

(ニューサンシャイン計画)

平成12年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構

委託業務成果報告書

太陽光発電システム実用化技術開発

超高効率結晶化合物太陽電池の製造技術開発

周辺要素技術に関する調査研究

「湿式太陽電池実用化可能性調査」

平成13年3月

241
N68
NEDO 図書・資料室 法人 産業創造研究所



010019348-1

太陽光発電システム実用化技術開発
超高効率結晶化合物太陽電池の製造技術開発
周辺要素技術に関する調査研究
「湿式太陽電池実用化可能性調査」

財団法人 産業創造研究所
平成 13 年 3 月 80 頁

研究目的

現在、ニューサンシャイン計画の下、アモルファス太陽電池、CdTe 太陽電池等、薄膜太陽電池の実用化を図るため、低コスト化、大面積化の製造技術の開発が実施されている。これらの太陽電池は、いずれも無機系材料を中心とした電子デバイス系の技術から成り、西暦 2000 年度のコスト目標は 140 円/W_p となっている。一方、ローザンヌ工科大学（スイス）のグレッツェルらは、約 10% と比較的高い光電変換効率を有する湿式（色素増感型）太陽電池を発表し、実用化の可能性について世界的に注目を集めており、製造コストの低減（70 円/W_p）の可能性が高いこと、リサイクルが容易に出来そうであること等から大きな期待が寄せられている。これらの現状を踏まえ、色素増感太陽電池の光電変換効率、寿命等の検討からその実用化可能性を明らかにすることを目的とする。

(ニューサロシヤイン計画)

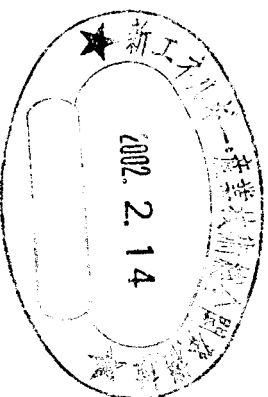
平成12年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構

委託業務成果報告書

太陽光発電システム実用化技術開発
超高効率結晶化合物太陽電池の製造技術開発

周辺要素技術に関する調査研究

「湿式太陽電池実用化可能性調査」



平成13年3月

財団法人 産業創造研究所

まえがき

今後の我が国のエネルギー需要、特に電力需要は着実な拡大が予想されており、エネルギー安定供給や地球環境保全への対応等の観点から、無尽蔵かつクリーンな太陽光発電システムの普及促進が社会的要請となっている。ニューサンシャイン計画を中心とした技術開発、導入助成措置等の施策が講じられてきた結果、太陽電池の生産量・導入量が増加し、平成 12 年の我が国の生産量は世界一となり米国、欧州を引き離している。これまでの各種施策や技術開発により、そのコストは従来に比べて大幅に低減しているが、現時点での発電コストは家庭用電力料金の約 3 倍と依然割高である。

将来、太陽光発電が我が国における真の代替エネルギー源になるためには、電気事業者による発電コストまで視野に入れたコスト低下が不可欠であろう。このためには、これまでに製品化が進められている材料系以外の研究を進める必要があるが、これらの研究は世界的に見て大きな潮流となりつつある。この中で、スイス連邦工科大学のグレッツェル教授らにより発表されたルテニウム色素増感太陽電池は約 10%の変換効率を達成し次世代の太陽電池として注目されている。これは経済性やリサイクル性等優れた特徴を有するとされており、主としてヨーロッパにおいて開発が進められてきたが、最近では国内においても研究の進展が著しい。

以上の動きを背景に、この色素増感型太陽電池の実用化の可能性を検討するために、わが国における専門家を中心とした調査委員会を設置し、平成 11 年度までの基本性能についての調査研究に引き続き、今年度は耐久性・安定性および、性能向上に関する研究について調査し、実用化への可能性と課題を検討した。本報告が関係各位の参考になれば幸いである。

平成 13 年 3 月

財団法人 産業創造研究所

理事長 那 須 翔

目 次

まえがき

調査委員会（構成一覧）

成果の概要

Summary

1. はじめに	1
2. 色素増感太陽電池の耐久性検討と小型テストセルの試作	3
2. 1 要旨	3
2. 2 色素増感太陽電池の耐久性検討	3
2. 2. 1 耐久性検討用太陽電池セル作製方法と評価の方法	4
2. 2. 2 封止材料の電解液耐性検討	7
2. 2. 3 電解液溶媒の影響検討	9
2. 2. 4 加熱加速条件による耐久性検討	11
2. 2. 5 紫外線光の影響検討	15
2. 3 色素増感太陽電池小型テストセルの試作	19
2. 3. 1 作製方法	19
2. 3. 2 結果	21
2. 4 まとめと今後の課題	22
3. 湿式太陽電池の電解液調査と材料作製	24
3. 1 要旨	24
3. 2 緒言	24
3. 3 電解液に求められる特性	25
3. 4 電解液の試作、評価結果	27
3. 4. 1 実験方法	27
3. 4. 2 カチオンサイズの比較	27
3. 4. 3 フルオロアルキル基を持った電解質	29
3. 4. 4 アルキルエーテル鎖を持った電解質	30

3. 4. 5	まとめ	32
3. 5	研究課題と今後の展望	32
4.	ZnO・色素の自己組織的形成を用いた高効率色素増感太陽電池の可能性	34
4. 1	要旨	34
4. 2	緒言	34
4. 3	化合物半導体薄膜の電気化学的作製と半導体/色素複合薄膜の自己組織化	35
4. 4	ZnO/TSPcSi 複合体の形成に見る自己組織化膜の構造	37
4. 5	ZnO/eosinY 複合膜に見る自己組織化膜の光電極機能	39
4. 6	研究課題と今後の展望	41
5.	複合系酸化物半導体を用いた高効率色素増感太陽電池の可能性	45
5. 1	要旨	45
5. 2	はじめに	45
5. 3	酸化亜鉛／酸化スズ複合酸化物を用いた色素増感太陽電池	46
5. 3. 1	作製方法	46
5. 3. 2	酸化亜鉛／酸化スズ混合比および複合酸化物膜厚の最適化	46
5. 3. 3	作成した太陽電池の基本性能	48
5. 3. 4	複合酸化物の SEM, XRD 測定	48
5. 3. 5	天然色素を用いた色素増感太陽電池への応用	52
5. 4	他の複合酸化物半導体を用いた色素増感太陽電池	53
5. 4. 1	酸化スズ／酸化マグネシウム複合系	53
5. 4. 2	酸化スズ／酸化アルミニウム複合系	54
5. 5	おわりに	55
6.	色素増感太陽電池実用化の技術課題と今後の展開	57
7.	まとめ	64
参考	特許に見る研究動向	65

調 査 委 員 会

調査委員会

- 委員長 荒川 裕則 産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所 基礎部長
- 委 員 梅野 正義 名古屋工業大学 極微構造デバイス研究センター長 教授
- // 金子 正夫 茨城大学 理学部自然機能科学科 教授
- // 松村 道雄 大阪大学 有機光工学研究センター 教授
- // 箕浦 秀樹 岐阜大学 大学院工学研究科 教授
- // 柳田 祥三 大阪大学 大学院工学研究科 教授
- // 昆野 昭則 静岡大学 工学部 助教授
- // 杉原 秀樹 産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所 有機構造相関研究室長
- // 原 浩二郎 産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所 反応化学研究室
- // 佐山 和弘 産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所 COE 特別研究室 主任研究官
- // 韓 礼元 シャープ株式会社 エコロジー技術開発センター 係長
- // 木下 暢 住友大阪セメント株式会社 新規技術研究所 主任研究員
- // 菅 貞治 株式会社 林原生物化学研究所 感光色素研究所 チーフディレクター
- // 蜂屋 聡 出光興産株式会社 中央研究所合成研究室 テーマリーダー

調査実施

- 芹生 尚之 財団法人 産業創造研究所 調査研究部長
- 鈴木 悟 財団法人 産業創造研究所 調査研究部主幹研究員
- 森 嵩 財団法人 産業創造研究所 調査研究部主管研究員
- 鈴木 清志 財団法人 産業創造研究所 調査研究部主任研究員
- 末吉 由香 財団法人 産業創造研究所 調査研究部研究員
- 山口 真 財団法人 産業創造研究所 柏研究所化学研究部主任研究員

成果の概要

太陽光発電の加速度的普及のために在来型太陽電池に替わる安価で資源制約の少ない高性能太陽電池の開発と実用化が重要な課題となっている。スイス連邦工科大学のグレッツェル教授らにより発表されたルテニウム色素増感太陽電池は約 10%の変換効率を達成し次世代の太陽電池として注目されているが、詳細については不明な点が多い。平成 11 年度までの調査研究でグレッツェルセルの基本性能についてはほぼ確認された。今年度は光電変換効率、寿命等に影響を及ぼす種々の因子の検討を行い、湿式（色素増感型）太陽電池の試作を行うことにより、実用化の可能性検討を行うこととした。

1) エネルギー変換効率向上および耐久性向上のための酸化物半導体、色素、電解質の改良指針

熱処理フリーの電解析出法による色素修飾 ZnO 薄膜の作製（自己組織化電析）と色素増感太陽電池への応用の可能性を検討した。フタロシアニン系、キサンテン系、N3 などの色素を含有させた Zn^{2+} イオン溶液中において、 NO_3^- イオンまたは溶存酸素を電解還元することにより、色素が表面に修飾されたポーラス ZnO 薄膜を形成させることができた。得られた薄膜は、従来法で得られるポーラス TiO_2 薄膜に匹敵するかあるいはそれ以上の比表面積と色素担持量を有し、しかも色素は結晶粒子内に取り込まれるのではなく、電解液のアクセスが可能な表面に存在することがわかった。興味深いのは、その色素修飾 ZnO 薄膜の形態、色素担持量や色素の吸着形態が、色素の種類、電解電位、浴組成などによって制御し得ることである。これらの薄膜を I^-/I_3^- を含む電解液中で光電極としての機能を調べたところ、色素増感作用による光電流が観察され、eosinY を担持した膜の場合には、電位規制下ではあるが、最高 47% の IPCE 値を示し、色素増感太陽電池用光負極への応用が期待されることがわかった。

これまで色素増感太陽電池の高効率化を目指して、様々な金属酸化物半導体電極について検討がなされているが、 TiO_2 以上の性能を示すものは知られていなかった。最近 Tennakone らは、これまでにない酸化亜鉛／酸化スズ混合電極を用いることにより、従来の酸化チタン電極に匹敵する光電変換効率を得られることを見いだした。本研究では、酸化亜鉛／酸化スズ混合系の光電変換効率に対する再現性の確認と SEM による電極表面

の観察および ZnO/SnO₂ 混合比依存性等について検討した。その結果、疑似太陽光 AM1.5 照射下で光エネルギー変換効率 $\eta_{\text{eff}} = 9.3\%$ という高い値が得られ、Tennakone らの結果をほぼ再現することができた。ZnO は、0.2 μm 程度の比較的大きなものであるのに対し、SnO₂ には 15 nm という超微粒子コロイド溶液を用いている。ZnO/SnO₂ の混合比を変えて、Isc、Voc を測定した結果、ZnO/SnO₂ の混合比が 53/47 のところで Isc = 18 mA cm⁻²、Voc = 680 mV と共に極大となっており、ZnO、SnO₂ 単独の場合に比べて、Isc は 2~5 倍、Voc は約 1.5 倍となっている。この複合酸化物半導体系における、光電変換のメカニズムについては、明らかでない部分もあるが、粒子径の異なる酸化物半導体を適当に組み合わせることにより、高効率色素増感太陽電池を構築できる可能性が示された。

湿式太陽電池の電解液に求められる一般的な特性を整理し、その考え方をグレッツェルセルの電解液に当てはめた。有機溶媒中ではアニオンとカチオンとがイオン対を形成するため、ヨウ素の酸化還元を用いる系であっても対カチオンの構造が電解液の性能に影響を及ぼすことが予想される。そこで、カチオンの構造を変化させて性能を比較した。今回得られた結果より、つぎのような方策によって発電性能を向上させられる可能性がある。①分子間力が小さく、かつ、コンパクトな電解質を合成することにより、電解質の拡散速度を向上させる。②色素近傍に吸着して、色素の酸化体へ効率よく電子を供給できるような電解質もしくは電荷輸送材料を共存させる（電子の注入と輸送の機能分離）。③ヨウ素に代わる酸化還元対と組み合わせることによって、解放電圧を向上させる。

2) 封止型セルの耐久性・安定性の改良（長寿命化）。

70°C×2500hr で電解液減少率 0.1%の封止材料を見出した。また、20°Cで UV フィルターを介して 3800hr 後に 93%保持の電解液を見出した。温度条件の耐久性に及ぼす影響については、55°C×130hr まで変換効率の低下は無いものの 70°C以上では 500hr まで電流値が低下するなどセル性能の温度依存性に課題を残した。また、セル変換効率に対するセル温度依存性についても、温度の上昇によって変換効率の低下が見られた。サイズ 10×40mm セルを 4つ直列接続した小型モジュールを試作し 73mW の動作電力を得た。以上の結果から、実用化可能性の見通しおよび課題を明確にした。

ヨーロッパにおける色素増感太陽電池の実用化開発研究のポテンシャルは高く、大学、

公的研究機関、ベンチャー企業と多数の機関で研究されている。日本では組織的な研究はなく、生産を意識した量産化研究も行われていない。この点が日本とヨーロッパの大きな違いである。

色素増感太陽電池は屋内用としてヨーロッパ市場に出つつあるが、屋外用の太陽電池としては、いくつかの開発課題が残されている（高変換効率と耐久性）。色素増感太陽電池の利点は経済性にあるが、Si等の現行の太陽電池と競争して実用化されるためには、経済性をさらに高める必要がある。その為には現行の変換効率8～9%を10%以上（目標15%）に高めることや、高温耐熱性（90℃程度まで）を高めることによる屋外長期安定性を実現することが課題となろう。

Summary

In order to accelerate spread of the solar power generation, it is increasingly becoming an important subject to develop and commercialize a less expensive and high performance solar cell replacing conventional solar cells, with lesser limitations in natural resources. Since the energy conversion efficiency of about 10% has been achieved by ruthenium dye-sensitized solar cell published by Professor Grätzel of the Swiss Federal Institute of Technology et al, it is attracting a great deal of attention as a future generation solar cell, but its details are unknown as yet. Basic properties of the Grätzel cell have been almost confirmed in our investigations up to 1999. In our 2000 investigation, the feasibility study of commercial use of the cell has been planned through review of various factors affecting the photoelectric conversion efficiency as well as the durability and also trial production of wet type (dye-sensitized type) solar cells.

- 1) Guideline for improvement of oxide semiconductors, dyes and electrolytes for the purpose of improving the photoelectric conversion efficiency and the durability

In this study we have reviewed preparation of dye-modified ZnO thin film by the electrodeposition method without heat treatment (self assembled electrodeposition) and the possibility of its application to dye-sensitized solar cell. Porous ZnO thin film modified with dyes on the surface could be formed by electrolytic reduction of NO_3^- ion or dissolved oxygen in Zn^{2+} ion solution containing dyes based on phthalocyanine, xanthine, N3 and so forth. It has been found that the thin film obtained thus has a relative surface area and dye content equivalent to or greater than those of TiO_2 obtained by existing processes and furthermore dyes, without being incorporated into crystalline particles, exist on the surface to which electrolyte can gain access. It is interesting that the form of dye-modified ZnO thin film, the dye content and the form of dye adsorption can be controlled by dye type, electrolytic potential, composition of electrolyte solution and so on. When checking function of these thin films as light electrodes in electrolyte containing I^-/I_3^- , the photoelectric current by dye sensitization could be observed and a maximum IPCE value of 47% was shown in the case of thin film carrying eosin Y under bias potential. Therefore, it has been found that these thin films can be potentially applicable to a photo-cathode for dye-sensitized solar cell.

While various metal oxide semiconductors had been studied targeting at a dye-sensitized solar cell with higher efficiency, no substance with higher efficiency than TiO_2 was known. However, Tennakone et al. have recently found that the photoelectric conversion efficiency equivalent to that of existing TiO_2 electrodes can be obtained by utilizing new zinc oxide/tin

oxide mixture electrodes. In our study, we reviewed confirmation of reproducibility of the efficiency of the zinc oxide/tin oxide mixture system, observed the electrode surface by SEM and also reviewed the dependence of the efficiency on the mixture ratio of ZnO/SnO₂. As a consequence, a high value of $\eta_{\text{eff}}=9.3\%$ for photoenergy conversion efficiency could be obtained under simulated sunlight of AM1.5 and the result by Tennakone et al. could be almost reproduced. ZnO with a relatively large size of 0.2 μ or so was used in this review whereas colloid solution with a superfine particle size of 15nm was used for SnO₂. Values of I_{sc} and V_{oc} were measured with varying Zn/SnO₂ mixture ratios. As a consequence, it was found that the value for both has been maximized at a ZnO/SnO₂ mixture ratio of 53/47 at I_{sc}= 18mA cm⁻² and V_{oc}=680mV. Compared to the cases of only ZnO or SnO₂ are applied, the I_{sc} value was 2 to 5 times larger and the V_{oc} value was 1.5 times larger. While the mechanism of photoelectric conversion in this mixed oxide semiconductor system is not entirely clarified, the possibility of establishing a dye-sensitized solar cell with high efficiency was suggested by combining oxide semiconductors with different particle sizes appropriately.

General properties necessary for electrolyte for liquid electrolyte based solar cells were sorted out and such a way of thinking was applied to electrolyte for the Grätzel cell. Since anion and cation form ion pairs in organic solvents, it is anticipated that the cation structure can affect the performance of electrolyte in a system using oxidation-reduction reaction of iodine. Therefore, the performance was compared by changing the structure of cation. According to the results obtained thus, the power generation performance is expected to be improved by taking the following measures: ①Improvement of the diffusion velocity of electrolyte by synthesizing electrolyte with smaller intermolecular force and also smaller molecular weight. ②Co-existence of electrolyte or electric charge transfer material which is adsorbed in the vicinity of dye and can supply electron efficiently to the oxidized state of dye molecules— functional separation of electron injection and charge transfer. ③Improvement of open circuit voltage by replacing iodine-iodate oxidation-reduction couple.

2) Improvement of the durability and stability of sealed type cell (longer life)

A sealant with a ratio of 0.1% in the electrolyte leakage at 70°C x 2500 hours has been found. Also, an electrolyte has been found with a ratio of 93% of electrolyte preservation at 20°C x 3800 hours with an UV filter. Regarding the effect of temperature conditions on the durability of cell, decreases in the conversion efficiency were not observed up to a condition of 55°Cx130 hours whereas on a condition of 70°C or more decreases in the electric current value were observed till 500 hours. Thus, the dependence of the cell performance on temperature is

yet to be improved. Furthermore, as regards the dependence of the conversion efficiency, decreases in the efficiency were observed as the temperature rose. A small module in which 4 cells with a size of 10x40mm each were connected in series was prepared on trial and with this module electric power output of 73mW was obtained. Based on these results, prospects for the commercial use and problems to be solved have been clarified.

Europe has a high potential in studies for the commercial development of the dye-sensitized solar cell and a variety of studies are being promoted in various organizations such as universities, public research institutes and venture capitals. In Japan, on the other hand, neither systematic studies nor studies towards commercial large scale production are being promoted. This is a remarkable difference between Japan and Europe.

Although dye sensitized solar cell for indoor uses is going to appear on the European market, several developmental subjects are yet to be solved for its application to outdoor uses, that is higher conversion efficiency and durability. While one of advantages of the dye-sensitized solar cell lies in the economics, it must be more economical so that it can be used commercially in competition with existing solar cells based on Si and so forth. For this purpose, the current conversion efficiency of 8-9% must be increased to 10% or more (with a target of 15%) and furthermore longer-term stability under outdoor conditions must be realised by improving the heat stability (up to 90°C or so).

1. はじめに

1. 1 本調査の背景

1991 年 10 月 24 日の朝日新聞の夕刊に”低コストの太陽電池開発”という見出しで興味ある記事が掲載された。科学雑誌「Nature」に掲載されたスイス国のローザンヌ工科大学のグレッツェル（Graetzel）教授のグループの開発した新しい色素増感太陽電池の紹介であり、シリコン太陽電池のような従来型の p n 接合太陽電池と異なり、酸化チタン（ TiO_2 ）薄膜の表面に色素を固定したいわゆる色素増感太陽電池でアモルファス・シリコン太陽電池なみの約 7%の光電変換効率を示す新しいタイプの太陽電池であることが記載されていた。別名グレッツェル・セルと呼称される、この色素増感太陽電池は、安価に製造できること、原料の制約が少ないこと、色素と酸化物半導体光電極の組み合わせにより多種多様なセルが製造可能であること、従来の太陽電池にない多くの利点を持つ。その後 1993 年に光電変換効率 10%を上回る性能が発表され、世界的に注目され広く研究開発が行われることになった。その頃、日本においてもいくつかの企業が先鋭的に検討を開始していたが、その追試性能は必ずしも良い成績を示すものではなかった。そのような状況のなか、国立研究機関としてグレッツェル・セルの可能性を検討する必要があるとの動きがあり、本調査委員会が平成 6 年度に発足し、「湿式太陽電池実用化可能性調査」が開始された。

1. 2 今までの調査結果

平成 6 年度から平成 9 年度までの調査においては、経済産業省（旧：通産省）傘下の国立研究機関によるグレッツェル・セルの検討結果を中心に議論すると共に、世界のグレッツェル・セルに関する研究開発の動向を文献により収集調査することと海外調査による情報収集を行い可能性を調査することが主であった。グレッツェル・セルは太陽電池としての性能を示すこと、そのエネルギー変換効率は 4.0%～5.0%程度は発現すること、有機色素を使用する新しい展開が可能であることが明かとなった。

平成 10 年度からは、調査委員会にグレッツェル・セルの性能の検討を希望する企業の参加を得て、本格的にグレッツェル・セルのフォローアップ行うことになった。平成 10

年度の調査目的はグレッツェル・セルのエネルギー変換効率の向上に焦点を当てて行われた。その結果、文献で報告されている変換効率 10%は達成されなかったものの 7.6%から 8.0%程度のエネルギー変換効率達成される技術的内容を明らかにすることができた。これにより、グレッツェル・セルは従来の色素増感太陽電池にない高性能を持つことが日本で初めて公式に検証されたことになる。

平成 11 年度の調査においてはグレッツェル・セルの耐久性、安定性についての焦点をしばらく調査が行われた。グレッツェル・セルの実用化には耐久性・安定性の検証が必須条件である。調査の結果、封止型セルの作製技術の確立により、セルサイズは 2cm^2 から 5cm^2 という比較的大きなサイズでの安定性試験を行うことに成功した。さらにそのセルを用いて、疑似太陽光照射条件下で連続 1000 時間安定という結果を得ることができ、安定性においてもグレッツェル・セルは実用化セルになる得る可能性を持つことが明らかにされた。

1. 3 本調査の目的

以上のような過去数カ年の調査研究の成果をもとに、本年度の調査研究は、グレッツェル・セル耐久性・安定性の更なる追求（目標 3000 時間）に加え、グレッツェル・セルの新たな展開の可能性として非チタニア光電極を用いたセルの可能性、グレッツェル・セルの新しい調整法の可能性、新しい電解質の可能性について明らかにする事を目的として調査を行った。これらの調査研究を実行するために、本年度は新たに 1 企業と 2 大学に参加を求め実験的な検証を行った。

太陽光発電技術開発プロジェクト第 1 期計画が 2000 年度で終了することも踏まえ、「湿式太陽電池実用化可能性調査」について過去の調査研究の成果も含め総括を行い、新たな太陽光発電技術開発のプロジェクトの候補課題としての可能性を考察する。

（産業技術総合研究所 荒川 裕則）

2. 色素増感型太陽電池の耐久性検討と小型テストセルの試作

2. 1 要旨

色素増感型太陽電池の耐久性についての検討を行った。セルサイズ 20×10mm の有機電解液の封止セルを作製した。セル光電変換効率は 5.5～5.0% であった。電解液の溶媒種類による疑似太陽光の連続照射により 3 メトキシプロピオニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリルを溶媒にした場合には良好な耐久性を示し、3500 時間後（屋外環境の光照射約 2.5 年に相当）で最高時の 92% 以上を保持した。メトキシアセトニトリルを溶媒にした場合については次第に光電流が低下したが、その原因は溶媒の変性によって電解液としての性能が低下したためと思われた。加熱条件下で光連続照射を試みたが、電解液漏れのため長期間の耐久性を示すまでには至らなかった。紫外光が太陽電池セルに及ぼす影響は色素へよりも電解液に対する影響が大きいと考えられる結果が得られた。

色素増感型太陽電池のデバイス化に向けた基礎検討として小型太陽電池セルの試作を行った。セルサイズ 40mm×10mm のセルを金属ワイヤーを用いて太陽電池内部で 4 本直列接続した。光電変換性能は、 I_{sc} :59.7mA、 V_{oc} :2.2V、 ff :55.5% であり、変換効率は 4.6% であった。

