

平成 27 年度 学位論文  
多重反射光源を利用した色素増感太陽電池の作製

奈良教育大学  
大学院教科教育専攻理科教育専修  
分析化学研究室(堀田研究室)  
西村 友里

## 目次

### 第1章 序論

- 1.1 色素増感太陽電池(Graetzel Cell)の研究背景
- 1.2 Graetzel Cell の構造
- 1.3 Graetzel Cell 作動原理
- 1.4 DSSC の性能評価
  - 1.4.1 光電流測定
  - 1.4.2 電流－電圧特性(I-V 特性)の評価
- 1.5 DSSC への光の照射法
- 1.6 本研究の目的

### 第2章 実験

- 2.1 試薬
- 2.2 電池の作製
  - 2.2.1 ITO 導電性膜
  - 2.2.2 半導体多孔質膜の製膜
  - 2.2.3 多重反射光源照射用装置の作製
  - 2.2.4 PTFE フローセルの固定
  - 2.2.5 光電流測定システム

### 第3章 結果・考察

- 3.1 照射光の最適入射角度
- 3.2 光路長と光電流値
- 3.3 半導体多孔質膜の厚さと光電流値
- 3.4 照射光量と光電流値
- 3.5 I-V 曲線より求められる光電変換効率

### 第4章 結論

### 参考文献

## 第1章 序論

### 1.1 色素増感太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC, Graetzel Cell)の研究背景<sup>(1)(2)</sup>

電卓やソーラーパネルなどによく用いられるシリコン系太陽電池とは異なり、有機化合物を用いた太陽電池を一般的に有機(系)太陽電池と呼び、その代表例が色素増感太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)である。DSSCの原型は、1960年代から研究されてきた湿式太陽電池である<sup>(3)</sup>。湿式太陽電池とは半導体の電子励起によって電気化学反応を起こすことで、シリコン系太陽電池(pn接合太陽電池)とは全く異なる発電機構を持っている。湿式太陽電池は通常、光電極(半導体電極)、対極および電解質溶液から構成されており、半導体には $ZnO_2$ 、 $TiO_2$ などのワイドギャップ半導体が使用された。しかしこれらの半導体は紫外線領域の光を吸収するが、可視光を電子励起に利用することができなかった。そこで、半導体電極の半導体表面に可視光増感作用のために色素を吸着させ、電子励起に可視光を利用できるようにしたものがDSSCである<sup>(4)</sup>。

初期のDSSCは大量の電解質溶液を使用しており、「電気化学セル」と言ったほうが正しいような状態であり、光電変換効率も他の太陽電池と比較して低く、実用的な太陽電池であるとは言えなかった。しかし1991年、スイス連邦工科大学ローザンヌ校M. GraetzelらによってDSSCの可能性が大きく広がった<sup>(5)</sup>。M. Graetzelらは、チタニア( $TiO_2$ )ナノ粒子からなる半導体電極、ルテニウム錯体色素及び電解液から成るDSSCで、この新しいタイプのDSSCはGraetzel Cellと呼称される。将来的には大量生産により低コストで作製可能でありながら、既存のシリコン系太陽電池並の光電変換効率を達成した。さらにGraetzel Cellは、プラスチックシート基板を用いたフレキシブルかつ着色可能な新しいセルの作製を可能とした。このようなことからDSSCには機能性、デザイン性を求められる分野へ太陽電池を広げられる可能性があるとして、現在注目されている。

### 1.2 Graetzel Cellの構造

Graetzel Cellの構造の模式図をFig.1-1に示す。透明な導電性膜を製膜したガラス基板に半導体ナノ粒子を焼成することにより、多孔質膜を形成する。この多孔質膜には非常に微細な細孔があるため、基板の単位面積に対する多孔質膜内部の実表面積の割合が非常に大きくなる。

さらにこの半導体ナノ粒子表面に光増感色素を吸着させたものが光電極である。光増感色素にはカルボキシ基( $-COOH$ )を持つ化合物が適している。色素のカルボキシ基が半導体

ナノ粒子表面に化学的に結合し、単一層で強く固定されているからである<sup>(6)(7)</sup>。

対極には通常導電性ガラスが用いられるが、電解質溶液中において化学的および電気化学的に安定であればより多くの材料が候補となりうる。また、電解質溶液は酸化還元対と溶媒で構成される。

### 1.3 Graetzel Cell の作動原理

導電性ガラス基板を透過して入射した光は TiO<sub>2</sub> 表面上に固定された増感色素に吸収される。光を吸収した増感色素は、電子的な基底状態から励起状態へと遷移する。続いて励起状態の増感色素から半導体の伝導帯に電子が注入され色素は酸化状態となる。注入された電子は導電性膜、対極へと移動する。酸化された色素は電解質溶液中の還元体からの電子移動により還元され元に戻る。色素還元によって生成した電解質溶液中の酸化体は対極から電子を受け取り還元され、すべて元に戻る。

### 1.4 DSSC の性能評価

#### 1.4.1 光電流測定

DSSC に対して単色光を入射した際に発生する電流(光電流)を検出する方法で、太陽電池評価の最も基礎となる測定法である。太陽電池に入射された光子数に対して外部回路に取り出された電子数の割合は外部量子収率(一般的には Quantum Efficiency, QE と呼ばれるが、特に DSSC の分野では、Incident Photon to Current Conversion Efficiency, IPCE)と呼ばれ、重要な太陽電池評価項目の一つである。IPCE の波長依存性を評価したものはアクションスペクトルと呼ばれ、その太陽電池が有効に作動する波長域を示すスペクトルである。IPCE は短絡電流(光電流)値  $I_{sc}$  (A/cm<sup>2</sup>)、入射光量  $I_L$  (W/cm<sup>2</sup>)、波長  $\lambda$  (nm)を用いて以下の式で計算することができる。

$$IPCE = 1240 \times I_{sc} / (I_L \times \lambda)$$

また、IPCE のような入射された光子数に対する割合ではなく、色素によって吸収された光子数に対して外部回路に流れた電子数の割合を内部量子収率(Internal Quantum Efficiency, IQE)と呼ぶ。これは入射光強度に DSSC の色素層が吸収する割合を掛け合わせたものを入射光とし計算される。

#### 1.4.2 電流－電圧特性(I-V 特性)の評価

電池に対して負荷を加え(つまりは抵抗成分を接続し)、負荷に対して流れる電流と負荷にかかる電圧を測定し、負荷量を変化させてプロットした図が I-V 曲線である。Fig.1-2 に市販の電卓から取り出したシリコン系太陽電池の I-V 測定結果を示す(測定には ADCMT 製 6241A を用いた)。太陽電池の I-V 曲線は一般的にこのような形になる。I-V 測定をすることで開放電圧(負荷無限大で生じる起電力、Open-Circuit potential,  $V_{oc}$ )や短絡電流(短絡時に流れる電流、Short-cut Current,  $I_{sc}$ )などの太陽電池の特性を知ることができる。また、電圧と電流の積により得られる電力の最大値  $P_{max}$  が、入射光量に占める割合をエネルギー変換効率  $\eta$  と呼び、太陽電池の最も実効的な発電効率を表す数値とされている。

#### 1.5 DSSC への光の照射法

一般的に太陽電池に対して光を入射する際は、その発電面を光線に対して垂直に向けることで最大の発電効率を得られる。そのため市販の屋根用ソーラーパネルは、季節に応じて変わる太陽光の照射角度に対して、一年を通してより効率よく発電が行えるように、傾斜を付けて設置されている(緯度によっても異なるが大阪近辺では水平に対して 30 度程度の角度が最適とされる)。DSSC の評価測定においても、 $100 \text{ mW/cm}^2$  の光量を持つ擬似太陽光光源(ソーラーシミュレータ)を発電面に対して垂直に照射する。このとき、太陽電池面を透過する光は発電に利用されることなく、エネルギーのロスとなる。DSSC では半導体多孔質膜を厚くして、吸着する色素量を増やすことで透過する光を減らすことができるが、導電性膜から離れるほど電荷再結合などの電荷の移動過程でロスが大きくなり、厚さに比例した効率の向上は見込めず、むしろ厚くなるほど低効率になる場合もある。そのため、対極に反射膜を用いて透過光を光電極に再度照射させたり、半導体多孔質膜内で光を散乱させたりするなどの試みもなされている。

また、光を多重反射によってほとんど減衰させることなく伝送させた光学素子を光導波路(Optical Waveguide : OWG)と呼ぶが、その技術を DSSC への入射法として応用した例が報告されている<sup>(8)</sup>。光導波路とは、高屈折率の媒質(コア)と低屈折率の媒質(クラッド)で囲んだ構造において、コアに全反射条件を満たす角度で光を入射することによって、コア内に光を閉じ込めて伝送させたものである。板ガラスのような平板をコアに用いた光導波路を特にスラブ光導波路(Slab Optical Waveguide : SOWG)と呼び、これは光導波路の中でも最も簡単で基本的なものである。SOWG の模式図を Fig.1-3 に示す。Zaban らは<sup>(8)</sup>この光導波路

の原理にならない DSSC に光を照射すると、TiO<sub>2</sub>膜が 40 nm 以下の非常に薄い色素層を持つ（薄く厚み方向あたりの色素量が少ない、一般的に内部量子収率が比較的高い状態の）DSSC において 4 倍程度、通常の入射法よりも効率が上がることを報告している。正確には、DSSC では入射光が色素励起に使われ減衰していく（または消失する）ため光導波路とは呼べないため、本研究では多重反射という語を使用した。また、カバーガラスのような薄板内に導入された光が全反射する際、全反射面にエヴァネッセント光と呼ばれる厚さ数十～数百 nm 程度のしみだし光が生じている。エヴァネッセント光の強度は界面から離れるとともに指数関数的に減少し、光の波長程度の伝播距離で消滅する。DSSC における色素励起において、エヴァネッセント光が利用されているかどうかは明確ではなく、DSSC の構造次第では色素層中を光が透過していると考えられるため、本研究ではエヴァネッセント光に関する議論は行わなかった。

#### 1.6 本研究の目的

以上述べてきたように、光を光電極内で多重反射させることによって光源から照射した光をより無駄なく色素励起に利用できることを検証するものである(Fig.1-4)。独自に多重反射が可能なセルを構築し、セル長(光路長)や照射光量による光電変換効率の変化、さらに半導体多孔質膜の膜厚の変化による光電変換効率の変化を詳細に観察し、光源からの光を多重反射させた際に検出された光電流と、一般的な垂直照射により検出される光電流を比較することが本研究の目的である。

