

図2 色素増感太陽電池の構成および発電原理
Fig. 2 Structure and working principle of dye-sensitized solar cell.

光電極と同様に透明導電膜をコーティングしたガラスやプラスチックフィルムを基板として、その表面に触媒となる白金(Pt)をコーティングしたものである。電解液は、よう化物イオンを含む有機溶媒である。

光電極の透明導電膜付きガラスを通して入射した光は、色素に吸収され、色素中の電子を励起させる。光吸収量を増やして発生する電子数を増やすため、酸化チタン膜をナノポーラス状として表面積を増やしている。色素の光吸収によって励起した電子は、酸化チタンへ移動し、透明導電膜を通過して外部回路へ移動する。外部回路から対極へ移動した電子は、Ptを触媒としてよう化物イオンを還元する($I_3^- \rightarrow I^-$)。還元されたよう化物イオンは、電解液中を光電極へ移動し、色素に電子を与える($I^- \rightarrow I_3^-$)。これにより電池サイクルが形成される。

色素増感太陽電池は、その構成材料が結晶系シリコン太陽電池の材料に比べて安価であること、印刷方法を応用して製造できる可能性があることから、実用化された場合の製造コストはシリコン太陽電池に比べて低いと考えられている^{2)~6)}。しかし、その実用化にはいくつかの課題がある。色素増感太陽電池の現状の変換効率が結晶系シリコン太陽電池より低いことが最も大きな課題であり、高効率化が必要である。また、対極は、ガラスやプラスチックフィルムの表面に透明導電膜およびPtをコーティングする必要があることから、さらなる低コスト化のために、製造工程の省略やPtの使用量低減が望まれている。

1.2 色素増感太陽電池対極へのステンレス鋼の適用

著者らは、色素増感太陽電池の対極へステンレス鋼の適用を試みた。ステンレス鋼は金属材料であり、絶縁体であるガラスやプラスチックフィルムに比べて導電性を有するため、それらの場合に必要透明導電膜が省略でき、製造コストの低減が可能である。また、対極の導電性が向上することで電池の内部抵抗が低減し、電池の変

換効率の向上も期待できる。さらに、ステンレス鋼は機械研磨や化学エッチング処理によりその表面形態を容易に変更できる。対極の表面形態を変化させて表面積や反射率を最適化できれば、対極でのよう化物イオン還元反応や光電極での光吸収を促進できる可能性がある。

表面積が大きい対極ほど、よう化物イオン還元反応点の数が増え、対極で還元反応する電子数が増えることが予想される。それにより、光電極で励起した電子の再結合を防ぐことができ、変換効率が向上することが期待できる。また、高反射率の対極を用いると、対極で反射する光が増え、光電極で再び吸収される光が増えることが予想される。それによって、光電極で発生する電子数が増え、変換効率の向上が期待できる。そこで、著者らはさまざまな粗面化処理により表面形態を変化させて表面積と反射率の異なる対極を作製し、色素増感太陽電池の変換効率に及ぼす対極の表面形態の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 ステンレス対極を用いた電池性能評価

供試材として、別途実施した模擬電解液中での耐食性調査で優れた性能を示したSUS445J1を使用した。板厚は0.2mm、表面仕上げはNo.2D仕上げのものを用いた。その表面にPtをスパッタリングにより厚さ5~40nmで成膜して対極を作製した。以下、ステンレス鋼にPtを成膜して作製した対極を「ステンレス対極」と呼ぶ。ステンレス対極の導電性を調査するために、Pt成膜前後の抵抗率を四探針法にて測定した。比較材として、厚さ0.2mmのインジウムドープ酸化すず膜付ポリエチレンナフタレート(ITO-PEN)を用いた。表1に作製した色素増感太陽電池の構成を示す。材料はすべてペクセル・テクノロジー株式会社より購入したものを用いた。

