

平成 22 年度、平成 23 年度、平成 23 年度第 3 次補正予算

「金属チタンを基板とする色素増感太陽電池の開発」

研究開発成果等報告書

委託者 近畿経済産業局

委託先 株式会社昭和

目次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
 - 1-1-1 研究開発の背景
 - 1-1-2 研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該プロジェクト連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 光電極に用いる基板に関する検討の成果
- 2-2 光電極に用いる色素に関する検討の成果
- 2-3 光電極に用いる酸化チタンに関する検討の成果
- 2-4 色素増感太陽電池に用いる電解液に関する検討の成果
- 2-5 色素増感太陽電池に用いる対極に関する検討の成果
- 2-6 色素増感太陽電池の大型化に関する検討の成果
- 2-7 色素増感太陽電池モジュール化に関する検討の成果

第3章 最終総括

付録 専門用語の説明

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

現在供給されている太陽電池は、その大部分が結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコンをベースとした太陽電池である。しかし、太陽電池市場の急速な拡大に伴い原料となるシリコンの供給不足を招いている。シリコンをベースとした太陽電池を作製するためには、極限のクリーンルームが必要なだけでなく、高真空な設備が必要なために製造コストが高くなるという問題点も指摘されている。近年、シリコン太陽電池に替わるCIGS(Cu-In-Ga-Se)、GaAs、CdTe等の化合物を用いた太陽電池も活発な検討がなされているが、シリコン太陽電池と同様に高真空な設備が必要である等の煩雑な製造プロセスがある。

安い製造コストにて比較的高い光電変換効率を達成でき、原材料の資源的制約が少なく多種多様な形態が可能等多くのメリットがある色素増感太陽電池は、次世代太陽電池として注目されている。

しかしながら、この色素増感太陽電池の主要部材である電気を外部に取り出すITO(Indium tin oxide スズドープ酸化インジウム)やFTO(Fluorine doped tin oxide フッ素ドープ酸化スズ)等の透明導電薄膜をガラス基板上に形成させた材料を用いることから、以下のような問題点があった。

- 1) ITO材はレアメタルのインジウムを使用しているために、シリコン材のように材料供給不足になる恐れがある。
- 2) これらの材料を作製するためにも高真空設備を要する等の煩雑な工程が必要なために、比較的成本高になる。
- 3) これらの材料は、色素増感太陽電池の電解液に使用されているヨウ素溶液に対して耐食性が悪く、侵食されるために長期間安定した特性を維持することができない。
- 4) これらの材料は、比較的電気抵抗が高く、色素増感太陽電池の光電変換効率が低下する。この電気抵抗が高い点は、実用化を図るために必須な大面積の色素増感太陽電池を作製する上での支障となっている。
- 5) これらの材料は、ガラス材であるために損傷の恐れがあるだけでなく、多方面への応用が期待されるフレキシブルな形状を取れない。

以上のように、従来の色素増感太陽電池の問題点を解決するために、ITOやFTO等の透明導電膜をガラス基板上に形成させた材料に替わる新たな材料開発が求められている。

1-1-2 研究目的及び目標

ITO や FTO 等を表面に形成させている透明導電ガラスを基材に用いている従来の色素増感太陽電池は、コスト高であるだけでなく、シート抵抗も高く色素増感太陽電池の面積を大きくすると光電変換効率が大幅に低下するとの問題点があった。通常、色素増感太陽電池を作製する際には加熱処理することが必要であるが、この加熱処理を実施するとさらにシート抵抗が高くなり、光電変換効率が低下するという問題点があった。(表-1、表-2 にはそれぞれ ITO、FTO のコストとシート抵抗を示した)

表-1 各種基板のコスト

基板の種類	コスト(円/10cm 角)
ITO	5,000
FTO	4,000
チタン(厚さ 1.0mm)	171
チタン(厚さ 0.5mm)	86

表-2 各種基板のシート抵抗

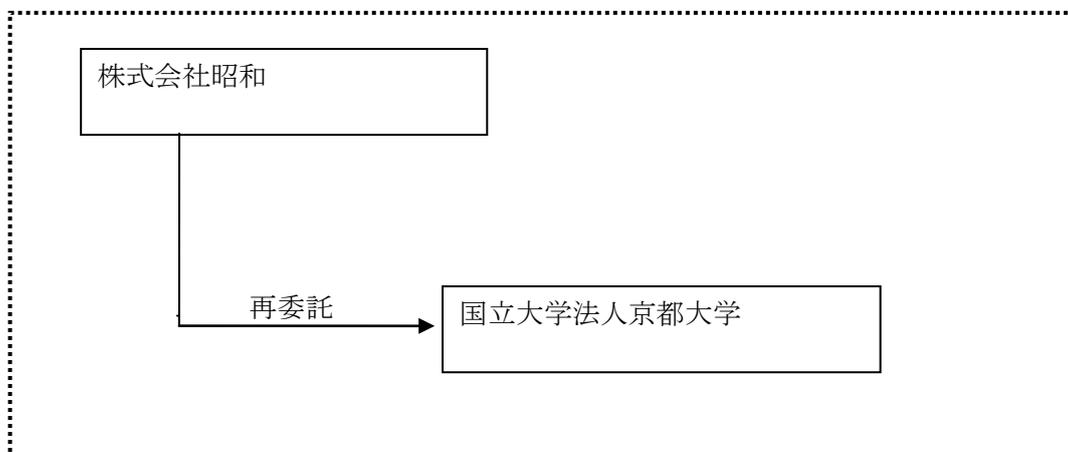
基板の種類	シート抵抗 (Ω/\square)	
	熱処理前	500°C1 時間熱処理後
ITO	10.5	81.2
FTO	14.4	66.7
チタン	0.4×10^{-3}	0.7×10^{-3}

また電解液に使用しているヨウ素溶液等により ITO や FTO 基板が劣化するという問題点があった。これらの問題点を解決するために、ITO や FTO 等の透明導電膜をガラス基板上に形成させた透明導電ガラスの代替材料としてシート抵抗が低く、耐熱性、耐食性も優れた金属チタンを基板とした新規な色素増感太陽電池を新たに開発する。金属チタンを基板とした色素増感太陽電池を新たに作製することにより、従来のシリコン太陽電池とは全く異なる軽量・安価・フレキシブル化も容易な高信頼性次世代太陽電池を開発し、従来のシリコン太陽電池が困難であった応用分野への用途開発を進める。また予めガス窒化処理を実施した後陽極酸化処理を実施することにて成膜したアナターゼ型酸化チタン皮膜は、色素増感太陽電池として機能することを確認している(特許登録番号#3858058 陽極電解酸化処理によるアナターゼ型酸化チタン皮膜の製造方法)。

本研究では金属チタン材、ガス窒化処理後に陽極酸化処理したチタン材を光電極の基板とした色素増感太陽電池を創製し、現在の太陽電池の主流であるシリコン太陽電池に替わる次世代太陽電池候補の一つとして新たな市場の開拓を目指す。

