

## プラスチック色素増感太陽電池の先端技術

池上 和志\*・宮坂 力\*,\*\*

### Frontier Technologies of Plastic Film Type Flexible Dye-Sensitized Solar Cells

Masashi IKEGAMI\* and Tsutomu MIYASAKA\*,\*\*

Flexible, thin, and light-weight plastic film type dye-sensitized solar cells (DSSCs) are useful for various purposes including ubiquitous solar power. Its unique characteristics allow setting of the cell on round surfaces and in the condition of outdoor light variation. Recent improvements in efficiency and durability are promoting module development toward commercialization. We have fabricated see-through type full plastic DSSC modules based on polyethylenephthalate (PEN) film capable of 0.3 A as short-circuit current and 7.2 V as open-circuit voltage. This module was exhibited in World Expo Aichi 2005. The module can directly power a cellular phone under daylight and a portable color LCD television by stored electricity in capacitor being charged during daytime. Flexible plastic film type DSSC has some compensating benefits for conventional solar cells and other energy sources. High efficiency in usage of ambient scattered light is one of the benefits of DSSC, especially of flexible plastic type DSSC.

**Key words:** photoelectrochemistry, dye-sensitized solar cell, plastic electronics, photovoltaic cell

社会生活・経済活動に必要なエネルギーの大部分を化石燃料に依存した現代社会において、われわれは石油資源の枯渇の可能性に直面し、代替エネルギーの開発が急務となっている。代替エネルギー開発の中で、太陽光発電は、今後も増大するエネルギー消費を無尽蔵の太陽エネルギーを活用して補う点でさらに重要性を増し、その生産量・発電量は、今後も増加していくことが予測されている。太陽電池産業の主流である半導体 p-n 接合型の太陽電池は、ベル研究所の最初の発明以来<sup>1)</sup> 50 年以上が経過したいまなお、高効率化へ向けた開発が続けられている。一方、世界の IT 化の進展により、半導体用の高純度シリコンの需要は逼迫しているため、各メーカーともシリコンの使用量を削減できる非シリコン薄膜太陽電池や次世代型有機太陽電池の開発を競っている。そのような新型太陽電池の中でも、注目されているのが、「色素増感太陽電池」(DSSC)である。

DSSC の原理は、半導体の色素増感により外部回路に電力を取り出すものである。最近の活発な研究は、1991 年にスイス連邦工科大学ローザンヌ校 (EPFL) の Grätzel らによって、酸化チタン多孔膜電極とルテニウム (Ru) 金属錯体および電解質から構成される系により、変換効率約 8% が報告されたことに始まる<sup>2)</sup>。日本国内においても、1970 年代にはその基本原理はすでに報告されており<sup>3)</sup>、現在でも基礎研究、実用化研究を含めますます活発な研究が進められている。約 10% の変換効率は、アモルファスシリコン太陽電池とも競争し、耐久性の問題をクリアすることができれば十分に実用的に利用可能なレベルにある。実用化に向けては、コストと用途という観点もきわめて重要になる。フレキシブルなプラスチックフィルムを用いた DSSC によって、大幅な低コスト化と新用途の拡大をはかる、というのが筆者らの大きなねらいのひとつである。

\* 桐蔭横浜大学大学院工学研究科 (〒225-8502 横浜市青葉区鉄町 1614) E-mail: miyasaki@cc.toin.ac.jp

\*\* ベクセル・テクノロジーズ(株) (〒225-8502 横浜市青葉区鉄町 1614)

## 1. フレキシブルなプラスチック色素増感太陽電池への期待

現在最も高いエネルギー変換効率を得られている DSSC の構造は、ルテニウム系錯体色素を吸着させた酸化チタンナノ多孔膜電極と、白金触媒を被覆した対極基板により、ヨウ素系の電解液をはさんだサンドイッチ構造をしている(図1)。酸化チタン多孔膜電極を使用した DSSC では、半導体ナノ多孔膜層の厚みは約  $10\ \mu\text{m}$  であり、重量に換算すると  $1\ \text{m}^2$  当たりの使用量は約  $15\ \text{g}$  である。つまり、変換効率 5% の DSSC の場合では、 $1\ \text{W}$  の発電に必要な半導体量はわずかに  $0.3\ \text{g}$  ということになる。これはシリコン系太陽電池の半導体使用量と比較すると、はるかに少ない。DSSC の特徴のひとつは、大がかりな高温溶融や真空設備が必要なシリコン太陽電池の製造と異なり、大気中の連続製造工程で容易に 6% を超える効率の素子の製造が可能であることにある。したがって、DSSC の製造プラントの設置は、シリコン太陽電池のそれと比較して 5 分の 1 ~ 10 分の 1 に安くできる。さらに、平易な塗布工程によって成膜速度を上げることができると見積もられている。

