

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560368

研究課題名(和文) 製造コスト50円/Wをめざした色素増感太陽電池の開発

研究課題名(英文) Technical development in dye-sensitized solar cells with product costs of 50 Yen/W

研究代表者

白土 竜一 (SHIRATSUCHI, Ryuichi)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10216195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：光電変換効率の改善と低コスト部材の使用が、色素増感太陽電池の製造コスト低減ために必要になる。これら問題を解決するために以下の研究を行った。(1)ナノ多孔質酸化チタン下部層の上に、イオンパスとして空隙を持つ多孔質酸化チタン上部層を構築した二層作用極の開発。(2)ジビリジン錯体色素(N719)を吸着した下層とターピリジン錯体色素(ブラックダイ)を吸着した上層からなるタンデム型電池の開発。(3)白金代替カーボン膜からなる対極の開発。(1)と(2)の技術開発から、9%の変換効率を持つ50mm角の電池が製作された。

研究成果の概要(英文)：The improvement of the efficiency in converting the sunlight into electricity and the use of inexpensive cell parts are necessary to reduce product costs of dye-sensitized solar cells (DSSCs). For resolving these issues, we carried out studies as follows: (1) Technical development of bilayer working electrodes, which constructed porous titanium dioxide overlayers with voids as ion path on nanoporous titanium dioxide underlayers. (2) Technical development of tandem type DSSCs, which consist of the top layer adsorbed by terpyridine complex dye (black dye) and the bottom layer adsorbed by bipyridine complex dye (N719). (3) Technical development of counter electrodes, which consist of platinum-substitute carbon layer. A 9% efficient DSSC with an aperture area of 50 mm square was fabricated from the first and second technical developments.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：太陽電池 オンパス 色素増感太陽電池 白金代替カーボン タンデム型太陽電池 インピーダンス測定 酸化チタン 多孔質膜 イ

1. 研究開始当初の背景

(1) 太陽電池モジュール製造に関する産業が、コスト競争にさらされ、壊滅的ダメージを受ける中、そのコスト競争に打ち勝つ次世代技術の開発が急務であった。色素増感太陽電池は、低コストでの製造が期待される太陽電池の一つであるが、一般的に公表されている理論効率が得られない問題と対極に白金を使用していることからコスト低減のためには、白金代替の材料の開発が必要であった。また、色素増感太陽電池は、サイズが大きくなったり、膜厚の厚いものに色素を付けると光電変換効率が低下する問題がある。さらに、基板ガラスの製造コストに占める割合が高く、それら問題を解決して、大型で光電変換効率の高い電池の開発をおこない低コスト化をはかる必要があった。

2. 研究の目的

色素増感太陽電池の各構成要素を低コスト技術で、さらに、資源戦略にも資するエコフィッティングなものとする。具体的には、太陽電池の製造コストの改善には、変換効率の向上、低コスト部材の使用、プロセスの高速化などの幾つかのポイントがある。本研究では、効率の改善と低コスト部材の二つの点に関して検討を行う。

(1) 色素増感太陽電池の光電変換効率を高めるために、現状作製している電池において、光により生成したキャリアの移動における律速過程を明確にするとともに、その改善策を盛り込んだ電池を作製することにより、変換効率(本研究開始当初5mm角で約10%、50mm角で約7% ただし、電流電位特性の測定を行う際にマスクをつけていないので、あくまで研究室における比較のための参考値)の改善をはかる。さらに、このプロセスにおいて、コストを下げる方法を提案する。

(2) 色素増感太陽電池を大型化した場合、対極で使用される白金のコストが問題となる。これを解決するためにカーボンを利用した対極において、白金並みの性能を有する電極の作製が必要となる。この開発を進め電池の製造プロセスにおける低コスト化を検討する。

