

加圧法により作製した高性能なプラスチック基板型色素増感太陽電池

荒川 裕 則^{*1}・山口 岳 志^{*2}

1. はじめに

色素増感太陽電池(DSC)は従来のシリコン太陽電池などと比べ安価に作製できる上、10~11%程度の光電変換効率が報告されているため、近年注目され研究開発が活発化している^{1,2)}。特に導電性プラスチックを用いたDSCはプラスチックが有する軽量・安価・フレキシブルなどの特長を付与することができるため、商業的にも優位性があり非常に注目される分野である。しかしプラスチック基板はその耐熱温度が低いため、DSCのガラス電極で通常行われるTiO₂膜の高温焼成(450~550℃)を行うことはできず、ガラス基板に比べ性能が大幅に低下してしまう問題点がある。この問題の解決法としてこれまでにさまざまな研究機関や企業がプラスチック基板を用いた種々の光電極作製法を報告している^{3~9)}。Hagfeldtらはナノ構造TiO₂膜の低温作製方法として加圧法を紹介した^{3,4)}。この方法で作られたTiO₂膜を用いて、彼らは0.1sun照射下で光電変換効率5.5%を達成したが、1sun(AM1.5, 100mW/cm²)照射下では効率は3%まで減少した。宮坂らはバインダーフリーTiO₂ペーストを用いた低温成膜法を用いて、1sun照射下で5.8%、1/8sun照射下では6.4%の高い効率を得ている^{11,12)}。Durrらはリフトオフプロセスによる電極作製法を報告している¹³⁾。このプロセスでは、まず始めにガラス基板上の薄

い金の層の上にTiO₂膜を塗布する。その後TiO₂薄膜をガラス基板から分離し、ITO-PET上に非常に強い圧力で押し付けることによってTiO₂膜を移行させる。この方法で彼らは1sun照射下で変換効率5.8%を得ている。しかしこれらの効率では、太陽電池としての商業的な使用にはまだ不十分であると考えられる。

われわれはこの変換効率の向上を目的として、プラスチック型DSCの研究開発を行っている。さまざまな検討の結果、われわれが開発したチタニアペーストと加圧法を組み合わせた手法によって1sunの光量照射下で光電変換効率7~8%のプラスチック型DSCを開発することに成功した^{14,15)}。以下にわれわれが検討した、プラスチック型DSCの効率改善の検討結果を紹介する。

2. 高性能なプラスチック基板型色素増感太陽電池の作製

2.1 プラスチック基板光電極作製法の予備検討

われわれはまず、従来のプラスチックを光電極基板とした色素増感太陽電池(プラスチック基板DSC)の効率を超えるセルの開発を目指し、各種チタニア電極の作製法を検討した。その結果、チタニアナノ粒子を含むペーストを導電性プラスチック基板に塗布した後、プレス機により加圧処理を施すことで光電極を作製する加圧法において、他の手法よりも優れた効率が得られることを見出した。表1にプレス圧力の効果を示す。

ITO-PEN基板(13Ω/□, ベクセル社製)にドクターブレード法にて作製したチタニアペーストを

^{*1} Hironori Arakawa 東京理科大学工学部工業化学科教授 工学博士

^{*2} Takeshi Yamaguchi 同上 助教 工学博士
A Highly Efficient Plastic-Substrate Dye-Sensitized Solar Cell Prepared by Press Method

表1 プレス圧力の大きさと作製した太陽電池の性能

プレス圧力 (MPa)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (-)	η (%)
60	4.1	0.70	0.66	1.9
100	7.2	0.70	0.70	3.5
130	5.6	0.72	0.70	2.8
200	4.9	0.70	0.68	2.4

チタニアペースト：20wt% P25 EtOH 中分散、
色素：Black dye

塗布した後、プレス機にて加圧処理を施し、多孔質チタニア電極をプラスチック基板上に作製した。これを色素溶液に浸漬させた色素固定光電極を得た。使用した色素は表1のみ Black dye で、他はすべて N719 色素である。作製した光電極と対極とをスパーサーを挟んだ状態でクリップを用いてはさみ止め、間に電解液を注入することで DSC を作製した。電解液には、ヨウ素 0.05M、LiI 0.1M、DMPI 0.6M、TBP 0.5M を含むアセトニトリル溶液を使用した。I-V 測定はすべて AM1.5、100mW/cm² の光量に合わせたソーラシミュレータによる光照射下で行い、セル面積は電極面積をデジタルマイクロスコプで測定した値を用いて校正した。

