

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760245

研究課題名(和文)フレキシブル高効率色素増感太陽電池の開発

研究課題名(英文)Development of flexible dye sensitized solar cells with high power conversion efficiency

研究代表者

金 敬鎬 (Kim, Kyung Ho)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：70608471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本申請課題では、フレキシブル基板上的高効率色素増感太陽電池の開発を目的とする。従来の酸化チタン(光電極)のみを用いた色素増感太陽電池のエネルギー変換効率の向上のため、透明電極と酸化チタンのあいたに界面膜の導入や二層構造(酸化チタンと酸化亜鉛)の光電極をもちいることでエネルギー変換効率の向上を達成した。また、新しい導電性ポリマー(PEDOT:TMA)を用いた色素増感太陽電池の電流密度・電圧の特性評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this project, it is an object to develop a dye-sensitized solar cells on flexible substrate with high conversion efficiency. It was introduced an ultra-thin zinc oxide interface layer between titanium oxide and transparent conducting oxide and double layer photo-electrode using titanium oxide and zinc oxide nanorods to improve conversion efficiency of solar cells. Moreover, it was investigated the current density-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells with new conducting polymer (PEDOT-TMA (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-tetramethacrylate)) compared with that of solar cells based on typical counter electrodes.

研究分野：太陽電池

キーワード：色素増感太陽電池 有機太陽電池 酸化物

1. 研究開始当初の背景

最近の原油価格高騰に伴う産油国を中心とする資源民族主義を温室効果ガスの排出量に関連する京都議定書により、エネルギーの輸入依存度が高い国々は、将来のエネルギーと環境問題を克服することができる再生可能エネルギーの開発および商用化が切実な状況にある。将来の再生可能エネルギーの中でも特に無限の太陽エネルギーを直接に変換する太陽電池の重要性が高まっている。現在、一般家庭への普及も始まっているシリコン系無機太陽電池の発電コストは、シリコン原料の価格で割高であり、装置設置場所の限界により、さらなる太陽電池の低コスト化や製品の柔軟性が不可欠である。

一方、有機系太陽電池は、比較的安価な原料を使用し、印刷法などによるプロセスを使用することで安価に製造することが可能であるため、上記の障害を克服する有望な候補の一つとして注目されており、現在世界中で活発に研究開発が行われている。特に、色素増感太陽電池は、有機系太陽電池の中で最も変換効率が高く、しかも軽量で、フレキシブルな素子を作製できるため、将来的に様々な分野への応用が生まれることが期待される。

2. 研究の目的

本申請課題では、フレキシブル基板上の高効率色素増感太陽電池の開発を目的とする。従来の酸化チタン(光電極)を用いた太陽電池の低い変換効率の原因として指摘されている酸化チタンと透明電極との低密着性や低電化注入などの問題点を克服するため、ドーパントおよび界面膜を用いた光電極を作製、特性を評価する。また、導電性ポリマーのUV-ozone 反応過程と構造およびキャリア輸送特性を明らかにすることで、電気化学・光学特性の優れた電極を作製し、色素増感太陽電池の対極として応用することを目的とする。以上の研究から軽量・薄型の柔軟性を持つ色素増感太陽電池の開発を推進する。

3. 研究の方法

(1) 色素増感太陽電池の光電極の特性評価
まず、透明電極と酸化チタンの界面に極薄の酸化亜鉛を導入する研究を行う。極薄の酸化亜鉛の膜厚さの変化に伴う表面形態や光学的特性を評価し、界面膜としての最適な膜厚さを検討する。

(2) 酸化亜鉛ナノ構造の特性評価およびそれを用いた色素増感太陽電池の作製
従来の光電極の酸化チタンより高い電子移動度を持っている酸化亜鉛を利用し、二層の光電極の色素増感太陽電池を作製し、その特性を評価する。

(3) 導電性ポリマー-PEDOT:TMA を用いた色素増感太陽電池の特性評価
従来の導電性ポリマー-PEDOT:PSS ((poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)))の代わりに、新しい PEDOT:TMA

(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-tetramethacrylate)の特性を調べ、色素増感太陽電池の対極として用いた。

太陽電池の光電極と対極部分のそれぞれ特性を評価するとともに太陽電池の作製し、各特性の変化に伴う太陽電池の特性への与える影響について検討する。その結果をフィードバックして光電極と対極部分の特性改善をすることによって高い変換効率を有する色素増感太陽電池を開拓する。

