

色素増感太陽電池

—— 研究開発の現状 ——

荒川 裕 則

Dye-Sensitized Solar Cell: Present Status of Research and Development

Hironori ARAKAWA

Present status of research and development in dye-sensitized solar cells (DSCs) in the world was introduced. Firstly, research effort for improvement of solar energy conversion efficiency (η) of DSC was described. As a result, the reproducibility of the best efficiency of DSC reported by M. Graetzel of EPFL, Switzerland in 1997, $\eta=10.4\%$, was confirmed by the author's research group. Further improvement of efficiency is under investigation. Secondly, the characteristics of DSC such as a cheap production cost, no limitation of raw materials resource, the simulated maximum efficiency and the variety of DSCs were pointed out. Then, both approaches for industrialization of DSC in the world and necessary future subjects for commercialization such as stability performance were described. Finally, a new research trend to plastic DSCs in Japan was introduced.

Key words: titanium dioxide photoelectrodes, N719 dye, black dye, organic dye, plastic DSCs

色素増感太陽電池は、低価格・高性能の次世代型太陽電池のひとつの候補として位置づけられ、近年ヨーロッパや日本で幅広い研究開発が行われている。しかも、ここ2~3年、実用化の話やプラスチック系色素増感太陽電池への展開もみられ、研究開発が非常に活発になってきた。本稿では、色素増感太陽電池の研究の現状と課題について紹介する。

1. 色素増感太陽電池の性能

色素増感太陽電池は、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(η)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Graetzel教授らがAM 1.5下で $\eta=7.9\%$ の新しい型の色素増感太陽電池の開発を発表し¹⁾、1993年には $\eta=10.0\%$ ²⁾、1997年には $\eta=10.4\%$ の光電変換効率を報告した³⁾。しかも、この色素増感太陽電池は50°C

程度の環境下では10年程度の耐久性が保証されるのとこととで、世界的に注目されている。色素増感太陽電池の構造や性能の詳細については、解説記事や成書が発表されているので、それらを参照されたい⁴⁻⁹⁾。

Graetzelらの色素増感太陽電池のひとつの問題点は、その最高性能の追試が世界各国で行われているものの、なかなか10%の性能を再現できない点にあった。筆者らは、NEDO太陽光発電技術開発プログラムの「高性能色素増感太陽電池技術の研究開発」において、その性能の再現とさらなる高性能化について研究開発を行っている。色素増感太陽電池の構成要素であるチタニア光電極の最適化、増感色素の精製、色素の固定化法、電解質溶液の最適化等について詳細検討を行い、ルテニウム色素N719を用いたチタニア太陽電池では $\eta=9.6\%$ を、ブラック・ダイを用いたチタニア太陽電池では $\eta=9.6^{10,11)}\sim 10.4\%$ を得ることができた。図1に、ブラック・ダイ-チタニア太陽電池の電流電

