

ステンレス箔を対極基板とした色素増感太陽電池に関する研究

Study on the Stainless Steel Counter Electrode Substrates of Dye-Sensitized Solar Cells

小浦 節子^{*1} 西田 義勝^{*2} 藤井 孝浩^{*2}
 Setsuko KOURA Yoshikatsu NISHIDA Takahiro FUJII
 豊原 伸明^{*3} 山口 岳志^{*4} 荒川 裕則^{*5}
 Nobuaki TOYOHARA Takeshi YAMAGUCHI Hironori ARAKAWA

Abstract

The solar cell performance of dye-sensitized solar cells (DSCs) using the cost-effective stainless steel (SUS-N) foil counter electrode was investigated in comparison with FTO-glass and Ti-foil counter electrodes. The electric resistance of Pt-sputtered SUS-N counter electrode was 4000 ~ 4 times lower than other two counter electrodes. In order to obtain more than 10% efficiency of DSC, one-minute Pt-sputtering time was enough in the case of SUS-N foil counter electrode, however, 60-minutes Pt-sputtering time was requested in the case of FTO-glass counter electrode. Furthermore, the electrochemically surface-modified SUS-N foil counter electrode, which has a higher surface area compared with non-modified SUS-N foil, showed the higher efficiency compared with that of Ti-foil counter electrode. The heat-cycle test between -40°C and 90°C of DSC using SUS-N counter electrode showed the same stability as that of DSC using Ti-foil counter electrode. These results suggest the cost-effective SUS-N counter electrode is quite appropriate for the commercial production of highly efficient DSCs.

キーワード：色素増感太陽電池，対極基板，ステンレススチール，変換効率，耐久性

Key Words: Dye-sensitized solar cell, Counter electrode substrate, Stainless steel, Conversion efficiency, Stability

1. はじめに

1991年にスイスEPFLのGrätzelらにより報告された色素増感太陽電池（DSC）は¹⁾、安価で高性能な次世代型太陽電池の候補の一つとしてみなされ、現在、日本及びヨーロッパにおいて実用化を目指し精力的な研究開発がなされている²⁾。その性能も5mm角から1cm角程度のミニセルで12%以上の変換効率が報告なされている^{3,4)}。日本の太陽光発電の研究開発のロードマップPV2030におけるDSCの2017年までの開発目標は、30cm角モジュールで変換効率10%であり、ミニセルで変換効率12%の達成はモジュール変換効率10%を得ることができると十分可能な値といえよう。しかしSi太陽電池などの他の太陽電池と競合しながらDSCの市場への普及を図るためには、より安価な部材や製造プロセスを検討

することが必要である。DSCの対極基板部材としてはFTOガラスやTi箔が使用されているが、Fig. 1からわかるように、これらの部材は本研究に用いる高耐久性ステンレス（SUS-N）部材に対して、10倍から3倍ほど高価である。従って、対極基板材料に安価なSUS-N基板が使用できればDSCをより経済的に生産することができる。

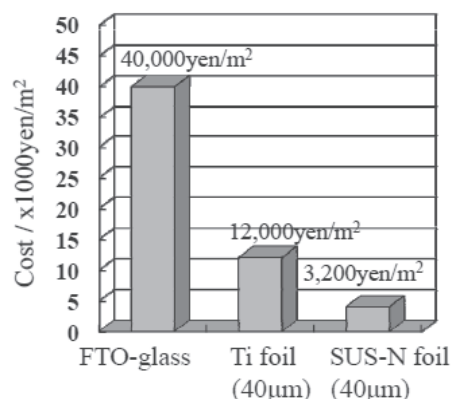


Fig. 1 Cost analysis of counter electrode substrates

*1 日新製鋼(株)技術研究所研究企画チーム
 *2 日新製鋼(株)技術研究所表面処理研究部
 *3 東京理科大学工学部元学生
 *4 東京理科大学工学部元助教
 *5 東京理科大学工学部教授
 (〒162-0826 東京都新宿区市ヶ谷船河原町 12-1)
 e-mail:h.arakawa@ci.kagu.tus.ac.jp
 (原稿受付：2014年6月3日)

