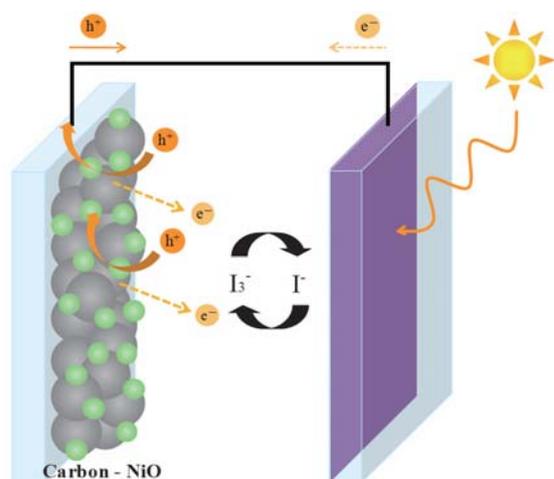


色素増感太陽電池(DSC)用カーボン対極の開発

Study on Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells Using Carbon Materials



奥村 拓郎	Takuro Okumura	①
杉 生 剛	Takeshi Sugiyo	①
井上 鉄也	Tetsuya Inoue	②
池上 和志	Masashi Ikegami	③
宮坂 力	Tsutomu Miyasaka	④

あ ら ま し

DSCの対極材料は高導電性、化学的安定性、電解液中のヨウ素還元触媒能を有するなどの物性が求められている。一般にヨウ素に対し比較的安定でヨウ素イオンの還元触媒能に優れる白金が対極として用いられているが、白金自体が高価なことや蒸着プロセスが必要となることから、コストが高くなるという問題点があるため、白金代替材料の探索が急務である。カーボン材料は、上記の物性を満たすうえ低コストであるため、対極材料への適応が模索されている。

本開発では、カーボン材料にホール輸送材としてp型半導体酸化ニッケルを担持した対極を作製し、従来の白金に近い性能を示すことを確認した。

Abstract

Counter electrodes for DSCs are usually made of platinum, which has high conductivity, stability, and catalytic activity for I_3^- reduction. But platinum is one of the most expensive components of DSCs and requires a vapor deposition process, and thus other materials are being investigated to replace it. Carbon materials, in particular, are expected to prepare low cost counter electrodes for DSCs.

In this study, we used carbon electrodes supported by nickel oxide, which is a p-type semiconductor, to obtain nickel oxide/carbon counter electrodes. We found that DSC performance was nearly as efficient as when using platinum counter electrodes.

1. 緒 言

太陽電池は太陽の光エネルギーを吸収し直接電気エネルギーに変換する素子である。すでに実用化されている結晶系シリコン太陽電池やCIGS太陽電池などは製造工程が複雑で、さらなる大規模普及には低コスト化や原材料の安定供給が求められるため、現在太陽電池メーカー各社で研究開発が盛んに行われている。

そのような状況下で、近年、有機系太陽電池として色素増感太陽電池 (Dye-sensitized solar cell、以下

DSC) が注目されている。DSCは印刷塗布工程によって安価に製造でき、またカラフル化・フレキシブル化、ロール・ツー・ロール生産が可能とされ、実用化へ向けた高効率化や大面積モジュール化などの研究開発が国内外で盛んに行われている。DSCは結晶系シリコン太陽電池やCIGS太陽電池などに比べて低照度での発電が可能である。また、デザイン性に優れているため住宅の壁や、インテリア、ブラインドなどに用いることができ、軽量性を併せ持つので携帯電話やノートパソコンなどの小型電源用途としても用いることが可能である。

DSCの構造を図1に示す。DSCは酸化チタン (TiO_2) などの酸化物半導体と可視光を吸収する色素分子を組み合わせた発電層と、レドックスイオンを含む電解液、対向触媒膜 (対極) に白金電極を用いた電気化学

① Hitachi日立造船(株) 精密機械本部 開発センター 太陽電池グループ

② Hitachi日立造船(株) 事業・製品開発本部 開発プロジェクト部

③ 桐蔭横浜大学大学院工学研究科講師 博士(理学)

④ 桐蔭横浜大学大学院工学研究科教授 博士(工学)

