

# 色素増感太陽電池

材料技術研究所 松井浩志\*1・岡田顕一\*1・川島卓也\*1・田辺信夫\*2

## Dye-sensitized Solar Cells

H. Matsui, K. Okada, Dr. T. Kawashima & Dr. N. Tanabe

色素増感太陽電池の研究開発は、低コスト、簡便な製造工程、低環境負荷といった多くの魅力的な特徴から、世界的規模で活発に進められている。大量普及時代をになう次世代太陽電池として注目を集めているが、実用化のためには、セルの耐久性向上、大型パネル化などいくつかの課題を克服する必要がある。本報では、色素増感太陽電池の実用性向上を目的とし、イオン性液体を用いた新たな電解質の開発、評価を行うとともに、導電率、透明性を改善した集電配線付き窓極用ガラス基板を用いて良好な発電特性を有する100mm角テストセルの試作を試みたので報告する。

Dye-sensitized solar cells have been developed intensively on a global scale because of their many attractive characters, including low cost, simple manufacturing process and green technology. Though it is expected as a new generation solar cell to realize full-blown diffusion, it is necessary to improve cell stability and develop large sized cell fabrication technology. In this paper, our trials for improvements are described as follows, application of an ionic liquid as new type electrolyte materials, development of transparent conductive glass electrode with current collecting grids for a production of high performance 100mm square size test cells.

### 1. ま え が き

近年、地球環境への配慮や化石エネルギーの枯渇問題などを背景として太陽光発電への期待が高まっており、大規模な導入計画なども手伝って各種太陽電池の研究・開発が活発化している。しかしながら、従来から最も多く検討がなされてきたシリコン系太陽電池の場合、価格や材料供給などの制約から大量普及への対応が困難であるとの見方もある。アモルファスシリコン系や多結晶薄膜シリコン系などの技術開発も精力的に進められ、さらには、CIS系太陽電池のような非常に変換効率の高い化合物半導体太陽電池も登場しているが、いずれの場合にも、大量普及を牽引するには価格、環境負荷などの面に課題を残しており、今後のさらなる進歩が待たれている。そのような中であって、1991年にローザンヌ工科大学のGrätzel教授らのグループによって報告<sup>1)</sup>されたタイプの色素増感太陽電池(DSC)が世界的に脚光を浴びている。この太陽電池は、増感色素を担持させた酸化チタン多孔質電極と対極との間に電解質を満たした構造をもち、大がかりな真空プロセスや高温雰囲気が必要としないため、高い光電変換効率を確保しつつ現行のシリコン系太陽電池と比較して大幅な低コスト化を実現できる可能性があ

る。使用する材料の環境負荷や資源的な制約も小さいために、大量普及型太陽電池として有力視され、多くの研究機関、企業が研究開発を進めている。

### 2. 色素増感太陽電池の構造と課題

#### 2.1 色素増感太陽電池の構造

DSCの一般的な構造では、図1に示すように、透明電極上にTiO<sub>2</sub>などの酸化物半導体ナノ粒子を焼結した多孔質

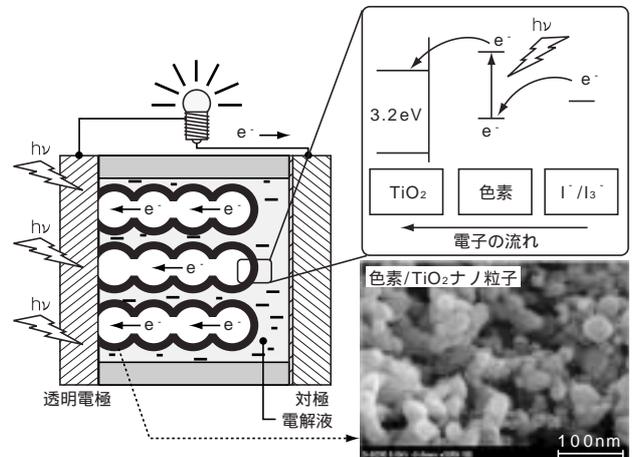


図1 色素増感太陽電池のセル構造  
Structure of a dye-sensitized solar cell

\*1 機能部品材料開発部

\*2 機能部品材料開発部グループ長

膜を形成し、これに増感色素を担持させて窓極とする。これに対向した形で、表面に白金層を形成した対極を配置し、両極間をヨウ素レドックスなどの酸化還元対を含む電解質（DSCに関与するヨウ素レドックスの反応； $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$ ）で満たしたセル構成となる。

