

バイオマス材料を用いた色素増感太陽電池の作製および特性評価

竹下 達哉^{*1}, 塚本 莉子^{*2}, 梅田 孝男^{*3}, 原 道寛^{*4}

Fabrication and Characterization of Dye-Sensitized Solar Cell by using Biomass Material

Tatsuya TAKESHITA^{*1}, Mariko TSUKAMOTO^{*2}, Takao UMEDA^{*3} and Michihiro HARA^{*4}

^{*1} Student of Department of Applied Science and Engineering

We demonstrated the fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells by using biomass material. Specifically, we fabricated the biomass base platinum-electrodes. The solar cells had a photovoltaic conversion efficiency (η) of 1.36% under AM 1.5G at $100 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$. Additionally, the photovoltaic performance at the higher efficiency was obtained by using counter-electrode with a platinum-thickness of $\sim 100 \times 10^{-9} \text{ m}$. These results indicate that our techniques can be used for future research on the fabrication of biomass materials based eco-devices.

Key Words : Dye-Sensitized Solar Cells, Biomass, Platinum-electrode

1. 緒 言

近年、再生可能が困難な化石燃料の枯渇が危惧されていると同時に、化石燃料の使用によって生じる二酸化炭素 (CO_2) の排出量の増大に伴う地球温暖化現象や海面上昇などが問題視されている。これらの解決策として、バイオマスエタノールのような再生利用可能なバイオ燃料の開発⁽¹⁻³⁾や環境中の炭素循環量 (吸収される CO_2 と排出される CO_2 の量) を同等にするカーボンニュートラルを念頭に置いた研究が広く行われている^(4,5)。また、クリーンなエネルギーリソースとして太陽光発電が注目されており、特に、軽量、安価な製造コスト、意匠性の付与などを特徴とする色素増感太陽電池 (DSSC) は Graetzel らによって約 10% の光電変換効率が報告されて以来⁽⁶⁾、世界的に注目を集めている⁽⁷⁻¹⁴⁾。DSSC は主に以下のプロセスによって発電する: ①二酸化チタン (TiO_2) に化学吸着した色素の光励起, ② TiO_2 導電性バンドへの電子注入, ③導線および途中の負荷を経由した TiO_2 導電性バンドから対極への電子の移動, ④電解質中のレドックス反応 (主にヨウ化物イオン: I^-/I_3^-) による電子と色素の正孔体との再結合。近年では、より高効率な光電変換や光応答型 DSSC を実現するために、ペロブスカイト太陽電池や色素としてスピロチオピラン誘導体を含む DSSC などが報告されている⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。また、実用化 (屋根だけでなく衣服や家の壁紙) に向けて、フレキシブルな DSSC やフィルム型 DSSC の研究が行われており、 Nd_2O_5 をコーティングした TiO_2 ナノワイヤーシートアレイを光電極とする DSSC やポリマー (ポリエチレンナフタレート: PEN/ポリエチレンテレフタレート) を基板とする DSSC が報告されている⁽¹⁸⁻²¹⁾。また、アップコンバージョン (低いエネルギーを高いエネルギーに変換する) を応用した近赤外利用による DSSC の光電変換効率は約 18%、フレキシビリティを有するペロブスカイト DSSC においても光電変換効率は約 14% と比較的高く、光電変換効率、意匠性ともに実用化に近づいていると考えられる^(22,23)。本研究でも、PEN フィルムを用いた DSSC 作製を検討し、約 1% の光電変換効率を達成している⁽²⁴⁾。しかしながら、PEN フィルムはフレキシブル、軽量、安価である一方で、石油由来であるため資源の枯渇や CO_2 排出など環境負荷への影響が懸念され、真のエコデバイスとは呼べない状態である。そこで、本研究では環境負荷の低減および低炭素社会を実現すると同時に光電変換を可能とする

