

色素増感太陽電池における単層カーボンナノチューブ対極のモフォロジー制御とその評価

Morphology control and characterization of single-walled carbon nanotube counter electrodes in dye sensitized solar cells

*千葉 孝昭 (東大院) 木下 英典 (東大院)
 崔 可航 (東大院) エイナルソン (東大院)
 エリック
 伝正 千足 昇平 (東大院) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Takaaki CHIBA, Hidenori KINOSHITA, Kehang CUI, Erik EINARSSON, Shohei CHIASHI and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Dye sensitized solar cells (DSSCs) were fabricated using single-walled carbon nanotube (SWNT) film as the counter electrodes. SWNT film was synthesized by alcohol chemical vapor deposition method and transferred on FTO substrate by hot water method. The morphology of SWNT film was changed by exposure of ethanol vapor. I-V characteristics and electrical impedance spectrum of DSSCs were investigated. It is elucidated that SWNT counter electrodes have large impedance in 1 ~ 100 Hz and the morphology of SWNT counter electrode has influence on the internal resistance and power conversion efficiency.

Key Words : single-walled carbon nanotube, dye sensitized solar cell, energy device

1. 序論

1991年にGratzelらによって考案された色素増感太陽電池⁽¹⁾は製造コストが安価であり、発電効率も高いことから現在盛んに研究されている。しかし、対極材料として使用されているPtには資源的制約があり、コストの低減を妨げている。この問題を解決するためにPtの代替材料としてカーボンナノチューブを用いた研究が数多くされている⁽²⁾。単層カーボンナノチューブ(SWNT: single-walled carbon nanotube)は高い電気伝導性を持ち、化学的に安定であることから色素増感太陽電池の対極材料としての可能性を持つと考えられる。本研究ではアルコールCVD法により合成した垂直配向SWNTを対極とした色素増感太陽電池を作成し、電気化学測定によりその対極性能を評価した。また、垂直配向SWNT膜を蒸気処理することによりモフォロジーを変化させ、対極性能への影響を分析した。

2. 実験方法

2.1 色素増感太陽電池の作成 フッ素ドープ酸化錫(FTO: fluorine doped tin oxide)膜付きのガラス基板の上にTiO₂コロイドペーストをドクターブレード法により100 μmの厚さになるように塗布する。空气中で十分に乾燥させた後、電気炉で450 °C、30分間大気中で焼結させる。焼結後にTiO₂膜を0.5

cm×0.5 cmに整形し、0.3 mMに調整した色素(N719)溶液に24時間浸す。色素溶液の溶媒にはエタノールを使用した。24時間後に基板を取り出し、エタノールで洗浄してこれを光電極とする。アルコールCVD法⁽³⁾により合成した垂直配向SWNT膜を温水を用いた転写法⁽⁴⁾により、FTO基板上に転写して垂直配向SWNT対極(Fig. 1)と合成した垂直配向SWNT膜を60 °Cに温めたエタノール蒸気に暴露してモフォロジーを変化させた対極を用意する(Fig. 2)。また、比較用にFTO基板上にPtを30 nmスパッタリングした対極を準備する。作成した光電極と対極の間に厚さ50 μmのスペーサーを挟み、ヨウ素電解液を10 μL注入してクリップで固定することによりセルを作成した。作成した色素増感太陽電池の構造をFig. 3に示す。

2.2 セルの性能評価 作成した色素増感太陽電池に擬似太陽光を100 mW/cm²(AM1.5)の強度で照射し、半導体パラメータアナライザを用いて四端子法によりI-V特性を測定した。また、周波数応答解析装置(FRA: frequency response analyzer)とポテンショガルバナスタットを用いてインピーダンスス

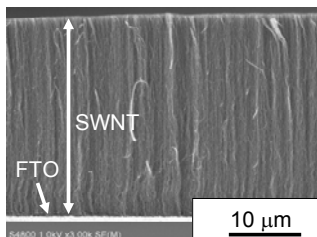


Fig. 1 SEM image of vertically aligned SWNT after transferring on FTO substrate (cross-sectional view).

