

技 術 論 文

高速フレーム溶射法により成膜した TiO_2 多孔質膜を用いた
色素増感太陽電池の作製及び評価

Fabrication and Evaluation of DSSC using TiO_2 Nano Porous Film
Formed by High Velocity Oxy-Fuel Spraying Method



技術開発センター 基盤技術開発班	技術開発センター 基盤技術開発班	技術開発センター 基盤技術開発班	技術開発センター 事業化開発班	技術開発センター 基盤技術開発班	技術開発センター センター長
主任 博士(工学) 坂口 昇平	係長 野村 大志郎	主任 増住 大地	主任 博士(工学) 裴 銀榮	課長 藤田 和憲	博士(工学) 永吉 英昭
Shohei Sakaguchi	Daishiro Nomura	Daichi Masuzumi	Eunyoung Be	Kazunori Fujita	Hideaki Nagayoshi

要旨

色素増感太陽電池の製造において生産効率の向上は重要な課題の一つである。色素増感太陽電池の作用極は二酸化チタンペーストを塗布し焼成した後、色素を吸着させ作製する。二酸化チタンの塗布工程は数分程度で行われるが焼成工程には数時間を要する。本報では、高速フレーム溶射法を用いることで二酸化チタンの成膜時間を大幅に短縮する試みを行った。その結果、成膜時間を約 1/100 程度に短縮でき、性能においては従来の塗布法と比較し、開放電圧(Voc)は同程度の性能を示した。短絡電流(Jsc)は多少の差異はあるが溶射条件をコントロールすることで改善が見込める。

Synopsis:

The improvement of productivity is an important factor for the dye sensitized solar cell (DSSC). The working electrode is made of transparent conductive oxide (TCO) substrate and wide-gap TiO_2 semiconductor film on which dye molecules are adsorbed. And the working electrode is constructed according to coating, sintering, and adsorbing of a dye. Although the coating process is finished within a few minutes, the sintering process needs over one hour. In this report, we investigated the performance of working electrode made by high velocity oxygen fuel spraying method without the sintering process. As a result, coating time was decreased about 1/100, and the open-circuit voltage was shown the same performance to the conventional method. However, the short-circuit current was shown a slight decrease, it can be improved by controlling the thermal spray condition.

1. はじめに

地球のエネルギー資源のうち、石油可採埋蔵量は現在の消費量の 41 年分、天然ガスは 63 年分、ウランは 72 年分といわれ、いずれも有限である¹⁾。これらエネルギー資源の枯渇を防ぐ為にも 21 世紀はこれら化石燃料の消費比率を下げ、再生可能なエネ

ルギーの消費比率を上げる必要がある。太陽光はクリーンかつ永続的であり、再生可能なエネルギーとして最も注目を集めているエネルギー源であるため、太陽電池の開発が盛んに行われている。太陽電池は大きく分類するとシリコン系、化合物系、有機、色素系に分類される。そのなかで現在、太陽電池市場

ではシリコン系が主流である。シリコン系太陽電池をさらに分類すると、バルク系（結晶、微結晶系）、薄膜系に分類でき製造工程が異なる。バルク系シリコン太陽電池を作製するためにはシリコンを熔融させるために 1400°C 程度の高温加熱設備が必要である。また薄膜系太陽電池では、CVD 装置などの半導体製造設備が必要となる。そのため、製造装置の導入コストが高いという問題点がある。色素増感太陽電池は、シリコン半導体とは異なり、チタニアナノ粒子酸化物を光電変換のための半導体として用い、大気中で塗布プロセスにより作製できる。更に、製造工程にかかる加熱温度が 450°C と低く高額の加熱設備や真空装置が不要であり、次世代型の低コスト太陽電池として注目されている^{2,6)}。しかし、塗布と加熱の工程にかかる時間は、チタニア間のネッキング（結合）のため数時間必要となり、生産工程の中でも大きな比率を占める。

本研究では生産工程において大きく時間的ロスとなっている二酸化チタン多孔質膜の成膜工程を短時間で、生産性向上を図ることを目的に、高速フレーム溶射を用いた成膜を試みた。加えて、太陽電池特性においても従来の塗布法と性能比較を行い、その結果を評価した。

