

色素増感フレキシブル太陽電池の開発

萩野 博*・浅野 清光

Development of the Dye-Sensitized Flexible Solar Cell

Hiroshi HAGINO* and Kiyomitsu ASANO

(平成25年11月28日受理)

We developed the dye-sensitized flexible solar cell on the polyimide film with high radiation resistance by RF magnetron sputtering method without heating. When the green YBaCuO/NiO double layers for the dye-sensitized effect were coated on the photocatalytic TiO₂ thin films responding to visible light, the flexible solar cell showed the highest photoelectric conversion efficiency. The positive electrode consists of ITO and Pt films sputtered on the polyimide film. The negative electrode consists of dye, TiO₂, and ITO films sputtered on the PEN film. The measurement of conversion efficiency was very sensitive to the fixing method of the flexible solar cell to include electrolyte solution in it.

Keywords: dye-sensitized solar cell, RF magnetron sputtering, conversion efficiency, TiO₂ thin films

1. 緒言

近年、世界中で化石燃料の減少や地球温暖化など様々な観点から化石燃料からの脱却が、強く推し進められている。

日本では原子力発電が今後の電源構成の中心になると考えられていたが、東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故発生により、数多くの政党が脱原発や原発のゼロなど、原子力発電に依存しない、エネルギー需給の見直しが必至となっている¹⁾。

新たなエネルギー源として、地熱発電、風力発電、バイオマス発電、太陽エネルギー発電、波力発電などの再生可能エネルギーが期待される。再生可能エネルギーは無尽蔵であり、化石燃料を使用しないクリーンエネルギーとして、地球温暖化防止の観点からも注目されている²⁾。

現在の太陽光発電の電力コストは、約 23 円 / kWh であるが、2020 年には約 14 円 / kWh まで下がり、そして 2030 年においては約 7 円 / kWh 以下を目指している。これが達成されると電力需要の約 15% が太陽光発電で賄われることになる³⁾。

さらに日本は、温室効果ガスを 2020 年までに 1990 年比で 25% 削減することを表明しており、その具体

* 秋田高専専攻科学生

策の一つとして太陽光発電の更なる普及が掲げられている。そのためには、太陽光発電の低コスト化や光電変換効率の高効率化が重要な課題とされている⁴⁾。

本研究では、太陽エネルギー発電の中で次世代発電システムとして注目されている宇宙太陽光発電システム (SSPS) に着目した。従来の太陽光発電は、夜や雨の日に発電できないという欠点があり安定した電力を供給できない。対して、宇宙太陽光発電は静止軌道上で太陽光を集めて、マイクロ波やレーザー光といった電磁波の形でエネルギーを取り出し、そのエネルギーを地上あるいは海上の受電施設に伝送して電気を作り出して利用するシステムである⁵⁾。宇宙での太陽光発電は、昼夜や天候にかかわらず発電が可能であり、太陽がある限り続けることができるので、資源の枯渇を心配する必要もない。そのため、日本、アメリカ、ヨーロッパでさまざまな角度から検討が進められており、中長期のエネルギー計画、宇宙開発計画の中でも重要な研究の 1 つとして現在検討が行われている。

そこで本研究では、耐放射線性と耐紫外線性の高い宇宙ヨット (IKAROS) の帆⁶⁾に採用されたポリイミドフィルム上に、透明導電膜とさらに色素増感太陽電池を構成して、宇宙太陽光発電用として使用可能かどうかの検討をしたので報告する。

2. 色素増感フレキシブル太陽電池

2.1 色素増感太陽電池の構造⁷⁾

色素増感太陽電池の構造を図1に示す⁸⁾。

色素増感太陽電池は、導電性透明基板上に多孔質酸化チタン半導体を設け、その上に増感色素と呼ばれる色素を吸着させて透明電極を作製し、対向電極と向かい合うように重ねて、その電極の間に電解質溶液をはさんだ構造になっている。

