

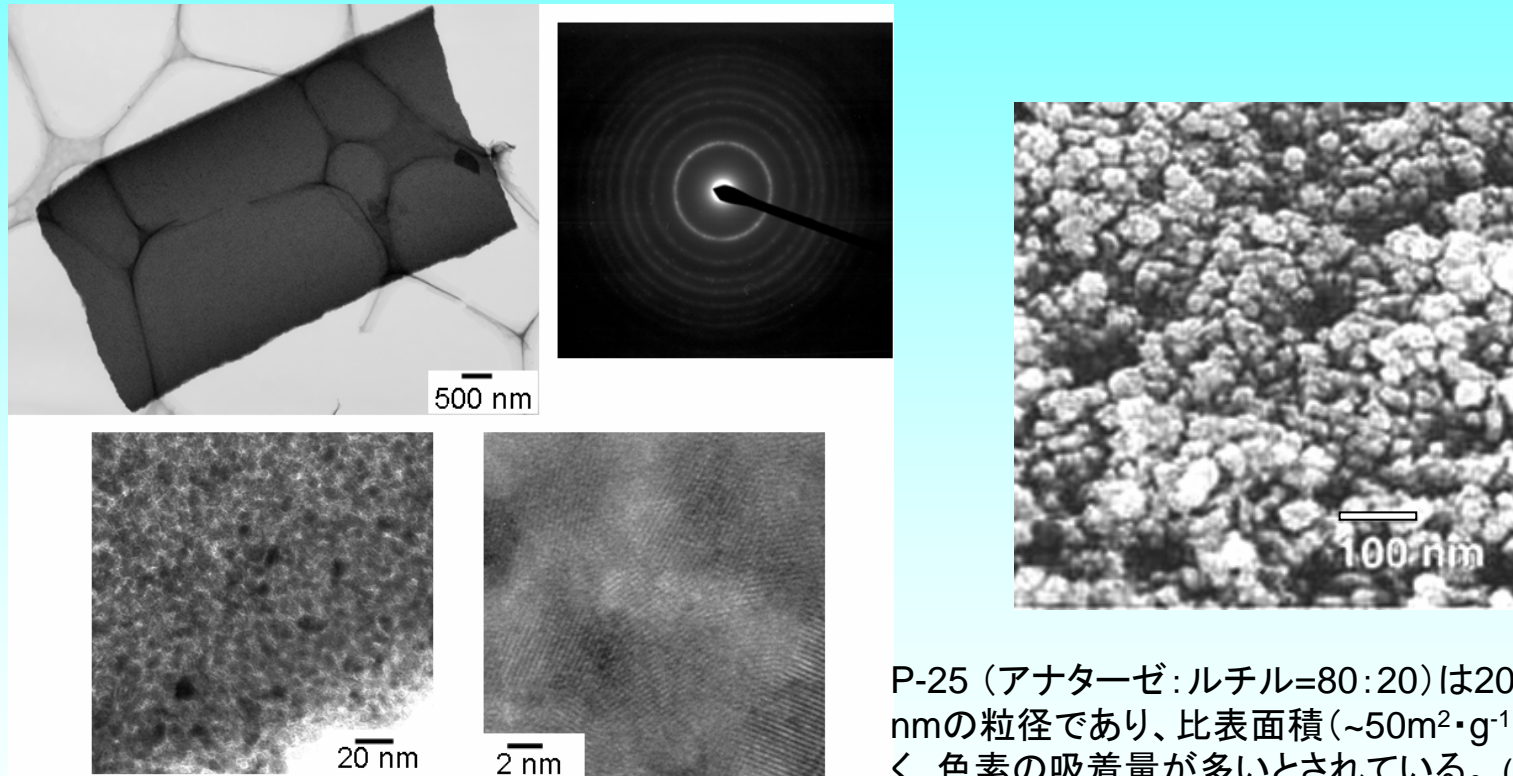
第28回無機高分子研究討論会

色素増感太陽用ハイブリッド電極の開発 ーチタニアナノシート中間層の効果ー

(アート科学)○長谷川 良雄・菱沼 行男・金 聖潤・鈴木 将
(茨城大院)会田 淳・梅津 恭子・江尻 雄大・大平 翔也・阿部 修実
(茨城県工業技術センター)飯村 修志・石川 洋明

目的

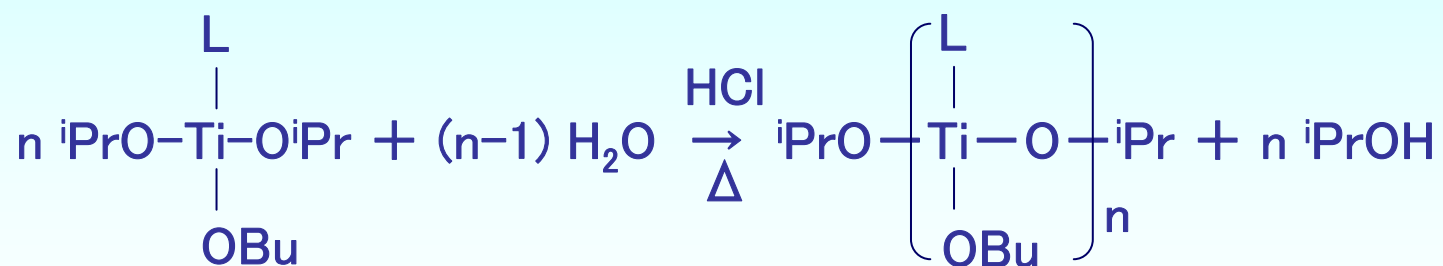
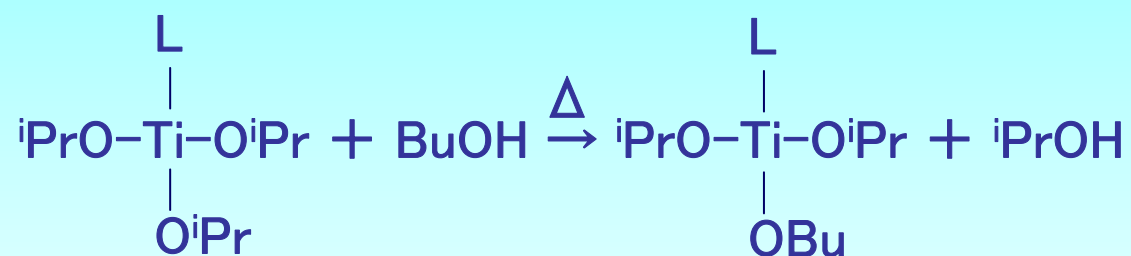
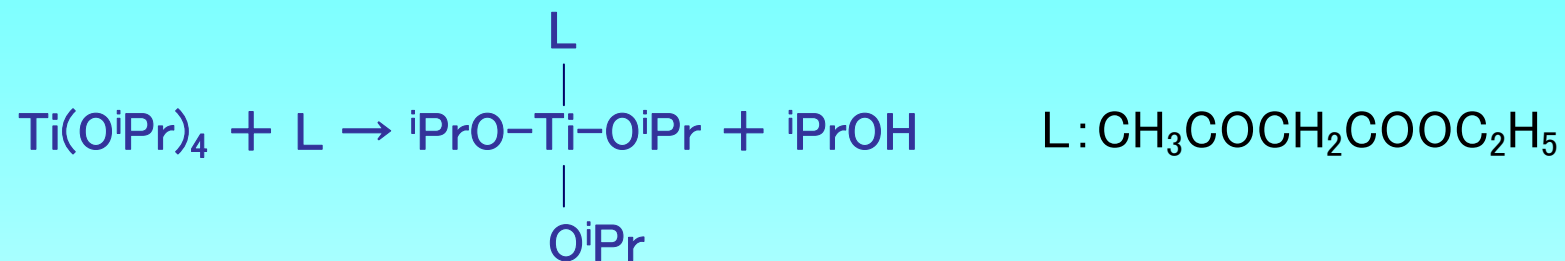
流動界面ゾルーゲル法で合成される厚さが50~500nmで制御されたTiO₂ナノシート転写膜のFTOガラスへの強固な接着性と、高温処理された厚さ100nm程度のナノシートを高結晶性TiO₂ナノ粒子として焼結膜に利用することにより、高光電変換効率を有するハイブリッド電極を得る。



P-25 (アナターゼ:ルチル=80:20)は20 ~ 30 nmの粒径であり、比表面積(~50m²·g⁻¹)が大きく、色素の吸着量が多いとされている。(特許庁標準技術集「色素増感型太陽電池」より)

