

色素増感太陽電池の最新動向

荒川 裕則^{*†}^{*}東京理科大学 新宿区市谷船河原町 12-1 (〒162-0826)[†]Corresponding Author, E-mail: h.arakawa@ci.kagu.tus.ac.jp

(2010年11月1日受付; 2010年12月20日受理)

要 旨

色素増感太陽電池 (DSC) の研究開発の現状について紹介した。まず, DSCの原理と構造, 発電機構, 特長について簡単に解説した。5 mm角程度のDSCの世界最高性能として11~12%の変換効率が達成されている。この結果を受けてモジュール化の研究開発が活発に行われ, 5 cm角から10 cm角レベルの大きさで9~10%の性能が報告されている。30 cm角から1 mサイズのモジュールの試作もされているが, 性能は7%程度である。実用化のための耐久性試験についても検討されており-40~85℃までの温度サイクル試験, 85℃で1000時間の耐熱試験, 500時間以上の連続光照射試験においても優れた耐久性が示され, 実用化に向けた屋外実証試験を行っている企業もある。最後に, 変換効率15%を目指したDSCのさらなる高性能化のための研究開発課題についても述べた。

キーワード: 色素増感太陽電池, 太陽電池の効率, モジュール, サブモジュール, 耐久性

1. はじめに

21世紀の最大の課題である地球温暖化問題の解決には化石エネルギーから再生可能エネルギーへの大幅なシフト, エネルギー供給のパラダイムシフトが必須である。再生可能エネルギー開発の中では, 太陽光発電が最も注目されているが, 日本のエネルギー供給に占める太陽光発電の割合は, わずか1%以下である。太陽光発電技術が真に地球温暖化問題の解決に貢献できるためには, 太陽電池がわれわれの社会へ大量普及することが必要であり, そのためには太陽電池で発電した電力のコストが安価でなければならない。政府は太陽電池の導入量を2030年までに, 現在までの導入量の約2 GWを100 GW以上にすることを目標としている¹⁾。また, 2030年における太陽光発電による電力コストの目標値は, 現行の化石燃料由来の電力コスト25円/Kwhの1/3以下のコストの7円/Kwh以下を目指しており, かなり挑戦的な課題となっている。これが達成されると, 電力需要の約15%が太陽光発電で賄われる計算となり, 太陽光発電が地球温暖化問題の解決に真に貢献できることになる。この2030年で7円/Kwhのコストの実現のためには従来型の太陽電池ではとても及ばず, 安価で高性能な次世代型太陽電池の開発が求められている。

色素増感型太陽電池 (DSC) は, この次世代型太陽電池の候補の一つとしてみなされている。DSCの製造コストは, 従来型

の太陽電池に比べ1/3~1/5と非常に安価になることが予想されている。原材料のチタニアなどの酸化半導体や増感色素, 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おもな理由である。現在のDSCの性能は研究室レベルで変換効率約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, DSCの製造コストは年間生産量100 MW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円で総計79.1円/Wp程度になると試算され, Si太陽電池が当面目標としている100円/Wpを大きく下回る。表-1にいくつかの研究機関が行ったDSCのモジュールコスト試算例を示す。

8.4%の性能のDSC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/Kwhになると推定される。これは現行のSi太陽電池により供給される電力料金(40円以上)よりかなり安い。ただし, 高価なTCOガラス基板は1枚のみ使用し, 封極は金属極などを想定した計算である。さら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と計算さ

表-1 DSCモジュールの製造コスト試算

変換効率	生産規模	コスト	評価者	年
10%	10 MW/年	94円/Wp	(財産創研 ^{a)})	1999
10%	10 MW/年	60~100円/Wp	NREL ^{a)}	1998
10%	100 MW/年	84円/Wp	(財産創研 ^{a)})	1999
11%	100 MW/年	75円/Wp	石原産業(株) ^{a)}	1999
10%	100 MW/年	53~70円/Wp	Smestad ^{b)}	1994
7%	20 MW/年	0.96 Euro/Wp	Solaronix ^{c)}	2008

a) 平成11年度NEDO委託業務成果報告書, (財産創造研究所(H12年3月)), b) G. Smestad et al.: SOLMAT, 32, 259 (1994)., c) T. Meyer et al.: SPIE, Organic Photovoltaics, No.7052-09 (2008).



