

色素増感太陽電池開発と評価解析

東京理科大学 工学部 工業化学科

荒川 裕則

1. はじめに

色素増感太陽電池は、Si 太陽電池などの従来型太陽電池にくらべ製造コストを 1/2~1/3 程度に低減できることや資源的制約が無いことから、安価な次世代型太陽電池として注目され、基礎研究からモジュールの屋外実証試験に至るまで広範な研究開発が行なわれている。^{1,2)}研究室レベルのミニセルの性能は、変換効率 12%、10cm 角モジュール程度で 8~9% の性能が得られている。²⁾

本講演では、まず色素増感太陽電池開発の現状について述べ、次に色素増感太陽電池の評価解析法について紹介する。

2. 色素増感太陽電池の研究開発の現状

色素増感太陽電池の構造

色素増感太陽電池 (DSC) は、いわゆる湿式太陽電池として古くから研究されていたが、光電変換効率が 1 % 程度と、低く安定性にも欠けていた。1991 年にスイスのローザンヌ工科大学 (EPFL) のグレッツェル (Graetzel) 教授らが変換効率 7.9% の新しい DSC の開発を発表した。³⁾それ以来、この新しい DSC は Graetzel セルとも呼ばれ世界的に研究開発が行われている。DSC の詳細については成書¹⁾等を参考にされたい。図 1 に Graetzel 教授らが開発した DSC の構造と発電機構を示す。

DSC は、光電極と対極、それらにより挟み込まれる十数 μ 程度の厚さの電解質溶液部分から構成されている。光電極は導電性(F-SnO₂)ガラス基板上と、その上に塗布・焼成・積層された 10~30 μ 程度の厚さのメソポーラス TiO₂ 多孔質膜からなっている。この TiO₂ 多孔質膜は、多数のナノ細孔を有する結果、高い表面積 (約 1000cm²/1cm² 角) を持っている。この高表面積は TiO₂ 表面にびっしりと色素を固定し、光吸収効率を最大にするために必須である。光電極を構成する TiO₂ 多孔質膜の表面には、光を吸収し光電変換の基本

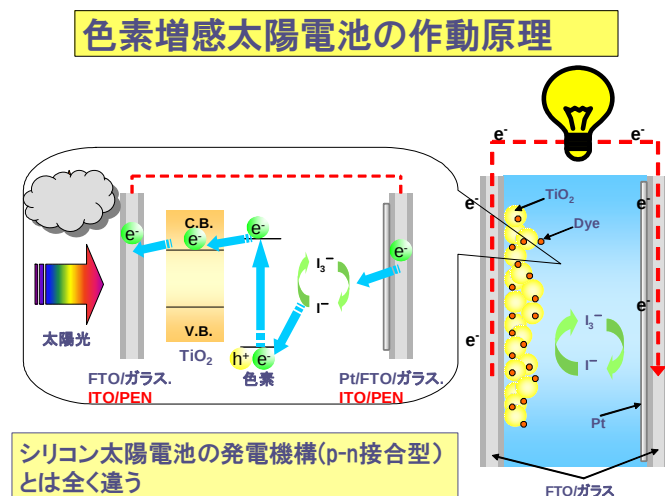


図1 色素増感太陽電池 (DSC) の構造と発電機構

的な役割を果たす Ru 色素が固定されている。典型的な色素は $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ (N719 色素) と $\text{RuL}'_2(\text{NCS})_3$ (Black dye 色素) [$\text{L}=4, 4'\text{-dicarboxy-2, 2'\text{-bipyridine}}$, $\text{L}'=4, 4', 4''\text{-tetra-carboxy-2, 2', 2''-terpyridine}$, $\text{TBA}=\text{Tetrabutyl ammonium cation}$]である。

(表 1 の色素構造を参照) Ru 色素を構成するピリジン系配位子はカルボン酸基 ($-\text{COOH}$ 基) を持ち、このカルボン酸基が TiO_2 表面の水酸基 ($-\text{OH}$ 基) とエステル結合を形成し、Ru 色素は TiO_2 表面に単一層で化学固定されている。このエステル結合の形成により Ru 色素から TiO_2 への電子移動が効率的に行われる。N719 色素では可視光の全領域(800nm まで)の吸収が可能である。Black dye 色素では約 900nm までの赤外光を含む光吸収が可能である。この DSC の高性能化の理由は、高表面積の TiO_2 多孔質膜の形成と、その上に化学固定する色素が、単一色素で可視光全域に光吸収があり、かつその吸光係数が高いことにある。

電解質溶液は有機溶媒と I^-/I_3^- のレドックス系で構成されている。ヨウ素 (I_2) の他に I^- の化合物であるヨウ化カリウム (KI) やジメチルプロピルイミダゾリウムヨウ素 (DMPIImI) $\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7\} \text{C}_5\text{H}_2\text{NI}$ が使用される。そのほかにターシャリーブチルアミン $\{t\text{-C}_4\text{H}_9\}_4\text{N}$ のような塩基を添加する。電解質の溶媒としてはアセトニトリルやメトキシプロピオニトリルのような非プロトン性有機溶媒が使用される。対極は白金を蒸着した導電性ガラス基板が使用される。

色素増感太陽電池の作動原理

光電極の導電性ガラス基板を透過して入射した太陽光は TiO_2 表面に化学固定された増感色素に吸収される。光を吸収した Ru 色素は励起され、その電子が基底状態 (HOMO) から MLCT 遷移により励起状態 (LUMO) へと移り、Ru 色素の電子は励起状態から TiO_2 の伝導帯に注入される。その結果 Ru 色素は酸化され酸化状態となる。増感色素の励起電子の TiO_2 への効率的な注入の為に、増感色素の LUMO が半導体の伝導帯 (C.B.) のエネルギー準位より負でなければならない。半導体に注入された電子は TiO_2 膜中を拡散して導電性ガラス基板 (F-SnO_2 導電性膜)、結線を経由して対極へ導かれる。一方、酸化された色素はヨウ素還元体 (I^-) から電子を受け取り、基底状態の色素に戻る。 I^- は酸化されて I_3^- となり、対極へ拡散し、Pt 電極から電子を受け取り I^- に戻る。これが電子の一巡である。Si 太陽電池に代表される n 型半導体と p 型半導体を接合させた p-n 接合太陽電池とは、材料、構造、発電原理が全く異なる。DSC 池は、その光電変換機構が、光合成のクロロフィル色素の光電子変換機構に似ているので光合成模倣型太陽電池とも呼ばれる。