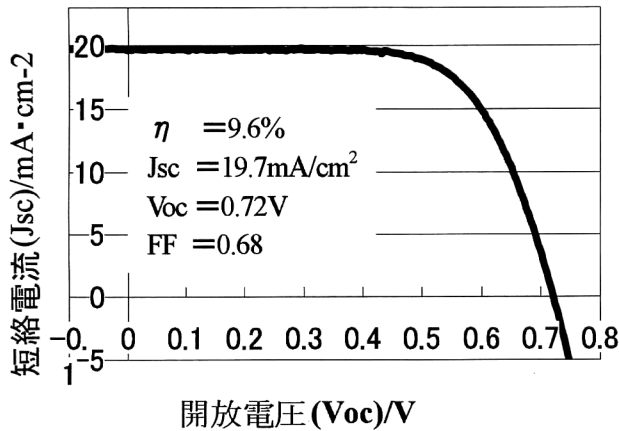


図1 ブラック・ダイ色素増感太陽電池の電流電圧曲線。

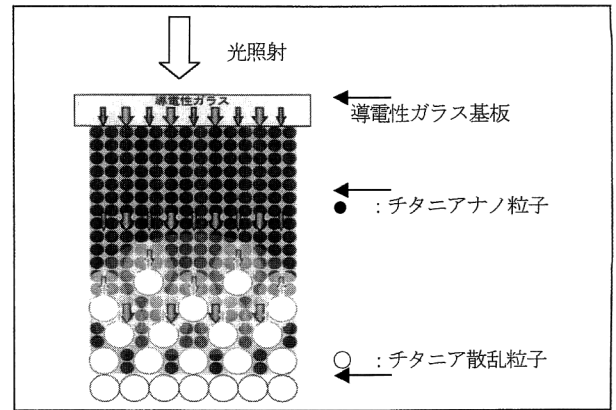


図2 効率的な光閉じ込め効果を発揮するチタニア光電極の構造。

表1 今まで報告されているチタニア光電極を用いた色素増感太陽電池の性能。

研究機関	色素	セル面積 (cm ²)	短絡電流 (J_{sc}) (mA/cm ²)	開放電圧 (V_{oc}) (V)	フィルファクター (ff)	変換効率 (η) (%)
EPFL	N719	0.25	18.6	0.74	0.73	10.0 ²⁾
EPFL	ブラック・ダイ	0.19	20.5	0.72	0.70	10.4 ³⁾
産総研	N719	0.26	17.2	0.70	0.72	8.7 ⁵⁾
産総研	N719	0.24	17.7	0.77	0.70	9.6 ⁵⁾
産総研	ブラック・ダイ	0.25	19.7	0.72	0.69	9.6 ⁵⁾
産総研	ブラック・ダイ	0.25	21.1	0.70	0.71	10.4
産総研	有機色素1	0.26	14.3	0.73	0.74	7.7 ⁶⁾
産総研	有機色素2	0.26	12.9	0.71	0.74	6.8 ⁷⁾

有機色素1：クマリン系，有機色素2：ポリエン系。
性能測定条件：ソーラーシミュレーター (AM1.5, 100 mW/cm²) を使用。

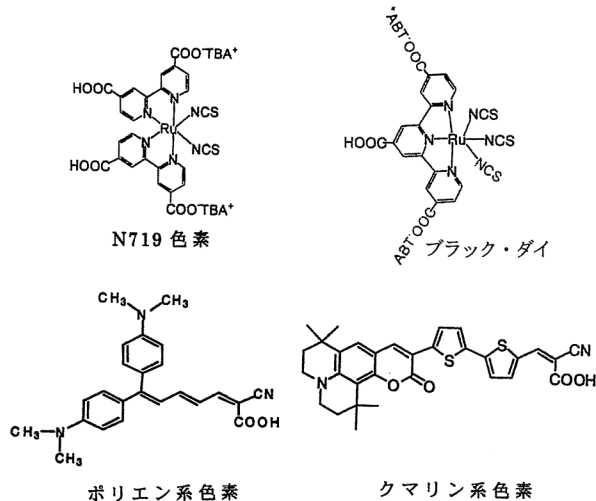


図3 増感色素の構造。

圧曲線を示す。高性能の再現は、筆者らが独自に開発した、図2に示すようなチタニア光電極の連続的な光閉じ込め効果^{10,11)}によるところが大きい。表1には、Graetzelらの結果とともに、筆者らの結果を示す。図3に、使用した増感色素の構造を示す。Graetzelらの報告した $\eta=10.4\%$ は、ほぼ再現できたといえるが、その性能を定常的に発現させ

るためには引き続き検討が必要である。

最近、Graetzelらは $\eta=10.58\%$ を達成したと国際会議で発表しているが、今のところ性能の大幅な向上は報告されていない。

2. 色素増感太陽電池の特徴

色素増感太陽電池の特徴を簡単に説明する。まず、色素増感太陽電池の構成原材料や発電機構が、従来型太陽電池と異なることを挙げておきたい⁴⁻⁹⁾。

2.1 安価な製造コスト

まず、原材料のチタニアなどの酸化物半導体や増感色素、電解質成分等が安価である。製造プロセスは高価な溶融炉や真空装置等を必要とせず、印刷による連続生産方式が想定されるため安価である。ラボのセル変換効率が10%、それをモジュール化して変換効率8.4%、寿命10年と想定した場合、製造コストの試算は年間生産量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となる。Wpはピーク時の出力を表す。これは一般家庭電力料金並みの25円/kWhに相当する。ただし、高価なTCOガラス基板は1枚のみ使用

