

色素増感太陽電池

The Present Status of R&D in Dye-sensitized Solar Cells

荒川裕則

Abstract

シリコン (Si) 系太陽電池に比べてコストが 1/3 以下に低減できる色素増感太陽電池の研究開発動向について紹介した。サイズが 1cm² 以下のミニセルの最高変換効率は 11 ~ 12% であるが、最近性能は伸び悩みの傾向である。一方、モジュール化の研究開発は着実に進歩している。10cm 角程度のサブモジュールでは変換効率 10% が報告され、実用化に向けたメートルサイズのモジュールの製造とアモルファス Si 太陽電池の JIS 規格を用いた環境試験・耐久性試験や屋外実証試験が国内外で検討されている。経済性の高い実用化には引き続き耐久性と性能向上の検討が必要である。

キーワード：色素増感太陽電池，最高変換効率，モジュール開発，耐久性試験

1. はじめに

色素増感太陽電池は、Si 系太陽電池のような従来の太陽電池に比べ、そのコストが 1/3 から 1/5 となることが予想され次世代型太陽電池の候補の一つとみなされている。原材料のチタニアなどの酸化物半導体や増感色素、電解質溶液等が金属半導体に比べ安価であること、製造プロセスでは高温や高真空の製造条件を必要としないことが主な理由である。現在の色素増感太陽電池の最高性能は研究室レベルで変換効率 11 ~ 12% が報告されている。したがって、それをモジュール化して変換効率 8.4%、寿命 10 年が達成された場合、色素増感太陽電池の製造コストは年間生産量 100MW で材料費が 56.7 円/Wp、人件費、光熱水費等、その他の費用 22.5 円/Wp で製造コストが 79.1 円/Wp 程度になると試算され、結晶 Si 太陽電池（目標変換効率 16%）が当面目標としている 100 円/Wp を大きく下回る⁽¹⁾。Wp（ワット・ピーク）とは太陽電池の標準測定条件下（AM1.5, 100mW/cm²）での太陽電池の最大出力を表す。また AM1.5 とは、晴天時に天頂角 48° で入射する太陽光の地表で照射強度を示す。8.4% の性能の色素増感太陽電池で発電された電力コストは、現在の一般家庭電力料金並の 25 円/(kW・h) になると推定される。ただし、高価な TCO ガラス基板は 1 枚のみ使用し、対極は

金属極等を想定した計算である。更にモジュールの変換効率 15% が達成されると、製造コストは 49.6 円/Wp となり、それによる発電コストは NEDO が発表した太陽光発電ロードマップ「PV2030+」の最終ターゲットである 7 円/(kW・h) に近くなる。色素増感太陽電池は、その経済性に大きな潜在的可能性がある。また色素増感太陽電池は、酸化物半導体と色素、基板の組合せにより、目的に合わせたカラフル、シースルー、フレキシブルなどの高付加価値の色素増感太陽電池が製造可能であり、移動電子機器用の電源等、屋内外の広範囲な領域で使用可能な高機能型発電デバイスともなり得る。本稿では、色素増感太陽電池の研究開発の現状と課題・将来展望について紹介する。

2. 色素増感太陽電池の原理と研究室レベルの性能

色素増感太陽電池の構造と作動原理を図 1 示す。導電性ガラス基板 (FTO/ガラス) に酸化チタンペーストを大気下、印刷塗布して焼成すると膜厚 20μm 程度の多孔質酸化チタン薄膜電極ができる。それを色素溶液に浸漬すると、酸化チタン表面に色素が固定される。これを光電極として、導電性基板に白金 (Pt) を蒸着した対極との間に空けきを作り、その空けきに電子のやり取りを行うよう素系 (I⁻/I₃⁻) の電解質溶液を注入する。これで色素増感太陽電池が出来上がる。酸化チタン表面に固定された色素は、太陽光を吸収して基底状態 (HOMO) から励起状態 (LUMO) になり、励起状態の電子は酸化チタンの伝導帯に注入され、導電性基板にたどりつく。その

荒川裕則 東京理科大学工学部第 1 部工業化学科

E-mail h.arakawa@ci.kagu.tus.ac.jp

Hironori ARAKAWA, Nonmember (Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, Tokyo, 162-0826 Japan).

