

メソポーラス SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池— SnO₂ 光電極の酸化物薄膜による表面修飾効果 —Dye-Sensitized Solar Cell Using Mesoporous SnO₂ Photoelectrode— Effect of Surface Modification of SnO₂ Photoelectrode by Oxide Thin Layer on Solar Cell Performance —小野 孝彦^{*1}

Takahiko ONO

山口 岳志^{*2}

Takeshi YAMAGUCHI

荒川 裕則^{*3}

Hironori ARAKAWA

Abstract

We investigated an effect of surface modification of SnO₂ photoelectrode by oxide semiconductor thin layer on solar cell performance. Surface modification by ZrO₂, Ta₂O₅ and Nb₂O₅, which have a more negative conduction band bottom than that of SnO₂, improved the efficiency up to two times. On the other hand, Bi₂O₃, which has a less negative conduction band bottom than that of SnO₂ showed a significant increase of efficiency from 1.5% to 3.2%. This is the new finding. It is concluded by various characterization measurements that an improvement of solar cell efficiency is caused by not only the suppression of backward electron transfer from SnO₂ to redox species, I₃⁻, in electrolyte, but also the negative shift of flat band potential of SnO₂ photoelectrode by surface oxide semiconductor layer.

キーワード：色素増感太陽電池，酸化スズ光電極，酸化物半導体薄膜による表面修飾，

Key Words：Dye-sensitized solar cell, SnO₂ photoelectrode, Surface modification by oxide layer

1. はじめに

色素増感太陽電池(DSC)の光電極としては、高性能化の観点から主として TiO₂ 光電極が用いられているが、Nb₂O₅、ZnO、SnO₂、WO₃等の種々の酸化物を用いることができ¹⁾、色素とレドックスの組み合わせにより多様な色素増感太陽電池を作製できる。例えば有機色素と ZnO との組み合わせが知られている²⁾。また Tennakone らは ZnO と SnO₂ の組み合わせで変換効率 8%を得ている³⁾。SnO₂ は TiO₂ と比較してバルク内の電子移動速度が速いことや⁴⁾、その伝導帯下端準位が TiO₂ に比べ約 0.3eV 低い (ポジティブ) 位置にあり、LUMO の準位が低く HOMO-LUMO ギャップが小さい赤外色素を利用できる点などが魅力的である。しかし、一方で、SnO₂ 光電極のバルク内電子の電解質溶液中のヨウ素レドックス (I₃⁻) への逆電子移動速度が速いことも知られている⁴⁾。従って SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池の性能は TiO₂ 光電極を用いたそれに比べかなり性能が低い。これらの欠点を補う為に、Kay らは SnO₂ のコロイド溶液に Al、Mg、Zr 等の金属塩を添加して、SnO₂ 粒子の表

面を Al₂O₃ や MgO、ZrO₂ 等の絶縁体酸化物やワイドバンドギャップ半導体膜で被覆した Core-Shell 型粒子を作製し、それを用いてペーストを作製し、光電極を作ることにより SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池の性能が向上することを報告している⁵⁾。しかし、その性能向上の原因については十分に検討されていない。

そこで、我々は SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池の酸化物による表面修飾効果を詳細に検討することを目的として、メソポーラス SnO₂ 光電極を種々の金属酸化物で表面修飾した SnO₂ 光電極を用いて色素増感太陽電池を作製した。これらの色素増感太陽電池の性能を調べた結果、ZrO₂ 等の伝導帯下端準位が SnO₂ のそれよりも、負 (よりネガティブ) な酸化物半導体による表面修飾で色素増感太陽電池の変換効率が約 2 倍向上することを見出した。さらに興味あることに、伝導帯下端準位が SnO₂ よりも正 (よりポジティブ) な酸化物半導体である Bi₂O₃ により表面修飾された SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池の性能が予想に反して著しく向上するという特異な現象を見出した。加えて、これらの表面修飾酸化物の役割を、X 線回折(XRD)、紫外-可視吸収スペクトル(UV-Vis.)、光捕集効率(LHE)、X 線光電子分光(XPS)、電気化学的抵抗解析(EIS)、開放電圧過渡減衰測定(OCVD)、フラットバンド準位測定等の種々

^{*1} 東京理科大学工学部院生

^{*2} 元東京理科大学工学部助教

^{*3} 東京理科大学工学部教授 (〒162-0826 東京都新宿区市ヶ谷船河原町 12-1) e-mail: h.arakawa@ci.kagu.tus.ac.jp
(原稿受付：2010 年 9 月 13 日)

の解析手法を用いて総合的に解析したのでここに報告する。

2. 実験

2.1. SnO₂ ナノ粒子の合成と SnO₂ 光電極の作製

SnO₂ コロイド溶液 (Alfa Aesar、塩基性分散溶液、pH=11) をイオン交換水で希釈し、その溶液に陽イオン交換樹脂 (Muromachi Technous, Dowex 50-100 mesh) を加え pH=4.5 になるまで攪拌した。コロイド安定化剤として添加されている K イオンを取り除くためである。K イオンが存在すると色素増感太陽電池の劣化が観察された。イオン交換して得られた白色ゲルを遠心分離装置 (Himac CT GE Hitachi Co. Ltd.) で、樹脂から分離した。それにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 25 wt% 水溶液 (Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.) を加え、ゲルを溶解し、青白色溶液を得た。

