

色素増感太陽電池の耐久性評価

東京理科大学 大学院総合化学研究科 荒川裕則

1) はじめに

日本の太陽光発電技術開発のロードマップ PV2030+によると10年後2020年までに開発すべき太陽電池セル製造コストとして75円/Wpを目標としている。これを達成するためには例えばCIS系太陽電池であると18%の変換効率が必要となる。一方、色素増感太陽電池では10%の変換効率を達成することが目標となる。現在、色素増感太陽電池の性能は研究室レベルの5mm角セルで11-12%程度、¹⁾10cm角サブモジュール程度でも変換効率10%程度が報告されている。²⁾10cm以上のモジュール・サブモジュールの製作については、国内ではアイシン精機(株)―豊田中央研究所、³⁾(株)フジクラ、⁴⁾島根県産業技術センター、⁵⁾ペクセルテクノロジー社⁶⁾等がメートルサイズのパネルのデモ展示を行っている。海外では、オーストラリアに本拠地を置くDyesol社が、半透明衝立型パネルを公開している。⁷⁾また韓国のDonjing Semichem社もメートルサイズのモジュールを公開している。英国に本拠地を置くG24i社はステンレス基板フレキシブル色素増感太陽電池の商業化を発表している。⁸⁾ソニー(株)は室内用の色素増感太陽電池商品を目指した研究開発を行っており5cm角程度で8%程度の性能が報告されている。⁹⁾

色素増感太陽電池の屋外用モジュールとしては当然、その耐久性が求められるが、その耐久性については、JIS規格耐環境性・耐久性に基づく屋内での加速試験や屋外での実証試験が検討されている。本稿では、色素増感太陽電池の耐久性の研究開発の現状について紹介する。

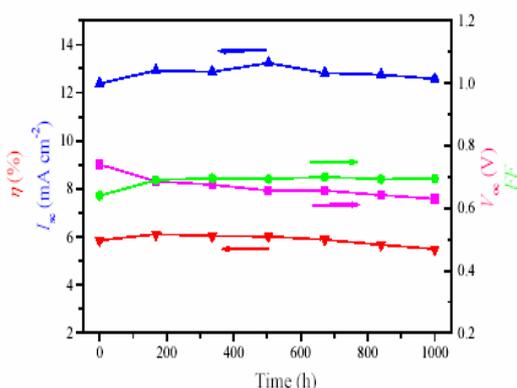
2) ヨーロッパの動向

色素増感太陽電池の開発者であるEPFLのGraetzel教授らは、その発表以来継続的に研究室レベルのミニセルを用いて封止セルの連続光照射特性や耐熱性について検討している。約6年前に、すでに395nmカットオフフィルターを用いたAM1.5, 1sun, 100mW/cm²の照射条件で7000時間の連続照射に耐えることができ、これは約7年の寿命があることを報告している。最近では、Z907のような長い炭化水素鎖をRu色素の配位子に持つ疎水性色素を用いて耐熱性を検討している。図1に結果を示すが、80℃の高温で1000時間処理後の性能低下が5%以下であること報告している。また55℃で1000時間の連続光照射でも性能低下は5%以下であるという。セルの性能は6%である。¹⁰⁾また、最近、イオン性液体の混合物を基本とする電解質溶液を用いたZ907色素増感太陽電池(性能7.5%)でAM1.5の紫外光カットフィルターなしの全光照射かつ60℃の条件で1000時間後の性能低下は7%以下であることを報告している。図2にその結果を示す。この色素増感太陽電池は、従来溶媒系電解質にくらべ性能が低いとされていたイオン性液体を使用しながらも高い変換効率(最高8.25%)を持ち、かつ光や熱に高い耐久性を持つことが特徴である。¹¹⁾

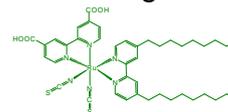
オランダECNでは有機溶媒のメトキシプロピオニトリルを用いた電解質溶液を用いたセルで1sun、60℃で耐久性試験を行い、約100日安定であることを報告している。図3に結果を示す。ECNは色素増感太陽電池の屋外実証試験を行っていたこともある。

また、ドイツのフラウンホーファー協会の太陽エネルギー研究所（ISE）の Hinsch らはガラスフリットを用いて封止したセルの開発を行っているが、耐久性は熱圧着性フィルムを用いたセルに比べ、優れているものと考えられる。

Thermal stability results @ EPFL



- Test in the dark
- Hydrophobic Ru-dye
- Power change < 5 % after 1000 h @ 80° C
- IEC 1646: thermal annealing



6 % efficient 0.25 cm² test cells (LPI-EPFL, Wang et al. Nature Materials 18.05.2003)
Light & thermal @ 55° C: less than 5 % performance drop after 1000 hours

