

# 技術論文

## 高速フレーム溶射二酸化チタン成膜を用いた バックコンタクト型色素増感太陽電池

### Fabrication of Back Contact Type DSSC using TiO<sub>2</sub> Film Formed by High Velocity Frame Spraying Method



技術開発センター  
基盤技術開発室 主任  
博士(工学) 坂口 昇平  
Shohei Sakaguchi

技術開発センター  
基盤技術開発室  
係長 野村 大志郎  
Daishiro Nomura

技術開発センター  
基盤技術開発室  
主任 増住 大地  
Daichi Masuzumi

技術開発センター  
基盤技術開発室  
課長 藤田 和憲  
Kazunori Fujita

技術開発センター  
センター長  
博士(工学) 永吉 英昭  
Hideaki Nagayoshi

#### 要旨

色素増感太陽電池(DSSC)は低コスト太陽電池として注目されているが、より一層の低コスト化を達成するために、透明導電膜付きガラスを用いないバックコンタクト型 DSSC が報告されている。しかし、バックコンタクト型 DSSC の作製方法は複雑であり、簡易化が求められる。本稿では、高速フレーム溶射を用い、二酸化チタンを成膜した際の表面粗さがバックコンタクト型 DSSC の作製に適していることを見出したので報告する。

#### Synopsis:

DSSC(Dye-Sensitized solar cells) has been attracting as a low-cost solar cells. Specially, the back contact type DSSC without using transparent conduct film glass has been noted and researched to achieve more low-cost production. However, because the manufacture process for back contact type DSSC is complicated, more simple process is required. In this report, we find that titanium dioxide film formation using the high-velocity frame spraying method is suitable for the manufacture of the pours titanium electrode of back contact type DSSCs.

#### 1. 背景

色素増感太陽電池(Dye Sensitized Solar Cells, 以下 DSSC と記す)は 1991 年にスイス工科大のグレッツェル教授が報告<sup>1)</sup>したことからグレッツェル太陽電池とも呼ばれる。DSSC は透明導電膜付きガラス、二酸化チタン、電解液、増感色素<sup>2-6)</sup>から構成されている。DSSC の構造はアノード電極には透明導電膜付きガラス上に二酸化チタンを成膜し、増感色素を二酸化チタン界面に単層吸着したものをを用いる。DSSC に用いられる酸化半導体は他にも酸化亜鉛、酸化錫等が報告されているが、本開発では、太陽電池の性能が最も優れている二酸化チタンを用いた<sup>7-15)</sup>。カソード電極には透明導電膜付きガラスに白金やカーボンといった触媒活性な材料を塗布したも

のをを用いる。これら 2 つの電極の間に電解液を挟み込む構造で電池が形成されている。また、DSSC はシリコン系太陽電池と比べ真空装置等の大型設備を使用しないことから低コストで作製でき、近年盛んに研究開発が行われている<sup>16-20)</sup>。DSSC の材料コストは Kroon らが算出したところ、年 4MW<sub>p</sub> の色素増感太陽電池を製造した場合、透明導電膜付きガラスは 30%、色素は 27%と、これらの材料が大きく材料コストを占めている<sup>21)</sup>。そこで、より一層の低コスト化を図るため透明導電膜を用いないバックコンタクト型色素増感太陽電池が注目されている<sup>22)</sup>。また、バックコンタクト型 DSSC は低コストで作製できることに加え、透明導電膜を用いないため高い透過率のガラスを使用できることや、バックコンタ

クト電極に高い導電性を持つ金属を選択できるといった利点があるため発電効率の向上も期待できる。Fig. 1 に従来の DSSC の構造とバックコンタクト型 DSSC の構造を示す。

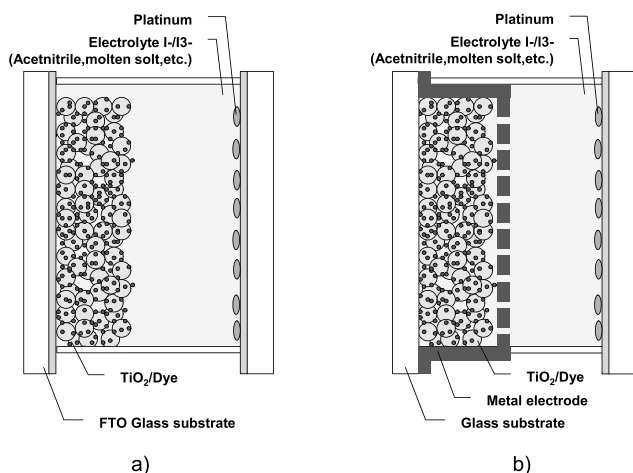


Fig.1 Structure of dye sensitized solar cell.  
a)conventional type ,b)back contact type