2. 2 色素増感型太陽電池の耐久性検討

TiO₂ 多孔質膜-Ru 色素系の色素増感型太陽電池(Graetzel Cell, Dye-Sensitised Solar Cells)は比較的高い変換効率と簡単な製造方法により、低製造コストで太陽電池が作製できるものと期待され多くの研究機関の注目を浴びている。しかし太陽光発電のデバイスとしての適用可能性を考慮する際には、光電変換効率、製造コストと共に耐久性が非常に大きな要素を占める。そのような背景から、1999 年度より本太陽電池の耐久性の検討を開始した。1999 年度はセルサイズ 20mm×10mm の封止型色素増感型太陽電池を作製し、疑似太陽光の連続照射によって耐久性を検討した。2500h までの連続照射により光電変換効率は最高時の 60% まで低下したが、性能低下は電解液の漏出と電解液の安定性が原因であって、色素自体は比較的安定であると思われた。今年度は引き続き色素増感型太陽電池の実用化、安定性に関する研究として、長期に渡る色素増感型太陽電池出力安定性の確認、セ

ル温度上昇時の光電変換特性と耐久性評価、紫外線照射の影響の把握を目的として研究を行った。

2. 2. 1 耐久性検討用太陽電池セル作製方法と評価の方法

耐久性検討用の色素増感型太陽電池セル作製法は以下の(1)～(5)の方法で行った。また耐久性の検討は(6)、(7)の方法を用いた。

(1) 光電極・対向電極

透明電極及び対向電極の基板としては透明導電性酸化錫膜付きガラス(以下 SnO_2 基板、シート抵抗 $10\ \Omega/\square$ 、全光線透過率 80%)を使用した。 TiO_2 光電極は SnO_2 基板にナノ TiO_2 含有ペーストをスクリーン印刷し、焼成する事によって形成した。チタンイソプロポキシドを加水分解し作製した TiO_2 コロイドを水熱処理(230°C 、12h)し、粒径 $10\sim 20\text{nm}$ のアナターゼ単相の TiO_2 ナノ粒子を作製した。このナノ粒子 TiO_2 と光散乱のための粗大粒子径の TiO_2 粉末(粒径 $50\sim 200\text{nm}$)、バインダー(有機樹脂)、高沸点の溶媒等を混合・分散させスクリーン印刷用のペーストを作製した。 SnO_2 基板上にこの TiO_2 ペーストをスクリーン印刷し、電気炉で 500°C 30 分間焼成し TiO_2 多孔質膜を作製した。膜厚はペーストの粘度と TiO_2 含有量、スクリーンのメッシュ径、印刷回数を変える事により調整した。その後四塩化チタン処理を行った。 50mM の TiCl_4 水溶液を TiO_2 膜に滴下し、 70°C の恒温器中で 30 分保持後に純水で水洗し 450°C で 30 分焼成を行った。

対向電極は光電極に使用したのと同じ SnO_2 基板にスパッタで Pt を製膜し Pt/ SnO_2 基板を用いた。

(3) 増感色素

色素は *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2\cdot 2\text{TBA}$, $\text{L}=2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid, $\text{TBA}=\text{tetrabutylammonium}$)を使用した。色素のエタノール溶液(色素濃度 0.3mM 、 $\text{mM}:\text{mmol/L}$)に TiO_2 基板を 1 昼夜浸漬し吸着させた。

(4) 有機電解液

電解質は 0.1M LiI (Lithium Iodine、ヨウ化リチウム)、 0.05M I_2 (Iodine、ヨウ素)、 0.6M

DMPImI(1,2-dimethyl-3-Propylimidazolium Iodide、1,2-ジメチル 3 プロピルイミダゾリウムヨウ素)、0.5M TBP(t-butylpyrrolidine、t-ブチルピリジン)を使用した。溶媒は MeAN(Methoxyacetonitrile)、3MePN(3-Methoxypropionitrile)、PN(Propionitrile)、AN(Acetonitrile)の4種類の含窒素系溶媒を使用し、電解液調整前にモレキュラーシーブと水素化カルシウムで脱水処理しその後減圧蒸留を行った。

(5) 封止型セルの作製

長期試験を行うためには電解液の揮散を防ぐために封止を行うことが必須である。そのために図 2-1 に示す手順で封止セルを作製した。熱接着性の樹脂フィルムを使用し光電極と対極を熱圧着しセルを構成した。図 2-2 にセル構成図を示す。樹脂フィルムは光電極と対極の絶縁層であると共に、接着層として電解液の揮発を防ぐ役割を果たしている。対向電極に開けたφ0.6mm の孔から電解液を注入し、その注入孔は光電極と対極との接着に用いたものと同じ熱接着性樹脂フィルムを用い封止した。さらに光電極と対向電極の接着部分及び電解液注入孔部分等の電解液漏れの原因となる部分は補強のためエポキシ樹脂で封止した。

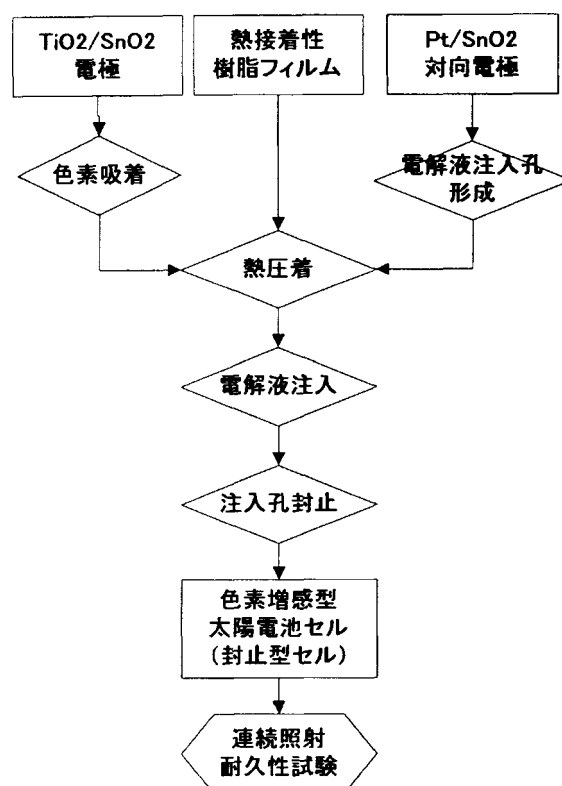


図 2-1 封止型セル作製フロー

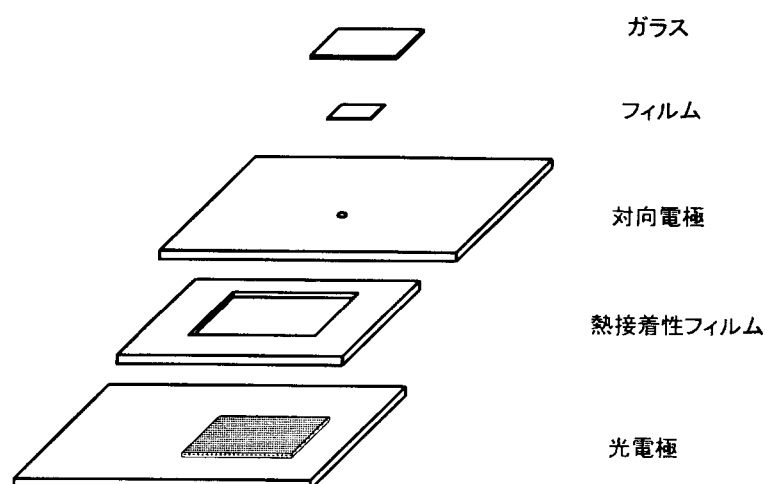


図 2-2 色素増感型太陽電池セルの構成

(6) 光電変換特性評価法

上記の方法で作成した太陽電池セルの電流－電圧特性（I-V 特性）を測定することにより光電変換特性を評価した。照射光源は株式会社渡邊商行社製のソーラーシミュレーター（クラス A）の AM1.5 の疑似太陽光を使用した。光量は日本品質保証機構(JQA)で検定された標準セル（アモルファスシリコン太陽電池用）とエブレサーモパイル J3 を用い $100\text{mW}/\text{cm}^2$ に設定した。I-V 特性の測定は Keithley 社 2400 ソースメーターとパソコンからなる自動測定システムを使用し、JIS-C8934 に記載の太陽電池モジュール評価法に準拠した方法で行った。

(7) 耐久性検討方法

長期試験の際には封止セルにソーラーシミュレーター光(AM1.5、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$)を連続的に照射し、一定時間照射した後に I-V 特性の測定を行い J_{sc} (短絡電流)、 V_{oc} (開放電圧)、 $f.f.$ (形状因子)、 Eff (光電変換効率)等光電変換特性の光照射時間依存性を検討する事によって行った。連続照射の際には太陽電池セル上に L42 光学ガラスフィルターを置き、ソーラーシミュレーター光に含まれる紫外光をカットした。また、封止セルは 20°C の冷却水を循環させた恒温プレート上に設置し、ソーラーシミュレーター光照射によるセル温度の上昇を防いだ。

2. 2. 2 封止材料の電解液耐性検討

封止セルの電解液封止はセル内側の熱接着性フィルムと外側のエポキシ樹脂の2層構造で行う構造を取った。内側の熱接着性フィルムについては1999年度にも検討を行ったが結果として電解液漏れが生じていた。このため、今回は表2-1のFilmC,Dのような軟化点、融点が高い熱接着性樹脂を使用したところ常温での電解液漏れは減少した。次に外側のエポキシ樹脂の電解液耐性について検討を行った。図2-3に示すようなサンプルセルを作製した。ガラスキャピラリーピペットのスポート挿入側の5mm程度にエポキシ樹脂を含浸

表 2-1 各種フィルムの性質

	FilmA	FilmB	FilmC	FilmD
密度	0.95	0.93	0.9	0.91
接着強度 (Al)	20kg/20mm	12.6kg/25mm	150N/25mm	90N/25mm
ピカット軟化点	70	98	123	150
融点	90	120	139	165

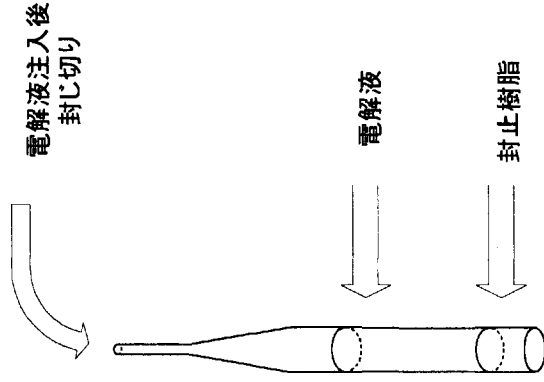


図 2-3 封止用樹脂の電解液耐性評価用セルの模式図

し熱硬化した。キャピラリー側から電解液(DMPImLi, LiI, I₂, TBP/AN)を注入した後、キャピラリーをバーナーで融着した。サンプルセルに電解液を注入する前の重量と融着後の重量を測定し、電解液の初期重量とした。サンプルセルは70℃の恒温器に保存し一定時間後にサンプルセル総重量を測定し、重量減少により電解液の漏出を測定した。また、目視に

より電解液とエポキシ樹脂の状態を観察した。検討した 14 種類のエポキシ樹脂を表 2-2、70℃-2500 時間経過後の結果を図 2-4 に示す。このうちほとんどのエポキシ樹脂は電解液

表 2-2 電解液耐性検討を行った各種エポキシ樹脂と検討結果

樹脂構成		2500h後判定
A液	B液	
S-1 エポキシ樹脂(100%)	ポリチオール(100%)	D
S-2 エポキシ樹脂(100%)	ポリアミド樹脂(100%)	D
S-3 エポキシ樹脂(100%)	ポリチオール(100%)	C
S-4 エポキシ樹脂(100%)	ポリアミド樹脂(100%)	C
S-5 エポキシ樹脂(100%)	変成シリコーンポリマー(100%)	D
S-6 エポキシ樹脂(50%)無機物(50%)	変成ポリアミド樹脂(50%)無機物(50%)	B
S-7 エポキシ樹脂(100%)	ポリチオール(100%)	C
S-8 エポキシ樹脂(100%)	ポリチオール(100%)	D
S-9 エポキシ樹脂(100%)	変成ポリアミド(100%)	D
S-10 エポキシ樹脂(100%)	ポリアミドアミン(100%)	C
S-11 エポキシ樹脂(100%)	硬化剤	A
S-12 エポキシ樹脂(100%)	硬化剤	A
S-13 エポキシ樹脂(100%)	硬化剤	D
S-14 エポキシ樹脂(100%)	硬化剤	C

判定基準

- A: $\Delta g (\%) < 0.1$
 B: $0.1 \leq \Delta g (\%) < 1.0$
 C: $1.0 \leq \Delta g (\%) < 10$
 D: $10 \leq \Delta g (\%)$

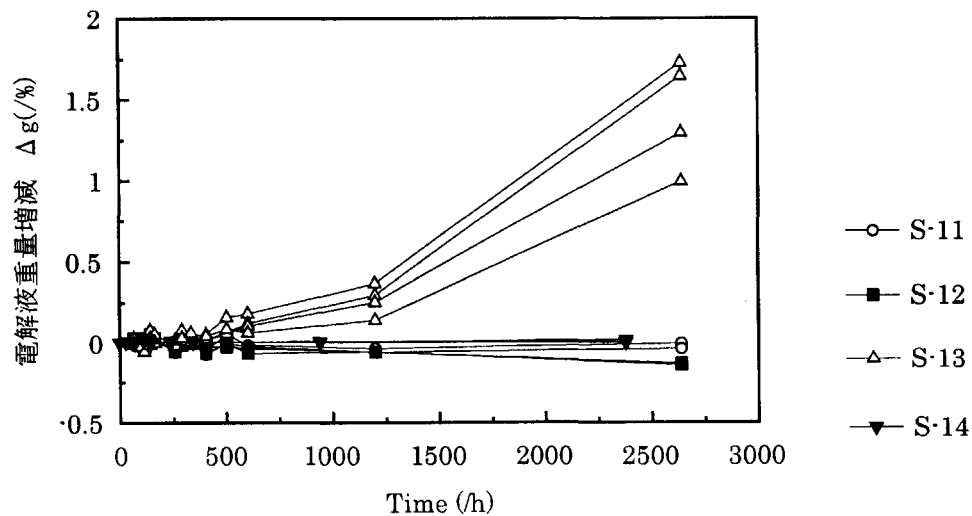


図 2-4 封止用エポキシ樹脂の電解液耐性検討結果

に膨潤・溶解し電解液は漏れてしまったが、S-11、S-12、S-14 の 3 つのエポキシ樹脂は 2500 時間の経過後にも初期重量からの変化の割合 Δg は 0.01% 以下であり、良好な電解液封止

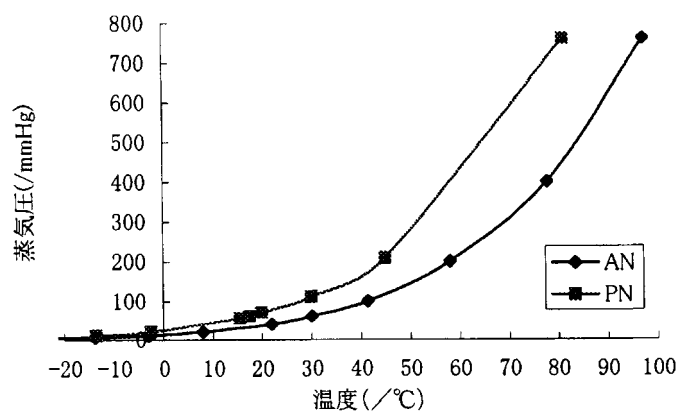
性を有することがわかった。以後熱接着性樹脂フィルム FILM-D とエポキシ樹脂 S-12 を用いて封止セルを構成し耐久性の検討を行った。

2. 2. 3 電解液溶媒の影響検討

電解液の溶媒が太陽電池セル耐久性に及ぼす影響を検討した。溶媒としては MeAN、3MePN、PN、AN の 4 種類を使用した。これらの溶媒の主な物性と蒸気圧曲線を示す(表 2-3)。MeAN、3MePN は、沸点が高いため電解液揮散に対しては PN、AN 等の低沸点溶媒よりは有利であると考えられる。しかし MeAN、3MePN は分子量が大きいため粘度も高くなり、それによって光電変換特性は AN に比べ若干劣る。この溶媒 4 種類それぞれを溶媒とする

表 2-3 各種溶媒の物性と蒸気圧曲線

	分子量	沸点	引火点	比重
MeAN	71.08	118-119℃	31℃	0.78745(15℃)
3MePN	85.11	164-165℃	61℃	0.7818(20℃)
PN	55.08	97℃	6℃	
AN	41.05	81-82℃	5℃	



電解液によって封止セルを作製し、耐久性の測定を行った。3500時間までの結果を図 2-5 に示す。これから、3MePN、PN、AN を溶媒とした場合ついでにの光電変換特性は最高時から比較して 92%以上を保持し良好な耐久性を示していることがわかる。3500時間の連続照射は日照時間と強度を考えると屋外環境の光照射約 2.5 年に相当する。また色素吸着量から色素の酸化還元ターンオーバー数(色素一分子が酸化還元を繰り返した数)を計算すると 1400 万回に達した。これに対し、MeAN では次第に光電流が低下した。この原因としては電解液自体の性能が低下したか、溶媒によって色素が何らかの悪影響を受けたことが考えら

れる。そこで、溶媒(MeAN,3MePN,PN,AN)のみを加熱耐久性を検討した。方法は、溶媒のみをガラスセル中に封入し、一定時間(500 時間)高温状態(70℃、90℃)に保持し熱加速試験を行った。目視観察の結果では MeAN と 3MePN は元々の無色透明から琥珀色へと変化した。その溶媒の FTIR-ATR スペクトルをとったところ特に吸収ピークの変化は見られず変質の評価は出来なかった(図 2-6)。その溶媒から作製した電解液と、同一条件で作製した光電極を用い色素増感型太陽電池セルを構成し光電変換特性を比較した。結果を表 2-4 に示す。

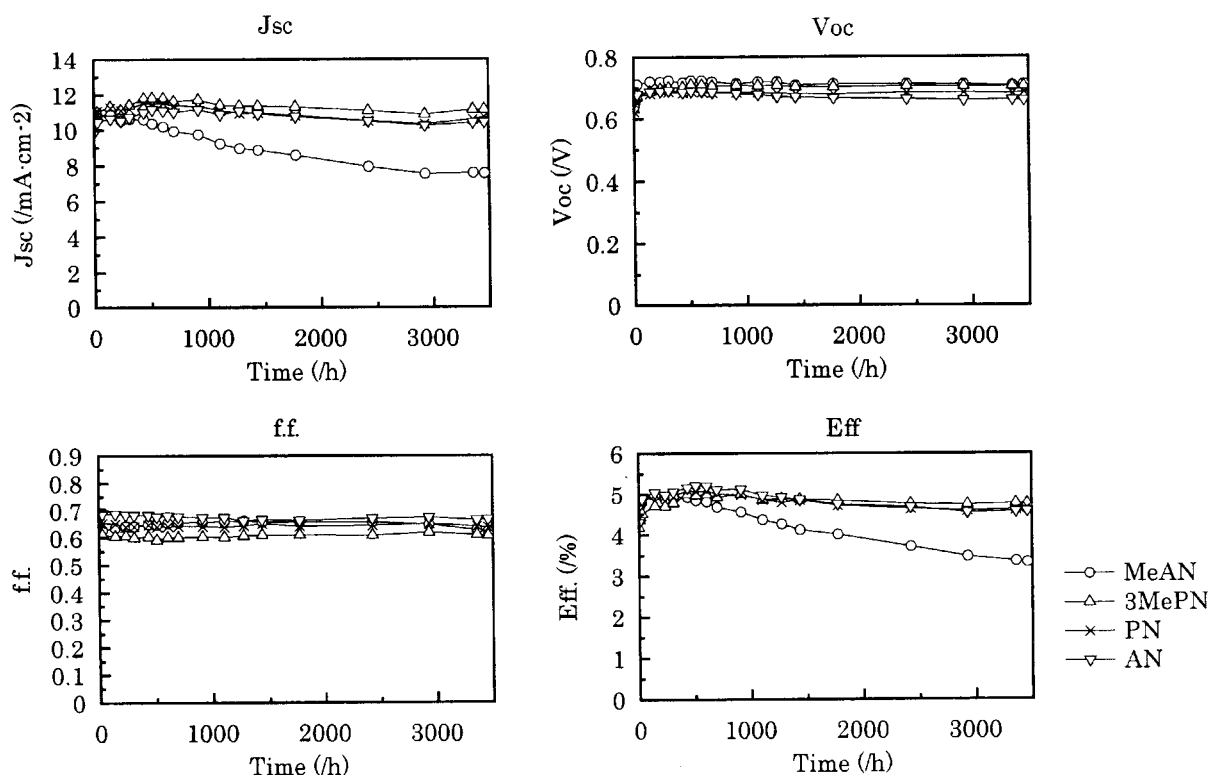


図 2-5 色素増感型太陽電池の長期耐久性検討結果（電解液溶媒種類の影響）

J_{sc} には顕著な性能低下は見られなかったが、f.f.等は若干低下した。この 70℃、90℃-500 時間という条件が常温では何時間に相当するかは不明であるが、封止セルで MeAN を電解液溶媒にしたときには 500 時間ですでに 10%程度の J_{sc} 低下が見られたことから考えると MeAN での J_{sc} 低下は単なる溶媒の熱変質によるものではないことも考えられる。とくに MeAN、3MePN のような分子構造中に酸素原子を含む溶媒は TiO_2 と水分との共存かでアセトアミド化するという報告もあり、この TiO_2 とセル中に含まれる水分による影響は検討すべき重要な課題である。

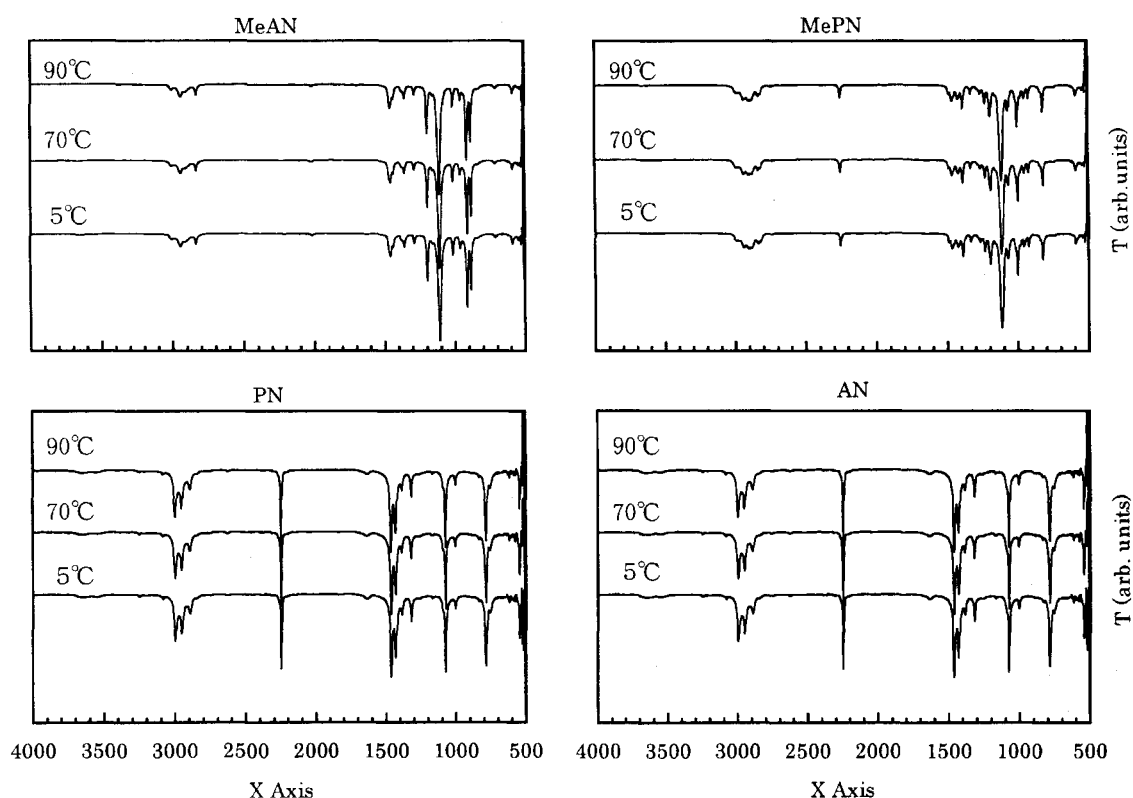


図 2-6 加熱処理（70,90℃ for 500h）後の各種溶媒の FTIR スペクトル

表 2-4 加熱処理した溶媒で構成した電解液による太陽電池光電変換特性

溶媒種	5℃(溶媒加熱処理なし)				70℃-500h				90℃-500h			
	Jsc	Voc	f.f.	Eff.	Jsc	Voc	f.f.	Eff.	Jsc	Voc	f.f.	Eff.
MeAN	14.30	0.747	0.668	7.14	14.00	0.744	0.664	6.91	13.91	0.748	0.620	6.44
3MePN	13.44	0.758	0.602	6.13	13.86	0.734	0.590	5.99	13.78	0.742	0.574	5.86
PN	14.58	0.751	0.630	6.89	14.36	0.737	0.649	6.87	13.23	0.747	0.621	6.14
AN	13.93	0.761	0.725	7.68	13.58	0.764	0.733	7.59	13.59	0.765	0.698	7.26

2. 2. 4 加熱加速条件による耐久性検討

① 加熱加速条件による耐久性

一般に太陽電池では～90℃程度の耐熱性が必要とされる(表 2-5)。そこで封止型太陽電池セルを 70℃、90℃の恒温器中に保存し、加熱・暗所保存条件でのセル光電変換特性の経時変化を測定した。電解液の溶媒はプロピオニトリルを使用した。結果を図 2-7 に示すが、常温でのサンプルでは特性は維持されているのに対して 70℃、90℃の高温状態では光電流