〔氏名〕 あらかわ ひろのり
 〔現職〕 東京理科大学工学部工業化学科 教授, 大学院総合化学研究科 研究科長
 〔経歴〕 1976年東工大・大学院博士課程修了(工博)。通産省工業技術院東京工業試験所, 産総研・光反応研究センター長を経て2004年より東京理科大勤務。専門は触媒化学。色素増感太陽電池, 光触媒水素製造の研究に従事。日本エネルギー学会賞, 科学技術庁長官賞, 触媒学会奨励賞等を受賞。

れ、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/Kwhに近くなる。DSCは、その経済性に大きな潜在的可能性があるということである。またDSCは、酸化半導体と色素、基板の組み合わせにより、目的に合わせたカラフル、透明、フレキシブル、軽量などの高付加価値のものが製造可能であり、移動電子機器用の電源など、屋内外の広範囲な領域で使用可能な高性能型発電デバイスともなり得る。

2. DSCの原理と構造

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）教授が変換効率7.9%の新しい型のDSCの開発を発表した²⁾。それ以来、この新しいDSCはグレッツェル・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³⁾などを参考にされたい。図-1にグレッツェル教授が開発した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 μm 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Fドープ透光性導電酸化スズ膜付ガラス基板（FTOガラス基板）と、その上に塗布・焼成・積層された10～30 μm 程度の厚さのメソポーラス TiO_2 多孔質膜からなっている。この TiO_2 多孔質膜は、多数のナノ細孔を有する結果、高い表面積（約1,000 $\text{cm}^2/1\text{cm}$ 角）をもっている。この高表面積は TiO_2 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 TiO_2 多孔質膜の表面には、光を吸収し光電変換の基本的な役割を果たすRu色素が固定されている。

図-2にはグレッツェル教授らにより開発されたRu色素 $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ (N719色素)と $\text{RuL}_2(\text{NCS})_3$ (Black dye色素) [L = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, L' = 4,4',4''-tetra-carboxy-2,2',2''-terpyridine, TBA = Tetrabutyl ammonium cation]の構造と、それぞれの光吸収スペクトルを示す。Ru色素を構成するピリジン系配位子はカルボン酸基(-COOH基)をもち、このカルボン酸基が TiO_2 表面の水酸基(-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的に固定されている。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（800 nmまで）の吸収が可能である。Black dye色素では約900 nm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、その上に化学的に固定された色素が、単一色素で可視光全域に光吸収があり、かつその吸収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)のほかに 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(DMPImI) $\{(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{I}\}$ が使用される。そのほかにターシャリーブチルピリジン $\{(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}$ 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。

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 表面に化学的に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ためには、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FTOガラス基板、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。シリコン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、発電原理がまったく異なる。DSC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、飽和カロメル電極(SCE)に対して-0.7 V、 I^-/I_3^- レドックスの酸化還元電位はSCEに対して+0.2 Vと評価されている。したがって、この組み合わせでは0.9 Vが開放電圧(V_{oc})の最大発生電位となる。太陽電池の性能、変換効率 η は、以下のような式であらわされる。

