

低温成膜技術を活用し、積層構造をもたせた色素増感太陽電池の開発

村山正樹*

Development of a Novel Dye-Sensitized Solar Cell with Bilayer Structure by using Low-Temperature Deposition Technique

Masaki MURAYAMA*

In order to improve photocurrent of dye-sensitized solar cell (DSC), a bilayer structure of photoelectrode was studied. The first layer of the stacked photoelectrode was normally sintered at 450°C, and then sensitized by N3 dye. The second layer was fabricated onto the first layer at lower temperature to avoid thermal degradation of the dye. It was sintered at 150°C by using a low-temperature deposition technique. Then the second layer was sensitized by black dye. The hetero-dye-sensitized bilayer structure of photoelectrode generated higher photocurrent than the homo-dye-sensitized structure, though the conversion efficiency of DSC with the bilayer was less than that of the DSC with monolayer. It was focused that the thickness of both layer of the photoelectrode and incident light distribution between the layers are important to maximize the photocurrent.

Keywords: Dye-sensitized solar cell (DSC), Bilayer structure, Photoelectrode, Low-temperature fabrication, Hetero sensitizer

1. はじめに

平成 24 (2012) 年度は、再生可能エネルギーの固定価格買取制度において太陽光発電の売電価格が 42 円/kWh に設定されたこともあり、メガソーラーや家庭用の太陽電池の普及が進んだ。しかし、この躍進的な普及により逆に電気代への跳ね返りも大きく、平成 25 年度は太陽光発電のみ 37.8~38 円/kWh に減額(他の再生可能エネルギー買取価格は据え置き)された。

本来、電気料金値上げにつながる買取制度がなくても太陽電池が普及するためには、電力購入価格より太陽電池の発電コストが安くなる(これをグリッドパリティと呼ぶ)必要がある。グリッドパリティを達成する電力価格は家庭用、業務用の順に安くなり、究極の目標は発電所の発電コストに匹敵する事業用電力の 7 円/kWh とされている¹⁾。

* プロジェクト研究課

そのために期待される次世代低コスト太陽電池の 1 つとして、色素増感太陽電池 (Dye-sensitized Solar Cell : DSC) が注目されている²⁻⁶⁾。DSC は、半導体の p-n 接合を利用するこれまでの太陽電池と異なり、光合成にも似た光電気化学的な発電機構を持つ新しい太陽電池である。しかし、これまでの太陽電池に比べエネルギー変換効率が少し低いことから、その実用化にあたって効率の向上が求められている。

太陽電池のエネルギー変換効率は、たとえ室内向けのものでも、野外の太陽光の強さである 1 kW/m² を基準として測定することに定められている (DSC 向けの規格はまだできていないが、例えばアモルファスシリコン太陽電池の測定方法の JIS 規格⁷⁾ など)。太陽光の波長分布が決まっている以上、高効率化のためには、より広い波長範囲の光を吸収して電力に変換する必要がある。

DSC においては、色素がその（太陽光を吸収する）役割を果たすことから、複数の光電極を異なる色素で増感した、タンデムセル構造が研究されている⁸⁻¹⁰。しかし、タンデム構造は電極数が増えるため構造および工程が複雑になったり、電流もしくは電圧を合わせる必要があったりと制約が多い。

そこで、1層の光電極を2種類以上の色素で塗り分ける“cocktail-dye”が研究されている^{11,12}。しかし、うまく染め分けることができないと色素間の相互作用により色素間で電荷をやり取りしてしまい、取り出せる電流が小さくなってしま^{13,14}ため、超臨界CO₂を使用したり¹⁵、長時間かけて浸漬時間を厳密に制御したり¹⁶と、これも作製が複雑になってしまう。

よりシンプルに、タンデム構造ではなく1枚の基板上に、色素を吸着させた光電極を積層することも考えられるが、色素は熱に弱い^{ため}、別に加熱した2枚目の基板を用いることになるのが現状¹⁷であった。

我々はこれまでに、DSCの特長を活かしたフレキシブルPVへの展開を念頭に、光電極TiO₂層の低温成膜を研究開発してきた¹⁸⁻²¹。この技術を応用すれば、1枚の基板上に、色素を吸着させた光電極を積層することができる。このことによって、簡易な作製方法で、より波長範囲の広い光を有効に利用するDSCができる可能性がある。そこで本研究では、光電極を積層した構造を持つDSCを実際に作製し、その効果を検証したので報告する。