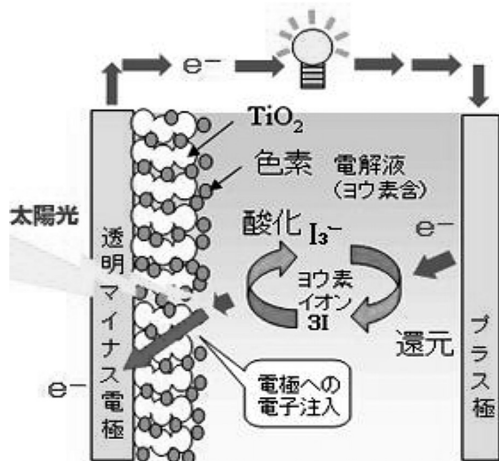


図1 色素増感太陽電池の構造⁸⁾

2.2 色素増感太陽電池の原理⁹⁾

色素増感太陽電池に光が当たると、まず負極の酸化チタンに吸着している色素の電子が光励起し、色素から酸化チタンへの電子注入が発生して色素が酸化され、外部回路を通り対極に移動する。電子を失った色素は電解液から電子を受け取り還元状態になるが、電解液は酸化状態になる。その後、電解液は対極から電子を受け取って還元状態になる。色素増感太陽電池は、これを繰り返すことで発電する。

増感色素の役割としてTiO₂を励起できる光の波長は約400nm以下の紫外線であり、太陽エネルギーの約3%程度しか吸収できない。そこで、長波長の光を吸収できる色素をTiO₂表面に吸着させ、この色素を励起す

ればTiO₂の感光域を長波長側に拡大し、太陽エネルギーの利用効率を拡大することができる。また、入射した光を太陽電池内部で拡散させて透過を防ぐことにより、光の吸収効率を向上させる役割も担っている。

2.3 色素増感太陽電池の長所¹⁰⁾

以下に色素増感太陽電池の利点を示す。

- ・製造コストが安い
- ・原材料の資源的制約が少ない
- ・多種多様な色素増感太陽電池の製造が可能
- ・環境に優しい
- ・色素の選択によってカラフルに出来る
- ・透明性を有する
- ・印刷技術の応用で製造可能

2.4 色素増感太陽電池の短所¹¹⁾

以下に色素増感太陽電池の欠点を示す。

- ・電解液を用いているので、揮発や液漏れの恐れがある
- ・測定するたびに電解液がまばらになる
- ・変換効率に大きなばらつきが出やすい

2.5 フレキシブル薄膜太陽電池¹²⁾

フレキシブル薄膜太陽電池の特徴は、軽量であること、曲面への設置など設置形態の自由度が大きいこと以外にも、ガラスを使用しないため壊れにくく、安全性に優れること、ロール to ロールプロセスによる製造が可能であるため量産性に優れ、またロール形状のため輸送や保管のコストも低減できる。

また、フレキシブル薄膜太陽電池用基材としてPENフィルムに求められる特性は以下のことが挙げられる。

- ・ガラス転移点 (耐熱性) が少なくとも 200℃程度
- ・熱膨張係数が小さいこと
- ・吸水率が低く、水蒸気や酸素に対するバリア能が高いこと
- ・可視域ならびに近赤外域の光透過率が高いこと
- ・光閉じ込めのためのテクスチャー構造を形成しやすいこと

色素増感フレキシブル太陽電池の開発

これらの特徴よりフレキシブル薄膜太陽電池は、キャンプ用テントや衣類への貼り付けや、携帯機器、リュックサック (図 2) 等への装着、ランプシェード (図 3) などの身近に使っている物から、気象観測機への応用や長距離高圧送電線パトロール機への応用など、様々な用途で使われている。



図2 リュックサックへの応用¹³⁾



図3 色素増感太陽電池を用いたランプシェード¹⁴⁾

3. 実験方法

3.1 ITO 薄膜作製法¹⁵⁾

非加熱 RF マグネトロンスパッタ法により、PEN フィルム上およびポリイミドフィルム上に ITO 薄膜を作製した。チャンバー内を 1×10^{-8} Torr 以下の高真空に排気し、 5×10^{-3} Torr の高純度 Ar ガス純度 (99.999%以上, 流量: $10.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) を導入後、非加熱かつ無添加でスパッタし、膜厚 30nm の薄膜を作製した。電源には 13.56MHz の高周波水晶発振式電源 (最高 500W) を用い、RF パワー 50W でスパッタリングした。図 4 に RF マグネトロンスパッタ装置の写真を示し、スパッタ装置の調整操作の流れを以下に示す。(①から⑨まで約 2 時間を要した。)