TiO₂ 薄膜への加圧処理の効果として、①TiO₂ 粒子間ネットワークの形成、②導電性基板と TiO₂ 薄膜の密着性の向上の二つがあげられる。まず、①の電池性能への効果としては短絡電流密度(J_{sc})の向上が挙げられる。TiO₂ 薄膜にかかる圧力が 100MPa で J_{sc} は最大となりその後減少した。 J_{sc} の増加は、TiO₂ 粒子間ネットワークが形成されることで TiO₂ 薄膜内の電子の流れがスムーズになり、電流が上昇したものと考えられる。130MPa、200MPa では、圧力が高すぎるため TiO₂ 薄膜の細孔が減少し、色素の吸着量も減少したため J_{sc} も減少したと考えられる。②の効果としては FF の向上が挙げられる。圧力をかけることによって、チタニア薄膜はプラスチック基板と非常に強く密着した。このチタニア膜はプラスチック基板を曲げても容易には剥離せず、削り落とすことが困難であった。この強い密着性によりチタニア-ITO 界面の接合性が大きく改善され、 FF が向上したものと考えられる。なお、表1の結果から TiO₂ 薄膜にかかる圧力は 100MPa が最

適であった。以後の実験における加圧処理はすべて 100MPa で行った。

2.2 粒子径の異なるチタニアナノ粒子混合の効果—光閉じ込め効果—

上述の検討では市販のチタニアナノ粒子(P25)を使用した。さらなる高効率化のために水熱合成法にて作製した TiO₂ 粒子を用いて、N、M、M' の3種類のチタニアペーストを調製し検討を行った。チタニア濃度は全て 20wt% で固定とし、N は 20nm のチタニア粒子、M' は 20nm と 40nm のチタニア粒子の混合ペースト(7:3)、M は 20nm と 100nm のチタニア粒子の混合ペースト(7:3)である。結果を表2に示す。

表2から 20nm の TiO₂ 粒子をペーストに 40nm、100nm の TiO₂ 粒子を混合したペーストで光電極を作製すると J_{sc} が向上することがわかる。これは、粒子径の大きな TiO₂ 粒子を混合することで大粒子の光の散乱効果によって光の光路長が増加し、より光の吸収率が高くなったこと、いわゆる光閉じ込め効果による結果である。

2.3 電極作製条件が電池性能に及ぼす影響

チタニアペースト塗布後の電極作製条件が電池性能に及ぼす影響について検討した。図1に結果を示す。加圧処理は 100MPa で、TiO₂ ペーストは M ペーストを使用した。図1から三つの効果が読み取れる。(i)加熱による J_{sc} の増大、(ii)加圧による J_{sc} の増大、(iii)加熱処理を除くことによる FF の向上。(i)の効果としては、(1)および(2)の結果から 150℃加熱により TiO₂ 粒子間に接合が形成され J_{sc} が向上することが示唆された。

表2 混合粒子を用いる事による電池性能への効果

電極構造	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (-)	η (%)
N	6.1	0.75	0.68	3.1
N	6.6	0.76	0.70	3.5
M'	8.8	0.77	0.68	4.6
M'	8.9	0.76	0.66	4.4
M	10.7	0.76	0.66	5.4
M	11.6	0.73	0.67	5.7

チタニアペースト：EtOH 溶媒、20wt%、色素：N719

- (1) ペースト塗布→乾燥→浸漬
- (2) ペースト塗布→乾燥→加熱(150℃、10分)→浸漬
- (3) ペースト塗布→乾燥→加圧処理→浸漬
- (4) ペースト塗布→乾燥→加圧処理→加熱(150℃、10分)→浸漬
- (5) ペースト塗布→乾燥→加熱(150℃、10分)→加圧処理→浸漬