DSSC は、光を透過できるシースルー性や、カラフル性など、従来型のシリコン太陽電池にはない特徴をもっている。DSSC の実用化のためには、これらの特徴を生かした目的・用途を開拓し、新市場を広げることもひとつの課題となる。この特徴にコストパフォーマンスを加えてさらに新用途を開拓するという点で、筆者らは、DSSC のプラスチックフィルム化に取り組んでいる。

フレキシブル性によって曲面へも設置が可能であり、割れない安全性から、持ち歩いて使えるユビキタス用コンシューマー電源としてのニーズも広がる中で、軽量でフレキシブルなプラスチック DSSC の実用化の期待はますます高まっている。

## 2. プラスチック色素増感太陽電池の開発

DSSC をプラスチックフィルム化するためには、製作プロセスをすべてプラスチック基板の耐熱温度以下で行わなければならない。DSSC では、酸化チタンのナノ多孔膜を導電基板上に成膜する必要があるが、低温工程で成膜した半導体膜が、プラスチック基板の曲げ、引っ張り等の外力に対しても、剥離が起こらないようにすることが望まれる。使用する導電プラスチック基板の選定も、完成した DSSC の性能や耐久性に大きく影響する。特に、水分は電解液やナノ多孔膜の劣化等の要因となるため、基板には低

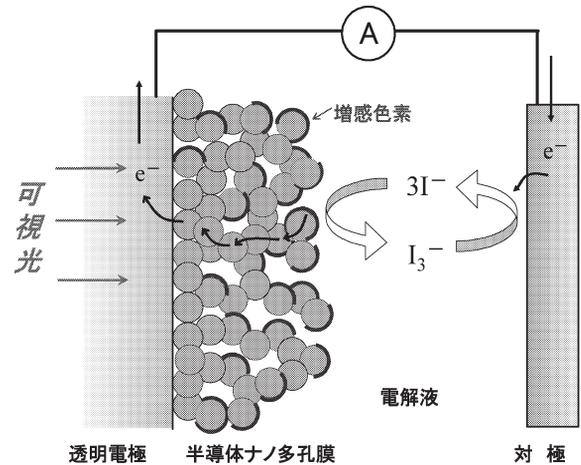


図1 色素増感太陽電池における発電、電流発生仕組み。

い透過性も求められる。また、使用する導電プラスチック基板のシート抵抗は、直接 DSSC の効率低下につながるため、なるべく低い抵抗値が求められる。そこで、筆者らは、ベースとなるプラスチック基板として、耐熱性、耐湿性、透明性にすぐれ、低コストのポリエチレンナフタレート (PEN) に、導電膜として、酸化インジウムスズ (ITO) をきわめて低いシート抵抗 ( $13\ \Omega/\square$ ) になるよう成膜した ITO-PEN フィルムを用いて開発を行ってきた。この ITO-PEN フィルムは、可視光の透過率は 80% と高いので、増感色素の光吸収をほとんど妨げずに、一方で PEN フィルムの特性として  $400\ \text{nm}$  以下の紫外線をカットする。そのため、酸化チタンへの直接の光吸収を低減することができ、酸化チタンに吸着させた増感色素の劣化を抑制する役割も果たす。

PEN フィルムはガラス転移点が  $121^\circ\text{C}$ 、連続使用温度が  $160^\circ\text{C}$  (機械特性) であるため、PEN 基板による DSSC の作製は、 $150^\circ\text{C}$  以下の温度で行う。そのため、筆者らは、 $150^\circ\text{C}$  以下の成膜工程においても、酸化チタン多孔膜を導電膜表面に強い密着力で被覆でき、かつナノ粒子間を結合できる塗布用ペーストの開発を進めてきた。この低温成膜用の酸化チタンペーストの作製が、プラスチック DSSC を開発するうえで、最も重要な技術となる。現在では、鉛筆による引っ掻き強度が H 以上の多孔膜を成膜できる酸化チタンペーストも作製が可能となっている。

