

## 色素増感太陽電池の試作

梅田 孝男\*・岩尾 徹也\*\*・丸山 和博\*

### Preparation and Estimation of Dye-sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells

Takao Umeda, Tetsuya Iwao and Kazuhiro Maruyama

Trials for exploitation of solar cell using organic dye substances were undertaken. The natural organic dye substances isolated from spinach leaves, grape skin, and synthetic dyes such as porphyrin derivatives were examined as the typical of organic dye substances. Fine powdered titanium oxide grains adsorbed the dyes described above were sintered on fluorine-doped stannic oxide glass. The amounts of electricity generated by prepared solar cells were measured by using a hand-made solar box.

#### 1. 緒言

人類にとって、近代化された社会を維持していくためには、公害や廃棄物の産出を伴わないエネルギー源を開発していくことは極めて重要なことである。そのためには、化石エネルギーや原子力、あるいは核融合に頼ることなく、脱石油、地球温暖化防止の流れの中、無公害の太陽エネルギーを将来の人類の主なエネルギー源にした社会を構築することが必須である。すでに自然界エネルギーを利用した風力、地熱、波力発電やシリコン系太陽電池は市販化され実用化されているが、その効率の向上およびコスト低減が望まれている。

本研究は、以上の観点から、研究者丸山が長期にわたり葉緑素代替物質としての連結ポルフィリン類の合成を含む一連の研究において蓄積してきた経験を基に、有機色素系太陽電池素子の開発を試みるとともに、無機半導体系太陽光発電素材とのハイブリッド化によって、最終的には変換効率が飛躍的に向上した高効率太陽光発電素子を開発することを目的としている。第一段階として研究目的に添う簡易評価試験装置を製作しその安定性、数値の信頼性を確立した<sup>1), 2)</sup>。また天然物色素および、合成ポルフィリン類の有用性を追試する目的として色素増感太陽電池を試作し、発電効果に対する種々の要因およびセル化技術について実験し検討した結果を報告する。

#### 2. 実験結果とその考察

##### 2. 1 簡易評価装置の製作と性能評価

試作した色素増感太陽電池の評価を正確に行い、今後進むべき研究の方向性を探るために図1に示す簡易評価装置を製作した。

\* 応用理化学科 \*\* ハイテクリサーチセンター

本装置は、多種多様のセル形状および広範囲な出力特性を持ったセルにも対応しうるよう設計した。測定セルを装置内の中央に配置し、照度計(MINOLTA T-10M)および日射計(英弘精機 MS-601)のセンサーをそれらに隣接して固定した。照度は直流定電流電源(KIKUSUI P MC-18-5)にて供給し、繊細な電流制御を行いセルへの照射強度を一定とした。なお、この制御方法によるセルへの照射照度は 10,000 lx であり、その誤差は  $\pm 10$  lx (0.1%) の精度で安定化することができた。

10,000 lx の照度は、入射エネルギー量としては約 27 mW/c m<sup>2</sup> であり、その値は市販のソーラーシミュレーター(Air Mass)1.5=100 mW/c m<sup>2</sup> に比して約 1/4 に相当する。なお、デジタル温度コントローラーと庫内循環ファンおよび、熱源の併用により装置暗庫内の温度を一定(28℃)に保つた。

