

色素増感型太陽電池の技術動向および日揮触媒化成の取り組み

JGC C&C's Involvement in Development of

Dye-sensitized Solar Cells

小柳嗣雄*1、田中敦*1、橋本真理子*1、宮英丸*1、水野隆喜*1

Tsuguo Koyanagi*1, Atsushi Tanaka*1, Mariko Hashimoto*1, Hidemaru Miya*1,
Takayoshi Mizuno*1

*1 日揮触媒化成株式会社 新規事業総合研究所

*1 New Business R&D Center, JGC CATALYSTS AND CHEMICALS Ltd.

要旨

色素増感太陽電池は、安価な原料と手軽なプロセスによる低価格の次世代の太陽電池のとして期待されている。色素とナノ結晶チタニアの組合せは、色素増感太陽電池の実現化に対するアプローチの内でも最も期待できるものである。光変換効率を向上させるには、多孔質 TiO_2 電極膜の最適化が重要である。ここでは、様々な色素、電解質でも高い光変換効率を得られる二層チタニア膜の有効性について述べる。特に、光散乱層に用いられる 400nm サイズの大粒子は当社（日揮触媒化成）のオンリーワン材料である。また、容易に高品質の二層チタニア電極膜を形成できる印刷ペーストは世界最高レベルである。

Abstract:

Dye-sensitized solar cells (DSCs) have recently been developed as a cost-effective photovoltaic system due to their low-cost materials and simple processing. The use of dye and nanocrystalline TiO_2 (titania) is one of the most promising approaches to realize both high performance and low cost. In order to improve the photo-energy conversion efficiency of DSCs, it is important to optimize their porous TiO_2 electrodes. This report describes the applicability of double layered TiO_2 electrodes for various dyes and electrolytes. The 400nm size TiO_2 particles, in particular, that are employed for the light scattering layer are used only by JGC C&C

. Furthermore, this printing paste that can easily form high-quality double-layer titania electrode films is of the highest standard in the world.

1. はじめに

世界の太陽電池の産業は、日本を含む世界各地で電力買い取り制度 (FIT:Feed-in Tariff) が始まり、年率約 30%以上の高い比率で増加することが予想されている。国際エネルギー機関 (IEA)の予想によると、2020 年には世界の総発電量に占める太陽光発電量の割合は 2%に、2040 年には約 30%に近くなると発表されている。この太陽電池の 90 %がシリコン結晶系で占められている。しかし、グリッド・パリティの実現のためにはシリコンに替わる安価な太陽電池と蓄電池の出現に期待がかかっている。その次世代太陽電池の候補の 1 つが色素増感太陽電池

(DSC: Dye Sensitized Cell) である。

DSC はシリコン型や化合物型の pn 接合とは異なる構造を有するものであり、微粒子酸化チタン上に吸着した色素が光を吸収して発電する原理である。このため、シリコン結晶やアモルファスシリコンのような超高純度な材料や半導体製造に使用する高価な製造設備を必要とせず、印刷プロセスによりシンプルかつ大面積の製造が可能であり、数分の1のコストで製造できることが期待されている。ここでは、DSC の光変換効率アップに大きな効果を発揮するチタニアナノ構造、すなわち二層構造チタニア電極膜についての最近の技術動向を報告する。

2. DSC の構造について

DSC の場合は、図 1 に示すような液晶表示装置に似た構造を有している。2 枚の透明導電ガラスの中に液体が封入されている構造である。液晶表示装置の場合は液晶であるが、この場合は電解液が封入されている。光電子電極としては導電ガラスの導電層の表面へチタニアペーストをコートして、約 10~20 μm のチタニアスポンジ多孔質が形成されている。このチタニア膜の表面に Ru 錯体が化学的吸着で担持されている。対電極は、導電ガラスの上に白金微粒子がコートされた対抗電極であり、この 2 枚の電極の間を電解液が封入されている。このような構造であるため電解液の漏れ、熱や紫外線による色素、ヨウ素や有機物の変質などが DSC の耐久性に課題を残している。この対策として色素の構造の中に長鎖状高分子の導入による疎水性や耐熱性の向上、電解質としては 400°C 以上の耐熱性を有するイオン性液体を用いた無溶剤化、更に全固体化などの検討も進められている。有機溶剤タイプでも封止技術が改善され 1000Hr 以上の耐久性も報告されている。

