

[研究論文]

# MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を光電極材料に用いた 色素増感太陽電池

— 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XXV(1) —

鈴木健太・竹本稔

応用化学科

## Dye Sensitized Solar Cell Employing MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Photoelectrode Material — Research works accomplished by using Electron Microscope System : XXV(1) —

Kenta SUZUKI and Minoru TAKEMOTO

### Abstract

Dye sensitized solar cells have been studied and developed extensively by many research groups, because they can be fabricated at lower costs and they show relatively higher power generation efficiency. Anatase-type TiO<sub>2</sub> nano-powder is typically employed as a material for the photoelectrode of the solar cell. In the present study, MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nano-powder was substituted for the anatase-type TiO<sub>2</sub> nano-powder. It was confirmed for the first time that the dye sensitized solar cell which was assembled by employing the MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photoelectrode really generated electricity. The solar cell showed the open circuit voltage of 0.55 V, the short circuit current density of 0.087 mAcm<sup>-2</sup>, the maximum power of 0.018 mWcm<sup>-2</sup>, and 0.38 of the fill factor. The MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film of the photoelectrode had the structure that coarse particles were deposited sparsely, so that the considerably small values of the current density and the power were considered to be accomplished, and, the possibilities of improvement for the power generation properties were shown for the dye sensitized solar cell employing MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as the photoelectrode material.

Keyword: Dye Sensitized Solar Cell, MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Photoelectrode, FE-SEM

### 1. はじめに

色素増感太陽電池は、グレッツェルらによって1991年に発明された [1]。模式図を図1に示す。色素増感太陽電池は、光電極、対極、そしてそれらの電極間の電解液から構成される。光電極は通常、導電性ガラスの上にアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の多孔質膜を形成し、その表面に色素を吸着させて作製される。対極には通常 Pt が使用される。また、電解液中にはヨウ素を溶解させて生成する三ヨウ化物イオン(I<sub>3</sub>)が存在する。光電極側から入射した光はまず色素に吸収される。光励起された色素から電子が放出され、TiO<sub>2</sub> 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。外部回路から対極側へ移動した電子は電解液中の I<sub>3</sub><sup>-</sup> が受け取り、I<sub>3</sub><sup>-</sup> はヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)に還元される。I<sup>-</sup> は電子を失った色素に電子を渡し、酸化され元の I<sub>3</sub><sup>-</sup> に戻る。

