

# 異なる粒子径を用いたZnOの焼結温度に関する研究

飯田 時由、中野雅都、松浦秀治

大阪電気通信大学大学院 総合電子工学専攻

平成18年電気関係学会関西支部連合大会

2007年11月25日(土)

# 発表の流れ

- 背景
- 目的
- 実験方法
- 実験結果・考察
- 結論

## シリコン系太陽電池

シリコン太陽電池の種類	製造工程	価格	変換効率
単結晶シリコン太陽電池	複雑	高価	16~20%
多結晶シリコン太陽電池	やや複雑	やや高価	13~16%
アモルファス太陽電池	容易	安価	9~13%

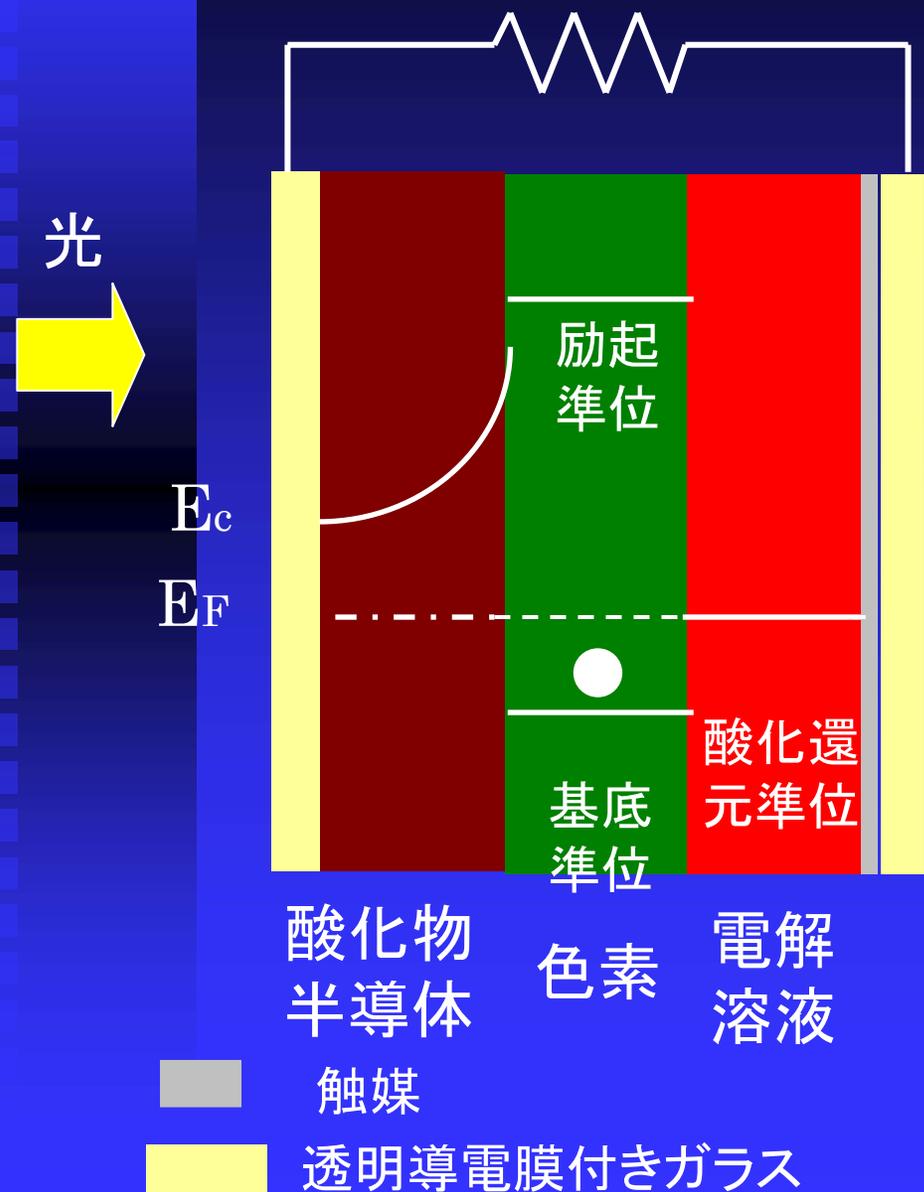
製造工程が容易で高い変換効率の太陽電池が必要

## 色素増感太陽電池



長所	短所
変換効率の理論最大値が単結晶シリコン太陽電池と同等以上 製造工程が容易 用いられる材料が多様	現段階では、光電変換効率は低い 電解溶液が液体の為、長時間の使用に問題

