

VI. 色素増感太陽電池の作製と評価

【背景・目的】

太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができる太陽電池が、再生可能エネルギー供給源として注目されている。中でも、有機色素を半導体電極と複合化した色素増感太陽電池（DSC: Dye-sensitized Solar Cell）は、従来のシリコン系太陽電池比較して、安価な部材から構成され、製造に高温・高真空プロセスを必要としないため、その製造コストを大幅に圧縮できると期待されており、世界的に活発な研究対象となっている。本テーマでは DSC の作製とその評価を通して、半導体や有機色素の電子エネルギー構造やその光応答性について理解するとともに、地球環境・エネルギー問題について考えることを目的とする。

【基礎知識】

1. 半導体の特徴

半導体の電子エネルギー構造は電子で満たされた結合性軌道である価電子帯（VB）と、空の反結合性軌道である伝導帶（CB）から成る（図 1）。これらのエネルギーバンドは連続的であり、バンドギャップ (E_g) として知られるエネルギー差によって隔てられている。半導体は電子が VB を占有しており、CB 軌道が空であれば伝導性を示さない。しかしわずかに可能の電子が CB に存在したり、わずかに過剰の正孔が VB に存在すれば、これらは移動可能な電荷キャリア（charge carrier）として働くために、半導体は電子伝導性を示すようになる。バンドギャップおよび価電子帯・伝導帯の電子順位は半導体の種類により異なる（図 2）。半導体のバンドギャップよりも高いエネルギーの光を照射することにより、価電子帯中の電子が伝導帯に励起し、価電子帯中に正孔を生じる。これら励起電子および正孔は電荷キャリアとして働くために、半導体は電子伝導性を示す（光伝導）。一方、色素分子においても、HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップに等しいエネルギーの光を照射することにより、HOMO に存在する電子を励起することができる。

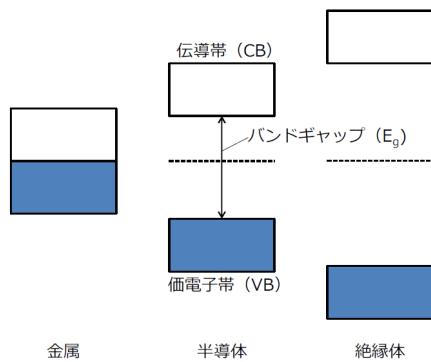


図 1 金属、半導体、絶縁体のエネルギー一バンド構造。

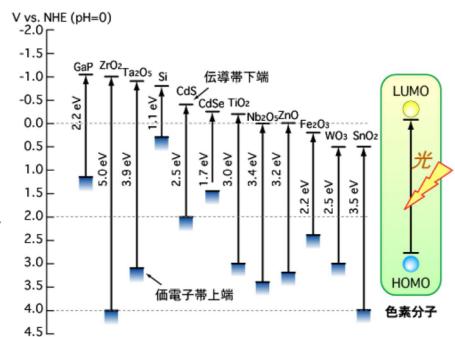


図 2 半導体のバンドギャップと価電子帯・伝導帯の電子エネルギー準位。

2. 半導体に吸着した色素

半導体は E_g より大きなエネルギーの光を吸収すると電荷キャリアを生じるが、 E_g より小さいエネルギーは吸収できない。しかし、ある種の色素を半導体表面に吸着させれば、色素の吸収できる光を照射することで、半導体中の電荷キャリアを増加させることができる。これは分光増感現象と呼ばれ、半導体固有の吸収領域よりも長波長の光にも応答することができる。分光増感現象は、半導体のエネルギーバンド準位と色素の HOMO、LUMO のエネルギー準位との位置関係によって支配される。図 3 に示すように、半導体の CB 準位よりも負電位側に色素の LUMO が存在するとき、光励起された色素から半導体への電子注入が起こる。

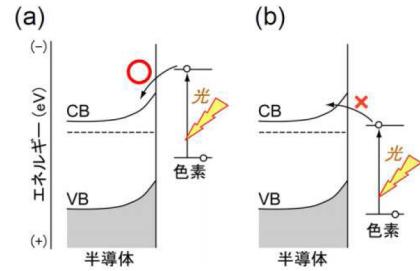


図 3 色素から半導体への電子注入可能な場合 (a) と不可能な場合 (b)。

3. 色素増感太陽電池 (DSC) の構造と原理

ナノサイズの酸化チタン (TiO_2) 粒子を透明導電性ガラス上に固定した電極は、粒子サイズと同程度の空孔を有する多孔質薄膜である。この表面に適切な色素を担持することで、色素吸着 TiO_2 電極が作製できる。DSC は多孔質電極内部を電解質溶液で充満させた後、対極と張り合わせることで作製される。色素吸着 TiO_2 電極に光照射し、吸着色素を光励起すると、色素中に生じた電子は半導体に注入され、電子エネルギーとして蓄えられる。一方、電子を放出して酸化状態にある色素は、電解質溶液中に存在する酸化還元種（例えばヨウ化物イオン）を酸化することで再生される。見方を変えれば、色素に生じた正孔が、ヨウ素レドックスを介して電解質へ移動すると解釈できる。このようにして、色素吸着 TiO_2 電極と対極の間に、光照射により起電力が発生し、すなわち太陽電池として作用する。