3. 研究の方法

(1) 色素増感太陽電池の動作原理のなかで、律速となっている過程を明確にする目的から、電池の特性全体を評価できるインピーダンス測定の精度をあげる。精度をあげるための一番の要因は、評価の間、安定な動作を保証する電池の封し技術であるので、信頼性の高い評価ができる封し方法を提案する。この方法で作製された電池を用いて、

たとえば、酸化チタン微粒子で構成した作用極の膜厚と電極間距離をパラメータとして、インピーダンス測定を行うことにより、電池特性に大きな影響を与えている過程を明確にする。次に、その影響を緩和するために、電池構造の検討を行う。

(2) (1)の結果より、作用極の酸化チタンの多孔質構造において、その空隙を調整するより低価格で実現できる方法を検討する。

(3) 作用極側の効率の改善方法として、吸収波長の異なる色素を縦方向に積層し吸着するタンデム化がある。アルカリ溶液による色素の脱離を利用して簡便な塗り分け技術を確立し、光の有効な利用にもとづく色素増感太陽電池の高効率化を検討する。大型の電池は、申請時には100mm角までの製作実績があり報告していたが、評価装置の問題とその大きさの白金膜の製造が外注となってしまう問題をクリアできないために、50mm角での評価に切り替える。

(4) 色素増感太陽電池の大型化のためには、対極をカーボン化する必要がある。そこで、白金と同等の活性を持つ、カーボンに対極として、カーボンブラックと活性炭を含む膜の製膜を行うとともに、混合割合の最適化により、白金代替カーボン膜の開発を進める。

(5) 色素増感太陽電池の製造には、500℃程度の高温焼成過程が必要になる。この焼成過程により、基板ガラスに反りが生じるために、製造プロセスの低温化をはかることが重要である。このために、オゾン洗浄による低温製造プロセスを検討する。

本研究で用いた試料作製のための共通部分を以下にまとめる。基板として用いる透明導電膜つきガラスは、3mmの日本板硝子製のフッ素ドープのSnO₂膜(FTO)を使用した。シート抵抗は、約9Ω/sqであった。50mm角の電池では集電電極が必要となる。集電電極は、真空蒸着によりAg膜をマスクングしたFTO上に製膜する。集電電極があっても通常のFTO膜の場合と同様に取り扱えるように、このAgの保護膜として、再度、FTO膜をジブチルスズジアセテートを原料としてスプレー法にて500℃程度の基板温度で0.2μmほど製膜した。

対極の白金膜は、FTO上にスパッタ法によりシート抵抗が約1Ω/sqになるまで製膜する。カーボン膜に対極に使用する場合は、活性炭(クラレケミカル製)とカーボンブラック(ライオン製)

を混合してペーストを作製し、基板に製膜後、180℃で15分間焼成する。

作用極の酸化チタンは、主として粒径が14-18nmの微粒子で構成されているペースト(日揮触媒化成製のPST-18NR)を用い、スクリーンプリント法により製膜し、100℃で仮焼して、その上に積層して、目標となる膜厚(10~30 μm)になるまでそのプロセスを続ける。最終的には、500℃で、15分間の焼成を行う。

作用極が完成後、色素の吸着を行うが、色素は、ルテニウム有機錯体のN719とBlack dyeの二つを用いた。これら色素は、使用の前にゲル濾過クロマトグラフィーにより精製して用いる。色素吸着は、色素を含む溶液に20時間浸漬して行う。

太陽電池の組み立ては、図1に示す方法で行った。(a): ガラス基板の対極側に、1mmの穴を二か所あける。(b): 四角に切った50 μm の熱可塑性樹脂を用いて、この対極と作用極のガラスを100℃程度のホットプレート上もしくは、貼り合せ装置を用いて張り合わせる。(c): 取出し電極を、Inを用いて超音波はんだで固定する。(d): ヨウ素、ヨウ化リチウムなどを含むアセトニトリルを溶媒とする電解液を穴から注入する。(e): 自作したシリコンゴム栓で穴をふさぐ。(f): カバーガラスで覆い、エポキシで固定する。