表1 色素増感太陽電池の構成
Table 1 Structure of dye-sensitized solar cell

光電極	基板	ITO-PEN (厚さ: 0.2mm)
	酸化チタン膜	粒径60nmと250nmの酸化チタンが4:1で混合された膜 (膜厚: 10μm)
	色素	N719 (レッドダイ)
対極	・ステンレス鋼 (SUS445J1), ITO-PEN ・Pt膜厚: 0~40nm	
電解液	よう素, よう化リチウム含有 メトキシプロピオニトリル	
電池のセル面積	0.25cm ²	

作製した太陽電池に、ソーラーシミュレーターにより分光分布AM1.5の模擬太陽光を放射照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ で照射し、電流-電圧曲線(I-V曲線)から算出した変換効率で電池性能を評価した。

2.2 粗面化処理ステンレス対極の作製

供試材は前節と同じSUS445J1を用いた。その表面形態を変化させるために、#220のエメリー紙での湿式研磨、浸漬粗面化処理、電解粗面化処理を両面に施した。浸漬粗面化処理は供試材をオルソけい酸ソーダ水溶液で電解脱脂した後、塩酸で酸洗し、濃度20mass%、 55°C の第二塩化鉄水溶液に浸漬した。浸漬時間により表面形態を変化させた。電解粗面化処理は既存の文献⁷⁾を参考にして行った。

各粗面化処理したステンレス鋼の表面形態は共焦点レーザー顕微鏡で観察した。

表面積は以下の方法で算出した。表裏ともに粗面化処理したステンレス鋼から、 $2\text{mm}\times 50\text{mm}$ の表面積測定用サンプルを約100枚切り出し、BET比表面積測定装置にて比表面積を測定した。測定した比表面積、測定サンプル総重量と測定枚数から表面積測定用サンプル1枚の表面積を算出し、4つの切断面の面積($0.2\text{mm}\times 104\text{mm}$)を差し引いて、粗面化処理された面の表面積とした。そして、No.2D仕上げの表面積を1とした時の各粗面化処理したステンレス鋼の表面積割合を「表面積比」として定義した。

粗面化処理したステンレス鋼の表面に、No.2D仕上げのサンプルを用いた場合に厚さが10nmとなる条件でPtをスパッタリングにより成膜してステンレス対極を作製した。ステンレス対極の全反射率は、可視-紫外分光光度計にて色素が最も多く吸収する波長である540nmの光をステンレス対極に照射して測定した。

2.3 粗面化処理ステンレス対極を用いた電池性能および還元反応点の調査

粗面化処理ステンレス対極を用いた色素増感太陽電池を表1の構成で作製し、変換効率を測定した。

対極でのよう化物イオンの還元反応点の数を調査するために、電池の光電極と対極とをポテンシオスタットに接続し、二極間に電池の開放電圧に相当する0.7Vを印加した場合の最大電流値を測定した。電流値は対極で還元反応に寄与する電子数として表される。

3. 結果と考察

3.1 ステンレス対極を用いた電池性能

表2に各対極の抵抗率を示す。ITO-PENを用いた対

表2 各対極の抵抗率($\Omega\cdot\text{m}$)とPt膜厚の関係

Table 2 Relationship between resistivity ($\Omega\cdot\text{m}$) and Pt film thickness

Pt膜厚(nm)	ステンレス鋼	ITO-PEN
0 (Ptなし)	6.0×10^{-7}	2.6×10^{-3}
5	6.0×10^{-7}	2.4×10^{-3}
15	6.0×10^{-7}	1.8×10^{-3}
40	6.0×10^{-7}	1.2×10^{-3}

極の抵抗率は、Ptの膜厚が増加すると低下した。これは、膜厚が増えることで導電性が向上したためと推察される。一方、ステンレス対極の抵抗率は、どのPt膜厚でも一定で、ITO-PENの場合の約10,000分の1であった。この結果から、ステンレス対極は少ないPt量でも導電性に優れることがわかる。