* 原稿受付 2016 年 2 月 29 日

^{*1} 応用理工学専攻大学院生

^{*2} 工学部 環境生命化学科学生

^{*3} テクニカルサポートセンター

^{*4} 環境情報学部 環境・食品科学科

E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

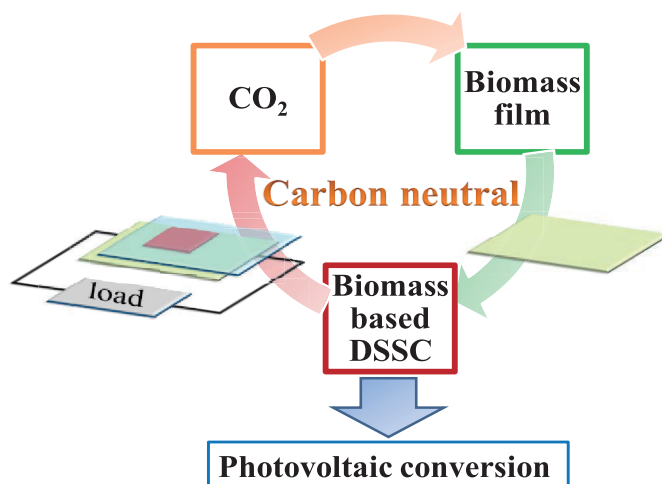


Fig.1 Schematic of carbon neutral containing a biomass film based DSSC.

ために、DSSCにカーボンニュートラルの概念を取り入れたバイオマス材料を含むDSSC作製の検討を行った (Fig.1)。具体的には、スパッタコーターを用いてバイオマス材料を含む白金 (Pt) 電極を作製し、組み上げたDSSCの光電変換特性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 光電極の作製

171 × 10⁻⁶ m² の FTO ガラス (旭硝子株式会社) をアセトン蒸気洗浄および 20 min の UV 洗浄をした後、マスキングテープを用いて色素面積が 25 × 10⁻⁶ m² となるように段差を作り、スキージー法によって TiO₂ ペースト (Ti-Nanoxide T-L: Solaronix) を塗布した。TiO₂ 薄膜を自然乾燥させた後、マッフル炉 (株式会社デンケン) を用いて 450 °C, 30 min 焼成し、光電極を作製した。ここで、室温から 450 °C までの上昇温度は 20 min とした。焼成後、*cis*-Bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) : N3 (Fig.2) を含むエタノール溶液に 18 h 浸漬することで TiO₂ に N3 を化学吸着させた。ガラス型光電極と同様の方法を用いて ITO-PEN フィルム (ペクセル・テクノロジーズ株式会社) を基板とする光電極の作製も検討した。ここで、PEN フィルムは高温焼成できないため、焼成温度を 150 °C とした。

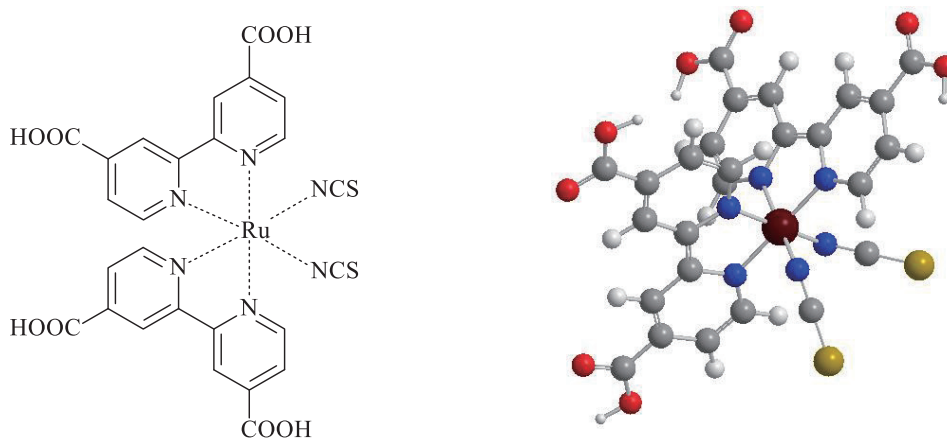


Fig.2 Molecular structure (left) and minimum energy structure (right) of N3 by using MM2 calculation.