この溶液を SUS306 製の 200 mL オートクレーブ容器 (Taitsu Co. Ltd.) に入れ 275°C で 8 時間水熱合成を行った。得られた白色スラリーをガラスフィルター (GA-100 Micro pore) でろ過し、ろ液を回収した。ろ液をロータリエバポレータで濃縮し、溶媒をエタノール (純度 99.5 wt% Kanto Chemical Industry Co. Ltd.) に置換した。スラリー中の SnO₂ 重量を測定し、有機バインダーとしてエチルセルロース (粘度 10 cP, 45 cP, Kanto chemical industry Co. Ltd.) と分散媒として α -テルピネオール (Cica grade, Kanto Chemical Industry Co. Ltd.) を加えて、機械式ホモジナイザーとプローブ超音波により分散、均一化した。この一連の操作により淡黄白色の SnO₂ ペーストを得た。

得られたペーストを FTO ガラス (10 Ω /square, Nippon Sheet Glass Co. Ltd.) 上に 5mm 角にスクリーン印刷し、乾燥後電気炉で 500°C で 1 時間焼成した。この過程を 3 回繰り返し、膜厚 12-15 μ m のメソポーラス SnO₂ 光電極を得た。

2.2. SnO₂ 光電極の金属酸化物薄膜による修飾

エタノール溶媒に表面修飾用の金属酸化物前駆体を 0.1 mol/L の濃度で溶解させ金属塩溶液を作製した。用いた各種金属塩を Table 1 に示す。Ar 雰囲気下、SnO₂ 光電極をそれぞれの金属塩溶液に 30 分浸漬した後、SnO₂ 光電極を脱水エタノールで洗浄した。その後、電気炉で空気雰囲気下 500°C で 1 時間で焼成して表面修飾 SnO₂ 電極を作製した。用いた色素、4, 4'-dicarboxyl-2, 2'-bipyridyl ruthenium dithiocyanate tetra butyl ammonium salt (N719) は既報⁶⁾に基づいて合成した。この色素の 5.0 $\times$ 10⁻⁴ mol/L を、アセトニトリル:エタノール=1:1 (v/v) の混合溶媒に溶解させた。表面修飾した SnO₂ 光電極はあらかじめ表面の吸着水を除去するために 400 °C で 30 分間熱処理した後、150 °C で色素溶液に入れ 24 時間浸漬し、色素吸着を行なった。

2.3. 色素増感太陽電池の作製とその評価

色素が吸着した SnO₂ 光電極はアセトニトリルで洗浄し、白金をスパッタした FTO ガラス対極で重ね合わせた。SnO₂

Table 1 Precursors of metal oxides for surface modification of meso-porous SnO₂ photoelectrode

Precursor	Chemical formula	M ⁿ⁺ oxidative number
Bismuth-2-ethyl hexanoate	Bi(OCOC ₅ H ₁₀ C ₂ H ₅) ₃	3+
Iron acetyl acetate	Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	3+
Niobium penta-iso-propoxide	Nb(OC ₃ H ₇) ₅	5+
Tantalum penta-iso-propoxide	Ta(OC ₃ H ₇) ₅	5+
Zirconium hydroxy acetate	Zr(OH) ₃ (CH ₃ COO)	4+

光電極と対極は 30 μ m のスペーサーフィルムにより固定し、両極間に電解質溶液をマイクロシリッジにより注入した。電解質溶液として 0.05 mol/L-I₂, 0.10 mol/L-LiI, 0.60 mol/L-1,2-dimethyl-3-propyl imidazolium iodide (DMPImI), 0.50 mol/L-tert-butyl pyridine をアセトニトリル溶媒に溶解させたものを使用した。太陽電池の性能評価にはソーラーシミュレータ (YSS-150A, Yamashita Denso Co.Ltd.) を用いた。照射光量は Si フォトダイオード (BS-520 Bunkoeki Co.Ltd.) により AM1.5, 100 mW/cm² に校正した。I-V 特性はソースメーター (R6246 Advantest Co. Ltd.) を用いた。

2.4. 色素増感太陽電池のキャラクタリゼーション

作製した SnO₂ 光電極の結晶構造は XRD (XRD-6100, Shimadzu Co. Ltd.) を用いた。線源は Cu-K α (λ = 1.5418 Å) を用いた。結晶子の大きさはシェラー式(1)から算出した。D_{hkl} は結晶子径、k はシェラー定数 0.9、 λ は X 線の波長で 1.5418 Å、 β はピークの半価幅、 θ は回折角である。

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

薄膜の光吸収特性および電極上に吸着した色素量の評価には紫外可視分光光度計 (UV2550 Shimadzu Co. Ltd.) を使用した。表面修飾 SnO₂ 光電極の光吸収特性は積分球を用いた透過と反射スペクトルから計算により式(2)に示す光捕集効率 LHE (Light Harvesting Efficiency) として見積もった。R は反射率、T は透過率である。

$$LHE(\%) = 1 - R - T \quad (2)$$

色素吸着量の測定には 0.05 mol/L の NaOH 水溶液を用い、その 4 mL 中に光電極を入れ、加水分解反応により脱離した色素の吸光度を測定し、検量線により色素吸着量に算定した。SnO₂ 光電極上の金属化学種の推定には X 線光電子分光法をもちいた。XPS (JPS-9010MC JEOL co. ltd) の線源