図 1 Graetzel 教授らにより報告されている色素増感太陽電池の 80°Cでの耐熱性試験

3) オーストラリア Dyesol 社の動向

Dyesol 社は Graetzel 教授らと共同で行った耐熱・耐光性試験の結果を報告している。¹²⁾ 図 4 に 6000 時間の連続照射・耐熱試験結果を示す。セルサイズは 5mm 角程度、色素は Z907 と N719、電解液は Z960 と報告している。Z960 電解液はイオン性液体と考えられる。変換効率は 5-6% である。0.8sun の照射強度で、温度は 55-60°C で初期 1000 時間は若干性能低下があるものの、それ以後は 6000 時間まで安定であることを示している。中央部ヨーロッパの太陽光強度に換算すると 10 年間の耐久性がある主張している。彼らは 6000 時間以降も連続テストを続け 20000 時間 (27.4 ヶ月) まで実施している。これは累積エネルギー照射量 16000kWh/m² に相当し、これは中央部ヨーロッパでの使用に換算す

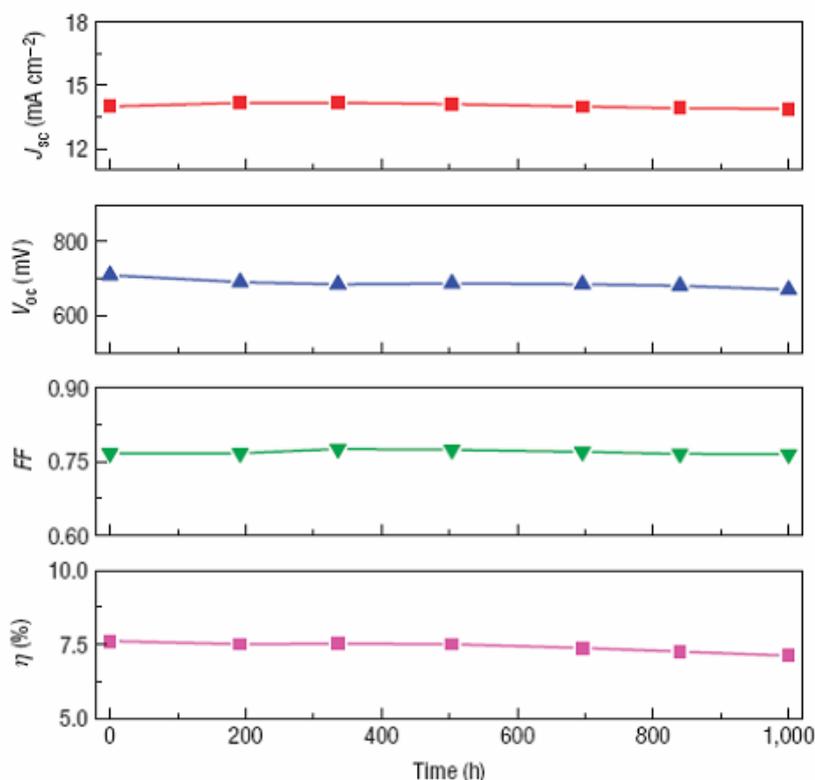


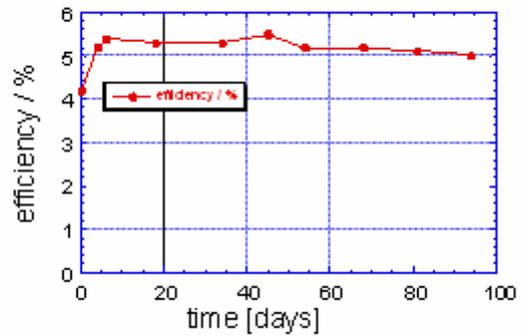
図 2 イオン性液体電解質を用いた色素増感太陽電池の 60°Cで AM1.5G 擬似太陽光連続照射試験における太陽電池の性能 (η , J_{sc} , V_{oc} , ff) の経時変化

ると 32 年間の耐久性、南部ヨーロッパやシドニーでの使用に換算すると 18 年の耐久性があるとしている。また彼らは、面積 100cm² 弱の 6 直列サブモジュールを用いて熱サイクル試験も検討している。熱サイクル試験は -40℃ から 85℃ までの 1 サイクルを 200 サイクル行うテストであり国際電気標準会議の太陽電池の耐久性のひとつの標準テスト (IEC1646) である。彼らは、50 サイクル後の結果を報告している。その結果を図 5 に示す。熱サイクル後に、0.1sun から 1 sun までの光照射で性能を試験しているが、0.1sun や 0.3sun では、明らかに性能低下は見られるものの、1sun ではわずかな低下に留まることを示している。これらのセルやサブモジュールの封止方法については明らかになっていないが、おそらく熱圧着性フィルムを用いているものと考えられる。Dyesol 社 2009 年 8 月に、韓国のベンチャー企業 NIMO 社とソウル近郊に生産のためのパイロットプラントの建設を行うと発表した。