2.2 バイオマス材料を用いた Pt 電極の作製

バイオマス材料としてビオノーレ (polybutylene succinate, Fig.3) を含む農業用シート: ビオマルチ (タキイ種苗株式会社) を使用した. ビオノーレは本来コハク酸が原料として使用されているが, ビオマルチに含まれるビオノーレはバイオコハク酸が使用されており, 主原料の 50% が植物由来で構成されている⁽²⁵⁾. 農業用シートの片面を UV 洗浄 (20 min) し, エポキシ樹脂接着剤を用いてスライドガラス ($1.21 \times 10^{-6} \text{ m}^2$) に接着することで電極基板とした. その後, QUICK COATER (ULVAC SINKU KIKO, VPS-020) を用いて作製した電極基板上に Pt をスパッタリングした (Fig.4). 最適な Pt 電極を作製するための条件を模索するためにスパッタリング時の電流値は $3 \times 10^{-3} \text{ A}$ または $4.5 \times 10^{-3} \text{ A}$ に設定し, 3-15 min の時間でスパッタリングを行った. また, 光電極と同様に, スライドガラスを ITO-PEN フィルムに変更した, フィルム型 Pt 電極も同時に作製した.

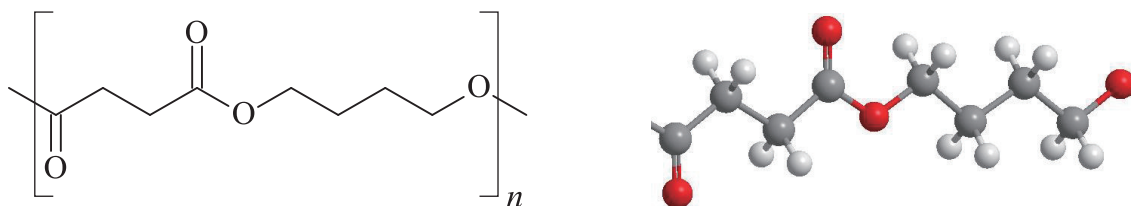


Fig.3 Molecular structure (left) and minimum energy structure (right) of polybutylene succinate by using MM2 calculation.

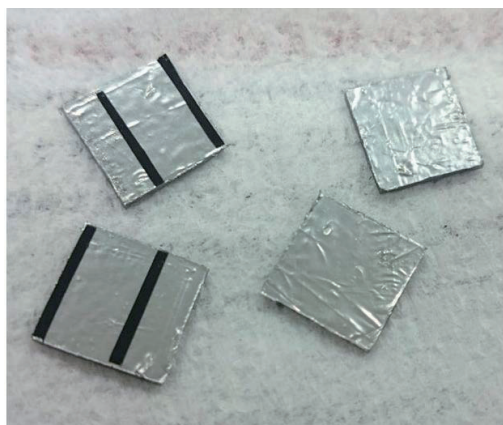


Fig.4 Fabricated Pt-electrode by using biomass material.

2.3 DSSC の組み立ておよび測定

上記で作製した光電極とバイオマス材料を用いた Pt 電極を合わせ, 電極間に I_2 電解液 (Iodolyte Z-50: Solaronix) を注入してガラス型 DSSC とフィルム型 DSSC を組み立てた. ここで, 電極間には約 $80 \times 10^{-6} \text{ m}$ のスペーサーを使用した. 作製した DSSC について, 擬似太陽光 (USHIO Optical Modulex: 500) ($\text{AM } 1.5\text{G}$, 1000 W m^{-2}) 照射下における電流 (I) -電圧 (V) 特性を直流電圧・電流源/モニター (Advantest, R6243) によって測定した. 得られた I - V 曲線より短絡電流密度 J_{sc} (short-circuit current density), 開放端電圧 V_{oc} (open-circuit voltage), 曲線因子 (FF), 変換効率 (η) を算出し, 製作した DSSC の特性評価を行った. また, バイオマス材料を用いて作製した Pt 電極の膜厚を触針式段差計 (Sloan, Dektak 3 ST) によって測定し, 光電変換特性へ与える膜厚の影響を検討した.