光照射されると、増感色素が光吸収して励起状態となり、励起された電子はTiO<sub>2</sub>の伝導帯に注入されて外部回路へと運ばれる。また、このとき酸化状態となった色素は、電解液中のヨウ化物イオン（I<sup>-</sup>）によって還元され、さらに、酸化状態のヨウ化物イオン（I<sub>3</sub><sup>-</sup>）が、対極上で還元状態に戻る（ $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ ）ことでセルとして機能する。

2.2 色素増感太陽電池の技術課題

DSCの開発課題として主に以下のような項目があり、各研究機関、企業が様々なアプローチにて課題克服の検討を試みている。

- (1) 耐久性向上；電解質（イオン性液体<sup>2),3)</sup>,ゲル化<sup>4),5)</sup>,完全固体化<sup>7)</sup>),封止技術
- (2) 変換効率向上；TiO<sub>2</sub>多孔質膜<sup>8),9)</sup>,色素<sup>10),11)</sup>
- (3) 大型セルパネル；集電配線,集積化
- (4) 独自の応用分野開拓；フィルムセル<sup>12)</sup>,カラフル化 etc.

今回は、より実用性を重視した結果として、電解質改良（耐久性改善）、セルの大型化の2点に着目して開発を行った。

一般に、DSCに用いられている電解液は、アセトニトリルなどの有機溶媒が主成分であり、光照射による昇温、長期使用ともなう封止劣化などにより電解液が揮発してセル特性が著しく低下する。この問題を解決するため、前述のように種々の対策が検討されているが、その中に電解液溶媒としてイオン性液体を用いる試みがある。イオン性液体は正・負イオンのみから成る塩で、融点が高いために室温で液状である。広い温度範囲において安定で実質的に蒸気圧をもたない（不揮発性）ため、DSCの耐久性を大幅に改善できる可能性が見いだされている<sup>4)</sup>。また、特定のヨウ素レドックス濃度条件下では、電子交

換反応をともなう飛躍的な電荷移動効率の増大も示されており<sup>13)14)</sup>、出力特性の面からも大変興味深い。

また、セルのサイズアップを考えた場合には、各構成要素に由来する内部抵抗の低減が重要性を増す。特に、窓極に用いられる透明電極の導電率は十分に高いとは言えず、単純に電極面積を大きくするだけではセル特性が著しく低下する。このため、高い変換効率報告値の多くは、一辺数mm程度の非常に小さなセルを用いて得られたものとなっているが、実使用に際しては、この特性を一辺数cm以上のセルにおいても維持できるような技術開発が必須となる。

3. 実験方法

光電変換特性の評価には、AM1.5にスペクトル調整したソーラシミュレータを用い、100mW/cm<sup>2</sup>の照射強度にて行った（図2）。実験に用いた標準的なセル構成は以下に示すとおりである。

透明電極には、シート抵抗8~10 / の市販のフッ素ドープ酸化スズ（FTO）ガラス基板を用いた。TiO<sub>2</sub>多孔質膜は、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子を含むスラリー（Solaronix社）をドクターブレード法によりFTOガラス基板上に塗布・乾燥し、450 で計1時間焼成することにより作製した。色素担持は、作製したTiO<sub>2</sub>多孔質膜をN3色素（Ru（2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate）<sub>2</sub>（NCS）<sub>2</sub>）を含むアセトニトリル/*t*-ブタノール混合溶液中に一晩浸漬することにより行った。対極には、白金をスパッタ法により約1,000被覆したFTOガラス基板を用いた。電解液は、溶媒として揮発性有機溶媒を用いたもの、または、イオン性液体（詳細後述）を用いたものを使用した。前者には、1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium Iodide, Lil, I<sub>2</sub>, 4-*t*-ブチルピリジンを含むメトキシアセトニトリル溶液を用いた。

電極サイズは、大型セル作製時を除き、9mm×5mmを標準とした。この場合には、未封止、窓極/対極間スペースなしとした。

4. 結果と考察

4.1 イオン性液体型電解質の開発

イオン性液体には、1-Ethyl-3-methylimidazolium - Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (EMIm-TFSI；図3の構造を有する無色透明の液体)を用い、電解液としての標準的な組成は、EMIm-TFSIに1-Ethyl-3-methylimidazolium - Iodide (EMIm-I), Lil, I<sub>2</sub>, 4-*t*-ブチルピリジンを所定量加えたものとした。