図 5 Dyesol 社で行われた耐久性試験用セル（面積<100cm²）と、それを用いた熱サイクル試験 50 サイクル後の性能

ECN: Thermal stress at 60° C



Masterplate, measuring under „1 sun“ thermal stable solvent propionitrile

図 3 オランダ ECN で行われた有機溶媒系電解質を用いた色素増感太陽電池の 60℃での光照射試験 (1sun)

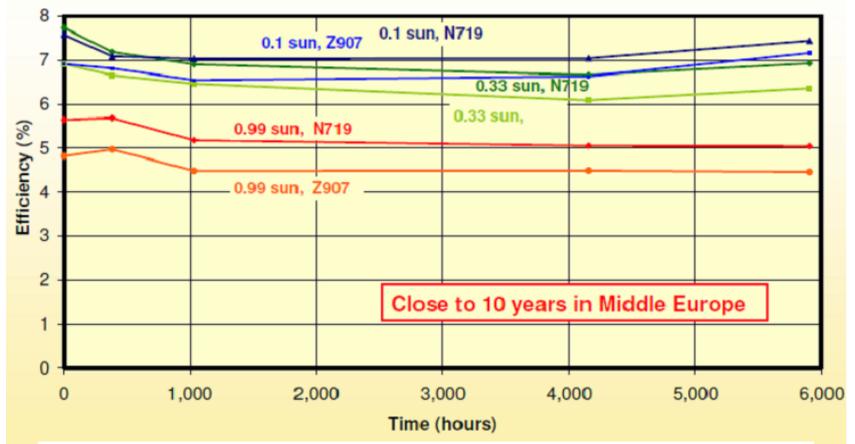
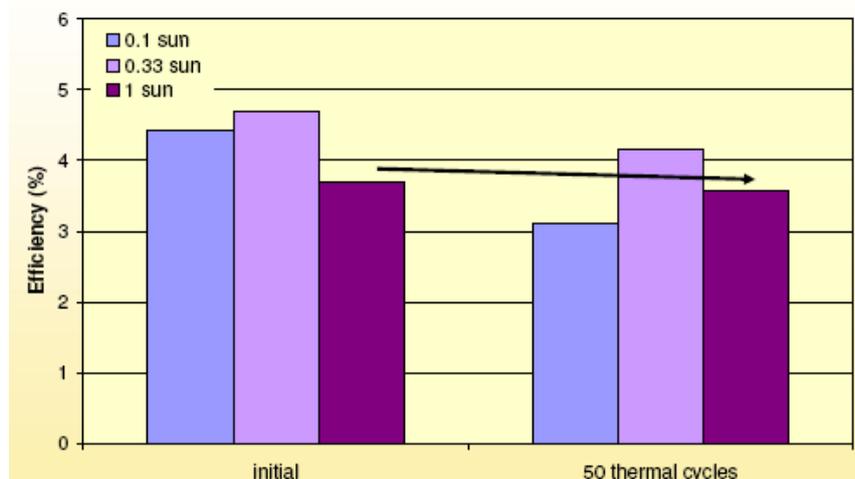


図 4 Dyesol 社による 60℃で 0.1sun から 0.99sun の光強度での 6000 時間連続照射試験の結果

Initial performance vs after 50 thermal cycles



4) 国内の動向

国内ではアイシン精機—豊田中研グループが、2003年に色素増感太陽電池パネルを用いて耐久性に関する屋外実証試験を行った。¹³⁾その結果を図6に示す。約半年で封止部材が破壊され電解質溶液の漏洩が観察されたとのことであった。その後、彼らは、10cm角程度の3直列3並列サブモジュールを用いて、2年半以上の耐久性に関する屋外実証試験を行っている。^{14,15)}使用したセルと屋外実証試験の結果を図7に示す。

