

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760055

研究課題名(和文) コアシェル構造を利用した高効率色素増感太陽電池の作成

研究課題名(英文) Fabrication of dye sensitized solar cells based on core shell structures of ZnO and TiO₂

研究代表者

シンディ バイシャリ (SHINDE VAISHALI)

独立行政法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・NIMS ポスドク研究員

研究者番号：20535645

研究成果の概要(和文)：酸化亜鉛(ZnO)と酸化チタン(TiO₂)のコアシェル(core shell)構造を利用した高効率色素増感太陽電池(DSSC)の作製を目指して研究を行った。コアシェル構造は、ディップコーティングで形成したTiO₂膜とZnOナノロッド(NR)、スクリーン印刷で形成したTiO₂粒子とZnO NR、そして数10nm長のZnO NRとTiO₂粒子の混合物からなる3種類である。これらの構造を用いて色素増感太陽電池を作製し、その性能を調べた。

研究成果の概要(英文)：In the present research proposal, the core shell structures of ZnO and TiO₂ were proposed to fabricate high efficient dye sensitized solar cells (DSSC). In order to achieve the high efficiency, the core shell structures of ZnO nanorods(NR) with dip coated TiO₂ particles, ZnO NR with screen printed TiO₂ particles and the mixture of ZnO small NR and TiO₂ particles have been fabricated and studied for DSSC performance. The ZnO NR was directly synthesized on conducting FTO glass by a wet chemical method. The core shell structure was formed by dip coating a TiO₂ sol on ZnO NR. Moreover, the TiO₂ shell layer was deposited on ZnO by screen printing of the TiO₂ particles paste. Finally, the mixture of ZnO small NR and TiO₂ nanoparticles were deposited on FTO substrate by screen printing. The DSSC cell was fabricated and studied for the performance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学, 工学基礎・応用物理学一般

キーワード：(1)色素増感太陽電池 (2) コアシェル構造 (3) 酸化亜鉛ナノロッド (4) 酸化チタンナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

太陽エネルギーは世界で必要とされるエネルギー需要を満たすことができる有望なエネルギー源である。そのため、化石燃料を代替可能な太陽光発電システムの研究は非

常に重要である。色素増感太陽電池(DSSC)は、低コストの太陽電池として注目されている。この太陽電池では、酸化チタン(TiO₂)多孔性膜(厚さ：約10ミクロン)に吸着した色

素が光を吸収し、電子が生成する。この電子は TiO_2 の伝導帯を介し導電性基板に輸送され、対向電極において還元反応が生じる。これまでに、アナターゼ層の TiO_2 ナノ粒子、感光材としてのルテニウム化合物、電解質としてのアセトニトリルの太陽電池において、AM1.5 の太陽光照射下で約 11% の効率が実現している。この変換効率は既存のセルよりかなり低い、色素増感太陽電池は既存の太陽電池に比べて作製コストが安いなどの特徴を有している。

酸化亜鉛 (ZnO) は TiO_2 に近いバンドギャップおよび伝導特性を有しているため、太陽電池に応用する場合も同等の効率が期待される。しかしながら、 ZnO と色素の吸着や電子的な結合は TiO_2 ほど強くなく、しかも色素から供給される電子が ZnO の分解を引き起こしたり、ポーラスの凝集につながる亜鉛イオンと色素の合成物が生じる可能性がある。これらの問題すべてには、 TiO_2 より酸性の強いという ZnO 表面の本質が関わっている可能性がある。電子生成のロスを減らすための手法の一つは、 TiO_2 のようなワイドギャップ材料と薄い ZnO 層の積層化である。そのため、二種類の機能材料からなるコアシェル構造は、効率的な太陽電池の開発に有利であると考えられる。さらに、コアシェル構造は個々の材料と比べると、物理的・化学的な特性の向上が期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 ZnO と TiO_2 を用いて異なるタイプのコアシェル構造を利用した高効率色素増感太陽電池の作製である。

