



Tokyo Gakugei University Repository

東京学芸大学リポジトリ

<http://ir.u-gakugei.ac.jp/>

Title	色素増感太陽電池の開放電圧過渡応答に関する検討(fulltext)
Author(s)	藤井,和人
Citation	東京学芸大学紀要. 自然科学系, 72: 111-116
Issue Date	2020-10-30
URL	http://hdl.handle.net/2309/159760
Publisher	東京学芸大学教育実践研究推進本部
Rights	

色素増感太陽電池の開放電圧過渡応答に関する検討

藤 井 和 人*

技術科学分野

(2020年7月7日受理)

FUJII, K.: Study on Circuit Voltage Decay of Dye-Sensitized Solar Cell. Bull. Tokyo Gakugei Univ. Div. Nat. Sci., 72: 111-116. (2020)

ISSN 2434-9380

Abstract

The electron lifetime in the titanium oxide nanoparticles constituting the dye-sensitized solar cell is an index showing the effective utilization of electrons generated by light irradiation. In this report, we introduced formulas that gives the change of open circuit voltage based on the phenomenon with the open circuit voltage decay. They were good agreement with the measured values and, by matching with the measured values, it was found that the constant having a unit of time related to the electron lifetime is about 175 msec at the beginning of the voltage decay and about 380 msec after that.

Keywords: open circuit voltage decay, dye sensitized solar cells, diode

Department of Technology Sciences, Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501, Japan

要旨: 色素増感太陽電池を構成する酸化チタンナノ粒子における電子寿命は、光により発生した電子の有効利用度を示す指標になっている。本報告では、この測定方法として簡便な開放電圧過渡応答による測定について、開放電圧の減少に伴う現象を基に、開放電圧の変化を与える式を導いた。理論値は測定値と良い一致を示し、これにより、電子寿命に関わる時間の単位を持つ定数が電圧減衰の初期には約175 msec、その後は380 msec程度の値を持つことが分かった。

* 東京学芸大学 技術・情報科学講座 技術科学分野 (184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1)

1. はじめに

色素増感太陽電池では陰極を構成する半導体として主に酸化チタンが使われているが、この物質は、陰極作成時の焼結過程の条件により、酸化チタンナノ粒子表面にできる欠陥準位の数などが変化する。欠陥準位は電子をトラップし伝導帯キャリアの減少、すなわち発電効率の低下につながるため、欠陥準位の影響による伝導帯電子の寿命を知ることは、焼結条件を決めるうえで重要である。

この電子寿命の測定法にはOpen Circuit Voltage Decay (OCVD) と呼ばれる開放電圧の過渡応答特性より求める簡便な方法¹⁾とStepped Light-Induced transient Measurements of Photovoltage (SLIM-PV) と呼ばれる照射光をモジュレートして開放電圧変化を測定する方法²⁾がある。いずれの場合も、伝導帯電子の減少による開放電圧変化を考え、(1)式に示す伝導帯電子の減少率より電子寿命 τ を決定している。

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau} \quad (1)$$

電子寿命が定数と成るなら(1)式の解は指数関数で与えられるが、色素増感太陽電池の場合には電子濃度に依存し、電子濃度の減少と共に電子寿命が増大することが報告されている。このように一般の励起状態からの緩和とは異なる現象について、電解質溶液内で電子移動に寄与しているポリヨウ素イオンの反応を基に考察した報告はあるが^{3, 4)}、測定値との比較検討されたものは管見の限りない。

本報告の目的は、電子寿命を求めるうえで最も簡便な方法であるOpen Circuit Voltage Decay (OCVD) による測定結果について、電子の緩和プロセスとして想定できる現象、及び、それに基づいた理論により測定結果を説明できるのかについて検討をすることである。

使用する色素はハイビスカスから超純水により抽出した物を使用する。ハイビスカス色素はアントシアニン系色素のデルフィニジンとシアニジンが糖であるキシロースやガラクトースの配糖体になっており、酸化チタンとの吸着が強く、発電効率は良くないが、発電に伴う劣化が起きにくい色素であるため使用する。

