

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550166

研究課題名(和文) カーボンナノシェルを対極材料として用いた色素増感太陽電池の高性能化

研究課題名(英文) Performance improvement of dye-sensitized solar cell with carbon nanoshell as counter material

研究代表者 小林 光一 (KOBAYASHI KOICHI)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：90097171

研究成果の概要(和文)：本研究では色素増感太陽電池用対極材料としてナノシェル構造を持ったカーボン微粒子膜やカーボンと導電性高分子との複合材料( $\text{ClO}_4^-$ ドープポリエチレンジオキシチオフェン担持カーボン微粒子複合膜)を作製し、その対極性能を検討した。その結果、導電性高分子を担持させることでカーボン微粒子膜単体に比べてヨウ素電解液との界面抵抗を低減し、フィルファクター(FF)が大きく向上し、光電変換効率が向上できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, a carbon nanoparticle with nanoshell-like structure and a  $\text{ClO}_4^-$  doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) supported carbon particle (PEDOT- $\text{ClO}_4^-/\text{C}$ ) composite film electrode were prepared on transparent conductive oxide glass to improve the performance of carbon-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells (DSSC). As a result, a DSSC with a PEDOT- $\text{ClO}_4^-/\text{C}$  composite film counter electrode had a significantly improved fill factor and photovoltaic conversion efficiency, compared to a cell based on a simple carbon particle film electrode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：界面化学, 材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：色素増感太陽電池, 対極材料, カーボン, 触媒活性, 電流-電圧特性, サイクリックボルタンメトリー, 交流インピーダンス法

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の太陽電池として期待されている色素増感太陽電池は安価に製造でき、比較的高い変換効率が得られるため、最近注目されている。この電池の性能は光電変換効率によって評価されるが、理論上の最高効率(約16%)に近づけるためには短絡電流、開放電圧

及びフィルファクターの向上が課題となる。短絡電流の向上には入射光を酸化チタン光電極内に閉じ込めることや色素の吸着量を増大させることのほかに、入射した光を高効率で吸収でき、光電変換できる色素の設計も重要になる。また、開放電圧の向上には励起色素から酸化チタン多孔質膜に注入された

電子が酸化チタン多孔質膜を移動する過程で酸化チタンから漏れ出し酸化された色素を還元したり、電解質中のヨウ素イオン ( $I_3^-$ ) と反応したりして漏れ電流を防止する必要もある。さらに、フィルファクターの向上のためには太陽電池を構成している導電性膜、酸化チタン膜、色素、電解質、対極導電性膜などのバルク内やそれらの界面の抵抗を低減する必要がある。このような作用極の性能向上のための研究は広範に行なわれているが、一方で対極の研究は比較的少なく、実用化のために白金対極以外の安価な材料の開発が求められている。

現在、対極として $I_3^-$ の還元触媒能に優れている白金蒸着膜が用いられているが、これまでにカーボン系材料であるカーボンナノチューブ、比表面積の大きい活性炭、さらにグラファイト、カーボンブラックと酸化チタンナノ微粒子の混合物やポリチオフェン系の導電性高分子などが比較的良好な対極特性を示すことを見出している。しかし、白金系材料に匹敵する性能には至っていないことから更なる対極の性能向上が望まれる。

## 2. 研究の目的

色素増感太陽電池の実用化のためには白金以外の新規対極材料の開発が急務である。この研究では対極材料として還元触媒性能が期待されるカーボンナノシェルにより性能を向上させることを目的とする。このカーボンナノシェルは平均粒径が10–20 nmのシェル状構造を持つ高い還元活性を示す材料である。このナノシェル構造を持つ球殻状炭素、カーボンナノシェルを用いると非凝集状態の高表面積を持つ多孔質電極構造が形成され、これによる $I_3^-$ イオンの還元がスムーズに行なわれるものと考えている。

(1) まず、本研究では遷移金属（鉄やコバルト錯体）共存下でポリマーを炭素化し、平均粒径が10–20 nmのシェル状構造を持つ球殻状炭素、カーボンナノシェルを合成し、この炭素材料を対極材料に用いた色素増感太陽電池を作製すると共に、触媒活性機構を明らかにし、対極性能の向上を目指す。さらに、カーボンナノシェルにホウ素や窒素をドーピングすることによって触媒性能がさらに促進されることが分かっているのでこれについても検討する。

(2) 一方、研究代表者は、カーボン対極を改善する目的で、カーボンと導電性高分子である $C_{10}_4^-$ ドーピングポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT- $C_{10}_4^-$ ) との複合膜を、透明導