$$\eta_{(\text{sun})} = J_{sc} \times V_{oc} \times ff / I_s$$

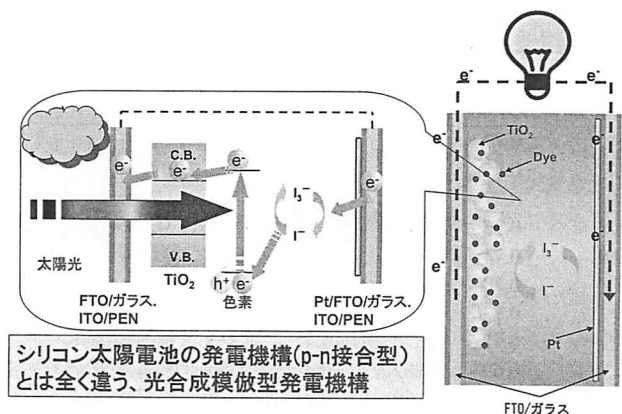


図-1 色素増感太陽電池 (DSC) の構造と発電機構

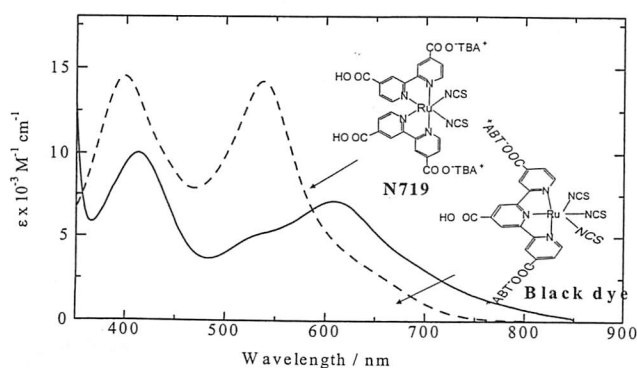


図-2 N719色素とBlack dye色素の構造と光吸収スペクトル

$\eta_{(\text{sun})}$: AM1.5照射下での性能, J_{sc} :得られた光電流の総計 (mA/cm^2), V_{oc} :解放電圧, ff :フィルファクタ, I_s :入射光 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$)

グレッツェル教授らの報告によるとセル面積が $0.16\sim0.19\text{cm}^2$ の719色素のDSCでは, $V_{\text{oc}}=0.74\text{V}$, $J_{\text{sc}}=18.6\text{mA}/\text{cm}^2$, $ff=0.73$ で $\eta_{(\text{sun})}=10\%$ ⁴⁾, Black dyeを用いたDSCで, $V_{\text{oc}}=0.72\text{V}$, $J_{\text{sc}}=20.5\text{mA}/\text{cm}^2$, $ff=0.70$ で $\eta_{(\text{sun})}=10.4\%$ 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775 nmとすると, これはバンドギャップ1.6 eVに相当し, AM1.5 (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 $26.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 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 $26.4\times0.85=22.44\text{mA}/\text{cm}^2$ となる。理論電圧 (最大発生電圧) $=0.9\text{V}$, $ff=0.8$ とすると

$\eta_{(\text{sun})}=22.4\text{mA}/\text{cm}^2\times0.9\text{V}\times0.8/100\text{mW}/\text{cm}^2=16.15\%$ となる。 V_{oc} が最大発生電圧の 0.9V はとれないにしても, $\eta_{(\text{sun})}=15\%$ の達成は不可能ではないと考えられる。

Ru感色素が固定された TiO_2 多孔質薄膜光電極, Ptスパッタ導電性ガラス基板対極, 電解質溶液から構成されるDSCの組立は図-3に示す方法で行う。Ru増感色素が固定された TiO_2 多孔質薄膜光電極にヨウ素を含む電解質溶液を数滴垂らし, 中央部を四角く切り取った厚さ $25\mu\text{m}$ のスペーサーフィルムを両電極間に挟み込み, クリップで2カ所を挟んで固定する。両電極の導電性ガラス表面の一端にハンダを付け, 取り出し電極とする。電流-電圧特性の測定は, ソーラーシミュレーターにより疑似太陽光 (AM1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$) を照射して行う。

3. 研究室レベルでのDSCの最高性能

DSCが従来のも (変換効率1%以下) に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三次元メソポーラス構造による表面積が著しく増加し, 太陽光を吸収する吸着色素量や電子授受を行う界面が格段に増えたことである。もう一つは, 一種類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。1993年にグレッツェル教授らがN3色素を用いた TiO_2 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 $\eta=10\%$ 以上を達成している。現在のN719色素DSCの最高性能はグレッツェル教授らが2005年に報告した 11.2% ⁶⁾であり,