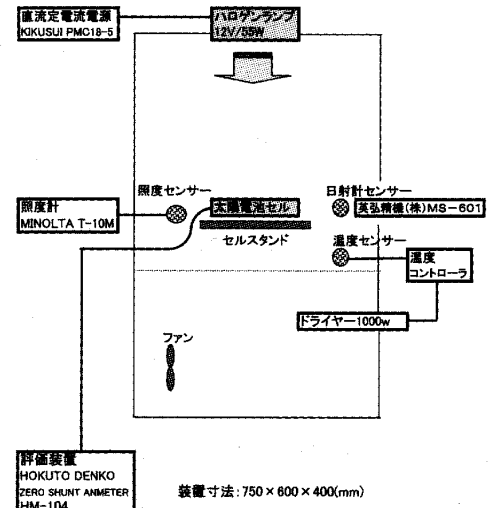


図1 簡易評価装置のブロック図

## 2. 1. 1 光源の安定性

安定した測定照度を得ることは、実験の再現性確保上最も重要であり、まず光源照度の経時的変化を計測した。本研究ではソーラーシミュレーター(キセノンランプ)の代わりにハロゲンランプ(スタンレー社 55W・12V H3C)を用いている。当ランプに 3.60 A の定電流を供給し、照度を 5,000 lx と一定にした後、経時的照度変化を測定した。その結果、時間の経過とともに照度は低下し、120 分後に安定することを確認したのでこの条件を以後の測定に供した。

## 2. 1. 2 標準セル(市販)の出力特性

本装置の評価用セルとして、市販の多結晶シリコンセル(フォット社・フランス 50 mm×50 mm)を標準セルとして用い装置評価の基準とした。図2に本装置で用いた標準セルの出力特性を示す。なお、曲線因子 F.F. (fill factor) は下記の式で表され<sup>3)</sup>、開放電圧  $V_{oc}$  (V)、短絡電流  $I_{sc}$  (mA) が同じであるならば F.F. が 1 に近いほど高出力が得られる。なお、PM (mW) は最適動作点(最大出力)である。

$$F.F. = \frac{V_{op} \times I_{op}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

## 2. 1. 3 本装置の再現性評価と照度および環境温度の変化による影響

装置の再現性評価は、標準セルを用いて一連の工程(立ち上げ—測定—終了に至る)を四日間(4回)行い、その時点における最適動作点 PM (mA)、および曲線因子(F.F.)を測定することにより判定を行った。結果は、最適動作点 PM 36.8 mA、曲線因子(F.F.) 0.52 とそれぞれの測定値が毎回同一値であったことから、本装置の再現性と安定性を確認した。その結果、照度変化に伴う開放電

圧  $V_{oc}$  (V) は 0.39 V と常に一定であり変動は認められなかったが、短絡電流  $I_{sc}$  (mA) に照度の上昇に伴い  $20 \mu / 1x$  (0.2%) の上昇がみられた。また、 $20^{\circ}\text{C}$  から  $38^{\circ}\text{C}$  までの温度の変化に伴う短絡電流  $I_{sc}$  (mA) は 10 mA と一定で影響はみられなかったが、開放電圧  $V_{oc}$  (V) に  $0.9 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$  の下降現象が見られた。しかし、本装置はもともと照度・温度環境には大きな変動が生じないように設計しており、いずれも実際の測定には影響のない量であった。

色素増感太陽電池は、内部に電解液を保有するので、光照射による色素増感太陽電池本体の温度変化(上昇)による出力への影響があるものと考え、光照射時間と出力変化との関係を測定した。その結果、光照射によるセル温度の上昇に伴い短絡電流  $I_{sc}$  (mA) が増加し開放電圧  $V_{oc}$  (V) が低下するという現象が生じた。以上のことから、安定点を求めるために測定を継続し 7 分経過後に出力が安定することを確認したので、それ以後この条件で測定を行った。

## 2. 2 色素増感太陽電池の製作

本研究の目的遂行のため発電効率の更なる向上、ならびに、再現性の確保のための条件を求めるために、以下の通り種々の実験を行い適正な条件を求めた。また、天然物色素や合成ポルフィリンについても計測し今後の研究の資料とした。1991 年にスイス・ローザンヌ工科大学(EPFL)の Graetzel 教授らによって発表された色素増感太陽電池は光電変換効率が約 10% と高く、また安価で無害である等の理由から一躍世界的に注目を浴びた<sup>4), 5)</sup>。