電ガラス電極上に電気化学堆積法と電解重合法を用いて作製する。さらに、この複合膜を対極に用いた色素増感太陽電池を作製し、対極の性能及び電池性能についても検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) カーボンナノシェルの合成及び対極の作製

フルフリルアルコールに鉄が 1 wt%及び 2 wt%になるようにフェロセンを溶解させ、反応開始剤として 0.1 M の塩酸を少量添加した。その後、窒素雰囲気下にて 80 °C で 72 時間重合を行った。得られたポリフルフリルアルコール/フェロセンをボールミルで 12 時間粉碎した。得られたポリフルフリルアルコール/フェロセン粉末をヘリウム雰囲気下にて 700 °C で焼成し炭素化を行った。その後、6 M 硫酸による 24 時間酸処理にてカーボン中に含まれる鉄の除去を行い、蒸留水及び超純水で中性になるまで吸引濾過法にて洗浄を行った。これを 24 時間乾燥させ、試料を得た。n-ブタノールにケッチェンブラック 300 J (KB, 粒子径: 34 nm) と合成したカーボンナノシェル (10 wt%) を 30 分間超音波分散させ、カーボンペーストを調整した。このカーボンペーストに、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を n-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶かしたものをバインダーとして添加し、対極用塗布ペーストを作製した。このとき、カーボンに対して PVDF の量が 15 wt% となるように調製した。得られたペーストをドクターブレード法により FTO ガラス基板上に塗布し、110 °C で 5 分間加熱処理を行い、対極触媒膜を作製した。さらに、カーボンナノシェルにホウ素や窒素をドーピングすることを試みた。

### (2) PEDOT- $C_{10}_4^-$ 担持カーボン微粒子複合膜対極の作製

① PEDOT- $C_{10}_4^-$ を担持させるためのカーボン微粒子膜の作製には、電気泳動堆積法を用いた。高分散かつ電界に応答するようにポリビニルピロリドン (PVP) [Mw = 10,000] をキャッピング剤として用いた。カーボン微粒子分散液は Ethanol に対して 3 wt% の PVP を添加し、カーボン微粒子 (Carbon Black, Printex L-6, Degussa) を CB/PVP の質量比が 0.66 となるように添加し、十分に超音波分散を行った。この分散液に導電面を向かい合わせ、電極間距離を 5 mm に固定した 2 枚の FTO 導電ガラス電極を浸し、直流電源 (ZX-400L, 高砂製作所) を用いて 10 V の直流電圧を 15 秒間印加し、陽極側に CB 電着膜を作製した。これを 110 °C で乾燥させ CB 微粒子膜電極とした。

② 次に、PEDOT- $C_{10}_4^-$ を担持させるために電解重合を用いた。EDOT モノマー電解液 (10 mM

EDOT モノマー, 100 mM LiClO<sub>4</sub>; 溶媒, アセトニトリル) に導電面を向かい合わせ, 電極間距離を 5 mm に固定した CB 微粒子膜電極と FTO 導電ガラス電極を浸した. そして, この二つの電極に 3.5 V の直流電源を印加し, 陽極側に PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup> を電析させた. これをアセトニトリルで洗浄し, PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup> 担持カーボン微粒子膜対極とした.

### (3) 作用極及びセルの作製

作用極の作製には, 電気泳動堆積法を用いた.十分に超音波分散を行った 2.2 wt% の TiO<sub>2</sub> 分散液 (P-25, (Degussa); 分散媒, 50 vol% Ethanol aq.) 中に, 導電面を向かい合わせた FTO ガラス電極を浸し, 10 V の直流電圧を 35 秒間印加して, TiO<sub>2</sub> 微粒子を FTO ガラス電極へ電着させた. このとき電極間距離は 5 mm に固定した. そしてこれを電気炉で 500 °C, 30 分間焼成した. この電極をセルサイズに切り取り, TiO<sub>2</sub> 膜部分を直径 6 mm の円形に削り出した. 再度 500 °C で 10 分間焼成し, 焼成後に 0.3 mM の N719 色素溶液 (溶媒, t-Butyl Alcohol : Ethanol dehydrated : Acetonitrile dehydrated = 1 : 1 : 2) に 40 °C で 2 時間浸漬させ, これを作用極とした. 次に, 固定された台上に, サーリンを熱圧着させて作製した対極及び Pt 蒸着 FTO ガラス対極を乗せ, 電解液 (I<sub>2</sub> 50 mM, LiI 500 mM, 4-tert-Butylpyridine 500 mM; 溶媒, 3-Methoxypropionitrile) を滴下した. そこに作用極を乗せ, 開口面積 0.24 cm<sup>2</sup> (直径 5.5 mm) のプラスチックマスクで固定し, セルを作製した.

