

色素増感太陽電池用電極の開発

－プラスチック部材への展開と白金使用量の削減－

嶋田一裕* 豊田丈紫** 橘泰至** 加藤直孝**

太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池は、環境意識の高まりや国の施策により高い関心が集まっている。しかし、現在主流のシリコン系太陽電池は製造方法が複雑で高価である。そこで、発電効率は低いが高価に製造可能な色素増感型太陽電池が注目を集めている。これは、製造方法が塗布・印刷といった簡便な方法が使われていることに加え、色素・酸化チタン・ヨウ素などの安価な材料で構成されているので、低コスト化が図れるからである。本研究では、更なる低コスト化を目的に、電池の両電極について開発を行った。負極(マイナス側)には酸化チタン膜を使用しており、従来では高温処理が必要なためガラス部材に限られていたが、低温での製膜技術を開発できたことでプラスチック部材への製膜が可能となった。また、正極(プラス側)には従来使用されている高価な白金材料の使用量を大幅に削減する技術を開発し、大型化(10cm角)太陽電池セルを試作した。

キーワード: 色素増感太陽電池, プラスチック部材, 白金

Development of the Electrode for Dye-sensitized Solar Cell

-Deployment to a plastic substrate, and reduction of the amount of the platinum used -

Kazuhiro SHIMADA, Takeshi TOYODA, Yasushi TACHIBANA and Naotaka KATO

The solar cell which changes sunlight into electrical energy attracts attention as solution of an energy problem and greenhouse gas reduction. However, a production method is difficult for a mainstream silicon solar cell, and is expensive now. Then, the dye-sensitized solar cell (DSC) attracts attention as a solar cell new type. DSC is producible by simple methods, such as an application and printing. Moreover, DSC consists of the dye, titanium oxide, and iodine which are a cheap material. Therefore, it is expected that cost reduction can be attained. In this research, we developed the electrode by the side of minus and plus of DSC. It is for attaining cost reduction. The titanium oxide film is used for the cathode by the side of minus. Since high-temperature processing, the cathode is restricted to the glass substrate. Since it came to be able to do at low temperature, the deployment to a plastic substrate was attained. Moreover, platinum expensive as an anode material by the side of plus is used. We developed the method of reducing platinum sharply. And we produce a large(10cm square) solar cell area.

Keywords : dye-sensitized solar cells(DSC), plastic substrate, platinum

1. 緒 言

太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池は、エネルギー問題や温室効果ガス削減の対策として注目を集めている。現在、シリコンを原料とした太陽電池が世界の90%以上の市場を占めている。しかし、この種類の太陽電池は高純度シリコンが非常に高価な材料で、製造工程も複雑なために高コストである。

そこで新しいタイプの太陽電池である色素増感型太

陽電池が、1990年代に発明された^{1),2)}。これは、酸化チタン、色素(インク等の着色物質)、電解質(ヨウ素)などの安価な材料で構成されており、低コスト化を図ることが期待されている。また、製造方法も塗布・印刷といった簡便な方法なので、新規に事業を展開する際の参入障壁を低くできる可能性がある。さらに色素増感型太陽電池は、様々な色の色素を利用でき、微弱な光でも発電が可能であるので既存のシリコン太陽電池の用途に加え、壁や窓への設置、意匠性の高いインテリアなどへの応用が期待されている。しかし、広く

*化学食品部 **企画指導部

普及させるためには、更なるコスト削減が求められている。そこで、柔軟性のあるプラスチック部材を用いた電池のマイナス側である負極作製と、電池のプラス側である正極に用いる白金の使用量を削減することで低コスト化を図った。

2. 色素増感太陽電池の発電原理

図1に、色素増感型太陽電池の発電原理を示す。まず、色素が光を吸収し電子が発生(増感)し①、その電子が色素から酸化チタン膜へ移動する②。次に電子は負極から外部回路を経由し、正極に移動し発電する③。最後に、電子は電解質(ヨウ素化合物)を介して色素に戻る④。以上の4ステップにより発電する。

