

酸化亜鉛／色素ハイブリッド薄膜の電気化学析出 を利用したプラスチック太陽電池の開発

Plastic solar cells employing electrodeposited ZnO/dye hybrid thin films

吉 田 司 *

はじめに

太陽光発電において、世界のトップランナーであり続けた我が国であるが、今日その地位が脅かされる状況に直面しつつある。現在主流の結晶シリコン太陽電池は材料供給の制約から急速な需要の伸びに応えられない状況である。一方で作ればいくらでも売れるかと言えば、安価な中国製品が出回り始めたこともあって、コストダウンへの要求は一層厳しくなっている。我が国が2004年に策定したPV2030ロードマップでは、2030年までに累積100GWの太陽光発電システム導入を計画しているが⁽¹⁾、現状の延長線上でその達成は到底不可能であり、「脱シリコン」をキーワードとした革新的に安価な太陽光発電技術の研究開発が進められている。中でも色素増感太陽電池は有望視されており、1991年のグレッツェルらの論文発表⁽²⁾以来世界的な研究開発競争が繰り広げられ、ごく近い将来の実用化が確実視される段階に至っている。

しかしながら、効率、価格、信頼性といった太陽光発電システムの尺度で評価した時、特にその市場投入初期段階において、色素増感太陽電池は既存の太陽電池に対してメリットを持ち得ないという危惧もある。アモルファスシリコン太陽電池も、最初は電卓用の電源にしかならなかったことを思い出せば、それも無理からぬことだ。

そこで、色素増感太陽電池のみが持ち得る特徴をうまく引き出し、従来の太陽電池では使いにくかった新しい用途に向けて研究開発を進める動きが活発化している。一つは電極材料の低温製膜法を開発することで、デバイスをプラスチック化することであり、もう一つは光吸収材料に色素を用いることから、カラフルな有機増感色素の色を活かそうという考え方である。

色素増感太陽電池の変遷

色素増感作用は、銀塩写真におけるそれと基本的に同じである。太陽光エネルギー変換の観点から、光電気化学の研究において色素増感が報告されたのは、グレッツェル型電池の登場の20年以上前、1968年のことであった⁽³⁾。光電極には酸化亜鉛単結晶が用いられ、電解液にローズベンガルなどの色素を溶解すると、可視光に応答する光電流が観察された。70年代に入って、増感剤となるのは電極表面に化学吸着した色素分子のみであることが見出され、面積の大きい酸化亜鉛焼結体電極に増感色素を吸着し、その後色素を含まない電解液にこれを浸したセルで、単色光照射時のエネルギー変換効率が1.5%にまで向上するなどの改善が図られた⁽⁴⁾。しかしその後は新しい材料や材料の作製手法に関する提案が無く、効率も安定性も低いままであったことから、いつしかその研究は衰退し、80年代後半には関連の論文は全くと言って良いほど見られなくなった。その沈黙を破り、グレッツェルらの論文が登場したことから、にわかには次世代太陽電池の有力候補となったのである。

酸化チタンとRu錯体とヨウ素レドックス電解質を組み合わせるグレッツェル型電池だが、それぞれの材料が新しいわけではないし、ましてや電池の動作原理が変わったわけでもない。最も違うのは、材料は酸化チタンであっても、そのナノ微粒子を用い、これを透明導電ガラスに焼き付けた光電極を用いて、その裏面から光照射する構成としたことである。結晶性の高い材料ほど電極として優れるというそれまでの常識を覆し、ナノ微粒子を用いることで電極の表面積を大幅に拡大したことが、電池としての飛躍的な性能向上をもたらした。

* 岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻 准教授

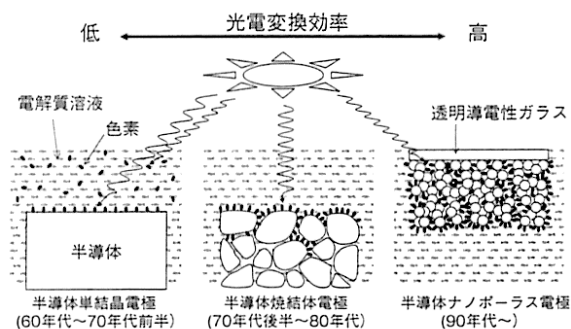


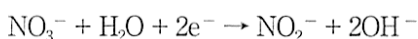
図1 半導体電極作製法の変遷と色素増感光電極特性向上の歴史。光電荷分離機能を有する半導体/色素/電解質溶液界面の3次元的拡大が光電変換効率の大幅な向上をもたらした。

