

# 高耐久性色素増感太陽電池

東京理科大学 荒川裕則<sup>1</sup>・山口岳志<sup>2</sup>  
材料技術研究所 岡田顕一<sup>3</sup>・松井浩志<sup>3</sup>・北村隆之<sup>4</sup>

## Dye-sensitized Solar Cells with Improved Stability

H. Arakawa, T. Yamaguchi, K. Okada, H. Matsui, and T. Kitamura

色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池と比べて低コストで環境に優しいことで、次世代の太陽電池として期待されている。われわれはこれまで、集電配線によるセルの大型化や、漏洩をおこさないナノコンポジットイオンゲル電解液などの実用化を目指した開発を行ってきたが、これまでのセルは実際に屋外システム向け太陽電池として使用できるレベルには達していなかった。今回、配線保護層やパッケージの開発によって 85℃、85%RH、1000時間といった、JISに定められる耐久性評価項目をクリアできるレベルの高耐久化に成功した。

Dye-sensitized solar cells are expected to be the next-generation photovoltaic cells, as they are economical and environment friendly. Although we have been able to develop some technologies and materials to make the present generation solar cells suitable for practical use, these cells are not reliable enough for outdoor applications. This study investigates newly developed robust solar cells having a noble protection layer of metal line and a tightly sealed package. The resulting cells showed extremely high stability to pass several endurance tests specified by JIS for stability of solar submodules, including an endurance test under the heat and humidity environment (85℃, 85%RH, 1000 h)

### 1. ま え が き

近年、化石エネルギーの価格高騰や、温暖化防止を目指したCO<sub>2</sub>排出削減への世界的な関心の高まりから、再生可能エネルギーである太陽光発電の重要性が高まってきており、次世代型太陽電池の開発も活発になってきている。特にスイスのグレッツェルらによって開発された色素増感型太陽電池 (Dye-sensitized Solar Cell, 以下DSCと記す)<sup>1)</sup>は、従来のシリコンを用いた太陽電池に比べて製造に要するコスト・投入エネルギーが低く、環境に優しいといった特徴から、次世代の太陽電池として期待されている。近年小サイズのDSCでは、アモルファス型のような、すでに実用化されている方式の太陽電池をしのぐ発電効率が報告されるようになってきており<sup>2)</sup>、セルサイズの大型化やモジュール化、長期信頼性向上などの課題解決が急がれている。われわれは、集電配線による基板の低抵抗化<sup>3)4)</sup>や、漏洩をおこさないナノコンポジットイオンゲル電解液<sup>5)</sup>など、これらの課題を解決するための技術を開発し、DSCへと適用してきた。しかし、

これらの試作セルはまだ実際に屋外システム向け太陽電池として使用できるレベルには達しておらず、商用太陽電池に匹敵する信頼性を達成するためには、表1に示すJIS C 8938「アモルファス太陽電池モジュールの環境試験方法および耐久性試験方法」の評価項目などに従い、一層の高耐久化を目指す必要があった。表1の耐久性試験項目のうち、照射についてはいくつかの研究機関からの報告で<sup>6)7)</sup>すでに解決の目処が立っており、その他の湿度や温度に対する耐久性の確保がより重視すべき懸念事項と考えられている。

表1 JIS C 8938「アモルファス太陽電池モジュールの環境試験方法および耐久性試験方法」項目 (抜粋)

Table 1. Excerpt of test methods determined in JIS C 8938 "Environment and endurance test methods for amorphous solar cell modules".