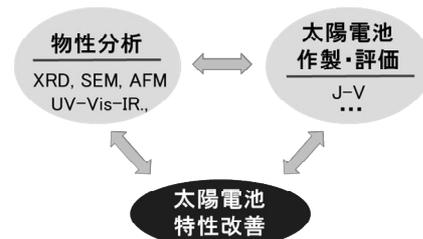


図1 物性分析と太陽電池への応用の流れ

4. 研究成果

(1) 極薄の界面層を用いた色素増感太陽電池の特性評価

色素増感太陽電池の変換効率の改善のため、透明電極と酸化チタンの界面に極薄の酸化亜鉛を導入する研究を行った。酸化チタンよりもエネルギー準位が高い酸化亜鉛を導入する事で、透明電極から色素()、また電解液()への再結合を抑えて、太陽電池の変換効率の向上させる事に成功した。

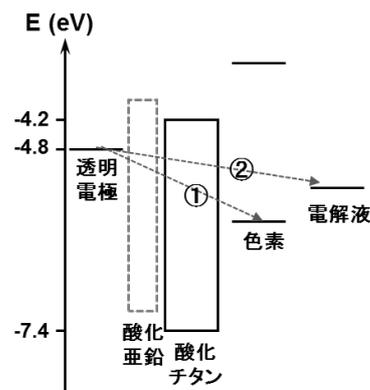


図2 極薄の酸化亜鉛界面層を導入した色素増感太陽電池のエネルギーバンド図

(2) 酸化亜鉛ナノロッドの特性に対するドーピングの影響

酸化亜鉛の様々なナノ構造の中でナノロッドは優れた電気・光学的特性を持つため、様々なナノスケールデバイスへの応用が期待できる。ノンドーピング酸化亜鉛シード層上に銅とアルミニウムドーピング酸化亜鉛ナノロッドを作製し、その特性を評価した。

ノンドーピング酸化亜鉛ナノロッドと銅をドーピングした酸化亜鉛(CZO)ナノロッドのX線回折を測定した結果、CZOの場合(002)面のピーク強度が明らかに大きくなり、配向性が向

上した。また、走査電子顕微鏡の測定結果、CZO ナノロッドの長さや直径が長くなった。アルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO) の場合は、酸化亜鉛の形態がナノロッドからマイクロロッドに変化した。図3にノンドープ、CZO と AZO の走査電子顕微鏡のイメージを示す。

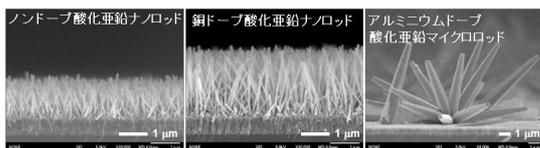


図3 ノンドープ酸化亜鉛ナノロッド、銅およびアルミニウムをドープした酸化亜鉛ナノロッドの走査電子顕微鏡のイメージ

(3) 二層構造 (酸化チタン・酸化亜鉛ナノロッド) の光電極を用いた色素増感太陽電池の特性評価

まず、アルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO) シード層の熱処理温度の変化による酸化亜鉛ナノロッドの形態への影響を検討した。熱処理温度 150 度から 350 度まで上昇とともにナノロッドの長さは長くなった。しかし、450 度で熱処理した AZO シード層上のナノロッドの長さは 350 度のもものと比べ短くなった。ナノロッドの長さを直径からアスペクト比を求めた結果、熱処理温度 350 度で最も高くなった。

図2に酸化亜鉛ナノロッドと酸化チタン野二層構造の光電極を用いた色素増感太陽電池の模式図を示す。

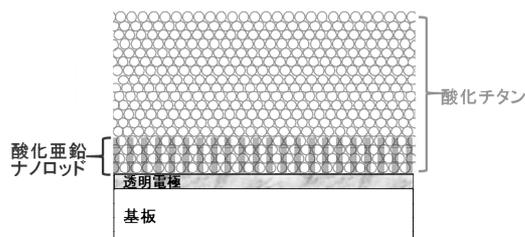


図4 色素増感太陽電池の二層構造の光電極の模式図

従来の酸化チタンのみを使用した光電極の太陽電池の特性と比べ、二層構造の光電極を用いた太陽電池はすべてのパラメータ (短絡電流密度、開放電圧、曲線因子) が向上した。短絡電流密度の向上は酸化亜鉛ナノロッドを利用する事で光電極中での電子の移動が改善されたためだと考えられる。また、開放電圧は電解液の酸化還元準位と光電極伝導帯のエネルギーの差から決められるため、伝導帯のエネルギー準位が酸化チタンより高い酸化亜鉛を用いたことで向上したのではないかと考えられる。

(4) 導電性ポリマー PEDOT:TMA を用いた色素増感太陽電池
新しい PEDOT-TMA (Poly(3,4-ethylenedioxy

thiophene)-tetramethacrylate) 対極を用いた色素増感太陽電池を作製し、その特性を評価した。得られた太陽電池の特性は従来の PEDOT-PSS 対極を用いた太陽電池と比べ、優れた変換効率を示した。異なる対極を用いた色素増感太陽電池を作製し、太陽電池の電流密度 電圧特性を比較した。PEDOT:TMA は UV-ozone 処理時間の増加とともに親水性から疎水性に変化する。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計5件)