# 色素増感太陽電池の動作原理



1.色素に光が当たると基底状態から励起状態に電子が遷移する

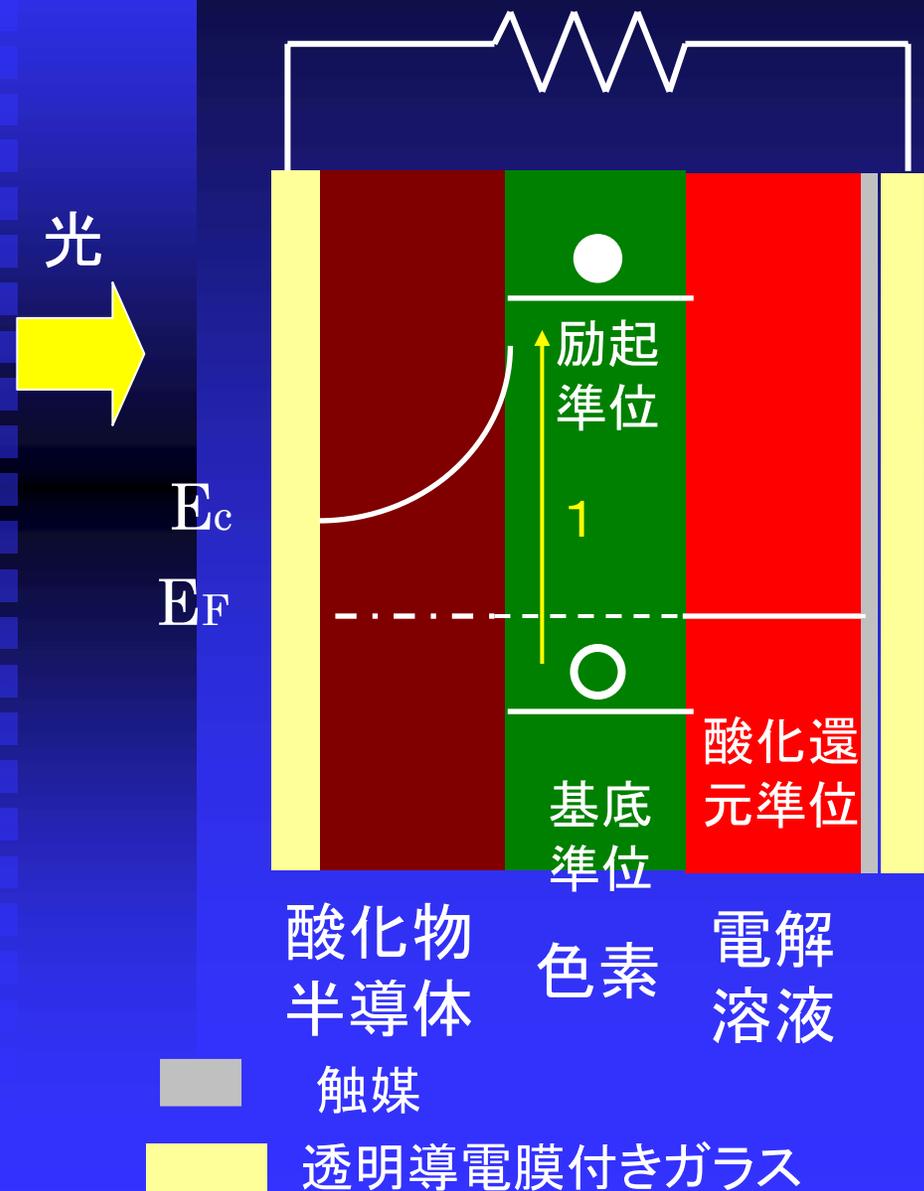
2.励起状態の電子は酸化物半導体の伝導帯に移動し、色素が酸化する

3.伝導帯に移動した電子は外部負荷を  
通って対極に流れ、触媒を介して  
電解溶液に移動する

4.酸化した色素が電解溶液から  
電子を奪い、還元する

● 電子  
○ 酸化状態

# 色素増感太陽電池の動作原理



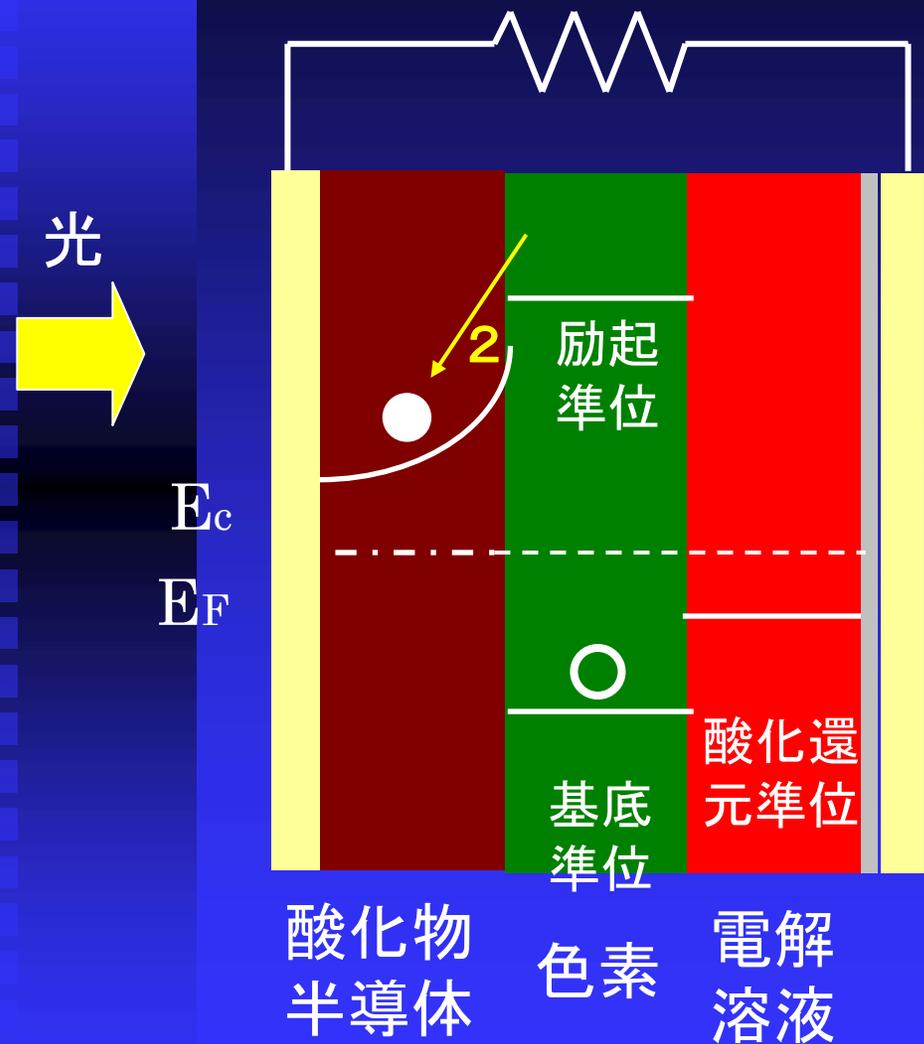
1.色素に光が当たると基底状態から励起状態に電子が遷移する

2.励起状態の電子は酸化物半導体の伝導帯に移動し、色素が酸化する

3.伝導帯に移動した電子は外部負荷を  
通って対極に流れ、触媒を介して  
電解溶液に移動する

4.酸化した色素が電解溶液から  
電子を奪い、還元する

