

[研究論文]

α -PbO₂ 型を含む二酸化チタン粉末の 色素増感太陽電池への応用 ―― 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XXIV (1) ――

竹本稔¹・山田和寛²

1 工学部応用化学科

2 工学部応用化学科 4 年生

Application of TiO₂ Powder Containing α -PbO₂ - type TiO₂ for Dye Sensitized Solar Cell

―― Research works accomplished
by using Electron Microscope System : XXIV(1) ――

Minoru TAKEMOTO¹, Kazuhiro YAMADA²

Abstract

Two kinds of anatase-type titanium dioxide (TiO₂) powders (particle size : 7 nm and 200 nm) and α -PbO₂-type TiO₂ containing powder obtained by ball-milling of the latter anatase-type TiO₂ were used as anodes to fabricate dye sensitized solar cells and the photovoltaic properties of the cells were measured. The photovoltaic properties of the cell using the anatase-type powder with particle size of 200 nm and those using the α -PbO₂-type containing powder were less than those using the anatase-type powder with particle size of 7 nm. Short circuit current density and open circuit voltage of the cell using α -PbO₂-type containing powder were higher than those using the anatase-type powder with the particle size of 200 nm. The higher voltage is considered to be due to the α -PbO₂-type TiO₂, and the results in the present study show the potential of the α -PbO₂-type TiO₂ for improving photovoltaic properties of the dye sensitized solar cell.

Keywords : Dye Sensitized Solar Cell, Photovoltaic Properties, Anatase-type TiO₂, α -PbO₂-type TiO₂

1. はじめに

色素増感太陽電池は、1991 年、グレッツェルら[1]によって発明された太陽電池の一種である。その構造は次に記す通りである。透明電極がコーティングされた導電性ガラス上に通常アナターゼ型二酸化チタン(TiO₂)の多孔質膜が形成され、その表面に色素を吸着させている。対極との間の電解質溶液中にはヨウ素を溶解させている。入射した光はまず色素に吸収され、色素は光励起される。励起された色素から放出される電子を TiO₂ 多孔質膜が受け取り、透明導電膜を通り外部回路へ移動する。外部回路を經由して対極側へ移動した電子は電解質中のヨウ素によって獲得され、さらに電子を失った色素に電子が受け渡される。このサイクルが繰り返されることによって発電がなされる。

TiO₂ には常温常圧安定相であるアナターゼ型、ルチル

型、ブルッカイト型が知られており、アナターゼ型に 2.6GPa~7.0GPa の圧力をかけると高圧安定相である α -PbO₂ 型が生成することが知られている[2-4]。この α -PbO₂ 型は、ボールミル粉碎処理をすることによっても生成することが報告されている[5-8]。

そこで本研究ではボールミル粉碎処理によって作製された α -PbO₂ 型を含有する TiO₂ 粉末を使用して色素増感太陽電池を作製した。そして α -PbO₂ 型を使用することの電池特性への効果を調べた。

2. 実験方法

2.1 色素増感太陽電池の作製

フッ素ドープ酸化錫がコーティングされた導電性ガラス板(AGC ファブリテック)を 20 mm x 25 mm の大きさに 2 枚切り出した。一方の導電性ガラス板に、TiO₂ の粉末を

含むペースト(作製法は後述)を 10 mm x 10 mm の大きさになるよう、スキージ法により塗布し、450 °C で 30 min 加熱・焼成した。N719 色素([RuL₂(NCS)₂]:2TBA、L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid、TBA = tetra-*n*-butylammonium、Aldrich)のエタノール溶液(濃度 3.0x10⁻⁴ molL⁻¹)に浸漬し、5 °C で数時間保持することにより、色素を吸着させた。

もう一方の導電性ガラス板に直径 1 mm 程度の穴を開け、導電性コーティング面上にスパッタリング(JUC-5000、JEOL)で、10 mm x 10 mm の面積になるよう、Pt 膜を形成した。厚さ 60 μm の封止材(Meltonix 1170-60、Solaronix)を用いて熱圧着により 2 枚の導電性ガラス板を貼りあわせた。片方のガラス板に空けた穴から電解液(Iodolyte AN-50、Solaronix)を注入し、封止材により穴を塞いだ。