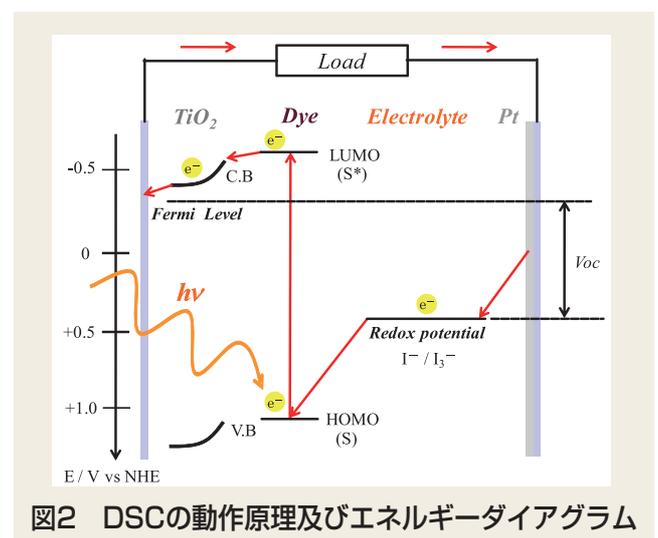
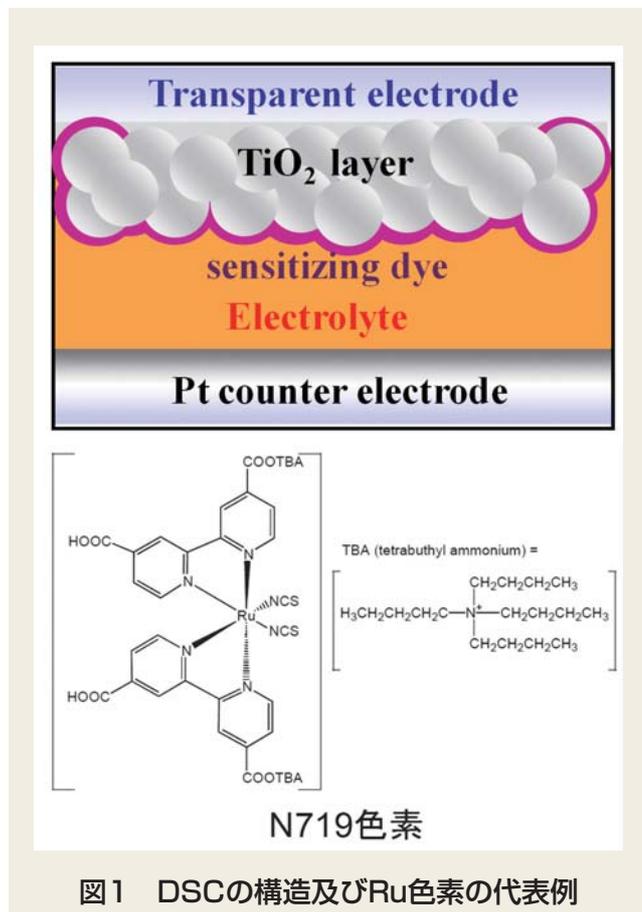
構造を有する湿式系太陽電池である^{1)・2)}。1960年代から1970年代の初期にかけて研究が行われてきたが、当時は実用化にはほど遠かった。その後、1991年スイスローザンヌ工科大学のグレッツェル研究室が光増感剤として用いる新しいルテニウム色素N719を開発し、それにより増感したTiO₂ナノ結晶からなるポーラス薄膜電極とヨウ素レドックスイオンを含む電解液を用いて7%の高いエネルギー変換効率を報告した。DSCの理論変換効率は33%となっており、最近では国内外の活発な研究により、世界最高変換効率13%を超えるものも報告されている。

図2にDSCの動作原理、及びエネルギーダイアグラムを示す。入射した光が色素に当たると色素中の電子が基底状態 (HOMO;S) から励起一重項状態 (LUMO; S*) へ励起し、電子を失った色素はカチオンとなる。励起した電子はTiO₂の伝導帯 (Conduction Band; C.B) に注入され、透明導電膜へ移動し、外部回路を通過して対極側へ移動する。一方、カチオンとなった色素は電解液中のヨウ素から電子 (e⁻) を受け取る。この時電解液中のヨウ素は電子を失った状態となる (酸化反応、3I⁻ → I₃⁻ + 2e⁻)。ヨウ素から受け取った電子によって色素は励起状態から基底状態となり、電子を失い3ヨウ化物イオンとなったヨウ素は対極から電子を得て再びヨウ化物イオンとなる。(還元反応、I₃⁻ + 2e⁻ → 3I⁻)。これを1サイクルとして光電変換が行われる。TiO₂のエネルギーバンドギャップ (伝導帯 (C.B) と価電子帯 (V.B) のエネルギー準位差; 禁制

