

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) について (9)

渡辺訓行

色素増感太陽電池 (DSSC) に用いられるナノ粒子

TiO₂膜アノードは等価回路的には分布定数回路、あるいは伝送線モデルで表すのが優れている (図1)。上側ラインの r_t は酸化チタン粒子中の電子の移動速度からくる抵抗成分の微分的寄与、下側ラインは溶液側の抵抗だが微分的寄与は小さいとして無視する。上下をつなぐ並列回路はナノ粒子/溶液界面における電子の再結合反応速度に相当する抵抗成分の微分的寄与 r_k と、界面二重層容量およびケミカルキャパシタンス (酸化チタン粒子中に注入された電子密度の変化に対応する) の合わさった容量の微分的寄与 c_m からなる。このモデルのインピーダンスは (1) 式で与えられる。

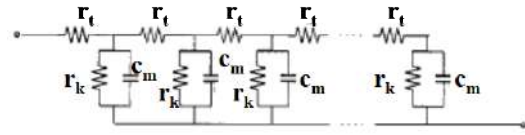


図1. TiO₂アノードの伝送線モデル

$$Z = \left(\frac{R_t R_{ct}}{1 + i\omega/\omega_k} \right)^{1/2} \coth \left[\left(\frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{1/2} \left(1 + i\omega/\omega_k \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

TiO₂薄膜電極の厚さを L とすると R_t=r_tL、R_{ct}=r_k/L、C_m=c_mL、ω_k=1/C_mR_{ct}、ω_d=1/C_mR_t の関係がある。R_t<<R_{ct} のとき、Z=(R_t/3)+[R_{ct}/{1+(iω/ω_k)}] が成り立ち、ナイキストプロットは図2のようになる。一方、R_t>>R_{ct} の場合は Z=[R_tR_{ct}/{1+(iω/ω_k)}]^{1/2} が成り立ち、図3のようになる。DSSC としては R_{ct} がうんと大きな (つまり注入された電子の再結合が少ない) 図2の方が望ましい。

図2は高周波数部を拡大して表したものである。全体を示すと図4になる。特徴は高周波数部における勾配45度の直線とそれに続く中間周波数から低周波数部にかけての一つのアーチである。アーチの頂点周波数

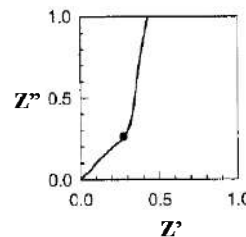


図2. TMLモデル、R_t<<R_{ct}の場合

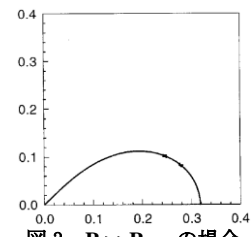


図3. R_t>>R_{ct}の場合

(ω_{rec}/2π)、f=0におけるインピーダンス (直流抵抗値, R_t/3 + R_{ct})、高周波数部の直線とアーチの交点の実軸 (R_t/3) の値から R_{ct}、R_t、C_m の値が求められる。

R_t はメソポーラス酸化チタン電極中の電子移動に関わる抵抗であり、できるだけ小さいことが望ましい。R_{ct} (または R_{rec}) は酸化チタン電極中の電子の再結合反応 (主として電解液中の I₃⁻ の還元) に消費される抵抗で、再結合反応が遅いほど R_{ct} は大

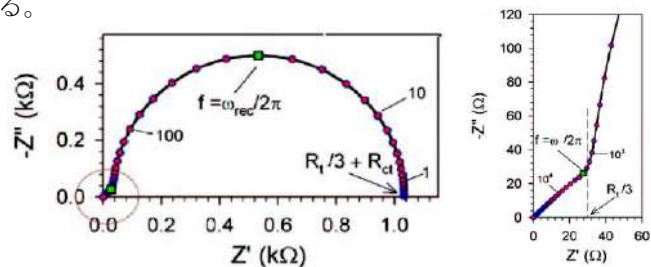


図4. R_{ct}>>R_tの場合の酸化チタンアノードのナイキストプロット

きくなり、DSSCとしては望ましい。C_mはTiO₂に注入される電子量が反映されるので大きいことが望まれる。R_{ct}C_mは低周波域の半円の時定数であり、この値が大きいことは半円ができるだけ低周波数に現れ、かつその半円の径が大きいことである。抵抗値が大きく、半円が大ききほど良いというのは奇異に思われるかもしれないが再結合反応速度が遅いほどロスが少なくDSSCが有効に機能するためである。Bisquertらのグループにより開発、発展された手法であるが¹⁾最近、俄かに注目されているペロブスカイト型SCの解析にもこの手法が適用可能である。

1) 関連文献は沢山あるが一例として J. Bisquert et al., J. Am. Chem. Soc., 130, 11312, (2008)