

フレキシブルな色素増感太陽電池に応用する ZnO ナノロッド電極の作成と評価
Synthesis and characterization of ZnO nanorods as electrodes
applying for flexible dye-sensitized solar cells

1245064 森本 雅也 (光・エネルギー研究室)
(指導教員 李 朝陽 教授)

1. 研究背景と目的

色素増感太陽電池は光透過性をもたせることが可能であるため、窓や曲面、衣類に取り付けられ、シリコン型太陽電池にはない応用が可能である。プラスチックやフィルムを基板とした DSSC の変換効率は、8%が世界最高水準と言われている。[1]シリコン太陽電池の26%と比較すれば、低い値である。[2]。本研究では、ZnO ナノロッドのシード層を作るため、PEN 基板上に導電膜の成膜を行った。その後、CBD (化学浴析出) 法により ZnO ナノロッドを合成した。ZnO ナノロッド電極は、ナノ構造を形成するため、高い配向性を持ち、長く表面積の大きい電極が作成出来る。また、CBD 法は低温で電極を合成出来るため、フレキシブル化に適した合成方法と言える。

本研究では DSSC のフレキシブル化のため、PEN 基板上に高い配向性、高い結晶性を持つ ZnO ナノロッドの合成を目指す。また、色素吸着面積の増加のため、表面積が大きく長い ZnO ナノロッドを成長させ、DSSC を試作し変換効率の向上を目指す。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタリング法により、PEN 基板上に ZnO に Ga をドーピングした GZO ($\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3(\text{Ga:5at\%})$)を室温で 500nm 成膜した。

表 1 に CBD 法の条件を示す。GZO/PEN 基板を $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMTA) をモル比 2:1 で混合した水溶液中に浸す。その後、95℃に温めて反応させ、基板表面に ZnO ナノロッドを成長させた。表 1 の条件で 5、15、25 時間 ZnO ナノロッドを成長させ、CBD 成長時間による依存性を評価した。

表 1. ZnO ナノロッド合成の条件

条件 基板	時間 (h)	温度 (℃)	溶液濃度 (%)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	HMTA (mol/L)	mol比	超純水 (ml)
GZO/Glass	5	95	60	0.015	0.0075	2:1	200
	15						
GZO/PEN	25						

ZnO ナノロッド電極を用いて、DSSC の試作及び I-V 測定を行った。対極には Au をコーティングした ITO 基板を用いた。また、擬似太陽光の有効照射面積は $1 \times 1 [\text{cm}^2]$ 、基準太陽光 AM1.5G、温度 25℃、放射照度 $100 [\text{mW}/\text{cm}^2]$ で測定した。

3. 実験結果

図 1 に GZO 薄膜の XRD の 2θ パターンと SEM 像を示す。GZO 薄膜にみられる 34.42° に近い値の強い回折ピークは、ZnO の格子面(002)によるものと確認できた。また、GZO の均一な成膜を確認した。透過率は 75%、抵抗率は $8.288 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ と高透過率、低抵抗率を実現できた。

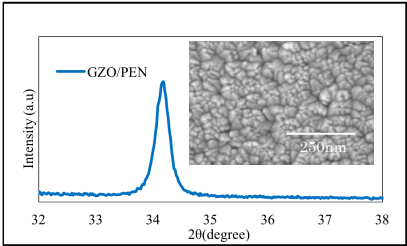


図 1. GZO 薄膜の XRD の 2θ パターンと SEM 像 (表面図)

図 2 に GZO/PEN 基板上の ZnO ナノロッドの SEM 像を示す。表 2 にそのパラメータを示す。(※長さは GZO/Glass 基板の値) 酸化亜鉛の六方晶ウルツ型構造を確認することが出来た。CBD 成長時間の増加により、ZnO ナノロッドの直径は

増加し、長く成長した。GZO/Glass 基板上では、ZnO ナノロッドが 25 時間で 5000nm 成長していることを確認した。

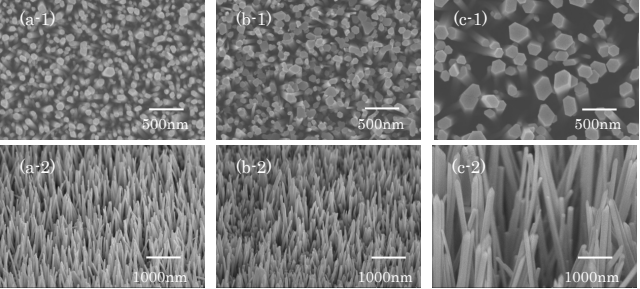


図 2. GZO/PEN 基板上の ZnO ナノロッドの SEM 像 ((1)表面図、(2)45° から観察した図、(a) S1-5h、(b) S2-15h、(c) S3-25h)

表 2. ZnO ナノロッドのパラメータ

結果 サンプル	直径 (nm)	密度 (本/ $1 \mu\text{m}^2$)	長さ※ (nm)
S1-5h	65	141	1610
S2-15h	77	101	2300
S3-25h	163	27	5000

図 3 に ZnO ナノロッドの 2θ パターンを示す。3 つの ZnO ナノロッドにみられる 34.42° に近い値の強い回折ピークは、ZnO の格子面(002)によるものと確認できた。FWHM は S1-5h~S3-25h まで、 0.146° 、 0.169° 、 0.154° となった。CBD 成長時間の増加により、ピーク強度は増加し、S3-25h が最も強くなり、結晶性は向上した。

図 4 に I-V 特性を示す。表 3 にその結果を示す。0V から 0.2V 間で電流密度が急激に減少した。CBD 成長時間の増加による変換効率の上昇傾向がみられ、曲線因子は減少した。変換効率は、PEN-15h の 0.0111% が最も高い値となった。変換効率と曲線因子が低くなったのは、電解液の漏れや基板抵抗による並列抵抗と直列抵抗が影響していると考えられる。

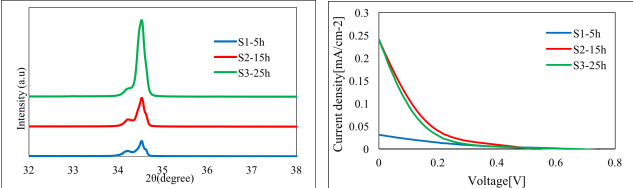


図 3. XRD の 2θ パターン

図 4. I-V 特性

表 3. I-V 測定の結果

結果 サンプル	短絡電流密度 Jsc [mA/cm²]	開放電圧 Voc [V]	曲線因子 FF	変換効率 [%]
S1-5h	0.031	0.637	0.151	0.0029
S2-15h	0.239	0.516	0.089	0.0111
S3-25h	0.242	0.662	0.060	0.0097

4. まとめ

PEN 基板上に高透過率、低抵抗率な GZO 薄膜を成膜できた。また、結晶性の高い ZnO ナノロッドを長く成長出来た。PEN 基板上の ZnO ナノロッド電極を用いて、DSSC を作製できた。最高変換効率は、0.0111% となった。DSSC の並列抵抗や直列抵抗を改善すれば、変換効率向上の可能性は見込める。

5. 参考文献

[1] 室温プロセスによるフィルム型色素増感太陽電池 | 積水化学工業株式会社. https://www.sekisui.co.jp/news/2017/1302064_29186.html
[2] 株式会社カネカ | 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構. https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100635.html