

# 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の色素増感型太陽電池電極への応用

Application of vertically-aligned single-walled carbon nanotube films to counter electrodes of dye-sensitized solar cells

大川 潤 (東大院学) 伝正 \*Erik エイナルソン (東大院)  
伝正 塩見 淳一郎 (東大院) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Jun OKAWA, Erik EINARSSON, Junichiro SHIOMI and Shigeo MARUYAMA  
Dept. of Mech. Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

We aim to apply vertically aligned single-walled carbon nanotube (VA-SWNT) films synthesized by ACCVD method to counter electrodes (CEs) of dye-sensitized solar cells (DSCs). A DSC was developed by installing VA-SWNT films as a CE, in place of conventional sputtered Pt on fluorine-doped tin oxide (FTO) layers. A VA-SWNT film was transferred onto a FTO-coated glass substrate using the hot-water detachment technique. Furthermore, in order to reduce the contact resistance, we adopted Si substrates deposited with Au/Cr metallic bilayer instead of the FTO-coated glass substrates. The performance of cells using VA-SWNT films were compared with that using other catalytic materials.

*Key Words* : carbon nanotube, CVD, dye-sensitized solar cell, counter electrode

## 1. 序論

単層カーボンナノチューブ (SWNT : single-walled carbon nanotube) <sup>(1)</sup>は炭素同素体の一種であり、グラフェンシート一層からなる円筒状の構造物である。炭素間 sp<sup>2</sup> 共有結合に由来する高い機械的強度や、チューブの巻き方 (カイラリティ) による電子的特性の変化、軸方向への熱伝導性の高さなど、極めて特徴的な物性を有することから新世代の素材として、電子デバイスなどへの応用が期待されている。本研究室ではアルコールを炭素源とした触媒 CVD 法 (ACCVD 法) により、石英やシリコン基板上に垂直配向膜として SWNT を合成することに成功している (VA-SWNT : vertically aligned SWNT) <sup>(2)</sup>。SWNT のデバイスへの応用にはカイラリティ制御など克服すべき課題があるが、複数のカイラリティの混在する VA-SWNT 膜の、炭素材料として性能の評価も重要である。本研究ではデバイス応用への試みとして、ACCVD 法により合成された VA-SWNT 膜を対極材料として応用した色素増感型太陽電池セル <sup>(3)</sup> を試作し、その特性評価を行った。

## 2. 実験方法

**2.1 VA-SWNT 膜合成** Fig. 1 に本研究で用いた CVD 装置の概略を示す。電気炉により加熱された真空チャンバ内に、Dip-coat 法 <sup>(4)</sup> により触媒金属 (Mo-Co 触媒) を担持した石英基板を封入する。反応温度 (800°C) まで昇温させる過程で Ar/H<sub>2</sub> 混合ガスにより触媒金属を還元させる。バタフライバルブでチャンバ内圧力を制御しながら炭素源として一定流量のエタノールを流し、触媒金属と反応させ SWNT 膜を合成する。また反応中の基板に Ar レーザー (488nm) を照射する。予め SWNT 膜の膜厚と吸光度の関係調べておくことで、SWNT 膜の膜厚をリアルタイムで計測することが出来る <sup>(5)</sup>。

**2.2 色素増感型太陽電池の作成** Fig. 2 に色素増感型太陽電池の概略図を示す。フッ素ドープ酸化錫 (FTO: Fluorine doped tin oxide) 膜付ガラス基板 (以下 FTO 基板) 上に、光触媒用に調製された TiO<sub>2</sub> ペーストをスキージ法により塗布し、電気炉で 150 °C、5 分焼結させる。その後、色素 (N719Dye) 溶液に 12 時間ほど浸し TiO<sub>2</sub> 上に色素を定着させ、これを光電極として用いる。一方対極には、本研究室で開発された SWNT 膜の転写技術 <sup>(6)</sup> を用いて FTO 基板や Au/Cr 蒸着 Si 基

板などの電極基板上に膜を転写させたもの (Fig. 3)、比較対象として、FTO 基板上に Pt を 30nm 程度スパッタリングしたものやカーボンブラックを TiO<sub>2</sub> コロイド溶液中に超音波分散させたペーストを、FTO 基板上に塗布したものなどを用いた。以上の電極間にスペーサー (メンディングテープ) を挟み、電解液を注入し両電極をクリップで固定することでセルを作成した。150W のキセノンランプと AM1.5 フィルタからなるソーラーシミュレータを用いて 100 mW/cm<sup>2</sup> の擬似太陽光を照射し、半導体パラメータアナライザーを用いた四端子法によりセルの I-V 特性を測定した。