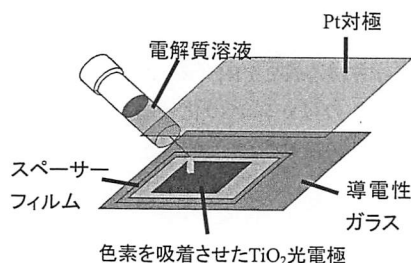
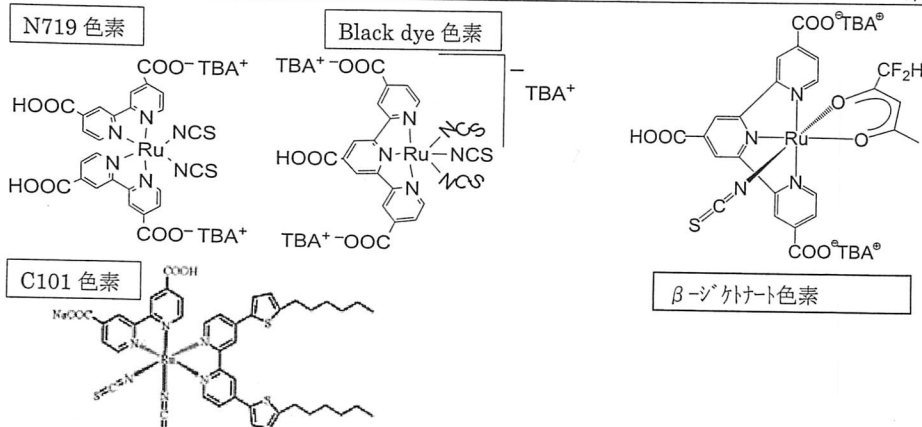


図-3 色素増感太陽電池 (DSC) の簡単な作製法

表-2 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



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 $\eta = 12.2\%$ 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-2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。自社評価の性能では、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(横浜桐蔭大一ベクセル、岐阜大ー積水樹脂、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⁾。ガラス基板色素増感太陽電池に比べ、プラスチック基板DSCではTiO₂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8~9%台まで伸びている¹³⁾。

4. 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⁾。前述したように、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。さて、モジュール構造には、モノリシック型直接続セル、W型直接続セル、Z型直接続セル、集電グリッドを基板に配線したグリッド配線型単セル等が提案されている。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)ー豊田中研、(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-4に各国のDSCサブモジュール・モジュールの写真を示す。アイシン精機(株)ー豊田中研(25 cm角、モノリシック直接続)、シャープ(30 cm角、W型直接続)、

オランダECN(30 cm角、集電型セルの4直列型)、ドイツFh-ISE(30 cm角、集電型単セル)、中国プラズマ物理研究所(100 cm×60 cmパネル)、台湾ITRI(20 cm角集電型単セル)のモジュール・サブモジュールである。そのほかにソニー(株)、(株)フジクラ、島根県工業技術センター、ベクセルテクノロジーズ(株)、英国G24i社などがサブモジュール・モジュールを公開している。オーストラリアのDyesol社も図-5に示すメートルサイズのシースルーの衝立型モジュールを公開している。10 cm角程度のサブモジュールでは、東京理科大学が10 cm角セル(アパーチャー面積82.9 cm²、Jsc=21.9 mA/cm²、Voc=0.69 V、ff=0.69)で変換効率10.3%を報告している。図-6、7にその写真とAIST・