2. 実験

2.1 材料系

光電極側の基板には、透明導電膜FTO (F:SnO₂) がコーティングされたガラス (Solaronix 製, TCO30-8) を用いた。

TiO₂ペーストには、第1層目、第2層目ともに、既報の低温焼結用¹⁸のものを用いた。これはTiO₂微粒子 (日本アエロジル製, P-25) をエタノール溶媒中に分散させたものである。その具体的な組成をあらためて表1に示す。またこれとは別に、第1層目には透明度の高いTiO₂多孔質膜ができる市販ペースト (日揮触媒化成製, PST-18NR) も用いた。

増感色素には、N3色素と呼ばれるRu(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)₂(NCS)₂と、ブラック・ダイと呼ばれるRu(4,4',4''-tricarboxy-2,2':6,2''

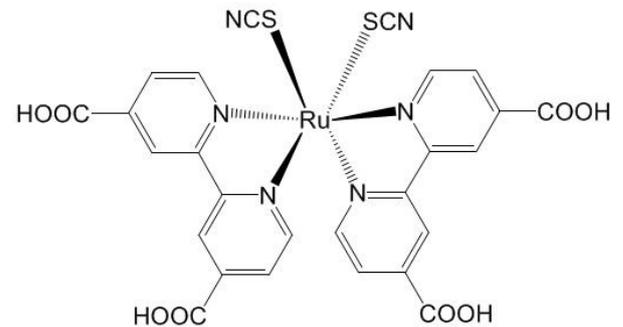
-terpyridine)(NCS)₃・3TBAを用いた。これらはともにRu錯体であり、より長波長側に吸収領域をもつブラック・ダイを第2層目 (光入射側から遠い方) に用いることで、第1層目のN3色素が吸収できない長波長の光を有効利用できると考えた。それぞれの構造式を図1に示す。

電解液についても既報^{18,22}と同じ、表2の組成のものを用いた。

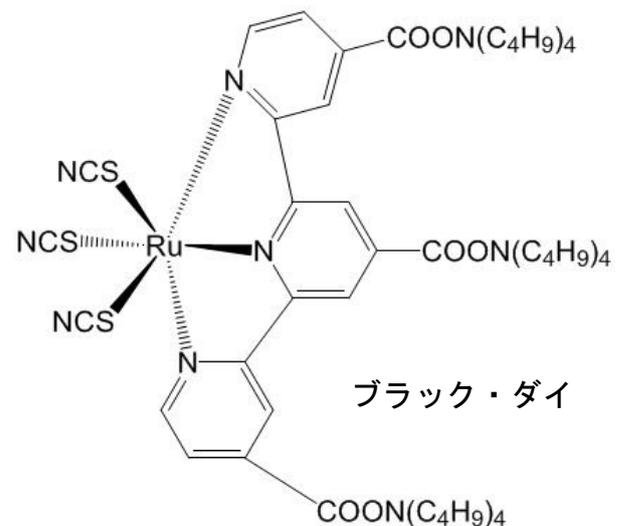
対極にはPtをコートしたITO (Sn:In₂O₃) 透明電極を用いた。

表1 TiO₂ペーストの組成

TiO ₂ 微粒子 (粒径 20 ~ 30 nm)	6.0 g
アセチルアセトン	0.2 mL
エタノール	16 mL



N3 色素



ブラック・ダイ

図1 N3色素およびブラック・ダイの構造式

表 2 電解液の組成

(溶質)	
ヨウ化リチウム (LiI)	0.1 M
ヨウ素 (I ₂)	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
(溶媒) アセトニトリル	

2. 2 積層 DSC の作製

DSC の光電極は、以下のように作製した。

FTO 基板に表 1 の、あるいは市販の TiO₂ ペーストをスキージし、450 °C で 30 分、大気雰囲気中で焼成した。得られた多孔質 TiO₂ 膜を、N3 色素のエタノール溶液に約 16 時間浸漬し、色素を TiO₂ 表面に吸着させることで第 1 層を得た。次に第 1 層の余分な色素をエタノールで洗い流し、乾燥した後、第 2 層を積層した。表 1 の TiO₂ ペーストをスキージし大気雰囲気中で 150 °C で 30 分低温焼成した後、ブラック・ダイのエタノール溶液に約 16 時間浸漬した。第 1 層と同様に取り出し後にエタノールで洗浄し、乾燥したものを積層光電極とした。