本研究:ハイブリッド電極による高効率化のための材料の検討

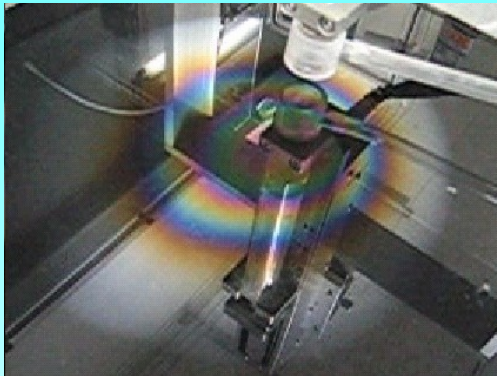
前駆体の合成



ポリチタノキサン

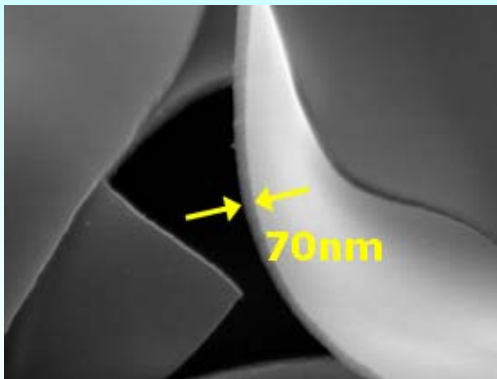
ハイブリッド電極の製造スキーム

流動界面ゾルーゲル法



TiO₂ gelnanosheet

↓ sintering



or

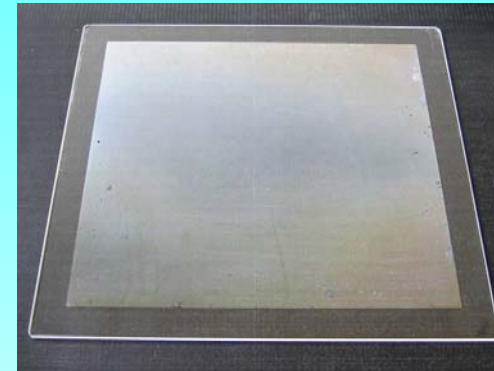
P-25、P-25+15P3

TiO₂ slurry

transcribing

and

sintering
(450°C-1h)

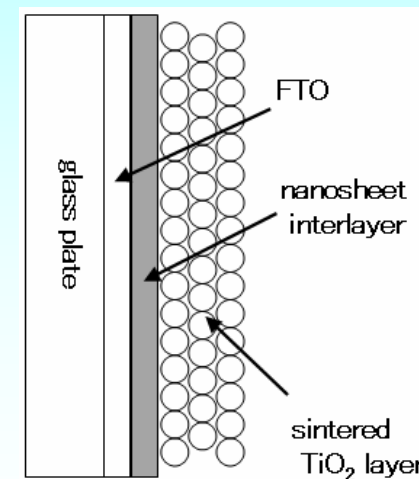


TiO₂ nanosheet/ FTO glass

Squeegee method

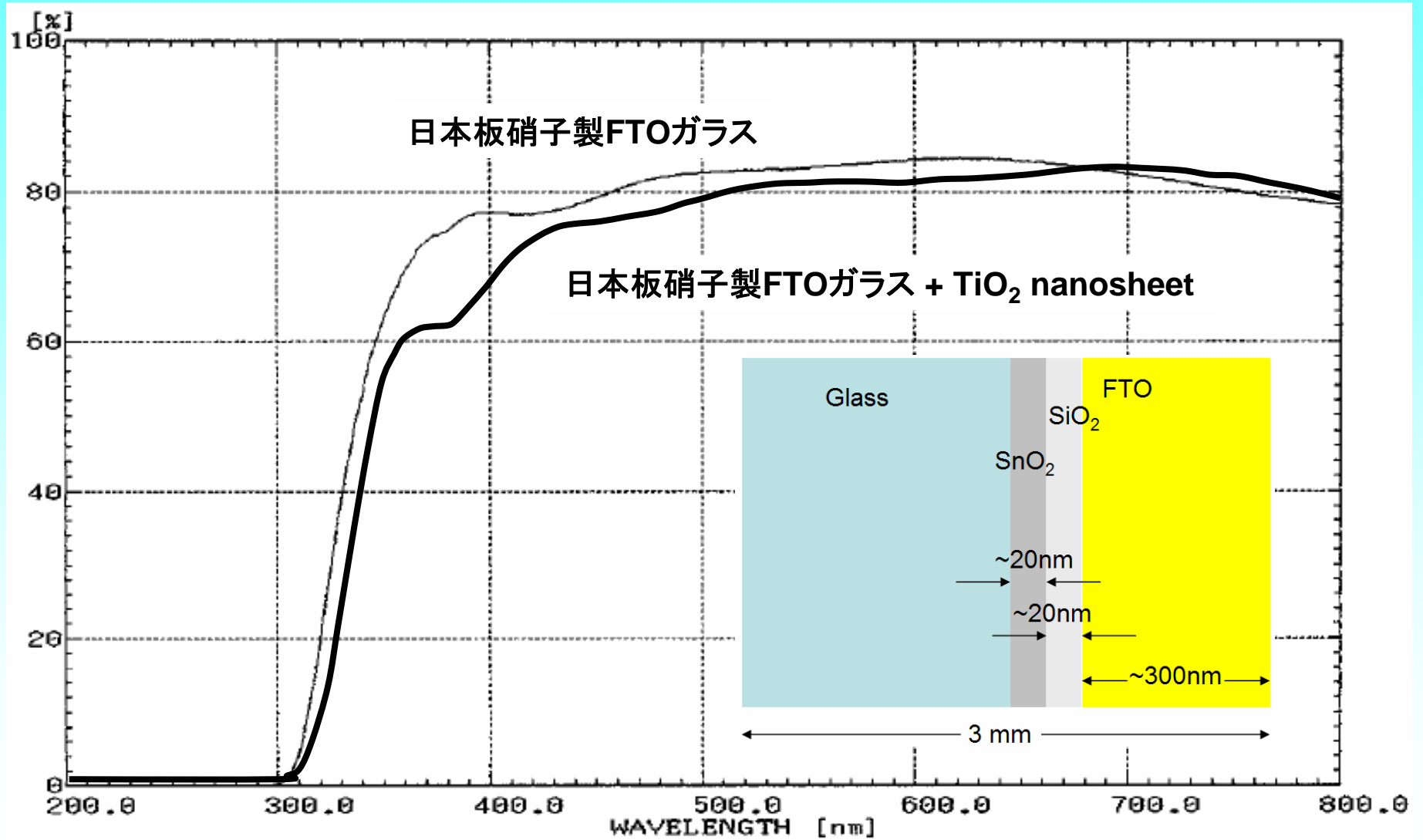
and

sintering



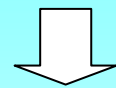
sintered TiO₂/ TiO₂ nanosheet/ FTO
hybrid electrode

FTOガラスの光透過率

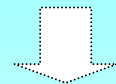


スキージ法による多孔質焼結電極の作製

P-25、TiO ₂ ナノシート、あるいはP-25+15P3	・・・ ~3 g
純水	・・・ ~5 mL
アセチルアセトン	・・・ 0.1 mL
30% Triton-X100/水	・・・ 0.2 mL