表 2-5 太陽電池の加速信頼性試験の概要 (結晶系、JISC5918)

試験名	
温度サイクル試験	高温側90℃、低温側-40℃、保持時間10分以上、200サイクル
耐熱性試験	85℃、1000時間
耐湿性試験	85℃、80%、1000時間
温湿度サイクル試験	高温側85℃、85%、保持時間2.5時間、低温側-20℃、10サイクル、または高温側85℃、85%、保持時間10分、低温側-40℃、10サイクル
光照射試験	カーボンアーケ灯、ガラスパネル温度計で63℃、83℃、湿度50%、25W/m ²
塩水噴霧試験	濃度5%、40℃、湿度93%、7日間

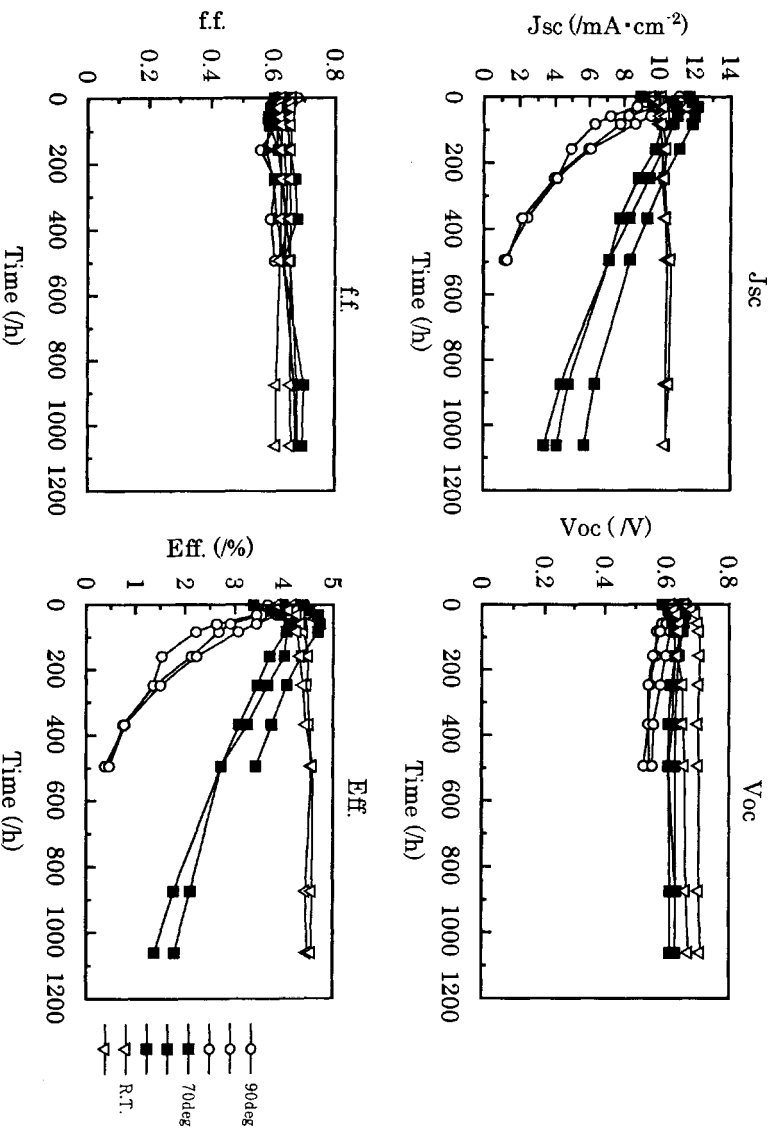


図 2-7 加熱加速試験による太陽電池耐久性検討結果

が経時とともに直線的に低下した。これは電解液漏れが起因となっており、今回の封止方法では加熱条件での耐久性は達成されなかった。表 2-3 に示すとおりプロピオニトリルでは数十℃の温度でも蒸気圧が高いため、セル内部で気化しこれによって封止性が低下して封止破壊に至るものと考えられる。より高沸点で低蒸気圧であると考えられるメトキシアセトニトリルや 3 メトキシプロピオニトリル等を溶媒とすれば加熱に対する封止性は多少改善されるものの、90℃に至るようなまでの加熱条件に対する耐久性を達成するためには封

止方法を検討するのみでなく、電解液を固体化もしくは常温溶融塩のような不揮発性物質化する事は必要不可欠であると考えられる。

② セル光電変換特性の温度依存性

封止セルを恒温器中保存し、光照射を行いながら恒温器の温度を 10～70℃まで上昇、次いで 10℃まで下降させた。その間にリアルタイムで光電変換特性とセル温度を測定した。セル温度はセル表面に設置した SUS 熱電対により測定した。各光電変換特性のセル温度依存性を図 2-8 に示す。これから、開放電圧 V_{oc} はセル温度上昇に対して直線的な低下を示していることがわかる。この原因は温度上昇によって色素から注入された酸化チタン膜中の電子が電解液と再結合する確率が増加し漏れ電流が増加し、結果として V_{oc} の低下に結びついたと考えることが出来る。光電流 J_{sc} についてはほとんど変化は見られなかった。

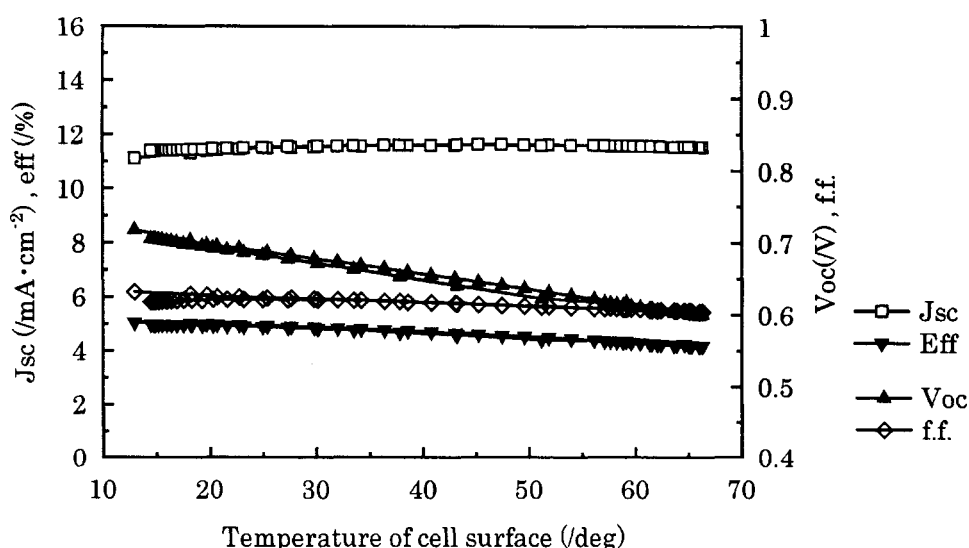


図 2-8 太陽電池セル光電変換特性のセル温度依存性

J. Am. Chem. Soc., (1993), 115, 6382-6390, M. K. Nazeeruddin et. al.によれば開放電圧 V_{oc} はセル温度上昇に対して低下するものの短絡電流 J_{sc} は逆に上昇するため太陽電池としての出力は 40℃付近が最大を示していた。今回の検討結果はこれとは異なった結果を示したが電解液組成の相違や光電極作成方法によっても温度特性が異なることが考えられる。太陽電池としての動作温度 40～50℃において光電変換特性が最高値を示す事が理想的であり、電解液・セル作製法を含め今後検討すべき課題である。

③色素の耐熱性の検討

沸点が低く気化しやすい溶媒やヨウ素を成分として含む有機電解液を高温で封止するという技術的な難点のため、高温状態での色素自体の耐熱性についての検討はあまりなされていない。今回の研究でも②で示したように高温状態での封止は不完全で色素耐熱性を検討出来るようなサンプルは作製できなかった。そこで TiO_2 膜に色素を吸着させた光電極に対して加熱処理を行い各特性を評価した。加熱条件は $70^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ の温度に保持した電気炉中で 10 分間保持とし、雰囲気は特に制御せず大気中で行った。このサンプルについて FTIR-ATR、紫外可視吸収スペクトル測定で色素の化学的变化の測定を行った。またその光電極で太陽電池セルを構成し光電変換特性を評価した。FTIR の結果を図 2-9 に示す。熱処理温度が高くなるにつれ、 2100cm^{-1} 付近のピークが低くなりそれとは反対に $130 \sim 180^\circ\text{C}$ の間を境にして 2000cm^{-1} のピークが現れた。 2100cm^{-1} のピークは一般的に -NCS 基

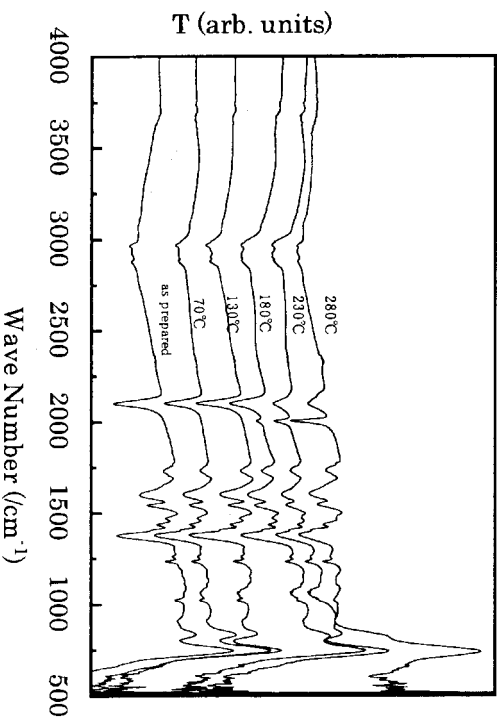


図 2-9 加熱処理を行った光電極の FTIR-ATR スペクトル

に帰属される。新しく現れた 2000cm^{-1} 付近のピークについては何に起因するものかの同定はされなかったが、大気条件下での加熱によって色素の -NCS が変質もしくはは脱離する可能性があることがわかった。紫外可視吸収スペクトル特性を図 2-10 に、光電変換特性を表 2-6 に示す。加熱温度が上昇するに従い $\lambda=600 \sim 750\text{nm}$ の吸収が低下した。光電変換特性も同様に加熱処理温度上昇に対して低下し、特に 180°C 以上の加熱に対して顕著な低下を示した。これらの結果から、光電極の加熱によって増感色素としての性能が低下する事がわかった。太陽電池の常用温度域である $\sim 90^\circ\text{C}$ の温度条件が直接色素に対する悪影響は少な

いが太陽電池セル・モジュールの構成の際には加熱処理のプロセス条件に十分留意する必要がある。

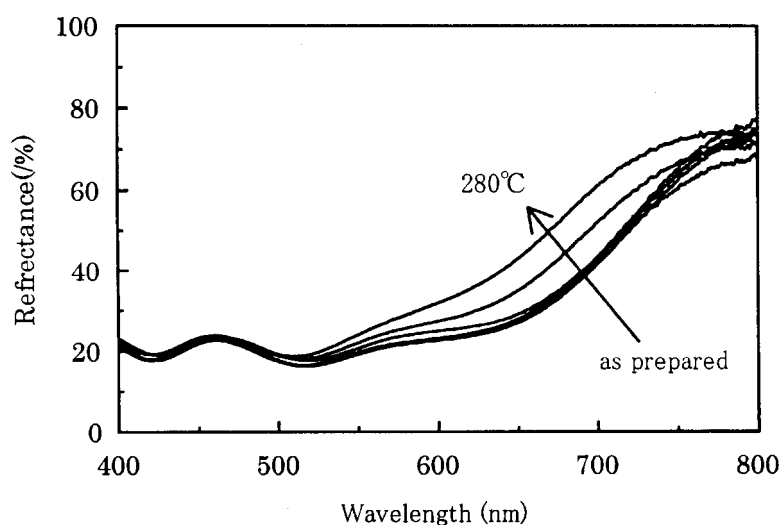


図 2-10 加熱処理した光電極の UVVIS 反射スペクトル

表 2-6 加熱した光電極による光電変換特性

条件	Jsc	Voc	f.f.	Eff.
Without Heat-Treatment	13.22	0.760	0.737	7.40
70°C・10min	12.39	0.725	0.711	6.39
130°C・10min	12.71	0.723	0.717	6.58
180°C・10min	8.38	0.645	0.741	4.01
230°C・10min	3.78	0.512	0.718	1.39
280°C・10min	1.44	0.474	0.684	0.47

2. 2. 5 紫外光の影響検討

紫外光が色素増感型太陽電池に与える影響を検討した。サンプル形状は図 2-11 に示すような形状を取り、太陽電池セルの状態を紫外可視吸収スペクトルで測定できるように TiO_2 膜は透明で光散乱が少ないように作製し、膜厚も 6 ミクロンと薄い膜厚とし(図 2-11①部分)、対向電極の Pt も光透過を損なわない程度に薄くした。また電解液の吸収変化を測定するために光電極の横に TiO_2 と増感色素からなる光電極が形成されていない、酸化スズガラス基板のみの部分を形成した(図 2-11-②部分)。その他のセル作成条件は同一である。 TiO_2

膜の条件が異なるため光電変換特性は 3~3.5%と低いものの、紫外光の影響の評価は可能であると考えた。光照射はソーラーシミュレーター光の全光照射と光学ガラスフィルター(L42)を介しての照射とを行い、それぞれのサンプルセル光電変換特性の比較を行った。図 2-3 に示したように、ソーラーシミュレーター光には紫外領域の光も含まれており、ガラスフィルター無/有の比較を行うことで紫外光の影響が評価出来、屋外環境での光耐久性についての知見を得られると考えた。連続照射時にはセル温度は 20℃、光電極と対向電極の両端子間は開放状態とした。

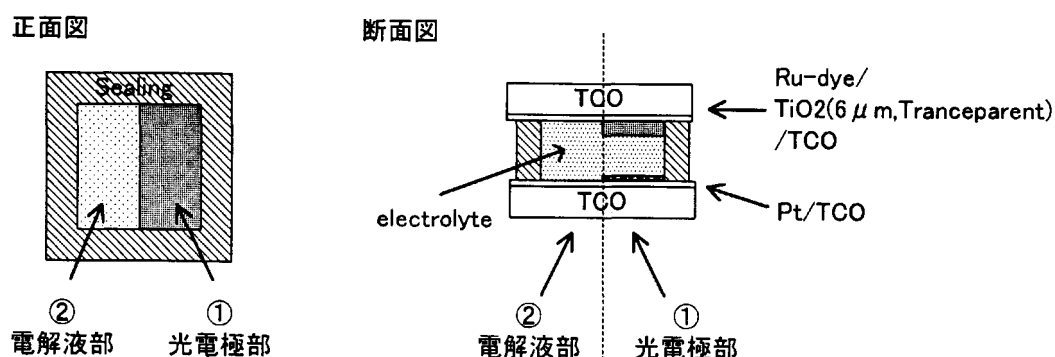


図 2-11 紫外線耐久性測定用サンプルの形状

光電変換特性の経時変化を図 2-12 に示す。1600 時間までの所、紫外光有り/無しにかかわらず急激には特性低下しなかったが紫外光照射したサンプルは次第に形状因子 f.f. の低下が見られ、それに伴い光電変換特性も低下の傾向を示した。サンプルセル光電極部分(図 2-11-①)と電解液部分(図 2-11-②)についての紫外可視吸収スペクトル測定結果を示す(第 13 図)。これによると紫外線を当てていないサンプルについては色素の吸収ピークに帰属される $\lambda=500\text{nm}$ 付近のピークはほとんど変化が見られなかった。また、紫外光を当てたサンプルは若干の吸収低下と長波長側での吸収ブロード化が若干見られ、色素が何らかの変化を生じていることがわかる。それに対して、電解液のみの吸収については紫外光を当てたサンプルでは $\lambda=360\text{nm}$ 付近の吸収が大きく低下した。これは I_2 もしくは I_3^- 濃度の減少を意味し、目視観察でも元々黄色い色であった電解液がほとんど無色透明になった。この原因としては以下の事が考えられる。

- i) I_3^- と I^- の平衡が移動
- ii) 紫外光照射によって直接 $\text{I}_2(\text{I}_3^-)$ が分解

iii) 紫外光照射によってTiO₂が光励起し、それによって電解質の不可逆的反応が発生

電解液が退色したサンプルを暗所に保存しても元の黄色には戻らなかった事を併せ考えると、i)の単純な平衡移動のような現象ではなくてii)もしくはiii)のような何らかの不可逆的過程によるものと言える。また、Ru色素を吸着させていないTiO₂のみの電極で同様なセルを構成し、光照射したところ50時間程度の光照射によって電解液が退色した。これからTiO₂表面に吸着結合している増感色素は、短期的には紫外光照射に対してiii)の過程の進行を押さえるクエンチャーとしても働いていることが示唆される。長期間での電解液退色についてはii)、iii)の両方が原因として残され、今後の検討が必要である。

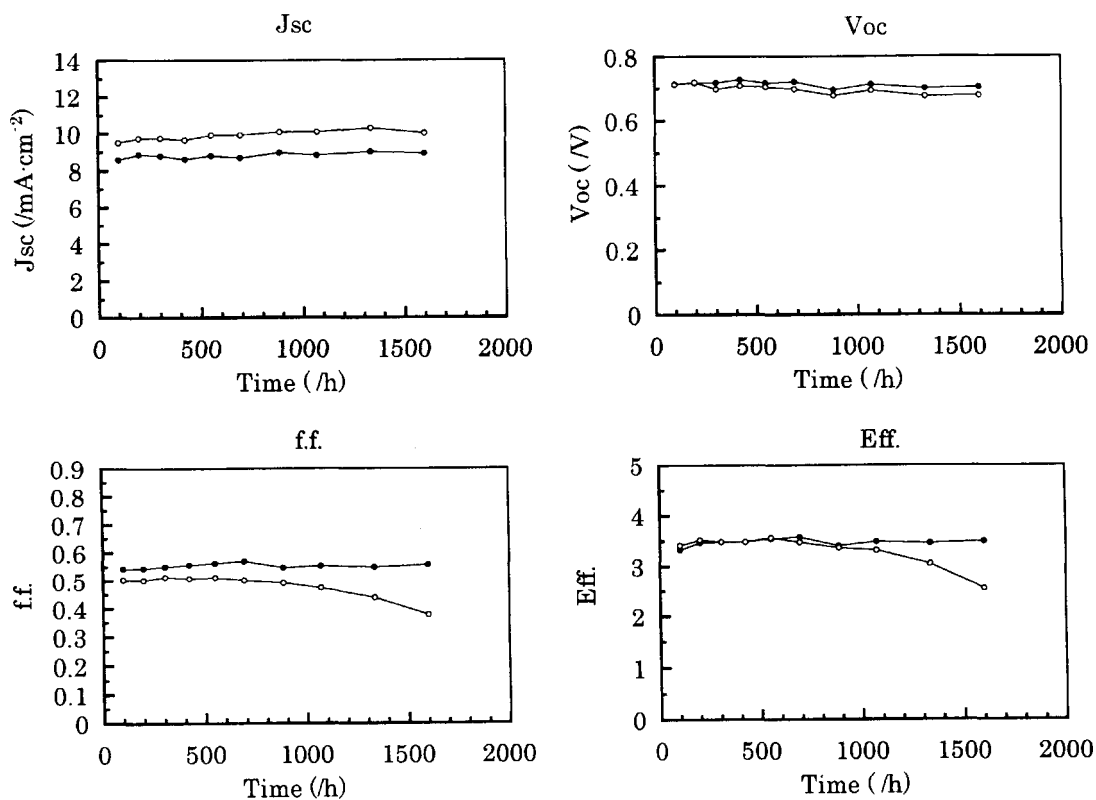
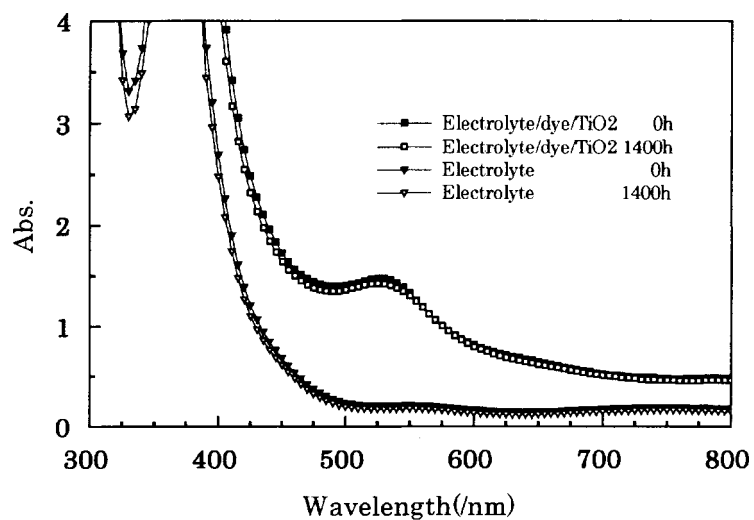


図 2-12 紫外光の影響（光電変換特性の経時変化）

●：紫外光無し（L42 フィルターを介して光照射）

○：紫外光有り（直接照射）

(1) 紫外光照射無し(疑似太陽光をL42光学フィルターを介し照射)



(2) 紫外光照射有り(疑似太陽光直接照射)

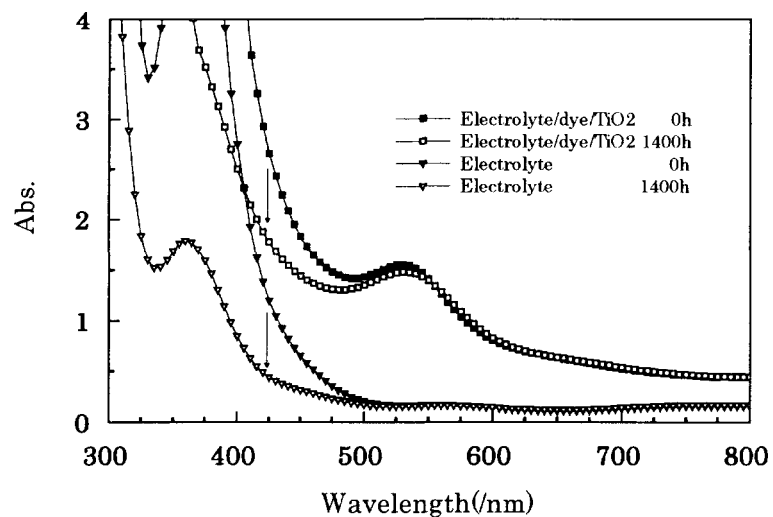


図 2-13 紫外光照射の影響 (光電極・電解液の UVVIS 吸収スペクトル変化)

2. 3 色素増感型太陽電池小型セルの試作

2. 3. 1 作製方法

一般的に一つの太陽電池セルで発電できる電力はそれほど大きなものではなく、幾つかの太陽電池を接続することにより所定の電力を得る。特に電圧は低く、Si 系太陽電池と比べて高い電圧を発揮できる色素増感太陽電池においても、出力電圧は 600mV~700mV しかない。このため所定の出力電圧が得られるように、太陽電池を複数個直列に接続して使用するが、この接続は太陽電池セル内部で行う方が有利である。色素増感太陽電池セルの基本的な構造を図 2-14 に示す。色素増感太陽電池では現在のところ電解液を二つの電極で挟んだ形となっている。そこで、太陽電池セルを直列に接続するためには、上下基板間に導電材料を置き、上下基板を接続しなければならない。このときに、導電材料自体の抵抗、導電材料と電解液の接触による影響、導電材-TCO 基板との接触抵抗など、様々な問題が生じると予想される。このような問題点を抽出し、今後行われる太陽電池モジュール開発のための指標を示すことを目的として、直列接続型の小型セルの試作を行った。

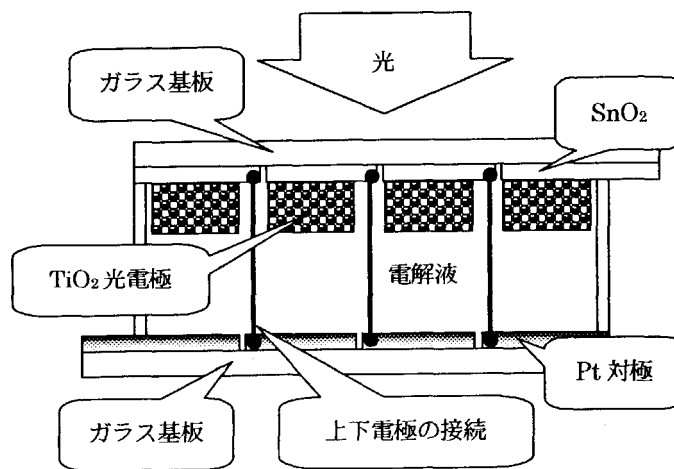


図 2-14 色素増感太陽電池セルの構造

実際に試作した色素増感太陽電池では TiO_2 電極は幅 10mm、長さ 40mm の長方形とし、これを 3mm の間隔を置いて 4 本設置し、これらを直列に接続した。TCO 基板は幅 12cm、間隔 1mm のストライプ状 SnO_2 膜が付いたものを用いた。対極は TCO 基板と同じく、幅 12cm、間隔 1mm のストライプ状 Pt 膜が付いたものを用いた。増感色素には $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$