この光電極と対極を、厚さ 50 μm の PTFE スペーサーを挟んで対向させ、電極間に電解液を注入した。

このようにして、図 2 のような積層構造を持つ

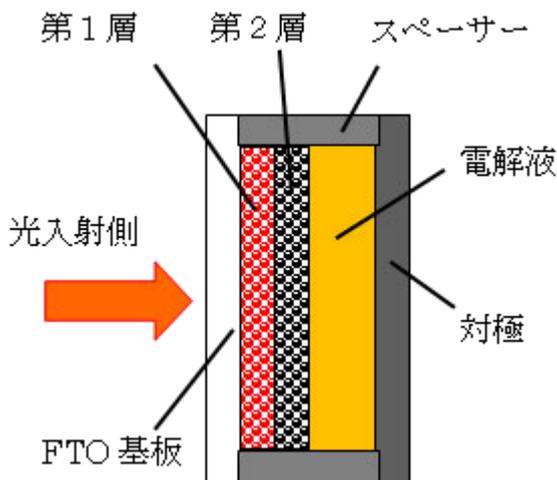


図 2 1 枚の基板上に光電極を積層した構造を持つ DSC の模式図

DSC を作製した。作製後ただちに、次節のように太陽電池特性を評価した。

2. 3 太陽電池特性の評価

作製した DSC の出力特性は、アモルファス太陽電池の出力測定方法⁷⁾に準拠した方法で行った。ソーラーシミュレーターを用いて 1 sun(1 kW/m²), AM 1.5 の模擬太陽光を照射下、デジタルソースメーターにて電圧を掃引しながら電流-電圧 ($J-V$) 特性を測定した。

図 3 に、用いた太陽電池測定装置 (ソーラーシミュレーター+太陽電池特性評価装置) の写真を示す。

DSC の光電極側に 0.16 cm² (4 mm × 4 mm) のマスクを設け、4 端子で測定を行った。

ここで、規格⁷⁾では想定されていない色素増感太陽電池に特有の問題として、電解質の拡散過程が存在するために電圧の掃引方向および掃引毎の遅延時間が挙げられる。電圧掃引方向は回路短絡から開放へ変化させる方が良く、遅延時間は各測定点ごとに 0.1 秒以上が望ましいとされる²³⁾ことから、本研究でも短絡から開放の方向へ掃引し、また遅延時間は各測定点ごとに 0.2 秒とした。

このようにして測定を行い、得られた $J-V$ 特性から、セルの短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) およびエネルギー変換効率 (η) を算出した。

2. 4 光電極の膜厚と色素吸着量の評価

光電極の膜厚は、表面粗さ計で走査した基板との段差から求めた。

光電極の色素吸着量は、光電極を脱着液 (0.1



図 3 太陽電池評価装置

mol/L の濃度に調整した KOH 水溶液) に浸けて色素を脱着させ、脱着液の色素濃度を比色計にて測定することで求めた。N3 色素の脱着液中の吸光スペクトルは 500 nm 付近にピークを持ち、一方ブラック・ダイのそれは 560 nm 付近にピークを持つことから、両者を図 4 のようにピーク分離した。分離したピーク吸光度に対し、N3 色素の分子吸光係数には 11,900 L/mol・cm を、ブラック・ダイのそれには 6,560 L/mol・cm をそれぞれ用いることで、光電極の単位面積あたりの色素吸着量 [mol/cm²] を算出した。