また、軽量・フレキシブルな導電性プラスチック薄膜を光電極基板として用いた DSC は壁面や曲面へ設置する太陽電池やパソコン・携帯電話などのモバイル機器の電源としても有望視されている。その際、軽量でも十分な機械的強度と高耐久性を有する SUS 箔基板は軽量かつフレキシブルで安価な対極基板として使用される可能性がある。

筆者らは、銅板メーカーとして安価で高耐久性のステンレス (SUS) 銅板や薄膜を製造する立場から、SUS 薄膜や SUS 箔が DSC の電極基板として使用できる可能性を検討してきた。今回、開発してきた高耐久性 SUS-N 基板が、10%以上変換効率を示す高性能 DSC の対極基板として使用できる可能性を見出したので報告する。

2. 実験

2.1. TiO₂ 光電極の作製

TiO₂ 光電極の作製に使用する TiO₂ ペーストは、既報に従い調製した⁵⁾。すなわちオルトチタン酸テトラソプロピル (Ti(OC₃H₇)₄) を加水分解することにより Ti(OH)₄ コロイドを作製する。このコロイド溶液を水熱合成処理することにより、平均粒子径として 20nm と 100nm の TiO₂ ナノ結晶粒子を作製した。粒子径制御剤としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAOH) を使用した。得られた TiO₂ ナノ粒子水溶液の溶媒をエタノールに置換した後、バインダーとしてエチルセルロースならびに α テルピノールを添加して、組成の異なる 3 種類の TiO₂ ペーストを作製した。ペースト N は平均粒子径 20nm の TiO₂ ナノ粒子のみを含む。ペースト M は平均粒子径 20nm と 100nm の TiO₂ ナノ粒子を 8:2 の割合で含む。M' は平均粒子径 20nm と 100nm の TiO₂ ナノ粒子を 6:4 の割合で含む。

次に洗浄した FTO ガラス基板上にスクリーン印刷法で TiO₂ ペースト N を 3 回塗布、乾燥、焼成した。焼成は 1 回の塗布毎に 500℃、1 時間で行った。同様にして、その上に TiO₂ ペースト M を 2 回、TiO₂ ペースト M' を 1 回塗布、乾燥、焼成して TiO₂ 光電極を作製した。すなわち TiO₂ 光電極の構造は NNNMMM' の積層構造である。膜厚は平均 38 μ m であった。20nm の TiO₂ ナノ粒子を含む N 層 3 層積層の上に 100nm の TiO₂ ナノ粒子を含む光散乱層を積層することにより、TiO₂ 光電極の光捕集効率 (Light

Harvesting Efficiency) を高め、DSC の太陽光変換効率を 10%以上にすることができる^{5,6)}。TiO₂ 光電極サイズは 5mm 角と 1cm 角のものを作製した。

作製した TiO₂ 光電極を Black dye 色素 0.2mM と、色素会合抑制剤であるデオキシコール酸 (DCA) 20mM 含むエタノール溶液に 24 時間浸漬させ、エタノールで洗浄して色素を TiO₂ 光電極に固定した。

2.2. DSC の対極の作製

対極基板材料としてはフッ素ドープ酸化錫 (FTO) ガラス (日本板硝子 (株) 製)、チタン (Ti) 箔 (膜厚 40 μ m、(株) ニラコ製)、ステンレス鋼 (SUS-N) 箔 (膜厚 40 μ m、日新製鋼 (株) 製) を使用した。用いた SUS-N 箔は日新製鋼 (株) で開発されたもので、通常の SUS-304 よりも Cr 含有量が多く、Mo も含まれているが、Ni は含まれない。そして従来の SUS に比べ耐ヨウ素腐食性が高い材料である⁷⁾。3 種の対極基板材料を洗浄の後、高周波スパッタ装置 (SVC-700RF II、サンヨー電子 (株)) を用いて白金 (Pt) ターゲットから Pt を対極基板上にスパッタさせた。まず、20W、4.5Pa、Ar 流量：2ml/min の条件で 10 分の逆スパッタを行い、基板表面を清浄化した後、60W、0.3Pa、Ar 流量：2ml/min の条件で本スパッタを行った。Pt スパッタ時間は 120 分、60 分、10 分、1 分とした。