2. 色素増感太陽電池の構造及び発電機構

2.1 色素増感太陽電池の構造

グレッツェルらが開発した色素増感太陽電池の構成を Fig.1 に示す²⁾。

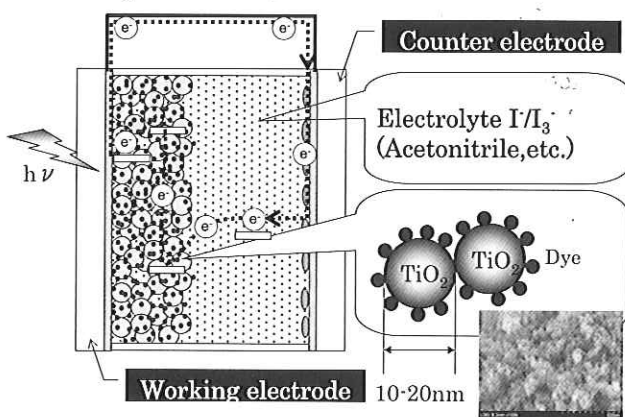


Fig.1 Structure of dye sensitized solar cell

色素増感太陽電池はワーキング電極、カウンター電極、電解液から構成される。ワーキング電極は透明導電膜上に二酸化チタン多孔質膜を積層し、色素

が単分子吸着（色素分子がチタニア界面に単一層で吸着）することで形成される。カウンター電極は導電性ガラス基板に白金(Pt)をスパッタしたものや、塩化白金酸(H_2PtCl_6)水溶液を塗布後、焼成還元したものが使用される。電解液は一般的にヨウ素（ヨウ素イオン）を有機溶剤（アセトニトリル、プロピレンカーボネート、メトキシプロピオニトリル等）に溶解したものが用いられる。色素増感太陽電池は上記のワーキング電極とカウンター電極の間に電解液を注入したサンドイッチ構造のセルである。

2.2 色素増感太陽電池の発電機構

Fig.2 に色素増感太陽電池の発電機構を示す。導電性ガラス基板を透過して入射した太陽光はチタニアに吸着している色素に吸収される。光を吸収した色素は基底状態(S_0)から励起状態(S^*)になり、電子が色素からチタニアに注入される。効率的に電子注入を起こすためには、ルテニウム色素の最低空準位(LUMO)はチタニアの伝導帯より負（電子エネルギー準位が高い）でなければならない。チタニアに注入された電子はチタニア内の電子トラップ（電子を捕獲する欠陥部）をホッピングしながら拡散し（アンバイポーラ拡散）、透明導電膜(Fluorine doped Tin Oxide、以下 FTO と記す)に到達する。電子拡散を考慮するとチタニアの膜厚は薄いほうが好ましいが、色素が太陽光を吸収するためには、ある程度の膜厚を確保する必要がある。FTO に到達した電子は外部回路を通り対極近傍にある I_3^- に電子を渡す。この際、触媒として白金薄膜がよく用いられる。電子を受け取った I_3^- は I^- となり電解液中をイオン拡散し、色素に電子を戻す。

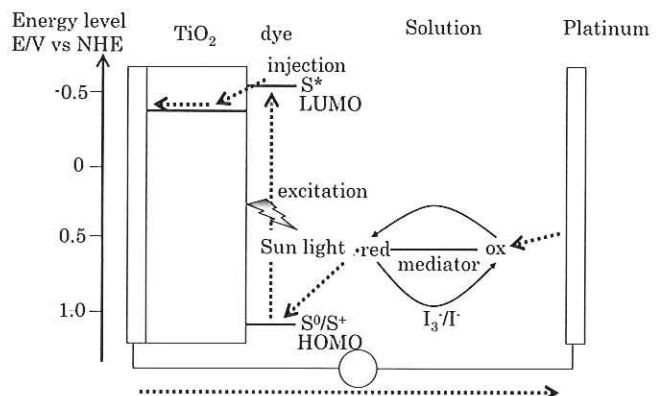


Fig.2 Working principle for dye sensitized solar cell

3. 目的達成へのアプローチ

色素増感太陽電池のワーキング電極の製造工程は透明導電膜付ガラス上に二酸化チタンを塗布し、焼成を数時間行った後、色素に一晩浸漬させることで作製する。以上のような二酸化チタン成膜基板の焼成および二酸化チタン多孔質膜への色素吸着工程には数時間を要し生産性向上のために時間短縮が望まれている。その中、色素の多孔質膜への吸着工程については加圧二酸化炭素中での吸着等で短時間での二酸化チタン膜への単分子吸着が報告されている⁷⁾。しかし、二酸化チタン膜の焼成はチタニア粒子間のネッキングに時間を要するため焼成時間の短縮は難しい。そこで、本報では高速フレイム溶射を用いることで二酸化チタン多孔質膜の成膜を試みた。Fig.3に本開発に用いた高速フレイム溶射法を示す。