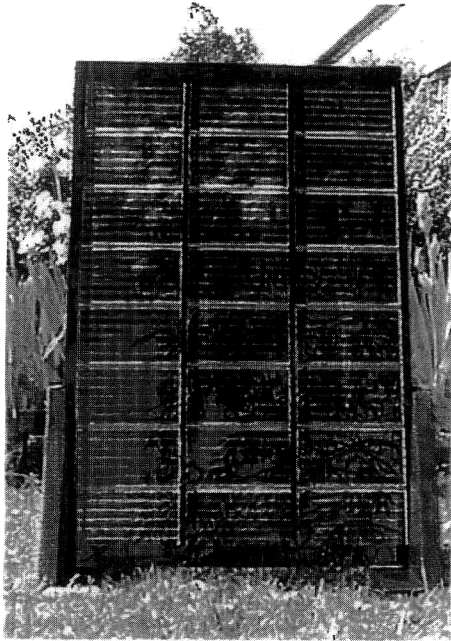


図4 STI社のBIPV色素増感太陽電池モジュール。(カラー口絵参照)

し、対極は金属極等を想定した計算である。ラボのセル変換効率15%が達成されると、49.6円/Wpと計算される。筆者らの試算はヨーロッパや米国で行われた試算と大きく違ってないので、客観性があると考えている。シリコン系の太陽電池の製造コストは170円~140円/Wpであり、2005年には100円/Wp以下の製造コストを目指していると報道されている。色素増感太陽電池は、その経済性に大きな潜在的可能性がある。

2.2 少ない資源的制約

原材料であるチタニアやルテニウム色素や有機色素、電解質溶液は、シリコン系太陽電池に比べて資源的な制約が少ない。酸化物が使用できることは経済的に大きな利点である。また、これまで、高性能化にはルテニウム色素が必須であったが、最近筆者らは、高性能な有機色素を開発した。表1にその性能を示す。たとえば、クマリン骨格にチオフェン2量体を導入した新クマリン系色素を用いたチタニア太陽電池では、 $\eta=7.7\%$ (AM 1.5, 100 mW/cm²)を達成した¹²⁾。これは、有機色素を用いた太陽電池で世界最高性能の値である。また、ポリエン色素でも $\eta=6.8\%$ を達成した¹³⁾。有機色素を用いても、ルテニウム色素と同等の性能が発揮できるところまで進歩してきている。すなわち、ルテニウムという貴金属の制約からも解放される可能性がある。

2.3 光電変換効率の向上

理論的にいえば、光吸収ギャップの狭い、新しい高性能色素の開発や光電極での電子のロス過程の改善により、色



図5 アイシン精機(株)と(株)豊田中研が発表した色素増感太陽電池モジュール。(カラー口絵参照)

素増感太陽電池の性能がさらに向上することが期待される。たとえば、既存のN719色素(吸収ギャップ1.6 eVとすると26 mA/cm²の光電流が得られる)とチタニア光電極、I⁻/I₃⁻レドックスの組み合わせの場合、理論的な最高の電圧、電流がとれるとすると、 $\eta = V_{oc} (0.9 V) \times J_{sc} (26 \text{ mA/cm}^2 \text{ の } 90\%) \times ff (0.8) = 16.8\%$ となる。 J_{sc} の10%のロスがガラス基板の吸収・反射による光のロスと想定している。

2.4 多種多様な色素増感太陽電池

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、フレキシブルなどの高付加価値の色素増感太陽電池が製造可能である。