2.3. DSC の作製とその性能評価

Black dye 色素が固定された TiO₂ 光電極 (両辺に集電用 In ハンダ塗布付き) と Pt をスパッタした対極を、スペーサー (Surlin film、膜厚 50 ミクロン) を介して重ね合わせ、二つのクリップで固定した。その後、一方のクリップを少し緩め、その隙間からマイクロシリンジで電解液を注入し、その後、クリップでしっかりと両極を閉じた。電解質溶液としてはアセトニトリル (CH₃CN) を溶媒として、0.05M-I₂ (ヨウ素)、0.3M-TBP (ターシャリーブチルピリジン)、0.6M-DMPImI (ジメチルプロピルイミダゾリウムヨウ素)、0.1M-LiI (ヨウ化リチウム) の電解質成分を含む電解質溶液を用いた。

太陽電池性能測定には、I-V 測定にソースメーター (R6244、アドバンテス (株))、光源にソーラーシミュレーター (YSS-150A、山下電装 (株)) を用い AM1.5、100 mW/cm² の疑似太陽光を照射した。測定前には光量計を用いてソーラーシミュレーターの光量を測定し、Black dye の場合は 350~900 nm の波長

範囲で、校正を行った。

DSC セルの抵抗解析として電気化学的抵抗解析 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 法を用いた。インピーダンスアナライザー (1255B、Solartron 製) を用い、DSC に光開放状態で周波数 0.1 Hz～1 MHz、振幅 10 mV の交流電圧を印加して測定した。測定結果を Nyquist (ナイキスト) プロットで示した。Fig. 2 に見られるように、得られた 3 つの半円の抵抗をそれぞれ R_1 、 R_2 、 R_3 、また 0Ω から R_1 の始まりまでの抵抗を R_h とする。さまざまな条件での測定から、 R_h は基板のシート抵抗、 R_1 は対極/電解液界面の抵抗、 R_2 は TiO_2 /色素/電解液界面の抵抗、 R_3 は電解液中のレドックスの拡散抵抗にそれぞれ由来するということが報告されている⁸⁾。

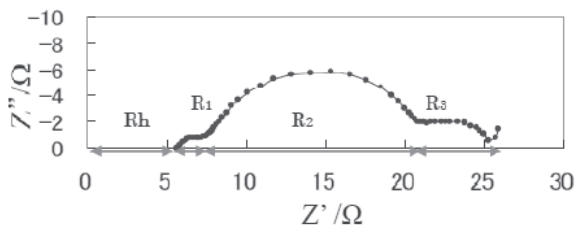


Fig. 2 Nyquist plot of the DSC measured by EIS

3. 結果と考察

3.1 対極基板材料の導電特性と耐腐食性

Table 1 に三つの対極基板材料の導電特性とヨウ素を含む電解液に対する耐久性を示す。FTO ガラスの基板抵抗は $10 \Omega/\square$ であり最も高い。Ti 箔の抵抗は $1.25 \times 10^{-2} \Omega/\square$ であり、FTO ガラスの約 1/1000 である。また SUS-N 箔の抵抗は $3.17 \times 10^{-3} \Omega/\square$ で、Ti 箔の約 1/4 の抵抗であり、三つの対極基板材料の中では、SUS-N 箔が最も導電特性が良いことがわかる。

Table 1 Resistivity and corrosion stability of three kinds of counter electrode substrates

Counter electrode substrate	Resistivity of substrate ($\Omega/\square$)	Resistivity of Pt/substrate ($\Omega/\square$)	Stability against electrolyte soln.
FTO-glass	10	0.4	○
Ti foil	1.25×10^{-2}	1.25×10^{-2}	○
SUS-N foil	3.17×10^{-3}	3.17×10^{-3}	○

Pt/substrate: Pt was sputtered for 60 minutes over substrate.