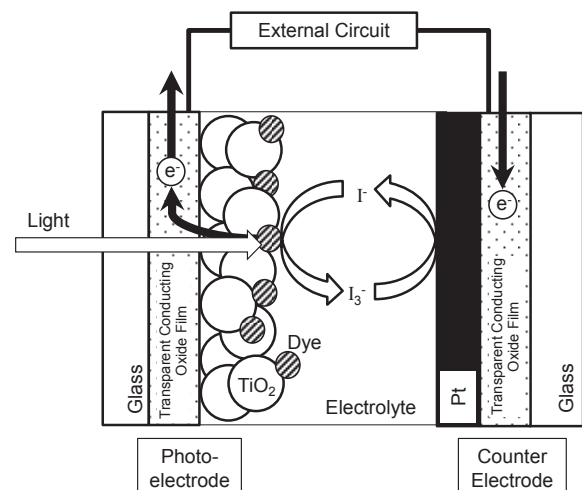


図1 色素増感太陽電池の模式図

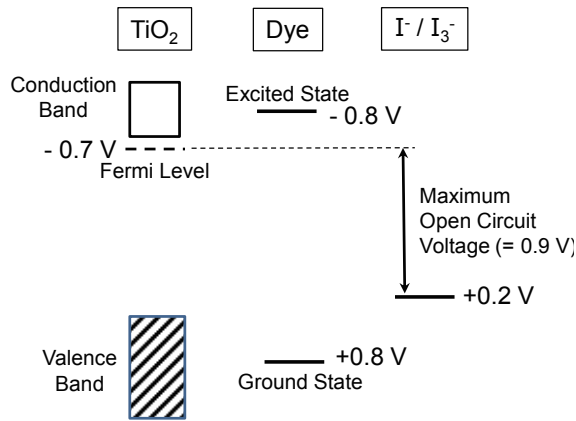


図 2 色素増感太陽電池におけるエネルギー準位図。  
ポテンシャルは vs. SCE

以上のサイクルによって発電がなされる。図 2 にこの色素増感太陽電池におけるエネルギー準位図を示す。理論上、開放電圧は 0.9 V となる。

以上述べたように、色素増感太陽電池にはさまざまな物質・材料が用いられており、それらの組み合わせによって発電特性は変わる。ある部材を別の物質・材料で代替すると、それと整合するよう、他の部材についても代替材料の採用を検討することが必要になることが普通である。しかし逆に考えれば、このことにより、さらに発電特性の高い色素増感太陽電池の開発に繋がる可能性がある [2]。

本研究では擬ブルッカイト型化合物である  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  [3] に注目した。図 3 にその結晶構造を示す。バンドギャップは  $\sim 3.4$  eV、伝導帯下端の電位は  $-0.66$  V (vs.SCE) と報告されており [4]、これらの値はアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の値、バンドギャップ 3.2 eV、伝導帯下端直下にあるフェルミレベル  $-0.7$  V に近い [5]。このことからこの物質を光電極材料として採用することに興味を持たれた。この  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  を光電極材料として用いた色素増感太陽電池を作製し、発電特性を調べたのでここに報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション

Reddy ら [6] の方法を参考にして錯体重合法により  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  ナノ粒子を合成した。チタンペルオキソクエン酸アンモニウム 4 水和物 (TAS FINE-20P、フルウチ化学) 2.494 g をイオン交換水 50 mL で溶解させた。モル比で金属 : クエン酸 : エチレングリコールが 3 : 1 : 3 の割合になるように酢酸マグネシウム 4 水和物 (和光純薬工業) 1.072 g と無水クエン酸 (和光純薬工業) 0.980 g を加え、 $60^\circ\text{C}$  で 2 ~ 3 時間加熱した。加熱後、エチレングリコール (和光純薬工業) を 0.835 mL 加え、 $90^\circ\text{C}$  で加熱し、粘度の高い溶液を得た。恒温槽に試料を移し、 $110^\circ\text{C}$  で約 24 時間乾燥させた。さらに電気炉に移し、 $400^\circ\text{C}$  で 2 時間、空气中で焼成した。

得られたナノ粒子、および次の 2.2 で記すペーストをス

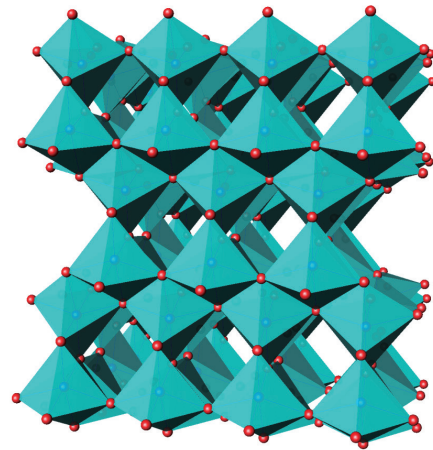


図 3  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  の結晶構造。図中赤丸は酸素、Mg と Ti は酸素による配位多面体(水色)の内部に存在する。

ライドガラス上に塗布し、 $450^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した試料について、X 線回折測定 (RINT2500, Rigaku) を行い、 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  の生成、および加熱による変質を調べた。導電性ガラスにペーストを塗布、 $450^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱して得られた光電極の微構造を FE-SEM (JSM-7001F, JEOL) で観察した。