電極の 処理方法	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (-)	η (%)
(1)	4.7	0.77	0.61	2.2
(2)	8.9	0.76	0.66	4.4
(3)	10.2	0.79	0.75	6.0
(4)	10.7	0.76	0.66	5.4
(5)	10.6	0.76	0.66	5.3

色素：N719
TiO₂：20 nmと100 nm
を
7:3で混合
膜厚：約5 μ m
AM1.5、100 mW/cm²



加熱を行うと、熱膨張率の違いにより基板が歪み、基板とTiO₂薄膜の密着性が悪化する。

図1 電極作製条件が電池性能に及ぼす影響

しかし加圧処理を施した(3)、(4)および(5)では(2)よりも大きな J_{sc} が得られ、(ii)の効果が(i)よりも大きいことがわかる。また、加圧処理と加熱処理を組み合わせた(4)および(5)では、 J_{sc} は(3)より向上することはない。150℃の加熱処理による性能向上の効果は見られなかった。これは加圧処理をしたTiO₂薄膜のほうが加熱処理をしたものよりもはるかに強力なTiO₂粒子間ネットワークを形成しているということを示唆している。(iii)の結果の要因としては以下のことが挙げられる。ITO-PENに加熱処理した場合、ITOとPENの熱膨張率の差によってPENフィルムが湾曲する現象が観察された。基板が歪むことにより基板とTiO₂薄膜の間に小さな剥離が生じることが推定され、このためTiO₂/導電性基板界面での抵抗が増大し、電池全体の抵抗で決まるファクターであるFFも低下したものと考えられる。以上の結果からITO-PENを基板として用いる場合は、(3)のペースト塗布→大気中室温で乾燥→加圧処理→浸漬の手順でTiO₂光電極を作製することが望ましいと考えられる。以後のTiO₂薄膜はすべてこの手順を採用した。

2. 4 チタニアペースト分散媒による効果

チタニアペーストの分散媒としてエタノールを水に変えることによって電池性能が更に向上することを見出した。結果を図2に示す。水分散媒ペー

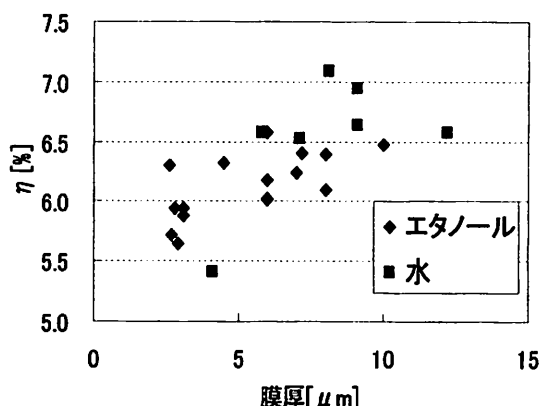


図2 ペースト分散媒と膜厚がDSCの性能に及ぼす影響

ストにより電極の膜厚を多少厚くすることができ、変換効率を向上できた。水を分散媒とし20nmと100nmのTiO₂粒子を7:3の割合で混合したペーストを使用し、加圧法(100MPa)で作製した電極を用いることで、光電変換効率7.1% (J_{sc} = 12.4 mA/cm², V_{oc} = 0.75V, FF = 0.76)の値を達成した。また、このTiO₂薄膜の機械的密着性をJIS-K 5600-5-4: 99の引っ掻き硬度(鉛筆法)で測定したところ、鉛筆硬度3Hまでは傷が生じないことを確認でき、加圧法により作製した電極が十分な強度を持っていることが確認できた。

