
室内光高効率完全固体型色素増感太陽電池の開発

Completely Solid-State High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Suitable for Indoor Lighting

田中 裕二*
Yuji TANAKA

兼為 直道*
Naomichi KANEI

堀内 保**
Tamotsu HORIUCHI

要 旨

色素増感太陽電池の電解質を固体材料だけで構成することに成功し、室内の微弱な光源における発電性能を大幅に向上させた。特に電解質を固体材料にすることで、安全性及び耐久性の面で液体型色素増感太陽電池の実用化課題を解決した。

市場でトップレベルの性能とされているアモルファスシリコン太陽電池 ($6.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) と比較し、新開発の完全固体型色素増感太陽電池は、 $13.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ とこれまでの2倍以上の優れた発電性能であった。また、 85°C という色素剥がれが起きやすい高温環境下で約2,000時間放置しても、発電性能の劣化がないことを確認した。

ABSTRACT

We have succeeded in developing a dye-sensitized solar cell consisting of only solid state material as an electrolyte, which substantially improves the power generation capacity under a weak light source. It is thought to be a solution for problems such as the safety and the durability that the liquid-state dye-sensitized solar cell faces at the moment.

Our newly developed solid-state dye-sensitized solar cell achieved a $13.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ power generation performance, which is more than double that of the amorphous silicon solar cell ($6.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). This performance indicates that the new solar cell has the highest electric output in the current market under the standard white LEDs (200 lux). Furthermore, it was confirmed that there was no degradation of maximum-power-output after 2,000 hours in a high temperature environment at 85°C where peeling of the dye easily occurs.

* 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター

Functional Material Development Center, Imaging Engine Development Division

** リコー技術研究所 システム研究センター

System Research & Development Center, Ricoh Institute of Technology

1. 背景と目的

1-1 はじめに

世の中のあらゆるモノがインターネットに接続され、センサ情報等を介して、様々なビッグデータとして活用されるIoT (Internet of Things) 社会の到来が予見されている。また、このような社会の実現には、「トリリオン (1兆個) ・センサ」という言葉で表現される膨大な数のセンサ活用が必要であると近年盛んに言われている。

こうした中で、超低消費電力LSIの開発などにより、微弱な電力でもセンサ等の小型の電子部品を駆動することが可能となりつつあり、一次電池でも数年は動作できる無線通信モジュールも数多く存在する。

一方で、使用するその場で発電し半永久的な利用が可能な環境発電素子にも注目が集まっている。中でも太陽電池は光さえあればどこでも発電できる自立型電源であると言え、その期待は高い。

1-2 環境発電素子と色素増感太陽電池

現在、一般的に普及している太陽電池はシリコン系太陽電池であり、とりわけアモルファスシリコン太陽電池は、室内光のような微弱な光においても比較的良好な発電を示す電池として知られている。しかしながら、その発電性能は十分であるとは言えない。

一方で、Graetzelらが発表した色素増感太陽電池 (DSSC) は、散乱光や屋内照明等の微弱な室内光環境下でも、効率的に発電できる次世代型太陽電池として知られている。室内環境下における光電変換特性は、アモルファスシリコン太陽電池より優れていることが報告されている¹⁾。

DSSCは、透明導電性ガラス基板上に多孔質な金属酸化物半導体 (光電極層) を設け、その表面に吸着した増感色素と、酸化還元対を有する電解質と、対向電極とから構成される。ナノ (10億分の1) メートルサイズの酸化チタン粒子からなる多孔質膜

で比表面積を大きくし、増感色素としてルテニウム錯体を単分子吸着させたことにより光電変換効率を大きく向上させている²⁾。

しかしながら、DSSCは一般的に電解液としてヨウ素液を用いる為、ヨウ素や有機溶媒の液漏れなどの安全性の懸念があり、また酸化チタンに吸着した色素が電解液により剥がれることに起因する発電性能低下にも課題が残っている。

