そのため酸化亜鉛半導体電極を用いた色素増感太陽電池は、より高い開放電圧を得ることが期待できる。

本研究では、まず開放電圧の向上を目的として半導体電極材料に酸化亜鉛を用いた。さらに短絡電流値の向上を目的とし、半導体電極の作製において、焼成温度、多孔質化について検討し、そこで得られる結果をもとに色素増感太陽電池の最適な作製方法について考察した。

## 2. 実験操作

### 2.1 色素増感太陽電池の作成法

色素増感太陽電池は半導体電極（陰極）、対極（陽極）、そして電解質溶液の3つの要素から構成されている。本研究では、半導体電極、対極、電解質溶液を各々作製し、これら3つの構成要素を図1に示す様に組み合わせることで色素増感太陽電池を作製した。

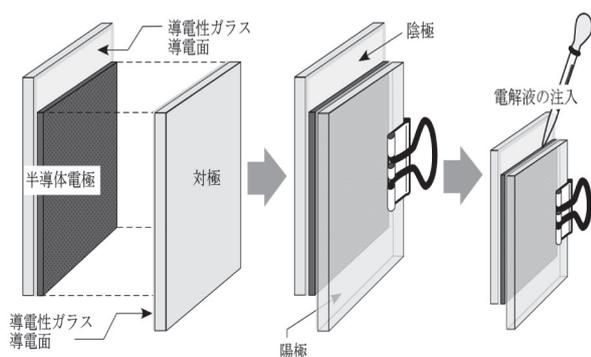


図1 色素増感太陽電池の作製

#### 2.1.1 半導体電極の作製法

半導体電極材料として、酸化亜鉛（和光純薬工業株式会社）1g、溶媒としてエタノール（ナカライテスク株式会社）4.0mlを秤量し、サンプル瓶中にてマグネチックスターラー（エムエス機器株式会社）を用い、24時間混合した。混合して得られた酸化亜鉛ペーストは、メンディングテープを導電面の両端0.3cmに貼り付けた透明ガラス導電膜上（AGC

ファブリテック株式会社）ヘスキージ法により製膜した。そして電気炉（LEISTER株式会社）を用い、450℃にて20分間焼成した。焼成した酸化亜鉛膜は発電面積が0.5cm×0.5cmとなるように削った。さらに、増感色素を1時間吸着させることで半導体電極とした。

#### 2.1.2 対極の作製法

ヘキサクロロ白金（IV）酸六水和物（ナカライテスク株式会社）0.3gをエタノール（ナカライテスク株式会社）100mlへ溶解させ、白金溶液を調製した。作製した白金溶液は透明ガラス導電膜上へ、スピコート法により製膜した。その後、電気炉により350℃で20分間焼成し対極とした。

#### 2.1.3 電解質溶液の調製法

電解質溶液はヨウ素（和光純薬工業株式会社）2.538g、ヨウ化リチウム（和光純薬工業株式会社）2.673g、4-t-ブチルピリジン（ナカライテスク株式会社）13.521g、2-アミノ-4-メチルピリミジン（東京化成工業株式会社）2.183gを、3-メトキシプロピオニトリル（和光純薬工業株式会社）200mlに溶解し、調製した。

#### 2.1.4 増感色素の調整法

ルテニウム錯体色素は、ルテニウム錯体（小島化学薬品株式会社）0.0356gを、アセトニトリル（ナカライテスク株式会社）50ml、4-t-ブチルアルコール（ナカライテスク株式会社）50mlの混合溶媒に溶解し、濃度が $3 \times 10^{-4}$ mol/lとなるよう調製した。

### 2.2 多孔質半導体電極の作製法

ポリエチレングリコール（ナカライテスク株式会社、重合度2,000）を用い、水に対して10wt%、20wt%、30wt%の割合となるように各々秤量し、各ポリエチレングリコール水溶液を調製した。そのポリエチレングリコール水溶液を、半導体電極の酸化亜鉛1g、溶媒のエタノール4.0mlに対し0.5ml加え、マグネチックスターラーを用いることで24時間混合した。混合後の操作は2.1.1と同様に行った。

### 2.3 色素吸着量の測定法

半導体電極の色素吸着量について、電極上の増感色素を0.1N-塩酸水溶液10mlにて酸抽出し、分光光度計（日本分光株式会社）による測定を行うことで濃度を求め、色素吸着量を算出した。

### 2.4 電流-電圧曲線測定法

電流-電圧特性（I-V特性）より色素増感太陽電池の光電変換効率を求めた。作製した色素増感太陽

電池に、光源として人工太陽照射灯（セリック株式会社，XC-100B）を照射した。直流電圧・電流源／モニタ（株式会社アドバンテスト，R6243）により、色素増感太陽電池を負荷とし、逆方向に順次電圧を掛けることでこの時の電流を測定し、電流-電圧特性を得た。

