

# 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研究（第2報）

村山正樹\*

## Development of a Novel Dye-Sensitized Solar Cell with Bilayer Structure by using Low-Temperature Deposition Technique (Part 2)

Masaki MURAYAMA

The bilayer structure of dye-sensitized solar cell (DSC) was studied for improvement of the photocurrent. A dense photoelectrode was prepared by the low-temperature deposition technique, and the suited thickness of the film was less than 9  $\mu\text{m}$ . The hetero-dye-sensitized bilayer structure of photoelectrode was effective on the performance of DSC. Especially, in the case of using dyes (NK2684 dye and Black dye) with separated absorbance peak, the cell efficiency was 2.0 %. However, it was lower than that of monolayer photoelectrode (N719 dye) because of the resistance between layers. It was suggested that the interface of them was important.

Key words: Dye-Sensitized Solar Cell (DSC), Photoelectrode, Low-Temperature Deposition Technique, Hetero Sensitizer, Double-Anchor Effect

### 1. はじめに

色素増感太陽電池（Dye-sensitized Solar Cell : DSC）は次世代低コスト太陽電池の1つとして活発な研究が進められている<sup>1-4)</sup>。その実用化に向けた課題としては、耐久性および効率の向上が挙げられる。耐久性に関しては、液体の電解質を使用するため十分な封止が必要であり、これに対し封止方法の改良や電解液のゲル化<sup>5,6)</sup>、また固体化<sup>7-9)</sup>などが検討されている。

DSCと同じ有機系太陽電池としては、固体である有機半導体材料を用いる有機薄膜太陽電池<sup>10)</sup>があり、近年その効率の伸びが著しい<sup>11)</sup>。また近年、DSCから派生したとも言える有機無機ハイブリッド型のペロブスカイト太陽電池が高い効率で注目されている<sup>12,13)</sup>。

しかし、DSCにもまだ高効率化の余地が残され

ていると考える。著者は、このDSCの効率向上をめざし、1枚の基板に異なる色素で増感したTiO<sub>2</sub>光電極を積層する研究を進めてきた。前報<sup>14)</sup>では、積層構造による効率向上は認められなかったものの、第1層と第2層の間での入射光の分配（光マネジメント）の重要性が示唆された。そこで本報では、第1層を透過性の高い市販ペースト由来のTiO<sub>2</sub>膜に固定し、膜厚や色素を変化させたのでその結果を報告する。

### 2. 実験

#### 2. 1 色素

前報<sup>14)</sup>で用いたN3色素およびブラック・ダイ（BD）に加え、N719色素ならびにNK2684色素を用いた。それぞれの構造式を図1aに、メタノール溶液中での吸収スペクトルを図1bに示す。