電子情報通信学会誌 Vol.93 No.3 p.198-203 2010 年 3 月

©電子情報通信学会 2010

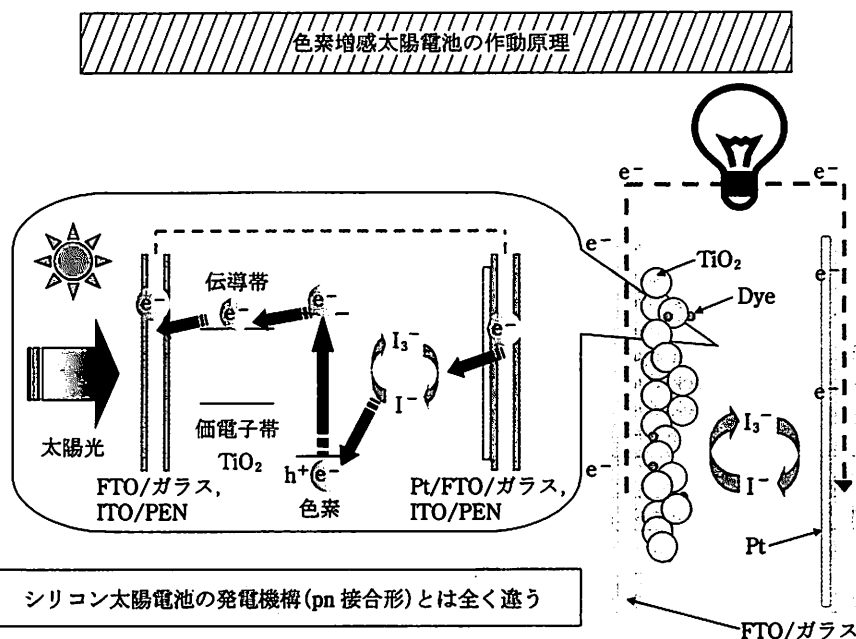


図1 色素増感太陽電池の構造と作動原理

後、電子は外部結線を経由して対極に移動し、対極のPt表面で I_3^- を還元する。生成した I^- は、電解質溶液中を光電極まで移動して、酸化された色素を還元する。これが電子の一巡である。Si太陽電池に代表されるpn接合太陽電池とは、材料、構造、発電原理が全く異なる。色素増感太陽電池は、その光電変換機構が、光合成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。

色素増感太陽電池が従来のもの(変換効率1%以下)に比べて大きく性能が向上した理由は、酸化チタン電極がナノサイズの細孔を多く持つ三次元メソポーラス構造により表面積が著しく増加し、太陽光を吸収する色素量や電子授受を行う界面が格段に増えたことにある。もう一つは、一つ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(EPFL)らがN3色素を用いたチタニア色素増感太陽電池で10.2%を報告して以来、約15年が経過した。日本でも、シャープ(株)、産総研、東京理科大、ソニー(株)など多くの研究機関が変換効率 $\eta = 10\%$ 以上の達成を報告している。現在の最高性能はN719色素でグレッツェル教授らが2005年に報告した11.2%⁽²⁾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。このシャープの報告は産総研・太陽光発電センター(AIST・RCPV)が評価した結果であり公的機関の認証値である⁽³⁾。また、2008年9月にスペイン・バレンシアで開催された23rd EU-PVSEC国際会議ではDyesolのグループがC101色素を用いて11.3%を達成したと報告している⁽⁴⁾。ごく最近ではグレッツェル教授らが変換効率 $\eta = 12.2\%$ を報告しているが、米国NRELやドイツFh

等の太陽電池性能の認証機関での認証値ではないので、認証値の報告が待たれる。色素増感太陽電池の性能として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。