通常の酸化チタン半導体膜の作製工程では、 $450^\circ\text{C}$  以上の温度の焼成過程を経る。しかしながら、プラスチックフィルムの耐熱温度以下で酸化チタン半導体膜を成膜するためには、 $400^\circ\text{C}$  以上の温度の焼成過程が必要な粘度調整用のバインダーを用いることができない。そこで、バインダーを含まない粘性ペーストの調整法として、酸化チタンナ

ノ粒子を酸化チタンナノ粒子の酸性ゾル水分散と分岐状アルコールに分散させてペーストを調整する方法を開発した<sup>4)</sup>。このバインダーフリーペーストを100 μmほどの厚さで1回塗布して150°Cで乾燥すると、酸化チタンのメソポーラス膜（ナノ多孔膜）を得ることができる。

この低温成膜用のバインダーフリーペーストは、基本となる平均粒子サイズ50~60 nmの酸化チタンナノ粒子に、光散乱粒子として粒子サイズ250 nmの大粒子を混合しサイズ調整することで、変換効率と基板密着性の最適化を行っている。この低温成膜用のペーストで用いられる平均粒子サイズは、焼成用ペーストで多く用いられている粒子サイズ15~25 nmよりも比較的大きいことが特徴である。バインダーフリーペーストでは、酸性のゾル溶液中で、酸化チタン粒子どうしが水素結合により弱く相互作用していると考えられるが、溶媒乾燥時に、脱水反応により粒子間のネッキングが進行しているものと思われる。低温工程でも十分に粒子間のネッキングが進行していることは、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）ガラス基板に低温成膜用バインダーフリーペーストを塗布し、150°Cで5分間乾燥させたのみの膜と、550°Cで30分間焼成した膜で作製した小型の太陽電池を比較したとき、その特性（短絡電流値、開放電圧値、変換効率）にはほとんど差がみられないことから推測できた。焼成用ペーストでは、高分子量のポリエチレングリコール（PEG）を混合し、それを焼き飛ばすことで多孔質な膜を作製する方法などがとられる。一方、酸化チタンの焼結過程を経ない低温成膜法では、基本的には酸化チタンナノ粒子の粒子径は保たれると考えられる。つまり、比較的大きな粒子のネッキングにより、PEGなどの分散剤を用いなくとも、多孔質な膜が成膜されているものと推測することができる。このように成膜された酸化チタン電極フィルムは、焼成用のペーストで作製した酸化チタン電極と、ヨウ素系電解液に対する特性も大きく異なっている。そのため、電解液の溶媒や添加剤も低温成膜フィルムに合せて最適化することで、変換効率の向上を試みた。

低温成膜用バインダーフリーペーストを、面抵抗の低いITO-PENフィルム（13 Ω/□、厚さ200 μm）にドクターブレード法でコーティングし、乾燥後、成膜した酸化チタン多孔膜（厚さ10~15 μm）をRuビピリジル錯体（N719）の吸着によって増感することで、フレキシブルな色素増感フィルム電極を作製することができる。メトキシプロピオニトリルを溶媒とするヨウ素含有有機電解液を用いて、小型の太陽電池（受光面積0.23 cm<sup>2</sup>）において強い光量（1 sun=100 mW cm<sup>-2</sup>）では5.9%、低い光量では、7%近い

変換効率を得られている。この効率は、プラスチックDSSCとしては最も高いレベルに位置する。また、最近では、上記の有機溶媒電解液に換えて、イオン液体とカーボン材料をベースとする固体電荷輸送層を用いてDSSCの構成を全固体化する試みにも成功している<sup>6)</sup>。

### 3. プラスチック色素増感太陽電池モジュールの作製

酸化チタン半導体多孔膜とヨウ素系電解液から構成されるDSSCでは、ひとつのセルの開放電圧はおよそ0.8 Vである。そのため、実用的には、太陽電池セルを直列に接続し、十分な電圧を取り出すモジュールが必要となる。たとえば、携帯電話等に搭載されているリチウムイオン電池の動作電圧は4.2 Vであり、また、近年急速に普及が進んでいる携帯用音楽プレーヤーも同様に、1.5~4.5 Vの電圧で駆動する。これらの充電には、5 V以上の電圧が必要となる。したがって、実効出力5 V以上というモジュールの設計は、ひとつのターゲットとなる。