電流-電圧特性結果の模式図を図2に示す。

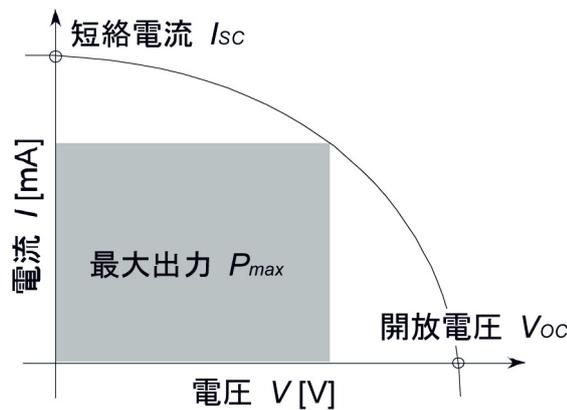


図2 測定データの模式図

開放電圧  $V_{oc}$  とは電流が 0 mA のときの電圧値であり、短絡電流  $I_{sc}$  とは電圧が 0 V のときの電流値である。また、太陽電池の出力は設定された電圧に対して発生する電流をかけた値（図2中における着色部分面積）で表され、最大出力  $P_{max}$  (mW) は最大面積をとりうる時の出力である。色素増感太陽電池の光電変換効率  $\eta$  (%) は、最大出力  $P_{max}$ 、太陽電池の発電面積  $S$  ( $cm^2$ )、そして人工太陽照明灯の照射強度  $Q$  ( $mW/cm^2$ ) を用いて次式で表される。

$$\eta = \frac{P_{max}}{S \times Q} \times 100 (\%)$$

なお、本研究において太陽電池の発電面積  $S$  は  $0.25cm^2$ 、人工太陽照明灯の照射強度  $Q$  は  $87.9mW/cm^2$  とした。

### 3. 実験結果ならびに考察

#### 3.1 酸化亜鉛ならびに酸化チタン半導体電極の電流-電圧特性比較

半導体電極材料として酸化亜鉛と酸化チタンを用いて作製した色素増感太陽電池の電流-電圧特性を測定した。得られた電流-電圧特性を図3に示す。なお、酸化チタンを用いた色素増感太陽電池の作製法は酸化亜鉛を用いた場合と同様に行い、いずれも

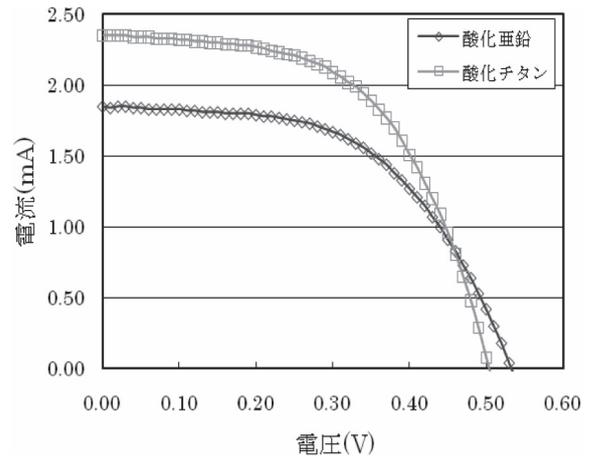


図3 酸化亜鉛半導体電極および酸化チタン半導体電極の電流-電圧曲線

増感色素はルテニウム錯体色素を用いた。

図3より、酸化亜鉛半導体電極を用いた場合、酸化チタン半導体電極よりも高い開放電圧値を示した。色素増感太陽電池の開放電圧値は、酸化物半導体のフェルミ準位と電解質溶液の酸化還元準位との差で決定される<sup>2)</sup>。酸化亜鉛は酸化チタンより伝導帯準位が高いために、高い開放電圧値を得ることが出来たと考えられる。

しかし、酸化亜鉛半導体電極を用いた場合の短絡電流値は、酸化チタン半導体電極に比べ低い値を示した。光電変換効率においては、酸化亜鉛半導体電極を用いたときは2.4%、酸化チタン半導体電極では3.0%であった。色素増感太陽電池の短絡電流値は色素が吸収した光のエネルギーを電子として注入できる量の大きさ、つまり半導体電極における増感色素の吸着量に依存する<sup>2)</sup>。そこで、次に酸化亜鉛半導体電極を用いた色素増感太陽電池の短絡電流の向上を試みた。

#### 3.2 焼成温度の検討

酸化亜鉛半導体電極の作製における最適な焼成温度を求めることを目的として、焼成温度を変化させ、色素増感太陽電池を作製した。焼成温度を400℃、450℃、500℃として作製した各々の色素増感太陽電池の電流-電圧特性を図4に示す。