①基板の洗浄

- ②チャンバー内を高真空に排気
- ③ターゲット, 基板表面の不純物除去
- ④ Ar ガスをチャンバー内に導入
- ⑤プラズマが発生
- ⑥スパッタ成膜
- ⑦薄膜試料の冷却
- ⑧窒素ガスをチャンバー内に導入
- ⑨真空チャンバーから取り出し



図4 RFマグネトロンスパッタ装置

3.2 色素増感フレキシブル太陽電池

非加熱 RF マグネトロンスパッタ法を用いて全工程を非加熱で色素増感フレキシブル太陽電池を作製した。

3.2.1 電極作製

ITO-PEN フィルムの ITO 透明導電膜が形成されている面上に非加熱 RF マグネトロンスパッタ法でスパッタを行い、電極を作製した。実験に使用した各ターゲットの写真を図 5, 6, 7, 8 に示し、ITO-PEN フィルムの特性を以下に示す。

- ・導電膜: ITO (シート抵抗 $12 \pm 1 / \text{sq}$)
- ・基板 PEN (厚さ $200 \mu \text{ m}$)
- ・透過率: 約 80% ($>550 \text{ nm}$)

① TiO_2 光電極作製 (負極)

ターゲット: TiO_2 の焼結体

(2inch ϕ 、純度: 99.99%) スパッタ時間: 15 分

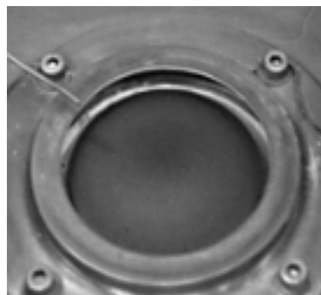


図5 TiO_2 ターゲット

②対向電極作製（正極）

ターゲット：Pt

(2inch φ、純度：99.99%) スパッタ時間：15分

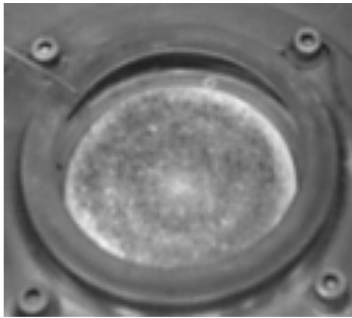


図6 Ptターゲット

3.2.2 色素のスパッタ

作製した TiO₂ 光電極上に色素をスパッタした。色素ターゲットとして用いたのは以下に示す通りである。

① NiO (2inch φ、緑色)

ターゲット：NiO

スパッタ時間：15分

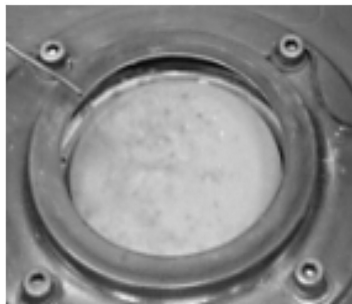


図7 NiOターゲット

② YBaCuO (焼結体、緑色)

ターゲット：YBaCuO

スパッタ時間：15分

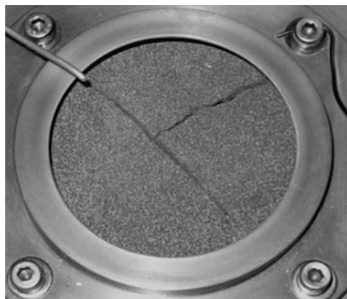


図8 YBaCuOターゲット

3.2.3 セルの組み立て

TiO₂ 電極を陰極、対向電極の Pt 電極を正極として重ね合わせ、電極間にヨウ素-ヨウ素化合物を酸化還元剤として用いた電解質溶液を注入してからクリップで電極を固定し、色素増感フレキシブル太陽電池を作製した。実験に用いた電解質溶液の組成を図9に示す。