高い電圧を取り出すモジュール製作の方法としては、長さ30 cm、幅3 cmの長尺状の単セルを作製し、長辺を導電両面テープで直列に接続する方法を採用した。この方式の利点は、目的の出力に対して、接続する単セルの数を任意に選択できることが挙げられる。製作した単セルには、ITO-PENフィルムの依然として高いシート抵抗を補うため、酸化チタン膜の長辺方向に集電用の銀グリッドを低温設置した。この銀グリッドのITO-PENフィルムへの低温設置も、重要な技術のひとつである。銀グリッド線と酸化チタン多孔膜は、いずれもスクリーン印刷技術によっても任意のパターンで印刷することができる。対極フィルムには、DSSCの特徴である光透過性を生かすため、チタン合金をドット上にスパッターしたITO-PENフィルム（可視光透過率60%）を用いた。また、対極フィルムと作用極フィルムを貼り合わせるための樹脂封止剤も、ヨウ素系電解液に侵されず、かつ、プラスチック基材の曲げに対して十分な柔軟性を有するものを開発し、使用している。

さまざまな実証実験のために作製した、シースルータイプの10セル直列接続の大型のプラスチックモジュールの外観を図2に示す。このモジュールは、全体の大きさが30 cm角の正方形（900 cm<sup>2</sup>）であり、有効受光面積は460 cm<sup>2</sup>、厚さ0.4 mm、重さはわずかに60 gである。この軽量のモジュールは、プラスチックDSSCとしては最大のサイズで、強い太陽光1 sun（100 mW cm<sup>-2</sup>）のもとでは電流0.3 A、電圧7.2 Vを出力し、電力として0.6~0.8 Wを生産する能力がある。単セルの銀グリッド配線を施した両電極を、接触抵抗が低い両面導電テープで接続すること

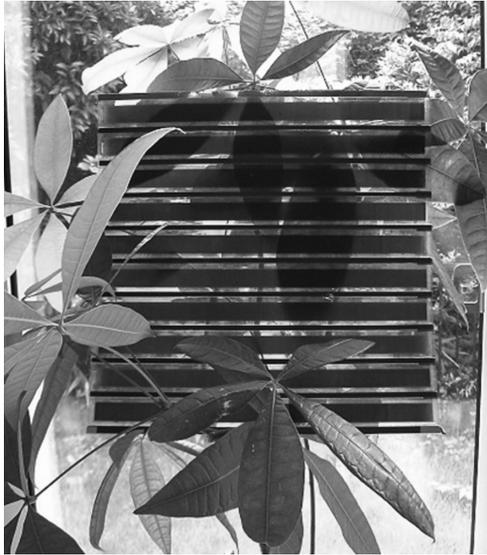


図2 フルプラスチックシーソー型色素増感太陽電池モジュール。(巻頭カラー口絵参照)

で、モジュール化することができた。接触抵抗が少ない接続方法により、このモジュールの短絡電流値は、単セルの短絡電流値と同じ値を得ることができ、照射光の強度に対してほぼ比例する結果が得られた。しかしながら、太陽光 1 sun のもとでは、電流-電圧特性の曲線因子が約 0.25 となった。このことは、モジュールの出力特性を向上させるためには、内部抵抗、特に導電基板のシート抵抗の低減とグリッドの配置方法の改善が必要であることを示している。低シート抵抗の導電性プラスチックの開発は、現在進行中の最重要開発項目のひとつである。

一方で、日中の平均光量に相当する 1/4 sun の照射条件では、エネルギー変換効率は、2.4% 以上であった。この 30 cm 角の DSSC モジュールの出力を直接利用することで、PHS (携帯電話) を駆動することにも成功した。また、DSSC モジュールの光発電による電力をキャパシターや二次電池に蓄電することにより、小型のカラー液晶 TV を駆動する検証実験も行った。実際の携帯用電子機器を駆動することは、実用化を目指したモジュール開発のひとつの目標である。