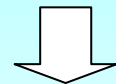
転動ボールミル



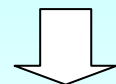
濃硝酸

・・・ ~0.2 mL

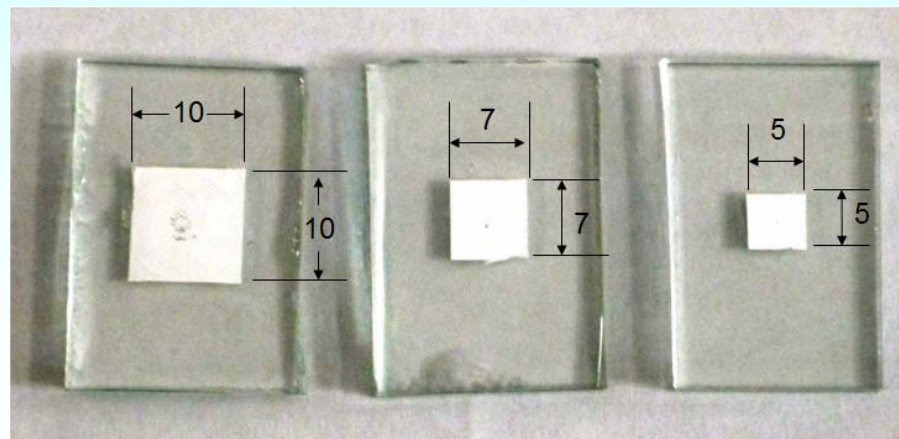
スラリー



スキージ法

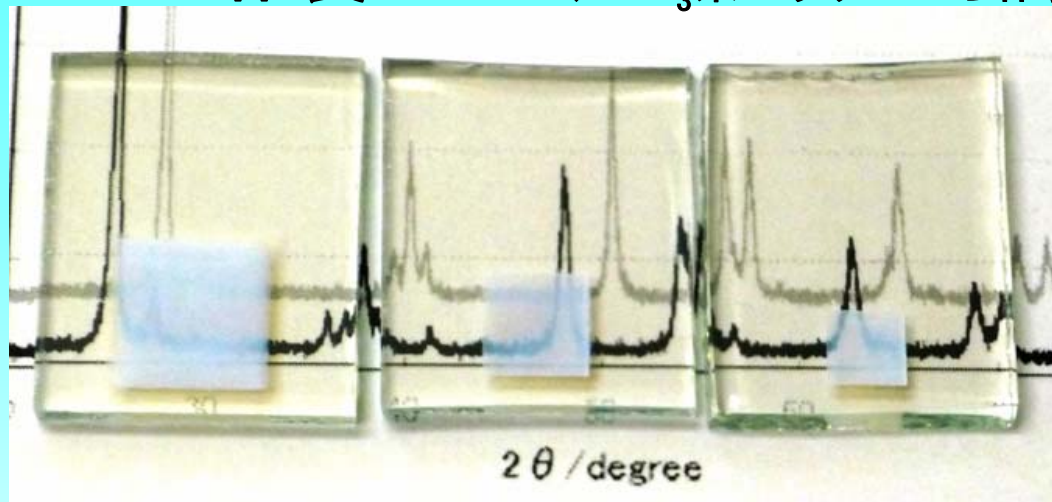


450°C-1h

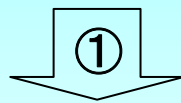


ユニットセルの作製

(HNO₃系スラリーから作製したP-25焼結電極)



① 色素吸着
N3/EtOH

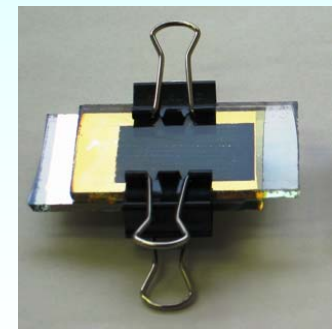
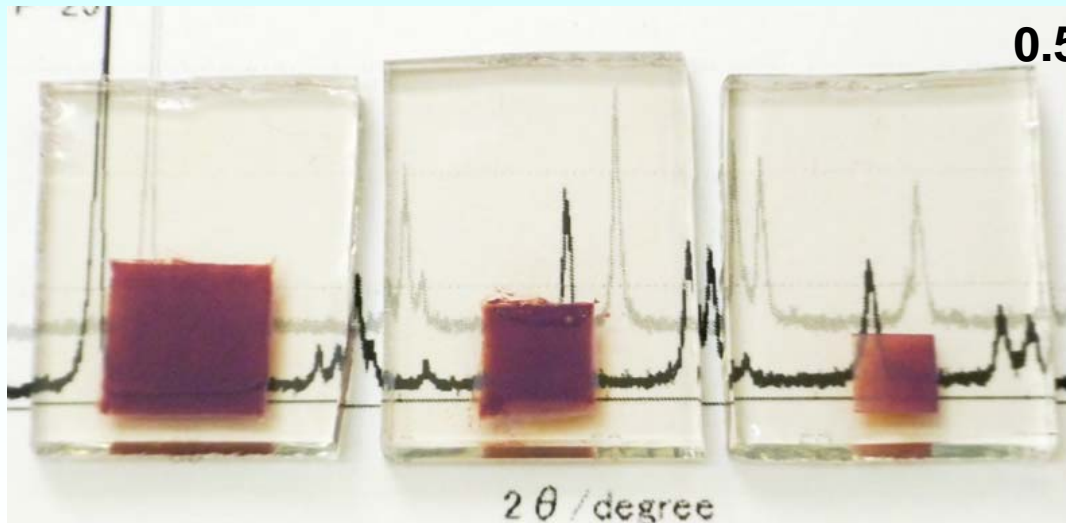


② 電解液

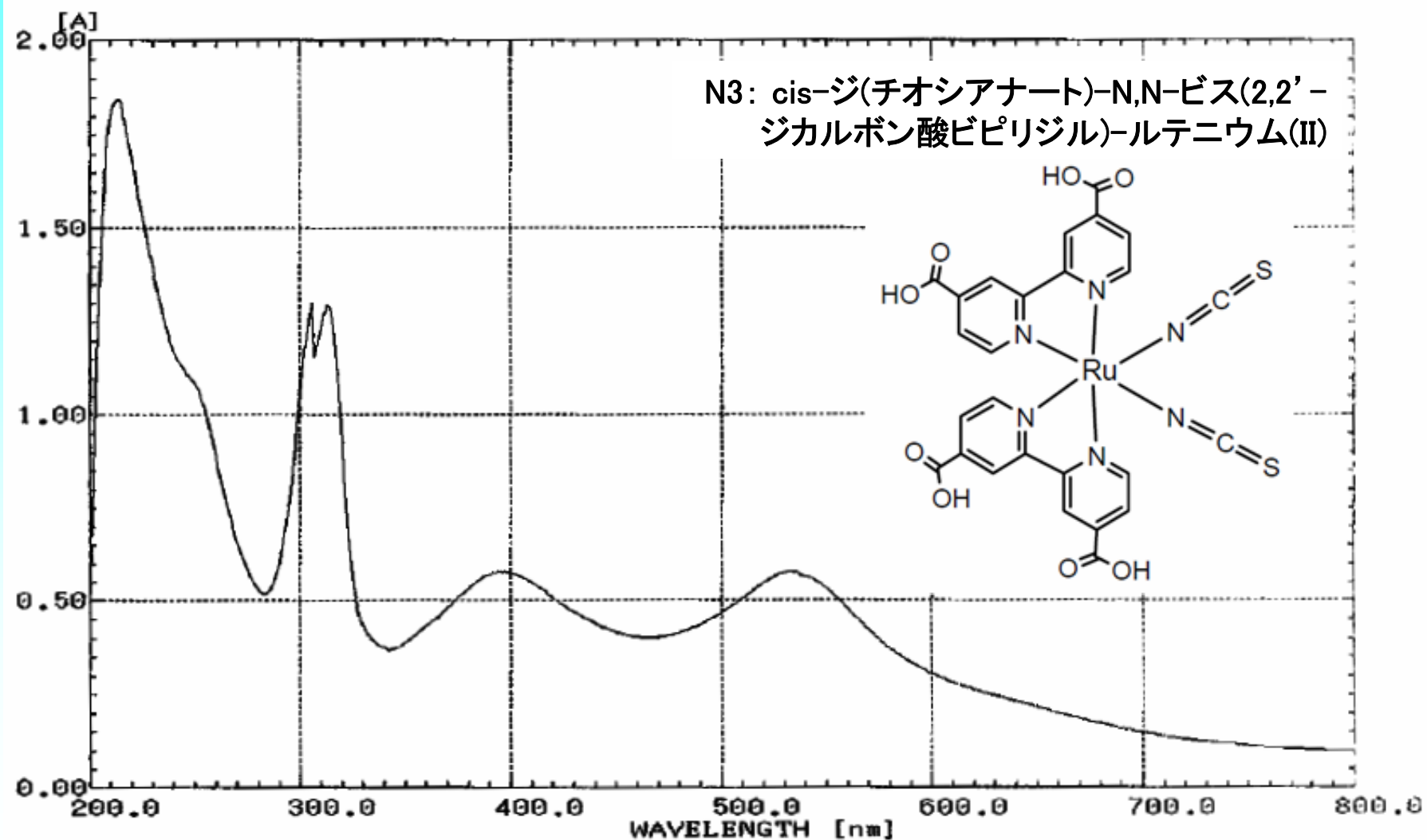
炭酸エチレン:アセトニリル = 8:2 (vol比)

