

ゾル-ゲル法ITO透明導電膜を用いた光誘起-色素系光電池の特性

Photo-Induced Dye-Sensitized Solar Cell using ITO-transparent electrode prepared by Sol-Gel Process

桑原 純¹ Jun Kuwahara

平尾 一之^{1,2} Kazuyuki Hirao

科学技術振興事業団 平尾誘起構造プロジェクト¹
 619-02京都府相楽郡精華町光台1-7 けいはんなプラザ スーパーラボ棟2F-6
 Hirao Active Glass Project, Japan Science and Technology Corporation¹
 Keihanna-Plaza Super-Lab.2-6, 1-7 Hikaridai, Seika-cho, Kyoto, 619-02, Japan
 Fax :+81(0774)95-5206 e-mail : kuwa@hap.jst.go.jp hirao@hap.jst.go.jp

京都大学 大学院工学研究科²
 606-01京都府京都市左京区吉田本町
 Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University
 Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan
 Fax :+81(075)761-8846 e-mail : hirao@bisc01.kuic.kyoto-u.ac.jp

abstract: The photo-electrochemical (PEC) cell is composed of the porous titania adsorbed dye / transparent electrode (ITO by sputtering, ITO(spt)) as the photo-induced chemical reaction and the redox solution – the counter electrode division as the electrochemical reaction. The titania / transparent electrode interface was improved by the sol-gel coating of ITO (ITO(sg)). While only ITO(sg)-transparent electrode is caused by the internal resistance of cell, ITO(sg) / ITO(spt) double-layer transparent electrode is increased in the photo-electricity energy conversion efficiency. In short, making use of the transparent porous electrode on the PEC cell effectively enhances the energy conversion efficiency. The comparison the efficiency of PEC cell prepared by different titania of particle size is suggested that the conversion efficiency have some influences on the transparent electrode, the anchor effect and increase in the contact area for titania / ITO interface, and resulted from effectively electron-transfer to the transparent electrode from titania.

key words: photo-electrochemical cell, sol-gel method, ITO, titania

1. 緒言

実用的な太陽電池の一つとして注目される色素増感湿式系光電池は、従来の乾式系とは大きく異なり光誘起的な反応と電気化学的な反応との効果的な組み合わせにより、効率的な光電変換を行う。この光電池は、増感色素吸着酸化半導体/透明電極部での光誘起的な反応により 太陽光の吸収・電荷の発生を行わせ、共存する酸化還元溶液/白金対極部で電気化学的に色素の還元再生をおこなう事により、永続的な光電変換がなされると考えられる。

この系は、Si半導体乾式系光電池と比べ、吸収波長域が広く、太陽光を有効に吸収できる事、多成分系で機能化するための材料設計の自由度が高い事などの利点から、高い変換効率が期待される。特に、酸化チタン微粒子の焼結体である多孔質酸化チタン薄膜を酸化半導体とし、Ru(II)(bpy)₃錯体系増感色素を用いたことで、約7%の変換効率が得られており^{[1] [2]}、色素・酸化半導体の種類・調製方法の観点から様々なアプローチ^{[3]-[8]}がなされている。

現在、湿式系色素増感光電池の光電変換反応(電子注入)を直接観測すべく実験を行っている。ここで、照射光によって励起された増感色素は、励起状態から基底状態に直接遷移する経路(輻射遷移緩和)と酸化チタンへ電子注入し酸化される経路(その後、この酸化された増感色素は共存する酸化還元溶液により還元・再生される)とによって安定状態に戻る(Fig.1)。酸化チタンへの電子注入は光起電力として間接的に観察されるが、輻射遷移緩和は増感色素からの発光として観測される。この種の電子注入は色素の励起

寿命又は発光寿命により推定されているが、この系では電子注入速度が速すぎるため、ナノ秒若しくはピコ秒の分光法では測定が不可能であった。そこで我々は、フェムト秒白色光ポンププローブ法を用いた増感色素の励起寿命の測定を行うことで、増感色素の