図-5 Dyesol社の色素増感太陽電池モジュール

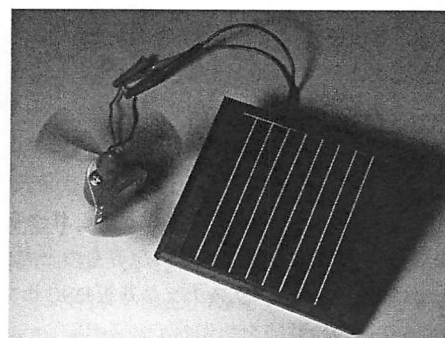


図-6 東京理科大が開発作製した10 cm角DSCサブモジュールの写真

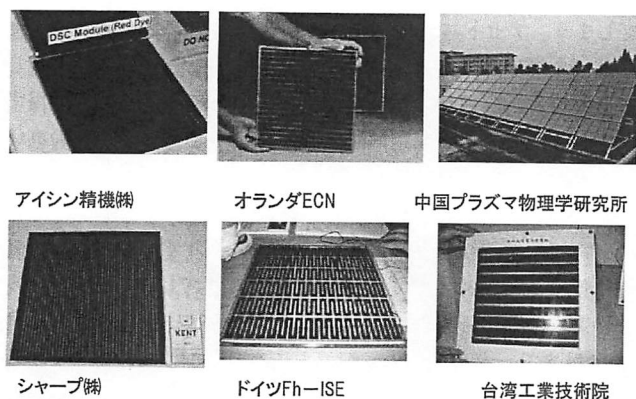


図-4 色素増感太陽電池モジュール、サブモジュールの例(開発中のもの)

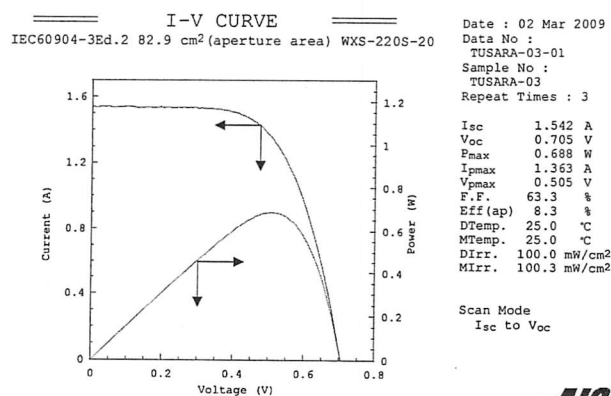


図-7 東京理科大学が開発した10 cm角DSCの性能(AIST RCPVの認証値)

表-3 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	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	ff	η (%)	発表年	備考
東京理科大	82.9 cm ² (10 cm角)	18.6	0.71	0.69	8.3	2009	集電 (AIST評価)
シャープ	25.45 cm ² (約5 cm角)	2.1	6.33	0.61	8.2	2007	直列 (AIST評価)
ソニー	16.60 cm ² (約4 cm角)	20.2	0.71	0.67	9.5	2010	集電 (AIST評価)
東京理科大	22.61 cm ² (約5 cm角)	19.1	0.71	0.67	9.1	2010	集電 (AIST評価)

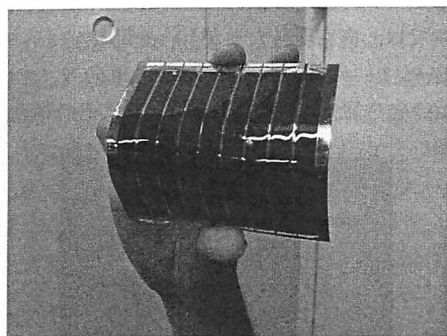


図-8 東京理科大が開発したプラスチック基板型10 cm角DSC (変換効率4.5 %)の写真

RCPV (産総研・太陽光発電研究センター) 認証データを示す¹⁵⁾。表-3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10 cm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5 cm角程度16.6 cm²のセルで9.5 %を報告している¹⁶⁾。