色素増感太陽電池の模式図と電子移動のエネルギーダイアグラムを図 3 に示す<sup>6)</sup>。この電池はフッ素ドープ  $\text{SnO}_2$  の導電性ガラス板 (FTO) を電極として用い、正極に白金をスパッタによりコーティングし、負極には酸化半導体膜 (酸化チタン) を塗布焼成

したものを用いた。双方の電極間にはヨウ素を含む電解質液が満たされている。図中のエネルギーダイアグラムに示す通り、色素は特定の波長の光を吸収しその電子は励起される。光の吸収により励起された色素上の電子は結合している酸化チタン層へ移動する。電子はそのまま陰極へ移動し導線とその途中にある負荷を通過して陽極へ回る。陽極では  $\text{I}_2$  が  $\text{I}^-$  に還元される。還元さ

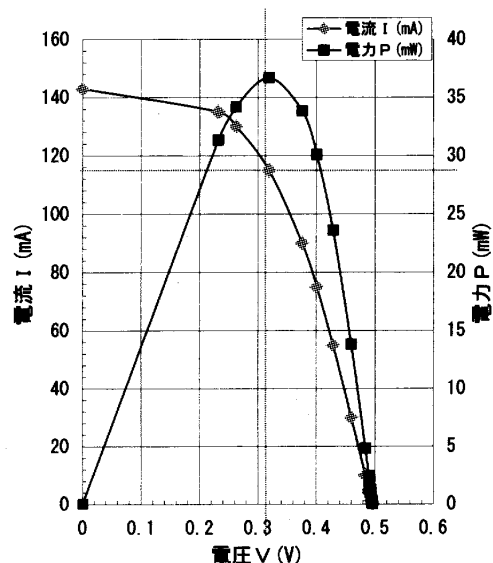


図2 標準セルの出力特性  
( $V_{oc}$ :0.496 V,  $I_{sc}$ :143mA, PM:36.8mW)

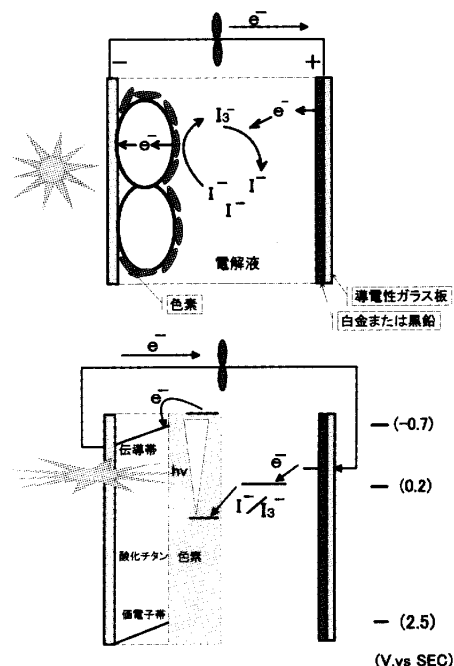


図3 色素増感太陽電池の模式図と電子移動のエネルギーダイアグラム

れた $I^-$ イオンは色素表面上で再び酸化さて $I_2$ に戻るという一連のサイクルが成り立ち電池としての機能を発揮するのである。

### 2. 2. 1 色素増感太陽電池セルの製作方法

色素増感太陽電池セルの概略構造図を図4に示す。酸化錫皮膜付き導電性ガラス板【(FTO)旭硝子(株)製】25 mm×50 mm×1.1 mmを2枚用いた。光照射面側には照射面積を一定にする目的で高分子シート(Roland 社 DGS-305)を加工し通過窓(13 mm×28 mm)を施したシートで覆った。

酸化チタン薄膜は、酸化チタン(日本エアロジル社 P25)12 g にアセチルアセトン 0.4 ml、Triton X-100 0.4 ml、純水 16 ml を加え、120 分乳鉢ですり混ぜペースト状(71 W/V%)にしたものを、導電性板ガラスにスキージ法で塗布し、乾燥後、500℃に設定した電気炉で1時間焼成することによって作成した。