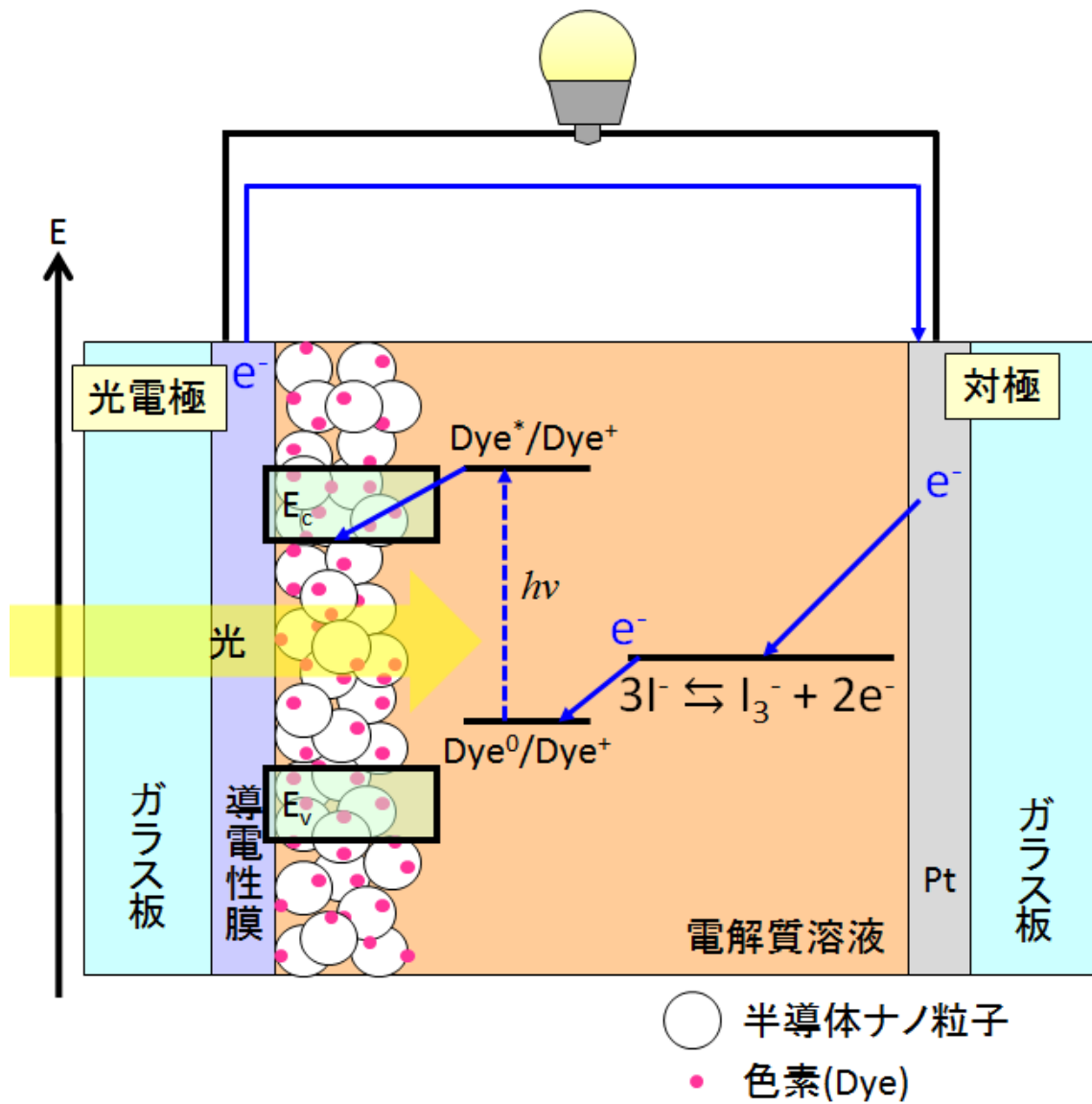


Fig.1-1 Grätzel Cell 模式図

$Dye^0$  は基底状態の色素、 $Dye^*$  は励起状態の色素、 $Dye^+$  は酸化状態の色素を表す。

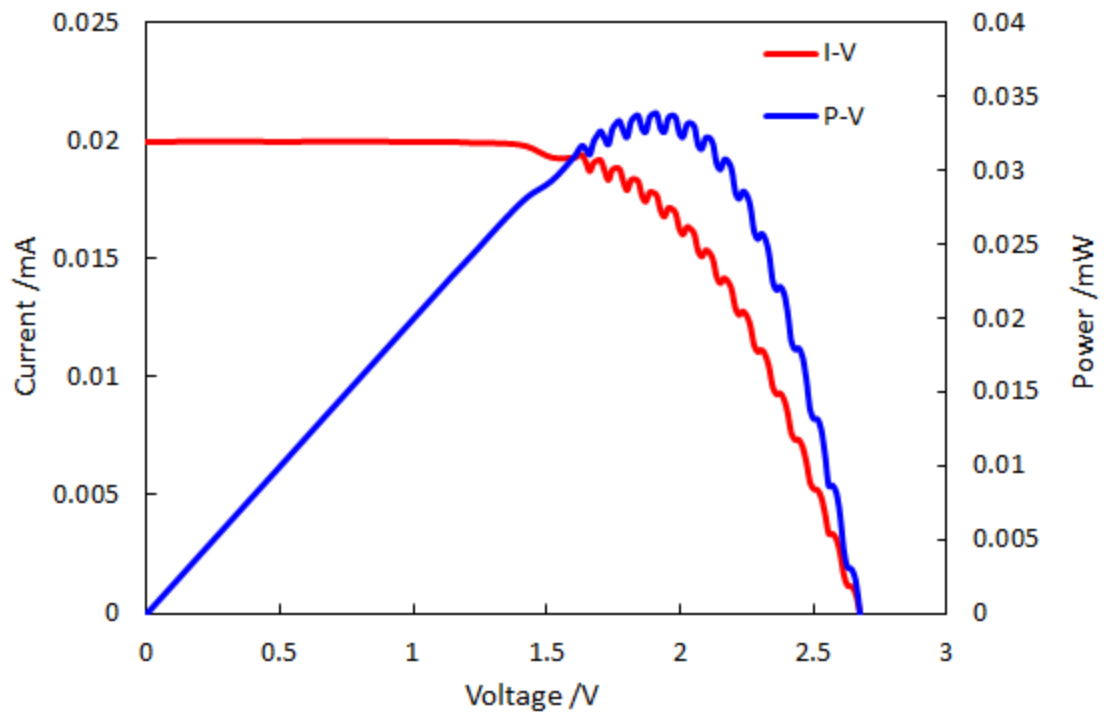


Fig.1-2 市販のソーラーパネルの I-V 曲線



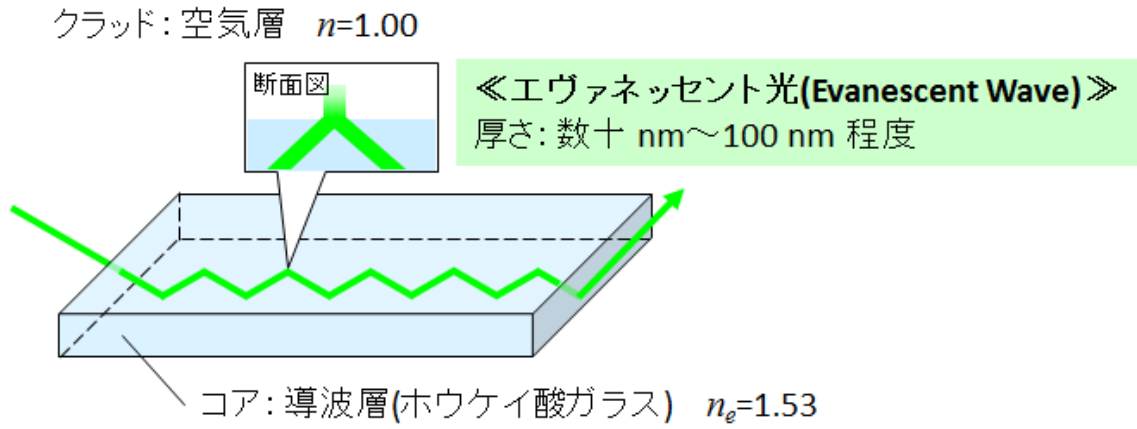


Fig.1-3 スラブ光導波路概略図

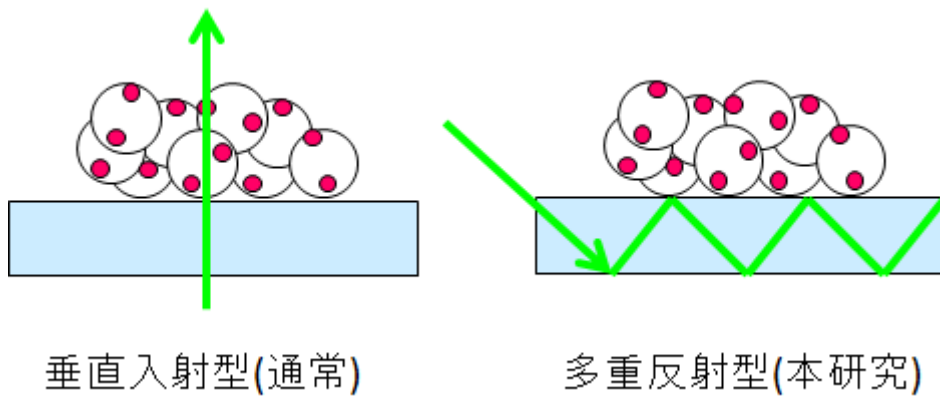


Fig.1-4 照射方法の違い

## 第2章 実験

### 2.1 試薬

半導体多孔質膜には酸化チタン粒子(日本アエロジル製 TiO<sub>2</sub> P25)、イオン交換水、ポリエチレングリコール(PEG, 和光純薬工業)、増粘剤(マーポローズ 松本油脂製薬)を混ぜ合わせペースト状にしたものを酸化チタン溶液として使用した。色素は Ru 錯体(SOLARONIX 製 Ruthenizer 535-bisTBA(N719), Fig.2-1)を使用した。電解質溶液にはヨウ素(和光純薬工業)とヨウ化リチウム(三津和純薬工業)を使用した。色素溶液と電解質溶液の溶媒にはアセトニトリル(和光純薬工業)を使用した。

### 2.2 電池の作製

#### 2.2.1 導電性膜付きガラス

光導波路となるガラス薄板(松浪ガラス工業製 NEO7 カバーガラス : 24×50 mm, 厚さ No.1(0.12~0.17 mm)) に導電性膜(Indium Tin Oxide : ITO)を製膜し、導電性膜付きガラス基板を作製した((有)鈴木光学に作製を依頼)。導電性膜はガラスのほぼ全面に製膜した。ITO は電気抵抗が小さく透明度が高いため、本研究に適していると考えられる。

#### 2.2.2 半導体多孔質膜の製膜

導電性膜付きガラスに半導体多孔質膜を製膜した。作製工程のフローチャートを Fig.2-2 に示す。

半導体溶液は、酸化チタン粒子 0.40 g、イオン交換水 2.0 mL、ポリエチレングリコール 0.12 g を 30 分間攪拌、30 分間超音波処理の手順で調製した。

導電性膜付きガラス基板に UV/O<sub>3</sub> 洗浄処理(サンエナジー製 UV/O<sub>3</sub> 洗浄装置 SKH401NN-.02)を 15 分間行った後、Fig.2-3 のようにメンディングテープ(住友スリーエム製 MP-15)でマスクングした。その後、酸化チタン溶液をスピコート法またはスキージ法により塗布した。

スピコート法とは水平に固定された基板の上に溶液を落とし、それを高速回転させることによって遠心力で薄膜を作製する方法である。回転速度を変化させることによって膜の厚さを変化させることが出来る。本実験では、回転速度を 2 段階で変化させることができる共和理研製 K-35951 を用いて step1. 800 rpm/step2. 1500 rpm(100 μL)と step1. 2000

rpm/step2. 4000 rpm(200  $\mu$ L)で厚さの異なる 2 種類の酸化チタン薄膜を製膜した。

一方、スキージ法とは、基板の上に溶液を落とし、それをガラス板で引き伸ばすことで膜を作製する方法である。スキージ法を用いる場合は、溶液に適度の粘度が必要であったため、酸化チタン溶液は調製する際に増粘剤 (マーポローズ) 0.01 g を加えたものを使用した(200  $\mu$ L)。

上記の方法で酸化チタン溶液をガラス基板に塗布した後、焼成(30 分間で室温から 400°C まで昇温の後、400°C で 1 時間焼成)し、酸化チタン多孔質膜を完成させた(アズワン製 小型プログラム電気炉 MMF-1)。

以上の工程で作製したガラスを両面テープでスライドガラス基板(松浪ガラス工業製スライドガラス 水研磨 : 76×26 mm, 厚さ 1.3 mm (1.2~1.5 mm)) に貼り付けた。

### 2.2.3 多重反射光源照射用装置の作製

2.2.2 までで作製した半導体多孔質膜を修飾した導電性膜付きガラス内を光が多重反射できるように装置を組み立てた。

ガラス板内に光を入射する方法は、端面結合法、プリズム結合法などが一般的である。端面結合法とは、ガラス板の端面を垂直または斜めに研磨加工し、その端面から光を入射する方法である。プリズム結合法とは、高屈折率有するプリズムをガラス板上に設置し、そのプリズムを介して光を入射する方法である。プリズムとガラス板の間にマッチング剤と呼ばれる高屈折率の液体を含浸させることで効率よく光を導入することができる。プリズム結合法においてはプリズムの脱着が可能であるため、ガラス板側を加工する必要はないがマッチング剤が揮発するため長時間の測定が難しい。一方、端面結合法においてはマッチング剤が不要なため長時間の測定が可能であるが、ガラス板の端面を研磨加工する必要があり、導波層が高価になる。本研究ではプリズム結合法を採用し、プリズムは Edmund Optics 製高屈折率直角プリズム(硝材 : N-SF11,  $n_d=1.795$  (530 nm))を使用した。マッチング剤として、揮発性の低い 1-ヨードナフタレン(和光純薬工業製,  $n_p=1.701$ (20 °C), 沸点 163~165°C)を使用した(Fig.2-4)。

2.2.2 までで作製した半導体多孔質膜修飾導電性ガラスをアルミニウム製ホルダーの上に置く。Fig.2-5 に示すようにガラス板上に 0.5 mm 厚のシリコンシート(中央には PTFE(polytetrafluoroethylene)製フローセルの窓と同等の大きさの穴を開けている)をはさんで、PTFE 製フローセルを乗せた。多重反射させる際の光路長を変化させるために、窓の長

さの異なる3種類(10、20、30 mm)のフローセルを自作し(Fig.2-6)、実験に用いた。PTFE製フローセルの上にさらに先と同じシリコンシート、対極(スライドガラス(松浪硝子工業製スライドガラス 水研磨 : 76×26 mm, 厚さ 1.3 mm (1.2~1.5) mm に両面テープで白金箔を貼り付けたもの)の順に載せ、アルミ製の金具とねじを用いて固定した(Fig.2-7)。プリズムはマスキングにより半導体多孔質膜が修飾されていない導電性膜部分に置き、アルミニウム製金具とねじを用いて固定し、さらに1-ヨードナフタレンをプリズムと導波層の間にしみ込ませた。

#### 2.2.4 膜厚測定

半導体多孔質膜の膜厚測定は、神戸大学自然科学系先端融合研究環の三崎雅裕助教に依頼し、触針式段差・表面形状測定装置(AMBiOS Technology 製 XP-200)で行った。

#### 2.2.5 光電流測定システム

システムの概略図を Fig.2-8 に示す。光電流測定においては光源として 40 mW 緑色半導体レーザー(THORLAB 製 DJ532-40,  $\lambda=532$  nm、LD マウント TCLDM9 を用いて電流コントローラ LDC205C と温度コントローラ TED200C により制御)を使用し、ビーム径を固定するためにスリット(1 mm × 1 mm の正方形)を通し、プリズムを介して導波層に導入した。光電流を測定するため、ポテンショスタット(EC フロンティア製 ECStat-101)を用い、2電極式で測定を行った。また光量(光パワー)測定には、ADC 製パワーメーター 820E を用いた。光電極と対極の両方の膜の端に導電性ペースト(藤倉化成製ドータイト D-362)を塗布し、その上に導電線をはんだで固定した。この導電線をみの虫クリップではさみ測定を行った。

本研究で検討している光を多重反射させ電流を得る DSSC を以下、多重反射型(Multiple Reflected Radiation type)と呼ぶ。また通常の照射法との効率の違いを比較するため、電極背面から光を照射した場合での測定も行った。これを以下、垂直入射型(Vertical Radiation type)と呼ぶ。光量を変化させるために ND フィルターを用いた。全ての測定は光を 10 秒間 OFF → 20 秒間 ON のサイクルを 3 セット繰り返して行った。