バックコンタクト金属電極は電気伝導性が高く、電解液で腐食しないものを選択しなければならない。また、バックコンタクト金属電極の構造は電解液の拡散を阻害しないためにポーラスな膜を形成しなければならない。そのため、従来報告されているバックコンタクト型 DSSC の作製方法は基板にチタニア膜を成膜後、犠牲層である酸化亜鉛ウイスカを成膜しチタンスパッタを行う。その後、酸化亜鉛をエッチングすることにより、チタンポーラス膜を形成している<sup>2)</sup>。本稿では、溶射成膜された表面凹凸の大きい二酸化チタン膜の特性を用い、犠牲層を用いないバックコンタクト電極の作製方法を提案する。また、高速フレイム溶射を行う際、フレイム温度は通常 1000°C を超える。しかし、DSSC に用いる二酸化チタンは通常アナターゼ型を用いるため、900°C 以上の温度を加えるとルチル型に変移する。この変移を抑制するためには温度制御が必要不可欠となる。我々は低温溶射技術を開発し、2003 年に「温度可変型の高速溶射装置」として特許<sup>23)</sup>を取得しており、本稿では、上記のバックコンタクト電極の作成に併せて溶射後の二酸化チタン薄膜の成分分析、溶射時の温度分析についても報告する。

## 2. バックコンタクト型色素増感太陽電池の発電メカニズム

Fig.2 にバックコンタクト型 DSSC の発電メカニ

ズムを示す。ガラス基板を透過して入射した太陽光は二酸化チタン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から励起状態になり、電子が色素から二酸化チタンに注入される。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)は二酸化チタンの伝導帯より負(電子エネルギー準位が高い)でなければならない。二酸化チタンに注入された電子は二酸化チタン内の電子トラップ(電子を捕獲する欠陥部)をホッピングしながら拡散し、バックコンタクト金属電極に到達する。バックコンタクト金属電極は電解液中のイオン拡散を考慮しポーラス膜にしなければならない。また、電気伝導をあわせて考慮することにより膜厚が決定する。バックコンタクト金属電極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バックコンタクト金属電極を通過し、色素に電子を戻す。

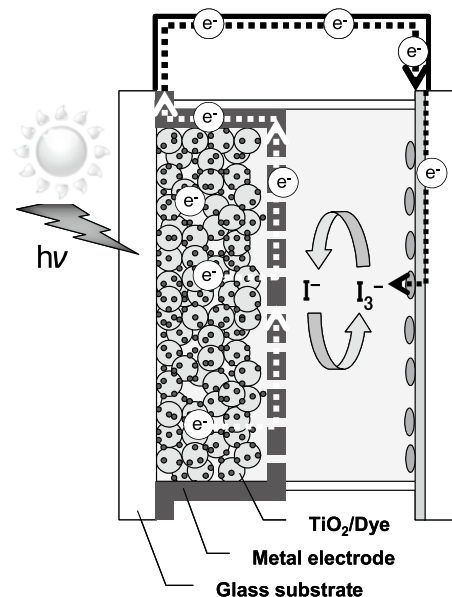


Fig.2 Schematic illustrating showing working principle for back contact type DSSC

## 3. 実験方法

Fig.3 に高速フレイム溶射を用いたバックコンタクト型 DSSC の作製方法を示す。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 のガラス基板(日本板硝子(株))に高速フレイム溶射法を用い成膜を行い 10 $\mu$ m 程度

の二酸化チタン膜を形成した。その後、ハイレートスパッタリング装置を用い二酸化チタン上にチタン薄膜を成膜し、バックコンタクト金属電極を形成した。高速フレーム溶射とスパッタリングにより形成された電極を *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）に色素を  $3 \times 10^{-4} \text{M}$  溶解させた溶液に一晩浸漬させ二酸化チタン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）で十分に洗浄した。カウンター電極はハイレートスパッタリング装置を用い白金を基板上に成膜した。作用極と対極間にスペーサーを挿入し約  $100^\circ\text{C}$  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。エポキシ樹脂で封止を行い、バックコンタクト型 DSSC を作製した。