本セルの最大の特徴は、高分子シートをスペーサーとして用いた事にある。特徴は 1). 電極間の間隔を一定に保つ事により、測定値の再現性を確保した。2). セルの液封対策を解決した。以上これらを同時に確保したことにある。なお、用いた酸化チタン P25(rutile + anatase)の比表面積は 49 m<sup>2</sup>/g であり、平均粒径は 30 nm である、以下に各部の厚みを記す。

スキージ法における塗布隙間 : 65 μm      スペーサーの厚み : 83 μm

焼成後の酸化チタン薄膜の厚み : 16 μm

酸化チタン薄膜は表面積が極めて大きな多孔質の構造を持っており、太陽光の吸収率は平面に比して約 1000 倍にもなると報告されている<sup>7)</sup>。色素にはぶどう表皮や、チェリーの表皮等から採取したものをを用い試行錯誤したが、安定に入手できることと安価であるという理由と、合成ポルフィリンの有用性を確認するには低出力の色素の方が有効ではないかと考えたことと併せて、ハイビスカスのドライフラワーから抽出した天然物色素を標準として用いる事にした。抽出方法は乾燥したハイビスカスの花 1 g を純水(50℃・100 ml)にひたし一時間抽出したものをを用いた。

### 2. 2. 2 電解液の組成

電解液には、0.5 mol/l の沃化リチウム(LiI)、0.05 mol/l の沃素( $I_2$ )を溶かした無水エチレングリコール( $HOCH_2CH_2OH$ )を用いた。

### 2. 3. 1 酸化チタンの焼成温度と色素浸漬時間の影響

図5に酸化チタンの焼成温度と最適動作点 PM(mW)の関係を示す。200℃～600℃の間において、50℃の間隔で(各系3検体)焼成した酸化チタンで電極を作成し、それぞれにおける最適動作点

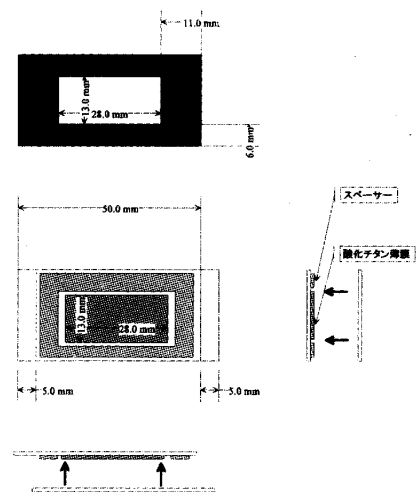


図4 色素増感太陽電池セルの構造図

PM(mW)を求め比較してみた。焼成温度に比例して出力性能が向上している事が分かる。特に 400℃以上で高出力の傾向が強くなり、500℃以上でピークに達することが予測できる。600℃まで加熱し実験を行ったところ、575℃で導電性ガラス板の軟化による変形が見られた。

本研究における最適焼成温度は

○400℃以上においてはフッ素をドーピングした酸化錫薄膜の導電率の低下がある。(メーカ表示特性表)

○電気炉のハッチングが起きやすい。

○570℃で導電性ガラス板が軟化する。

以上の3点を勘案し焼成温度を 500℃と定め以後の実験に供した。

ハイビスカス色素の場合における色素溶液への浸漬時間と最適動作点 PM(mW)の関係について求めてみた。方法としては酸化チタンを塗布し、焼成済みの導電性ガラス板を十数枚同時に色素溶液に浸漬した後、『1分～60分間隔』で引き上げるにより試料の調整を行った。その結果、浸漬直後から1時間における出力性能の上昇率は高く最適動作点 PM は 0.01 mW から 0.025 mW へと約2倍になっていた。それ以降の上昇率は低く浸漬後2時間経過した試料をピーク(最適動作点 PM は約 0.03 mW)に出力性能は徐々に下降した。このことは、色素抽出液中に共存したと考えられる加水分解酵素の作用が悪影響を及ぼしたものと考えられる。