2TBA(L = 2,2' -bipyridyl-4,4' -dicarboxylic acid, TBA:tetrabutylammonium)を用いた。電解液は 0.6M[nPrImI]、0.2M[LiI]、0.05M[I₂]のアセトニトリル溶液を用いた。上下電極は熱圧着フィルムを挟み、加熱・加圧により貼り付け、エポキシ系樹脂により補強した。電解液は対極に空けた注入口より注入し、熱圧着シートとエポキシ系樹脂により封止した。

上下間の接続方法としては、金属ワイヤーを上下基板間に挟みこみ、基板—金属ワイヤー—基板の接触を用いた。この場合、金属—TCO 基板間の接触抵抗が問題になると思われる。図 2-15 に直列抵抗と色素増感太陽電池の ff との関係プロットした図を示す。図からわかるように、上下電極の接続はできるだけ低抵抗化する必要がある。実際に金属ワイヤーを挟みこんだ試料で接触抵抗を測定したところ 0.6 Ω ~ 1.2 Ω の抵抗があり、低抵抗化に

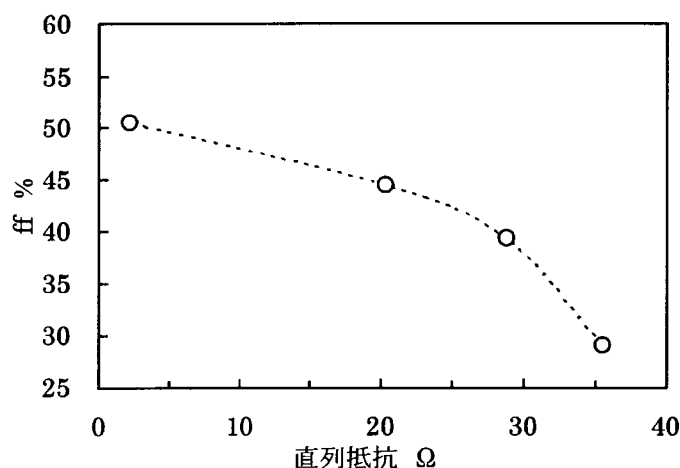


図 2-15 直列抵抗成分が ff に与える影響

封止型セルに直列に負荷を接続して測定

TiO₂ 電極：面積 1cm²、膜厚 12μm、対極：Pt 薄膜、色素：RuL₂(NCS)₂2TBA、
 電解液：0.6M [nPrImI]、0.2M [LiI]、0.05M [I₂]、0.5M [TBP] /メトキシアセトニトリル
 照射光：100mW/cm²

についての検討が必要と思われる。また、金属と電解液との接触にも注意する必要がある。表 2-7 に一般的な配線材料の電解液に対する耐食性試験結果を示す。金属 A 及び B 以外では室温で 7 日間以内に電解液による腐食が見られ、変換効率は低下した。また、目視では変化の見られなかった金属 A、B においても、変換効率の減少が認められた。このため、金属を電解液と隔てて配置する必要があることがわかった。

表 2-7 金属配線の電解液に対する耐性

耐食性：電解液 5ml に各配線材料を浸漬、室温・7 日後の電解液の状況を目視で評価
A,B：電解液 5ml に各配線材料を浸漬、室温・7 日後の電解液を封止セルに注入し評価
C,D：電解液 5ml に各配線材料を浸漬、室温・7 日後の電解液を開放セルに注入し評価

材料	耐食性	Jsc mA/cm ²	Voc mV	ff %	変換効率 %
—	—	10.9	665	63.3	4.6
A	○	11.1	670	55.5	4.1
B	○	6.3	595	22.5	0.8
C	×	—	—	—	—
D	×	—	—	—	—
E	×	—	—	—	—

2. 3. 2 結果

図 2-16 に実際に試作した小型セルの電流・電圧特性を示す。各性能は、Isc:59.7mA (Jsc:14.9mA/cm²)、Voc:2.2V(1 電極あたり 0.55V)、ff:55.5%であり、変換効率は 4.6%であった。同様に作製した 1cm²のセルの効率との比較を表 2-8 に示す。Jsc と Voc が小型セルの

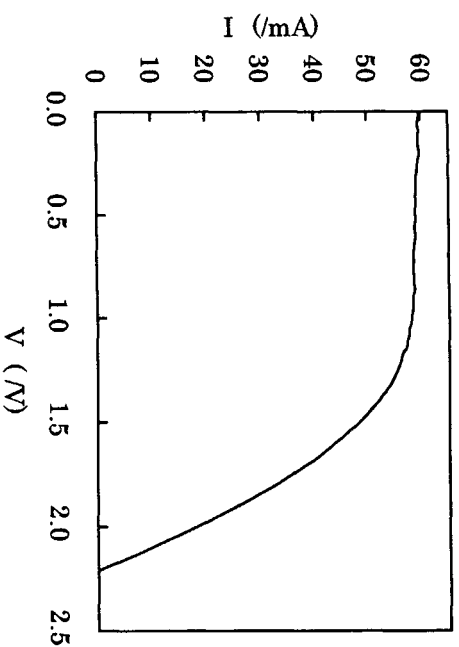


図 2-16 試作小型セルの電圧－電流特性

太陽電池セル：光電極：4cm×1cm、4 直列

方が低いのは、上下基板接着時の加熱時間が長かったため色素が劣化したと思われる。こ

のため、上下基板接着後に色素を吸着させる方法を検討する必要がある。また ff の差は、 TiO_2 光電極面積の増加、金属ワイヤー/ SnO_2 の接触抵抗による直列抵抗成分増加が主な原因と考えている。 TiO_2 光電極面積（特に幅）の検討や、金属ワイヤー/ SnO_2 の接触抵抗を減少させる工夫が必要である。さらに、今回試作した小型セルの受光面で、 TiO_2 電極が占める有効面積は全体の 45% 程度でしかなく、特に TiO_2 電極間距離が 3mm と大きいため、 TiO_2 電極間距離の短縮等の検討が必要と思われる。

表 2-8 小型直列セルとシングルセルの性能比較

小型セルの V_{oc} は 1 電極当たりの値、 TiO_2 電極：膜厚 $13\mu\text{m}$ 、色素： $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2\text{TBA}$ 、電解液：0.6M $[\text{nPrImI}]$ 、0.2M $[\text{LiI}]$ 、0.05M $[\text{I}_2]$ 、照射光： $100\text{mW}/\text{cm}^2$

	電極面積 cm^2	直列数	J_{sc} mA/cm^2	V_{oc} V	ff %	変換効率 %
小型セル	4	4	14.9	0.550	55.5	4.6
比較セル	1	1	15.3	0.585	61.5	5.5

2. 4 今後の課題

封止型の色素増感型太陽電池が常温・可視光下では連続 3500 時間以上の出力安定性を有することが示された。これから室内等の穏和な環境下では実用レベルであるといつて良い。それに対して屋外環境下での使用を想定した場合にはまだ越えるべき課題が数多く残っている。最後に色素増感型のデバイス化についての課題を挙げる。

i) 色素安定性

色素は酸化還元サイクルに対して少なくとも 10^7 以上は安定であることが示されたが、これは太陽光強度に換算して約 2.5 年であり、電力用太陽電池に必要とされる耐久性に対しては到達していない。さらに長期間の安定性検証が必要である。

ii) 電解液封止

温度上昇による封止破壊・電解液漏出については基本的に有機溶媒系では避けられないと考えられる。固体化もしくは不揮発化が必要になるものと思われる。

iii)紫外線の影響

紫外光が太陽電池セルの耐久性に及ぼす影響は色素に対するよりも電解液に対する影響が大きいと考えられる結果が得られたが、電解液自体の耐久性、光電極の光触媒作用・色素との相互作用については未だ明らかにされていない。固体化を検討する際にもこの点に留意する必要がある。

iv)セル構造、作製プロセス

太陽電池のとしては結晶系、薄膜系等幾つかの種類があるが、大型化した場合の光電変換特性の低下を出来る限り避けるためにそれぞれに適した素子構造を採用している。色素増感型については光電極形成法、電解液固体化、対極形成方法など材料や製法の検討が進められている段階であるが、特徴の一つとされる“製造設備の簡素さ”を保ちつつ、大量かつ高速生産できる素子構造・材料・プロセスの開発が必要となる。

(住友大阪セメント株式会社・物質工学工業技術研究所)

3. 湿式太陽電池の電解液調査と材料作製

3. 1 要旨

湿式太陽電池の電解液に求められる一般的な特性を整理し、その考え方をグレッツェルセルの電解液に当てはめた。

有機溶媒中ではアニオンとカチオンとがイオン対を形成するため、ヨウ素の酸化還元を用いる系であっても対カチオンの構造が電解液の性能に影響を及ぼすことが予想される。そこで、カチオンの構造を変化させて性能を比較した。

4級アンモニウム塩のカチオンサイズを変化させたところ、分子量の小さなカチオンにおいて良好な性能が得られた。分子間力の低減に有効であることが知られているフルオロアルキル基を導入したカチオンでも良好な初期性能を得たが、化学的な安定性が低かった。局所的な運動性の向上を目的としてアルキルエーテル構造を導入したカチオンでは性能向上はみられなかったが、電解質が電極表面に吸着しやすい可能性が示唆された。

今回得られた結果より、以下のような方策によって発電性能を向上させられる可能性があると考ええる。

- ・分子間力が小さく、かつ、コンパクトな電解質を合成することにより、電解質の拡散速度を向上させる
- ・色素近傍に吸着して、色素の酸化体へ効率よく電子を供給できるような電解質もしくは電荷輸送材料を共存させる（電子の注入と輸送の機能分離）
- ・ヨウ素に代わる酸化還元対と組み合わせることによって、解放電圧を向上させる

3. 2 緒言

極めて安価に製造できる可能性がある太陽電池としてチタニア多孔質膜—ルテニウム色素増感太陽電池（いわゆるグレッツェル・セル）が報告されて約10年が経過した。その間に性能や耐久性の向上を目的として色素や金属酸化物の改良が精力的に進められてきた。

一方、電解質においては有機溶媒を用いていることから蒸発防止のための封止方法の改良や固体化といった耐久性の向上が検討の中心であり、性能向上に関しての系統的な検討は活発ではなかった。

そこで、本研究では湿式太陽電池の電解液に求められる一般的な特性を整理して、その考え方をグレッツェルセルの電解液に当てはめ、それに基づいて電解質（液）を試作し性

能を評価するとともに、今後の改良の方向性を検討することとした。

3. 3 電解液に求められる特性

グレッツェル・セルにおける電解液の役割は図3-1に示すように、光の吸収により励起されて金属酸化物に電子を注入した色素（酸化体）に対して、金属酸化物から色素に電子が戻ってきてしまう前に素早く電子を色素の酸化体を与えることにある。そして、電子を失った電解質酸化体は反対側の電極へ拡散して電極上で電子を受け取り再生されるのである。一般にグレッツェル・セルの電解質としてはヨウ素の酸化還元対（レドックスカップル）が用いられている¹⁾。

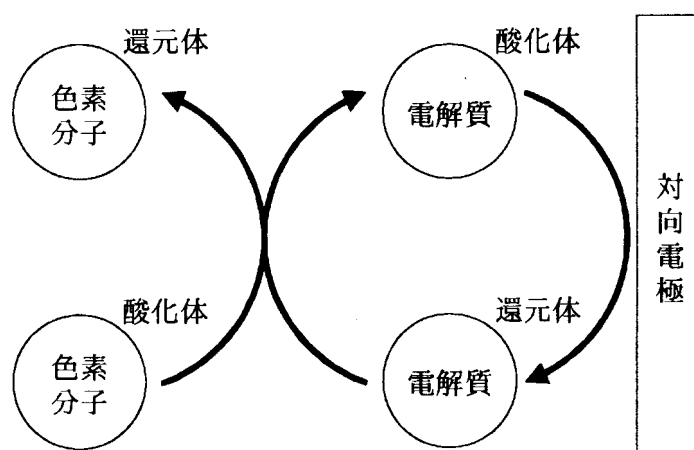


図3-1 グレッツェル・セル中の物質の酸化還元

グレッツェル・セルの電解液に求められる主な特性を表3-1に列記する。

表3-1 グレッツェル・セルの電解液に求められる主な特性

主に影響を受ける性能	求められる特性
起電力	・酸化還元電位が適当である
電流	・電極反応で析出物が生じない ・電極反応で副反応が起きない ・電荷の移動速度が速い （電解質の拡散が速い） ・電解質溶液が光を吸収しない
その他	・使用温度範囲において長期間安定である ・資源が豊富に存在し、安価である ・環境負荷の低い材料である

表3-1に示した特性の中で酸化還元電位と電極反応は実際に発電に寄与する物質によって決まるものである。反応する物質はアニオンでもカチオンでも可能ではあるが、グレッツェル・セルの電解質は1次電池、2次電池の電解液と異なり、片側の電極で反応した電解質（酸化体）が反対側の電極まで拡散し直ちに反応（再生）して連続的に使用される。つまり、電解質は酸化状態でも還元状態でも溶媒に安定して溶けていることが必要になる。そのためグレッツェル・セルでは性能的に十分ではないものの比較的バランスのとれたものとして、ヨウ素の酸化還元が用いられている。

さらに、電極で反応した電解質の拡散速度と電極反応の速度が十分に大きくないと光を当てた直後は電流が流れてもすぐに電流が減少してしまう。ヨウ素の酸化還元を用いた電解液を例にとると、発電に寄与しているのはアニオンのみであり、アニオンの拡散は式1のようになる。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad \text{式1}$$

D：拡散係数， η ：溶媒の粘度，a：イオンの半径，

T：温度， k_B ：ボルツマン定数

式1を見るとイオン種が決まればその拡散は溶媒の粘度のみで決まるように見えるが、溶液中のアニオンとカチオンが独立して運動できるのは無限希釈に近い濃度だけである。グレッツェル・セルに用いられるような0.1Mをはるかに超えるような濃度ではアニオンとカチオンはいわゆる「イオン対 (ion pair)」を形成する。特に有機溶媒中ではイオン対を形成しているものが大半となる。

イオン対を形成している状態ではアニオンとカチオンは結晶のように強く結びついてはいないが、アニオンとその隣に存在するカチオンの動きは互いに大きく影響されあっている。すなわち、グレッツェル・セル中のヨウ化物イオンは対カチオンに引き寄せられ、それを引きずりながら拡散しているのである。言い換えれば、直接発電には寄与しなくてもカチオンの構造が変化すれば、発電性能が変化する可能性があるということである。

そこで本研究では、4級アンモニウム塩のカチオン構造を系統的に変化させてその性能を比較することとした。

3. 4 電解液の試作, 評価結果

3. 4. 1 実験方法

20×30mmのフッ素ドーパ酸化スズ電極付き基板（日本板硝子製）の中央部にチタンアルコキサイドを加水分解して合成したチタニアペースト（平均粒径15nm）を20×20mm塗布し、450℃で焼成した。電力中央研究所の報告²⁾を参考にして、上記チタニア膜に光散乱の大きなチタニア（P25）膜を重ねた。総膜厚は約12μmであった。以下常法に従って*cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II)（Solaronix社製）のエタノール溶液を用いて色素を吸着させ、白金をスパッタしたガラスを対向基板として評価用のセルを組み立てた。なお、セルの周囲はエポキシ接着剤で封止した。

評価に用いた電解質は固体のものは再結晶により、液体のものはカラムクロマトグラフィーによって精製した後、0.92Mの濃度でヨウ素（0.12M）とともに溶媒（Ethylene-carbonate/3-Methoxypropionitrile=4/1(w/w)）に溶かして電解液を作製した。

評価用セル作製1時間後、セルの中央部に10×10mmのサイズで光（AM1.5フィルタ, U Vカットフィルタ使用, 50mW/cm²）を照射して出力を測定した。

3. 4. 2 カチオンサイズの比較

式1より、カチオンサイズも小さい方が拡散の面では有利になることが予想される。

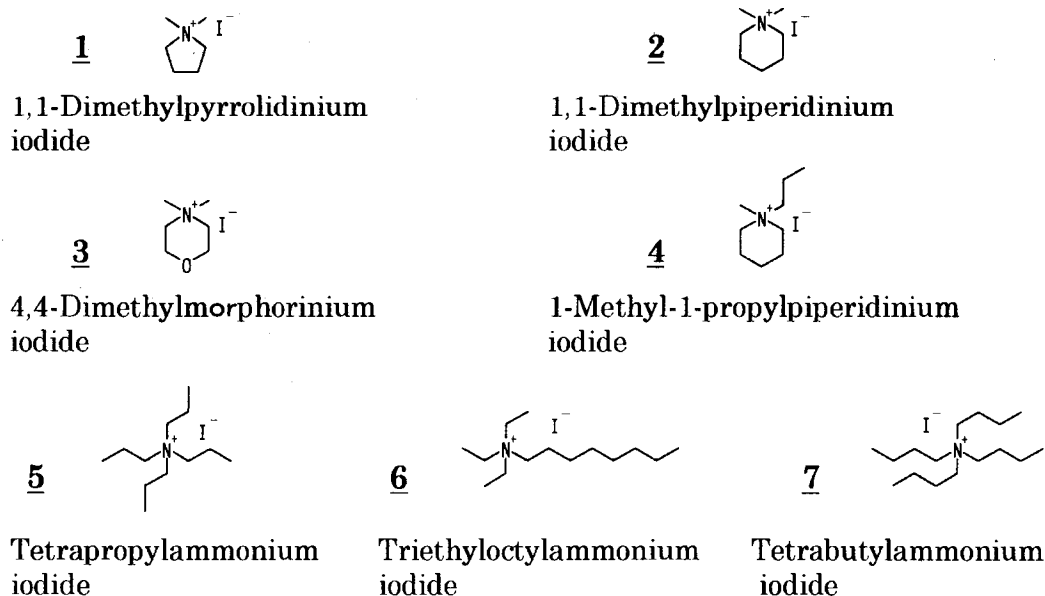


図3-2 カチオンサイズの比較に用いた4級アンモニウム塩の構造

図3-2に比較に用いたアンモニウム塩の構造を示す。4級アンモニウム塩のアルキル鎖を単純に短くすると有機溶媒への溶解性が低下してしまうため、環状構造を採用した。

表3-2に評価結果を示すとともに、図3-3に電解質の分子量に対する変換効率、解放電圧、短絡電流、フィルファクタの変化を示す。電解質の分子量が小さいほど変換効率が高いという結果を得た。解放電圧は分子量にやや依存したが、短絡電流には差が見られなかった。フィルファクタは変換効率と同様の分子量依存性を示した。

表3-2 合成したアンモニウム塩の評価結果
カチオン種の番号は図3-2と同じである

カチオン種	分子量	$\eta/\%$	Voc/V	Isc/ mAcm^{-2}	ff
<u>1</u>	228	6.94	0.57	9.83	0.62
<u>2</u>	242	5.88	0.57	9.45	0.55
<u>3</u>	244	5.96	0.56	9.76	0.55
<u>4</u>	270	5.75	0.51	10.21	0.56
<u>5</u>	314	4.98	0.54	9.07	0.51
<u>6</u>	342	5.05	0.52	10.06	0.48
<u>7</u>	370	4.52	0.53	9.43	0.45

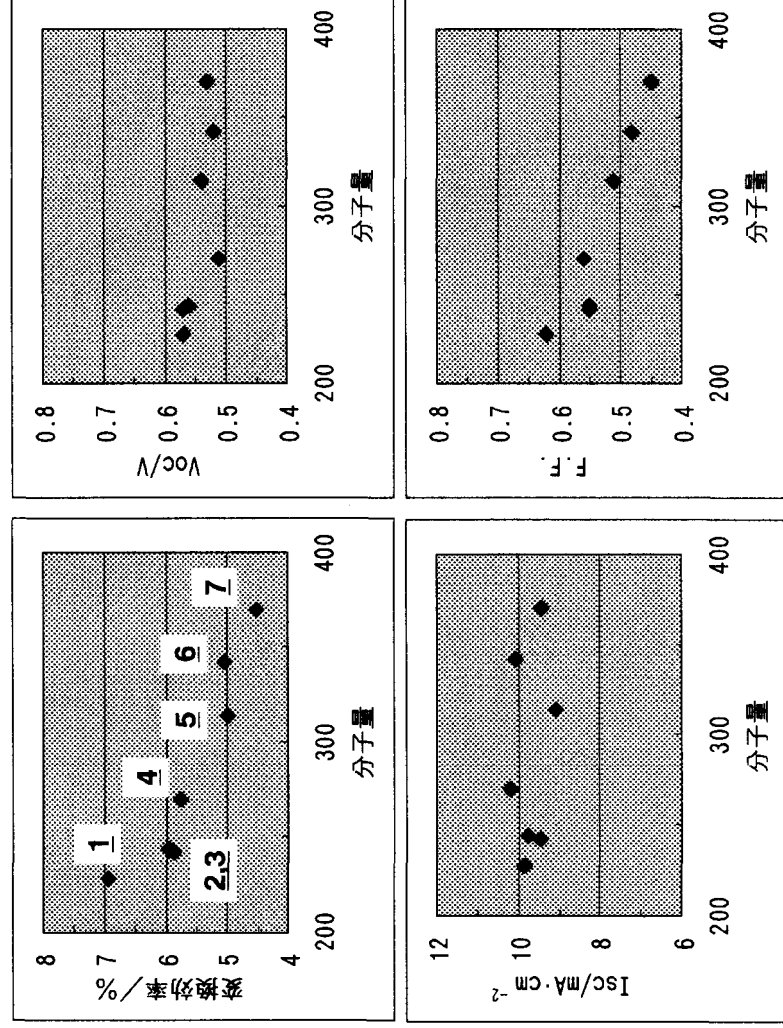


図3-3 試作したセルの性能の分子量依存性

変換効率に分子量依存性が認められたことから、分子量の小さい、すなわち、サイズの小さな電解質の方が拡散において有利であろうという予想が妥当なものであったと言える。また、短絡状態で分子量依存性が見られなかったのは、電解質の拡散以外の部分にもボトルネックが存在することを示していると考ええる。

3. 4. 3 フルオロアルキル基を持った電解質

フルオロカーボンが分子間力が小さいため、フルオロアルキル基を導入したアンモニウム塩は分子の拡散の面で有利であることが予想できる。図3-4に示すような電解質を合成した。

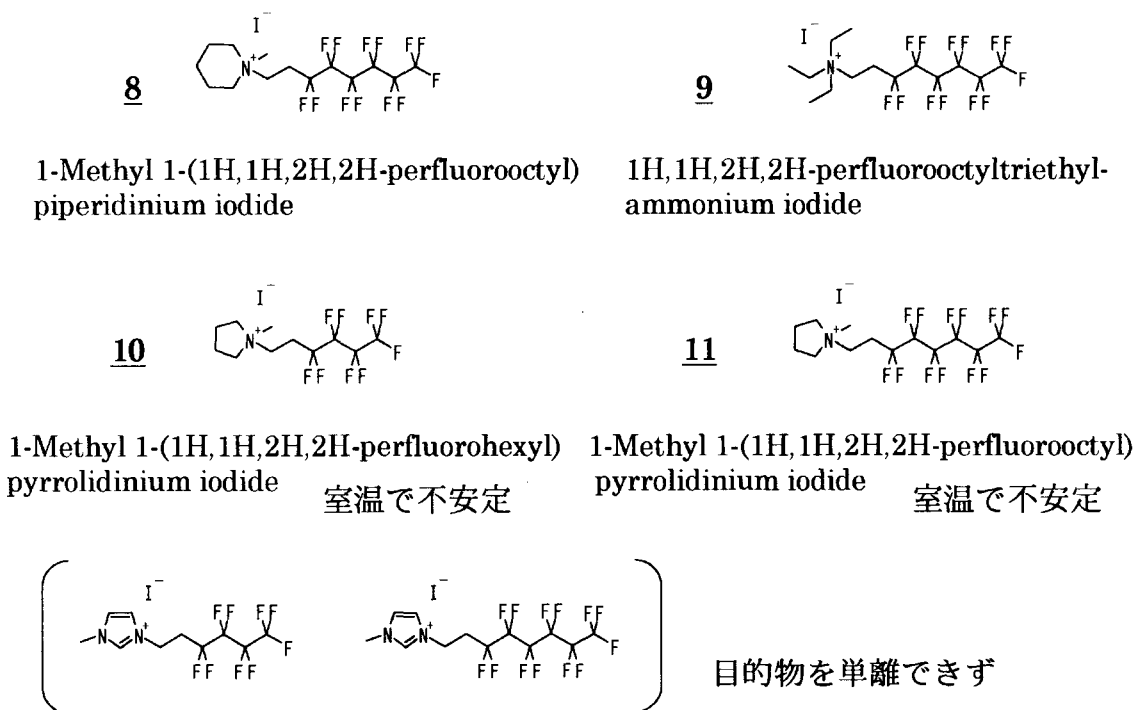


図3-4 合成したフルオロアルキル基を持つアンモニウム塩の構造

表3-3, 図3-5に評価結果を示す。(図3-5には先に示した化合物1~7の結果も併せて示す)

表3-3 フルオロアルキル基を持つ電解質の評価結果
カチオン種の番号は図3-4と同じである

カチオン種	分子量	$\eta/\%$	Voc/V	Isc/ mAcm ⁻²	F.F.
8	573	5.58	0.52	9.74	0.55
9	575	5.45	0.51	9.77	0.55
10	459	4.87	0.43	9.05	0.63
11	559	4.64	0.42	9.08	0.61