\* プロジェクト研究課

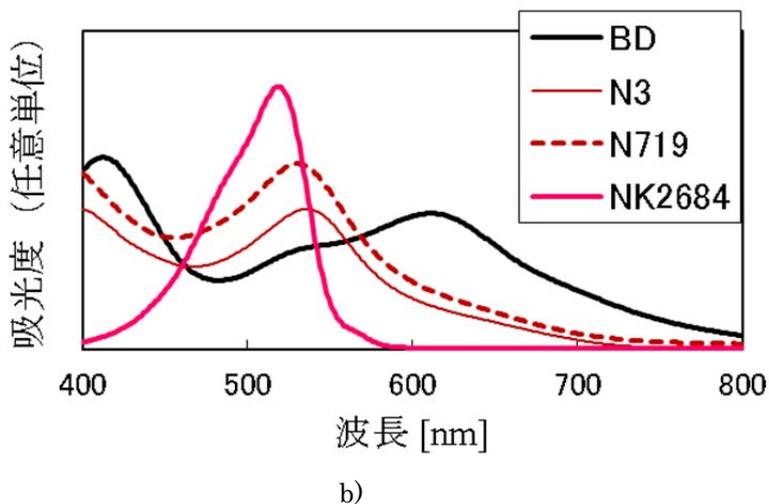
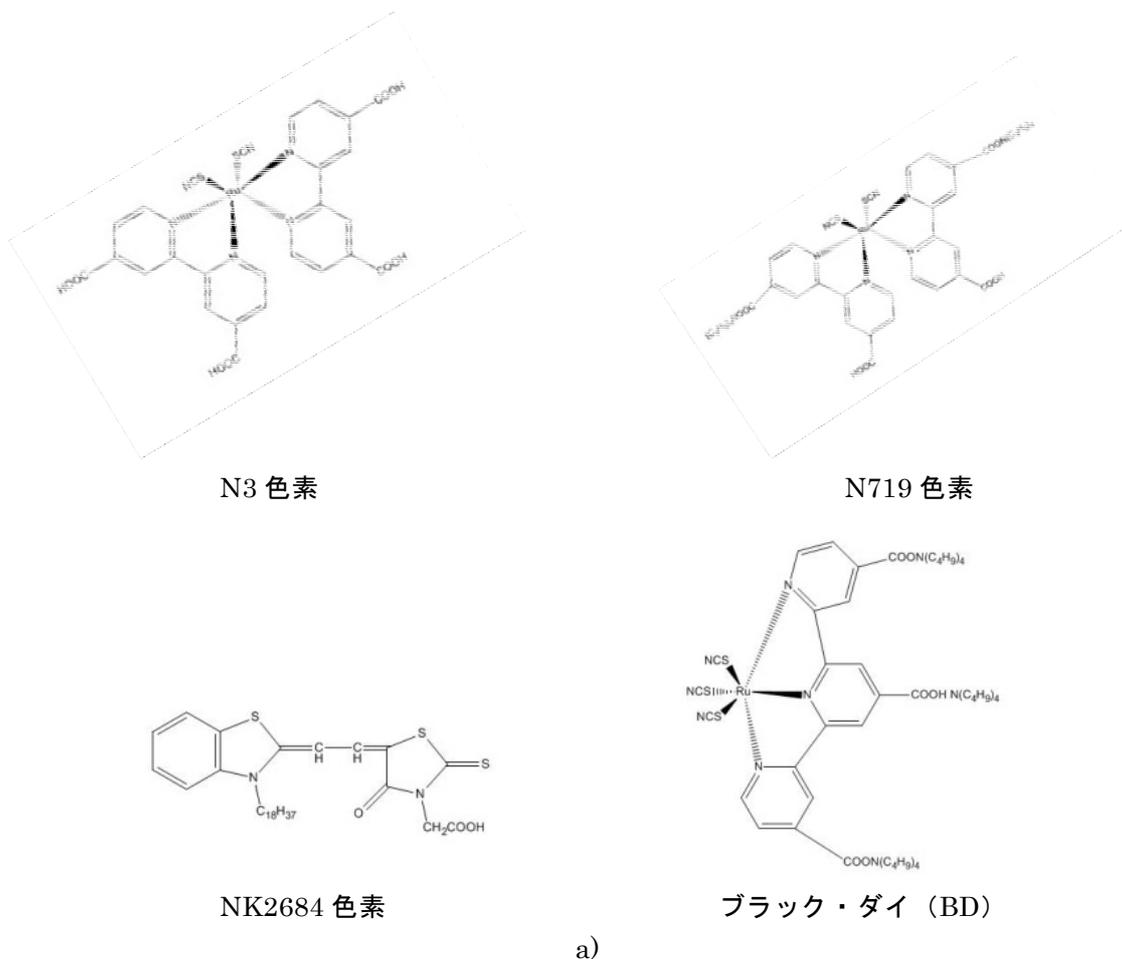


図 1 用いた色素の、a)構造式 および b)メタノール溶液中での吸収スペクトル

## 2. 2 光電極の作製

透明導電膜 FTO (F:SnO<sub>2</sub>) がコーティングされたガラス (Solaronix 製, TCO30-8) を基板とし, その上に 2 層にわたり色素で増感した TiO<sub>2</sub> 多孔質膜を積層した<sup>14)</sup>.

ガイドテープで FTO 基板をマスクした後, 第 1 層目には透明度の高い TiO<sub>2</sub> 膜ができる市販ペースト (日揮触媒化成製, PST-18NR) をテープでガイドした隙間にスキージした. これを 450 °C で 30 分大気雰囲気中で焼成し, 得られた多孔質

TiO<sub>2</sub>膜を色素のエタノール溶液に約 16 時間浸漬することで色素増感した。物理吸着している余分な色素はエタノールで洗い流し、乾燥したものに第 2 層目を積層した。

第 2 層目には既報<sup>15,16)</sup>の低温焼成ペーストをスキージし、大気雰囲気中で 150 °C で 30 分低温焼成した後色素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。

