

室内用色素増感太陽電池の耐久性向上

Improvement of Durability of Dye-Sensitized Solar Cells for Indoor Applications

関口 隆史* ・ 神戸 伸吾* ・ 谷 道彦** ・ 北垣 智弘** ・ 高濱 孝一**
Takashi Sekiguchi Shingo Kambe Michihiko Tani Tomohiro Kitagaki Koichi Takahama

室内用色素増感太陽電池において、温度が劣化を引き起こす環境因子であり、色素脱離現象が劣化の主要因であることを見いだした。その対策として N719 から K19 に色素を変更することが有効であることを確認するとともに、アレニウス解析により寿命予測を行い、室内用途で寿命が 12 年となることを確認している。

In the development of dye-sensitized solar cells for indoor applications, it was discovered that the ambient temperature is the environmental factor of deterioration, and that the dye-desorption in working electrode is main cause of performance deterioration of the solar cells. Improvement of deterioration has been confirmed by changing the dye from N719 to K19, and the life prediction by using the Arrhenius equation has shown a lifetime of 12 years of indoor use.

1. ま え が き

1991 年に Graetzel ら¹⁾により発表された色素増感太陽電池は、安価で高性能な次世代太陽電池の一つとして注目され、わが国や欧州を中心に活発な研究開発が行われている。現在、1 cm² 以下のサイズであれば 10 ～ 11 % の変換効率が国内外の研究室から報告されている²⁾。また roll to roll 方式での生産への対応を視野に、フレキシブルな材料を基板に用いた色素増感太陽電池の開発も進行しており、変換効率が 5 % を超えるものも報告されている³⁾。

さらに色素増感太陽電池の特徴は、材料および製法面から低コストであること以外に、表 1 に示すように蛍光灯下で高い出力が得られることやシースルー性、カラフル化といったデザイン面での自由度の高さが挙げられる。これらの特徴は、①室内空間の光から効率的に電気エネルギーを創出できる、②人目に付きやすい場所に設置するうえでデザイン性を訴求できることを意味し、室内用途向けに適したデバイスであるといえる。現在、筆者らは、色素増感太陽電池を室内用途向けの太陽電池といった方向性も視野に入れ開発を進めている。

色素増感太陽電池の実用化に向けた課題の一つに実用的な耐久性の確保が挙げられる。2007 年度より NEDO プロジェクトのなかでも耐久性向上が開発目標の一つとされ、JIS 規格 C8938 アモルファス太陽電池モジュールの環境試

験方法に準拠した試験結果も報告されている^{4), 5)}。しかし、いまだ劣化機構の解明や寿命予測に関する報告例は少なく、実用上の耐久性レベルを JIS 規格 C8938 に準じた試験結果から推測するのは難しい状況にある。そこで本稿では、色素増感太陽電池の実用性を耐久性面から評価するにあたり、以下のステップで検討を進め、室内用途想定時の寿命予測の結果に至るまでを述べる。

- (1) 劣化を引き起こす外部環境因子の特定
- (2) 劣化部材の特定
- (3) 劣化形態の特定

表 1 色素増感太陽電池とシリコン系太陽電池との比較

項 目		色素増感太陽電池	アモルファスシリコン太陽電池	結晶シリコン太陽電池
外 観				
出力	太陽光下変換効率*1	11.5 %	10.3 %	22.0 %
	蛍光灯下出力*2	7.9 μW/cm ²	6.5 μW/cm ²	0.9 μW/cm ²
材 料		TiO ₂ , Ru 錯体, 電解液	シランガス	シリコンウエハ
製 法		塗布・貼合	CVD	100 °C 加熱

*1 太陽光 : 1 Sun (100 mW/cm²)
*2 蛍光灯 : 200 lx

* 先行技術開発研究所 Advanced Technologies Development Laboratory
** 新規商品創出技術開発部 New Product Technologies Development Department