1-3 電解液の固体化

こうした液体型DSSCの課題に対して、電解液のゲル化や、イオン液体、P型半導体の利用等が研究されてきたが、いずれも従来の液体型DSSCを超える発電性能³⁾は得られていない。

我々は、一般的に用いられている液体の塩基性材料であるターシャルブチルピリジジ (tBP) を、固体材料に置き換えた。また、固体材料の有機P型半導体と相溶性に優れることで、光電変換特性が向上できるのではないかと考えた。

更に、有機P型半導体を酸化チタン多孔質層に高密度に充填する為に、超臨界流体二酸化炭素 (SCF-CO₂) による塗工方法を試みた。

1-4 完全固体型DSSCの構成と機能

完全固体型DSSCの構成と各材料の機能について説明する。概略図をFig. 1に示した。

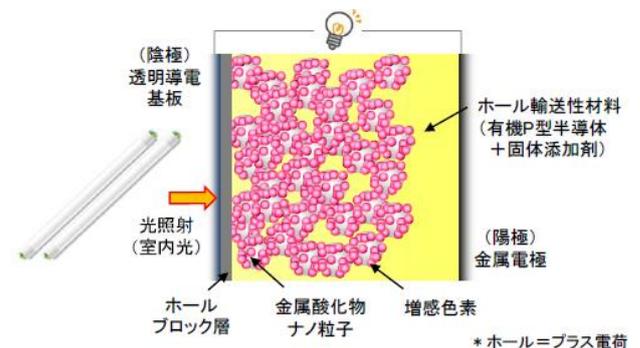


Fig. 1 Device structure of solid state DSSC.

透明導電基板は、陰極である導電膜が製膜されたガラス基板やフィルム基板であり、光を透過させる為に透明である。

ホールブロック層は、透明導電膜へホールが注入されることを抑制する。

光電極層は、電子を流す金属酸化物（N型半導体）のナノ粒子（一次粒子径が10～30ナノメートル）を堆積させた層である。ナノ粒子を堆積化することで、表面積を飛躍的に増大させ光電変換特性を大きくするとともに、金属酸化物粒子間の密着性を高め電子輸送性を高めている。

増感色素は、N型半導体表面に被覆させた色素材料であり、吸収波長を広げ光電変換特性を増感させる。色素材料が励起された電子を効率的にN型半導体へ受け渡す為に色素材料を単分子レベルで結合させる。

ホール輸送層（HTL）は、有機P型半導体材料を主材料としている。広い π 共役結合を有し、その電子軌道上をホールが移動することで、電気を流すことができる。ホール輸送性を高める為にドーパント材料が少量添加されることもある。

陽極としては、金属導電膜を用いる。

1-5 DSSCの発電機構

光照射により励起された増感色素の電子は、酸化チタン（N型半導体）へ電子注入される。更に電子は、光電極内を移動し陰極へ注入される。一方で、陽極を通して、ホール輸送層内を補填される形で流れる電子は、増感色素に到達することで循環することになる。

このときのエネルギーダイアグラムをFig. 2に示す。固体型DSSCの開放電圧（Voc）は、ホール輸送層中の有機P型半導体のHOMO準位と酸化チタンの伝導帯準位（C.B.）の差に相当する。従って、有機P型半導体のHOMO準位を最適化することで、高いVocを得ることができる。

（HOMO \equiv Valence band, LUMO \equiv Conduction band）

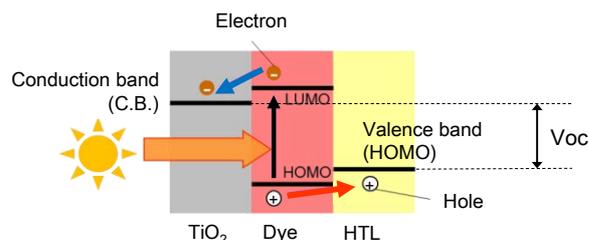


Fig. 2 Energy diagram of solid state DSSC.