には Mg-K α 線を用い、測定中は真空度を $2.0-4.0 \times 10^{-6}$ Pa に保った。各元素のナロースペクトル測定条件のエネルギーパスとステップを 30 eV、0.05 eV に設定した。スペクトルのベースライン補正には Sherly 法を用い、試料の帯電補正には試料中の有機物の C_{1s} 結合エネルギー ($E_B = 284.0$ eV) を用いた。また SnO₂ 光電極表面近傍の元素組成は相対感度因子法 (RSF 法) により決定した。SnO₂ 光電極の表面形状は電界放出走査型電子顕微鏡 (H-5000 FE-SEM Hitachi High Technology Co.Ltd) により観察した。電圧は 10, 15 kV に設定した。

作製した表面修飾 SnO₂ 色素増感太陽電池の解析には電気化学的抵抗解析法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, (EIS))、開放電圧過渡減衰測定法 (Open Circuit Voltage Decay, (OCVD)) を用いた。EIS スペクトルの測定にはポテンショスタット SI1287 (Solartron co. ltd.) と周波数応答アナライザー (FRA) 1255B (Solartron co. ltd.) および PC を GPIB ケーブルで接続して制御できるように設定した。測定は二端子系で光強度 100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射下、セルに微小交流振幅 10 mV を開回路電圧に重畳して印加した。周波数は 100 k-0.1 Hz の範囲で走査した。得られたデータは Z plot 2 により計算して、複素平面にナイキストプロット (Nyquist Plot) として表示した。

OCVD 法は 100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射下で発生した開放電圧の暗状態における減衰挙動を測定し、式(3)により電子寿命 (τ) を測定した。k は Boltzmann 定数, T は絶対温度, e は電荷素量, V_{oc} は開放電圧, t は減衰時間である。

$$\tau = kT/e \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (3)$$

室温で V_{oc} が安定するまで光照射を行い 10-20 秒静置した後、シャッターを閉じ、同時にデータのサンプリングを開始し、サンプリング時間は 60 秒に固定して測定した。

表面修飾 SnO₂ 光電極のフラットバンド準位の測定は交流インピーダンス測定結果を Mott-Schottky プロットに変換して算出した。電極は 1cm x 2cm の FTO ガラス基板上に 1cm x 1cm の大きさで SnO₂ ナノ粒子ペーストを塗布し、焼成後に金属塩溶液に浸し、再焼成して作製した。電解液は 0.1 mol/L-リン酸水素二ナトリウム (Kanto Chemical Industry Co. Ltd.) に少量のリン酸 (Kanto Chemical Industry Co. Ltd.) を添加して (pH= 7.0) 用いた。参照電極には Ag/AgCl (3mol/L-NaCl 水溶液)、対極には白金ワイヤからなる 3 電極系を用いた。測定にはポテンショスタット SI1287 と FRA 1255B を用いて、交流振幅 10 mV、周波数 1000 Hz で -1.0 V から 1.0 V vs RE の任意の範囲で電位を掃引して行った。

3. 結果と考察

3.1. 金属酸化物で表面修飾された SnO₂ 光電極の物性

作製した SnO₂、Fe₂O₃/SnO₂、ZrO₂/SnO₂、Bi₂O₃/SnO₂ 光電

極の SEM 写真を Fig.1 に示す。SnO₂ 光電極では、粒子径 10-15nm の均一な SnO₂ ナノ粒子が連結したメソポーラス構造が確認できる。また Fe₂O₃/SnO₂、ZrO₂/SnO₂、Bi₂O₃/SnO₂ 光電極でも SnO₂ 粒子径やモルフォロジーに大きな違いは観察されなかった。Nb₂O₅/SnO₂ や Ta₂O₅/SnO₂ 光電極でも SnO₂ 粒子径やモルフォロジーに変化はなかった。

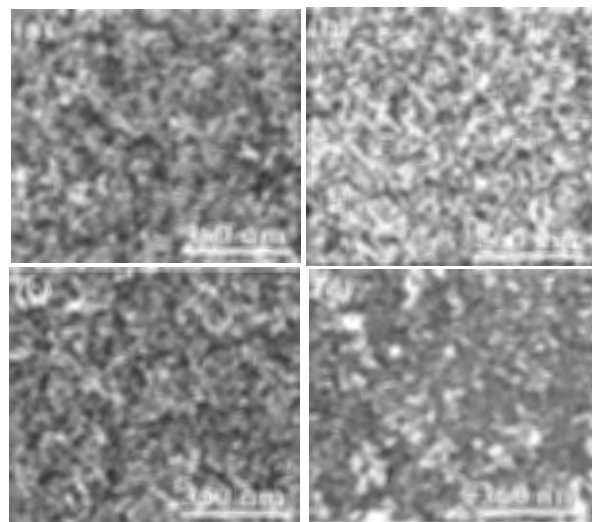


Fig.1 SEM images of surface modified SnO₂ photoelectrodes (a): SnO₂ photoelectrode, (b): Fe₂O₃/SnO₂ photoelectrode (c): ZrO₂/SnO₂ photoelectrode, (d): Bi₂O₃/SnO₂ photoelectrode