2. 5 プレス圧力の太陽電池性能に及ぼす影響

チタニア粒子の光閉じ込め効果、電極作製条件

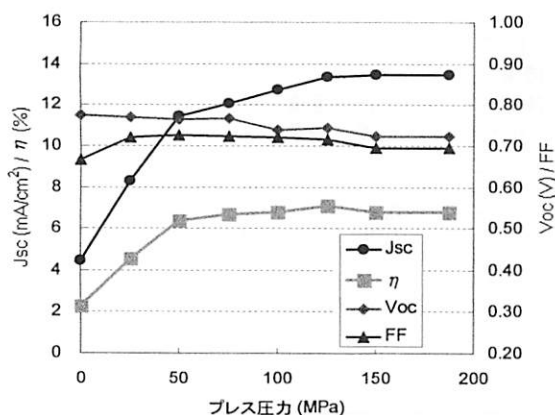


図3 プレス圧力がDSCの性能に及ぼす影響

等、最適化された条件を用いて、プレス圧力の詳細な検討を行った。図3にプレス圧力が電池性能に及ぼす影響を示す。チタニア電極の膜厚は6から7 μm である。 J_{sc} は常圧では4 mA/cm^2 程度であるがプレス圧50MPaまで急激に増大し12 mA/cm^2 程度となり、その後も多少増大し125MPa付近ではほぼ一定値となった。 FF は50MPaで極大値を示し、150MPa以上では多少低下した値となった。高すぎる圧力ではITOにクラックが生じシート抵抗が増加する可能性があるが、本検討における条件下ではシート抵抗の増加は見られなかった。また、 V_{oc} はプレス圧力の増加とともに減少する傾向にあった。この原因についての詳細は不明だが、 FF の場合と同様に、チタニア粒子間の細孔

が詰まりすぎることによって電解液の移動が阻害され、逆電子移動が増加することにより V_{oc} の値が減少したと推測される。結果として変換効率は75MPaから190MPaの範囲で7%近い値でほぼ一定となった。この後の検討においてもプレス処理は100MPaで固定して検討を行った。

2.6 UV オゾン処理による性能向上効果

ITO-PEN フィルムを特に処理することなくそのまま使用すると、水を溶媒としたペーストを塗布する場合、ペーストが基板表面ではじかれやすいという問題があった。そこでITO-PEN 基板に対してスパッタ処理、エッチング処理、ならびにUV オゾン処理などの基板表面の改質を検討した。この中でもUV オゾン処理による性能改善が顕著であった。またUV オゾン処理のさらなる利用法として、 TiO_2 膜に対してのUV オゾン処理についても検討した。図4に TiO_2 膜にUV オゾン処理した結果を示す。基板表面へUV オゾン処理を行った場合、主に J_{sc} が向上し効率も約0.3~0.4%程度向上した。また、プラスチック電極は高温焼成過程を含まないため、 TiO_2 薄膜中に TiO_2 以外の残存物が存在することが容易に想像できる。このことを解決するために加圧処理にて作製した TiO_2 膜へのUV オゾン処理を試みた結果、 J_{sc} が改善され η も向上した。 TiO_2 の紫外線照射時の有機物分解能およびUV オゾン処理中

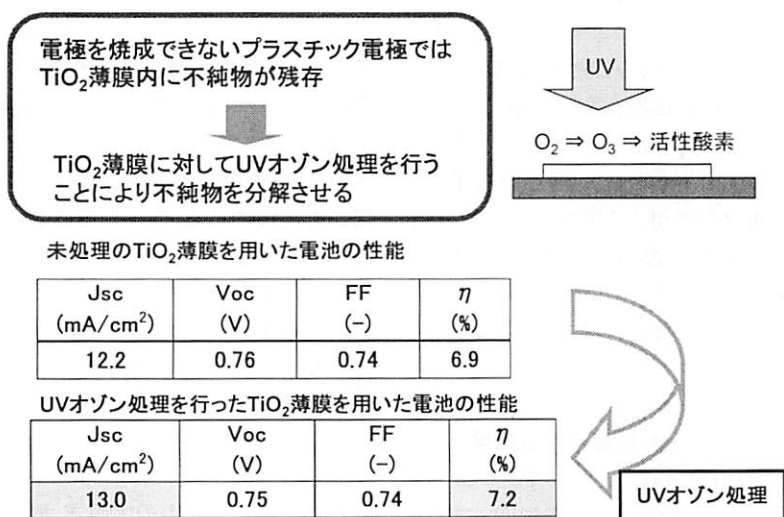


図4 TiO_2 薄膜へのUV オゾン処理の効果

に発生する活性酸素により TiO_2 膜中の不純物が除去され性能向上につながったと考えられる。これら2種の表面改質を重ねて使用することで、効率7.4%を達成できた。