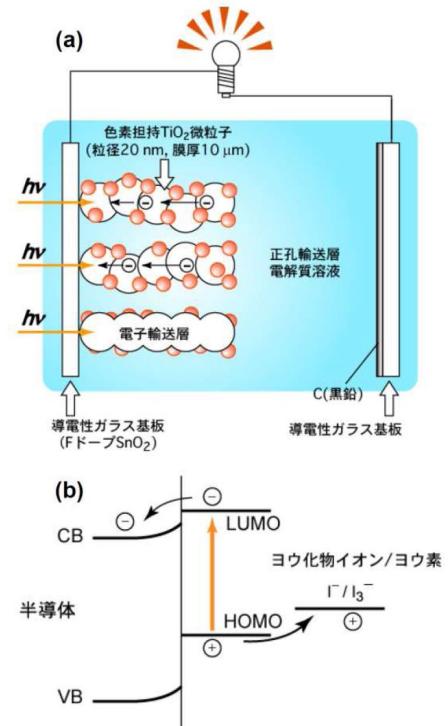


図 4 色素増感太陽電池の構造模式図
(a) およびその動作機構 (b)。

【実験計画】

1. 実験の概要

種々の半導体粒子を透明導電性ガラス上に固定し、多孔質半導体薄膜電極を作製する。得られた電極上に色素を担持するとともに色素増感太陽電池（DSC）を組み立てる。キセノンランプを光源として、DSC の光照射下での電流－電圧特性を測定し、入射した光エネルギーの電気エネルギーへの変換効率、作用スペクトルなど太陽電池としての特性を評価する。得られた結果に基づき半導体粒子及び色素分子の違いによる太陽電池特性の変化を考察し、作製した DSC 内で起こる光誘起電子移動を理解する。

2. 試料

半導体：酸化チタン（ TiO_2 ）

色素：エオシンY、メチレンブルー

3. 実験計画の指針・注意

本実験は前半と後半の二部構成で行う。前半部分では基本的な色素増感太陽電池の作製と評価を通じて、動作原理とデータの解釈を学ぶ。これをもとに、後半ではよりエネルギー変換効率の高い DSC を作製するための指針を考え、実験により検証する。そのためには DSC の動作原理を理解し、例えば起電力が何に依存して決定されるのかなど、事前によく調べた上で実験に臨むことが重要である。

4. スケジュール

1日目：実験テーマ、全体の流れの説明。グループ分け。実験。

2日目：実験。データの取得・結果の整理。後半の実験計画。

3日目：実験。結果の整理・考察。

5. 実験計画のための参考文献

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel, Nature, 353, 737 (1991).
- [2] 荒川裕則編著：色素増感太陽電池の最新技術，シーエムシー (2001)
- [3] 柳田祥三監修著：色素増感型太陽電池の基礎と応用，技術教育出版 (2001)
- [4] 辰巳国昭 他：電池革新が拓く次世代電源、エヌ・ティー・エス (2006)

【実験手順】

1. 色素担持多孔質半導体薄膜電極の作製

1-1. 半導体粒子ペーストの調製

—作製例—

物質：半導体粒子（粉末）、エタノール、 α -テルピネオール、エチルセルロース

手順：1.5 wt%のエチルセルロース（増粘剤、分散剤）を溶解したエタノール 5 cm³ と半導体粒 1.5 g を乳鉢で混合。ここへ α -テルピネオールを少量ずつ加えながら、乳鉢で混練する。全量 10 cm³ の α -テルピネオールを徐々に加えながら、均一なペーストとなるまで混練する（30 分程度）。

1-2. 多孔質半導体薄膜の作製

アセトン中で 10 分間超音波洗浄した導電性ガラス（フッ素ドープ SnO₂）の導電面を上にして、四辺をメンディングテープでマスクする（図 5）。テープは浮いているところが無いように、しっかりと導電性ガラスにこすり付ける。先に調製した半導体粒子ペーストを端に載せ、ガラス棒で均一になるように引く（スキージ法：図 5）。注意してテープをはがし、ホットプレートで乾燥した後、電気炉に入れ 450°C で 15 分間焼成する。