アイシン精機(株)-豊田中研(株) 4基のDSCモジュールの半年間にわたる発電量の変化

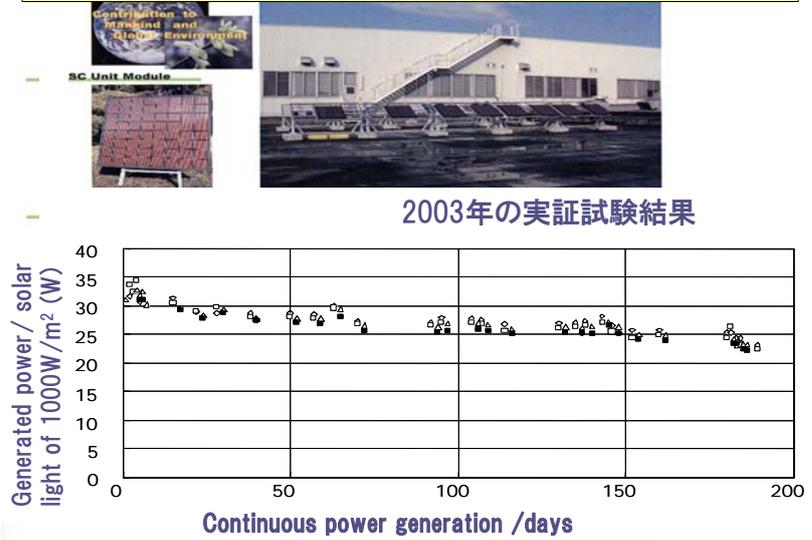


図6 アイシン精機(株)—豊田中研(株)による色素増感太陽電池の屋外実証試験と、その性能の経時変化

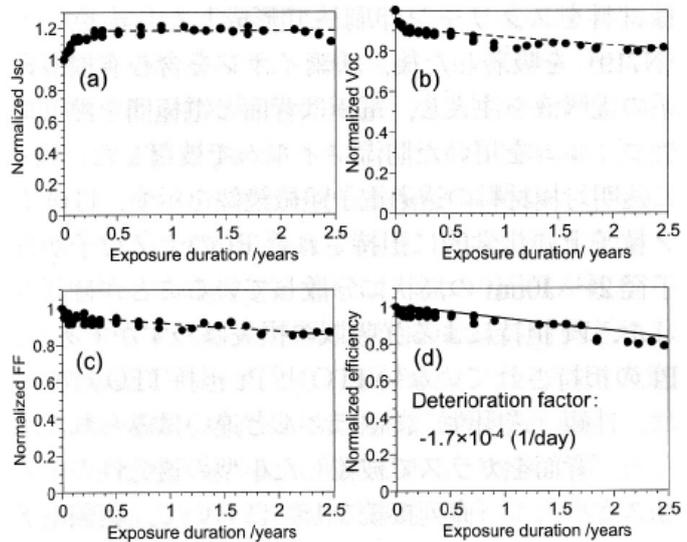
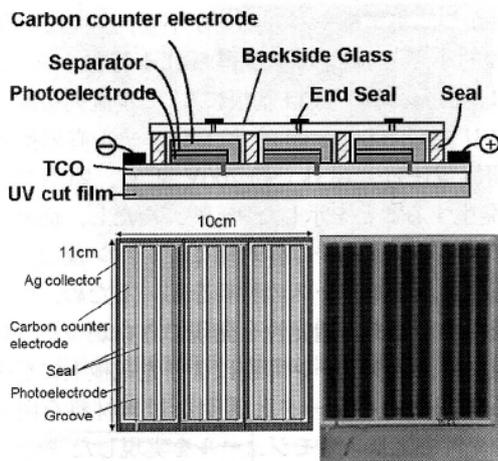


図7 アイシン精機(株)—豊田中研(株)による 10cm 角3直列3並列色素増感太陽電池サブモジュールを用いた屋外実証試験 (2.5年) と、その性能の経時変化

電解質溶液は有機溶媒系であり、サブモジュールの表面にはUVカットフィルムを装着している。変換効率は約2年半で約20%低下している。その内訳は、 J_{sc} には大きな変化は無いが V_{oc} と ff が徐々に低下している。彼らは、その原因についても解析し、劣化の主原因は電解質溶液の劣化であると結論付けている。封止問題は解決されているが、有機溶媒を使用する電解質溶液に、まだ改善の余地が残る。

Large area DSC module panels

アイシン精機—豊田中研グループとならび、(株)フジクラグループも、最近 20cm 角のグリッド配線型ユニットセルで構成されるメートルサイズのパネル(図8参照)を用いて屋外実証試験を最近開始した。その結果は、まだ公開されていないが、屋内での加速耐久性試験についての結果を報告している。¹⁶⁾



図8 (株)フジクラが行っている色素増感太陽電池の屋外実証試験の様子

色素増感太陽電池の耐久性試験としては屋内で実行される加速試験がある。例えば、NEDOの太陽光発電プロジェクトにおいては、アモルファスシリコン対応の耐環境性・耐久性試験を色素増感太陽電池の耐久性に試験に使用されている。図9にそれを示す。