このモジュールは 2005 年愛知万博 (愛・地球博) に出展し、野外の緑化壁に設置して、強い太陽光と風雨に曝しながら LED パネル点灯の実証実験を行った。1 か月間の設置後にも、モジュールの発電能力は保たれており、耐久性についても一定の評価を得ることができた。発電に利用されずセルを透過した赤い光は、光合成を活性化し、植物の栽培に利用できることもわかり、温室栽培の窓やブラインドなどへ応用する可能性も示された。

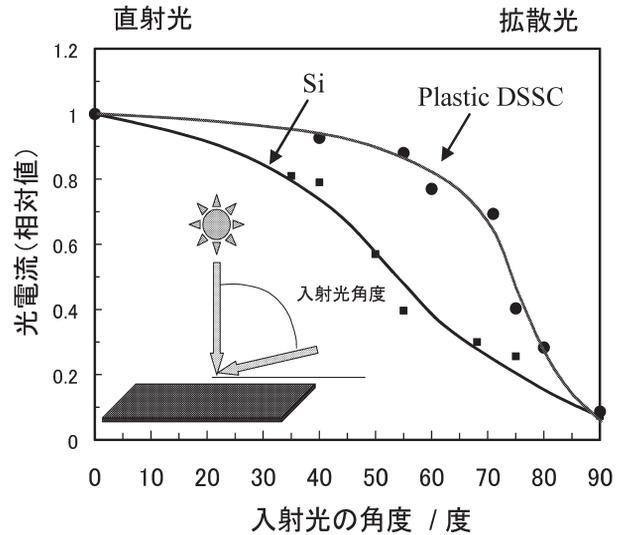


図3 プラスチック DSSC とシリコン太陽電池の光電流の入射角依存性。

#### 4. 拡散光の利用効率が高い色素増感太陽電池

愛知万博における屋外設置は、バイオラングの緑化壁に固定したアルミフレームに、防水シートをかぶせた DSSC モジュールを荷造り紐で固定するだけの、きわめて簡単な方法で行った。軽量の DSSC が、さまざまな場所に容易に設置できることも実証することができた。太陽電池の設置形態の多様化は、DSSC のメリットをさらに生かすことができると考えられる。

DSSC がシリコン系太陽電池より優位な点として、拡散光の利用効率の高さが挙げられる。実際に、プラスチック DSSC とシリコン太陽電池の光電流を、入射光の角度を変化させて測定した。図 3 に示すように、プラスチック DSSC では、入射光の角度を 60 度近くまで傾けても、光電流値は 2 割程度の減少である。一方、シリコン太陽電池では、6 割近く減少している。色素被覆多孔膜の反射率が低いという特徴に加えて、低屈折率であるプラスチック基板を用いることで、光利用効率はますます高まる。このようにプラスチック DSSC では、早朝や夕方の低い入射の光や散乱光を含めて、積算発電量を稼げるのが期待できる。

さらに、アモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池と DSSC モジュールを窓際に設置し、日射の変化にともなう発電能力の比較を行うことでも、DSSC の散乱光に対する優位性を確認することができた。図 4 の実線は DSSC モジュール、破線は市販の a-Si モジュールの光電流の値 (相対値) を示しており、雲 (や障害物) の通過による日射量の変化に依存して光電流が上下している。DSSC の散乱光取得に対する優位性として、a-Si モジュールでは、直射光があ

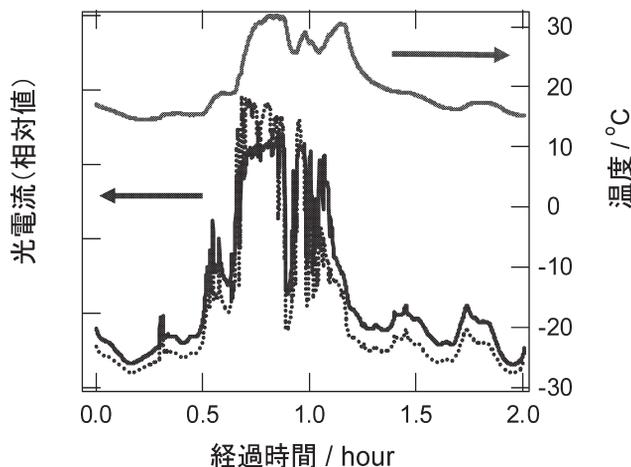


図4 色素増感太陽電池モジュール（実線）と a-Si 太陽電池モジュール（点線）の出力電流の時間変化。モジュールの温度変化も同時に示している。

たったとき曇天の散乱光があつたときで電流値の差が大きいのにに対して、DSSC モジュールでは、その差が小さいことである。また、日射によるセル温度の変化に対して、a-Si モジュールの電流値は低下するが、DSSC モジュールでは上昇する。このような正の温度依存性も DSSC の特徴である。

