

色素増感太陽電池の信頼性の向上

Improvement in Stability of Dye-Sensitized Solar Cells

神戸 伸吾* · 関口 隆史* · 高濱 孝一*
Shingo Kambe Takashi Sekiguchi Koichi Takahama

色素増感太陽電池の実用化に向けた開発において、電解液の漏洩に着目し、ホットメルト封止材料を用いた基板の貼り合せ工程における温度を250℃、時間を30秒に制御することで電解液の耐漏洩性能が改善することを見いだした。この条件で作製した色素増感太陽電池を85℃、85%RHの耐熱耐湿試験条件で500時間経過後において、電解液の保持率は97%、出力特性は初期値に対して94%を維持していることを確認した。

In the development activities aimed at improving the stability of dye-sensitized solar cells, electrolyte leakage has been found to improve by controlling the sealing process of using hot-melt encapsulation material at a temperature of 250 °C for 30 seconds. After the 500-hour temperature and humidity test at 85 °C and 85 %RH was applied to the dye-sensitized solar cells produced under these conditions, the retention rate of the electrolyte has been confirmed as 97 % while maintaining 94 % of the initial output.

1. ま え が き

半導体表面に担持させた色素が光を吸収し、太陽光を電気に変換する太陽電池が1970年代から研究がなされてきた¹⁾。バンドギャップが大きいために太陽光に多く含まれる可視光を吸収することができない半導体を色素で光増感していることから、色素増感太陽電池と呼ばれている。

現在、世界の多くの大学や企業で研究開発が行われており、1 cm²以下の研究室レベルの素子であれば、10%を超える変換効率が得られている²⁾。また、STI社（オーストラリア）では、すでに色素増感太陽電池を販売している。日本国内でも、多くの企業が実用化に向けて取り組んでおり、屋根上発電に向けたモジュール化や建材製品への組込み検討などがなされている。また、基板にフィルムを用いることで、フレキシブルな色素増感太陽電池を得ることができ、その変換効率は5%を超えつつある³⁾。

色素増感太陽電池の構造は、2枚の透明導電基板（導電材料；Fドープの酸化すずなど）の間に酸化チタン多孔質電極と電解質溶液（ゲル）が挟まれ、周りを封止材料で封止されている（図1）。酸化チタン多孔質電極は、粒径が約20 nmの微粒子とその表面に化学結合した色素（ルテニウム錯体）で構成されている。酸化チタン多孔質電極の対の極には、電解質溶液中の酸化還元対と電子のやり取りをするために、触媒として微量の白金（厚み数nm）が塗布

してある。

多孔質電極は、スクリーン印刷などの印刷プロセスにより形成され、溶液に浸漬することで色素の担持が可能である。また、電極の貼り合せと注液工程は、液晶の製造プロセスと類似しており、シリコン系の太陽電池と比べて比較的簡便な方法で作製できる。色素増感太陽電池の発電原理は以下のとおりである。

- (1) 色素が光（可視光）を吸収する。
- (2) 光励起された色素から電子が酸化チタン粒子に移動する。
- (3) 酸化チタン粒子に移動した電子は酸化チタン粒子間を伝わって電池の外部に取り出される。
- (4) 電子を渡した色素はヨウ素イオンにより還元され再生する。
- (5) 三ヨウ化物イオンは溶媒中を移動して対極で電子を受け取りヨウ素イオンに再生する。

上記の現象は光が照射されているときに連続的に発生する。この太陽電池の電圧は、酸化チタン中の電子の移動する準位（n型半導体酸化チタンのフェルミレベル）とヨウ素イオン・三ヨウ化物イオンの酸化還元電位との差で表すことができる。素子の内部において、電荷（電子）の移動する経路が完全に分かれている（通常のp-nジャンクションタイプで考えた場合、n型は酸化チタンが、p型は