- ・1-メトキシプロピオニトリル……………200ml
- ・ヨウ化リチウム……………2.673g
- ・ヨウ素……………2.538g
- ・4-t-ブチルピリジン……………13.521g
- ・2-アミノ-4-メチルピリミジン……………2.183g



図9 セルの構造

3.2.4 I-V 特性の測定

作製した太陽電池に模擬太陽光ランプ（セリック株式会社，XC-100B 照射強度 87.9mW/cm²）を照射した。直流電圧・電流源（株式会社アドバンテスト，R6243）を用いて作製した太陽電池を負荷として逆方向に電圧をかけ、その時の電流の値と I-V 特性を測定した。模擬太陽光を照射して I-V 特性を測定している写真を図10に示す。

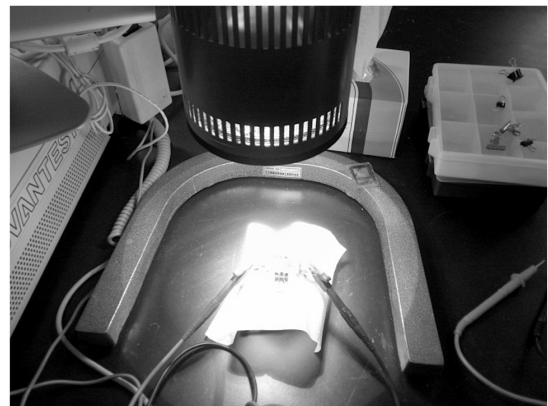


図10 模擬太陽光の照射

3.2.5 光電変換効率 η (%) の算出

図 11 に太陽電池の I-V 特性を示す¹⁶⁾

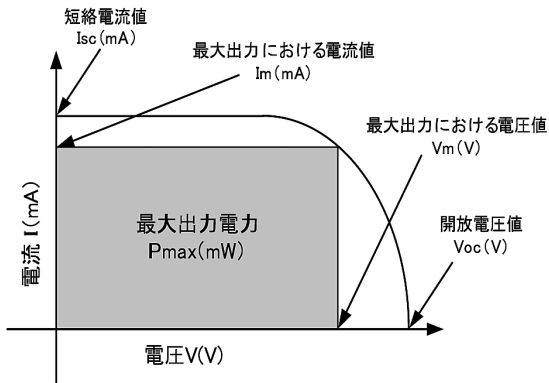


図11 太陽電池のI-V特性¹⁶⁾

光電変換効率 η (%) は入射エネルギー P_{in} (mW) に対する最大出力 $V_m \times I_m$ の割合で定義される。
 I_{op} (mA)、 V_{op} (V) をそれぞれ最適動作点における電流、電圧とすると次式のように表される。

$$\eta = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = 100(\%) \quad (3 \cdot 1)$$

曲線因子 FF は $V_{oc} \times I_{sc}$ と $V_m \times I_m$ の面積比を示し、次式で表される。ここで V_{oc} (V) は電流が 0 の時の電圧 (開放電圧)、 I_{sc} (mA) は電圧が 0 の時の電流 (短絡電流) である。

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (3 \cdot 2)$$

上式を用いると光電変換効率は

$$\eta = \frac{V_{op} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100(\%) \quad (3 \cdot 3)$$

と表される。

また、最大出力電力 P_{max} (mW) は I_{sc} (mA)、 V_{oc} (V)、そして FF を用いて

$$P_{max} = V_{op} \times I_{sc} \times FF \quad (mW) \quad (3 \cdot 4)$$

と表される。入射エネルギー P_{in} (mW) は模擬太陽光の照射強度 Q (mW/cm²)、そして有効発電面積 A (cm²) を用いて

$$P_{in} = Q \times A \quad (mW) \quad (3 \cdot 5)$$

と表される。(3・4)、(3・5) 式を (3・3) 式に代入すると光電変換効率は

$$\eta = \frac{P_{max}}{Q \times A} = 100(\%) \quad (3 \cdot 6)$$

と表される。

4. 実験結果と考察

4.1 太陽電池の電極について 太陽電池の光電極である負極を作製するために

ITO 薄膜へ様々なターゲットのスパッタを行った工程を図 12, 13, 14 に示す。NiO をスパッタした図 12 を図 13 と比較すると、少し緑色に変化していることが分かる。その後、図 14 のように YBaCuO をスパッタした結果、多少のばらつきがあるが色が濃くなった。しかし、一番右にあるフィルムが湾曲しており、これはスパッタの際の熱収縮によるものだと考えられる。

