

色素増感太陽電池用カーボンナノチューブ電極

環境・エネルギー研究所 トポン オンゴン¹・松本 大介²・稲熊 正康³

Carbon Nanotubes Electrode for Dye Sensitized Solar Cell

O. Topon, D. Matsumoto, and M. Inaguma

色素増感太陽電池において、対極は発電極で酸化された電解質を還元する役割を担っている。従来、対極には還元性能と耐食性の観点から白金が用いられてきた。しかし白金電極も、ヨウ素電解液中での耐食性が不十分な面や、コストの面でまだ課題があり、より高耐食で低コストの材料が望まれている。炭素材料はこれらの課題に対する有力な候補であり、中でも魅力的な材料であるカーボンナノチューブに着目し開発を行った。今回、還元性能に優れた電極を開発し、色素増感太陽電池の対極への応用を検討したので報告する。

The counter electrode of the dye-sensitized solar cell has a role in the reduction of the electrolyte that oxidized at the photovoltaic electrode. The counter electrode has used platinum from the perspectives of the reduction capability and the corrosion resistance to the electrolyte so far. However, a low-cost material of high corrosion resistance has been demanded because platinum still has issues of insufficient corrosion resistance to the iodide electrolyte and cost. Carbon materials are potential candidates to solve these issues. Thus, we have developed carbon nanotube electrode owing to the attractive characteristics of carbon compared with platinum. We report the development of the electrode of a superior reduction capability with carbon nanotubes that are utilized as the counter electrode of the dye-sensitized solar cell in this study.

1. ま え が き

色素増感太陽電池 (DSC) は、全世界で使われる低価格な太陽電池になると期待され、DSC の高いエネルギー変換効率と低い生産コストは、他の太陽電池への代替手段としての信頼性を高めてきている¹⁾²⁾。この DSC は、作用極と電解液と対極の 3 つの主要素から成り、作用極は色素を表面に吸着させた酸化チタン (TiO₂) ナノ粒子から作られ、TiO₂ はその他の材料 (ZnO, NiO, SnO₂) と比べて最も高い変換効率を示すことが知られている³⁾。そして、電解液は酸化還元対としてヨウ化物イオン / 三ヨウ化物イオン (I⁻/I₃⁻) が典型的に用いられ、対極は電解液の還元に対する高い触媒作用があるという理由から、白金 (Pt) が通常用いられる。これまで Pt 対極を用いた DSC では最大 11.1 % の高いエネルギー変換効率を達成したが⁴⁾、Pt は水分存在下でのヨウ化物イオンに対する耐久性¹⁾とコストにおいて課題を残している。

カーボン材料は、低価格、高導電性、ヨウ化物イオンに対する耐食性、およびヨウ化物イオンの還元に対する

高い触媒作用などの特徴をもつことから、対極に用いる材料として Pt の代わりとなりうる魅力的な材料である。これまでの研究で^{5)~11)}、硬質カーボン小球、多孔質カーボン、メソ孔カーボン、およびカーボン粉末などの炭素材料が、DSC の対極として研究されてきた。しかしながら、これらのカーボン材料を用いた DSC の変換効率は Pt 対極を用いたものには及ばなかった^{8)~11)}。そのため、将来の商業的利用に向けた高効率な DSC を製造するために、新しいカーボン対極の開発が必要である。

カーボンナノチューブ (CNT) は、他のカーボン材料と比べて高い導電性や高い表面積などの特長をもっているため、カーボン対極材料の有力な候補である。これまでの研究で FTO ガラスやテフロン膜などの低導電性基板を用いた CNT 対極の性能が調査され、I₃⁻ の還元反応におけるインピーダンスが低いということがわかった¹²⁾¹³⁾。これらの論文では、CNT の高い表面積および低いシート抵抗が、CNT を高い変換効率をもつ DSC のための代替材料にすることが提示された。一方、DSC 対極としてより高い能力を発揮すると考えられる高導電性基板を用いた CNT 対極については、まだ調べられていなかった。

今回、CNT を金属基板に成長させることによって CNT 電極を作製し、CNT 電極の DSC 対極への応用を

1 先進技術研究室 (Ph.D.)