帯幅) は約3.2eVとされている。DSCの電圧はTiO₂のフェルミ準位 (禁制帯中の電子数密度が全体の約50%になるエネルギー準位) とヨウ素の酸化還元電位 (+0.44eV) のエネルギー差によって決まり、理論電圧 (Voc) は約1.0 Vである。電流は励起電子の数によって決まり、理論変換効率は33%である²⁾。しかしながら実際には、励起一重項よりも低いレベルの励起三重項からの電子注入が起こることや、色素中の励起電子がヨウ素イオンと電荷再結合、あるいはTiO₂へ電荷注入した電子が色素へ逆移動すること (逆電子移動) によるTiO₂のC.Bのポジティブシフト、また、ヨウ素イオンの濃度勾配によって酸化還元電位がネガティブシフトしてしまうなどの様々な要因による電流、電圧減少のために理論変換効率に及ばない性能となっている。

一般にDSCの対極には白金が用いられているが、材料自体が高価であることや、蒸着プロセスを必要とするためDSC全体のコストを上げてしまうという問題点があるため、白金代替材料の探索が求められている^{3)・4)・5)}。

DSCの対極材料には低コストで化学的に安定な材料であることが必要で、この条件を満たす対極材料の開発が大きな課題となっている。現在、白金代替材料の研究が盛んに行われてきており、特に、カーボン材料 (カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、活性炭など) を対極として用いたDSCの報告が多数ある^{6)・7)・8)}。カーボン材料は上記の条件を満たすと考えられているが、FTOガラス、ITOガラス、ITO/PENフィルムなどの導電基板との密着性に乏しいことや電気二重層を形成しやすい性質を持つため、いずれのカーボン材料も高い性能が得られていない。電気二重層とは、荷電粒子が比較的自由に動ける系に電位が与えられたとき、電場にしがたって荷電粒子が移動した結果、界面に正負の荷電粒子が対を形成して層状に並んだものである。カーボン材料は、この性質を活かしてキャパシタや蓄電池などに多く用いられている。DSC



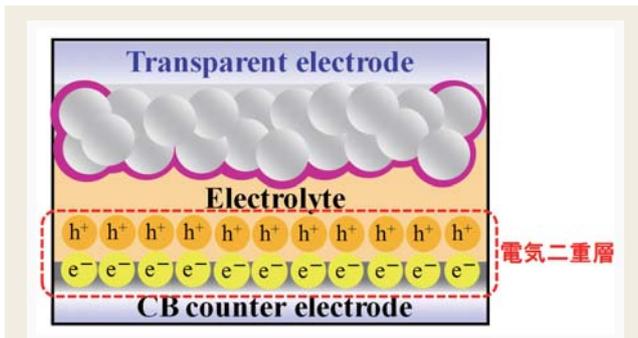


図3 対極/電解液界面で電気二重層を形成するDSC

の対極にカーボン材料を用いた場合、図3のようにカーボン対極とヨウ素電解液の界面に電気二重層が形成すると考えられる。これによって、電子 (e^-) とホール (h^+) の拡散係数が小さくなり、これが抵抗となるために取り出せる電流が減少する。電気二重層を減少させて界面抵抗を小さくする (拡散係数を大きくする) ことで高い性能が得られると考えられる。

そこで、我々はカーボン材料とホール輸送を効果的に行えるp型半導体との複合膜をDSCの対極に用いることができないか検討した。

本開発では、安価で触媒能や導電性に優れているカーボンブラックとp型半導体である酸化ニッケル (以下NiO) を対極触媒材料に使い、対極/電解液の界面抵抗を下げ、従来の白金と同等の性能を示す当社独自の新しいDSCを作り出すことを目的とした。

2. 新規カーボン対極を用いたDSCの動作原理

図4にNiO担持カーボン対極をDSCに用いた時の動作原理を示す。光によって励起した色素中の電子がTiO₂の導伝帯に注入され、外部回路へ通りNiO担持カーボン対極へ流れる。電子 (e^-) はカーボンから直接電解液中のヨウ素と還元作用を起こし、ホール (h^+) は色素のHOMO準位からレドックス準位、NiOの価電子帯 (V.B) を伝って電子と逆方向へ流れる。ヨウ素

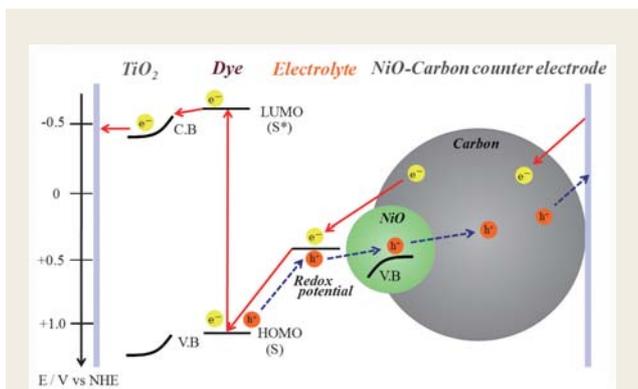


図4 NiO担持カーボン電極をDSCの対極に用いた時の動作原理

レドックス準位 (約0.44eV) はNiOの価電子帯 (V.B; 約0.84eV) より低い位置に存在する。これによりNiO担持カーボン対極/電解液界面で電気二重層が緩和され、ホールは対極基板方向、電子は電解液方向に移動しやすくなると考えられる。