図4より、焼成温度450℃において最も高い短絡電流値を示した。焼成温度450℃では、400℃のときより酸化亜鉛粒子同士がより密に焼結し、粒子間を通過する電子の移動がスムーズになったために短絡電流値は増加したと考えられる。

しかし、焼成温度500℃において短絡電流値は減少した。この原因としては、より高温での焼成によ

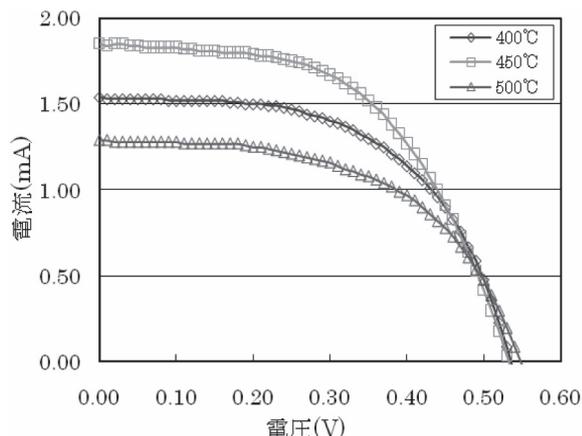


図4 各焼成温度における電流 - 電圧曲線

り、半導体電極表面である酸化亜鉛粒子の焼結が促進され、粒子表面積が減少することに伴う色素吸着量の減少が考えられる。また、本研究で基板として用いている透明ガラス導電膜が高温での焼成により、酸化が促進され、抵抗が増加したことも考えられる。以上2点について確認するため、色素吸着量ならびに透明ガラス導電膜の抵抗率測定を行った。各焼成温度における色素吸着量と抵抗率測定結果を図5に示す。

図5より、焼成温度が高くなるにつれて色素吸着量は減少し、透明ガラス導電膜の抵抗率は高くなる傾向を示した。特に焼成温度500℃において、色素吸着量が大きく減少し、抵抗率が大きく増加した。焼成温度500℃では、焼結が促進されることによるスムーズな電子の移動が期待できる反面、色素吸着量の減少と透明ガラス導電膜の抵抗率の増加が大きく影響してくるため、短絡電流値が減少したと考えられる。よって、色素増感太陽電池の作製において、半導体電極上の色素吸着量ならびに基板である透明

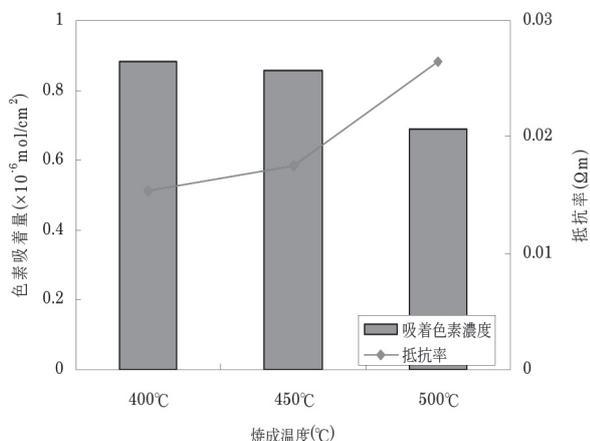


図5 各焼成温度における色素吸着量と抵抗率

ガラス導電膜の抵抗を考慮すると、最適焼成温度は450℃であるといえる。

### 3.3 多孔質化の検討

酸化亜鉛半導体電極を多孔質化することにより、色素吸着量を増加させることを目的として、酸化亜鉛ペーストにポリエチレングリコール水溶液を添加し、色素増感太陽電池を作製した。10wt%、20wt%、30wt%の各々のポリエチレングリコール水溶液を添加した酸化亜鉛半導体電極について比較、検討した。そのときの電流 - 電圧特性を図6に示す。また、焼成温度はいずれも450℃とした。

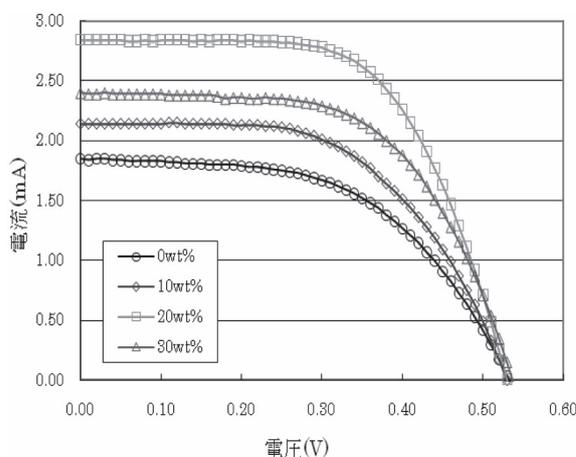


図6 各ポリエチレングリコール濃度における電流 - 電圧特性

図6より、ポリエチレングリコールを加えると、10wt%、20wt%、30wt%と全ての濃度で短絡電流値が増加することがわかる。特に、ポリエチレングリコール20wt%水溶液を加えたときに最も高い短絡電流値を示した。ポリエチレングリコール水溶液を加えることによって半導体電極に含まれるポリエチレングリコールが焼成中に蒸発し、多孔質化する。多孔質な半導体電極表面は増感色素をより吸着できるようになり、短絡電流値が増加したと考えられる。