+

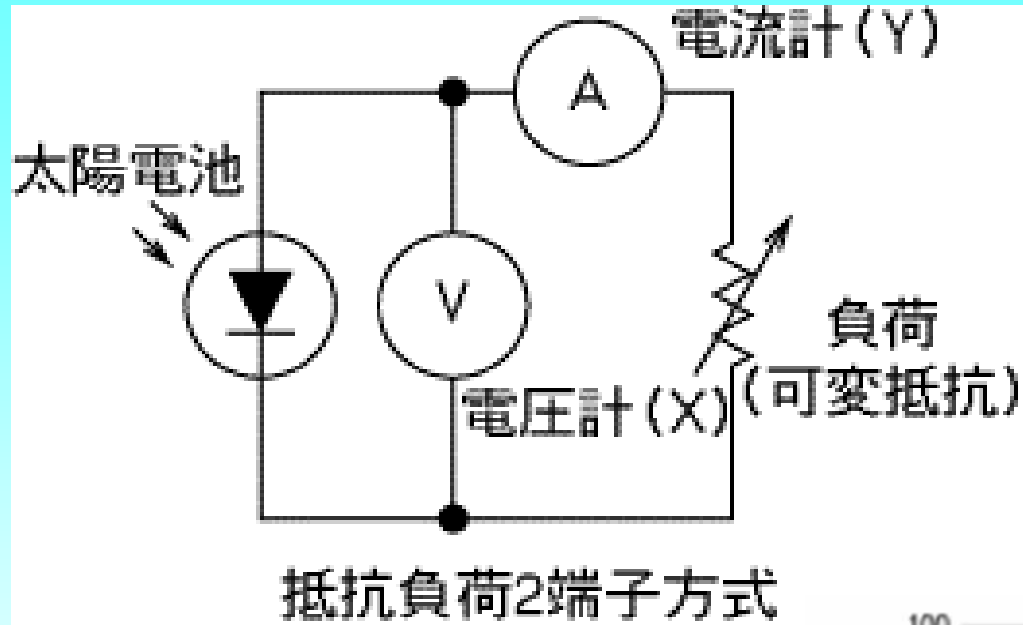
0.5M KI + 0.03M I₂



N3/EtOHの吸収スペクトル



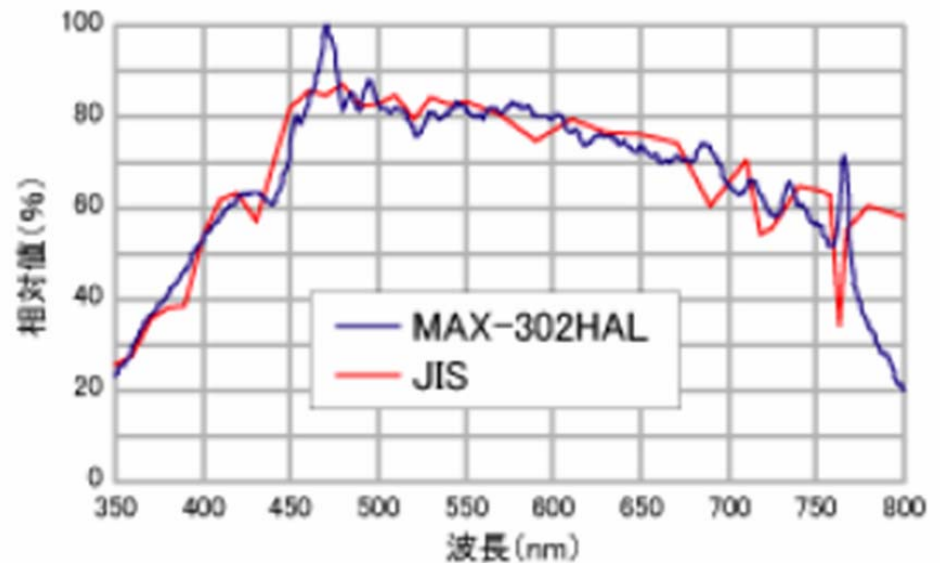
ユニットセルの性能評価



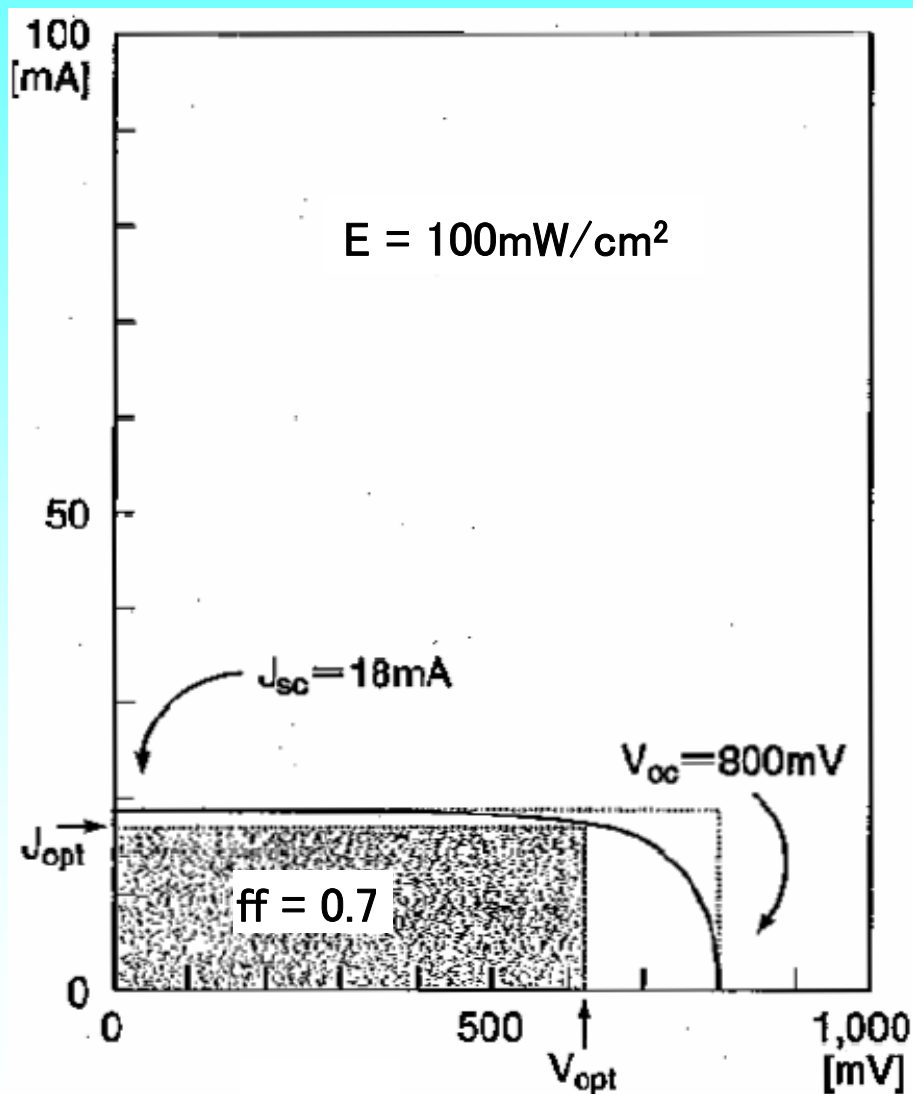
照度: $63\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (400-1000nm)



旭分光株式会社製ハイパワーキセノン光源300W



形状因子 (FF) および光電変換効率 (η) の評価方法



$$\begin{aligned}
 E \text{ (地表における太陽光の照射エネルギー)} &= 100 \text{ mA/cm}^2 \times 1000 \text{ mV} \\
 &= 100 \text{ mW/cm}^2
 \end{aligned}$$