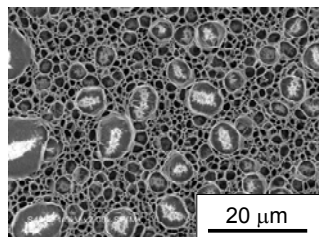


Fig. 2 SEM image of SWNT after vapor treatment (top view).

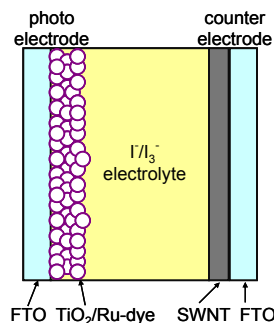


Fig. 3 Structure of dye sensitized solar cell.

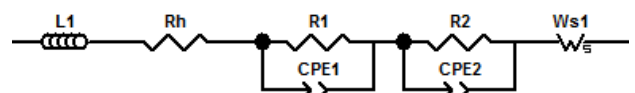


Fig. 4 Equivalent circuit model of DSSC.

ペクトルを測定した。インピーダンススペクトル測定の際は開放電圧下で振幅が10 mVの交流電圧を1 MHzから0.1 Hzまで掃引した。得られたインピーダンススペクトルをFig. 4の等価回路でフィッティングをし、各要素における内部抵抗を測定した。等価回路モデル内の R_h は基板のシート抵抗や接触抵抗、結線等による周波数に依存しないインピーダンスで、 R_1 は対極/電解液界面由来、 R_2 が光電極由来、 W_s は電解液の拡散抵抗由来のインピーダンスと知られている⁽⁵⁾。測定によって得られたインピーダンススペクトルの各要素から対極の性能を評価した。

2.3 対称セルによる対極性能の評価 光電極を対極と同じ基板に変更した対称セルを作成し、インピーダンススペクトルを測定することにより、光電極由来のインピーダンス成分を除去することができる。Pt対極およびSWNT対極で対称セルを作成し、その対極性能を評価した。インピーダンススペクトル測定の条件は太陽電池測定の際の条件と同じとした。

3. 結果と考察

作成した太陽電池のI-V特性をFig. 5に、またI-V特性のパラメータをTable 1に示す。I-V特性からわかるとおりSWNT対極を用いた太陽電池ではPt対極に比べて短絡電流密度 (I_{sc} , mA/cm²) やフィルファクター(FF: fill factor)が若干劣るが、同程度の発電変換効率(PCE: power conversion efficiency)が得られていることがわかる。 I_{sc} やFFはともに太陽電池の内部抵抗に依存する値であり、SWNT対極ではPt対極に比べて内部抵抗が高いと言える。この理由として、SWNTがPtに比べて電気伝導率が低いことや、触媒能が低く電解液の酸化還元反応が十分におこなわれていないことが考えられる。また、Pt対極太陽電池の I_{sc} がSWNT対極に比べて大きい理由として、Pt対極表面の鏡面効果により反射した光が色素に吸収されていることも考えられる。次に、SWNT対極をエタノール蒸気に暴露してモフォロジーを変化させた場合では、PCEが向上していることがわかる。これは蒸気処理により、垂直配向していたSWNTが倒れてFTO基板との接触がよくなり、接触抵抗が低減されたからだと考えられる。また、開放電圧 V_{oc} Vの値も0.66 Vから0.70 Vに向上している。蒸気処理によってSWNTが凝集し表面積が小さくなっているにもかかわらず性能が低下していないことから、SWNT対極では表面積が性能にあまり関係していないと考えられる。次に、作成した太陽電池のインピーダンススペクトルをFig. 6に示し、各要素のパラメータをTable 2に示す。Pt対極太陽電池のインピーダンスはSWNT対極太陽電池のインピーダンスに比べて低いことがわかり、インピーダンスの大きさの差は主に R_2 の抵抗であることがわかる。また、蒸気処理をしてモフォロジーを変化させたSWNT対極では R_h が28.64 Ω から19.12 Ω へと低減していることがわかる。しかし、モフォロジーの変化にともないFTO基板が露出してしまっているために、 R_1 のインピーダンスが2.57 Ω から20.10 Ω に大きくなっている。したがって、FTO基板を露出させずにモフォロジーを変化させて接触抵抗を低減できれば、変換効率の向上を実現できると考えられる。次に、作成した対称セルのインピーダンススペクトルをFig. 7に示す。インピーダンススペクトルからSWNT対極はPt対極に比べて大きなインピーダンスを持っていることがわかる。また、Pt対極は高周波領域にインピーダンスを持っているのに対して、SWNT対極は高周波領域と中周波領域の両方にインピーダンスを持っていることがわかる。これは、電解液がSWNT膜にトラップされて電解液の拡散が妨げられていることが原因として考えられる。この中周波領域のインピーダンスがSWNT対極太陽電池のPCEを低くしていたら、モフォロジー変化等によって中周波領域のインピーダンスを低減できれば、性能の向上が可能と考えられる。