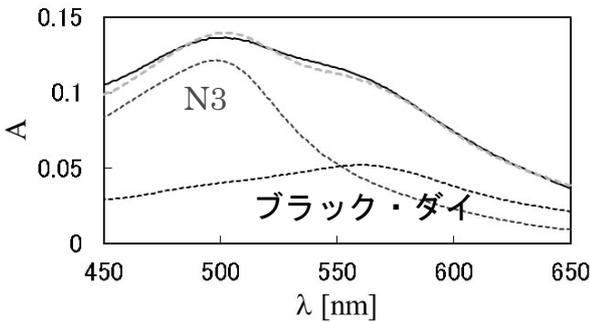


図 4 各色素の吸光スペクトル
 点線：N3 およびブラック・ダイ
 破線：両色素の合成
 実線：作製した積層光電極より脱着した色素

3. 結果と考察

3. 1 積層構造の確認

増感色素はカルボキシル基をアンカーとして TiO₂ 表面に化学吸着しており²⁴⁾、塩基性の水溶液により容易に脱着する。

作製した積層光電極を、2. 4 節で述べた脱着液に浸漬すると、まず第 2 層に吸着しているブラック・ダイが脱着し、下の N3 色素で増感された第 1 層が見えた。その後まもなく第 1 層の N3 色素も脱着し、TiO₂ 多孔質層の白色が見えた (図 5)。これらのことから、第 1 層は N3 色素で、第 2 層はブラック・ダイで、それぞれ増感されていることが確認できた。

以上のように、図 2 に示すような積層構造の作製に成功した。

3. 2 積層セルの太陽電池特性

図 6 に、積層しない (N3 色素で増感した 1 層目



図 5 2 層の色素が順次脱離する様子。
 左から順に、ブラック・ダイの黒色、N3 色素の赤褐色、TiO₂ 多孔質層の白色が見られる

のみの) セルと、積層セルの J-V 特性を示す。

積層した方が太陽電池出力が低く、エネルギー変換効率も 0.54 % と小さくなった。なお、積層していない (通常タイプの) セルでも効率は 1.42 % と小さいが、これは高効率化のための特殊な処理を行っていないためと考えられる。

表 3 にそれぞれのセルの太陽電池特性を示す。

積層セルは積層しないセルに比べ、全ての数値が低かった。なかでも J_{sc} が著しく低いことは、光電流が小さい、もしくはうまく取り出せていないことを示唆している。

3. 3 同種色素で増感した積層セルとの比較

比較のため、第 1 層も第 2 層もブラック・ダイで増感したセル (同種色素積層セル) を作製し、その J-V 特性を取得した (図 7)。

異種色素で増感した積層セルに比べ、J_{sc} が低下しており、効率も 0.28 % と更に小さかった。この

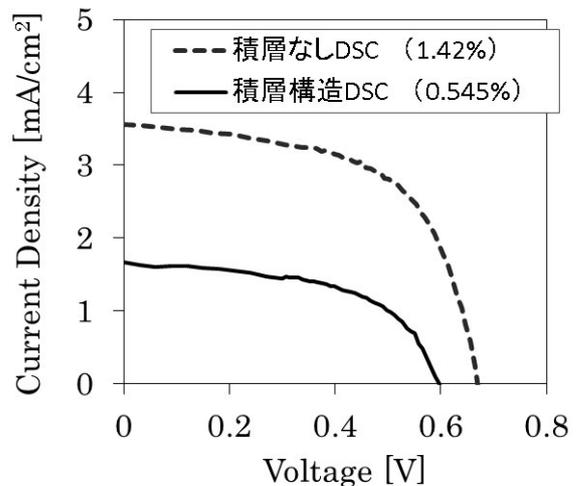


図 6 積層しない/積層 DSC の J-V 特性。
 凡例の () 内は変換効率

表 3 積層しない／積層 DSC の太陽電池特性

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	$F.F.$ [-]	η [%]
積層なし DSC	3.56	0.670	0.594	1.42
積層構造 DSC	1.68	0.596	0.545	0.545

ことから、積層において異なる色素を用いることは、同種の色素を用いた場合と比べて有効であると言える。

よって、“cocktail-dye”で懸念されるような、エネルギー (LUMO-HOMO) ギャップの異なる異種色素間で電荷をやり取りしてしまい、取り出せる電流が小さくなってしまふ^{13,14)}ようなことは起こっていないと言える。このことは、3.1節で述べた、2層がそれぞれ異なる色素で染め分けられていることと整合する。すなわち、N3色素とブラック・ダイが増感する場所が分離されていることで、色素間の相互作用がない状態にあると考えられる。