温度サイクル試験	- 40	90	200 サイクル
温湿度サイクル試験	- 40	85	/ 85 %RH 10 サイクル
光照射試験	255 W / m <sup>2</sup> ( : 300 - 700 nm, 分光分布JIS D 0205) 500 h		
耐熱性試験	85	1000 h	
耐湿性試験	85	/ 85 %RH	1000 h

1 工学部 教授 (工学博士)

2 工学部 (理学博士)

3 太陽光発電研究室

4 太陽光発電研究室主席研究員 (博士 (工学))

2. DSCの経時劣化要因

図1に開発中の大型DSC製作方法の概要<sup>4)</sup>を示す。このセルは、電極形成がすべてスクリーン印刷法でできて工程が簡素化できることから、集電配線型の構造を用いており、対極には電極間距離を短縮でき、集電が容易、熱サイクルなどの外力に対して弾力性を持つなどの効果から、金属箔基板を採用している。このタイプのDSCでは耐久性を低下させる要因として 電解液漏洩、電解液・電極の変質、および 集電配線腐食の3つが考えられる。課題 に対しては、他の研究機関で一般に電解液として用いられている有機溶媒に対して、漏洩をおこしにくい不揮発性イオン液体を用いる技術を開発・採用することでほぼ解決することができており<sup>5)</sup>、長寿命化のためには、さらに と について解決をはかる必要がある。

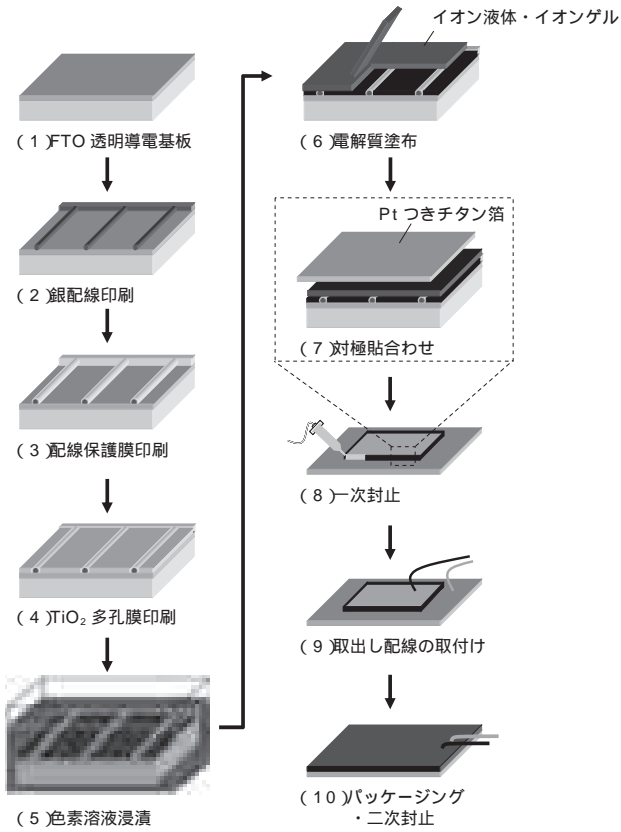


図1 イオン液体・集電配線型DSCの製法  
Fig. 1. Manufacturing scheme of DSC with current collecting line and ionic liquid electrolyte.

表2 DSCからチャンパー中へ漏出した成分のGC/MS測定結果  
Table 2. Amount of out-gases of DSC in the chamber.

封止樹脂	チャンパー内へのガス漏出量 (mg/l) <sup>*1</sup>		
	ヨウ素 <sup>*2</sup>	TBP <sup>*3,*4</sup>	その他分解由来物 <sup>*4</sup>
ホットメルト	n.d.	n.d.	n.d.
UV硬化	n.d.	0.001	n.d.

\*1: チャンパー内容積 0.61 l / セル内電解液総量 0.185 ml  
\*2: 検出感度 0.002 mg/l    \*3: 4-tert-ブチルピリジン  
\*4: 検出感度 0.001 mg/l

2.1 電解液と電極の耐久性

イオン液体電解液自体は、-40~90 の範囲で凝結も揮発もしないが、添加物としてヨウ素、4-tert-ブチルピリジンなどの揮発成分を含んでいる点や<sup>5)</sup>、溶媒の吸湿性が高い点から 85%RH や 85%RH といった高温、高湿下の耐久性評価では、これらの成分の漏洩や外気からの水蒸気等の侵入により組成が変化したり、熱による電解液・電極の変質が発電特性を劣化させる可能性がある。このような耐久試験中の素子の特性変化の有無を調べるため、図2の