この DSC の最大の発生電位は、光電極半導体のフェルミレベル (TiO_2 の n 型半導体では伝導帯準位に近い) と I^-/I_3^- レドックスの酸化還元電位との差となる。 TiO_2 光電極のエネルギー準位は SCE に対して -0.7V 、 I^-/I_3^- レドックスの酸化還元電位は SCE に対して $+0.2\text{V}$ と評価されている。したがって、この組み合わせでは 0.9V が開放電圧 (Voc) の最大発生電位となる。太陽電池の性能、変換効率 η は、以下のような式で表される。

$$\eta = (J_{sc} \times V_{oc} \times ff) / I_s$$

η (sun) : AM1.5 照射下での性能, J_{sc} : 得られた光電流の総計(mA/cm²),

V_{oc} : 解放電圧, ff : フィルファクタ, I_s : 入射光 (100mW/cm²)

Graetzel 教授らの報告によるとセル面積が 0.16-0.19cm² の 719 色素の DSC では, 解放電圧 (V_{oc})=0.74V、短絡電流(J_{sc})=18.6mA/cm², フィルファクター (ff)=0.73 で η =10%、⁴⁾Black dye を用いた DSC で、解放電圧 (V_{oc})=0.72V, 短絡電流(J_{sc})=20.5mA/cm², フィルファクター (ff)=0.70 で η =10.4%⁵⁾の性能とされている。DSC で最高どれくらいの性能がでるのだろうか。N719 色素の場合、光吸収端を 775nm とすると、これはバンドギャップ 1.6eV に相当し、AMG1.5 (天頂角が 48° で地上に振り注ぐ太陽光の条件下の測定) では最高 26.4mA/cm² の光電流が取れる計算になる。光はガラス基板を通して入射するので、導電性ガラス基板による光の反射ならびに吸収による光のロスが約 15%とすると、最大に取得できる光電流は $26.4 \times 0.85 = 22.44$ mA/cm² となる。理論電圧(最大発生電圧) = 0.9V、 $ff=0.8$ とすると $\eta = 22.4 \text{ mA/cm}^2 \times 0.9 \text{ V} \times 0.8 / 100 \text{ mW/cm}^2 = 16.15\%$ となる。 V_{oc} が最大発生電圧の 0.9V は取れないにしても、 η (sun) =15%の達成は不可能ではないと考えられる。

研究室レベルでの DSC の最高性能

DSC が従来のもの (変換効率 1 %以下) 比べて大きく性能が向上した理由は、二つある。一つは酸化チタン電極の 3 次元メソポーラス構造による表面積の著しく増加し、太陽光を吸収する吸着色素量や電子授受を行なう界面が格段に増えたことである。もう一つは、一種の色素で紫外光から可視光までを広範に吸収できるようになったことである。この二つにより性能が著しく向上した。1993 年にグレッツェル 教授らが N3 色素を用いたチタニア DSC で 10.2%²⁾を報告して以来、20 年が経過した。日本でも、いくつかの研究機関が変換効率 η =10%以上を達成している。現在の最高性能はグレッツェル教授らが 2005 年に報告した N719 色素で 11.2%⁶⁾であり、Black dye では 2006 年にシャープが報告した 11.1%が最高である。⁷⁾また、Dyesol のグループが C101 色素を用いて 11.3%を達成した。⁸⁾最近グレッツェル教授らが変換効率 η =12.2%を報告している。DSC の性能として 10%以上の性能を報告している研究機関を表 1 にまとめた。

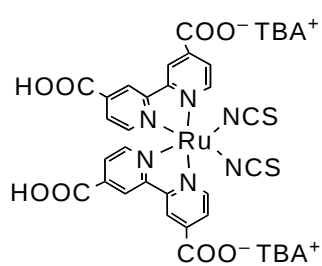
国内では、産総研が 2004 年に N719 色素で 10.2%を⁹⁾、2005 年に Black dye で 10.5%を報告している。¹⁰⁾ 2006 年に東京理科大が産総研・太陽光発電センター(AIST)の評価で 10.2%を達成している。自己評価の性能では、東京理科大グループが 10.7%を報告している。新色素を用いた太陽電池では東京理科大がターピリジン・ β -ジケトナート Ru 色素で変換効率 10.2%を報告している。¹¹⁾ここ数年、ガラス基板 DSC の性能は、伸び悩みであり 11-12%台にとどまっている。一方、フレキシブルで軽いプラスチック基板 (横浜桐蔭大一ペクセル、岐阜大一積水樹脂、東京理科大等) やステンレス鋼板 (G24i、韓国 ETRI 等) を用いた

DSC の開発も活発に行われている。¹²⁾ ガラス基板色 DSC に比べ、プラスチック基板 DSC ではチタニア光電極の高温焼成ができないため、ガラス基板のものよりも性能が低い、研究室レベルでの性能は 8-9% 台まで伸びてきている。¹³⁾

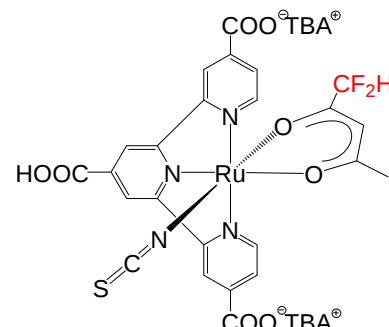
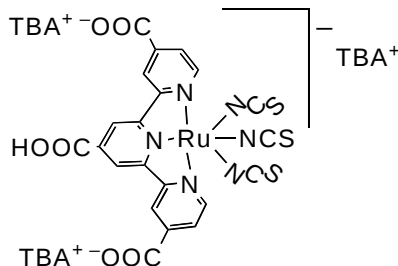
表 1 10% 以上の変換効率が報告されている色素増感太陽電池の性能と研究機関

研究機関	報告年	色素	セル面積 (cm ²)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	ff	η (%)	評価機関
産総研	2004	N719	0.25	17.3	0.77	0.76	10.0	産総研
EPFL	2005	N719	0.16	17.7	0.85	0.75	11.2	EPFL
EPFL	2008	C101	0.16	~18.8	~0.77	----	11.3	EPFL (Dysol)
EPFL	2009	2991	0.15	21.8	0.76	0.74	<u>12.2</u>	EPFL (Dysol)
シャープ	2006	Black dye	0.22	20.9	0.74	0.72	11.1	AIST (標準機関)
産総研	2005	Black dye	0.25	21.5	0.70	0.69	10.5	産総研
シャープ	2005	Black dye	1.00	21.8	0.73	0.65	10.4	AIST (標準機関)
EPFL	2001	Black dye	0.18	20.5	0.72	0.70	10.4	NREL (標準機関)
東京理科大	2006	Black dye	0.23	21.3	0.69	0.69	10.2	AIST (標準機関)
東京理科大	2007	Black dye	0.25	22.4	0.69	0.69	10.7	東京理科大
九州工業大	2007	Black dye	0.23	22.8	0.70	0.65	10.4	九州工業大
東京理科大	2006	β -ジケトナート	0.25	21.5	0.69	0.71	10.2	東京理科大