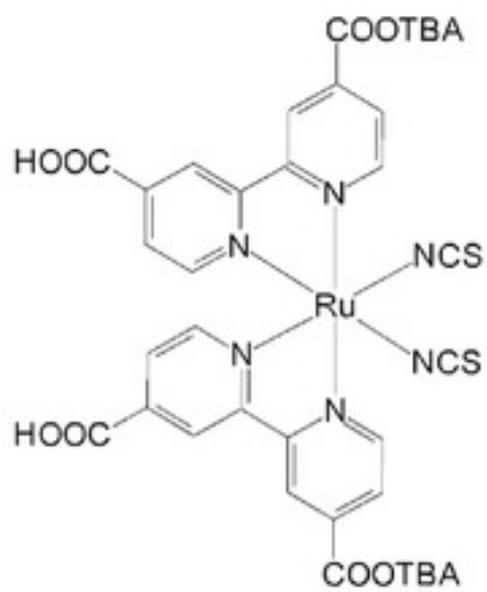


Fig.2-1 Ruthenizer 535-bisTBA 構造式

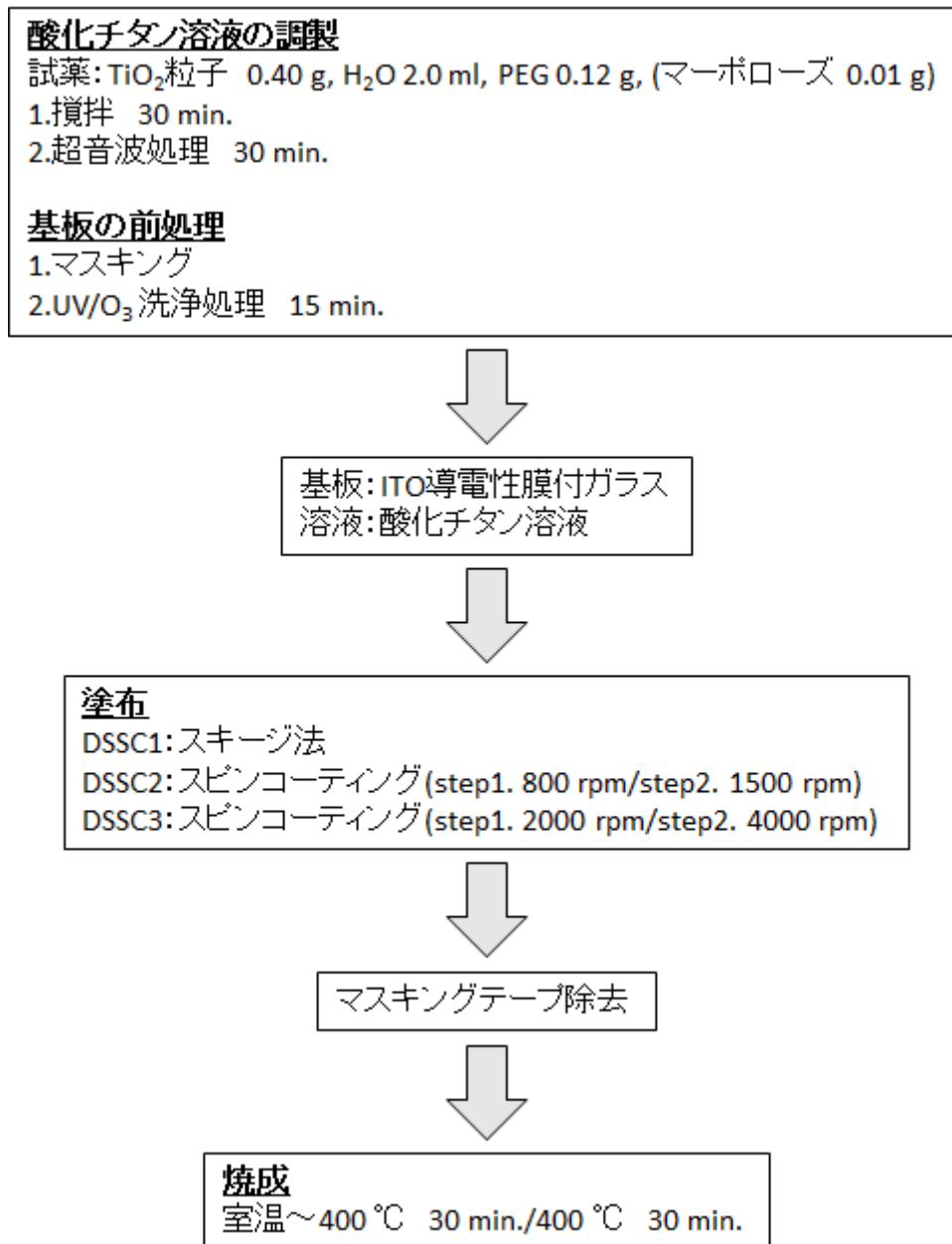


Fig.2-2 半導体多孔質膜の作製工程

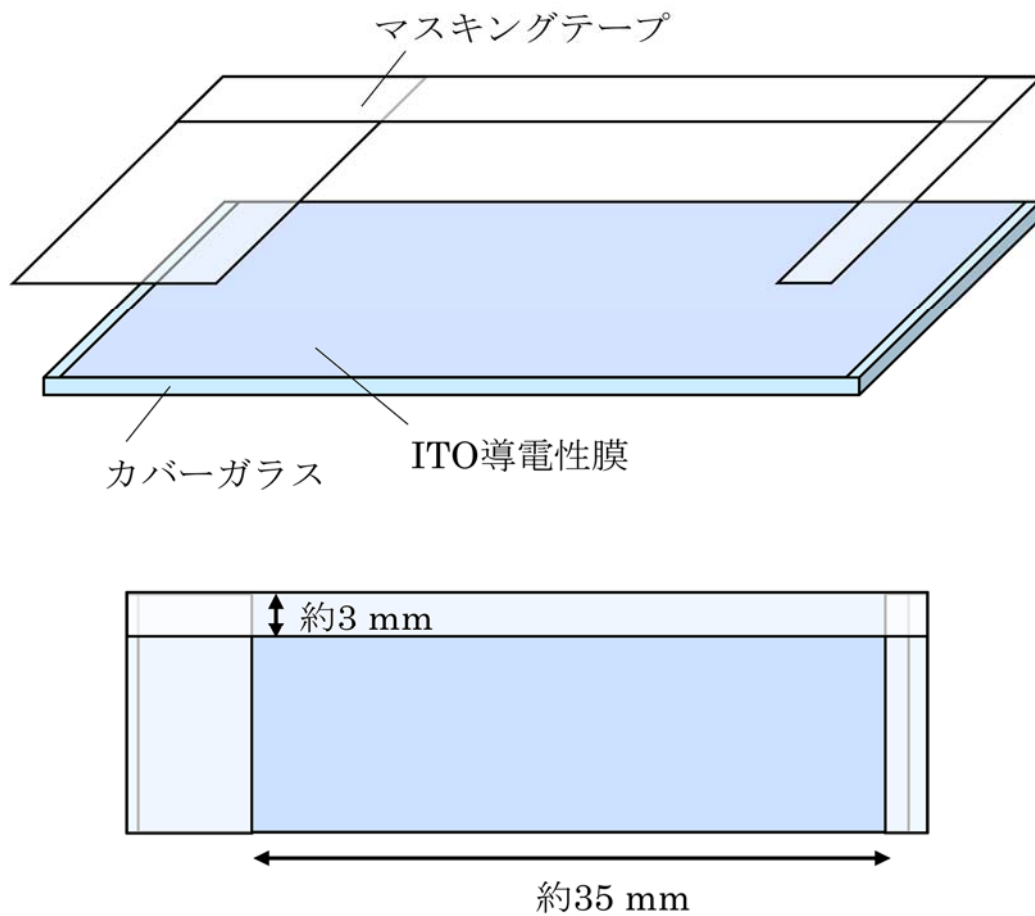


Fig.2-3 マスキング概略図

ITO 導電性膜の上部(3×5 mm)にもマスキングを行ったのは、後に導電性ペーストを塗布するためである。(導電線をはんだ付けし、ポテンショスタットを接続する部分) また、スキージ法で塗布する際には下部(5×5 mm)にもマスキングを行った。

左右のマスキングで片方の幅を広くしたのは、プリズムを置く場所を確保するためである。



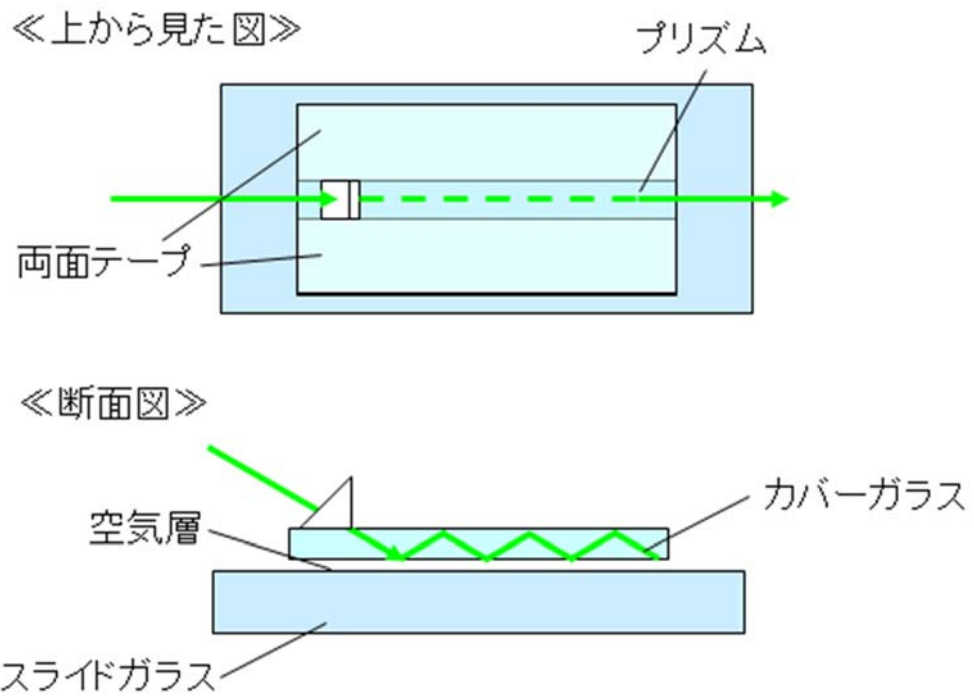


Fig.2-4 本研究で使用したスラブ光導波路

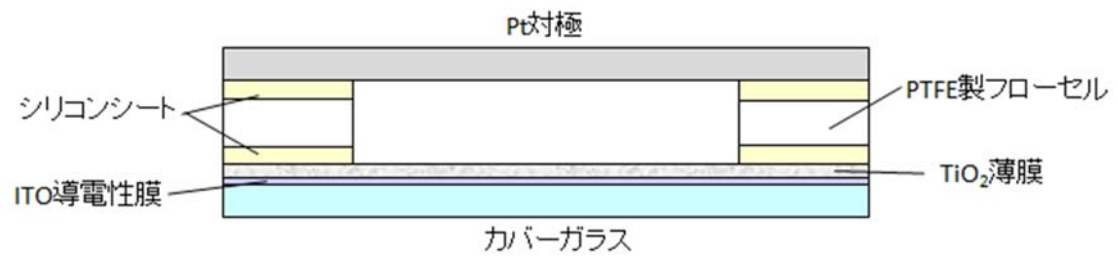


Fig.2-5 セル断面概略図

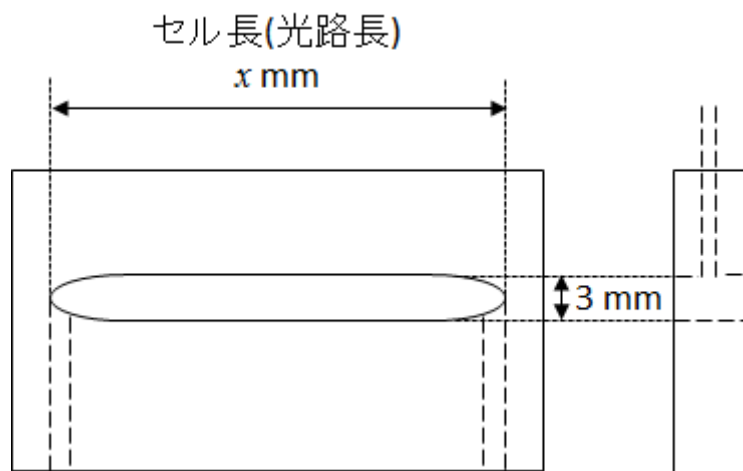


Fig.2-6 PTFE 製フローセル概略図

セル長(光路長)  $x$  は、10 mm、20 mm、30 mm の3種類を用意した。

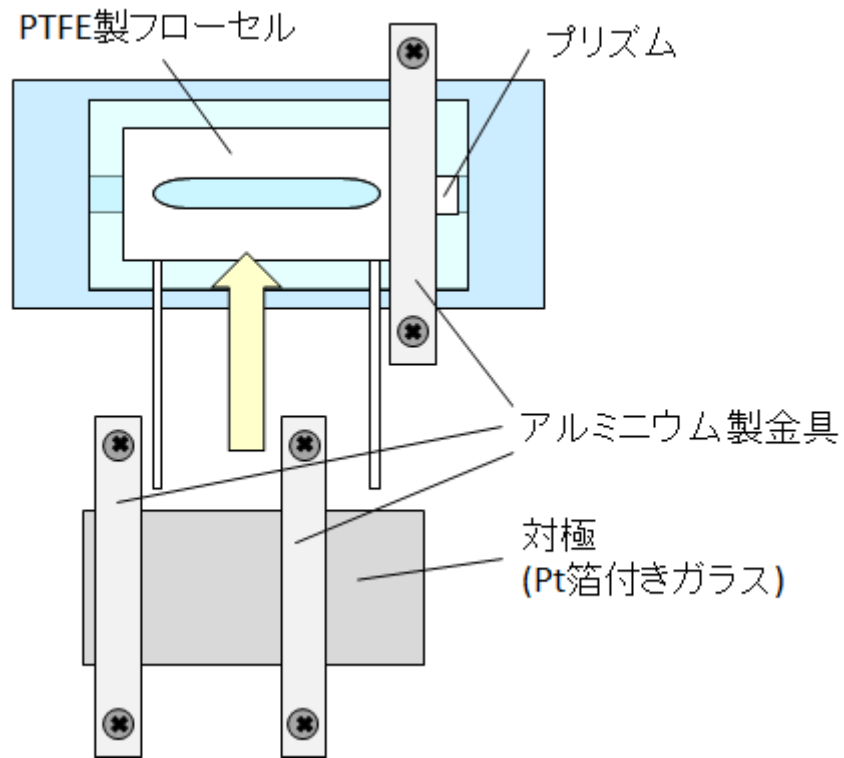


Fig.2-7 PTFE 製フローセル固定方法概略図

なお、導波層(カバーガラス)と PTFE 製フローセル、および PTFE 製フローセルと対極の間にはそれぞれ液漏れ防止のためにシリコンシートを挟んだ。

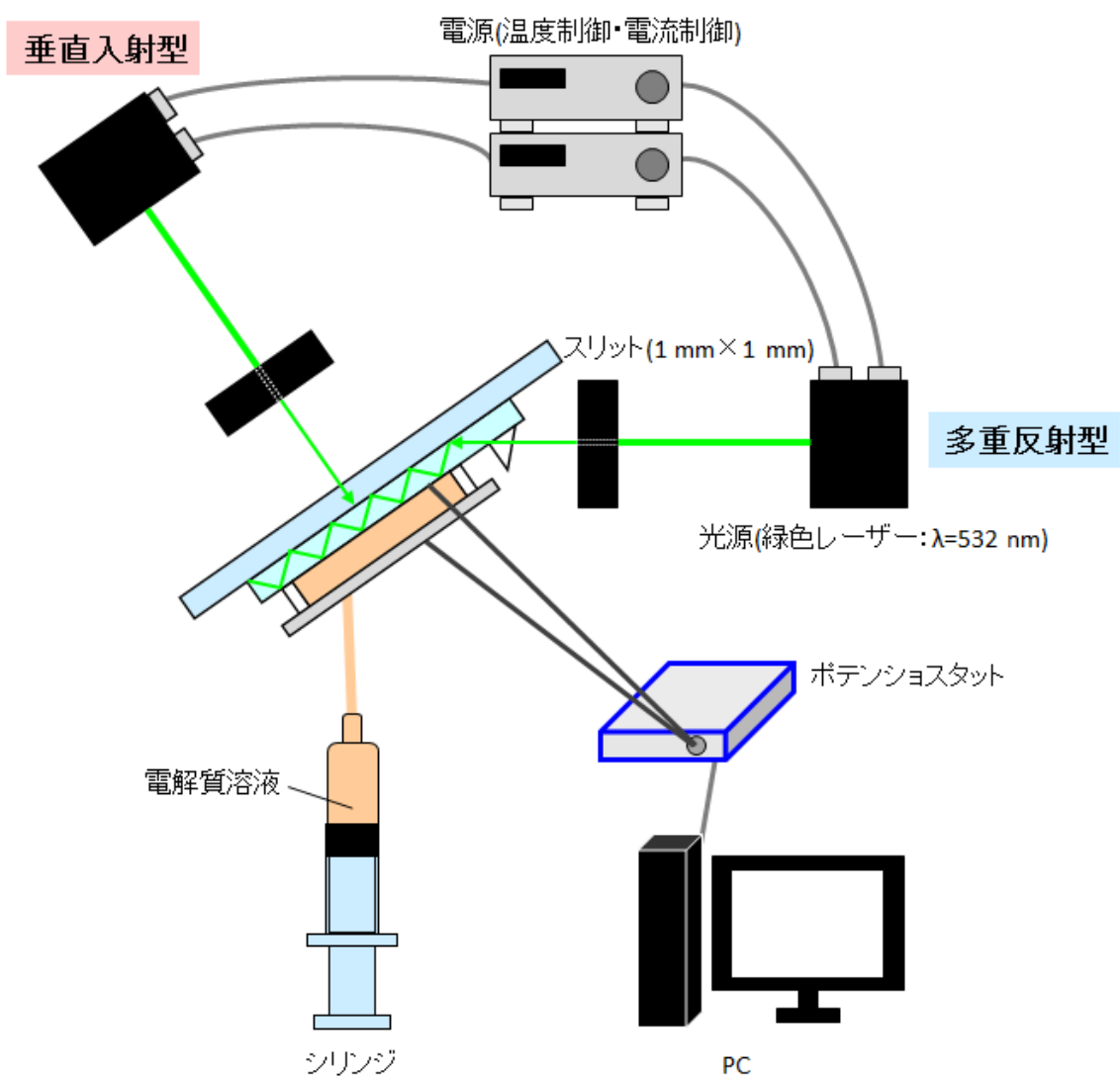


Fig.2-8 測定装置概略図

### 第3章 結果・考察

#### 3.1 半導体多孔質膜の膜厚測定

スキージ法にて作製した膜は、 $9.0\ \mu\text{m}$  ( $\pm 3.6\ \mu\text{m}$ ) または、 $5.8\ \mu\text{m}$  ( $\pm 1.1\ \mu\text{m}$ ) であった。また、スピコート法にて作製した膜は、 $0.70\ \mu\text{m}$  ( $\pm 0.30\ \mu\text{m}$ ) または、 $0.17\ \mu\text{m}$  ( $\pm 0.07\ \mu\text{m}$ ) であった。以降これらの半導体多孔質膜で作製した電池をそれぞれ DSSC<sub>9</sub>、DSSC<sub>6</sub>、DSSC<sub>0.7</sub>、DSSC<sub>0.2</sub> とした。

