

色素増感太陽電池への新規ナノ粒子とナノインプリント技術の応用

電子技術課 角田龍則 丹保浩行*

1. 緒言

太陽光発電は、非常時のバックアップ電源および携帯電源として需要が増加しており、近年のエネルギー供給源の多様化に従って、民生用やメガソーラー施設などの新たな市場も拡大している。その中で色素増感太陽電池(DSSC)は次世代の太陽電池として期待されており、意匠性が高いこと、軽量化が可能なこと、将来的に製造コストが低く抑えられること、材料コストが低いことなどの長所を生かした商品開発がおこなわれている。しかし、その変換効率はセル単位で12%、モジュールで8%程度であり、一般に普及しているシリコン系太陽電池には及ばない。現在、セル単位で15%を超えるDSSCを作製することが主要な課題となっている。

本研究では、DSSCの信頼性と生産性向上を目的として、電解質材料の擬固体(ゲル)化をおこなった。標準電解液にゲル化剤およびナノサイズの酸化チタン粒子を加え、その物理・電気特性を評価して変換効率を評価した。また、光散乱による高効率化を目的として、酸化チタン膜表面にナノインプリント法により300nmピッチのモスアイパターン形成を試みた。

2. ナノサイズ酸化チタン粒子を用いたゲル状電解質の作製

2.1 実験材料と内容

色素増感電池用電解質としてアセトニトリルに I₂ (0.05M)、LiI (0.1M)、DMPII (0.6M)、TBP (0.5M)を加えたものを標準電解液とした。標準電解液にポリフッ化ビニリデンを10%加えて加熱後冷却し、ゲル状電解質を作製した。さらに、所定の酸化チタン粒子を5%加えて混合し、ナノサイズ酸化チタン粒子を加えたゲル状電解質を作製した。

2.2 試験結果および考察

Fig.1は使用した酸化チタン粒子のTEM画像を示す。

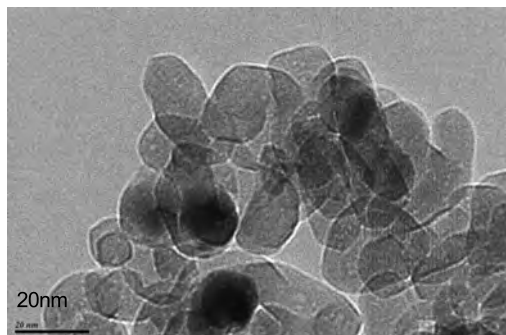


Fig.1 TEM micrograph of titanium oxide particles.

粒子形状は直径15nm長さ20nm程度の細長い形状であることがわかる。また、電解液に添加した酸化チタン粒子をSEMで観察しそれぞれの粒子径を確認した。そのゲル状電解質を用いてDSSCを作製し光電気変換効率を測定した。Table 1は添加した酸化チタン粒子とそれを用いたDSSCの変換効率をしめす。

Table 1 Photovoltaic performance of the DSSC.

| 電解質 | 擬固体型ゲル状電解質 | | | | | |
|--------------------|------------|--|-------------|---------------------------------------|---|--------------------------|
| | なし | Ho ₂ O ₃ (30) | ZnO (70) | Y ₂ O ₃ (20) | In ₂ O ₃ (100) | TiO ₂ (15) |
| 酸化チタン粒子 (粒子径nm) | なし | Ho ₂ O ₃ (30) | ZnO (70) | Y ₂ O ₃ (20) | In ₂ O ₃ (100) | TiO ₂ (15) |
| 変換効率(%) | 7.30 | 6.92 | 6.86 | 6.69 | 6.00 | 5.06 |
| 短絡電流(mA) | 14.5 | 14.2 | 14.0 | 14.1 | 14.1 | 10.9 |
| 解放電圧(V) | 0.72 | 0.76 | 0.76 | 0.75 | 0.70 | 0.71 |
| フィルファクター | 0.70 | 0.64 | 0.64 | 0.63 | 0.61 | 0.67 |

酸化ホルミウムを添加した電解質においてもっとも高い変換効率を示した。酸化亜鉛や酸化イットリウムも同程度の値をしめし、高い効率を示すものは解放電圧の増加が確認できた。

3. ナノインプリントによる酸化チタン膜表面へのモスアイパターン形成

3.1 実験内容

ガラス基板に酸化チタン粒子を含むペーストを印刷し、ホットプレートで仮硬化した。Table 1は仮硬化温度と膜のビッカース硬度をしめす。硬化温度が上昇するにつれて、膜の硬度が増加した。

Table 2 Vickers hardness of titanium oxide films under different pre-firing temperature.

| 仮硬化温度(°C) | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 |
|-------------|-----|-----|----|----|-----|-----|
| ビッカース硬度(HV) | 2.0 | 4.5 | 10 | 16 | 19 | 23 |

また、表面粗さ計で仮硬化後の膜の形状を測定した。Fig.2は酸化チタン膜の形状測定結果を示す。膜厚は約13μmで端部が2μmほど盛り上がった断面となっていた。図のように平らではない膜であったが、インプリントパターンにより加圧をこころみた。条件は1kN,60°C,120secとした。ナノインプリント用モールドは、10mm角のNi製、パターンピッチ300nmのモスアイ構造のものを使用した。今回の加圧条件では、仮硬化温度60°C以外の膜では、膜に凹凸が形成されず、インプリントすることができなかった。