絶縁性を持つポリイミドフィルムに、非加熱 RF マグネトロンスパッタ法で Pt をスパッタした写真を図 15 に示す。



図12 TiO₂薄膜のITO薄膜上への成膜

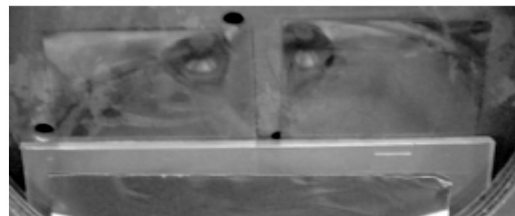


図13 NiO薄膜のTiO₂上への成膜



図14 YBaCuO薄膜のNiO上への成膜

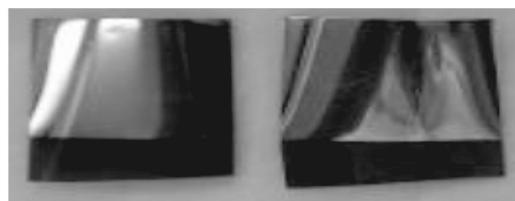


図15 Pt薄膜のポリイミド上への成膜

4.2 変換効率について

測定した太陽電池の特性を表1に示し、図16, 17, 18, 19に各セルのI-V特性を示す。

測定の始めから終わりまで、短絡電流に大きな変化は見られなかったが、開放電圧は徐々に増加していることが分かる。これはITO-PENフィルムが若干のお歪みを有していたため、電極を重ね合わせた際に電極間に隙間を無くし、接触が安定するようにしたためであると思われる。表1の6回目と7回目を比較してみると、前者の方は短絡電流が0.01mAほど高いが開放電圧は0.02Vも低くなっている。そして後者の方は逆になっている。変換効率は主に開放電圧と短絡電流に依存しており、開放電圧は半導体電極材料のフェルミ準位と電解質溶液の酸化還元準位との差で決定される。たとえ短絡電流の値が高くても開放電圧の値が低ければ、変換効率の値が高くなることはない。

次に、I-V特性が示されている図16と図17を比較すると、始めは直線的であったI-V特性が、開放電圧が増加していくにつれて図19より、理想的なI-V特性を示しているのが分かる。これは、F.F. または曲線因子と呼ばれる太陽電池の品質の目安となるものが、0.3～0.4の時よりも約0.4ほど増加し、12回目では0.854という値になったためであると考えられる。曲線因子は0から1の間の実数で表されており、一般的なSi系太陽電池では0.7または0.8付近であると言われている。さらに開放電圧も短絡電流も動かさない場合であっても、うまく曲線を作り出してこの曲線因子を高めることができれば、太陽電池としての性能は向上したことになる¹⁷⁾。

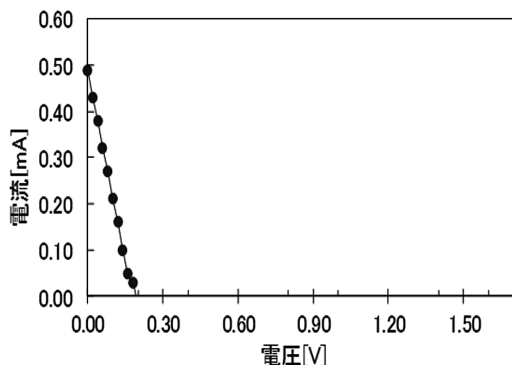


図16 色素増感フレキシブル太陽電池のI-V特性 (測定4回目)