1-2 研究体制

1) 研究組織全体

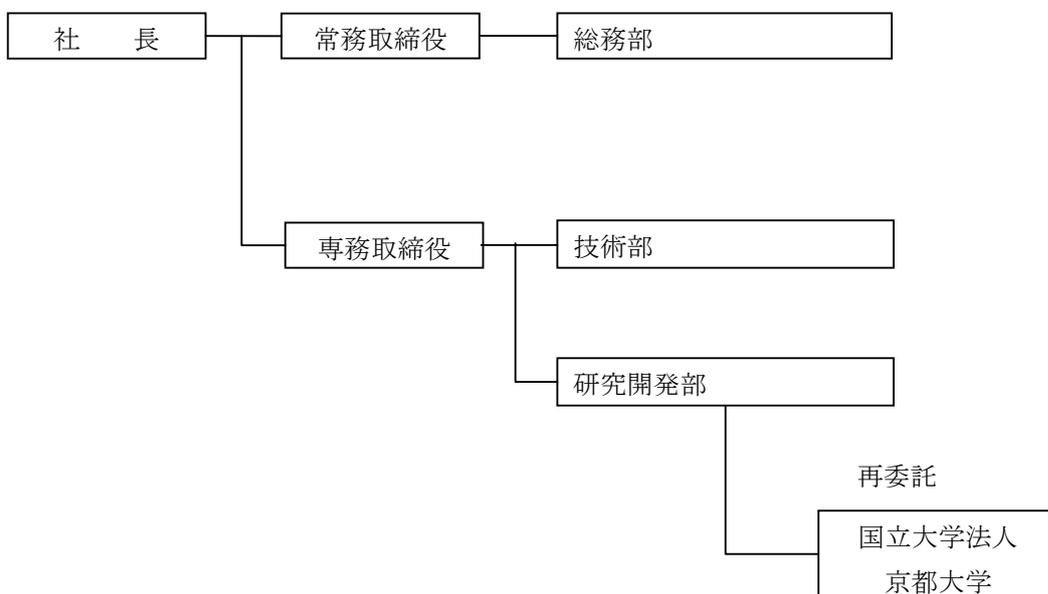


総括研究代表者（P L）
京都大学 特任教授
吉川 暹

副総括研究代表者（S L）
株式会社昭和 研究開発部部长
小野田 金児

2) 管理体制

【事業管理機関】 株式会社昭和



1-3 成果概要

金属チタンを基板とする色素増感太陽電池の開発にて、各パーツの最適化、セルの大型化、モジュール化に関する研究を実施し、以下のような成果が得られた。

- 1) 光電極基板として、予め金属チタンをガス窒化処理した後、陽極酸化処理を実施したものをを用いることにより、得られた色素増感太陽電池の光電変換効率は向上する。
- 2) ガス窒化処理後、陽極酸化処理して生成した皮膜中のアナターゼ型酸化チタン形成量が多い材料を、光電極基板として用いると短絡電流密度が増加し、得られた色素増感太陽電池の光電変換効率が向上する。
- 3) 金属チタン材、ガス窒化処理後陽極酸化処理した材料に酸化チタンコーティング材を塗布する前後に UV オゾン処理を行うことにおいて、得られた色素増感太陽電池の光電変換効率が向上する。
- 4) 用いるルテニウム色素としては、N719 単独で使用するよりも近赤外線領域にも光吸収を持つ N749 を併用することにより、得られた色素増感太陽電池の光電変換効率が向上する。
- 5) 酸化チタンゲルとしては、配合されている酸化チタン粒子として細かな粒子を有するもの (PST-18NR) に大きな粒子を有するもの (PST-400C) を共存させることにより、得られた色素増感太陽電池の光電変換効率が向上する。
- 6) 電解液成分のヨウ化リチウム、ヨウ素、DMP II 濃度が薄い程、光電極上の酸化チタンに吸着された色素へ到達する光量に伴い短絡電流密度は増加し、得られた色素増感太陽電池の光電変換効率が向上する。
- 7) 電解液に使用している有機溶媒としては、通常電解液に供される低沸点のアセトニトリル (沸点 82°C) を用いるより、高沸点を有する 3-メトキシプロピオニトリル (沸点 165°C) を使用した方が、得られた色素増感太陽電池の耐久性は向上する。
- 8) 対極の白金の膜厚が薄い程、光電極上の酸化チタンに吸着された色素へ到達する光量に伴い短絡電流密度は増加し、得られた色素増感太陽電池の光電変換効率が向上する。
- 9) 金属チタン、FTO ガラスをそれぞれ光電極基板として用いた際、色素増感太陽電池の面積が増加すると、FTO ガラスを用いた系では短絡電流密度、フィルファクターが著しく低下することにより光電変換効率が著しく低下するが、金属チタンを基板に用いた系においては、短絡電流密度は変化することがないので、得られた色素増感太陽電池面積増加に伴う光電変換効率の低下が抑えられる。
- 10) ガス窒化処理後陽極酸化処理した試料を光電極とした場合、ストライプ状の色素増感太陽電池を連結させたモジュール化を図っても、光電変換効率は変化しない。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

株式会社昭和 研究開発部部長 小野田 金児

〒630-0142 奈良県生駒市北田原町 2443-1

TEL 0743-72-0743 FAX 0743-72-0744

E-mail : onoda@showa-titan.com

第2章 本論

2-1 光電極に用いる基板に関する検討の成果

図-1 に示した色素増感太陽電池セルを作製し、陽極酸化処理検体を基板とした場合の I-V 特性を評価した。その結果を表-3 に示した。陽極酸化処理のみの場合は、金属チタン基板を用いた時と同様の結果しか得られなかった。しかし、予めガス窒化処理を実施することにより、短絡電流密度の増加に伴い光電変換効率が向上することがわかった。

【セル構成】

光電極基板：金属チタン

陽極酸化チタン材(ガス窒化処理無)

陽極酸化チタン材(ガス窒化処理条件 保持温度 750°C 保持時間 1 時間)

電解液：1.5M 硫酸、0.1M リン酸、0.3M 過酸化水素

電解条件：4A/dm²、30 分

基板サイズ：25mm×25mm

酸化チタンゲル：PST-18NR（日揮触媒化成製）

酸化チタンコーティング：3 回

焼成温度：450°C 1 時間

セル面積：10mm×10mm (1cm²)

色素溶液：0.3mM N719 をアセトニトリル：tert-ブタノール(1：1)に溶解

色素吸着条件：常温にて 14 時間浸漬

電解液：LiI 0.04M、I₂ 0.02M、DMP II 0.24M、TBP 0.5M をアセトニトリルに溶解

対極：FTO ガラスに白金(還元層)を電子ビーム蒸着させた検体(白金膜厚 1nm)

封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B

スペーサーの厚み：50μm

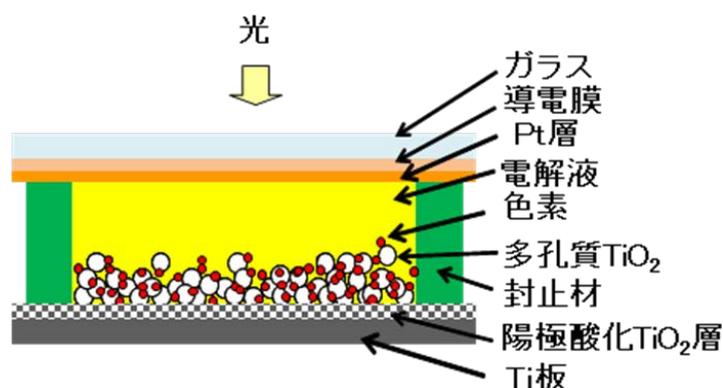


図-1 陽極酸化処理検体を光電極基板とした色素増感太陽電池セル

表-3 陽極酸化処理検体を光電極基板とした色素増感太陽電池セルの I-V 特性

光電極基板の種類	Jsc/mAcm ⁻²	Voc/V	FF	η/%
金属チタン	5.88	0.715	0.708	2.97
陽極酸化処理	6.18	0.742	0.725	2.90
ガス窒化処理+陽極酸化処理	9.59	0.689	0.673	4.72

金属チタンを窒素雰囲気中にて 950°C 1 時間保持することにて作製した材料を、1.5M 硫酸、0.3M 過酸化水素にて調製した電解液に、りん酸を 0M(加えないもの)、0.03M、0.05M、0.08M、0.1M、0.3M それぞれ添加した電解液を用いて、電流密度 1、2、4、10A/dm² の電流密度にて 30 分間陽極酸化処理を行った。この金属チタン上に形成されるアナターゼ型酸化チタン 101 面の形成量を XRD 装置にて測定した値を、表-4 に示した。

表-4 陽極酸化処理にて得られたアナターゼ型酸化チタン量

電流密度 (A/dm ²)	りん酸濃度 (M)					
	0	0.03	0.05	0.08	0.1	0.3
1	264.37	342.61	380.79	407.73	415.72	372.78
2	105.93	253.83	373.56	433.74	565.82	311.58
4	32.57	177.27	285.88	422.35	550.91	551.01
10	検出不可	125.35	289.10	457.79	636.66	作製不可

表-4 の結果より、各種電解液中にて陽極酸化処理することにより金属チタン上に形成されるアナターゼ型酸化チタン量は、りん酸濃度 0~0.1M の範囲内においてはりん酸濃度が高くなるに従い、増加していることが分かった。

次に、金属チタンを窒素雰囲気中にて 950°C 1 時間保持することにて作製した材料を、1.5M 硫酸、0.3M 過酸化水素にて調製した電解液に、りん酸を 0M(加えないもの)、0.03M、0.05M、0.08M、0.1M、0.3M それぞれ添加した電解液を用いて、電流密度 4A/dm² の電流密度にて 30 分間陽極酸化処理を行った材料を光電極基板を用いて図-2 に示した色素増感太陽電池を作製し、I-V 特性を評価した。その結果を表-5 に示した。