3. 実験方法

3.1 対極作製方法

エタノールにケッチェンブラックとポリビニルピロリドン(PVP)を混合させ、攪拌、超音波処理を行い、カーボン分散液を作製した。この分散液をFTO/glass (10 Ω/□) 基板の上にドクターブレード法により塗布し、150℃で焼成した。その後、PVPを除去するために350℃で焼成を行い、厚み3mm程度のカーボン膜を得た。

一方、エタノールに硝酸ニッケル六水和物 (Ni(NO₃)₂) 10wt%を混合させ攪拌、超音波処理を行い、NiO前駆体溶液を作製した。この前駆体溶液を上記で作製したカーボン膜の上にスピコートにより塗布し、150℃で仮焼成を行った。その後350℃で焼成を行い、NiO担持カーボン対極とした。

3.2 発電層作製方法

アセトン超音波洗浄、UV処理をしたITO/glass (10Ω/□) 基板の上に、ドクターブレード法により低温成膜用TiO₂ペーストを塗布した。その後10分乾燥させ、ホットプレートで150℃ 10分焼成を行った。

TiO₂膜をφ6.0 mmに成形後、0.3 mMのN719色素溶液 (アセトニトリル溶媒) に90分間浸漬させて色素吸着を行い、発電層とした。

3.3 評価方法

焼成温度によるNiOの生成条件はX線回折格子 (XRD)、NiOの担持量増加の確認に蛍光X線 (XRF)、NiO担持カーボン膜の表面観察に電界放出型走査顕微鏡 (FE-SEM) で分析を行った。また、作製したNiO担持カーボン膜がヨウ素に対して還元触媒能をもつかどうかを調べるために、サイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した。CVは電位を走査して、可逆な一電子授受をする酸化還元系を調べるために用いる測定方法である。この測定をすることで電流-電圧曲線が得られ、NiO担持カーボン膜がヨウ素を還元する電流値がわかる。

DSCにおける対極膜と電解液の界面抵抗は電気化学インピーダンスによって分析した。DSCの性能はソーラーシミュレーターで疑似太陽光 (100 mW cm⁻², AM 1.5) を照射し、電流-電圧 (I-V) を測定することで評価した。これは電圧を走査し、電圧ごとの電流をプロットしたものである。外部にかかる電圧が0Vの時の電流を短絡電流 (J_{sc}) という。J_{sc}は、色素からの電流注入や、各界面や膜抵抗によって決まる。また、電池への負荷を大きくし、電流の流れない状態にした時の電圧値を開放電圧 (V_{oc}) という。実際の最大出力と理論上の最大出力の割合を曲線因子フィルファクタ (FF) と言い、FFの値が1に近ければ近いほど良い性

能が得られる。

4. 結果と考察

4.1 p型半導体NiOの生成条件、X線回折 (XRD)

分析 ガラス板にNiO前駆体溶液をスピコート法により塗布し、硝酸ニッケル六水和物の膜を作製した。これを250℃、300℃、350℃、400℃の条件でホットプレートによりそれぞれ焼成を行い、XRD分析によってNiOの生成条件を確認した。図5に各焼成温度によるXRDパターンを示す。図5から、250℃と300～400℃ではピーク位置が変わっていることがわかる。250℃の焼成ではNiOに完全生成できずオキソ水酸化ニッケル (NiOOH) や水酸化ニッケル (Ni(OH)₂) などの中間生成物ができている。一方、300℃以上ではNiOの111面、200面のピークが表れ、p型半導体NiOのピークと同じになった⁹⁾。特に、350℃で最もピーク強度が高いことから、350℃程度の焼成が最適と考えられる。また、図中の膜の写真が250℃では緑色、300、350、400℃では黒色であることから、250℃焼成ではNiO膜になっていないことがわかる。