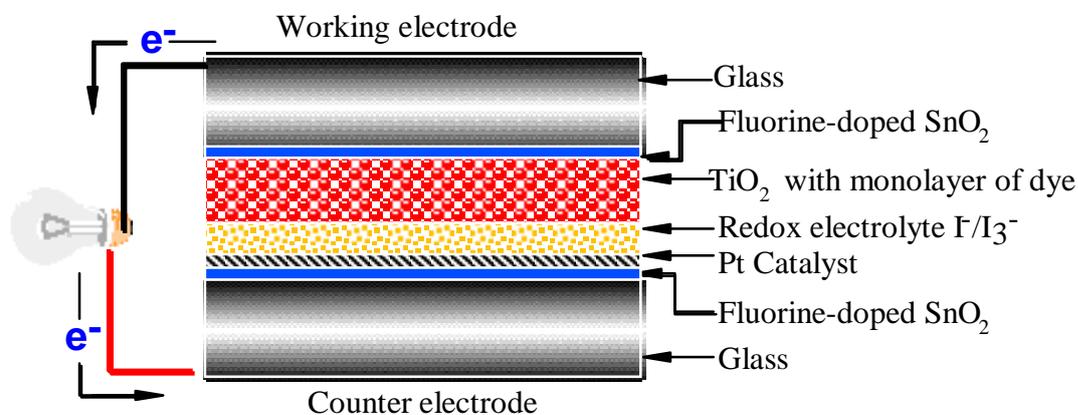


図 1. 色素増感太陽電池の断面構造

色素増感太陽電池の特長を纏めると

- ① 非常に高速で色素からチタニア電極膜へ電子移動が起こる (<20fs) ⁶⁾
- ② 高速で I⁻ による色素の還元が起こる (10ns) ⁷⁾
- ③ チタニア電極膜で非常に長い電子寿命をもつ (>0.1s) ⁸⁾
- ④ 大きなラフネスファクターを有するチタニア電極膜 (>1600) ⁹⁾
- ⑤ チタニア表面に吸着した Ru 色素のダイオード特性 ⁹⁾
- ⑥ チタニア電極膜の膜厚での光吸収量のコントロール ¹⁰⁾

⑦ 対向 Pt 電極膜での I^-/I_3^- の高活性なレドックス反応¹⁾

これらの特長がシンプルで、発電効率の高い素子を生み出せる要因である。

3. DSC の光変換率向上と二層チタニア電極膜について

光変換効率の向上を図るため、色素の近赤外領域での光吸収係数の向上とチタニア膜の最適構造化、電解液の組成などが検討されている。図 2 に最近注目を集めている色素のアクションスペクトルを示した。近赤外領域での光変換効率 (IPCE) が向上した色素の分子構造を図 3 に示した。チタニア膜の最適化構造の試みとして、ナノ粒子層の上へマクロ粒子による光散乱層を形成して、チタニア膜内での光の平均光路長を長くすることが検討されている。基本的なコンセプトとして、近赤外波長すなわち 700~800nm 付近の波長を散乱させて、光の封じ込めを狙うものである。この散乱層の光学効果は理論と実験の両面から研究されている。^{1),2),3)} このチタニア二層膜構造は、様々な色素や電解質にも有効であることが証明されている。