作製した 6 種の光電極の XRD パターンを測定した。全てにおいて SnO₂ に由来する特性吸収が $2\theta = 26.6, 33.9, 38.0, 51.8$ 度で確認されたが、他の複合酸化物の形成は確認できなかった。代表例として SnO₂、Bi₂O₃/SnO₂、ZrO₂/SnO₂ 光電極の XRD パターンを Fig.2 に示す。これらの光電極では Bi₂O₃ や ZrO₂ 単独の特性吸収も観測されないことから、表面修飾酸化物は SnO₂ 表面に、ごく薄い修飾酸化物薄膜の状態で存在するものと考えられる。

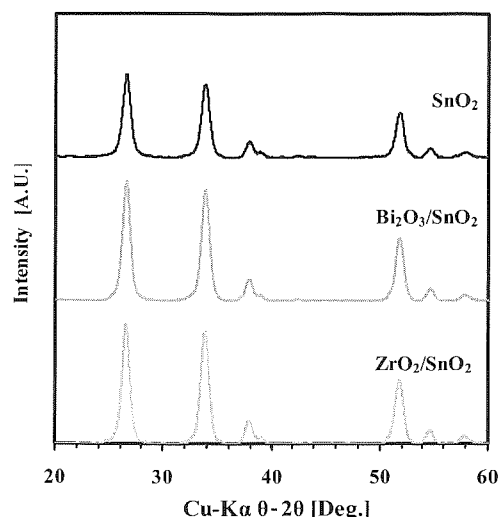


Fig.2 XRD patterns of surface modified SnO₂ photoelectrodes

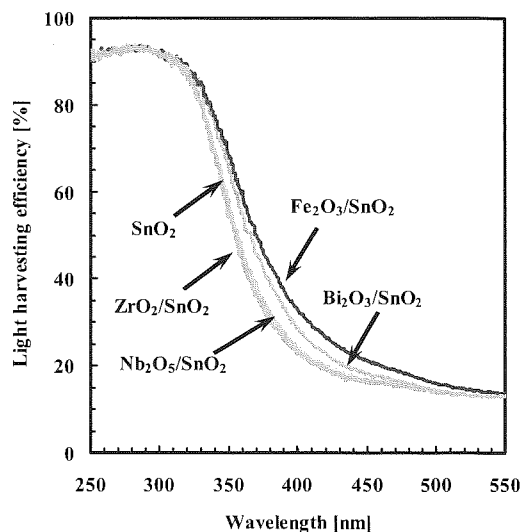
次に、XPS を用いて表面付近（深さ方向約数 nm まで）の元素の定量分析を相対感度因子法（RSF 法）により行なった。代表例として SnO_2 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ 光電極の結果を Table 2 に示す。まず $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ 光電極の表面には ZrO_2 の存在が、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極の表面には Bi_2O_3 の存在が確認された。

Table 2 Surface composition of three SnO_2 photoelectrodes

Photoelectrode	Bi/Sn	O/Sn	Zr/Sn
SnO_2	—	1.77	—
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	0.10	1.84	—
$\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$	—	1.93	0.06

Table 2 からわかるように SnO_2 光電極の場合、表面近傍の酸素対スズの比 O/Sn は 1.77 と、 SnO_2 の組成比 O/Sn=2 よりかなり酸素の割合が低い。表面は酸素が欠損した状態であることが推定される。この表面酸素欠陥は、露出ダングリングボンド等を通して SnO_2 中の電子が表面から漏れることを促進するものと推定される。 ZrO_2 や Bi_2O_3 で修飾した SnO_2 光電極では、O/Sn=1.93、O/Sn=1.84 となり、その表面酸素欠損度は改善されていることがわかる。すなわち、表面修飾酸化物は SnO_2 の表面酸素欠損を補修している役割があると推定される。上述したように表面修飾酸化物である ZrO_2 、 Bi_2O_3 とも SnO_2 表面に存在することが確認されたが、 $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ 光電極の表面近傍には Sn 原子 1 個に対して 0.06 個の割合 (6 atomic%) で Zr が存在し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極では、Sn 原子 1 個に対して 0.1 個の割合 (10 atomic%) Bi が存在することが推定された。表面修飾酸化物の膜厚はごく薄いため、高分解能 TEM でも明確に観測されないもので、膜厚は今のところ明らかではない。参考実験として、直径 47nm の球状 Al_2O_3 ナノ粒子の直径と、 ZrO_2 あるいは Bi_2O_3 の酸化膜を同様の手法で球状 Al_2O_3 ナノ粒子に被覆させた $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の直径の差を調べることで、表面修飾酸化物の膜厚を評価した。すなわちナノ粒子の表面積を測定し、その表面積からナノ粒子の直径を評価する方法である。この実験結果では、 ZrO_2 や Bi_2O_3 酸化物の膜厚は 2-4 Å と推定された。