# 色素増感太陽電池の動作原理



1.色素に光が当たると基底状態から励起状態に電子が遷移する

2.励起状態の電子は酸化物半導体の伝導帯に移動し、色素が酸化する

3.伝導帯に移動した電子は外部負荷を  
通って対極に流れ、触媒を介して  
電解溶液に移動する

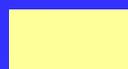
4.酸化した色素が電解溶液から  
電子を奪い、還元する



触媒



電子

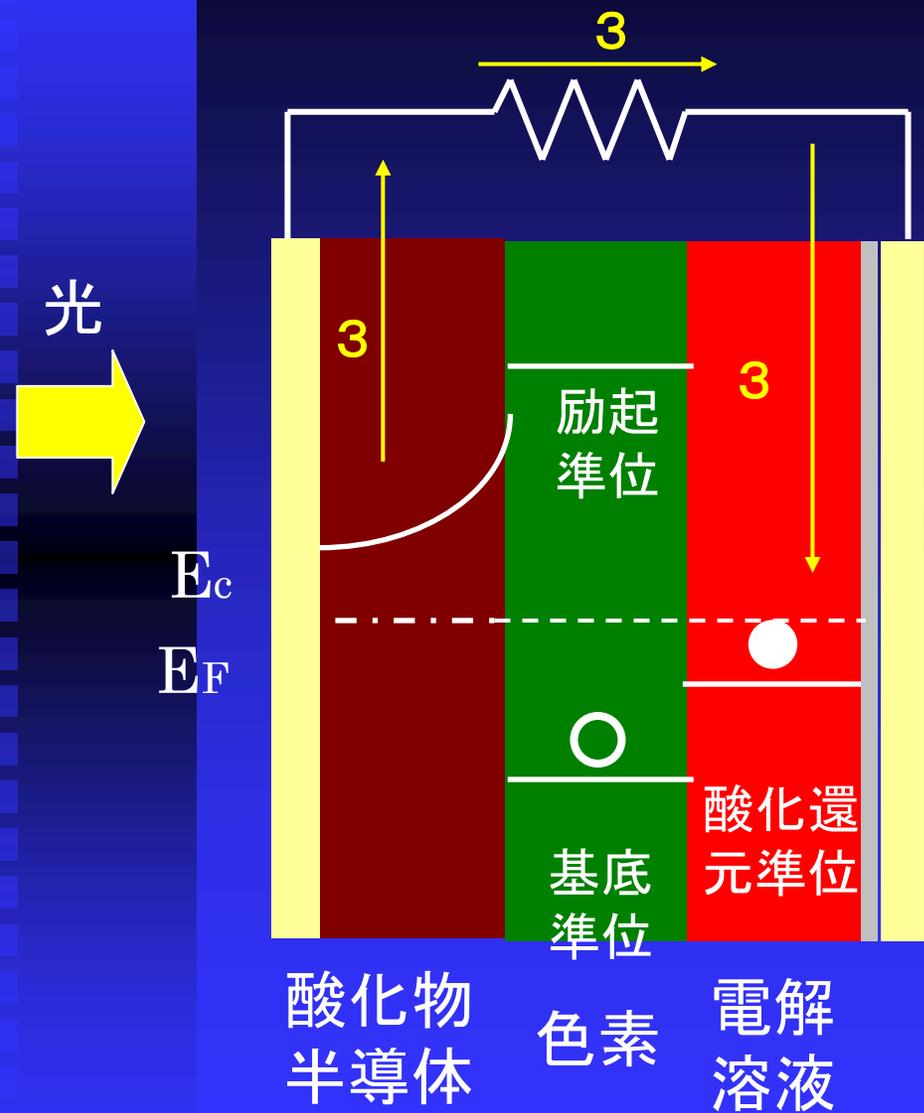


透明導電膜付きガラス



酸化状態

# 色素増感太陽電池の動作原理



1.色素に光が当たると基底状態から励起状態に電子が遷移する

2.励起状態の電子は酸化物半導体の伝導帯に移動し、色素が酸化する

3.伝導帯に移動した電子は外部負荷を  
通って対極に流れ、触媒を介して  
電解溶液に移動する

4.酸化した色素が電解溶液から  
電子を奪い、還元する



触媒



電子