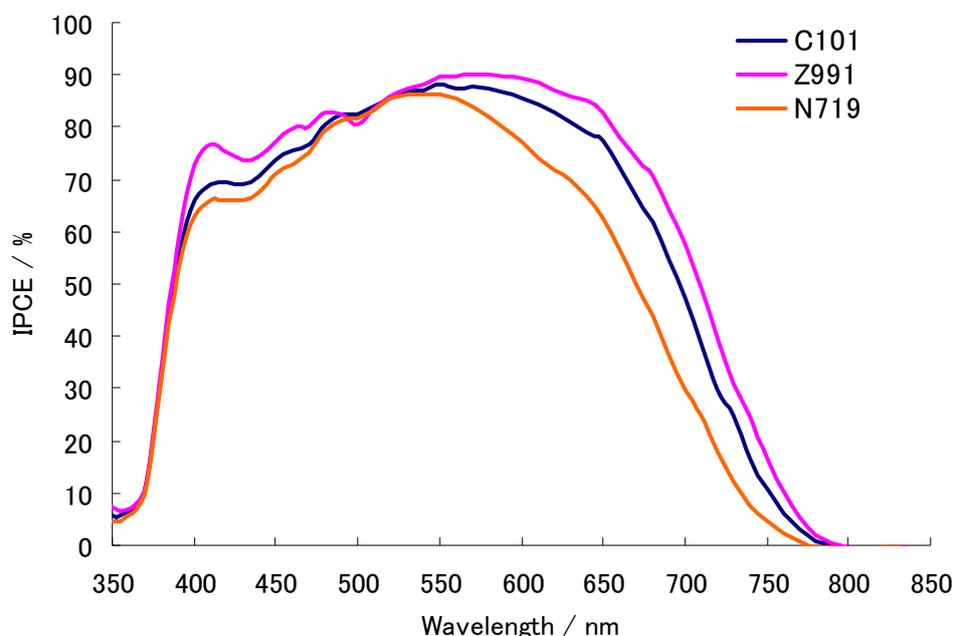


図 2. 注目されている色素のアクションスペクトル

3. 1 有機溶剤を電解液に用いた場合

DSC で使用されている電解質の分類として、有機溶剤型、イオン性液体型そして全固体型がある。ここでは、有機溶剤型とイオン性液体型について述べる。

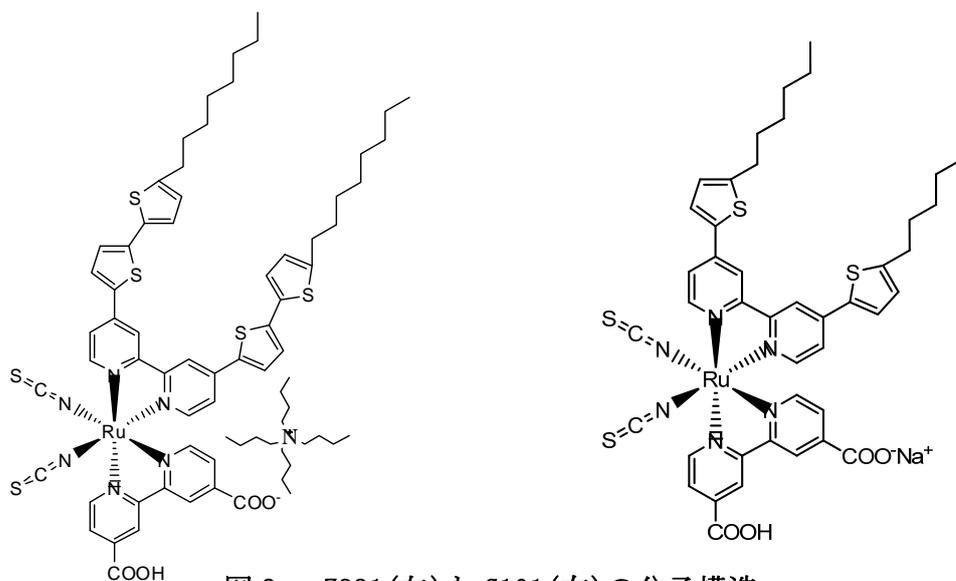
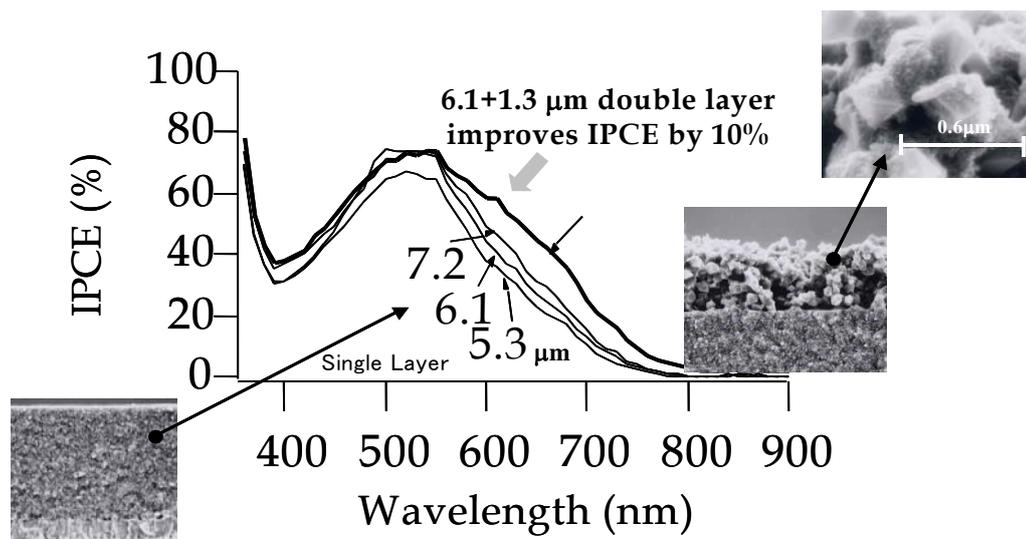