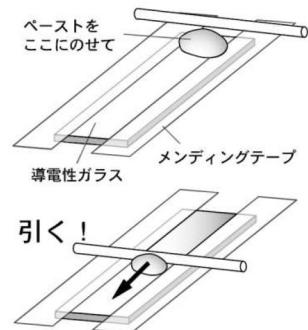


図 5 薄膜作製の概略図。

1-3. 色素担持

溶媒としてエタノールを用いて濃度 10 mmol dm⁻³ の色素（エオシン Y など）溶液を調整するため、電子天秤を用いて色素を秤量し、メスフラスコで希釈する（色素は付着すると落ちないので、慎重に扱うこと）。調製した色素溶液に、焼成後の多孔質半導体薄膜基板を浸漬する。30 分程度浸漬したら、溶液から薄膜を取り出し、エタノールで膜をすすぎ、乾燥させる。

2. 太陽電池の組立

2-1. 対極の作製

アセトン中で 10 分間超音波洗浄した導電性ガラスを乾燥させる。導電面全体を鉛筆でこすり、塗りつぶす。鉛筆に含まれるグラファイト粉末が付着することで、これがヨウ素の還元に対する過電圧を減少させる、触媒としての役割をする。

2-2. 電池の組み立て

色素複合半導体薄膜が形成された面と対極の導電面を向い合せにして、間にスペーサーとなる熱融着フィルム（ハイミラン）を挟む。120 度に加熱したホットプレート上で融着させ、固定する。

2-3. 電解液の注入

0.5 mol dm⁻³ のヨウ化カリウムと 0.05 mol dm⁻³ のヨウ素を含むアセトニトリル溶液を調製する。二つの電極の間にできた隙間に、毛細管現象を利用して電解液を注入する。このとき、気泡が入らないように、少しづつ電解液を入れる。

3. 太陽電池の評価

3-1. 電流、電圧の測定

キセノンランプを光源に用いて、作製した太陽電池の電流-電位特性を測定する。

4. 結果と考察

4-1. 電流-電圧特性の測定

太陽電池の性能は電流 - 電圧特性 (J-V カーブ) で表される (図 6)。回路を短絡したとき (すなわち V=0) に流れる電流値を、さらに太陽電池の受光面積で割った値は、短絡電流 (J_{SC} ; [A cm⁻²]) と呼ばれ、また電流を流さないとき (すなわち J=0) の電圧は開放電圧 (V_{OC} ; [V]) と表され、いずれも太陽電池評価の指標となる。電力は電流と電圧の積であるから、実際に外部に取り出すことのできる電力は、J-V カーブ上の点を頂点として、各軸へ垂直な線を引いて作られる長方形の面積である。 $J_{SC} \times V_{OC}$ を出力できる電池が理想的であるが、実際には内部抵抗などにより J-V カーブは湾曲し、出力面積は小さくなる。この時、最大出力密度 ($J_{max} \times V_{max}$) を $J_{SC} \times V_{OC}$ で割った値を曲線因子 (Fill factor; FF) と呼び、これを 1 に近づけるようにすることがセルの効率向上のために重要となる。以上のように太陽電池は J_{SC} 、 V_{OC} 、FF がいずれも大きいものほど、効率よく大きな出力で太陽光を電気エネルギーに変換できると言える。このとき、太陽電池の変換効率 (η ; [%]) は、照射した太陽光エネルギー密度を W_{inc} として、

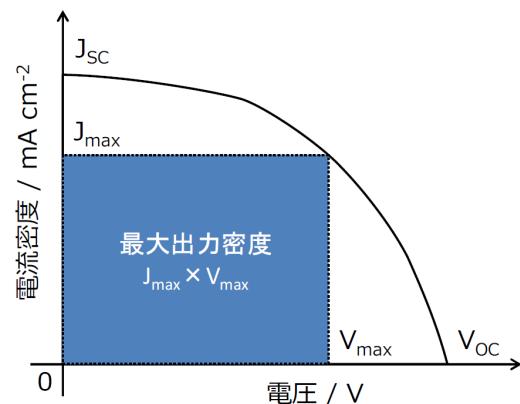


図 6 DSC の電流-電圧特性

$$\eta = \frac{(J_{max} \times V_{max} \times FF)}{W_{inc}} \times 100$$

と求めることができる。

例えば太陽光エネルギーの日本付近における地表での平均エネルギー密度は 100 mW cm⁻² である。このとき太陽電池の J_{SC} が 15 mA cm⁻²、 V_{OC} が 0.7 V、FF が 0.7 であった場合、変換効率は 7.4% となる。

4-2. 光電流の作用スペクトル

作製した DSC がどのような波長の光に応じて機能するか、すなわち光電流の照射光依存性を測定することは、色素の増感作用や DSC の基本特性を理解する上で重要である。このような光の波長に対する光電流の応答を測定し、光電流の作用スペクトル (Action spectrum of photocurrent) と呼ぶ。グラフの縦軸は、入射した光子一個に対して光励起で誘起される特定の過程が何回興るかを示す量子収率 (IPCE; Incident photon to current efficiency) で表す。