色素増感太陽電池における耐久性検討

色素増感太陽電池用の耐久性評価法は確立されていない



JIS規格 C8938試験(アモルファスシリコン太陽電池モジュールの環境試験方法及び耐久性試験方法)を適用

環境試験	耐久性試験
<ul style="list-style-type: none"> ・温度サイクル試験A-1 ・温湿度サイクル試験A-2 ・端子強度試験A-3 ・塩水噴霧試験A-4 ・光照射試験A-5 ・ホットスポット試験A-6 ・耐風圧試験A-7 ・降電試験A-8 ・防水試験A-9 ・ねじり試験A-10 	<ul style="list-style-type: none"> ・耐熱性(高温保存)試験B-1 ・耐湿性試験B-2 <p>その他の試験</p> <ul style="list-style-type: none"> ・シーケンス試験D-1
	<ul style="list-style-type: none"> ・温度サイクル試験A-1 (90°C~-40°C) × 200サイクル ・温湿度サイクル試験A-2 (85°C, 相対湿度85%~-40°C) × 10サイクル ・光照射試験A-5 (255±25.5W/m²(波長範囲300~700nm)) × 500 h ・耐湿性試験B-2 (85°C, 相対湿度85%) × 1000 h

図9 色素増感太陽電池の耐環境性・耐久性試験

加速耐久試験は、5cm 角の配線型ユニットセルで行われた。封止剤は熱圧着フィルムであり、電解質溶液はイオン性液体である。このセルを乾燥アルゴン雰囲気下 85°C で熱しても、イオン性液体を電解質として用いたセルの封止は問題なかったという。しかし、メトキシアセトニトリルのような有機溶媒を使用した系では電解質溶液の漏れが

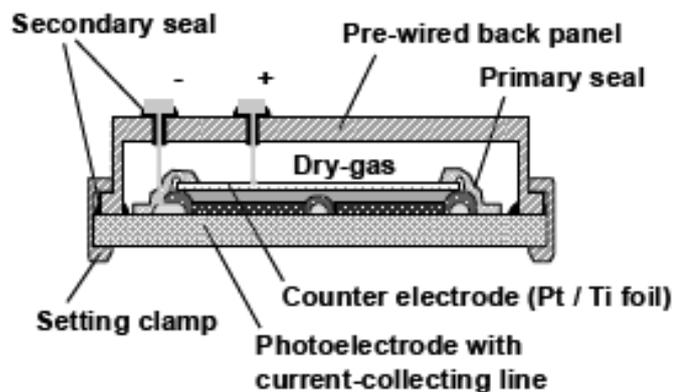
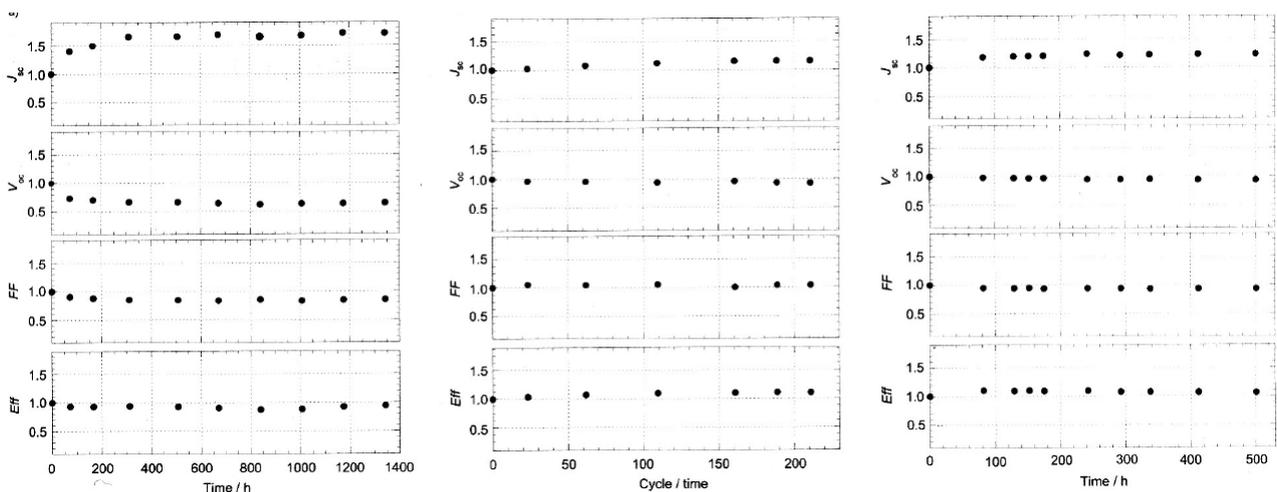


図 10 (株)フジクラが開発した色素増感太陽電池の水を遮断するパッケージ構造

確認されている。さらに、彼らはこのセルを用いて JIS 規格 C-8938 試験についても検討した。JIS 規格 C-8938 試験は、アモルファスシリコン太陽電池対応の耐環境性試験である。多くの試験が含まれているが、具体的にはセル温度を-40°C から 85°C までの 1 サイクルを 200 サイクル行う熱サイクル試験、(温度サイクル試験とも言う) (A-1)、85%湿度で-40°C から 85°C までの 1 サイクルを 10 サイクル行う温湿度サイクル試験 (A-2)、1 sun(1000W/m²)、約 50°C で積算日射量 200kW/m² 以上で 500 時間連続光照射を行う光照射試験 (A-5) さらに 85%湿度、85°C で 1000 時間の耐久性試験する耐湿性試験 (B-5) の 4 つの試験を行った。裸のセルでは耐湿性試験で大きな性能低下があったが、彼らは、図 10 に示すような外部からの水の浸入を防ぐパッケージをセルに施し、耐久性高めた。