### 5. 曲面への設置でも効率よく発電可能な色素増感太陽電池

フレキシブルなプラスチックフィルムの DSSC の設置方法に関する最大の特徴は、“曲面へ設置できる”ということにある。しかしながら、曲面へ設置することは、太陽電池モジュールに対して、図5に示すように、均一に光があたらないという問題もある。このような照射強度に分布がある状況でも、DSSC モジュールは、比較的输出が安定するという結果が得られている。図6には、実際に8セル直列の DSSC モジュールの一部を遮光マスクで覆い、そのときの電流-電圧特性を計測した結果を示す。

照射光強度 0.1 sun の条件において遮光マスクがないときの電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流値と開放電圧値は、それぞれ 15 mA と 5.5 V であった。同じ照射強度のもと、1枚のセルに対して、遮光マスクをした場合、短絡電流値は変わらず、開放電圧値が 4.5 V となった。さらに、端の2枚、中央の2枚と、遮光するセルの場所を変えながら測定したところ、やはり短絡電流値は保たれており、開放電圧値のみ 3.5 V に低下した。その結果を図6に点線で示したが、電流-電圧特性は遮光する場所には依存しないことがわかった。つまり、測定される電流-電圧特性は、個々の単セルの電流-電圧特性の重ね合せとなる。



図5 愛知万博の垂直緑化壁「バイオラング」の曲面に設置した色素増感太陽電池モジュール。正面から見て左側より直射光があり、右側は影となっている。（巻頭カラー口絵参照）

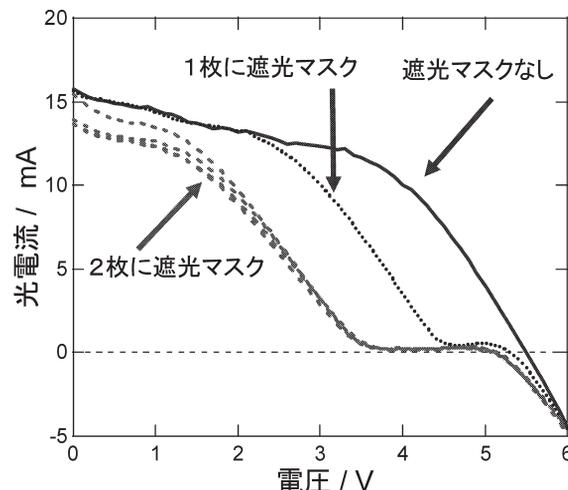


図6 8セル直列接続の色素増感太陽電池モジュールの電流-電圧特性（照射光強度 0.1 sun）。1枚、また、2枚のセルをマスク遮光して測定した。2枚のセルを遮光した測定結果は、遮光する位置を変えて測定した結果を重ねて表示した。

したがって、たとえモジュールに対して、照射強度に分布がある場合にも、モジュールとしての発電能力は維持されることがわかる。前章で述べた拡散光に対する優位性も合わせて、影のある場所で出力が維持されるという DSSC の特徴は、垂直面や曲面などの空間を有効に活用した設置方法を提案することができる。

### 6. 実用化に向けた課題と展望

DSSC モジュールの実用化には、耐久性の確保がいちばんの課題として挙げられる。DSSC の劣化現象としては、腐食性のヨウ素系電解液による使用部材の劣化、増感色素

の酸化チタン多孔膜からの脱着，酸化チタン多孔膜の導電膜からの剝離等が挙げられる。筆者らはすでに，プラスチック DSSC モジュールを屋外に設置することで屋外耐久性試験を行うとともに，環境試験機を用いたモジュールの恒温恒湿試験（55～80℃，20～95%）も開始している。これらの結果をもとに，DSSC の耐久性向上につながるさまざまな取り組みを進めている。