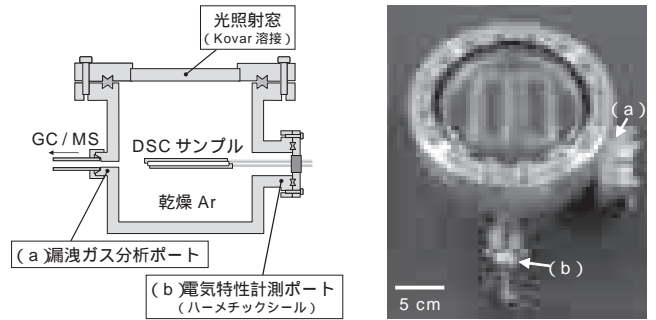


図2 電解液漏出・発電特性変化計測用高気密性チャンパー  
Fig. 2. Hermetic sealed test chamber for determining the leakage of electrolyte and the photovoltaic performances.

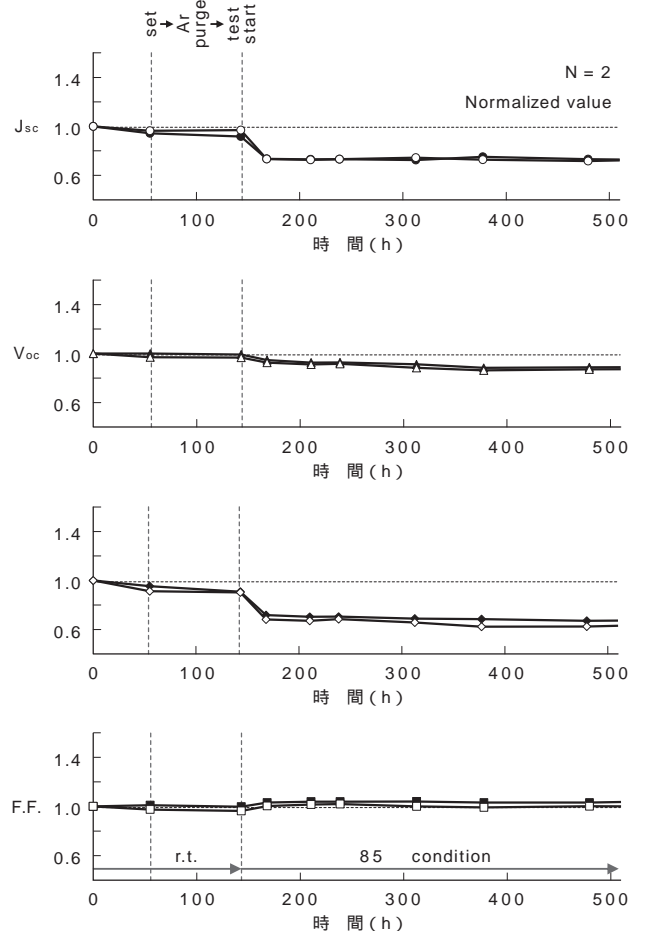


図3 チャンパー内DSCの発電特性変化  
Fig. 3. Time-course change of the performance of DSC in the chamber.

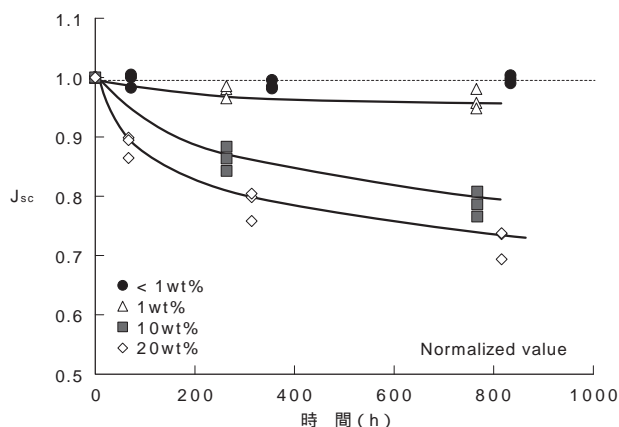


図4 電解液への水の添加量とDSC経時劣化の関係  
Fig. 4. Time course of  $J_{sc}$  on DSC with ionic liquid electrolyte containing different amounts of water.