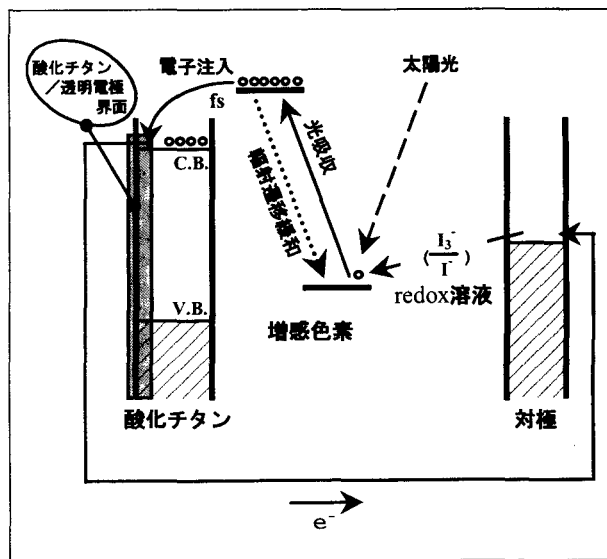


Fig.1 Schematic illustration of the photo-electrochemical cell to transfer electron in the different phases.

Table 1 Properties of ITO(sg) layer in ITO(sg) / ITO(spt) double-layer.

	ITO(spt)膜	ITO(sg)膜		ITO(sg)/ITO(spt)二層膜	
		1	2	1	2
膜厚(-ITO(sg))	—	600~800 Å	300~400 Å	600~800 Å	300~400 Å
比抵抗(Ω/□)	3.88	722	824	17.5	16.1

ITO(sg) ; In₂O₃ doped Sn (ITO transparent conductor) prepared by sol-gel process.

ITO(spt) ; ITO transparent conductor by sputtering process

Table 2 The photo-Energy conversion efficiency of PEC cell by different transparent conductors, ITO(spt), ITO(sg) or ITO(sg)/ITO(spt). ITO(sg)_1 or 2 indicate two layer-depth of ITO(sg), 600-800 Å(1) or 300-400 Å(2).

	ITO(spt)	ITO(sg)_1	ITO(sg)_2	ITO(sg)/ITO(spt)	
				1	2
Isc (mA/cm ²)	1.4	1.5	1.0	1.4	1.5
Voc (V)	0.73	0.66	0.52	0.75	0.74
Wmax (mW/cm ²)	0.40	0.28	0.13	0.45	0.38
ff (-)	0.39	0.28	0.25	0.43	0.36
η (%)	1.6	1.1	0.5	1.8	1.5
absorption (a.u.)	1.0	1.4	1.2	1.1	1.0

電荷移動の観測を試みてきた^[9]。

本報では、光電池において、これまで電子注入と無関係であると考えられてきた酸化チタン/透明電極界面と光起電力との関係について、その界面状態により光電変換効率が向上することが分かったので報告する。透明電極として用いたITO膜 (SnをドーピングしたIn₂O₃膜)は、一般的なスパッタ法・蒸着法以外の手法、例えばゾル-ゲル法によっても成膜可能である^[10]。このことに着目し、特にITO膜表面をゾル-ゲル法で処理したITO二層透明電極も用い、光電変換効率への影響についても考察した。

2.実験方法

2.1 透明電極

本実験で用いた透明導電体は、Table 1に示したITO膜であり、スパッタ法で作製されたITO膜(以下ITO(spt)膜とする)、ゾル-ゲル法によるITO膜(ITO(sg)膜)、並びにITO(spt)膜上に、ITO(sg)膜をディップコートしたITO(sg)/ITO(spt)二層膜である。更に、膜厚が異なるITO(sg)膜層を2種類用いることで、ゾル-ゲル法による表面改質の効果の検討も行った。

2.2 湿式系太陽電池の調製

Table 1に示した透明電極上に酸化チタン微粒子分散液(アナターゼ、平均粒子径7nm)を塗布・焼成(450°C)し、酸化チタン半導体膜を得た。次いで、この半導体電極(膜厚10 μm)を色素溶液(3.0 × 10⁻⁴M / Ethanol solution)に浸漬(30分, 70°C)することで、増感色素を酸化チタン膜に吸着させた。ここで増感色素には、カルボキシル基を有するcis-di(thiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)