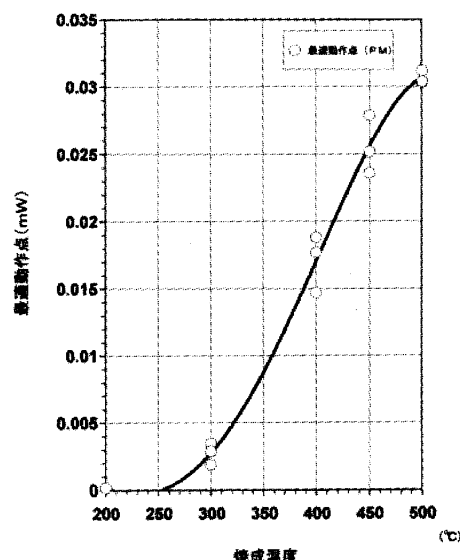


図5 焼成温度と最適動作点との関係

### 2. 3. 2 スペーサーの有用性

本研究の目的に添った実験を遂行するには、同一系における出力性能の再現性が技術的な焦点となる。色素増感太陽電池は構造上均一なセルを作成する事は極めて困難であり、本研究においても再現性の確保には苦慮したところである。

図6にスペーサーの有無による出力性能の比較を示した。予想した通りではあるが、スペーサーの無いセルの方が短絡電流  $I_{sc}$  (mA)、最適動作点 PM(mW)ともに高い出力が出ている。したがって、高出力を追及するためにはスペーサーを付けないほうが良いことが分かる。ところが、スペーサーが無い場合には測定値の再現性に乏しく、6枚の電極を同一系で作成し開放電圧  $V_{oc}$  (V)と短絡電流  $I_{sc}$  (mA)を測定したところ、スペーサー無しの場合には開放電圧  $V_{oc}$  0.4 V～0.34 V、短絡電流  $I_{sc}$  0.1 mA～0.13 mA と大きくばらつき再現性を得ることは困難であった。因みに、スペーサーを付けた場合には

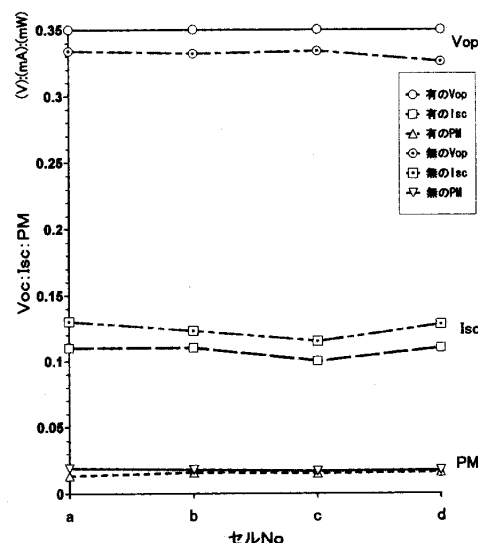


図6 スペーサーの有無による出力の比較 (色素：ハイビスカス)

開放電圧  $V_{oc}$  0.34 V~0.35 V、短絡電流  $I_{sc}$  0.10 mA~0.11 mA とほぼ一定で再現性が見られた。以上のことから本研究においてはスペーサーを付けることの有用性を確認し、出力性能の向上より再現性の確保に重点を置きながら実験を進める事とした。

### 2. 3. 3 経時的出力性能の変化

荒川らの報告によると Ru 系錯体色素を用いた色素増感太陽電池で 4000 時間以上の寿命を確認したと報告されている<sup>8)</sup>。本研究で使用するハイビスカスの色素について、出力性能の経時変化を最適動作点 PM(mW) と曲線因子(F.F.)を計測することで測定した(図7)。

