

## 色素増感太陽電池の長期耐久性試験

村山正樹\* , 井上幸司\*

## Long-Term Stability Test for Dye-Sensitized Solar Cell

Masaki MURAYAMA and Koji INOUE

## 1. 緒言

色素増感太陽電池とは、色素で増感した酸化半導体を光電極とし、電解質により両極間を橋渡しするという、従来の高純度シリコンの p-n 接合を利用する太陽電池とは大きく異なるメカニズムをもつ新しいタイプの太陽電池である。大掛かりな装置を必要とせず低コストで作製できることが特長で、次世代低コスト太陽電池の有力な候補として注目されている。

その根本原理である酸化半導体 - 電解質水溶液 - 白金対極系における色素増感光電流については、1976年に松村および坪村らによって ZnO 焼結体を用いたセルとして報告されている<sup>1,2)</sup>。その後 1991年になって、O'Regan および Grätzel が多孔質 TiO<sub>2</sub> 膜を Ru 色素で増感し、エネルギー変換効率が 7%に達したと報告<sup>3)</sup>したことから注目を集めるようになり、現在盛んに研究が進められている<sup>4-6)</sup>。工業研究部におけるこれまでの研究<sup>7-9)</sup>から、その実用化のためには 2 つの大きな課題が残されている。比較的簡易な作製法で高効率な太陽電池が得られることが色素増感太陽電池の特長であるが、その効率は実用化されているシリコン太陽電池に比べるとまだまだ低い。また、その発電機構において電解質を利用するため、太陽電池として長期間使用するためにはセルの封止が重要となる。これら変換効率と耐久性という 2 つの課題については根本原理の発明者である松村によってもあらためて指摘されており<sup>10)</sup>、色素増感太陽電池が世に出るために克服しなくてはならないテーマとなっている。

本研究ではこのうち耐久性の向上に焦点を当て、

\* 電子・機械研究課

封止方法および電解液の組成を変えた各種セルの出力を 200 日以上にわたって断続的に計測することでその耐久性を評価した。

## 2. 実験方法

## 2.1 色素増感太陽電池の作製

色素増感太陽電池の光電極は、既報<sup>9)</sup>と同様の方法で作製した。遊星ボールミルを用い、表 1 に示す組成で TiO<sub>2</sub> 微粒子を混濁させたペーストを得た。これを 5×5cm に切り出した洗浄済み導電性ガラス基板 (F:SnO<sub>2</sub>) 上にスキージし 450℃ で焼成した後、Ru( ) 錯体である N3 色素 [ Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> ] を吸着させた。封止剤にて対極 (Pt スパッタ導電性ガラス基板) と貼り合わせた後、封止剤の隙間から電解液を注入し、隙間をエポキシ系接着剤で埋めた。電解液に使用した溶質とその濃度を表 2 に示す。溶媒は基本的にアセトニトリルを用いたが、後述するように適宜組成を変更した。

なお、本研究で用いた色素増感太陽電池封止セルの有効面積は 12cm<sup>2</sup>(4×3cm) と、Pt スパッタ装置が許す最大の大きさとした。これは、効率を評価する小面積セルと異なり、実用化サイズでの太陽電池の耐久性を検討するためである。

表 1 TiO<sub>2</sub> ペーストの組成

TiO <sub>2</sub> 微粒子 (P25)	6.0 g
水 (純水)	10 ml
アセチルアセトン	0.20 ml
界面活性剤 (Triton X-100) 20wt% 水溶液	0.50 ml

表 2 電解液の組成

ヨウ化リチウム (LiI)	0.1 M
ヨウ素 (I <sub>2</sub> )	0.05 M
4,tert-ブチルピリジン	0.5 M
テトラブチルアンモニウム ヨージド	0.5 M