プラスチック基板型DSCでは、国内ではベクセル社や岐阜大学・積水樹脂(株)グループが10 cm角程度のサブモジュールを発表している。ベクセル社は10 cm角サブモジュールを連結したメートルサイズモジュールも試作している。国外ではイギリスのG24i社が携帯機器充電用の製品を販売すると発表している。いずれも性能は2～3 %程度と推定される。これからますますモジュール製作に関する開発が盛んになるものと考えられる。東京理科大では図-8に示すプラスチック基板DSCサブモジュール10 cm角で5 %前後の性能を報告している¹⁷⁾。

5. 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-9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、アモルファス・シリコン太陽電池に対するJIS規格耐環境性試験 (JIS C-8938) をDSCに適用するもので、たとえば-40～85℃までの温度変化サイクルを200回 (A-1テスト)、85 %の湿度と-40～85℃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



図-9 (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

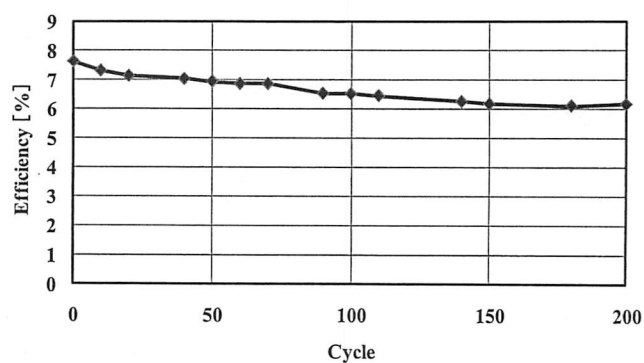


図-10 N719色素増感太陽電池の10 cm角サブモジュールによるA-1テスト結果

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。(株)フジクラは、イオン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。

東京理科大学では、液体電解質溶液を用いたDSC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、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的な拡散によるものであるもので、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-10は、N719色素を用いた10 cm角DSC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カットフィルター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。これから、さらなる耐久性の確保に向けて努力していきたい。克服すべき技術的課題は、光電極と対極を接する封止の完全化である。厳しい環境変化に耐え得る封止技術が完成されればDSC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。

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（0.8 sun）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⁵⁾。

6. さらなる高性能化と低価格化を目指した研究

DSCで使用されている材料（色素、TiO₂光電極、I-/I⁺-レドックスを含む電解質溶液、Pt対極）で構成されるDSC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/Kwh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をすることによっても高性能化を達成することができる。図-11には、構成要素から的高性能化ならびに低価格化が可能となる課題を示す。

6.1 光電極用導電性基板

導電性基板として使用されているFTO（フッ素ドーパ透光性導電酸化スズ膜）ガラスは高価であり、抵抗が8～12 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、高価なFTOガラス基板を用いずに安価な金属箔やメッシュをバックコンタクトとして用い、光入射部分は安価なガラスやプラスチックを用いる研究も行われている¹⁸⁾。これらのシステムを用いた色素増感太陽電池の性能は、まだ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においても、高価なITO/PENに替わる、安価な金属の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¹⁹⁾。課題は基板の低抵抗化である。

6.2 半導体光電極

TiO₂がほかのn型酸化物半導体に比べ、光電極としての性能が優れているが、光閉じ込め効果^{9,10)}の最適化が残された課題の一つとして挙げられる。また高性能化のためTiO₂光電極をナノチューブやマイクロポラス材料で構成する試みなどが行われている^{20,21)}。また、TiO₂光電極界面から電解質溶液への電子の漏れを抑制するための表面修飾効果も検討されている²²⁾。非TiO₂光電極としてZnO、SnO、Nb₂O₅、複合酸化物半導体等が検討されているが²³⁾、これらの性能はTiO₂光電極に及ばない。TiO₂に勝る高導電性の高性能光電極の開発が望まれる。