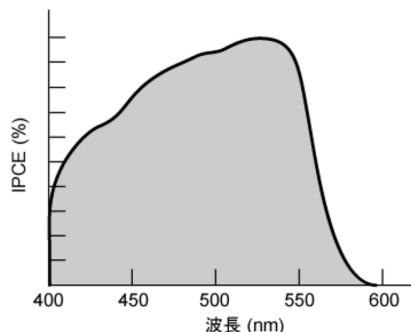


図 7 DSC の光電流作用スペクトル

$$IPCE = \frac{\text{外部回路を流れる電子数} [s^{-1}]}{\text{色素に入射した光子数} [s^{-1}]} \times 100$$

キセノンランプ (光源) の光をモノクロメータに通して単色光とした後 DSC に照射し、その時の光電流を測定する。作用スペクトルと色素の紫外可視吸収スペクトルの比較を行い、色素の効果を評価する。また異なる色素を用いた場合の応答波長を比較し、DSC の高効率化を色素の観点から考察する。

【結果の整理、レポート、スライド作成】

作製した数種類の DSC を比較し、それぞれの電池性能について考察を行う。電池性能が出なかった実験系についても、その理由をしっかりと考察し原因を解明する。レポートには実験操作や、作製した太陽電池に使用した色素-半導体の組み合わせなどをわかり易いように明示し、エネルギーダイヤグラムや、作用スペクトル、電流-電圧特性およびそこから計算された変換効率などをまとめる。また、後半の実験では、太陽電池性能向上を目指した取り組みについて、どのように考えて実験計画を組んだのか明示し、それに対してどのような結果が得られたか、またなぜそのような結果になったのかを考察する。発表用のパワーポイント作成に関しても同様である。レポート作成に際しては、世界的に認められた文献を参考にして（出展を明記）、内容をよく理解した上で考察すること。

VI. Dye-Sensitized Solar Cell

Dye-sensitized solar (photovoltaic) cells are currently attracting widespread academic and commercial interest for the conversion of sunlight into electricity because of their low cost and high efficiency. Over the past few years, considerable progress has been made in understanding the function of various components of dye-sensitized solar cells. A schematic representation of operating principle and energy level diagram of dye-sensitized solar cell is shown in Figure 1. In this cell, the energy levels of semiconductor and dye are one of the most important components for (1) the interfacial electron injection from the LUMO level of dye into the conduction band (CB) of semiconductor and (2) the high power-conversion efficiencies. In this study, students will fabricate the dye-sensitized solar cell by using dye-molecules and semiconductor particles with different energy structures. The photocurrent-potential curves of this prepared cell are measured by the conventional photoelectrochemical method, and then the fill factor, FF and the photoenergy conversion efficiency of the cell, η are calculated. Action spectrum of photocurrent of the cell and UV-Vis absorption spectrum of the dye are also measured to discuss the light absorption efficiency of the cell. The characteristics features of the dye-sensitized solar cells prepared in the present study will basis of the obtained parameters and spectra.

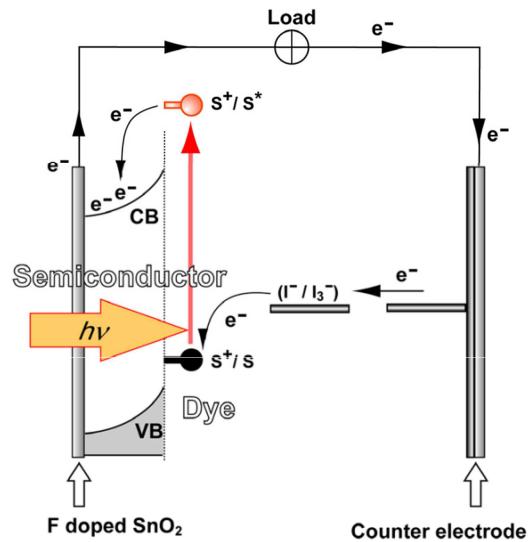


Figure 1. Operating principle and energy level diagram of dye-sensitized solar cell. S/S⁺/S*: sensitizer in ground, oxidized and excited state, respectively.

Materials

Dye-molecules	Eosin Y, Methylene blue, etc.
Semiconductors	TiO ₂ ,

Finally, students make a well-considered report and short presentation about this theme. The key points of the discussion are listed below.

- (i) Energy levels of semiconductor particles and dyes
- (ii) Properties of the prepared solar cell (such as FF, η)
- (iii) Relationship between the action spectrum of photocurrent and the solar spectrum
- (iv) Strategies for the improvement of the dye-sensitized solar cell