プラスチック DSSC においては，基板のやわらかさゆえ，外部からの力や温度変化による収縮膨張で酸化チタン多孔膜の剝離が促進されることも問題である。最近の研究の結果は，耐久性に関して湿度の影響がきわめて大きいということも明らかとなってきた。電解液中の添加剤に起因する化学反応も劣化の原因となるので，セル作製直後の変換効率よりも，長期の耐久性を見据えた電荷輸送層や開発も急務である。

筆者らは，白金に換わる対極材料として，フレキシブルなプラスチック電極に応用可能な導電性高分子を，ペースト化して低温で塗布することにより光透過型の対極フィルムを作製する方法の開発も行っている。また，電荷輸送層としては，不揮発性かつ電気伝導度の高いイオン液体の検討も進めている。その中で，高照度（1 sun）では，短絡電流密度が低いものの，実用的な低照度の場合には，有機溶媒系電解液と遜色ない変換効率を得られるイオン液体系電解質も見いだされてきた。イオン液体系は，有機溶媒系と比較すると明らかに耐久性が高いという結果も得られており，実用性能と耐久性の面から，今後の検討を進めていく計画である。さらには，ナノカーボンを用いたイオン液体と複合化させることで電荷輸送層を擬固体化する研究も行っており<sup>6)</sup>，より簡便な工程で作製可能で，かつ効率と耐久性の高いフルプラスチック DSSC を開発することに注力している。

プラスチック DSSC のエネルギー変換効率は，同じくフレキシブル化を目的として作られたフィルム型 a-Si 太陽電池<sup>7)</sup> と競争するレベルにまで向上した。本稿では，DSSC の特徴として，日射量の変化する環境や，曲面への設置においても，比較的安定した出力が得られることを紹介した。晴天の輻射においても直射が占める割合は 7～8 割で，残りは散乱光である。曇天では散乱光の寄与がずっ

と高まる。曲面への輻射も活用して効率よく光吸収と発電を行うことにより，高い日間積算発電量を実現し蓄電することができれば，太陽電池の実用効率はいっそう高まる。

太陽電池の曲面への設置，あるいは拡散光の利用効率を最大限に活用することを考えると，フレキシブルかつ軽量でさまざまな場所に設置が容易な太陽電池へのニーズの期待は大きい。このような太陽電池は，これまでの太陽電池パネルのように建物の屋根の南面だけに限ることなく，南面以外の壁や非平坦面まで利用して設置面積を 2 倍以上に増やせるために発電量を稼ぐことができる。軽量かつ薄型という特徴は，実用化した際，運搬や保管といった流通面でもきわめてメリットが大きいと考えられる。リサイクルも可能な形できわめて低コストに製造することができれば，3～5 年の短期使用で交換するという利用法も大きく広がる。効率のみならず，DSSC の付加価値であるシーズルー性やカラフル性が特に民生用商品として大きな意味をもつことから，いつでもどこにでも持ち歩くことのできるユビキタス電力としての需要も広がることを期待したい。

## 文 献

- 1) D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson: "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," J. Appl. Phys., **25** (1954) 676-677.
- 2) B. O'Regan and M. Grätzel: "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," Nature, **353** (1991) 737-740.
- 3) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Amamiya: "Dye sensitised zinc oxide: Aqueous electrolyte: platinum photocell," Nature, **261** (1976) 402-403.
- 4) T. Miyasaka and Y. Kijitori: "Low-temperature fabrication of dye-sensitized plastic electrodes by electrophoretic preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> layers," J. Electrochem. Soc., **151** (2004) A1767-A1773.
- 5) N. Ikeda and T. Miyasaka: "A solid-state dye-sensitized photovoltaic cell with a poly(*N*-vinylcarbazole) hole transporter mediated by an alkali iodide," Chem. Commun. (2005) 1886-1888.
- 6) N. Ikeda, K. Teshima and T. Miyasaka: "Conductive polymer-carbon-imidazolium composite: A simple means for constructing solid-state dye-sensitized solar cells," Chem. Commun. (2006) 1733-1735.
- 7) 新エネルギー開発機構:「よくわかる技術解説!」自由に曲がるフィルム型太陽電池, URL: [http://www1.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/egy/ey05/ey05\\_p.html](http://www1.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/egy/ey05/ey05_p.html)

(2006 年 6 月 10 日受理)