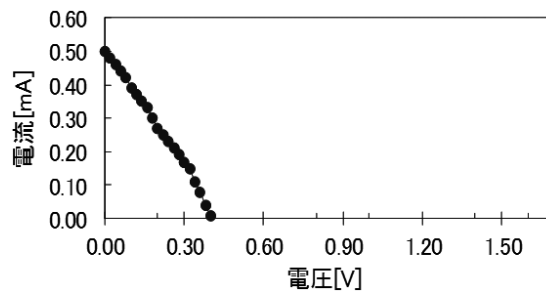


図17 色素増感フレキシブル太陽電池のI-V特性 (測定8回目)

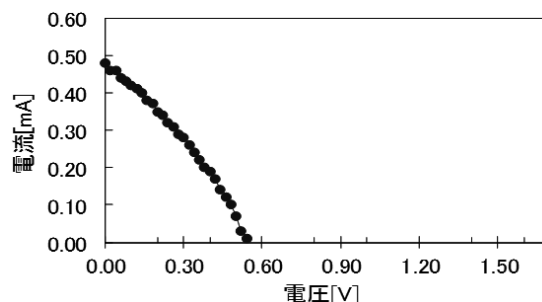


図18 色素増感フレキシブル太陽電池のI-V特性 (測定9回目)

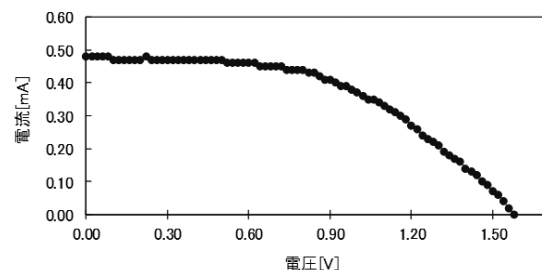


図19 色素増感フレキシブル太陽電池のI-V特性 (測定12回目)

表1 色素増感フレキシブル太陽電池の性能評価

計測回数	開放電圧 [V]	短絡電流 [mA]	F. F.	変換効率 η [%]	P_{max} [μW]	$I_{sc} \times V_{oc}$ [μW]
1回目	0.02	0.50	0.300	0.001	3.0	10.0
2回目	0.06	0.50	0.320	0.002	6.4	20.0
3回目	0.12	0.49	0.294	0.004	14.4	49.0
4回目	0.20	0.49	0.245	0.006	21.6	88.2
5回目	0.04	0.47	0.426	0.001	4.0	9.4
6回目	0.08	0.49	0.340	0.003	10.0	29.4
7回目	0.10	0.48	0.302	0.003	11.6	38.4
8回目	0.40	0.50	0.276	0.016	55.2	200.0
9回目	0.54	0.48	0.324	0.024	84.0	259.2
10回目	0.76	0.46	0.419	0.041	142.6	340.4
11回目	1.36	0.47	0.832	0.100	352.0	423.0
12回目	1.58	0.48	0.854	0.105	369.0	432.0
13回目	1.60	0.47	0.854	0.103	361.2	423.0
14回目	1.56	0.46	0.870	0.102	360.0	414.0
15回目	1.50	0.45	0.867	0.100	351.0	405.0

5. 結言

非加熱 RF マグネトロンスパッタ法を用いて色素増感フレキシブル太陽電池を作製し、変換効率を測定した結果、太陽電池の測定回数を重ねるごとに変換効率が上昇し、最高で0.105%（有効発電面積4cm²）の値が得られた。

これは毎回電極の挟む位置をクリップで調整し、しっかりと測定できる位置に電極を定めたことと、基板が湾曲しているために電解液が偏ったり、電解液を注入すると気泡が入ったりするため、それらを無くし、電解液が均等になるようにクリップで電極の位置を調整して測定したためであると考えられる。