次に、各対極基板材料に Pt を 60 分スパッタした

対極の抵抗を測定した。FTO ガラス基板では $0.4 \Omega/\square$ の抵抗を示し、Pt のスパッタにより基板抵抗は 25 倍低減したものの、Ti 箔や SUS-N 箔に比べて、Pt をスパッタした FTO ガラス基板は依然として基板抵抗が高いことが明らかになった。これらの結果は、SUS-N 箔は他の対極基板材料よりも抵抗が小さく電導性が高いという観点から Ti 箔や FTO ガラスよりも Pt スパッタ対極基板として優れていることを示している。

次に各種基板材料の耐ヨウ素腐食性を検討した。グローブボックス内で、テフロン性の容器に SUS-N 基板が全浸漬するように、腐食性のあるヨウ素及びヨウ素化合物を含むアセトニトリル電解質溶液を入れ、その容器を 85°C の恒温槽で 1000 時間保持した。 85°C 、1000 時間の条件は、アモルファス太陽電池用の JIS C 8938 の中の太陽電池に対する耐熱性試験 B-1 試験に準拠して設定したものである。 85°C で 1000 時間保持後、室温まで放冷し SUS-N 基板を容器から取り出し、アセトニトリル溶媒で洗浄した。SUS-N 基板の表面状態を目視で観察したが、全く腐食は認められなかった。同時に、SUS-304、SUS-430 基板についても同様に耐ヨウ素腐食試験を行ったが、SUS-304 では全面腐食、SUS-430 では激しく全面腐食が観察された。SUS-304 等の従来の SUS 材料は、DSC の電解質溶液中に含まれるヨウ素化合物により、容易に腐食され耐久性がなく電極基板材料として使用できない。日新製鋼が開発した、耐ヨウ素腐食性のある SUS-N には、Cr 含有量が 17 質量%以上、Mo 含有量が 0.8% 以上含まれている⁷⁾。以上の結果から SUS-N 基板は、FTO ガラス、Ti 箔と同様に、ヨウ素を含む電解液に対する耐腐食性・耐久性は問題なく、対極基板材料としての基本性能を有することが明らかとなった。次に、これらの対極基板を用いて Pt スパッタ対極を作製し、それらを用いて DSC ミニセルを作製し性能を評価した。

3.2 各種対極が DSC 性能に及ぼす影響

3.2.1 Pt スパッタ量が DSC の性能に及ぼす影響

Pt スパッタ時間と、スパッタされる Pt の量の関係を Fig.3 に示す。基板にスパッタされた Pt 量は、スパッタされた Pt を王水で溶解し、その溶液に含まれる Pt 量を誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) 法で定量した。定量した Pt 量から Pt 膜厚を計算したところ、Pt スパッタ対極は、1 分間スパッタで 18nm、

5 分間スパッタで 86nm、10 分間スパッタで 177nm の膜厚を持つと評価された。これらの値は、既報とほぼ一致した^{9,10)}。

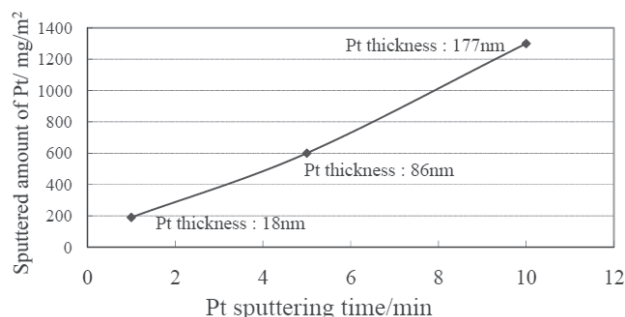


Fig. 3 Correlation between Pt sputtering time and sputtered amount of Pt or Pt film thickness

Table 2 に、各種対極基板に対して Pt スパッタ量を変化させて作製した対極を用いて DSC の性能を評価した結果を示す。FTO ガラスを対極基板として用いた DSC の性能は Pt のスパッタ量が増加するにつれて性能が向上し、60 分スパッタで最高の変換効率 10.23% となった。DSC の性能は Pt スパッタ量に依存し、10% 以上の高性能を得るためには FTO ガラス基板では、60 分程度の Pt スパッタが必要であることが明らかとなった。

Table 2 Solar cell performances of DSCs using different kinds of Pt-sputtered counter electrodes

Counter electrode substrate	Pt sputtering time (min.)	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF (—)	Eff. (%)
FTO-glass	1	18.75	0.687	0.710	9.15
FTO-glass	10	19.31	0.688	0.715	9.50
FTO-glass	60	21.34	0.689	0.705	10.23
SUS-N foil	1	21.30	0.679	0.699	10.11
SUS-N foil	5	20.92	0.679	0.715	10.16
SUS-N foil	10	21.40	0.680	0.699	10.16
Modified SUS-N foil	1	21.08	0.679	0.716	10.25
Modified SUS-N foil	5	21.50	0.675	0.705	10.24
Ti foil	1	21.11	0.683	0.705	10.17
Ti foil	5	21.35	0.685	0.695	10.17
Ti foil	10	22.11	0.664	0.701	10.30

Modified SUS-N foil: Electrochemically surface-modified SUS-N foil for surface enlargement.