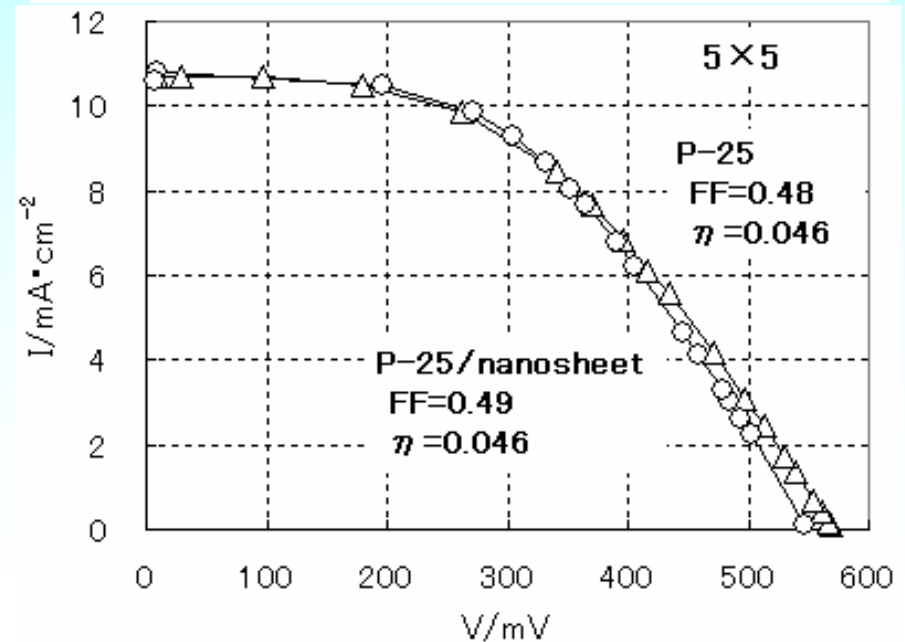
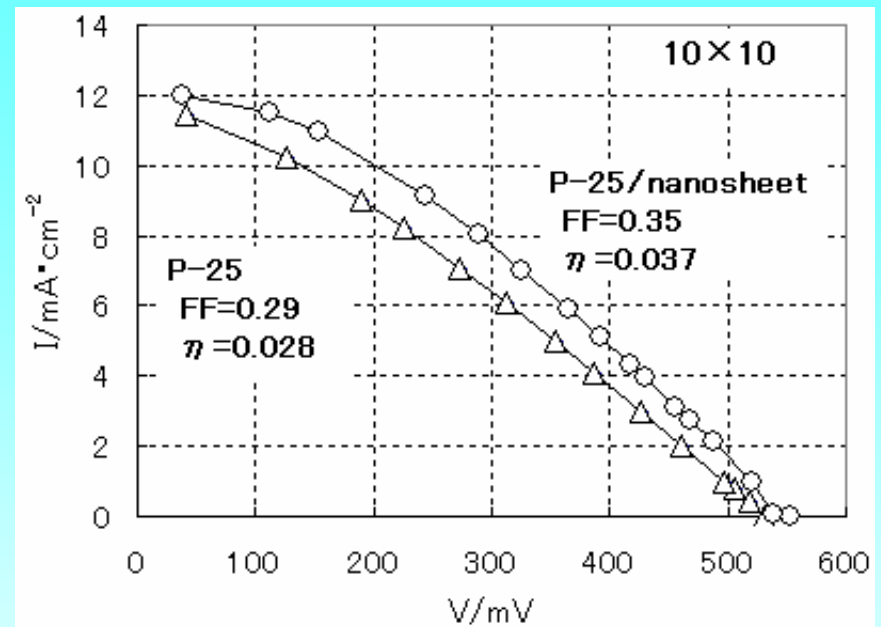
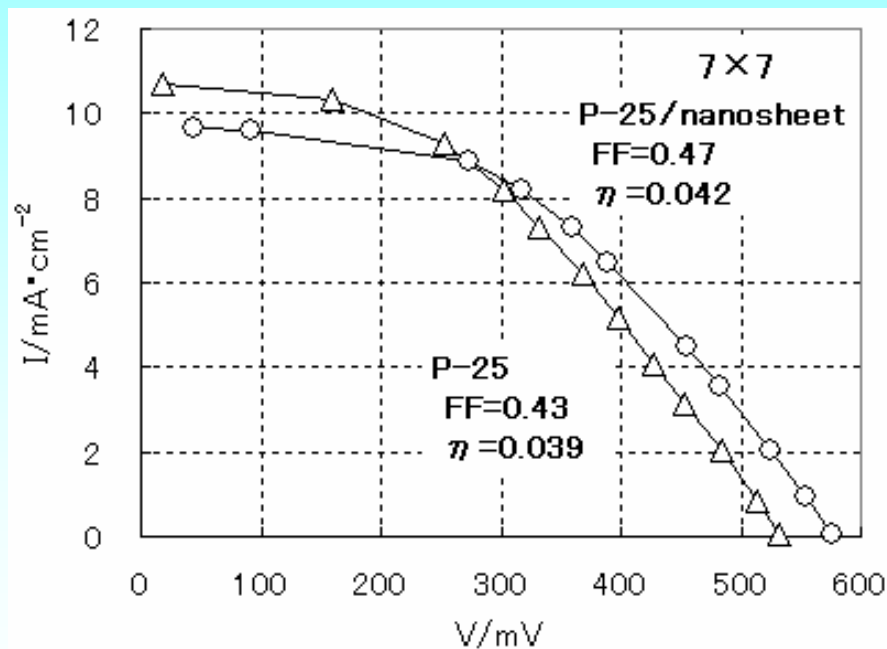
$$\begin{aligned}
 ff \text{ (形状因子: } W_{\max}/W_{\text{idea}}) &= \frac{J_{\text{opt}} \times V_{\text{opt}}}{J_{sc} \times V_{oc}} \\
 &= \frac{16.2 \text{ mA/cm}^2 \times 620 \text{ mV}}{18.0 \text{ mA/cm}^2 \times 800 \text{ mV}} \\
 &= 0.7
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \eta \text{ (光電変換効率: } W_{\max}/E) &= \frac{J_{sc} \times V_{oc}}{E} \times ff \\
 &= \frac{18.0 \text{ mA/cm}^2 \times 800 \text{ mV}}{100} \times 0.7 \\
 &= 0.1 \text{ (10\%)}
 \end{aligned}$$

(「実用化に向けた色素増感太陽電池」, NTS (2009) p.6.)

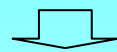
ハイブリッド電極とP-25のみからの電極のI-V特性

電極面積が大きい場合に明らかにハイブリッド電極でFFと η は増加した。

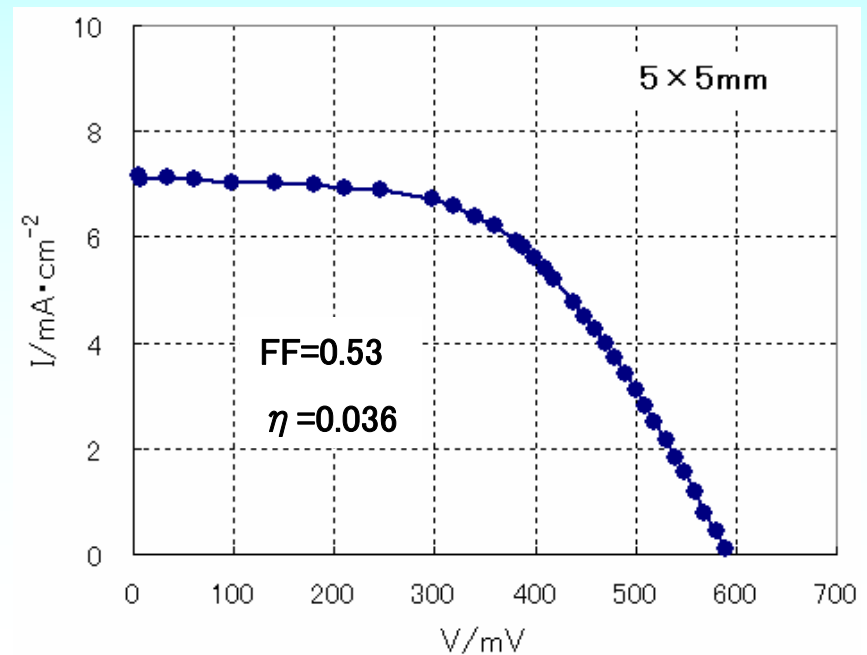
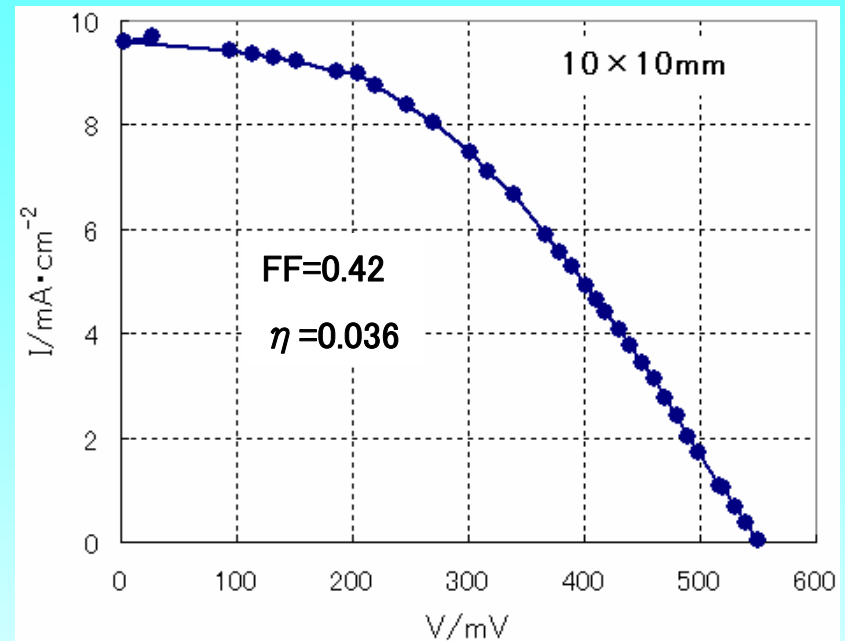
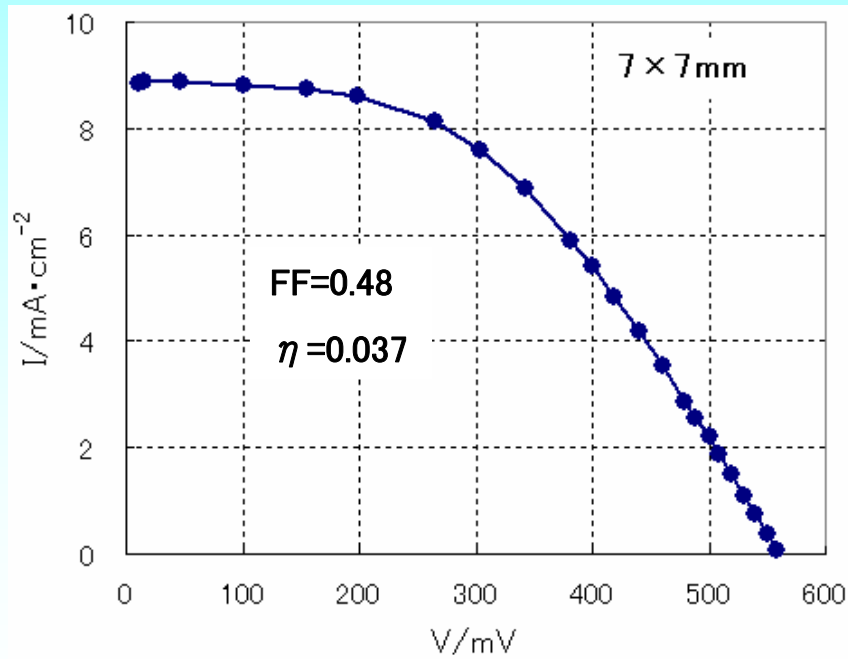