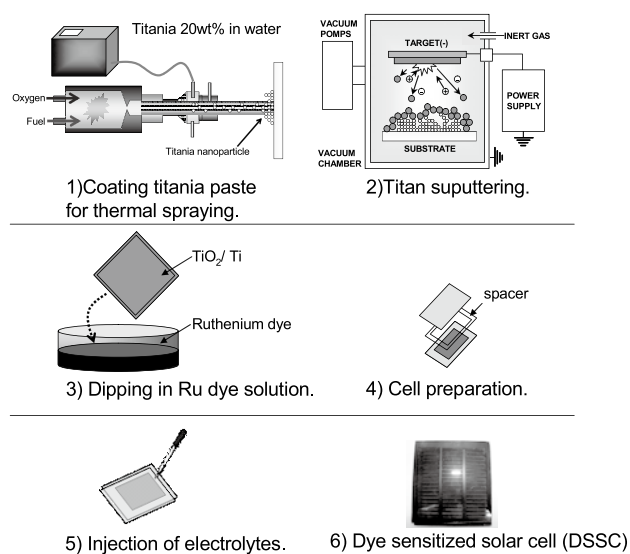


Fig.3 Schematic image showing fabrication process of back contact type dye sensitized solar cell made by high velocity frame spraying method.

高速フレーム溶射を用い成膜した二酸化チタン多孔質膜に成膜したバックコンタクト電極表面と従来の塗布法により成膜した二酸化チタン多孔質膜に成膜したバックコンタクト電極表面の様子を走査型電子顕微鏡(SEM:JEOL JSM-700FSK)を用い観察した。また、膜の表面粗さを model JSPM 5200 /JEOL

Datum を用い測定した。膜の定性、定量分析は XRD(JEOL JDX-3500K)を用い測定を行った。溶射成膜時のガラスの表面温度は NEC/Avio Advanced Thermo TVS-500EX を用い測定を行った。太陽電池特性については分光計器社製分光感度測定装置 KHP-1 型を用いて測定し、 $100 \text{mW}/\text{cm}^2$ 、AM1.5 の擬似太陽光照射下で評価した。セル面積は  $0.25 \text{cm}^2$  ( $0.5 \text{cm} \times 0.5 \text{cm}$ ) とした。

#### 4. 結果及び考察

本開発ではフレーム温度が上がらない溶射条件で DSSC に用いる二酸化チタン膜を成膜した。その結果、二酸化チタンの溶射成膜された箇所は最低温度が  $190.2^\circ\text{C}$ 、最高温度が  $257.5^\circ\text{C}$ であることを確認し、成膜された基板温度は酸化チタンのルチル型への変移温度まで達していないことを確認した。

塗布後焼成した二酸化チタン膜と溶射成膜した二酸化チタン膜を比較するため定性、定量分析を行った。Fig.4 に溶射原料である二酸化チタン粉体の XRD 測定結果、Fig.5 に溶射成膜された二酸化チタンの XRD 測定結果を示す。その結果、溶射成膜後も二酸化チタンの変態は見られないことを確認した。

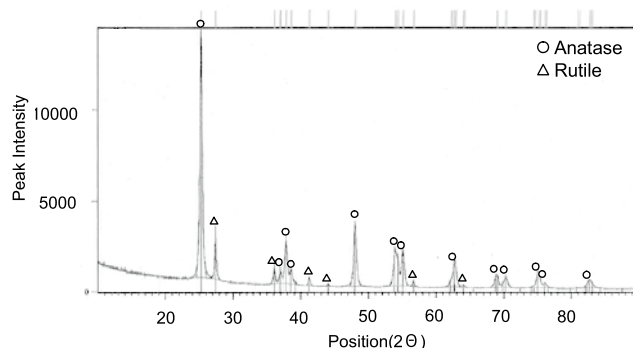


Fig.4 X-ray diffraction pattern of  $\text{TiO}_2$  powder.