2. 実験方法

2. 1 色素増感太陽電池の作成

測定に使用した色素増感太陽電池には、日本板硝子製のFTOガラス(表面抵抗7 Ω)基板を使用した。導

電性ガラス基板を濃度40mM、70 $^{\circ}$ CのTiCl₄水溶液で40分間処理し、乾燥後、酸化チタンペースト塗布して490 $^{\circ}$ C 20分の焼結を行った。酸化チタンペーストの塗布と焼結を4回行い、60 $^{\circ}$ CのTiCl₄水溶液で40分間処理して、490 $^{\circ}$ C 60分間焼結してTiO₂薄膜を作成した。これを、ハイビスカス色素溶液に48時間浸漬して陰極とした。ハイビスカス色素溶液は乾燥ハイビスカス6gを超純水75mlに入れ加熱し、冷却後にろ過して作成した。この色素溶液を幅1mmのガラスセルに入れて測定した吸光度はFig.1のようであった。可視光の強い波長領域で吸光度が高く、波長524nmでピークとなっていることが分かった。

陽極は、ソラロニクス社のPtペーストを使用して、490 $^{\circ}$ C 30分間のバークにより作成した。

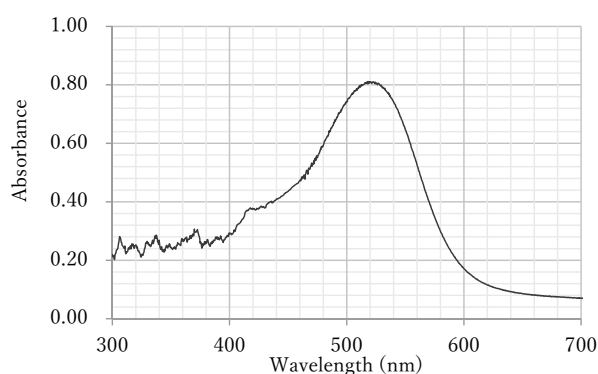


Fig.1 ハイビスカス水溶液の吸光度

ピークが一つであることから主な励起準位は1つと考えられる。524 nmでピークとなっているので励起に必要なエネルギーは2.37eVとなる。

電解質溶液はアセトニトリルを溶媒とし、ヨウ素、ヨウ化カリウム、ブチルピリジン、メチルエチルイミダゾリウムイオダイドを各々0.03 M、0.7 M、0.02 M、0.2 Mとして作成した。

太陽電池は陽極と陰極の間に60 μ mのスペーサーを挟んで接着したものを使用した。

2. 2 測定方法

メタルハライドランプを光源として、作成した色素増感太陽電池を光の照射パワーが約100mW/cm²となる位置に、約25 $^{\circ}$ Cになるように温調されたステージを使って固定し、測定を行った。測定はNF回路ブロックのデジタルマルチメーターDM2561Aを使い16.7msecの間隔で開放電圧をサンプリングして行った。光を遮断した時点を原点としてグラフにした。

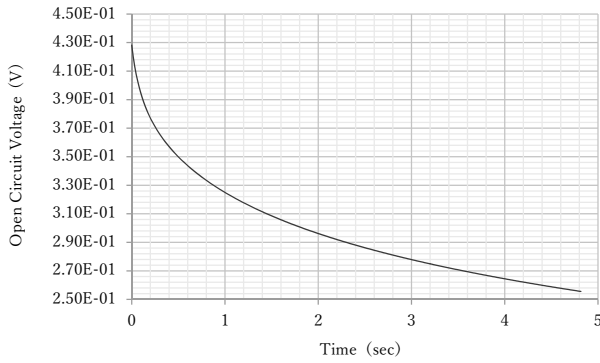


Fig.2 開放電圧過渡特性 (OCVD)