図3にステンレス対極を用いた色素増感太陽電池のI-V曲線を示す。図中の斜線領域の $I\times V$ が最大となる点で、最大出力(P_{max})が得られる。電池のセル面積を $A\text{cm}^2$ とすると、変換効率(η)は、(1)式で定義される。

$$\eta(\%) = P_{\text{max}}/(\text{放射照度}\times\text{セル面積})\times 100 \\ = P_{\text{max}}/A \quad \dots\dots\dots (1)$$

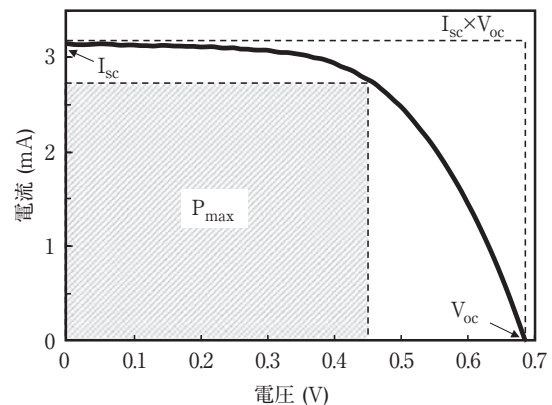


図3 色素増感太陽電池のI-V曲線
Fig. 3 I-V curve of dye-sensitized solar cell.

ここで、 P_{max} は短絡電流(I_{sc})、開放電圧(V_{oc})およびフィルファクター(FF)を用いて(2)式で表される。また、 I_{sc} は、短絡電流密度(J_{sc})とAを用いて(3)式で表される。

$$P_{\text{max}} = I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times \text{FF} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$I_{\text{sc}} = J_{\text{sc}} \times A \quad \dots\dots\dots (3)$$

(1)~(3)式より、変換効率は短絡電流密度、開放電圧、フィルファクターを用いて(4)式のように変換でき、これらの値の大小によって評価できる。

$$\eta = J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times \text{FF} \quad \dots\dots\dots (4)$$

表3に短絡電流密度、開放電圧、フィルファクターの変動要因を示す。短絡電流密度は電池が流すことのできる最大電流密度で、光電極での光吸収が増えて発生する電子数が増えると増加し、発生電子の再結合により減少する。開放電圧は、電解液中のPtの電極電位で決まりほぼ不変である。フィルファクターは、理論上の最大出力($I_{sc} \times V_{oc}$)に対する、実際の最大出力(P_{max})の割合であり、電池の内部抵抗(酸化チタンと透明導電膜間の抵抗、電解液の液抵抗、対極の抵抗)が低くなると向上する。

表3 各物理量の変動要因

Table 3 Variation factor of each value

記号	名称	単位	変動要因
Jsc	短絡電流密度	mA/cm ²	・光電極での光吸収による発生電子数 ・発生電子の再結合
Voc	開放電圧	V	電解液中のPtの電極電位
FF	フィルファクター	-	電池の内部抵抗(酸化チタン-導電膜間、電解液、対極)
η	変換効率	%	Jsc, Voc, FFに依存

図4に各対極を用いた色素増感太陽電池の変換効率と電池の内部抵抗によって変動するフィルファクターに及ぼすPt膜厚の影響を示す。いずれのPt膜厚においてもステンレス対極を用いた電池の変換効率とフィルファクターはITO-PENを用いた場合より高かった。ITO-PEN

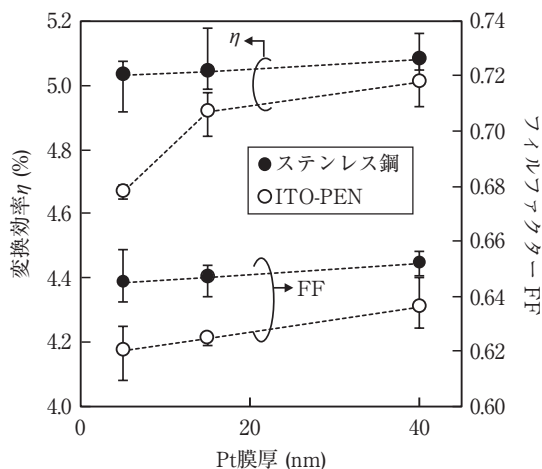


図4 各対極を使用した電池の変換効率、フィルファクターに及ぼすPt膜厚の影響

Fig. 4 Influence of Pt film thickness on conversion efficiency and FF.