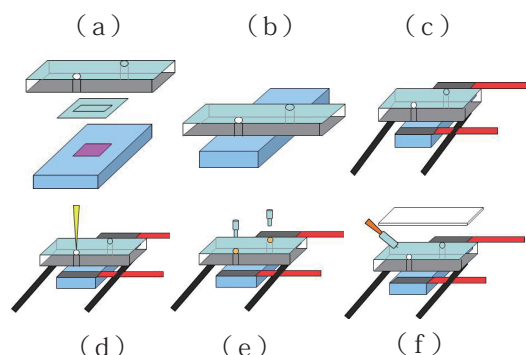


図1. 色素増感太陽電池の組み立て方法

本研究の評価のうち基本的なものとしては、ソーラーシミュレーター(YSS-50A 山下電装)のAM1.5、100mW/cm²の疑似太陽光を用いて、電流電位特性を評価した。インピーダンス測定は、ポテンショスタットとロックインアンプを用いて構成し、疑似太陽光の照射下で測定した。

表面粗さ計による膜厚や基板の反りの測定、分光光度計による色素濃度の測定、SEMによる表面や断面状態の観察を行った。さらに、二色素のタンデム型電池では分光感度を測定し、その有効性を確認した。作用極の電極を工夫した場合に、光散乱状態の変化を測定する装置により評価すると

ともに、キャリアの拡散長を評価するために電子寿命拡散係数測定などをおこなった。

4. 研究の成果

(1) 研究の方法の図1で記述した色素増感太陽電池の組み立て方により、1か月程度であれば、安定に動作する電池を得ることができた。これにより、長時間かかる評価の間に特性の大きな変化がなくなった。作用極や対極のパラメータを変えてもその変化が系統的にデータにあらわれるようになり、データの信頼性が向上した。

色素増感太陽電池の作用極の酸化チタン多孔質(18NRのみで製膜)の膜厚をパラメータとして、光電流電位特性とインピーダンス特性を評価した。図2は、作用極の酸化チタン多孔質膜の膜厚を5~30 μm 変えて作製した電池に対する光電流電位特性を測定した結果である。膜の増加とともに光電流は増加するが、25 μm からは飽和状態であり、開放電圧の低下が顕著になる。光電変換効率は、20 μm を超える膜厚から低下し始めることがわかった。

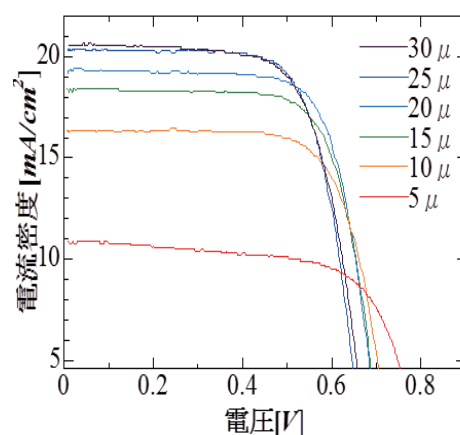


図2. 光電流電位特性の作用極酸化チタン多孔質層膜厚依存性

これら電池のインピーダンス測定の結果を図3に示す。高周波側(左側)から第一番目の円弧は、対極の白金と電解質溶液界面の電気輸送に起因する成分、第二番目にあたる円弧は、作用電極-色素-電解質溶液界面の電荷輸送に起因する成分、第三番目の円弧は、電解液中の電解質の拡散に起因する成分である。膜厚を変えたので第二番目の円弧の変化が大きく観察されるが、第三番目の円弧も、大きさが変化しているのが観察できる。

電解液の拡散の抵抗を調べるために、作用極の膜厚を一定にして、スペーサの厚みを変え電極間距離をパラメータとして電池の作製をおこなった。この電池において、インピーダンス測定を行った。電極間距離、この場合は電解液層の厚さがインピーダンスデータに与える影響を得ることがで