以上のことより、異なる色素で増感した積層セルが、単層セルに比べ光電流が小さかったことの原因は、電流取り出しの問題ではなく、元々の光電流が小さかったためと考えられる。

光電極の膜厚と色素吸着量の観点から考察を進める。表 4 に、各セルの光電極の膜厚および色素吸着量を示す。積層セルは光電極の膜厚が 33 μm と厚かった。DSC の光電極に最適な厚さは 10~20

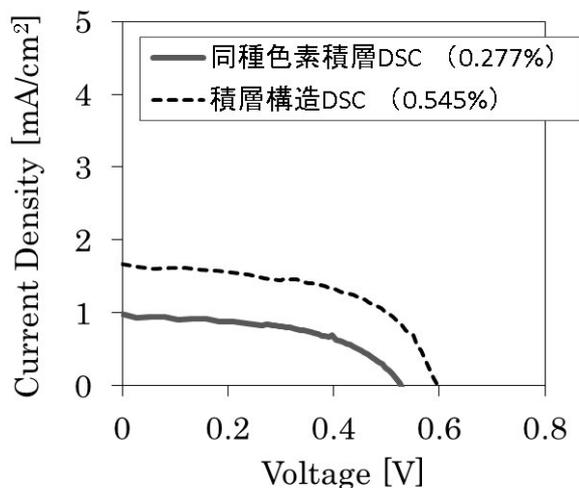


図 7 同種色素積層セルの J-V 特性

表 4 各光電極の膜厚と色素吸着量 (積層セルについては、N3 色素およびブラック・ダイの合計量)

	膜厚 [μm]	色素吸着量 [×10 ⁸ mol/cm ²]	色素量/ 膜厚 比
積層なしDSC	4.44	13.8	3.1
同種色素増感 積層構造DSC	33.0	34.5	1.0
異種色素増感 積層構造DSC	14.9	16.6	1.1

μm と考えられ、これより厚くなると電子や電解液の拡散が律速され、性能が低下してしまう^{22,25-26)}。積層セルにおいて単層セルに比べ光電流が小さかった理由の 1 つは、厚過ぎる膜厚にある可能性がある。

しかし、同種色素積層セルは最適膜厚の範囲に入っているにも関わらず、異なる色素で増感した積層セルより更に効率が低かった。色素量を膜厚で規格化した値は、約 1 × 10⁻⁸ と、同種でも異種でも積層セルについてほぼ同様になる。一方単層セルでは約 3×10⁻⁸ となり、各種積層セルより大きい。よって、積層セルでは、単位膜厚あたりの色素吸着が少ないことが、光電流が小さいことに関係している可能性もある。

3.4 光マネジメントに留意し、第 1 層の透明度を高めた積層セル

タンデム構造 DSC においては、セルに入射する光の前後の光電極間での分配 (“光マネジメント”) が重要である^{10,27)}。そこで本研究で用いた積層構造 DSC についても、第 1 層目を透過し第 2 層目に注ぐ光に注目した。

図 8 のように、市販の PST-18NR ペーストを用いて成膜した光電極は、表 1 のペーストから成膜したものより透明度が高かった。これを第 1 層に用いれば、第 2 層へ透過する光量が増加すると考えられる。

実際に第 1 層を PST-18NR ペーストから作製した積層構造をもつ高透明化積層 DSC の J-V 特性を、図 9a に示す。これまでの積層セルに比べ J_{sc} が向上し、効率も 1.34 % まで向上した。この値は、単層セルの効率 (1.42 %) に近い。高透明化積層 DSC の膜厚は 8.29 μm、色素吸着量は 33.6 × 10⁻⁸ mol/cm² であり、膜厚あたりの色素吸着量は約 4

