

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽

研究期間：2012～2012

課題番号：24656492

研究課題名（和文） 透明導電性膜を必要としないスパイラル形状を有する色素増感型太陽電池の開発

研究課題名（英文） Development of the spiral-shaped dye-sensitized solar cells without using transparent conductive oxide substrates

研究代表者

竹内 雅人 (TAKEUCHI MASATO)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90382233

研究成果の概要（和文）：Ti ワイヤを基材として作製した N719/TiO₂/Ti を作用極、Pt ワイヤを対極に用いることで、透明導電性基板を必要としないワイヤ型色素増感太陽電池(w-DSC)を構築することに成功した。ディップコート法により作製した多孔質 TiO₂/Ti 電極を用いた場合、膜厚が 28 μm のときに 2.2 % の変換効率を示した。さらに、多孔質 TiO₂/Ti 電極（膜厚：18 μm）に Ag ナノ粒子と N719 色素を共担持すると、Ag ナノ粒子を担持しない場合に 1.6 % であった変換効率が 1.9 % にわずかであるが向上した。次に、陽極酸化法を用いて Ti ワイヤ表面に μm オーダーの細孔構造を有する TiO₂ 層(A-TiO₂/Ti)を作製し、w-DSC に適用した。TiO₂ 層の厚みが 16 μm のときに、2.0 % の変換効率を示した。さらには、w-DSC の対極である Pt ワイヤの代替として、KNO₃ 溶融塩で処理したグラファイト棒に Pt を担持した電極(Pt/KNO₃-C)を作製した。この Pt/KNO₃-C を対極、N719/A-TiO₂/Ti を作用極にして作製した w-DSC は、Pt ワイヤを用いた w-DSC とほぼ同等の太陽電池特性を示した。

研究成果の概要（英文）：The wire-shaped dye sensitized solar cells (w-DSC) were successfully fabricated by using a N719-adsorbed TiO₂ film on Ti-wire (N719/TiO₂/Ti) as a working electrode (WE) and a Pt-wire as a counter electrode (CE). When the porous TiO₂/Ti electrodes were prepared by a dip-coating method, the w-DSC composed of the N719/TiO₂/Ti (film thickness: 28 μm) and Pt-wire showed a conversion efficiency (η) of 2.2 %. Furthermore, the TiO₂/Ti electrodes cooperatively adsorbed with N719 dye and Ag nano-particles were prepared and applied for the w-DSC. The w-DSC composed of the N719/Ag/TiO₂/Ti (film thickness: 18 μm) and Pt-wire showed η = 1.9 % (without Ag nano-particles: η = 1.6 %). Then, we have prepared the porous TiO₂ films on Ti-wire (A-TiO₂/Ti) by an anode oxidization method. The w-DSC composed of the N719/A-TiO₂/Ti (film thickness: 16 μm) and Pt-wire showed η = 2.0 %. Finally, the Pt-wire (CE) was successfully replaced by Pt-loaded graphite electrodes pretreated in KNO₃ molten salt (Pt/KNO₃-C). The w-DSC composed of the N719/A-TiO₂/Ti and the Pt/KNO₃-C showed almost equivalent conversion efficiency to the one by using a Pt-wire electrode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス

キーワード：資源・エネルギー有効利用技術

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーへの期待が高まる中、太陽光発電が注目を集めている。しかし、1

kWh あたり 40～45 円といわれる高い発電コストが普及の妨げとなっている。NEDO が公表している太陽光発電ロードマップによる

と、2020年頃までに家庭用電力並の23円/kWh、2030年頃までに事業用電力並の7円/kWhにまで引き上げる、との目標が掲げられている。その中で、色素増感型の太陽電池は、シリコン系、化合物系の太陽電池に比べて、低コストでモジュールを製造できることが特徴の一つで、その発電コストは約15~20円/kWhといわれる。ところが、実際には、ITO (Indium Tin Oxide)やFTO (Fluorine-doped Tin Oxide)などの透明導電性基板が、色素増感型の太陽電池モジュール全体の約3~4割を占めている。つまり、使用量が少ない有機色素の低コスト化を図るよりも、透明導電性基板を用いない色素増感型の太陽電池を開発することで、大幅な低コスト化を実現できる。その試みとして、早瀬らによる、円筒型セル構造を有する色素増感型太陽電池 (Appl. Phys. Exp., 2 (2009) 062203)、また、Liuらによる、チタンコイルの表面に作製した色素増感型太陽電池 (Appl. Ener., 87 (2010) 436-441)が報告されている。これにより、約3%の太陽光変換効率が達成されている。