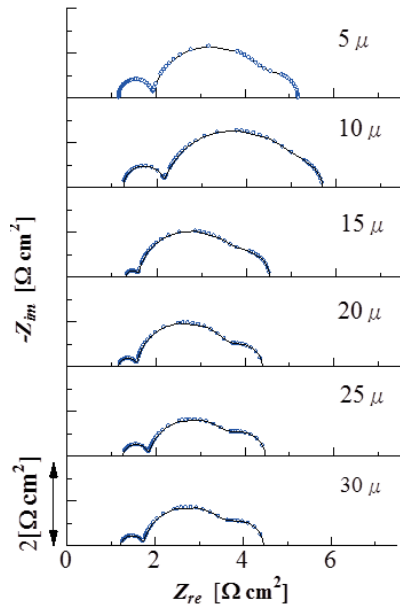


図3. 電池のインピーダンス測定の結果
(作用極膜厚依存性)

きる。結果を図4に示す。電解液の厚さが厚くなると第三円弧の大きさが大きくなっていくことがわかった。

これら二つのインピーダンスデータから等価回路のフィッティングにより、抵抗値を求めた。この実験により、多孔質膜中と電解液中での拡散抵抗値の違いを知ることができた。その結果は、電解液中に比べて多孔質膜中では、電解液のみの部分のおおよそ2倍の $2.33 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}^2 / \mu \text{ m}$ となることが評価できた。

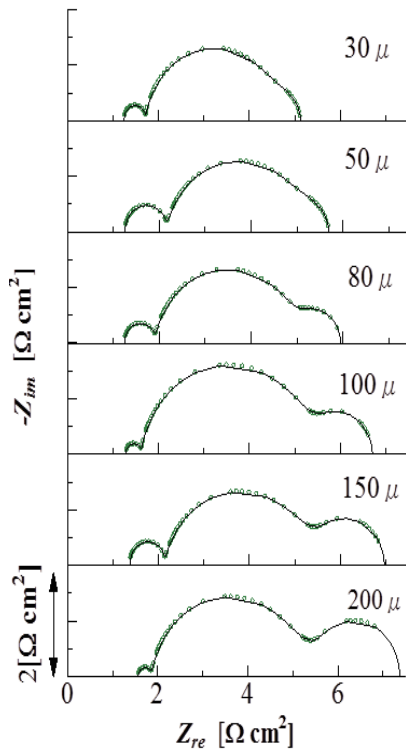


図4. 電池のインピーダンス測定の結果
(電極間距離依存性)

この結果より、膜厚が厚い場合、光生成された電子が透明電極の方へと電荷分離移動した結果、電極表面に残る酸化状態の色素を還元するためのヨウ素イオンの移動が、多孔質電極中で滞ることが原因となり、このインピーダンスの上昇が起こるのではないかと結論に至った。

以上より、膜厚を厚くしても、酸化された色素に電子を与えるヨウ素イオンの拡散がスムーズに起こるイオンの通路が多孔質層の膜厚が厚くなった場合には必要であることがわかり、その構造として膜の上部に空隙層を持つ膜を作製した。空隙の割合を調整するために、酸化チタン多孔質膜の焼結時に気化する有機物で様々な粒子径のものが得られ、酸化チタンペーストに単分散する材料として、ポリスチレンビーズを選択した。

通常の作用極では多孔質膜を $10 \sim 20 \mu \text{ m}$ 塗布するが、その上に、ポリスチレンビーズを含むペーストを塗布して、空隙を調整した層を $10 \sim 15 \mu \text{ m}$ 製膜した構造を持つ二層作用極を作製した。写真(図5)は、 $0.2 \mu \text{ m}$ のポリスチレンビーズを用いて作製した二層膜の断面SEM像を示している。上部層の粗い状態が観察できる。