【セル構成】

光電極基板：陽極酸化処理検体（ガス窒化処理条件 保持温度 950°C、保持時間 1 時間）

電解液：1.5M 硫酸、0.3M 過酸化水素（りん酸なし）

1.5M 硫酸、0.03M りん酸、0.3M 過酸化水素

1.5M 硫酸、0.05M りん酸、0.3M 過酸化水素

1.5M 硫酸、0.08M りん酸、0.3M 過酸化水素

1.5M 硫酸、0.1M りん酸、0.3M 過酸化水素

1.5M 硫酸、0.3M りん酸、0.3M 過酸化水素

電解条件：4A/dm²、30分

基板サイズ：25mm×25mm

酸化チタンゲル：PST-18NR、PST-400Cの混合物（70：30）

酸化チタンコーティング：3回

焼成温度：450℃ 1時間

セル面積：10mm×10mm（1cm²）

色素溶液：0.3mM N719をアセトニトリル：tert-ブタノール（1：1）に溶解

色素吸着条件：常温で14時間浸漬

電解液：LiI 0.04M、I₂ 0.02M、DMP II 0.24M、TBP 0.5Mをアセトニトリルに溶解

対極：FTOガラスに白金（還元層）を電子ビーム蒸着させた検体（白金膜厚1nm）

封止材：UV硬化樹脂 TB3017B

スペーサーの厚み：50μm

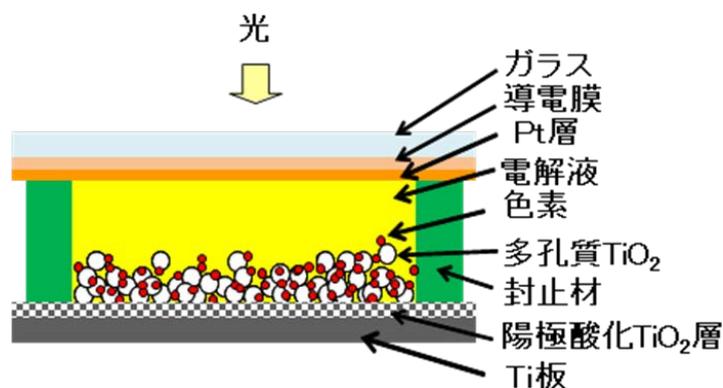


図-2 各種陽極酸化条件の検討を行った色素増感太陽電池セル

表-5 陽極酸化処理における電解液の検討を行った色素増感太陽電池セルのI-V特性

りん酸濃度 (M)	Jsc/mAcm ⁻²	Voc/V	FF	η/%
0	11.58	0.704	0.627	5.12
0.03	14.96	0.707	0.563	5.96
0.05	15.12	0.696	0.554	5.83
0.08	15.09	0.700	0.559	5.90
0.1	16.49	0.702	0.528	6.11
0.3	16.38	0.683	0.532	5.96

表-5の結果より、電解液中のりん酸濃度が0.1M以下においては、りん酸濃度に伴い短絡電流密度が増加し、光電変換効率の向上が認められた。また、表-4に示しているようにりん酸濃度増加に伴いアナターゼ型酸化チタンが増加していることと考え併せると、表-5に

示した陽極酸化電解液中のりん酸濃度増加に伴う短絡電流密度、光電変換効率の向上は、陽極酸化処理にて得られた皮膜中のアナターゼ型酸化チタン形成量の増加に伴うものであると考えられる。

光電極基板に酸化チタンコーティングをする前後に UV オゾン処理を行うことにおいて得られた色素増感太陽電池の I-V 特性にどのような影響があるのかについて図-3 に示した色素増感太陽電池を作製し、I-V 特性を評価した。その結果を表-6 に示した。

【セル構成】

- 光電極基板：金属チタン材、
- 陽極酸化チタン材（ガス窒化処理条件 保持温度 950℃、保持時間 1 時間）
- 電解液：1.5M 硫酸、0.05M りん酸、0.3M 過酸化水素
- 電解条件：4A/dm²、30 分
- 基板サイズ:25mm×25mm
- 酸化チタンゲル：PST-18NR、PST-400C の混合物（7：3）
- 酸化チタンコーティング回数：3 回
- 焼成温度：450℃ 1 時間
- セル面積：10mm×10mm（1cm²）
- 色素溶液：N719 0.3mM をアセトニトリル:tert-ブタノール（1：1）に溶解
- 色素吸着条件：40℃にて 14 時間浸漬
- 電解液組成：LiI 0.02M、I₂ 0.01M、DMP II 0.24M、TBP 1.0M をアセトニトリルに溶解
- 対極：FTO ガラスに白金（還元層）を電子ビーム蒸着させたもの（白金膜厚 1nm）
- 封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B
- スペーサーの厚み：50μm
- UV オゾン処理：酸化チタンコーティング前後に
 - 酸素フロー（2分 6L/分）→UV 照射（15、30 分）
 - 窒素フロー（7.5 分、6L/分）

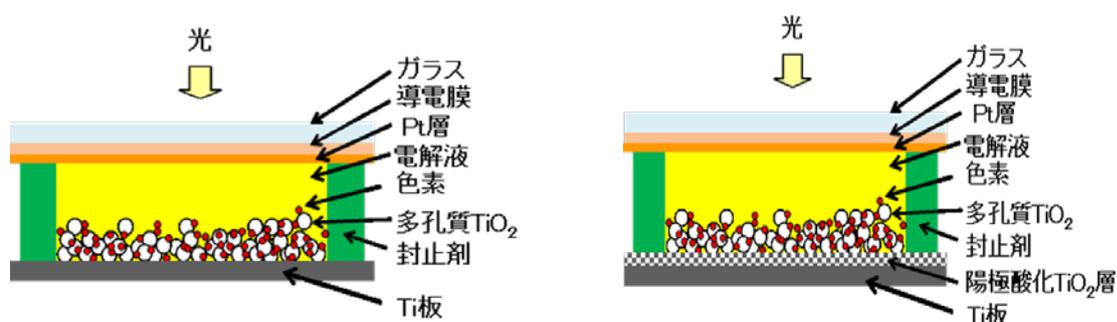


図-3 UV オゾン処理を検討した色素増感太陽電池セル

表-6 UV オゾン処理を検討した色素増感太陽電池の I-V 特性

基板	UV 照射時間	Jsc/mAcm ⁻²	Voc/V	FF	η/%
金属 Ti	0 分	9.49	0.743	0.740	5.21
	15 分	9.64	0.769	0.710	5.26
	30 分	10.08	0.751	0.726	5.50
陽極酸化 Ti	0 分	13.07	0.748	0.667	6.51
	15 分	12.93	0.732	0.698	6.61
	30 分	13.04	0.731	0.698	6.65

金属チタン、ガス窒化処理後に陽極酸化処理したチタン材をそれぞれ光電極基板に用いた色素増感太陽電池において光電極基板への酸化チタンコーティング前後に UV オゾン処理を行うことによって、光電変換効率は向上していることがわかった。

2-2 光電極に用いる色素に関する検討の成果

色素としては、一般的に使用されている図-4 に化学構造を示したルテニウム系色素 N719、N749 を試験に用いた。

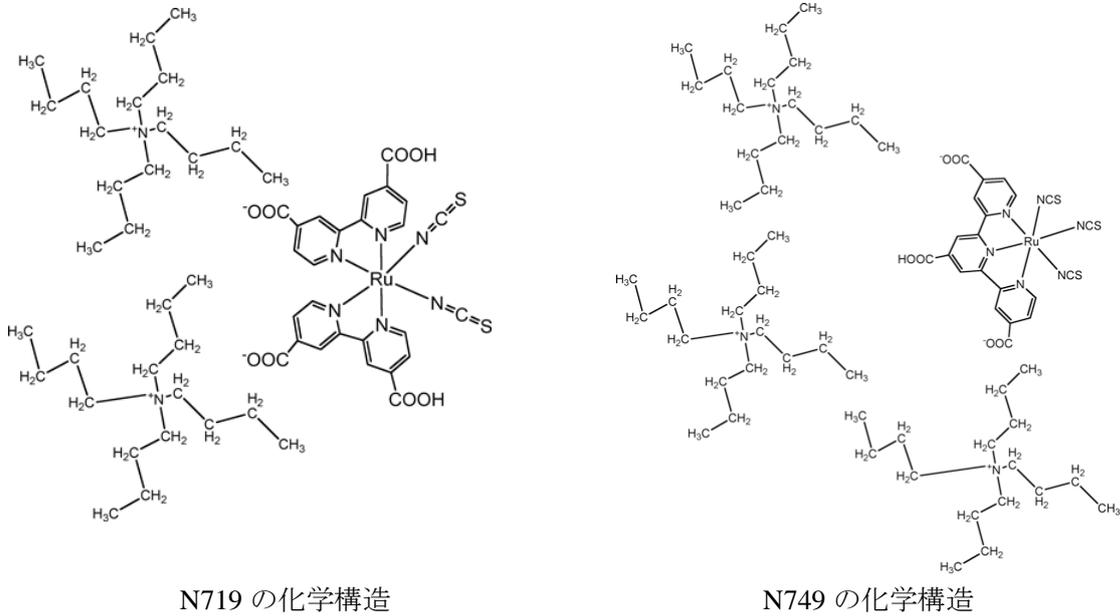


図-4 N719、N749 の化学構造

色素として N719 と N749 の混合比を各種変化させた図-5 に示す色素増感太陽電池を作製し、I-V 評価を行い、色素の混合比の検討を行った。その結果を表-7 に示した。