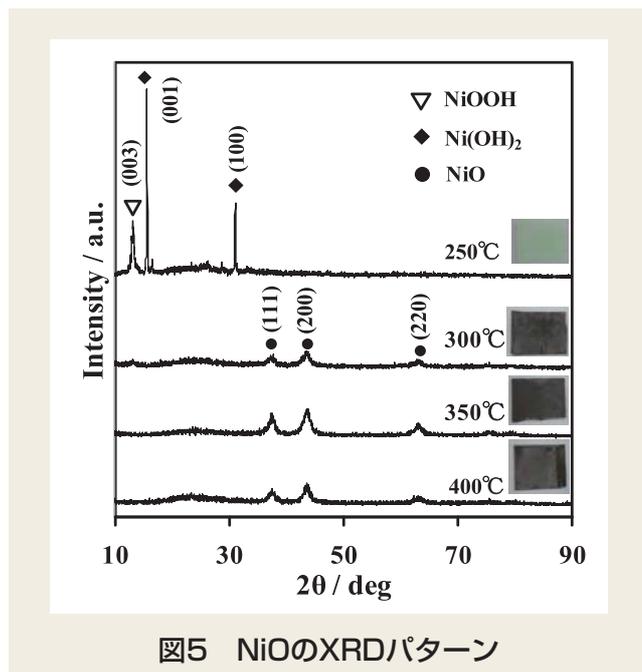


図5 NiOのXRDパターン

4.2 NiO担持カーボン膜の表面観察

カーボン膜厚3.0 μm、NiO前駆体濃度10wt%で作製したNiO担持カーボン膜の表面状態をFE-SEMによって観察した (図6)。(a)NiOを担持していないカーボン膜と(b)担持したカーボン膜とを比較すると、カーボン粒子の周りにNiO微粒子が担持されていることが確認できる。カーボン粒子の粒径は20～40nmでNiOは2～5nm程度であることがわかる。

4.3 NiO担持カーボン膜のCV評価

図7に、3.1で述べた方法で作製したNiO担持カーボン膜 (カーボン膜厚3.0 μm、NiO前駆体濃度10wt%) のCV曲線を示す。図中の黒線は白金電極 (Pt)、青線はカー

ボン電極 (Carbon)、赤線はNiO担持カーボン電極 (Carbon-NiO) を示す。白金電極とカーボン電極の場合に、中央下に見られるピーク (還元波) は、 $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ に対応しており、ヨウ素還元触媒能の大きさを示すものである。カーボン膜単体では還元波のピークがなく、NiOを担持したものにはピークがあることから、NiOがホール輸送をし、カーボン粒子から電極