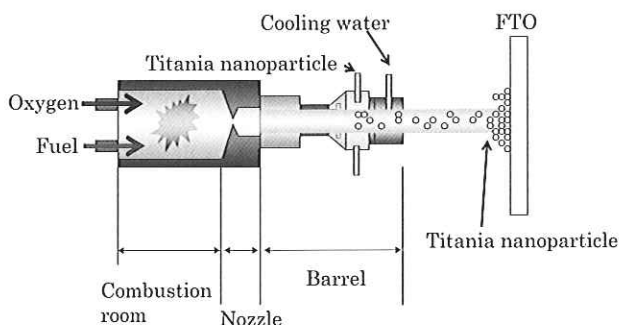


Fig.3 Schematic image of high velocity oxy-fuel spraying method

高速フレイム溶射は燃焼室において酸素と燃料が燃焼し、加熱されたガスが細いノズルで絞られ、さらにバレル（銃筒）を通過することで高速のジェット噴流となる。原料粉末（本報では二酸化チタン）はこの高速ガスに乗り、加熱されると同時に高速でガンから噴出され、基材に衝突することで皮膜が形成される。高速フレイム溶射により形成された膜は高温で燃焼された微粒子が基板に高速でたたきつけられるため、粒子が熔融し、緻密な膜を形成することが報告されている⁸⁾。しかし、色素増感太陽電池に用いる二酸化チタン薄膜は粒子界面に増感色素を吸着させるため、表面積の広いほうが性能面で有利である。また、二酸化チタン膜深部までイオン拡散を効率的に行う必要があり多孔質膜の作製が不可欠となっている。したがって、従来の高速フレイム溶射では緻密な膜を形成してしまうため色素吸着量の低下、または薄膜中のイオン拡散の阻害が起こりう

る。そのため、色素増感太陽電池に用いるには適さない。

そこで、本報では溶射の時の温度条件を低温にすることで熔融状態をコントロールし、多孔質膜を形成することを試みた。低温溶射技術は、2003年に「温度可変型の高速度溶射装置」として特許権⁹⁾を取得している。

4. 実験方法

高速フレイム溶射法を用いたセル作製プロセスをFig.4に示す。

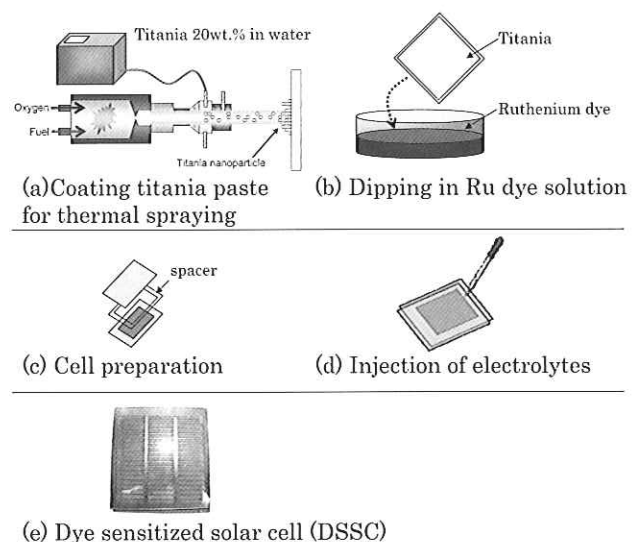


Fig.4 Schematic image showing fabrication process of dye sensitized solar cell made by high velocity oxy-fuel spraying method

二酸化チタンを純水に20wt%加えたものをスラリーとして用いた。スラリーを厚さ3mmの透明導電膜付ガラス基板（日本板硝子（株）/FTO:F dope SnO₂）に高速フレイム溶射を用い成膜を行い10μm程度の膜を形成した。その後、*t*-ブチルアルコールとアセトニトリル混合溶液（体積比1:1）に色素を3×10⁻⁴M溶解させた溶液に一晩浸漬させチタニア界面に色素を吸着させた。色素溶液から基板を取り出した後、基板を*t*-ブチルアルコールとアセトニトリル混合溶液（体積比1:1）で十分洗浄した。カウンター電極はハイレートスパッタリング装置（ULVAC社製SH-250-T04/MA03-8001）を用い白金（Pt）を基板の上に成膜した。作用極と対極間にスペーサーを挿入し100℃程度で熱圧着した。電解液は毛細管