#### 3.2 照射光の最適入射角度

プリズムへの光( $532\ \text{nm}$ )の入射角を変化させて、ガラス板内での多重反射の様子を観察した。DSSC(セル構成 ; Ru 色素/半導体多孔質( $\text{TiO}_2$ )膜/導電性(ITO)膜/ガラス)の評価を行う前に、半導体多孔質( $\text{TiO}_2$ )膜( $0.17\ \mu\text{m}$  厚)/導電性(ITO)膜/ガラス、導電性(ITO)膜/ガラス、未製膜のガラスのみの3つについて、Fig.2-4と同様にプリズムを介して光を入射した。以下、光電極面に平行な方向を $0^\circ$ と定義した。ガラス板(ホウケイ酸ガラス)の屈折率を $1.519(532\ \text{nm})$ 、プリズムの屈折率を $1.975(530\ \text{nm})$ 、空気の屈折率を $1$ とすると、ガラス板内で全反射条件を満たすプリズムへの入射角度は、約 $20^\circ$ – $40^\circ$ の範囲である。そこで、 $20^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $40^\circ$ で光を入射して光の様子を観察すると、光が多重反射していることがわかる光の道筋(点線)が確認され、この範囲においてガラス板内を光が多重反射し透過していることが分かった。光の線が確認できるということは、反射時に散乱光が生じ透過光が減衰していることから理想的な全反射が達成されているわけではないが、この条件では減衰の割合は小さく、数 $\text{cm}$ の観察範囲において光が消失することなく進行していた。またガラス上にITOを成膜しただけではその反射の様子は変わらなかった。ITOの屈折率は $2$ 程度と非常に高いが膜厚が $50\ \text{nm}$ 以下であり、光の波長に対して十分に薄くITO膜内で光が閉じ込められることはないためである。しかし、半導体多孔質膜を成膜した場合、入射角を $20^\circ$ では、多重反射による光の道筋が見えたが、 $30^\circ$ 、 $40^\circ$ では $\text{TiO}_2$ 膜内での光の散乱が大きくなり、光が電極内を透過しなくなった。これは $\text{TiO}_2$ の屈折率が $2$ 以上と非常に高く、かつその膜厚( $170\ \mu\text{m}$ )が波長のオーダーと比べて同程度に厚いために、入射した光が $\text{TiO}_2$ 膜内に侵入するためであると考えられる( $\text{TiO}_2$ 膜が白濁していることからわかるように、膜内では散乱も大きく、さらに膜の表面は粗く反射角度も定まらないため)。本研究で用いた多重反射型DSSCでは、入射された光は $\text{TiO}_2$ 膜/導電性(ITO)膜/ガラスの全体を繰り返し反射しながら透過しているので

あろうと考えられる。

次に半導体多孔質膜に色素を吸着させた DSSC に光を入射する角度の最適化を行った。照射光の入射角度を変化させたときの光電流値の測定結果を Fig.3-1 に示す。結果より、光路長に依らず約 21°で照射光を入射したとき光電流値が最大となった。光の全反射条件を満たす角度範囲の中で最大の入射角で光を入射すると、発電部での反射回数が増え、照射光が当たる回数が多くなるため効率がよくなると考えられるが、TiO<sub>2</sub>膜内での散乱のため DSSC に対して入射できる角度範囲は極めて狭いことが確認された。

以上の結果より、本研究で使用した DSSC には光電流値を最大にする光の最適入射角がおよそ 21°前後に存在しており、以下の実験ではその最適入射角度で光を入射し光電流値の測定を行った。

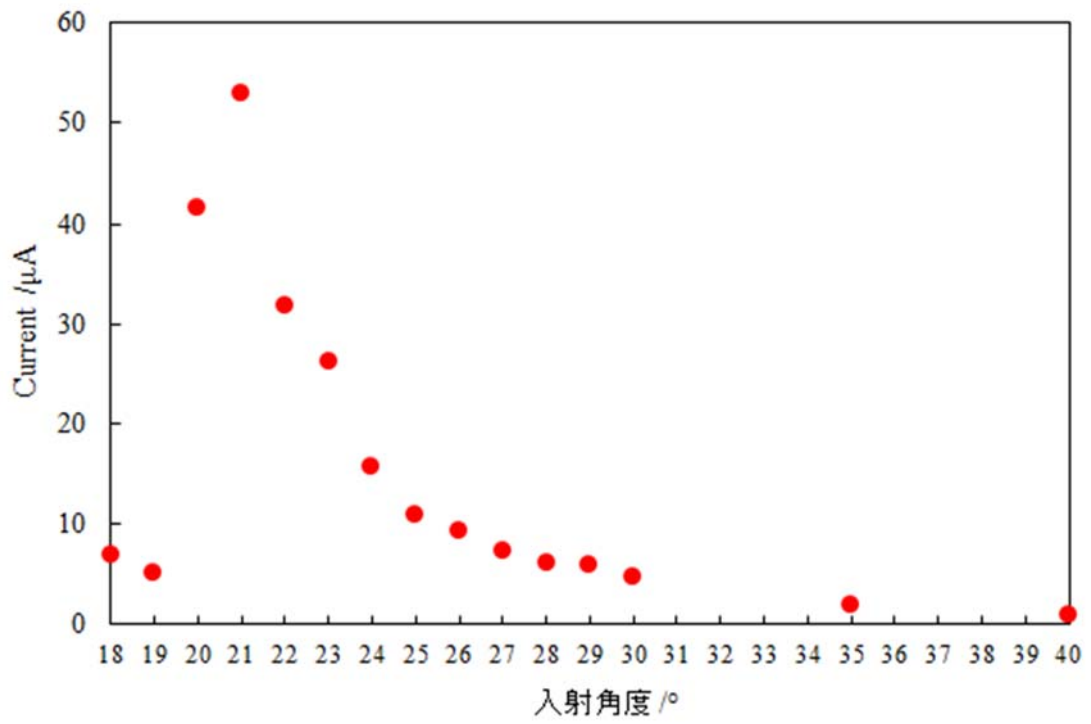


Fig.3-1 照射光の入射角度と光電流値



### 3.3 光路長と光電流値

光路長が 10 mm、20 mm、30 mm の 3 種類の PTFE 製フローセルを用意し、同一の光電極で作製した DSSC に多重反射型で同程度の強さの光を照射した場合の光電流値を比較した。

まず、DSSC<sub>0.2</sub>を使用して各光路長における照射光量あたりの光電流値を示す(Fig.3-2)。光路長を 10 mm から 20 mm に延ばしたときの光電流値の増加量に比べ、20 mm から 30 mm に延ばしたときの光電流値の増加量は小さくなった。これは、光路長が長くなれば長くなるほど、散乱や色素の吸収により光が減衰していくからであると考えられる。また光電流値の大きさから、光電極に吸着した色素量は  $DSSC_{0.2a} > DSSC_{0.2b} > DSSC_{0.2c}$  であることが推測される。一方それぞれのグラフの直線性は  $DSSC_{0.2c} > DSSC_{0.2b} > DSSC_{0.2a}$  となった。これは光電極の色素量が多い系では少ない系に比べて吸収により光がより大きく減衰するからであると考えられる。

次に、DSSC<sub>9</sub>~DSSC<sub>0.2</sub>を使用して同様の実験を行った結果を Fig.3-3 に示す。上記の理由で光路長を 20 mm から 30 mm に伸ばしたときの光電流値の増加量は、10 mm から 20 mm に伸ばしたときの光電流値の増加量よりは小さくなるが、それでも光路長 30 mm のときの発電量が最大である。従って以降の実験解析は、主として光路長 30 mm で行った。

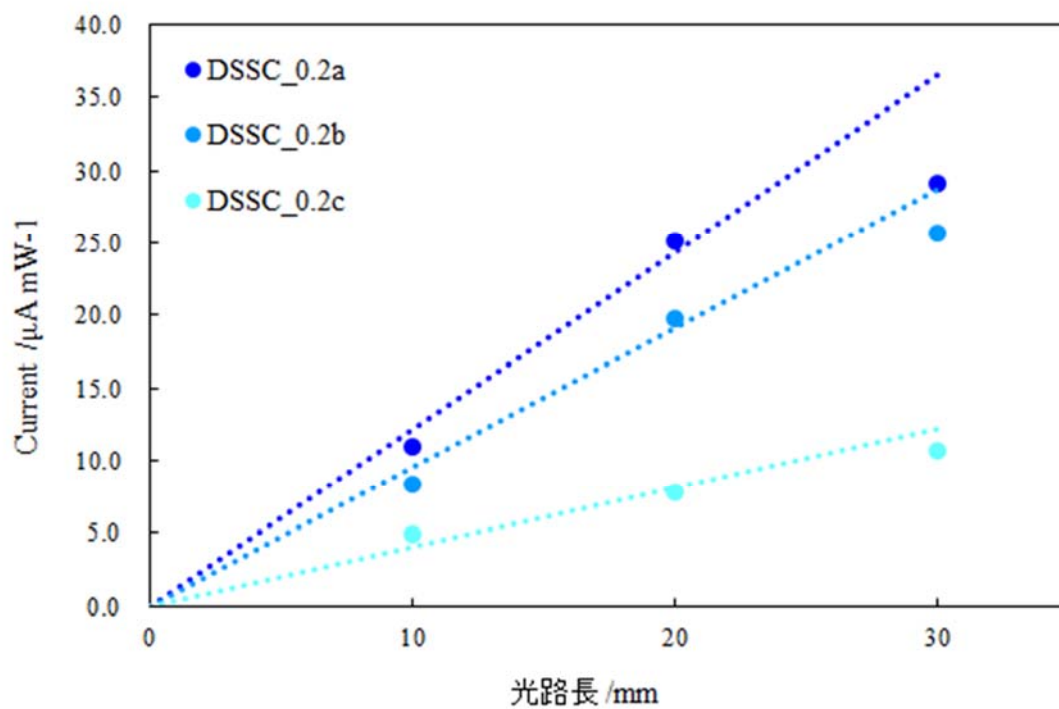


Fig.3-3 色素量の異なる DSSC<sub>0.2</sub> の光路長と光電流値

同じ組成の酸化チタンペーストで同じ方法で製膜しても酸化チタン薄膜の厚さが微妙に異なったり、色素の吸着時間が異なったりすることで吸着する色素量が変化しうる。

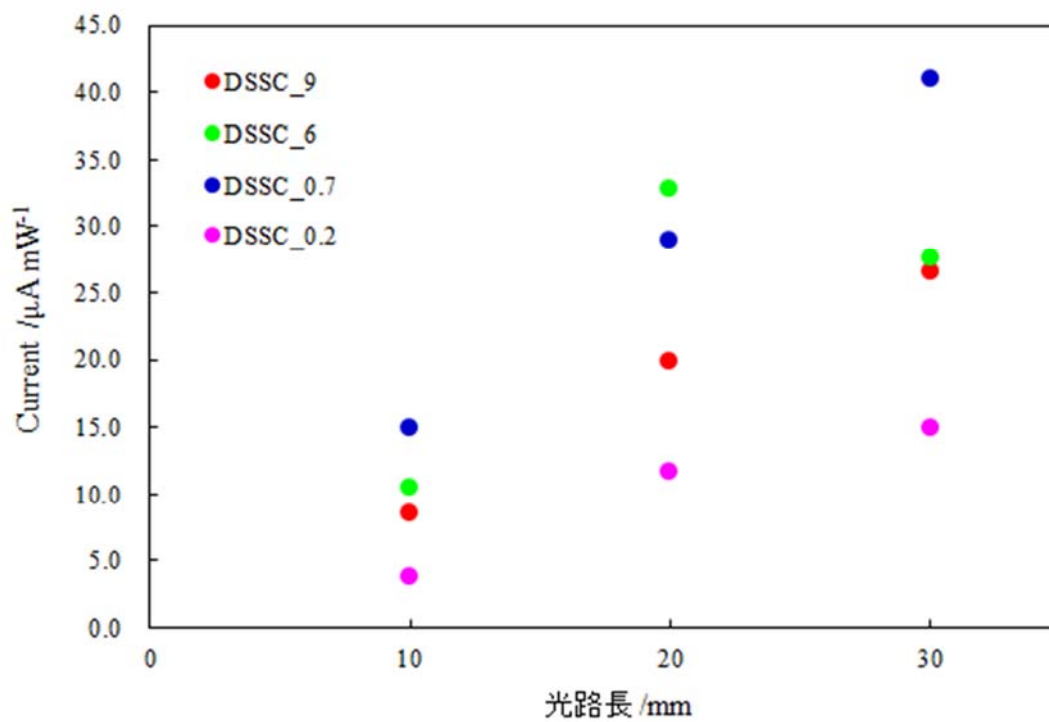


Fig.3-3 膜厚の異なる DSSC の光路長と光電流値

### 3.4 照射光量と光電流値

作製した4種類のDSSCに垂直入射型と多重反射型でそれぞれ同程度の光を照射し、光電流値を測定した。その結果をFig.3-4~3-11に示す。また、検出した光電流値の照射光量に対してプロットをFig.3-12~3-15に示す。3.1、3.2節の結果より、照射光は約21°度で入射し、DSSCは光路長が30mmのフローセルを使用し、測定を行った(DSSC<sub>9</sub>のみ20mmのデータを採用した)。また、ポテンショスタットの印加電圧は100mVと設定した。

Fig.3-4~3-11より、光の照射に応答して光電流が検出され、電子が正常に循環していることが示された。また全てのDSSCで、照射光量が大きいときは光の照射直後に大きなスパイク状の電流が検出され、電流が一定値(定常電流)になるまで時間がかかった。スパイク状の電流が流れるのは、光を照射した直後は、電解質から色素への電子移動が速いが、発電に伴い電解質の拡散が律速し、電流値が下がっていくためであると考えている。電流がある程度定常状態になったところ(光照射後15秒~20秒経ったときの電流値の平均値)をその系での光電流値であるとして、以下解析を行った。

各条件での光電流値の光量依存性をFig.3-12~3-15に示す。DSSCの電流出力が照射光強度に完全には比例せず、光量が大きい領域で傾きが小さくなる(電流が飽和していく)様子が観察された。上記でスパイク状の電流が検出された照射光量の領域と、照射光が飽和し始める領域がおおよそ重なることが分かった。また多重反射型では、同一のDSSCであるにも関わらず垂直入射型で光を照射するよりも光が飽和し始める光量が非常に大きくなった。照射光量が小さい領域では検出される電流値が垂直入射型のほうが大きいまたは同程度であるが、照射光量が大きい領域では多重反射型で入射したほうが圧倒的に大きい光電流を検出することができるという結果になった。

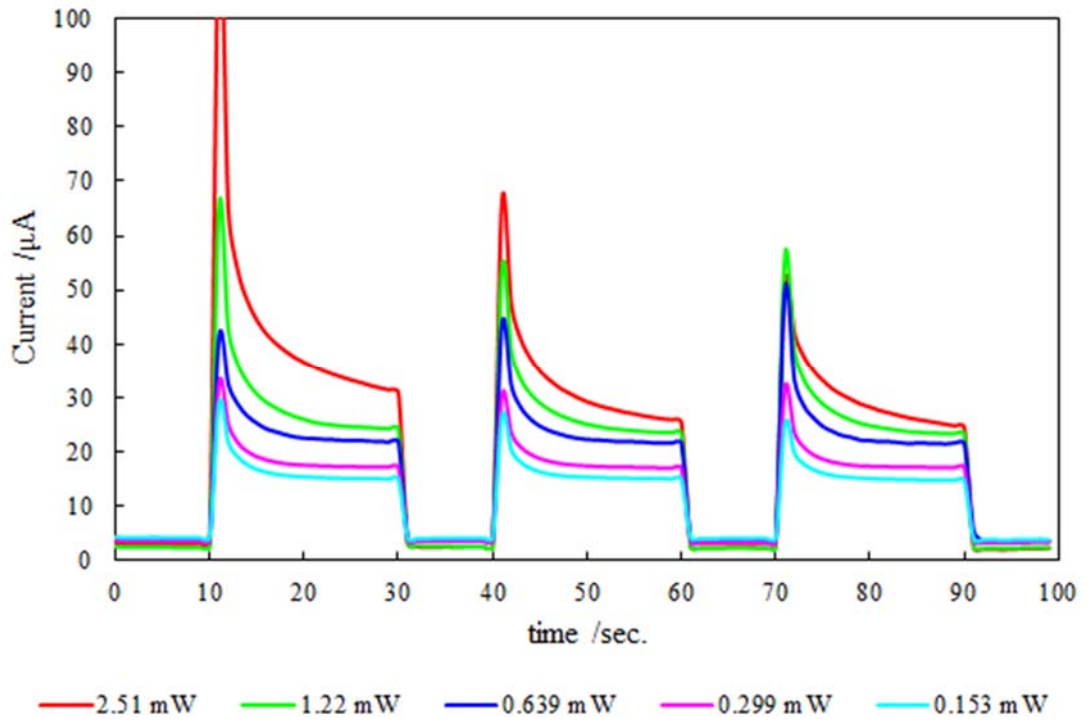


Fig.3-4 DSSC<sub>9</sub>/垂直入射型の光電流測定 (入射光強度依存性)