1-6 各種太陽電池の特徴

シリコン系等の無機系太陽電池は、近赤外領域まで効率的な光電変換が可能であり、高い変換効率を有する。一方、DSSC等の有機系太陽電池は、近赤外領域の光電変換は効率が悪いものの可視光領域の光吸収係数が高い為に、その領域の光電変換は無機系太陽電池より優れている。

各種太陽電池の発電性能¹⁾の比較をTable 1に示す。

Table 1 Performance of each solar cell.

Generated output	Solar Cell		
	Crystal Silicon	Amorphous Silicon	Liquid state DSSC
AM1.5G (100 mW/cm ²)	22 mW/cm ²	10.3 mW/cm ²	11.5 mW/cm ²
Fluorescent lamp (200 lux)	0.9 μ W/cm ²	6.5 μ W/cm ²	8.4 μ W/cm ²

結晶シリコン太陽電池（Crystal Silicon Solar Cell）は、擬似太陽光（AM1.5G）における発電性能は極めて高いが、蛍光灯下では殆ど発電しない。一方、アモルファスシリコン太陽電池（Amorphous Silicon Solar Cell）は、蛍光灯で発電性能が高く、ソーラー時計や電卓等の室内用途でもすでに実用化されている。液体型DSSCは、蛍光灯における発電性能は最も優れるものの、安全性や耐久性の面から実用化されていない。

1-7 太陽電池性能

太陽電池における電圧－電流特性例をFig. 3に示す。

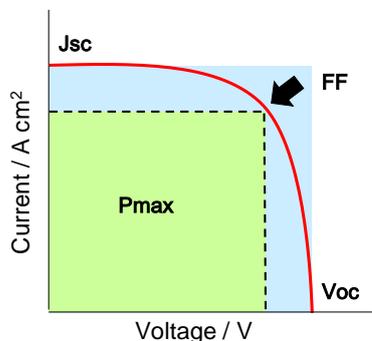


Fig. 3 J-V curve of solar cell.

短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) が太陽電池の代表的な特性である。照射光波長スペクトル及び光強度から、理論 J_{sc} が見積られ、有機P型半導体のHOMO準位からは、酸化チタン光電極層を用いた際の理論 V_{oc} が見積られる。FFは、発電ロスを表す指標で最高値は1となる。

また最大出力 (P_{max}) は、 $J_{sc} \times V_{oc} \times FF$ で示される。照射光のエネルギーと P_{max} から、変換効率 (%) が算出される。

2. 実験

2-1 セル及び直列モジュールの作製方法

ITO系透明導電性基板上に、金属酸化物からなるホールブロック層を製膜した。

スクリーン印刷法にて酸化チタンペーストを塗布後焼成し、約 $1.5 \mu\text{m}$ の光電極層を形成した。更に四塩化チタン処理を行い、酸化チタン電極層を得た。

作製した酸化チタン電極付基板を有機色素溶液 (凝集乖離剤含む) に浸漬し、色素吸着させた。このとき色素同士が凝集すると、励起された電荷が効率的に受け渡しできなくなることから、有機色素材料ごとに条件を最適化した。固体型DSSCにおいて

は、ルテニウム錯体系色素より、吸光係数が高いD- π -A系の有機色素 (シアノ酢酸、ローダニン、ダブルローダニン等)の方が発電性能に優れることが報告⁴⁾されている。

有機P型半導体と各種添加剤を有機溶媒に溶解した液を色素吸着酸化チタン電極層上に製膜した。製膜方法は、スピンコート法とSCF- CO_2 法を用いた。

SCF- CO_2 法では、検討装置における上限値である温度 ($T_{cr} \sim 150^\circ\text{C}$) と圧力 ($P_{cr} \sim 60 \text{ MPa}$) の範囲で検討した。また、処理時間、溶解液濃度を制御することで、酸化チタン多孔質膜内部への高充填化を図った。最後に、銀電極を真空蒸着法にて製膜した。