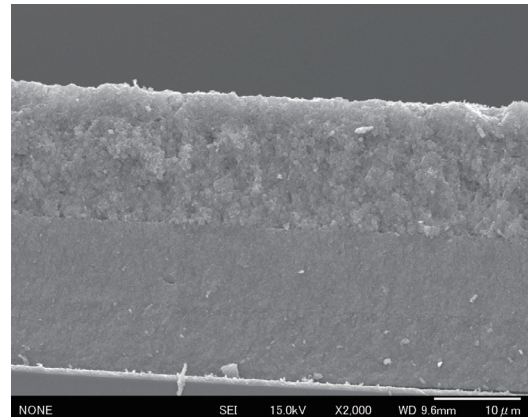


図5. 空隙層(上部層)を $15 \mu \text{ m}$ 、通常の膜(下部層)を $20 \mu \text{ m}$ 持つ多孔質酸化チタン層の断面SEM写真(2000倍)

このような二層構造を持つ太陽電池の光電変換効率、5mm角では、10%を超える特性が容易に得られ、11%を超える電池(ただし、研究室基準のマスクをつけていない測定)も得られることがわかった。

このような空隙を持つ多孔質膜を用いて、50mm角の太陽電池を作製した。写真(図6-a)は作製した50mm角の太陽電池であり、その光電流電位特性は、図6-bのようになった。この特性を表1にまとめる。変換効率は、ほぼ9%のものが得られ、研究当初よりも、約25%を超える改善ができた。

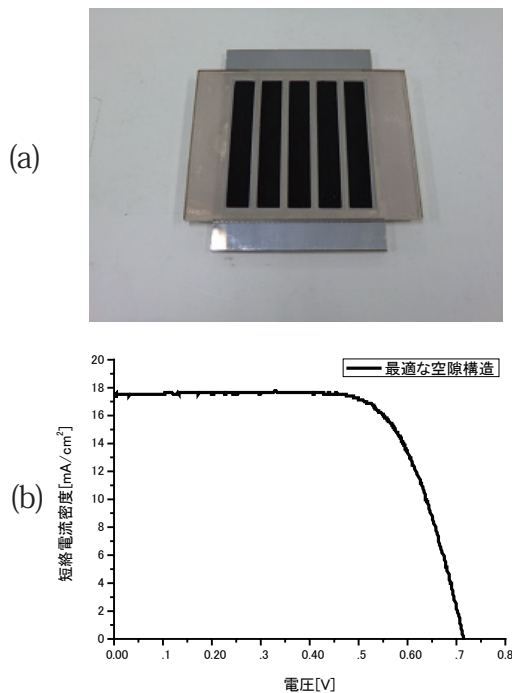


図 6. 空隙を調整した酸化チタン作用極を持つ 50mm 角の太陽電池における光電流電位特性

表 1 50mm 角電池の諸特性

Jsc mA/cm ²	Voc V	η %	F.F.
17.5	0.717	8.89	0.708

(2) ポリスチレンの真球ビーズの分散液は、様々な粒径のものが市販されているが、価格が高く、研究レベルの作製では、製造コスト高になってしまう。この問題を解決するために、酸化亜鉛の微粒子を用いて同様の構造が作れないか試作した。酸化亜鉛は、硝酸に可溶である。これより、酸化チタンペーストに適量の酸化亜鉛微粒子を混合して、基板上に製膜・焼成したのち、硝酸に浸漬して、酸化亜鉛の結晶を溶かして、空隙多孔質層を形成した。その断面写真を図 7 に示す。この場合にも、10%を超える電池を作ることができるが、ポリスチレンビーズよりも 1% 程度効率が低かった。

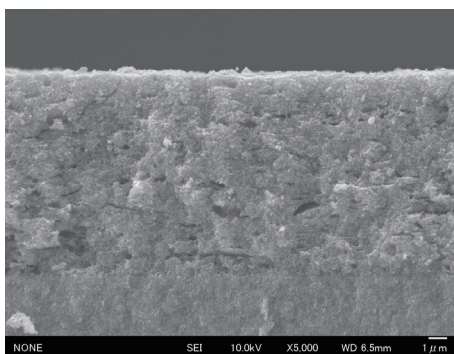


図 7. 酸化亜鉛を溶解して得られた多孔質膜 (上部層) の断面 SEM 写真 (5000 倍)