### (4) 対極及びセルの性能評価

カーボン微粒子膜中の PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup> の存在は X 線光電子分光器 (XPS, SSX-100,) を用いて確認した. 電極の断面構造は, 電界放出型走査電子顕微鏡 (FESEM, S-4100, Hitachi Ltd., Japan) を用いた. 交流インピーダンススペクトル (EIS) の測定は二電極セルで行い, 作用極として作製した電極, 対極に白金蒸着ガラス, 電解液 (I<sub>2</sub> 50 mM, LiI 500 mM, 4-tert-Butylpyridine 500 mM; 溶媒, 3-Methoxypropionitrile) を用いたダミーセルで, 10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>6</sup> Hz の周波数範囲を, 交流振幅 150 mV で行った. サイクリックボルタメトリーの測定は三電極セルで行い, 作用極に作製した電極, 対極に白金, 参照極に Ag/AgI, 電解液 (I<sub>2</sub> 1 mM, LiI 10 mM, LiClO<sub>4</sub> 100 mM; 溶媒, Acetonitrile dehydrated) を用いたダミーセルで, 電極間の距離を 5 mm とし, 0.1 V sec<sup>-1</sup> の掃引速度で行った. また走査範囲を - 0.5 ~ 1.5 V とした.

セルの I-V 特性は作製したセルにソーラーシミュレーターで擬似太陽光 (100 mW cm<sup>-2</sup>, AM 1.5) を照射して測定した.

## 4. 研究成果

### (1) カーボンナノシェル対極

TEM, XRD 測定からフルフルリアルアルコールとフェロセンから合成されたカーボンに直径が数十 nm 程度の中空の球殻構造が確認され, ナノシェル構造を持つことが確認された. 一方で, フェロセンを添加しなかったカーボンにはナノシェル構造は確認できず, ガラス状炭素に近い構造を持つカーボンであることが分かった. また, TEM 画像からナノシェル構造の表面は, 短い乱れたグラファイト層の構造を持っていることが確認された.

次に, この合成したカーボンナノシェルとケッチェンブラックをブタノールに分散させペースト作製し, これを用いてドクターブレード法で導電性ガラス基板に塗布することにより対極膜を作製した. この対極を用いた太陽電池の電流-電圧特性 (I-V 特性) の測定を試みた. カーボンナノシェル/ケッチェンブラック混合対極はケッチェンブラックのみの対極と比較して, I<sub>3</sub><sup>-</sup>還元ピークの電位が高電位側にシフトしており, I<sub>3</sub><sup>-</sup>還元に対する触媒活性が優れていることが CV 測定により確認された. これはカーボンナノシェルが KB に比べ I<sub>3</sub><sup>-</sup>還元の反応活性点が増加し, それにより対極触媒膜/電解液界面の電荷移動抵抗が低下したものと考えられる.

また, カーボンナノシェル/ケッチェンブラック混合対極を使用することでセル性能が向上することが分かった ( $\eta = 3.67\%$ ). これは, カーボンナノシェルを混合することにより, 反応活性点が増加し, それにより過電圧が低下し, 光電流密度増加, 光電変換効率向上に繋がったものと考えられる. また, カーボンナノシェルに窒素をドーブした試料を作製し, その触媒性能については現在検討中である.

### (2) PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup> 担持カーボン微粒子複合膜対極

カーボン微粒子膜電極の性能を向上するために PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup> 担持カーボン微粒子複合膜 (PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup>/CB) 電極を作製した. PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup>/CB 電極の性能を検討するため, サイクリックボルタメトリーを用いて電気化学的に作製された PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup>/CB 電極は, CB 電極よりもヨウ素電解液に対する電極性能が高かった. そこで, この複合膜電極を対極として用いた色素増感太陽電池を作製し, その対極性能を電気化学インピーダンスの計測から評価した. その結果, 導電性高分子を担持させることでカーボン微粒子膜単体に比べてヨウ素電解液との界面抵抗を低減できることが明らかとなった. また, この色素増感太陽電池を I-V 特性から検討した結果, PEDOT-C10<sub>4</sub><sup>-</sup>/CB 電極の性能は, カーボン微粒子膜電極を用いた場合に比べてフィルファク