ような外部から光照射可能な気密性試験チャンパーを製作し、50 × 10 mm サイズ、周囲の封止幅 2 mm の DSC10 個を乾燥アルゴン中で 85 に加熱保持したときの、セルからの漏出物解析と発電特性変化の測定を行った。漏出物解析結果を表 2、発電特性の変化を図 3 に示す。セルの封止には、一般的に使用されるホットメルト樹脂と UV 硬化樹脂の 2 種類を用いたが、どちらの場合でも電解液の特性を変化させるほどの漏出成分はみられなかった（組成比変化で 1% 未満）。また、各種発電特性についても試験投入後すぐに安定し、その後ほとんど変化しておらず、イオン液体電解液を用いた DSC では、熱による電極や電解液の変質は特に起こっていないことがわかった。この結果から、高温条件よりも高湿条件などからくる外気の影響の方が DSC の耐久性に大きな影響をおよぼしていると考えられる。

DSC に対する水分の影響としては、対極に用いている Pt を溶解し電荷移動を妨げる現象<sup>9)</sup>や、色素を変質させる現象<sup>9)</sup>がおこることが指摘されている。図 4 に示すように電解質に水を加えて作製した DSC を室温で保管し、発電特性変化を観察したところ、加える水の量が増えるにつれて明らかに発電電流の経時低下が増大する関係がみられ、外観では色素の濃赤色が退色するような変化が現れた。これは実際にセルを長期間保管した場合に観察される変化によく似ており、耐久性を確保するためには多くとも 1 wt% 以下の水分侵入しか許容できないことがわかる。

## 2.2 集電配線の耐久性

金属を溶解する性質を持つヨウ素電解液から保護するため、集電配線には強固な配線保護層をもうける必要がある。遮へい性の面から、配線保護層には電極基板と線膨張係数がほぼ等しく、ピンホールフリーで成膜可能な低融点ガラス膜を使うことが望ましい。しかし、この材料は高温高湿環境下での耐薬品性が十分ではなく、耐久性試験後のセルを解体して電解液成分を分析すると、配線保護層が徐々に溶解していることがわかった。図 5 は、10 wt% の水を含む電解液と、乾燥した電解液をそれぞれ

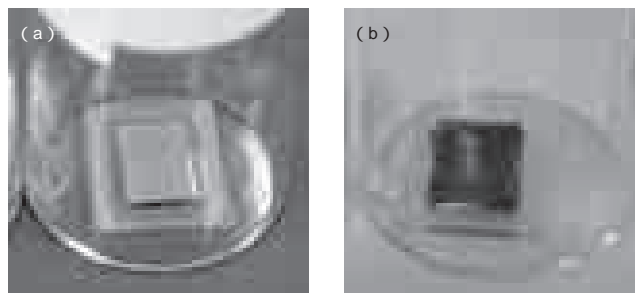


図5 電解液と集電配線保護膜との反応；  
(a) 10 wt% 含水電解液，1 か月後  
(b) 乾燥電解液，1 か月後（グローブボックス保管）  
Fig. 5. View of electrolyte solutions after contacting with protecting layer for 1 month; (a) electrolytes containing 10 wt% water kept under ambient atmosphere, (b) electrolyte without extra water kept in a dry box.