2 太陽光発電研究室

3 先進技術研究室主査 (理学博士)

略語・専門用語リスト

略語・専門用語	正式表記	説明
DSC	Dye Sensitized Solar Cell	色素増感太陽電池
CNT	Carbon Nanotube	カーボンナノチューブ
MPCVD	Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition	マイクロ波プラズマ化学気相成長法
CV	Cyclic Voltammetry	サイクリックボルタンメトリー

検討したので報告する。CNT 対極の電気化学特性は、サイクリックボルタンメトリー (CV) とインピーダンス測定によって調べ、CNT 対極を用いた DSC 特性は、ソーラーシミュレータを用いて測定を行った。

2. 実 験

CNT 対極はマイクロ波プラズマ化学気相成長法 (MPCVD)⁴⁾ を用いて作製した。CNT の合成を金属基板に行い、CNT の成長温度は約 750 °C、雰囲気はメタン混合水素ガスを用いた。

Pt 電極と CNT 電極の電気化学特性について CV を用いて測定を行った。CV 測定では、白金線に対極として、アセトニトリルの中の銀 / 硝酸銀対を参照電極として用いた。電解液は、5 mM のヨウ化 1,2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム、2 mM のヨウ素、100 mM のテトラフルオロホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを 3-メトキシプロピオニトリルに溶かし、CV セルに満たした。すべての測定は室温大気条件の下で行った。

DSC セルは FTO ガラスのうえに 5 mm × 5 mm の大きさで作製した TiO₂ の発電極と CNT 対極を 30 μm のスペースで挟んで構成した (図 1)。発電極の色素吸着は、N749 (ブラックダイ) の溶液に TiO₂ 薄層を 24 時間浸すことによって行った。電解液は 0.05 M のヨウ素、0.1 M のヨウ化リチウム、0.6 M のヨウ化 1,2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム、0.3 M の 4-tert-ブチルピリジンのアセトニトリルに溶解させて調整した。DSC

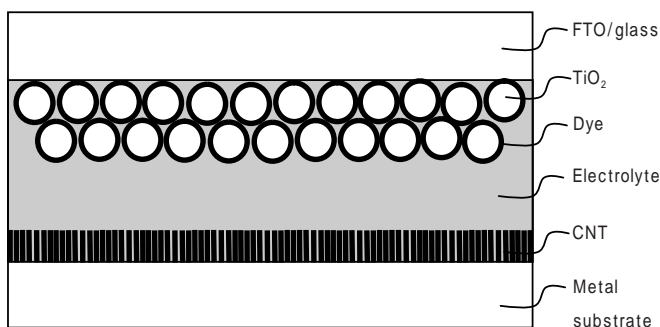


図 1 CNT 対極を用いた DSC の概要図

Fig. 1. Schematic illustration of DSC with CNT counter electrode.

セルのインピーダンススペクトルと電流-電圧 (I-V) カーブの測定は、照射条件 (100 W/cm², AM 1.5) の下でソーラーシミュレータを用いて行った。

3. CNT 電極

図 2 に今回 MPCVD を用いて金属基板上に作製した CNT の SEM 像を示す。約 20 nm の細い直径のものといくつか太いもの (~ 100 nm) が得られ、結果として CNT 層の厚みは 800 nm になった。

4. CNT 電極の電気化学特性

CNT 電極の電気化学特性を Pt 電極の電気化学特性と比較すると、CNT 電極は DSC 対極としてより好ましいことがわかった。I_{pa}/I_{pc} 電解液中の CNT 電極のサイクリックボルタモグラムを Pt 電極と比較して図 3 に示す。CNT 電極における I₃⁻ の還元電位は約 -0.4 V と小さく、Pt 電極の還元電位 (-0.5 V) と比較してもより小さかった。また、CNT 電極の I_{pa}/I_{pc} の酸化還元ピークの電位差 (E_p) は Pt 電極のものより小さかった。これは、CNT の酸化還元反応速度が Pt のそれより速いことを示している。さらに、CNT 電極の I₃⁻ 還元ピークの電流密度は、Pt 電極のものより高いことを示した。これは、