3. 研究の方法

酸化亜鉛 (ZnO) ナノロッド (NR) は、化学浴析出法 (chemical bath deposition: CBD) およびマイクロウェーブを利用した化学浴析出法 (MW-CBD) を用いて、導電性を有する透明ガラス (FTO, ITO) 上に水溶性の亜鉛塩溶液から形成した。初めに ZnO の種層を基板の上に作り、析出温度や pH 値を制御してロッドの形状やサイズの制御を行った。 TiO_2 ナノ粒子は TiO_2 ゼルを使ってディップコーティング法で ZnO 上に作った。また、水熱法を用いて TiO_2 粒子を合成し、スクリーン印刷によって ZnO NR 上に作製した。さらに、数 10 ナノメートル長の ZnO NR を水熱法で合成し、 TiO_2 粒子との混合物を作った。それを FTO ガラス上にスクリーン印刷でコートした。作製した ZnO/TiO_2 コアシェル構造に色素をコーティングし、色素増感太陽電池を作製した。なお電解液はヨウ化リチウムで対向電極はプラチ

ナである。

4. 研究成果

酸化亜鉛 (ZnO) と酸化チタン (TiO_2) のコアシェル構造を用いた高効率色素増感太陽電池 (DSSC) について研究を行った。対象とするのは、 ZnO ナノロッド (NR) と酸化亜鉛 (TiO_2) ナノ粒子 (NP) を組み合わせた構造である。

まず基板上に高いアスペクト比の ZnO NR を形成する条件について調べた。 ZnO NR の作製にはマイクロウェーブを利用した化学浴析出法を利用し、基板には FTO/ITO がコートされたガラスを用いた。系統的な実験の結果、均一性およびアライメントの高いナノ構造ができることが分かった。特に、浴槽の pH 値によって、ロッドの形状をバンドルや平坦なタイプ型に、また析出温度によって ZnO アレイのサイズを 770 から 125 nm まで制御できることが分かった。最もサイズが小さく均一性の高い NR は、浴槽の pH 値が 12、析出温度が 120°C の条件で得られた【図 1(a)】。構造評価から、この ZnO NR は c 軸に [0001] 方向に成長し、積層欠陥がないことが分かった【図 1(b)】。

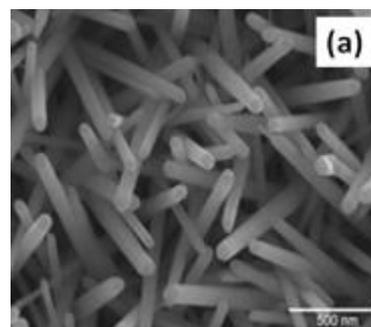


図 1(a) SEM 浴槽の pH 値が 12、析出温度が 120°C の ZnO NR

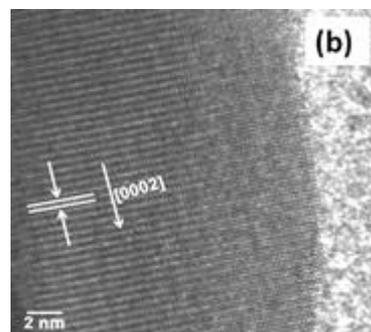


図 1(b) HRTEM 浴槽の pH 値が 12、析出温度が 120°C の ZnO NR

ZnO ロッドの最適化ができたので、次に TiO_2 膜を ZnO NR 上にコーティングを行う。そ

ここでガラス基板上に TiO_2 薄膜を形成する条件の最適化を行った。 TiO_2 膜の形成にはディップコーティングを用いた。ディッピング速度やフィルムの乾燥条件などを制御することで、クラックのない膜を得ることができた。構造評価から、 TiO_2 膜はテトラゴナル構造をしたアナターゼ相であることが分かった。また3層コーティング膜の場合、厚さは約200nmで、15-20 nmの結晶状の粒からできていることが分かった【図2(a), 図2(b)】。