図 3. Z991(左)と C101(右)の分子構造

表 1. 有機溶剤タイプ DSC の特性一覧

色素	N719		D149	C101		
電解質 AcCN-based electrolyte acetonitril (AcCN) High efficiency type	<ul style="list-style-type: none"> •0.6M BMII •0.03M I2 •0.1M guanidium thiocyanate •0.5M 4-tert-butylpyridine 		<ul style="list-style-type: none"> •0.1M Lithium iodite •0.6M butylmethylimidazolium •0.05M I2 •0.05M 4-tert-butylpyridine 	<ul style="list-style-type: none"> •1M DMII (1,3 dimethylimidazolium iodide) •0.03M I2 •0.1M guanidium thiocyanate •0.5M ter-butylpridine •0.05M LiI •acetonitril and valeronitrile (v/v:85/15) 		
チタニア膜 小粒子径-膜厚	20nm-3.4 μm	20nm-15 μm	20nm-12~13 μm	20nm-10 μm	30nm-10 μm	
二層構造 大粒子系-膜厚	400nm-4.5 μm	400nm-4.5 μm	400nm-4.5 μm	400nm-6 μm	400nm-6 μm	
光電変換特性						
J (mA/cm ²)	14.5	16.7	17.6	18.58	19.3	
V (mV)	840	0.78	0.73	741	730	
FF	0.75	0.75	0.69	0.74	0.74	
η (%)	8.8	9.8	8.9	10.2	10.4	

一般的に有機溶剤型の方がイオン性液体型より光変換効率が低い。これは、イオン性液体型に比べて有機溶剤の粘度が低く I⁻の拡散性に優れていること、I⁻による色素の還元速が速いことによる。表 1 に AcN(アセトニトリル)を主溶媒にして、3 種類の色素とこの系に最適化した二層チタニア電極膜の構成を示す。標準的な N719 色素で約 9~10%の変換効率を示し、最近注目されている C101 色素で 10%以上の変換効率を示している。有機色素は Ru 錯体色素に比較して、耐久性は劣るものの、分子吸光係数が Ru 錯体色素より 5 倍以上大きいため、日本を中心に研究が盛んである。D149 (三菱製紙株) の有機色素を用いて 20 nm の粒子径のチタニア膜を 3.2~15.8 μm まで変化させその上に 400 nm の粒子径の光散乱膜を 4~5 μm 形成した二層膜で DSC の特性が調べられた。その結果、AcN(アセトニトリル)系溶媒の場合は、一層目の膜厚 12.4 μm、散乱層 4~5 μm で 9 %という高い光変換効率を示した。有機色素と二層チタニア膜の最適な組み合わせによって、世界トップの光変換効率を達成している。⁴⁾



The thicker the film, the higher the IPCE but the IPCE is **even higher** using a double-layer film
 (Electrolyte : N-methyl-N-butyl imidazolium 99%,H₂O 1%,I₂ 0.25M, N - Methyl benzimidazol 0.45M)

