

900 × 1,200 mm²色素増感太陽電池モジュール

電子電装開発センタ 江連哲也¹・田辺信夫²
材料技術研究所 北村隆之³・松井浩志⁴・岡田顕一⁴

900 × 1,200 mm² Dye-sensitized Solar Cell Module

T. Ezure, N. Tanabe, T. Kitamura, H. Matsui & K. Okada

様々な形態の大面積色素増感太陽電池（DSC）、およびそれらを使ったモジュールを開発した。これらの大型セル作製には、一貫してスクリーン印刷法を用い、より実用に近い製造方法で行った。この印刷技術を基本とする作製方法には、これまで自社開発してきた要素技術であるナノコンポジットイオンゲル電解質や、導電性ペーストで構築した集電配線付きの透明高導電ガラス基板を組み合わせて採用した。またこれらのモジュールは、愛・地球博をはじめとする様々なイベントで展示を行った。

Various types of large-area dye-sensitized solar cells (DSCs) and their modules have been developed. The large cells are fabricated constitutently by screen-printing techniques as a pre-practical production method. The printing based fabrication method employs and combines with the self-developed technologies and materials, such as the nanocomposite ion-gel electrolytes and the transparent highly conductive glass electrodes with current collecting grids constructed by using the conducting pastes. These modules were put on display at several exhibitions including the 2005 World Exposition, Aichi, Japan.

1. ま え が き

近年の急激な地球温暖化を抑制するという国際合意が形成され、人間活動の様々な面において規制がかけられるようになってきている。特に京都議定書で合意されたCO₂排出規制は、現在の主要なエネルギー源である化石燃料を代替するさまざまな種類の新しいエネルギー源の開発を促している。そのような中で、クリーンエネルギー源である太陽電池への期待が高まっており、生産量は世界規模で急激に増加してきている。しかしながら、現在最も普及しているシリコン系太陽電池は原料シリコンの価格や供給に不安があり、将来の導入計画に見合うだけの低価格化と生産量の実現が困難であるとの見方もある。一方で色素増感太陽電池（DSC）¹⁾は低コスト、低環境負荷などの特徴から、近次世代実用化に向けた研究開発がますます活発に行われている新しいタイプの太陽電池である。われわれはより実用的なセルを作製することを目指し、大面積化および高耐久化に重点をおいて研究を行ってきた。当社ではこれまでに開発してきた高導電性イオン液体電解質や低抵抗導電性ガラスを用いた大型セル作製技術をふまえ、数種のDSCモジュールを試作、展示会にも出展している。本報ではこれらの作製技術について報告する。

2. 色素増感太陽電池の構造と大型化

2.1 色素増感太陽電池の構造と発電原理

DSCの基本的構造は図1に示すとおりである。透明導電基板上にTiO₂などの酸化物半導体ナノ粒子を焼結した多孔質層に増感色素を単分子層担持させた窓側電極と、それに対向する形で配置した表面に白金層を有する対極を用い、両電極間にはI⁻/I₃⁻などのレドックス対を有する電解液が充填されている。

光照射されると、酸化物半導体電極表面に担持された増感色素が光吸収し励起状態となる。酸化チタンの価電子帯から伝導帯へ直接電子を励起するには、3.2 eV以上のエネ

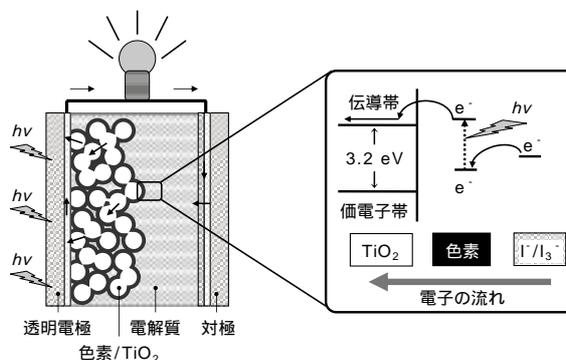


図1 色素増感太陽電池の構造

Fig. 1. Structure of dye-sensitized solar cell.