**2.3 等価回路解析** 測定された I-V 曲線を、太陽電池の等価

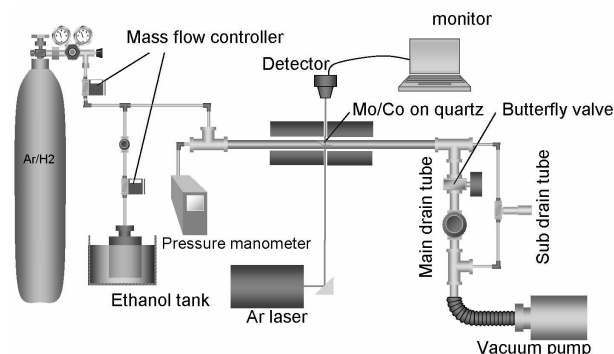


Fig. 1 ACCVD apparatus.

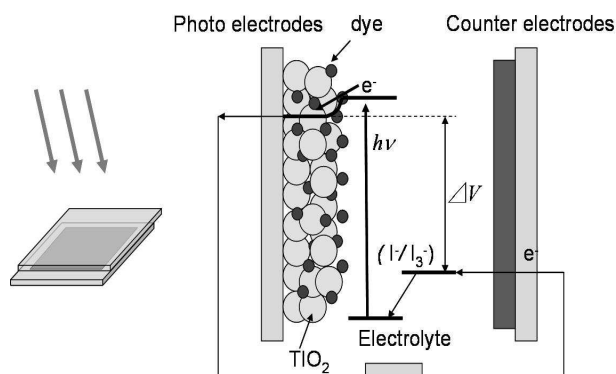


Fig. 2 Schematics of dye-sensitized solar cell.

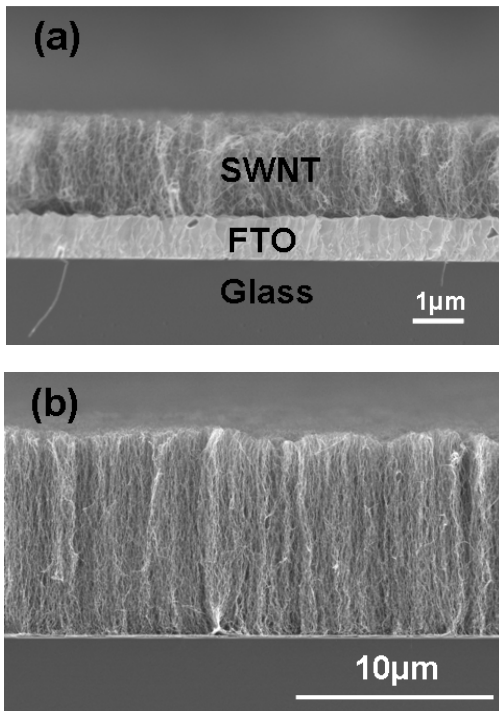


Fig. 3 SEM images of VA-SWNT films transferred on (a) a FTO-coated glass substrate, (b) Au/Cr bilayer deposited on a Si substrate.

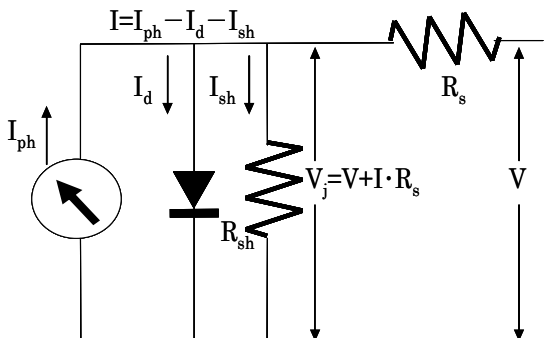


Fig. 4 Equivalent circuit model of solar cell.

回路解析に広く用いられている Fig. 4 の pn 接合のダイオードモデルを用いて近似することを試みた. この等価回路は(1)式で表される<sup>(7)</sup>.

$$I = I_{ph} - I_0 \left\{ \exp \left( q \frac{V + IR_s}{nkT} \right) - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (1)$$

$n$  はダイオード因子,  $I_0$  は逆方向飽和電流,  $R_{sh}$  は回路のシャント抵抗,  $R_s$  は回路の直列抵抗を表す. これらの定数をパラメータとして, I-V 特性曲線を近似し, 各パラメータを評価した.