2.7 チタニア膜の厚膜化と反射防止膜による向上

最後に、反射防止膜(AR膜)についての検討を行った。太陽電池において入射光強度と電流値は比例関係にあり、透明導電性基板の透過率は電池性能に直結する。反射防止膜を光入射面に使用することで透明導電性基板の反射率を減少させ透過率を向上することができる。実際に購入した反射防止膜を光電極の入射側に装着し作製したプラスチック型 DSC の性能を表3に示す。

表3の検討において、 TiO_2 膜の膜厚を $10\mu\text{m}$ 程度としたことにより、AR膜なしの条件でも効率7.8%を達成できた。これらのセルに反射防止膜を付けたことにより、 J_{sc} はさらに向上した。この結果として8.1%という非常に高い光電変換

表3 反射防止膜つきプラスチック型 DSC の性能

AR 膜	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	膜厚 (μm)
無し	14.25	0.734	0.740	7.74	9.8
	14.23	0.742	0.747	7.89	10.1
有り	14.53	0.741	0.756	8.14	10.3
	14.55	0.751	0.747	8.16	9.9

効率を $1\text{ sun}(\text{AM1.5}, 100\text{mW}/\text{cm}^2)$ の条件下で達成した。図5に、これまでの最適化条件を示す。

2.8 太陽電池性能評価公的機関((独)産業技術総合研究所)による性能評価

われわれの研究室の測定で、プラスチック基板色素増感太陽電池において非常に高い性能を得ることに成功したので、太陽電池測定の標準機関である産業技術総合研究所(以下 AIST)での測定を依頼した。AIST での性能測定では、セルエリアの規定のため光遮蔽マスクを装着し温度は 25°C に保たれた状態で測定する。また、太陽電池の公認データとして認められる最小のセルサイズは $1\times 1\text{ cm}$ サイズであるので、このサイズのプラスチック基板色素増感太陽電池を作製した。AIST で測定された結果を図6に示す。作製した 1.111 cm^2 の面積をもつプラスチック型 DSC の AIST での標準測定にて、 $J_{sc}=\text{Isc}/\text{area}=16.64\text{ mA}/1.111\text{ cm}^2=14.98\text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{oc}=0.732\text{ V}$, $\text{FF}=0.692$, 光電変換効率として7.6%の値を達成した。この値は標準機関に認証されたプラスチック型色素増感太陽電池として、現在世界最高の値であり、われわれの開発したプラスチック型 DSC が十分に高い効率を有していることが検証された。

2.9 10cm 角プラスチック基板色素増感太陽電池サブモジュールの製作の試み

1 cm 角サイズのプラスチック基板色素増感太

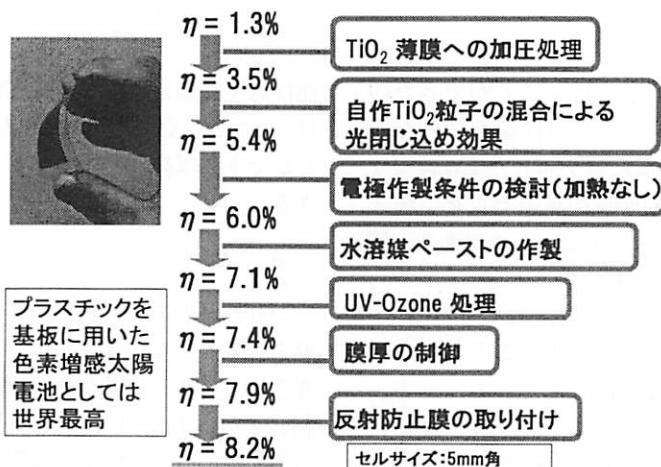
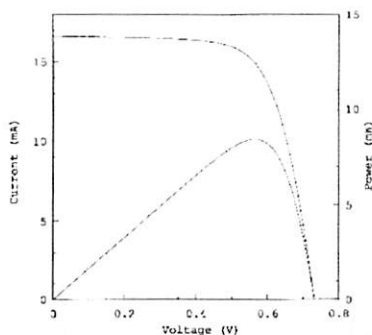