の場合、Pt膜厚が薄くなるほど変換効率は低下し、フィルファクターも若干低下した。一方、ステンレス対極の場合、Pt膜厚によらず変換効率とフィルファクターはほぼ一定であった。これは、導電性に優れるステンレス対極を用いることで、薄いPt膜厚であっても対極の抵抗が低く、電池の内部抵抗がITO-PENより小さいためと推察する⁸⁾。

この結果から、導電性に優れるステンレス鋼を対極に用いることで、少ないPt量でも電池の内部抵抗が低く、高い変換効率を得られることが明らかになった。

3.2 粗面化処理ステンレス対極の表面特性

図5に種々の方法で粗面化処理したステンレス鋼の表面形態を示す。また、図6にPt成膜前の各ステンレス鋼の表面積比を示す。各種粗面化処理により図5に示す表面形態となり、図6に示すように表面積比の異なるステンレス鋼ができた。図7に各ステンレス対極での波長540nmの光の全反射率と表面積比の関係を示す。全反射率は表面積比が増加すると、ステンレス対極の光吸収が原因で低下した。

3.3 変換効率に及ぼす対極の反射率の影響

図8に短絡電流密度に及ぼす対極の全反射率の影響を示す。全反射率の増加にともない短絡電流密度は上昇しており、全反射率が高い対極を用いると、光電極を透過した光が対極で反射し、再び光電極に吸収され短絡電流密度が向上したと考える。図9に変換効率に及ぼす全反射率の影響を示す。高反射率のステンレス対極を用いると、短絡電流密度が増加したにもかかわらず、変換効率は低下した。よって、変換効率には対極の反射率以外の因子が強く影響を及ぼすと考える。

3.4 変換効率に及ぼす対極の表面積の影響

図10に変換効率に及ぼす表面積比の影響を示す。表面積比が1.5までは変換効率は約0.3%向上し、それ以上では向上する割合は小さくなるものの、表面積比が3.8で0.5%向上した。図11に短絡電流密度とフィルファクターに及ぼす表面積比の影響を示す。表面積比が高い対極を用いると、よう化物イオンの還元反応点の数が増え、対極での反応電子数が増えることで、光電極で励起した電子の再結合を防ぐことができ、短絡電流密度が増加すると予想したが、表面積比が高くなると、短絡電流密度は低下した。一方、フィルファクターは表面積比が高くなると向上した。図10と図11から、変換効率の向上はフィルファクターの向上とよい相関が認められる。なお、表面積比が高いほどフィルファクターが向上する理由は次