HNO₃系スラリーの効果

HNO₃を用いたP-25スラリーは
電極の焼結性を向上させる

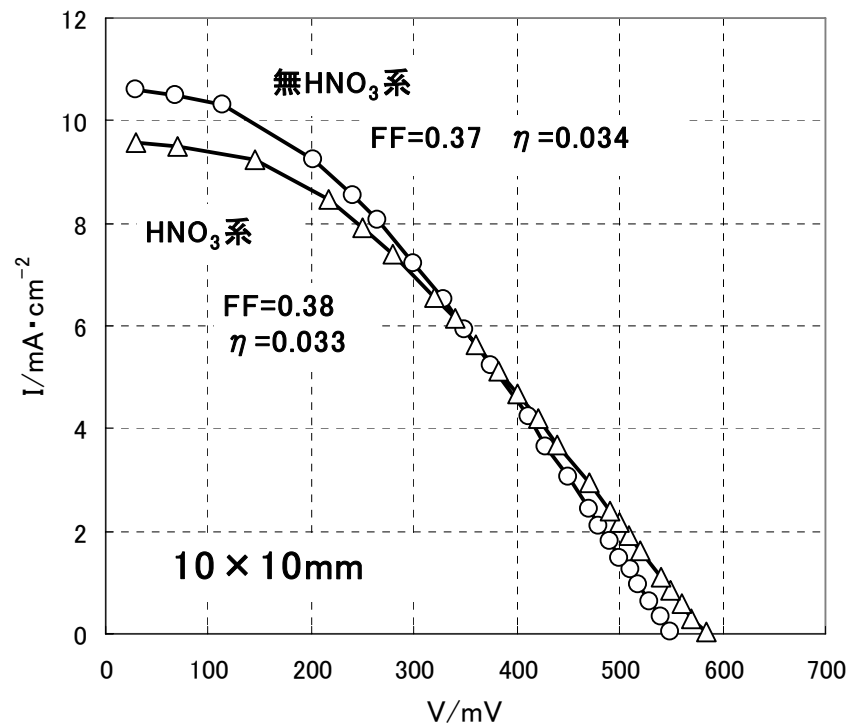


FFの増加と η の低下

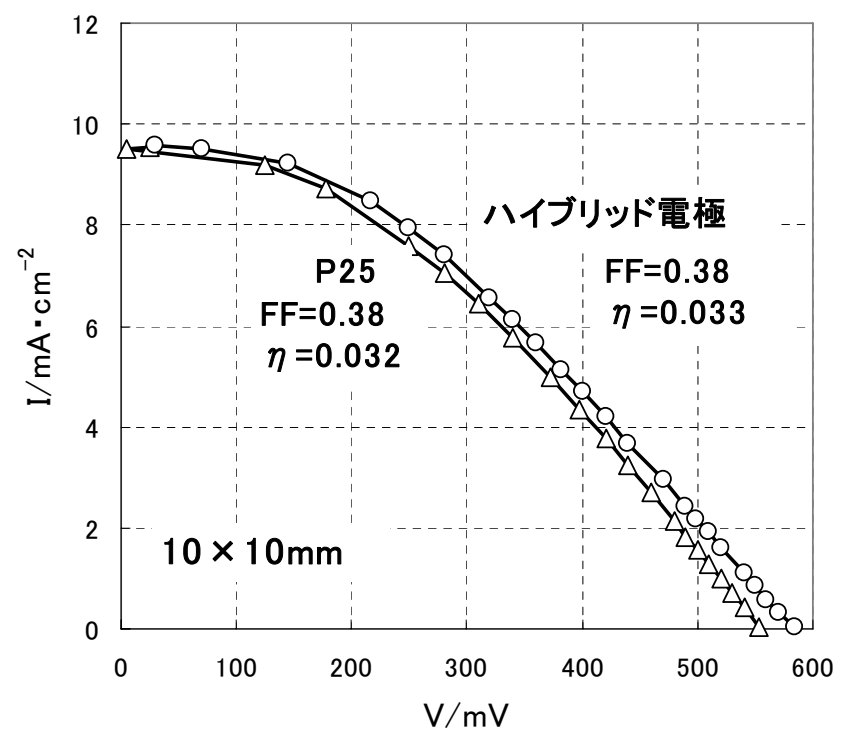


HNO₃を用いたスラリーのハイブリッド電極におよぼす影響
ハイブリッド電極に対しては明瞭な効果は観測されなかったが、ハイブリッド電極のP-25に対する優位性は保持された。