図3-5からわかるようにフルオロアルキル基を持つアンモニウム塩は炭化水素鎖のみを持つアンモニウム塩の傾向を外挿して予想される性能よりも高い性能を示した。また分子の骨格構造が等しい化合物8と9を比較しても化合物9の方が性能が高かった。これらのことからフルオロアルキル基等を導入して分子間力を軽減することは性能向上に有効な手法であると言える。

ただし，化合物10，11は室温で保存中に次第に分解したこと，また，物質としては安定であった化合物8，9も電解液の状態では徐々に分解したことからフルオロアルキル基を導入する方法にはさらに工夫が必要である。

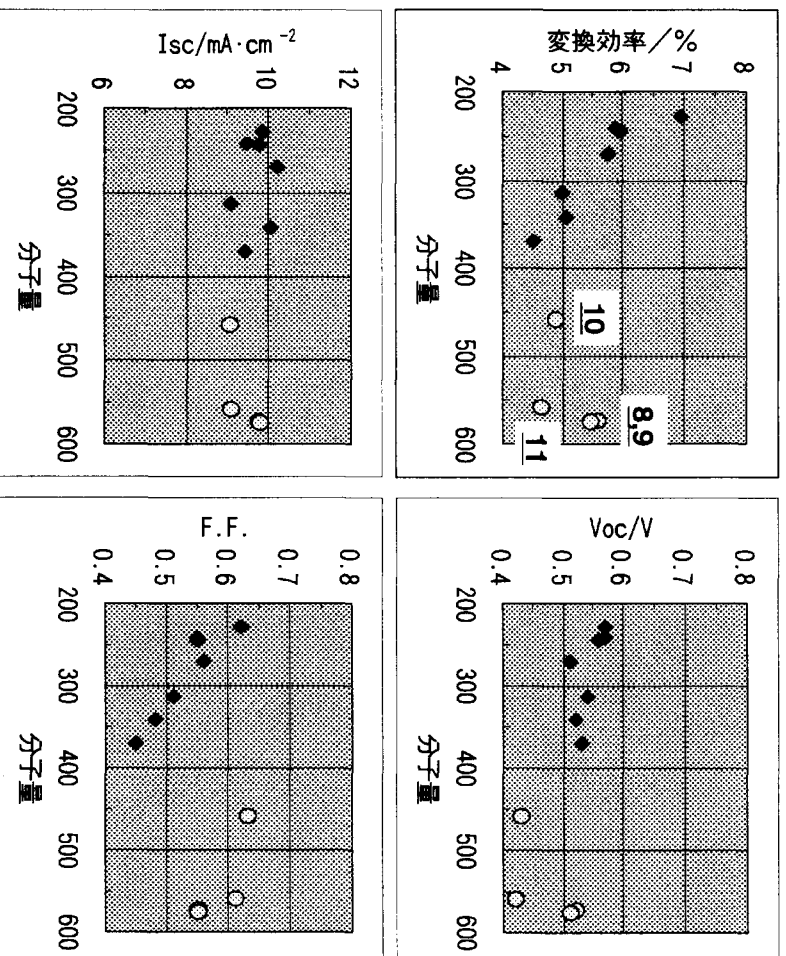
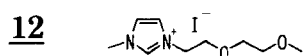


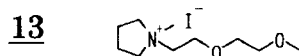
図3-5 フルオロアルキル基を持つ電解質と炭化水素鎖のみを持つアンモニウム塩との比較

3. 4. 4 アルキルエーテル鎖を持った電解質

アルキル鎖にエーテル結合を導入することにより局所的な運動性が向上することが知られている。電解質は多孔質タタニア膜中の細孔を拡散するため，局所的な運動性の向上が拡散に有利に働く可能性がある。図3-6に示すような電解質を合成した。



1-Methyl 3-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)imidazolium iodide



1-Methyl 1-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)pyrrolidinium iodide

図3-6 合成したアルキルエーテル鎖を持つアンモニウム塩の構造

表3-4, 図3-7に評価結果を示す(図3-7には先に示した化合物1~11の結果も併せて示す)。今回合成した電解質の性能はエーテル酸素の導入によって変化しなかった。ところが、セル作製1日後に再度測定を行うと始めは電流が初期の1/2程度しか流れず、光を当て続けると次第に電流が増加し、10~20分程度で一定値に達した。その時の解放電圧はセル先製直後よりも大きく上昇していた。

上記の現象は、電解質が電極表面に吸着している可能性を示していると考ええる。吸着状態を制御することが出来れば、色素近傍の電解質濃度を上昇させて色素と電解質との反応速度を向上させることが可能となるかもしれない。

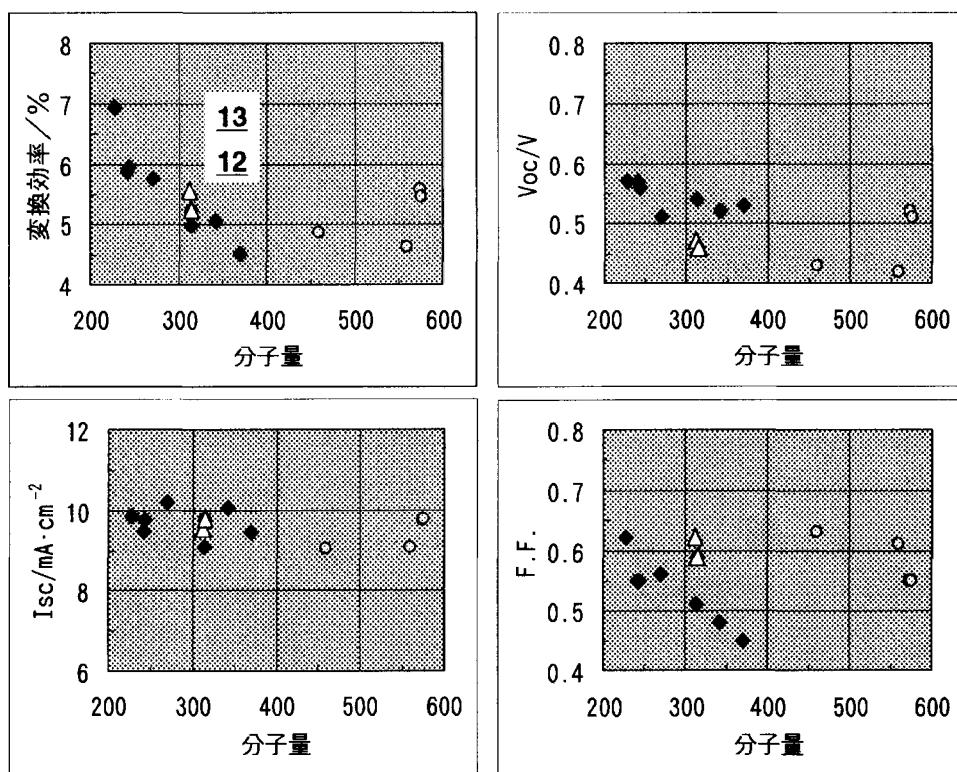


図3-7 アルキルエーテル鎖を持つ電解質と他のアンモニウム塩との比較

表3-4 アルキルエーテル鎖を持つ電解質の評価結果

カチオン種の番号は図3-7と同じである

特性の値は上段がセル作製1時間後、下段が1日後の値である

カチオン種	分子量	$\eta/\%$	Voc/V	Isc/ mAcm ⁻²	F.F.
<u>12</u>	312	5.56	0.47	9.56	0.62
		5.75	0.54	9.51	0.56
<u>13</u>	315	5.24	0.46	9.79	0.59
		4.69	0.58	8.85	0.46

3. 4. 5 まとめ

- ・ヨウ素（アニオン）の酸化還元を用いて発電するセルであってもカチオンの構造が性能に影響を与える。
- ・アルキルアンモニウム塩においては、「分子が小さいほど性能が良い」という結果を得、分子の拡散の式からの予想と合致した。
- ・フルオロアルキル鎖を導入したアンモニウム塩は初期性能は良好であり、分子間力を低減することの有効性が確認できた。ただし、今回合成した電解質は化学的な安定性が低く劣化が速かった。
- ・エーテル鎖の導入による顕著な効果は見られなかったが、カチオンが電極表面に吸着されやすいという可能性が示唆された

3. 5 研究課題と今後の展望

本研究ではアンモニウム塩のカチオン構造に絞って検討を進めたが、実用に耐える材料を開発するためには検討すべき課題は多岐に渡る。例えば、電解液の個々の物性と太陽電池性能との関連の解明、ヨウ素にかわる酸化還元系の探索、電解液の構成材料の安定性向上、不純物の影響の確認、他の電池材料の電解液への溶出防止等の検討が必要である。

本研究の結果に基づく発電性能の向上策としては以下のようなものがあげられる。

- ・分子間力が小さく、かつ、コンパクトな電解質を合成することにより、電解質の拡散速度を向上させる
- ・色素近傍に吸着して、色素の酸化体へ効率よく電子を供給できるような電解質もしくは電荷輸送材料を共存させる（電子の注入と輸送の機能分離）
- ・ヨウ素に代わる酸化還元対と組み合わせることによって、解放電圧を向上させる

さらに、Hayaseらの室温溶融塩とゲル化剤を用いた系³⁾の知見や、電荷輸送材料を用い

た固体化の知見⁴⁾と組み合わせることにより，性能向上と安定性の向上が両立できる可能性があると考ええる。

参考文献

- 1) B.O'Regan,M.Graetzel, *Nature*, **353**(1991)737
- 2) 宇佐美章，電力中央研究所狛江研究所報告， T97075(1998)21
- 3) S.Mikoshiha,H.Sumino,M.Yonetsu,S.Hayase, <http://www.nrel.gov/ips2000/lectures/Hayase-Tulloch.PDF>
- 4) U.Bach,D.Lupo,P.Comte,J.E.Moser,F.Weissortel,J.Salbeck,H.Spreitzer,M.Graetzel, *Nature*, **395**,(1998)583

(出光興産株式会社・物質工学工業技術研究所)

4. ZnO/色素の自己組織的形成を用いた高効率色素増感太陽電池の可能性

4. 1 要旨

低価格、優れたリサイクル性などの特徴を有するとされる色素増感太陽電池の利点をいっそう生かすために、熱処理フリーの電解析出（電析）法による色素修飾 ZnO 薄膜の作製と色素増感太陽電池への応用の可能性を検討した。

フタロシアニン系、キサンテン系、N3などの色素を含有させた Zn^{2+} イオン溶液中において、 NO_3^- イオンまたは溶存酸素を電解還元することにより、色素が表面に修飾されたポーラス ZnO 薄膜を形成させることができた。得られた薄膜は、従来法で得られるポーラス TiO_2 薄膜に匹敵するかあるいはそれ以上の比表面積と色素担持量を有し、しかも色素は結晶粒子内に取り込まれるのではなく、電解液のアクセスが可能な表面に存在することがわかった。興味深いのは、その色素修飾 ZnO 薄膜の形態、色素担持量や色素の吸着形態が、色素の種類、電解電位、浴組成などによって制御し得ることである。この現象を自己組織化電析と称して、基礎的な検討を行った。

次に、これらの薄膜を I^-/I_3^- を含む電解液中で光電極としての機能を調べたところ、色素増感作用による光電流が観察され、eosinY を担持した膜の場合には、電位規制下ではあるが、最高 47% の IPCE 値を示し、色素増感太陽電池用光負極への応用が期待されることがわかった。

さらに、本法は基本的に低温プロセッシングで、熱処理が不要であるため、プラスチック基板を用いるフレキシブル太陽電池、感光波長域の異なる色素を担持した薄膜の積層化によるカラーチューニングや応答波長域の拡大など、その特徴を生かした太陽電池への展望についても検討した。

4. 2 緒言

色素増感太陽電池の進歩は、その歴史から分かるように、用いる半導体材料の作製法の変化によってもたらされてきたと言えよう。本質的に低コスト、リサイクル性といった特徴を有するこの色素増感太陽電池が実際に普及し得るためには、従来型の太陽電池に比して低コストを実現する必要がある。そのためには、半導体コロイドの塗布・焼成・色素修飾といった従来のプロセッシングの改善や高価で資源的にも難のある Ru 錯体に代わる増感色素の使用などいくつかの課題があろう。

我々はそのような観点から、低温での半導体薄膜調製法を確立して、基板材料を安価なプラスチックフィルムなどに置き換えを可能とし、安価な有機色素との組み合わせによりそれらを解決する目的で、自己組織化電析法による ZnO/色素ハイブリッド膜作製を試みた。ここでは、その結果のあらましと色素増感型太陽電池への応用の可能性を検討した。

4. 3 化合物半導体薄膜の電気化学的作製と半導体/色素複合薄膜の自己組織化

そもそも溶液からの固体結晶析出を一種の自己組織化過程とみなせば、我々の提唱する自己組織化電析は別に新しい概念ではない。一般に液相からの薄膜作製は気相法による薄膜作製に比べて材料の不純化や構造の乱れを生じやすいと考えられがちであるが、最近の我々の研究を通じて、薄膜成長を支配する析出物と溶液界面で起こる化合物析出反応を適切に制御することにより、構造的に均一な高結晶性薄膜が得られることが分かってきた。

1,2)

金属酸化物については、金属塩水溶液中で導電性基板をカソード分極し、水、溶存酸素、硝酸イオン等を還元することによって OH^- イオンを生成させ、これと金属イオンとの反応により薄膜を得ることができる。³⁻⁸⁾ 色素増感型太陽電池用として最も有望とされる TiO_2 については、チタンの過酸化物錯体の酸性水溶液から水酸化チタン薄膜をカソード析出させることを試みたところ、前駆体の薄膜を得ることができた。結晶性の TiO_2 にするには、従来のコロイド塗布・焼成法と同様に熱処理が欠かせないが、この薄膜は色素増感型太陽電池用の電極材料としても高い機能を有することもわかった。⁴⁾

もう一つの有望な半導体材料である ZnO については、Izaki ら⁵⁾ は硝酸イオン、Peulon ら⁶⁾ は溶存酸素の電解還元を利用してその薄膜を得ている。これらの系では薄膜成長が表面反応による atom by atom な結晶成長によって進行するため、適当な基板材料を選ぶことによりエピタキシャルに成長した規則構造薄膜を得ることができる。^{7,8)} 我々は、この表面反応に直接影響を与える化学種が溶液中に共存すると、結晶成長方位に変化が生じて薄膜の結晶配向性を様々に変化させ得ることを明らかにした。⁸⁾

熱処理を要することなく、規則構造を有した結晶性の ZnO 薄膜が得られることから (図 4-1)、これに増感色素を化学吸着させることを試みたが、薄膜の結晶性が極めて高いためにその表面積が小さく、膜中に導入される色素量が限られ、薄膜は僅かに着色するのみであった。そこで、色素を電解浴中に予め混合し、同様に電解による薄膜作製を行ったところ、いくつかの色素について、これらで鮮やかに着色された ZnO 薄膜が得られることが分かった。¹⁰⁻¹⁵⁾

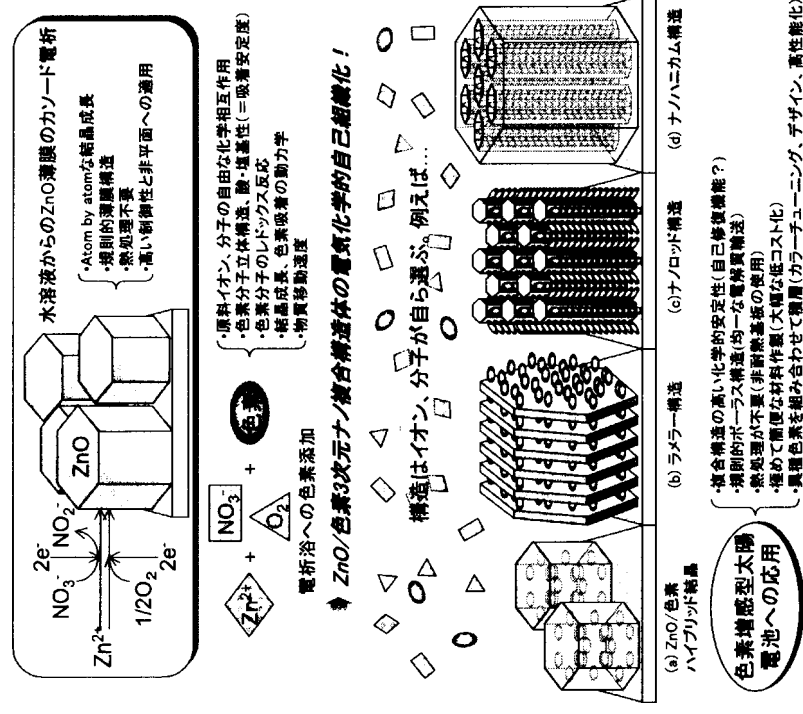


図 4-1 水溶液からの ZnO 薄膜のカソード電析と色素添加によって得

られる ZnO/色素ナノ複合構造自己組織化の例。

このようにして得られた薄膜を子細に調べていくと、ZnO 結晶成長と同時に色素分子の表面吸着が起こるために、用いる色素によって薄膜の構造が様々に変化することが明らかとなってきた。用いる色素はカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などを有し、その多くは水溶性であるが、これら分子の酸塩基性や立体構造の相違によって ZnO 表面への吸着安定性は異なり、また ZnO の結晶面の違いによっても異なる。さらには色素分子の酸化還元反応が薄膜成長過程で起こると、吸着安定度は大きく変化することになる。また、加える色素の量や、亜鉛イオンや酸化物イオン源の濃度を変化させたり、電析電位を変化させたりすると、ZnO の成長と色素吸着の相対的な速度の関係は様々に変化する。こうして薄膜を構成するイオンや分子の自由な相互作用に基づいた、ZnO/色素 3 次元複合構造体が自己組織的に形成される。我々はこれを自己組織化電析と命名した。図 4-1 には実際に得られたナノ複合構造体の例を示した。^{11,12,15)} 自発的に形成された複合構造であることから、

ZnO/色素 3 次元複合構造の自己組織的形成の典型例として、色素分子に水溶性のフタロシアニンテトラスルホン酸シリコン錯体(TSPcSi)を用いた場合について詳しく検討した。図 4-2(a)は配向焼成グラファイト(OPG)電極の basal-plane を基板として、70℃の 0.1 M 硝酸亜鉛水溶液から電極電位-0.9 V (vs. SCE)で電析した ZnO 薄膜、(b)は電解浴に TSPcSi を濃度 50 μ M に添加して、同様な条件で作製した ZnO/TSPcSi 複合膜の SEM 写真である。

¹²⁾ OPG の basal-plane は非結合性の π 電子で覆われた Van der Waals 面であるために、析出物に対して特定の鋳型作用を示さない。このため析出物構造は析出物と溶液の界面における化学過程に支配され、化学的に最も安定な(002)最密面を溶液に露出するように ZnO 結晶が成長する。⁹⁾ 図 4-2(a)からは六角柱状の ZnO 結晶が(002)面に相当する底面を露出して成長している様子がわかる。ZnO の c 軸が基板と垂直となる結晶配向を有していることは薄膜の X 線回折測定からも確認された。我々はこれを電気化学 Van der Waals エピタキシーと名付けた。⁸⁾ ZnO/TSPcSi 複合膜の表面形態(図 4-2(b))はこれと著しく異なり、薄片状の析出物が重なり合った集合体が、その側面を露出して成長しているように見える。この薄膜の X 線回折パターンにおいて、(002)面からの回折ピークは僅かに現れるのみで、代わって(100)面からの回折ピーク強度が著しく増大しており、薄膜の結晶配向性が c 軸が基板と平行になるように 90 度変化していることが分かった。¹²⁾ また、この薄片状の析出物を取り出して TEM で観察したところ、これらが極めて結晶性の高い ZnO で、薄片の盤面が(002)面、側面が(100)面に対応していることが確認され、¹¹⁾ 薄膜の形態及び結晶配向性との合理的な一致を見た。図 4-1(b)に示したようなラメラ構造が得られた理由として、TSPcSi 分子の表面吸着が(002)面に対して優先的に起こり、この方位への結晶成長が妨げられるため、それに代わって(100)面が溶液側に露出したと考えることができる。^{11,12)} 色素分子の吸着が ZnO の結晶成長に影響を及ぼす一方で、色素分子同士もそれらの化学的相互作用に基づいた規則的な集合体を膜中で形成する。中心金属に Zn(II)と Al(III)(OH)を持つ TSPcZn, TSPcAl と TSPcSi についてそれぞれ複合膜を作製すると、軸配位子を持たない TSPcZn はフタロシアニン環が平行に配列した π スタッキング集合体を形成しやすく、膜中でこれに類似した集合状態をとるのに対して、軸配位子を持つ TSPcAl と TSPcSi では分子同士の凝集が阻害され、単分子状態で膜中に導入される。¹¹⁾ 分子集合状態の相違は色素の増感機能に大きく影響し、TSPcZn の集合体が分子間の強い相互作用のために失活し、増感機能をほとんど示さないのに対して、単分子状の TSPcZn は良い増感剤となることが分かった。¹³⁾ しかし、同様に膜中で集合体を形成する tetrabromophenol blue¹⁴⁾ や eosinY ¹⁵⁾ では増感機能の低下は見られなかったもので、規則集合体の形成が必ずしも光電極機能を低下させる原因とはならないようである。

TEM 写真及びその電子線回折パターンを示した。0.1 M 硝酸亜鉛電解浴中に濃度 55 μM に eosinY を添加すると、六角柱状の ZnO 粒子が先の TSPcSi 添加系とはまた異なった、微細な粒子の集合したユニークな形態へと変化していることが分かる。この薄膜は濃い赤色に着色されており、厚さ約 1.7 μm の薄膜中に膜の投影面積あたりで $4.8 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ もの色素が導入されていることが分かった。¹⁵⁾ 均一分散を仮定した場合の膜中の色素濃度は 0.28 M と見積もられたが、これは通常のコロイド塗布・焼成法によって作製したポーラス酸化チタン薄膜(厚さ約 10 μm)に Ru 錯体を吸着させた場合の 0.13 M の 2 倍以上である。¹⁶⁾ 言い換えれば同等の光子吸収効率であれば膜厚さは半分以下で済むことになる。TEM 写真からは、この薄膜がナノサイズの微細な粒子で構成されているように見える。しかし、電子線回折パターンには ZnO に帰属されるリングと共に、スポットがこれと重なり合って現れており、薄膜の結晶性が決して低くないことが分かる。X 線回折パターンもシャープな回折ピークを示すのみで、ナノサイズ微結晶の形成から期待されるようなブロードニングは見られなかった。これらのことから、薄膜は ZnO の微結晶が凝集したものではなく、それらが互いに連結して、全体として ZnO の結晶構造を保っていると考えられることができる。

色素分子が増感作用を示すためには、ZnO 結晶の中に取り込まれているのではなく、ZnO 表面に存在する必要がある。そこで、得られたこの薄膜を希 KOH 水溶液に浸漬したところ、ZnO を全く溶解することなく色素がほぼ完全に薄膜から脱着されることが分かった。このことは色素分子が ZnO の表面のみに存在していることを示しており、上述の構造観察の結果と考え合わせると、図 4-1(c),(d)に示したような微細なポアを有する複合構造となっているものと考えられる。なぜこのような複合構造体を得られるのかという点については、薄膜形成過程における eosinY 分子の還元反応が関与しているらしいことが明らかになりつつある。¹⁵⁾ すなわち、求核性の増大した還元体色素分子は Zn^{2+} イオンと錯形成して表面に吸着し、その部分ではそれ以上の結晶成長が起こらず、色素は ZnO の表面に残されることになる。一方、色素分子の還元を伴わないようなより貴な電位で薄膜を作製した場合は、色素の膜中への導入は起こるものの、これを脱着することはできず、eosinY 分子が ZnO 結晶中に取り込まれた図 4-1(a)に示したような ZnO/eosinY ハイブリッド結晶の形成が起こる。このように、製膜過程に色素分子の還元反応が関与していることは大変興味ある点であろう。

色素導入量が多く、色素分子が ZnO 表面のみに存在する ZnO/eosinY 複合膜は、期待される通り高い光電極機能を示した。¹⁵⁾ 図 4-4 には I^-/I_3^- レドックス電解質溶液中で、この薄膜電極に ITO ガラス基板側から光照射して測定した光電流作用スペクトルを示す。光電

流発生は 500 nm 付近と 525 nm 付近に極大を持つが、これは膜中に導入された eosinY 分子の光吸収と良く一致しており、色素増感作用が確認できる。電析したままの薄膜を用いた場合でも照射光子数あたりの光電流電子数変換効率(IPCE)は最大 21%に達した。さらにこの薄膜を色素に全く影響を与えない温度(150℃)で熱処理したところ、それは 47%にまで向上した。この様な低温での熱処理によって ZnO の結晶成長が促進されるとは考え