### 2.2 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ を使用した色素増感太陽電池の作製

2.1 で合成したナノ粒子を含むペーストを次の方法で作製した。 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  ナノ粒子 0.937 g、硝酸水溶液 (pH = 0.7) 2.3 mL、アセチルアセトン (関東化学) 0.1 mL、ポリエチレングリコール (平均分子量 300,000 ~ 500,000、和光純薬工業) 0.050 g、界面活性剤 (Triton X-100、関東化学) 0.05 mL を用いた。これをすべてジルコニア製ポットに入れ、ジルコニア製ボール (直径 10 mm) を 10 個入れた。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、ペーストを得た。

次に色素増感太陽電池を次の方法で作製した。透明導電膜 (FTO) 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、1 枚を光電極作製用、もう一枚を対極作製用とした。光電極は次のように作製した。 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  のペーストを導電性ガラス板に  $10$  mm x  $10$  mm の大きさになるようにスキージ法により塗布し、 $450^\circ\text{C}$  で 30 分間空气中で焼成した。その後、N719 色素 (Aldrich) のエタノール溶液に  $5^\circ\text{C}$  で 24 時間浸漬し、光電極を作製した。対極は次のように作製した。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、Pt 対極を作製した。厚さ  $60$   $\mu\text{m}$  の封止材 (Meltonix 1170-60、Solaronix) を用いて熱圧着により光電極と Pt 対極を貼り合わせた。Pt 対極に開けておいた穴から電解液 (Iodolyte AN-50, Solaronix) を注入し、封止材とカバーガラスでその穴を塞ぎ、密封した。

### 2.3 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。光の放射照度が100 mWcm<sup>-2</sup>になるようにロッドレンズから太陽電池までの距離を調整した。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 cm<sup>2</sup>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0.001 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

図4にX線回折測定結果を示す。400°Cでの焼成により得られた粉末(同図(a))については回折ピークの幅がかなり広いが、PDF#35-0796(同図(c))との比較から、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が生成していることが確認された。バックグラウンドが相対的に高いことも特徴的であるが、これは焼成温度が低いため有機成分の燃焼が不十分であるためと考えられる。薄膜作製後(同図(b))もMgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の存在が確認され、回折ピ

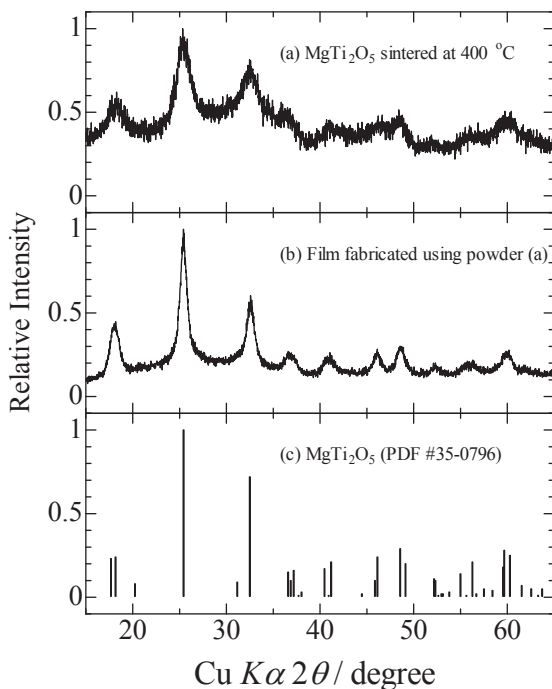


図4 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のX線回折測定結果

- (a) 400°Cで焼成して得られたMgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末
- (b) (a)を用いて作製した薄膜
- (c) MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のPDFデータ

ーク幅は狭くなり、バックグラウンドは相対的に低くなった。

粉末X線回折ピークの幅は粉末粒子を構成する結晶子が小さくなるほど、また、結晶子にひずみが導入されるほど広がる。結晶子にひずみが導入されておらず、大きさが均一であると仮定すると、次のScherrerの式[7]によって結晶子の大きさを見積もることができる。