* 先行技術開発研究所 Advanced Technologies Development Laboratory

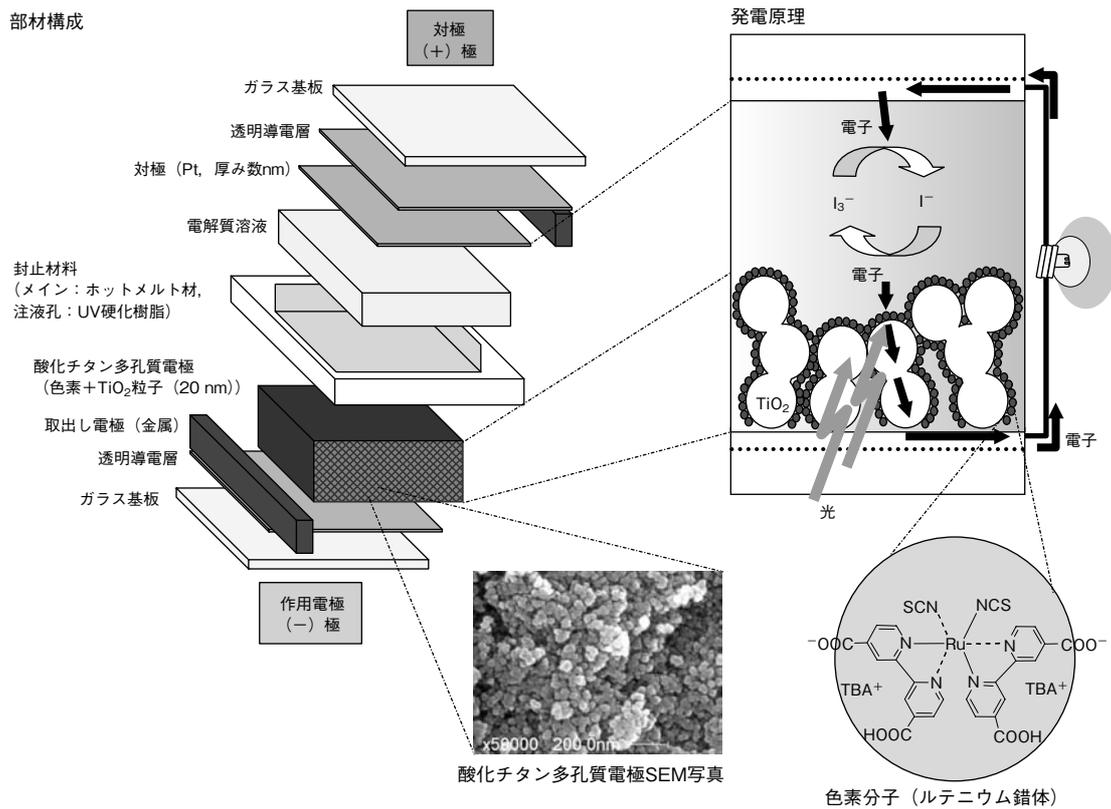


図1 色素増感太陽電池の部材構成と動作原理

電解質溶液が担っている) ために、電荷が再結合するまでの時間が非常に長いことがこの電池の大きな特徴の一つとして挙げられる。

このように、発生メカニズムが化学反応からなり、系中の電子の寿命が非常に長いため室内など発生キャリア数が少ない環境でも高い光電変換特性が期待できることから、筆者らは屋内用途として色素増感太陽電池の開発を進めている。

現状太陽電池として主に用いられているシリコン (Si) 系太陽電池 (結晶系 Si, アモルファス Si 太陽電池) に対する色素増感太陽電池の特徴として以下の点が挙げられる。

- (1) 比較的高い変換効率
- (2) 安価な材料
- (3) 簡便な製造プロセス
- (4) 意匠性 (フィルム化, 多色化)

一方、克服すべき課題としては、

- (1) 出力特性の向上
- (2) 実用可能な信頼性確保
- (3) 生産技術の確立

などが挙げられる。色素増感太陽電池と Si 系太陽電池との比較を表 1 に示す。

色素増感太陽電池の実用化に向け克服すべき課題は

表 1 色素増感太陽電池の他の太陽電池との比較

		色素増感太陽電池	アモルファス Si	結晶系 Si
出力	屋内使用	○	○	×
	屋外使用	×	△	○
信頼性		△	○	○
コスト		○	○	△
材料		TiO ₂ /Ru 錯体 / 電解質	シランガス (SiH ₄)	Si ウエハ
製法の優位性		○ (印刷 / 浸漬 / 貼り合せ)	△ (CVD)	△ (インゴットをスライス)
小ロット対応		○	△	×
フィルム化		○	○	×
意匠性 (染色)		○	×	×

れも重要であるが、本稿では主に課題 (2) の実用可能な信頼性確保のための対策を報告する。

色素増感太陽電池は構成部材に電解質溶液を有しており、溶液が複雑な構造の多孔質電極中に浸透することによって電荷分離に有効な固体-液体界面を形成することができる。その反面、デバイス化においては電池やキャパシタ、液晶素子などと同様に漏液による劣化が問題となる。