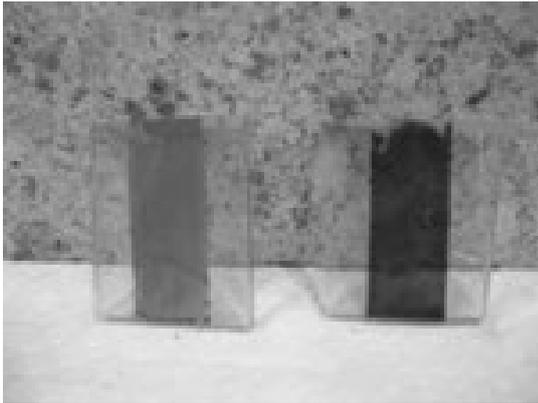


図8 TiO₂膜1層をN3色素で増感した様子
左) 表1のペースト 右) PST-18NR ペースト
から作製

× 10⁻⁸であった。膜厚ならびに単位膜厚あたりの色素吸着量が単層セルと同程度であることから、高効率なDSCのためにはこれらの要因が重要であることが分かる。

また、(光を照射しない状態で同様に測定した)暗電流は、すべての電圧範囲において高透明化積層DSCの方が単層セルより小さかった(図9b)。よって、積層セルの方が単層セルより漏れ電流が小さいと言える。このことは、上述の色素間の染め分けが成功しており、色素間での無駄な電荷のやり取りがないことと整合する。

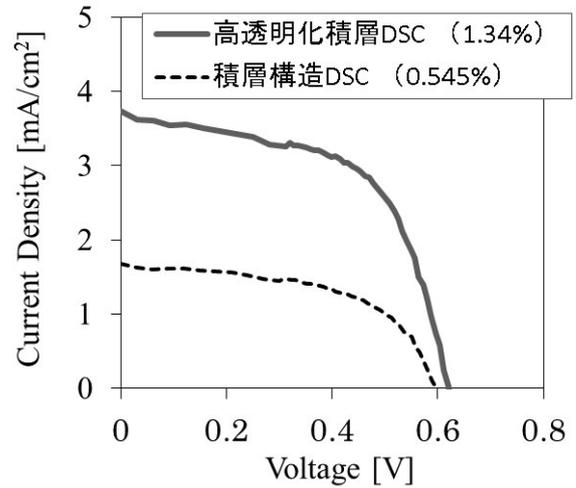
それにも関わらず、単層セルに比べて優位なエネルギー変換効率が示されなかった。この原因については更なる検討が必要であるが、本節では積層構造DSCにおいても光マネジメントの重要性が示された。

4. おわりに

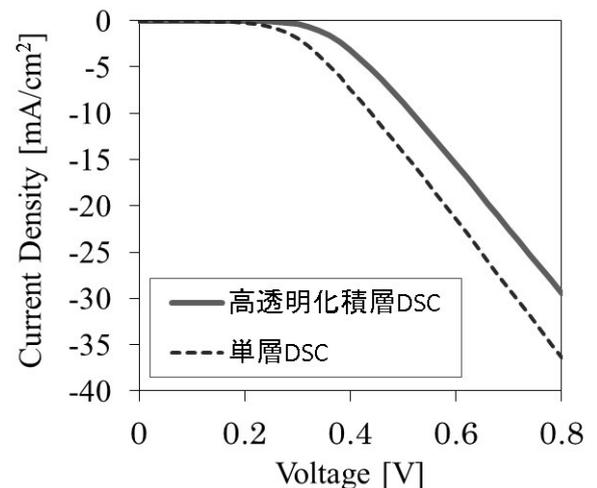
1枚の基板に異なる色素で増感したTiO₂光電極を積層した、新しい構造を持つDSCを作製し、その特性を評価した。

積層したTiO₂の第1層と第2層が、それぞれ別の色素で染め分けられた積層構造が作製できた。色素間の相互作用による光電流の低下も観測されなかった。

2層を同種の色素で増感したセルに比べ、異種色素で増感したセルは光電流が大きく効率も高かったことから、本構造の有効性が示された。



a)



b)

図9 第1層をPST-18NRペーストから成膜した積層構造をもつ高透明化積層DSCの a) *J*-*V*特性
b) 暗電流特性

しかし、単層のセルに比べると出力は向上しなかった。膜厚と色素吸着量の関係、第1層と第2層間での光マネジメントなど、重要なポイントが明らかになった。このことは、これらについてより詳しい解析を進め最適化を図ることで、より高効率な積層構造DSCの開発に大きな知見を得た。

参考文献

- 1) (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構：“太陽光発電ロードマップ(PBV2030+)”(2009)
- 2) B. O'Regan et al.：“A Low-Cost, High-