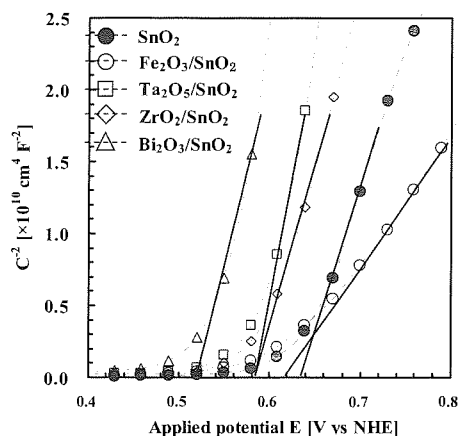
5 種の光電極の UV-vis. スペクトルを Fig. 3 に示す。 SnO_2 よりバンドギャップの大きい ZrO_2 や Nb_2O_5 薄膜で修飾された光電極では予想通りその吸収スペクトルは SnO_2 光電極のそれと変化なかった。Fig. 3 に示さなかったがバンドギャップが Nb_2O_5 より大きい Ta_2O_5 を用いた $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ 光電極も変化なかった。一方、 SnO_2 よりもバンドギャップの小さい Bi_2O_3 や Fe_2O_3 で修飾した $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極では表面に Bi_2O_3 や Fe_2O_3 の形成による光吸収端の拡張が見られた。このことから SnO_2 表面には Bi_2O_3 や Fe_2O_3 薄膜が存在することが示唆された。

Fig. 3 UV-vis. spectra of surface modified SnO_2 photoelectrodes

次に作製した種々の SnO_2 光電極のフラットバンド準位の違いを求めるため交流インピーダンス測定を行い、その結果を式 (4) に示す Mott-Schottky プロットに変換した。C は空間電荷層容量、e は電荷素量、 ϵ_0 は真空の誘電定数、 ϵ_r は比誘電定数、 N_D はキャリア密度、A は電極表面積、 V_{fb} はフラットバンド準位、k は Boltzmann 定数、T は絶対温度である。

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_r N_D A^2} \right) \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4)$$

Fig. 4 に示すように C^2 との間にはほぼ直線関係が得られ、その直線の横軸切片から各種 SnO_2 光電極のフラットバンド準位を求めることができる。結果を Table 3 にまとめた。得られた SnO_2 光電極のフラットバンド電位は 0.64 V vs NHE となり文献値⁷⁾ と近い値となった。表面修飾酸化物の伝導帯が SnO_2 の伝導帯より高い値を持つ ZrO_2 や Ta_2O_5 で表面修飾した $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ や $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ 光電極のフラットバンドは、各々 0.57 V、0.57 V vs NHE となり SnO_2 光電極

Fig. 4 Mott-Schottky plots of modified SnO_2 photoelectrodes

に比べ、約 70 mV ネガティブシフトした。伝導帯が SnO₂ の伝導帯より、やや低い Bi₂O₃ と Fe₂O₃ で修飾された SnO₂ 光電極の場合でもネガティブシフトが観察された。Fe₂O₃/SnO₂ 光電極では SnO₂ 光電極にくらべ約 20 mV、Bi₂O₃/SnO₂ 光電極では ZrO₂/SnO₂ や Ta₂O₅/SnO₂ 光電極よりもさらに大きくネガティブシフトし、SnO₂ 光電極にくらべ約 120 mV もネガティブシフトした。このネガティブシフトが色素増感太陽電池の V_{oc} と関連すると考えられる。

Table 3 Flatband potentials of modified SnO₂ photoelectrodes

Photoelectrode	SnO ₂	Fe ₂ O ₃ /	Ta ₂ O ₅ /	ZrO ₂ /	Bi ₂ O ₃ /
Flat band potential [V vs NHE]	0.64	0.62	0.57	0.57	0.52

用いた酸化物は n 型半導体であり、n 型半導体のフラットバンド準位は導帯下端に位置している⁸⁾。従ってフラットバンドのネガティブシフトは表面修飾 SnO₂ 光電極の伝導帯下端がネガティブシフトすることを意味しており、伝導帯下端準位とヨウ素レドックス準位の差で生じる色素増感太陽電池の V_{oc} は、ネガティブシフトにより高くなることが予想される。表面修飾酸化物によりフラットバンド準位が変化する理由については明らかではないが、Zaban らは TiO₂ 光電極を種々の酸化物で修飾した光電極を用いた太陽電池の V_{oc} 向上の理由を、修飾酸化物の TiO₂ に対する表面双極子 (surface dipole) の大きさに説明している⁹⁾。本研究においても表面双極子の変化が主たる原因である可能性があるが、今後検討すべき事項である。

以上のことから表面修飾 SnO₂ 光電極では、その表面修飾酸化物により SnO₂ 粒子の大きさが変化することは無く、修飾酸化物は SnO₂ 表面に薄膜酸化物の状態で存在することが推定された。また、SnO₂ 光電極表面は酸素欠陥が多く、表面からの電子の漏れやすさが推定された。一方、酸化物薄膜で修飾された SnO₂ 光電極では表面酸素欠陥が修復され、さらに表面修飾酸化物により SnO₂ 光電極のフラットバンド準位がネガティブシフトすることが明らかとなった。

3.2. 金属酸化物で表面修飾された SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池の性能評価

作製した表面修飾 SnO₂ 光電極を用いて色素増感太陽電池を構成し、その性能評価を行なった。その結果を Table 4 に示す。Fig. 5 には用いた n 型酸化物半導体のバンドギャップ上端準位、すなわち伝導帯下端準位を示した。⁷⁾ SnO₂ の伝導帯下端は Sn の 5s 軌道で構成されているが、それにくらべ Bi の 6p 軌道や Fe の 3d 軌道で構成されている Bi₂O₃ や Fe₂O₃ の伝導帯下端はやや低く、SnO₂ より、ややポジティブな位置に存在する。一方、TiO₂ や Nb₂O₅、Ta₂O₅、ZrO₂ の伝導帯下端は SnO₂ の伝導帯下端より高く、SnO₂ よりネガティブに位置し、その高さは ZrO₂ > Ta₂O₅ > Nb₂O₅ の順となっている。破線は N719 色素の励起状態 LUMO を示し、