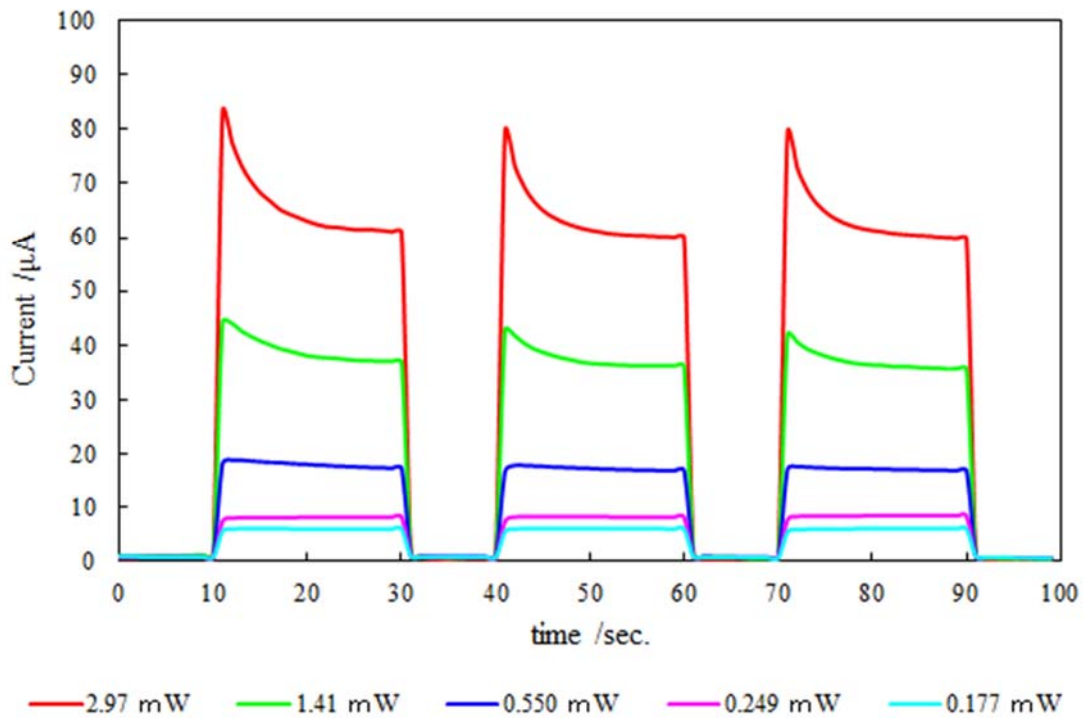


Fig.3-5 DSSC<sub>9</sub>/多重反射型の光電流測定 (入射光強度依存性)

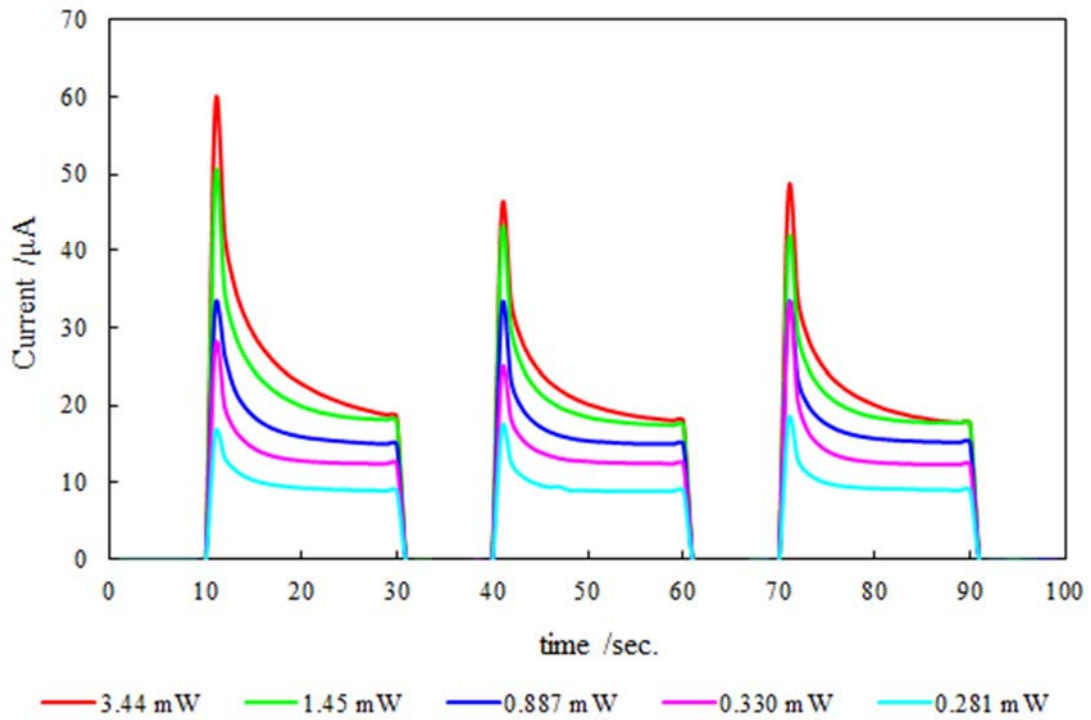


Fig.3-6 DSSC<sub>6</sub>/垂直入射型の光電流測定 (入射光強度依存性)

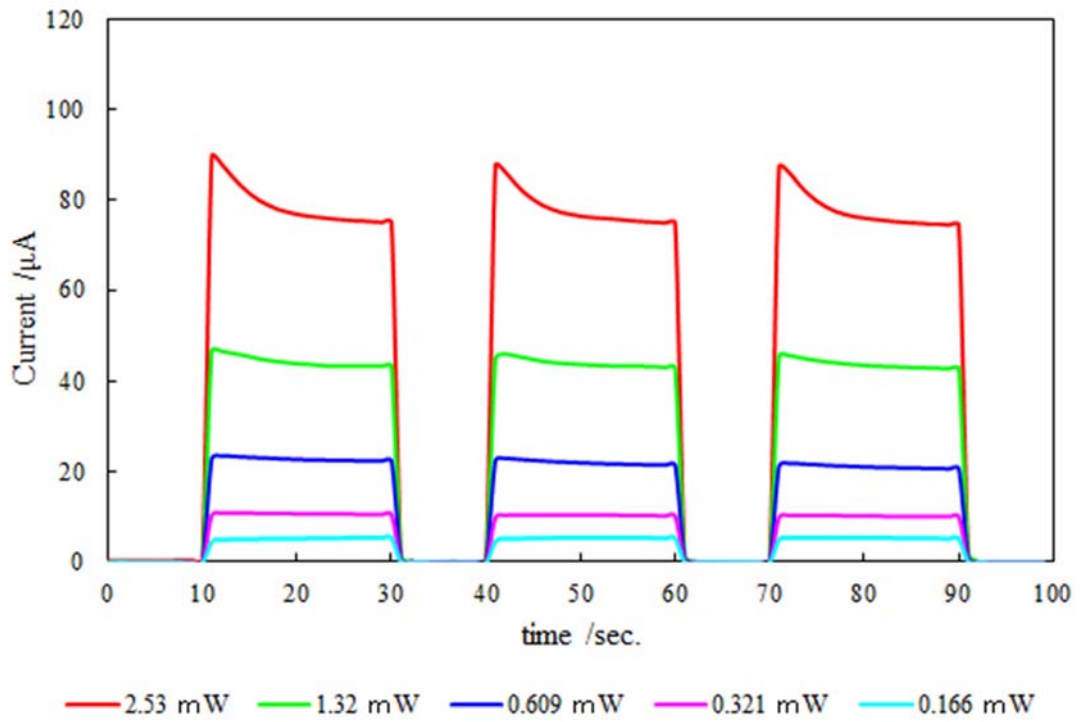


Fig.3-7 DSSC<sub>6</sub>/多重反射型の光電流測定 (入射光強度依存性)

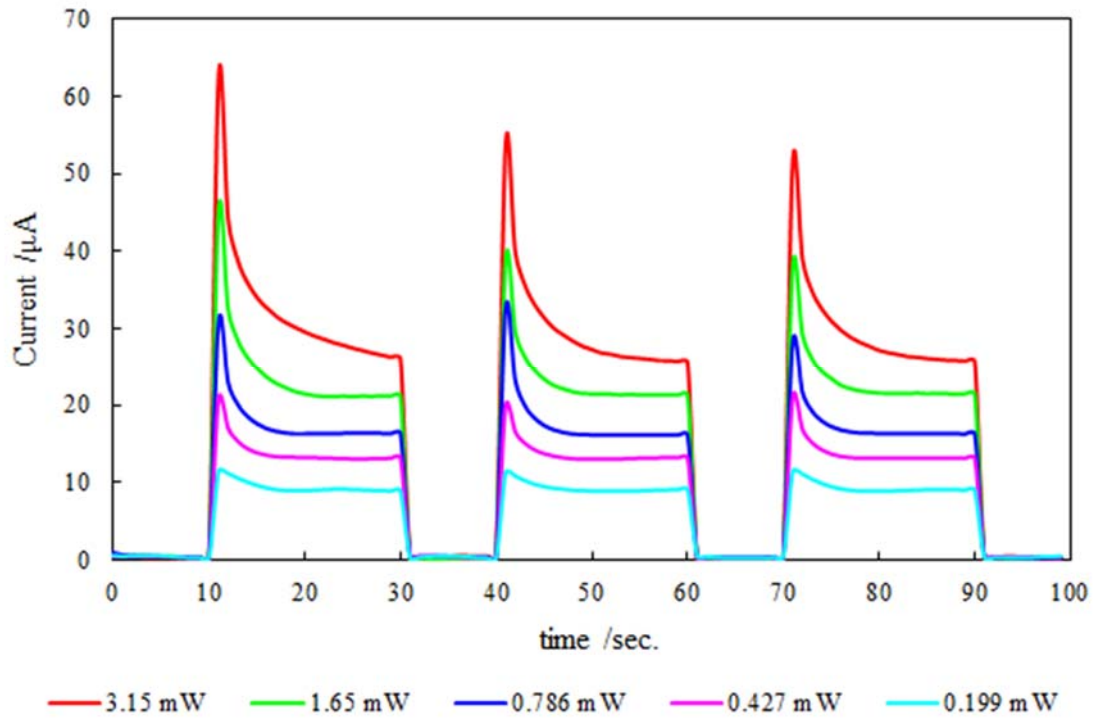


Fig.3-8 DSSC<sub>0.7</sub>/垂直入射型の光電流測定（入射光強度依存性）

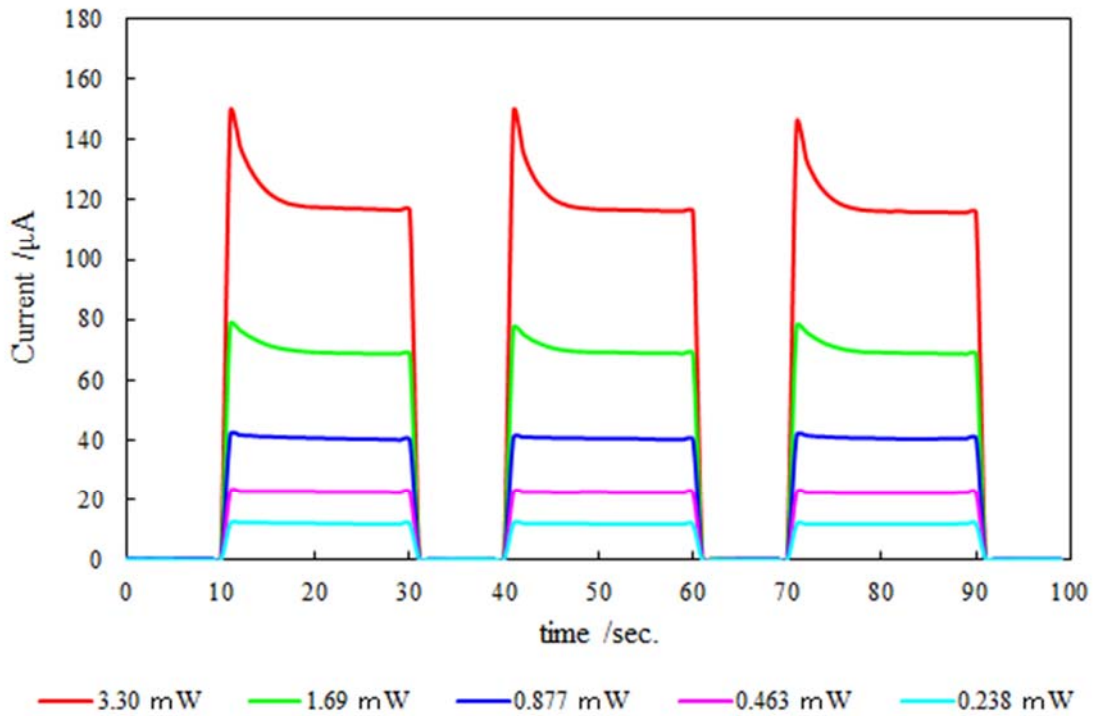


Fig.3-9 DSSC<sub>0.7</sub>/多重反射型の光電流測定（入射光強度依存性）

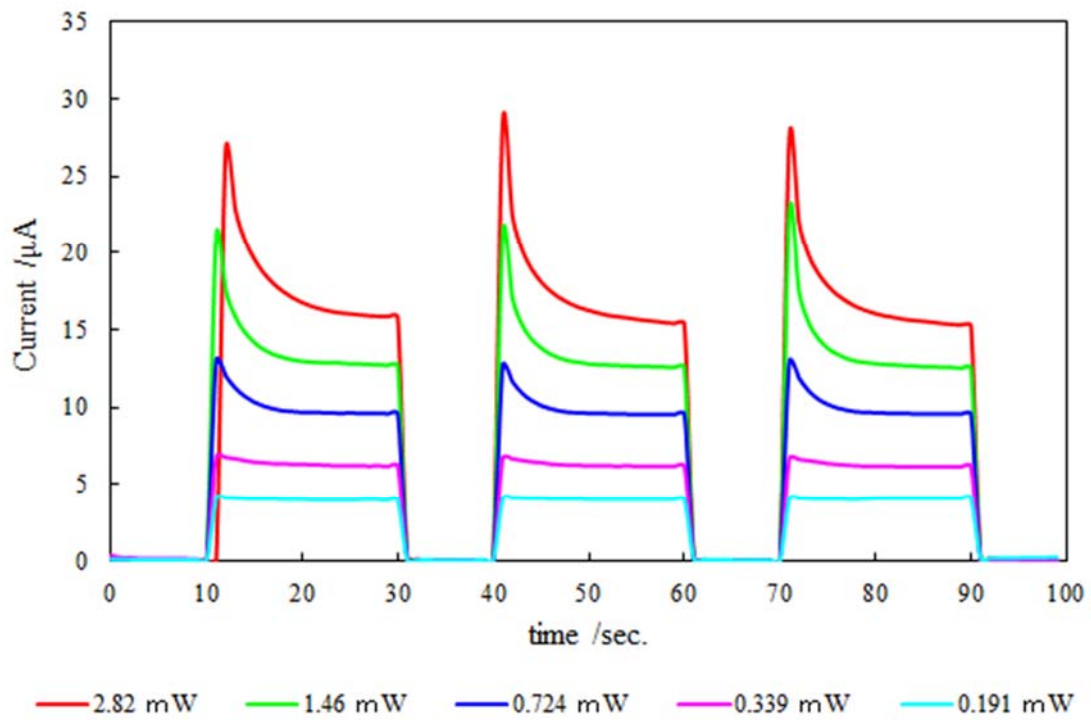


Fig.3-10 DSSC<sub>0.2</sub>/垂直入射型の光電流測定 (入射光強度依存性)