N719 色素

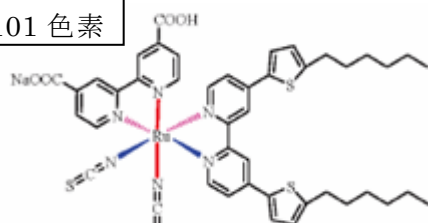


Black dye 色素



β -ジケトナート色素

C101 色素



モジュール、サブモジュールの開発動向

多くの研究機関で、研究室レベルでの DSC の性能 10% 以上が確認されていることを受けて、DSC のサブモジュールやモジュールの研究開発が活発に行われている。¹⁴⁾ モジュール

ベースの変換効率 8-9%を達成できれば、そのモジュールで発電できる電力のコストは、現行の電力料金に匹敵するからである。ただし、寿命は10年以上必要である。国内で1m角以上のDSCモジュールを展示会などで公開したのはアイシン精機(株)-豊田中研、(株)フジクラ、島根県工業技術センター等である。これらのモジュールの性能は明確には公表されていないが5-6%程度と推定される。図2、図3に各国のDSCサブモジュール・モジュールの写真を示す。

図2にはアイシン精機(株)-豊田中研(25cm角、モノリシック直列接続)、シャープ(30cm角、W型直列接続)、オランダECN(30cm角、集電型

+セル4直列型)、ドイツFh-ISE(30cm角、集電

型単セル)、中国プラズマ物理研究所(100cmx60cmパネル)、台湾ITRI(20cm角集電型単セル)のモジュール・サブモジュールの写真を示す。図3は雑誌「日経エレクトロニクス」2008年5月5日号に掲載された、ソニー(株)、(株)フジクラ、島根県工業技術センター、ペクセルテクノロジーズ(株)、英国G24i社のモジュール写真である。10cm角程度のサブモジュールでは、東京理科大学が10cm角セル(アパーチャー面積82.9cm²、J_{sc}=21.9mA/cm²、V_{oc}=0.69V、ff=0.69)で変換効率10.3%を報告している。¹⁵⁾

各国の色素増感太陽電池モジュール・サブモジュール

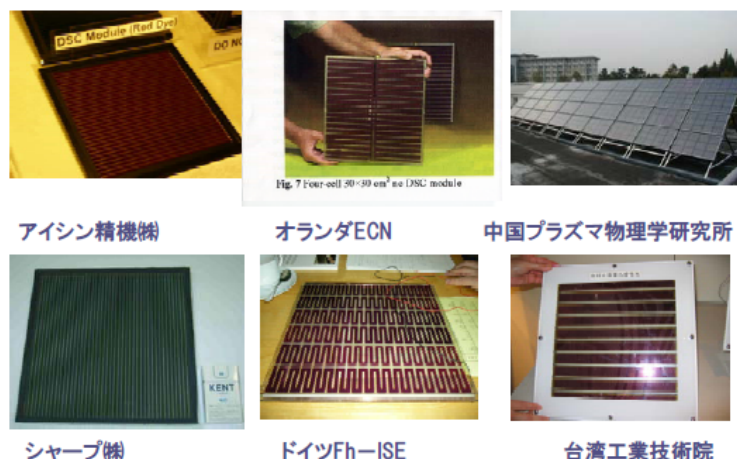


図2 色素増感太陽電池モジュール、サブモジュールの例(1)

各国の色素増感太陽電池モジュール・サブモジュール(2)

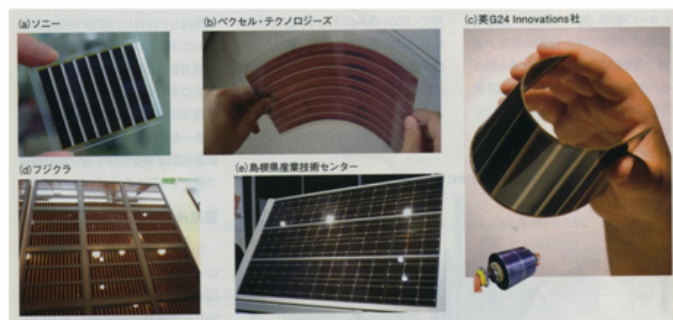


図3 色素増感太陽電池モジュール、サブモジュールの例(2)

表2 色素増感太陽電池サブモジュールの性能(AIST・RCPVでの認証値)

研究機関	モジュールサイズ	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	ff	η (%)	発表年	備考
東京理科大	82.9cm ² (10cm角)	18.6	0.71	0.69	8.3	2009	集電(AIST評価)
シャープ	25.45cm ² (約5cm角)	2.1	6.33	0.61	8.2	2007	直列(AIST評価)
ソニー	16.60cm ² (約4cm角)	20.2	0.71	0.67	9.5	2010	集電(AIST評価)
東京理科大	22.61cm ² (約5cm角)	19.1	0.71	0.67	9.1	2010	集電(AIST評価)

表 2 にはサブモジュール性能の AIST・RCPV の認証値を示す。東京理科大が 10cm 角集電型モジュールで変換効率 8.3%を報告している。ソニーが 5cm 角程度 16.6cm² のセルで 9.5%を報告している。¹⁶⁾

DSC の耐久性の検討

ガラス基板型サブモジュールの性能が、8%以上と経済性のあるレベルに達しているものも出現しているので、実用化のための残された課題は 10 年以上の長期耐久性の確保となる。国内では NEDO の太陽光発電技術開発プロジェクトにおいて DSC の耐久性に関する研究開発が行われている。(株)フジクラと東京理科大学は共同で、高耐久性 DSC の開発研究を受託している。図 4 は(株)フジクラが行っている屋外実証試験の写真である。DSC の加速耐久性試験としては、具体的にはアモルファス Si 太陽電池に対する JIS 規格耐環境性試験(JIS C-8938)を DSC に適用するもので、例えば-40℃から 85℃までの温度変化サイクルを 200 回(A-1 テスト)、85%の湿度と-40℃から 85℃までの温度変化サイクルを 10 回(A-2 テスト)、85%湿度と 85℃で 1000 時間(B-2 テスト)、500 時間連続の太陽光照射(A-5 テスト)等の試験で、これらの試験後の太陽電池の性能劣化が 10%以内の抑えることを目標とした厳しい耐久性加速試験である。(株)フジクラは、イオン性液体を電解質として用いた DSC で、これらの試験をすべてクリアできることを発表している。ただし、イオン性液体を用いた DSC の性能は、液体電解質を用いたものに比べ半分から 2/3 程度の性能であるので、引き続き高性能化の検討が必要である。