(3) 今までの議論では、N719 色素を使ってきたが、より長波長の光に感度を持つブラックダイを酸化チタン多孔質膜の上部層に吸着し、通常の N719 を同下部層に吸着することにより、タンデム型の電池を作製した。図 8 は、レーザー顕微鏡で観察した二層色素吸着した電池の断面の様子を示している。

空隙作製の技術と二色素吸着の二つの技術を使って 50mm 角のタンデム型で通常の膜とポリスチレンビーズにより空隙を調整した膜を持つ太陽電池を作製した。図 9 にその光電流電位特性を、表 2 にその諸特性を示す。

この結果より、空隙を調整し、色素を二層塗り分けた作用極の改善により、50mm 角の太陽電池で、おおよそ 9.4% の変換効率のものが作製できた。これは、当該研究室で作製していた当初の電池にくらべて 30% 程度の効率改善であった。

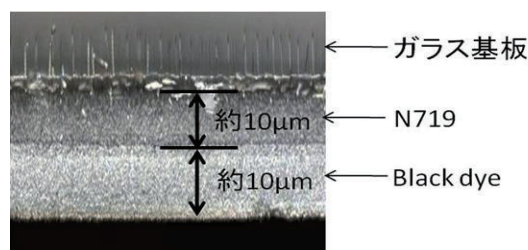


図 8. 二色素を吸着したタンデム型作用極断面のレーザー顕微鏡の観察像

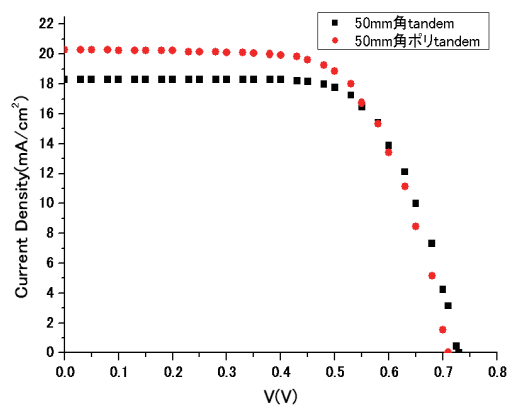


図 9. タンデム型で空隙調整した酸化チタン作用極の 50mm 角太陽電池における光電流電位特性

表 2. タンデム 50mm 角セルの諸特性

(a) ノーマルタンデム (b) 空隙調整タンデム

	Jsc mA/cm ²	Voc V	η %	F.F.
(a)	18.3	0.725	8.99	0.678
(b)	20.3	0.708	9.39	0.653

(4) 対極はこれまでの研究では白金を使用してきたが、カーボンを代替物として活用する研究を行った。図 10 の (a) と (b) は、この研究で用いた対極のカーボンの状態を示したものである。(a) は、活性炭のみで形成されたもの。(b) は、カーボンブラックを混合して、活性炭の表面を被覆した電極を示している。活性炭のみよりもカーボンブラックを修飾したほうが、導電率が改善し、変換効率は高いものが得られた。活性炭に対して 12wt% のカーボンブラックを加え作製したペーストを用いて、14.5 μm の厚さで製膜した対極であれば、表 3 に示すように、白金とほぼ同様の変換効率が得られることがわかった。