- (4) 劣化の改善
- (5) 劣化因子に基づいた寿命予測

2. 色素増感太陽電池の発電原理

色素増感太陽電池の発電原理を図1に示すエネルギーダイアグラムに基づいて説明する。入射した光は TiO_2 多孔質膜表面に固定された増感色素に吸収される。光を吸収した増感色素は基底状態(S^0)から励起状態(S^*)になり、励起状態の増感色素から TiO_2 の伝導帯に電子が注入される。増感色素は電子を失い酸化状態(S^+)となる。半導体に注入された電子は拡散により透明導電膜を経由して対極へ導かれる。一方、電子を失い酸化した状態の色素(S^+)はレドックスメディエータ(I^-/I_3^-)の I^- から電子を受け取り基底状態の色素(S^0)に戻る。色素を再生することで酸化状態となったレドックスメディエータ I_3^- は対極へと拡散し、対極表面において電子を受け取り還元状態のレドックスメディエータ I^- に戻る。以上のサイクルが、光照射が続く限り行われる。

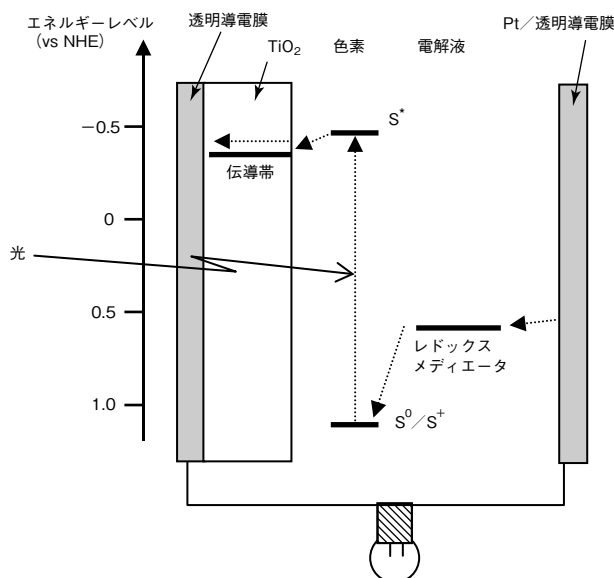


図1 エネルギーダイアグラム

3. 色素増感太陽電池の作製および評価

3.1 構造および作製方法

色素増感太陽電池の断面模式図を図2に示す。図下側にある片方の透明導電膜基板には $\phi 20 \text{ nm}$ の TiO_2 粒子で構成された厚み $10 \mu\text{m}$ 程度の多孔質膜が形成され、 TiO_2 粒子の表面には光を吸収して光電変換の起点となる役割を果たす増感色素が固定されている。なお、増感色素はカルボン酸基($-\text{COOH}$)をもち、これが TiO_2 表面の水酸基($-\text{OH}$)とエステル結合を形成して TiO_2 表面に固定されている。もう片方の透明導電膜基板は塩化白金酸溶液を塗布後焼成し、対極として使用している。2枚の基板間は電解液で満たされた状態であり、これは二つの電極間で電子のや

りとりを行うレドックスメディエータと溶媒とから構成されている。また、図3に色素増感太陽電池の作製方法を示す。各工程においては機械化により再現性の高いプロセスを構築している。各工程で使用している装置についても図3に併記する。