一方、国外ではグレッツェル教授を中心とするヨーロッパのグループが小さなセルで検討を重ねている。疎水性色素(Z907 や C101)やイオン性液体電解質を用いたセルでは 80℃, 1000 時間以上でもほぼ安定であることを報告している。また、オーストラリアに本拠地を置く Dyesol 社 では 60℃で光照射(0.8sun) 6000 時間以上にわたり性能が低下しないことを報告している。これは、ヨーロッパ中部地域の環境条件で 10 年以上の耐久性に相当するとしている。⁸⁾



図 4 (株)フジクラによる色素増感太陽電池(DSC)モジュールの屋外実証試験の写真

3. 色素増感太陽電池の評価解析

表3に、DSCの構成材料の解析評価手法を示す。

FTOガラスやITO/PENが透明導電性基板として使用されるが、その低い抵抗は重要である。 $10\ \Omega/\square$ 程度のものが使用されている。基板抵抗は4点法シート抵抗測定器等で測定される。光電極に使用されるメソポーラスチタニア薄膜は粒子径の異なるチタニア粒子から構成されるペーストを基板上にスクリーン印刷、焼成を得て形成される。電解質溶液が充填されやすいメソ孔形成と共に、チタニアナノ粒子と光散乱粒子の組み合わせにより“光閉じ込め構造”を形成し、入射光が色素に、より多く吸収されるよう

なが工夫がされている。そのため合成した粒子の結晶型、粒子サイズ、表

面モルフォロジー、純度の評価が必要であり、XRD、SEM-EDX、SPM、XPS、BET等の分析機器が使用される。合成した色素の同定には元素分析のほかNMR、ESI-MASS、FT-IRが用いられ、色素のHOMO-LUMOや光吸収特性の決定にはUV-vis.-NIR、PL、CVが使用される。チタニア光電極の受光面積は、正しい太陽電池性能を得るために、正確に測る必要がありCCDカメラを備えたデジタルマイクロスコープが使用される。5mm角でチタニア光電極を印刷した場合で、受光面積は $0.24\sim 0.26\text{cm}^2$ 程度で変化する。対極はガラスや金属基板上に白金(Pt)をスパッタ又は塗布したものが使用される。Ptの厚さや対極表面構造の観察にはXPSやSEMが使用される。

表3 色素増感太陽電池の構成材料の評価

1. FTOガラスの抵抗測定・4点法シート抵抗測定器
2. チタニア粒子の分析・XRD、表面分析SEM-EDX、XPS
3. メソポーラスチタニア薄膜の分析・BET、細孔分布、XRD、SEM、SPM
4. チタニア光電極膜厚評価・膜厚測定器(1~30 μm 程度)
5. 色素の同定と色素吸着量の評価・FT-IR、UV-vis.-NIR、PL、CV、NMR、ESI-MASS、液クロ、
6. チタニア光電極の正確な面積測定・デジタルマイクロスコープ
7. Pt対極の測定・BET、SEM、XPS

表4 色素増感太陽電池の性能評価

1. 太陽電池の性能測定(I-V測定)・ソーラーシミュレータ(光量分布校正)、I-Vソースメーター、測定ソフト
2. 外部量子収率(IPCE)測定・作用スペクトル測定装置、モノクロメーター、スキャニングコントローラー、Xeランプ光源
3. 光捕集効率(LHE)測定・拡散反射UV-vis.-NIR
4. 電気化学的抵抗測定(EIS)・インピーダンスアナライザー
5. 非定常状態スペクトル測定と解析・SLIM-PCV、OCVD等

表 4 には DSC の性能評価に用いられる解析手法を示した。

太陽電池の性能評価

太陽電池の変換効率の測定には、Si フォトダイオードや光量計で校正したソーラーシミュレータ (AM1.5, 100mW/cm²) と I-V ソースメーターを用いる。太陽電池セルに光照射下、I-V ソースメーターにより印加電圧を掃印することにより図 5 に示す I-V 曲線を得ることができる。

変換効率% (η) は上述したように短絡電流 (Jsc) と開放電圧 (Voc) とフィルファクター (ff) の積で表される。Pinj は入射エネルギーであり、100 (mW/cm²) である。従って太陽電池の性能を上げる為には、Jsc、Voc、ff の値をそれぞれ向上させるような工夫をすればよい。

外部量子収率 (IPCE) の測定

IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) は入射した光 (単色光) のうち光電流に変換された割合を示すものである。図 6 に示す式で h はプランク定数、C は真空中の光速、e は電子の電荷である。各波長の IPCE のエネルギー換算の積分値が Jsc のエネルギー換算値と一致することが理想であり、

IPCE の向上は Jsc の向上につながる。IPCE 測定装置は、作用スペクトル測定装置、モノクロメーター、スキャニングコントローラー、Xe ランプ光源から構成される。LHE (Light Harvest Efficiency) は光電極の光捕集効率を表し、1 から光の透過率と反射率を差し引いたものであり、光電極によりどれだけ光は吸収されたかを示す尺度である。透過-拡散反射スペクトルから得ることができる。

電気化学的抵抗測定 (EIS)

例えば Black dye 色素を用いた DSC の実験的に得ることが可能な変換効率は 18% 程度であるのに対して、実際に得られている変換効率は 11% 程度であり、そのギャップは大きい。換言すると、まだまだ性能は向上する可能性があるということである。図 7 に示すように、色素による光吸収後の光電変換で発生した電子が TiO₂ 光電極に注入された後の電子移動の過程で電子の漏れが生ずるためである。具体的には図 7 中の 2 (副反応) や 3 (再結合

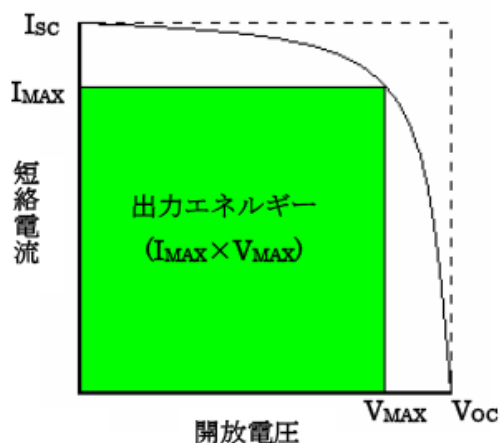


図 5 DSC の I-V 曲線と変換効率 (η) とフィルファクター (ff) の導出法

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times ff}{P_{inj}} \times 100 =$$

$$ff = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

$$IPCE = \frac{hc}{e} \cdot \frac{\text{光電流密度}}{\text{波長} \cdot \text{入射光量}} \times 100(\%)$$

$$= \frac{1240 \cdot \text{光電流密度} (mAcm^{-2})}{\text{波長} (nm) \cdot \text{入射光量} (mWcm^{-2})} \times 100(\%)$$