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

ここで、 $D_{hkl}$ は $hkl$ 回折ピークの幅から求められる結晶子径、 $K$ はScherrer定数、 $\lambda$ はX線の波長、 $\beta$ は回折ピーク幅、 $2\theta$ は $hkl$ 回折角度である。結晶子の外形が立方体で大きさの分布を持たないときは $K=0.94$ になる。この値を便宜的に採用し、101ピーク( $2\theta \approx 25.5^\circ$ )の回折角度と回折ピーク幅を用いて結晶子径を見積もった。400°C焼成後の粉末については4 nm、薄膜作製後は10 nmと見積もられた。薄膜作製時には450°Cで30 min加熱したが、この温度は有機成分を効果的に除去できる温度であるものの、結晶子を急速に粗大化させる温度でもあることが分かった。

図5に作製した色素増感太陽電池の特性を示す。開放電圧は0.55 V、短絡電流密度は0.087 mAcm<sup>-2</sup>で、最大電力は0.018 mWcm<sup>-2</sup>、フィルファクターは0.38、発電効率は0.018%という特性であった。発電効率は極めて低いもののMgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を光電極材料として用いた色素増感太陽電池の報告は我々の知る限り本研究が初めてである。

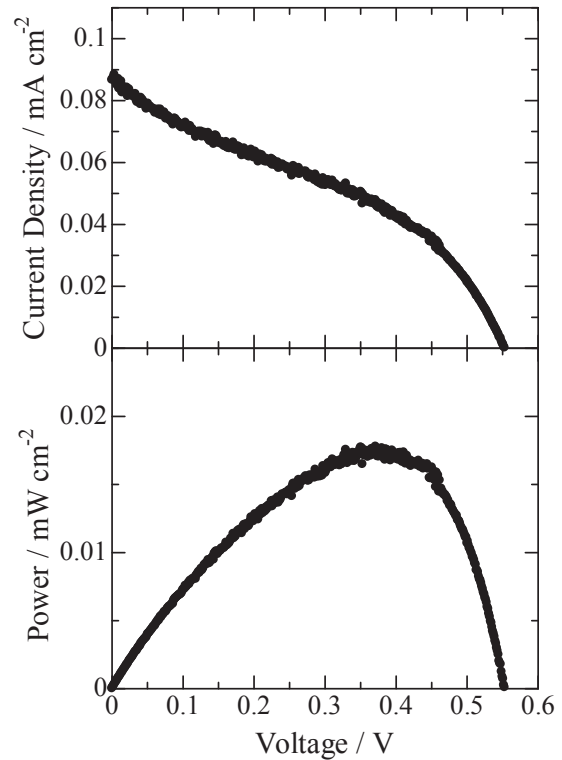


図5 太陽電池特性の測定結果

- (上) 電流密度 - 電圧曲線
- (下) 電力 - 電圧曲線

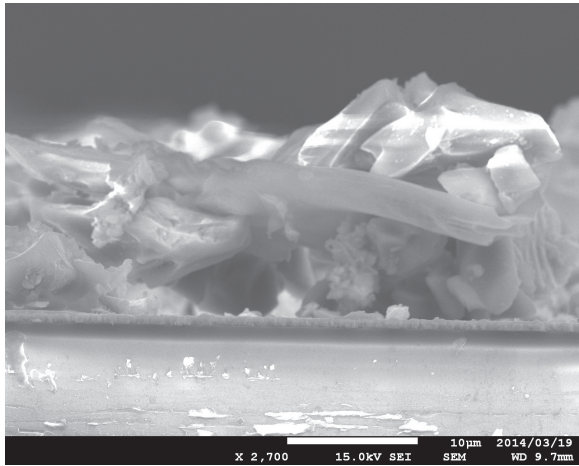


図 6 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 成膜後の光電極の破断面

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> を用いて光電極を作製し、これと電解液中の酸化還元対としてヨウ素を用いた場合、開放電圧の理論値は 0.9 V と見積もられる。実際には色素から TiO<sub>2</sub> に移動した電子が電解液中のヨウ素へと移動する逆電子反応が起こりうる。これを抑制するためしばしば電解液に 4-*tert*-butylpyridine (4TBP) が添加される。例えば添加しない場合、開放電圧は 0.570 V であるのに対し、添加すると 0.710 V まで上昇させることができるとの報告がある [8]。4TBP の添加効果は TiO<sub>2</sub> だけではなく、SnO<sub>2</sub> を半導体電極として応用した際にも見出されており、電解液中の 4TBP の濃度を増加させるとともに開放電圧が 0.345 V から 0.435 V まで増加する [9]。今回使用した電解液は TiO<sub>2</sub> 用に製造された市販品であり、NMR による分析から 4TBP が添加されていることが確認されている。ただし、本研究の MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 半導体膜に対してその濃度が十分であるかは不明である。本研究の太陽電池が示した 0.55 V の開放電圧は注目すべき値であり、電解液の成分の調整によって開放電圧をさらに高められる可能性は十分にあると考えている。

0.018 % という極めて低い発電効率は、発生する電流のが極めて少ないことに起因する。そこで成膜後の電極を FE-SEM で観察した。その写真を図 6 に示す。ガラス基板上に透明導電膜が約 1 µm の厚さでコーティングされており、さらにその上に MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜が 15 µm ~ 20 µm の厚さで成膜されているようすが観察された。ただし、その MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜は粗大な粒子から構成されていた。これら粒子は X 線回折で見積もられた 10 nm 程度の大きさのナノ粒子が集合して形成されていると思われる。粗大な粒子どうしは密に接合しておらず、粒子間の隙間が大きい。粒子どうしの接合が不十分であることは、色素から MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜へ渡された電子が MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中を移動する際、妨げとなる可能性がある。また、隙間が多いと電解液が透明導電膜まで浸透する可能性があり、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> から透明導電膜へ移動し