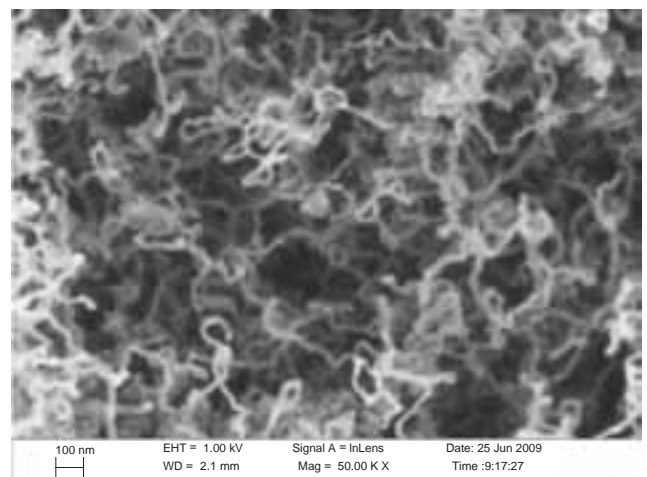


図 2 MPCVD によって合成した CNT の SEM 像
Fig. 2. SEM images of CNT synthesized by MPCVD.

CNT 電極の表面積が Pt 電極よりはるかに大きいため、触媒作用の実効面積が増加したことによって電流密度が増加したことを示している。これら CNT 電極の電気化学的に優位な点は、ヨウ化物イオンの十分な再生をもたらし、DSC の高い変換効率の達成に重要であると考えられる。また最近の実験では、CNT の直径や量などを制御することによって、CNT 電極の電気化学特性を改善できることがわかってきたので¹⁵⁾、今後さらに改善できる余地が十分にある。

5. DSC の電気化学インピーダンス分光

5.1 等価回路モデルによる解釈

電気化学インピーダンス分光によるこれまでの研究から¹⁶⁾、バイアス電圧を印加した DSC セルの内部抵抗要素それぞれのインピーダンスは、等価回路を使用することによって特徴付けられる。3つの半円の形は、対極 (Z_1)、TiO₂ / 色素 / 電解液の界面 (Z_2)、電解液の中の Nernstain 拡散 (Z_3) それぞれで起こる電荷移動過程に関連するインピーダンスの結果と考えられる (図 4)。

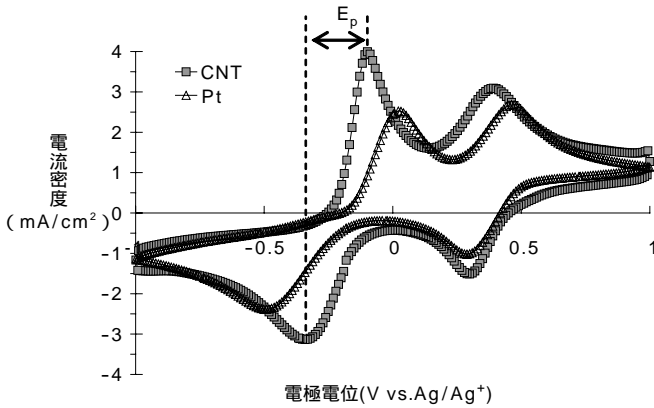


図 3 CNT 電極と Pt 電極のサイクリックボルタモグラム
Fig. 3. Cyclic voltammograms of the CNT electrode and the Pt electrode.

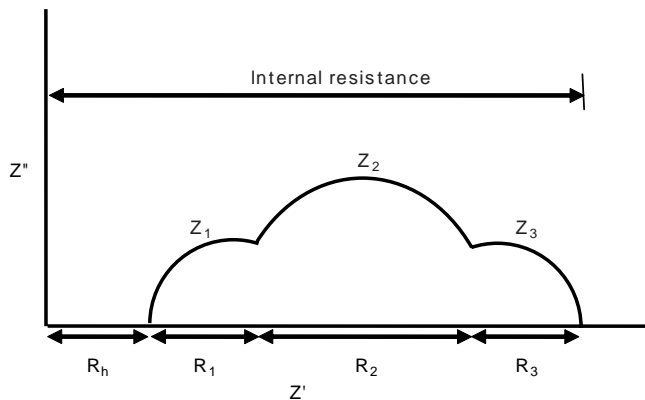


図 4 DSC の電気化学インピーダンススペクトルの説明図
Fig. 4. The illustration of an electrochemical impedance spectrum of DSC.