1 電子材料開発部
2 電子材料開発部長（工博）
3 機能部品材料開発部（工博）
4 機能部品材料開発部

ルギーが必要になるため、紫外線より波長の短い光しか利用できない。しかし、増感色素はより低いエネルギーで電子を励起することができるため、可視光を有効に利用することができる。そのようにして励起された色素分子から半導体電極の伝導体に電子が注入され、外部回路へと流れ出る。外部回路からセルへと戻ってきた電子は、対極上でトリヨウ化物イオンを還元し ($I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$)、電子を失い酸化された増感色素がヨウ化物イオン (I^-) により再還元されることで、DSCの発電サイクルが完了する。

2.2 セルモジュール構造

透明導電基板のシート抵抗が非常に大きいため、DSCを大型化すると素子の直列抵抗が増大する。それにとりまなうFF性能低下を回避するため、図2のようないくつかのセルモジュールが試作されている²⁾。多くは細長い短冊形の単位セルをストライプ状に並べ、隣接するセル同士を直列に接続した構造をしており、電圧発生型のモジュールである。a) は単位セルが裏表交互に並んで、半分のセルでは裏面から光を受けることになるため、光吸収のロスが大きい。単位セルごとの電流量を一致させるため、短冊の幅を変える、TiO₂膜の厚さを変えるなどの工夫が必要だが、導電性基板以外に配線をする必要がない。b) は色素担持電極が片面に設けられており構造は簡単だが、単位セルごとに両極間の配線を行わなければならない、素子の構築が煩雑になる。c) はb)の発展形で、カーボンペーストなどを用いた対極の構築と同時に、両極の配線を行うことで透明導電基板を1枚だけ用いるタイプである。ほとんどの素子作製行程を印刷で行うことを意図したもので、DSCモジュールの低価格化に大きく貢献できる。

一方大電流を取り出すために、d)のように導電性基板面に金属のグリッド配線をほどこすことで、透明導電基板のシート抵抗を克服する方法もある。配線による開口面積の減少は免れ得ないが、セパレータを使う必要がなく、素

子構造は最も簡単で、しかも印刷による素子構築が可能であるため、工業的生産には最も好都合な素子構造といえる³⁾。

われわれは、将来の工業的生産を鑑みてd)の構造を元に大型の素子を構築することに決め、多孔質TiO₂層だけでなく、集電配線および配線保護膜のすべてをスクリーン印刷で作製する条件を探索した。

3. 実験方法

太陽電池セルは、以下のようにして作製した。透明電極基板には、所定のサイズ(140 mm × 410 mm, 140 mm角、および葉型)に成型した自社開発のフッ素ドープ酸化スズ/スズドープ酸化インジウム(FTO/ITO)複合膜付ガラス基板⁴⁾⁵⁾を用い、その上にTiO₂ペースト(Ti-Nanoxide T/SP, Solaronix社製)をスクリーン印刷で塗布し、450℃で焼成することによりTiO₂多孔質膜を形成した。その上に、サブマイクロサイズのTiO₂粒子を、同様に塗布・焼成することにより、光散乱層を形成した。増感色素にはN719色素(Ru(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) \times NCS) \times bistetrabutylammonium, Solaronix社製)を用いた。電解質には自社開発したナノコンポジットイオンゲル電解質を用いた⁶⁾⁷⁾。ナノコンポジットイオンゲル電解質とは、イオン液体電解質⁸⁾⁹⁾にナノ粒子を混練してゲル様となった擬固体電解質である。イオン液体電解質には、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (EMIm-TFSI)に1-ethyl-3-methylimidazolium iodide (EMIm-I), LiI, I₂, 4-*t*-butylpyridineを所定量溶解させたものを用いた。3本ロールミルを用い、イオン液体電解質とナノ粒子を混練して、ナノコンポジットイオンゲル電解質を調製した。