図 4. 一層と二層構造チタニアタイプのアクションスペクトルの比較

3. 2 イオン性液体を電解質として用いた場合

二層チタニア膜は、最初イオン性液体の系で検討された。イオン性液体は光変換効率が低い
 ため、電解質中のヨウ素濃度を濃くし、チタニア膜を薄くしてチタニア膜から電解質への電子
 逆移動を抑えなければならないというジレンマがある。このジレンマの解決が二層積層膜である。
 5 %以上の光変換効率を達成した最初の例を図 4 に示す。イオン性液体として、
 N-methyl-N-Butyl imidazolium と N-Methyl- benz imidazol を用いている。図 4 に示すよ
 うに膜厚を 5.3、6.1、7.2 μm と増加させることに伴い光変換効率が向上した。更に、6.1 μm
 の膜に 1.3 μm の大粒子チタニア膜を形成した二層構造とすることで、近赤外領域の光変換効
 率が膜厚の効果以上に大巾に向上した。これは、粒子のサイズが近赤外波長 800 nm の 1/2 の
 時に光散乱が一番強くなるというミー散乱理論で説明される。この 400 nm 大粒子チタニア膜
 の多重散乱による入射光の封じ止め効果により近赤外領域で吸収係数が低下している色素の
 みかけの吸収係数が向上した。その結果として光変換効率が向上した。その後、耐久性のある
 色素と様々なイオン性液体を用いた耐久性の高い DSC が検討されている。いずれも二層チタ
 ニア膜の最適化で高変換効率を達成している。

表 2. イオン性液体タイプ DSC の特性一覧

色素	Z907	K19	C101			
電解質 IL electrolyte (Ionic-Liquid) High stability Solvent Free	•0.2M I2 •0.5M NMBI •0.1M GuNCS (Guanidium Thiocyanate) •DMII/EMINCS	•0.2M I2 •0.5M NMBI •0.1M GuNCS (Guanidium Thiocyanate) •DMII/EMINCS	•2.9M DMII/EMII(1:1) •2.1M EMITCB (1,3Ethyl Methyl imidazolium •0.22M I2 •0.09M guanidium thiocyanate •0.44M N-butyl benzimidazole			
チタニア膜 小粒子径-膜厚 二層構造 大粒子系-膜厚	20nm-14~15 μm 400nm-4.5 μm	20nm-6.5 μm 400nm-4.5 μm	20nm-10 μm	30nm-10 μm	50nm-10 μm 400nm-6 μm	
光電変換 特性	J (mA/cm ²) V (V) FF η (%)	13.2 0.73 0.7 6.7	13.3 0.72 0.75 7.2	15.45 0.68 0.74 7.8	15.28 0.69 0.74 7.8	13.65 0.69 0.74 7

表 2 に最近のイオン性液体の電解質での DSC 特性を示す。C101 色素とイオン性液体電解質で約 8%の光変換効率を達成している。

3. 3 当社のナノ結晶チタニアを用いて、光変換効率約 12%の世界最高レベル

Graetzel 教授らは、有機溶剤系を用いて、C101 という新しい色素で光変換効率が約 12%の世界最高レベルを達成している。この DSC のチタニア膜は二層構造であり、18nm 小粒子(膜厚 8.4μm)、400nm 大粒子(膜厚 4.8μm)とも当社のナノ結晶チタニアを用いたものである。

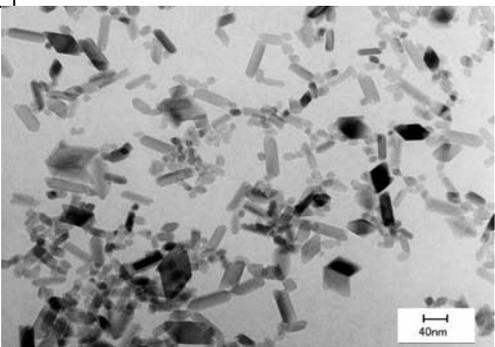
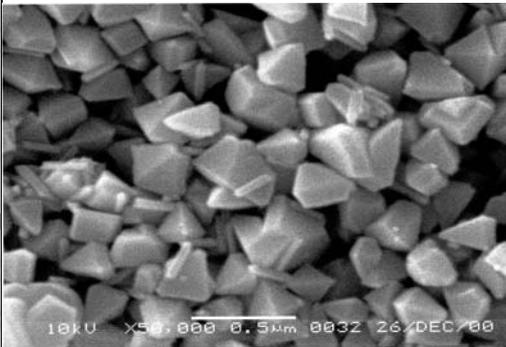
4. 二層チタニア膜電極膜の製造法