前述のペーストの作製方法は次の通りである。TiO₂ 粉末 2.1 g、硝酸水溶液(pH = 0.7) 4.9 mL、アセチルアセトン 0.21 mL、ポリエチレングリコール 0.105 g、界面活性剤(Triton X-100) 0.105 mL、さらにジルコニア製ボール(直径 10 mm)を 10 個、ジルコニア製ポットに入れた。遊星ボールミル(P-5、Fritsch)にセットし、回転速度 100 rpm で 10 min 処理した。使用した TiO₂ は (1) 石原産業製アナターゼ型 TiO₂ 粉末(ST-01、平均粒径 7 nm、Lot No. 0063)、(2) 高純度化学研究所製アナターゼ型 TiO₂ 粉末(Lot No. 97338D)、(3) (2)をボールミル粉碎処理して得られたα-PbO₂ 型を含む

アナターゼ型 TiO₂ 粉末[7]の 3 種類である。これらの粉末を含むペーストを使用して作製した色素増感太陽電池をそれぞれ「Cell-I」、「Cell-K」、「Cell-P」と呼ぶ。

各種の TiO₂ 粉末、および、焼成により形成した TiO₂ 多孔質膜について、粉末 X 線回折計(RINT2500VHF、Rigaku)、および Raman 分光装置(HoloLab5000 RXN1、Kaiser Optical Systems)を用いて結晶相の同定を行った。前記(2)と(3)の TiO₂ については電界放出形走査電子顕微鏡(JSM-7001F、JEOL)で観察した。

2.2 色素増感太陽電池の特性評価

太陽電池としての特性はキセノン光源(MAX-302、可視光ミラー装着、朝日分光)からの光を太陽電池に照射し、ソースメータ(2401 型、Keithley)を用いて電流-電圧特性を調べるにより行った。光源からの光を石英ファイバー製のライトガイドで導き、ロッドレンズ(倍率 1 倍)から出射した。ロッドレンズから太陽電池までの距離はどの測定でも 20 cm に設定し、光の照射量が同じになるようにした。5 inch フロッピーディスクのジャケットに直径 6.0 mm の穴を開け、これをマスクとして使用した。これにより光の照射面積は 0.28 cm² となり、太陽電池が発生する電流をこの照射面積で除して電流密度を算出した。ソースメータは電圧掃引-電流測定モードに設定した。掃引電圧範囲は -0.1 V ~ 1 V とし、電圧が高い方から低い方へ掃引した。電圧ステップは 0.01 V とし、各電圧ステップで 100 ms の待機時間を設け、発生する電流を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 使用した TiO₂、および導電性ガラス上に焼成後の TiO₂ のキャラクタリゼーション

図 1 に使用した TiO₂、および導電性ガラス上に焼成した後の TiO₂ の X 線回折測定結果を示す。石原産業製アナターゼ型 TiO₂ 粉末についてはアナターゼ型単一相であることが確認され、焼成後もアナターゼ型しか見られない(同図(a))。高純度化学研究所製 TiO₂ についても同様であった(同図(b))。ボールミル粉碎処理した TiO₂ 粉末についてはアナターゼ型の他に、α-PbO₂ 型が検出され(2θ = 29 ~ 34°)、焼成後もこれら 2 相が検出された(同図(c))。伊藤[9]はこのボールミル粉碎処理したアナターゼ型 TiO₂、およびそれらの種々の温度での加熱物について、粉末 X 線回折データの Rietveld 解析を行った。それによれば、焼成前ではα-PbO₂ 型、アナターゼ型、さらにルチル型が、それぞれ質量比で 72 %、19 %、9 %含まれることが見出されている。また、450 °C で焼成するとそれぞれ 57 %、33 %、10 %程度含まれると見積もられている。

図 2 に Raman 散乱測定結果を示す。図 1 に対応して石原産業製(同図(a))、および高純度化学研究所製 TiO₂(同図(b))では使用前、そして焼成後もアナターゼ型のみが検出され、ボールミル粉碎処理した TiO₂(同図(c))ではアナターゼ型、α-PbO₂ 型が検出されている(図中●)[4]。