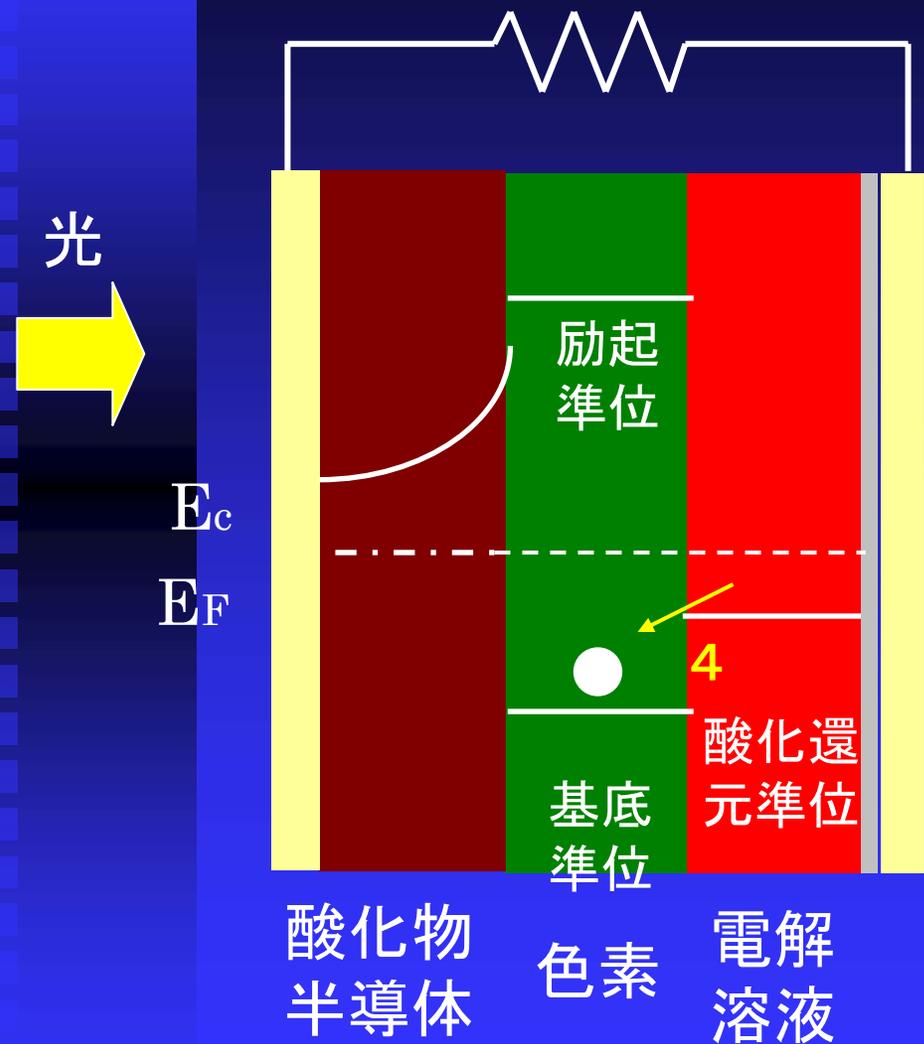


透明導電膜付きガラス



酸化状態

# 色素増感太陽電池の動作原理



1.色素に光が当たると基底状態から励起状態に電子が遷移する

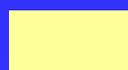
2.励起状態の電子は酸化物半導体の伝導帯に移動し、色素が酸化する

3.伝導帯に移動した電子は外部負荷を  
通って対極に流れ、触媒を介して  
電解溶液に移動する

4.酸化した色素が電解溶液から  
電子を奪い、還元する



触媒



透明導電膜付きガラス

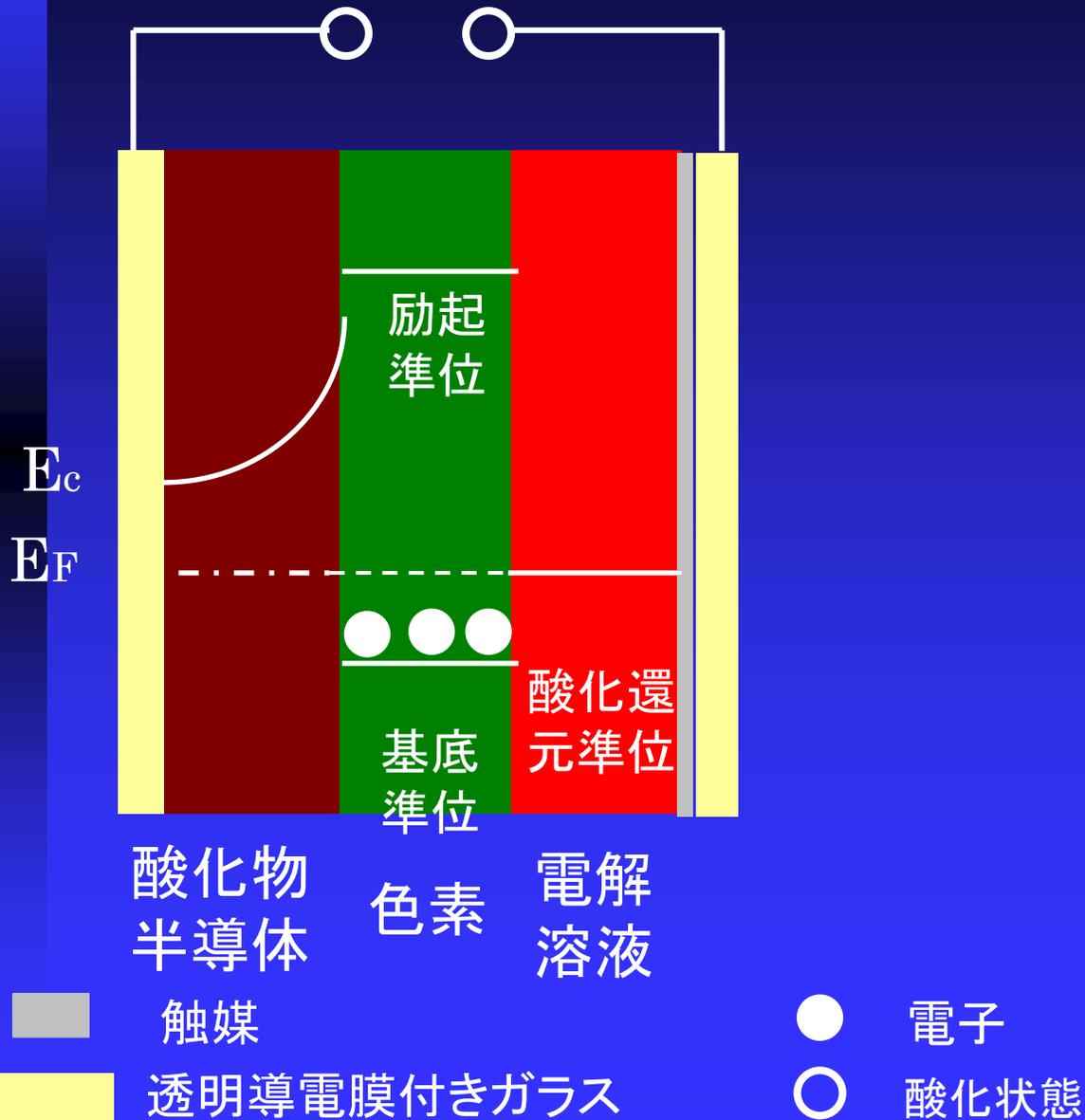


電子

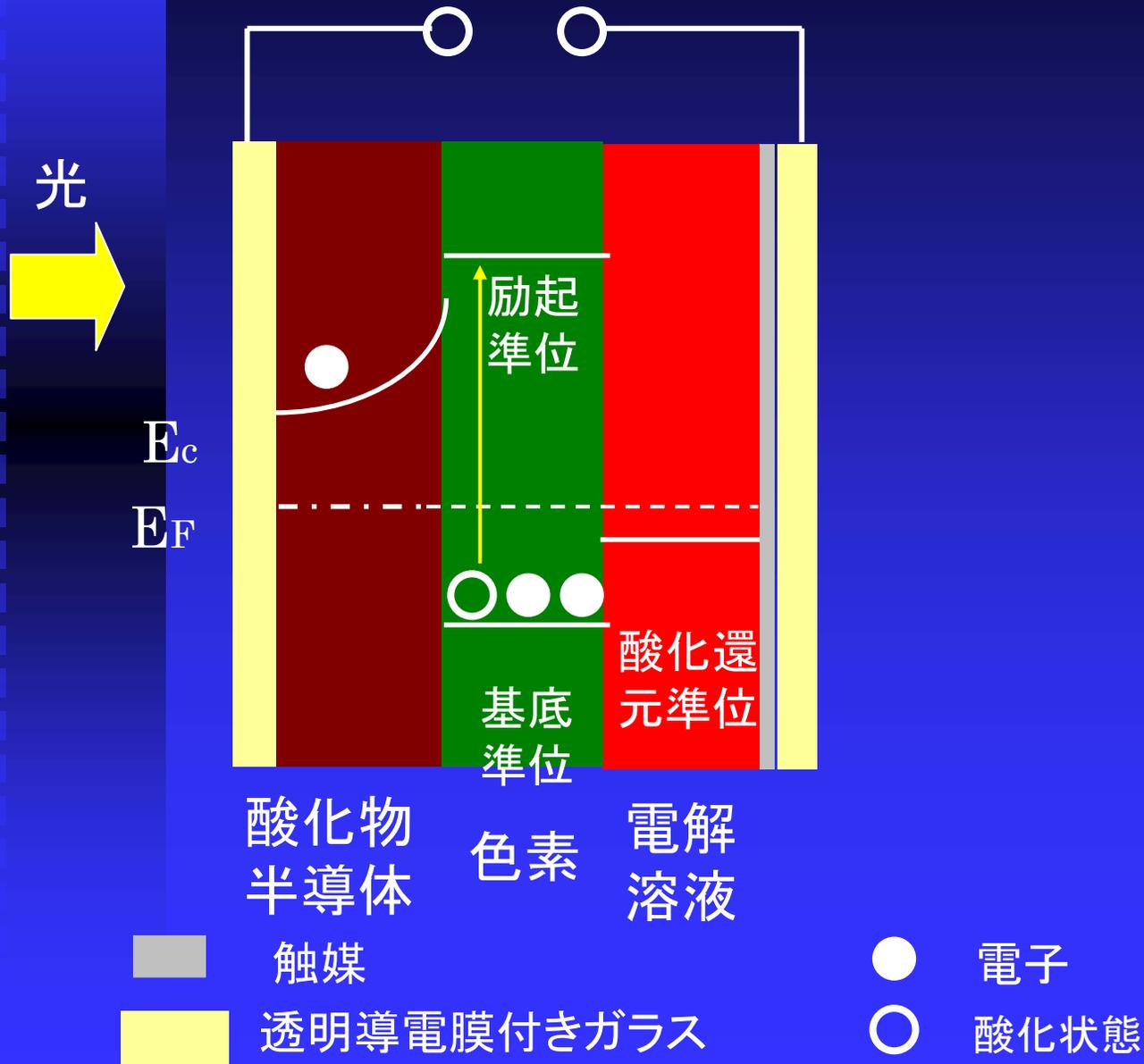


酸化状態

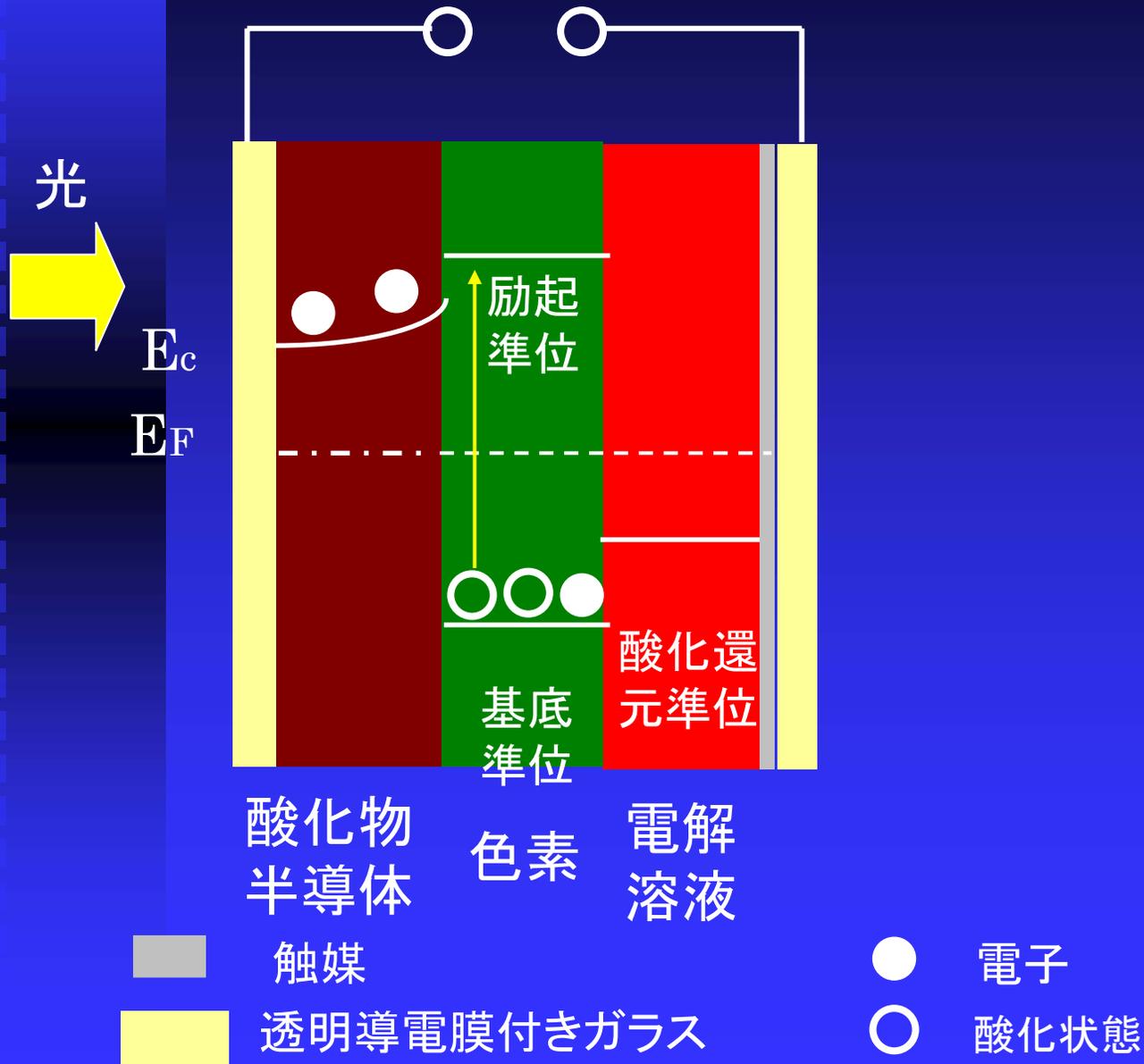