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \cdot \phi_{inj} \cdot \eta_e$$

図 6 IPCE と LHE の導出法

反応) が、それに相当すると考えられるが、そのロスが具体的に太陽電池のどの部分で、どの程度であるかを知ることは重要である。

EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) は、そのような情報を与えてくれる重要な解析手段である。図 8 は EIS の Nyquist プ

ロットの抵抗成分を DSC の各構成部分の抵抗と対応させたものである。

¹⁸⁾ R_h は基板のシート抵抗、 R_1 は対極と電解質界面の抵抗、 R_2 は光電極と色素、電解質界面の抵抗、 R_3 は電解質の抵抗である。これらの大きさを測定することにより各成分の抵抗がわかる。従って、抵抗を小さくすることができれば太陽電池の性能が向上させることができる。表 5 は DSC の電解質溶液に強塩基であるターシャリーブチルピリジン (TBP) を添加した場合の DSC の性能の変化を示す。TBP 添加により J_{sc} は 15.7 mA/cm^2 から 13.0 mA/cm^2 へと大きく低下するが、逆に V_{oc} は 0.59 V から 0.78 V と約 200 mV 向上する。また ff も 0.68 から 0.75 へと大きく向上し、その結果変換効率 η は 6.2% から 7.6% へと大きく向上した。図 9 には 1 Sun 照射下での DSC の EIS・Nyquist プ

ロットである。表 3 の結果と対応して電解質溶液中の TBOP の添加量が Nyquist プロットに及ぼす影響を示している。TBP の添加量が増加するにつれて R_2 抵抗 (TiO_2 光電極/色素

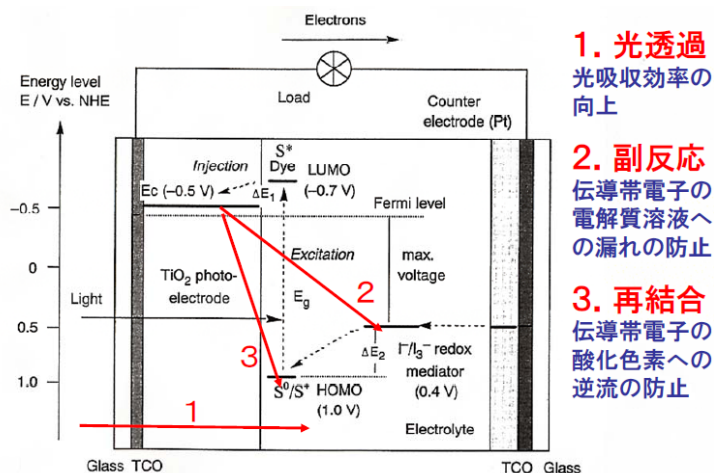


図 7 色素増感太陽電池の変換効率低下の主要因子

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

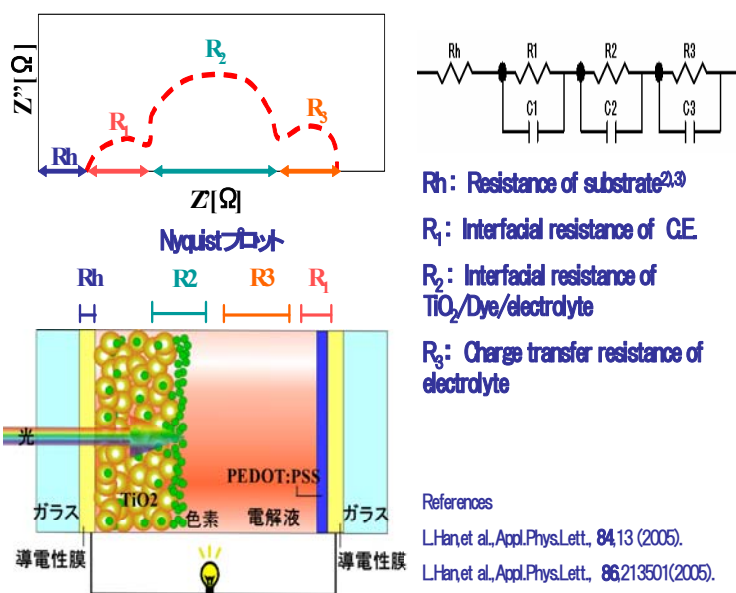


図 8 色素増感太陽電池の内部抵抗と EIS の Nyquist プロットの各成分との相関

表 5 色素増感太陽電池における TBP の添加効果

Conc. of TBP [mol L ⁻¹]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF [-]	η [%]
0	15.7	0.586	0.676	6.22
	15.6	0.607	0.678	6.42
0.05	14.1	0.683	0.702	6.76
	14.0	0.678	0.703	6.67
0.5	13.1	0.758	0.734	7.29
	13.0	0.767	0.730	7.28
1.0	13.1	0.781	0.748	7.65
	13.0	0.779	0.747	7.56

/電解質溶液の界面抵抗)は減少している。すなわち TBP が界面に吸着することにより TiO₂ 表面から電解質溶液への電子の漏れ反応 (再結合反応) が抑制され抵抗が減るものと考えられる。電子の漏れの減少により TiO₂ のフェルミレベルが高くなり、その結果として伝導帯下端の準位が高くなる。そのため、伝導帯下端準位とヨウ素レドックス準位の差で示される V_{oc} は大きくなると考えられる。EIS は DSC の解析に非常に有効な手段である。

非定常状態スペクトル測定と解析

また J_{sc} や V_{oc} の過渡応答スペクトルの解析により、太陽電池の半導体光電極内の電子寿命 (τ) や電子拡散定数 (D)、電子密度 (n) を知ることが出来る。SLIM-PCV (Stepped Light Induced Measurement of PhotoCurrent and Voltage) ¹⁹⁾ や OCVD (Open Circuit Voltage Decay) が知られているが、SLIM-PCV について紹介する。太陽電池セルに照射する光量 (レーザー光) を急激に変化させた時に得られる J_{sc} や V_{oc} の過渡応答曲線を解析することにより、 J_{sc} や V_{oc} の変化から τ と D が求められる。また逆バイアスをかけた状態でレーザー光強度を変化させ、逆バイアスを無くした時に放出される電流の積分から電子密度 n を求めることが出来る。