大型セルの集電グリッドにはスクリーン印刷用銀ペース

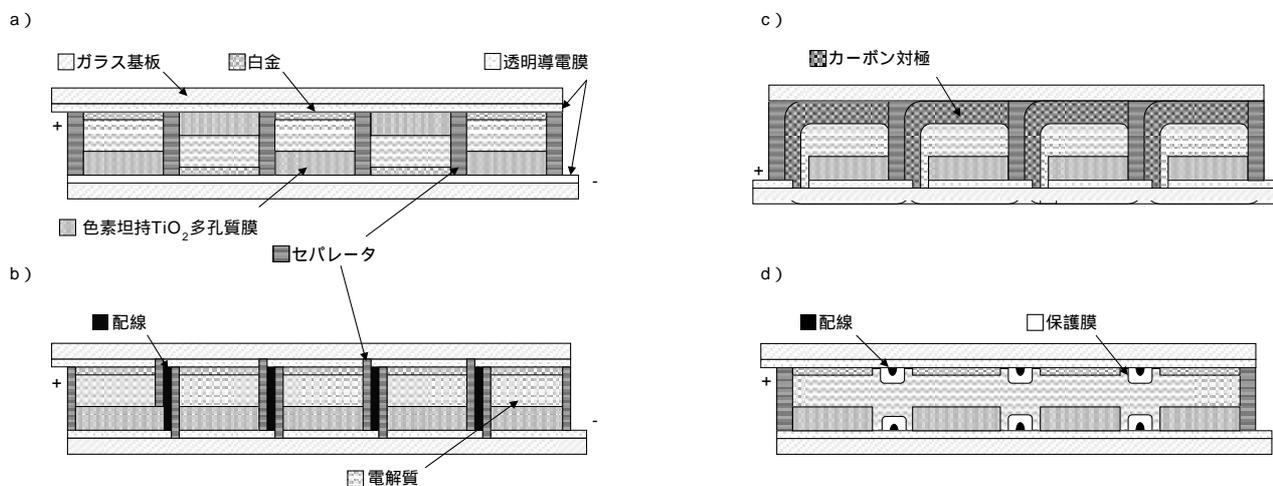


図2 これまでに提案されている色素増感太陽電池のモジュール構造断面図
Fig. 2. Cross-sectional diagrams of proposed DSC modules.

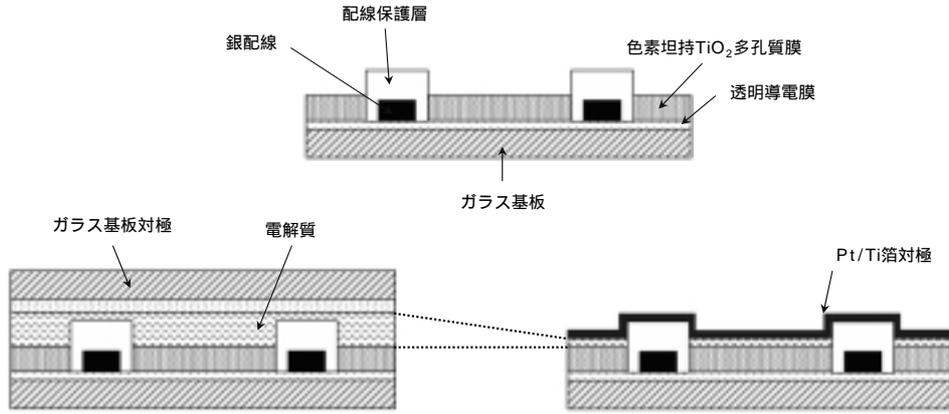
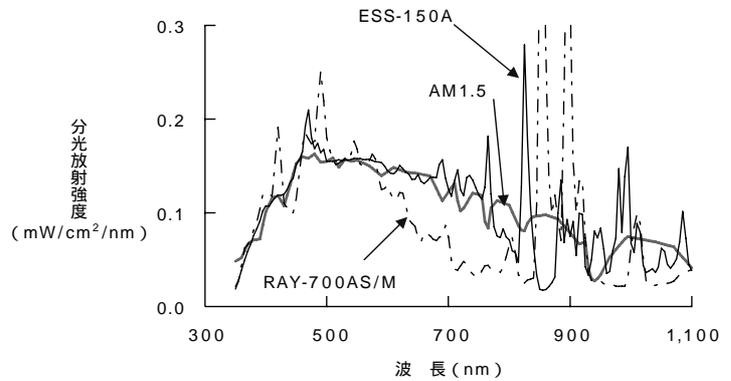


図3 大型セルの断面模式図
Fig. 3. Cross-sectional diagram of our large area DSC.



(a) RAY-700AS/Mの外観



(b) 各光照射機とAM1.5条件下での分光放射強度

図4 恒温・連続光照射機 (RAY-700AS/M) の外観と放射スペクトル

Fig. 4. View of a continuous irradiation and fixed temperature solar simulator (RAY-700AS/M) and its radiation spectrum.