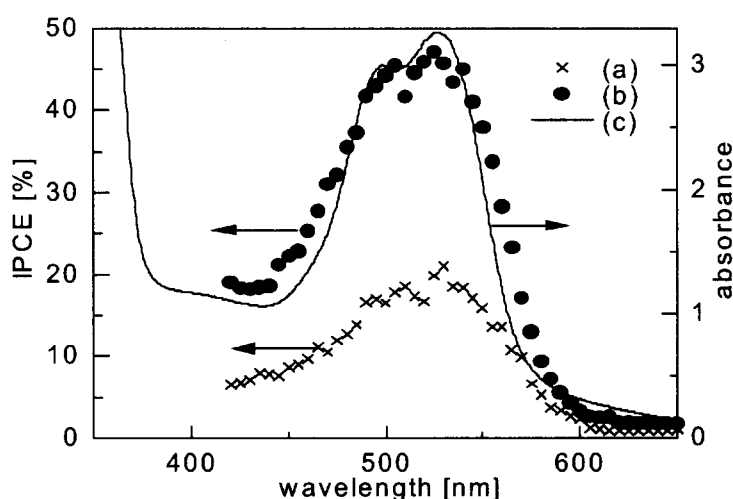


図 4-4 ZnO/eosinY 複合薄膜電極の光電流作用スペクトル。電析したままの薄膜を用いた場合(a)とこれを 150℃で熱処理した後に用いた場合(b)。この薄膜の透過吸収スペクトル(c)を比較のために示した。電解質溶液は 0.5 M KI + 0.03 M I_2 を含むアセトニトリル/エチレンカーボネート (体積比=1/4) 混合溶液を用いた。測定電位は+70 mV (vs. SCE)。

にくく、熱処理の効果は主に薄膜中に存在する水分の除去にあるのではないかと考えている。このことはプラスチック基板の使用の可能性を示すものである。

なお、オールめっきプロセスによる素子作製をめざして、ホール輸送層に p-Cu₂O 膜をやはり電解法により析出させて固体型色素増感太陽電池を試作したところ、20mW/cm²の可視光照射下で 0.2mA/cm²の短絡光電流が観察された。しかし、その作用スペクトルのデータからは、色素増感作用による電荷分離ではなく、ZnO/Cu₂O の p-n 接合による電荷分離によるものと推測された。

4. 6 研究課題と今後の展望

以上述べてきたように、本法により作製した ZnO/色素薄膜は興味ある無機/有機複合体構造を有している。用いる色素の種類を含めて、電析条件を様々に変えることによる膜のバリエーションも大きく、現段階では光電極特性はまだ十分に高いものとは言えないものの、最適化により高効率な色素増感作用を可能にし得るものと考えられる。実際に電池構成をし、その出力特性を評価する検討については、今年度まだ行わなかったが、予備的に

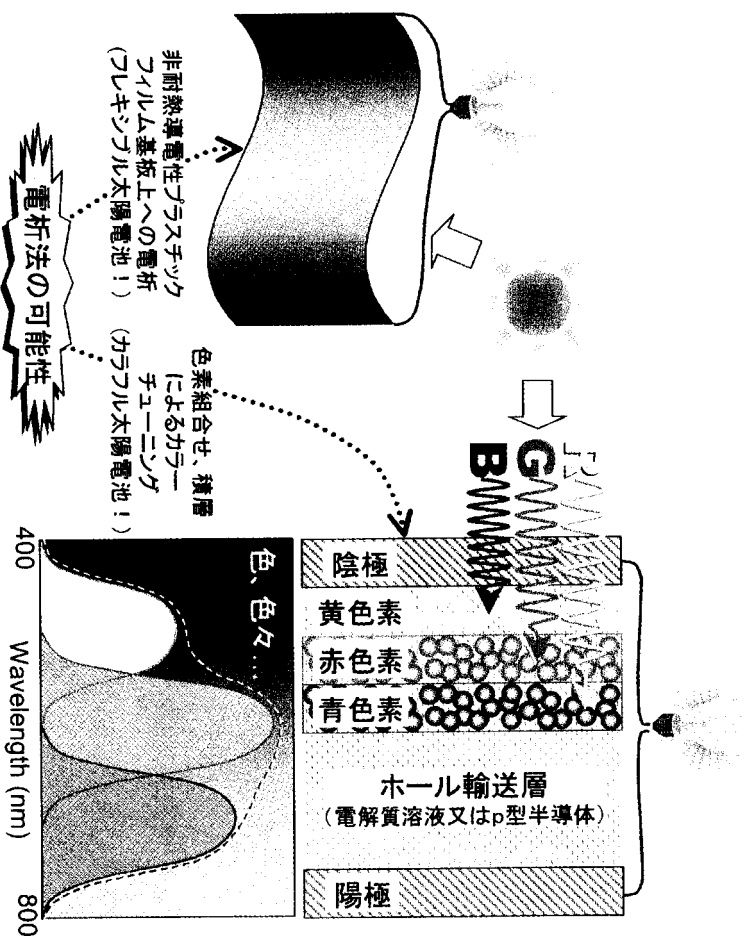


図 4-5 色素増感型太陽電池開発における電析法の可能性

試作した段階では出力特性は従来法で作製された電池に比して低かった。この原因を明らかにすることが当面の課題の一つになることは当然である。もちろん、組み合わせるホール輸送層の最適化やデバイス作製における種々の工夫など今後に残された課題は多いことは言うまでもない。

本質的に室温プロセスであることに起因するメリットも大きい。第一に、従来型の太陽電池に対する大幅な低コスト化を可能にいうことである。第二には、低環境負荷プロセスングであることである。第三には、熱処理を要さないことから、プラスチック基板を用いた安価なフレキシブル太陽電池の作製を実現し得るものである(図 4-5)。第四には、複

合膜の積層を可能にすることをあげることができる。たとえ有機色素の光子吸収効率が低くても、感光波長域の異なる種々の色素を組み合わせることにより克服できる可能性がある。すなわち、通常の薄膜作製法によっては色素の混合が避けられず、異種分子間のエネルギー移動や電子移動によって増感機能が低下する恐れがあるが、電析法であればそれらの色素を別々に含む複合膜を積層することにより回避できる可能性がある。例えば黄、赤、青の色素を含む複合膜を積層すれば、各層の厚さを適宜調節することなどで、任意の色調を作り出すことができる(図 4-5)。積層膜の吸収スペクトルを太陽光スペクトルに対して最適化すれば、光子吸収効率を最大限高めて変換効率の向上を狙うことも可能となろう。最近我々は、ZnO/NK3989(シアニン色素)と ZnO/eosinY との積層化により、カラーチューニングの可能性を実証した。カラーチューニングに関連して我々は、従来型の太陽電池にはない色素増感型太陽電池の特色として色を有する点に注目し、それを活かすことを考えている。任意の色が選べることはデザインの自由度を増し、生活空間に溶け込む太陽電池として独自の地位を獲得し得るのではないだろうか。この様な視点も含めて、色素増感型太陽電池開発における電析法の可能性をさらに追求していきたいと考えている。

参考文献

- 1) M. Froment, M.C. Bernard, R. Cortes, B. Mokili and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2642 (1995).
- 2) K. Yamaguchi, T. Yoshida, T. Sugiura and H. Minoura, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9677 (1998).
- 3) C. Natarajan and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1547 (1996).
- 4) S. Karuppuchamy, D.P. Amalnerkar, K. Yamaguchi, T. Yoshida, T. Sugiura and H. Minoura, *Chem. Lett.*, 78 (2001).
- 5) M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439 (1996).
- 6) S. Peulon and D. Lincot, *Adv. Mater.*, **8**, 166 (1996).
- 7) Th. Pauporté and D. Lincot, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3817 (1999).
- 8) T. Yoshida, S. Ide, T. Sugiura and H. Minoura, *Trans. MRS-J*, **25**, 1111 (2000).
- 9) K.-C. Ho, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 52C (1987).
- 10) T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Sugiura, H. Minoura, T. Oekermann, G. Schneider and D. Wöhrle, *Chem. Lett.*, 599 (1998).
- 11) T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, Dieter Wöhrle, T. Sugiura and H. Minoura, *Chem. Mater.*, **11**, 2657 (1999).
- 12) T. Yoshida and H. Minoura, *Adv. Mater.*, **12**, 1219 (2000).

- 13) D.Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto and H. Minoura, *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 42 (2000).
- 14) T. Yoshida, J. Yoshimura, M. Matsui, T. Sugiura and H. Minoura, *Trans. MRS-J.*, **24**, 497 (1999).
- 15) T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura and H. Minoura, *Adv. Mater.*, **12**, 1214 (2000).
- 16) B.O'Regan and M Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).

(岐阜大学 箕浦秀樹)

5. 複合酸化物半導体を用いた高効率色素増感太陽電池の可能性

5. 1 要 旨

これまで色素増感太陽電池の高効率化を目指して、様々な TiO_2 以外の金属酸化物半導体電極について検討がなされているが、 TiO_2 以上の性能を示すものは知られていなかった。最近 Tennakone らは、これまでにない酸化亜鉛／酸化スズ混合電極を用いることにより、従来の酸化チタン電極に匹敵する光電変換効率が得られることを見いだした。本研究では、酸化亜鉛／酸化スズ混合系の光電変換効率に対する再現性の確認と SEM による電極表面の観察および ZnO/SnO_2 混合比依存性等について検討した。その結果、我々の研究室で作成したセルの光電変換性能について、疑似太陽光 AM1.5 照射下で光エネルギー変換効率 $\eta_{\text{eff}} = 9.3\%$ という高い値が得られ、Tennakone らの結果をほぼ再現することができた。 ZnO は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 程度の比較的大きなものであるのに対し、 SnO_2 には $15\ \text{nm}$ という超微粒子コロイド溶液を用いている。 ZnO/SnO_2 の混合比を変えて、 I_{sc} 、 V_{oc} を測定した結果、 ZnO/SnO_2 の混合比が 53/47 のところで $I_{\text{sc}} = 18\ \text{mA cm}^{-2}$ 、 $V_{\text{oc}} = 680\ \text{mV}$ と共に極大となっており、 ZnO 、 SnO_2 単独の場合に比べて、 I_{sc} は 2～5 倍、 V_{oc} は約 1.5 倍となっている。この複合酸化物半導体系における、光電変換のメカニズムについては、明らかでない部分もあるが、粒子径の異なる酸化物半導体を適当に組み合わせることにより、高効率色素増感太陽電池を構築できる可能性が示された。

5. 2 はじめに

色素増感型太陽電池は、シリコン太陽電池に比べて低コスト、低環境負荷等の観点から新世代の太陽電池として期待されている。1991 年、Grätzel らは多孔質 TiO_2 に光増感剤 (Ru 錯体) を固定した透明電極からなる色素増感型太陽電池が 10% という高い変換効率を示すことを報告し、大きな注目を集めた¹⁾。これ以来、様々な TiO_2 以外の金属酸化物半導体電極について検討がなされているが、 TiO_2 以上の性能を示すものは知られていなかった。最近 Tennakone らは、これまでにない酸化亜鉛／酸化スズ混合電極を用いることにより、従来の酸化チタン電極に匹敵する光電変換効率が得られることを見いだした²⁾。ここでは、酸化亜鉛／酸化スズ混合系の光電変換効率に対する再現性の確認と SEM による電極表面の観察および ZnO/SnO_2 混合比依存性等について検討した結果を中心に詳述する。

5. 3 酸化亜鉛／酸化スズ複合酸化物を用いた色素増感太陽電池

5. 3. 1 作成方法

15% SnO_2 コロイド水溶液 (Alfa、粒径約 15 nm) 1.5 ml に酢酸 0.3 ml を滴下し、乳鉢でよく混合したゲル状溶液に ZnO 粉末 (Aldrich、粒径約 $0.2\ \mu\text{m}$) 0.3 g、メタノール (20 ml) を少しずつ加えてよく混合する。さらに Triton X-100 (0.2 ml)、を加えてよく混合する。これを、 $0.5 \times 0.5\ \text{cm}^2$ にマスクしたフッ素ドープ型酸化スズ導電性膜ガラス (FTO) 電極にホットプレート ($100\sim 120\ ^\circ\text{C}$) 上で噴霧塗布し、 $550\ ^\circ\text{C}$ で焼成して ZnO/SnO_2 混合多孔質膜電極を形成する。この電極を、増感剤である Ru 錯体 (N_3 色素: $[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2]$, $\text{L}=4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridyl) エタノール溶液中に浸漬し還流することにより、色素吸着させる。このようにして作成した色素吸着 ZnO/SnO_2 電極を対極 (Pt 蒸着した FTO 電極) とワニ口クリップで挟み、隙間に電解液 ($0.5\ \text{M Pr}_4\text{NI} + 0.05\ \text{M I}_2 / \text{ethylene carbonate} : \text{acetonitrile} : \text{tert-butylpyridine} (7.3 : 2.0 : 0.7)$) を注入する。短絡電流密度 I_{sc} 、開回路電圧 V_{oc} 、形状因子 FF、光エネルギー変換効率 η_{eff} は、疑似太陽光 AM1.5 ($100\ \text{mW cm}^{-2}$) を光源に用い、光電池性能評価システム (CEP-25BX、分光計器) により測定した。

5. 3. 2 酸化亜鉛／酸化スズ混合比および複合酸化物膜厚の最適化

この系の大きな特徴としては、異なる粒子系の ZnO と SnO_2 を用いる点である。 ZnO は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 程度の比較的大きなものであるのに対し、 SnO_2 には、15 nm という超微粒子コロイド溶液を用いている。 ZnO/SnO_2 の混合比を変えて、 I_{sc} 、 V_{oc} を測定した結果が図 5-1 である。 ZnO/SnO_2 の混合比が 53/47 のところで $I_{\text{sc}}=18\ \text{mA cm}^{-2}$ 、 $V_{\text{oc}}=680\ \text{mV}$ と共に極大となっており、 ZnO 、 SnO_2 単独の場合に比べて、 I_{sc} は 2~5 倍、 V_{oc} は約 1.5 倍となっている。さらに、この ZnO/SnO_2 混合電極系の特徴として光電変換効率に対する膜厚依存性が挙げられる。この関係を示したのが図 5-2 である。これを見ると、約 $20\ \mu\text{m}$ の膜厚まで、光電変換効率が増加している。 TiO_2 電極での最適膜厚は $8\sim 10\ \mu\text{m}$ と報告されているのとは比べると、 ZnO/SnO_2 混合電極系ではより厚い膜で高い変換効率を得られているのがわかる。 $44\ \mu\text{m}$ というかなり厚い電極でも変換効率は大きく減少していない。以上の結果は、前述した電子-正孔の再結合の抑制に加えて、 ZnO の粒子径が比較的大きいために、電極内の空隙が TiO_2 電極に比べて大きいためであると考えられる。理由は以下の通りである。半導体電極への電子注入により電子不足となった色素は電解液中の I^- との反応より再生される。この過程で色素近傍の電解液中の I^- が減少するので、効率のよい光電変換が連続して起こるためには対極側から I^- が供給されなければ

ならない。この際電極内の空隙が小さいと電解液の通りが悪く、Iの供給の妨げになると考えられる。従って、ZnO/SnO₂混合電極系では、この空隙が比較的大きく多孔体電極の深部までスムーズにIを供給できるので、効率よく色素を再生できるため、比較的厚い電極でも光電変換効率が低下しないと考えられる。

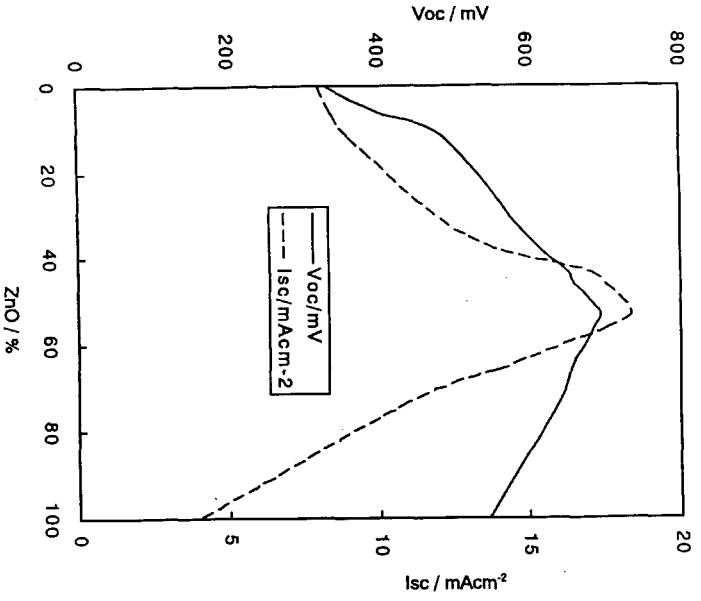


図 5-1 ZnO/SnO₂電極色素増感太陽電池の開放電圧 Voc および短絡電流 Isc と ZnO、SnO₂混合比の関係

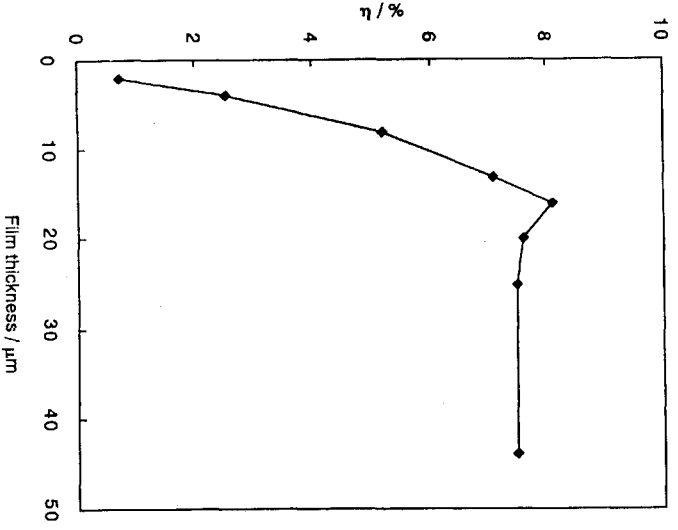


図 5-2 ZnO/SnO₂電極色素増感太陽電池の膜厚と光電変換効率の関係

5. 3. 3 作製した太陽電池の基本性能

我々の研究室で作成したセルの光電変換性能についての測定結果を表 5-1 および図 5-3 に示した。疑似太陽光 AM1.5 照射下で光エネルギー変換効率 $\eta_{\text{eff}} = 9.3\%$ という高い値が得られており、論文の結果²⁾をほぼ再現している。また、表 5-1 には、Grätzel らにより報告されている TiO_2 電極のデータを比較のために示したが、 ZnO/SnO_2 混合系電極のデータは、それにほぼ匹敵している。このような高い変換効率は、 TiO_2 以外の単独金属酸化物半導体ではもちろん複合系においても例がない。

表 5-1 色素増感太陽電池性能の比較

	ZnO/SnO_2	TiO_2
Voc (V)	0.725	0.823
Isc (mA/cm^2)	20.3	16.9
Fill Factor (%)	63.2	72.5
η_{eff} (%)	9.3	10

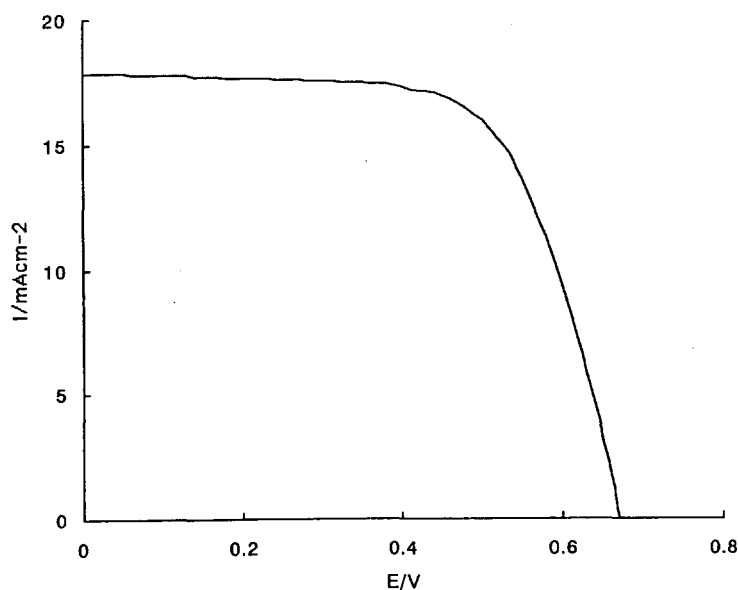


図 5-3 ZnO/SnO_2 電極色素増感太陽電池の電流電圧曲線

5. 3. 4 複合酸化物の SEM, XRD 測定

図 5-4 に(a) SnO_2 、(b) ZnO 、(c) ZnO/SnO_2 電極表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示した。

もむしろ SnO_2 に吸着していることが示唆される。

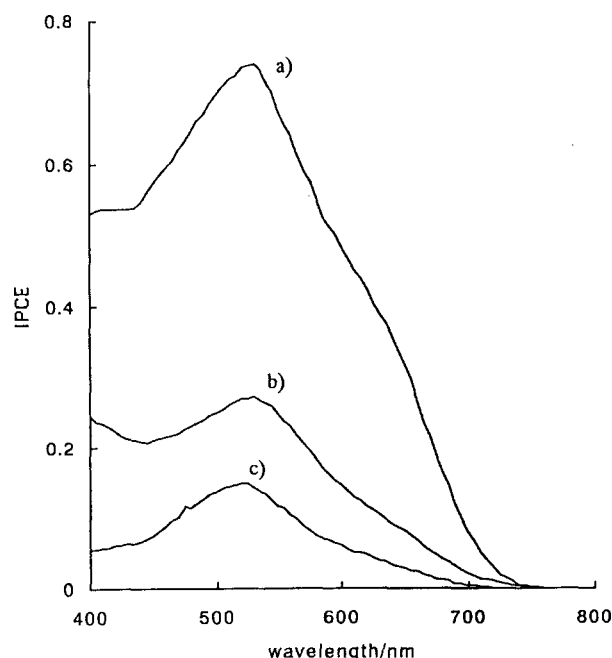


図 5-5 a)ZnO/SnO₂ 電極、b)SnO₂ 電極、および c)ZnO 電極より作成した色素増感太陽電池の光電流アクションスペクトル(IPCE)

以上の結果から、粒子径の異なる ZnO と SnO_2 を複合化することにより、それぞれ単独で用いた場合に比べて高い光電変換効率を示す電極となることが明らかとなった。ここで問題となるのは、何故このような複合化により高い変換効率を得られるのか、ということである。これには、いくつかの理由が考えられる。まず第一に挙げられるのは、 SnO_2 超微粒子との複合化による比表面積の増大とそれに伴う色素吸着量の増加である。しかし、これだけでは ZnO 電極より効率が向上することは説明できるが、 SnO_2 電極との違いは説明できない。そこで、考えられるのが複合化による電荷再結合の抑制効果である。これは、次のように説明される。前述のように色素が SnO_2 表面に吸着しているとすれば、励起色素から注入された電子は、まず SnO_2 の伝導帯レベルへ入り、それから ZnO の伝導帯レベルへ移ると考えられる。この過程が効率よく進行すれば、電子と色素に残った正電荷の距離が大きくなり再結合が抑えられる(図 5-6)。ZnO、 SnO_2 および Ru 錯体色素の伝導帯、価電子帯および HOMO、LUMO レベルの概略を図 5-7 に示す。これによれば、図 5-6 で示された過程のうち、電子が SnO_2 の伝導帯レベルから ZnO の伝導帯レベルへ移る過程は、吸熱的で起こりにくいと予想される。しかしながら、実際には ZnO/ SnO_2 混合系で高い光電変換効率を得られ、しかも SnO_2 の伝導帯レベルから予想さ

れる V_{oc} 値よりも高い値を示すことから、励起色素から注入された電子が SnO_2 薄層で緩和することなく、 ZnO へ移動していることが示唆される。

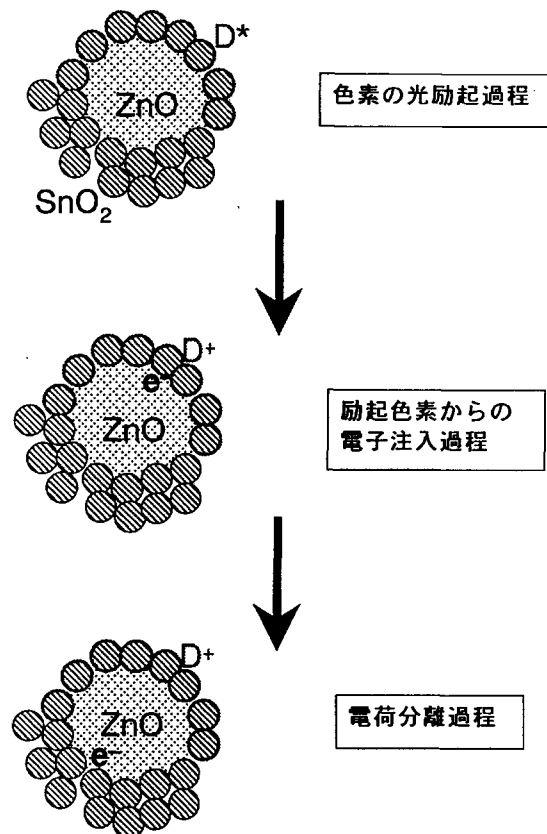


図 5-6 ZnO/SnO_2 電極色素増感太陽電池の光電変換過程スキーム

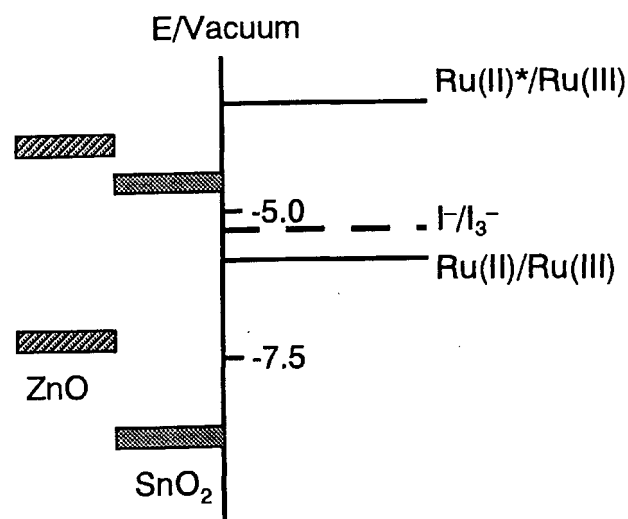


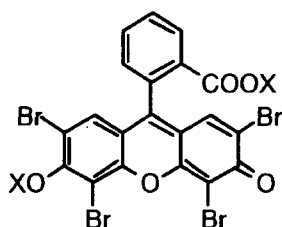
図 5-7 ZnO 、 SnO_2 の価電子帯および伝導帯準位、 Ru 錯体色素の HOMO-LUMO 準位および I^-/I_3^- 酸化・還元準位の関係