ここで、 R_h は FTO のシート抵抗であり、 R_n ($n = 1, 2, 3$) はそれぞれのインピーダンスの内部抵抗に対応する。対極の表面で起こる電解質の電荷移動過程は対極の性能にとって重要であるので、これらの内部抵抗の中で R_1 は良い対極を開発する指標となる。

5.2 CNT 電極のインピーダンス特性

図 5 に、CNT 電極と Pt 電極の I^- / I_3^- のインピーダンス測定結果を示す。CNT の電気化学特性は Pt より CV 測定では優れていたにも関わらず、CNT 電極の酸化還元反応の電荷輸送インピーダンス (Z_1) は Pt 電極のものと同様であった。この違いの理由としては、CNT 層の構造の影響が考えられ、CNT 層の厚みを減らした CNT

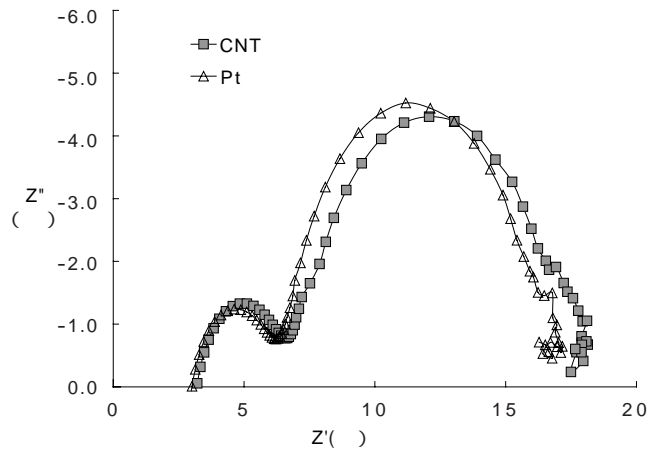


図 5 CNT 電極と Pt 電極の Nyquist プロット
Fig. 5. The Nyquist plots of the CNT electrode and the Pt electrode.

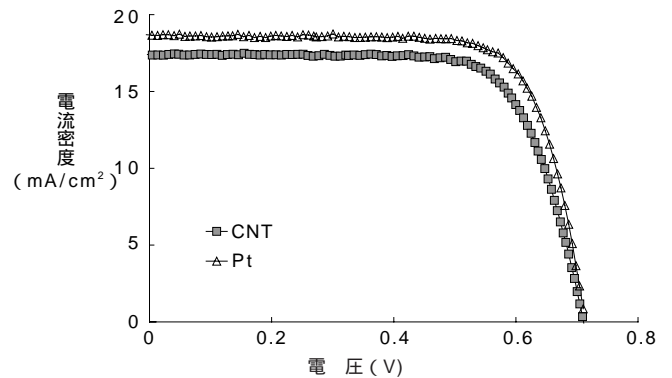


図 6 CNT および Pt を対極に用いた DSC の I-V 曲線
Fig. 6. The I-V characteristics of DSC with the counter electrodes of CNT and Pt.

表 CNT および Pt を対極に用いた DSC の発電特性
Table. Photovoltaic performances of DSC with the counter electrodes of CNT and Pt.

対極	J_{sc} (mA/cm ²)	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF	(%)
Pt	18.67	4.67	0.713	0.747	9.95
CNT	17.39	4.35	0.711	0.727	8.99

電極では、Pt 電極より小さくなった¹⁵⁾。これは、CNT 層の構造に起因するインピーダンス成分が見かけの Z_1 を大きくしている可能性を示唆している。今後、CNT 層を最適化することによってインピーダンス特性が良化することも期待でき、電荷移動抵抗が小さい CNT 対極は Pt 対極の代替手段として有望であると言える。