### 2. 3 DSC の作製と評価

得られた光電極を用い、前報<sup>14)</sup>と同じ方法で DSC を作製し評価した。その概略を以下に記す。

光電極と対極（白金をコートした透明導電膜）を、スペーサーを介して対向させ、間に電解液を注入した。光電極側に 0.16 cm<sup>2</sup> のマスクを設け、1sun (1 kW/m<sup>2</sup>)、AM (エアマス) 1.5 の模擬太陽光を照射し、4 端子にて電流-電圧 ( $J-V$ ) 特性を測定した。

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 ( $\eta$ ) を算出した<sup>17)</sup>。

### 2. 4 光電極の膜厚と色素吸着量の評価

光電極の膜厚および色素吸着量についても、前報<sup>14)</sup>と同様の方法で評価した。膜厚は、表面粗さ計で走査した基板との段差から求めた。また光電極を脱着液に浸けて色素を脱着させ、脱着液に移行した色素濃度を分光光度計にて測定し、光電極の単位面積あたりの色素吸着量 [mol/cm<sup>2</sup>] を算出した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 第 1 層の膜厚の影響

前報<sup>14)</sup>では第 1 層の透過性ばかりでなく、膜厚および色素吸着量の重要性が明らかになった。そこで、第 1 層を透過性の高い市販ペースト由来の TiO<sub>2</sub>膜に固定した上で、その厚さを変化させた積層構造 DSC を作製した。

図 2 に、第 1 層スキージ時のガイドテープの膜厚を変化させて作製した、第 1 層 N3 色素増感-第 2 層ブラック・ダイ増感 (N3+BD) DSC の  $J-V$  特性を、表 1 にこれらのセルの色素吸着量ならびに短絡電流密度を示す。

ガイドテープ膜厚が 60  $\mu\text{m}$  のとき、最大の  $\eta$ :1.78% を示した。これは前報<sup>14)</sup>で比較対象とし

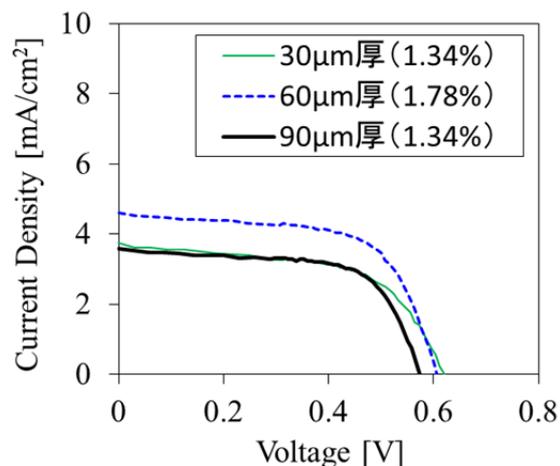


図 2 ガイドテープの膜厚を変えたときの、N3+BD セルの  $J-V$  特性。  
凡例の ( ) 内は変換効率

た積層構造なしのセル (N3 のみ) の 1.42% を上回るものである。このように、透過性の高い第 1 層を用いたことで、異なる色素で増感した積層構造 DSC の有効性が示された。

更に、60  $\mu\text{m}$  厚という中間の厚さのガイドテープを用いたときに最大の効率を示したことから、第 1 層の膜厚には最適範囲が存在することが示唆された。積層構造 DSC の 1 層目において、ガイド膜厚が増加するに従い色素吸着量が増加している一方、短絡電流密度はガイド膜厚 60  $\mu\text{m}$  のときが最大となり、それ以上の 90  $\mu\text{m}$  では逆に低下している (表 1)。積層構造なしの DSC においても、光電極の膜厚には最適範囲が存在し、一般的に 10 ~ 20  $\mu\text{m}$  とされている<sup>18-20)</sup>。積層構造 DSC においては、積層しているため第 1 層のみの膜厚は測定できないが、光電極全体の膜厚はガイドテープ 90  $\mu\text{m}$  のときでも 9  $\mu\text{m}$  程度であった。これは上述の積層構造なしの光電極の最適膜厚よりも薄い

表 1 ガイドテープの膜厚を変えたときの、N3+BD セルの短絡電流密度および 1 層目の色素吸着量

ガイド膜厚	色素吸着量 [ $\times 10^{-8}$ mol/cm <sup>2</sup> ]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]
30 $\mu\text{m}$	4.66	3.74
60 $\mu\text{m}$	9.20	4.60
90 $\mu\text{m}$	16.2	3.60