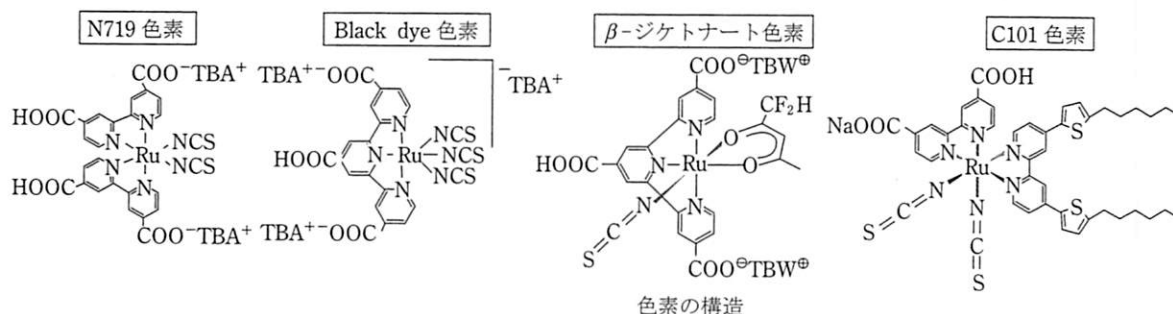
国内では、産総研が2004年にN719色素で10.2%を、2005年にBlack dyeで10.5%を報告している⁽⁵⁾。2006年に東京理科大がAIST・RCPVの評価で10.2%を達成し、自己測定の高値は10.7%である。Ru錯体色素にNCS配位子を用いた従来型色素以外のRu色素として、東京理科大はターピリジン・ β -ジケトナートRu色素で変換効率10.2%を報告した⁽⁶⁾。結論として、ここ数年、ガラス基板色素増感太陽電池の性能は、伸び悩みであり11~12%台にとどまっている。一方、フレキシブルで軽量のプラスチック基板(横浜桐蔭大一ペクセル、岐阜大一積水樹脂、東京理科大等)やステンレス鋼板(G24i社、韓国ETRI等)を用いた色素増感太陽電池の開発も活発に行われている⁽⁷⁾。ガラス基板色素増感太陽電池に比べ、プラスチック基板色素増感太陽電池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が、研究室レベルでの性能は8%台まで伸びてきている⁽⁸⁾。

3. 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、研究室レベルでの色素増感太陽電池の性能として10%以上が確認されていることを受けて、色素増感太陽電池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^{(1)・(9)}。前述したように、モジュールの変換効率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

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	12.2	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
九工大	2007	Black dye	0.23	22.8	0.70	0.65	10.4	九工大
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



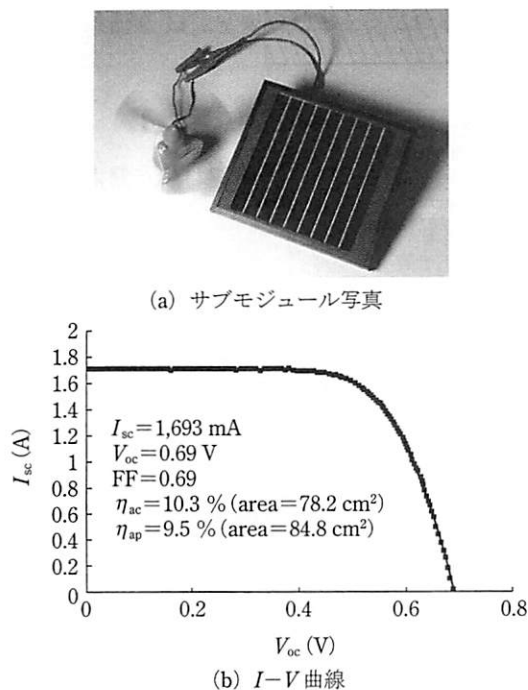


図3 東京理科大が作製した10cm角色素増感太陽電池サブモジュールの写真とその性能(I - V 曲線)

適化を行い、自己測定ではあるが、規定された測定条件で変換効率10.3%を報告した⁽¹⁰⁾。図3に10cm角集電流形セルの写真と性能(I - V 曲線)を示す。

4. 色素増感太陽電池の耐久性

10cm角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例も報告されているので、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の太陽光発電システム未来技術研究開発において色素増感太陽電池の耐久性に関する研究開発が行われている。フジクラと東京理科大は共同で、高耐久性色素増感太陽電池の開発研究を受託している。色素増感太陽電池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規格の環境試験・耐久性試験(JIS C-8938)を色素増感太陽電池に適用するもので、例えば-40℃から85℃までの温度サイクルを200回(A-1テスト)、85%の相対湿度と-40℃から85℃までの温度サイクルを10回(A-2テスト)、85%相対湿度と85℃で1,000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を10%以内に抑えることを目標とした厳しい耐久性加速試験である。フジクラは、非揮発性のイオン性液体を電解液として用いた色素増感太陽電池で、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⁽¹⁰⁾。ただし、イオン性液体を用いた色素増感太陽電池の性能は、揮発性の液体電解液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、