2. 研究の目的

本研究では、チタンワイヤの表面に色素増感型太陽電池を構築することで、比較的高コストな透明導電性膜を用いない太陽電池モジュールを開発することを目的とした。サブテーマとして、以下の2点を挙げた。

(1) スパイラル状に加工したチタンワイヤ上に多孔質酸化チタン膜を固定化し、これを電極に用いてワイヤ型色素増感型太陽電池(w-DSC)を構築する。

(2) 図1に示すように、AuやAgなどのナノ粒子とRu色素を近接した状態でTiO₂膜表面に固定化することで、AuやAgナノ粒子のプラズモン吸収とRu系有機色素の共鳴吸収を利用した色素増感型太陽電池を開発する。これにより光電変換効率の向上(数値目標5%)を目指す。

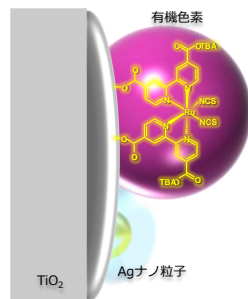


図1. Agナノ粒子のプラズモン吸収と有機色素の共鳴吸収を利用した色素増感型太陽電池の概念図。

(3) ワイヤ型色素増感太陽電池の対極に用いているPtワイヤに代わるPt/グラファイト棒電極を開発する。一般に、グラファイト棒の表面積は小さいので、KNO₃の熔融塩で表面処理することで高表面積化してからPt担持を行う。

3. 研究の方法

(1) ディップコート法によるTiワイヤ表面への多孔質TiO₂膜の作製とN719色素の吸着

作用極であるN719/Ag/TiO₂/Ti電極の作製手順を図2に示す。細さ0.25mmφ、長さ25mmのTiワイヤを超音波洗浄した後、TiO₂ペースト(既報に従い、P25を原料として調製)にディップ、乾燥、焼成することで多孔質TiO₂膜を成膜した(TiO₂/Ti)。このTiO₂/Tiを、5mMのAgNO₃水溶液に浸漬した後、UV光を照射することでAgナノ粒子を担持した(Ag/TiO₂/Ti)。さらに、Ag/TiO₂/TiをTiCl₄で処理した後、ルテニウム色素(N719)のエタノール溶液に一晩浸漬、353Kで真空乾燥することで、N719/Ag/TiO₂/Ti電極を作製した。比較のため、Agナノ粒子を担持しないN719/TiO₂/Ti電極も作製した。

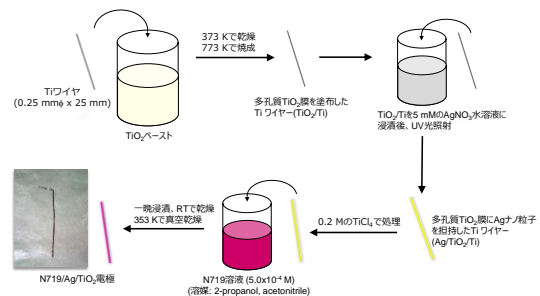


図2. ディップコート法によるTiワイヤ表面への多孔質TiO₂膜の作製とN719色素の吸着手順。

(2) Tiワイヤ上に作製したN719/TiO₂/Ti電極を用いたw-DSCの組立

w-DSCの組立手順を図3に示す。N719/TiO₂/Ti、または、N719/Ag/TiO₂/Tiを作用極、Ptワイヤ(細さ0.25mmφ、長さ25mm)を対極として、5.0mmφのガラス管、または、

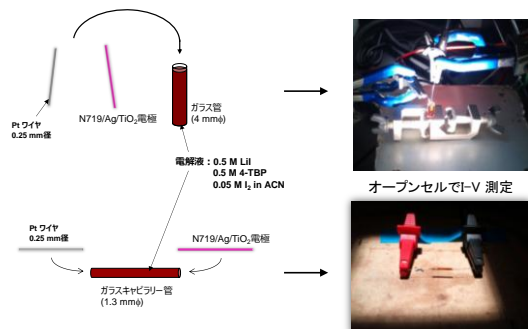


図3. ワイヤ型DSCの組立手順。

1.3 mmφのキャピラリーガラス管に挿入した後、ヨウ素系電解液 (0.5 M LiI, 0.5 M 4-TBP, 0.05 M I₂ in acetonitrile) を注入することで w-DSC を構築した。ソーラーシミュレータを用いて AM1.5、100 mW/cm² の条件で可視光照射をしながら I-V 測定を行い、太陽電池特性を評価した。