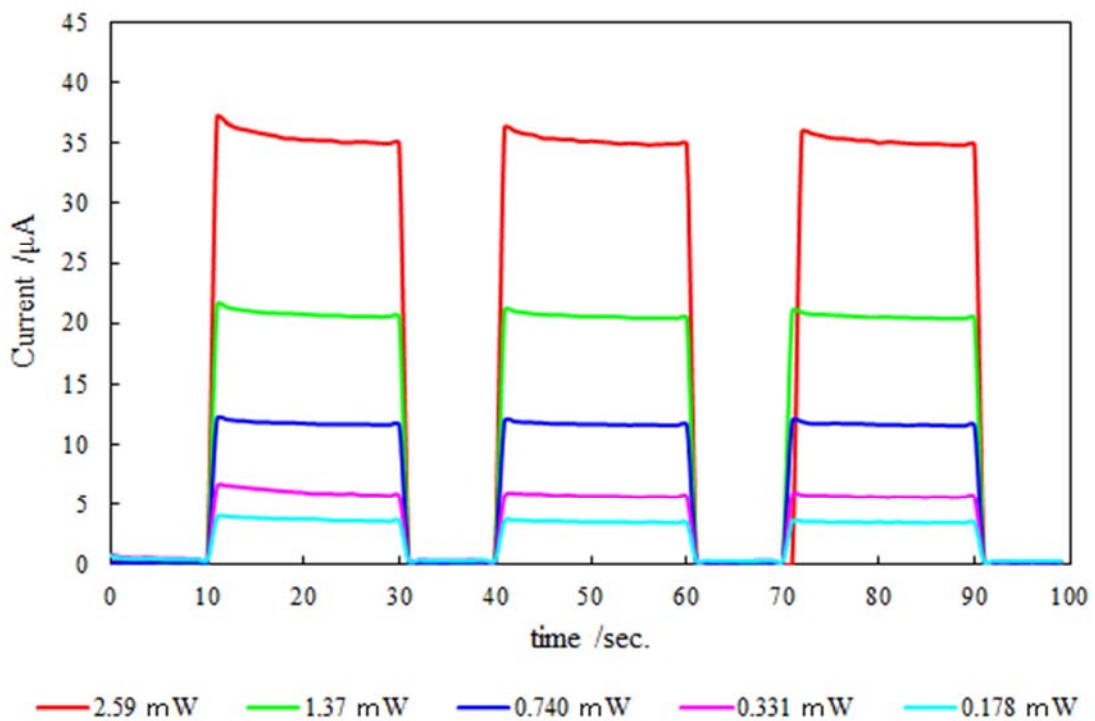


Fig.3-11 DSSC<sub>0.2</sub>/多重反射型の光電流測定 (入射光強度依存性)



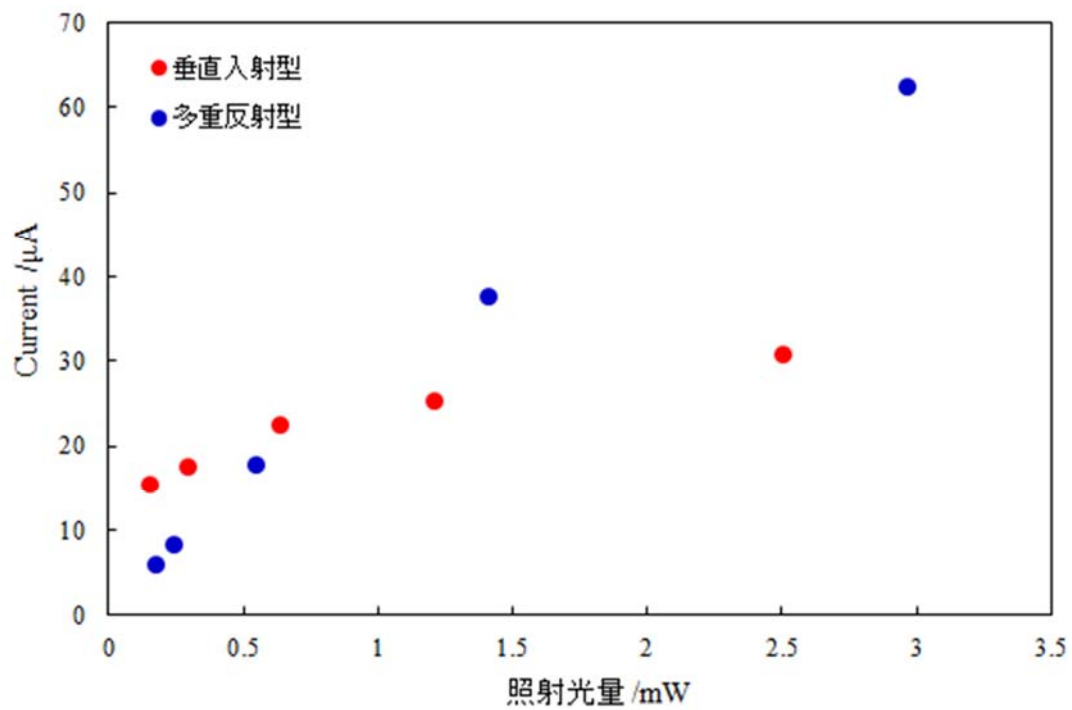


Fig.3-12 DSSC<sub>9</sub>の照射光量に対する光電流値

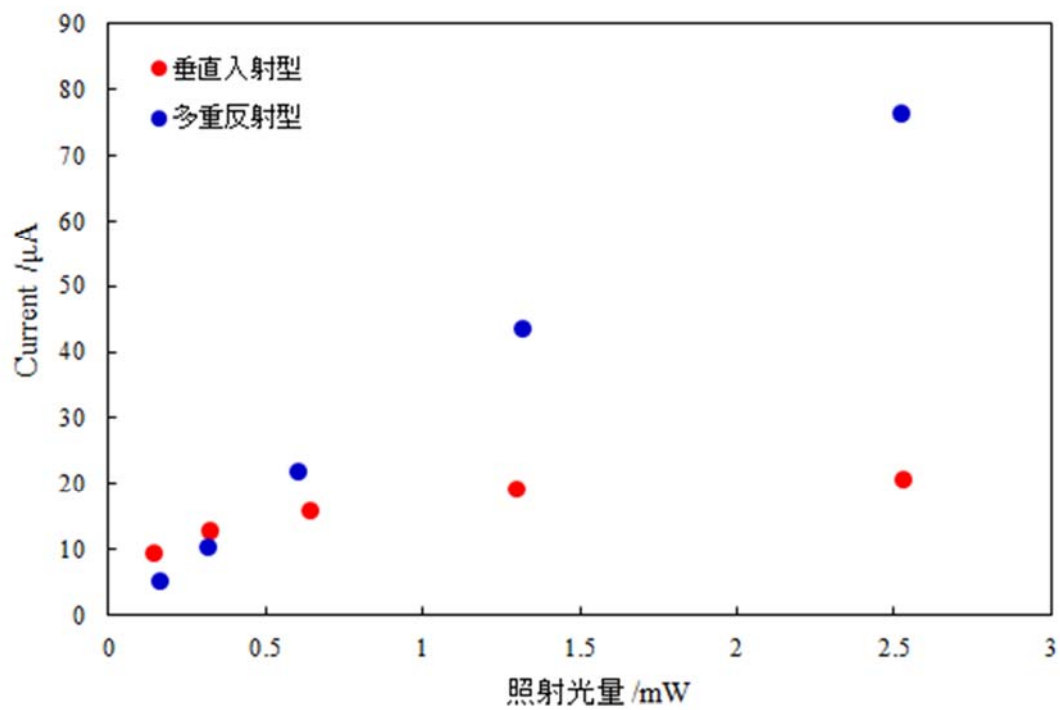


Fig.3-13 DSSC<sub>6</sub>の照射光量に対する光電流値

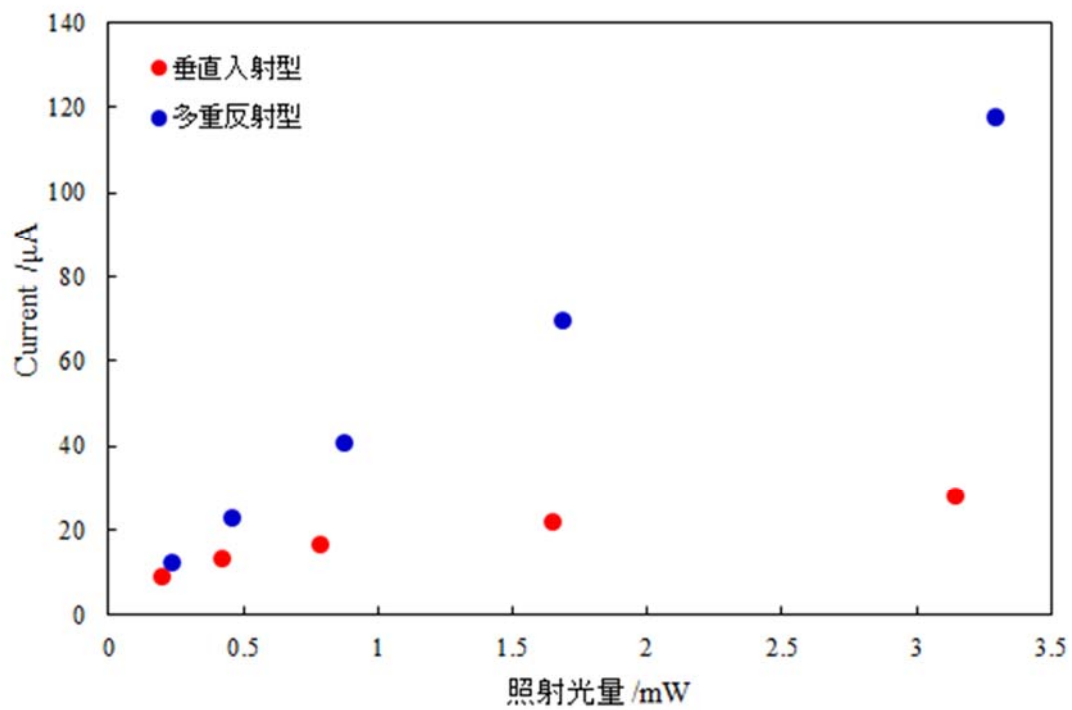


Fig.3-14 DSSC<sub>0.7</sub>の照射光量に対する光電流値

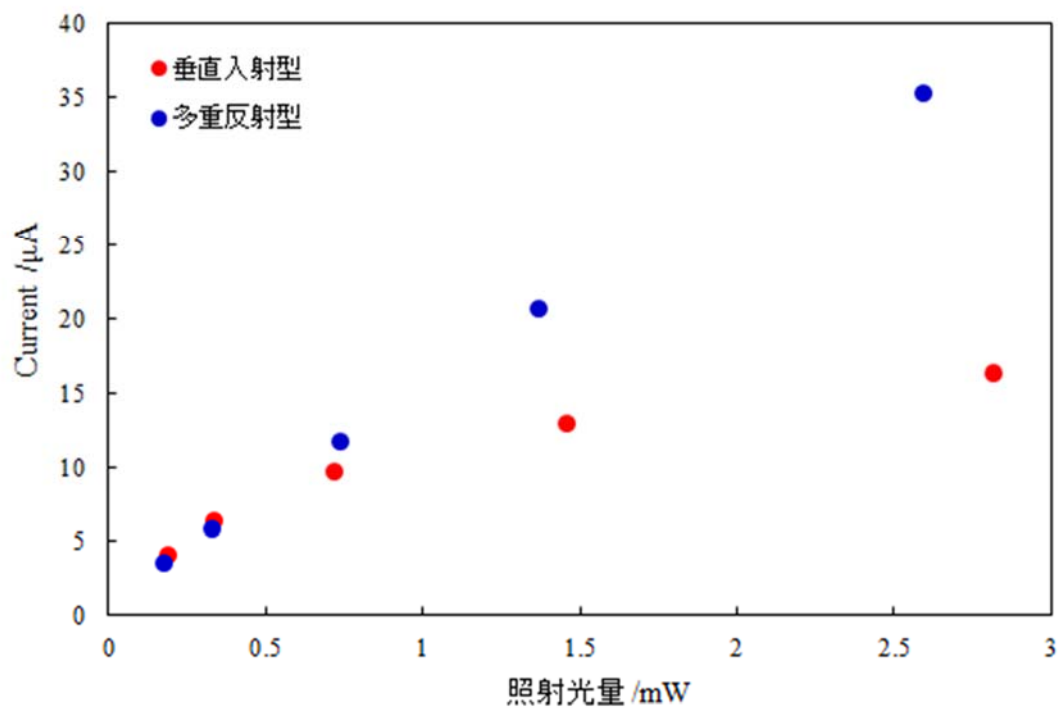


Fig.3-15 DSSC<sub>0.2</sub>の照射光量に対する光電流値

### 3.4 半導体多孔質膜と光電流値

Fig.3-12~3.15 に示したデータをそれぞれ垂直入射型と多重反射型に分けて、照射光量に対する光電流値の膜厚依存性が分かるようにプロットし直した図を Fig.3-16、Fig.3-17 に示す。またこれらの数値を Table 3-1 に示す。

光を垂直入射型で照射した場合は光電極の半導体多孔質膜が厚くなるにつれて高い光電流値を検出した。これは半導体多孔質膜が厚くなると吸着する色素量が増えるためであり、目視からも色素量の違いが明らかであった。DSSC<sub>6</sub>において DSSC<sub>0.7</sub>よりも低い値を示しているのは、スキージ法は膜厚のばらつきが大きいいため、色素吸着が不均一な部分を測定してしまったためではないかと考えている。一方多重反射型で光を入射した場合は、半導体多孔質膜が厚くより多くの色素が吸着している DSSC<sub>9</sub> や DSSC<sub>6</sub>よりも、DSSC<sub>0.7</sub>のほうが高い光電流値を検出した。この原因に光の散乱が考えられる。3.1 項で述べたように、高屈折率の半導体粒子が原因で、プリズムから入射された光は散乱する。従って DSSC<sub>0.7</sub>よりも半導体薄膜が厚い DSSC<sub>9</sub> や DSSC<sub>6</sub>では、入射時の光の散乱により発電部に届く光量が小さくなり、DSSC<sub>9</sub> や DSSC<sub>6</sub>より DSSC<sub>0.7</sub>の発電量が大きくなったと考えた。また、DSSC<sub>9</sub> や DSSC<sub>6</sub>のようなスキージ膜ではスピコート法による成膜よりも表面が粗くなるためより散乱が大きくなったと考えている。

また、内部量子収率だけを考えるとより色素層が薄い DSSC<sub>0.2</sub>が、内部量子収率は高く、最も高い効率を示すことが期待されるが、本研究ではより色素層が厚い DSSC<sub>0.7</sub>の方が、高い効率を示す結果となった。この理由にセル長(光路長)が十分に長くない事も考えられたが、Fig.3-3 から考えてセル長を 30 mm 以上に伸ばしたとしても DSSC<sub>0.2</sub>が DSSC<sub>0.7</sub>の結果を上回るほどの高い光電流値を示すとは考えにくい。このことから DSSC<sub>0.7</sub>の方が高い効率を示した理由は、TiO<sub>2</sub> 膜内に光が透過する際に(膜内または膜表面での反射時に)散乱により光のロスが起こるため、光路長を長くしすぎると効率が低下しているのだと考えられる。内部量子収率の高さと光が透過していく際の散乱によるロスのバランスにより、が DSSC<sub>0.7</sub>最も高い効率を示したと考えている。