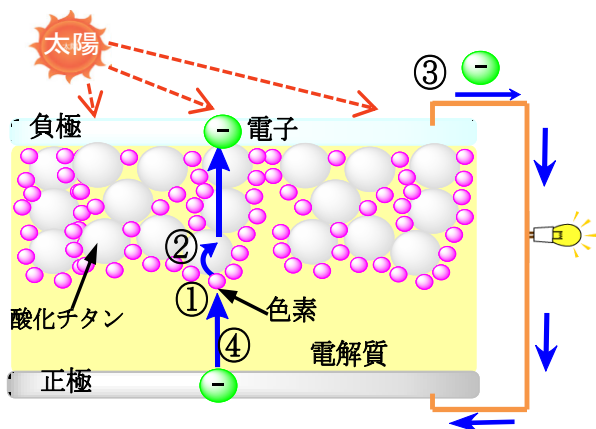


図1 色素増感太陽電池

3. プラスチック部材を用いた負極作製

負極で用いる酸化チタン膜はガラス部材上で酸化チタン粒子を高温(500℃)で焼成し作製するのが一般的である。そのため、プラスチックなどの低融点の部材上には作製できず、コスト削減が図れないことと形状の自由度に制約があった。

そこで、室温で酸化チタン粒子同士を接着させるため、新たに有機分子で修飾された白金ナノ粒子を合成した(図2)。この修飾白金ナノ粒子は、室温で酸化チタン同士を接着させる機能を白金表面に有している。

修飾白金ナノ粒子の合成方法は、溶液中で白金イオン(Pt²⁺)を白金金属(Pt)に還元させて、白金金属を凝集させて粒子を得る液相還元法を用いた。エタノール溶媒中で酸化チタンとの接着機能を有する有機分子((3-メルカプトプロピル)トリエトキシシラン) 0.6ml(4.16mM)と、白金イオンとなるヘキサクロロ白

金酸六水和物溶液9.5ml(2mM)を加えた。次に、還元剤である水酸化ホウ素ナトリウム溶液3ml(20mM)を添加し、30分間超音波をかけることで合成した。

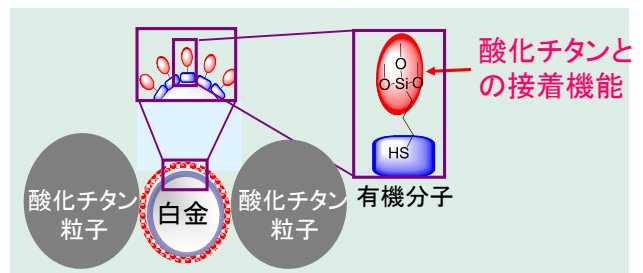
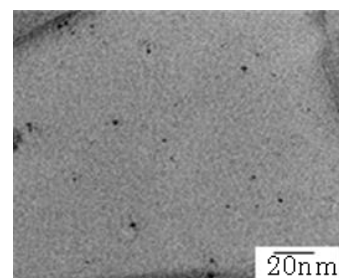


図2 酸化チタン粒子との接着機能を持つ修飾白金ナノ粒子の構造

得られた修飾白金ナノ粒子は、透過型電子顕微鏡(TEM:(株)日立製作所社製H-7650)を用いて観察し、平均粒径及びサイズ分布を算出した。図3(a)にTEM像、図3(b)にTEM像から粒径別の個数をカウントしたヒストグラムを示す。粒径が3.9nm程度と観察され、標準偏差0.68nmで非常に粒径の揃ったナノ粒子であると分かった。これは、白金ナノ粒子表面が有機分子で修飾されているので、ナノ粒子同士が凝集してナノオーダ以上の大きさになることを防いでいるためである。つまり、白金ナノ粒子表面を修飾している有機分子は、酸化チタンとの接着機能とナノ粒子同士の凝集を防ぐ2つの役割を果たしている。



(a) 修飾白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像

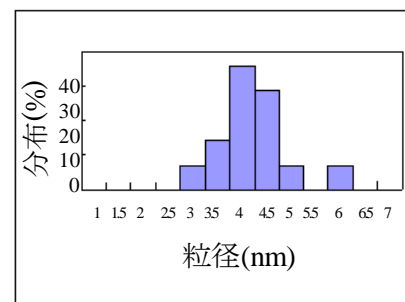


図3 (b) 粒径別ヒストグラム

次に、デグザ社製の酸化チタン粒子(平均粒径：30nm)0.5gを合成した修飾白金ナノ粒子溶液5mlに添加した。この混合物を透明酸化物導体である酸化インジウムスズ(ITO)が塗布してあるプラスチック(PET)部材上に室温で滴下し、負極となる酸化チタン膜の作製を行った。作製した負極は、図4に示すように湾曲させても膜が剥がれることはなかった。