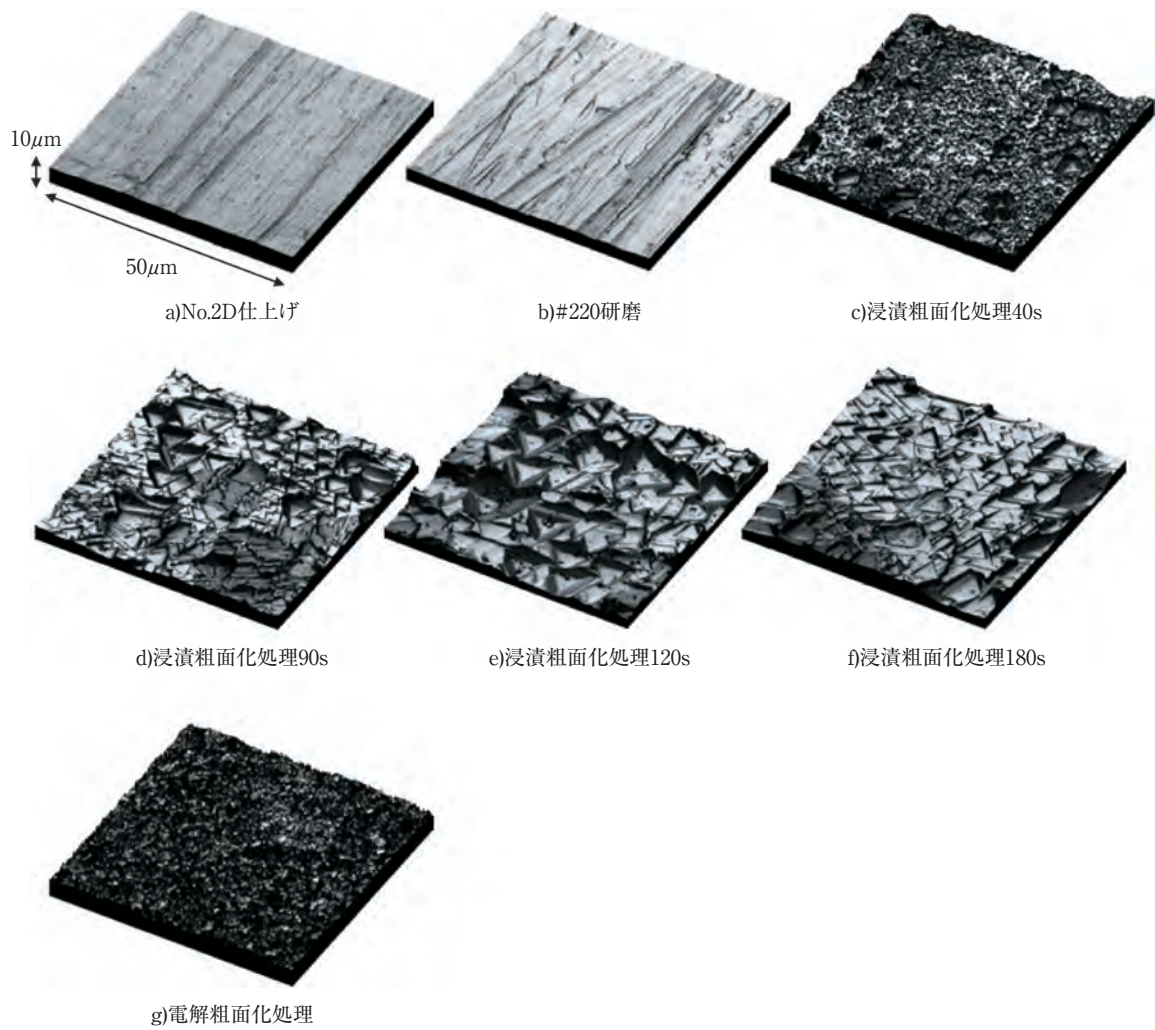


図5 各粗面化処理したステンレス鋼の表面形態
Fig. 5 Surface morphologies of stainless steel after roughing treatment.

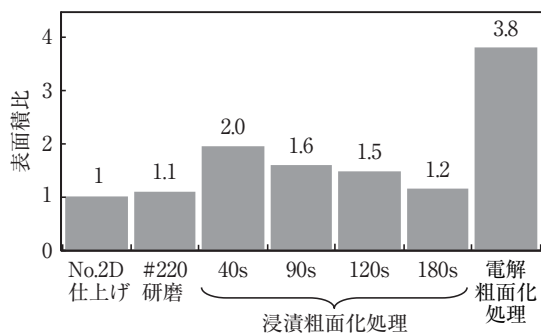


図6 各粗面化処理したステンレス鋼の表面積比
Fig. 6 Comparison of surface area ratio.