## 2. 2 太陽電池の出力特性

色素増感太陽電池は実用化が期待される未来の光電変換デバイスであるため、現在のところまだその計測方法は標準化されていない。そこで本研究では色素増感太陽電池の出力測定のため、既に実用化されている太陽電池であるシリコン結晶系太陽電池セルの出力測定方法 (JIS C8913:1998) を用いた。ただし電解液の拡散等、シリコン太陽電池では想定されていない色素増感太陽電池特有の問題もあるため、Koide らの報告<sup>11)</sup>に準拠し、印加電圧を短絡から開放の方向へ掃引し、遅延時間は各測定点ごとに 0.2 秒として模擬太陽光照射下の封止セルの電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性を得た。 $I-V$ 特性から JIS と同様の方法で、セルの短絡電流( $I_{sc}$ )、開放電圧( $V_{oc}$ )、曲線因子( $FF$ )および変換効率( $\eta$ )を算出した。 $I_{sc}$ は通常、短絡電流密度( $J_{sc}$ )に変換して表されることが多いが、耐久試験においては電解液が揮発により抜けてセルの実質有効面積が減少することもあるため、変換せずに  $I_{sc}$ のまま用いた。また、液抜け時のセルの実質有効面積は、光電極のサイズ縦横 4×3cm をそれぞれ 10 マスずつに区切ったグリッド上にセルを水平に置き、真上から見たときの電解液による被覆率[%]を目視にて観察した。

これらの出力特性は、断続的に 200 日以上にわたって計測した。封止セルは計測時以外は暗所に保存した。但し密封容器での保存など、電解液の揮発を防ぐ対策はあえて何も行っていない。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 封止方法の違いによる耐久性への影響

色素増感太陽電池において、従来の太陽電池にない特徴を活かすためプラスチック基板を用いることが検討されている<sup>12)</sup>。プラスチック基板を用いたフレキシブル太陽電池を考えた場合、封止剤の部分も可とう性をもち、基板に追随することが求められる。本研究で標準的に用いた封止剤は加熱固化するタイ

プの塗布シール剤であるが、本節ではこれとは別に熱着フィルムシートによる封止も試みた。

図 1 に、経過日数に対する封止セルの実質有効面積の低下の様子を示す。フィルムシートにて封止したセルは標準的なセルとほぼ同様の有効面積の低下を示した。セルを観察すると、電解液注入のために封止剤に隙間を空けておき、後からエポキシ系接着剤で埋めた部分が弱く、そこから電解液が徐々に揮発していつているのではないかと考えられた。

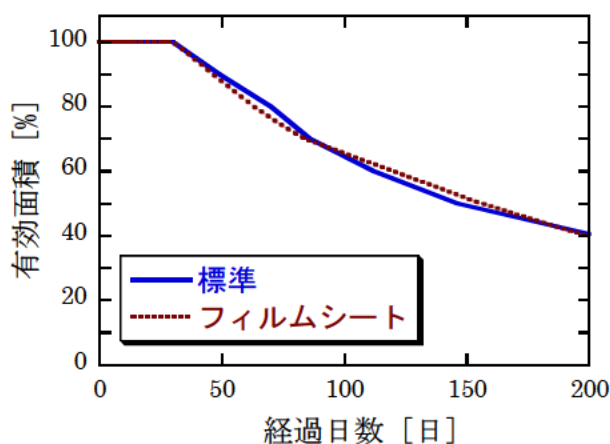


図 1 封止方法の違いによるセル有効面積の変化

図 2 に太陽電池特性の経過時間に対する変化を示す。 $V_{oc}$ および  $FF$ は時間とともに漸増する傾向にある。これらの傾向は、ばらつきもあるが封止剤による違いはあまりみられない。これに対し、 $I_{sc}$ および効率は最初のうち増加するもののその後減少した。減少の割合は図 1 の実質有効面積の減少より早い段階から始まり、またその減少幅も大きい。このことは電解液の揮発以前に封止セルの性能劣化が始まっていることを示している。これらの電池特性における、 $V_{oc}$ および  $FF$ の漸増傾向、 $I_{sc}$ および効率の当初の増加とその後の急激な減少の原因は不明であり、今後の課題である。

図 2 はまた、フィルムシートを封止剤に使ったセルは標準的なセルに比べ効率が低いことを示している。この原因についても明らかになっていないが、現時点では、上述のように封止剤を検討するより電解液注入口を最後にどのように埋めるかが問題となる。あわせて、電解液についても揮発を抑える工夫が重要である。そこで次節以降では、電解液の溶媒を変えた場合の封止セルの耐久性について検討した。