電解液を注入直後(約2時間)は出力が非常に不安定であるが、それ以降は安定化すると共に出力も上昇し48時間後にピークに達した。以後徐々に出力は下降傾向をたどり、260時間経過後に測定が不可能になる迄に減少した。出力低下の原因としては、まず色素の機能低下および電解液の劣化が考えられることから、セルを分解し電解液を入れ替え(電解液は色素色に変色)、新たに電解液を注入したところ、瞬時に電池機能は回復し、前回と同様(48時間後にピークに達し、260時間経過後に測定が不可能)の出力曲線を示す結果が出た。以上のことから色素の活性を確認し、原因を電解液の良否に絞る事ができた、電解液について考えられる要因としては電解液の揮発成分の揮発または成分劣化が考えられた。したがって、最後に再度電解液を入れ替え、素早く電解液の揮発を防ぐために壁面を樹脂で固め、密閉セルにて実験を続行した。結果は前回、前々回と同様の曲線を描く結果になった。

以上のことから、時間の経過にともなって発電効率の低下が観測された事は、色素が電解液中に溶出し電解液の透明度の低下をきたすと共に、酸化チタン上の色素への吸光度の低下による発電効率が急速に低下することが推測された。したがって、酸化チタン上へ吸着した余分色素の溶液層への溶出を防ぐ事が極めて重要であることが判明した。

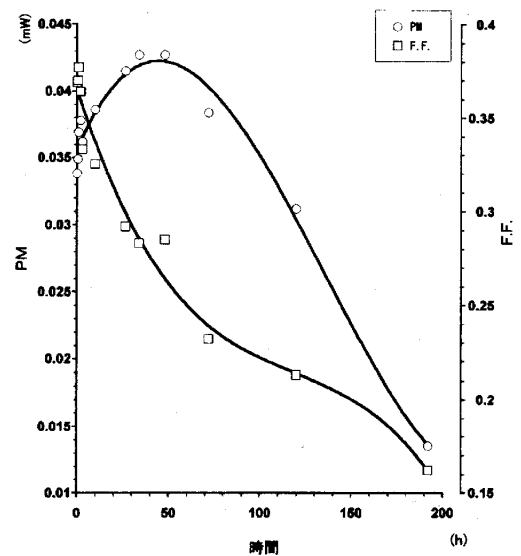


図7 経時的出力性能の変化

### 2. 3. 4 ほうれん草、ハイビスカス色素およびヘマトポルフィリンを用いた場合の性能評価

天然物色素ほうれん草の絞り汁(50 g/100 ml・エタノール)とハイビスカス色素の抽出液(1 g/100 ml・H<sub>2</sub>O)およびヘマトポルフィリン(2 mg/100 ml・エタノール)について観測した色素系太陽電池の出力特性をそれぞれ図8、9、10に示す。

ほうれん草色素のI・Vカーブは凹状で性能としての不適切さがグラフからも読み取れよう。曲線因子F.F.値が0.27と低く、また最適動作点PM(mW)に関しても0.012 mWと低く色素の性能を十分に発揮できていない事が分かる。ほうれん草の色素はその構造上、酸化チタンと強く結合する官能基を持たない事から、出力性能が低いものと考えられる。

ハイビスカス色素に関しては、最適動作点 PM 0.068 mW、とほうれん草色素の出力性能に比して性能が高いことが分かる。I・V 曲線も凸状となり曲線因子 F.F. 値も 0.398 を示し電池としての適