また、このようにして作製したセルから8直列モジュールの作製も実施した。

2-2 評価用光源&測定回路

本報で用いた光照射光源は以下となる。擬似太陽光 (AM1.5G : 100 mW/cm^2) については、英弘精機社製ソーラーシミュレーターSS-80XILを使用した。また、室内光については、コスモステクノ社製の白色LEDデスクライトCDS-90を使用した ($200 \text{ lux} : 0.047 \text{ mW/cm}^2$)。英弘精機社製回折格子型分光放射計LS-100で測定したそれぞれのスペクトルをFig. 4に示す。評価機器はNF回路設計ブロック社製太陽電池評価システムAs-510-PV03にて太陽電池特性を測定した。

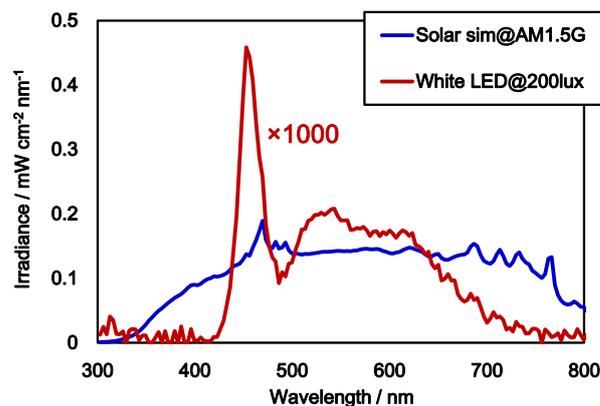


Fig. 4 Spectral irradiance of light source.

3. 結果及び考察

3-1 スピンコート法での単セル電池

3-1-1 白色LEDでの特性

従来から知られる液体のtBPを用いた固体型DSSCと、新規開発した固体のtBP代替材料を用いた完全固体型DSSCを、共にスピンコート法で作製した単セル電池の白色LED (200 lux : 0.047 mW/cm²) における光電変換特性をFig. 5及びTable 2に示した。基板サイズは10 mm×10 mm、発電面積は15 mm²である。比較として、市場で高出力であるアモルファスシリコン太陽電池 (a-Si) を用いた。

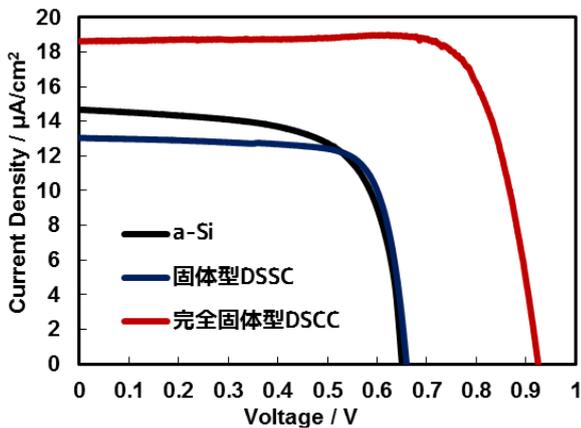


Fig. 5 J-V curve of DSSC with spin coat.

Table 2 Photovoltaic characteristics of typical DSSC.

Solar cell	Jsc (µA/cm ²)	Voc (V)	Jmax (µA/cm ²)	Vmax (V)	FF	Pmax (µW/cm ²)
a-Si	14.7	0.654	12.2	0.531	0.673	6.46
固体型	13.0	0.659	11.8	0.556	0.765	6.58
完全個体型	18.6	0.925	18.0	0.789	0.789	13.6

新規添加剤により、内部抵抗を制御した。これにより、高いVocと高いJscが両立でき優れた発電性能が得られた。

内部抵抗の制御には、ホールブロック層も重要である。ホールブロック層無し及び、本検討材料（採用）と異なる材料を用いた時の白色LED (200 lux)

の特性をTable 3に示す。採用材料を1とし、相対比較した。

Table 3 Dependence of photovoltaic characteristics of DSSC on hole-blocking materials.