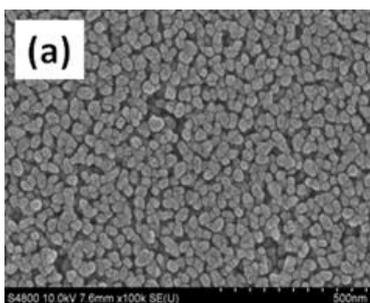


図2(a) SEM ディップコーティングした TiO_2 膜の表面

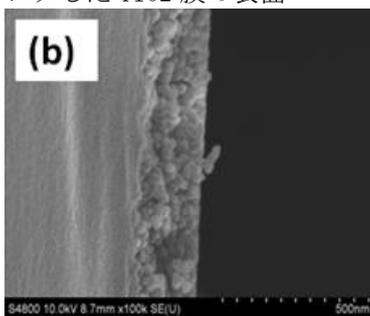


図2(b) SEM ディップコーティングした TiO_2 膜の断面

最後に、ITO 基板の上に $\text{ZnO NR}/\text{TiO}_2 \text{ NP}$ のコアシェル構造【図3(a), 図3(b)】を有する色素増感太陽電池を作製した。色素の吸着した $\text{TiO}_2 \text{ NP}/\text{ZnO NR}$ からなる光電極を作製し、対向電極とはポリマーで分離し、電解液にはヨウ化リチウムを用いた。素子評価の結果、 $\text{ZnO NR}/\text{TiO}_2$ 電極は安定であるとともに3.2%の変換効率が得られた【図4】。

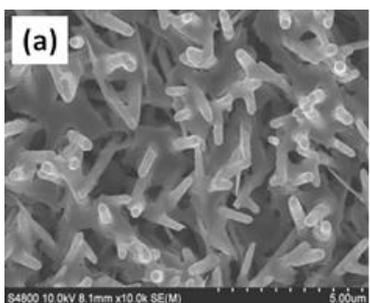


図3(a) SEM $\text{ZnO NR}/\text{TiO}_2 \text{ NP}$ のコアシェル構造

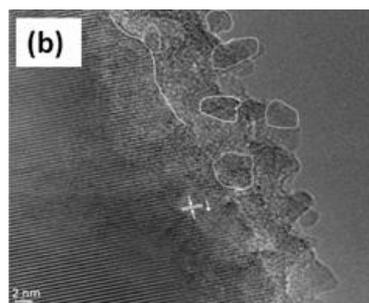


図3(b) HRTEM $\text{ZnO NR}/\text{TiO}_2 \text{ NP}$ のコアシェル構造

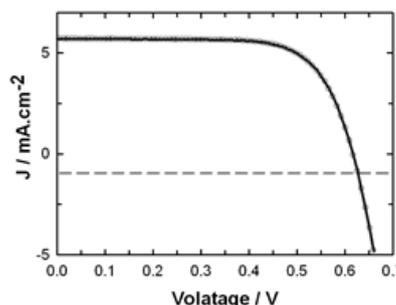


図4 ディップコーティングした TiO_2 層を用いた ZnO TiO_2 コアシェルで作製した色素増感太陽電池の電流電圧特性

次のステップでは、水熱法で TiO_2 粒子の合成を行った。まずチタンブトキシドをブタノールとエタノールに溶かし、その混合液にフッ酸を加え、反応させた。反応温度と時間を調整することで、色素増感太陽電池に適する大きさのアナターゼ相の TiO_2 粒子を得た【図5(a), 図5(b), 図5(c)】。これを ZnO NR 上にスクリーン印刷で塗り、上記と同様のセル構造を有する色素増感太陽電池を作製した。最大で約4%の効率が得られた【図6】。最後のステップでは、直径5-7 nm、長さ10-12 nmの粉末状の ZnO NR 【図7(a), 7(b)】の合成を行った。 ZnO NR と TiO_2 粒子を混合したものをFTOガラス基板上に塗って太陽電池の作製を行った。