3. 結果・考察

3.1 バイオマス材料を用いたガラス型 DSSC の光電変換特性

従来の DSSC と同様に、バイオマス材料を含む DSSC の J - V 曲線が AM 1.5 G 照射下において得られた (Fig.5). このことから、バイオマス材料を DSSC に利用できることが示唆された. このとき使用した Pt 電極の作製条件としては、バイオマス材料の劣化を防ぐために電流値を 3×10^{-3} A に設定してスパッタリングを行った. ここで、光電変換特性へ与える Pt 膜厚およびスパッタリング時間の影響を検討するために、スパッタリング時間を 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min として Pt 電極を作製し、光電変換特性の測定を行った (Table 1).

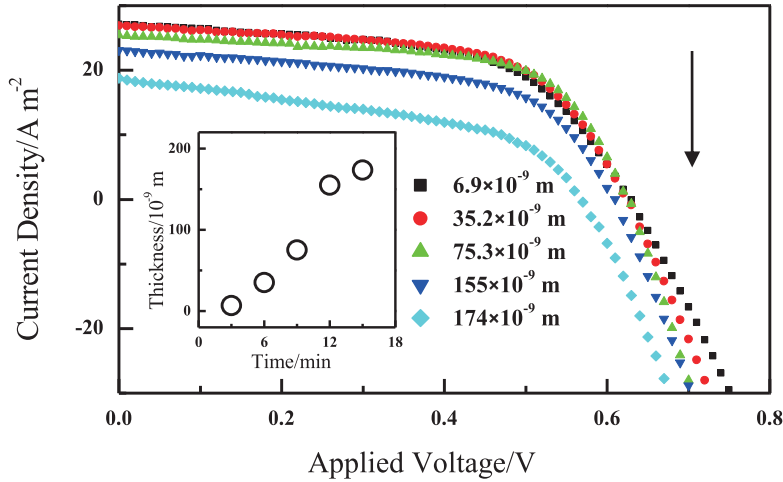


Fig.5 J - V profiles of DSSC by using biomass based counter-electrode with different Pt thickness under the AM 1.5G. Inset shows the plot of Pt thickness against sputtering time.

Table 1 Condition of fabricated Pt-electrode by using biomass material and photovoltaic performance of the DSSC under the AM1.5G.

Sputtering condition			V_{oc} (V)	J_{sc} (A m^{-2})	FF	η (%)
Current (mA)	Time (min)	Thickness (10^{-9} m)				
3	3	6.9	0.63	27.1	0.57	0.98
	6	35.2	0.63	26.9	0.59	1.01
	9	75.3	0.63	25.4	0.62	0.99
	12	155	0.61	23.1	0.58	0.81
	15	174	0.57	18.7	0.45	0.48

Pt の膜厚はスパッタリング時間の増大に伴って 6.9×10^{-9} m, 35.2×10^{-9} m, 75.3×10^{-9} m, 155×10^{-9} m, 174×10^{-9} m となった (Fig.5, Inset). 同条件の光電極を用いて作製した DSSC の場合, η は Pt の膜厚, すなわちシート抵抗 (Ω/square) に依存すると考えられる. Ω/square は式 (1) で表わすことができる.

$$\rho_s = \frac{\rho}{t} \quad (1)$$

ここで, ρ_s , ρ , t はそれぞれ Ω/square , 比抵抗, Pt の膜厚を示している. しかし, η は Pt の膜厚に依存せず, 膜厚が約 100×10^{-9} m 以上において減少やばらつく傾向が観測された (Fig.6). これは, スパッタリング時に生じた