ホール ブロック層	Jsc	Voc	FF	Pmax
	(arb units)			
無し	6.8E-03	1.7E-03	0.0E+00	0.0E+00
A	3.0E-03	2.5E-01	4.2E-01	3.1E-04
B	9.1E-01	9.9E-01	9.6E-01	8.6E-01
採用	1.0E+00	1.0E+00	1.0E+00	1.0E+00

ホールブロック層の有無、及びその材料の選定により、発電性能が大きく異なることがわかる。

更に、白色LEDに適したインドリン系有機色素の使用により吸収効率が増大し、高いJscも達成した。本件検討色素（採用）、及びそれと異なる骨格の色素を用いた時の白色LED (200 lux) の特性をTable 4に示す。採用材料を1とし、相対比較した。

Table 4 Dependence of photovoltaic characteristics of DSSC on dye.

Dye	Jsc	Voc	FF	Pmax
	(arb units)			
A	0.75	0.81	0.88	0.53
B	0.75	0.87	0.92	0.60
採用	1.00	1.00	1.00	1.00

室内光の波長スペクトルに適した色素を用いることで、発電性能が大きく異なることがわかる。

Table 2における完全固体型DSSCにおいても、理論Jsc値には達していないことから、有機色素の高吸収係数化や酸化チタン多孔質膜の比表面積向上により、更に発電性能は向上する余地がある。

3-1-2 環境特性

大気下で封止をした完全固体型DSSCの環境試験の結果をFig. 6に示す。

85℃（暗所）で約2,000時間放置しても、デバイスの作製直後時と発電性能に大きな変化は見られな

い。色素剥がれが起りやすい高温環境下において高い耐久性があると言える。液体型DSSCの耐久性試験が報告されているが、85°C2,000時間で出力低下が認められており、色素剥がれが主要因であると説明されている。

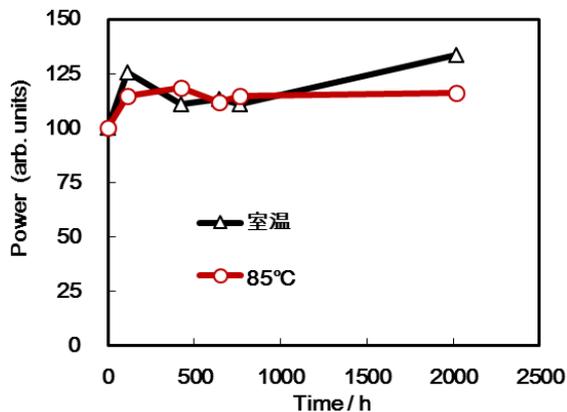
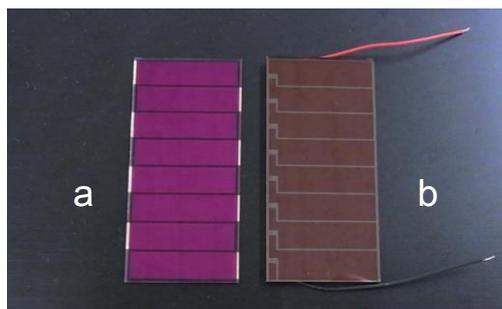


Fig. 6 Durability test of DSSC with spin coat.

3-2 スピコート法でのモジュール電池

25 mm×53 mm基板上に、8直列モジュールを作製した。開口率は約76%であった。

8直列モジュール写真をFig. 7に、太陽電池特性をFig. 8及びTable 5に示す。比較として、市場で高出力なa-Siを用いた。



a: RICOH DSSC-Md b: a-Si-Md

Fig. 7 Picture of solar cell module (Md).