5. 3. 5 天然色素を用いた色素増感太陽電池への応用

最後に、ZnO/SnO₂混合電極系は、本章の標題にある通り非チタニア電極なので、TiO₂の場合とは異なる色素との組み合わせで、高い効率を得られる可能性がある。そこで、これまでのRu錯体色素に代えて、天然色素であるエオシンYを用いて作成した電池の評価を行った⁹⁾。結果を表5-2に示す。Ru錯体色素の場合と同様、ZnO/SnO₂混合電極系では、ZnO、SnO₂電極を単独で用いた場合よりもV_{oc}、I_{sc}ともに高く、高い光電変換効率が得られた。さらに、エオシンY-ZnO/SnO₂混合電極系の方が、エオシンY-TiO₂よりも高い効率を示すことは注目される。また、SnO₂およびZnO/SnO₂混合電極系では、エオシンのカチオン部を通常のナトリウム型(EYNa)からトリエチルアンモニウム型(EYTEA)にすると吸着量がほぼ倍増し、その結果I_{sc}が増加している。このカチオン部の効果については、いまのところ明らかではないが、TiO₂、ZnO電極では吸着量はほとんど変化していないので、SnO₂およびZnO/SnO₂混合電極系に特

表 5-2 種々の酸化物半導体電極を用いるエオシン色素増感太陽電池の性能

電極	膜厚 μm	色素	色素吸着量 10 ⁻⁸ mol cm ⁻²	V _{oc} mV	I _{sc} mA cm ⁻²	η %
SnO ₂ /ZnO	14.0	EYTEA	7.1	609	8.0	3.2
SnO ₂	7.0	EYTEA	2.4	293	4.9	0.6
ZnO	6.5	EYTEA	0.46	561	4.7	1.3
TiO ₂	8.0	EYTEA	2.7	491	4.3	1.3
SnO ₂ /ZnO	14.0	EYNa	3.0	590	5.6	2.2
SnO ₂	7.0	EYNa	1.2	398	3.8	0.9
ZnO	6.5	EYNa	0.46	550	4.6	1.2
TiO ₂	8.0	EYNa	3.1	539	4.6	1.7



エオシン色素

EYTEA: X=Et₃NH

EYNa: X=Na

有の現象であると思われる。以上の結果は、従来の TiO_2 電極との組み合わせでは、効率が低いと報告されている色素でも、この ZnO/SnO_2 混合電極系では高い効率が得られる可能性を示している。

5. 4 他の複合酸化物半導体を用いた色素増感太陽電池

5. 4. 1 酸化スズ／酸化マグネシウム複合系

前節で用いた酸化スズ (SnO_2) 微粒子に酸化マグネシウム (MgO) を加えて作成した半導体薄膜電極においても、 SnO_2 、 MgO 電極それぞれ単独の場合よりも高い効率を示すことが、見いだされた。 MgO/SnO_2 の混合比を変えて、 I_{sc} 、 V_{oc} を測定した結果が図 5-8 である。 I_{sc} は MgO の割合が約 4% のところで $I_{sc}=18 \text{ mA cm}^{-2}$ と極大となり、それ以上では急激に減少している。一方、 V_{oc} は MgO の混合比が増加すると共に少しずつ増加する。全体の光電変換効率は、 I_{sc} が極大となる MgO 4% のところで、最大となる。この電極を用いて作成したセルの I - V 特性を SnO_2 電極のみの場合と比較して図 5-9 に示した。この結果は、一見前節で述べた ZnO/SnO_2 混合系に類似しているが、電極の形状および光電変換効率向上のメカニズムには大きな違いがある。まず、 ZnO/SnO_2 混合系では ZnO 粒子 ($0.2 \mu\text{m}$) が SnO_2 粒子 (10 nm) に比べて 10 倍以上大きく、作成した電極は大きな ZnO 粒子のまわりを SnO_2 粒子が取り囲むような構造であったのに対し、 MgO/SnO_2 混合系で作成した電極では、 MgO は粒子状ではなく薄膜状で SnO_2 粒子の周りに存在しているらしいことが、SEM 等の観察から示唆されている。このことは、 MgO の最適混合比が 4% であり、 ZnO/SnO_2 混合系 (ZnO 最適混合比 53%) よりもはるかに小さいという結果にも表れている。さらに光電変換効率向上のメカニズムについても、 ZnO/SnO_2 混合系では、粒子径の大きな ZnO へ電子が注入されることにより、色素に残った正孔との電荷分離が促進されと考えられるのに対し、 MgO/SnO_2 混合系では、半導体というよりは絶縁体に近い MgO の薄膜が SnO_2 粒子表面に存在するために、光励起色素からの電子注入が一旦起こってしまえば（もちろんこの過程は、通常の半導体電極に比べて起こりにくくなっていると考えられるが）、 SnO_2 に注入された電子と色素に残った正孔との電荷再結合が、介在する MgO 薄層により抑えられると考えられる。

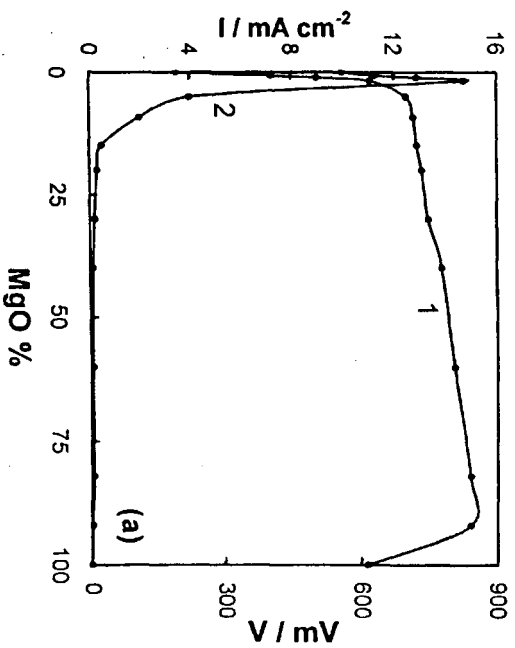


図 5-8 MgO/SnO_2 電極色素増感太陽電池の(1)開放電圧 V_{oc} および(2)短絡電流 I_{sc} と MgO 、 SnO_2 混合比の関係

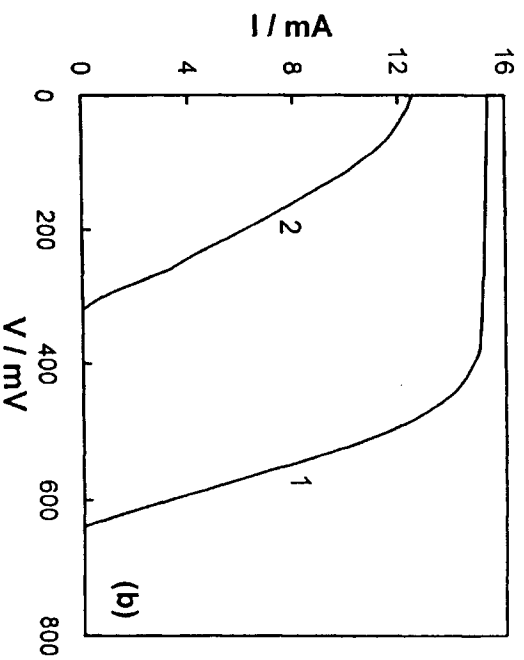


図 5-9 (1) MgO/SnO_2 、(2) SnO_2 電極色素増感太陽電池の電流電圧曲線

5. 4. 2 酸化スズ／酸化アルミニウム複合系

これまで述べてきた酸化スズ (SnO_2) 微粒子は、すべて 10 nm サイズのものであったが、より大きな酸化スズ (SnO_2) 粒子の場合にも酸化アルミニウム (Al_2O_3) との組み合わせで作成した半導体薄膜電極が、 SnO_2 、 Al_2O_3 電極それぞれ単独の場合よりも高い効率を示すことが、見いだされた。この場合、 SnO_2 粒子の粒径がもとと大きいために変換効率の値としては低いものであるが、 Al_2O_3 との組み合わせで効率が向上できる点が、これまで述べてきた結果と併せて興味深い。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ の混合比を変えて、 I_{sc} 、 V_{oc} を測定した結果が図 5-10 である。前節の MgO/SnO_2 混合系と同様、 Al_2O_3 の最適混合比は約6%となっており、 Al_2O_3 の割合を増やしていくと I_{sc} が急激に減少する。この系においても、 Al_2O_3 が絶縁層となって注入された電子と色素に残った正孔との電荷再結合を抑制するために光電変換効率が向上したと考えられる。

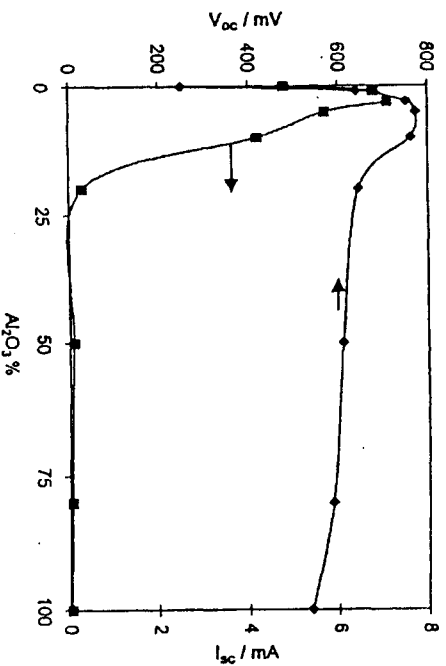


図 5-10 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 電極色素増感太陽電池の開放電圧 V_{oc} および短絡電流 I_{sc} と Al_2O_3 、 SnO_2 混合比の関係

5. 5 おわりに

以上、高効率色素増感太陽電池用電極として ZnO/SnO_2 混合電極系が有用であることが明らかになった。この電極は、ごく最近見いだされたもので、光電変換過程や種々の色素との組み合わせなど、まだまだ検討しなければならない課題がある。今後は、 ZnO/SnO_2 混合系における高い光電変換効率の原因について、電荷再結合過程を中心に調べるとともに、従来の TiO_2 電極との類似点、相違点を明らかにし、 TiO_2 電極の性能を上回る ZnO/SnO_2 混合系を構築したい。さらに、 SnO_2/MgO 、 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合系のように、新しい混合電極系についても高い変換効率を示す可能性が示された。酸化マグネシウムやアルミナのような半導体というよりは絶縁体に近いものと組み合わせることも光電変換効率が向上できることは、理論的には不明な点が多いものの、今後の色素増感太陽電池の電極材料開発を考えるうえで興味深い結果である。以上のような異なる金属酸化物半導体の複合系は、これまでにはほとんど知られていないので、他の組み合わせについても同様の検討を行い、複合化による効率向上の一般性とその限界について明らかにし、最終的には、実用化にあたっての目標値である光電変換効率 15% をクリアできるように電極の実現が期待される。

参考文献

- 1) B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- 2) K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda and V.P.S. Perera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 15 (1999); K. Tennakone, I.R.M. Kottegoda, L.A.A. DeSilva and V.P.S Perera, *Semicond. Sci. Technol.*, 14, 975 (1999)
- 3) G.R.A. Kumara, A. Konno, K. Tennakone, *Chem. Lett.*, 180 (2001).
- 4) G.R.R.A. Kumara, K. Tennakone, V.P.S. Perera, A. Konno, S. Kaneko, M. Okuya, *J. Phys D Appl. Phys.*, 34, 868 (2001).

(静岡大学 昆野昭則)

6. 色素増感太陽電池実用化の技術課題と今後の展開

6. 1 はじめに

過去7カ年の「湿式太陽電池実用化可能性調査」の成果として、新しい型の色素増感太陽電池であるグレッツェル・セルは8%以上の高いエネルギー変換効率を示すこと、3000時間以上の擬太陽光の連続照射条件に耐えること、新しい色素や電解質溶液の開発並びに非チタニア系酸化物半導体光電極の開発により新たな展開が計れることが明らかになってきた。

本章では、これらの成果を踏まえて色素増感太陽電池の実用化への技術課題と今後の展開について考察する。

6. 2 これからの太陽電池技術の開発

再生可能エネルギー技術開発のホープとも言える太陽光発電技術開発は、日本においては1990年のNEDOの発足により実用化技術開発が加速され、1993年からニューサンシャイン計画・太陽光発電技術開発研究プロジェクトの第1期計画として2000年まで遂行された。第1期計画の最終目標は、アモルファスシリコン、CdTe、薄膜多結晶、CIS等の有力太陽電池の製造コストを140円/Wpに下げる事であった。この目標は、ほぼ達成されており、これらの成果を踏まえて、太陽電池の大量導入を意図した2001年からの新しい太陽光発電技術の開発が計画されている。

太陽電池の一般家庭への普及は、政府の積極的な補助金政策等により2000年度には40万kWに達したが、2010年までには500万kWの導入を目指している。その為には、太陽電池の製造コストを2005年までに現行よりさらに40円安い100円/Wpにする必要があると設定している。これが達成されると太陽電池の住宅用システム予想販売価格が30万円/kW程度となり、それによる発電価格が25円/kWhとなることが予想され、現在の一般家庭用電気料金なみとなる。しかし、500万kWの発電は2010年の日本の1次エネルギー総生産量の3%程度にしか過ぎず、クリーンエネルギーとしての太陽光発電のエネルギー生産に対する貢献としてはいささか不十分であり、2020年頃には数千万kWの導入が必要であるとされている。その為には、さらに安価な業務用電力料金なみの15円/kWh

6. 3 グリッツェル・セルの経済性

から 10 円/kWh の電力料金の実現を可能にする太陽電池の出現が必要であり、具体的には製造コストが 50 円/Wp を切る太陽電池の開発が求められている。それを実現するために、現行のシリコン系の薄膜太陽電池だけでは無理で、もっと安価な革新的な太陽電池の出現が望まれている。これが今後の太陽電池技術として求められている技術である。グリッツェル・セルは、そのような安価で高性能な革新的な太陽電池と成り得る可能性を持っていと考えられるが、その経済性や技術課題について考察してみよう。

本実用性可能調査でも明らかにしたように、グリッツェル・セルは 8% から 10% 程度の性能を持つ太陽電池として認識され世界各国で、その経済性の評価が行われている。1994 年に米国のリサーチ・トライアングル研究所が行ったコスト試算によると、シリコン太陽電池では 3 \$/Wp の製造コストに対して、グリッツェル・セルでは 0.6 \$/Wp と評価されている。シリコン太陽電池の 1/5 の価格で製造できる試算を行っている。Smestad らも変換効率 8% から 10% の色素増感太陽電池では製造コストが 0.5 \$/Wp から 0.8 \$/Wp であり、シリコン太陽電池の価格の約 1/10 であるという。NREL の Brian らの試算でも同様な結果を出している。

一方、国内では 1994 年に石原産業が試算を行い、変換効率 11% の色素増感太陽電池を年間 100MW 生産すると 75 円/Wp の製造コストになると推定している。実用化可能性調査委員会での試算でも 10% の変換効率の色素増感太陽電池を年間 100MW の生産をする 100 円/Wp 以下で製造できるという結果を得ている。上述したように現在のシリコン系の太陽電池の製造価格は 170 円から 140 円/Wp であり、NEDO では 5 年後の 2005 年で 100 円/Wp 以下の製造コストを目標としている。グリッツェル・セルは、このように現行の性能で、寿命に問題がなければシリコン系太陽電池よりも安価にできることが世界各国の複数の研究機関で予想されている。グリッツェル・セルの性能が現状よりさらに性能が上がるれば経済性はどうか。本委員会の試算によるとエネルギー変換が 15% を達成できれば太陽電池の製造コストとして 50 円/Wp を切ることも可能となる。

6. 4 グリッツェル・セルの性能向上の可能性

エネルギー変換効率が 15%であれば、太陽電池の製造コストは 50 円/Wp 以下になると予想され、安価な電力料金 15 円/kWh が可能であることが示された。エネルギー変換効率 10%から 15%への向上の可能性を検討してみよう。太陽電池のエネルギー変換効率（光電変換効率） η は、以下のような式で表される。

$$\eta \text{ (sun)} = J_{sc} \times V_{oc} \times ff$$

$\eta \text{ (sun)} = AM1.5$ (角度 42°Cで地上に到達する太陽光照射下での測定。100mW/cm² に相当)、 J_{sc} =短絡電流、 V_{oc} =解放電圧、 ff =フィルファクター、

短絡電流 J_{sc} は Ru 色素 (N3 色素) のエネルギーギャップ 1.6 eV 以上のエネルギーをもつ光子が全て外部回路へ電子として放出されるとすると電流(J_{sc})は 26.4mA/cm²となる。ガラスのロス約 5%と考えると最高に取れる J_{sc} は 25.1mA/cm² (J_{sc}) となる。開放電圧 V_{oc} は TiO₂ 光電極の伝導帯準位とヨウ素レドックスの酸化還元準位の差で規定されるので、最高に取れるとすると 0.9V (V_{oc}) となる。フィルファクター (ff) を 0.8 とすると

$$\eta_{sun} = 25.1 \text{mA/cm}^2 \times 0.9 \text{V} \times 0.8 = 18.1 \%$$

となり限界エネルギー変換効率は 18.1%となる。従って、入射光子がロスなく電子に変換され、電子の漏れや抵抗のロスを少なくする方法を見出せば、N3 色素と TiO₂ 光電極の組み合わせのグレッツェル・セルで変換効率 15%は可能な数値であることがわかる。それをどのような技術により達成するかが技術開発の課題となっている。

6. 5 グレッツェル・セルの安定性と耐久性の向上

寿命が長ければ長いほど、その経済性は高まる。従来の有機太陽電池や色素増感太陽電池は安定性に欠けていたが、グレッツェル・セルの安定性は従来の色素増感太陽電池に比べて著しく優れている。Graetzel 教授らの検討によると、1 個の色素が電子の授受を行うサイクルは 5 千万回以上安定に作動し、これは 10 年間の光照射に匹敵するとしている。

ある。

行うべきである。これが、性能向上、安定性・耐久性の向上に次ぐ第3の技術開発課題で見られていない。グリツェル・セルを実用化するためには、早急にこれらの研究開発を意識した研究が進んでいる。しかし、残念ながら日本ではこのような研究に関する報告は確認したとしており、このようにヨーロッパを中心としてグリツェル・セルの実用化であるという。これらのらはユニットセルの安定性においては12000時間の長期安定性化の検討では一度に500パッチのセルを作製し、それらの性能はほぼ同一で満足するものサイズユニットセルの集積化技術や量産プロセスにおける問題点の検討している。量産している。また50cm x 50cm 角の集積化セルの試作も試みられている。ECNでは1cm x 5cm 角のINAPでは12cm 角サイズのセルで変換効率7%が得られることを報告しヨーロッパのベンチャー企業等ではセルのスケールアップ実用化の研究も進んでいる。

6. 6 グリツェル・セルのスケールアップと集積化研究の必要性

問題の克服が、実用化達成のために残されている大きな課題と考えられている。や水分の混入が問題となり性能低下に繋がること、INAPの検討で報告されている。この問題は問題ないが、65℃以上の環境ではまだ封止が完全ではなく電解質の漏洩や揮散や空気マースの接着剤を用いて封止されている。室温から50℃程度までの接着剤の耐久性、封止開始している。現在一番問題となっている点はセルの封止技術である。セルの周りはポリが、これらについてはこれからの検討課題であると考えられるがECNでは、既に検討をまでに絶えなければならないとされている。それから耐湿性、耐水性の検討も必要である性の問題である。実用セルとなるためには90℃程度の高温条件下から-20℃程度の極低温ないように思われる。しかし、屋外環境の条件下での検討はまだ不十分である。まず耐熱性が検証されている。これらの検討結果からは、少なくとも屋内環境下での安定性は問題本調査委員会でも耐久性を検討し、屋内で3000時間の疑似太陽光連続照射に耐えている。

すなわち基本性能については問題ないと言えよう。AM1.5の疑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1998年に発表している。また、エネルギー変換効率が7%の2cm 角の太陽電池でAM1.5の照射条件で14000時間の安定性を確認したと言われ

6. 7 材料費の低減

上述した経済性の検討においては、予想コストの約 75%が原材料費となっている。その内の約 80%を占める導電性ガラス基板の価格は最も低減が望まれるものである。もし、低減できれば、色素増感太陽電池の実用化は一挙に現実味を帯びる。この分野の研究開発も是非力を入れてやらねばならない技術開発課題である。

6. 8 グレッツェル・セルの新しい展開

今後の新しい研究の展開した本太陽電池の実用化を考えた場合、どのような研究開発課題が残されているだろうか。これらの課題について考察する。

TiO₂以外の酸化物半導体薄膜光電極を用いるグレッツェル・セル

酸化物半導体で構成される色素増感太陽電池の光電極は TiO₂である必然性はない。TiO₂以外の酸化物半導体の色素増感太陽電池の光電極として働くことが確かめられている。その光発電メカニズムから Ru 色素の励起状態より高いエネルギー準位に伝導帯が位置する酸化物半導体は当然のことながら光電極としては使用出来ない。ZrO₂や Ta₂O₅がそれに相当する。また興味深いのは、Nb₂O₅を用いた電池で光電圧 (Voc) が TiO₂電池よりも高いことである。Nb₂O₅の伝導帯は TiO₂より若干高いことが報告されており、これらのことは酸化物半導体の伝導帯準位と、それを用いた太陽電池の Voc には線形関係があることを示唆している。各種酸化物半導体膜の最適化、例えば超微粒子の使用、表面修飾の検討などにより、性能はさらに向上するものと考えられる。有機色素を用いた各種酸化物半導体太陽電池の性能を示すが、ZnO が短絡電流(Isc)において TiO₂より優れていることも明らかにされている。Tennakone らは ZnO と SnO₂の混合酸化物を光電極として Ru 色素増感太陽電池で光電変換効率 8.1±1.2%を得ている。本調査委員会でも、この課題について調査し、ZnO と SnO₂の組み合わせが優れた光電極となることを検証された。酸化物を複合させることにより高い相乗効果が発現する事は非常に興味深い。これらの結果は非 TiO₂系酸化物光電極を用いた太陽電池の今後の展開を予感させる。

新規な高性能金属錯体色素を用いたグレッツェル・セル

10%以上の光電変換効率を示す高性能色素として報告されている色素は、N3 色素とブラックダイ色素のみである。可視光領域により幅広く、より強く光を吸収できる金属錯体

色素の開発の可能性はある。最近フェナントロリン誘導体を配位子とする優れた光吸収能をもつ Ru 色素の開発が報告されている。また、赤外領域の光をより多く吸収できる Ru ビキノリン色素の合成も報告されている。さらには、NCS 配位子を持たない全く新しい β -ジケトナート Ru 増感色素や Ru を使用しない新しい Pt 増感色素も開発されており、今後性能の良い、新しい金属錯体色素の開発が期待される。

有機色素を用いたグレッツェル・セル

有機色素は、種類が豊富、吸光係数が大きい、安価であるなど優れた特徴があることから、有機色素を用いた太陽電池の開発も魅力的である。今までに報告されている有機色素を用いた TiO_2 太陽電池では、いずれも光電変換効率は低く 1% 以下であったが、最近優れた有機色素の開発が報告されている。例えば、メロシアニン/ TiO_2 太陽電池では 4.5% のエネルギー変換効率が報告されている。さらにはクマリン誘導体色素を用いた TiO_2 太陽電池ではエネルギー変換効率が 5.6% のものが開発されている。このクマリン誘導体の IPCE と N3 色素の IPCE を比較した場合、それらはほぼ同等であることが明らかとなっている。Ru 色素なみの性能を持つ有機色素が開発される可能性も高い。有機色素太陽電池の耐久性はどうであろうか。有機色素は光安定性に欠けると言われているが、メロシアニン/ TiO_2 太陽電池の場合 420nm カットフィルターを使用した AM1.5 の照射条件で、800 時間以上の連続照射でも安定な性能を示し、色素 1 分子の光電変換回数も 100 万回以上を記録したという。従来考えられてきた以上に有機色素太陽電池は安定であることが明らかとなってきた。耐久性、寿命等についてさらに詳細な検討が必要ではあるが、有機色素太陽電池でも実用化を考慮し得る太陽電池の出現が期待されるようになってきた。

グレッツェル・セルの固体化とプラスチック太陽電池

実用化を考えた場合、電解質溶液が液体であることの製造上のデメリットあるいは破壊した場合の安全上のデメリットから固体化、擬固体化の検討も活発になされている。低分子ゲルを用いて電解質の擬固体化や高分子ゲル化剤を用いて電解質の擬固体化も検討されている。性能は溶液電解質太陽電池と同様の性能を示すという。完全固体化セルについては Tennakone らの CuI を P 型半導体電極として使用するものが報告されている。さらには、プラスチック太陽電池の開発も盛んになってきている。Hagfeldt らはロール・ツー・ロールで製造できるプラスチック太陽電池の開発を目指しており、光電変換効率 5% のセルを開発したと報告している。今後の展開が期待される。