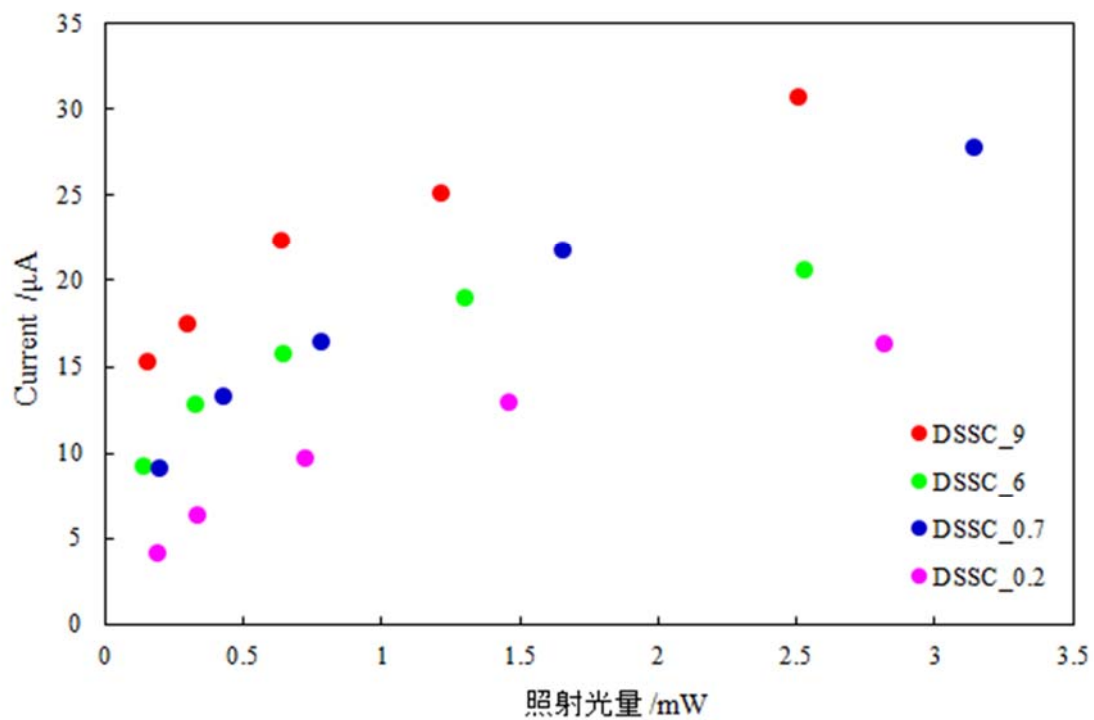


Fig.3-16 照射光量と光電流値(垂直入射型)

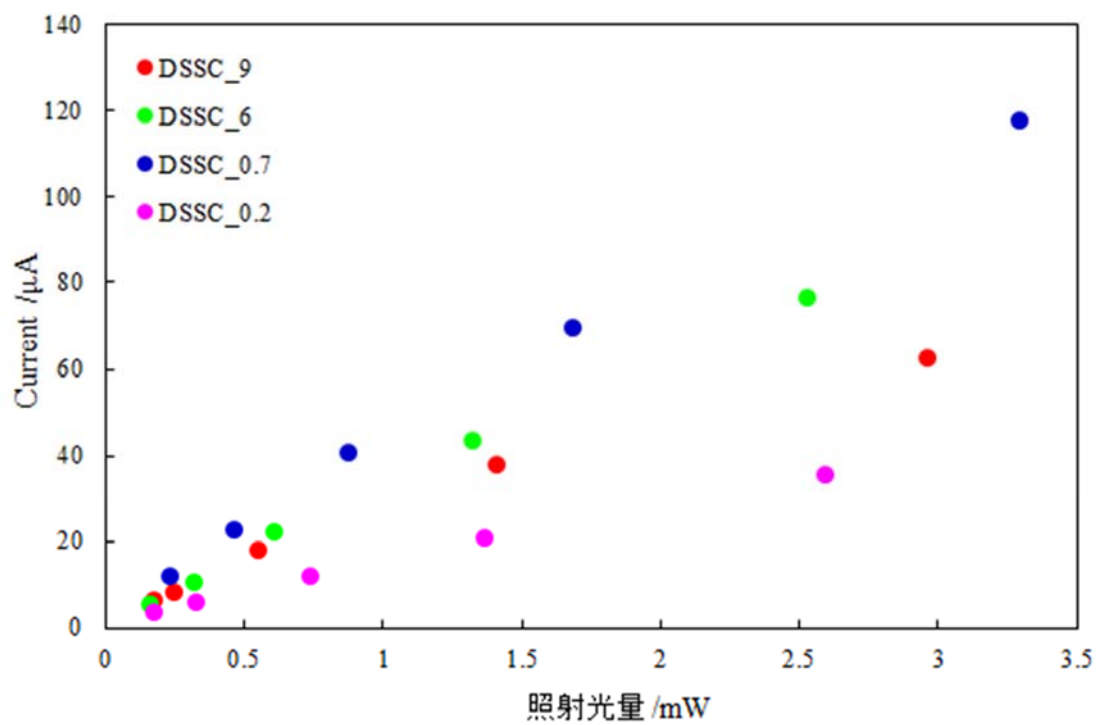


Fig.3-17 照射光量と光電流値(多重反射型)

Table3-1 それぞれの DSSC での垂直入射型と多重反射型の数値的比較

		$I_L$ /mW	$I_{sc}$ / $\mu$ A	IPCE /%
DSSC <sub>9</sub>	垂直入射型	2.51	39.76 $\pm$ 1.37	2.8
	多重反射型	2.97	103.6 $\pm$ 1.36	4.9
DSSC <sub>6</sub>	垂直入射型	2.53	20.58 $\pm$ 1.33	1.9
	多重反射型	2.53	76.22 $\pm$ 0.42	7.0
DSSC <sub>0.7</sub>	垂直入射型	3.15	27.79 $\pm$ 1.02	2.1
	多重反射型	3.30	117.7 $\pm$ 0.42	8.3
DSSC <sub>0.2</sub>	垂直入射型	2.81	16.30 $\pm$ 0.40	1.3
	多重反射型	2.59	35.17 $\pm$ 0.11	3.2

		$I_L$ /mW	$I_{sc}$ / $\mu$ A	IPCE /%
DSSC <sub>9</sub>	垂直入射型	1.22	25.17 $\pm$ 0.62	4.8
	多重反射型	1.41	37.56 $\pm$ 0.74	6.2
DSSC <sub>6</sub>	垂直入射型	1.30	18.95 $\pm$ 0.74	3.4
	多重反射型	1.32	43.36 $\pm$ 0.20	7.6
DSSC <sub>0.7</sub>	垂直入射型	1.65	21.72 $\pm$ 0.07	3.1
	多重反射型	1.69	69.13 $\pm$ 0.04	9.5
DSSC <sub>0.2</sub>	垂直入射型	1.46	12.89 $\pm$ 0.11	2.1
	多重反射型	1.37	20.56 $\pm$ 0.10	3.5

		$I_L$ /mW	$I_{sc}$ / $\mu$ A	IPCE /%
DSSC <sub>9</sub>	垂直入射型	0.64	22.36 $\pm$ 0.24	8.2
	多重反射型	0.55	17.62 $\pm$ 0.38	7.5
DSSC <sub>6</sub>	垂直入射型	0.65	15.74 $\pm$ 0.23	5.7
	多重反射型	0.61	21.76 $\pm$ 0.83	8.3
DSSC <sub>0.7</sub>	垂直入射型	0.79	16.41 $\pm$ 0.01	4.9
	多重反射型	0.88	40.51 $\pm$ 0.05	10.8
DSSC <sub>0.2</sub>	垂直入射型	0.72	9.698 $\pm$ 0.04	3.1
	多重反射型	0.74	11.66 $\pm$ 0.04	3.7

		$I_L$ /mW	$I_{sc}$ / $\mu$ A	IPCE /%
DSSC <sub>9</sub>	垂直入射型	0.30	17.44±0.11	13.6
	多重反射型	0.25	8.110±0.04	7.6
DSSC <sub>6</sub>	垂直入射型	0.33	12.81±0.09	9.1
	多重反射型	0.32	10.13±0.25	7.4
DSSC <sub>0.7</sub>	垂直入射型	0.42	13.22±0.03	7.2
	多重反射型	0.46	22.54±0.09	11.3
DSSC <sub>0.2</sub>	垂直入射型	0.34	6.250±0.34	4.3
	多重反射型	0.33	5.744±0.17	4.0

		$I_L$ /mW	$I_{sc}$ / $\mu$ A	IPCE /%
DSSC <sub>9</sub>	垂直入射型	0.15	15.23±0.17	23.1
	多重反射型	0.18	5.951±0.03	7.8
DSSC <sub>6</sub>	垂直入射型	0.15	9.227±0.14	14.9
	多重反射型	0.17	5.124±0.05	7.2
DSSC <sub>0.7</sub>	垂直入射型	0.19	9.059±0.03	10.6
	多重反射型	0.18	11.92±0.10	11.7
DSSC <sub>0.2</sub>	垂直入射型	0.20	4.052±0.03	4.9
	多重反射型	0.24	3.535±0.12	4.6

### 3.5 I-V 特性の測定

Fig.3-17~22 に DSSC<sub>9</sub>、DSSC<sub>0.7</sub>、DSSC<sub>0.2</sub> について 2 種類の照射方法で光を照射した場合の I-V 曲線の測定結果を示す。測定した I-V 曲線は少し乱れた様子となったが、これは電池の構造上の不具合(完全に密閉できていない、半導体多孔質膜表面の乱れなど)が原因だと考えられる。

Table3-2 に I-V 測定から求められる電力の最大値  $P_{\max}$  とその入射光量に対する割合である光電変換効率  $\eta$  を示す。結果より、垂直入射型ではどの DSSC でも変換効率が 0.1~0.2% であったが、多重反射型では膜厚により値に変化が見られるものの、DSSC<sub>0.7</sub> の変換効率が最も高く垂直入射型での値と比較し 5 倍以上の変換効率となることが分かった。

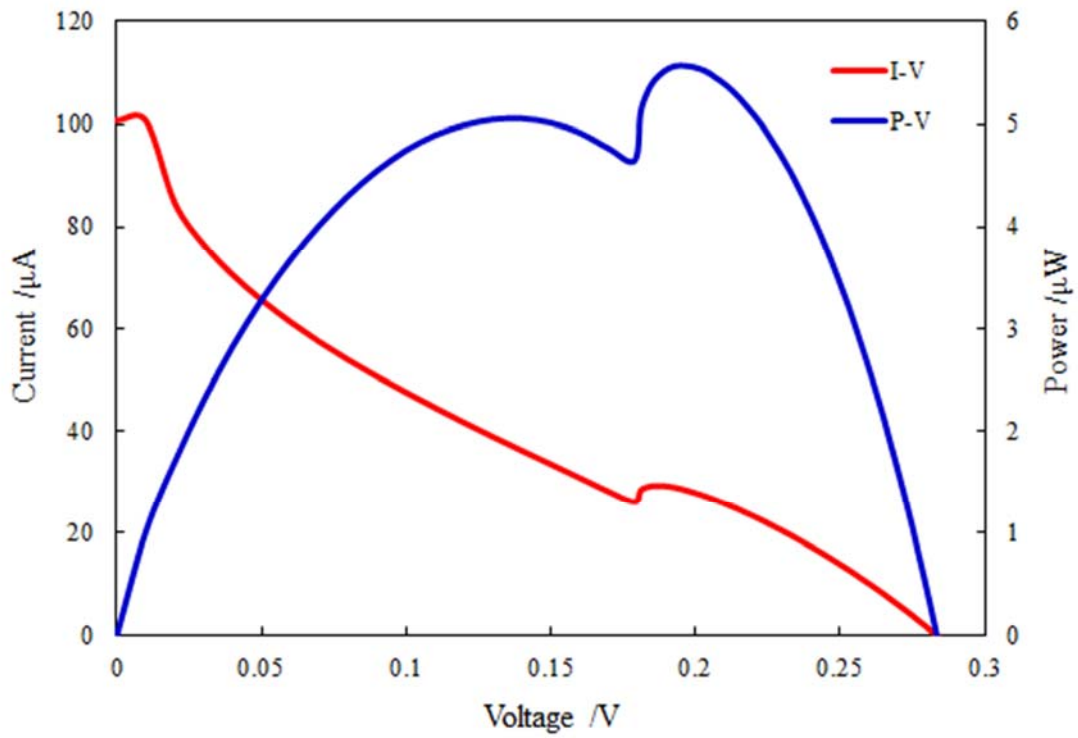


Fig.3-17 I-V 曲線(DSSC<sub>9</sub>/垂直入射型)

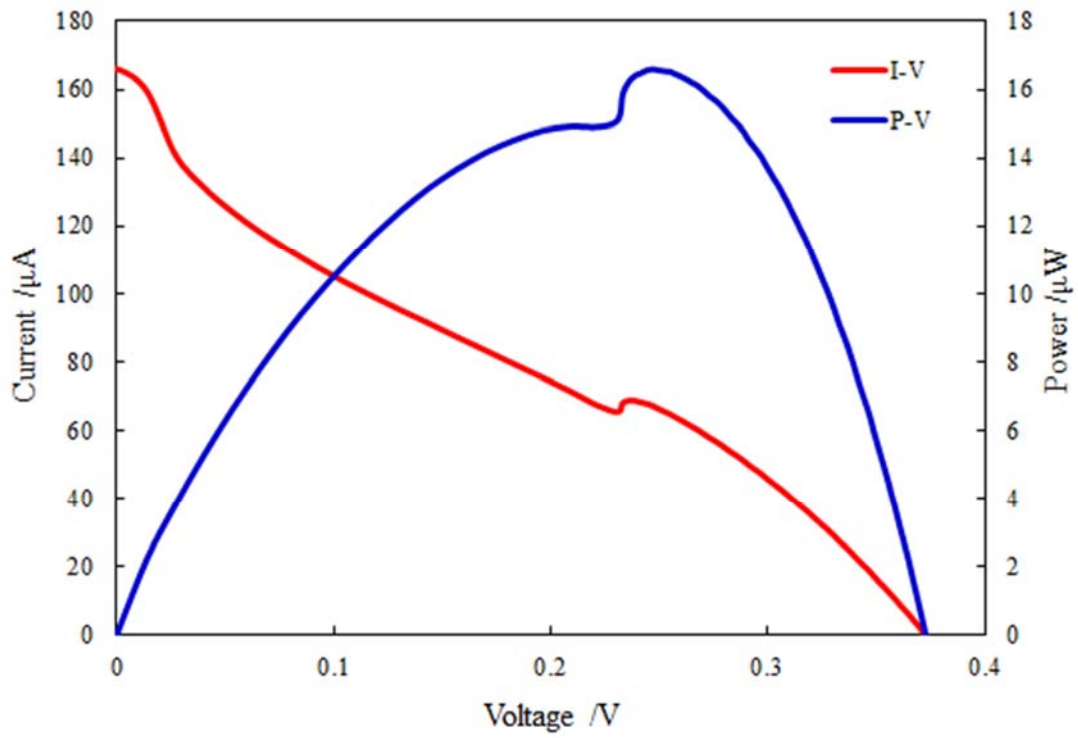


Fig.3-18 I-V 曲線(DSSC<sub>9</sub>/多重反射型)



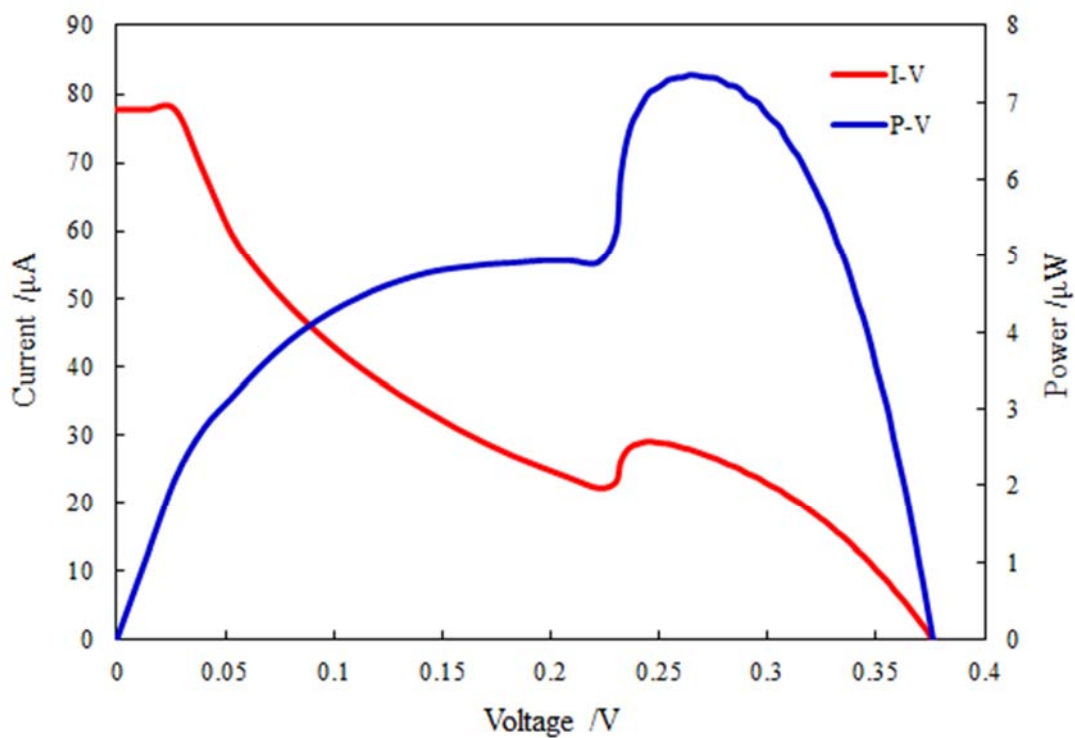


Fig.3-19 I-V 曲線(DSSC<sub>0.7</sub>/垂直入射型)