ものであるが、積層構造 DSC においてはこのとき既に短絡電流密度が低下してしまっている (表 1)。 $\text{TiO}_2$  微粒子の凝集の度合いが大きい膜では、膜厚が 4  $\mu\text{m}$  程度で光電流が飽和するものも報告されている<sup>21)</sup>。このような光電極では光散乱が大きいことも同時に報告されており、本研究においても特に透明度の低い低温焼成ペーストから作製した第 2 層の凝集が大きいことが示唆された。

90  $\mu\text{m}$  ガイド時の 1 層目の (N3) 色素吸着量を膜厚で規格化してみる。上述のように 1 層目のみの膜厚は不明であるが、2 層を合わせた厚さ 9  $\mu\text{m}$  よりも薄いはずであることから、単位膜厚あたりの色素吸着量は、 $1.8 [\times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2/\mu\text{m}]$  以上あると思われる。これは前報の積層構造 DSC の  $1.0\sim 1.1 [\times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2/\mu\text{m}]$  という値に比べて大きなものである。以上のことから、市販ペーストによる透過性の高い  $\text{TiO}_2$  膜は、低温作製ペーストによる膜より単位膜厚あたりの色素吸着量が多いと言える。低温焼結の妨害になり得るため使用できる分散剤等に制限のある低温作製ペーストに比べ、市販ペーストの方が  $\text{TiO}_2$  微粒子の分散性が高く、作製した  $\text{TiO}_2$  膜の表面積が大きく保たれている可能性がある。

### 3. 2 色素の変化

#### 3. 2. 1 NK2684 色素

透過性の高い 1 層目を NK2684 色素で、その上に低温作製した 2 層目をブラック・ダイで増感した積層構造 DSC (NK2684+BD) の  $J-V$  特性を図 3 に示す。比較のため 1 層目も 2 層目も NK2684 色素で増感した積層 DSC (NK2684+NK2684) および、1 層目も 2 層目もブラック・ダイで増感した積層 DSC (BD+BD) の特性も併記した。

NK2684+NK2684 に比べ、異なる色素を用いた NK2684+BD の方が効率が高かった。一方同種色素でもブラック・ダイで増感した BD+BD と比べると同程度の効率を示した。NK2684 色素とブラック・ダイは吸収波長領域の重なりが小さいため (図 1b)、1 層目で吸収されなかった長波長の光が 2 層目へ透過し、ブラック・ダイで吸収されることで積層の効果が強く出たものと考察される。しかしながらそもそもブラック・ダイは吸収波長領域が広く、弱いながらも短波長の光も吸収し光電流 (セルの短絡電流) を出す能力が高いことから、BD+BD セルにおいては同様に高い効率が得

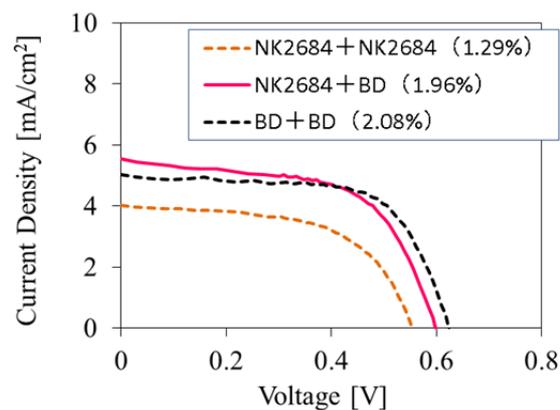


図 3 NK2684 色素ほかで増感した積層構造 DSC の  $J-V$  特性。

凡例の ( ) 内は変換効率

られたものと推察できる。

以上のことから、色素の吸収波長領域が重要であることが示唆された。異種色素増感による積層効果を検証するためには、吸収波長領域の重なりが極力小さい色素を用いるべきであり、そのような色素の開発が望まれる。

また、1 層目を NK2684 色素で増感し積層した場合、2 層目の  $\text{TiO}_2$  多孔質膜が剥離しやすい傾向がみられた。1 層目を色素で増感せずに 2 層目を積層した場合も同様の傾向がみられた。一方、1 層目を N3 色素やブラック・ダイ、また後述する N719 色素で増感したときは 2 層目の付着は良好であった。色素は主にそのカルボキシル基 (-COOH) で  $\text{TiO}_2$  表面に化学吸着しており<sup>22)</sup>、このことを DSC における“アンカー効果”と呼ばれることもある<sup>23)</sup>。