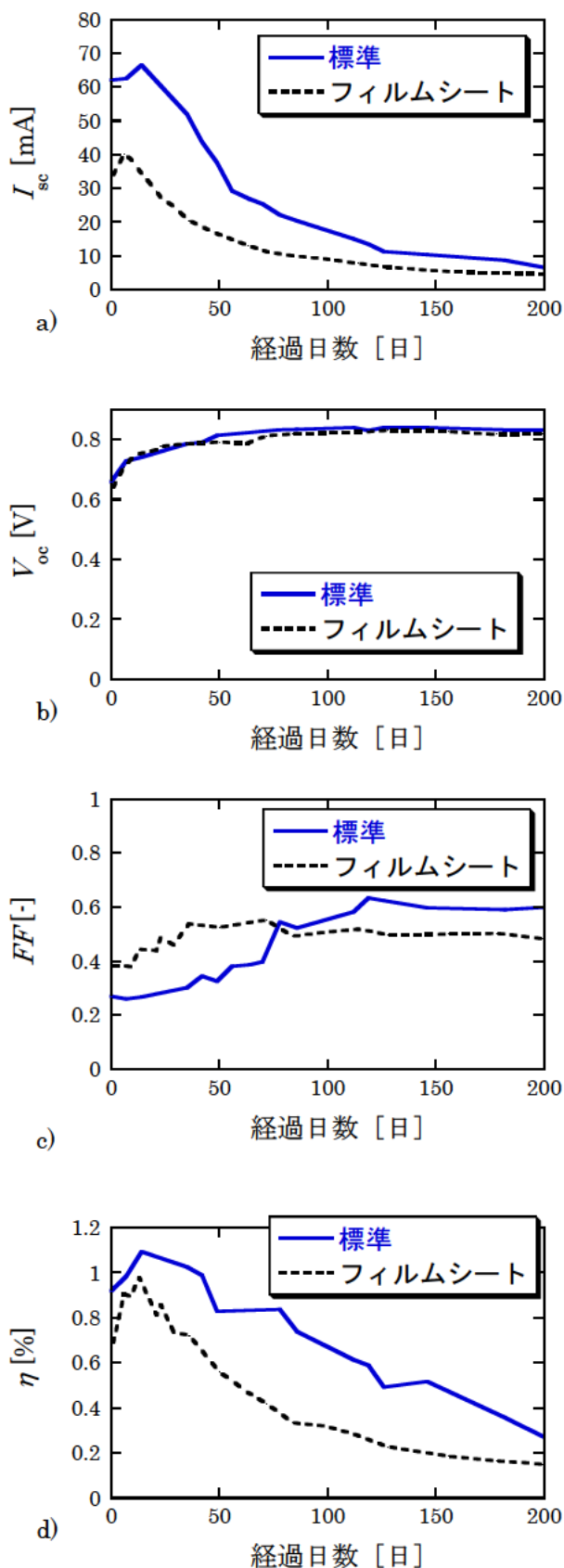


図 2 太陽電池の各出力特性 (a: 短絡電流, b: 開放電圧, c: 曲線因子 および d: 変換効率) の経過日数に対する変化 (封止方法による違い)

### 3. 2 電解液のゲル化

揮発を防止する方法として、電解液のゲル化が検討されている<sup>6,13-14</sup>。特に Kato らの報告<sup>15)</sup>のように 80℃程度で不可逆的にゲル化するゲル化剤を用いれば、その後の発電環境における温度変化の影響を受けにくい封止セルができると期待できる。このような温和な条件で不可逆的にゲル化する試薬として寒天末が考えられる。そこで我々は表 2 の電解液に寒天末 0.4g を添加し溶かしたものをセルに封入し自然放冷した。しかし、図 3 に示すようにこの封止セルにおいても 50 日程度で電解液の揮発が見られた。電解液が揮発して有効面積が減少した後にセルを傾けて観察すると電解液の動きが見られたこと、また注入の際に余った残りの電解液も固まらなかったことから、電解液は寒天末の添加にも関わらずゲル化しなかったことが明らかとなった。電解液のベースは腐食性の強いヨウ素のアセトニトリル溶液であるため、通常のゲル化剤ではゲル化しない可能性もあったがそれが裏づけられた。