ト¹⁰⁾を用い、配線保護層には低融点ガラスフリットペーストを用いた。対極には一般に用いられる透明導電性ガラス基板に白金をスパッタ成膜したものではなく、厚さ40 μmのチタン箔に白金をスパッタ成膜したものをを用いた。これは得られた配線保護層の厚さが80 μm以上あるため、図3に示すように対極にガラス基板などの剛体を用いると、配線保護層の厚さ以下に電極間距離を近づけることができず極間距離が大きく開いてしまい特性の低下につながるためである。一方、チタン箔は配線保護層の凹凸に追従して変形するため、これを対極に使用することで電極間距離を最小限に近づけることが可能となる。

大型セルの光電変換特性の測定には恒温・連続光照射試験機 (RAY-700AS/M, 岩崎電気) を用いた。光照射条件は100 mW/cm²とし、AM1.5にスペクトル調整した。スペクトル合致度はJIS規格のC級相当である。図4には恒温・連続光照射試験機の外観写真、および分光放射強度スペクトルをJIS-A級のソーラーシミュレータ (ESS-150A, 山下電装) のものと比較して示す。

4. 結果と考察

4.1 ナノコンポジットイオンゲル

これまでに、TiO₂やSiO₂、カーボンナノチューブなどのナノ粒子を用いたナノコンポジットイオンゲル電解質を使用したセルでは、対応するイオン液体電解質を用いたセルよりも高い光電変換特性を示すことを報告してきた⁶⁾⁷⁾。われわれは、ナノ粒子表面にイオン液体が強く吸着して構造体を作り、結果としてイオンの移動通路を形成するという機構を提案している⁹⁾。このことは、ナノコンポジットイオンゲル電解質が巨視的には室温でまったく流動性のない擬固体の態様を取るが、微視的にはイオンの移動が可能な流動性を保持していることを示唆している。実際ナノコンポジットイオンゲル電解質は、擬固体電解質というよりは、チクソ性に富んだペースト状の電解質であるともいえる。そこでナノコンポジットイオンゲル電解質のせん断速度に対する粘度変化を、イオン液体電解質のそれとともに図5に示す。ナノコンポジットイオンゲル電解質は静止状態では流動性を示さないが、せん断をかけることによりあ

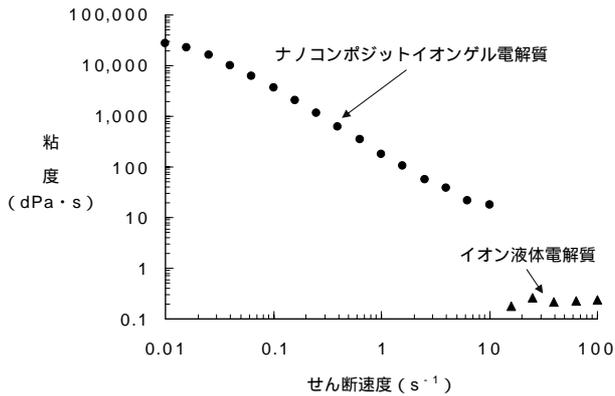


図5 せん断速度によるナノコンポジットイオンゲル電解質の粘度変化
 Fig. 5. Dependence of viscosity of the nanocomposite ion-gel electrolyte on shear rate.

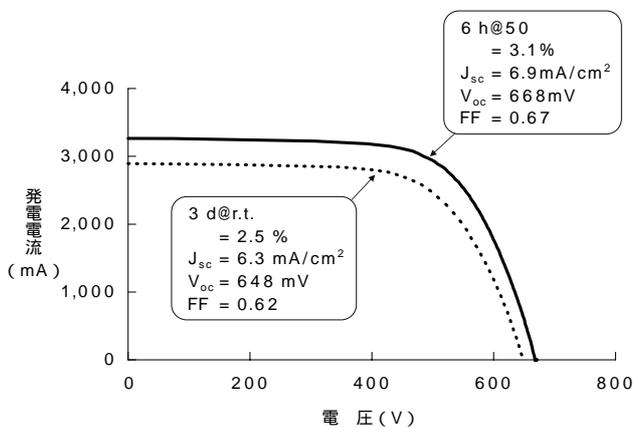


図6 色素担持条件を変化させたときの大型セルの電流 - 電圧曲線

Fig. 6. Dependence of dye adsorption conditions on the I-V characteristics of large area DSC.

る程度粘度が低下することがわかる。それでもイオン液体自体に比べて数桁高い粘度を維持している。この性質のため、ドクターブレード法やスクリーン印刷法などにより電解質を塗布することが可能となり、大型基板セルの生産性を向上させることができる。

4.2 色素担持条件による発電特性

N719色素を用いたセルの場合、室温での色素担持では数日単位の時間が必要であるため生産性を低下させる原因となっていた。そこで、色素吸着を促進させるために、色素担持の際に色素溶液の加熱・攪拌を行うことを試みた。140 mm × 410 mmサイズの大型セルにて最適色素担持条件を調査した結果を図6に示す。50 で6 h色素担持を行うことにより、室温で最も高い特性を示した72 h担持セルの特性を上回った。しかし、いまだ小型のセルの出力には達しておらず、集電グリッドやTiO₂電極の構成、電解質や色素担持液の管理やセルへの適用法など改善すべき点は多数存在する。今後、それらをとおしてさらなる高効率



図7a エコプロダクツ2005で展示した840 mm × 1,190 mm モジュール
 Fig. 7a. 840 mm × 1,190 mm DSC module exhibited at Eco-products 2005.