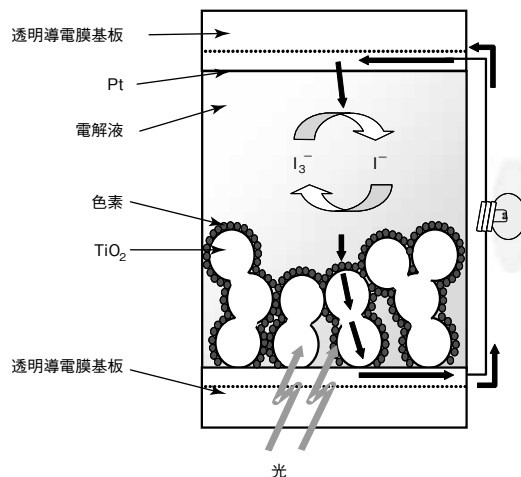


図2 色素増感太陽電池の断面模式図

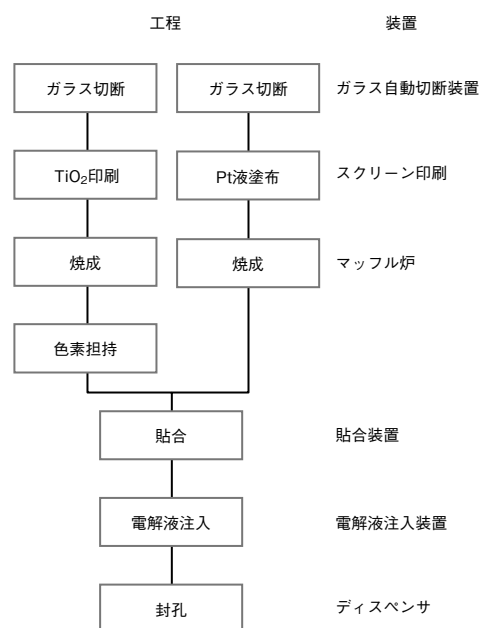


図3 色素増感太陽電池の作製方法

3.2 色素増感太陽電池の評価

室内使用を想定した色素増感太陽電池の特性評価には、光源として蛍光灯を用いる。蛍光灯照射下での太陽電池特性評価に際しては、外部からの迷光を排除するために暗箱内に蛍光灯および太陽電池を設置して測定する。また、蛍光灯の照度は外部温度の影響を受けやすいため、室温を $25 \pm 2^\circ\text{C}$ に制御する。さらに、色素増感太陽電池の電極間の負荷を変化させたときの電流値と電極間電圧をプロットして得られる電流-電圧曲線から、図4に示す開放電圧(V_{oc})、短絡電流密度(J_{sc})、および最大出力(P_{max})を

評価する。

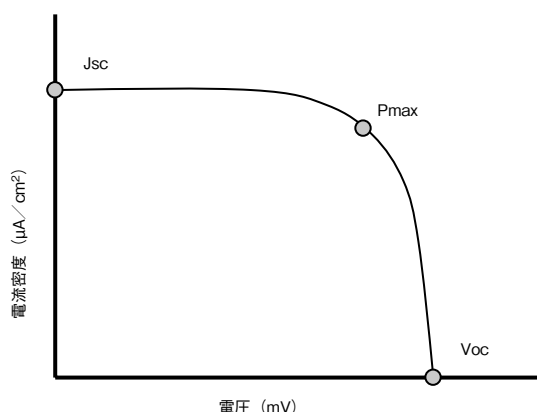


図4 色素増感太陽電池の電流－電圧曲線

4. 劣化機構の解明

4.1 外部環境因子の特定

太陽電池を劣化させる外部環境因子として、温度、湿度、光の影響を検討する。各種加速試験の条件としては、JIS 規格 C8938 アモルファス太陽電池モジュールの環境試験方法を参考に表2に示す試験方法を採用する。また、表2には各試験での Pmax 維持率を併記している。なお、Pmax 維持率は式(1)に示す値として定義する。

$$\text{Pmax 維持率} = \frac{\text{耐久試験後の Pmax}}{\text{耐久試験前の Pmax}} \times 100(\%) \quad (1)$$

表2 各種加速試験条件および太陽電池特性維持率

加速試験条件		Pmax 維持率
高温試験	85℃, 500 h	78 %
低温試験	−40℃, 500 h	99 %
熱衝撃試験	(−20℃, 0.5 h ⇄ 60℃, 0.5 h), 10 回	100 %
恒温恒湿試験	85℃, 85%RH, 500 h	94 %
ヒートサイクル試験	(−20℃, 0.5 h ⇄ 100℃, 0.5 h), 10 回	100 %
温湿度サイクル試験	(−10℃, 24 h ⇄ 60℃, 80 %RH, 24 h), 10 回	103 %
光恒温恒湿試験	2000 lx, 85℃, 85 %RH, 500 h, 短絡状態	95 %
光熱試験	2000 lx, 85℃, 500 h, 短絡状態	77 %

表2に示すように低温試験、熱衝撃試験、恒温恒湿試験、ヒートサイクル試験、温湿度サイクル試験、光恒温恒湿試験では、Pmax 維持率が94 %以上を維持していることがわかる。Pmax 維持率で80 %を下回っている試験は、高温試験(85℃, 500 h)と光熱試験(2000 lx, 85℃, 500 h, 短絡状態)の二つだけであり、これらの結果から Pmax 低下を引き起こす主たる外部環境因子は、両試験に共通する85℃の高温環境であるといえる。