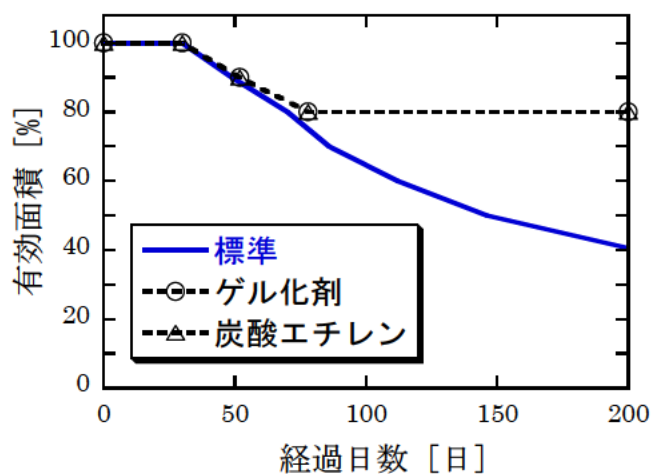


図 3 添加剤の違いによるセル有効面積の変化

そこで次に、表 2 の電解質濃度はそのままに液の揮発性を抑えるために、融点の高い(39℃)炭酸エチレンをアセトニトリルに 4:1 の容積比で混合した溶媒を用いた電解液を調製した。その結果、図 3 に見られるように、標準セルに比べて電解液の揮発が抑えられた。その傾向はゲル化剤添加と同程度であり、これら寒天末や炭酸エチレンの添加は電解液を完全にゲル化しないまでもその揮発性を低下させる効果があることが示された。しかしながら、このような効果が顕著にみられた 80 日以降は、長期耐久

試験がちょうど冬期にかかった時期であり、これらの揮発抑制効果は低い外気温の影響を受けた可能性もある。夏場でも同様の効果があるかどうかは今後検討すべき課題である。

図 4 に、太陽電池特性の変化を示す。ゲル化剤添加においては、 $V_{oc}$  および  $FF$  が漸増し、 $I_{sc}$  および効率は最初のうち増加した後減少するという、上述の標準セルやフィルムシート封止セルと同様の傾向がみられた。 $I_{sc}$  や効率の絶対値は標準セルより低いことから、ゲル化剤添加は揮発の抑制とともに電解質の拡散も低下させ、取り出せる電流を制限してしまうことが示唆された。これに対し、炭酸エチレン添加セルに関しては、 $I_{sc}$  は緩やかに増加後減少に向かう一方、 $FF$  が 70 日過ぎから、次いで  $V_{oc}$  が 150 日過ぎから急低下し、効率も 200 日後までに 0.1% を下回るほど急激に低下した。このセルを観察するとヨウ素に起因する濃茶色が薄くなってしまっており、電解液の揮発ではなくヨウ素電解質の昇華による抜けがこの急激な性能低下の原因と思われた。1 つの可能性として、冬期の低温により添加した炭酸エチレンが凍結-融解を繰り返すことで溶質であるヨウ素が析出し、それが昇華することで電解質溶液中から優先的に抜けてしまったことが考えられる。高融点溶媒を添加する際は、このような電解液-電解質の分離に留意する必要がある。

### 3. 3 イオン性液体を用いた電解液

イオン性液体とは常温溶融塩とも呼ばれ、その名の通り常温で液体となっている塩のことを指す。確かに液体であるにも関わらず、その蒸気圧は 0 である。すなわち揮発性がない。この性質を活かし、色素増感太陽電池の電解液として利用できないか検討が進められつつある<sup>4,16)</sup>。本研究においても、表 2 の濃度になるよう、電解質をイオン性液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロフォスフェートに溶かした電解液を調製し、封止セルに用いた。しかし、超音波や加熱処理では加えた溶質は完全には溶け切らず底に沈殿した。したがって表 2 に比べ若干電解質濃度の薄い電解液ができたものと思われる。

イオン性液体は揮発性を持たないことから、図 5 に示すように電解液の揮発は 200 日経過しても全くみられなかった。その反面、封止セル作製直後の初期特性が低かった (図 6)。