# 開放状態時の色素増感太陽電池の動作原理



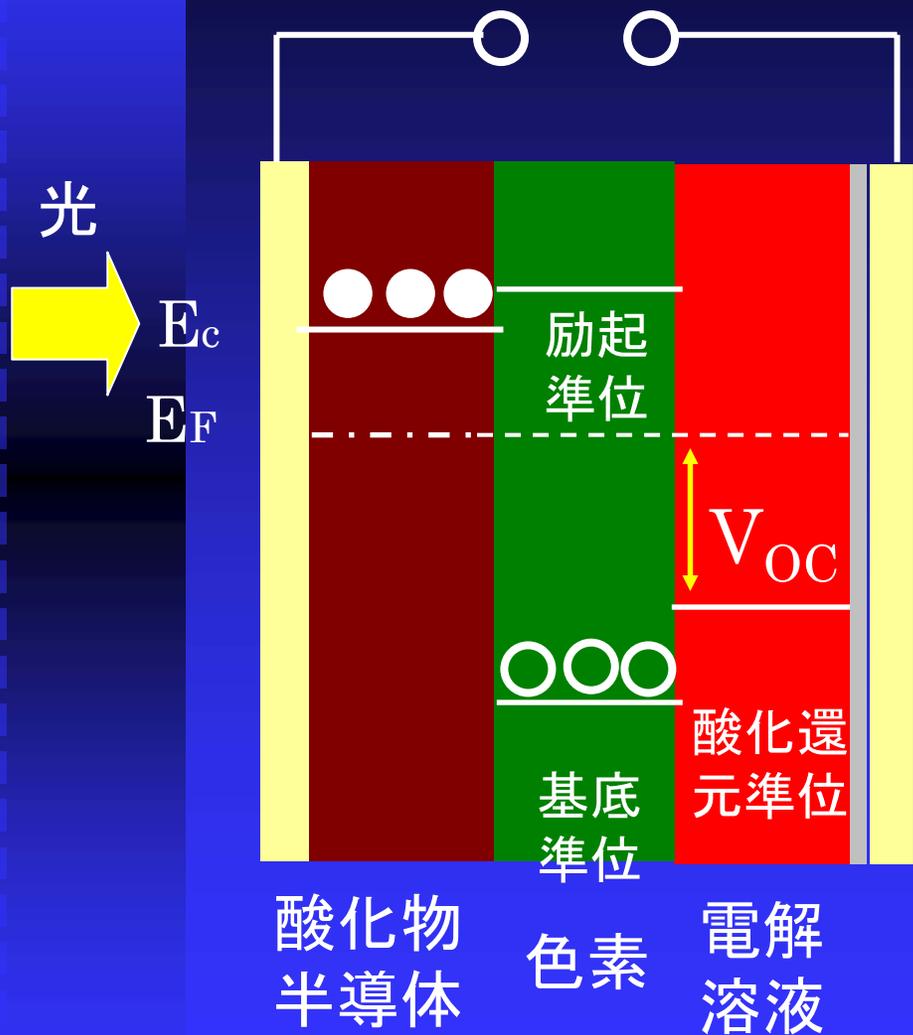
# 開放状態時の色素増感太陽電池の動作原理



# 開放状態時の色素増感太陽電池の動作原理



# 開放状態時の色素増感太陽電池の動作原理



開放電圧  $V_{OC}$

電解溶液の酸化還元準位から  
酸化物半導体のフェルミ準位ま  
でのエネルギー差を開放電圧と  
呼ぶ

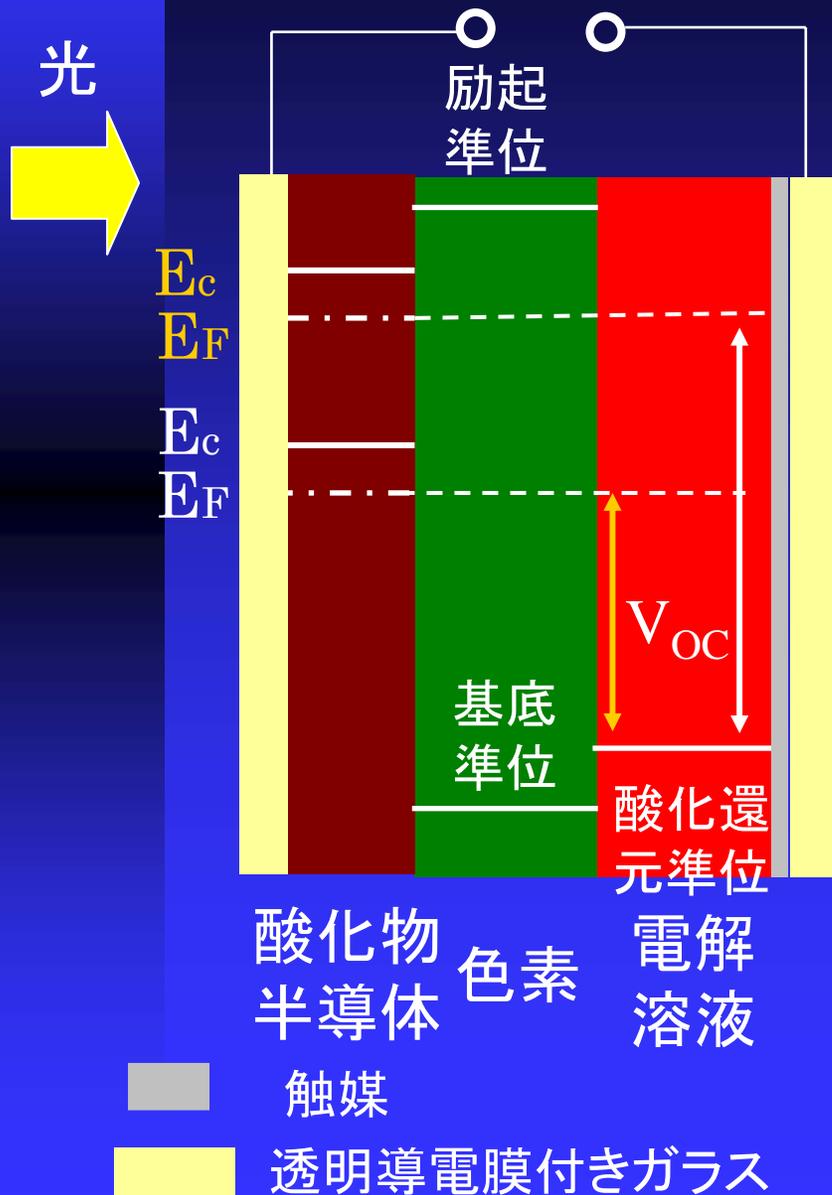
触媒

透明導電膜付きガラス

● 電子

○ 酸化状態

# 色素増感太陽電池の開放電圧



酸化物半導体のフェルミ準位  
と酸化還元準位の差が  
開放電圧( $V_{OC}$ )となる



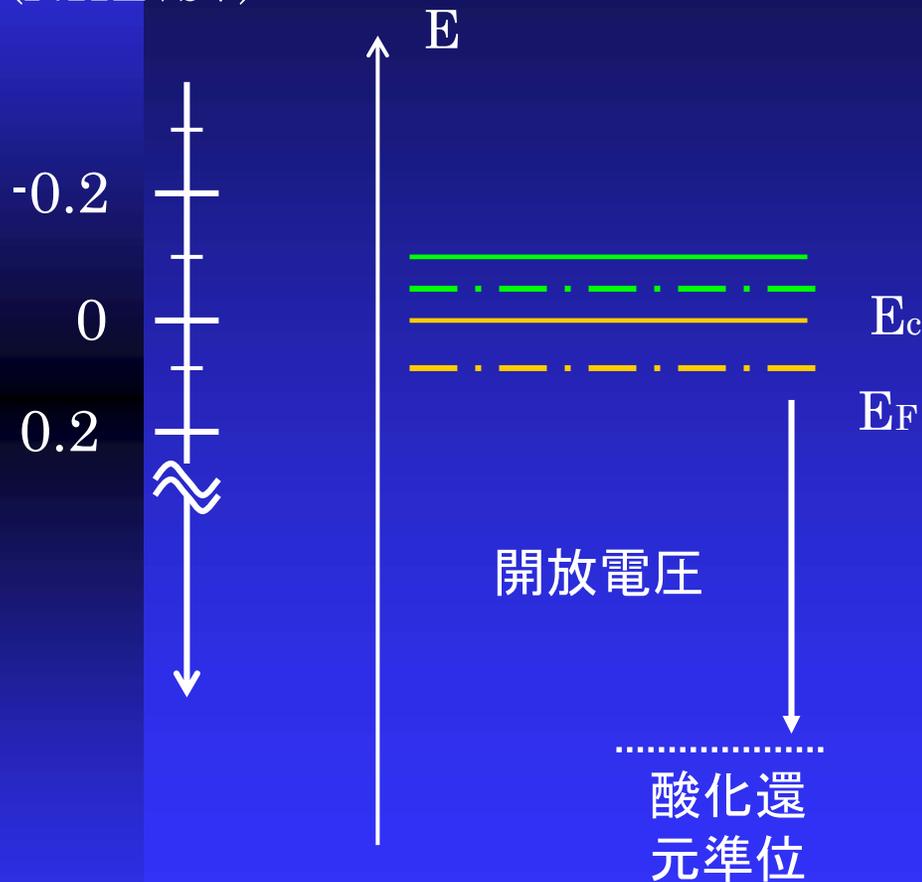
伝導帯準位が高い  
酸化物半導体を用いる



高い開放電圧が期待できる

# 異なる酸化物半導体電極での伝導帯電位

電極電位  
(NHE vs V)