色素増感太陽電池の漏液の課題を克服するために、電解質溶液に代り、ゲル化電解質や固体電解質、p 型半導体、溶媒として蒸気圧をもたないイオン性液体電解質などが研究されている⁴⁾。しかしこれまでの報告では、電解液の漏

洩については触れられてこなかった。理由としては、質量変化を分析するには小さ過ぎるサンプルで検討されてきたこと、蒸気圧をもつ溶媒を用いた場合漏液を決定する因子は封止技術に大きく依存すること、などが挙げられる。電解質溶液封入のための封止材料としては、ホットメルト材、紫外線（UV）硬化樹脂、熱硬化樹脂、ガラスフリットなどが候補として挙げられる。これらの材料について予備検討を行ったが、熱硬化樹脂、ガラスフリットは電極貼り合せ時に高温の加熱処理が必要であり、増感色素に熱的ダメージを与えて電池特性を著しく低下させるために適用は困難である。UV硬化樹脂は熱的ダメージはないが、耐溶剤性の観点から今のところ十分な信頼性は得られていない。したがって、本稿では封止材料にホットメルト材を用いた色素増感太陽電池の信頼性について述べる。ポリオレフィン骨格を有するホットメルト材は、耐溶剤性に優れ、比較的低い温度で電極の貼り合せが可能である。専用の貼り合せ装置を用いて2枚の電極の貼り合わせる際のパラメータとして温度と時間について検討した。

2. 色素増感太陽電池の作成および評価

2.1 色素増感太陽電池の作成

色素増感太陽電池の電極は既報⁵⁾に従い作製し、素子のメインの封止にはホットメルト材を用いている。貼り合わせた中空のセルを電解液に浸漬した状態で減圧した後、常圧に解放することで電極間の空隙部分に電解液を充填している。電解液の溶媒としては高沸点のガンマブチロラクトン（沸点204℃、蒸気圧1.5 mmHg（20℃））を用いている。最後に注液口を封じて色素増感太陽電池を作成している。

また、電解液の漏洩に対する評価のために酸化チタンが基板に塗布されていない、基板と電解液と封止材料のみからなる電解液封入セル（以下、セルと記す）を作成している。セル構造を図2に示す。

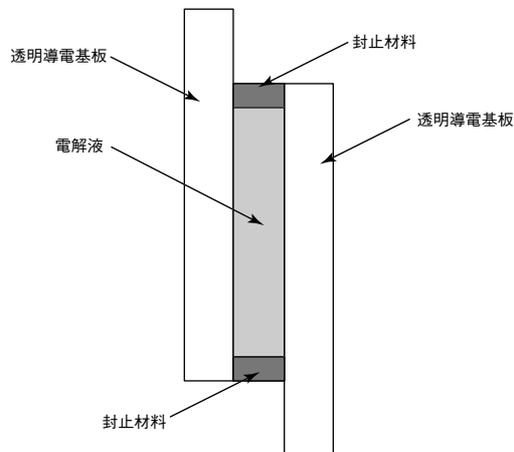


図2 電解液封入セル構造

2.2 色素増感太陽電池の評価

太陽電池出力特性の評価には蛍光灯を光源として電極間に印加した電圧を変化させたときの電流値をプロットして得られる電流-電位特性を採用した。電流-電位曲線から得られるパラメータとしては、開放電圧値（Voc）、短絡電流密度（Jsc）、フィルファクタ（FF）、最大出力（Pmax）がある。これらの関係は、

$$P_{max} = V_{oc} \times J_{sc} \times FF$$

で表される。

また、信頼性の評価については、恒温恒湿槽にセルを投入して加速試験を行った。115℃、85%RHの試験にはプレッシャックカテスト（以下、PCTと記す）装置を用い、85℃、85%RHの試験には恒温恒湿槽を用いた。作製したセルの電解液質量は天秤を用いて測定し、電解液保持率は試験前後のセルの質量差から求めた。

3. 色素増感太陽電池の信頼性

3.1 貼り合せ温度、時間の電解液保持率への影響

素子の電解液漏洩（電解液保持率）に及ぼす貼り合せ温度と時間の影響について調べた。貼り合せ温度の範囲は、ホットメルト材の軟化点と熱分解の影響を考慮して、150℃から250℃とした。貼り合せ時間の範囲は、熔融状態の予備観察より5秒から60秒とした。温度と時間を変えて作製したセルはPCTにより評価した。115℃、85%RH環境下で60時間放置し、前後における質量変化を計測した。その結果を図3に示す。