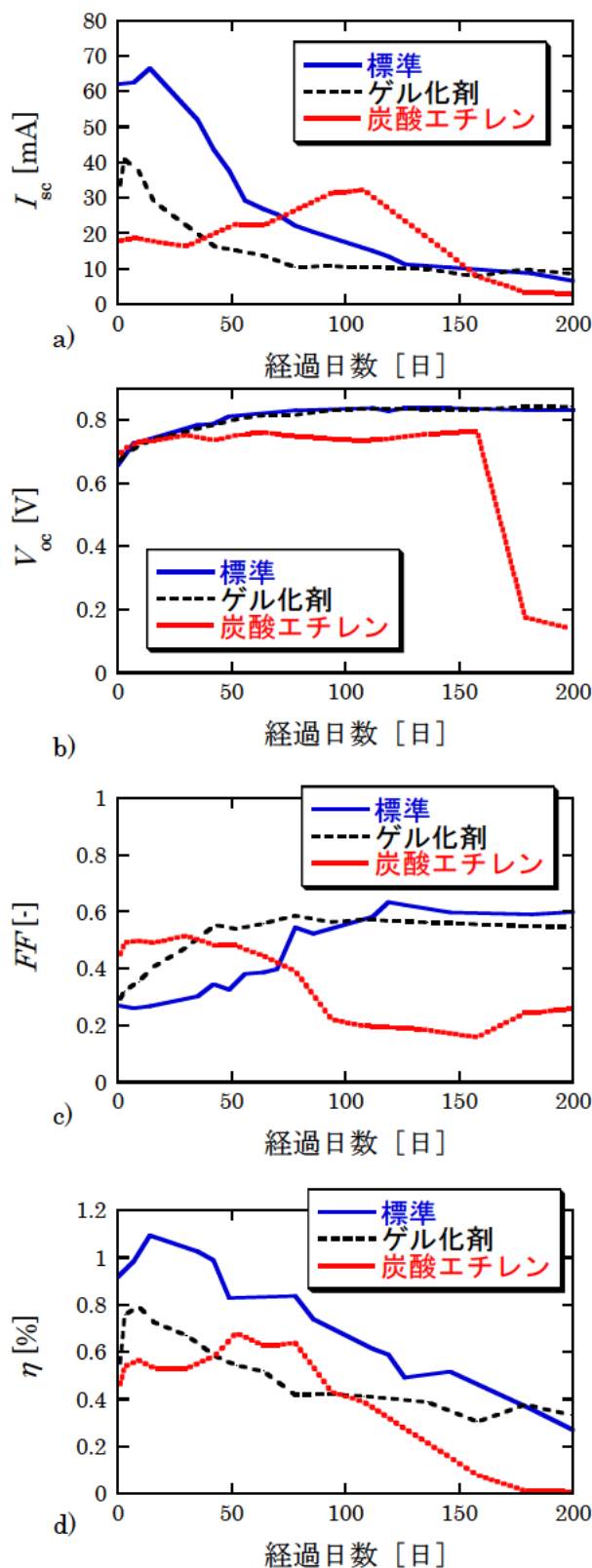


図 4 太陽電池の各出力特性 (a: 短絡電流, b: 開放電圧, c: 曲線因子 および d: 変換効率) の経過日数に対する変化 (ゲル化剤添加と炭酸エチレン添加による違い)

この原因として、イオン性液体はアセトニトリルに比べ高粘性のため電解質の拡散が律速することが考えられる。電解液においてネルンスト拡散を仮定し、電極での反応が充分早いため電極近傍での電解質濃度が0になっているとすると、電極から取り出せる電流密度  $j$  は以下のように記述できる。

$$j = \frac{zFD \cdot c_o}{\delta} \quad (1)$$

ここで、 $z$ : 反応の電荷数、 $F$ : ファラデー定数、 $D$ : 拡散係数、 $c_o$ : 電解液中の電解質濃度および  $\delta$ : ネルンスト拡散層の厚さ、である。上述のように、イオン性液体では電解質の溶解性が悪く若干溶け残ったが、溶け残った電解質の量は多く見積もっても2-3割程度である。図 6a のようにイオン性液体封止セルにおける初期の電流値は、標準セルに比べ 1/4 以下であり、このような低い電流値は電解質の濃度差だけでは説明できない。式(1)で  $c_o$  が 0.7 倍程度になったとして、 $j$  が 1/4 になるためには  $D$  が 0.35 倍程度に低下しなくてはならない。すなわち、イオン性液体封止セルでは電解質の拡散係数が小さく、拡散律速していることが示された。