このイオン性液体電解質を用いて得た代表的な電流-電圧曲線を図4に示す。電解質組成の適正化とセル構造の

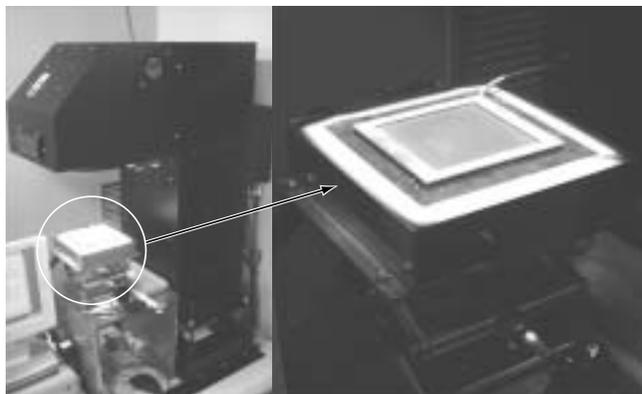


図2 ソーラシミュレータによる100mm角DSCの電流-電圧特性評価  
I-V characteristic measurement of a 100mm x 100mm DSC test cell using a solar simulator

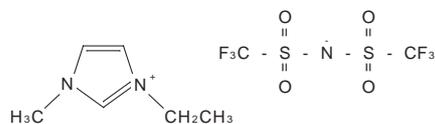


図3 EMIm-TFSIの構造  
Structure of EMIm-TFSI

改善により、現時点で光電変換効率 = 4.5%と、揮発性有機溶媒系（メトキシアセトニトリル系）の約6割程度の出力が得られている。

電解質組成検討の一環として、電解液中のヨウ素レドックス濃度と短絡電流、および開放電圧との相関について詳細な評価を行った。図5はヨウ素レドックス濃度に対して

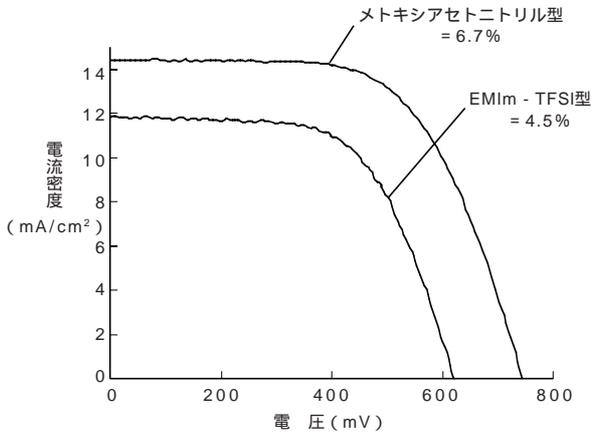


図4 イオン性液体型セルおよび揮発性電解液型セルにて得られたI-V曲線  
I-V characteristics of test cells using an ionic liquid type electrolyte or a volatile type electrolyte

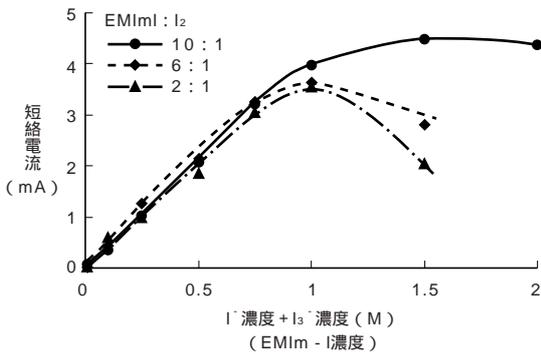


図5 イオン性液体型セルにおける短絡電流のヨウ素レドックス濃度依存性  
Dependence of short-circuit current on the concentration of iodine redox couples in an ionic liquid type electrolyte

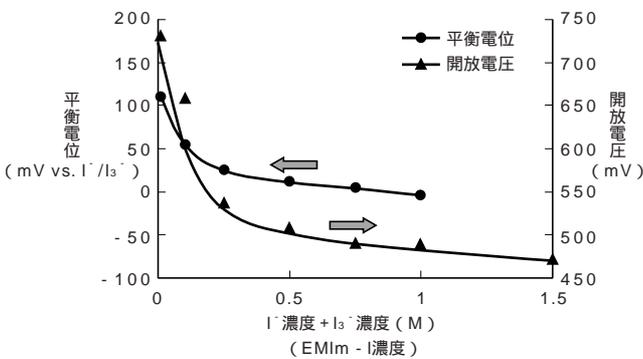


図6 イオン性液体型セルにおける平衡電位および試験セル開放電圧のヨウ素レドックス濃度依存性  
Dependence of equilibrium potential and open-circuit voltage on the concentration of iodine redox couples in an ionic liquid type electrolyte