熱や酸化された炭素の付着による農業用シートの劣化に起因していると考えられる。これらの結果は、約 $100 \times 10^{-9} \text{ m}$ 以下の Pt 膜厚および約 10 min 以下のスパッタリング時間が最適な条件の一つであることを示している。

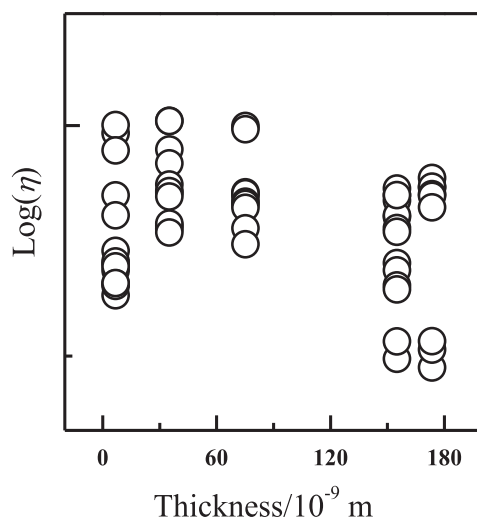


Fig.6 Plot of $\text{Log}(\eta)$ against Pt thickness of DSSC by using biomass based counter-electrode under the AM 1.5G

このバイオマス材料を用いた Pt 電極をより最適化するために、スパッタリング時の電流値を $4.5 \times 10^{-3} \text{ A}$ に設定し、短時間における Pt 膜厚の増大を検討した (Fig.7)。スパッタリングを 5 min, 10 min 行った時の Pt の膜厚はそれぞれ $43.7 \times 10^{-9} \text{ m}$, $105 \times 10^{-9} \text{ m}$ と得られ、電流値の増大に伴う Pt の膜厚の増大が確認された。また、 η はそ

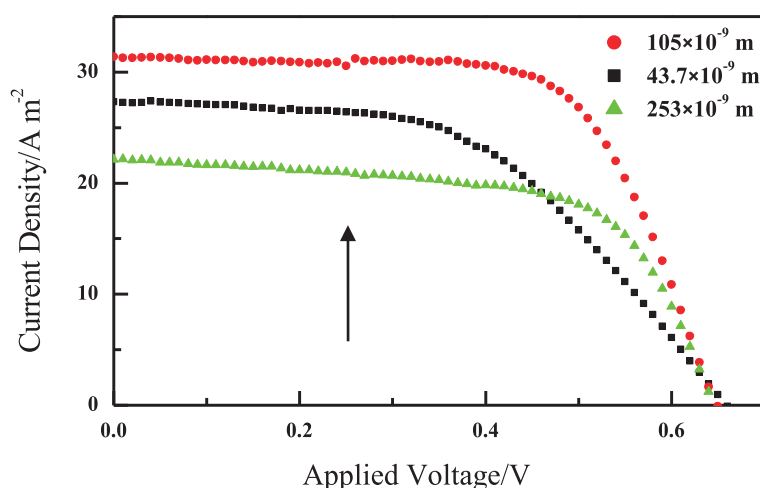


Fig.7 J - V profiles of DSSC by using biomass based counter-electrode with different Pt thickness ($105 \times 10^{-9} \text{ m}$ (●), $43.7 \times 10^{-9} \text{ m}$ (■), $253 \times 10^{-9} \text{ m}$ (▲)) under the AM 1.5G

れぞれ 0.92%, 1.36%と得られた。これらの結果より、長時間のスパッタリング (10 min 以上) を必要とすることなく、Pt 電極の作製における最適な条件の一つである約 $100 \times 10^{-9} \text{ m}$ の Pt の膜厚が得られ、光電変換効率の向上を実現した。スパッタリング 10 min 以上 (15 min) や $4.5 \times 10^{-3} \text{ A}$ 以上の電流値を用いたスパッタリングも検討したが、いずれの条件においても農業用シートの劣化に起因していると考えられる光電変換特性の減少が確認された。よって、このバイオマス材料を用いて作製した Pt 電極の最適な条件はスパッタリング時の電流値が $4.5 \times 10^{-3} \text{ A}$, Pt の膜厚が約 $100 \times 10^{-9} \text{ m}$, スパッタリング時間が 10 min であることを見出した。