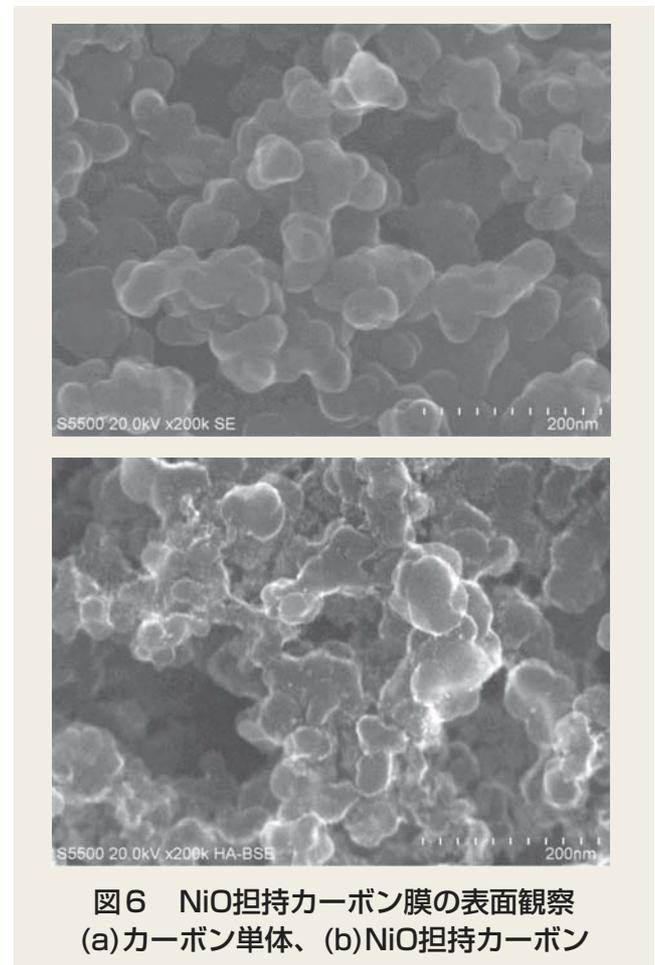


図6 NiO担持カーボン膜の表面観察
(a)カーボン単体、(b)NiO担持カーボン

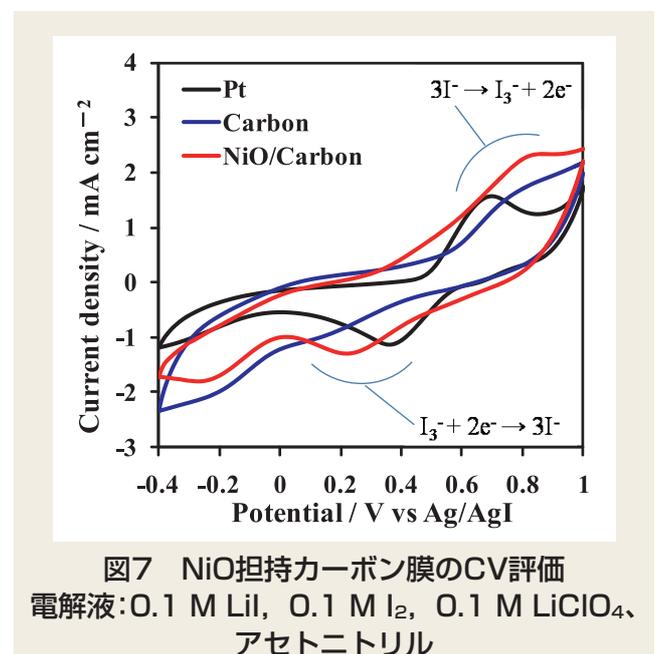


図7 NiO担持カーボン膜のCV評価
電解液:0.1 M LiI, 0.1 M I₂, 0.1 M LiClO₄,
アセトニトリル

表面の電気二重層容量が緩和され、 I_3^- の還元速度が速くなったことがわかる。白金と比較して過電圧の値は異なるが還元電流密度の大きさはほぼ同じであり、 $I-V$ 特性において高い性能が得られると期待できる。

4.4 カーボンの膜厚依存性 CV測定よりカーボンにNiOを担持することによって触媒能が向上することを確認した。そこで、カーボンの膜厚を変化させて電池性能への影響を確かめた。NiO前駆体濃度を10wt%、カーボンの膜厚は1~5 μm の範囲とし、3.1で述べた方法でNiOを担持させた。図8に膜厚を変化させたNiO担持カーボン対極をDSCに用いた時の電池特性、図9に電気化学インピーダンス曲線を示す。Vocは膜厚が大きくなるにつれて0.66~0.73Vまで向上し、3 μm を超えた付近で一定となった。Jscは膜厚によって大きな変化はない。また、図9のインピーダンスの結果では、TiO₂微粒子間の電荷移動抵抗 (Z_1)に変化は見られないが、対極触媒膜と電解液との界面抵抗 (Z_2)は Z' の値が膜厚の増加に伴い減少しており、膜厚が薄いと触媒能が低下するため抵抗が大きくなったと考えられる。また、直列抵抗成分においては Z' の値はPtより大きい、膜厚によって差がなく、直列抵抗成分は膜厚に依存しないことがわかる。電解液の拡散抵抗はこのインピーダンスの結果ではあらわれておらず、その抵抗値は極小さいものと考えられる。これらの結果より、カーボン膜の膜厚は3~4 μm が適正と考えられる。

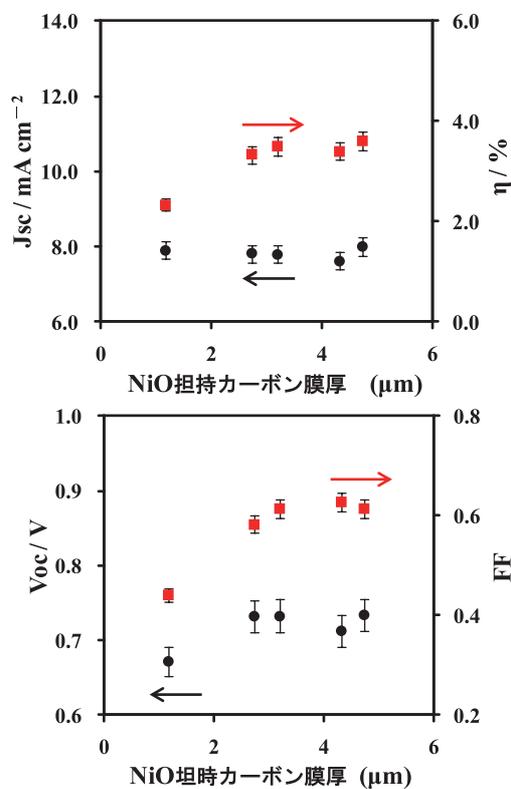


図8 各膜厚で作製した対極を用いたDSCの電池特性
電解液: 0.10 M LiI, 0.05 M I_2 , 0.60 M DMPIml, 0.5 M TBP、アセトニトリル