したがって、グレッツェル型に至るまでの電池構成の変遷を模式的に表すと図1のようになる。材料の種類よりは、材料合成のアプローチの相違，それによる電極構造の変化が高効率化の鍵であった。ところがグレッツェル型の登場以降の研究開発では、材料合成の手法という点でほとんど変化が無くなってしまっている。酸化チタンではなく、酸化亜鉛や酸化スズなどの材料を見直す研究は盛んであったが、ナノ微粒子を焼結するという手段には変化が無い。プラスチック基板の使用を目的として、高温焼結以外の方法によって製膜を試みると、膜の導電性が低くなるため、電池性能の大幅な低下を招いてしまう。ここで再びブレークスルーを起こすには、新しい概念に基づいた材料合成の導入が不可欠であろう。

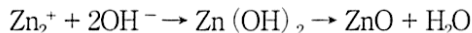
酸化亜鉛/色素ハイブリッド薄膜の電解析出

酸化チタンの高い化学的安定性は、光触媒コーティングへの応用などでは大きなメリットではあるが、プラスチック基板の使用を許容する温和な条件下での製膜においてはこれが仇となってしまふ。高温焼結以外の手段は様々に試みられてきたものの、微粒子同士の連結，いわゆるネッキングが不完全な電極では電池性能の向上には限度がある。これに対して、我々は相対的に化学的反応性の高い酸化亜鉛に注目した。酸化亜鉛はバンドエネルギー順位が酸化チタンとほぼ同じである一方、キャリア移動度ははるかに高く、電極材料としては理想的である。

伊崎ら⁽⁵⁾とリンコットら⁽⁶⁾は、時をほぼ同じくして亜鉛塩の水溶液からの電気化学析出によって高結晶性の酸化亜鉛薄膜を得る手法を見出した。硝酸イオンや溶存酸素を電気化学的に還元すると、電極近傍で水酸化物イオンが生成する。



$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
これが亜鉛イオンと反応し、自発的に脱水することで酸化亜鉛が形成される。



結晶成長によって膜が成長する，いわゆる atom by atom 機構で反応が進行するため，例えば基板に格子ミスフィットの小さい GaN 単結晶を用いるとヘテロエピタキシャルに単結晶の酸化亜鉛薄膜が析出する⁽⁷⁾など，極めて質の高い膜を非加熱で得ることが出来る。しかし，結晶性が高いことは，通常その比表面積が小さいことの裏返しで，この膜を色素溶液に浸漬してもほとんど染色されない。

試みに，エオシン Y などの水溶性色素を電析浴にあらかじめ添加して電解したところ，色素で濃厚に着色された酸化亜鉛と色素のハイブリッド薄膜が得られることが分かった(図2)⁽⁸⁻¹⁰⁾。比較的電荷移動反応が速い酸素還元を用いた系では，反応が拡散限界に近づくため，回転電極を用いて強制的且つ均一な対流制御を施すなどした結果，高速に再現性良く均一な薄膜を得られるようになった。70℃以下の低温で製膜可能であり，強酸や強塩基などの試薬も用いないことから，ITO 膜付 PET フィルムの様なソフトな電極材料も問題なく使用できる。

得られた酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド薄膜を pH10.5 程度の希 KOH 水溶液に浸漬すると，酸化亜鉛を溶解することなく，膜中の色素を完全に脱着することが出来る⁽¹¹⁾。この様にして得られた膜の断面を見ると，図2に示したように相互に連結したナノワイヤー状の酸化亜鉛で形成されており，極めて比表面積が大きくなっている。TEM による観察などから，これがナノサイズ結晶の集合体ではなく，膜全体が酸化亜鉛結晶としての規則性を維持しており，いわば単一の結晶粒の内部に三次元的なナノポアが形成されたポーラス構造結晶であることが分か

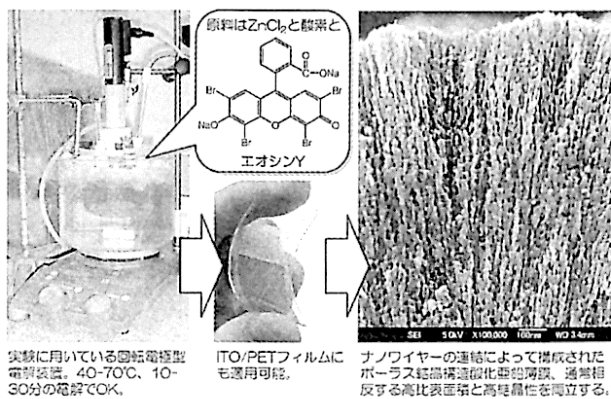


図2 ナノ構造酸化亜鉛/色素ハイブリッドの電気化学析出。

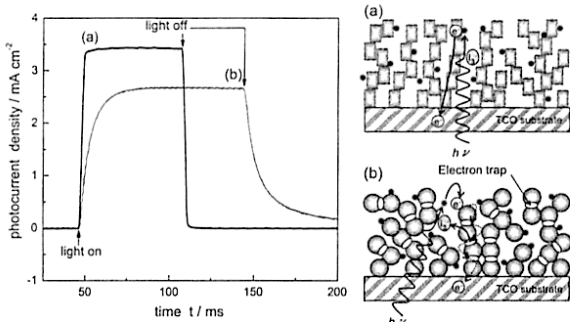


図3 電析法によって作製した酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド薄膜電極(a)と酸化亜鉛ナノ微粒子を焼結してエオシン Y を担持した電極(b)の過渡光電流応答の比較及び電荷輸送のモデル図。