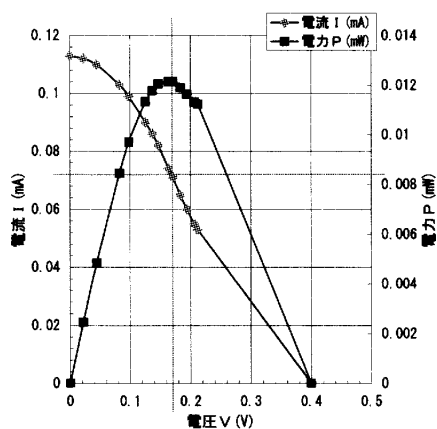


図8 ほうれん草色素の出力特性

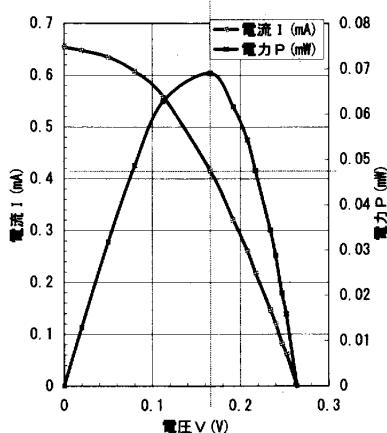


図9 ハイビスカス色素の出力特性

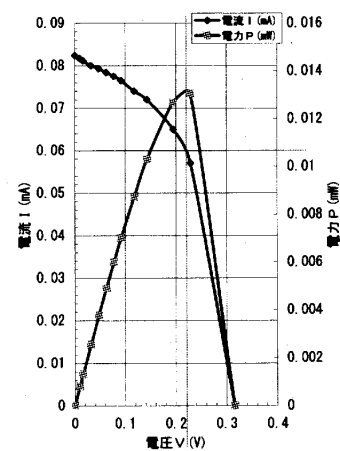


図10 ヘマトポルフィリンの出力特性

切な形に近付いていることが理解できる。ハイビスカス色素(フラボノイド系色素)は配糖体なので酸化チタンと強く結合することができることが大きく寄与しているものと考えられる。ヘマトポルフィリンは色素吸着処理中の目視で着色が濃いこと、処理後の洗浄にも色落ちしないことなどの事実から、色素が強く酸化チタンに吸着していると思えたが、出力値は低く、最適動作点は PM 0.0132 mW、曲線因子も F.F. 値も 0.507 であった。その要因は次の 2.3.5 の結果と合わせ今後の研究に待たなければならない。

## 2. 3. 5 色素官能基及び浸漬色素溶液の温度と発電効率

実験 2.3.4 において、色素の酸化チタンへの結合の不良がみられたことから、色素、ヘマトポルフィリンの酸化チタンへの結合について、推定図を描いてみた(図 11)。

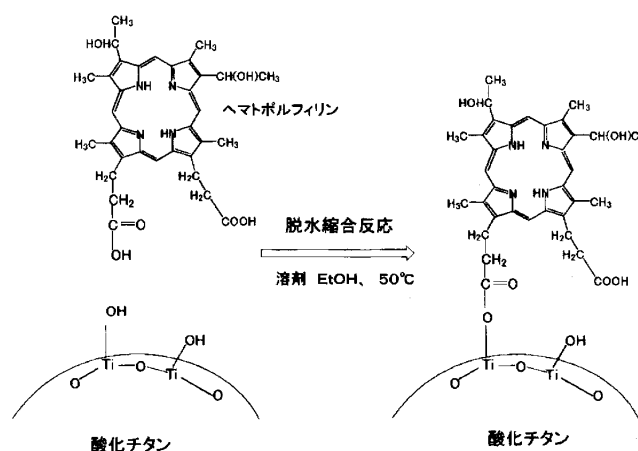


図11 色素(ヘマトポルフィリン)の酸化チタンへの結合様式の推定図

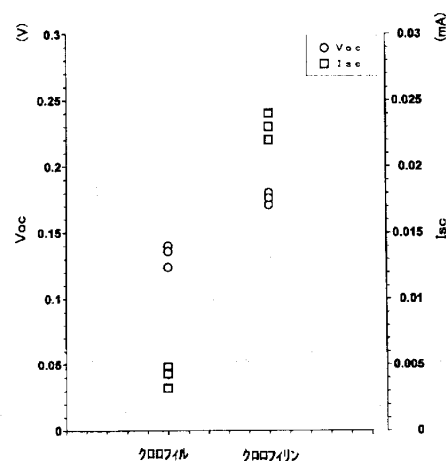


図12 クロロフィルとクロロフィリンの出力比較

色素と酸化チタンとの結合は、一般的には色素の COOH 基と酸化チタンの OH 基の脱水縮合反応による結合であると推測される。渡辺らの報告によると色素が酸化チタンに結合するにはカルボキシル基以外にもフェノール性水酸基、ホスホン酸基なども吸着性が良いと報告している<sup>9)</sup>。