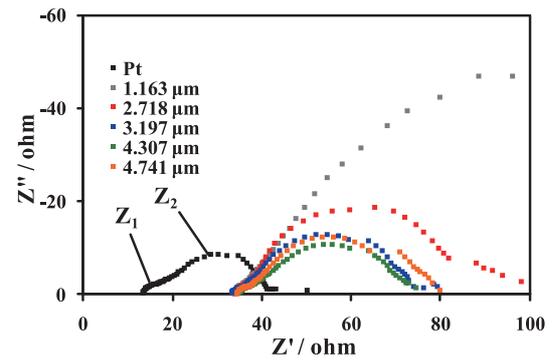


図9 各膜厚で作製した対極を用いたDSCの電気化学インピーダンス

4.5 NiO担持量の分析 前駆体溶液中の硝酸ニッケル濃度を5, 10, 20, 30wt%と変化させ、NiOの担持量がDSCの性能にどう影響するかの検討を行った。まず、NiOの担持量の増加を確認するためにX線による分析を行った。XRD分析ではカーボンのピークとNiOのピークが同じ位置に現れるため、NiOの分析を正確に行うことができなかった。そこで、NiOの担持量を蛍光X線分析 (XRF) にて行い、Niだけのピーク強度で担持量を分析した。図10にNiのX線強度を示す。同図の結果から前駆体濃度が増加するに伴ってNiピーク強度が強くなり、NiOの担持量が増加していることがわかる。5wt%~20wt%にかけてピーク強度が直線的な増加が見られるものの、30wt%以降ではNiOの担持増加率が徐々に減少傾向を示した。作製した対極膜は多孔質であるが、カーボン膜の

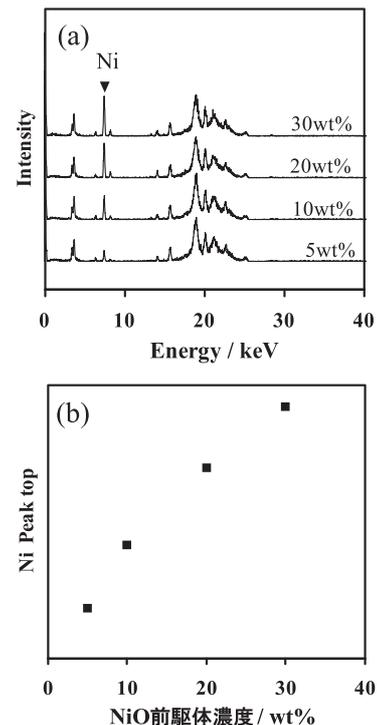


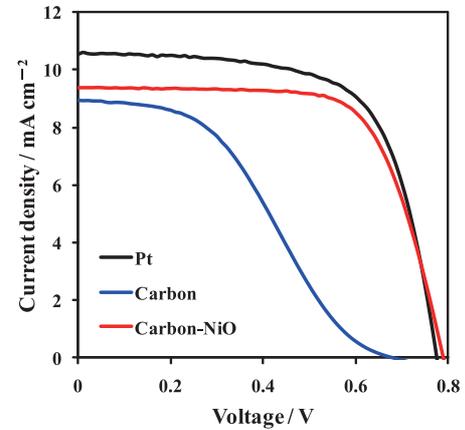
図10 前駆体濃度による(a)NiのX線強度 (b)前駆体濃度とピーク強度の関係

NiO担持サイトが飽和状態にあるためと考えられる。

4.6 各濃度で作製したNiO担持カーボン対極を用いたDSCのI-V特性 図11に各NiO前駆体濃度から作製したNiO担持カーボン対極をDSCに用いた時のI-V特性を示す。NiOの担持量を変化させてもVoc、FFに変化はないが、10wt%以上ではJscが低下したため、 η も低下した。p型半導体であるNiOの担持量が増加すると抵抗成分が大きくなったためJscが減少したと考えられる。また、前駆体濃度が10wt%以下ではNiOの担持量が少なく、カーボンの電気二重層が影響してJscが低くなったと考えられる。この結果から、前駆体濃度の増加によって担持量を増やしてホール移動を起しやすくしても、絶縁性質の効果が高まり、良好な性能が得られないことがわかった。NiOの担持量は前駆体濃度が10 wt%の時が適正と考えられる。

4.7 白金対極との電池性能比較 4.1～4.6より得られた適正な膜厚、NiO前駆体濃度でDSCの電池性能を測定した。図12に白金、カーボン、NiO担持カーボン電極を対極に用いたDSCのI-V特性を示し、表1に各性能の値を示す。カーボン単体ではFFが低いのに対し、NiO担持カーボン電極ではFFが大幅に向上した。また、Jscも向上し、変換効率では