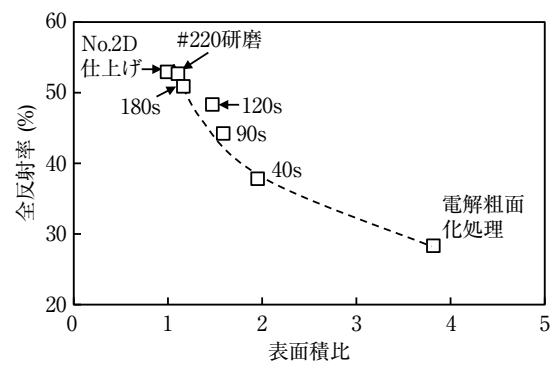


図7 波長540nmの光の全反射率に及ぼす表面積比の影響
Fig. 7 Influence of surface area ratio on reflectance.

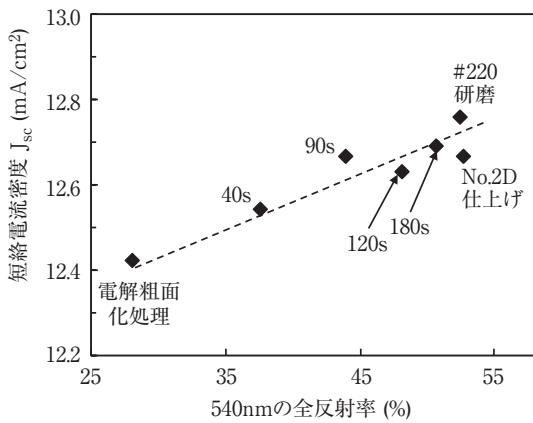


図8 短絡電流密度に及ぼす全反射率の影響
Fig. 8 Influence of reflectance on J_{sc} .

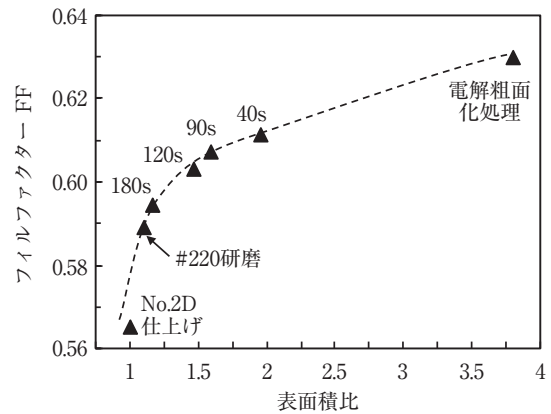
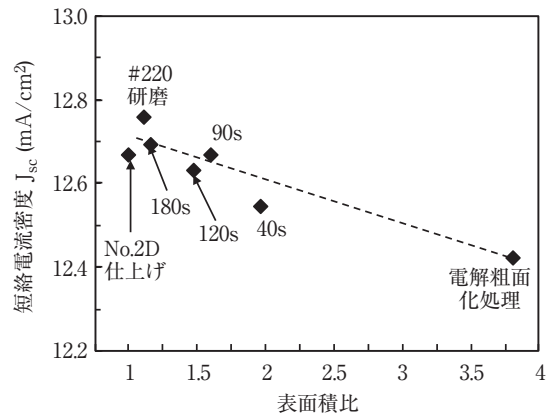


図11 短絡電流密度、フィルファクターに及ぼす表面積比の影響
Fig.11 Influence of surface area ratio on J_{sc} and FF.

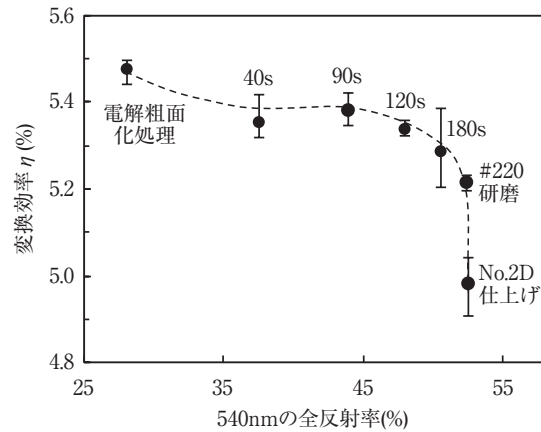


図9 変換効率に及ぼす全反射率の影響
Fig. 9 Influence of reflectance on conversion efficiency.