以上のことから、同一系においてクロロフィル(0.2 mg/ml)とクロロフィリン(0.2 mg/ml)についてセルを作成した後、出力を測定し吸着基の必要性を追試確認した(図 12)。結果は、開放電圧  $V_{oc}$ (mA)、短絡電流  $I_{sc}$ (mA)ともにカルボキシル基を持つクロロフィリンの方が高く、特に短絡電流  $I_{sc}$ (mA)はクロロフィルが 0.004 mA の値を示したのに対しクロロフィリンは 0.023 mA と約 5 倍の性能を示した。

以上のことから吸着性の官能基を持った色素の有用性が分かる。また、脱水縮合反応の促進効果を追試確認するために、ヘマトポルフィリンの同一系において、色素溶液の浸漬温度をそれぞれ 20℃と 50℃に設定して浸漬した。

結果は実験中に目視によっても色素吸着の差が見られたが、図 13 に示すように最適動作点 PM(mW)と曲線因子 F.F. に明瞭に示された。20℃浸漬におけるヘマトポルフィリンの出力性能は低く、最適動作点 PM 0.013 mW であったが、50℃浸漬においては約 2 倍の 0.023 mW と性能の向上が確認され、曲線因子 F.F. においてもそれぞれ同様に性能の向上が認められた、以上のことから本実験により色素溶液の加温による  $TiO_2$  と色素との脱水縮合反応促進の有用性を確認した。

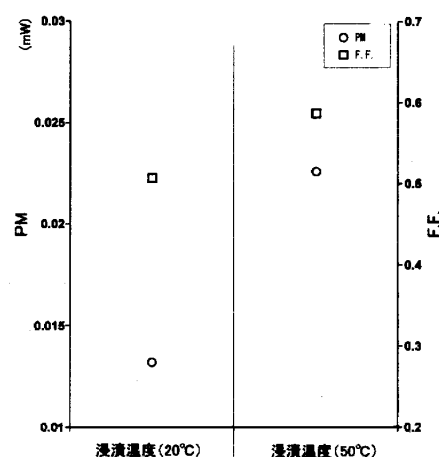


図 13 浸漬温度変化による出力の比較

### 3. 結語

本論文には、われわれが過去 2 年間にわたって行ってきた有機色素系太陽電池試作の結果を述べてきたが、この研究はいまだその緒についたと言われるべきものであると自覚している。今後、これらの結果を手掛かりにして当初の目標に向かって尚一層の努力を傾けるべきものと考えている。

### 参考文献

- 1) 丸山和博、速水醇一、大須賀篤弘、民秋均、梅田孝男、岩尾徹也、福井工業大学ハイテク・リサーチセンター研究成果中間報告書、3(2002)
- 2) 梅田孝男、岩尾徹也、丸山和博、光化学討論会講演要旨集、176(2002)
- 3) 桑野幸徳、武岡明夫、太陽電池活用ガイドブック、パワー社(1999)p13
- 4) B.O'Regan, M.Gratzel, Nature, 355, 737(1991)
- 5) M.Gratzel, etc., J.Am.Chem.Soc., 115, 6382(1993)
- 6) 角野裕康、村井伸次、御子柴 智、東芝レビュー、56, 7(2001)
- 7) 柳田洋三、神戸伸吾、北村隆之、光化学、33, 33(2002)
- 8) 荒川裕則、機能性色素部会・エレクトロニクス部会東京地区合同講演会要旨集、8(2002)
- 9) 渡辺哲也、塚原次郎、機能性色素部会・エレクトロニクス部会東京地区合同講演会要旨集、35(2002)

(平成 14 年 11 月 25 日受理)