【セル構成】

光電極基板：陽極酸化チタン材（ガス窒化処理条件 保持温度 950°C、保持時間 1 時間）

電解液：1.5M 硫酸、0.05M りん酸、0.3M 過酸化水素

電解条件：4A/dm²、30 分

基板サイズ：8mm×60mm

酸化チタンゲル：PST-18NR

酸化チタンコーティング回数：3 回

焼成温度：450°C 1 時間

セル面積：1mm×40mm (0.4cm²)

色素溶液：N719 0.3mM

N719 0.525mM、N749 0.075mM (7:1)

N719 0.45mM、N749 0.15mM (3:1)

N719 0.375mM、N749 0.225mM (5:3)

N719 0.3mM、N749 0.3mM (1:1)

N719 0.15mM、N749 0.45mM (1:3)

をアセトニトリル：tert-ブタノール（1：1）に溶解
 色素吸着条件：40℃にて14時間浸漬
 電解液組成：LiI 0.02M、I₂ 0.01M、DMP II 0.24M、TBP 1.0M をアセトニトリルに溶解
 対極：FTO ガラスに白金（還元層）を電子ビーム蒸着させたもの（白金膜厚 1nm）
 封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B
 スペーサの厚み：30μm 90℃にて30秒圧着
 UV オゾン処理：酸化チタンコーティング前後に
 酸素フロー（2分 6L/分）→UV 照射（15、30分）
 →窒素フロー（7.5分、6L/分）

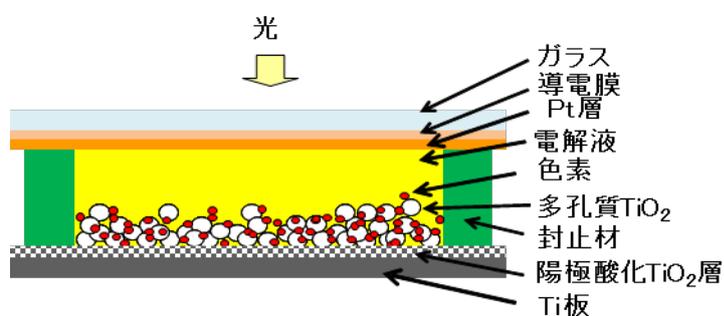


図-5 N719、N749 を各種混合した色素を用いた色素増感太陽電池セル

表-7 色素混合比を検討した色素増感太陽電池の I-V 特性

N719 : N749 比	Jsc/mAcm ⁻²	Voc/V	FF	η/%
1 : 0	14.27	0.765	0.697	7.61
7 : 1	15.63	0.743	0.679	7.88
3 : 1	17.28	0.734	0.669	8.49
5 : 3	16.67	0.722	0.649	7.81
1 : 1	16.19	0.717	0.658	7.63
1 : 3	15.52	0.712	0.630	6.97

N719 と N749 を各種比率にて混合した色素溶液に光電極を浸漬して作製した。色素増感太陽電池の光電変換効率を調べた処、N719 と N749 を 3：1 にて混合させた色素溶液を光電極に浸漬して作製した色素増感太陽電池は、最も光電変換効率が高い。

N719 と N749 の混合比を変化させて作製した、色素増感太陽電池セルの IPCE 測定結果を図-6 に示した。

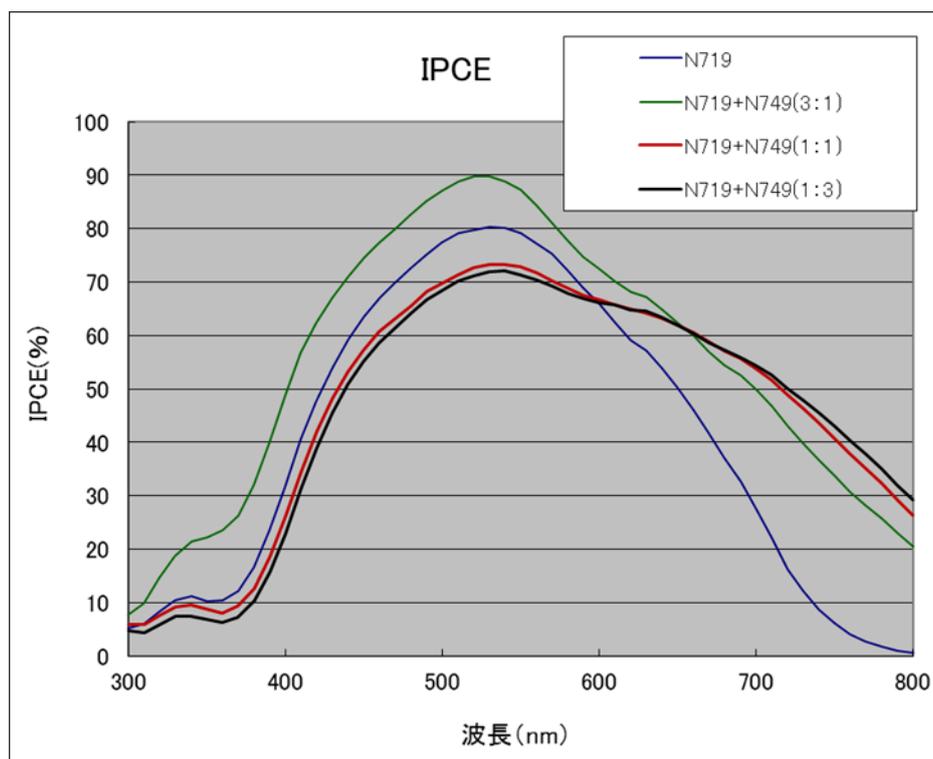


図-6 混合色素にて作製した色素増感太陽電池の IPCE

IPCE 測定結果においても N719 単独にて使用するより近赤外領域にも励起することが知られている N749 を併用したものは、600nm 以上の波長において IPCE 値が高い。また N719 と N749 を 3 : 1 にて混合させた色素を用いたものが最も高いことから、N719 と N749 を 3 : 1 にて混合させた色素溶液を用いることが最適であると思われる。

2-3 光電極に用いる酸化チタンに関する検討の成果

それぞれの性状を、表-8、図-7、8 に示した日揮触媒化成のスクリーン印刷用コーティング剤 PST-18NR、PST-400C を混合した酸化チタンペースト剤を調製し、そのペースト剤を用いて光電極を作製したものをを用いた色素増感太陽電池での I-V 特性を評価し、酸化チタンゲルの混合比率の最適化を検討した。その結果を表-9 に示した。

表-8 日揮触媒化成コーティング材の性状

性状	PST-18NR	PST-400C
TiO ₂ 濃度 (%)	~17	~15
TiO ₂ 粒子径 (nm)	~20	~400
粘性係数 (mPa・s)	~170, 000	~350, 000

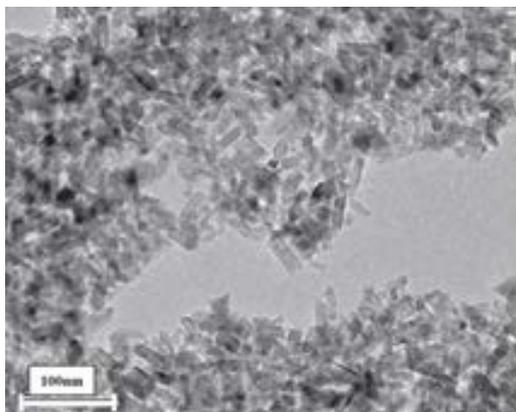


図-7 PST-18NR に配合された TiO₂ 粉末の TEM イメージ

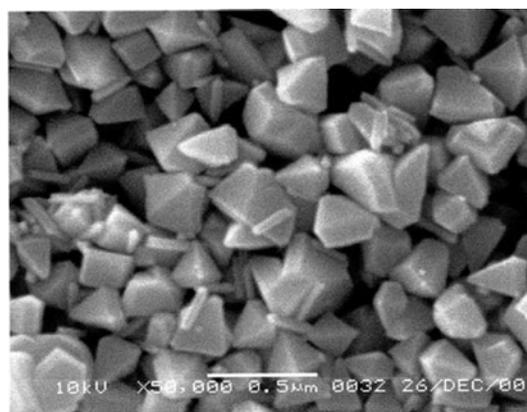


図-8 PST-400C に配合された TiO₂ 粉末の SEM イメージ

【セル構成】

光電極基板：FTO 板

基板サイズ：25mm×25mm

酸化チタンゲル：PST-18NR、PST-400C の混合物

(混合比率 100 : 0、75 : 25、50 : 50、25 : 75)