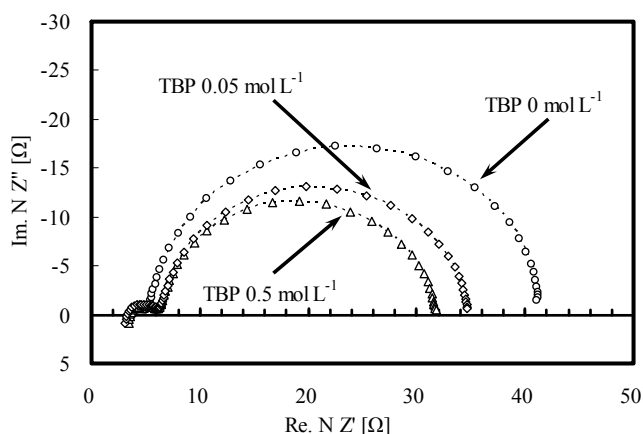


図9 TBP 添加量の異なる色素増感太陽電池の Nyquist プロット

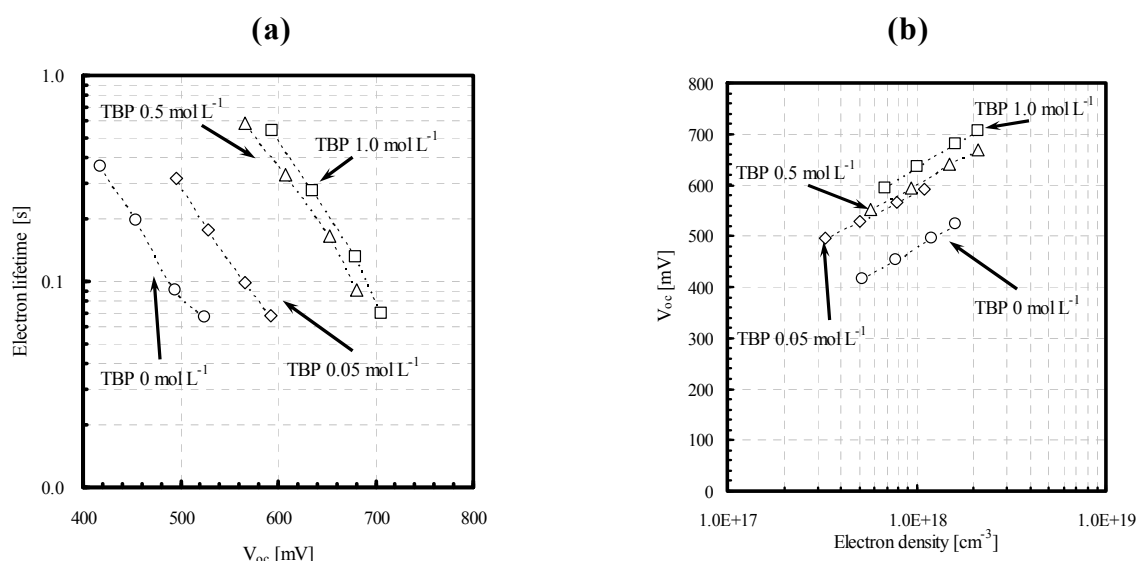


図10 SLIM-PCV 法で測定した TBP 添加量の異なる色素増感太陽電池の電子寿命 (a) と、フェルミ準位の位置 (b) の関係

図 10 は電解質溶液中の TBP 添加量が異なる DSC の電子寿命(τ)と V_{oc} を示す。図 10 (a) から半導体内の電子寿命は TBP 添加濃度の増加により長くなっており、 TiO_2 光電極から電解質溶液もしくは色素カチオンへの再結合反応が抑制されたことを示している。電子寿命は TBP 濃度が 0.5 mol L^{-1} 以上ではほぼ飽和している。このことは EIS・Nyquist プロットにおいて R_2 抵抗が低下することと対応している。一方図 10(b)には半導体のフェルミ準位の相対的位置関係を示す。n 型半導体ではフェルミ準位は伝導帯下端近くにあるので、伝導帯下端とヨウ素レドックス準位の差で求められる V_{oc} が大きくなることは、TBP 添加量の増加によりフェルミ準位がネガティブにシフトしていることを示す。TBP 添加量 0 mol/L の場合と TBP 添加量 1.0 mol/L では約 150 mV ネガティブシフトしている。TBP 添加による V_{oc} の向上は、このフェルミレベルのネガティブシフトによるものと考えられる。このように SLM-PCV のような過渡応答スペクトル測定も、DSC の解析に非常に重要なものとなっている。

謝辞

本講演で紹介した成果の一部は NEDO 太陽光発電研究システム研究開発の研究成果である。関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) 荒川裕則, 色素増感太陽電池, シーエムシー出版 (2007) .
- 2) 荒川裕則, 電子情報通信学会誌, **93**, 198(2010).
- 3) B.O' Reagan et al., *Nature*, **353**, 737(1991).
- 4) M.K.Nazeeruddin et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- 5) C.J.Barbe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3157 (1997)
- 6) M.Grätzel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835 (2005).
- 7) L.Han et al., *Jap. J. Appl. Phys. Part2*, **45** , 638 (2006).
- 8) H.Desilvestoro et al., Oral presentation(1C0.4.5.), 23rd EU-PVSEC(2008).
- 9) Z.-S.Wang et al., *Cordination Chemistry Reviews*, **248**, 1381(2004)
- 10) Z.-S.Wang et.al., *Langmuir*, **21**, 4272(2005).
- 11) T.Yamaguchi, et al., *Proc. Of SPIE*, **6656**, 6656-7(2007).
- 12) 宮坂力, クリーンエネルギー, **17**, No. 9, 8(2008).
- 13) T.Yamaguchi et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**, 8147(2010).
- 14) 荒川裕則, 光技術コンタクト, **45**, 304(2007). ; 太陽エネルギー, **35**, 3(2009).
- 15) H.Arakawa et al., *Proc. of 23rd EU-PVSEC*, 207(2008).
- 16) M. A. Green et al., *Prog. Photovolt: Res.*, Efficiency Table(2010).
- 17) 荒川裕則ら, 化学工業, P-45, 4月号(2009).
- 18) L.Han et al., *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 13(2005)
- 19) S.Nakade et al., *Langmuir*, **21**, 10803(2005)

東京理科大の作製したBlack dye色素増感太陽電池(10cm角)の性能評価(日本の太陽電池標準機関:AISTで測定)