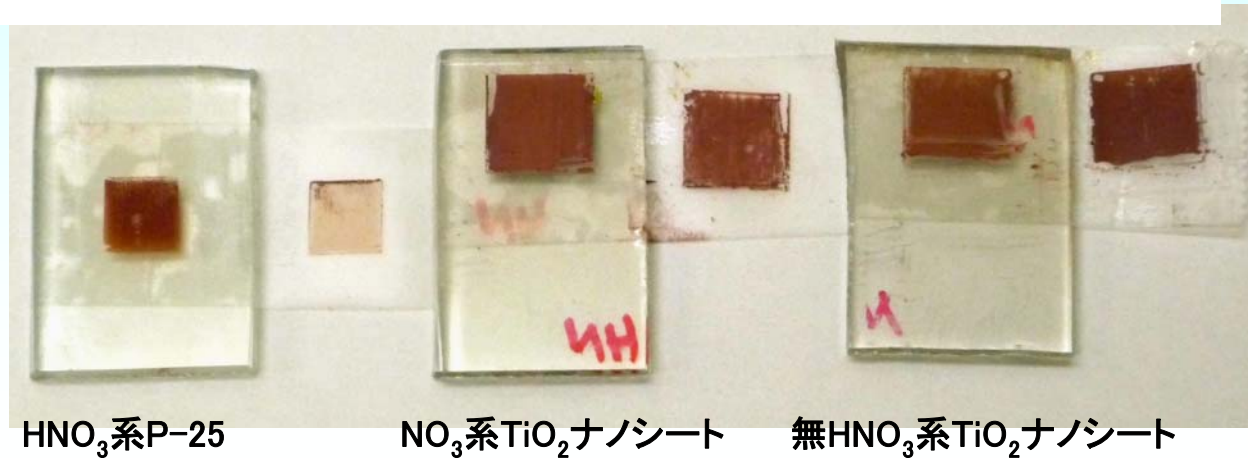
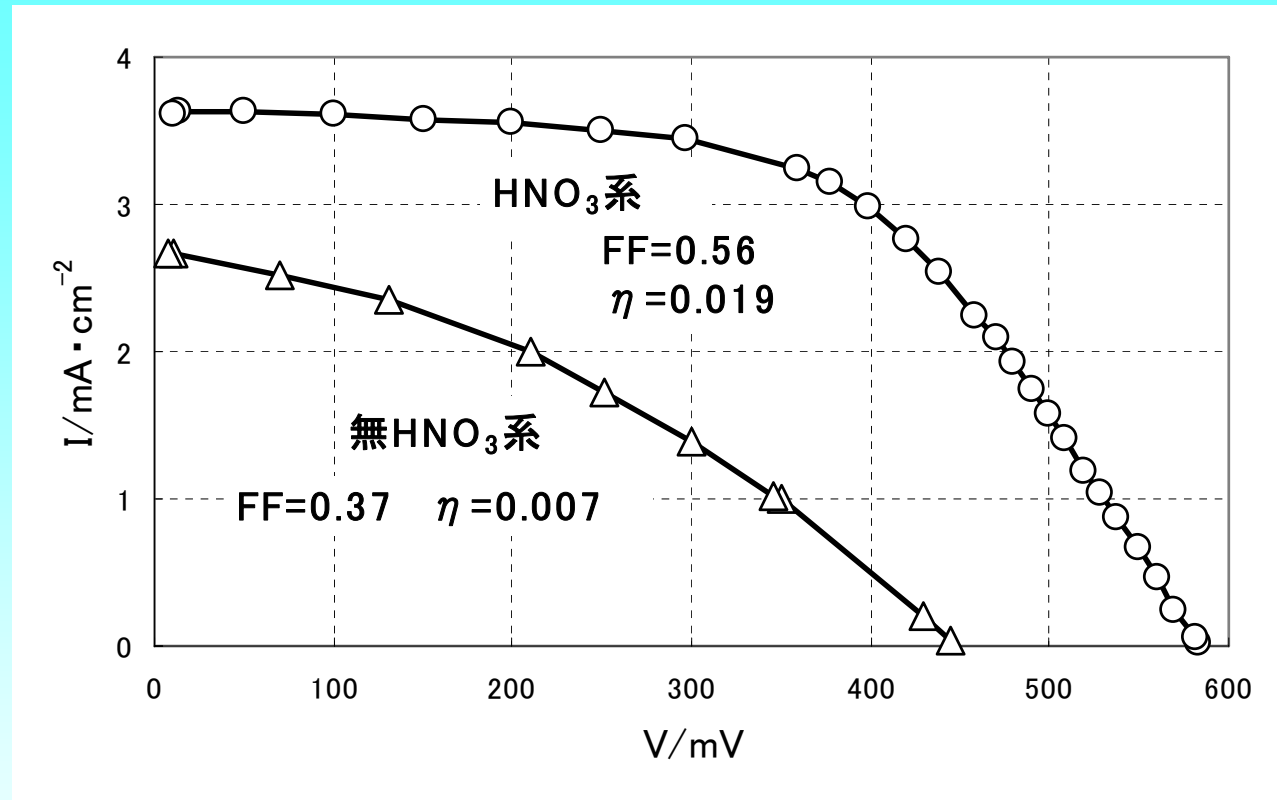
ハイブリッド電極