メタルハライドランプを光源として、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光を照射後、遮断した時点と原点とした。

3. 測定結果と考察

典型的なOCVDの測定結果をFig.2に示す。また、測定結果の差分を取ってサンプリング時間で割った値の逆数をグラフにすると、Fig.3のようになる。

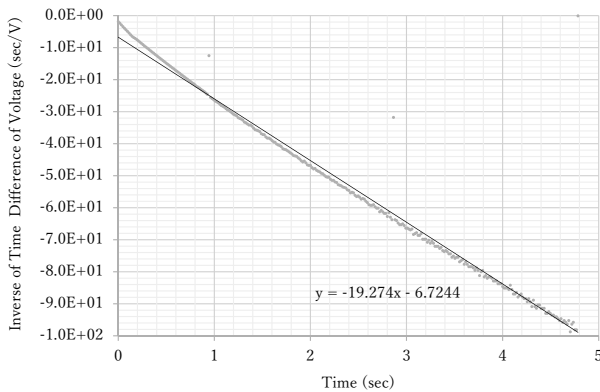


Fig.3 OCDVの差分の逆数のグラフ

測定値を基に時間の差分を取り、その逆数をプロットしたもの。ほぼ直線の関係となる。

これより開放電圧の時間差分の逆数は、ほぼ一次関数的であることがわかる。図中の実線は一次関数で近似したものである。光を遮断してから0.5秒までの間は、近似値とのずれが大きいことがわかる。これ等より明らかにわかることは、OCVD曲線を指数関数で近似することはできないということであり、Fig.3より、電圧の時間微分は、ほぼ

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{-1}{\alpha t + \beta} \quad (2)$$

の形をしているということである。ここで、 α 、 β を正の定数とした。Fig.3では $\alpha=19.274 [V^{-1}]$ 、 $\beta=6.724 [SV^{-1}]$

であった。一方、開放電圧と伝導帯の光を遮断し t 秒後の電子数密度の関係⁵⁾は

$$n(t) = n_0 \exp\left(\frac{eV_{OC}(t)}{n_i k_B T}\right) \quad (3)$$

より、

$$V_{OC}(t) = \frac{n_i k_B T}{e} \ln \frac{n(t)}{n_0} \quad (4)$$

となる。ここで、 n_0 は光照射前の伝導帯の電子数密度、 n_i は理想定数、 $V_{OC}(t)$ は開放電圧であり、光照射前後の酸化チタンのフェルミレベルの差になる。(1)式を t に関して積分すると (4) 式は

$$\begin{aligned} V_{OC}(t) &= \frac{n_i k_B T}{e} \ln \left(\frac{n(t)}{n_0} \right) \\ &= \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{D}{(\alpha t + \beta)} \right) \quad (5) \end{aligned}$$

となる。ここで D は定数。 $k_B T/e$ は室温で $2.584 \times 10^{-2} [V]$ である。 $\alpha=19.274 [V^{-1}]$ であったことから、 $n(t)$ は、

$$\begin{aligned} n(t) &= n_0 \left(\frac{D}{\left(\frac{e}{2k_B T} t + \beta \right)} \right)^{\frac{2}{n_i}}, n(0) \\ &= n_0 \left(\frac{D}{\beta} \right)^{\frac{2}{n_i}} \quad (6) \end{aligned}$$

となる関数により与えられることが測定により得られる。

他方、このような変化をもたらす現象について考えると、酸化チタンの伝導帯より電子が緩和していく過程は

- ① 酸化チタンの価電子帯への直接遷移。
- ② 酸化チタンナノ粒子中の表面単位にトラップされポリヨウ素イオンの準位への間接遷移。
- ③ 伝導帯より色素の準位を介してポリヨウ素イオンの準位への緩和。
- ④ 空乏層の変化に伴う静電容量の変化の影響