酸化チタンコーティング：3 回、焼成温度：450℃ 1 時間

セル面積：10mm×10mm (1cm²)

色素溶液：0.3mM N719 をアセトニトリル：tert-ブタノール (1 : 1) に溶解

色素吸着条件：40℃で 14 時間浸漬

電解液：LiI 0.10M、I₂ 0.05M、DMP II 0.60M、TBP 0.5M をアセトニトリルに溶解

対極：金属チタンに白金（還元層）を電子ビーム蒸着させた検体（白金膜厚 200nm）

封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B

スペーサの厚み：50 μ m

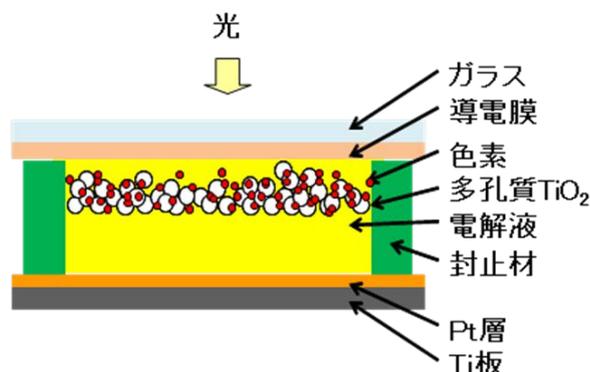


図-9 酸化チタンゲル比率の検討した色素増感太陽電池セル

表-9 酸化チタンゲル比率の検討した色素増感太陽電池の I-V 特性

色素	18NR:400C	$J_{sc}/mAc m^{-2}$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
N719	100:0	13.96	0.730	0.629	6.41
	75:25	15.89	0.750	0.654	7.79
	50:50	14.82	0.749	0.675	7.50
	25:75	11.48	0.770	0.685	6.05
	0:100	8.56	0.774	0.695	4.60

酸化チタンゲルの混合比率を検討したところ、PST-18NR、PST-400C 単体で使用するよりも混合した方が、短絡電流密度が高く、光電変換効率が向上することが分かった。

一般的には、酸化チタンの粒径が細かい程、焼結(本研究では 450 $^{\circ}$ C 1 時間)した皮膜は表面積が大きくなり、それに伴い色素吸着量が増えるため、短絡電流密度が増加し、光電変換効率が向上するとされている。本研究に用いた 2 種類の酸化チタンゲル(PST-18NR、PST-400C)に関する粒径や比表面積について検討した。具体的には、窒素ガスを用いた BET 法による比表面積や細孔分布測定、及び XRD 分析から結晶粒径を測定した。表-10 には、窒素ガスを用いた BET 法による比表面積、細孔分布測定結果を示した。

表-10 市販の酸化チタンゲル配合酸化チタン粉末の比表面積、細孔分布測定結果

酸化チタンゲル	比表面積(m^2/g)	細孔半径(nm)
PST-18NR	71	10.08
PST-400C	21	116.15

これらの酸化チタンゲルに配合された各種酸化チタン粉末を XRD にて測定した結果を図 10~11 に示した。

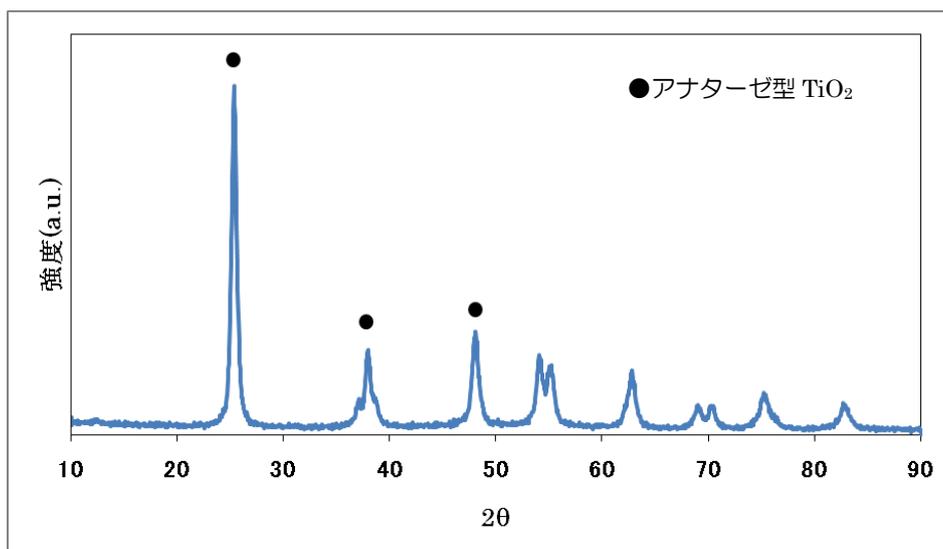


図-10 PST-18NR 配合酸化チタン粒子の XRD 分析結果

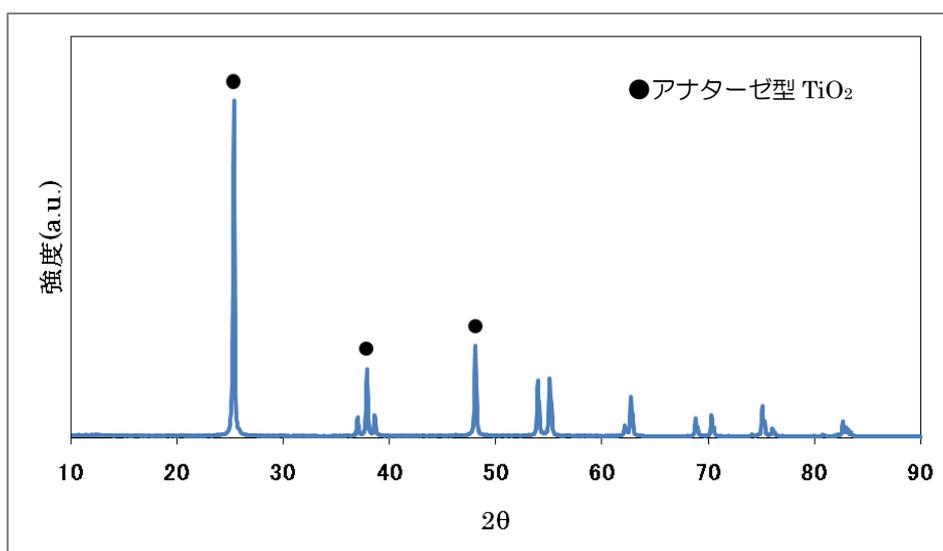


図-11 PST-400C 配合酸化チタン粒子の XRD 分析結果

回折角度(2θ)が 25.28° のアナターゼ型酸化チタンの 101 面の半値幅(β)から結晶粒径 D を以下の数式を求めた結果を表-11 に示した。

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Scherrer の式})$$

D_{hkl} : 結晶子の大きさ(hklに垂直な方向の結晶子の大きさ)

λ : 測定 X 線波長=0.154nm

β : 回折線の広がり(ラジアン単位)

θ : 回折線のブラッグ角

K: Scherrer定数(結晶子の外形が立方体で
大きさの分布を持たないとき0.94)

表-11 XRD 測定結果から求めた酸化チタン粒子の結晶粒径

酸化チタンゲルの種類	結晶粒径(nm)
PST-18NR	14.2
PST-400C	59.8

メーカーの仕様では、PST-18NR が 18nm、PST-400C が 400nm となっており、XRD プロファイルから求めた数値とは異なるが、PST-18NR に PST-400C を配合することによって、総比表面積は却って減少することが予想されたが、この 2 種類の酸化チタンゲルを配合した際に、短絡電流密度の増加に伴い光電変換効率が向上した。この理由としては、酸化チタンに吸着する色素が増加するのではなく、小さな粒子(この場合 PST-18NR)に大きな粒子(この場合 PST-400C)が配合されることで、光の散乱作用により色素の励起する割合が増えたためと思われる。

2-4 色素増感太陽電池に用いる電解液に関する検討の成果

表-12 に示した電解液組成において最適化に関する検討を実施した。具体的には、以下のセル構成にて、図-12 に示した色素増感太陽電池を作製し、I-V 特性を評価した。その結果を表-13 に示した。

【セル構成】

光電極：金属チタン

基板サイズ：25mm×25mm

酸化チタンゲル：PST-18NR

酸化チタンコーティング：3回、焼成温度 450℃ 1時間

セル面積：10mm×10mm (1cm²)