二層チタニア膜の製膜法は、極めて容易である。当社のコロイダルチタニアペースト (表 3 参照) を用いて、これを透明導電性ガラスの上へスクリーン印刷法で塗布した後、乾燥・焼成によりチタニア膜が形成される。450~500 °Cの熱処理で粒子間および基板との電気的コンタクトが形成される。二層膜を形成するには、PST-18NR をスクリーン印刷で塗布乾燥および焼成し、その後、PST-400C を同様にスクリーン印刷で塗布し乾燥・焼成して二層を形成する。PST-18NR は 60%程度のスポンジのような空隙率を有するチタニア層が形成される。

図 5 に二層チタニア電極膜の断面 SEM 写真を示す。(b)の散乱層は 400nm の周りに 10nm の小粒子がカバーされて電気的、機械的特性を向上させている。

ペーストを構成するチタニア粒子の結晶形はアナターゼで、粒子径は約 20 nm が標

表 3. 当社の標準チタニアペーストの特性一覧

Properties	PST-18NR	PST-400C
TiO ₂ Conc. (%)	~17	~15
Coefficient of Viscosity(mPa.s)	~170,000	~350,000
Particle Size (nm)	~20	~400
Mean Pore Diameter (nm)	18	-
Porosity (%)	60	-
		

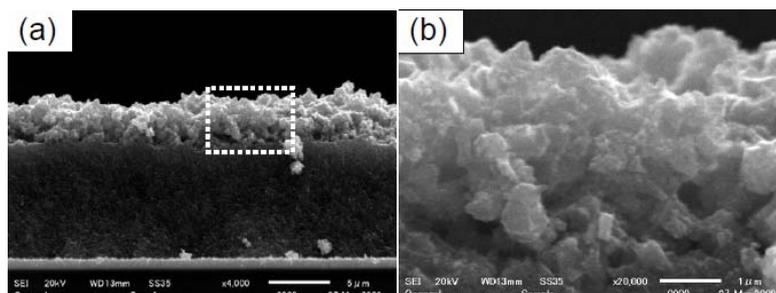


図 5. 二層構造チタニア電極膜の断面 SEM 写真

準である。30nm の粒子径の方がイオン拡散性が向上し、変換効率がアップする場合もある。このコロイダル粒子の製造は、高温水熱処理で合成されている。この水熱処理は、粒子径を大きくするだけでなく、アナターズ結晶と面の成長を促進し、表面は活性な水酸基を有する。焼結性の良いチタニアは重要であり、焼結に伴う比表面積低下を伴わず、低温で粒子間のパーコレーションを進め、かつ、基材との導電特性をアップさせることが出来る。

5. 二層チタニア膜電極に関する Graetzel 教授との共同研究 ⑤

二層チタニアの光散乱層の特長を明確にするために、Graetzel らと共同研究を実施した。電気的および色素吸着特性の異なるタイプの層を用いて、光散乱層の光電子特性を調べた。図 6 に共同研究に使用した 4 つのタイプのチタニア膜の構造を示す。標準の二層チタニア膜構造である (A) は、20 nm 小粒子で膜厚 3.4 μm の下層が形成され、この上に 400 nm 大粒子による膜厚 4.5 μm の散乱チタニア膜層が形成されている。(B) は通常の 400 nm 大粒子の表面に SiO₂ を 20 nm コートした (色素が吸着しない表面) 粒子を光散乱層として利用している。(C) は、小粒子膜と大粒子膜の間に 10 nm シリカを用いて 1.5 μm 膜厚のシリカ絶縁層が形成されている。(D) は、膜厚 4.5 μm を有する大粒子チタニアのみの単層で形成され、膜強度を上げるため 20 % の 10 nm チタニア粒子を混合している。