現象によりスペーサーの隙間から注入した。電解液にはアセトニトリルにヨウ化リチウム(500mM)、*t*-ブチルピリジン(580mM)、ヨウ素(50mM)、イオン液体(600mM)を添加したものをを用いた。エポキシ樹脂により封止を行い、太陽電池を作製した。

上記のように高速フレイム溶射を用い成膜した二酸化チタン多孔質膜と従来の塗布により成膜した二酸化チタン多孔質膜の様子を走査型電子顕微鏡(SEM)を用い観察した。また、太陽電池の性能比較のため、電流電圧特性、色素吸着量、細孔分布、チタニア内電子拡散の測定を行った。太陽電池特性は、分光計器社製分光感度測定装置 KHP-1 型を用い測定し、100mW/cm²、AM1.5 の擬似太陽光照射下で太陽電池特性を評価した。セル面積は0.25cm²(0.5mm×0.5mm)とした。色素吸着量測定は二酸化チタン多孔質膜に吸着したルテニウム色素をアルカリ水溶液に浸漬させ色素を剥離させた。その後、紫外可視分光光度計(日本分光: V530)を用い、色素の吸光度測定により最大吸光波長を決定し、検量線から算出した。細孔分布測定は比表面積計(BET:Quantachrome Autosorb-1C/MS)を用いることで測定を行った。チタニア内の電子拡散は光強度変調光電流分光法(Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy、以下 IMPS と記す)を用いて測定した^{10,11)}。IMPS の測定方法は、色素増感太陽電池に照射する光量を時間変調する事により、出力される電流の位相差から電子拡散係数を求める方法である。複素平面で、半円が得られ、位相差が最大となる点の周波数を式(1)に代入することにより、拡散係数(D)を算出できる。照射光源には635nmのレーザーダイオードを用いた。

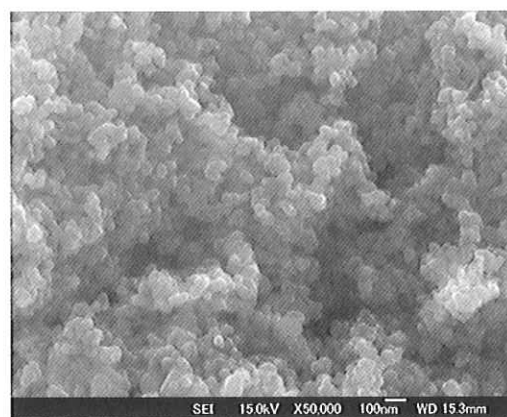
$$D = 2\pi f_{\min(IMPS)} \cdot d^2 \quad (1)$$

$f_{\min(IMPS)}$:位相差が最大となる点の周波数、 d :膜厚

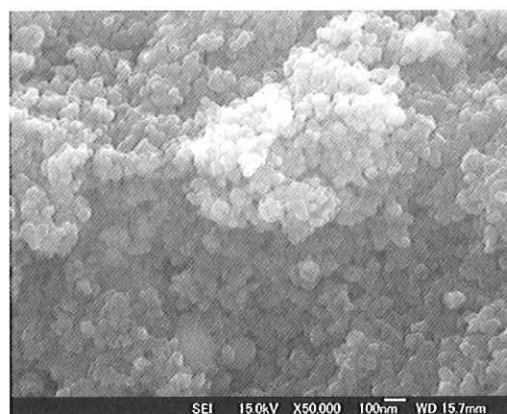
5. 従来法(塗布法)と高速フレイム溶射法の比較結果及び考察

本研究では高速フレイム溶射法を用いて二酸化チタン多孔質膜を成膜する事で塗布法では3時間程度を要して成膜していたところ、2分程度で成膜できることを確認した。

Fig.5 に従来の塗布成膜を用い成膜した膜(Fig.5(a))と高速フレイム溶射成膜を用い成膜した二酸化チタン膜(Fig.5(b))のSEM画像を示す。



(a) Conventional coatings



(b) Developed coatings

Fig.5 SEM images of (a) conventional coatings and (b) developed coatings

高速フレイム溶射を用いた成膜は一般的に緻密な膜を形成する。しかし、溶射温度条件をコントロールすることで、従来の塗布後に焼成して得られる多孔質膜と同質の膜を形成することが確認できた。