色素溶液：0.3mM D358 をアセトニトリル：tert-ブタノール(1：1)に溶解

色素吸着条件：40℃にて3時間浸漬

対極：FTO ガラスに白金(還元層)を電子ビーム蒸着した検体(白金膜厚 1nm)

電解液：アセトニトリル中に LiI、I₂、DMP II、TBP を溶解し以下の組成の電解液を作製

表-12 電解液の濃度条件

Conditions	LiI	I ₂	DMP II	TBP
①	0.04M	0.02 M	0.24M	0.50M
②	0.06 M	0.03 M	0.36 M	0.50M
③	0.08 M	0.04 M	0.48 M	0.50M
④	0.10 M	0.05 M	0.60 M	0.50M
⑤	0.12 M	0.06 M	0.72 M	0.50M

封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B

スペーサの厚み：50μm

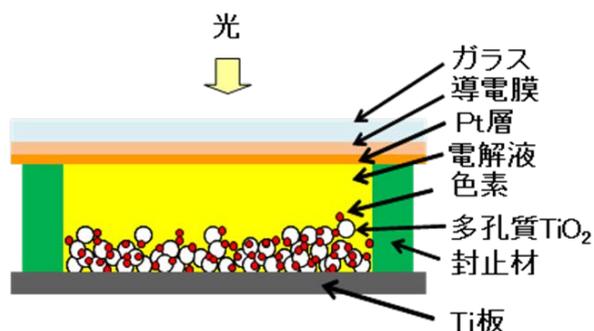


図-12 電解液の最適化に関する検討をするための色素増感太陽電池セル

表-13 電解液成分の色素増感太陽電池の I-V 特性に与える影響

Conditions	Jsc/mAcm ⁻²	Voc/V	FF	η/%
①	8.28	0.769	0.692	4.41
②	7.58	0.749	0.727	4.12
③	7.57	0.737	0.720	4.02
④	7.41	0.737	0.709	3.88
⑤	7.02	0.709	0.741	3.69

I-V 特性評価の結果、電解液成分の LiI、I₂、DMP II 濃度が薄い程、色素増感太陽電池の短絡電流密度が増加し、光電変換効率が向上した。金属チタン板を光電極基板に用いたセルの場合、対極側より光照射することが必要であり、光が対極と光電極の間に位置する電解液に吸収されるものと考えられる。電解液中の成分濃度が薄くなることにより、対極側から光電極上の酸化チタンに吸着された色素へ到達する光量の増大に伴い短絡電流密度は向上し、その結果、色素増感太陽電池の光電変換効率が向上するものと思われる。

色素増感太陽電池の電解液としては、有機溶媒が使用されているために溶媒が揮発し安定した特性が維持できないのが大きな問題となっている。有機溶媒として、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリルをそれぞれ電解液に使用した図-13 に示したセル構成の色素増感太陽電池を作製し 40°C で保持した。経時変化を LBIC 測定による劣化部位の評価を行った。その結果を図-14 に示した。

【セル構成】

光電極基板：金属チタン

基板サイズ：25mm×25mm

酸化チタンゲル：PST-18NR、PST-400C の混合物（混合比率 70：30）

酸化チタンコーティング：3 回

セル面積：10mm×10mm (1cm²)

焼成温度：450°C 1 時間

色素溶液：0.3mM N719 をアセトニトリル：tert-ブタノール（1：1）に溶解

色素吸着条件：常温で 14 時間浸漬

電解液：LiI 0.04M、I₂ 0.02M、DMP II 0.24M、TBP 0.5M をアセトニトリルに溶解

LiI 0.04M、I₂ 0.02M、DMP II 0.24M、TBP 0.5M を 3-メトキシプロピオニトリルに溶解

対極：FTO ガラスに白金（還元層）を電子ビーム蒸着させた検体（白金膜厚 1nm）

封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B

スペーサの厚み：50μm

保持温度：40°C

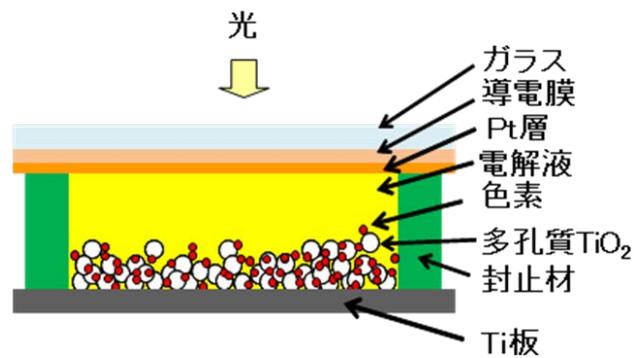


図-13 経時的劣化評価を行った色素増感太陽電池セル

図-14 の LBIC 測定結果より、40℃に保持することにて、アセトニトリル（沸点 82℃）、3-メトキシプロピオニトリル（沸点 165℃）の両方とも色素増感太陽電池の劣化は認められるが、高い沸点の 3-メトキシプロピオニトリルを使用した方が劣化は抑えられることがわかった。

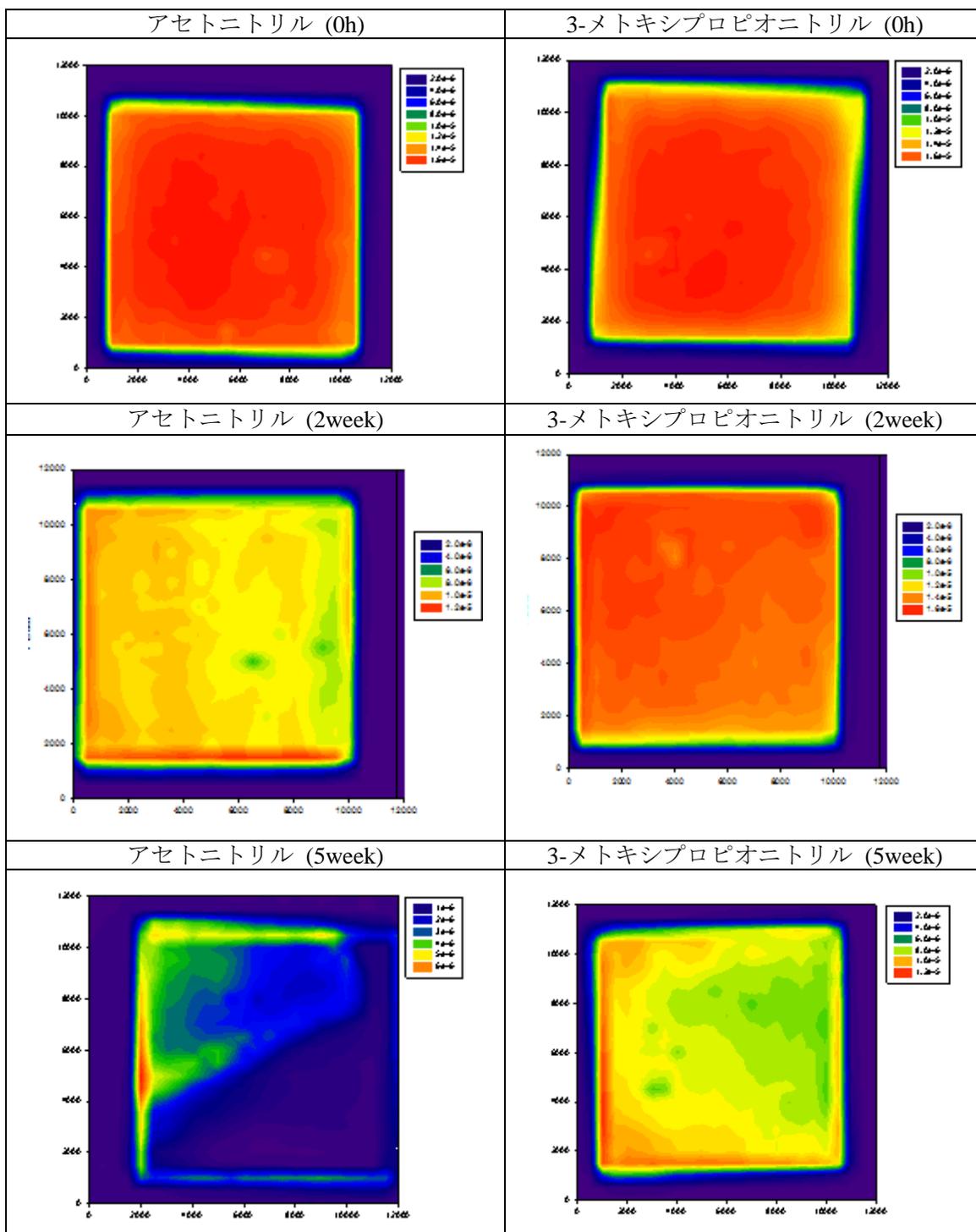


図-14 LBIC 評価結果

2-5 色素増感太陽電池に用いる対極に関する検討の成果

対極として FTO ガラスに厚さの異なる白金を蒸着した材料を使用し、対極側から光照射する以下のセル構成にて、図-15 に示した色素増感太陽電池を作製し I-V 特性を評価することにて、白金厚みの最適化の検討を行った。その結果を表-14 に示した。