(3) 陽極酸化法による Ti ワイヤ表面への多孔質 TiO₂ 膜の作製と N719 色素の吸着

Ti ワイヤを陽極酸化することで、表面に多孔質 TiO₂ 層を作製する手順を図 4 に示す。細さ 0.25 mmφ、長さ 10~20 mm の Ti ワイヤを超音波洗浄した後、電解液 (0.3wt% の NH₄F を含む水/エチレングリコール(2/98 vol/vol) 溶液) に浸漬し、Pt ワイヤを対極にして 60 V を一定時間 (1, 3, 6 時間) 印加した。その後、空气中 773 K で焼成することで、Ti ワイヤ表面に多孔質 TiO₂ 層(A-TiO₂/Ti) を作製した。さらに、A-TiO₂/Ti をルテニウム色素(N719)のエタノール溶液に一晩浸漬、353 K で真空乾燥することで、N719/A-TiO₂/Ti 電極を作製した。

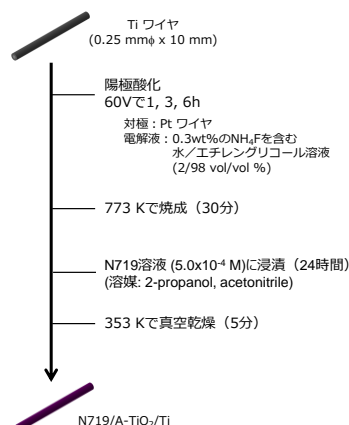


図 4. 陽極酸化法による Ti ワイヤ表面への多孔質 TiO₂ 膜の作製と N719 色素の吸着手順。

(4) Pt 担持グラファイト電極の作製

Pt 担持グラファイト電極の作製手順を図 5 に示す。まず、グラファイト棒 (細さ 0.3 mmφ、長さ 10-20 mm) を、603 K で 10 時間、KNO₃ 溶融塩中で処理することで、表面を多孔質化した。十分に水洗いした後、30 mM の H₂PtCl₆

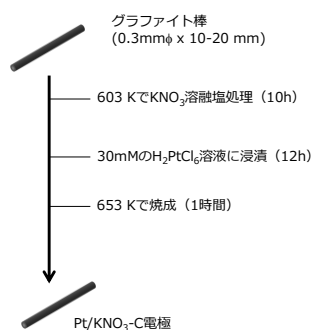


図 5. Pt 担持グラファイト電極の作製手順。

溶液に浸漬 (12 時間)、653 K で焼成 (1 時間) することで、Pt 担持グラファイト電極を作製した。以降、Pt/KNO₃-C と表記する。比較のため、KNO₃ 溶融塩処理を行っていないグラファイト棒に Pt を担持した Pt/C 電極も作製した。

(5) Ti ワイヤ上に作製した N719/A-TiO₂/Ti 電極を用いた w-DSC の組立

N719/A-TiO₂/Ti を作用極、Pt ワイヤ、または Pt 担持グラファイト棒を対極とする w-DSC は、1-2 に示した手順に従って作製した。太陽電池特性についても、同様の手順で評価した。

4. 研究成果

(1) Ti ワイヤ表面にディップコート法で成膜した多孔質 TiO₂ 膜のキャラクタリゼーション

ディップコート法により、Ti ワイヤ上に成膜した多孔質 TiO₂ 膜の表面モルフォロジーを検討するために SEM 観察を行った (図 6)。TiO₂ 膜を固定化する前の Ti ワイヤの表面には、ワイヤ加工の際についたと考えられる凹凸の存在が確認された (図中の(a))。この Ti ワイヤ表面に固定化した TiO₂ 膜は、Ti ワイヤ基材の凹凸を反映しない、比較的スムーズな表面モルフォロジーを有していることがわかった。しかも、粘度の高い TiO₂ ペーストを用い、数~数十 μm の TiO₂ 膜を成膜しているにも関わらず、クラックの存在が確認できず、比較的強固な TiO₂ 膜が形成していると考えられる。図中(b)の TiO₂ 膜をさらに高倍率で観察すると、粒子径がおよそ 30-50 nm の TiO₂ 粒子で構成される多孔質膜であることが確認できた。TiO₂ ペーストの作製に用いた P25 の粒子径が約 20~30 nm であることから、ペーストをディップコートした後の焼成処理で、TiO₂ 粒子が一部焼結したためと考えられる。

