

色素増感太陽電池酸化チタン膜の微細構造評価

電子技術課 角田龍則 二口友昭

1. 緒言

太陽光発電は、非常時のバックアップ電源および携帯電源として需要が増加しており、近年のエネルギー供給源の多様化に従って、民生用やメガソーラー施設などの新たな市場も拡大している。その中で色素増感太陽電池(DSSC)は次世代の太陽電池として期待されており、意匠性が高いこと、軽量化が可能なこと、将来的に製造コストが低く抑えられること、材料コストが低いことなどの長所を生かした商品開発がおこなわれている。しかし、その変換効率はセル単位で12%、モジュールで8%程度であり、一般に普及しているシリコン系太陽電池には及ばない。現在、セル単位で15%を超えるDSSCを作製することが主要な課題となっている。

本研究では、DSSCの光電気変換効率向上を目的として、その電極である酸化チタン膜微細構造の検討をおこなった。焼成後の酸化チタン膜の空隙率や比表面積および有機物の残さ測定から膜の評価を行い、加工条件の最適化を行った。最後にDSSCを作製しその変換効率を評価した。

2. 使用材料および評価内容

透明電極であるFTO膜付のガラス基板に酸化チタン粒子20nmのペーストを印刷塗布し、所定の温度で焼成して厚さ数十 μm の酸化チタンの膜を形成した。

作製した膜を集束イオンビーム加工機(FIB)により断面加工し透過型電子顕微鏡(TEM)により観察をおこなった。また、酸化チタン膜の細孔分布、比表面積およびHV硬度を測定した。

3 試験結果および考察

3.1 焼成温度の影響

Fig.1はFIBにより断面加工した酸化チタン膜のTEM画像を示す。すべての焼成温度条件において粒子が接続しているようすが確認できる。焼成温度を450 $^{\circ}\text{C}$ から600 $^{\circ}\text{C}$ へ上げていくと2次粒子が形成され、粒子径が大きくなっていることがわかる。次に、この酸化チタン膜の細孔分布を測定した。細孔分布用のサンプルはガラス基板にペースト状の酸化チタンを印刷焼成したものを数mm角にカットし、定容量式ガス吸着法によりメソポア細孔分布および比表面積を測定した。Fig.2は、それぞれ

の温度で焼成した酸化チタン膜のメソポア細孔分布をしめす。

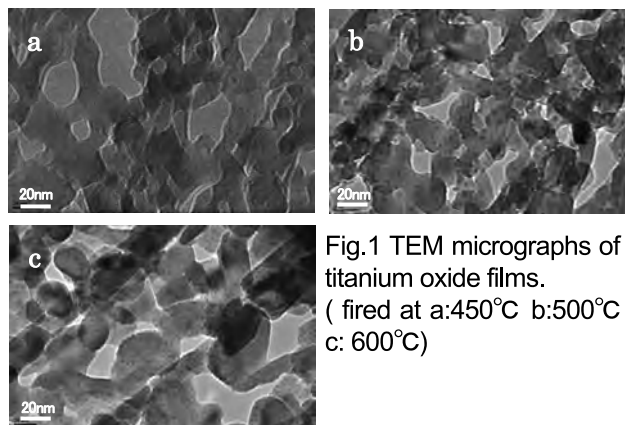


Fig.1 TEM micrographs of titanium oxide films. (fired at a:450 $^{\circ}\text{C}$ b:500 $^{\circ}\text{C}$ c: 600 $^{\circ}\text{C}$)

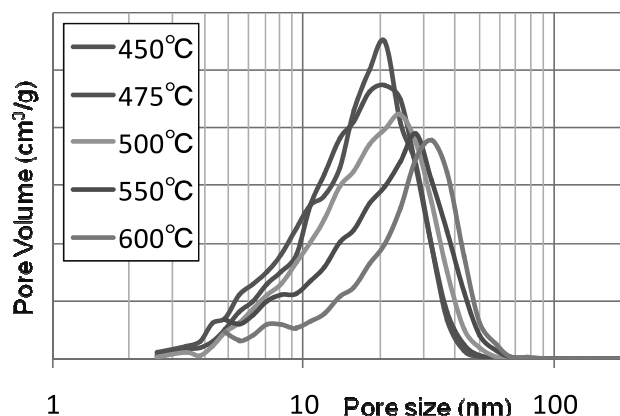


Fig. 2 Pore size distributions of the titanium oxide films under different firing temperature.

450 $^{\circ}\text{C}$ 焼成の酸化チタン膜では細孔径が20nmのところ分布のピークがあり、焼成温度を上げるにしたがって、細孔直径のピーク位置が大きくなった。また、細孔体積が減少し、細孔数が少なくなった。さらに、膜の硬度を、マイクロビッカース硬度計により測定した。最後に、太陽電池セルを作製しその変換効率をI-V測定器(AM1.5, 100mW/cm²)を用いて測定した。

Table 1は焼成温度での膜の硬度と比表面積およびその膜を使用した太陽電池の変換効率をしめす。焼成温度の上昇ともなると、硬度が上昇し、比表面積が減少し、変換効率が上昇していることがわかる。膜は細孔の体積が減少することで密度がまし、固くなっていく、さらに細孔が減少しているため比表面積は小さくなっている。しかし、変換効率は改善されている。これは、焼成温度の上昇ともない粒子同士のネッキングが進行し密度があがったため酸化チタン表面を拡散する電子経路が短く

なり通り易くなったため、つまり電子拡散係数が増加したためだと考えられる。

Table 1 Vickers hardness, surface area, and photovoltaic performance of the DSSC with titanium oxide films under different firing temperature.