低融点ガラス膜上に塗布したときの 1 か月後の外観を示す。乾燥した電解液では殆ど変化がみられないが、水を含んだヨウ素電解質は溶出した成分と反応して、ヨウ素由来の茶色が消失している。脱色した電解液は、導電性が損なわれており、セルの特性を大きく劣化させる原因となる。このように低融点ガラス膜の溶解安定性に関して、湿度が大きな影響をおよぼしていることがわかった。

## 3. DSC の耐久性向上

### 3.1 集電配線の耐久性向上

電解液に対する安定性は、低融点ガラスよりもホットメルト樹脂などのほうが高く、これらを用いて配線保護層を形成した例<sup>10)</sup>も報告されている。しかしホットメルト樹脂などによる配線保護を試みたところ、室温付近ではある程度の特性を示すものの、85 環境下において樹脂単独で十分な遮へい性が得られるものはみつからなかった。そこで高耐久性 DSC には、遮へい性と安定性の機能を分け、低融点ガラスによる配線保護層と、それをさらに保護する層の 2 層に複層化して配線保護を行う方法を用いることとした。図 6 は複層化配線保護層を用いたセルと、従来の配線保護層を用いたセルで、水を含む環境下での電解液電荷輸送能力の経時変化をサイクリックポルタモグラムで比較した結果である。複層配線保護層を使用した場合、含水状態であっても 85 条件下で電解液と配線保護層が反応してヨウ素が消費される現象はなく、十分な電流輸送能を維持することが確認できた。

### 3.2 パッケージによる水分侵入防止

パッケージの材質をガス透過率、特に水蒸気透過率の小さいものに変更し、大気からの水分侵入の影響をさらに抑える改良を試みた。これまでの試作 DSC では、電解液を保持するための封止と裏面保護のための樹脂パッケージを用いていたが、この樹脂パッケージにかえてガスバリア用の内部封止、および金属ケースとガスケットを用いたかきめ構造を追加し、図 7 に示すような 3 段階封止の耐湿性パッケージ構造を設計した。図 8 はこの改

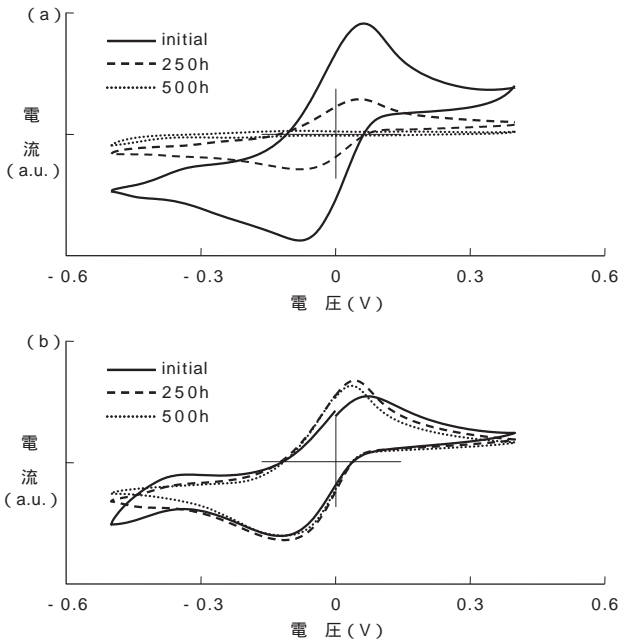


図6 配線保護膜の種類と

電解液サイクリックボルタモグラム経時変化の関係

- (a) 通常の低融点ガラスによる配線保護
- (b) 複層配線保護膜による配線保護

Fig. 6. Cyclic voltammograms of iodide redox electrolyte containing water in test cell with protective layer of current collecting line; (a) conventional coating with glass flit, (b) noble coating with multi layer structure.