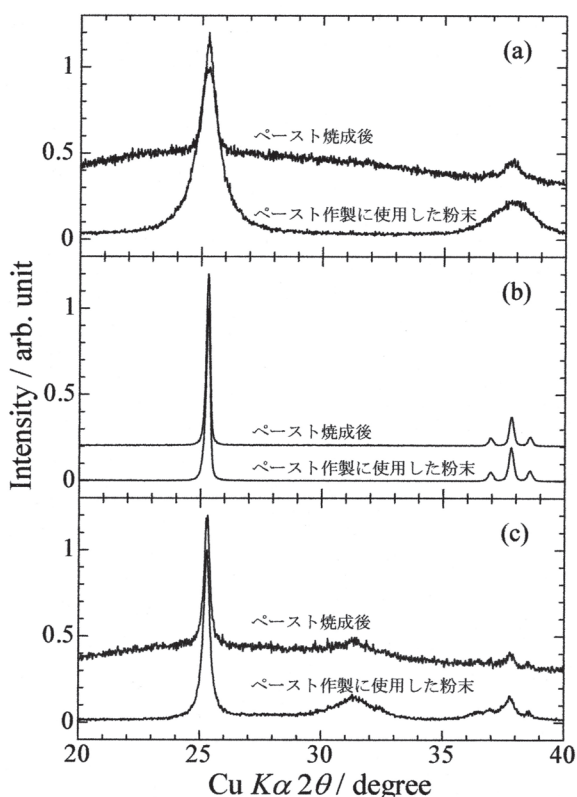


図 1 ペースト作製に使用した TiO₂ 粉末、および導電性ガラス上に焼成した TiO₂ の粉末 X 線回折測定結果。(a) 石原産業製アナターゼ型 TiO₂、(b) 高純度化学研究所製アナターゼ型 TiO₂、(c) ボールミル粉碎処理した (b)。

図3は高純度化学研究所製TiO₂、およびこれをボールミル粉碎処理したものの電子顕微鏡写真である。前者について粒径は概ね200nmであり、丸みを帯びた平滑な粒子表面であることが分かる。一方、後者について粒径は前者よりも小さく、さらに表面の平滑さが失われているようすが観察された。

3.2 太陽電池特性

3種類のTiO₂を使用して作製した太陽電池の特性を図4にまとめる。再現性を見るために2個、ないし3個作製し、それぞれを識別するため、作製した電池の名称に算用数字で通し番号を付けている。

石原産業製TiO₂を使用した太陽電池Cell-I(同図(a),(d))については、開放電圧は作製した電池間で違いはあまりなく、0.5V程度であった。一方、短絡電流密度については1.67Am⁻²~4.70Am⁻²の範囲内で、またこれに伴い、単位面積当たりの最高出力も0.460Wm⁻²~1.47Wm⁻²の範囲内で作製したセルによって大きく異なった。色素増感太陽電池においては、発生する電流を向上させるためには色素をより多く吸着させる必要がある。このため、半導体ナノ粒子を用いてペーストを作製し、比較的低温で焼成するという方法がとられる。Cell-Iで用いたTiO₂粒子の平均粒径は先に記したとおり7nmであり、これが均一に分散したペーストを作製することは一般的に難しいことである。したがってこれら太陽電池における短絡電流密度や単位面積当たりの最高出力のばらつきは、作製したペーストの均一性に由来するものと推測している。

高純度化学研究所製TiO₂を使用した太陽電池Cell-K(同図(b),(e))については、特性は作製した電池間であまり違いはない。開放電圧は0.3V弱、短絡電流密度は0.4Am⁻²程度、単位面積当たりの最高出力は0.046Wm⁻²、ないし0.061Wm⁻²であり、いずれもCell-Iよりも小さな値を示した。この太陽電池では約200nmの粒径のTiO₂を使用している。形成されたTiO₂多孔質膜はCell-Iと比較して比表面積は小さく、したがって色素の吸着量も少ないことが

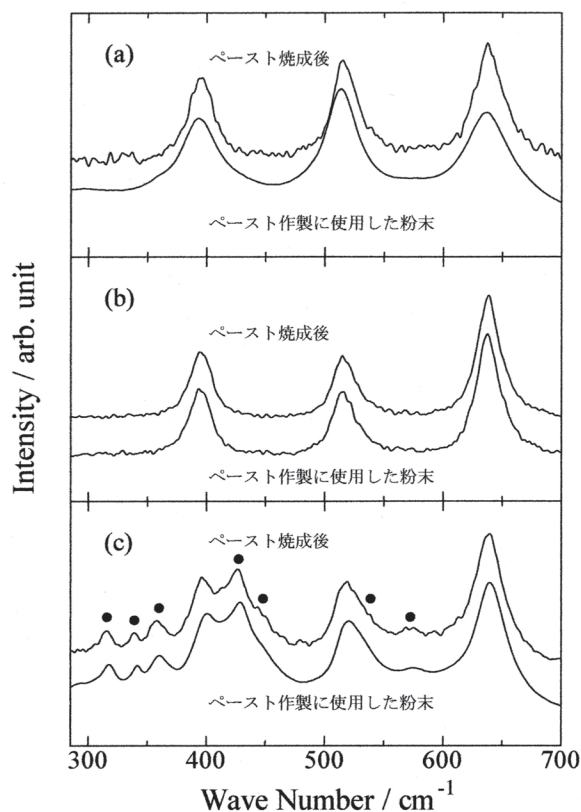


図2 ペースト作製に使用したTiO₂粉末、および導電性ガラス上に焼成したTiO₂のラマン散乱測定結果。(a) 石原産業製アナターゼ型TiO₂、(b) 高純度化学研究所製アナターゼ型TiO₂、(c) ボールミル粉碎処理した(b)。