太陽光の放射強度は500nm付近の波長に対して最も大きいため（図20）、この波長領域を吸収波長とする緑色のNiOを色素として用いた。

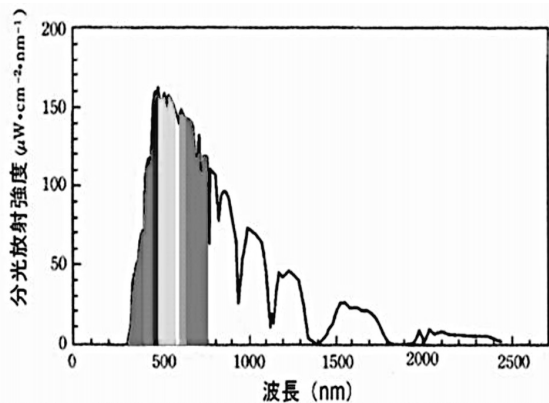


図20 太陽光の波長に対する分光放射強度¹⁸⁾

色素をNiOのみで太陽電池を作製し、模擬光を照射して変換効率を測定した場合、変換効率が0.0024%（有効発電面積3.23cm²）になった。今後、負極である光電極を作製する際に電極部となるITO部分を十分残した上でTiO₂と色素をスパッタする必要があると考えられる。

EPFLで報告されている色素増感太陽電池の変換効率は15.0%¹⁹⁾で、産業技術総合研究所では11.4%（有効発電面積0.231cm²）²⁰⁾である。しかし、試作した太陽電池の測定条件をほぼ同じにした場合の変換効率は約2%（有効発電面積0.19cm²）になり、世界の研究報告の5分の1にまで近づいている。

FFを比較してみると、本研究が0.854であるのに対し、EPFLでは0.73²¹⁾、産業技術総合研究所の研究報告では0.722²²⁾である。

これは本研究で作製した太陽電池が非常に理想的なI-V曲線を描いていることが分かる。

謝辞

本研究の変換効率の測定において御指導と助言をいただきました物質工学科西野智路准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 柏木孝夫：応用物理 81, 547, (2012).
- 2) 和田武, 脱原発、再生可能エネルギー中心の社会

- へ, あけび書房, (2011), p.108.
- 3) 木暮賢司, 電子情報通信学会, Vol.93, No.3, (2010), p.193.
 - 4) 山田興一, 太陽光発電工学, 日経 BP 社, (2002), p.250.
 - 5) 篠原真毅: 応用物理 81, 582, (2012).
 - 6) 小長井誠, 薄膜太陽電池の基礎と応用, オーム社, (2001), p.252.
 - 7) Di Wei, Int.J.Mol.Sci, 11, (2010), 1103-1113.
 - 8) アイシン・コスモス研究所, 技術紹介
<http://www.ai-cosmos.com/technology/tec2.html>
 - 9) 東レリサーチセンター, 太陽電池の新展開, 黎明社, (2010), p.240.
 - 10) 山口真史, 太陽電池 & 太陽光発電のしくみがよくわかる本, PV 普及研究会, (2010), p.135.
 - 11) 田村正隆, 太陽光発電, ナツメ社, (2011), p.86.
 - 12) 韓礼元, 小出直城: 応用物理 75, 982, (2006).
 - 13) EE Times Japan, 太陽電池, (2009)
<http://eetimes.jp/ee/articles/0911/02/news086.html>
 - 14) SONY ホームページ, 色素増感太陽電池, (2005)
<http://www.sony.co.jp/Fun/design/activity/sustainable/dssc.html>
 - 15) 佐々木夢公, 浅野清光: 非加熱 RF マグネトロンスパッタ法による高効率 TiO₂ 光触媒の開発と応用, 秋田工業高等専門学校紀要, No.43, pp.60-62, (2008)
 - 16) 佐藤勝昭, 太陽電池の基本, ソフトバンククリエイティブ, (2011), p122.
 - 17) 高塚汎, OPTRONICS, オプトロニクス社, No.9 (2008), p.148.
 - 18) 谷辰夫, 21 世紀のクリーンな発電として太陽電池, パワー社, (2009), p.112.
 - 19) http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20130716/292380/
 - 20) <http://www.nims.go.jp/news/press/2011/08/p201108250.html>
 - 21) <http://sustainablejapan.net/?p=4311>
 - 22) http://www.jst.go.jp/crest/pv/result/pdf/H23/han_23.pdf