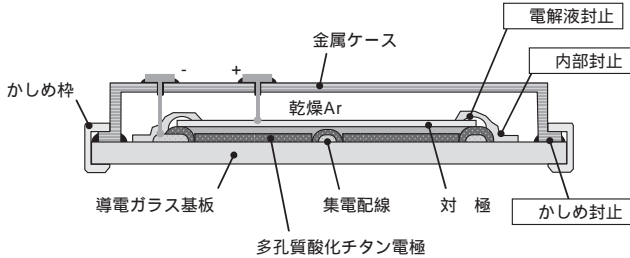


図7 高耐久性DSCのパッケージ構造略図

Fig. 7. A design sketch of cell package for robust DSC.

良パッケージを用いたセル内への、85 / 85 %RH環境下における水蒸気侵入量を湿度試験紙で測定し、常温下相対湿度としてプロットしたものである。85 で加熱した際に部材から揮発する水分があるため、ガスケット等を予備乾燥しておく必要があるが、これらの対応により新しいパッケージでは1000時間経過後にもセル内部を10%RH以下に保持することができた。この水分侵入量は、電解液に対する重量比で数ppmに相当し、電解液を調製する原材料に含まれる水分量を下回っている。よってこのような耐湿性パッケージを用いることで、外気の湿度の影響はほぼ完全に防ぐことができた。

#### 4. 試作・評価結果

配線保護層複層化，および耐湿性パッケージを用いて，

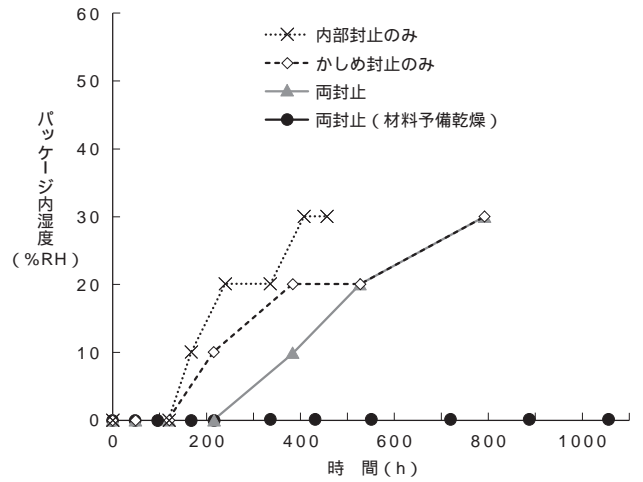


図8 パッケージ方法と内部に侵入した水分量の経時変化  
Fig. 8. Time course of water intrusion into the package under 85 / 85 %RH conditions expressed in relative humidity at r.t.



図9 試作した高耐久性DSCテストサンプル

Fig. 9. A view of the robust DSC with noble package for the endurance tests.

図9に示す開口部が50 × 50 mmサイズの集電配線型イオン液体DSCを作製し、各種の耐久性評価を行った。表1に抜粋した耐久性試験のうち、図10は耐湿性試験、図11は温度サイクル試験の結果である。耐湿性試験では、試験開始初期に3-400時間かけて短絡電流密度は上昇し、開放電圧は低下する期間があったが、変換効率はその間ほぼ一定値を維持した。その後はすべての特性値が安定し、さらに1000時間経過した後も特に特性が低下する傾向はみられなかった。1300時間後の性能変化率は、初期からみて6%低下、性能が安定した300時間後の値からはほぼ変動は無かった。耐熱サイクル試験でも程度は小さいものの短絡電流が増加、開放電圧が低下するような、耐湿度試験とよく似た傾向を見せ、200サイクル終了後の特性変化率は10%上昇となった。これらの評価試験における特性低下率の目安は、JIS C 8991「地上設置の薄膜太陽電池(PV)モジュール-設計適格性確認および形式認証のための要求事項」に個別に定められており、熱サイクル・高温高湿試験ではそれぞれ、試験完了