3.2 バイオマス材料を用いたフィルム型 DSSC の作製

本研究ではこれまで、PEN フィルムを電極として DSSC を組み上げ、約 1% の η を報告している⁽²⁴⁾。本研究では、バイオマス材料を用いた DSSC にフレキシビリティを付与するために、電極基板をスライドガラスから PEN フィルムに変更したフィルム型 DSSC の作製と特性評価も行った。この時、Pt 電極作製におけるスパッタリングの条件はガラス型 DSSC で最も高い η を示した、電流値 4.5×10^{-3} A、スパッタリング時間 10 min を選択した。作製した DSSC の光電変換特性 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF、 η はそれぞれ 0.64 V、5.6 A m⁻²、0.61、0.22% と得られ、フィルム型 DSSC においても光電変換が観測されることを確認した (Fig.8)。上記で作製したガラス型 DSSC と比較して、 V_{oc} 、FF は、ほぼ同等の性能を示した。一方で、 η (J_{sc}) は 1.36% から 0.22% となり、1/7 に減少した。これは、光電極の作製に用いた FTO ガラスと ITO-PEN フィルムとの抵抗値の差 ($9.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}^{-2} \rightarrow 12.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}^{-2}$) に起因していると考えられる。これらの結果から、 η (J_{sc}) が減少するものの、バイオマス材料を用いた DSSC にフレキシビリティを付与すると同時に、光電変換デバイスとして活用できることが示された。また、本研究ではフィルム材料として石油由来の PEN を使用したが、生分解性プラスチックのような環境負荷の少ない材料でも DSSC に組み込み、フレキシビリティを付与することができる可能性が唆された。

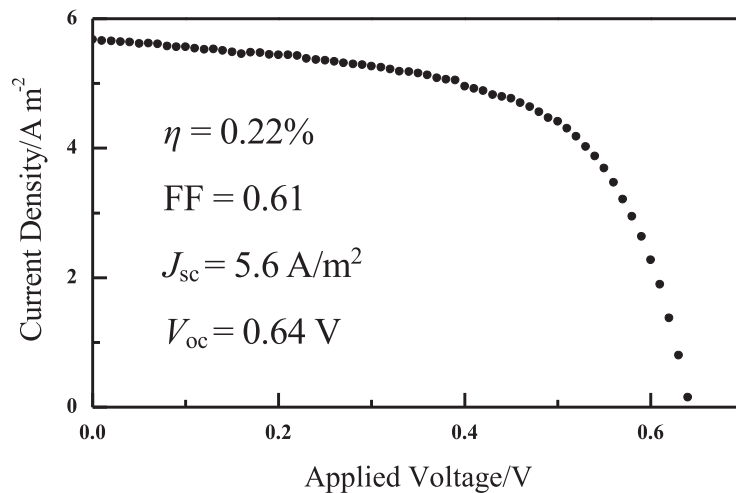


Fig.8 J - V profiles of PEN film based DSSC by using biomass based counter-electrode with different Pt thickness under the AM 1.5G.