Fig.6 に各々の電流電圧特性を示す。塗布による成膜を用いたときの電流密度は、10.2mA/cm² が得られ、高速フレイム溶射を用い成膜したときは、9.3mA/cm² となり、わずかな差がみられた。開放電圧は、共に、0.8V と同程度の値を示した。

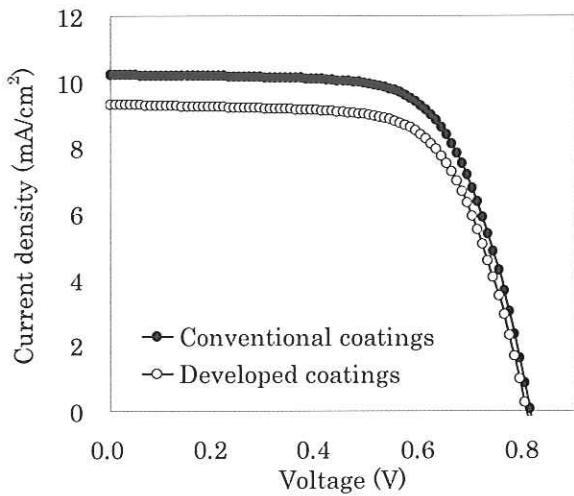


Fig.6 IV-curves for conventional coatings and developed coatings

色素増感太陽電池の電流密度は主に二酸化チタン界面に単分子吸着する色素量と二酸化チタン内を拡散する電子の拡散係数によって決定される。また、色素は 2nm 程度の大きさであり、二酸化チタン多孔質膜内を効率よく拡散し、二酸化チタン界面に吸着しなければならない。そのため、ある程度の空隙をもつ多孔質膜を成膜する必要がある。

そこで本研究では電流密度差の原因を細孔分布測定、色素吸着量、チタニア内の電子拡散を測定することで検討した。Fig.7 に細孔分布測定の結果を示す。塗布による成膜は 20nm から 50nm に細孔が分布しているが、溶射による成膜は 10nm から 20nm に分布していた。高速フレーム溶射法を用いて成膜された膜は高圧でたたきつけられた衝撃により、空隙が小さくなったと考えられる。

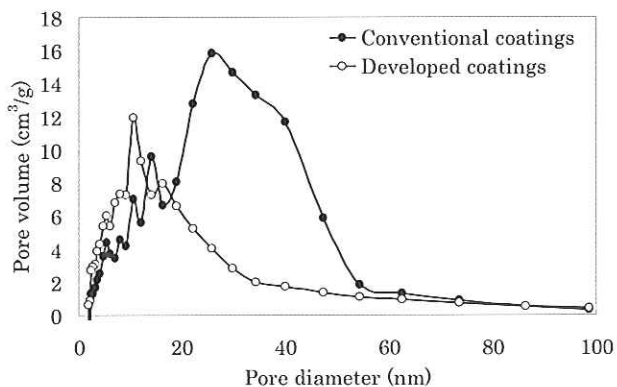


Fig.7 Pore distribution curves for conventional coatings and developed coatings

また、Fig.8 に二酸化チタン界面に吸着した色素吸着量を示す。溶射成膜された膜は吸着量が塗布成膜に比べ少なく、ポアサイズが小さいこと、そのことにより多孔質膜深部まで色素が拡散していないことが要因として考えられる。

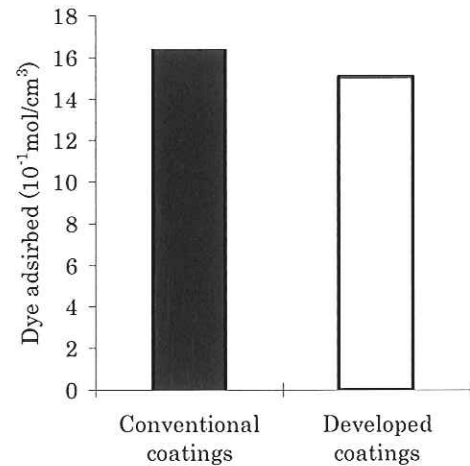


Fig.8 Amount of dye adsorption for conventional coatings and developed coatings

Fig.9 に各々の電子拡散係数を示す。溶射成膜が塗布成膜に比べ差が生じているのは、溶射膜のポアサイズが小さいため色素がナノポーラス膜のナノポア内を拡散できずに色素未被覆部が残存していると考えられる。そのため、色素未被覆部が電子トラップとなり電子拡散の低下を促していると推測できる¹²⁾。