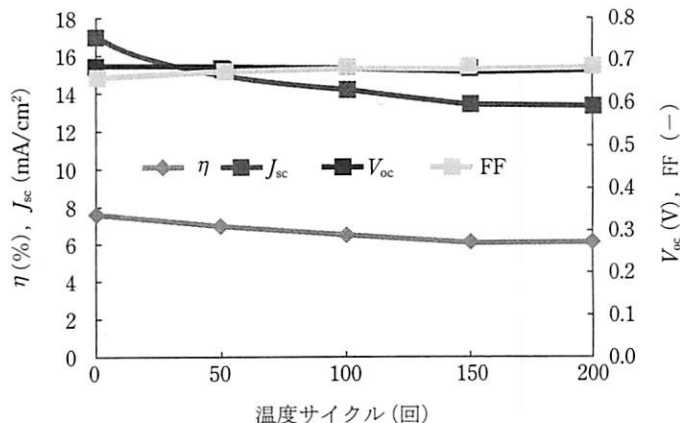


図4 10cm角N719色素増感太陽電池サブモジュールによる温度サイクル(A-1テスト)結果 200回の温度サイクル後で J_{sc} が低下するが、変換効率低下は20%以内に抑えられている。

引き続き高性能化の検討が必要である。

東京理科大では、揮発性液体電解液を用いた色素増感太陽電池の検討を行っている。高い性能を発揮できるアセトニトリルを電解質溶媒として用いたセルはA-1テストでは、5サイクル程度で劣化してしまう。アセトニトリルの沸点が86℃と低く、80℃の環境下では、大部分が気化することによりセルの封止が破壊されてしまうためと推定される。したがって、沸点の高い溶媒を使用することにより、この問題は解決できそうであるが、沸点の高い溶媒を用いると、色素増感太陽電池の性能が低下する問題がある。電解質溶液中の電子移動過程は物理拡散によるので、電解質溶液の粘度が増加することにより電子移動過程の効率は低下するためである。現在A-1テストでは、200サイクル後の変換効率低下を20%まで抑えることができおり最終目標の10%まで、もう一息の状況である。図4は、N719色素を用いた10cm角色素増感太陽電池サブモジュールの温度サイクル試験(A-1テスト)の結果を示す。またA-2テストは問題なく達成でき、A-5テストにおいてもUVカットフィルタを装着することにより目標を達成することができている。しかし、最も過酷な環境試験であるB-2テストが克服すべき課題として残っている。更なる耐久性の向上が求められる。これからの克服すべき技術的課題は、光電極と対極を接着する封止の完全化と集電材等の構成材料の劣化抑制である。これらが解決されれば色素増感太陽電池の屋外太陽電池としての実用化に大きく近づくものと考えられる。国外でも、例えばグレッツェル教授らのグループは小さなセルで検討を重ね、疎水性色素(Z907やC101)やイオン性液体電解液を用いたセルでは80℃、1,000時間以上でもほぼ安定であることを報告している。また、Dyesol社では60℃で光照射(0.8sun)6,000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⁽¹¹⁾。