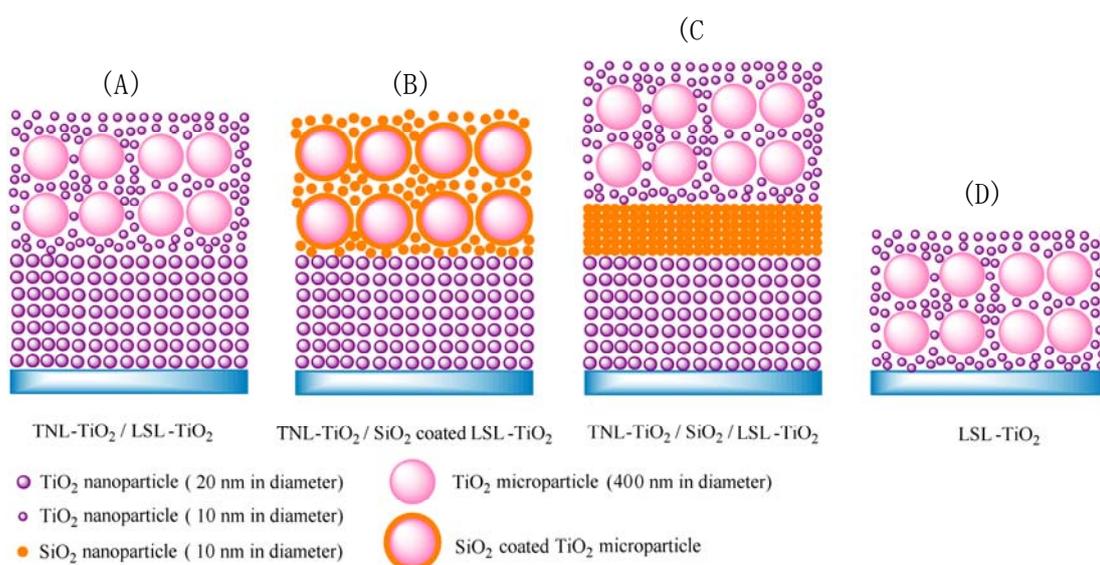


図 6. 共同研究した各種二層チタニア電極膜の断面構造

表 4. 研究に使用した各種の多層構造チタニア膜での DSC 特性一覧

Cell	Electrodes	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / mV	FF	$\eta / \%$
A	TNL-TiO ₂ / LSL-TiO ₂	14.5 ± 0.2	840 ± 6	0.72±0.01	8.8± 0.1
B	TNL-TiO ₂ /SiO ₂ coated SL-TiO ₂	12.6 ± 0.3	845 ± 5	0.71±0.01	7.6± 0.2
C	TNL-TiO ₂ / SiO ₂ / LSL-TiO ₂	10.1 ± 0.1	836 ± 5	0.73± 01	6.2± 0.1
D	LSL-TiO ₂	7.8 ± 0.1	864 ± 4	0.75±0.01	5.0± 0.1
E	TNL-TiO ₂	9.7 ± 0.1	834 ± 3	0.74±0.04	6.0± 0.0

表 4 に DSC の特性を示す。標準タイプ(A)の二層チタニア膜の光変換効率 η は 8.8 % を示した。光散乱層 400 nm チタニアの表面に 20 nm のシリカ表面修飾したものは、光変換効率 $\eta = 7.6$ % に低下した。これは、シリカコートしたチタニアは色素吸着量が減り、光吸収が低下した結果、散乱層自体の発電による電流値の寄与が低下したためである。また、ナノチタニア層と光散乱チタニア層の間にシリカ絶縁層を設けたものは、単層と同等の光変換効率 6 % まで低下した。

二層チタニア層と単層では、3 % に近い光変換効率の差が生じ、光散乱層自体が光電流を大巾に向上させることが判明した。すなわち、光散乱層自体の多重散乱での発電による電流値の寄与が変換効率で 3% の向上に相当している。(D) タイプの光散乱チタニアの単層でも、色素吸着量が低いにもかかわらず光変換効率が 5 % という高い値が得られた。これは粒子径が大きく、アナターゼ結晶形が発達し、チタニア伝導帯での電子拡散性が高く、暗電流も少ないことによる。

400nm の大粒子層と 20nm の小粒子層の DOS (Density of electronic states) 特性を測定した結果を表 5 に示す。400nm 粒子層の DOS(1.4×10^{19})は、20nm 粒子層(2.6×10^{19})の約 1/2 であり、これは 400nm 層はチタニア表面に多く存在すると言われる電子トラップサイトが少なく粒子内の電子拡散が速いことを示唆している。