*現 商工労働部商工企画課

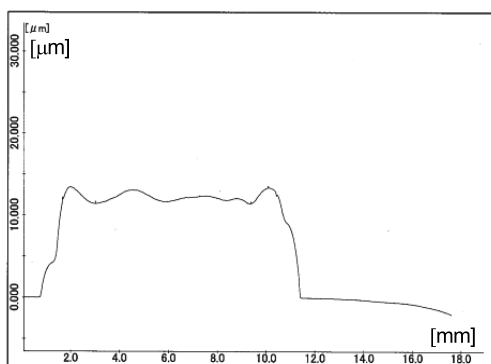


Fig.2 The cross sectional shape of titanium oxide film.

Fig.3 はインプリント後、それぞれ 200°C と 500°C で硬化した膜の SEM 画像をしめす。200°C 焼成後はパターン跡が明確に残っている。しかし、500°C 焼成によって樹脂分が分解され酸化チタン粒子のみになると、凹凸は不明瞭になった。おそらく、200°C 焼成の時点で凹凸が形成されている部分には酸化チタン粒子がなく、樹脂分のみで凹凸を形成していたためと考えられる。深さ方向の凹凸を非接触 3 次元測定器で測定したところ、どちらも約 10nm であった。

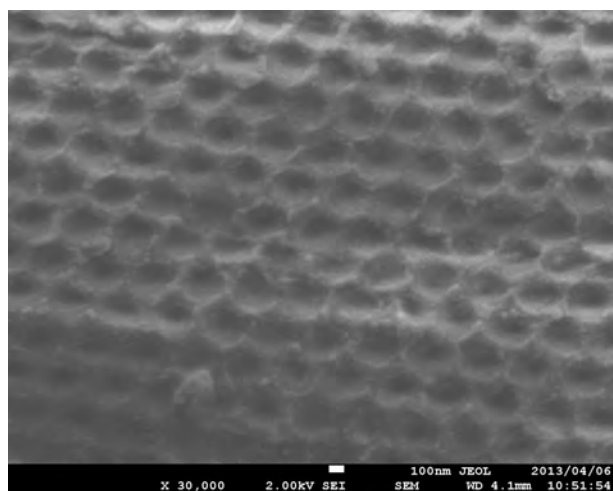


Fig.3.a The SEM micrograph of the in-printed titanium oxide film fired at 200°C.

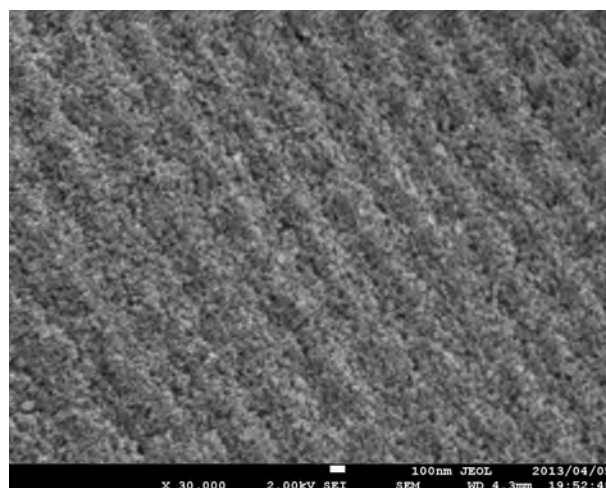


Fig.3.b The SEM micrograph of the in-printed titanium oxide film fired at 500°C.

また、酸化チタン膜表面に正常にインプリントされたのはパターン全体の半分ほどであり、光を散乱できる深さ数百ナノメートルの凹凸は作製できなかった。剥離がなく、また全体を一様に深くインプリントするためには、加圧条件の最適化だけでなく、モールドの設計およびペーストの紫外線硬化などの技術開発が必要であることがわかった。

4. 結言

標準電解液にナノサイズの酸化チタン粒子を添加して、それを使用したDSSCの変換効率を測定した。また、酸化チタン表面にナノインプリントにより凹凸を形成することを試みた。

- ・電解液にナノサイズの酸化チタン粒子とPVdFを加えることでゲル状電解質を作製した。ゲル状電解質の変換効率は標準電解液の約95%であった。

- ・酸化チタン膜へ深さ数十ナノの凹凸を形成することができた。しかし、凹凸は小さく、光の散乱効果による変換効率の増加は確認できなかった。

キーワード：色素増感太陽電池、酸化チタン粒子、インプリント

The application for dye-sensitized solar cells of the nano-size particles and in-printing

Electronic engineering section; Tatsunori KAKUDA and Hiroyuki TANBO

In this study, we prepared gel electrolyte for DSSC by adding the nano size oxide particles for standard electrolyte solution. We measured the particle shape and evaluated the conversion efficiency of DSSC. In addition, we tried the moth eye pattern formation of 300nm pitch by in-printing method on the titanium oxide film surface.