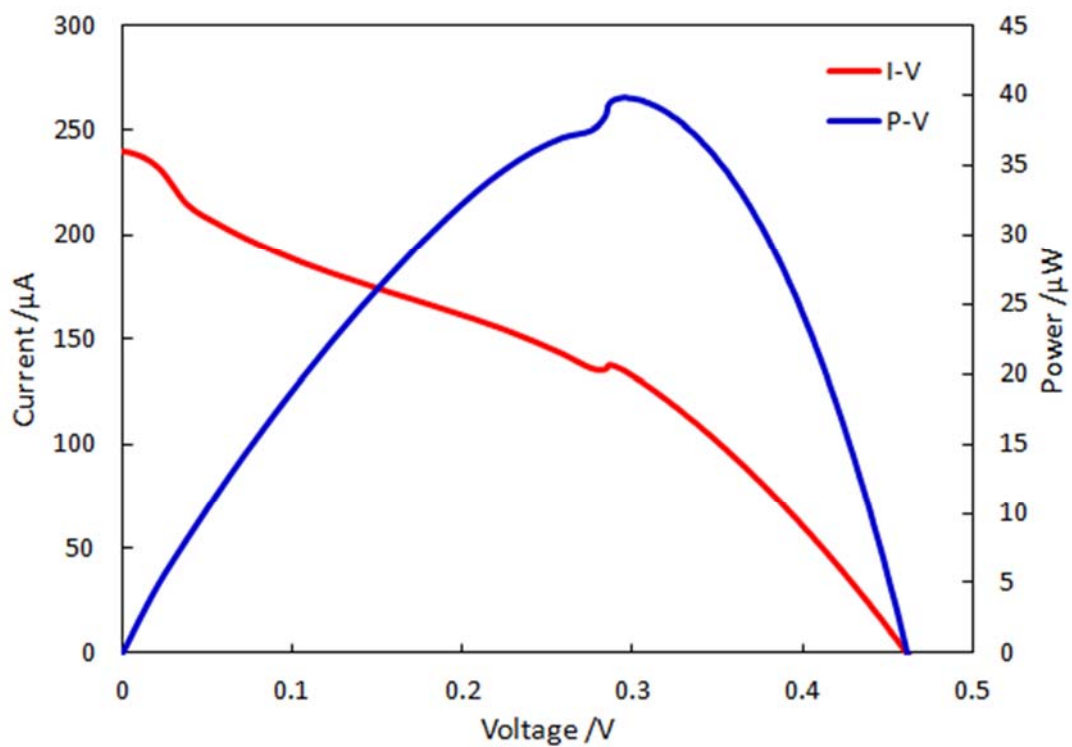


Fig.3-20 I-V 曲線(DSSC<sub>0.7</sub>/多重反射型)

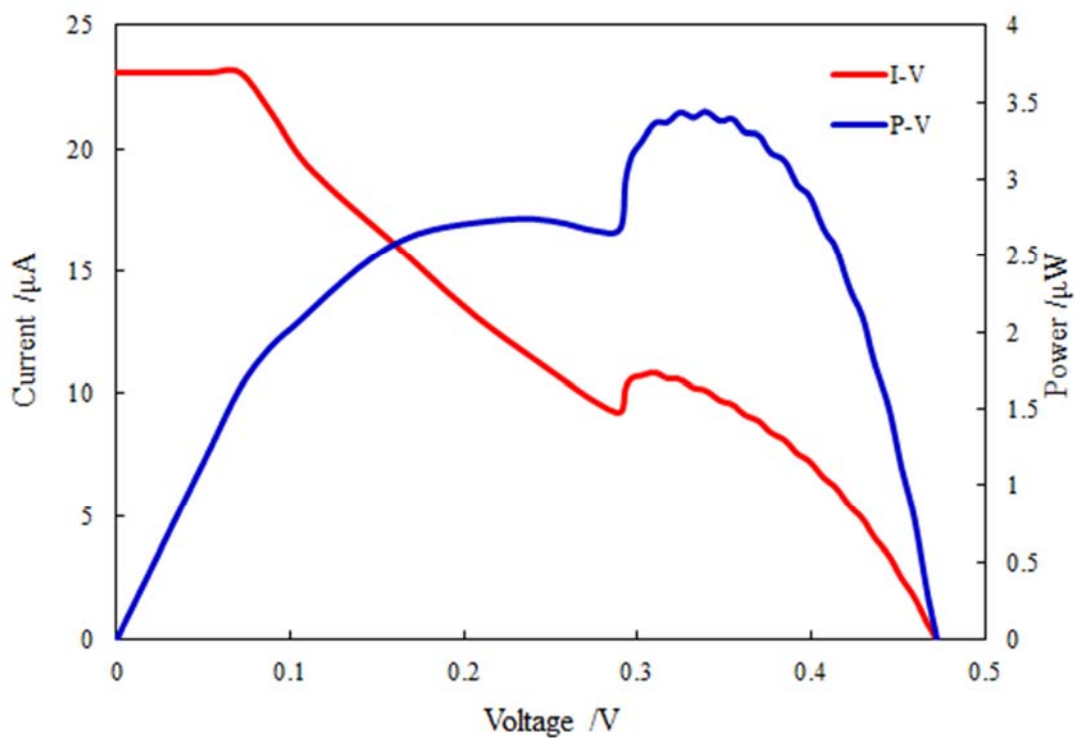


Fig.3-21 I-V 曲線(DSSC<sub>0.2</sub>/垂直入射型)

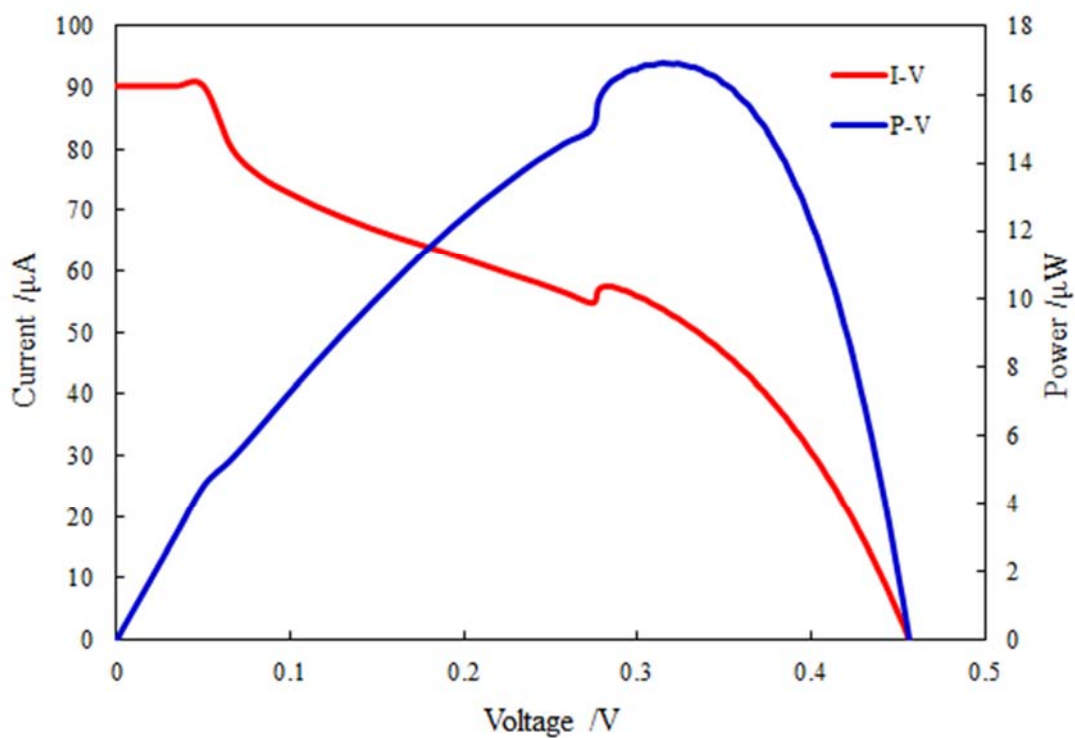


Fig.3-22 I-V 曲線(DSSC<sub>0.2</sub>/多重反射型)

Table3-2 I-V 測定から求められる変換効率

		Pmax /mW	照射光量 /mW	$\eta$ /%
DSSC <sub>9</sub>	垂直入射型	$5.6 \times 10^{-3}$	4.80	$1.2 \times 10^{-1}$
	多重反射型	$1.7 \times 10^{-5}$	6.48	$2.6 \times 10^{-1}$
DSSC <sub>0.7</sub>	垂直入射型	$7.4 \times 10^{-3}$	6.03	$1.2 \times 10^{-1}$
	多重反射型	$4.0 \times 10^{-2}$	6.43	$6.2 \times 10^{-1}$
DSSC <sub>0.2</sub>	垂直入射型	$3.4 \times 10^{-3}$	2.08	$1.6 \times 10^{-1}$
	多重反射型	$1.7 \times 10^{-2}$	5.28	$3.2 \times 10^{-1}$

### 3.6 白色光の照射結果

Fig.3-23 に DSSC<sub>0.7</sub> に白色光（150 W Xe 光源）を照射した結果を示す。白色光の光量は、緑色レーザーのスペクトルとその光量測定値を基準として、白色光のスペクトルの積分値から概算した。多重反射型よりも垂直入射型のほうが高い光電流値を検出した。照射した白色光の光量は約 5 mW/cm<sup>2</sup> で、これは一般的な DSSC の評価で用いられる 100 mW/cm<sup>2</sup> のおよそ 1/20 程度の値である。これは前項で述べた緑色光の照射光量よりもかなり小さい光量であるため、このような結果となったと考えられる。

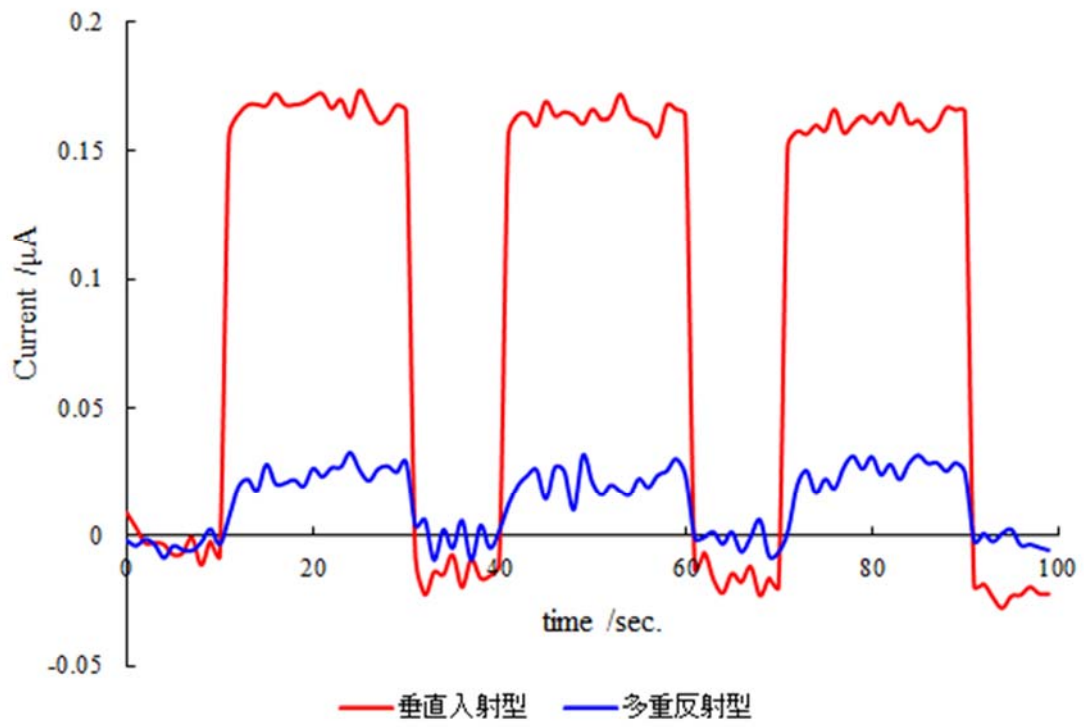


Fig.3-23 白色光照射時の光電流値

## 4.結論

本研究では色素増感太陽電池に多重反射光源を組み合わせた色素増感太陽電池を作製した。多重反射光源を利用して光を照射した場合(多重反射型)の最適条件を検討した。得られる光電流値と光電変換効率について、一般的に利用されている電池に対して垂直に光を入射する方法(垂直入射型)と比較した。

実験の結果、多重反射型で入射する場合光の入射角度は $21^\circ$ が最適であった。半導体多孔質膜の膜厚を $0.17\sim 9\ \mu\text{m}$ まで変化させて実験を行ったところ、単色グリーンレーザーの光量が $0.1\sim 3.5\ \text{mW}/\varphi 0.1\ \text{mm}$ において、ほとんどの条件で垂直入射型より多重反射型が有効であるという結果になった。特に光電極の半導体多孔質膜の厚さが約 $0.7\ \mu\text{m}$ のDSSC<sub>0.7</sub>で光電変換効率が最大となった。

本研究では多重反射光源にプリズム結合法を採用した。しかしこの方法を用いることによって光を照射する際に反射やプリズムカップリングによる照射光のロス是十分大きいと考えられる。先の谷口<sup>(9)</sup>の研究では入射した光量の20%程度しかガラス内に入っていないとある。従って入射方法などの技術的な点を、全体的なデバイス化と共に改善すれば、多重反射型ではさらに大きな光電流値が検出できる可能性があると考えられる。

また多重反射型の場合、照射光の角度を上げれば上げるほど発電部分に光が照射される回数が増え、理論上、より照射光を有効に利用できると考えられる。しかし本実験系の場合、3.1で述べたように屈折率の高い酸化チタン薄膜の影響で $21^\circ$ 程度でしか照射光を入射できなかった。そこで、DSSCのように光電極部分に半導体粒子を用いるのではなく有機薄膜系の太陽電池であれば、より高い角度で照射光を入射しても光が散乱にくい可能性があり、この多重反射光源を有効に利用できるのではないかと考えられる。

## 参考文献

- (1) 荒川祐則企画監修「色素増感太陽電池」CMC 2008.
- (2) 山本翔一、光導波路を励起光源とした色素増感太陽電池の作製検討 奈良教育大学卒業論文(2011).
- (3) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37-38 (1972).
- (4) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Amamiya, *Nature*, 261, 402-403 (1976).
- (5) B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 353, 737-740 (1991).
- (6) K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto and S. Murasawa, *J. Electroanal. Chem*, 396, 27-34 (1995).
- (7) K. S. Finnie, J. R. Bartlett and J. L. Woolfrey, *Langmuir*, 14, 2744-2749 (1998).
- (8) Sven Rühle,\* Shlomit Greenwald, Elad Koren, and Arie Zaban, *OPTICS EXPRESS*, 16, 21801-21806 (2008).
- (9) 谷口遼、多重反射光源を利用した有機太陽電池の作製検討 奈良教育大学卒業論文 (2012).