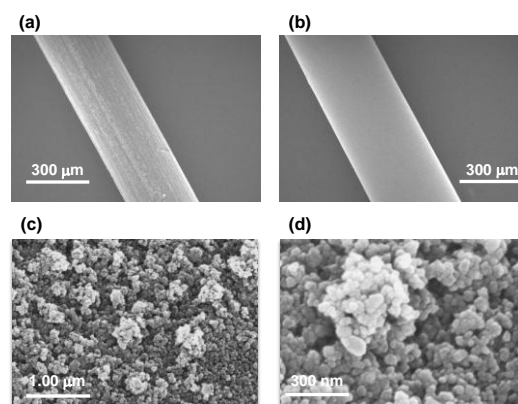


図 6. Ti ワイヤ(a)、TiO₂ 膜を成膜した Ti ワイヤ (b-d) の SEM 像。

(2) N719/TiO₂/Ti (作用極)、Pt ワイヤ (対極) で構成される w-DSC の太陽電池特性評価

予備実験の段階では、細さ 0.25 mmφ、長さ 100 mm の Ti ワイヤを、外径が 1.6 mmφ、長さが約 5 mm のコイル状に加工し、その表面に多孔質 TiO₂ 膜を成膜した。さらに、Ru 色素(N719)を固定化し、Pt ワイヤと組み合わせることで w-DSC を構築した。様々な条件を最適化していない段階ではあったが、約 0.5 % の光電変換効率を示す色素増感型太陽電池の構築に成功していた。しかし、コイル状に加工した Ti ワイヤの表面に多孔質 TiO₂ 膜を成膜するには、粘性の高いコーティング液を用いる必要がある。その際、コイルのピッチ間に液溜まりが生じ、均一な厚みの TiO₂ 膜を成膜するのが困難であった。しかも、均一な厚みの TiO₂ 膜を成膜できないため、w-DSC を組み立てても入射光の投影面積が一定にならず、太陽電池特性の評価が大きくばらつくという問題が生じた。そこで、Ti ワイヤ表面に均一な厚みの TiO₂ 膜を成膜すること、w-DSC の太陽電池特性を公正に評価することを主眼に置いて、Ti ワイヤをコイル状に加工しないまま用いることにした。

図 7 には、N719/TiO₂/Ti を作用極、Pt ワイヤを対極にして作製した w-DSC の太陽電池特性におよぼす TiO₂ 膜厚の影響を検討した結果を示す。TiO₂ 膜厚が増加しても開放電圧 (V_{OC}) とフィルファクター (FF) に大きな変化は見られなかったが、短絡電流 (J_{SC}) が増加した。膜厚が約 28 μm の TiO₂ 膜を用いて作製した w-DSC において、約 2.2 % の変換効率が得られた。TiO₂ 膜厚の増加にともない、N719 色素の吸着量が増加したことが確認できたので、J_{SC} と変換効率の向上は色素の吸着量が増加したことが要因と考えた。