- Efficiency Solar Cell based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films". *Nature.*, 353, p737-740 (1991)
- 3) M. Grätzel : "Dye-Sensitized Solar Cells". *J. Photochem. Photobiol. C*, 4, p145-153 (2003)
- 4) 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)
- 5) 早瀬修二 : "色素増感太陽電池 -技術動向と課題". *工業材料*, 58(4), p58-64 (2010)
- 6) 廣瀬文彦 : "色素増感太陽電池の高効率化". *月刊ディスプレイ*, 18(6), p7-12 (2012)
- 7) JIS C8934 : "アモルファス太陽電池セル出力測定方法" (1995)
- 8) W. Kubo et al. : "Dye-Sensitized Solar Cells: Improvement of Spectral Response by Tandem Structure". *J. Photochem. Photobiol. A*, 164, p33-39 (2004)
- 9) M. Dürr et al. : "Tandem Dye-Sensitized Solar Cell for Improved Power Conversion Efficiencies". *Appl. Phys. Lett.*, 84, p3397-3399 (2004)
- 10) M. Murayama et al. : "Dye-Sensitized Solar Cell using Novel Tandem Cell Structure". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, p1664-1668 (2007)
- 11) Y. Chen et al. : "Highly Efficient Co-Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Electrodes with Plural Organic Dyes". *New J. Chem.*, 29, p773-776 (2005)
- 12) R.Y. Ogura et al. : "High-Performance Dye-Sensitized Solar Cell with a Multiple Dye System". *Appl. Phys. Lett.* 94, 073308 (2009)
- 13) K. Sayama et al. : "Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films with Cyanine and Merocyanine Organic Dyes". *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, 80, p47-71 (2003)
- 14) P. Zuo et al. : "Mechanism of Squarylium Cyanine and Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ Co-Sensitization of Colloidal TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A*, 183, p138-145 (2006)
- 15) F. Inakazu et al. : "Dye-Sensitized Solar Cells Consisting of Dye-Bilayer Structure Stained with Two Dyes for Harvesting Light of Wide Range of Wavelength". *Appl. Phys. Lett.* 92, 093304 (2008)
- 16) Y. Noma et al. : "Preparation of Double Dye-Layer Structure of Dye-Sensitized Solar Cells from Cocktail Solutions for Harvesting Light in Wide Range of Wavelengths". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 020213 (2009)
- 17) H-J. Koo et al. : "Fabrication of Heterosensitizer-Junction Dye-Sensitized Solar Cells". *Appl. Phys. Lett.* 92, 142103 (2008)
- 18) Murayama et al. : "Low-Temperature Fabrication of TiO₂ Necking Electrode by Sol-Gel Method and its Application to Dye-Sensitized Solar Cell". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(10A), p7917-7921 (2006)
- 19) 村山正樹ほか : "光電極の低温焼成によるプラスチック基板色素増感太陽電池の作製". *三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告*, 31, p11-17 (2007)
- 20) M. Murayama et al. : "Equivalent Circuit Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell Fabricated at Low-temperature". *Proceedings of ISEIM 2008 (IEEE Publishing)*, p251-254 (2008)
- 21) 村山正樹ほか : "チタニア多孔体の製造方法". *特許 5288429* (2013)
- 22) 村山正樹ほか : "色素増感太陽電池の光電極のための TiO₂ 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)
- 23) N. Koide et al. : "Methods of Measuring Energy Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(6A), p4176-4181 (2005)
- 24) E. Yamazaki et al. : "Utilization of Natural Carotenoids as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells". *Sol. Ener.*, 81, p512-516 (2007)
- 25) M. Murayama, et al. : "Nano-Porous TiO₂ Thin Film for Dye-sensitized Solar Cell". *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 29, p1451-1454 (2004)
- 26) K. Hara, et al. : "Highly Efficient Photon-to-Electron Conversion with Mercurochrome-Sensitized Nanoporous Oxide Semiconductor

Solar Cells”. Solar Ener. Mater.Solar Cells. 64,
p115-134 (2000)
27) M. Murayama et al.: “Novel Tandem Cell

Structure of Dye-Sensitized Solar Cell for
Improvement in Photocurrent”. Thin Solid
Films, 516, p2716-2722 (2008)