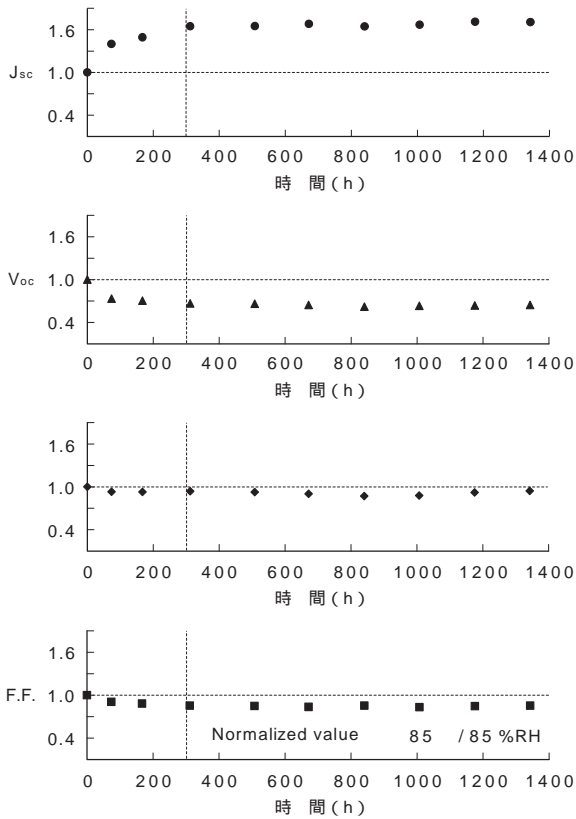


図10 耐湿性試験中のDSC特性変化

Fig. 10. Time course of photovoltaic parameters of DSC in noble package under the heat and humidity endurance test.

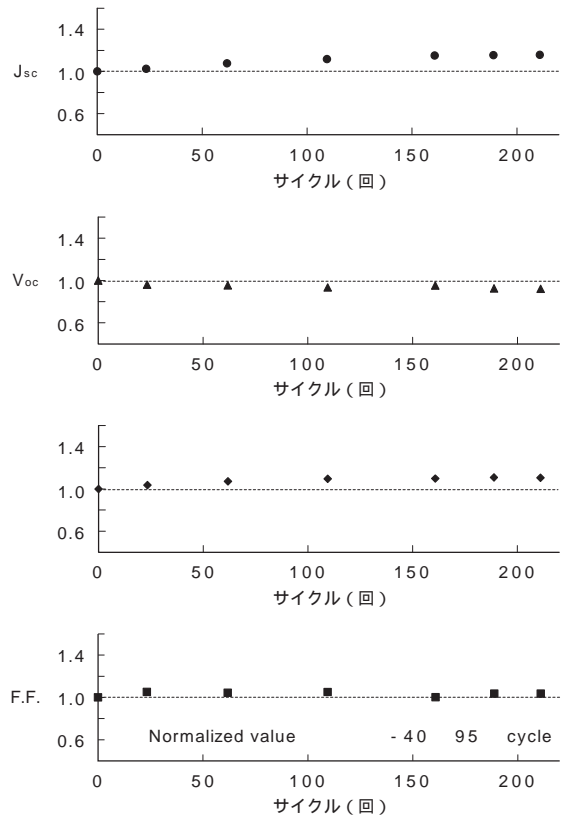


図11 温度サイクル試験中のDSC特性変化

Fig. 11. Time course of photovoltaic parameters of DSC in noble package under the heat-cycle endurance test.

後5%低下以内である。新構造のDSCは、これらの基準をクリアする耐久性レベルを達成しているといえる。光照射試験については、簡易的に1000 W/m<sup>2</sup>, AM-1.5 Gの疑似太陽光を500時間照射(セル表面温度 40 )する試験を行ったところ、試験後の変換効率低下は6%であった。図12に結果を示す。JIS C 8991に、この試験と類似の疑似太陽光連続照射試験が規定されており、要求レベルは経時特性変化が安定した後に初期から10%低下以内となっている。そのため、この試験についても基準をクリアする耐久性を達成できた。