4. 結論

垂直配向SWNT対極を用いて色素増感太陽電池を作成し、Pt対極と同程度の性能を得た。

エタノール蒸気処理によって垂直配向SWNT膜のモフォロジーを変化させることにより、FTO基板との接触を向上させ、性能の向上を実現した。

対称セルのインピーダンススペクトルの測定からSWNT対極はPt対極に比べてインピーダンスが大きいことがわかり、中周波領域のインピーダンスによって性能が下がっていることがわかった。

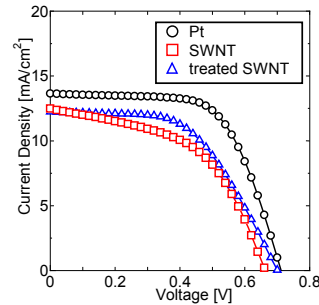


Fig. 5 I-V characteristics. Current density versus voltage.

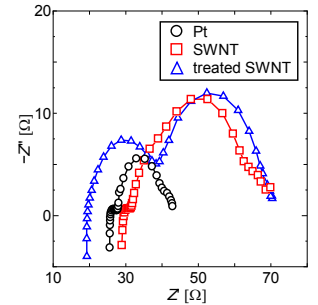


Fig. 6 Impedance spectrum of solar cells. Imaginary part of impedance versus real part of impedance.

Table 1 Properties of the solar cells.

Counter electrode	I_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE[%]
Pt	13.65	0.71	0.64	6.19
SWNT	12.48	0.66	0.51	4.20
treated SWNT	12.24	0.70	0.54	4.64

Table 2 Fitting parameters of equivalent circuit.

Counter electrode	R_h [Ω]	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]	W_s [Ω]
Pt	25.48	2.24	11.51	3.81
SWNT	28.64	2.57	34.73	4.43
treated SWNT	19.12	20.10	28.54	3.42

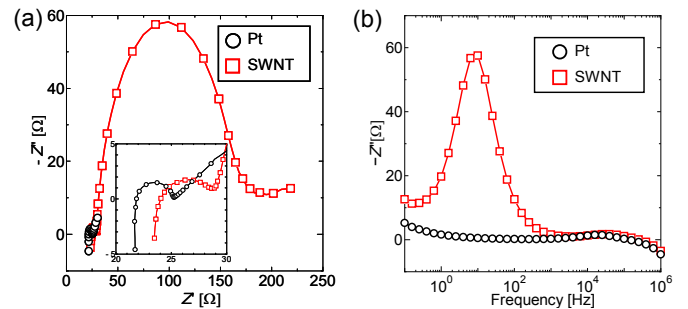


Fig. 7 Impedance spectrum of symmetry cells. (a) Imaginary part of impedance versus real part of impedance. (b) Imaginary part of impedance versus frequency.

参考文献

- (1) B. O'Regan and M. Gratzel, Nature, 353 (1991) 737.
- (2) Z. Yang et al., Chem. Phys. Lett., 549 (2012) 82.
- (3) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 229.
- (4) Y. Murakami and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 422 (2006) 575.
- (5) L. Han et al., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2433.