Fig. 4 に Pt スパッタ時間が異なる FTO ガラス対極を用いた DSC の EIS 解析による Nyquist プロットを示す。Pt スパッタ時間が長くなるにつれて、 R_2 や R_3 抵抗に大きな変化はないが、太陽電池のシート抵

抗を示す R_h が 7Ω から 3.5Ω へ減少してゆくことがわかる。また Pt 対極と電解質溶液との界面抵抗 R_1 も、また減少してゆくことがわかる。Pt 界面の抵抗は Pt 上で I_3^- が I_2^- への還元される際の抵抗を示している。

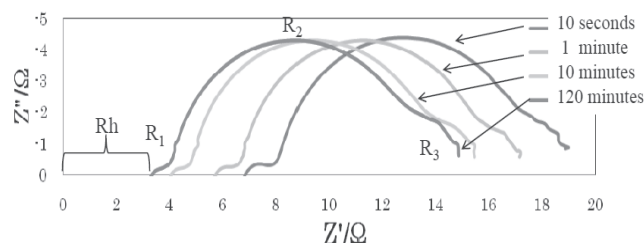


Fig. 4 Nyquist plots of DSCs using FTO-glass counter electrodes with different Pt sputtering times

Pt 量の増加により、基板抵抗の減少とともに、 I_3^- を還元する Pt 触媒表面積が増加する為と考えられる。Pt スパッタ時間が増加するにつれ、FTO ガラス基板上的 Pt 量が増加し、シート抵抗 R_h と I_3^- の還元抵抗 R_1 が減少することが明らかである。

SUS-N 箔を対極基板とした DSC では、Pt スパッタ量がわずか 1 分で変換効率は 10% 以上の 10.11% となった。Pt スパッタ 5 分で変換効率が飽和して 10.16% となり、60 分 Pt スパッタした FTO ガラス対極基板 DSC とほぼ同様の性能を得ることができた。これは、3.1 で示した基板抵抗の違いと対応しており、SUS-N 基板対極の場合 Pt スパッタ時間が FTO 基板対極の場合の約 1/10 で十分性能が発揮できることが明らかとなり、Pt 使用量の大幅な節約による DSC 製造コストの低減につながることを示唆された。

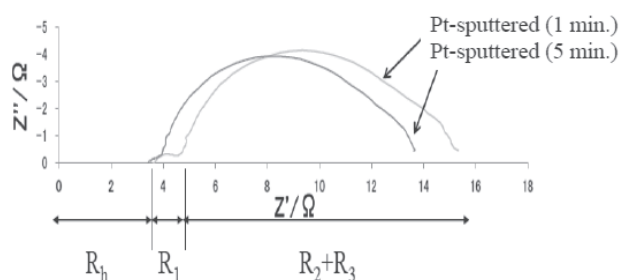


Fig. 5 Influence Pt-sputtering time on Nyquist plots of DSCs using SUS-N counter electrodes

Fig. 5 は、Pt スパッタ時間 1 分と 5 分の SUS-N 対極基板を用いた DSC の Nyquist プロットを示す。基

板のシート抵抗 R_h の大きさは変わらないが、対極の Pt 対極と電解質溶液との界面抵抗 R_i が 1 分間スパッタより 5 分間 Pt スパッタで小さくなっていることがわかる。これが FF の向上につながり変換効率が 10.11% から 10.16% へ向上したものと考えられる。

Table 2 より Ti 箔を対極基板とした DSC では、Pt スパッタ量 1 分と 5 分では同じ変換効率 10.17% を示すことが分かる。これは、後述するが Fig. 6 の基板の SEM 像から見られるように Ti 箔の表面は SUS-N 箔に比べ、かなり粗く、表面積が大きいことによるものと考えられる。表面積が大きい為、その上 Pt 触媒活性点が多く形成され、1 分の Pt スパッタで十分 I_3^- の還元反応が進行しているものと推定される。さらに 10 分間 Pt スパッタすることにより若干性能が向上し、変換効率は 10.30% となった。Ti 箔は SUS-N 対極基板を用いた DSC と比較して、表面積の観点から若干性能が良いことが分かる。また 10% 以上の変換効率を得るのに、Ti 箔を対極基板とする場合は、Pt スパッタ時間は、わずか 1 分で良く、Ti 箔が対極基板として優れていることが確認された。