する短絡電流値の変位である。電解質濃度の増大とともに電流値も増大するが、極大値が存在し、ある濃度以上で電流値は飽和、その後減少した。さらに、この傾向はI<sub>2</sub>添加量、すなわち電解液中に存在するI<sub>3</sub><sup>-</sup>が多いほど顕著となった(I<sup>-</sup>存在下にI<sub>2</sub>を添加することでI<sub>3</sub><sup>-</sup>が生成する)。これは、濃度増大にともない、I<sub>3</sub><sup>-</sup>の光吸収による出力損失の影響が大きくなるためと考えられるが、先に記したような電子交換反応をともなう電荷移動プロセスを有効に利用して出力特性を改善するためにも、今後、このような高ヨウ素濃度組成域を使いこなす工夫が必要である。

次に、図6に、ヨウ素レドックス濃度に対するセルの開放電圧、および、白金電極上における電解液の平衡電位(3I<sup>-</sup> ⇌ I<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup>)の変位を示す(平衡電位測定の出典; 川野, 渡邊 2001年 電気化学秋季大会). DSCの起電力は、半導体電極のフェルミレベルと電解質のレドックス電位との差として表されるが、電解液電位とセル電圧との相関についての詳細な報告は少ない。開放電圧は、ヨウ素レドックス濃度増大にともなって低下した。これに対して、平衡電位は、ヨウ素レドックス濃度の増大にともない負電位シフト(半導体電極のフェルミレベルとの差が小さくなる方向)となり、これを開放電圧の変化と比較すると両者には良好な相関が見られた。これらを厳密に一致させることは、実セル電圧が多孔質膜から電解液への逆電子移動(いわゆる暗電流)などによっても影響を受けるために難しいが、この結果により、DSCの電圧変化を電解液電位と定量的に相関づけて説明することができた。

#### 4.2 透明導電ガラスの開発

透明導電材料としてスズドープ酸化インジウム(ITO)が広く知られているが、耐熱性、耐薬品性などの面からDSCの窓極材として使うことが難しく、多くの場合、FTO膜が用いられる。しかしながら、太陽電池の窓極材としては高い透明性、導電性が望まれ、その点においては、FTOはITOに一步劣る。当社では、ITO表面をFTOで連続的に被覆することにより、高い導電性、透明性と優れた耐久性を兼ね備えた透明導電ガラスを開発した。

透明導電ガラスの作製は、スプレー熱分解(SPD)法<sup>15)</sup>により行った。SPD法は、スプレーを用いて加熱したガラス基板上に原料溶液を吹き付け、熱分解反応により基板上に透明導電膜を形成する手法で、通常の透明導電膜作製法と比較して装置が簡便であり、色素増感太陽電池の材料コストに大きな影響を与えている透明導電ガラスの大幅コストダウンも期待できる。

図7は、SPD法により作製したFTO/ITO複合膜の断面FE-SEM像であり、ITO層上に連続的にFTO層が形成していることがわかる。また、これに酸化チタン多孔質膜の焼結時と同様の熱履歴を与えた際の特性変化を図8に示す。FTO/ITO複合膜の場合、ほとんど熱劣化はみとめられず、FTO、ITOと比較して高い導電率と透明性を維持できた。

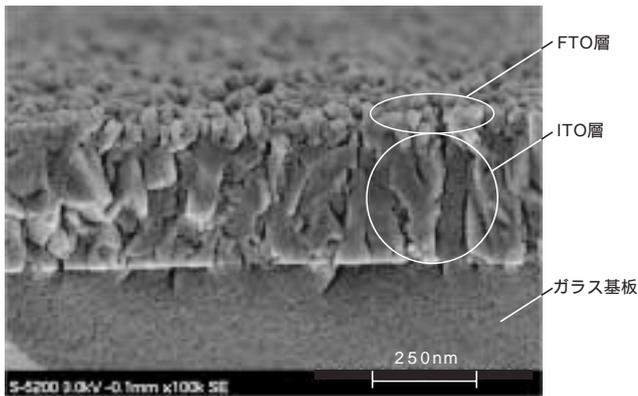


図7 FTO / ITO透明導電ガラス基板の断面FE-SEM像  
FE-SEM image showing a cross section of a FTO / ITO transparent conductive glass electrode