【セル構成】

光電極基板：金属チタン

基板サイズ：25mm×25mm

酸化チタンゲル：PST-18NR、PST-400C の混合物（混合比率 70：30）

酸化チタンコーティング：3 回

セル面積：10mm×10mm（1cm²）

焼成温度：450℃ 1 時間

色素溶液：0.3mM N719 をアセトニトリル：tert-ブタノール（1：1）に溶解

色素吸着条件：常温で 14 時間浸漬

電解液：LiI 0.04M、I₂ 0.02M、DMP II 0.24M、TBP 0.5M をアセトニトリルに溶解

対極：FTO ガラスに白金（還元層）を電子蒸着ビームさせた検体

（白金膜厚 0.5nm、1nm、2nm、3nm、5nm）

封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B

スペーサの厚み：50μm

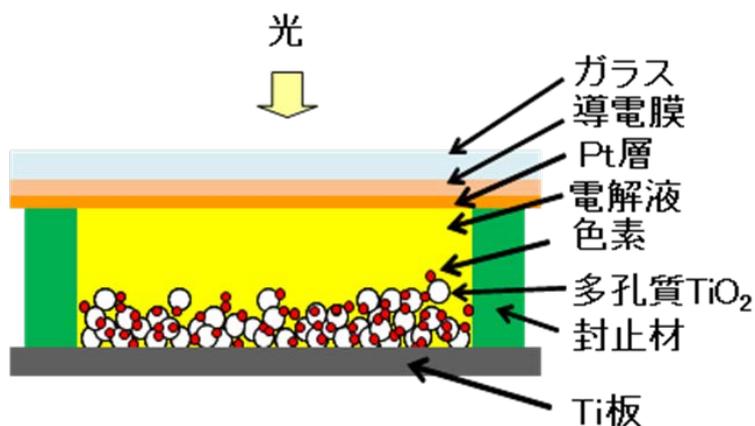


図-15 白金蒸着厚み最適化検討を行った色素増感太陽電池セル

表-14 白金蒸着厚最適化の検討を行った色素増感太陽電池セルの I-V 特性

白金膜厚	$J_{sc}/mAcm^{-2}$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
0.5nm	11.78	0.742	0.694	6.07
1nm	11.25	0.744	0.719	6.02
2nm	9.84	0.745	0.757	5.55
3nm	9.40	0.744	0.737	5.16
5nm	7.55	0.733	0.731	4.05

表-15 各種対極材料の透過率測定結果

白金膜厚	400nm~700nm の透過率平均 (%)
0.5nm	92.6
1nm	91.8
2nm	79.2
3nm	70.3
5nm	64.6

対極側から光照射したセル構成の色素増感太陽電池における白金蒸着厚みの最適化を行った結果を表-14 に、またそれぞれの対極材料の透過率を調べた結果を表-15 に示した。

本結果において、白金膜厚を増加させることによって、透過率が減少していた。その透過率の減少に伴い短絡電流密度が明らかに低下し、光電変換効率が低下することがわかった。

3-6 色素増感太陽電池の大型化に関する検討の成果

金属チタン、FTO ガラスの面積を変化させたものをそれぞれ光電極基板として、以下のセル構成にて、図-16、17 に示した色素増感太陽電池を作製し、I-V 特性を評価することから色素増感太陽電池の大型化に関する検討を行った。その結果を表-16、17 に示した。

【金属チタンを光電極としたセル構成】

光電極基板：金属チタン

基板サイズ：25mm×25mm、35mm×35mm、45mm×45mm

酸化チタンゲル：PST-18NR、PST-400C の混合物（70：30）

酸化チタンコーティング：3回

焼成温度：450℃ 1時間

セル面積：10mm×10mm (1cm²)、20mm×20mm (4cm²)、30mm×30mm (9cm²)

色素溶液：0.3mM N719 をアセトニトリル：tert-ブタノール（1：1）に溶解

色素吸着条件：常温で14時間浸漬

電解液：LiI 0.04M、I₂ 0.02M、DMP II 0.24M、TBP 0.5M をアセトニトリルに溶解

対極：FTO ガラスに白金（還元層）を電子ビーム蒸着させた検体（白金膜厚 1nm）

封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B

スペーサの厚み：50μm

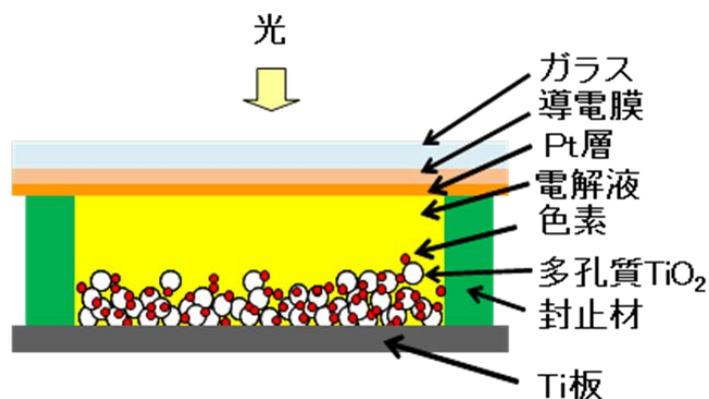


図-16 金属チタンを光電極とした色素増感太陽電池セル

【FTO ガラスを光電極としたセル構成】

光電極基板：FTO ガラス

基板サイズ：25mm×25mm、35mm×35mm、45mm×45mm

酸化チタンゲル：PST-18NR、PST-400C の混合物（70：30）

酸化チタンコーティング：3 回

焼成温度：450℃ 1 時間

セル面積：10mm×10mm (1cm²) 20mm×20mm (4cm²) 30mm×30mm (9cm²)

色素溶液：0.3mM N719 をアセトニトリル：tert-ブタノール（1：1）に溶解

色素吸着条件：常温で 14 時間浸漬

電解液：LiI 0.04M、I₂ 0.02M、DMP II 0.24M、TBP 0.5M をアセトニトリルに溶解

対極：金属チタンに白金（還元層）を電子ビーム蒸着させた検体（白金膜厚 200nm）

封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B

スペーサの厚み：50μm

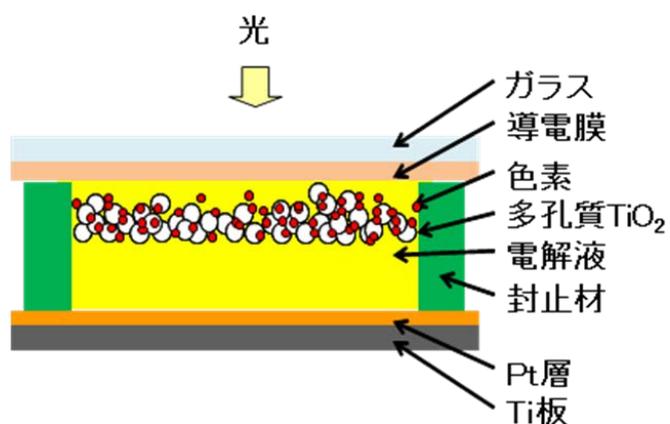


図-17 FTO ガラスを光電極とした色素増感太陽電池セル

表-16 金属チタンを光電極した色素増感太陽電池セルの I-V 特性

塗布面積	Jsc/mAcm ⁻²	Voc/V	FF	η/%
1cm ²	9.82	0.760	0.648	4.84
4cm ²	10.44	0.764	0.546	4.36
9cm ²	9.64	0.765	0.444	3.28

表-17 FTO ガラスを光電極した色素増感太陽電池セルの I-V 特性

塗布面積	Jsc/mAcm ⁻²	Voc/V	FF	η/%
1cm ²	15.40	0.776	0.570	6.82
4cm ²	12.57	0.764	0.290	2.79
9cm ²	9.05	0.737	0.273	1.82

金属チタン、FTO ガラスをそれぞれ光電極基板としセル面積が 1 cm² の際には、FTO ガラスを用いたものの方が、金属チタンを用いたものより短絡電流密度並びに光電変換効率が高くなる。しかしながら FTO ガラスを用いたものは、セル面積を増加させることにより短絡電流密度、フィルファクターが低下し、光電変換効率が著しく低下する。