5. むすび

高温・高湿・光照射等に対して高い耐久性を持つDSCの開発を行い、配線保護層の強化や、水分の混入を避けるパッケージを開発することで、JISに定められる耐久試験をクリア可能なセルを完成させた。今後は発電効率や、製作工程の完成度などを一層向上させていくとともに、屋外暴露試験をあわせて行い、JISによる耐久試験結果と実使用時の長期耐久性の関係について検証していく必要がある。

謝 辞

本開発の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技

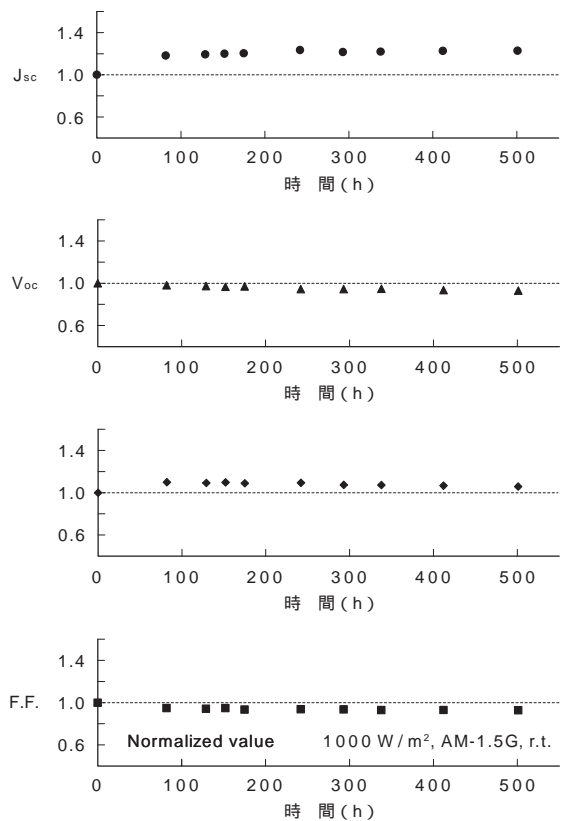


図12 連続光照射試験中のDSC特性変化

Fig. 12. Time course of photovoltaic parameters of DSC in noble package under the light soaking endurance test.

術総合開発機構（NEDO 技術開発機構）からの委託研究，  
「太陽光発電システム未来技術研究開発 高耐久性色素増  
感太陽電池モジュールの研究開発」により実施した。

### 参 考 文 献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel : A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, Nature, 353 ( 24 ) 737 , 1991
- 2) M.A. Green, et al. : Solar Cell Efficiency Tables, Prog. Photovolt, Res. Appl., 15 , pp.35-40 , 2007
- 3) 松井浩志ほか:色素増感太陽電池 ,フジクラ技報, 第 104 号, pp.37-41 , 2003
- 4) 江連哲也ほか: 900 × 1,200 mm<sup>2</sup> 色素増感太陽電池モジュール, フジクラ技報, 第 110 号, pp.37-41 , 2006
- 5) 松井浩志ほか: ナノコンポジットイオンゲルを用いた色素増感太陽電池, フジクラ技報, 第 107 号, pp.73-78 , 2004
- 6) A. Hinsch, et al. : Long-term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells, Prog. Photovolt. Res. Appl., 9, pp.425-438, 2001
- 7) H. Pettersson, et al. : Long-term stability of low-power dye-sensitized solar cells prepared by industrial methods, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells, 70, pp.203-212, 2001
- 8) E. Olsen, et al. : Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I<sub>2</sub>, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells, Vol.63, pp.267-273, 2000
- 9) Zakeeruddin, S.M. et al. : Design, Synthesis, and Application of Amphiphilic Ruthenium Polypyridyl Photosensitizers in Solar Cells Based on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films, Langmuir, 18, pp.952-954, 2002
- 10) M. Späth, et al. : Reproducible Manufacturing of Dye-Sensitized Solar Cells on a Semi-automated Baseline, Prog. Photovolt, Res. Appl. 11, pp.207-220, 2003