図5 プラスチック基板色素増感太陽電池の変換効率の劇的な向上

I-V CURVE
T0069904-3 1.111 cm² (aperture area) W453



2008年3月測定

Date : 4 Mar 2008

Data No : 00000001-01

Sample No : 00000001-01

Repeat Times : 1

Isc 16.64 mA

Voc 0.732 V

Pmax 2.43 mW

I_{max} 11.94 mA

V_{max} 0.561 V

F.F. 69.2 %

R_{ff}(Ω) 7.6 Ω

Temp. 25.0 °C

Temp. 25.0 °C

Area 1.000 cm²

Area 99.8 cm²

Note: Note

Isc to Voc

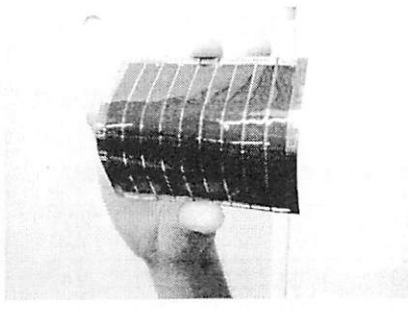
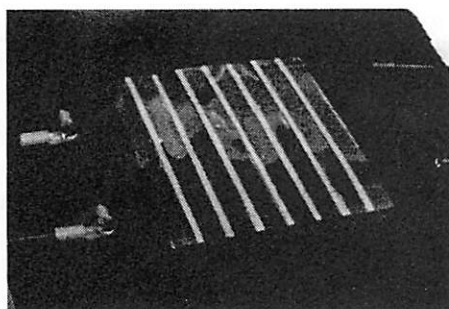
プラスチックフィルムを基板とした色素増感太陽電池(1cm角)にて世界最高性能である、**7.6%**の光電変換効率が認証された。

AIST

図6 AISTで測定された1×1 cm角プラスチック基板色素増感太陽電池の性能

外部直列接続プラスチック基板型10cm角DSCサブモジュール

集電型プラスチック基板10cm角DSCサブモジュール



光入射面積(ap): 96.9 cm², 発電部面積(ac): 61.5 cm²
短絡電流値(Isc): 108.0 mA, 開放電圧値(Voc): 5.19 V
形状因子(FF): 0.63, 光電変換効率 η (ap): 3.6%
発電部面積当り η (ac): 5.7%

光入射面積(ap): 77.8 cm², 発電部面積(ac): 69.2 cm²
短絡電流値(Isc): 756 mA, 開放電圧値(Voc): 0.72 V
形状因子(FF): 0.57, 光電変換効率 η (ap): 4.0%
発電部面積当り η (ac): 4.5%

図7 東京理科大が開発したプラスチック基板10cm角高性能色素増感太陽電池サブモジュール

陽電池で7.6%の高い性能を得ることができたので、10cm角のサブモジュールの作製を試みた。プラスチック基板に金属配線を施した集電型サブモジュールと10mm×95mmの単一セルを7個、外部接続した直列接続サブモジュールである。図7に、それらの写真を示す。

集電型サブモジュールでは、約78cm²のサブモジュールで変換効率4.0%を得ることができた。発電部当たりの変換効率は4.5%である。一方、外部接続した直列接続サブモジュールでは、約97cm²のサブモジュールで変換効率3.7%となった。このセルは非発電部分のエリアが多いので電池性

能は低く評価されるが、発電部当たりの変換効率は5.7%と高く、非発電部エリアを減少させることができれば高い性能のサブモジュールが作製できる。

3. おわりに

われわれの開発した、チタニア光電極の加熱製膜を必要としない加圧のみにより作製される高性能なプラスチック基板色素増感太陽電池について紹介した。1cm角で8%の変換効率を達成しているため、今後の研究開発課題としては、モジュール作製技術の確立と耐久性試験の検討が挙げられ

る。プラスチック基板色素増感太陽電池にご関心のある方々の協力を得て、是非実用化したいと考えている。ご意見・アドバイス等をいただければ幸いです。

参考文献

- 1) B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 1991, **353**, 737
- 2) M. Gratzel, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 8
- 3) H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2001, **145**, 107
- 4) H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S.E. Lindqvist, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *Nano Letters*, 2001, **1**, 97
- 5) G. Boschloo, H. Lindstrom, E. Magnusson, A. Holmberg, A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2002, **148**, 11
- 6) D. Zhang, T. Yoshida and H. Minoura, *Adv. Matter.*, 2003, **15**, 814