半導体電極	伝導帯電位
TiO <sub>2</sub>	0
ZnO	-0.1

— ZnO

— TiO<sub>2</sub>

# 異なる酸化物半導体電極での開放電圧

半導体電極	開放電圧 [V]
TiO <sub>2</sub>	0.57
ZnO	0.62

電極にZnOを用いることで高い開放電圧が見られた

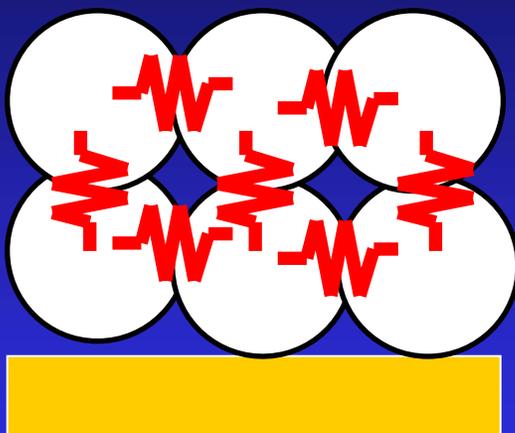
# 目的(その1)

酸化物半導体電極にZnOを最適化することで  
更なる開放電圧の向上を目指す

焼成温度変化による開放電圧の変化

異なる粒子径を用いた場合の内部直列抵抗の変化

# 焼成温度変化による開放電圧の変化



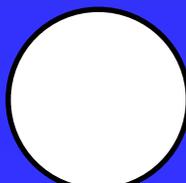
低温焼成時



抵抗



色素

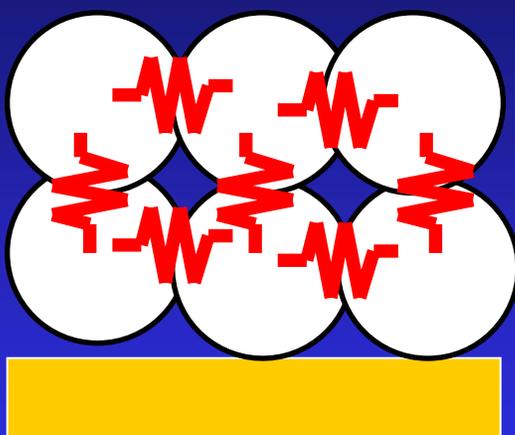


ZnO

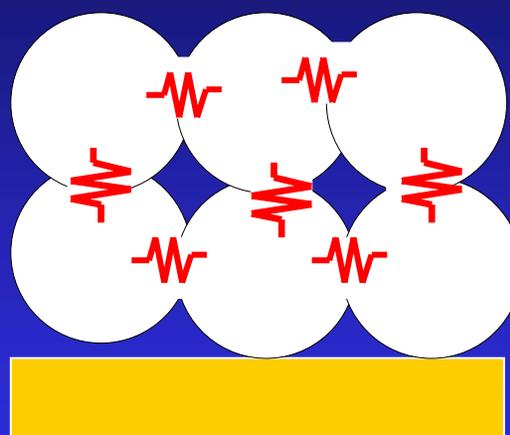


透明導電膜付きガラス

# 焼成温度変化による開放電圧の変化

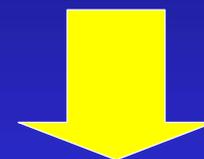


低温焼成時



高温焼成時

高温焼成により  
接触抵抗が低減



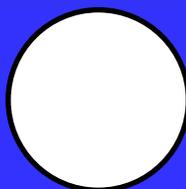
開放電圧の向上



抵抗



色素

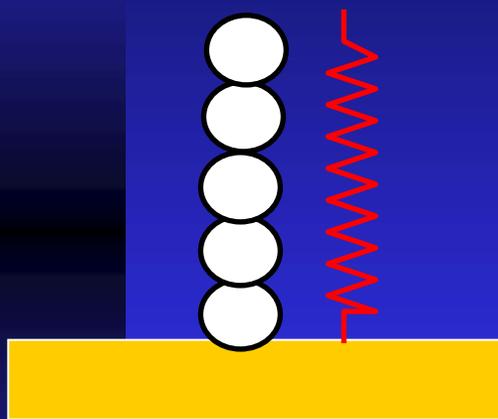


ZnO

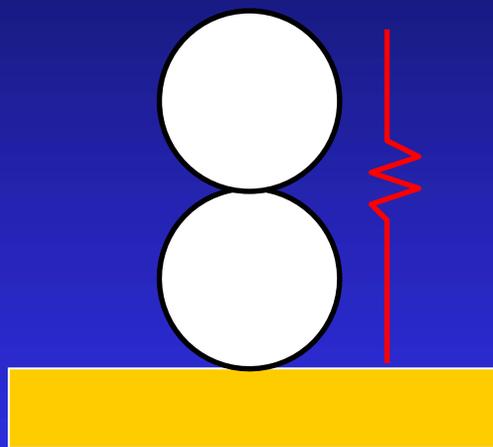


透明導電膜付きガラス

# 異なる粒子径を用いた場合の内部直列抵抗の変化

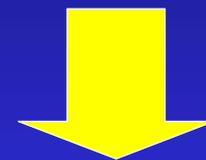


粒子径が小さい電極



粒子径が大きい電極

粒子径が大きい  
粒子を用いる



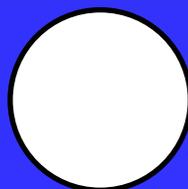
開放電圧の向上



抵抗



色素



ZnO



透明導電膜付きガラス

# ZnOペーストの作製

ジルコニアボール	50 g
ポリエチレングリコール(PEG)20000	0.20 g
純水	8.0 ml
ZnO(粒径5-15 nm、又は15-30 nm)	2.00 g