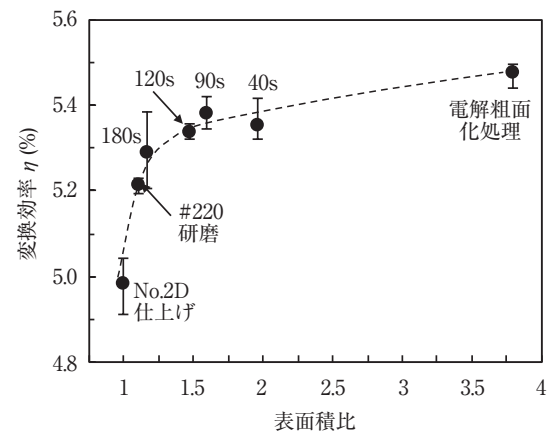


図10 変換効率に及ぼす表面積比の影響
Fig.10 Influence of surface area ratio on conversion efficiency.

節で考察する。

以上の結果から、変換効率は対極の全反射率に起因する短絡電流密度の変動より、表面積に起因するフィルファクターの変動の影響が強いと考える。

3.5 フィルファクターと対極の表面積の関係

前述のように、対極の表面積増加によるフィルファクターの向上が支配的因子となり、変換効率が向上した。フィルファクターは電池の内部抵抗の変動により変化する値であり、表面積が増加してフィルファクターが向上した理由を以下のように推察する。

フィルファクターの変動に影響を及ぼす電池の内部抵抗 (R_s)は、対極の抵抗 (R_{CE})、電解液の抵抗 (R_{ELE})、光電極の透明導電膜での抵抗 (R_{TCO})を用いて(5)式で表される⁹⁾。

$$R_s = R_{CE} + R_{ELE} + R_{TCO} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、光吸収により発生した電子が、外部回路を通過して対極まで移動した後、よう化物イオンを還元する箇所を還元反応点と定義すると、電子が対極内をよう化物イオンの還元反応点まで移動する際の抵抗 (R_{CE-H})、対極表面でよう化物イオンを還元反応する際の抵抗 (R_{CE-v})と R_{CE} の関係は、

$R_{CE} = R_{CE-V} + R_{CE-H}$ (6)
 となる。

図12に対極での還元反応モデル図を示す。1つの還元反応点において、電子がよう化物イオンを還元する時の移動抵抗を r とする。還元反応点が N 個あると、それぞれの還元反応点での移動抵抗は並列となる。したがって、 R_{CE-V} は、

$R_{CE-V} = r/N$ (7)

となる。(5)～(7)式より R_S は、

$R_S = r/N + R_{CE-H} + R_{ELE} + R_{TCO}$

となり、 R_{CE-H} 、 R_{ELE} 、 R_{TCO} は対極の表面積の影響を受けないため、よう化物イオンの還元反応点の数 N が増えることで、電池の内部抵抗が低下する。従って、対極の表面積が増加すると、よう化物イオンの還元反応点の数が増加することにより内部抵抗が低下してフィルファクターが向上し、変換効率が向上すると推察する。

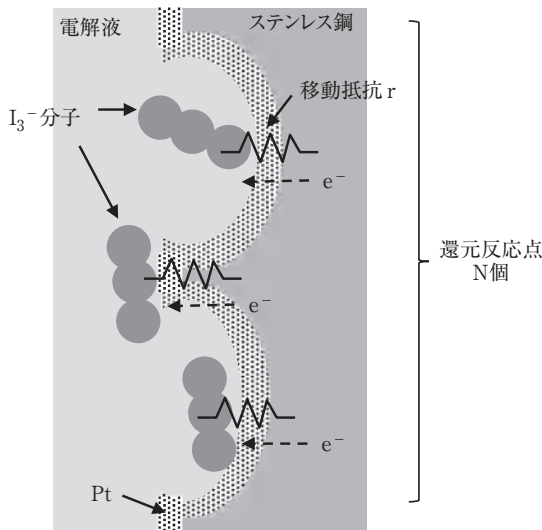


図12 対極での還元反応モデル図
 Fig.12 Schematic model of reduction reaction at counter electrode.