Ti 箔対極基板を用いた DSC では Pt スパッタ時間 1 分で変換効率 10.17% であるのに対して、SUS-N 箔対極基板を用いた DSC では Pt スパッタ時間 1 分で変換効率 10.11% であり、変換効率の絶対値としては、わずかに劣っている。そこで FTO ガラス基板、Ti 箔基板、SUS-N 箔基板の三つの基板材料の表面を SEM で観察した。結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 A から FTO ガラス基板には大きさが 100nm から 300nm 程度の正四面体型の SnO_2 の微結晶が存在し、表面が粗く表面積が大きいことが推定される。それに比べ Fig. 6 B からは SUS-N の表面は非常になめらかであり、FTO ガラスに比べ表面積がかなり小さいことがわかる。

また、同じ倍率の SEM 像で Ti 箔 (Fig. 6 C) と SUS-N 箔 (Fig. 6 D) を比較すると、Ti 箔の表面のほうが粗く、表面積が大きいことがわかる。結論として SUS-N 箔基板は表面がなめらかで、表面積が FTO ガラスや Ti 箔に比べかなり小さいことが明らかである。それゆえ FTO ガラス基板や Ti 箔基板上の Pt 表面積は大きく、 I_3^- の還元反応に十分な触媒活性面積を持っているのに対して、SUS-N 箔基板上の Pt 表面積は小さく、 I_3^- の還元反応が十分な状態にはなっていないことが推定される。そこで、SUS 基板表面を電気化学的処理により粗面化し、表面積を大

きくすることを試みた。

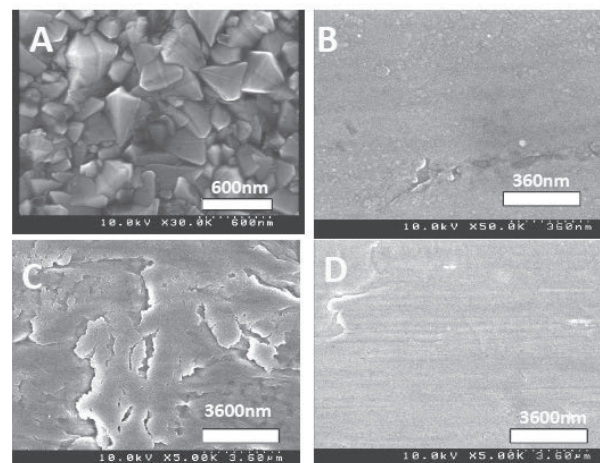


Fig. 6 SEM photographs of the surfaces of counter electrode substrates

A: FTO-glass (Magnification: 30,000 times)

B: SUS-N foil (Magnification: 53,000 times)

C: Ti-foil (Magnification: 5,300 times)

D: SUS-N foil (Magnification: 5,300 times)

3.2.2 粗面化処理を行った SUS 箔対極基板を用いた DSC の性能

SUS-N 基板の粗面化処理は、 $FeCl_3$ が含まれる電解質溶液に 40℃ で SUS-N 基板を浸漬し、アノード電流 30A/dm²、カソード電流 4.5A/dm² にて交番間隔 0.05 秒で 1 分間電気分解を行った。得られた粗面化 SUS-N 箔基板表面の SEM 写真を Fig. 7 に示す。

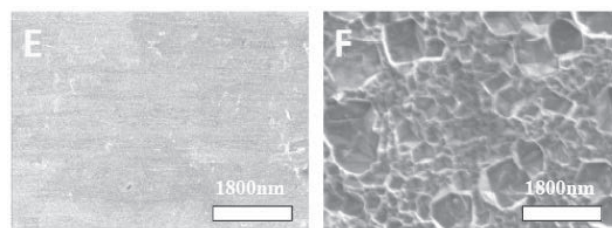


Fig. 7 SEM photographs of the surfaces of two different SUS-N foils

E: SUS-N foil before electrochemical surface-modification

F: SUS-N foil after electrochemical surface-modification

Fig. 7 の E と F の比較から明らかなように電気化学的処理を行った SUS-N 基板の表面が化学侵食され 3 次元の粗い構造を持つ表面に変化していることが分かる。表面積測定の結果、縦 50mm、横 8mm、