IEC60904-3Ed.2 I-V CURVE 82.9 cm² (aperture area) WXS-220S-20

Date : 02 Mar 2009

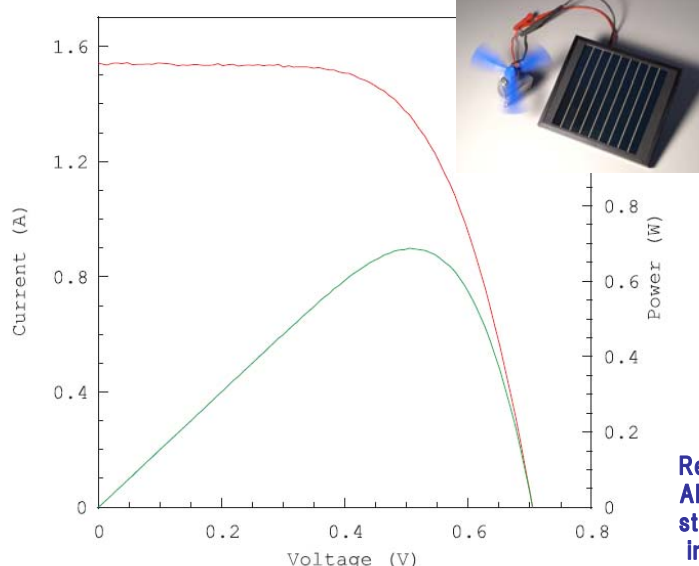
Data No :

TUSARA-03-01

Sample No :

TUSARA-03

Repeat Times : 3



Isc 1.542 A
 Voc 0.705 V
 Pmax 0.688 W
 Ipmax 1.363 A
 Vpmax 0.505 V
 FF 63.3 %
Eff (ap) 8.3 %
 DTemp. 25.0 °C
 MTemp. 25.0 °C
 DIrr. 100.0 mW/cm²
 MIrr. 100.3 mW/cm²

Scan Mode

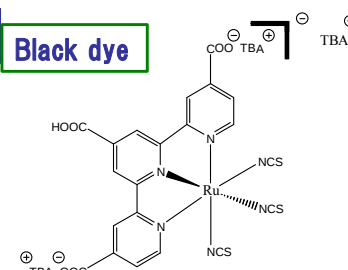
Isc to Voc

Research Center for Photovoltaics (RCPV),
AIST: The institution that sets the national
standards for photovoltaic measurements
in Japan.



色素増感太陽電池の作製法

Black dye



電池作製手順

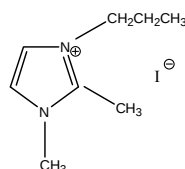
TiO₂ペースト
 ↓
 スクリーン印刷
 ↓
 焼成(400-500°C)
 ↓
 色素吸着
 ↓
 電池組み立て
 ↓
 太陽電池性能測定
 ソーラーシミュレーター
 AM 1.5 (100 mW cm⁻²)

色素溶液

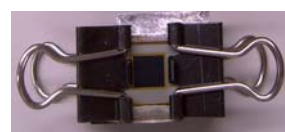
Black dye(0.2 mM)
 Deoxycholic Acid(20 mM)
 溶媒 EtOH

電解液

I₂(0.05 M)
 LiI(0.1 M)
 DMPI⁺I⁻(0.6 M)



tert-Butylpyridine(TBP)
 (0~1.0 M)
 溶媒 AN, MPN



色素を吸着させた
TiO₂膜

導電性ガラス

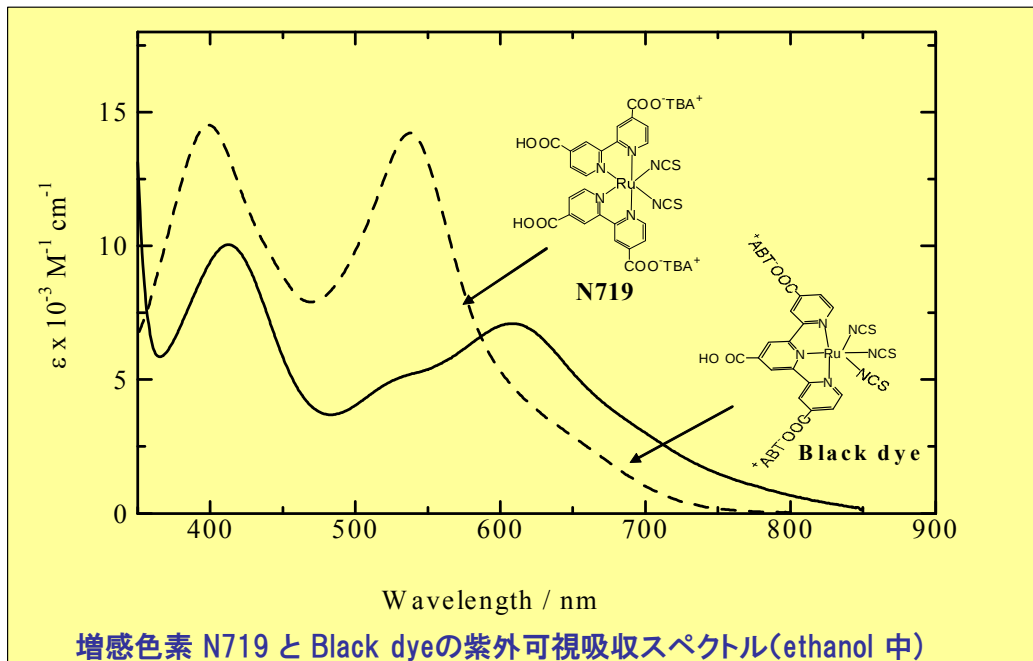
電解液

スペーサー

白金スパッタ
導電性ガラス

インジウム

色素の同定と色素吸着量の評価・FT-IR、UV-vis.-NIR、
PL、CV、NMR、ESI-MASS、液クロ、



1. 太陽電池の性能測定(I-V測定)

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times ff}{P_{inj}} \times 100 = \frac{I_{sc} / S \times V_{oc} \times ff}{P_{inj}} \times 100(\%)$$

η : 太陽エネルギー変換効率

J_{sc} : 短絡電流密度(mA/cm²)

I_{sc} : 短絡電流(mA)

V_{oc} : 開放電圧(V)

S : 光電極セル面積(cm²)

P_{inj} : 入射光量(mW/cm²)

ff : フィルファクター

$$ff = \frac{I_{MAX} \times V_{MAX}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