一方金属チタンを光電極とした場合は、セル面積を増加させても短絡電流密度は変化しない。フィルファクターはセル面積の増加に伴い、減少するものの FTO ガラス程低下することはない。したがって、金属チタンを光電極基板としたものは、FTO ガラスを光電極基板としたものと比較して、セル面積を増加させた際の光電変換効率の減少を抑えられることが分かった。

2-7 色素増感太陽電池モジュール化に関する実験結果

一つの光電極基板に一つのストライプ状セルを構築し、図-18 に示した色素増感太陽電池を連結させたモジュールを作製し、どのような I-V 特性を示すかについて検討した。その結果を表-18 に示した。

【セル構成】

光電極基板：陽極酸化チタン材（ガス窒化処理条件 保持温度 950℃、保持時間 1 時間）

電解液：1.5M 硫酸、0.05M りん酸、0.3M 過酸化水素

電解条件：4A/dm²、30 分

基板サイズ：15mm×100mm

酸化チタンゲル：PST-18NR、PST-400C の混合物（70：30）

酸化チタンコーティング：3 回

焼成温度：450℃ 1 時間

セル面積：8mm×80mm（6.4cm²）

モジュール面積：8mm×80mm×5 個（32cm²）

色素溶液：N719 0.3mM をアセトニトリル：tert-ブタノール（1：1）に溶解

色素吸着条件：40℃で 14 時間浸漬

電解液：LiI 0.02M、I₂ 0.01M、DMP II 0.24M、TBP 1.0M をアセトニトリルに溶解

対極：FTO ガラスに白金（還元層）を蒸着させた検体（白金膜厚 1nm）

封止材：UV 硬化樹脂 TB3017B

スペーサ厚み：30μm

導電性ペースト：D550、N723S

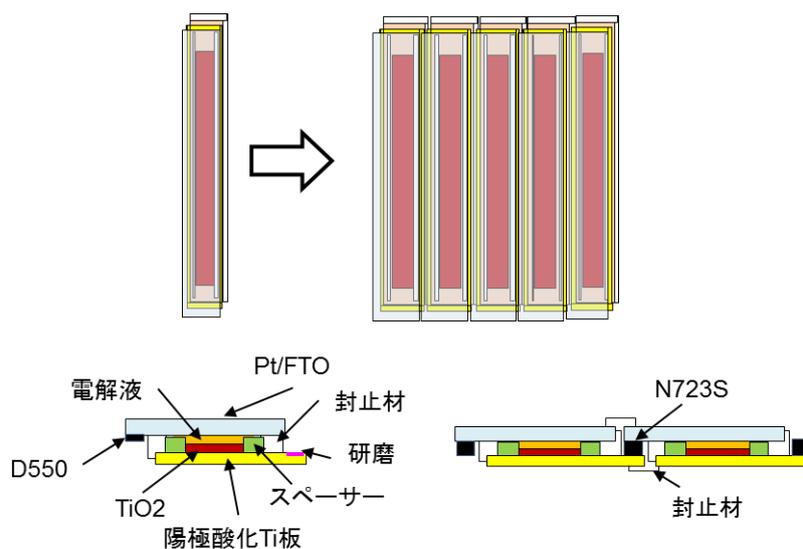


図-18 陽極酸化チタン材光電極基板を連結した色素増感太陽電池モジュール

表-18 陽極酸化チタン材光電極基板を連結した色素増感太陽電池モジュールの I-V 特性

セル	Jsc/mAcm ⁻²	Voc/V	FF	η/%
単セル#1	11.44	0.743	0.619	5.26
単セル#2	11.74	0.753	0.670	5.92
単セル#3	11.23	0.753	0.656	5.54
単セル#4	11.34	0.752	0.681	5.81
単セル#5	11.64	0.753	0.695	6.09
連結モジュール	2.43	3.729	0.638	5.78

光電極基板に一つのストライプ状のセルを構築させたものを複数個作製し、それぞれの色素増感太陽電池を直列接続するモジュールを作製した処、個々の単セルと同程度の光電変換効率を得られた。

第3章 最終総括

現在の太陽電池の主流であるシリコン太陽電池に替わる次世代太陽電池候補の一つとして新たな市場の開拓を目指して、金属チタン材、ガス窒化処理後陽極酸化処理したチタン材を光電極基板とした色素増感太陽電池を創製することを目的として技術開発を実施した。

一般的な色素増感太陽電池の基板に使用されているITO,FTO材と比較すると、従来から問題となっている上での色素増感太陽電池の大型化に伴う光電変換効率の減少は、金属チタン、ガス窒化処理後陽極酸化処理したチタンを光電極基板に用いることに抑制された。また、金属チタンと比較して、ガス窒化処理後陽極酸化処理することにより金属チタン表面にアナターゼ型酸化チタン皮膜が形成されたものを使用すると、得られた色素増感太陽電池の短絡電流密度は増加し、光電変換効率は向上した。さらに、色素としてN719と近赤外線領域にも光吸収を有するN749を併用すること、酸化チタンゲル中に配合されている酸化チタン粒子として粒径の異なるものを併用すること、電解液の最適化、対極上への白金コーティングの最適化を図ることにより、得られた色素増感太陽電池の光電変換効率は向上することが認められた。

事業化を展開する上で必要となるモジュール化においては、陽極酸化チタン材を光電極基板に用いた色素増感太陽電池を直列に接続しても、性能の低下が見られず接続前と同等の光電変換効率を有するモジュールの作製をすることが出来た。

しかしながら色素増感太陽電池の問題となっている耐久性に関しては、十分な成果を得ることができなかった。すなわち、電解液に高沸点の溶媒を用いることにより耐久性の改善は認められたが、劣化加速試験であるアモルファスシリコン太陽電池に適用されているJIS規格C8938に基づくヒートサイクル試験やサンシャインウェザー試験を行うと、耐久性は十分ではなく、色素増感太陽電池の封止技術を改善させることが事業化を図る上で必要であると思われる。

..

専門用語の説明

- **ITO : Indium Tin Oxide** スズドープ酸化インジウムの略称。酸化インジウムに 5~10wt% の酸化スズを添加された化合物。透明かつ電気をよく通すという特異な性質を利用することにて、太陽電池用電極以外にノートパソコン、携帯電話の表示素子用電極、プラズマディスプレイパネル用電極に使用されている。ガラス基板へのスパッタリングや真空蒸着等の手法にて作製されている。
- **FTO : Fluorine doped Tin Oxide** フッ素ドープ酸化スズの略称。レアメタルのインジウムを使用する ITO の代替材料となっている。一般的には、比抵抗値は ITO より高いが、色素増感太陽電池を作製する際に必要な加熱処理を行ってもあまり変化しないために、色素増感太陽電池の光電極基板に用いられている。
- **I-V 特性** : 太陽電池の特性を評価するパラメータ。本パラメータとしては、端子を開放した時の出力電圧を開放電圧(open circuit voltage V_{oc})、短絡した時の電流を有効受光面積で割ったものを短絡電流密度(short circuit current density J_{sc})、また太陽電池の最大出力電圧と最大出力電流密度の積を開放電圧と短絡電流密度の積にて割ったものを曲線因子(fill factor FF)と呼ぶ。この短絡電流密度(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)から光電変換効率が決定される。
- **SEM : Scanning Electron Microscope** 走査型電子顕微鏡の略称。電子線を絞って電子ビームとして対象に照射し、対象物から放出される二次電子を観察するタイプの電子顕微鏡。
- **TEM : Transmission Electron Microscope** 透過型電子顕微鏡の略称。観察対象に電子線をあて、それを透過してきた電子が作り出す干渉像を拡大して観察するタイプの電子顕微鏡。
- **XRD : X-ray diffraction** X 線回析の略称。規則的に並んだ結晶に X 線が入射すると、特定の方向で強い X 線が観察される、回析現象を生じる。物質はそれぞれに特有な規則性を持つ結晶をつくることから、X 線回析では化合物の種類を調べることができる。
- **BET 法** : 粉体の比表面積測定に使用される方法。粉体粒子表面に吸着占有面積の判った分子を液体窒素の温度で吸着させ、その量から試料の比表面積を求める。
- **細孔分布** : 細孔の大きさとその体積の関係を示すものです。測定方式としては、マイクロポア~メソポアの領域ではガス吸着法が利用されている。

- **IPCE : Incident Photon to Current conversion Efficiency** 分光感度特性の略称。
照射光量(又は光子数)に対して得られた電子数から単色光あたりの光電変換効率。
- **LBIC : Laser Beam Induced Current** レーザー光誘起電流測定の略称。回折限界まで集光したレーザー光を用いて光励起によって生じた励起子が周囲に拡散し、電子と正孔に分離していく様子を観測する測定方法。