Table 4 Performance of SnO₂-based-dye-sensitized solar cells

Photo-electrode	current (J _{sc}) [mA cm ⁻²]	voltage (V _{oc}) [V]	Efficiency FF [-] (η) [%]	Amount of dye adsorption [×10 ⁻⁷ mol cm ⁻²]
SnO ₂	12.0	0.30	0.42	1.5
Fe ₂ O ₃ /SnO ₂	7.4	0.30	0.49	1.1
Nb ₂ O ₅ /SnO ₂	11.6	0.38	0.49	2.2
Ta ₂ O ₅ /SnO ₂	12.7	0.43	0.48	2.6
ZrO ₂ /SnO ₂	13.8	0.43	0.52	3.0
Bi ₂ O ₃ /SnO ₂	11.9	0.50	0.54	3.2

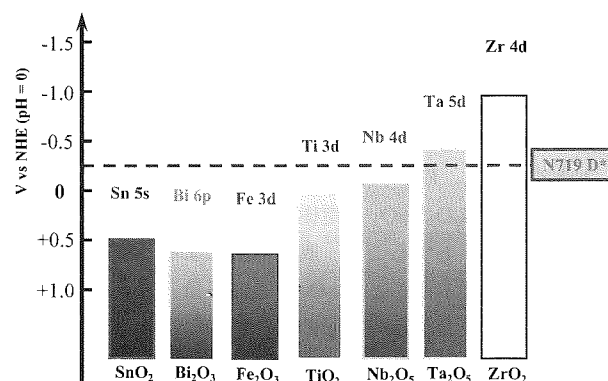


Fig. 5 Conduction band edge energy levels of various oxide Semiconductors and LUMO level of excited dye (N719)

LUMO から各種酸化物半導体光電極へ電子が注入されることを表している。SnO₂ 光電極表面に ZrO₂ や Ta₂O₅ 等が接合した場合は、N719 色素からの電子注入や SnO₂ 光電極から電解質溶液中のレドックス I₃⁻ への逆電子移動に対してそれらの酸化物薄膜がエネルギー障壁となることが予想される。

Table 4 から明らかのように SnO₂ よりも伝導帯下端が、よりネガティブな半導体酸化物を表面修飾した Nb₂O₅/SnO₂、Ta₂O₅/SnO₂、ZrO₂/SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池では、その変換効率 η が 1.5 % から、2.2 %、2.6 %、3.0 % と向上し、その序列は表面修飾酸化物の伝導帯下端準位の高さに比例している。色素吸着量の変化を見ると、SnO₂ 光電極では 0.9 × 10⁻⁷ mol/cm²、Nb₂O₅/SnO₂ 光電極で 0.8 × 10⁻⁷ mol/cm²、Ta₂O₅/SnO₂、ZrO₂/SnO₂ 光電極で 1.1 × 10⁻⁷ mol/cm² となっている。その色素吸着量にほぼ対応して短絡電流 (J_{sc}) が変化している。また開放電圧 (V_{oc}) は 0.31 V から 0.38 V、0.43 V と大きく向上していることが明らかである。またフィルファクター (FF) も 0.42 から 0.50、0.48、0.51 と大きく向上している。すなわち、SnO₂ 表面に伝導帯下端準位の高い (よりネガティブな) 酸化物が存在することにより、SnO₂ 内の電子と電解質溶液中の I₃⁻ との逆電子移動が妨げられる結果、電子の漏れが減少して V_{oc}、FF の向上につながったものと考えられる。これらの傾向は、Kay らが行なった Core-Shell 構造を持つ SnO₂ 粒子から作製した SnO₂ 光電極の傾向と一致している⁵⁾。

一方、伝導帯下端準位が SnO₂ のそれよりも低い (より

ポジティブな) 酸化物で修飾された $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極を用いた色素増感太陽電池の性能を見ると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ では色素の吸着量は SnO_2 光電極と変わらないものの J_{sc} は大きく減少し、変換効率は 1.6 % から 1.1 % へ低下した。 Fe_2O_3 表面に吸着している色素から SnO_2 への電子注入効率が、 SnO_2 の伝導帯準位下端が Fe_2O_3 のそれより若干高い (よりネガティブな) ため、電子注入に対して障壁が生じ低下したものと考えられる。一方、FF は若干改善されたが、 V_{oc} には変化がなかった。

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極の場合、変換効率は 1.5 % から 3.2 % と、 SnO_2 光電極表面を Bi_2O_3 で修飾することにより、著しく向上した。 Bi_2O_3 で表面修飾された SnO_2 色素増感太陽電池の顕著な性能向上効果は、本研究で初めて見出された知見である。性能向上の内訳を見ると V_{oc} が 0.30 V から 0.50 V と大きく向上し、FF も 0.42 から 0.54 と大きく向上した。 V_{oc} の向上は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極のフラットバンド準位がネガティブにシフトすること、表面修飾による SnO_2 表面の酸素欠陥を修復すること、 Bi_2O_3 表面に多量の吸着色素が存在することで表面からの電子の漏れが抑制されることによると考えられる。 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極では色素は SnO_2 光電極より約 1.5 倍多く吸着している。色素吸着量が多いことが $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極の場合に較べて J_{sc} の低下を抑制している一因と考えられる。FF の向上も、 SnO_2 から電解質溶液中の I_3^- への逆電子移動が減少したことを示唆している。