6. CNT 対極を用いた DSC の発電特性

電気化学特性が Pt 対極より優れている CNT 対極は、高い変換効率 () を実現した。CNT 対極の変換効率は、入射光の利用効率を考慮すると Pt 対極のものに匹敵した。CNT 対極と Pt 対極を用いた DSC の I-V 曲線を図 6 に示し、発電特性を表にまとめた。CNT 対極の変換効率は 8.99 % まで達成し、これは Pt 対極の 90 % であった。CNT 電極における 10 % の損失は、発電極の透過光が CNT 電極で吸収されてしまった結果と考えられる。対照的に、Pt 対極を用いた DSC では、Pt の表面で光が反射するので透過光が利用可能となる。しかしながら、将来的に発電極のさらなる改良によって対極での I⁻ の迅速で十分な再生が必要になった時、これまで述べてきた Pt より優れる CNT の電気化学的な利点は、この CNT 対極の不利な面を十分補うものと考えられる。さらに、ヨウ化物イオンに対する CNT の電気化学的安定性は Pt より優れていると予想されるので、商業用途において DSC の長寿命化を達成するために CNT 電極は有利であると考えられる。

7. む す び

本報告では、金属基板上に MPCVD を用いて CNT を直接成長させることに成功し、CNT 電極の DSC 対極への応用について述べた。CNT 電極の電気化学特性は Pt 電極より優れており、CNT の直径や量などを制御することによって更なる特性改善が期待される。インピーダンス測定では、CNT 電極の I⁻/I_{3⁻} 酸化還元反応の電荷輸送インピーダンスは Pt 電極のものと同等であることが示された。CNT 対極を用いた DSC の変換効率は入射光線の利用効率を考慮すると Pt 対極に匹敵した。以上から金属基板から CNT を直接成長させた CNT 電極は、高効率な DSC の対極として有望であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) H. Matsui, et al. : " Thermal stability of dye-sensitized solar cells with current collecting grid ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.93, pp.1110-1115, 2009
- 2) H. Usui, et al. : " Improved dye-sensitized solar cells using ionic nanocomposite gel electrolytes ", J. Photochem. Photobiol. A, Vol.164, pp.97-101, 2004
- 3) S. Pimanpang, et al. : " Influences of magnesium particles incorporated on electrophoretically multiwall carbon nanotube film on dye-sensitized solar cell performance ", Synthetic Metals, Vol.159, pp.1996-2000, 2009
- 4) Y. Chiba, et al. : " Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1% ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, pp.L638, 2006
- 5) A. Kay, and M. Grätzel : " Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.44, pp.99-117, 1996
- 6) K. Imoto, et al. : " High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.79, pp.459-469, 2003
- 7) T. N. Murakami and M. Grätzel : " Counter electrode for DSC: Application of functional materials as catalysts ", Inorg. Chim. Acta, Vol.362, pp.572-580, 2008
- 8) Z. Huang, et al. : " Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells ", Electrochem. Commun., Vol.9, pp.596-598, 2007
- 9) W. J. Lee, et al. : " Performance variation of carbon counter electrode based dye-sensitized solar cell ", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.92, pp.814-818, 2008
- 10) K. Li, et al. : " Low temperature fabrication of efficient porous carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells ", Electrochem. Commun., Vol.11, pp.1346-1349, 2009
- 11) G. Wang, et al. : " Application of mesoporous carbon to counter electrode for dye-sensitized solar cells. ", J. Power Source, Vol.194, pp.568-573, 2009
- 12) E. Ramasamy, et al. : " Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide (I_{3⁻}) reduction in dye-sensitized solar cells ", Electrochem. Commun., Vol.10, pp.1087-1089, 2008
- 13) K. Suzuki, et al. : " Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells ", Chem. Lett., Vol.32, pp.28-29, 2003
- 14) M. Meyyappan, et al. : " Carbon nanotube growth by PECVD: a review ", Plasma Source Science Tech., Vol.12, pp.205-216, 2003
- 15) O. Topon, et al. : " Carbon nanotube electrode for iodide/tri-iodide redox reaction in dye sensitized solar cell ", Proc. Symposium on Photovoltaics for the 21st Century 5 in the 216th ECS Meeting, Vienna, Austria, (Oct. 4-9, 2009), to be published.
- 16) L. Han, et al. : " Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells ", Appl. Phys. Lett., Vol.84, pp.2433-2435, 2004