6.3 色素

最近、新しいRu色素の開発が活発である。チオフェンユニ

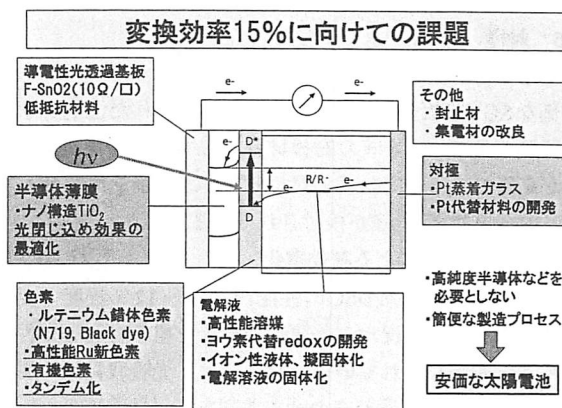


図-11 変換効率15%の達成に向けたDSCの研究開発課題

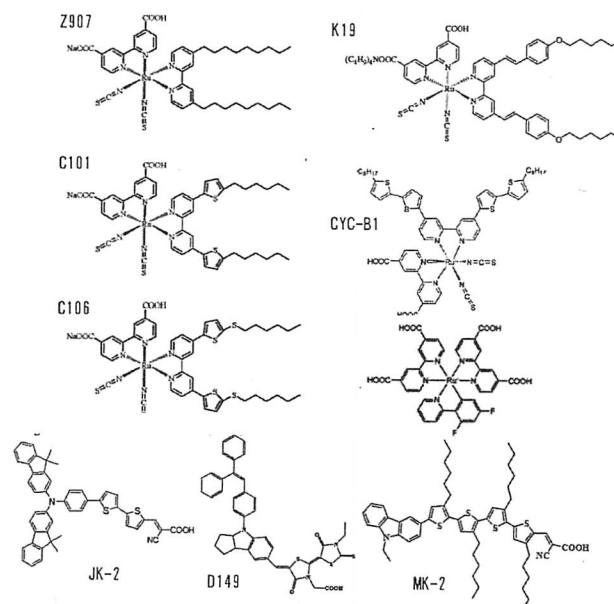


図-12 最近開発された新しい高性能な色素

ット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。図-12にいくつかの例を示す²⁴⁻²⁸⁾。性能もC101のようにN719やBlack dyeを上回る11～12%の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光吸収係数の大きいもの、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TiO₂光電極の伝導帯の位置ならびにヨウ素レドックス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となっている。変換効率9%程度を示す色素も報告されており^{29,30)}、今後の広がりが期待される。

6.4 電解質

溶液系、非揮発性イオン液体系、ゲル系、ポリマー系、コンポジット系、固体系電解質等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が一番優れている。現在、アセトニトリルが電解質溶媒として一番優れているが、低沸点のため高温状況下でセルの封止部分から液漏れが起きる問題を抱えている。一方、高沸点や非揮発性電解質は高温で安定であるが、粘度が高くレドックスの移動性が悪くなる。性能は高いが耐久性の低い溶液系電解質と、性能は低い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。

6.5 対極

対極基板材料として高価なFTOガラス基板の代わりにTi箔³¹⁾や安価なSUS基板³²⁾が検討されている。優れた性能を示す基板も開発されている。また対極材料としてのPtの性能は優れているが高価であるのでPt代替対極としてカーボン電極³³⁾、有機系ポリマー系対極³⁴⁾等が検討されている。

6.6 タンデム化による高効率化

単一の色素を用いたDSCの性能が、11～12%程度の変換効率で停滞している状況から、複数の色素を組み合わせる性能向上を狙う試みがなされている。たとえば、光吸収領域の異なる色素を用いたDSCを重ね合わせて並列あるいは直列につないだセルである。トップセルにN719色素、ボトムセルにBlack dye色素を用いて検討した例が報告されている³⁵⁾。DurrらはN719とBlack dyeを用いたDSCを並列に組み合わせる変換効率10.5%を報告している³⁶⁾。東京理科大でもこの系を検討し11.2%の変換効率を得ている³⁷⁾。

7. 終わりに

商業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DSCの商業化を発表する企業が出てくるものと推定される。しかしながら、DSCが汎用の太陽電池として広く普及するためには、さら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、日本の太陽光発電のロードマップであるPV2030+の最終目標が達成されることになるからである。今後の発展を期待したい。

文 献

- 1) 2030年に向けた太陽光発電ロードマップ検討委員会報告書, NEDO, 新エネ部 (2004).
- 2) B. O'Regan, *et al.*: *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 3) 荒川裕則監修: "色素増感太陽電池 (普及版)", シーエムシー出版 (2007).