厚さ 0.2mm の平板な SUS-N 基板の表面積は、粗面化処理により $5 \times 10^{-4} \text{m}^2$ から、その 3 倍である $18 \times 10^{-4} \text{m}^2$ に増加した。Table 2 から明らかなように、わずか 1 分間 Pt スパッタを行った粗面化処理 SUS-N 基板対極を用いた DSC の変換効率は 10.11% から 10.25% へと 0.14% 向上した。また 10.25% の変換効率は 60 分間 Pt スパッタを行った FTO ガラス基板対極を用いた DSC の変換効率 10.23% とほぼ同等以上の性能を得ることができた。粗面化により Pt 触媒の表面積が向上し、 J_{sc} あるいは FF が増加して性能が向上したものと考えられる。

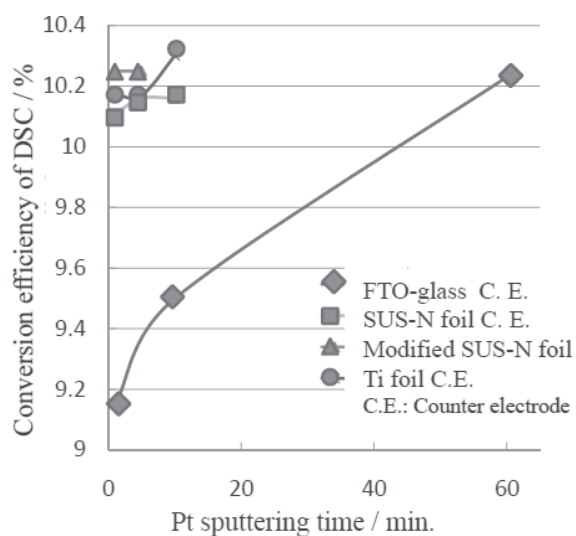


Fig. 8 Correlation between conversion efficiencies of DSCs using four different counter electrode substrates and Pt-sputtering time of counter electrode substrates

Fig. 8 に 4 種類の対極基板を用いた DSC の結果をまとめた。10 分以内の少ない Pt スパッタ時間で、SUS-N 箔基板対極を用いた DSC と FTO ガラス基板対極を用いた DSC を比べると、SUS-N 箔基板対極を用いた DSC の変換効率が圧倒的に高いことが明らかであり、粗面化処理することにより変換効率は、さらに向上することが明らかである。

3.3 SUS 箔基板対極を用いた DSC の耐久性

粗面化処理 SUS-N 箔基板対極を用いた DSC の変換効率が、FTO ガラス基板対極を用いた DSC にくらべ、ごく少ない Pt スパッタ時間で、すなわち少量の Pt スパッタ量で、FTO ガラス基板対極を上回るはるかに高い変換効率を得ることができることを明らか

にしたが、次に DSC の使用環境の温度変化に対する耐久性について検討した。まず色素増感 TiO_2 光電極と Pt スパッタした Ti 箔対極あるいは SUS-N 箔対極を用いて 1cm 角の封止セルを作製した。 TiO_2 光電極構造は NNM'M 積層構造を用い、電解質溶液は、沸点 82°C の CH_3CN 溶媒の代わりに、熱耐久性のある沸点 165°C の 3-メトキシプロピオニトリル (MPN) を溶媒として用い、0.05M- I_2 、0.3M-TBP、0.6M-DMPImI、0.1M-LiI の電解質成分を含んでいる。耐久性試験として JIS 規格 C 8938 試験の中の温度サイクル試験 A-1 を採用した。すなわち -40°C で 10 分間保持して、その後 $87^\circ\text{C}/\text{時}$ で温度を 90°C まで上昇させ 90°C で 10 分間保持の後、温度を -40°C まで戻した。この温度サイクルを 6 時間以内に 1 回行い、そのサイクルを 50 回行った。結果を Fig. 9 に示す。