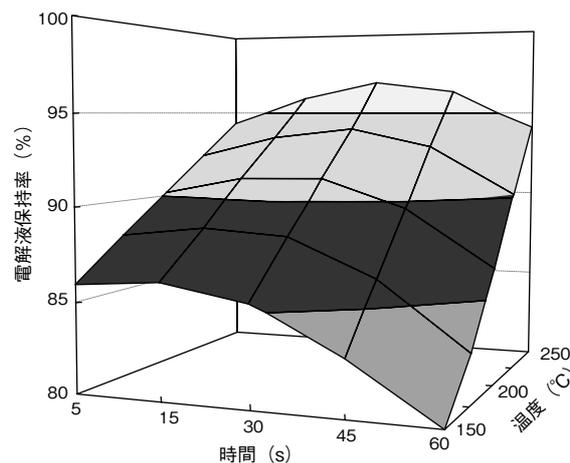


図3 セルのPCT後の電解液保持率

貼り合せ温度に比例して電解液保持率は向上した。貼り合せ時間は200℃以上の処理温度では、30秒で電解液保持率が最大値になった。

実験結果から、ホットメルト材の貼り合せ条件は、250℃、30秒が最適であることがわかった。貼り合せ温度については、250℃以上でさらなる保持率の向上が予想され

るが、実際のセルでの増感色素の熱ダメージの影響から 250 °C 付近が妥当と考えられる。貼り合せ時間において 30 秒以上で減少傾向がみられた理由としては、ホットメルト材の熱によるダメージの可能性が挙げられる。今回の貼り合せ条件の違いによる電解液保持率への影響の結果は、ホットメルト材とガラス基板との密着強度の変化が理由として考えられる。ホットメルト材の剥離強度についても評価を行ったが、ガラス基板が破壊し、定量的な結果は得られなかった。

3.2 耐熱耐湿試験評価

3.1 で得られた貼り合せ条件で、セルと実際の色素増感太陽電池を作製し、耐熱耐湿試験 (85 °C, 85 %RH) を行った。セルの質量変化を計測した結果、図 4 に示すように、500 時間放置後の電解液保持率が 97 % となった。この結果と手作業による貼り合せセルとを比較したところ、500 時間後では約 10 % の保持率の向上であることが確認された。

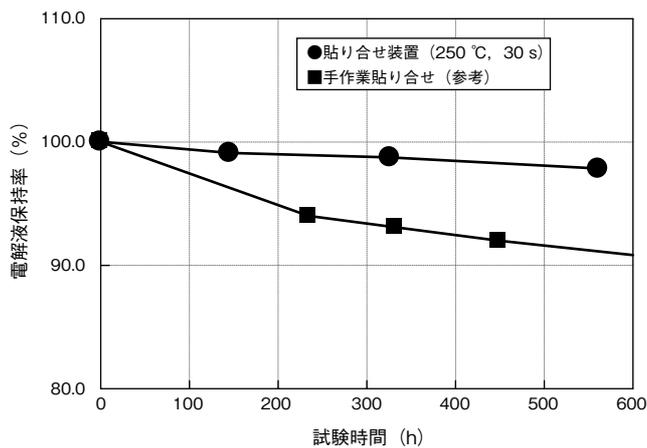


図 4 セルの電解液保持率の時間変化

前述の貼り合せ条件で色素増感太陽電池を作製し、耐熱耐湿試験を行った。最大出力値の試験時間に対する推移を図 5 に示す。85 °C, 85 %RH の高温高湿環境下における 500 時間放置後の出力特性が初期値に対して 94 % を維持しており、高温高湿試験結果としては世界最高水準の結果が得られた。これは、漏洩による素子の劣化を抑制したことによる効果といえる。

3.3 色素増感太陽電池の特性について

最後に、色素増感太陽電池の初期特性について述べる。室内用途のアモルファス Si 太陽電池に対し、発電面積当りの出力の比較を図 6 に示す。市販のアモルファス Si 太陽電池に比べて、21 % 高い出力特性が得られている (表 2)。しかし、アモルファス Si 太陽電池は研究開発の歴史も長く熱や湿度に対しては非常に安定しており、色素増感太