ター (FF) が大きく向上し、光電変換効率が向上した。PEDOT-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (3.5 V, 30 s)/CB電極を対極として用いた場合 (下表) で、変換効率 4.05 % を示した。これは、CB電極を対極として用いた場合の変換効率の約 40% の向上となった。また、一般に対極に用いられている

	J <sub>sc</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	V <sub>oc</sub> / V	Fill Factor	Efficiency / %
Pt	11.81	0.79	0.52	4.86
PEDOT-ClO <sub>4</sub>	9.69	0.78	0.53	4.00
CB 10V15s	10.51	0.77	0.36	2.92
3.5V15s/10V15s	10.63	0.78	0.47	3.88
3.5V30s/10V15s	9.64	0.78	0.54	4.05
3.5V60s/10V15s	10.32	0.78	0.50	4.01

白金蒸着ガラスを用いた場合の光電変換効率のおよそ 80% の性能を示した。

これらの結果から、PEDOT-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> の CB 電極への導入は、CB 電極を改良する方法の一つとして有効であることが明らかとなった。

#### 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 3 件)

- ① S. Sakurai, Hai-qing Jiang, M. Takahashi, K. Kobayashi, "Improvement of carbon-based counter electrode for dye-sensitized solar cells" Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 125 (2011) (査読有)
- ② Sho Sakurai, Hai-qing Jiang, Masashi Takahashi, Koichi Kobayashi; Enhanced performance of a dye-sensitized solar cell with a modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/TiO<sub>2</sub>/FTO counter electrode, Electrochem Acta, Vol.54 No.23 pp.5463-5469 (2009) (査読有)
- ③ Hai-qing Jiang, S. Sakurai, K. Kobayashi, "Fabrication and enhanced performance of a dye-sensitized solar cell with a ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/TiO<sub>2</sub>/FTO counter electrode", IEEE-ECS Electrochemical and Solid State Letters, 12, F13-F16 (2009) (査読有)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 櫻井翔, 高橋政志, 小林光一; カーボン対極の改善による色素増感太陽電池の性能向上, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川県立神奈川大学, 2011 年 3 月 27 日
- ② 櫻井翔, 高橋政志, 小林光一; 電気化学的方法を用いた堆積法色素増感太陽電池用カーボン対極の改善, 東京都市大学学術フ

ロンティア第 2 回シンポジウム, 東京都市大学等々力キャンパス, 2011 年 3 月 10 日

- ③ Sho Sakurai, Koichi Kobayashi, "Evaluation of dye-sensitized solar cell with ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/TiO<sub>2</sub>/FTO counter electrode", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2010 Pacificchem), USA (Hawaii), Dec.18, 2010
- ④ Sho Sakurai, Hai-qing Jiang, Masashi Takahashi, Koichi Kobayashi, "Modified carbon materials as counter electrode for dye-sensitized solar cell", 24th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2010), Czech Republic (Prague), Sep. 6, 2010.
- ⑤ 神崎翔, 高橋政志, 小林光一; 色素増感太陽電池用非白金対極の作製と特性評価, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学, 2010 年 3 月 26 日
- ⑥ 高橋政志, 佐藤圭, 小林光一; イオン液体を用いた色素増感太陽電池への界面活性剤の添加効果, 日本化学会第 62 回コロイドおよび界面化学討論会, 岡山理科大学, 2009 年 9 月 17 日
- ⑦ 奥村拓郎, 池上和志, 高橋政志, 小林光一; 電解重合 PEDOT とカーボン触媒に用いる色素増感太陽電池用対極の検討, 電気化学会 2009 年秋季大会, 東京農工大学 2009 年 9 月 10 日
- ⑧ 中島可南子, 高橋政志, 小林光一; ナノシェル構造を持つカーボン微粒子を対極に用いた色素増感太陽電池の作製とその特性評価, 日本化学会第 89 春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2009 年 3 月 27 日
- ⑨ 櫻井翔, 高橋政志, 小林光一; 電気泳動堆積法を用いた色素増感太陽電池用カーボン対極の作製と評価, コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, Vol.61st Page.296, 九州大学, 2008 年 8 月 20 日
- ⑩ 櫻井翔, 高橋政志, 小林光一; 電気化学的方法による色素増感太陽電池用導電性ポリマー対極の作製と評価, 日本化学会講演予稿集, Vol.88th No.1 Page.623, 立教大学, 2008 年 3 月 27 日

[図書] (計 1 件)

- ① 小林光一ほか，現代界面コロイド化学の事典，“太陽電池におけるコロイド界面化学の技術”日本化学会編，pp146-147，2010

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 光一 (KOBAYASHI KOICHI)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：90097171