V_{MAX} : 最大出力電圧

I_{MAX} : 最大出力

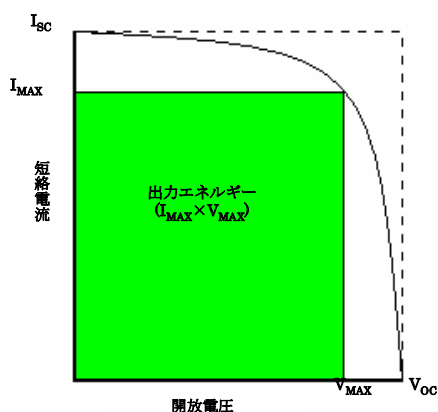


Fig.2-9-2. FFの定義

2. 外部量子収率(IPCE)測定

$$IPCE = \frac{hc}{e} \cdot \frac{\text{光電流密度}}{\text{波長} \cdot \text{入射光量}} \times 100(\%)$$

$$= \frac{1240 \cdot \text{光電流密度}(mAcm^{-2})}{\text{波長}(nm) \cdot \text{入射光量}(mWcm^{-2})} \times 100(\%)$$

h :プランク定数、 c :真空中の光速、 e :電子の電荷

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \cdot \phi_{inj} \cdot \eta_e$$

$LHE(\lambda)$:増感色素の光吸収効率、
 ϕ_{inj} :電子注入効率、
 η_e :注入電子収集効率

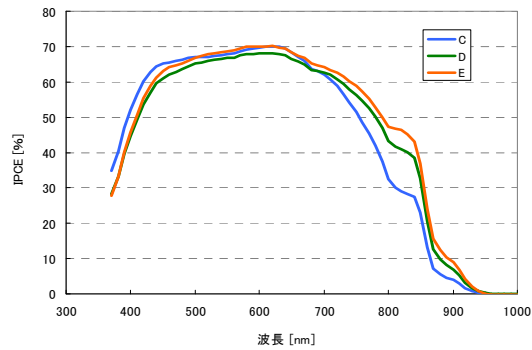
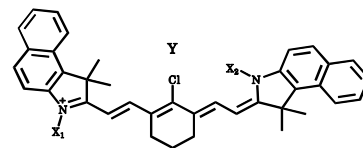
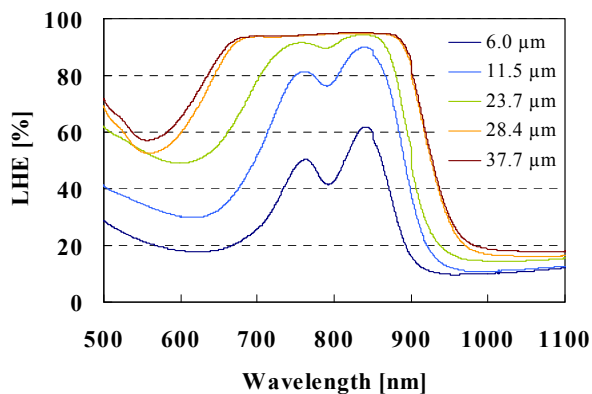


Fig. 3-1-4. 光電極C, DおよびEの光電極を用いた太陽電池のIPCE

3. 光捕集効率(LHE) 測定・拡散反射UV-vis.-NIR

$$LHE(\%) = (1 - T - R) \times 100$$

T:透過率、R:反射率



赤外光吸収色素NK-6037の構造

NK6037色素を固定したメソポーラス TiO_2 薄膜光電極のLHE(LHEの TiO_2 膜厚依存性)

4. 電気化学的抵抗測定(EIS)

色素増感太陽電池の各構成部の抵抗を測定する

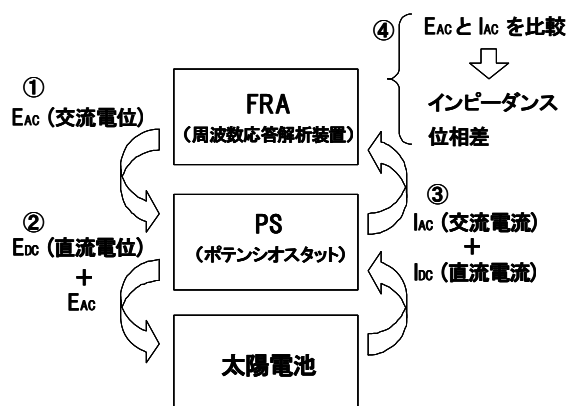


Fig.2-9-3. EISの測定原理

挿引周波数: 0.1 ~ 100000 (Hz)
印加電圧: 光照射時の電池の開放電圧 (V)
交流振幅: 10 (mV)
※周波数は、高周波数側から低周波数側に変化させて測定を行った。



5. 非定常状態スペクトル測定と解析・SLIM-PCV・電子寿命、電子拡散係数の測定

Stepped Light Induced Measurement of Photo-Current and Voltage

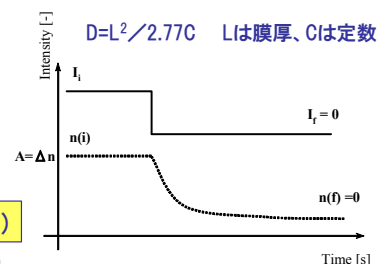


TiO₂ 光電極をTiCl₄処理をすることによる性能向上効果をSLIM-PCVで解析(1)

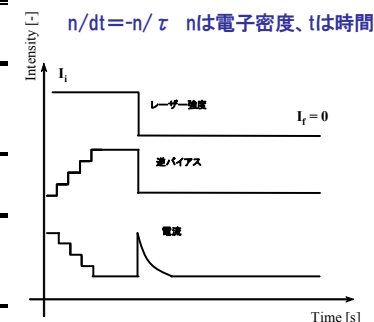
TiO ₂ film component	TiCl ₄ treatment	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF [-]	η [%]	mounts of dye adsorption [$\times 10^{-7}$ mol cm ⁻²]
NN	×	13.9	0.73	0.73	7.38	0.85
		13.7	0.73	0.73	7.30	
	○	14.5	0.73	0.72	7.62	0.81
		14.6	0.72	0.72	7.57	
NMS400	×	14.6	0.73	0.73	7.78	0.97
		15.9	0.73	0.72	8.36	
	○	15.8	0.74	0.72	8.42	1.0
		16.8	0.74	0.72	8.95	
		16.7	0.74	0.73	9.02	
		16.3	0.74	0.73	8.81	

Dye: N719 dye
Electrolyte: I₂ + LiI + DMPImI + TBP in AN

電流過渡応答測定で電子拡散係数Dを求める



電圧過渡応答測定で電子寿命 τ を求める



電流過渡応答曲線の積分で電子密度n求める

SLIM-PCVについてはNakade et al., Langmuir, 21,10802(2005).を参照