- 7) N.G. Park, K.M. Kim, M.G. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang and Y.J. Shin, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2349
- 8) T. Miyasaka and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1767
- 9) S. Uchida, M. Tomiura, H. Takizawa, M. Kawanaya, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2004, **164**, 93
- 10) S.A. Haque, E. Palomares, H.M. Upadhyaya, L. Otley, R.J. Potter, A.B. Holmes and J.R. Durrant, *Chem. Commun.*, 2003, 3008
- 11) Y. Kijitori, M. Ikegami and T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2007, **36**, 190
- 12) T. Miyasaka, M. Ikegami, and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, A455
- 13) M. Durr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda and G. Nelles, *Nature Materials*, 2005, **4**, 607
- 14) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2007, 4767
- 15) Takeshi Yamaguchi, Nobuyuki Tobe, Daisuke Matsumoto, Takuma Nagai, and Hironori Arakawa, submitted

■ 好評発売中 ■

濾過脱水・スラリー処理技術

監修 長瀬 洋一・薄井 洋基 B5判 263ページ 定価5,250円



スラリー状態の製品、中間製品は染料、顔料、窯業、製紙、醸造、無機化学品、上下水処理、排水処理、土木工業などの分野を始めとして、最近ではバイオ、半導体、セラミック、食品工業等の発達と共にますます拡大しています。醸造、バイオ、食品などではスラリーという表現は適切ではないでしょう。また(超)微粉体の場合も同様でしょう。適切な呼称が見当たらないほどに、固体状と液体状の混合物は多様化し、清浄は3次元的に広く分散しています。分野ごとに独特の処理技術が発達してきましたし、基礎学であろうとした「サスペンションのレオロジー」が対応しきれなかったのは当然の成り行きといえるのではないのでしょうか。

本書の編集プランの第I部は、サスペンションレオロジーの最近の成果を紹介。第II部では多種多様の濾過装置、濾材および汚泥用や最近開発された特殊な脱水装置、技術を紹介。第III部はスラリー処理と濾過に関連する工業界における代表例を提示。第IV部では上下水、特に異常な大量処理が必要になる生活排水処理技術の進歩をまとめていただき、第V部に圧密と濾過の最近の理論を示しまとめました。本書の執筆者は全て経験豊富なベテランであり、現場において大変役立つ内容となっております。

I. 基礎

1. サスペンションレオロジーモデルの基礎
2. サスペンションレオロジーモデルの最近の進歩—凝集性を考慮した球形微粒子分散系のレオロジーモデル—
3. サスペンションレオロジーモデルの最近の進歩—凝集性を考慮した非球形微粒子分散系のレオロジーモデル—
4. 固体状濃厚サスペンションのレオロジー概要

II. 工業用濾過とスラリー挙動—フィルタープレスに例にして—

1. フィルタプレスの構造・形式
2. スラリー脱水における課題と対処事例
3. 密閉式濾過機および濾過助剤
4. 遠心分離機—沈降機
5. 遠心分離機—濾過機
6. 多機能型濾過機 スツェシェ濾過機
7. 真空濾過機
8. スクリュープレス
9. その他の汚泥用脱水機

10. ベルトプレス脱水機
11. 遠心脱水機(デカンター)
12. 濾布の進歩と選定について
13. 金属濾材

III. 工業におけるスラリー処理と濾過

1. 染料工業における製造プロセスとスラリー処理
2. 清酒製造工程と分離技術
3. 製紙業におけるスラリーハンドリング
4. 窯業製品分野での固液分離—セラミックス成形法の新展開—

IV. 上下水処理

1. 排水処理汚泥の特質と脱水操作
2. 水処理における凝集材の進歩

V. 圧密と濾過の理論

1. サスペンションの一つの認識方法—濾過現象に関して
2. 圧密の概要および脱水の基礎理論
3. 圧密理論の進化と圧密現象の多様性
4. ケーキ濾過の理論
5. 変圧ケーキ濾過の効果および簡易推定法

発行/化学工業社 <http://www.kako-sha.co.jp>