耐湿性試験(85°C, 85%湿度) 熱サイクル試験(-40°C ~ 85°C) 光照射試験(AM1.5)
図 11 イオン性液体電解質を用いた色素増感太陽電池の JIS 規格 C-8938 試験の結果

図 11 に湿熱耐久性試験（耐湿性試験；85%湿度、85℃で 1000 時間）、熱サイクル試験（温度サイクル試験、-40℃から 85℃までの 1 サイクルを 200 サイクル）、光照射試験（AM1.5, 100W/m² で 500 時間）の結果を示す。湿熱耐久性試験において若干経時変化は見られるが、耐久性にはほぼ問題ないことがわかる。従って、イオン性液体を使用したセルでの耐久性は、この水を遮断できるパッケージを施したセルで、ほぼ問題ないことが検証された。これらの結果を踏まえて、かれらは屋外実証試験に取り組んでいる。イオン性液体を用いたセルの問題は、有機溶媒系電解質を用いたセルにくらべ性能が劣るところである、冒頭に紹介したように昨今、イオン性液体を用いたセル（5mm 角程度）でも 8 %の変換効率が達成されているので、イオン性液体を電解質として色素増感太陽電池モジュールも実用化の視野が開けるものと考えられる。

我々、東京理科大は、有機溶媒系電解質を用いた 10cm 角のグリッド配線型サブモジュールを用いて色素増感太陽電池の耐久性試験を検討している。まず温度サイクル試験（A-1 試験）について、種々の有機溶媒系電解質を用いたブラック・ダイ色素増感太陽電池を用いて検討を行った。セルサイズは 5mmx40mm の単セルである。図 12 に示すように用いる有機溶媒により性能が著しく異なることが明らかとなった。¹⁷⁾

アセトニトリルやプロピオニトリルのような低沸点溶媒系電解質では 40 サイクル以内で、変換効率が 0%となった。封止部が破壊されたことが主要因である。一方メトキシプロピオニトリルのような高沸点溶媒では、200 サイクル後でも性能低下は 80%と著しいが、電池性能が維持されることが明らかとなった。

そこで、グリッド配線を伴う 10cm 角のサブモジュールで、温度サイクル試験に対する最適化を検討したところ、200 サイクル後の低下率を 40%まで抑えることができた。図 13 に示す。また N719 色素を用いた 10cm 角サブモジュールでは、低下率を 20%まで抑えることができています。¹⁸⁾残された課題は、封止の完全化、グリッド配線の高温電解質溶液からの保護、色素ならびに電解質溶液の劣化の抑制が挙げられるが、解決されるものと考えている。

温湿度試験（A-2 試験）についても、5mmx40mm の単セルとグリッド配線構造を持つ 10cm 角サブモジュールについて検討を行った。図 14 に示すように、85%湿度で-40℃から 85℃

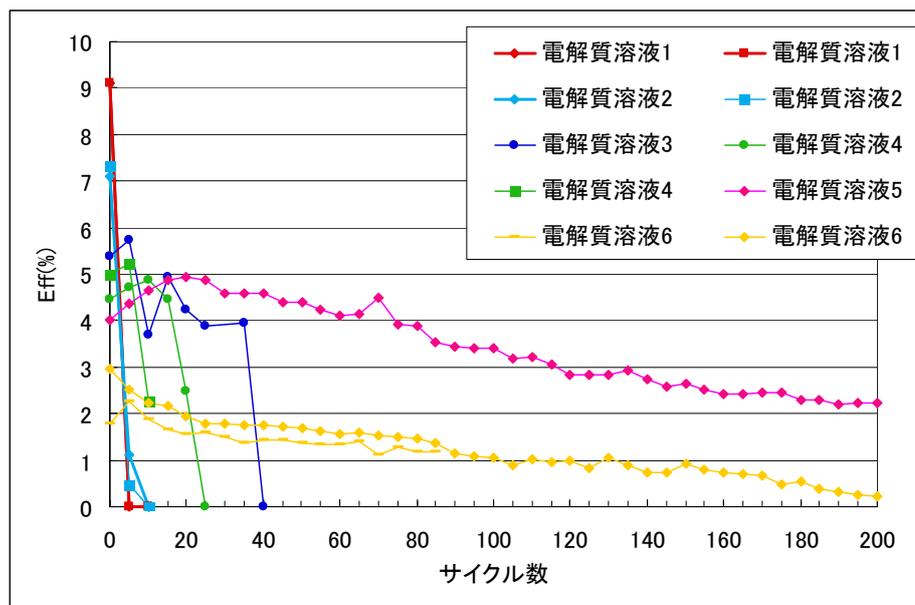


図 12 種々の有機溶媒を用いた電解質からなる色素増感太陽電池の熱サイクル試験（-40℃～85℃、200 サイクル）結果

までの1サイクルを10サイクル行う温湿度サイクル試験後の性能低下は10cm角サブモジュールで1%以下であり、この試験は有機溶媒系電解質を用いた色素増感太陽電池サブモジュールでクリアしたことになる。