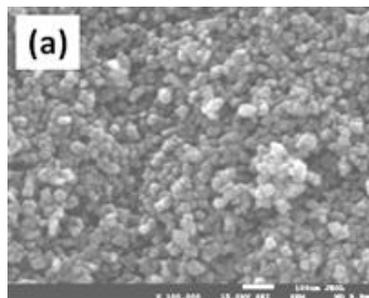


図5(a) SEM 水熱合成した TiO_2 粒子

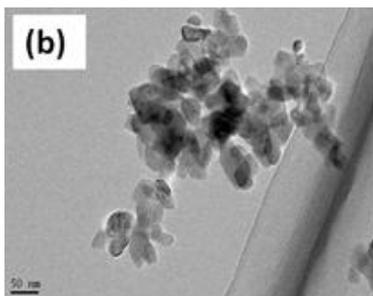


図 5(b) TEM 水熱合成した TiO₂ 粒子

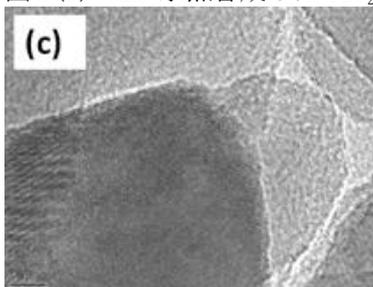


図 5(c) HRTEM 水熱合成した TiO₂ 粒子

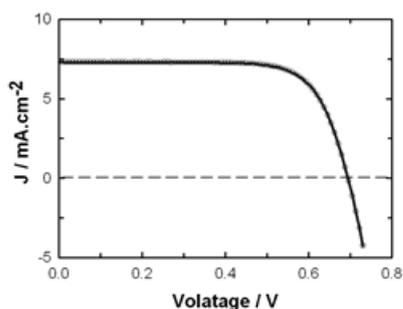


図 6 スクリーン印刷した TiO₂ 層を用いた ZnO TiO₂ コアシェルで作製した色素増感太陽電池の電流電圧特性

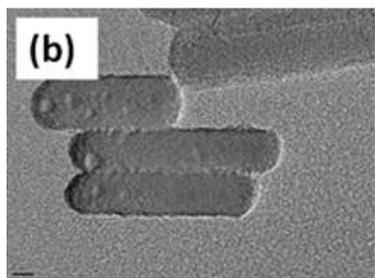
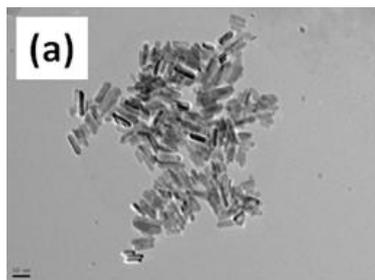


図 7(a) TEM, 図 7(b) HRTEM ZnO NR

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① V. R. Shinde, T. P. Gujar, T. Noda, D. Fujita, A. Vinu, M. Grandcolas, J. Ye, Shape and size selective zinc oxide nanorods by microwave assisted chemical bath deposition method: Effect on photocatalysis properties, Chemistry - A European Journal, 査読有 16, 2010, 10569-10575

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① Vaishali R. Shinde, Mesoporous ZnO Rods by Solution Method for Photocatalysis, 18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-18), 2010 年 7 月 30 日, ソウル, 韓国
- ② Vaishali R. Shinde, Shape and size selective synthesis of ZnO NRs on substrates via microwave assisted chemical bath deposition method and applications in photocatalysis, Seventeenth International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-17), 2009 年 7 月 31 日, ホノルル, ハワイ, アメリカ合衆国

6. 研究組織

(1) 研究代表者

シンディ バイシャリ (SHINDE VAISHALI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・若手国際
 研究センター・NIMS ポスドク研究員
 研究者番号: 20535645

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携分担者

なし