った⁽¹⁰⁾。従来の材料が高比表面積を得るために結晶性が低いナノ微粒子を用いていたのに対し、高結晶性と高比表面積を両立するユニークな材料である。

酸化亜鉛電析膜を用いた太陽電池

電析法によって得られた多孔質酸化亜鉛薄膜は、その高い結晶性ゆえに優れた電極特性を示す。図3には酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド電析膜と、酸化亜鉛微粒子を焼結して作製した多孔質電極にエオシン Y を担持したものに機械式シャッターで制御した白色光をフラッシュした時の光電流過渡応答を比較して示した。微粒子電極では結晶粒界に電子がトラップされ、ゆっくりとしか移動出来ないため、光のオンオフに対する著しい応答遅れを示すのに対して、電析膜では電子輸送の方向に結晶粒界が存在しないため、素早い応答となる。強度変調光電流および光電圧分光法 (IMPS / IMVS) による定量的な評価から、電析膜中の電子拡散時間が圧倒的に速いものに対して、電子寿命の短縮は相対的に少ないため、色素から注入された電子を電流として取り出す効率が高くなることが示された⁽¹²⁾。そのため、例えば増感色素にエオシン Y を用いた場合、色素の吸収極大付近での照射光子数あたりの電流への変換効率 IPCE (外部量子効率に相当する) は 90 % に達し、可視光の利用効率が限られるエオシン Y のような色素であっても、エネルギー変換効率 2.7 % が得られた⁽¹¹⁾。

酸化亜鉛型太陽電池の高効率化には、これに適した増感色素を見出すことが最も重要となる。電極としての性能は優れていても、エオシン Y のような吸収帯の狭い色素では高効率化は望めない。グレッツェル型電池に用いられる Ru 錯体を用いれば良いように思われるが、酸化亜鉛を溶解して多層吸着してしまう性質があり、期待するような効率は得られな

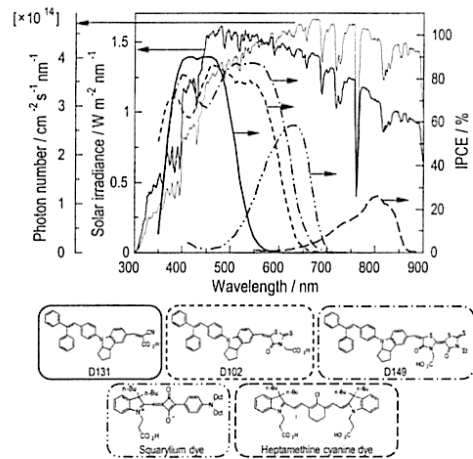


図4 酸化亜鉛電析膜と種々の有機増感色素を組み合わせた太陽電池の光電流作用スペクトルと太陽光スペクトルの比較。

い⁽¹³⁾。様々な色素を検討したところ、三菱製紙が開発したインドリン色素は酸化亜鉛に比較的マッチし、エオシン Y よりも幅広い波長域で高い IPCE を示すことがわかった (図4)。中でも D149 色素は最も高い性能を示し、 11mA cm^{-2} 前後の光電流と 0.7V に迫る電圧により、変換効率 56 % が達成された⁽¹⁴⁾。

図4に示した太陽光スペクトルとアクションスペクトルの比較から明らかな様に、更なる高効率化には近赤外領域の光を有効に利用出来る増感色素の開発が不可欠である。特に光子数分布で示したスペクトルからは、近赤外光が可視光と同等にリッチであることが分かるが、D149 色素ではこれを全く利用出来ていない。スクアリリウム色素⁽¹⁵⁾やヘプタメチンシアニン色素⁽¹⁶⁾は、長波長域で比較的優れた性能を示す色素であり、現段階では光子エネルギーが減少するほど IPCE が低下する傾向ではあるものの、その改良が進められている。単一の色素分子で可視光から近赤外光までをフラットに吸収することは不可能なので、最終的にはこれらの色素を組み合わせることで高性能化を図ることが必要であり、混合して用いても増感機能が低下しないコンビネーションを見出すことも課題となる。