図4 酸化チタン膜

次にこの作製した酸化チタン膜を利用し、セルの試作を行った。図5に色素増感太陽電池の作製プロセスを示す。色素は市販されている中で最も効率が高いルテニウム錯体³⁾からなる色素(N719：アルドリッチ社製)を用いた。色素をアセトニトリル溶媒とターシャールブチル溶媒の1：1混合溶媒で溶解し0.3mM色素溶液を得た。この色素溶液に酸化チタン膜を6時間程度浸漬させることで、酸化チタンに色素を吸着させた。電解質は、ヨウ素(0.025M)、ヨウ化リチウム(0.1M)、4-ターシャールブチルピリジン(0.05M)、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド(0.6M)をアセトニトリル溶媒に溶解させて作製した。電極間の接触を防ぎ、電解質漏れを防ぐためのスペーサーとして高分子膜であるハイミラン(三井・デュポンポリケミカル社製)を用い、正極と負極間に電解質を囲む形で一緒に挟んで試作した。

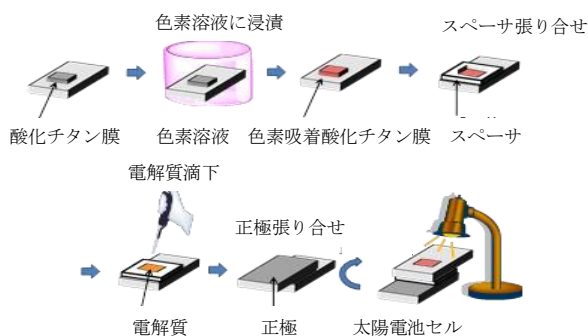


図5 色素増感太陽電池の作製プロセス

発電特性を確認するために、擬似的な太陽光を発生することが出来るソーラシミュレーター装置(ABET社製 Model 10500)と太陽電池に印加するバイアス電圧を変化させ、電流を測定するソースメータ装置(ペクセル・テクノロジーズ(株)社製 PEC-NS01)を用いたところ1SUN(100mW/cm²)の擬似太陽光の下で0.4cm角試料の電流-電圧特性を測定した。図6の結果のとおり、開放電圧：0.7V、短絡電流：8mA/cm²であった。発電効率を算出すると2.2%の発電効率であった。

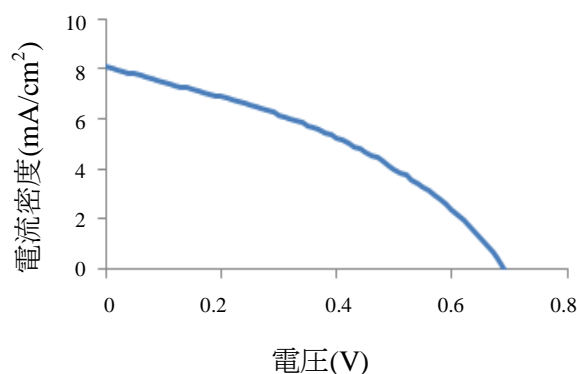


図6 電流-電圧特性

4. 白金使用量の削減

色素増感型太陽電池の正極には、主に高価な白金が使用されている。これは、電解質であるヨウ素への触媒活性や安定性などに優れていること、白金を超える代替材料の開発が困難なことが理由である。これまで正極の作製には、主に蒸着法が用いられてきたが⁴⁾、高価な装置が必要であることと大量の白金を消費するという課題がある。

そこで、本研究では蒸着法で作製した正極と同等の性能を持つ正極の作製技術の開発を目的として、負極作製で用いた修飾白金ナノ粒子溶液を用いることとした。

修飾白金ナノ粒子溶液に透明酸化物導体であるフッ素ドープ酸化スズ(FTO)をガラス部材に塗布したアルドリッチ社製の基板(以下、FTO基板)を常温で1時間浸漬することで正極を作製した。