### 3. 結果と考察

作成したセルの I-V 特性曲線を Fig. 5 に, また各種特性値を Table 1 に, (1)式による各 I-V 特性曲線のフィッティング Table 2 に示す. I-V 特性からわかるとおり, SWNT 膜を用いて Pt 対極に匹敵する光電変換効率を得られていることがわかる. また, FTO 基板上に SWNT 膜を転写した対極を用いたセルにおいては, I-V 特性曲線のフィルファクター(FF: fill factor)が Pt を用いたものなどと比較して小さいことが確認された. また, (1)式によるフィッティングパラメータから, この FF の小ささは,  $R_s$  すなわちセルの直列抵抗の大きさに由来するものであることが示唆された. 一方, 先行研究における SWNT 膜の膜厚方向の電気伝導性の測定結果からは, SWNT 膜自体の電気伝導性は, 見積十分大きいと考えられる.

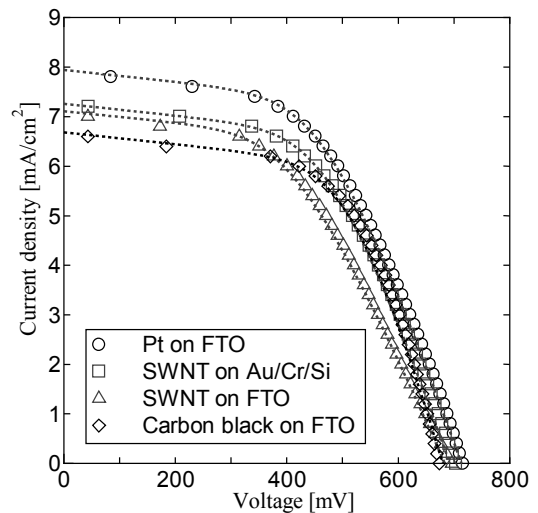


Fig. 5 I-V characteristics.

Table 1 Attributes of cell.

Counter electrode	$V_{oc}$ [V]	$I_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	$\eta$ [%]
Pt on FTO	0.71	7.94	0.52	2.98
SWNT on FTO	0.69	7.10	0.49	2.43
SWNT on Au/Cr/Si	0.70	7.26	0.53	2.71
Carbon black on FTO	0.67	6.68	0.59	2.66

Table 2 Fitting parameters.

Counter electrode	$n$	$I_0$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$R_{sh}$ [k $\Omega$ /cm <sup>2</sup> ]	$R_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
Pt on FTO	1.66	3.14E-07	0.81	26
SWNT on FTO	1.60	2.55E-07	0.85	33
SWNT on Au/Cr/Si	1.62	2.43E-07	0.81	25
Carbon black on FTO	1.60	3.05E-07	0.81	20

すなわち,  $R_s$  の大きさは, 電極基板の SWNT 膜の接触抵抗や, 電極基板自体の表面抵抗値の差に起因するものであると予想される.

これらの問題を解決するために, FTO 基板に替えて, Au/Cr 薄膜を蒸着した Si 基板を電極材料として用い, SWNT 膜を転写後, 真空中でアニール処理したものを用いた. Table 1, Table 2 に示すとおり, FTO 基板を用いたものと比較し, Au/Si 蒸着 Si 基板を用いた場合 FF が向上し,  $R_s$  が低減していることがわかる. またカーボン材料を対極として用いたものは総じて短絡電流密度が低いことがわかる. これは, Pt スパッタ面の鏡面効果や, 活性界面であるカーボン表面に, 酸素や水などの分子が物理吸着し, それらの分子が電解液中に溶存することによる電解液の組成の変化などの影響が考えられる. 今後は, 電気化学インピーダンス測定などにより, 電荷移動反応の律速過程を同定する必要がある.

### 4. 結論

- 色素増感型太陽電池の対極材料として VA-SWNT 膜が応用可能であることを示した.
- ダイオードモデルを用いた等価回路解析によりセルの特性評価を行った.
- SWNT 膜と電極基板との接合方法を提案し, セルの光電変換効率を向上させ, 100mW/cm<sup>2</sup> の擬似太陽光照射下で光電変換効率 2.7% を達成した.

### 参考文献

- S. Iijima et al., Nature, 363 (1993), 603.
- Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 385 (2004) 298.
- M. Grätzel et al., Nature, 353, (1991), 737.
- Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 377 (2003), 49.
- E. Einarsson et al., J. Nanosci. Nanotechnol., 8 (2008) 6093.
- Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 422 (2006), 575.
- M. Hu et al., J. Catal. 225 (2004) 230.
- C. T. Lin, unpublished.