表 5. 20nm と 400nm チタニア単層での DOS(Density of electronic states)の比較

	TNL-TiO ₂	LSL-TiO ₂
Thickness / μm	3.4	4.5
Specific surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	79.7	27.1
Porosity	0.56	0.67
Roughness factor / μm^{-1}	138 ± 2	35 ± 1
DOS / electron states cm^{-3} V ⁻¹	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{19}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{19}$

表 6. 当社ペーストで作成した単層チタニア電極膜の電子拡散長の違い

ペーストグレード	膜厚 (μm)	電子拡散長(μm)
PST-18NR	4.9	8.89
PST-20NRT	4.7	11.82
PST-21NR	4.8	11.95
PST-200C	4.7	12.01
PST-400C	4.8	16.93

さらに、表 6 に当社の各種グレードのペーストを用いて DSC を作成し、その電子拡散長を測定した結果を示す。400nm 粒子層(PST-400C)は、20nm 粒子層(PST-18NR)の約 2 倍の電子拡散長を示し、アナターゼ結晶径が大きくなるほど、電子拡散長は長くなることが判った。

6. まとめ

光変換効率の改善には、光散乱による IPCE 向上と光散乱層自体の発電効果の相乗効果が寄与していることが判明した。二層チタニア構造は、単層構造と比較して 30%以上の光変換効率の向上が期待できる。高い変換効率は、20nm~30nm の粒子径で膜厚 10~15 μm の小粒子層と 400nm の粒子径で膜厚 4.5~6 μm の大粒子層の二層チタニア膜構成で得られる。二層チ

タニア膜はさらに色素や電解液の組み合わせによる最適化が必要である。

このような光散乱層の効果は、電子拡散長が長く、電子拡散が速く、かつ近赤外線を十分散乱させる粒子径で得られることが判明している。

DSC の商業化、普及のためには、更なる光変換効率の向上とより安価で高品質のナノハイブリッド材料を開発する必要がある。当社は、Graetzel 教授らとの共同研究を通して高性能 DSC の設計手法を確立するとともに、Graetzel 教授は当社のナノ結晶チタニアを用いて、光変換効率約 12%の世界最高レベルを達成している。

参考文献

- 1) Feber, J., Luther J.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **54**, 265 (1998)
- 2) Rothenberger, G., Comte, P., Graetzel, M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **58**, 321 (1999)
- 3) Wang, Z. S., Kawauchi, H., Kashima T., Arakawa, H.; *Coordin. Chem. Rev.*, **248**, 1381 (2004)
- 4) Ito, S., Zakeeruddin, M.S., Humphry-Baker, R., Liska, P., Charbet, R., Comte, P., Nazeeruddin, K. M., Pechy, P., Takata, M., Miura, H., Uchida, S., Gratzel, M.; *Adv. Matter.*, **18**, 1 202, -1205 (2006)
- 5) Zhang, Z., Ito, S., O'Degan, B., Kuang, D., Zakeeruddin, M. S., Raphael, L. P., Comte, P. C., Nazeeruddin, K. M., Pechy, P., Humphry-Baker, R., Koyanagi, T., Mizuno, T., Gratzel, M.; *Z. Phys. Chem.*, **221**, 319-328 (2007)
- 6) Wenger, B., Graetzel, M., Moser, J-E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, pp12150-12151 (2005)
- 7) Haque, S.A, Tachibana, Y., Klug, D.R, Durrant, J.R.; *J. Phys. Chem. B*, **102**, pp.1745-1749 (1998)
- 8) Bisquert, J., Zaban, A., Greenshtein, M., Mora-Sero, I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, pp.13550-13559 (2004)
- 9) Ito, S., Liska, P., Comte, P., Charvet, R., Pechy, P., Bach, U., Schmidt-Mende, L., Zakeeruddin, S.M., Kay, A., Nazeeruddin, Md. K., Graetzel, M., *Chem. Commun.*, **34**, pp.4351-4353 (2005)
- 10) Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Graetzel, C., Nazeeruddin, Md. K., Graetzel, M.; *Thin Solid Films*, **516**, pp.4613-4619 (2008)
- 11) Ito S., Ha, N.-L. C., Rothenberger, G., Liska, P., Comte, P., Zekeeruddin, S.M., Pechy, P., Nazeeruddin, Md. K., Graetzel, M., *Chem. Commun.*, **38**, pp.4004-4006 (2006)