予想される。このため短絡電流密度がCell-Iよりも小さくなったと推測される。色素増感太陽電池においては光を吸収した色素から電子が半導体多孔質膜に移動し、その電子は透明導電膜を経由して外部回路へ移動するが、半導体多孔質膜から電解質溶液に漏れ電流として電子が移動することがある。この電子移動が起こると開放電圧は低下する。Cell-Kで使用したTiO₂は多孔質膜形成の際の加熱により電解質溶液に電子を放出しやすい表面が形成されているのかもしれないと考えている。

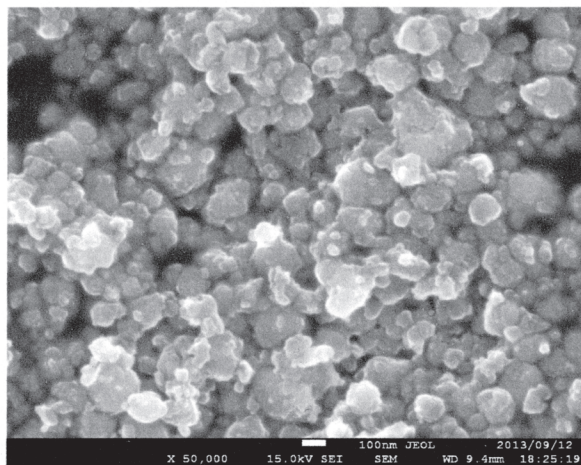
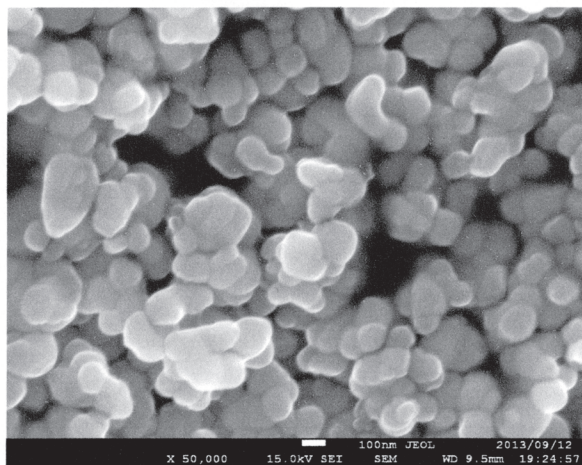