カラフルプラスチック太陽電池の応用

酸化亜鉛電析膜を用いた太陽電池の変換率はグレッツェル型のまだ半分程度であるが、これに適合した増感色素を開発することで、変換効率向上の余地はまだ残されている。高効率化は発電コストの低減に最も効果があるので、それが究極目標ではあるが、実用化には高性能発電装置としての完成を待つ必要は無い。むしろ、周辺材料等も含めた技術



図5 カラープラスチック太陽電池応用製品の例

のレベルアップを加速するには、早期の実用化が望まれる。

軽量で割れにくいプラスチック基板を用いる特色と、カラフルな増感色素を用いる意匠性の高さを活かし、従来の太陽電池では使いにくかった新しい用途に応用することで、色素増感太陽電池を実用化しようという研究開発が進められている(図5)。屋外で20年以上の耐用年数を求められる発電設備としての太陽電池では、世代交代の周期も長くならざるを得ないが、より短い寿命が許容され得る小電力用途で需要を見出せれば、技術革新のスピードアップも期待出来る。エネルギー問題へのソリューションとしての太陽電池開発からは、回り道、あるいは逃げ道のようにも思われるかも知れないが、むしろ特徴をうまく活かした応用によって市場投入を早めるほうが、結局は近道となるであろう。

おわりに

色素増感太陽電池の市場投入は、2008年から本格化すると期待されている。発電効率の観点からは、グレッツェル型の優位はしばらく揺るぎそうにないが、同電池の構成材料や製法に関する特許の問題もあり、我々が提案するような極めて"ニッチ"な技術や応用にも大きな可能性があると思う。太陽電池として低レベルな能力であり続けるならば、価値も低くなるが、ここで述べたとおり、グレッツェル型に追いつき、あるいは凌駕する可能性は十分にある。ならば、技術の完成を急ぐためにも、特色のある技術をその魅力をうまく引き出す応用によって実用化し、育てていく考え方は極めて妥当ではないだろうか。

謝辞

本研究はNEDO太陽光発電システム未来技術研究開発プロジェクトの一環として推進されたもので

あり、関係各位に謝意を表する。

参考文献

- (1) http://www.nedo.go.jp/informations/other/161005_1/161005_1.html
- (2) B. O' Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- (3) H. Gerischer and H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **72**, 437 (1968).
- (4) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Amamiya, *Nature*, **261**, 402 (1976).
- (5) M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439 (1996).
- (6) S. Peulon and D. Lincot, *Adv. Mater.*, **8**, 166 (1996).
- (7) T. Pauporté and D. Lincot, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 24 (1999).
- (8) T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura and H. Minoura, *Adv. Mater.*, **12**, 1214 (2000).
- (9) T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki and H. Minoura, *Electrochemistry*, **70**, 470 (2002).
- (10) T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann and H. Minoura, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C608 (2003).
- (11) T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle and H. Minoura, *Chem. Commun.*, 400 (2004).
- (12) T. Oekermann, T. Yoshida, H. Minoura, K.G.U. Wijayantha, L.M. Peter, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8364 (2004).
- (13) K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist and A. Hagfeldt, *Langmuir*, **16**, 4688 (2000).
- (14) T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura and H. Yanagi, *Adv. Func. Mater.*, in press.
- (15) A. Otsuka, K. Funabiki, N. Sugiyama, T. Yoshida, H. Minoura and M. Matsui, *Chem. Lett.*, 666 (2006).
- (16) M. Matsui, Y. Hashimoto, K. Funabiki, J.-Y. Jin, T. Yoshida and H. Minoura, *Synth. Met.*, **148**, 147 (2005).

筆者紹介

吉田 司 (よしだ つかさ)

生年月日; 1966年(昭和41年)4月
20日

本籍地; 岐阜県

現職; 岐阜大学大学院工学研究
科 環境エネルギーシ
ステム専攻准教授



連絡先; 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1
電話: 058-293-2593 Fax: 058-293-2587
e-mail: yoshida@apchem.gifu-u.ac.jp

専門分野; 電気化学 (機能性薄膜材料の合成と光エ
ネルギー変換)

学歴;

1992-1995 埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課
程 (学術博士)

1990-1992 埼玉大学大学院理工学研究科博士前期課

程 (工学修士)

1986-1990 東京理科大学理学部応用化学科 (理学学
士)

職歴;

2007-現在 岐阜大学大学院工学研究科 環境エネ
ルギーシステム専攻准教授

2005-2007 岐阜大学大学院工学研究科 環境エネ
ルギーシステム専攻助教授

1999-2005 岐阜大学大学院工学研究科 環境エネ
ルギーシステム専攻助手

1995-1999 岐阜大学工学部応用精密化学科助手

2000年 電気化学会進歩賞・佐野賞受賞

2007年 ナノテク大賞2007 (環境・エネルギー部
門) 受賞

趣味; バイクツーリング, 木工