図 1a にみられるように、NK2684 以外の色素は全て、1 つの分子内に複数のカルボキシル基を持っている。これに対し、NK2684 色素は分子内に 1 つのカルボキシル基しか持たない。これらのことから、次のような“ダブルアンカー効果”とも言える仮説を考えた。N3、N719 色素およびブラック・ダイで第 1 層を増感した場合、第 1 層  $\text{TiO}_2$  表面にカルボキシル基で吸着した色素からもう 1 本 (以上) のカルボキシル基が出ており、それをアンカーとして第 2 層の  $\text{TiO}_2$  膜がより強固に基板側に付着する。一方 NK2684 色素による増感および増感色素なしの場合においては、第 1 層表面からカルボキシル基が出ていないため、第

2層の付着は弱いものと考えられる。この仮説を補強するものとして、Maらは、TiO<sub>2</sub>に化学吸着したN3色素の余っているカルボキシル基をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で終端することで、色素同士の会合を防止し、更にそのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の上に色素を積層できることを報告している<sup>24)</sup>。すなわち、色素のカルボキシル基末端に無機酸化物であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を結合させた事例である。同じく無機酸化物であるTiO<sub>2</sub>でも同様のことが可能であり、TiO<sub>2</sub>-色素-TiO<sub>2</sub>の橋渡し構造が形成されると考えられる。

### 3. 2. 2 N719色素

図4に最適と考えられる60μm厚さのテープでスキージした1層目をN719で、2層目をブラック・ダイで増感した(N719+BD)積層DSCのJ-V特性を示す。比較のため1層目の増感色素をN3に変えた積層セル(N3+BD)および、N719で増感した単層セル(N719単層)の特性も併記した。

N719+BD積層セルの効率は2%を超え、これまでの積層セルの中で最大値を示した。これは第1層膜厚の最適化効果に、N719色素の高い光吸収・光電流変換効果が累積したのと考えられる。

しかしながら、N719単層セルがより大きな、4%に迫る変換効率を示した。既に述べたように、積層セルにおける第1層および単層セルに用いた市販ペーストは分散性が高く、高機能なN719色素で増感することにより高効率をもたらしたのと思われるが、それだけでは積層したものより単層の方が高効率な理由を説明できない。そこで、

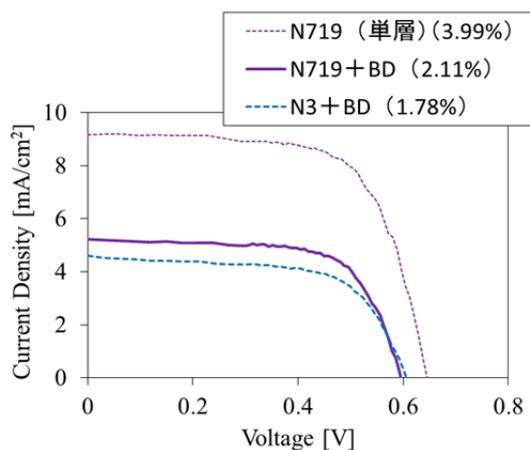


図4 N719色素ほかで増感した積層構造DSCのJ-V特性。

凡例の( )内は変換効率

等価回路解析<sup>25,26)</sup>によりセルの内部抵抗を見積もった。

表2に、その結果を示す。単層セルに比べ積層セルにおいて直列抵抗( $R_s$ )の値が数倍大きくなっている。これに対しシャント抵抗( $R_{sh}$ )は小さいものの、 $R_s$ における差のように数分の一といった違いではなく、漏れ電流を防止するには充分な値と言える<sup>25)</sup>。よって、積層セルにおける変換効率の低さは、主としてセルの直列抵抗が高いことに起因していると考えられる。直列抵抗の起源としてTiO<sub>2</sub>微粒子間の電子伝導や、電解液によるイオン伝導などが挙げられるが、これらのうち積層により変化するものとしては前者が考えられる。すなわち、積層により第1層と第2層の間のできる界面が高抵抗の原因であり、これにより光電極内の電荷輸送が制限されてしまっていることが示唆された。

表2 等価回路解析により求めたセルの内部抵抗

セル	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$R_{sh}$ [ $k\Omega$ ]
N719 (単層)	12.1	17.4
N719+BD	59.9	11.3

もしダブルアンカー効果仮説が正しければ、この界面には色素が存在することになる。その場合、色素のLUMO-HOMO構造が重要になる。片方のカルボキシル基からもう一方に電子が流れやすいLUMO-HOMO構造をもつ色素ができれば、この界面抵抗は低減できる可能性がある。