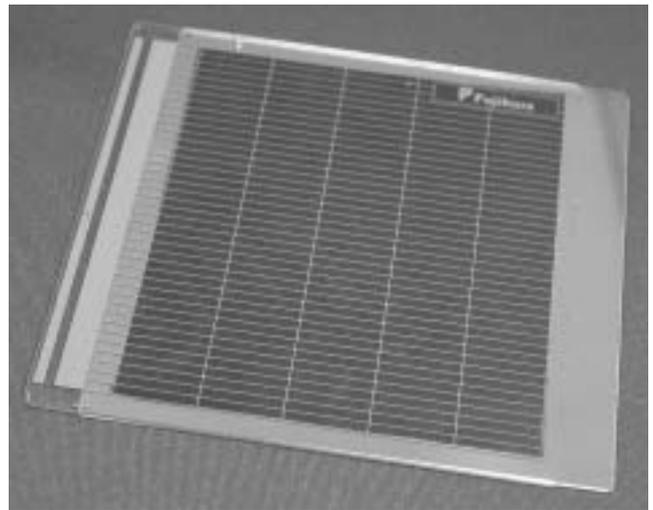


図10 集電グリッド配線型100mm角セルの外観  
A view of 100mm x 100mm DSC test cell with current collecting grids

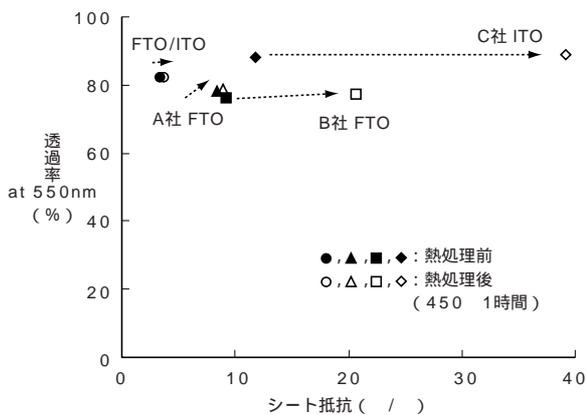


図8 各種透明導電膜における熱処理前後での特性変化  
Sheet resistance and transparency changes of various transparent conductive glass electrodes before and after heat treating

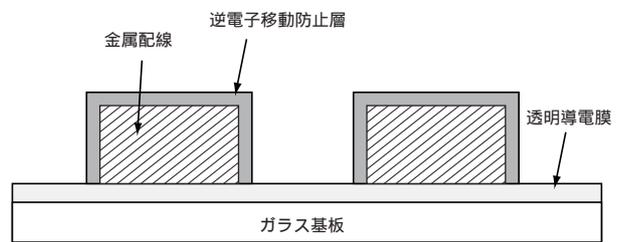


図11 集電グリッド配線付き窓極用ガラス基板の構造  
Structure of a transparent conductive glass electrode with current collecting grids

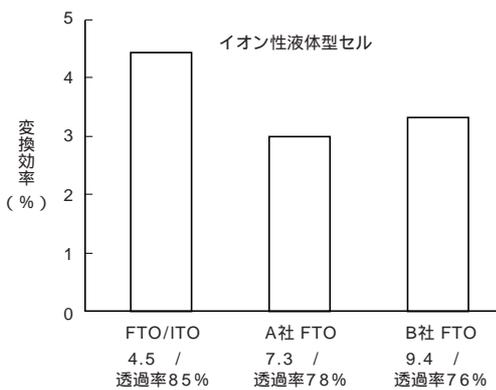


図9 各種透明導電基板を用いて作製したイオン性液体型セルの光電変換効率比較  
Energy conversion efficiency of ionic liquid type cells using various transparent conductive glass electrodes

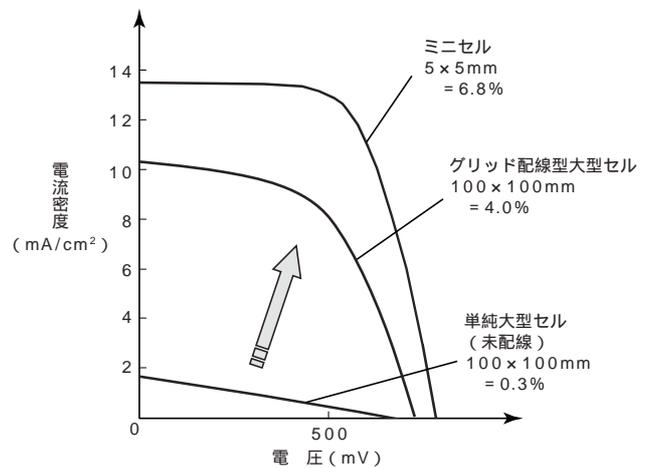


図12 100mm角テストセルにて得られた電流 - 電圧曲線  
I-V characteristics of 100mm x 100mm size DSC test cells