4.2 劣化部材の特定

高温試験での劣化要因を特定するにあたり、色素増感太陽電池の劣化部材を特定するために色素増感太陽電池の構成を作用極(以下、WEと記す)、電解液(以下、Elyteと記す)、対極(以下、CEと記す)の三つの部材に分割し(図5)、部材の組替実験により検討を行う(図6)。

まず、高温試験前サンプル(a)、高温試験後サンプル(b)の太陽電池特性評価を行う。次に、サンプル(b)をWE、Elyte、CEに分け、それぞれの劣化部材と劣化前の新しい部材との組合せによりサンプル(c)、(d)、(e)を作製して太陽電池特性を評価する。つまり、サンプル(c)は劣化したWE由来の太陽電池特性を、サンプル(d)およびサンプル(e)は劣化したElyte、CEに由来する太陽電池特性を示すと考えられる。サンプル(a)～(e)のPmaxを評価した結果を図7に示す。

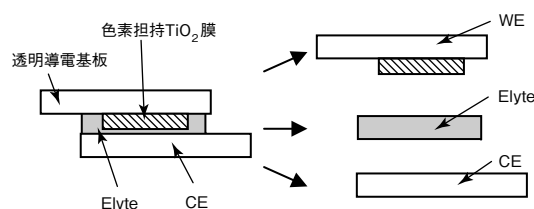


図5 色素増感太陽電池の部材分類

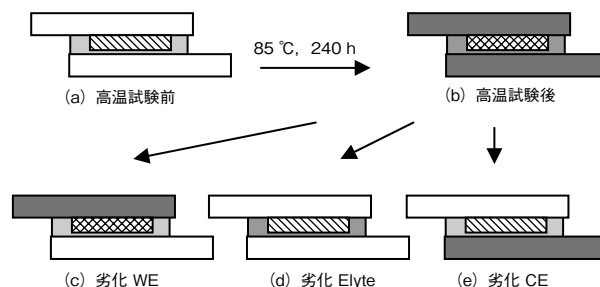


図6 劣化部材の組替実験

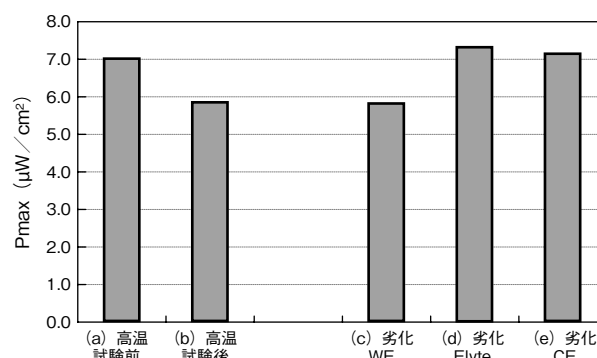


図7 部材組替サンプルの太陽電池特性

サンプル(a)からサンプル(b)への変化は高温試験85℃, 240 hに伴う劣化を示す。サンプル(d)および(e)はサンプル(a)と同様の特性を示していることから、ElyteおよびCEはこの試験では劣化していないと判断で

きる。それに対し、サンプル (c) の Pmax 値はサンプル (b) の Pmax 値と同等であることから、Pmax 劣化は WE の劣化が主たる要因であることがわかる。

4.3 劣化形態の特定

高温試験での WE の劣化形態を WE 表面の組成変化に着目して検討する。まず、WE の表面組成変化として色素担持量変化を調べる。この項目は、次式に示す値として定義する色素担持量保持率により評価する。

$$\text{色素担持量保持率} = \frac{\text{試験後色素担持量}}{\text{試験前色素担持量}} \times 100(\%) \quad (2)$$

その結果を図 8 に示す。高温試験では経時的に色素担持量が減少していることを確認できる。

次に、高温試験前後でのセル内部の Elyte 組成を分析する。その結果を表 3 に示す。Elyte の組成については、高温試験前後で変化のないことが確認できる。すなわち、電解質が WE 表面に吸着するなどの形で変化させていることはないといえる。