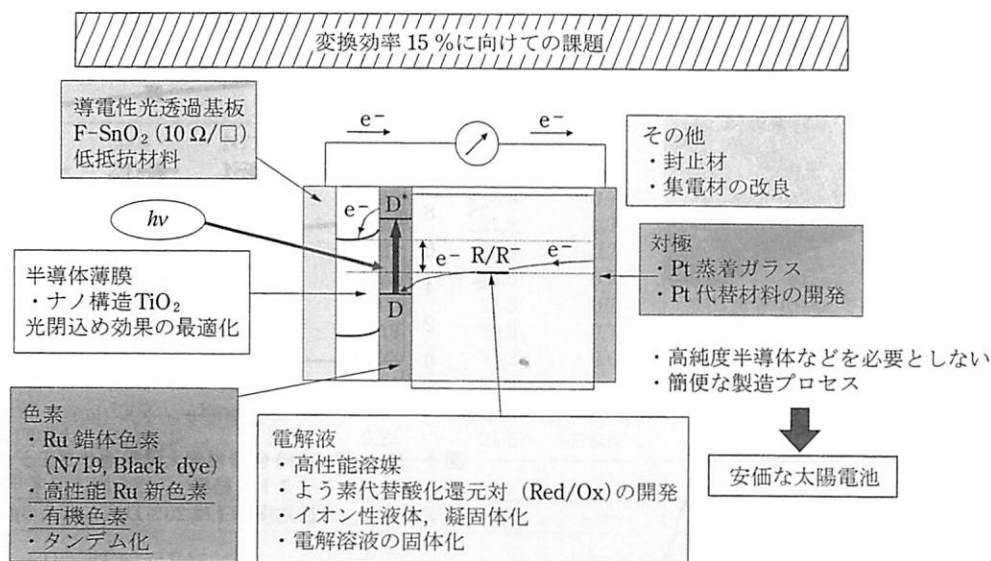


図5 色素増感太陽電池の高性能化の課題

5. 更なる高性能化と低価格化を目指した研究

現行の材料（色素， TiO_2 光電極， I^-/I_3^- 酸化還元対を含む電解質溶液，Pt 対極）で構成される色素増感太陽電池の到達可能な変換効率を推定すると 15～18% 程度となる。また，前述したように 15% の変換効率は，太陽電池開発の最終ターゲットである 7 円 / (kW・h) を達成できる変換効率である。現在達成されている最高変換効率は 11～12% 程度であるから，その差の 4～7% が変換効率の損失となる。この損失は，電流や電圧のロスによるもので，これらのロスを低減できる開発が必要となる。また，色素などの新しい材料開発することによって高性能化を達成することができる。図5には，構成要素からの高性能化並びに低価格化が可能となる課題を示す。

・ 光電極用導電性基板

FTO ガラスは高価であり，抵抗が 8～10 Ω/cm と比較的高い。安価で，より抵抗の少ない基板の開発が求められる。最近，安価な金属はくや金属メッシュを基板として用い，光入射部分も安価なガラスやプラスチックを用いる研究が行われている⁽¹¹⁾。性能はそれほど高くはないが今後の進展が注目される。プラスチックフィルム基板でも，安価な金属極細メッシュを導電性材料とする新しい導電性基板の開発も検討されている⁽¹²⁾。

・ 半導体光電極

TiO_2 は他の n 形酸化物半導体と比べ，光電極としての性能が優れているが，光閉込め効果の最適化が残された課題の一つである。 TiO_2 光電極をナノチューブやマイクロポーラス材料で作製する試みが行われている。

・ 色素

最近，新しい Ru 色素の開発が活発である。例えばチオフェン等を配位子に組み込み，光吸収特性を向上させた Ru 色素が開発されている^{(13)～(17)}。性能も C101 のように N719 や Black dye を上回る結果が報告されている。色素の高性能化には，紫外から可視光，赤外光の領域にかけての吸光係数の大きいもの，光吸収端が赤外領域に拡張されたものが望ましいが，色素の HOMO-LUMO ギャップが TiO_2 光電極の伝導帯位置並びによろ素酸化還元対の酸化還元電位とマッチングすることが必須となる。有機色素の開発も活発で，変換効率 9% 程度を示す有機色素も報告されている^{(18)。(19)}。

・ 電解質

溶液系，非揮発性イオン性液体系，ゲル系，ポリマー系，コンポジット系，固体系電解質など，多くの電解質が検討されている。しかし，性能は溶液系電解質に劣る。性能は優れているが耐久性の低い溶液系電解質と，性能は劣るが耐久性の高い固体・擬固体系電解質の，両者の弱点の克服が今後の課題である。

・ 対極

高価な FTO 基板の代わりに Ti はくや安価な SUS 基板が検討されている。Pt 代替対極としてカーボン電極，有機系ポリマー系対極等が検討されている。

・ タンデム化による高効率化

単一色素を用いた増感太陽電池の性能が，11～12% 程度の変換効率で停滞している状況から，タンデムセルによる高性能化も検討されている。トップセルに N719 色素，ボトムセルに Black dye 色素を組み合わせると 10.5% の変換効率が報告されている⁽²⁰⁾。東京理科大で

もこの系を検討し 11.2% 変換効率を得ている⁽²¹⁾。

6. お わ り に

色素増感太陽電池は実用化のための最低限のモジュール性能 (8 ~ 9%) を達成し、耐久性試験も達成されつつある。数年以内に屋外用の色素増感太陽電池の商業化を發表する企業が出てくるものと推定される。しかし、色素増感太陽電池がはん用の太陽電池として広く普及するためには、更なる高性能化のための研究開発は必須であり変換効率 15% のモジュールの製作が最終ターゲットとなろう。変換効率 15% のモジュールが達成されれば、PV2030 の最終目標である 7 円 / (kW・h) の電力供給が可能となるからである。今後の発展を期待したい。