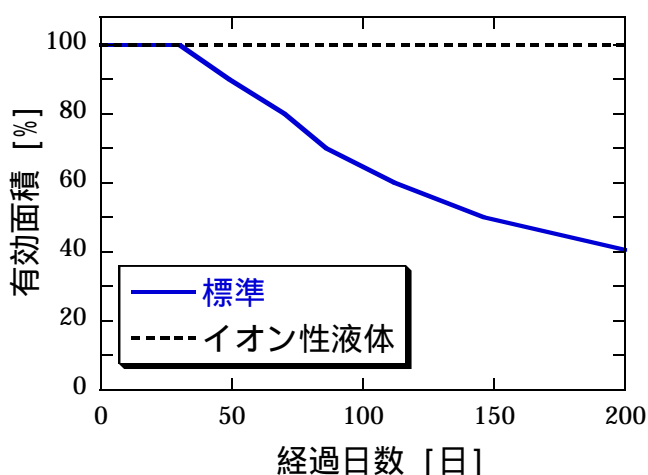


図 5 電解質溶媒の違いによるセル有効面積の変化

図 6 にみられるように、イオン性液体封止セルは初期特性は低いが、長期耐久試験を通しての性能の低下はほとんどみられず、その安定性は非常に高いといえる。今後イオン性液体の設計や修飾などを通して、粘性などのファクターを制御することができれば、より出力の高い色素増感太陽電池につながっていくのではないかと考えられる。