容器に入れる

コンディショニングミキサー  
1分30秒攪拌(自転800 rpm 公転2000 rpm)  
5分間冷却を合計3回

コンディショニングミキサー  
30分攪拌(自転360 rpm 公転900 rpm)  
5分冷却を合計4回行う

ペースト完成

# ZnO電極の作製

作製したペーストをスキージ法により透明伝導膜付きガラスに塗付し膜を5mm角に削る



各温度(450-700 度)の電気炉にて30 分間焼成

焼成した膜をRu(N3)色素に12時間浸漬

ZnO電極の完成

# ZnO電極の作製

作製したペーストをスキージ法により透明伝導膜付きガラスに塗付し膜を5mm角に削る



各温度(450-700 度)の電気炉にて30 分間焼成

焼成した膜をRu(N3)色素に12時間浸漬

ZnO電極の完成

# ZnO電極の作製

作製したペーストをスキージ法により透明伝導膜付きガラスに塗付し膜を5mm角に削る



各温度(450-700 度)の電気炉にて30 分間焼成

焼成した膜をRu(N3)色素に12時間浸漬

ZnO電極の完成

# ZnO電極の作製

作製したペーストをスキージ法により透明伝導膜付きガラスに塗付し膜を5mm角に削る



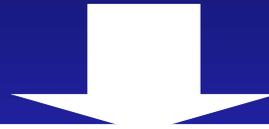
各温度(450-700 度)の電気炉にて30 分間焼成

焼成した膜をRu(N3)色素に12時間浸漬

ZnO電極の完成

# 色素増感太陽電池の作製

作製したZnO電極と白金をスパッタした電極を重ねる



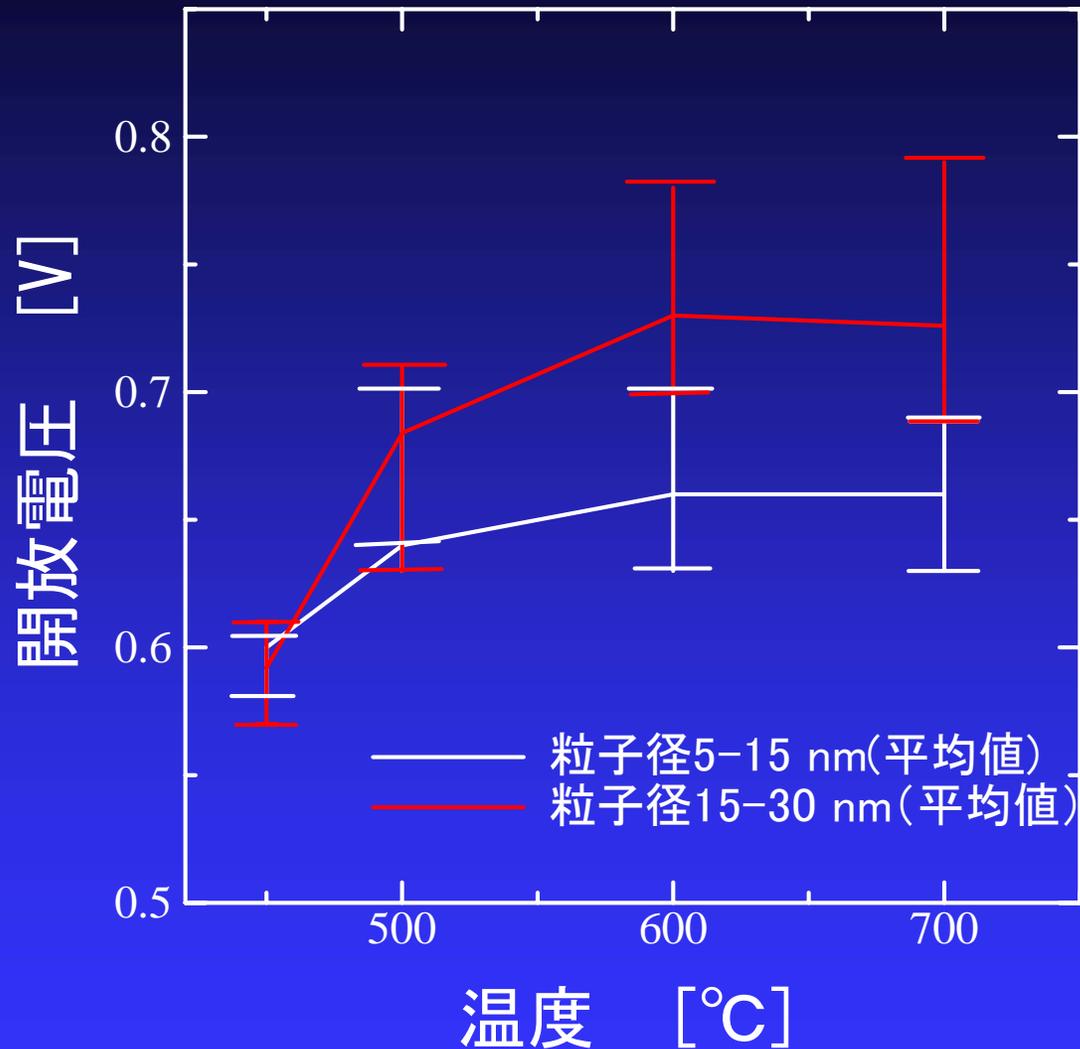
重ねた電極の間に電解溶液を流し込む



色素増感太陽電池の完成

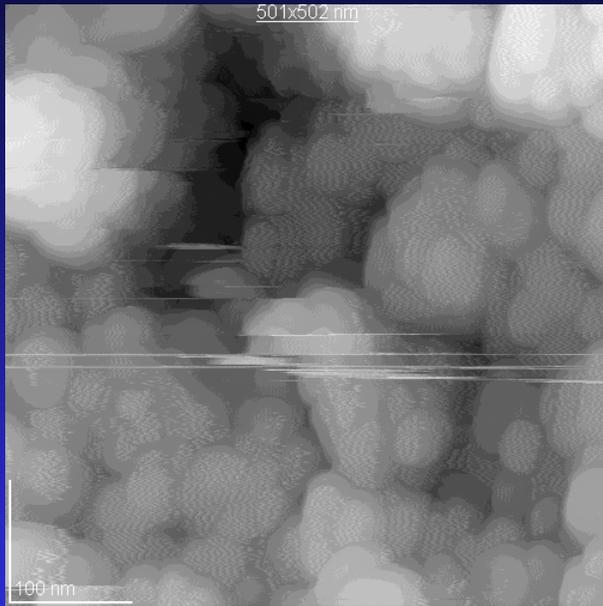
ソーラーシミュレータを用いて $100 \text{ mW/cm}^2$ の擬似太陽光で、作製した色素増感太陽電池に照射しI-V特性の測定を行なう

# 焼成温度変化による開放電圧の影響

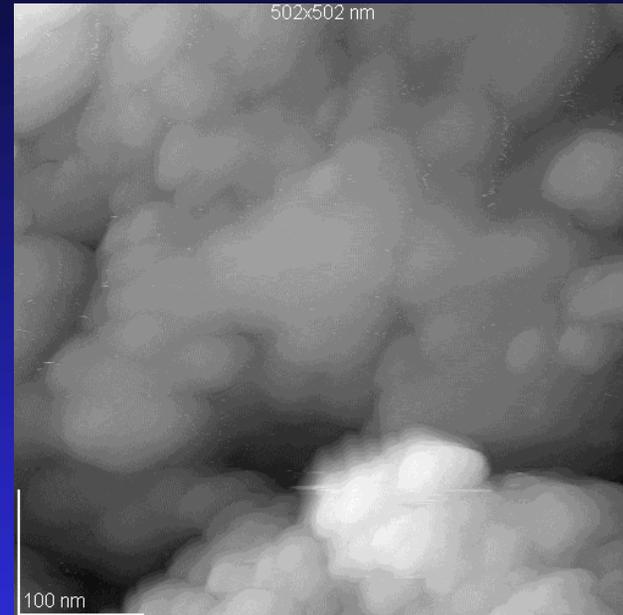


焼成温度を上げることにより開放電圧の向上が見られた  
粒子径が大きいものを用いることで開放電圧の向上が見られた

# AFMを用いたZnO電極の観察



1次粒子(5-15 nm)

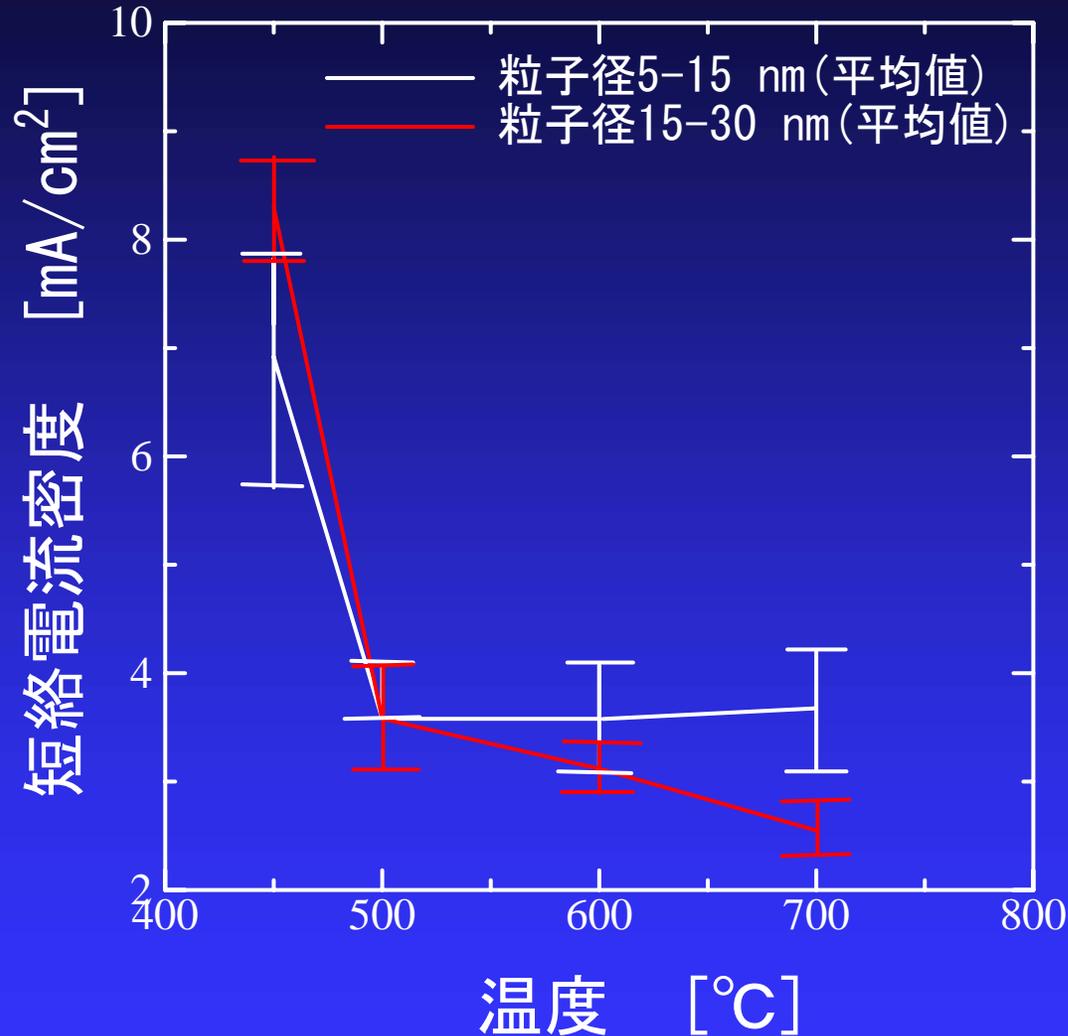


1次粒子(15-30 nm)