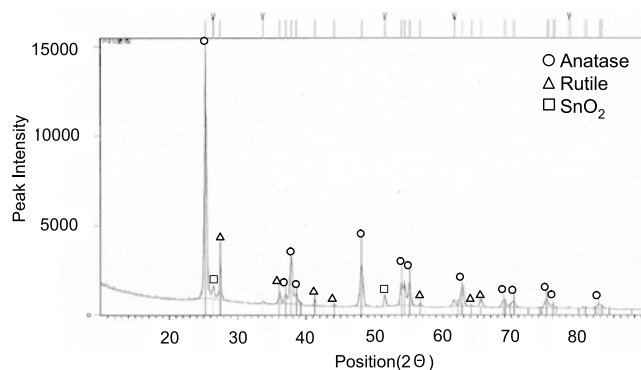


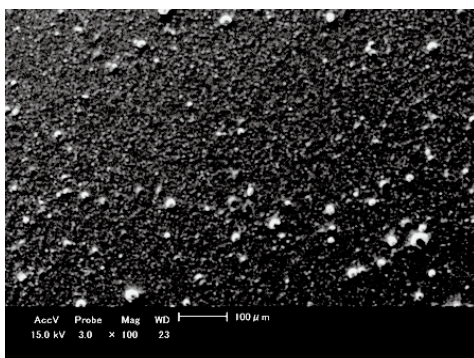
Fig.5 X-ray diffraction pattern of  $\text{TiO}_2$  coating.

また、定性、定量分析の結果から式(1)より、アナターゼとルチルの存在比率を求めた。f はアナターゼとルチルの存在比率、 $I_R$  はルチル最強線強度、 $I_A$  はアナターゼ最強線強度を示す。

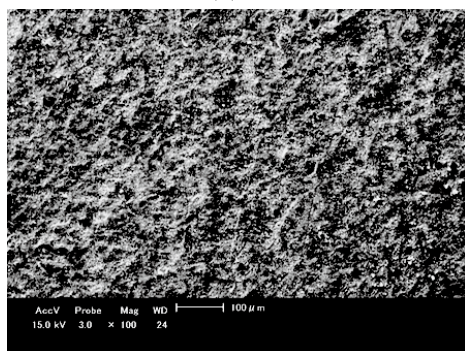
$$f = \left[ \frac{1}{1 + 1.265 \times \left( \frac{I_R}{I_A} \right)} \right] \times 100 \quad \dots (1)$$

その結果、塗布で成膜後に 450°C で焼成した二酸化チタン膜のアナターゼ率は 76%、溶射成膜した二酸化チタン膜のアナターゼ率は 74% と同程度であることを確認した。また、我々は高速フレーム溶射を用いて二酸化チタン薄膜を成膜する事で、開放電圧、短絡電流共に塗布法と同程度の性能を示すことを報告している<sup>23)</sup>。

また、Fig.6(a) に塗布後焼成した二酸化チタン膜の上にバックコンタクト電極を形成した時の SEM 画像と Fig.6(b) に溶射成膜した二酸化チタン膜の上にバックコンタクト電極を形成した時の SEM 画像を示す。



(a)



(b)

Fig.6 SEM images of back contact electrode on  $\text{TiO}_2$  coating (a) after printing (b) by thermal spraying.

塗布後焼成した膜の上に形成した電極に比べ溶射膜上に形成した電極は表面に凹凸が多いことが観察された。これは、二酸化チタンの表面粗さが塗布後焼成した膜の平均粗さは 20nm 程度に対し、溶射膜の平均粗さは 50nm 程度となっていることに起因する。

Fig.7 に塗布後焼成した二酸化チタン膜にバックコンタクト電極を形成した電池と溶射成膜した二酸化チタン膜を用い、バックコンタクト電極を形成した電池の太陽電池特性を示す。その結果、塗布膜を用いたバックコンタクト型 DSSC は短絡電流  $1.76\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧 0.64V、効率 0.70% となり、溶射膜を用いたバックコンタクト型 DSSC は短絡電流  $10.08\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧 0.73V、効率 4.75% となった。電池特性はバックコンタクト電極の膜厚や二酸化チタンの表面粗さのコントロールにより更なる向上が見込める。