Ruthenium (II)を用いた。その後、Pt対極と張り合わせ、I₃/I系酸化還元溶液を注入・封止することで、色素増感湿式系太陽電池を調製した。

2.3 色素増感湿式系太陽電池の評価

色素増感湿式系太陽電池は、キセノンランプを用いた疑似太陽光源(薬品用キセノン耐光試験機 Table Sun, スガ試験機株式会社)により光起電力の測定を行った。光電変換効率は、照射強度250W/m²のときの光起電力から算出した。

3.結果及び考察

3.1 透明電極の製法(スパッタ法並びにゾル-ゲル法)と光電変換効率

まず、調製法の異なるITO透明電極を使用した湿式系太陽電池の光電変換効率をTable 2に示した。ゾル-ゲル法によるITO透明電極は、スパッタ法によるものと比べ、最大光起電力が小さく、光電変換効率が低くなった。特に膜厚の薄いITO(sg)_2では、短絡電流並びに開放電圧ともに、著しく小さくなる事が判った。照射光の吸収量を示す 増感色素/酸化チタン膜の吸収強度 (吸収極大500nm)を鑑み、また ITO(sg)膜でのフィルファクター(ff)が低い値であることより、この変換効率の差異はゾル-ゲル膜の導電率が1桁ほど高いことに起因する内部抵抗の増大によるものである。

透明電極として用いられるITO膜は、真空蒸着法・スパッタ法等の手法で作製され、ゾル-ゲル法で調製したITO膜は一般的ではない^[10]。これはゾル-ゲル法が前駆体の重縮合反応を利用した手法であり、調製膜には微細な細孔・空隙を多く有し、透明性・導電

性の点で劣っているためである。このことにより、今回使用したITO(sg)膜も透明導電膜としては不適格であったと思われる。

また、透明電極としてITO(spt)膜を用いた場合には、1.6%程度の光電変換効率であった。これは、色素溶液の調製/吸着処理での雰囲気制御を行わなかった事が主因である。

この種の湿式系光電池の変換効率は、増感色素/酸化チタン膜との界面状態により強く影響されることが知られており、変換効率向上のためには増感色素のカルボキシル基と酸化チタンの表面水酸基との間に(エステル結合的な)化学結合を生じさせる必要があると考えられている。そのため、水分/酸素等が共存した環境下で調製した場合には、増感色素から酸化チタンへの電子注入が抑制され、変換効率が低くなる。

本研究では、酸化チタンから透明電極への電荷移動に注目し、酸化チタン/透明電極界面の状態を問題にしている。そのため、同一な増感色素/酸化チタン界面が得られるように、簡易に増感色素の吸着処理を空気中で行っている。

3.2 二層化透明電極の効果

次に、ITO(sg)/ITO(spt)二層膜の結果を示した (Table 2)。ITO(sg)単層膜ではその膜厚に依らず最大起電力の低下・フィルファクターの悪化が見られたが、ITO(sg)膜が厚いもの (600~800 Å) については、二層化により光電変換効率の向上が認められた。

ITO(sg)/ITO(spt)二層膜の比抵抗は両者ともほぼ同じであることから、膜厚自体によって光電変換効率の向上がなされていると思われる。ITO(sg)膜には微細な細孔・空隙が多く有すると考えられ、比抵抗の増大・透過率の減少といった負の要因になるが、別の側面として導電膜の比表面積の増大をもたらす結果になる。

一般にゾルーゲル法での細孔は一次粒子に起因する1~20nm程度のナノ細孔と二次(又は三次)粒子に起因するマイクロ孔とがある。そこで、二層化の効果のあったITO(sg)_1/ITO(spt)二層膜について市販の酸化チタン粒子(和光純薬, ~5 μm, アナターゼ)を用いて、同種の実験を行った。