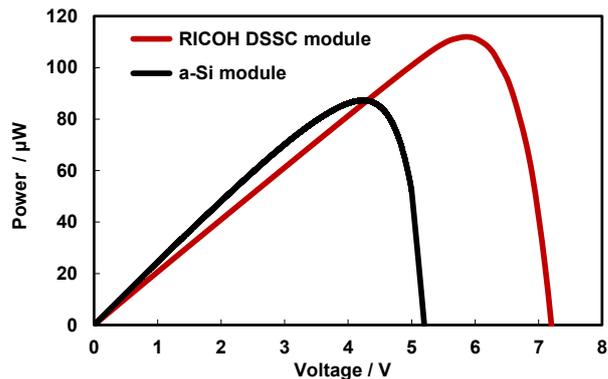


Fig. 8 P-V curve of solar cell module with Spin Coat.

Table 5 Photovoltaic characteristics of solar cell module.

Solar cell	Isc (μ A)	Voc (V)	FF	Pmax (μ W)	I _{max} (μ A)	V _{max} (V)
RICOH DSSC module	20.9	7.20	0.745	112	19.1	5.86
a-Si module	24.7	5.21	0.678	87.3	20.6	4.23

基板サイズが大きく、多セル化したDSSCモジュールにおいても、アモルファスシリコン太陽電池モジュールよりも高い発電性能が得られた。この場合の開口率は約76%であり、発電面積から推定される発電性能は約11 μ W/cm² (200 lux) となる。

HTL製膜時の均質化などにより、単セル同等程度の発電性能が得られるかが今後の課題である。

3-3 SCF-CO₂法での単セル電池

3-3-1 ホール輸送性材料の充填状態

一般的に用いられているスピコート法にて、ホール輸送性材料を充填した固体型DSSCの断面SEM写真を、Fig. 9に示す。

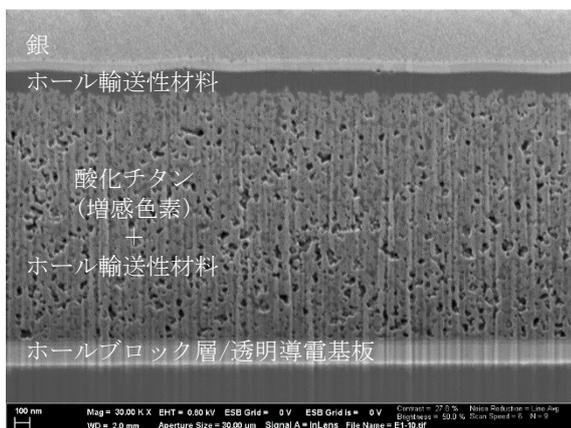


Fig. 9 FE-SEM photograph of DSSC with spin coat.

光電極層内に、ホール輸送性材料が充填されていない空壁が多数存在しており、充填性が良くない⁵⁾。

一方、SCF-CO₂法によりホール輸送性材料を充填した固体型DSSCの断面SEM写真をFig. 10に示す。

SCF-CO₂を有機溶媒の代替として用いることにより、光電極層内にほぼ完全にホール輸送性材料を充填させることができた。

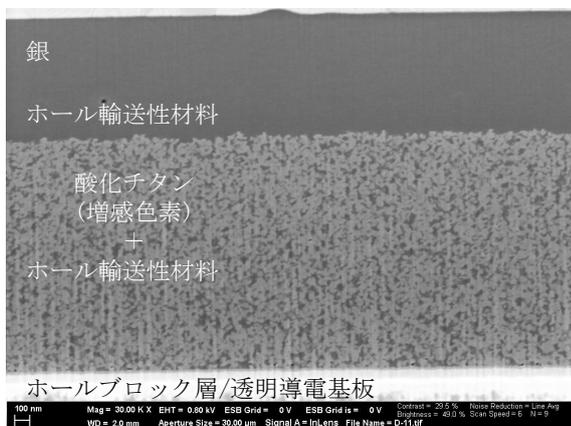


Fig. 10 FE-SEM photograph of DSSC with SCF-CO₂.