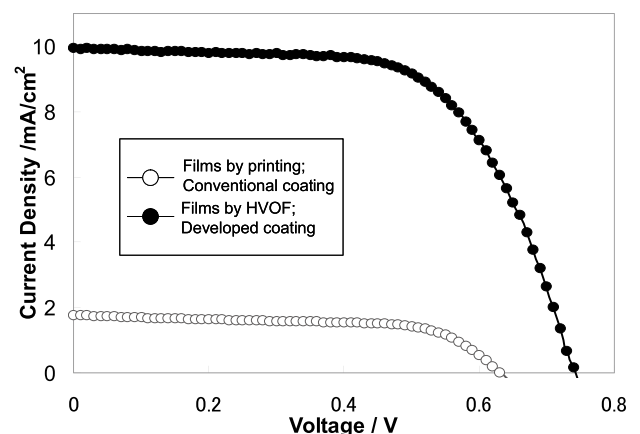


Fig.7 IV-curves for conventional coating and developed coating.

塗布膜を用いバックコンタクト金属電極を形成した電池が大きく太陽電池特性が低下した理由は表面粗さが低いため、スパッタを行った際にバックコンタクト金属電極が二酸化チタン表面をすべて覆ってしまい、二酸化チタンへの色素吸着、電解質のイオン拡散が行われていないことが考えられる。一方、溶射法により成膜された二酸化チタン膜を用い、バックコンタクト電極を形成した電池は二酸化チタン膜表面の表面粗さが大きいため凸部が多数存在する。そのため、スパッタでバックコンタクト金属電極を成膜した際、表面の凸部がパッシベーションされず二酸化チタン膜深部までイオン拡散が行われたものと考えられる。また、従来報告されている犠牲層を

用いずに作製できたことで作製時間の大幅な短縮が期待できる。加えて、バックコンタクト電極を溶射成膜することで二酸化チタンとバックコンタクト電極との密着性が向上し、性能の向上も期待できる。また、実用化に向けて今後はフィールドによる耐久性試験を行う予定である。

## 5. 結言

本稿では高速フレイム溶射を用いることで形成される粗い二酸化チタン表面を利用することで、犠牲層である酸化亜鉛ウイスカを用いずに、イオン拡散が行われるバックコンタクト電極を形成することができた。また、溶射を用い二酸化チタンを成膜する時の基板の表面温度は最低温度が 190.2°C、最高温度が 257.5°Cであり成分分析の結果、太陽電池性能低下の起因となるルチルへの変体は確認されなかった。

## 6. 謝辞

本研究は九州工業大学生命体工学研究科 早瀬修二教授のご支援とご協力の下に行われたもので、厚く御礼申し上げます。並びに、早瀬研究室の皆様方に御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- 2) Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 38, 6298 (1999).
- 3) Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8981 (2003).
- 4) K. Hara, T. Nishikawa, K. Sayama, K. Aika, H. Arakawa, *Chem. Lett.*, 37, 1014 (2003).
- 5) T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry*, 164, 29 (2004).
- 6) T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Comm.*, 24, 3036 (2003).
- 7) J. B. Baxter, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 053114 (2005).
- 8) P. Guo, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 351, 290 (1999).
- 9) G. Redmond, D. Fitzmaurice, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 6, 686 (1994).
- 10) P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, 99, 14096

(1995).

- 11) I. Bedja, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 98, 4133 (1994).
- 12) J. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 103, 9328 (1999).
- 13) K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, 10, 3825 (1998).
- 14) I. Shiyonovskaya, M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 243 (1999).
- 15) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 64, 115 (2000).
- 16) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 33, 269 (2000).
- 17) M. K. Nazeeruddin, P. Peck, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 18, 1705 (1997).
- 18) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95, 49 (1995).
- 19) M. Grätzel, *Cattech*, 3, 4 (1999).
- 20) 荒川 祐則, 色素増感太陽電池の最新技術, シーエムシー, 2001年5月
- 21) J.M.Kroon et al, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2007;15, 1-18
- 22) Yohei Kashiwa, Yorikazu Yoshida Shuzi Hayase, *Appl. Phys. Lett.*, 92(3), 033308(1)-033308(3) (2008)
- 23) 特許第 3978512 号、特願 2003-209398
- 24) Terumi Nishimura, Daishiro Nomura, Shohei Sakaguchi, Hideaki Nagayoshi Shuzi Hayase, *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*; Volume: 50 Issue: 2 Pages 0265011-0265014(2011).