色太陽電池セル(4mm角)の試作には、色素及び電解質には前述の材料を利用し、酸化チタン膜はガラス上で焼成したものを用いた。

図7に前述と同じ手法で測定した電流-電圧の結果を示す。白金ナノ粒子と蒸着法は同様な曲線を示し、同等

の性能(発電効率：白金ナノ粒子 8.2%，蒸着法 8.5%)を持つことが確認できた。

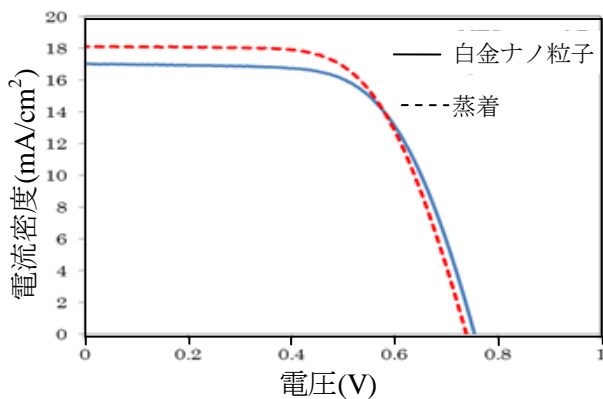


図7 電流－電圧特性

正極の白金量は，作製した正極を王水で溶解した後に誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)社製 icap6500duo)で測定し，単位面積あたりの白金量から求めた。結果，白金使用量は白金ナノ粒子(開発品)： $1.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，蒸着法(従来品)： $160 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり，1/90程度まで低減できた。

これは，ナノ粒子では比表面積が広いために触媒活性が高くなり，少量の白金でも蒸着法と同程度の発電効率が得られたものと考えられる。

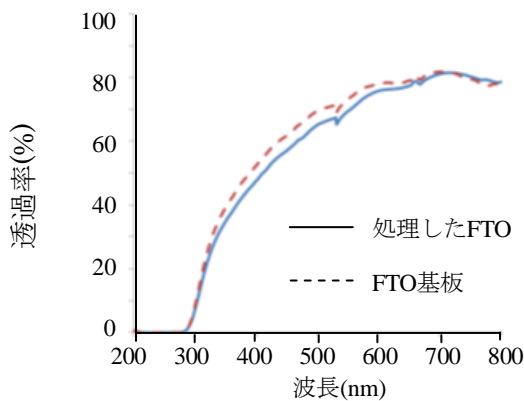


図8 透過率

また正極の光透過性を評価するために，紫外可視分光光度計(日立(株)社製 U2810)を用いて透過率の測定を行った。図8に透過率の結果を示す。FTO基板と白金ナノ粒子での処理を施したFTO基板とは同等の透過率を示した。これは，表面にはナノオーダの粒子だけが存在しているために透過性に優れたものになったと考えられる。

透過性に優れた正極を作製できたことは，太陽電池の両面での光取り込みを可能にすることや2つのセルを組み合わせるタンデム型セルへの応用が期待できる。

また，開発した正極を用いて大型(10cm角)の色素増感太陽電池をガラス基板で試作した(図9)。従来の蒸着膜を用いた色素増感太陽電池は透過性に劣るが開発した白金ナノ粒子を用いた色素増感太陽電池では透過性に優れており，下の文字が透けて見える。

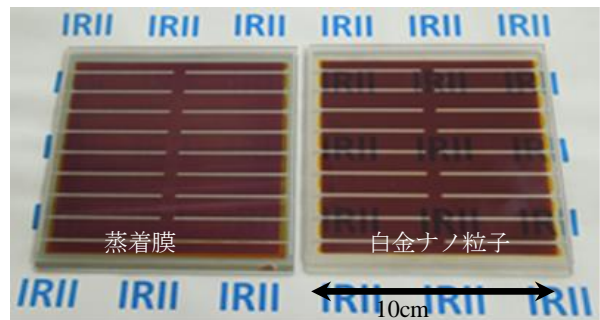


図9 開発した正極を用いた大型(10cm角)太陽電池

5. 結果

色素増感型太陽電池用電極(負極および正極)を開発し，低コスト化や用途拡大を図ることが可能となった。

(1) 負極については，高温処理装置が不要である室温での作製を可能としたことで，プラスチック部材を用いた電極が作製可能となった。

(2) 正極については，白金の使用量を大幅に低減できたばかりではなく，優れた透過性を持つ電極が作製可能となった。

参考文献

- 1) B.O'Regan, M.Gratzel. Nature. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, 1991, 353, p.731.
- 2) M.K.Nazeerddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Hummphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N. Vlachopoulos, M.Gratzel. J.Am.Chem.Soc. Conversion of Light to Electricity by cis-XzBis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium (11) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO_2 electrodes, 1993, 115, p.6382.
- 3) M. Gratzel, Inorg. Chem. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, 2005, 44, p.6841.
- 4) N. Papageorgiou, W. F. Maier, and M. Grätzel, J. Electrochem. Soc. An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media, 1997, 144, p.876.