3-3-2 擬似太陽光での特性

SCF-CO₂法によりホール輸送材料を充填して作製した固体型DSSCの太陽電池特性結果を、Fig. 11に示す。基板サイズは10 mm×10 mm、発電面積は15 mm²である。

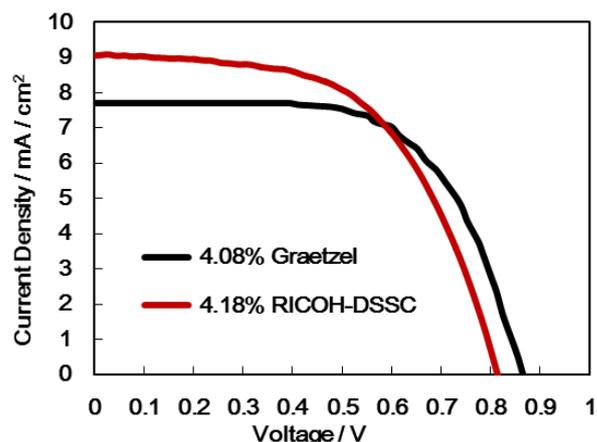


Fig. 11 J-V curve of DSSC with SCF-CO₂.

Graetzelらが報告⁶⁾した固体型DSSCと同一の材料（色素：D102，有機P型半導体：spiro-OMeTAD，固体添加剤：Li-TFSI，液体添加剤：tBP）を用いて、SCF-CO₂法によりホール輸送性材料を充填したところ、優れた変換効率を得ることができた。

これは、光電極層内部までホール輸送性材料が充填することで、色素からホール輸送性材料へのホール注入性が良好となり、高いJ_{sc}を得ることができたと考えている。またV_{oc}は若干低下した。これは添加剤の1つである液体の塩基性材料のtBPが、SCF-CO₂に対して溶解性が高く、Graetzel発表DSSCよりも含有するtBP量が少なくなった為と考える。

4. 結論

SCF-CO₂を有機溶媒代替として用いることで、緻密な酸化チタンナノ粒子の多孔質へ、固体であるホール輸送材料をほぼ完全に充填することができた。その結果、色素からのホール注入性が向上し、従来のスピコート法より優れた短絡電流密度を得ることができた。

室内の微弱な光源における発電性能を大幅に向上させた色素増感太陽電池を開発した。電解質を固体材料とすることで、安全性及び耐久性の課題を解決するとともに、内部抵抗を制御することで、高い

Vocと高いJscを達成した。また白色LEDに適した有機色素を選択することで更に高いJscを達成した。

以上のことから、従来のアモルファスシリコン太陽電池の約2倍といった高い発電性能を得た。

また、色素剥がれを抑制することで高い耐熱性と保存安定性も確認できた。

今後は、更なる開口率向上を目指したモジュール開発と、様々な耐久性試験を行う予定である。

謝辞

本研究の一部は、(独)日本学術振興会 最先端研究開発支援プログラム「低炭素社会に資する有機太陽電池の開発」(中心研究者 東京大学先端科学技術研究センター 瀬川浩司教授)の支援を受けて、実施されたものです。深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 関口隆史ほか: 室内用色素増感太陽電池の耐久性向上, パナソニック 電工技報, Vol. 56, No. 4, pp. 87-92 (2008).
- 2) B. O'Regan & M. Graetzel: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal films, *Nature*, Vol. 353, pp. 737-740 (1991).
- 3) B. E. Hardin et al.: The renaissance of dye-sensitized solar cells, *Nature Photonics*, Vol. 6, pp. 162-169 (2012).
- 4) N. Cai et al.: An Organic D- π -A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells, *Nano Lett.*, Vol. 11, pp. 1452-1456 (2011).
- 5) The 2008 Materials Research Society Fall Meeting Explores Materials Implications of Global Energy and Environmental Concerns, *MRS BULLETIN*, Vol. 34 (2009).
- 6) L. S. Mende et al.: Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv.Mater.*, Vol. 17, pp. 813-815 (2005).