3. 実用化への課題

上述のようにモジュール効率8.4%の色素増感太陽電池が開発されれば、そのコストは79.1円/Wpとなり、電力料金は現行並みの25円/kWhとなる。色素増感太陽電池の実用化には、この性能を維持したセルの集積化技術、すなわち実用に適した大きな面積の色素増感太陽電池の製造技術と安定性や耐久性の向上の検討が今後の課題となる。色素増感太陽電池の集積化、大面積化の検討は、最近非常に活発になっている。スイスのSolaronix社は、10 cm角に17個のユニットセルが集積化されたセルを試作している。オーストラリアのSTI社は、BIPV (building integrated photovoltaics) と名づけた色素増感太陽電池アレイの販売を開始した。200 m²のBIPVが、オーストラリアのCISRO エネルギーセンターに納入されたという。図4に、STI社のパンフレットに掲載されているモジュール写真を示す。日本でも、アイシン精機(株)グループや(株)フジクラの各社が集積型セルを発表している。図5に、ア

表2 プラスチック基板を用いたチタニア色素増感太陽電池の性能.

研究機関	セル面積 (cm ²)	短絡電流 (J_{sc}) (mA/cm ²)	開放電圧 (V_{oc}) (V)	ff	変換効率 (η) (%)	照射強度
Uppsala 大 ¹⁷⁾	0.19	1.1	0.65	0.68	4.9	10 mW/cm ²
岐阜大 ²⁰⁾	1.00	6.7	0.72	0.64	3.3	100 mW/cm ²
桐蔭横浜大 ¹⁸⁾	0.64	2.9	0.71	0.53	3.6	100 mW/cm ²
日立マクセル ¹⁹⁾	0.42	1.5	0.64	0.68	5.0	13 mW/cm ²

色素は N719 または N3 色素を使用.

性能測定条件: ソーラーシミュレーター (AM1.5, 100 mW/cm²) を使用.

イシン精機(株)と(株)豊田中研が発表したモジュールを示す. 約30個の単セルが24 cm×24 cmの1枚のユニットに集積化され, そのユニットを8枚組み合わせたモジュールである.

この色素増感太陽電池の安定性は, 従来の湿式太陽電池に比べて著しくすぐれている. Graetzelらは, AM1.5, 100 mW/cm²の擬似太陽光の連続照射実験では7000時間以上安定であることを, また2 cm角の太陽電池($\eta=7\%$)でAM1.5の照射条件で14000時間の安定性を確認した. オランダのECNでは, AM1.5下の連続照射実験で10000時間以上の安定性を確認した. Solaronix社では, 45°Cでの可視光連続照射で4000時間以上の安定性を確認した. さらに, 紫外光に対する耐久性も検討し, 10 mW/cm²の紫外光照射下で電流(J_{sc}), 電圧(V_{oc})が1400日以上も安定であることを報告している. 筆者らも, 2 cm²の $\eta=5\%$ の色素増感太陽電池の耐久性試験を, 紫外線カット条件, 室温から50°Cまでの温度条件で検討した結果, AM1.5, 100 mW/cm²で連続照射4000時間以上安定であった. STI社では, 上述したBIPVの10年間の安定性を保証している.

今後の課題としては, 100°C程度の高温下でのセルの安定性の確保にあるといわれている. 現在のセルは, 2枚の導電性ガラス基板が有機高分子系封止剤および接着剤により封止, 接着されているため, 100°C程度の高温下では, 依然, 液漏れ等の問題があるとのことである. しかし, STI社が屋外使用で10年の保証をしていることや, 100°C程度の耐熱性を有する高分子系封止材料については供給可能であると石油化学系メーカーから聞いているので, 今後この問題は解決されよう. 一方, 液体電解質の欠点を克服するために, 高分子電解質やゲル化剤, 溶融塩を使用した色素増感太陽電池の固体化・擬固体化の研究が大阪大学・柳田¹⁴⁾や九州工業大学・早瀬ら^{15,16)}により, ここ数年来精力的に研究されている. ただし, 現在のところ, 性能は液体セルに及ばない.