Kyung Ho Kim, Zhuguang Jin, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Effects of Li and Cu dopants on structural properties of zinc oxide nanorods, Superlattices and Microstructures, 査読有, Vol.77, 2014, pp.101-107, DOI:10.1016/j.spmi.2014.11.015

Kyung Ho Kim, Zhuguang Jin, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Structural and optical properties of Cu-, Ag, and Al-doped zinc oxide nanorods, Superlattices and Microstructures, 査読有, Vol.75, 2014, pp.455-460, DOI:10.1016/j.spmi.2014.08.004

Kyung Ho Kim, Chiaki Takahashi, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Effects of Cu doping on nickel oxide thin film prepared by sol-gel solution process, Optik, 査読有, Vol.125, 2014, pp.2899-2901, DOI: 10.1016/j.ijleo.2013.11.074.

Kyung Ho Kim, Kazuomi Utashiro, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Structural properties of zinc oxide nanorods grown on Al-doped zinc oxide seed layer and their application in dye-sensitized solar cells, Materials, 査読有, Vol.7, 2014, pp.2522-2533. DOI:10.3390/ma7042522.

Kyung Ho Kim, Kazuomi Utashiro, Zhuguang Jin, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Dye-sensitized solar cells with sol-gel solution processed Ga-doped ZnO passivation layer, International Journal of Electrochemical Science, 査読有, Vol.8, 2013, pp.5183-5190.

(学会発表)(計12件)

Zhuguang Jin, Tomoyuki Umakoshi, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Effect of Cu dopant on structural and optical properties of zinc oxide nanorods, The 21st International Display Workshops, 2014.12.03-05, Niigata, Japan.

Tomoyuki Umakoshi, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Post-annealing

effect of zinc oxide nanorods grown on Al-doped zinc oxide seed layers, The 21st International Display Workshops, 2014.12.03-05, Niigata, Japan.

馬越 智之、金 洙光、金 敬鎬、阿部 良夫、川村 みどり、Al 及び Cu をドーピングした ZnO ナノロッドの構造・光学的特性評価、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014.09.17-20、札幌、北海道大学
Kyung Ho Kim, Tomoyuki Umakoshi, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Growth of zinc oxide nanorods on Al-doped zinc oxide seed layers, The 13th International Meeting on Information Display (IMID), 2014.08.26-29, Daegu, Korea.

Kazuomi Utashiro, Tomoyuki Umakoshi, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Structural properties of ZnO nanorods on ZnO seed layer with annealing temperature, The 20th International Display Workshops (IDW), 2013.12.04-06, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan.

Kyung Ho Kim, Zhuguang Jin, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Effects of annealing temperature and doping on the characteristics of ZnO thin films, Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-23), 2013.10.28-11.01, Taipei, Taiwan.

Zhuguang Jin, Kazuomi Utashiro, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Influence of solution processed zinc oxide interface layer on the performance of dye-sensitized solar cells, The 12th International Meeting on Information Display (IMID), 2013.08.27-31, Daegu, Korea.

Kazuomi Utashiro, Zhuguang Jin, Takashi Okubo, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Characteristics of dye-sensitized solar cells with thermally evaporated zinc oxide interface layer, The 12th International Meeting on Information Display (IMID), 2013.08.27-31, Daegu, Korea.

JIN ZHUGUANG、雅楽代 一臣、金 敬鎬、阿部 良夫、川村 みどり、ゾルーゲル法により作製したアルミニウムドーピング酸化亜鉛薄膜の特性評価、日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会、2013.07.20、北見工業大学、北海道

李 宇、金 敬鎬、阿部 良夫、川村 みどり、熱処理温度による ZnO 薄膜の物性の変化、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013.03.27-30、神奈川工科大学
Chiaki Takahashi, Midori Kawamura, Yoshio Abe, Kyung Ho Kim, Properties of

Cu doped NiO transparent oxide thin films by sol-gel solution, The 19th International Display Workshops in conjunction with Asia Display (IDW-AD), 2012.12.04-07, Kyoto, Japan.

Kyung Ho Kim, Takashi Okubo, Misato Suzuki, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Characterization of dye sensitized solar cells with various counter electrodes, The 12th International Meeting on Information Display (IMID), 2012.08.28-31, Daegu, Korea.

〔その他〕

ホームページ

<http://www.mtrl.kitami-it.ac.jp/research/denshi-kinou-zairyou/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

金 敬鎬 (KIM, Kyung Ho)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：70608471