- 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. Graetzel, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835 (2005).
- 7) L. Han, *et al.*: *Jap. J. Appl. Phys. Part 2*, **45**, 638 (2006).
- 8) H. Desilvestoro, *et al.*: Oral presentation (ICO.4.5.), 23rd EU-PVSEC (2008).
- 9) Z. -S. Wang, *et al.*: *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1381 (2004).
- 10) Z. -S. Wang, *et al.*: *Langmuir*, **21**, 4272 (2005).
- 11) T. Yamaguchi, *et al.*: *Proc. SPIE*, **6656**, 6656-7 (2007).
- 12) 宮坂 力: クリーンエネルギー, **17** (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. 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) 宇崎, 早瀬ら: 2009年電気化学会秋季大会予稿集2018, p.278 (2009).
- 19) 宮坂 力監修: "新コンセプト太陽電池と製造プロセス", シーエムシー出版, P-103 (2009).
- 20) 足立基齋: エコインダストリー, **96** (6), 42, (2004).
- 21) Y. J. Kim, *et al.*: *Adv. Mater.*, **21**, 3668 (2009).
- 22) 荒川裕則: 表面技術, **59**, 167 (2008).
- 23) K. Sayama, *et al.*: *Chem. Mater.*, **10**, 3825 (1998).
- 24) M. Graetzel, *et al.*: *Langmuir*, **18**, 952 (2002).
- 25) P. Wang, *et al.*: *J. Phys. Chem.*, **113**, 6290 (2009).
- 26) C. -G. Wu, *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5822 (2006).
- 27) M. Graetzel, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5930 (2009).
- 28) M. Graetzel, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 808 (2005).
- 29) T. Horiuchi, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12218 (2004).
- 30) N. Koumura, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14256 (2006).
- 31) 荒川裕則ら: フジクラ技報, **114** (2), 48 (2008).
- 32) 豊原伸明ら: 第18回日本エネルギー学会大会講演予稿集, p.288 (2009).
- 33) N. Papageorgiou: *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1421 (2004).
- 34) Y. Shibata, *et al.*: *Chem. Commun.*, 2730 (2003).
- 35) W. Kubo, *et al.*: *J. Photochem. Photobiol. A*, **164**, 33 (2004).
- 36) M. Durr, *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3397 (2004).
- 37) 本村ら: 日本化学会第89春季年会, 3B5-09 (2009).

The Present Status of Development of Dye-Sensitized Solar Cell

Hironori ARAKAWA*,†

*Tokyo University of Science

12-1 Ichigaya-Funagawara, Shinjuku, Tokyo 186-0826, Japan

†Corresponding Author, E-mail: h.arakawa@ci.kagu.tus.ac.jp

(Received November 1, 2010; Accepted December 20, 2010)

Abstract

The present status of the development of dye-sensitized solar cell (DSC) was introduced. At first, the structure, working mechanism and characteristics of DSC were explained briefly. The highest efficiency reported for a labo-scale DSC with 5 mm square was 12%, while that for a DSC sub-module with 10 cm square was 10%. In view of practical use, out-door tests of DSC modules were conducted by manufacturers of DSC as well as long-term stability tests, such as a heat-cycle test, a heat test at 85°C and a continuous irradiation test under AM1.5, 100 mW/cm². The result of those tests showed a promising future of DSC. Finally, future research subjects for the improvement of the efficiency up to 15%, which is the final target in terms of efficiency of DSC, were discussed.

Key-words: Dye-sensitized solar cell (DSC), Efficiency, Modules and sub-modules, Long-term stability