FTO/ITO複合膜を窓極に用いてイオン性液体型DSCを製作し、FTOを用いた場合とセル出力を比較したところ、図9のような結果が得られた。このことから、FTO/ITOが実セル特性においても優れた特性を有していることがわかった。

### 4.3 大型セルの試作

ミニセルでの光電変換特性を、実用モジュールパネルなどを想定した数cm角以上の大面積セルに反映させるためには、窓極材の導電率に起因する内部抵抗の低減が必須である。当社では、透明導電ガラス基板表面に集電グリッド配線を設けることにより導電率向上をはかり、100mm角サイズの色素増感太陽電池を試作、評価した

(図10). 色素増感太陽電池の場合, 単純に基板表面に金属配線を設けただけの構造では, 電解液への逆電子移動反応や配線材の腐食等によって著しくセル特性が低下するため, 図11に示すように, 配線表面に逆電子移動防止層(兼防食層)を形成した. 図12は, 試作した100mm角サイズセルと未配線セルとの特性比較である. 未配線100mm角セルでは, 内部抵抗が増大するために極めて低い出力しか得られず, 変換効率が5mm角ミニセルと比較して大幅に低下した. このときの電流-電圧曲線は, 大きな内部抵抗を反映してほぼ直線状の形状となった. これに対し, 集電グリッド配線を設けることにより, セルの内部抵抗を大幅に低減でき, 光電変換特性を向上させることがわかった.

## 5. む す び

イオン性液体を電解液に用いてセルの諸特性を評価し, 優れた光電変換特性と長期安定性を備えたDSC開発のキーマテリアルとして利用できる可能性を示すことができた. この結果をもとに, より高い変換効率を与えるような電解質組成とセル構造, さらに, ゲル化剤を用いたイオン性液体の固体化などについて開発を進める. また, FTO/ITO複合膜や集電配線付き透明導電ガラス基板を用いてセルの内部抵抗を低減することにより, セル出力, 特に100mm角サイズのような大面積セルの出力特性を改善できることがわかった. 今後は, 大面積セルの作製技術をより確実なものとし, ミニセルレベルまで特性を引き上げるとともに, イオン性液体型電解質を適用した高出力・高耐久性のセルモジュール作製へと展開していく予定である.

## 謝 辞

本開発の一部は, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)太陽光発電技術研究開発 革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発の委託研究「イオンゲルを用いた高性能色素太陽電池の研究開発」により実施した. また, プロジェクトの共同研究者である大阪大学大学院

の柳田祥三教授, 横浜国立大学大学院の渡邊正義教授より多大なるご指導をいただきました. ここに感謝の意を表します.

## 参 考 文 献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel : Nature, 353 (24), 737, 1991
- 2) N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam and M. Grätzel : J. Electrochem. Soc., 143 (10), 3099, 1996
- 3) H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki : Chem. Lett., (1), 26, 2001
- 4) W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, and S. Yanagida : Chem. Commun., (4), 374, 2002
- 5) S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu and S. Hayase : Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, p. 47, May 2000
- 6) H. Sumino, S. Murai and S. Mikoshiba : Toshiba Reviv : 56 (8), 7, 2001
- 7) K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha and V. P. S. Perera : J. Phys. D: Appl. Phys., 31, 1492, 1998
- 8) S. Nakade, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida : J. Phys. Chem. B, 105 (38), 9150, 2001
- 9) S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida : J. Phys. Chem. B, 106 (11), 2967, 2002
- 10) K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga and H. Arakawa : Chem. Commun., (6), 569, 2001
- 11) 原ほか : 電気化学秋季大会講演予稿集, p. 132, 2002
- 12) 宮坂ほか : 電気化学秋季大会講演予稿集, p. 137, 2002
- 13) M. Watanabe and R. Kawano : Proc. The Electrochemical Society (ECS) 201st Meeting, Philadelphia, p. 1050, May 2002
- 14) R. Kawano and M. Watanabe : Chem. Commun., (3), 330, 2003
- 15) S. Kaneko, K. Nakajima, T. Kosugi and K. Murakami : Ceram. Trans., 100, 165, 1999