図13に電池の開放電圧に相当する0.7Vを印加した場合の最大電流値、フィルファクターに及ぼす表面積比の影響を示す。最大電流値は対極でのよう化物イオンの還元反応点の数を調査する目的で測定したものである。最大電流値は、表面積比が約1.5倍まで急上昇した後、増加する割合は小さくなり、フィルファクターの変化と同様の傾向を示した。したがって、よう化物イオンの還元反応点の数の増減がフィルファクターに影響を及ぼしていると考えられる。

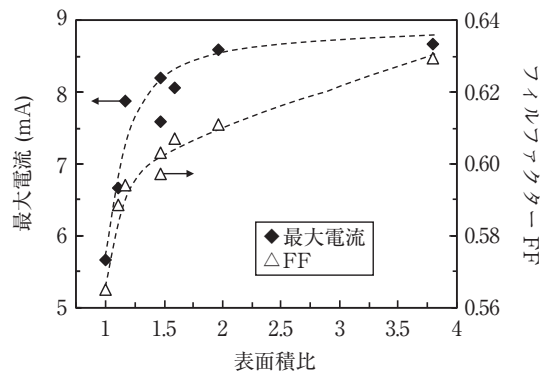


図13 最大電流、フィルファクターに及ぼす表面積比の影響
 Fig.13 Influence of surface area ratio on maximum current and FF.

4. 結 言

色素増感太陽電池の対極へのステンレス鋼適用を目的に、色素増感太陽電池の変換効率に及ぼすステンレス鋼の表面形態の影響を調査した結果、以下のことがわかった。

- (1) ステンレス鋼 (SUS445J1) を対極に用いた電池の変換効率は、ITO-PENの場合より高く、Ptの膜厚によらずほぼ一定であった。導電性に優れるステンレス対極を用いることで電池の内部抵抗を低くしてフィルファクターを向上することができ、少ないPt量でも高い変換効率が得られたと推察する。
- (2) 変換効率是对極の全反射率よりも表面積の影響を強く受け、表面積を増大させるとフィルファクターが向上し、変換効率が向上した。これは、対極でのよう化物イオンの還元反応点の数が増加することで電池の内部抵抗が低下したためと推察する。

以上のように、ステンレス鋼はその優れた導電性を利用し、表面形態の最適化によって低コストで高変換効率が見出される色素増感太陽電池の対極となる可能性が見出された。

参考文献

- 1) 太陽光発電開発戦略 (NEDO PV Challenges), 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2014)
- 2) B.O'Regan, M.Grätzel, Nature, 353 (1991), 737.
- 3) 荒川裕則, 色材協会誌, 84 (2011), 92.
- 4) 薄膜太陽電池の開発最前線, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京, (2005), 213.
- 5) 池上和志, 宮坂力, 手島健次郎: 工業材料, 55 (2007), 65.
- 6) 実用化に向けた色素増感太陽電池, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京, (2003), 5.
- 7) 守田芳和, 和泉圭二, 清水剛, 日新製鋼技報, 89 (2008), 9.
- 8) 小浦節子, 西田義勝, 藤井孝浩, 豊原信明, 山口岳志, 荒川裕則, 太陽エネルギー, 40 (2014), 47.
- 9) L.Han, N.Koide, Y.Chiba, A.Islam, T.Mitate, C.R.Chimie, 9 (2006), 645.