焼成温度(°C)	450	500	550	600
ビッカース硬度(HV)	28	30	32	35
比表面積(m ² /g)	108	95	81	72
変換効率(%)	7.1	7.3	7.7	8.1
短絡電流(mA)	12.7	13.8	13.8	14.7
解放電圧(V)	0.80	0.79	0.81	0.80
フィルファクター	0.70	0.67	0.69	0.69

3.2 ペースト中の酸化チタン粒子径の影響

次に、ペースト中の粒子径を変更した印刷用ペーストを、同じように薄膜加工して断面観察を行った。Fig.3はその酸化チタン膜の断面 TEM 画像を示す。

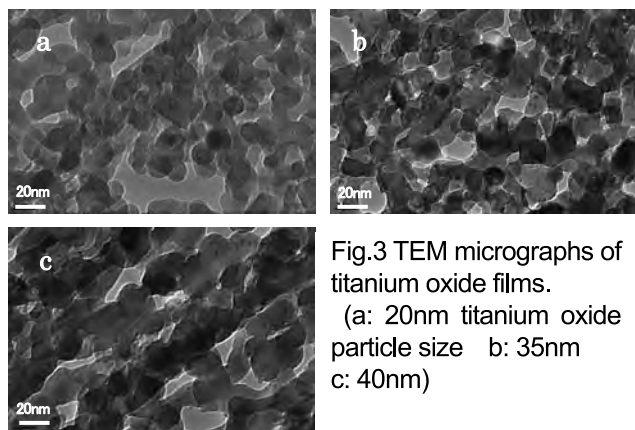


Fig.3 TEM micrographs of titanium oxide films.
(a: 20nm titanium oxide particle size b: 35nm c: 40nm)

焼成温度は 500°Cとした。すべての膜において、1次粒子の接続が確認できる。Fig.4 は、膜の細孔分布を示す。粒子径が増加すると、細孔分布も増加している。Table 2 はそれぞれの酸化チタン粒子での膜の細孔分布のピーク直径、硬度、比表面積およびその膜を使用した太陽電池の変換効率を示す。酸化チタンの径を大きくすると、硬度は減少し、比表面積はわずかに減少、変換効率は改善される傾向があった。これは、焼成温度の上昇と同じように、表面積の減少によって酸化チタン表面を電子経路が短くなり導通しやすくなったためである。

キーワード：色素増感太陽電池、焼成温度、酸化チタン粒子、細孔分布、硬度

The microstructure of titanium oxide films for dye-sensitized solar cells

Electronic engineering section; Tatsunori KAKUDA and Tomoaki FUTAKUCHI

In this study, we evaluated the surface area, pore size distribution, and electrical characteristics of titanium oxide films formed under different firing temperature and titanium oxide particle size. In addition, we examined the microstructure of the titanium oxide films by forming cross-sectional surfaces. We measured the conversion efficiency of the DSSC and considered the influence on photo-electricity conversion efficiency. The surface area and pore size distribution of the titanium oxide films strongly influenced the conversion efficiency of the dye-sensitized solar cell.

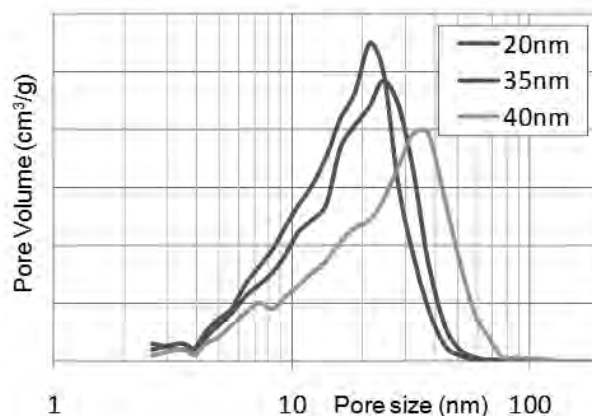


Fig. 4 Pore size distributions of the titanium oxide films under different particle size.

Table 2 Vickers hardness, surface area, and photovoltaic performance of the DSSC with titanium oxide films under different particle size.

酸化チタン粒子径(nm)	20	35	40
ビッカース硬度(HV)	47	39	29
比表面積(m ² /g)	102	98	79
変換効率(%)	7.1	7.2	8.1
短絡電流(mA)	14.3	14.7	15.7
解放電圧(V)	0.73	0.73	0.76
フィルファクター	0.68	0.67	0.68

4. 結言

ガラス基板に印刷、焼成した酸化チタン膜を断面加工しその構造を観察し、膜の諸特性を評価した。

- ・焼成温度、酸化チタン粒子径によって変換効率が改善されることを確認した。

- ・高い変換効率が得られる条件として粒子の接続状態、比表面積が小さいこと、細孔直径が大きいことなどがあげられた。

- ・DSSCの電極の酸化チタン膜は、成膜条件によってその構造が敏感に変化し、色素の吸着状態や電子の通りやすさが変わるため、加工ごとに膜への影響を評価して、変換効率を改善していくことが重要であることがわかった。