が考えられる。①～③までが、電子が高エネルギー準位から低エネルギー準位へ緩和する過程になる。ここで①は正孔の緩和時間が1 nsec程度と極めて速い過程であることが知られており、導電性ダイナミクスにおける電子の寿命は数 μsec であることが報告されている。⁶⁾ 今回の秒単位と見られる緩和過程とは関係がないことがわかる。③は色素の励起緩和時間数 psec 程度であることから、ポリヨウ素イオンがヨウ素イオン

に成る過程が律速と思われるので、②及び③に共通なポリヨウ素イオンがヨウ素イオンに成る過程について検討する。

ポリヨウ素イオンがヨウ素イオンに成る過程^{3, 4)}だが、



というポリヨウ素イオンが、伝導体でトラップされた電子2個を受け取り3個のヨウ素イオンになる反応が考えられる。これよりこの反応の速度は、TiO₂の伝導体の電子密度をn(t)とすると、

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = -2k[I_3^-]n(t)^2 \quad (8)$$

となる。^{3, 4)}ここで、kは酸化チタンの表面単位にトラップされる確率も含めたもので、電子がモル濃度ではなく密度としたことによる調整も加味した反応速度定数、[I₃⁻]は酸化チタン近傍のポリヨウ素イオンとする。以上より、[I₃⁻]の変化が大きくないと仮定すると、τを定数として

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau}n(t)^2 \quad (9)$$

となる。(9)式に(6)式を代入すると、

$$\begin{aligned} n(0) \frac{-\frac{2}{n_i} \times \frac{e}{2k_B T} \times \beta^{n_i}}{\left(\frac{e}{2k_B T} t + \beta\right)^{\frac{2}{n_i} + 1}} \\ = -\frac{1}{\tau} n(0)^2 \frac{\beta^{\frac{4}{n_i}}}{\left(\frac{e}{2k_B T} t + \beta\right)^{\frac{4}{n_i}}} \end{aligned} \quad (10)$$

となり、

$$n_i = 2, \quad \tau = \frac{2k_B T}{e} n(0) \beta = \frac{1}{2k[I_3^-]}$$

という関係が成立する。従って、(1), (8)式を使うと、

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{e}{4k_B T k [I_3^-] n(0)} = \frac{e}{2k_B T \left(-\frac{1}{n(0)} \left(\frac{dn(t)}{dt}\right)_{t=0}\right)} \\ &= \frac{e}{2k_B T} (\tau)_{t=0} \end{aligned} \quad (11)$$

であることがわかる。ここで、(τ)_{t=0}はt=0での緩和時間になる。以上より(7)で示される過程で開放電圧変化が起きるとき、電子数密度の時間依存性は

$$n(t) = \frac{n(0)}{\left(\frac{1}{(\tau)_{t=0}} t + 1\right)} \quad (12)$$

となる。これを(4)式に代入すると開放電圧は

$$\begin{aligned} V_{OC}(t) &= \frac{2k_B T}{e} \left\{ \ln \left(\frac{n(0)}{n_0} \right) \right. \\ &\quad \left. - \ln \left(\frac{1}{(\tau)_{t=0}} t + 1 \right) \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

により表される。(13)式の右辺第一項はt=0での開放電圧になるので、

$$V_{OC}(t) = V_{OC}(0) - \frac{2k_B T}{e} \left\{ \ln \left(\frac{1}{(\tau)_{t=0}} t + 1 \right) \right\} \quad (14)$$