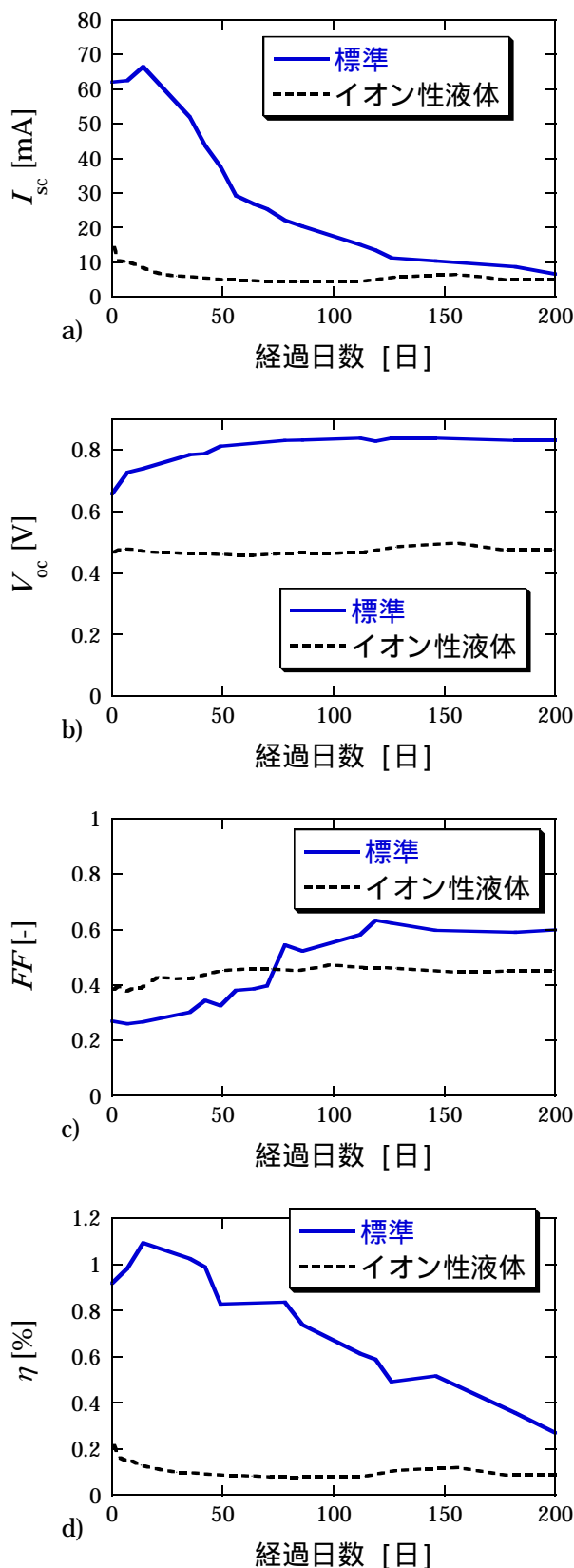


図 6 太陽電池の各出力特性 (a: 短絡電流, b: 開放電圧, c: 曲線因子 および d: 変換効率) の経過日数に対する変化 (電解質溶媒による違い)

#### 4. 結言

色素増感太陽電池：新しい特徴を持ち、低コストで作製できる未来の太陽電池の実用化に向けた大きな課題の1つであるセルの耐久性について、封止方法や電解液組成を変えて長期耐久試験を行った。その結果、以下のことが分かった。

- (i) セルの短絡電流および効率は封止直後に増加しその後減少していく一方、開放電圧および曲線因子は漸増する傾向にある
- (ii) セルの封止にはメインの封止剤だけでなく、最後に電解液注入口を埋める材料も重要である
- (iii) 電解液のゲル化は通常のゲル化剤では困難である
- (iv) 高融点溶媒の添加は溶媒の固化による電解液の分離を誘発する危険性がある
- (v) イオン性液体を電解液溶媒に用いたセルは全期間にわたって安定した性能を示すが、発電性能は低い

以上のように、封止セルの耐久性に関する知見を得、より耐久性の高い色素増感太陽電池の開発に向けた指針を示すことができた。

#### 参考文献

- 1) 松村道雄ほか：“酸化亜鉛焼結体電極 - 水溶液系における色素増感光電流の電気化学的研究”。日本化学会誌，p399-403 (1976)
- 2) H. Tsubomura et al.：“Dye Sensitized Zinc Oxide: Aqueous Electrolyte: Platinum Photocell”。Nature, 261, p402-403 (1976)
- 3) B.O'Regan et al.：“A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films”。Nature, 353, p737-740 (1991)
- 4) 柳田祥三ほか：“色素増感太陽電池にみる可能性の萌芽”。未来材料，3，p6-12 (2003)
- 5) 荒川裕則：“高性能色素増感太陽電池の要素技術”。応用物理，73，p1519-1524 (2004)
- 6) 早瀬修二編：“色素増感太陽電池の研究開発と最新技術”。技術教育出版社。(2005)
- 7) 村山正樹ほか：“ゾルゲル法によって作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の色素増感太陽電池特性”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告，27，p28-35 (2003)
- 8) 村山正樹ほか：“ゾルゲル法によって作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の色素増感太陽電池特性(第2報)”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告，28，p23-27 (2004)
- 9) 村山正樹ほか：“色素増感太陽電池の光電極のためのTiO<sub>2</sub>ペーストの調製”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告，29，p24-28 (2005)
- 10) 松村道雄：“色素増感太陽電池の生い立ち”。Electrochemistry，72，p35-39 (2004)
- 11) N. Koide et al.：“Methods of Measuring Energy Conversion Efficiency in Dye-sensitized Solar Cells”。Jpn. J. Appl. Phys., 44(6A), p4176-4181 (2005)
- 12) 早瀬修二ほか編：“色素増感太陽電池の研究技術”。技術教育出版社。(2003)
- 13) P. Wang et al.：“A Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with an Amphiphilic Ruthenium Sensitizer and Polymer Gel Electrolyte”。Nature Mater., 2, p402-407 (2003)
- 14) S. Sakaguchi et al.：“Quasi-Solid Dye Sensitized Solar Cells Solidified with Chemically Cross-Linked Gelators”。J. Photochem. Photobiol. A, 164, p117-122 (2004)
- 15) T. Kato et al.：“Latent Gel Electrolyte Precursors for Quasi-Solid Dye Sensitized Solar Cells”。Chem. Commun., p363-365 (2005)
- 16) M. G. Kanget al.：“A New Ionic Liquid for a Redox Electrolyte of Dye-Sensitized Solar Cells”。ETRI J., 26(6), p647-652 (2004)