光照射試験（A-5試験）について5mmx40mmの単セルで検討した結果を図15に示す。N719色素あるいはブラック・ダイ色素を用いた色素増感太陽電池は両方とも、AM1.5, 100mW/cm²の擬似太陽光照射下では200時間連続照射下で性能が0まで低下した。これは紫外線照射による劣化である。紫外線をカットするフィルターを用いて同様の試験を行った結果500時間の連続照射で低下率はほぼ0であった。500時間以後の連続照射ではブラック・ダイ色素を用いた色素増感太陽電池に劣化が見られたが、今後の検討で改善できると思われる。JISの規定では、350nm-700nmの照射強度は255±25.5W/m²と規定されているので、AM1.5100mW/cm²の照射光源からは試験で規定されてい

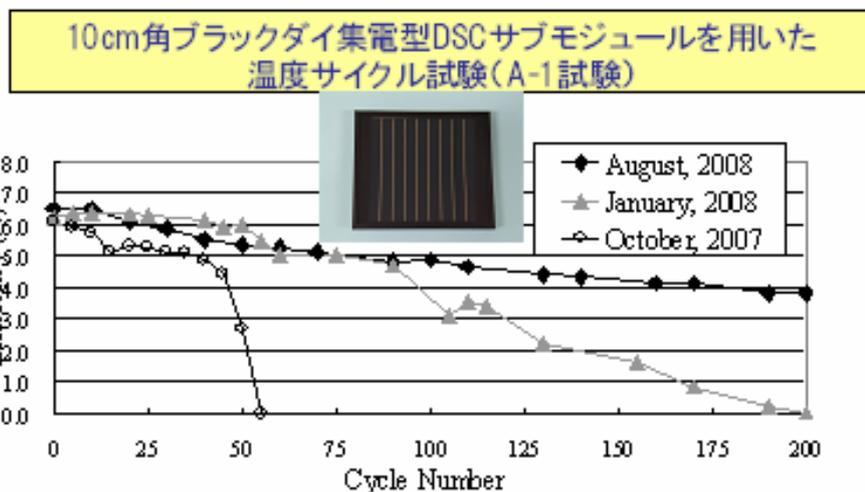


図13 10cm角グリッド配線構造型ブラック・ダイ色素増感太陽電池（有機溶媒系電解質）の熱サイクル試験（-40℃～85℃, 200サイクル）（JIS規格C-8938, A-1試験）結果

10cm角ブラックダイおよびN719色素集電型DSCサブモジュールを用いた温湿度サイクル試験(A-2試験)

条件: 85±2℃～-40±3℃の温度変化を、湿度85%で10サイクル実施。

-N719色素を用いた10cm角サブモジュールの安定性

Cycle	J _{sc} [mA cm ⁻²]	V _{oc} [V]	ff [-]	Efficiency [%]	Relative Eff [%]
0	15.6	0.67	0.65	6.80	100
10	15.7	0.66	0.64	6.67	98.1



-Black dyeを用いた10cm角サブモジュールの安定性

Cycle	J _{sc} [mA cm ⁻²]	V _{oc} [V]	ff [-]	Efficiency [%]	Relative Eff [%]
0	15.8	0.62	0.58	5.72	100
10	14.0	0.63	0.65	5.70	99.7



温湿度サイクル試験(A-2試験)による性能劣化はほとんど認められず、A-2試験については合格したとみなせる。

図14 10cm角グリッド配線構造型色素増感太陽電池（有機溶媒系電解質）の温湿度試験（-40℃～85℃, 85%湿度, 10サイクル）（JIS規格C-8938 A-2試験）結果

る照射光量の約 2 倍の $480\text{W}/\text{m}^2$ の強度で試験した結果になる。

耐湿性試験 (B-5 試験) については、現在検討中であり、今後報告する予定である。まとめると、 160°C 程度の沸点を有する有機系溶媒を使用した電解質溶液を用いた色素増感太陽電池においても、JIS 規格 C-8938 試験のうち温湿度試験 (A-2 試験)、光照射試験 (A-5 試験) の耐久性についてほぼ問題ない結果が