た電子が電解液中のヨウ素へ移動する逆電子反応の発生頻度が高まる恐れがある。以上のことから極めて小さい電流密度は MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の膜質に由来するのではないかと推測され、膜質の改善が今後の課題となると考えている。

#### 4. まとめ

錯体重合法で MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ナノ粒子を合成し、これを光電極材料に用いた色素増感太陽電池を試作した。極めて低い発電効率であったが、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を応用した色素増感太陽電池の発電を初めて確認することができた。開放電圧については電解液の組成の改善により、さらに向上する可能性がある。また、電流密度については MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の膜質の改善により、さらに向上する可能性が示された。

#### 参考文献

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel: A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films, *Nature* 353, 737 (1991).
- [2] 色素増感太陽電池の最新技術 II、荒川裕則監修、シーエムシー出版 (2007).
- [3] B. A. Wechsler and R. B. von Dreele: Structure Refinements of Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, MgTiO<sub>3</sub> and MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by time-of-flight Neutron Powder Diffraction, *Acta Cryst.* B45, 542 (1989).
- [4] Y. Qu, W. Zhou, Y. Xie, L. Jiang, J. Wang, G. Tian, Z. Ren, C. Tian, and H. Fu: A novel phase-mixed MgTiO<sub>3</sub> – MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterogeneous nanorod for high efficiency photocatalytic hydrogen production, *Chem. Commun.* 49, 8510 (2013).
- [5] A. Hagfeldt and M. G. Grätzel: Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.* 95, 49 (1995).
- [6] M. A. Reddy, M. S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U. V. Varadaraju, and B. Raveau: Synthesis and Lithium Insertion into Nanophase MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Pseudo-Brookite Structure, *Chem. Mater.* 20(6), 2192 (2008).
- [7] P. Scherrer: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachricht. Gesellsch. Wissensch. Göttingen Math.-Phys. Klasse* 2, 98 (1918).
- [8] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank: Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells, *J. Phys. Chem. B* 101, 2576 (1997).
- [9] J.-Y. Kim, J. Y. Kim, D.-K. Lee, B. Kim, H. Kim, and M. J. Ko: Importance of 4-*tert*-Butylpyridine in Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells Employing SnO<sub>2</sub> Electrode, *J. Phys. Chem. C* 116, 22759 (2012).