ポリエチレングリコール水溶液の添加が色素吸着量に与える影響を確認するため、色素吸着量の測定を行った。色素吸着量の測定結果を図7に示す。

図7において、ポリエチレングリコール水溶液濃度が20wt%の時、最も高い色素吸着量を示した。色素吸着量は20wt%、30wt%、10wt%、0wt%の順で減少し、短絡電流値と同様の傾向を示した。

ポリエチレングリコール水溶液濃度が10wt%から20wt%へと濃度を増すことで色素吸着量が増加しているため、より多孔質化が促進されていると考えら

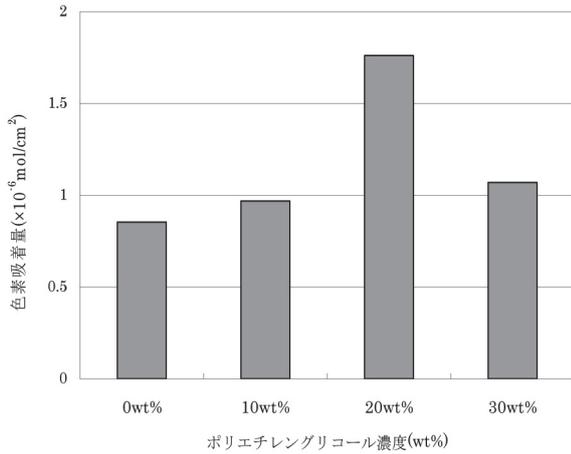


図7 各ポリエチレングリコール添加量における色素吸着量

れる。しかし、20wt%から30wt%に濃度を増していくと、色素吸着量は減少した。これは、ポリエチレングリコール濃度の増加に伴い、酸化亜鉛半導体電極でポリエチレングリコールの凝集が起こり、表面積ならびに色素吸着量が減少したためと考えられる。よって、半導体電極上の色素吸着量を考慮すると、添加するポリエチレングリコール水溶液の最適濃度は20wt%であるといえる。

20wt%ポリエチレングリコール水溶液を添加した酸化亜鉛半導体電極を焼成温度450℃で焼成して得られた色素増感太陽電池の光電変換効率は4.2%であった。

#### 4. 結論

本研究により導き出された実験結果から、以下の結論を得た。

色素増感太陽電池の開放電圧は、酸化亜鉛半導体電極を用いたときの方が酸化チタンを用いたときに

比べ、高い値を示すことが分かった。

高温で焼成すると、酸化亜鉛粒子の焼結が促進され、スムーズな電子の移動が期待できると考えられるが、その反面、半導体電極における粒子表面積の減少に伴う色素吸着量の減少、基板として用いている透明ガラス導電膜自体の抵抗が増加した。これらの事実を考慮すると本研究における、より高い短絡電流を得るための最適焼成温度は450℃であることが分かった。

ポリエチレングリコール水溶液を加えることにより、半導体電極が多孔質して増感色素をより吸着できるようになり、短絡電流値が増加した。しかし、ポリエチレングリコール水溶液濃度が高くなると、半導体電極で凝集が起こると考えられるため、半導体電極の表面積が減少し、短絡電流値は低下した。よって、半導体電極表面での凝集を考慮すると本研究における、最適なポリエチレングリコール水溶液の添加濃度は20wt%であることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 荒川裕則：“色素増感太陽電池”，シーエムシー出版，(2007)，pp.30-32
- 2) 色素増感太陽電池の概要，[http://www.jpo.go.jp/shiryou/s\\_sonota\\_hyoujungiutsu/solar\\_cell/06\\_gaiyou.pdf](http://www.jpo.go.jp/shiryou/s_sonota_hyoujungiutsu/solar_cell/06_gaiyou.pdf) (2003)
- 3) Anders Hagfeldt, Michael Gratzel ; “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems” , Chemical Reviews, VOL.95 No.1, p53, (1995)
- 4) 小柳嗣雄：“色素増感太陽電池の概要と構成材料について”，触媒化成技報, VOL.17, 3-14, (2000)
- 5) 石山洋祐, 西野智路：“色素増感太陽電池の電極作製”，平成19年度 秋田工業高等専門学校 専攻科特別研究論文集, p127-132, (2007)