次に、N719/TiO₂/Ti と Pt ワイヤを用いて作製した w-DSC において、光を照射する方向

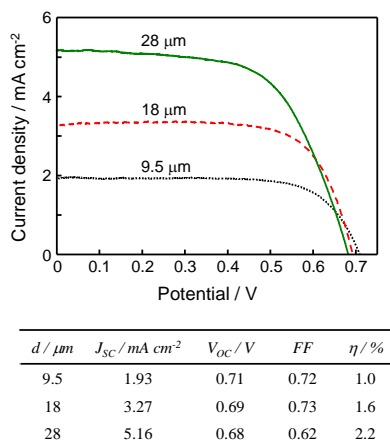


図 7. TiO₂ 膜厚の異なる N719/TiO₂/Ti を作用極、Pt ワイヤを対極にして作製した w-DSC の太陽電池特性。

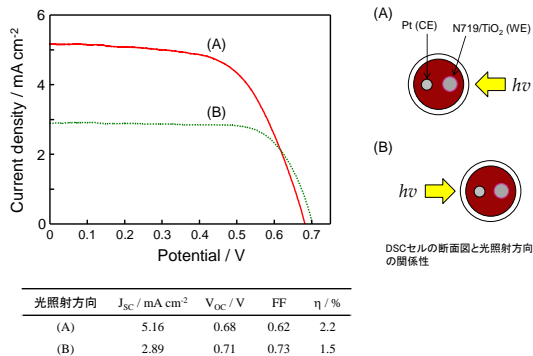


図 8. N719/TiO₂/Ti (膜厚 : 18 μm) と Pt ワイヤで構成される w-DSC の太陽電池特性におよぼす光照射方向の影響。

を変えて太陽電池特性を評価した結果を図 8 に示す。N719/TiO₂/Ti 電極側から光を照射した場合の特性は、上記の TiO₂ 膜厚が 28 μm のものである。一方、Pt 電極側から光を照射すると、V_{OC} はほとんど変化せず、J_{SC} が減少したものの、1.5 % の変換効率が得られた。w-DSC に照射した光が N719/TiO₂/Ti 電極に到達するまでのヨウ素系電解液の厚みの違いに起因すると考えられる。すなわち、ヨウ素系電解液は可視光領域に大きな吸収を有するため、Pt 電極側から光を照射すると、入射光の一部がロスしていると考えられる。しかしながら、本研究において構築したワイヤ型の色素増感太陽電池は、いずれの方向からの光照射でも発電できることを示唆している。

N719/TiO₂/Ti 電極に照射される可視光の一部がヨウ素系電解液に吸収され、十分な太陽電池特性が得られていないことが示唆されたので、w-DSC を組み立てる際に用いる 5 mmφ のガラス管を 1.3 mmφ のキャピラリーガラス管に変更することを検討した。TiO₂ 膜厚が 18 μm の N719/TiO₂/Ti 電極を作用極にして作製した w-DSC で比較した結果を図 9 に示す。5.0 mmφ のガラス管を用いて作製した w-DSC では変換効率が 1.6 % であったのに対

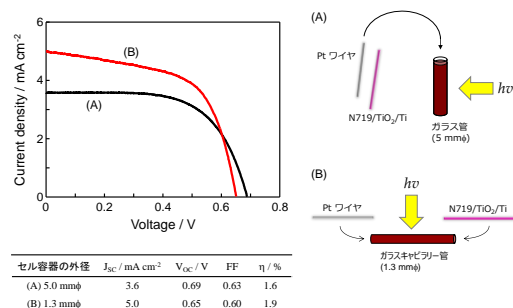
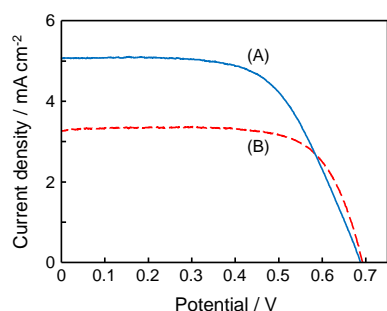


図 9. N719/TiO₂/Ti (膜厚 : 18 μm) と Pt ワイヤで構成される w-DSC の太陽電池特性におよぼすガラス管の外径の影響。

して、1.3 mmφのキャピラリーガラス管を用い、ヨウ素系電解液の量を相対的に減らしたところ、変換効率が1.9%に向上した。しかしながら、1.3 mmφ(内径にして1.1~1.2 mmφ)のキャピラリーガラス管に、それぞれ0.25 mmφのN719/TiO₂/Ti電極とPt電極を挿入する作業が難しく、w-DSCを再現性よく作製するのが今後の課題でもある。