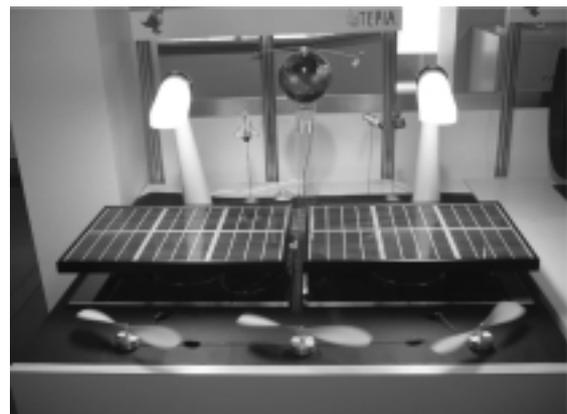


図7b TEPIA e-ライフ展で展示した3 × 2モジュール
 Fig. 7b. 3 × 2 DSC modules exhibited at e-LIFE exhibition, TEPIA.



図7c 愛・地球博で展示した葉型モジュール (NEDO殿提供)
 Fig. 7c. Leaf shape DSC cells exhibited at the 2005 World Exposition, Aichi, Japan (Picture by NEDO).

化を目指す。

4.3 各種展示品紹介

図7に平成17年度に出展した各種展示用大型セルモジュールを示す。機械産業記念館で開催されたe-ライフ展では140 mm角セルを6個直列に繋いだモジュールを、愛・地球博のNEDOパビリオンには葉型の素子を展示し、エコプロダクツ2005のNEDOブースには140 mm × 410 mm サイズセルを16個直列接続した840 mm × 1,190 mmのモジュールを展示した。いずれも屋内展示ではあるものの、数か月単位の負荷連続運転を行うことができた。これらの大型セルは、窓側電極・対極間を封止してから電解液を注入するのではなく、両電極間に電解質を挟み込んだ後外装ケースに封入する形式をとっているため、室温で流動性のないナノコンポジットイオンゲルをあらかじめ印刷塗布することができるため、セルの大きさにかわらず容易に適用することが可能であった。

5.むすび

スクリーン印刷法により、導電性基板上に集電配線やTiO₂多孔質電極を一貫して形成する実用技術に近い製造方法を開発し、最大140mm × 410mmという大型セル、およびそれを用いたモジュールを試作した。大型セルの開発は光電変換効率の向上と平行して活発になってきており、最近複数の企業からも様々な形態のセルが発表されている。当社でも、デバイス化技術を改良し高効率化をはかるとともに、より多様な形状のセル、モジュールを開発して、実際の製品イメージに近い形態を製造技術とともに提

案し続けてゆく。

本開発の一部は、独立行政法人 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「大面積・集積型色素増感太陽電池の研究開発」により実施した。

参 考 文 献

- 1) B. O Regan and M. Grätzel : Nature, 353 (24), pp.737-739, 1991
- 2) 早瀬ほか : 色素増感太陽電池の研究開発と最新技術, pp.128-130, 2005, 技術教育出版社
- 3) K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure and N. Tanabe : J. Photochem. Photobiol., A: Chem, 164, pp.193-198, 2004
- 4) T. Kawashima, H. Matsui and N. Tanabe : Thin Solid Films, 445, pp.241-244, 2003
- 5) 川島ほか : フジクラ技報, 106, pp.57-61, 2004
- 6) H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe and S. Yanagida : J. Photochem. Photobiol., A: Chem, 164, pp.97-100, 2004
- 7) 松井ほか : フジクラ技報, 104, pp.37-41, 2003
- 8) H. Matsui, K. Okada, N. Tanabe, R. Kawano and M. Watanabe : Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 29 (3), pp.1017-1020, 2004
- 9) 松井ほか : フジクラ技報, 107, pp.73-78, 2004
- 10) 小野ほか : フジクラ技報, 107, pp.79-83, 2004