まず、粒径の違いによる光電変換効率であるが、分散液の濃度・粘度が異なるため、micro-sizeの酸化チタンによる薄膜の膜厚が

厚くなった事、その結果増感色素の吸着量の増加に伴う照射光の吸収量が増加した事により、単純に比較することが困難であった。そこで問題とするITO(sg)膜による表面改質と酸化チタン粒径との関係を考察するために、各々の粒径で多層ITO膜を用いたときの変換効率の比を考えた。nano-sizeの酸化チタン粒子ではITO(sg)膜による二層化により、変換効率が約10%の向上をもたらしたが、micro-sizeの酸化チタンでは約30%もの効率低下を示し、二層膜の効果が粒径に強く影響する事が判った。

ITO(sg)/ITO(spt)二層膜の表面には sol-gel膜特有の細孔構造があり、nano-sizeの酸化チタン粒子を用いることで、アンカー効果・接触面積の増大により、酸化チタンで発生した電子が効率よく透明電極に移動したため、変換効率が向上したと考える。

4.結言

色素増感湿式系光電池における酸化チタン/透明電極 界面で、sol-gel法にて表面処理したITO(sg)/ITO(spt)二層膜の検討を試みた結果、以下のような知見が得られた。

- 1) ITO(sg)/ITO(spt)二層膜を用いることで、光電変換効率が向上する。
- 2) ITO(sg)膜の細孔構造が、酸化チタン層と透明導電膜との接触面積に関与し、電荷移動が起しやすくなる。

ここで着目している酸化チタン/透明電極 界面は、増感色素/酸化チタン界面とは異なり光化学的反応への影響が少なく、光電変換効率への直接的な効果というよりも、内部抵抗の減少等により間接的に変換効率の向上に寄与する。

5.文献

- [1] Brian O'Regan and Michael Grätzel, NATURE, 353 (1991) 737-739
- [2] Anders Hagfeldt, Bengt Didriksson, Tommy Palmqvist, Henrik Lindström, Sven Södergren, Håkan Rensmo, and Sten-Eric Lindquist, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 31 (1994) 481-488
- [3] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P.Liska, N.Vlachopoulos, and M. Grätzel, J. Am.

Table 3 The Effect of particles size of titania for The photo-Energy conversion efficiency of PEC cell by the ITO(sg)_1 / ITO(spt) transparent conductor.

	nano-size		Micro-size	
	ITO(spt)	ITO(sg)_1/ITO(spt)	ITO(spt)	ITO(sg)_1/ITO(spt)
Isc (mA/cm ²)	1.4	1.4	2.7	1.7
Voc (V)	0.73	0.75	0.70	0.73
Wmax (mW/cm ²)	0.40	0.45	0.70	0.50
ff (-)	0.39	0.43	0.38	0.40
η (%)	1.6	1.8	2.8	2.0
比	1.13		0.71	

比: η (ITO(sg)_1/ITO(spt)) / η (ITO(spt))

Chem. Soc., **115** (1993) 6382-6390

- [4] Kei Murakoshi, Gentaro Kano, Yuji Wada, Shozo Yanagida, Hiromitsu Miyazaki, Masamitsu Matsumoto, and Sadao Murasawa, *J. Electroanal. Chem.*, **396** (1995) 27-34
- [5] K. Tennakone, A. R. Kumarasinghe, P. M. Sirimanne, and G. R. R. A. Kumara, *Thin Solid Films*, **261** (1995) 307-310
- [6] Gareth Redmond, Donald Fitzmaurice, and Michael Grätzel, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 686-691
- [7] Paul Liska, Nick Vlachopoulos, Mohammad K. Nazeeruddin, Pascal Comte, and Michael Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 3686-3687
- [8] Robert Argazzi and Carlo A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 5741-5749

[9] 桑原 純, 平尾 一之, 第15回 固体・表面光化学討論会 講演要旨集, (1996) 4

[10] 田畑 三郎, *高分子*, **39** (1990) 428-429

6. 謝辞

本研究を進めるに当たり ご指導いただいた石原産業株式会社 宮崎 裕光 氏、並びに松下電器産業株式会社 服部 氏に感謝いたします。

Received June 7, 1997

Accepted June 10, 1997