4. 結 言

本研究では、バイオマス材料を含む Pt 電極を作製し、低炭素社会の実現やカーボンニュートラルを念頭に置いたガラス型 DSSC およびフィルム型 DSSC を作製して、光電変換特性の評価を検討した。

組み上げたガラス型 DSSC は AM 1.5G (1000 W m^{-2}) 照射下で光電変換特性を示し、バイオマス材料を含む DSSC が従来のガラス型 DSSC と同様に機能することが確認された。ここで、最適化された Pt 電極を用いて作製した DSSC の η は 1.36% に達した。このバイオマス材料の場合、最適な Pt 膜厚は約 $100 \times 10^{-9} \text{ m}$ であり、その際の最適なスパッタリング条件は電流値 4.5×10^{-3} A、スパッタリング時間 10 min であることを見出した。同様に、フィルム型 DSSC においても光電変換を確認し、バイオマス材料を含む DSSC にフレキシビリティを付与することが出来た。これらの結果は、バイオマス材料が石油由来の PEN フィルムに代わる DSSC 材料の一つとして有用であることを示しており、環境負荷軽減に対するアプローチとなることを示唆している。また、フレキシビリティを付与するための基板材料として、生分解性プラスチックなど環境に負荷を与えない材料を DSSC に組み込める可能

性を示唆した。バイオマス材料の応用は Pt 電極だけでなく、光電極の作製においても期待され、将来的には両基盤がバイオマス材料のみで構成された真のエコデバイスを作製するための一つのきっかけになると期待される。

謝 辞

本研究は、福井工業大学特別研究費クラスタ研究の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

文 献

- (1) B. L. Joyce, V. D. Zheljaskov, R. Sykes, C. L. Cantrell, C. Hamilton, D. G. J. Mann, M. Rodriguez, J. R. Mielenz, T. Astatkie and S. C. Neal Jr, "Ethanol and high-value terpene co-production from lignocellulosic biomass of *Cymbopogon flexuosus* and *Cymbopogon martinii*", *PLoS One*, Vol. 10, No. 10, (2015), pp. 2015e0139195/0139191-e0139195/0139117.
- (2) Y.-K. Kim and H. Lee, "Use of magnetic nanoparticles to enhance bioethanol production in syngas fermentation", *Bioresour. Technol.*, Vol. 204, No. (2016), pp. 2016139-144.
- (3) P. Mandade, B. R. Bakshi and G. D. Yadav, "Ethanol from Indian agro-industrial lignocellulosic biomass-a life cycle evaluation of energy, greenhouse gases, land and water", *Int. J. Life Cycle Assess.*, Vol. 20, No. 12, (2015), pp. 20151649-1658.
- (4) H. Fujii, "Design concept and delivery experience of small scale CFB boiler", *Sumitomo Jukikai Giho*, Vol. 188, No. (2015), pp. 20155-8.
- (5) F. Wang, J. Xu, X. Shao, X. Su, Y. Huang and T. Zhang, "Palladium on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon: A Bifunctional Catalyst for Formate-Based, Carbon-Neutral Hydrogen Storage", *ChemSusChem*, Vol. No. (2016), pp. 2016Ahead of Print.
- (6) B. O'Regan and M. Graetzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal titanium dioxide films", *Nature (London)*, Vol. 353, No. 6346, (1991), pp. 1991737.
- (7) V. Dryza and E. J. Bieske, "Electron Injection and Energy-Transfer Properties of Spiropyran-Cyclodextrin Complexes Coated onto Metal Oxide Nanoparticles: Toward Photochromic Light Harvesting", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, No. 25, (2015), pp. 201514076-14084.
- (8) Q. Feng, X. Jia, G. Zhou and Z.-S. Wang, "Embedding an electron donor or acceptor into naphtho[2,1-b:3,4-b']dithiophene based organic sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, Vol. 49, No. 67, (2013), pp. 20137445.
- (9) M. Graetzel, "Applied physics: Solar cells to dye for", *Nature (London, U. K.)*, Vol. 421, No. 6923, (2003), pp. 2003586-587.
- (10) M. Graetzel, R. A. J. Janssen, D. B. Mitzi and E. H. Sargent, "Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics", *Nature (London, U. K.)*, Vol. 488, No. 7411, (2012), pp. 2012304-312.
- (11) S. Park, H. Kim, S. Jang and J. Won, "Effects of cyclodextrin complexes acting as barriers on TiO₂ nanoparticles in DSSCs", *J. Photochem. Photobiol., A*, Vol. 283, No. (2014), pp. 201417-21.
- (12) N. i. Saleh, S. Al-Trawneh, H. Al-Dmour, S. Al-Taweel and J. P. Graham, "Effect of Molecular-Level Insulation on the Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell: Fluorescence Studies in Solid State", *J. Fluoresc.*, Vol. 25, No. 1, (2015), pp. 201559-68.
- (13) T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi and M. Hara, "Application of a noncarboxylated dye compound in a dye-sensitized solar cell containing a cyclodextrin layer", *Int. J. Photoenergy*, Vol. No. (2015), pp. 20151-7.
- (14) J. Zhao, X. Yang, M. Cheng, S. Li and L. Sun, "New Organic Dyes with a Phenanthrenequinone Derivative as the π -Conjugated Bridge for Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, No. 25, (2013), pp. 201312936.