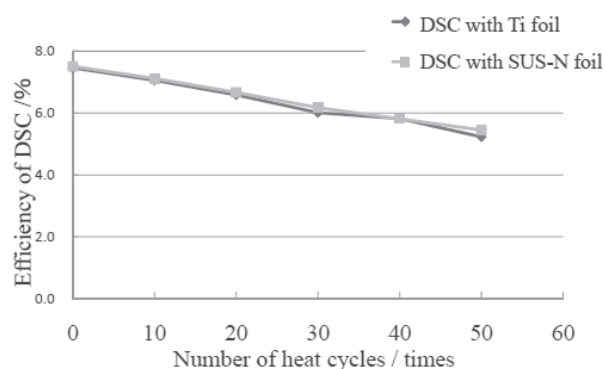


Fig. 9 The heat cycle test (JIS C-8938 A-1 test) for DSCs using Ti-foil and SUS-N counter electrode substrates.

Ti 箔対極の場合も SUS-N 箔対極の場合も、ほぼ同様の劣化傾向を示し、50 サイクル後の変換効率保持率は約 70% であった。この結果から SUS-N 箔対極基板を用いた DSC は、Ti 箔対極基板を用いた DSC と同等の高い耐久性を示すことが明らかとなった。観察された劣化は、色素の少量が TiO_2 光電極表面から脱離するために起こるもので、対極の劣化によるものではない。この色素脱離現象については、電解質溶液に含まれる微量水分を制御することにより抑制されることが、他の実験で明らかとなっている。

結論として Pt スパッタ SUS-N 箔対極は、極低温から 90°C 程度の高温領域においても高い安定性を示すことが明らかとなり、Ti 箔対極と同様に実用に十分に耐えられることが明らかとなった。

4. まとめ

DSC の実用化を考慮し、FTO ガラス基板や Ti 箔に比べ、その価格が 1/10 から 1/3 と高い経済性を持つ SUS-N 箔を対極基板とする DSC の性能について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

1. SUS-N 箔を対極基板に使用した DSC の性能は FTO ガラスや Ti 箔を対極とした DSC とほぼ同等の 10%以上の高い変換効率を得ることができることを明らかにした。また、SUS-N 箔基板の電気化学処理による表面の粗面化、高表面積化することにより、その上に形成する Pt の表面積が向上し、変換効率がさらに向上することを示した。
2. 対極への Pt スパッタ量は、FTO ガラス基板に比べて、極めて少量で十分な性能が発現することを明らかにした。これは、SUS-N 箔基板の高い電導性によるものである。さらに、粗面化・高面積化処理により Pt 触媒表面積が増加して、Pt スパッタ時間がわずか 1 分で、Pt スパッタ時間 60 分の FTO ガラス基板対極に相当する変換効率 10.23%以上が得られた。このことは、SUS-N 箔基板を使用することにより、Pt の使用量が大幅に低減できることを示しており、経済性の高い DSC 製造プロセスの確立に貢献するものである。
3. ヨウ素に対して高い耐腐食性を持つ SUS-N 箔対極基板を用いた DSC の -40℃の極低温から 90℃の高温条件における耐久性を、JIS 規格の温度サイクル試験 A 試験に準拠した条件で検討した。その結果 SUS-N 基板対極を使った DSC で、対極に基づく劣化は見られず、Ti 箔対極基板と同等の耐久性を持つことが明らかとなった。このことから SUS-N 対極は十分な耐久性を持ち、FTO ガラスや Ti 対極に代わり DSC の対極基板として実用可能であることを示した。

参考文献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- 2) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- 3) A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, 2011, **334**, 629.
- 4) H. Ozawa, Y. Okuyama, H. Arakawa, *Chemphyschem*, 2014, **15**, 1201.
- 5) Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coordination Chemical Reviews*, 2004, **284**, 1381.
- 6) Z.-S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara, H. Arakawa, *Langmuir*, 2005, **21**, 4272.
- 7) 国際特許出願:PCT/JP/2009/067608
- 8) L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui, R. Yamanaka, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 213501.
- 9) 荒川裕則企画監修、「色素増感太陽電池（普及版）」（シーエムシー出版）、p-49（2007）.
- 10) S. Y. Huang, G. Schlichthorl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem., B.*, 1997, **101**, 2576.