## 4. おわりに

1枚の基板に異なる色素で増感したTiO<sub>2</sub>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。第1報で得られた光マネジメントの重要性等の知見を活かし、更なる研究を行ったところ以下のことが明らかになった。

第1層に透過性の高いTiO<sub>2</sub>膜を用い、かつその膜厚を最適化することで積層構造DSCの効率が向上した。しかしその効率は1層のみの光電極を用いたセルより低かった。等価回路解析の結果、第1層と第2層の界面制御の重要性が示された。また、N3、N719色素およびブラック・ダイを用いて第1層を増感した場合、第2層のTiO<sub>2</sub>膜の

基板への付着がより強固であった。これは、色素が TiO<sub>2</sub> 微粒子間を橋渡しする“ダブルアンカー効果”によるものと推察される。

今後は、吸収波長域の分離の大きい色素系および、低温でも高分散可能な TiO<sub>2</sub> 前駆体ペーストの開発に期待したい。また、界面制御技術に関しても発展が望まれる。それらが揃ったとき、本積層構造はより効果を発揮すると考えられる。

## 参考文献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) M. Graetzel: "Dye-Sensitized Solar Cells". *J. Photochem. Photobiol. C*, 4, p145-153 (2003)
- 4) 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)
- 5) Y. Nishikitani et al.: "Modeling of photocurrent in dye-sensitized solar cells fabricated with PVDF-HFP-based gel-type polymeric solid electrolyte". *Comptes Rendus Chimie*, 9, p631-638 (2006)
- 6) 村山正樹ほか: "色素増感太陽電池の長期耐久性試験". *三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告*, 31, p50-55 (2007)
- 7) G.R.A. Kumara et al.: "Dye-sensitized solid-state solar cells made from magnesiumoxide-coated nanocrystalline titanium dioxide films: enhancement of the efficiency". *J. Photochem. Photobiol. A*, 164, p183-186 (2004)
- 8) L.S.Mende et al.: "Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells". *Adv. Mater.*, 17, p813-815 (2005)
- 9) 早瀬修二: "色素増感太陽電池の高性能化と固体化". *工業材料*, 55(2), p58-64 (2007)
- 10) C.W. Tang: "Two-layer organic photovoltaic cell". *Appl. Phys. Lett.*, 148, p183-185 (1986)
- 11) 山岡弘明: "最新技術動向から学ぶ太陽電池 - 第6回 有機薄膜". *日経エレクトロニクス*, 6.27, p116-121 (2011)
- 12) A. Kajima et al.: "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells". *J. Am. Chem. Soc.*, 131, p6050-6051 (2009)
- 13) N. J. Jeon et al.: "Efficient Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells Based on Pyrene Arylamine Derivatives as Hole-Transporting Materials". *J. Am. Chem. Soc.*, 135, p19087-19090 (2013)
- 14) 村山正樹: "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". *三重県工業研究所研究報告*, 37, p10-17 (2013)
- 15) M. Murayama et al.: "Low-Temperature Fabrication of TiO<sub>2</sub> Necking Electrode by Sol-Gel Method and its Application to Dye-Sensitized Solar Cell". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(10A), p7917-7921 (2006)
- 16) 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)
- 17) JIS C8934: "アモルファス太陽電池セル出力測定方法" (1995)
- 18) 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)
- 19) M. Murayama, et al.: "Nano-Porous TiO<sub>2</sub> Thin Film for Dye-sensitized Solar Cell". *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 29, p1451-1454 (2004)
- 20) 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)
- 21) T. Yasuda et al.: "Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cell Using Pre-Sintered TiO<sub>2</sub> Aggregates". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, 05DB15 (4p) (2013)
- 22) E. Yamazaki et al.: "Utilization of Natural Carotenoids as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells". *Sol. Ener.*, 81, p512-516 (2007)

- 23) 功刀俊介ほか： “光電極の製造方法，光電極および色素増感太陽電池” . 特開 2013-196852 (2013)
- 24) B. Ma et al.: "Alternating assembly structure of the same dye and modification material in quasi-solid state dye-sensitized solar cell". J. Photochem. Photobiol. A, 164, p183-186 (2004)
- 25) M. Murayama et al.: "Equivalent Circuit Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell by Using One-Diode Model". Jpn. J. Appl. Phys., 45(1B), p542-545 (2006)
- 26) 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)
- (本研究は，法人県民税の超過課税を財源として  
います.)