(3) N719/Ag/TiO₂/Ti (作用極)、Ptワイヤ(対極)で構成されるw-DSCの太陽電池特性 - Agナノ粒子担持効果の検討 -

酸化物表面に金属ナノ粒子と色素を共吸着させると、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の影響で有機色素の吸収効率が向上することが報告されている。そこで、TiO₂/Ti電極にN719色素とAgナノ粒子を共担持した電極(N719/Ag/TiO₂/Ti、TiO₂膜厚: 18 μm)を作製し、Ptワイヤを対極としてw-DSCを構築した。その太陽電池特性を評価した結果を図10に示す。Agナノ粒子を担持していないN719/TiO₂/Ti電極を用いて作製したw-DSCでは変換効率が1.6%であったのに対して、Agナノ粒子を担持したN719/Ag/TiO₂/Ti電極を用いて作製したw-DSCでは、変換効率が2.1%に向上した。



作用極	J _{SC} / mA cm ⁻²	V _{OC} / V	FF	η / %
(A) N719/Ag/TiO ₂	5.06	0.69	0.62	2.1
(B) N719/TiO ₂	3.27	0.69	0.73	1.6

図10. N719/TiO₂/Ti (膜厚: 18 μm) とPtワイヤで構成されるw-DSCの太陽電池特性におよぼすAgナノ粒子担持の影響。

(4) Tiワイヤ表面に陽極酸化法で成膜した多孔質TiO₂膜のキャラクタリゼーション

陽極酸化法により、Tiワイヤ表面に成膜した多孔質TiO₂層(A-TiO₂/Ti)の表面モルフォロジーを検討するためにSEM観察を行った(図11)。陽極酸化する前のTiワイヤ表面(図6-(a))と比較すると、表面の凹凸が増加していることがわかる。また、高倍率で観察した像より、数μmオーダーの細孔が形成されていることが確認できた。TiO₂ペーストを用いて作製したTiO₂膜とは異なり、陽極酸化でTiワイヤの表面に多孔質TiO₂層を形成している。つま

り、非常に強固なTiO₂層が形成されており、機械的強度は格段に向上している。また、SEM像より、Tiワイヤ表面に形成されたTiO₂層の厚みを見積もったところ、陽極酸化時間が1, 3, 6時間と長くなるにつれて、多孔質TiO₂層の厚みは6, 10, 16 μmと増加した。

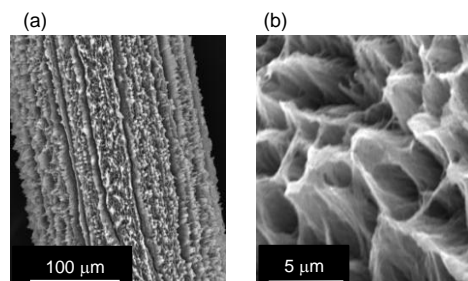
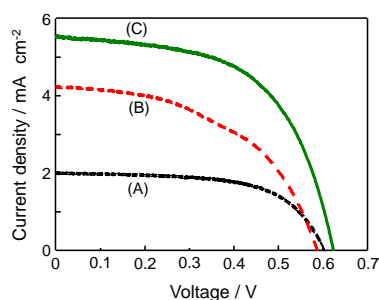


図11. 陽極酸化法でTiワイヤ表面に作製した多孔質TiO₂層のSEM像。

(5) N719/A-TiO₂/Ti (作用極)、PtワイヤおよびPt/グラファイト棒(対極)で構成されるw-DSCの太陽電池特性

図12には、N719/A-TiO₂/Tiを作用極、Ptワイヤを対極にして作製したw-DSCの太陽電池特性におよぼすTiO₂膜厚の影響を検討した結果を示す。ディップコート法で作製した電極の場合と同様に、TiO₂膜厚が増加すると、V_{OC}とFFに大きな変化は見られず、J_{SC}の値が向上した。膜厚が約16 μmのTiO₂層を用いて作製したw-DSCにおいて、2.0%の変換効率が得られた。TiO₂膜厚の増加にともない、N719色素の吸着量が増加することが確認できており、Tiワイヤの表面の形成された多孔質構造により色素の吸着量が増加したことが変換効率の向上に寄与したと考えられる。

最後に、高価なPtワイヤの使用量を低減す



陽極酸化時間	TiO ₂ 膜厚 / μm	J _{SC} / mA cm ⁻²	V _{OC} / V	FF	η / %
(A) 1	6	2.0	0.60	0.62	0.75
(B) 3	10	4.0	0.59	0.57	1.3
(C) 6	16	5.5	0.62	0.58	2.0