文 献

- (1) 荒川裕則, “色素増感太陽電池開発の動向,” 太陽エネルギー, vol.35, no.1, pp.3-7, 2009.
- (2) M.K. Nazeeruddin, F.D. Angelis, S. Fantact, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, T. Bessho, and M. Grätzel, “Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizer,” J. Am. Chem. Soc., vol.127, no.48, pp.16835-16847, 2005.
- (3) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, “Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%,” Jpn. J. Appl. Phys.2, Lett., vol.45, no.25, pp.638-639, 2006.
- (4) J. Desilvestro, D. Ball, M. Bertoz, P. Infelta, and G. Tulloch, “Scaling up of dye solar cell technology for the market place,” Proc. 23rd EU-PVSEC, no.1CO.4.6, 2008.
- (5) Z.-S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara, and H. Arakawa, “Significant efficiency improvement of the black dye-sensitized solar cell through protonation of TiO₂ films,” Langmuir, vol.21, no.10, pp.4272-4276, 2005.
- (6) T. Yamaguchi, N. Shibayama, M. Nakade, Y. Abe, and H. Arakawa, “Development of new efficient Ru dyes having β -diketonate and terpyridine ligands for solar cells,” Proc. of SPIE, Organic Photovoltaics VIII, vol.6656, no.6656-7, 2007.
- (7) 宮坂 力, “色素増感太陽電池,” クリーンエネルギー, vol.17, no.9, pp.8-11, 2008.
- (8) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, and H. Arakawa, “Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO₂ photoelectrode,” Chem. Commun., no.45, pp.4767-4769, 2007.
- (9) 荒川裕則, “色素増感太陽電池の研究開発動向,” 光技術コンタクト, vol.45, pp.8-15, 2007.
- (10) “高耐久性色素増感太陽電池モジュールの研究開発,” 平成 20 年度「太陽光発電技術開発及び関連事業」成果報告会予稿集,

- p.17, NEDO, 2009.
- (11) 宇崎健史郎, 井上喬文, S. Pandey, 河野 充, 山口能弘, 瀬修二, “メッシュ電極を用いたタンデム色素増感太陽電池,” 2009 年電気化学秋季大会講演要旨集, p.278, 2009.
- (12) 新コンセプト太陽電池と製造プロセス, 宮坂 力 (監修), シーエムシー出版, p.103, 2009.
- (13) S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, R.H. -Baker, P. Pechy, P. Quaglitto, C. Barolo, G. Viscardi, and M. Grätzel, “Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridil photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films,” Langmuir, vol.18, no.3, pp.952-954, 2002.
- (14) Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, and P. Wang, “Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2 - (hexylthio) thiophene conjugated bipyridine,” J. Phys. Chem. C, vol.113, no.15, pp.6290-6297, 2009.
- (15) C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, and K.-C. Ho, “A ruthenium complex with superhigh light-harvesting capacity for dye-sensitized solar cells,” Angew. Chem. Int. Ed., vol.45, no.35, pp.5822-5825, 2006.
- (16) T. Bessho, E. Yoneda, J.H. Yum, M. Guglielmi, I. Tavernelli, H. Imai, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “New paradigm in molecular engineering of sensitizers for solar cell applications,” J. Am. Chem. Soc., vol.131, no.16, pp.5930-5934, 2009.
- (17) P. Wang, C. Klein, R.H. -Baker, S.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, “A high molecular extinction coefficient sensitizer for stable dye-sensitized solar cells,” J. Am. Chem. Soc., vol.127, no.3, pp.808-809, 2005.
- (18) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, and S. Uchida, “High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes,” J. Am. Chem. Soc., vol.126, no.39, pp.12218-12219, 2004.
- (19) N. Koumura, Z.S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, and K. Hara, “Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics,” J. Am. Chem. Soc., vol.128, no.44, pp.14256-14257, 2006.
- (20) M. Durre, A. Bamedi, A. Yasuda, and Nelles, “Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiency,” Appl. Phys. Lett., vol.84, no.17, pp.3397-3399, 2004.
- (21) 本村研一, 山口岳志, 荒川裕則, “直列タンデム構造を用いた色素増感太陽電池の高効率化の検討,” 日本化学会第 89 春季年会講演予稿集, no.3B5-09, 2009.

(平成 21 年 10 月 18 日受付 平成 21 年 11 月 30 日最終受付)



あらかわ ひろのり
荒川 裕則

昭 51 東工大大学院博士課程了。同年通産省工業技術院東京工業試験所入所。研究室長。研究部長を経て独立行政法人産総研光反応制御研究センター長。平 16 東京理科大学教授。平 21 から同大学院総合化学研究科長。平 16 日本エネルギー学会賞受賞等。著書「色素増感太陽電池」など。