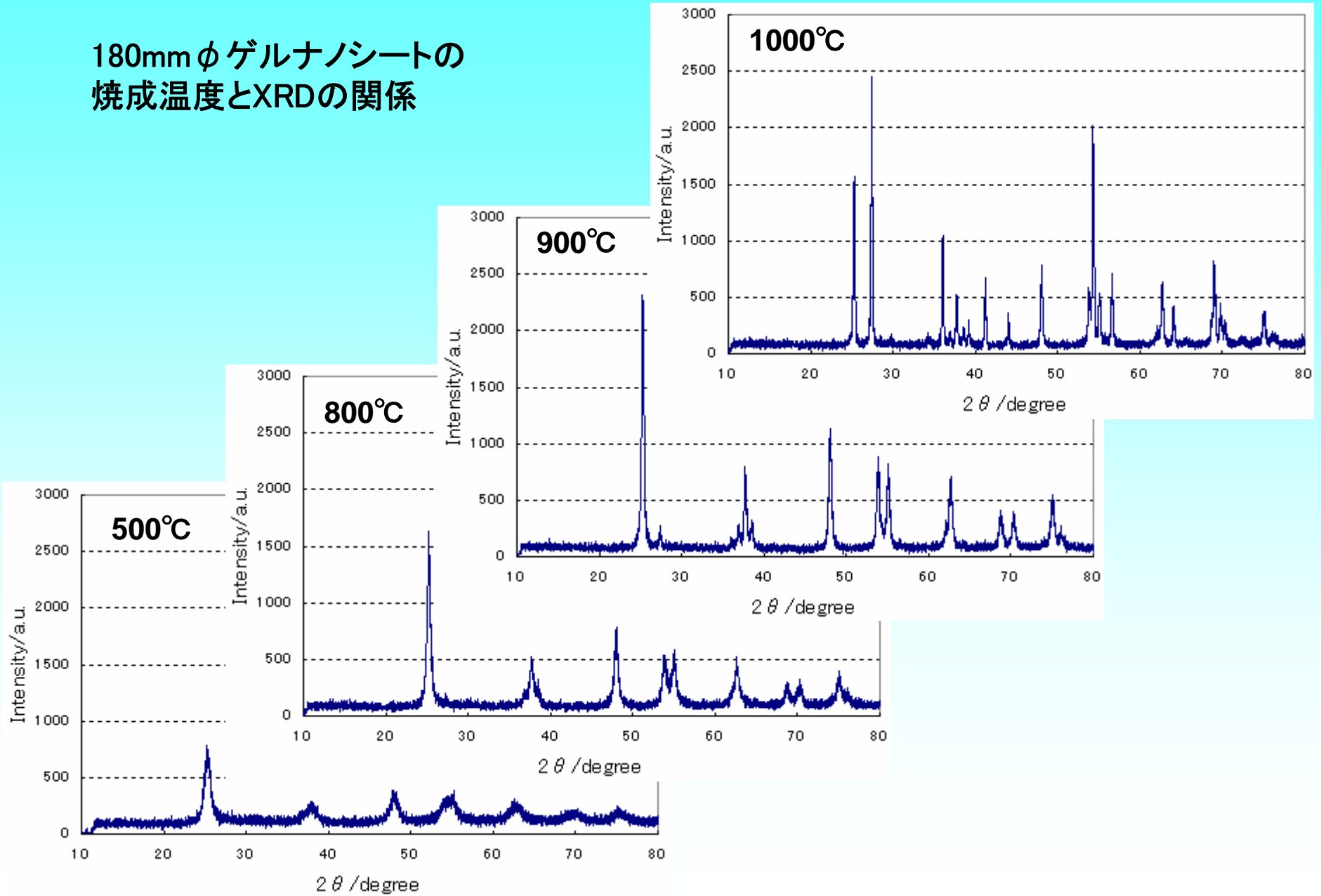
HNO₃系

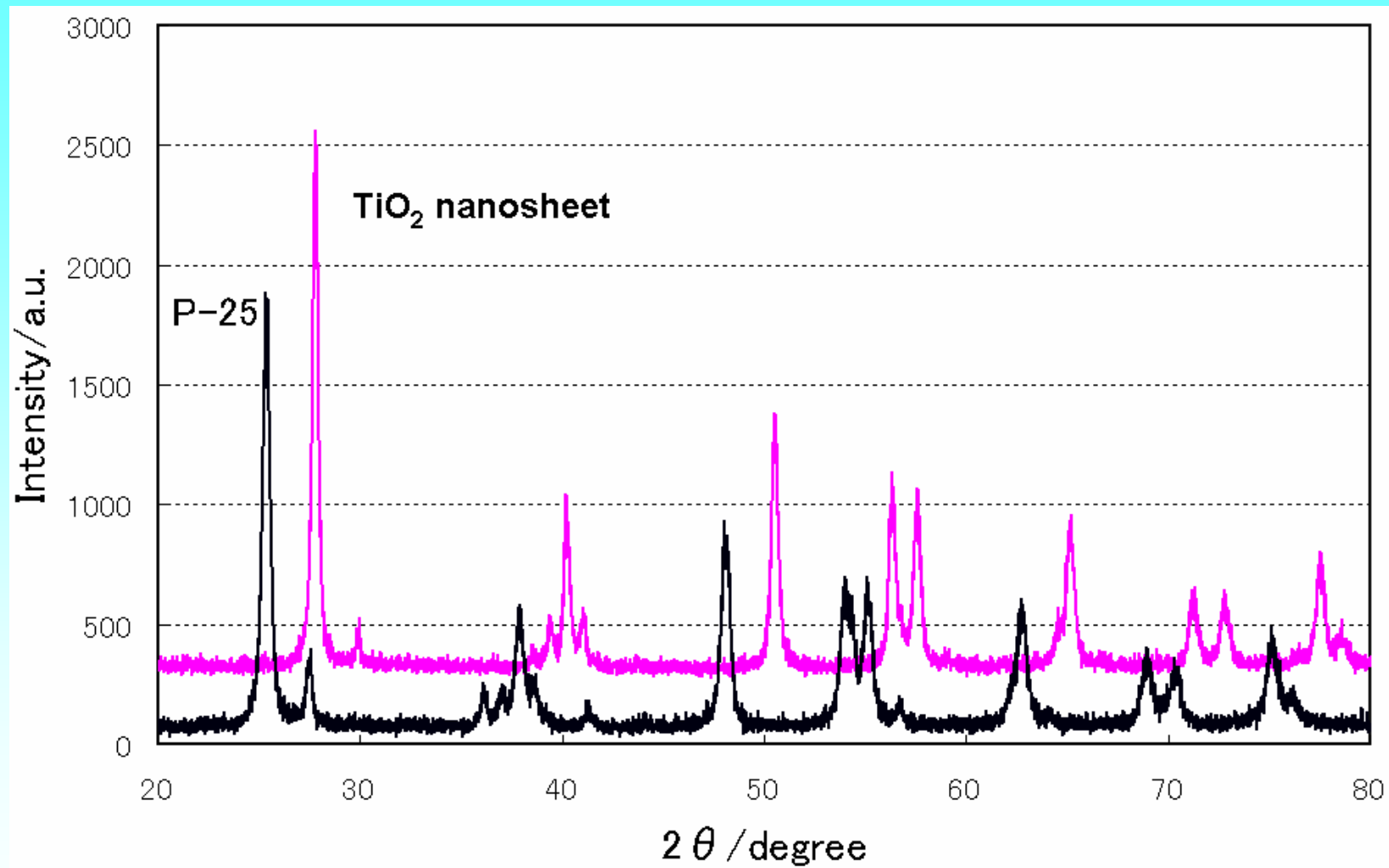


TiO₂ナノシートを焼結電極に用いたハイブリッド電極



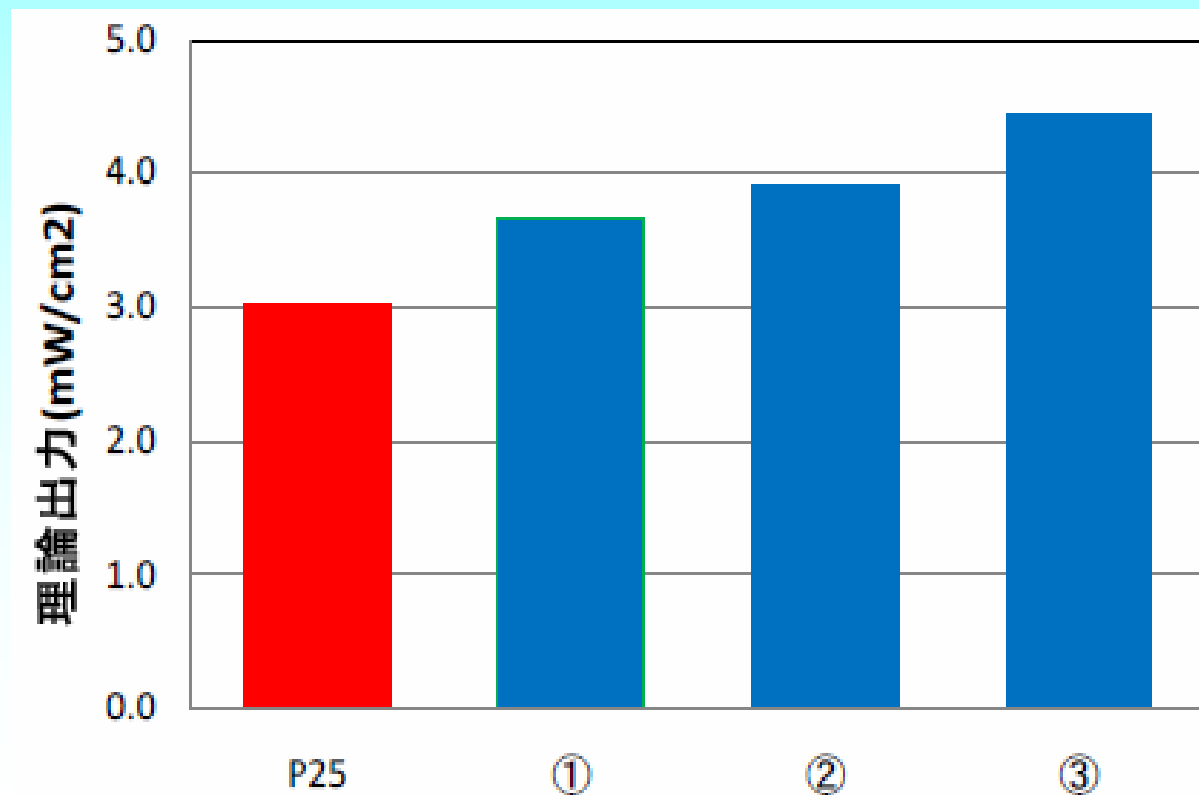
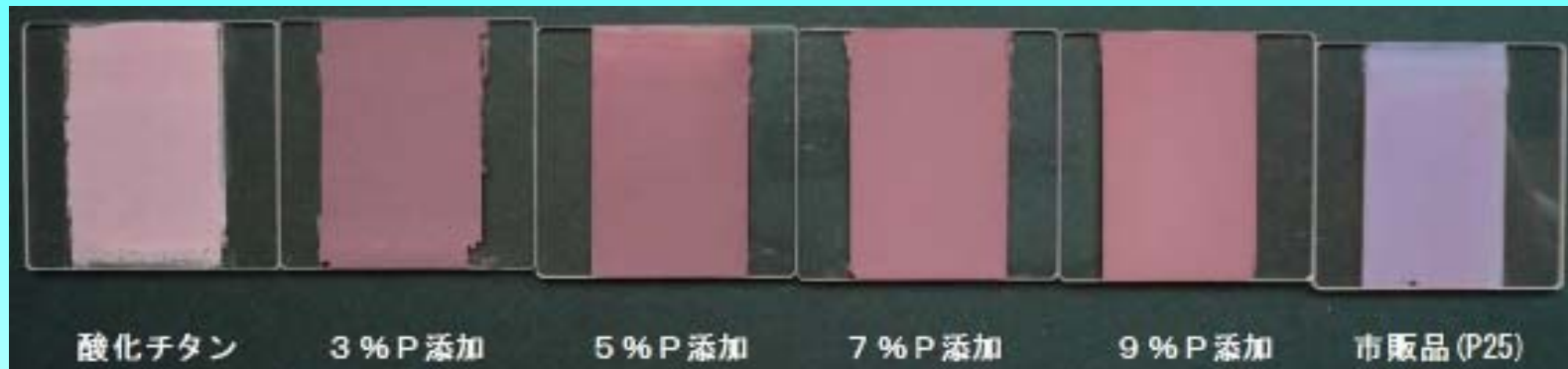
180mm φ ゲルナノシートの 焼成温度とXRDの関係





XRD of P-25 and TiO₂ nanosheet heat-treated at 900°C.

リンドープTiO₂微粉末を焼結電極に用いた電極



- ①: P25[10%] + 15P3[90%]
- ②: P25[50%] + 15P3[50%]
- ③: P25[90%] + 15P3[10%]

光源
キセノンランプ (400–800nm)
38mW・cm⁻²

結論

1. 電極面積が大きいほどハイブリッドチタニア電極が効果的である。
2. HNO_3 系スラリーを用いた焼結膜はFFを改善する。
3. TiO_2 ナノシートを焼結電極に用いたハイブリッド電極は大きなFFを示す。
4. 薄い TiO_2 ナノシートは 900°C までアナターゼ相を維持し、P-25より高結晶化したナノ粒子を生成することが示唆された。
5. Pドーパ TiO_2 微粒子のP-25に対する添加は色素吸着量を増加させ短絡電流密度を増加させる。

謝辞

本研究はJST地域イノベーション創出総合支援事業重点地域研究開発プログラム「平成20年度地域ニーズ即応型」における受託研究として実施した成果の一部です。感謝申し上げます。