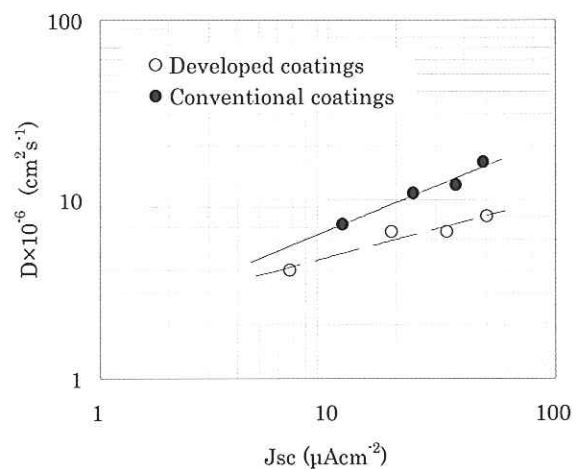


Fig.9 Electron diffusion coefficients for conventional coatings and developed coatings

以上のことから、溶射成膜を用いた色素増感太陽電池の若干の性能差の原因は推測できた。しかし、その性能の違いは僅差であり、溶射条件を整えることで塗布成膜と同等の性能を有する膜を成膜することは可能である。さらに、成膜時間が塗布成膜の1/100程度になることをも考慮すると塗布成膜の代替技術として十分に期待できる技術である。

最後に、本報では高速フレイム溶射を用いた色素増感太陽電池に関して報告したが、溶射成膜を用いたシースルー型モジュールの開発も行っており、平成20年度低炭素社会に向けた技術シーズ発掘・社会システム実証モデル事業の「低炭素社会向け太陽電池利用の多機能テラスシステム技術開発とモデル実証」において報告している。Fig.10に作製した10cm×10cmのサブモジュールを9つ組み合わせたモジュールを示す。

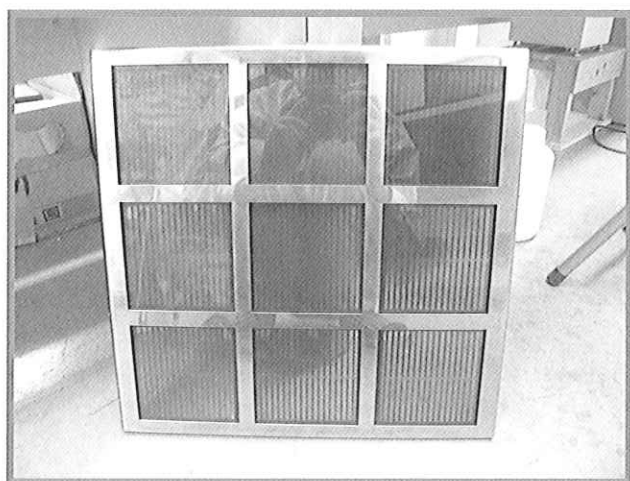


Fig.10 Photo showing appearance of dye sensitized solar cell module made by high velocity oxy-fuel spraying method

6. 結論

本報では、高速フレイム溶射を用いることで二酸化チタンを短時間で成膜でき、生産効率向上の指針を得た。加えて、溶射成膜したナノポーラス二酸化チタン膜を用いた色素増感太陽電池を作製した結果、従来の塗布法と同程度の太陽電池特性を得ることができた。性能の違いは、ポアサイズが小さいこと、それにより、色素吸着量が少ないこと、チタニア内電子拡散が低いことが原因であった。これらの性能低下原因は溶射条件のコントロールにより改善することが可能である。

7. 謝辞

本研究は九州工業大学生命体工学研究科早瀬研究室の皆様方のご支援とご協力の下に行われたもので、諸氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H.Arakawa, Recent Advances in Research and Development for Dye-Sensitized solar cells, (2001).
- 2) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 3) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem.Res.*, **33**, 269 (2000).
- 4) M. K. Nazeeruddin, P. Peck, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **18**, 1705 (1997).
- 5) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
- 6) M. Grätzel, *Cattech*, **3**, 4 (1999).
- 7) Y. Ogomi, S. Sakaguchi, T. Kado, M. Kono, Y. Yamaguchi, S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2294 (2006).
- 8) G.-J. Yang, C.-J. Li, F. Han, A. Ohmori, *Thin Solid Films*, **466**, 81, (2004).
- 9) 特許第 3978512 号、特願 2003-209398
- 10) S. Kambe, S. Nakade, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **12**, 723 (2000).
- 11) G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 8141 (2000).
- 12) S. Kambe, S. Nakade, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **12**, 723, (2002).