によりOCVDの大部分は説明できることになる。この式を使って測定結果に合わせたものをFig.4に示す。

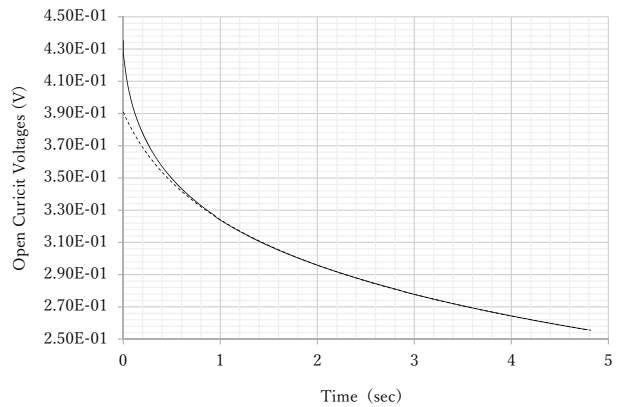


Fig.4 OCVDの理論値と実測値の比較

実測値を実線、理論値を破線で示した。このように、ポリヨウ素との反応を考えたモデルは1秒後以降の領域で良い一致を示した。

実線が測定結果であり、破線が計算結果である。(τ)_{t=0}=0.38 secとしている。このように大変良い一致をしており、OCVDの大部分はポリヨウ素イオンとトラップ電子が反応してヨウ素イオンに成る過程であると考えられる。

一方、光を遮断してから1秒間程度はズレがある。以下④について検討する。PINダイオードでのOCVDには空乏層変化に伴う変位電流の影響⁷⁾を考慮する必要があることが報告されている。色素増感太陽電池の場合も空乏層の影響について考えることとする。

実測値から、(14)に基づく理論値を引くとFig.5のようになる。

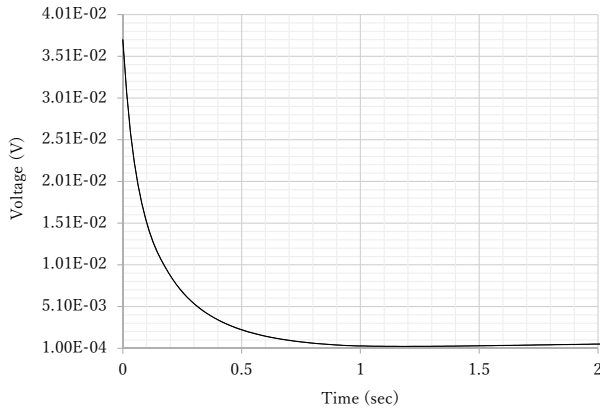


Fig.5 OCVDの実測値と理論値の差

Fig.4の実線と破線の差をグラフにしたもの。光を遮断した初期は、ポリヨウ素との反応を考えたモデルよりも速い減衰が見られる。

この電圧変化が空乏層の変化によると考えると、ポアソンの方程式を解き、空乏層の静電容量と空乏層両端の電位差の関係を求めればよい。ショットキー型でもpn接合型にしてもこの関係は同じで、空乏層両端の電位差を $V_v(t)$ とすると、これは空乏層幅の2乗に比例する。従って、静電容量 $C(t)$ は、

$$C(t) = \frac{A}{\sqrt{V_v(t)}} \quad (15)$$

となる。色素増感太陽電池では導電性ガラス面と酸化チタンとの界面部分での空乏層が考えられる。光照射されていた時点での接合面近傍でのバンド端の歪みと、遮断後のバンド端の差異による開放電圧変化となる。この両端の電荷 $Q(t)$ は、

$$Q(t) = C(t)V_v(t) = A\sqrt{V_v(t)} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dV_v(t)}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{Q(t)}{C(t)} \right) \\ &= V_v(t) \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{C(t)} \right) + \frac{1}{C(t)} \frac{dQ(t)}{dt} \\ &= \frac{1}{2} \frac{dV_v(t)}{dt} - \frac{V_v(t)\sqrt{V_v(t)}}{AR} \end{aligned} \quad (17)$$

ここで、

$$\frac{dQ(t)}{dt} = I(t) = -\frac{V_v(t)}{R} \quad (18)$$

とし、ショットキーダイオードの等価回路⁸⁾に出てくる容量成分と並列に存在する抵抗成分を R とした。以上をまとめると、

$$\frac{\partial V_v(t)}{\partial t} = -\frac{2V_v(t)\sqrt{V_v(t)}}{AR} \quad (19)$$