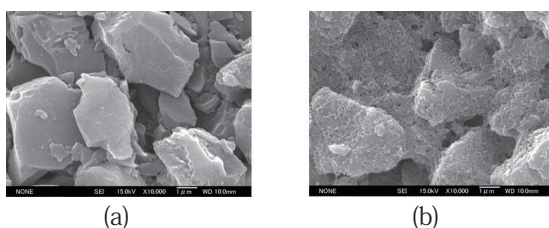


図 10. 対極として製膜したカーボン電極の表面 SEM 写真 (a) 活性炭のみの対極 (b) 活性炭 + カーボンブラックで作製した対極

表 3. 白金対極とカーボン対極の特性の比較
作用極:通常製膜、5mm 角 色素:N719
(a):白金対極。(b):カーボン対極

	Jsc mA/cm ²	Voc V	η %	F.F.
(a)	17.5	0.800	9.88	0.702
(b)	17.6	0.783	9.90	0.715

(5) 作用極の酸化チタンの多孔質膜の形成過程で 500 $^{\circ}\text{C}$ 程度の焼成が通常必要になる。そのため FTO 膜がついたガラス基板を再加熱する二次加工になるので、ガラスの反りが大きくなり、太陽電池のサイズが拡大すればするほど、貼り合せが困難になる問題が生じた。

この問題を解決するために、オゾン発生装置を用いて、オゾンにより有機物の除去ができる性質を利用して、焼成温度を下げることを試みた。無声放電装置によりオゾンを発生させ、流量 6L/分 で 30 分間の処理をおこなった。その処理中における基板温度は、350 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ の範囲として、焼成を実施した。表 4 にこの処理により得られた作用極を用いて太陽電池を作製したときの光電変換効率の結果を示す。結果のように、300 $^{\circ}\text{C}$ の焼成においても、十分な電池の特性が得られることがわかった。ただし、この時の作用極の膜厚は、10 μm の通常の膜を用い、色素は、N719 であった。この処理における 50mm 角基板の反りは、300 $^{\circ}\text{C}$

であれば、1 μm 程度に抑えられていることがわかった。

表 4. 50mm 角ガラス基板の焼成温度による反りとオゾン処理焼成で作製した太陽電池の効率

処理温度	300 $^{\circ}\text{C}$	350 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$
反り μm	1.02	6.78	12.3
効率 %	8.47	8.45	8.5

これら研究により、色素増感太陽電池の作用極と対極の膜構造上の問題点の一つ、キャリアの流れをスムーズにする作用極構造の技術開発と白金代替カーボンとして対極利用する場合の電極作製技術を提案することができた。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 10 件)

- ①中村敏朗 (代表 白土竜一) 色素増感太陽電池の大面积化に向けたカーボン対極製膜法の検討
 - ②濱崎 洋 (代表 白土竜一) 色素増感太陽電池における空隙導入酸化チタン膜の最適化
 - ③山田 慶 (代表 白土竜一) 二色素分離吸着構造を用いた色素増感太陽電池の作製
 - ④國光隆太 (代表 白土竜一) 酸化亜鉛による色素増感太陽電池作用極イオンパスの構築
 - ⑤山本祥子 (代表 白土竜一) 酸化チタン膜への空隙層導入による色素増感太陽電池の効率改善メカニズム
- 平成 25 年度電気関係学会九州支部連合大会
平成 25 年 9 月 24 日 熊本大学
- ⑥中村敏朗 (代表 白土竜一) 色素増感太陽電池における白金対極の代替電極としてのカーボン電極の開発
 - ⑦濱崎洋 (代表 白土竜一) 色素増感太陽電池の特性に及ぼす電解液中水分の影響
 - ⑧山田慶 (代表 白土竜一) 色素増感太陽電池におけるグリッド電極の最適化
 - ⑨國光隆太 (代表 白土竜一) UV-オゾン処理による多孔質チタニア作用電極作製の低温化焼成
 - ⑩菊池裕二 (代表 白土竜一) 色素増感太陽電池の耐久性向上のための封止法の開発
- 平成 24 年度電気関係学会九州支部連合大会
平成 24 年 9 月 25 日 長崎大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白土 竜一 (SHIRATSUCHI, Ryuich)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10216195