3.3. 色素増感太陽電池の EIS および OCVD による解析

電気化学的抵抗解析法 (EIS) は、色素増感太陽電池の性能を解析するための有効な手段である¹⁰⁾。色素増感太陽電池の等価回路は Fig.6(a) で示すことが出来る。まず FTO 基板中の抵抗 (R_{TCO}) があり、続いて色素吸着した SnO_2 光電極中の抵抗 (R_{ct1}) とキャパシタンス ($CPE_{dye/SnO_2/electrolyte}$) があり、さらに電解液中の拡散抵抗 (W_{diff})、対極中の抵抗 (R_{ct2}) とキャパシタンス ($C_{Pt/electrolyte}$) で構成される。

Fig.6(b) には 6 種の色素増感太陽電池の Nyquist プロットを示す。(A) は SnO_2 光電極を用いた色素増感太陽電池の Nyquist プロットである。同様に (B) は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 、(C) は $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ 、(D) は $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ 、(E) は $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ 、(F) は $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 光電極を用いた色素増感太陽電池の Nyquist プロットである。Nyquist プロットは抵抗成分の電池構成部分ごとの分布を示し、直線の R_{TCO} に続き三つの半円 (R_{ct1} 、 R_{ct2} 、 W_{diff}) で表される。Fig.6(b) では R_{TCO} と小さな R_{ct2} は確認できるが、 W_{diff} は小さく確認できない。すなわち SnO_2 、色素、電解質溶液の界面の抵抗 R_{ct1} が一番大きいことがわかる。Table 5 に各色素増感太陽電池の R_{ct1} 抵抗と V_{oc} 、FF の相関を示す。 R_{ct1} の抵抗は $\text{SnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2 = \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2 > \text{ZrO}_2/\text{SnO}_2 > \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ の順で小さくなっている。すなわち、内部抵抗 R_{ct1} は SnO_2 から電解質溶液への逆電子移動の大きさと見ることができ、この内部抵抗が小さくなれば V_{oc} や FF が大きくなり色素増感太陽電池の性能が向上することが Table 5 から明らかである。

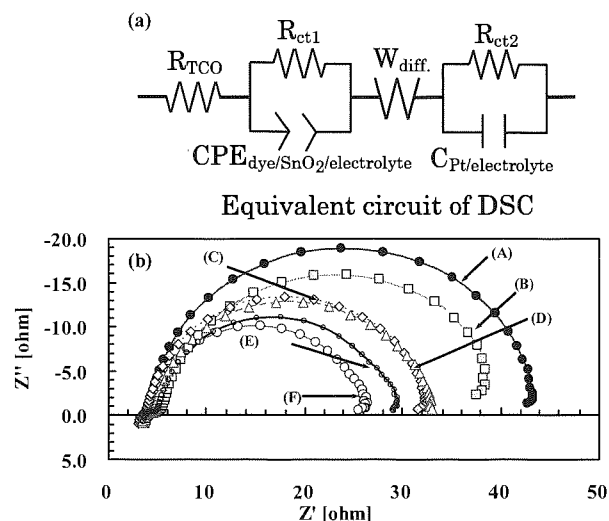


Fig.6 An equivalent circuit (a) and Nyquist plots (b) of DSCs (A): SnO_2 , (B): $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, (C): $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$, (D): $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$, (E): $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$, (F): $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

Table 5 Correlations between R_{ct1} and V_{oc} or FF

Photoelectrode	SnO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$	$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$	$\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$
R_{ct1} [Ω]	42	37	30	31	27	25
V_{oc} [V]	0.30	0.30	0.38	0.43	0.43	0.50
FF	0.42	0.49	0.50	0.48	0.51	0.54

開放電圧過渡減衰測定法 (OCVD) は色素増感太陽電池の動的解析法の一つとして有用である¹¹⁾。光照射下で発生する色素増感太陽電池の定常的な開放電圧 (V_{oc}) を測定しておき、瞬時に光照射をカットして V_{oc} の減衰を測定することで、光電極中に存在する電子の減少割合、すなわち電子寿命を測定するものである。電子寿命が長ければ、逆

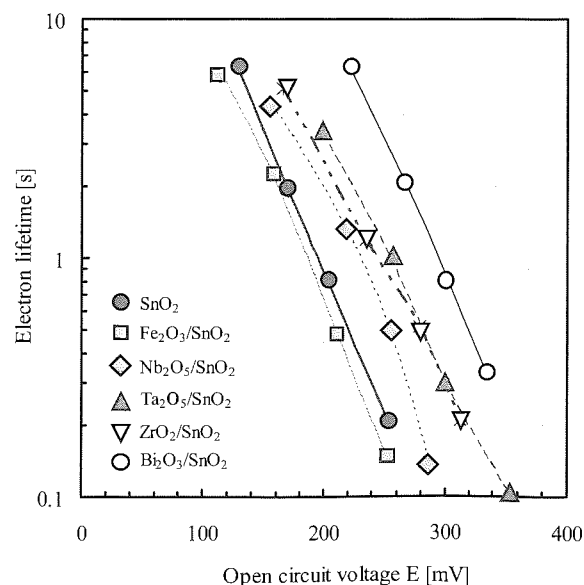


Fig.7 Correlation between V_{oc} and electron lifetime

電子移動のような電子の漏れが少ないことがわかる方法である。Fig.7 に OCVD 法により得られた、各種色素増感太陽電池の開放電圧 (V_{oc}) と電子寿命 (Electron lifetime, τ) の関係を示す。