1次粒子が5-15 nmの場合、2次粒子の径が10-50 nm

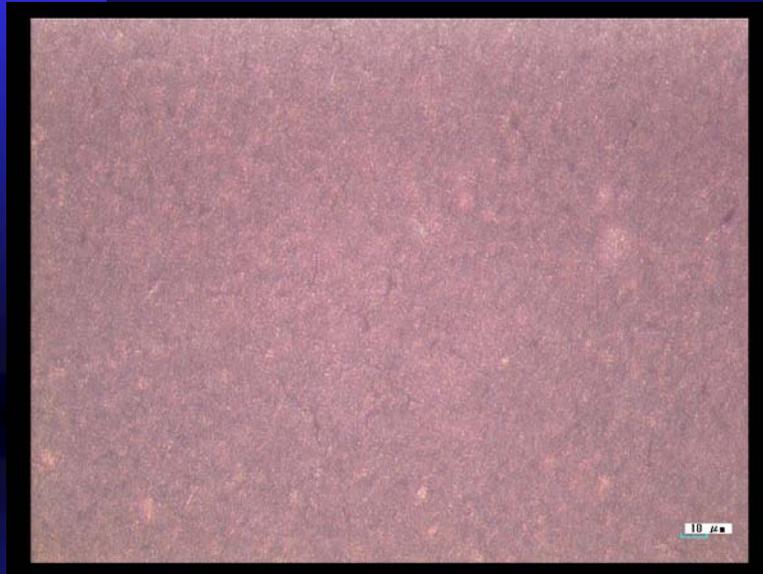
1次粒子が15-30 nmの場合、2次粒子の径が20-80 nm

# 焼成温度変化による短絡電流密度の影響



焼成温度を上げることにより短絡電流密度が減少した

# 焼成温度変化によるZnO電極の観察



450度焼成



700度焼成

700度焼成では多くのクラックの発生が確認された

## 目的(その2)

沸点の高いPEGを用いることで

ZnO粒子の凝集を防ぎ、クラックの抑制を目指す

分子量20000のPEGと分子量500000のPEG  
を用いてペーストを作製する

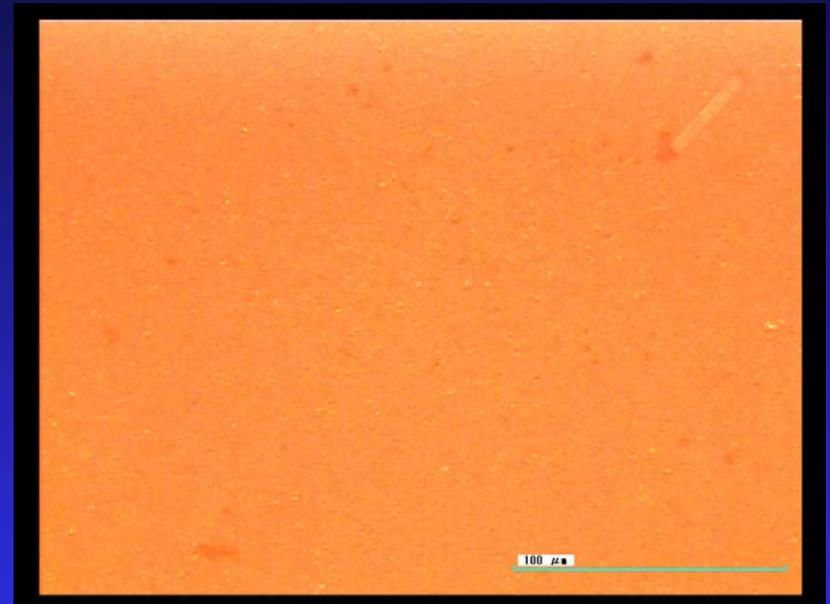


最も開放電圧が向上した700度焼成の  
条件で電極を作製

# 異なるPEG使用時のZnO電極の観察



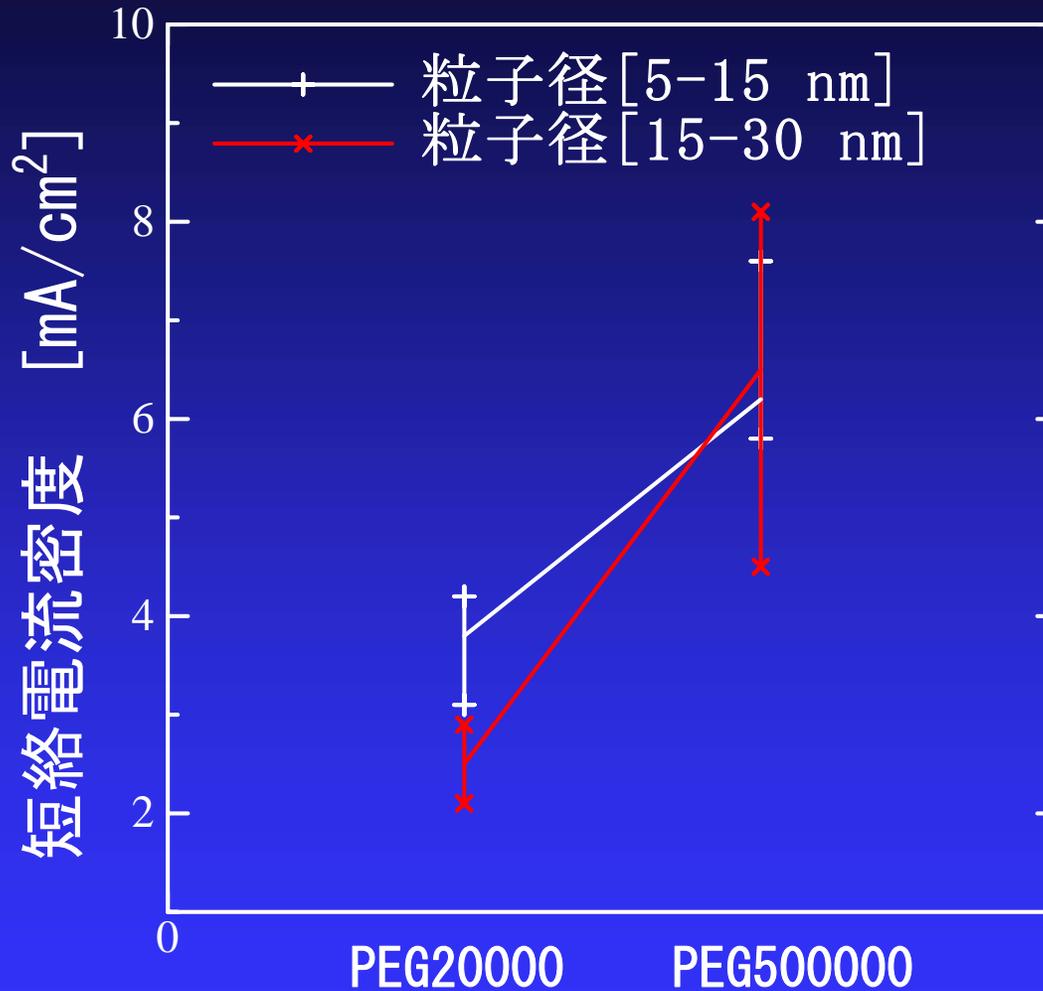
PEG20000使用



PEG500000使用

PEG500000を用いる事でクラックの発生を抑制できた

# 異なるPEG使用時の短絡電流密度の影響



沸点の高いPEG500000を用いる事で短絡電流密度の向上した

# 結論

- 焼成温度を上げる事により高い開放電圧の ZnO 電極を作製することが出来た
- 粒子径を大きくすることで、接触抵抗が低減でき、開放電圧を向上させることが出来たと考えられる
- 沸点の高い PEG を用いる事で減少した短絡電流密度を回復することが出来た