得られている。温度サイクル試験 (A-1 試験) では、現在試験後の性能低下が 20% 程度あるものの、今後の検討により耐久性の目標値を達成できる可能性がある。耐湿熱試験 (B-5 試験) は、これらの試験の中で最も厳しい耐久性が要求される試験である。現在鋭意検討され、目標は達成されていないが、イオン性液体を用いた色素増感太陽電池モジュールでは、水分遮断するパッケージの使用で達成されているので目標達成の可能性は十分にあるといえよう。

4) おわりに

色素増感太陽電池の耐久性についての研究開発状況を紹介した。大型モジュールやパネルを用いた屋外実証試験の結果はそれほど多く報告されていない状況であるが、実際は多くの企業で検討されているものと考えられる。加速試験では例えば試験開始後 2 年半を経過した途中結果では、ほぼ良好な結果であることが報告されている。色素増感太陽電池の実用化を確実なものにするためには、引き続き屋外での長期の実証試験による耐久性の検証が必要である。

一方、加速試験に対応した JIS 規格 C-8938 試験に基づく耐久性試験の検討は、多く行われるようになった。その結果、例えばイオン性液体を電解質として用いる色素増感太陽電池においては、パッケージ技術と組み合わせたサブモジュールにおいて JIS 規格 C-8938 試験の A-1, A-2, A-5, B-5 の四つの試験において目標達成の成果も出ている。更なる、耐久性の向上を達成し、色素増感太陽電池の実用化につなげたいものである。

参考文献

1) M. Graetzel et al., J. Am. Chem. Soc., 115, 6835 (2005). ; L. Han et al., Jap.

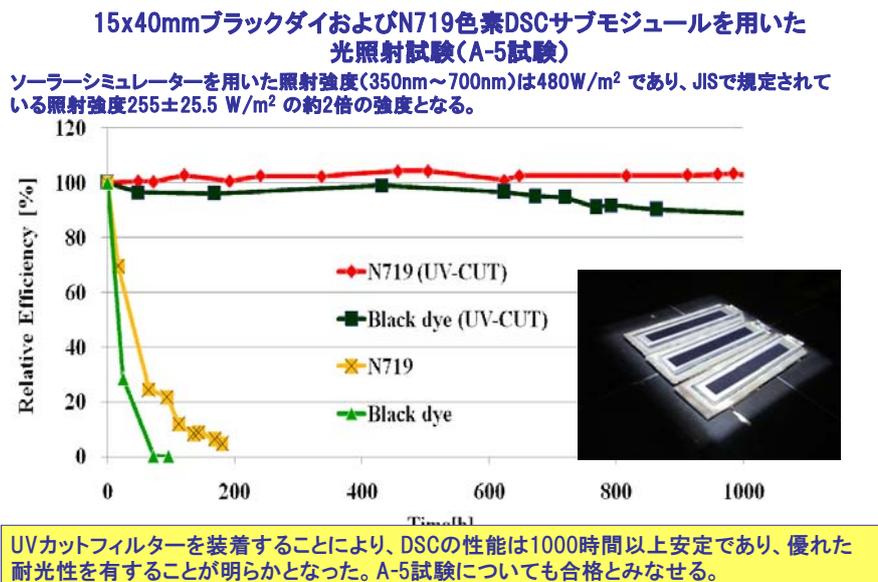


図 15 5mmx40mm の色素増感太陽電池単セルを用いた光照射試験結果(JIS 規格 C-8938 A-5 試験)

- J. Appl. Phys. Part2, 45, 638(2006).
- 2) H.Arakawa et al., Presentation at PVSEC-18, kalkota, India(2009).
 - 3) 色素増感太陽電池大阪シンポジウム (ICP プレシンポジウム) 2003 年 7 月 25 日。
 - 4) 2008 年 PV-EXPO にて展示。
 - 5) 2008 年 PV-EXPO にて展示。
 - 6) 2008 年 PV-EXPO にて展示。
 - 7) 2008 年 9 月 Spain の Valencia で行われた 23rd EU-PVSEC にて展示。
 - 8) <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20080502/151314/>
 - 9) 2008 年エコプロダクツにて展示。
 - 10) Wang, et al., Nature Materials, 2, 402(2003).
 - 11) Yu bai et al., Nature Materials, 7, 626(2008).
 - 12) H.Desilvestro et al, Proc. of 23rd EU-PVSEC, 1CO.4.5(2008).
 - 13) T.Toyota et al., J. Photochem photobiol. A, 164, 203(2004).
 - 14) N.kato et al., Solar Energy Materials and Siolar Cells, in press.
 - 15) 加藤ら, 太陽エネルギー, 35, 19(2009).
 - 16) 北村隆之, 太陽エネルギー, 35, 15(2009).
 - 17) H.Arakawa et al. Proc. of 23rd EU-PVSEC, 1CO.4.2(2008).
 - 18) H.Arakawa et al, Proc. of Renewable Energy 2008, IN-PV-014(2008).