4. プラスチック太陽電池への展開

最近, プラスチック色素増感太陽電池の研究開発が活発

になってきた. 融点の低い導電性プラスチック基板上に, どのようにして高性能チタニア光電極を形成するかが課題となっていたが, 2001年にUppsala大学のHagfeldtらがチタニア微粒子を原料として機械プレスのみでプラスチックフィルム上にチタニア膜を形成し, 10 mW/cm²の照射条件ながら $\eta=4.9\%$ を報告した¹⁷⁾. これを契機に日本では, 急速にプラスチック色素増感太陽電池の研究が広がった. 表2に, 今まで報告されているプラスチック太陽電池の性能を示す.

桐蔭横浜大学の宮坂らは, 電気泳動により, チタニア微粒子をフィルム基板上に緻密なチタニア膜として堆積させた. 安価なオールプラスチック太陽電池の開発をねらい, Ptを使用しないプラスチック対極等も開発して, 8 mm角で $\eta=3.6\sim 3.9\%$ (AM1.5)を達成している¹⁸⁾. また, 日立マクセルの萬らのグループは, 機械的プレス成形を利用したチタニア光電極と常温溶融塩電解質を用いたプラスチック・フレキシブル太陽電池で $\eta=5\%$ (AM1.5, 13 mW/cm²)を達成した. そのセルの耐久性も検討し, 80°Cで40日間放置しても性能は大きくは変化しないことを報告している¹⁹⁾. また, 岐阜大学の箕浦らは, 電析法や水熱オートクレーブ法による酸化物半導体薄膜光電極の低温形成法を提案している²⁰⁾. 100°Cによる水熱オートクレーブ法により形成した1 cm角のチタニアプラスチック太陽電池で $\eta=3.3\%$ (AM1.5, 100 mW/cm²)を報告している. このように, 色素増感太陽電池のプラスチック化の研究が盛んになり, 今まさに揺籃期の様相である. まだ, 経済的な評価をする段階にはないが, その軽くて薄いフレキシブルな特徴を生かして, 携帯用電子機器や屋内機器の電源として高付加価値な商品に組み入れられることにより, 意外に早く実用化されるかもしれないと考えるのは時期尚早であろうか. 今後の発展を期待したい.

文 献

- 1) B. O'Regan, *et al.*: Nature, **353** (1991) 737-739.
- 2) M. K. Nazeeruddin, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **115** (1993) 6382-6390.

- 3) M. K. Nazeeruddin, *et al.*: Chem. Commun., **1997**, 1705-1706.
- 4) 荒川裕則企画監修：色素増感太陽電池の最新技術（シーエムシー, 2001).
- 5) 荒川裕則：機能材料, **20** (2000) 41-52.
- 6) 荒川裕則：太陽エネルギー, **28** (2002) 14-17.
- 7) 荒川裕則：太陽エネルギー, **27** (2001) 8-13.
- 8) 荒川裕則：太陽エネルギー, **25** (1999) 9-15.
- 9) 荒川裕則：太陽エネルギー, **23** (1997) 11-14.
- 10) H. Arakawa, *et al.*: *Abstract of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-3)*, 10-B7-03 (Osaka, 2003).
- 11) 荒川裕則：Focus NEDO, **3**, No. 10 (2003) 15-16.
- 12) H. Hara, H. Arakawa, *et al.*: N. J. Chem., **27** (2003) 783-785.
- 13) K. Hara, H. Arakawa, *et al.*: Chem. Commun., **2003**, 252-253.
- 14) W. Kubo, *et al.*: Chem. Commun., **2002**, 374-375.
- 15) S. Mikoshiba, *et al.*: Chem. Lett., **2002**, 918-919.
- 16) S. Mikoshiba, *et al.*: Chem. Lett., **2002**, 1156-1157.
- 17) H. Lindstrom, *et al.*: Nano Lett., **1** (2001) 97-99.
- 18) 宮坂 力：太陽エネルギー, **29** (2003) 3-7.
- 19) 萬 雄彦：太陽エネルギー, **29** (2003) 8-11.
- 20) 箕浦秀樹：実用化に向けた色素増感太陽電池 (NTS, 2003) pp. 45-72.

(2003年9月2日受理)