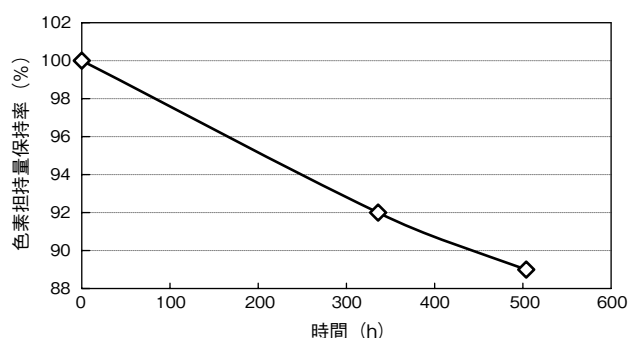


図 8 高温放置時間に伴う色素担持量変化

表 3 高温試験による Elyte 組成変化

成分名	変化率 試験後濃度／試験前濃度	分析手法
ヨウ化物カチオン	1.01	液体クロマトグラフィー，質量分析
全ヨウ素	1.01	イオンクロマトグラフィー
添加物 A	0.97	液体クロマトグラフィー，質量分析

電解液構成：ヨウ化物塩，ヨウ素，添加物 A，溶媒

4.4 劣化機構のまとめ

4.1 節から 4.3 節の結果から、劣化機構は以下のとおりまとめることができる。

- (1) 劣化を支配する外部環境因子は 85 ℃ の高温環境である。
- (2) 劣化部材は WE である。
- (3) 劣化形態は WE 表面の色素脱離である。

したがって、耐久性向上策としては、85 ℃ の高温環境下

で生じる色素脱離の抑制が挙げられ、色素改良による改善結果を次章に述べる。

5. 耐久性向上および寿命評価

5.1 劣化改善

高温試験で生じる WE の色素脱離現象の改善を目的として色素変更の検討を行う。従来から使用している色素 N719 および改善効果の認められた色素 K19 を使用してサンプルを作製し、高温試験による色素担持量と Pmax の保持率の変化を表 4 に示す。N719 を用いたセルでは 85 ℃，500 h の高温試験における色素担持量保持率が 78 % であるのに対し、K19 色素を用いたセルでは色素担持量保持率は 95 % に改善している。また Pmax 保持率も、N719 を用いたセルでは 89 % であるのに対し、K19 色素を用いたセルでは 97 % に改善されている。なお、図 9 は N719 および K19 の色素構造を示している。

表 4 色素変更による高温試験における劣化の改善

色素	出力の初期特性 @200 lx	高温試験後	
		色素担持量保持率	Pmax 保持率
N719	7.4 μW/cm ²	78 %	89 %
K19	7.9 μW/cm ²	95 %	97 %

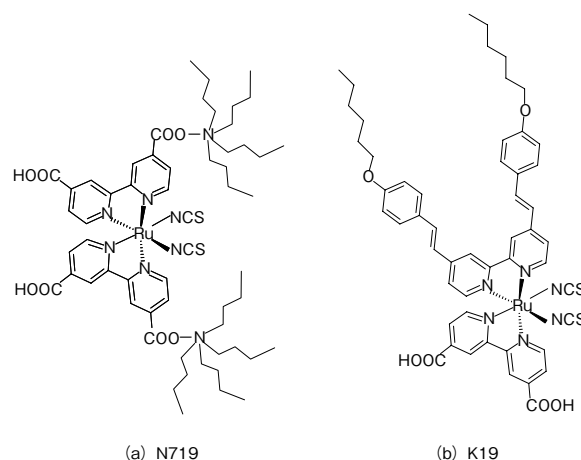


図 9 色素構造

5.2 寿命評価

4.1 節に示したように、色素増感太陽電池において劣化を支配する環境因子は温度である。そこで、寿命推定については、劣化反応を温度因子で数式化したアレニウスモデルで検討する。具体的には、60 ℃，70 ℃，85 ℃，100 ℃での耐熱試験での寿命から式 (3) の活性化エネルギーを求め、室温 (25 ℃) 使用時の寿命推定を行う。なお、寿命については Pmax が 10 % 減衰に要する時間と定義し、寿命評価に際しては図 10、図 11 に示す Pmax が直線的に経時変化する部位より 10 % 減衰に要する時間として求めている。

$$L = A \cdot \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right) \quad (3)$$