白金に近い性能（白金の94%）を示した。これは、図7のCVからわかるように、NiOを担持したことによるホール輸送効果によってヨウ素還元触媒能や整流性が向上しJsc、FFが向上したためと考えられる。



対極	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	$\eta / \%$
Pt	10.56	0.78	0.67	5.45
Carbon	8.92	0.68	0.39	2.35
Carbon-NiO	9.38	0.79	0.69	5.11

図12 NiO担持カーボン対極(NiO前駆体濃度10 wt%、膜厚4 μm)を用いたDSCのI-V曲線
電解液:0.10 M LiI, 0.05 M I_2 , 0.60 M DMPImI, 0.5 M TBP、アセトニトリル

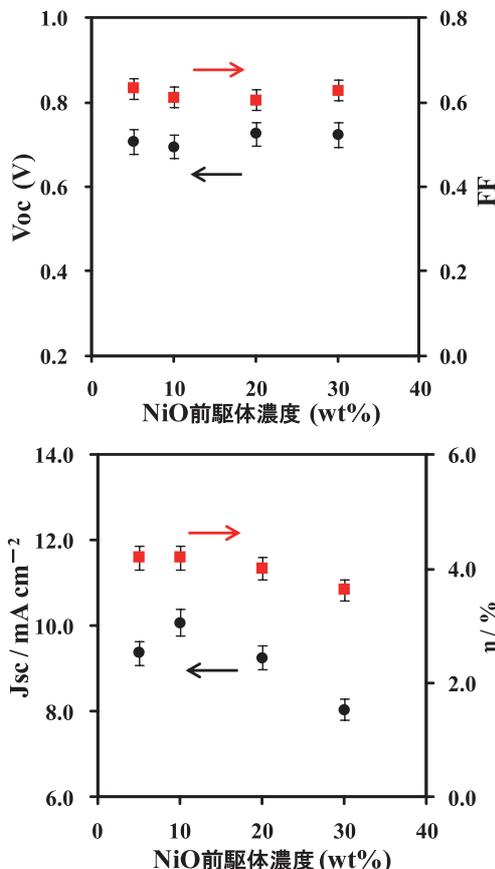


図11 各前駆体濃度から作製したNiO担持カーボン対極をDSCに用いた時のI-V特性
電解液:0.10 M LiI, 0.05 M I_2 , 0.60 M DMPImI, 0.5 M TBP、アセトニトリル

5. 結言

- (1) NiO前駆体溶液を作製し、カーボン膜にスピコート後に350°Cで焼成することでNiO担持カーボン膜を作製することができた。
- (2) カーボン膜にNiOを担持したことによってホールの輸送効率が向上し、ヨウ素還元触媒能が向上した。
- (3) NiO担持カーボン対極の適正作製条件（膜厚3～4 μm 、NiO前駆体濃度10wt%、電解液中のTBP濃度0.2 M）を見出した。
- (4) NiO担持カーボン対極をDSCに用いることで、カーボン単体と比較してJsc、Voc、FFが向上し、白金に近い変換効率が得られた（白金の94%）。
- (5) 安価なカーボンを用い、かつ大気中での作製が可能のため、DSCモジュールに用いた場合、対極の作製コストが白金の10分の1程度にまで下げることが期待できる。

6. 参考文献

- 1) 「太陽光発電システム未来技術研究開発」平成19年度NEDO報告会
- 2) 「DSCモジュール化・材料開発・評価技術」瀬

川浩司、内田聡

- 3) Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, J.Photochem. Photobiol. A. Chem. 164 (2004) 153.
- 4) J. G. Chen, H. Y. Wei, K. C. HO, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91, 1472 (2007)
- 5) T. Muto, M. Ikegami, K. Kobayashi, and T. Miyasaka, Chemi. Lett. , 36, 804 (2007)
- 6) T.N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, Md.K. Na eeruddin, T. Bessho, I.Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Pe ´ chy, M.Gra ´ tzel, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A2255.
- 7) N. Ikeda, K. Teshima, T. Miyasaka, Chem. Commun. 2006 (2006) 1733.
- 8) T.N. Murakami, M.Gra ´ tzel, Inorganica Chimica Acta. 361 (2008) 572-580
- 9) X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K Zhang, H. Huang, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92 (2008) 628-633

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 精密機械本部
開発センター 太陽電池グループ
奥村 拓郎

Tel : 06-6551-9380 Fax : 06-6551-9849
e-mail : okumura_t@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Precision Machinery Headquarters
Solar Cell Development Group
Business and Product Development Center
Takuro Okumura
Tel : +81-6-6551-9380 Fax : +81-6-6551-9849
E-mail : okumura_t@hitachizosen.co.jp



奥村 拓郎



杉 生 剛



井上 鉄也



池上 和志



宮坂 力