図12. N719/A-TiO₂/Ti (膜厚: 16 μm) とPtワイヤで構成されるw-DSCの太陽電池特性。

のために、Pt 担持グラファイト電極に置き換えることを検討した。細さ 0.3 mmφ のグラファイト棒を、603 K で 10 時間、KNO₃ 溶融塩中で処理すると、BET 表面積が 2.0 m²/g から 4.9 m²/g に増加した。この KNO₃ 処理したグラファイト棒に H₂PtCl₆ 溶液を用いて Pt を担持した (Pt/KNO₃-C)。これら Pt 担持グラファイト棒を対極、N719/A-TiO₂/Ti を作用極にして作製した w-DSC の太陽電池特性を評価した結果を図 13 に示す。Pt を担持していないグラファイト電極 (C) や KNO₃ 処理を行っていないグラファイト棒に Pt を担持した電極 (Pt/C) を用いると、変換効率がそれぞれ 0.75、1.3 % と低い値であった。これに対し、KNO₃ 処理したグラファイト棒に Pt を担持した電極 (Pt/KNO₃-C) を用いると、Pt 担持量の最適化が十分ではない段階ではあるが、1.8 % の変換効率を示した。これは、Pt ワイヤを対極に用いた場合とほぼ同等の性能であった。この結果は、高価な Pt ワイヤを、比較的安価な Pt/KNO₃-C 電極に置き換えることが可能であることを示唆している。

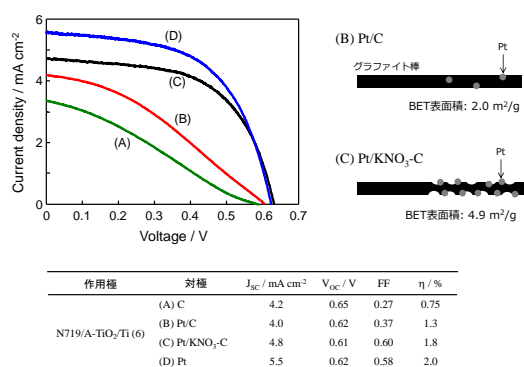


図 13. N719/A-TiO₂/Ti (膜厚: 16 μm) と Pt ワイヤ、および、Pt 担持グラファイト電極で構成される w-DSC の太陽電池特性。

まとめ

Ti ワイヤを基材として N719/TiO₂/Ti 電極を作製することで、透明導電性基板を必要としないワイヤ型色素増感太陽電池を構築することに成功した。Ti ワイヤ表面への TiO₂ 膜の作製には、ディップコート法と陽極酸化法を用いたが、前者では nm オーダー、後者では μm オーダーの細孔構造を有する TiO₂ 膜が得られた。いずれの場合でも、N719 色素の吸着量増加に寄与しており、Ti 金属基板の表面の多孔質 TiO₂ 膜を作製する手法として有効である。

TiO₂/Ti 電極に N719 色素と Ag ナノ粒子を共担持することで、太陽電池特性がわずかに向上した。

ワイヤ型 DSC の対極に用いる Pt ワイヤの

代替として、KNO₃ 溶融塩で処理したグラファイト棒に Pt を担持した電極を作製することに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

① 川上雄飛, 竹内雅人, 堀内悠, 松岡雅也, “透明導電性膜を必要としないワイヤ型色素増感太陽電池の構築”, 光化学討論会 2012, 2012 年 9 月 13 日, 東京

② Y. Kawakami, M. Takeuchi, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, “Development of Titanium Wire-based Dye-sensitized Solar Cells and the Enhancement of the Performance by Surface Plasmon Resonance of Ag Nanoparticles”, Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME2012), 2012 年 10 月 8 日, Honolulu, USA

③ 木場拓哉, 川上雄飛, 竹内雅人, 堀内悠, 松岡雅也, “透明導電性基板を用いないワイヤ型色素増感太陽電池の開発と 逆電子移動抑制層の導入による光電変換効率の向上”, 触媒学会関西支部 第 22 回キャラクターセッション講習会, 2012 年 10 月 12 日, 大阪

④ 木場拓哉, 川上雄飛, 竹内雅人, 堀内悠, 松岡雅也, “透明導電性膜を用いない色素増感太陽電池への逆電子移動抑制層導入による光変換効率向上”, 第 111 回触媒討論会, 2013 年 3 月 26 日, 大阪

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 雅人 (TAKEUCHI MASATO)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 90382233