ここで、L：寿命，A：定数，E_a：活性化エネルギー（eV），k：ボルツマン定数，T：絶対温度（K）である。

寿命評価結果を表5に示す。N719色素からK19色素への変更により，寿命は3.2年から12年まで延びると推定できる。

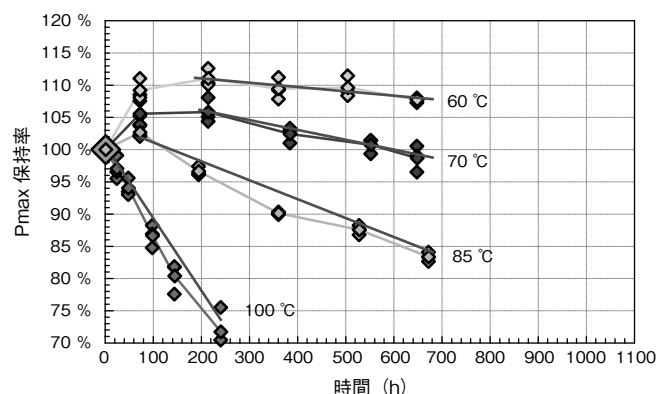


図10 N719色素セルの耐熱試験結果

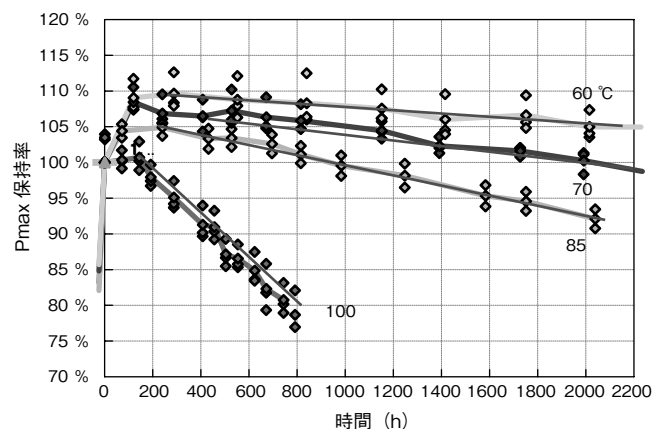


図11 K19色素セルの耐熱試験結果

表5 N719およびK19色素セルの寿命予測

色素	出力の初期特性 @200 lx	寿命
N719	7.4 μW/cm ²	3.2 年
K19	7.9 μW/cm ²	12 年

6. あとがき

室内用色素増感太陽電池において，劣化の外部環境因子が温度であり，高温試験で生じる作用極の色素脱離現象が太陽電池特性低下の主要因であることを見いだした。その対策としてN719からK19に色素を変更することで改善できることを確認するとともに，アレニウス解析により寿命予測を行い，室内用途で寿命が12年となることを確認した。

今後，機器の消費電力低下の進展やセンサネットワーク時代の到来により，室内用太陽電池がワイアレス・メンテナンスフリー電源として活躍できる領域は急速に広がりをみせると予想する。そのなかで，室内光下でも高出力および高意匠の特徴を訴求し，色素増感太陽電池の早期実用化を目指し開発を進める所存である。

*参考文献

- 1) Braian O'regan, M. Graetzel : Nature, 737 (1991)
- 2) M. K.Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Graetzel : J. Am.Chem. Soc.127, 16835 (2005)
- 3) T. Miyasaka, M. Ikegami, and Y. Kijitori : J. Electrochem. Soc., 154, A455-A461 (2007)
- 4) 須藤 隆紀, 小石 祐太郎, 山口 岳志, 荒川 裕則: 電気化学会第 75 回 1 P06 (2008)
- 5) 松井 浩志, 岡田 顕一, 臼井 弘紀, 北村 隆之: 電気化学会第 75 回 2 P06 (2008)

◆執筆者紹介



関口 隆史
先行技術開発研究所



神戸 伸吾
先行技術開発研究所
博士 (工学)



谷 道彦
新規商品創出技術開発部



北垣 智弘
新規商品創出技術開発部



高濱 孝一
新規商品創出技術開発部
博士 (工学)