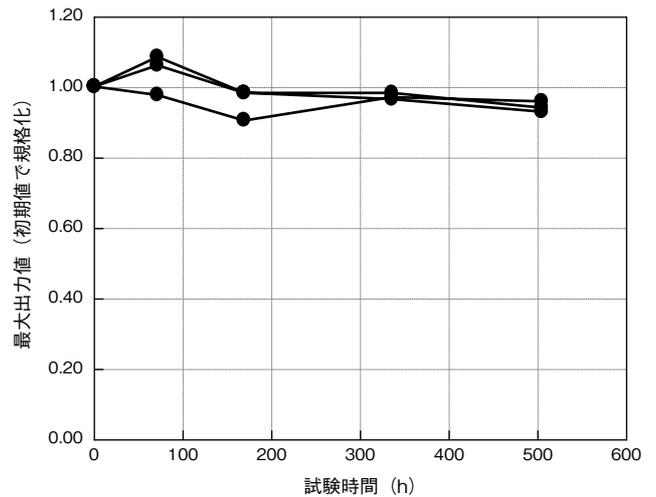


図 5 色素増感太陽電池の最大出力値の変化 (n = 3)

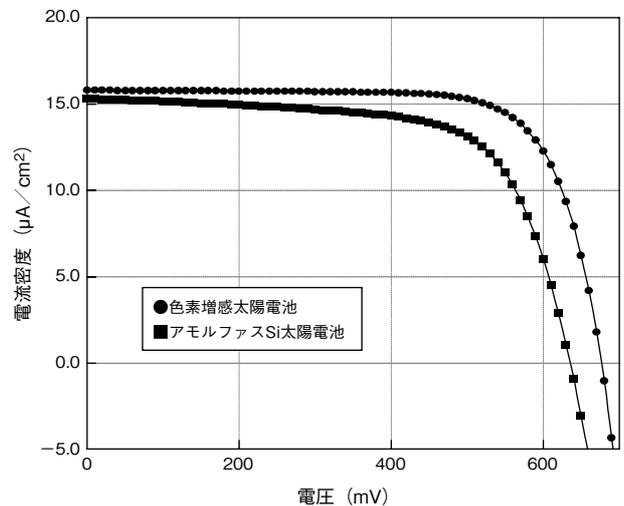


図 6 太陽電池の電流-電位曲線

表 2 色素増感太陽電池とアモルファス Si 太陽電池との特性比較

	Voc (mV)	Jsc (μA/cm²)	FF	Pmax (μW/cm²)
色素増感太陽電池	674	15.74	0.749	7.94
アモルファス Si 太陽電池	634	15.24	0.677	6.54

(照射強度: 蛍光灯 200 Lx)

陽電池が初期特性で 20 % の優位性があったとしても、使用年月が経るにつれて優位性は小さくなっていく。したがって、今後さらなる初期特性と信頼性の向上が色素増感太陽電池の実用化には重要である。

4. あとがき

色素増感太陽電池の実用化に向けた開発において、電解液の漏洩に着目し、ホットメルト封止材料を用いた基板の貼り合せ工程における温度を 250 °C、時間を 30 秒に制御することで電解液の耐漏洩性能が改善することを見いだした。この条件で作製した色素増感太陽電池を 85 °C, 85 %

RHの耐熱耐湿試験条件で500時間経過後において、電解液の保持率は97%，出力特性は初期値に対して94%を維持していることを確認した。

高い電解液保持率を可能にする封止技術に加え、スクリーン印刷によりロゴ印刷されたシースルータイプの太陽電池を作製した（図7）。このように従来の太陽電池にはない新しい機能により、新しい太陽電池の用途展開の可能性が期待できる。



図7 シースルータイプの色素増感太陽電池

*参考文献

- 1) Brian O'regan, Michael Graetzel : Nature, p. 737 (1991)
- 2) Seigo Ito, Paul Liska, Pascal Comte, Raphael Charvet, Peter Pechy, Udo Bach, Lukas Schmidt-Mende, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Andreas Kay, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Graetzel : Chem. Commun., p. 431 (2005)
- 3) 日本化学会春期年会予稿集, 講演番号1 D3-31 (2006)
- 4) Wataru Kubo, Takayuki Kitamura, Kenji Hanabusa, Yuji Wada, Shozo Yanagida : Chem. Commun., p. 374 (2002)
- 5) Christophe J. Barbe, Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank Lenzmann, Valer Shklover, Michael Gratzel : J. Am. Ceram. Soc., p. 3157 (1997)