ある一定の電圧 (V_{oc}) で各種色素増感太陽電池の電子寿命を見ると、SnO₂ と Fe₂O₃/SnO₂ 色素増感太陽電池の電子寿命はほぼ等しく、最も短いことがわかる。一方 ZrO₂/SnO₂ や Ta₂O₅/SnO₂ 色素増感太陽電池では 3-5 倍電子寿命が長い。さらに Bi₂O₃/SnO₂ 色素増感太陽電池では、SnO₂ 色素増感太陽電池にくらべ 10-20 倍、電子寿命が長いことが明らかである。この電子寿命の長さが性能、特に V_{oc} と FF を向上させている大きな要因の一つと考えられる。

EIS と OCVD を用いた解析により、Bi₂O₃/SnO₂ や ZrO₂/SnO₂ 色素増感太陽電池の性能の向上がほぼ定量的に解釈することが出来た。

4. まとめ

メソポーラス SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池で、SnO₂ 光電極を金属酸化物薄膜で表面修飾することにより色素増感太陽電池の性能が、どのように影響を受けるか検討した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池では、SnO₂ の表面に酸素欠陥が多いことが XPS 分析によりわかり、この酸素欠陥が逆電子移動反応のサイトとなり、 V_{oc} や FF を低下させ変換効率を低くしているものと考えられた。

(2) ZrO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅ 等のワイドバンドギャップ半導体酸化物薄膜で表面修飾された SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池では、SnO₂ の表面酸素欠陥が酸化物薄膜により修復され、かつ SnO₂ 光電極の界面に Fig.8 に示す逆電子反応を抑制するエネルギー障壁が形成される。これにより V_{oc} と FF が大幅に改善され、色素増感太陽電池の変換効率は 1.5 % から 3.0 % まで向上した。

(3) 伝導帯下端準位が SnO₂ よりも低い準位をもつ Fe₂O₃ で表面修飾された SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池では、性能の向上は観察されなかった。一方、Bi₂O₃ で表面修飾された SnO₂ 光電極を用いた色素増感太陽電池では、顕著で特異的な性能向上効果が見出された。Bi₂O₃ の表面修飾により SnO₂ 表面の酸素欠陥が修復されると共にフラットバンドの大幅なネガティブシフトを引きし、これが V_{oc} 、FF を向上させているものと推察された。結果として変換効率は 1.5 % から 3.2 % と約 2 倍向上した。

(4) EIS ならびに OCVD を用いた色素増感太陽電池の解析において、性能向上を示した色素増感太陽電池の内部抵抗の大幅な減少と電子寿命の大幅な増加が観測された。これらの結果は、電池性能の V_{oc} や FF の向上と良く対応しており、金属酸化物で表面修飾した SnO₂ 色素増感太陽電池の性能向上の支配因子が明らかとなった。

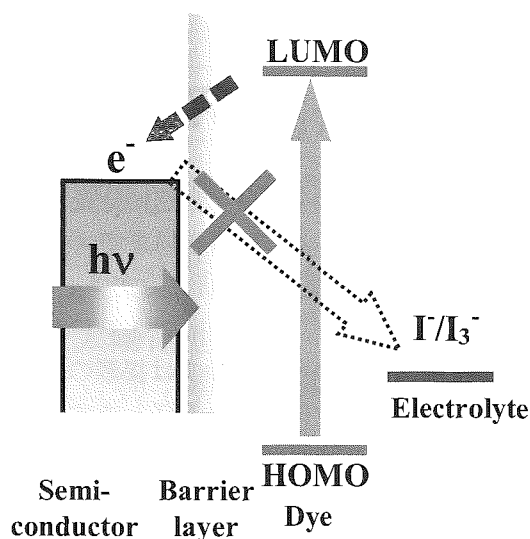


Fig.8 Image of suppression of electron transfer from SnO₂ photoelectrode to redox species, I₃⁻, in electrolyte

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から援助を受けて実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) K.Sayama, et al., *Chemistry of Materials*, **10**, 3825-3832(1998).
- 2) K.Hara, et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **64**, 115-134(2000).
- 3) K.Tennakone, et al., *Chem. Commun.*, **1999**, 15-16.
- 4) E.Palomares, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 475-482(2003)..
- 5) A.Kay, et al., *Chemistry of Materials*, **14**, 2930-2935(2002).
- 6) M.K.Nazeeruddin, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382-6390(1993).
- 7) D.E.Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41(1980).
- 8) 渡辺正編著、電気化学、p-174、丸善株式会社。
- 9) Y.Diamant, et al., *Coodination Chemistry Review*, **248**, 1271-1276 (2004).
- 10) L.Han, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 13 (2005), *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213501(2005).
- 11) A.Zaban, et al., *CHEMPHYSICHEM*, **4**, 859-864(2003).