となり、これを解くと、

$$V_v(t) = \frac{V_v(0)}{\left(\frac{t}{C(0)R} + 1 \right)^2} \quad (20)$$

となる。 $C(0)R$ はショットキー接合面で生じる光遮断直後の時定数になる。これを使って図にしたものがFig.6である。

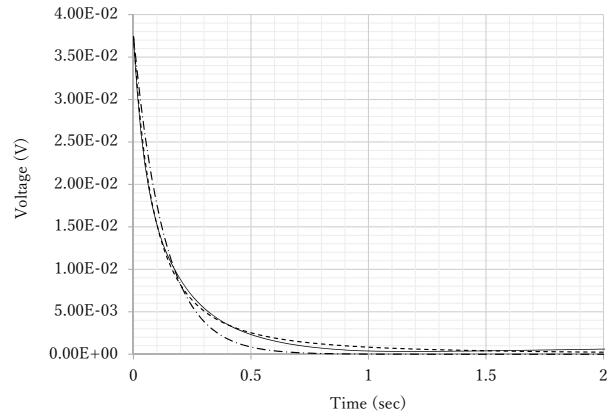


Fig.6 空乏層モデルによる理論値との比較

Fig.5に示した曲線は実線で、空乏層モデルによる曲線は破線で、指数関数による計算値は一点鎖線で示した。各々最小二乗法により誤差が最小になった曲線となっている。

実線が測定値に基づく曲線であり、破線が(20)式により最小二乗法により得られた曲線、一点鎖線が指数関数を用いて最小二乗法により得られた曲線である。(20)式を用いた場合の誤差は指数関数を仮定してフィットさせた場合の誤差の32%程度であった。

この計算によると $C(0)R$ は175 msec程度となる。また、 $V_v(0)$ は 3.74×10^{-2} Vであった。

4. まとめ

色素増感太陽電池の開放電圧過渡特性の説明可能な現象について考察した。その結果、初期の電圧変化は空乏層の変化に伴う電圧変化による理論式と良い一致をし、その後の大部分の変化についてはポリヨウ素イオンがヨウ素イオンに成る過程により説明が可能であるという結果を得ることができた。今回は実験の都合上効率の悪い太陽電池を使用して測定を行ったが、効率の良いN719などの色素を使った色素増感太陽電池では、上記の過程で説明可能なのかについて検討していきたい。

参考文献

- 1) 浦山 礼子ほか, 色素増感太陽電池の電解質溶液の最適化に関する研究, 第22回日本エネルギー学会大会, 4-5-3, 2013. https://doi.org/10.20550/jietaikaiyoushi.22.0_190.
- 2) Long Zhao, Application of stepped light-induced transient measurements of photocurrent and photovoltage in charge-transfer mechanism characterization, *J Chin Chem Soc.*, 65, pp.1281-1285, 2018.
- 3) A. C. Fisher, et. al., Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 104, pp.949-958, 2000.
- 4) S. Y. Huang, et. al., Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp.2576-2582, 1997.
- 5) Juan Bisquert, et. al., Analysis of the Mechanisms of Electron Recombination in Nanoporous TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. Nonequilibrium Steady-State Statistics and Interfacial Electron Transfer via Surface States, *J. Phys. Chem. B*, 106, pp.8774-8782, 2002.
- 6) 山田 泰裕, 酸化チタンナノ構造体の光キャリアダイナミクスの解明による高機能光触媒への展開, 京都技術科学センター平成23年度研究助成成果報告書, pp.52-56, 2011.
- 7) Manabe Wataru, et. al., OCVD法での接合容量の効果: 電流成分を含んだモデル式の構築, 電力技術/電力系統技術/半導体電力変換合同研究会PE-16, PE-16-043, 2016.
- 8) J. Werner, et. al., Interface-State Measurements at Schottky Contacts: A New Admittance Technique, *Phys. Rev. Lett.* Vol.57 pp.1080-1083, 1986.