- (15) D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques", *Nat. Photonics*, Vol. 8, No. 2, (2014), pp. 2014133.
- (16) S. Ma, H. Ting, Y. Ma, L. Zheng, M. Zhang, L. Xiao and Z. Chen, "Smart photovoltaics based on dye-sensitized solar cells using photochromic spiropyran derivatives as photosensitizers", *AIP Adv.*, Vol. 5, No. 5, (2015), pp. 2015057154/057151-057154/057155.
- (17) O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin and H. J. Bolink, "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers", *Nat. Photonics*, Vol. 8, No. 2, (2014), pp. 2014128.
- (18) C.-K. Cheng and C.-K. Hsieh, "Electrochemical deposition of molybdenum sulfide thin films on conductive plastic substrates as platinum-free flexible counter electrodes for dye-sensitized solar cells", *Thin Solid Films*, Vol. 584, No. (2015), pp. 201552-60.
- (19) B. C. Kocaoglu and M. Ozenbas, "Production of flexible polymeric photoanodes using binder-free electrophoretic deposition and compression for dye-sensitized solar cells", *Phys. Status Solidi C*, Vol. 12, No. 9-11, (2015), pp. 20151246-1250.
- (20) W. Liu, C. Hong, H.-g. Wang, M. Zhang and M. Guo, "Enhanced photovoltaic performance of fully flexible dye-sensitized solar cells based on the Nb₂O₅ coated hierarchical TiO₂ nanowire-nanosheet arrays", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. No. (2016), pp. 2016Ahead of Print.
- (21) Y. Rui, Y. Wang, Q. Zhang, Q. Chi, M. Zhang, H. Wang, Y. Li and C. Hou, "In-situ construction of three-dimensional titania network on Ti foil toward enhanced performance of flexible dye-sensitized solar cells", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. No. (2016), pp. 2016Ahead of Print.
- (22) M. He, X. Pang, X. Liu, B. Jiang, Y. He, H. Snaith, Z. Lin, "Monodisperse Dual-Functional Upconversion Nanoparticles Enabled Near-Infrared Organolead Halide Perovskite Solar Cells", *Angew. Chem.*, Vol. 19 No. (2016).
- (23) Y. Li, L. Meng, Y. M. Yang, G. Xu, Z. Hong, Q. Chen, J. You, G. Li, Y. Yang and Y. Li, "High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates", *Nat. Commun.*, Vol. 7 No. (2016), Article number: 10214.
- (24) 梅田孝男, 竹下達哉, 大西宣彰, 原道寛, “新たな機能性を目指した色素増感太陽電池の試作と評価 -ロゴ・フレキシブル・キャパシター付-”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 44, No. (2014), pp. 215-222.
- (25) “植物由来原料を用いた生分解性樹脂「ビオノーレ®」-昭和電工”, <http://www.sdk.co.jp/news/2012/12778.html> (参照日 2016 年 2 月 22 日).

(平成 28 年 3 月 31 日受理)