図3 高純度化学研究所製アナターゼ型TiO₂粉末(左)、および、これをボールミル粉碎処理した粉末(右)の走査型電子顕微鏡写真。

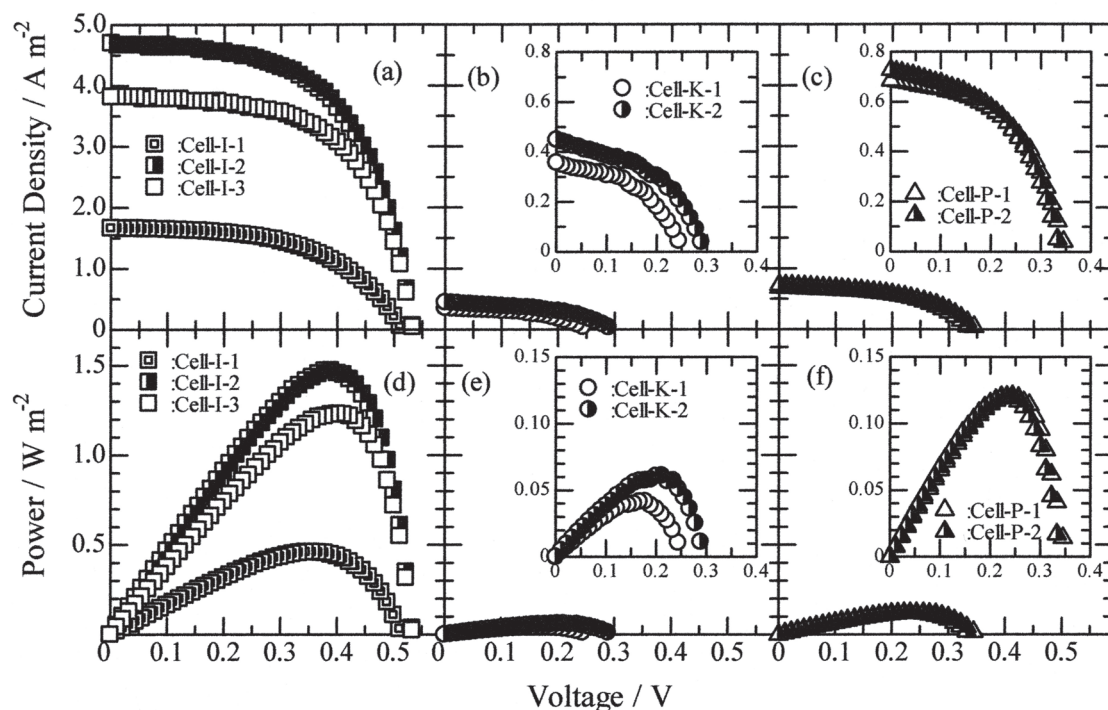


図4 本研究で作製した色素増感太陽電池の電流密度-電圧特性、および電力-電圧特性。

ボールミル粉碎処理 TiO_2 を使用した太陽電池 Cell-P (同図(c), (f)) についても特性は作製した電池間であまり違いはなかった。開放電圧はいずれも 0.345 V で Cell-K よりも大きかった。短絡電流密度は 0.7 A m^{-2} 程度、単位面積当たりの最大出力は 0.12 W m^{-2} であり、いずれも Cell-K よりも大きな値を示した。我々の予備的な測定では、ボールミル粉碎処理によって $\alpha\text{-PbO}_2$ 型が生成した TiO_2 、およびこれを 400°C あるいは 500°C で焼成した試料のバンドギャップはいずれも約 3.4 eV と見積もられている。アナターゼ型のバンドギャップは一般に 3.2 eV 程度と認知されている。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型はボールミル粉碎処理によってアナターゼ型粒子の表面に生成すると考えるのは自然であろう。したがって、Cell-P ではアナターゼ型よりもバンドギャップの大きい TiO_2 を使用したことになる。色素増感太陽電池においては開放電圧の理論値は電解質溶液中の酸化還元準位と半導体のフェルミ準位の差となる。フェルミ準位はバンドギャップの増加とともに上昇すると考えられるので、Cell-P の方が Cell-K よりも開放電圧が高くなった理由として、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 の寄与が考えられる。また、すでに示したようにボールミル粉碎処理をすると TiO_2 粒子表面に凹凸が現れる。これにより色素の吸着量が増加し、短絡電流密度の増加に繋がったと考えられる。

4 まとめ

粒径が 200 nm 程度のアナターゼ型 TiO_2 粒子、あるいはこれにボールミル粉碎処理を施し、粒径は同程度ながら、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型が生成した TiO_2 粒子を使用した色素増感太陽電池を作製した。両者とも、平均粒径が 7 nm のアナターゼ

型 TiO_2 ナノ粒子を使用した電池と比較して電池特性は低かったが、前者と後者を比較すると、前者よりも後者の方が高い短絡電流密度、開放電圧を示した。短絡電流密度に関しては粉碎処理に伴う粒子表面積の増加、開放電圧に関しては生成した $\alpha\text{-PbO}_2$ 型に由来すると考えられた。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型を使用するとアナターゼ型を使用したときよりも開放電圧を高められる可能性が示されたと考えている。

謝辞

本研究の一部は平成 25 年度神奈川工科大学教員経費重点配分(研究関係)「新規海水脱塩用分離膜の開発」(一般研究)により行われた。

参考文献

- [1] B.O'Regan *et al.*, Nature 353, 737 (1991).
- [2] L.Gerward *et al.*, J. Appl. Cryst. 30, 259 (1997).
- [3] N.A.Dubrovinskaia, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 87, 275501 (2001).
- [4] V.Swamy, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 96, 135702, (2006).
- [5] S.Bégin-Colin, *et al.*, Philos. Mag. Lett. 69(1), 1 (1994).
- [6] S.Bégin-Colin, *et al.*, J. Solid State Chem. 149, 41 (2000).
- [7] 竹本稔ら、神奈川工科大学研究報告 B 理工学編 第 35 号 27 (2011).
- [8] 竹本稔ら、神奈川工科大学研究報告 B 理工学編 第 36 号 49 (2012).
- [9] 伊藤圭祐、平成 24 年度神奈川工科大学卒業論文 (2013).