以上、これまで行われてきた「湿式太陽電池実用化可能性調査」委員会が調査された知見を基に、色素増感太陽電池の実用化のための技術課題と今後の展開について考察した。結論的には、グレッツェル・セルは非常に魅力的な太陽電池になり得るということである。アモルファスシリコン並の性能を有し、さらに性能の向上が考えられる。耐久性も、耐高温特性には問題があるものの、室温下で10000時間以上の連続照射に耐える事が示されている。予想される製造コストも低く経済性の高い太陽電池となる可能性がある。このような知見を踏まえれば、今後の研究開発のあるべき方向として、実用化技術を目指し産官学の連携した研究体制を築き、国家プロジェクトとして集中的に研究開発を行い、世界に先駆けて本技術の実用化を図るべきである。

(産業技術総合研究所 荒川裕則)

7. まとめ

本調査では、昨年度までの調査の実績を踏まえ、色素増感太陽電池（グレッツェル・セル）の耐久性の検討と小型セルの試作に重点を置き検討を行ってきた。昨年度では耐久性の結果として連続照射 1000 時間程度を可能にする結果を得ていたが実用化を検討するには不十分な結果であった。本年度はこれに加え、さらに検討を重ねた結果 3500 時間の連続照射においての初期性能をほぼ保つ成果が得られた。また、セルの総面積が 16cm² の小型集積型のグレッツェル・セルを試作し、光電変換効率（AM1.5、100mW/cm²）4.6%を得ることができた。これらの結果はグレッツェル・セルの実用化の可能性が非常に大きいものであることを示している。

また、グレッツェル・セルの耐久性以外の検討項目として、新しい電解質溶液創製の可能性、非 TiO₂系色素増感太陽電池として ZnO-色素の自己組織形成を用いた太陽電池の試作、複合酸化物半導体を用いた色素増感太陽電池の可能性についても検討を行った。これらの可能性はグレッツェル・セルの新規展開の可能性を調査したものであり、得られた結果としてはグレッツェル・セルの素材としての可能性の広さ、調整法としてのバラエティーを示すものであり、実用太陽電池としての多様な用途、波及効果、新産業の創製を暗示するものである。

さらに過去数カ年に渡り検討されてきた「湿式太陽電池実用化可能性調査」の成果を踏まえ、本年度の調査結果を総括して今後のグレッツェル・セルの技術課題と今後の展開について考察を行った。その結論として、グレッツェル・セルを含む色素増感太陽電池は安価で高性能な性能が要求される次世代型の太陽電池として持つべき基本的要素を備えていることが明かとなった。

総括として、これらの結論を踏まえて本調査委員会は、「今後の色素増感太陽電池技術の研究開発を、研究開発に強い意欲をもつ産官学の研究体をもとに、それらの研究機関により集中的な研究開発体制を構築し、国の研究資金を投入する国家プロジェクトとして早期に立ち上げ、世界に先駆けて色素増感太陽電池技術の実証、実用化に取り組むべきである」ことを提言したい。

（産業技術総合研究所 荒川 裕則）

参考資料 特許に見る研究動向

1. はじめに

国内特許を中心に調査し、特許情報から技術開発の動向を見ることとした。特許調査は、日本特許情報機構のデータベース(PATOLIS)を使用し、外国出願特許についてはデータベース(ORBIT)により検索した。対象は1989年以降に公開された色素増感太陽電池を対象とした。その結果、2000年時点での公開総数は国内出願で約110件、国内出願を除く外国出願状況は約60件程度であった。検索キーワードの選択によって更に増加する可能性はあるが特許出願の動向としては把握できるものと思われる。以下、国内出願を中心にその概要を述べる。

2. 調査項目と概要

整理項目は、公開番号、発明の名称、出願人、技術内容、技術区分、課題である。なお、技術区分は、素子構造(半導体、電極等の構造)、素子組成(半導体の組成)、増感剤(色素)、電荷輸送材(電解質、イオン伝導体)、電池構造(半導体、電解質などを含めた全体構造)とし、また、課題は、変換効率、耐久性、製造コストなどとした。整理した結果は、表1の通りである。

3. 公開件数

公開件数の全体的な動向を、図1の公開件数推移に示す。2000年は9月までの公開件数を元に12月までに出版公開される件数を期間の按分により推定したものであるが、1999年以降の公開が大半を占めている。このように1997年以降、民間での開発が特に活発になっていることがうかがわれる。また、出願人を見ると、シリコン系材料を中心とした太陽電池メーカーとは異なった企業が多く、酸化物半導体材料であるチタニアや色素材料を取り扱う化学分野の企業が多

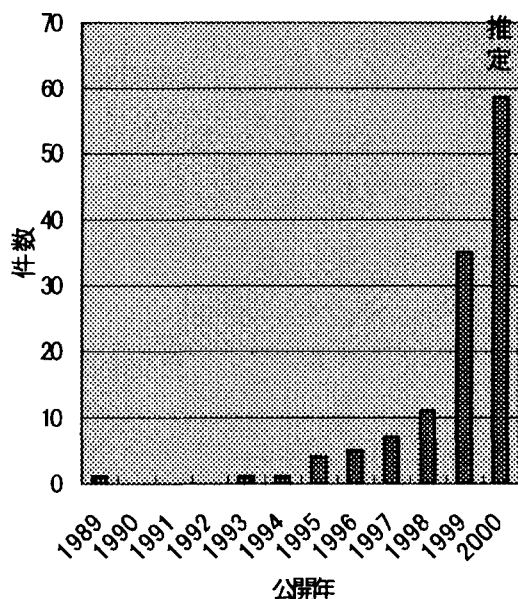


図1 特許公開年件数変化

いことが特徴的である。

4. 出願の技術区分と内容

出願の技術区分を図2に示す。
チタニアなどの変換材料、増感剤、電荷輸送材など材料開発が全体の60%を占め、素子構造、電池構造が40%を占める。変換材料については、チタニアの表面改質や粒子径を規定したものが多い。また、酸化ニオブを用いたもの、特定化学式の紫外線吸収剤やイオウ、リンの含有量の規定など、複数の物質で変換材料を構成するものが続いている。

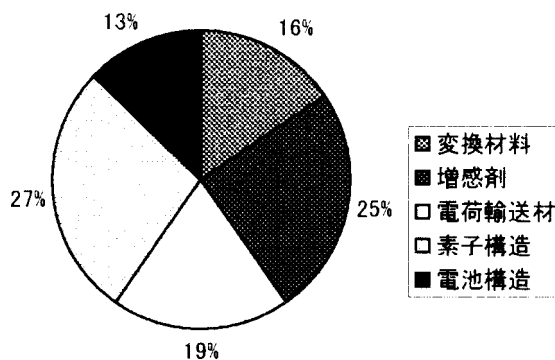


図2 出願の技術区分

4. 1 材料

増感剤はメチン連鎖系としてメロシアニン、フタロシアニン、インジゴ、トリフェニルメタン、クマリン、ピリジン、ポリハロゲン化物、アクリジン、金属錯体などがある。グレッツェルらが発表したルテニウム錯体から様々な色素が出願され、金属を用いない有機化合物色素も出願されている。メチン基、ポリメチン基を持つもの(31:特開平 11-67285、38:特開平 11-163378、39:特開平 11-167937、43:特開平 11-214730、44:特開平 11-214731)、フタロシアニン化合物(14:特開平 9-199744、32:特開平 11-74003、50: 特開平 11-265738)、トリフェニルメタン骨格やクマリン骨格などを特定した色素(21:特開平 10-93118)など多岐にわたる。特に、1999年以降に出願が多くなっている。また、これらは光電変換効率の向上を目的としたものが多い。

電荷輸送材は、溶液系のみ出願は少なく、ゲル電解質や高分子化合物を含有するものが多い。光電変換効率向上を目的として色素を吸着した多孔質半導体の内部や微粒子半導体表面に電解質を形成させることを手段としたもの、電解質の経時劣化を防ぎ耐久性確保を目的として高分子化合物の固体層に電解質を保持させるものがある。また、固体電解質を多孔性物質内部に存在させるためにモノマーと電解質を含む混合物を多孔質に含浸させてモノマーを重合させる方法もある。電荷輸送材としては、芳香族アミン化合物、チオフ

エン化合物、トリフェニレン誘導体などがある。

4. 2 素子構造、電池構造

素子構造と電池構造に関しては、EPFLから色素増感型太陽電池の基本とも言うべき半導体表面に光増感層を備えた電池構造(グレッツェル・セル)がある(1:特開平 1-220380)。このグレッツェル・セルの基本特許が出願されて以来、集光を効率よく行うための色素を担持した半導体の形状や反射層を設けるなどの構造が提案されている。また、色素を複数用いることによって広範囲の光波長域を吸収する方法も提案されている。

具体的には、半導体表面を粗面とするなどにより吸収面積を拡大することによるもの(1:特開平 1-220380、4:特開平 7-176773、49:特開平 11-260428、53:特開平 11-273754、64:特開平 11-354169、68:特開 2000-21462)、反射層を設けることによるもの(17:特開平 9-259943、27:特開平 10-255863)など、また、素子組成としては半導体電極材料に導電材料を混在させること、或いは光電変換層に顔料を担持させることなどによるもの(55:特開平 11-283682、28:特開平 10-290018、50:特開平 11-265738)、特定粒径のアナターゼ型酸化チタン焼成体とすることによるもの(25:特開平 10-223924)などがある。

さらに、透明導電体層と対向電極との間の距離を短絡電流の確保とラフネスファクターの確保から各々上限、下限値を規定した素子構造(78:特開 2000-90990)がある。また、太陽電池構造としては、半導体層の層厚方向に柱状の穴を設けることにより光吸収層と半導体電極の表面積を大きくする構造(74:特開 2000-4973)、色素増感透明半導体電極を二つ設け、これらの中央部にキャリア移動層を共有する構造(77:特開 2000-90989)、第1及び第2の光電変換層を持ち、異なる色素をそれぞれの半導体材料に有することで幅広い波長領域の光を有効利用するもの(81:特開 2000-100483)がある。

素子や電池の製法に関する特許も 2000 年から多く見られる。超臨界流体を用いて電極基体表面の細孔内部まで修飾層を形成させる方法(67:特開 2000-21461)、色素の凝集を防止するために特定の化合物を色素吸着液に共存させる方法(97:特開 2000-228233)、半導体微粒子層の導電体支持体上への塗設をスクリーン印刷やゾルゲル法で、色素の半導体微粒子層への塗設をエクストルージョン型コートやワイヤバーコートを用いて量産化させるもの(71:特開 2000-36330)がある。また、太陽電池の一貫製造工程については電解質の注入および封止方法に特徴を持たせたものがある(90:特開 2000-173680、95:特開 2000-200627)。

この他に、色素吸着工程、導電性支持体を用いた素子組立工程を露点 0℃以下で行い、

電荷移動層中の水分を 1000ppm 以下に抑えて耐久性を確保するもの（89:特開 2000-150007）、透明フィルム型太陽電池により、両面からの入射光を発電に利用するとともに悪天候時には巻き上げなどでケースに収納可能なもの（101:特開 2000-243969）がある。

5. 解決課題

つぎに、発明によって解決する課題別の割合を図3に示す。光電変換効率の向上が最も大きな割合である。この中を先に述べた技術区分で見ると、増感剤（色素）と素子構造の特許が各々30%を占めている。続いて、電荷輸送材、チタニアなどの変換材料が各々15%である。このように、変換効率の向上には材料開発の他に、素子構造の役割が大きいと思われる。素子の中で光路長を確保すること、光を吸収する表面積を増加させること、光吸収波長を変えた色素の積層構造などの方法によるものが大部分である。

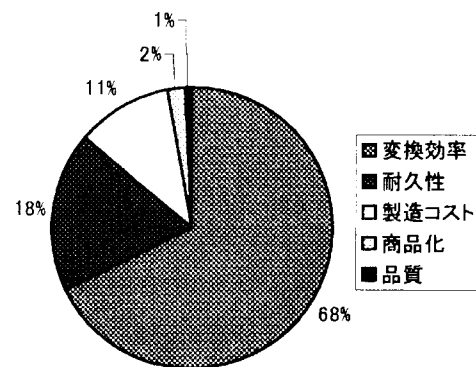


図3 解決する課題別の割合

耐久性については約40%が電荷輸送材であり、素子構造、電池構造がこれに続いている。電荷輸送材では電解質のゲル化、高分子化合物の利用によるものが多い。また、感光層への紫外線吸収剤の含有、電解質溶液の封止材の開発などがある。

6. まとめ

以上、特許出願の動向について述べたが、全体の特徴は以下の通りである。

- (1) この2年間で、特許出願が急増しており、民間での色素増感太陽電池開発が一層活発になってきていることがうかがえる。
- (2) 出願企業は既に商品製造している太陽電池メーカーとは異なり、化学系企業も多く多様である。
- (3) 内容としては変換効率向上が多くを占めており、材料開発特許が最も多い。酸化物半導体などの変換材料、色素、電荷輸送材料の各々単独の作用が中心で、相互作用を規定したものは少ない。
- (4) 耐久性に関するものが電荷輸送材を手段として、この2年で増加している。また、製

法に関するものは、この 1 年間で増加し、具体的なプロセスを想定した量産化技術領域の展開が見られる。商品化の特許はまだほとんど見られない。

(産業創造研究所 鈴木 悟)

表1 色素増感太陽電池特許調査結果一覧表（公開番号順）

No	公開番号	名 称	出願人	技術区分	課題
1	特開平 01-220380	光電化学電池とその製造方法	EPFL (ゲブリューダー・ズルツァー・アクチエンゲゼルシャフト)	素子構造	変換効率
		グレッツェル・セルの基本特許。金属酸化物半導体の表面域に、単分子吸着層を備えた、且つ半導体表面が特定の表面粗度である光電化学電池。			
2	特表平 05-504023	光電池	EPFL (グレッツェル・ミヒヤエル)	素子構造	変換材料
		金属酸化物半導体として、多孔質で高表面積の二酸化チタン層。二酸化チタン層の一部は、2～3価の金属イオンをドーブ			
3	特開平 06-279474	ルテニウム三錯体またはその塩の製造方法	石原産業	増感剤（色素）製造	製造コスト 反応収率
		カルボン酸エステルおよびシアノ基を有するルテニウム錯体3種類を有機溶媒中で反応、加水分解			
4	特開平 07-176773	光電変換素子及びその製造方法	松下電器産業	素子構造	変換効率
		色素担持半導体層の色素が担持される面を凹凸とすることで表面積を大とする。変換効率向上。			
5	特開平 07-226527	太陽電池	倉本 憲幸	電池構造	製造コスト
		含窒素複素環化合物重合膜からなる正極が固体または液体電解質を介して二酸化チタンとともに配設			
6	特開平 07-249790	光電変換材料用半導体	石原産業	素子構造	変換効率
		半導体と分光増感色素とを含有した液体を加熱還流し半導体表面に色素を吸着			
7	特開平 07-288142	イオン伝導体およびそれを用いた光電変換素子	石原産業	電荷輸送材	変換効率 導電性
		高分子化合物中に酸化還元系を含有させた固体状のイオン伝導体。			
8	特開平 08-081222	表面改質された酸化チタン膜およびその製造方法ならびにそれを用いた光電変換素子	石原産業	変換材料	変換効率 (増感効率)
		酸化チタン膜の表面をエッチングして改質。これに増感色素を吸着。			
9	特開平 08-088030	湿式太陽電池およびその製造方法	昭和電工	電荷輸送材	変換効率 導電性
		(メタ) アクリロイルカルバミド酸エステルの重合体または共重合体を含む高分子固体電解質である湿式太陽電池			

10	特開平 08-236165	高分子固体電解質およびその製造方法ならびにそれを用いた光電変換素子	石原産業	電荷輸送材	変換効率 導電性
		架橋構造を有する高分子化合物とヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の組合せによる高分子固体電解質。			
11	特開平 08-236166	電荷輸送媒体および該媒体を含有する電気化学的電池	ピーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト	電荷輸送材	変換効率 導電性
		電荷輸送媒体とそれを形成する電解質の比電気伝導率、非イオン性電荷担体移動度を規定した有機材料を使用。			
12	特開平 08-306399	光化学電池	ハイデルベルガー ドルツクマシーネン アクチェンゲゼルシャフト	電池構造 (製法)	製造コスト
		二酸化チタン、色素、電解質、場合によっては導電層の各層を印刷により被着積層。安価且つ再生可能。			
13	特開平 09-027352	多孔質物質－高分子固体電解質複合体およびその製造方法ならびにそれを用いた光電変換素子	石原産業	電荷輸送材	変換効率 導電性
		高分子固体電解質を多孔性物質の細孔内に存在。モノマーと電解質を含む混合物を多孔質に含浸、モノマーを重合。			
14	特開平 09-199744	フタロシアニン化合物、及びこれを用いる湿式太陽電池	山本化成	増感剤（色素）	変換効率 吸着性
		光増感色素としてフタロシアニン化合物。有機溶媒への溶解性、二酸化チタンへの吸着性良好			
15	特開平 09-230396	希土類錯体複合発光材料を用いる光変調増感型太陽電池の製造	足立 吟也	増感剤	変換効率
		蛍光特性を有する希土類錯体をシリカの無機－有機複合型固体マトリックス内にゾルゲル法により導入した高輝度発光材料を、電池表面に被覆。			
16	特開平 09-237641	多孔質電極及びそれを用いた太陽電池	工業技術院長	変換材料	変換効率 高電圧
		酸化ニオブからなる多孔質半導体電極。色素を吸着させた酸化ニオブからなる半導体電極による太陽電池。			
17	特開平 09-259943	湿式太陽電池	東京瓦斯、住友化学工業、山田興一	素子構造 (反射層)	変換効率
		アノード電極の導電性層と色素の間に光反射率の高い金属からなる反射層を設ける。			
18	特開平 09-306553	光電変換型二次電池	科学技術振興事業団、桑原純	電池構造	二次電池
		放電・充電機能を併せもつ。酸化種が有色で還元種が無色の酸化還元溶液を色素吸着半導体層と透明導電体層間に充填。			
19	特開平 09-306554	色素増感系乾式光電池の製造方法	科学技術振興事業団、桑原純	電荷輸送材 電池構造 (製法)	変換効率、 耐久性
		電解質ゾル液をスピンコート法で塗布しゲル化。多孔質化合物半導体層の細孔内部まで酸化還元層が良好な接合。			

20	特開平 10-092477	有機色素増感型酸化半導体電極及びそれを含む太陽電池	工業技術院長	変換材料 素子構造 増感剤	変換効率
		酸化半導体膜厚は10nm以上、見かけ表面積に対する実表面積が10倍以上、色素はフェニルキサンタン			
21	特開平 10-093118	有機色素増感型酸化半導体電極及びそれを含む太陽電池	工業技術院長	増感剤 素子構造	変換効率
		有機色素をトリフェニルメタン骨格、クマリン骨格、アクリジン骨格から選択			
22	特開平 10-093121	太陽電池	富士写真フィルム	増感剤 電池構造	変換効率 耐久性
		光増感剤としてポリハロゲン化物錯体を用いる。可視または近赤外で光吸収極大を有するポリヨウ化物錯体が望ましい。			
23	特開平 10-112337	湿式太陽電池	ニコン	素子構造 (電極)	変換効率
		半導体電極を、導電性基板の金属の一部を酸化した酸化膜で構成する。半導体電極と起電力取り出し電極との界面電気抵抗、半導体電極内抵抗を低減。陽極酸化、水熱処理			
24	特開平 10-212120	酸化チタン膜の製造方法及び酸化チタン分散液組成物	シャープ	変換材料 (製法)	品質 (接着性)
		特定式で示されるグライム系溶剤に酸化チタン粒子を分散させた分散液を支持体に塗布・焼成。クラック防止、良接着性膜。			
25	特開平 10-223924	光電変換素子とその製造方法	富山県、富山軽金属工業、中越合金鑄工、タナカエンジニアリング	変換材料 素子構造	変換効率
		平均粒径が100nm以下1nm以上のアナターゼ型酸化チタン粉末を焼成。			
26	特開平 10-233238	光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法	富士ゼロックス	増感剤 素子構造	変換効率
		半導体基材上にハロゲン原子を有する脂肪族炭化水素基を含む膜と、ハロゲン原子と反応可能な官能基を持つ色素とを膜表面へ固定。			
27	特開平 10-255863	色素増感太陽電池	財団法人電力中央研究所	素子構造	変換効率
		セル内に高屈折材料薄膜と高屈折材料粒子を堆積させた光反射層を設ける。変換効率向上。			
28	特開平 10-290018	光電変換材料用半導体及びそれを用いた化学電池	富士写真フィルム	素子構造	変換効率
		低ガラス転移温度のポリマーフィルム等を含む透明支持体と、色素を吸収した半導体と導電材の混合体からなる光電変換材料。高温での加熱焼結不要。			
29	特開平 10-290021	色素増感型光電変換素子の製造方法	三菱重工業	素子構造 (製法)	色素の安定 付着
		色素の含浸処理する親水性有機溶媒に水を添加。色素を高密度、安定に付着。			

30	特表平 10-505192	電気化学式太陽電池セル	キータ ホールディングソシエテ アノニム	電荷輸送材 電池構造	変換効率 内部抵抗の 低減
		作用電極プレート間の隙間に電解質を充填しない電池。金属酸化物半導体層の頂面に第2電極として作用する電氣的活性な触媒を直接沈着。			
31	特開平 11-067285	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	変換効率
		感光層に特定構造の色素により増感された半導体微粒子を含有。色素構造式。			
32	特開平 11-074003	光電変換材料用光増感剤、光電変換材料およびその製造方法ならびに光電変換装置	シャープ	増感剤	変換効率
		色素はインターロッキング基と疎水基を有するフタロシアニン、ジオキサジン、インジゴ誘導体。			
33	特開平 11-097725	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	製造コスト 廉価な増感 剤
		導電性支持体上に、特定式で表され且つ分子内に少なくとも2つの酸性基を有する有機色素を用いた光電変換素子			
34	特開平 11-102734	光電変換材料用半導体、その製造方法及び太陽電池	シャープ	素子構造 (製法)	変換効率 吸着性
		光増感色素を溶解した非プロトン性溶液に半導体を浸漬、半導体上に色素を吸着			
35	特開平 11-126917	光電変換素子および光再生型光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材 (ゲル)	耐久性
		ゲル電解質含有層のゲルがカーボネート基、窒素原子複素環、他の構成単位を規定。変換特性、耐久性。			
36	特開平 11-144772	半導体電極およびその製造方法、ならびにそれを用いた光電池	富士ゼロックス	素子構造	変換効率
		微細孔の孔径度数分布が複数ピーク有する金属酸化物多孔体からなる半導体電極。			
37	特開平 11-144773	光電変換素子および光再生型光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材	耐久性
		芳香族三級アミン化合物で分子量1000以上の有機正孔輸送剤を含有する正孔輸送層。電解液漏れ無し、耐久性向上。			
38	特開平 11-163378	光電変換素子	富士写真フィルム	増感剤	変換効率
		特定の構造式で表されるポリメチン色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子。			
39	特開平 11-167937	光電変換素子	富士写真フィルム	増感剤 素子構造	変換効率
		半導体粒子表面に対して垂直方向に色素発光団が複数個存在するように有機色素を吸着。特定構造式で表示されたメチン系色素使用。			

40	特開平 11-171537	被膜構成体及びその製造方法	松下電工	素子構造	変換効率
		膜厚が小さく表面積が大きい被膜構成体。ゾルコートした基材を、金属フッ化物溶液と接触させ、微細構造を持つ金属酸化物膜を形成。			
41	特開平 11-176489	光電変換素子および光再生型光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材電池構造	変換効率 耐久性
		半導体と、トリフェニレン誘導体等の円盤状化合物またはその反応物を含む電荷輸送材料より構成。経時特性劣化小、耐久性。			
42	特開平 11-185836	光電変換素子および光再生型光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材(ゲル)	変換効率 耐久性
		ゲル電解質の含有層を色素を吸着した半導体微粒子含有層の上に形成。光電変換特性、耐久性。			
43	特開平 11-214730	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	変換効率
		特定式表示のポリメチン色素により増感された半導体微粒子を含む。800nm以上の赤外光の利用可能。			
44	特開平 11-214731	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	変換効率
		特定式表示のポリメチン色素により増感された半導体微粒子を含む。			
45	特開平 11-219734	光電変換材料用半導体及びこの半導体を用いた積層体並びにこれらの製造方法および光電池	積水化学工業	変換材料	製造コスト
		透明導電膜上に、光照射により半導体が形成される半導体前駆物を設けた光電変換用半導体。透明導電膜としてITOのような光透過性および導電性に優れたものを使用。(加熱処理省略)			
46	特開平 11-238905	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	変換効率 製造コスト
		特定式で示されるメロシアン色素により増感された半導体微粒子を用いた素子および電池			
47	特開平 11-250944	湿式太陽電池	ニコン	電池構造	変換効率 電流低下防止
		色素を担持した半導体電極と電解質を介して対極をなす面に透明導電膜を形成。透明基板の他方の面に光触媒膜を設ける。			
48	特開平 11-260427	透明半導体電極及びそれを用いた光化学電池	東芝	素子構造	変換効率
		透明電極上に形成する透明半導体層の形状を、特定のハウドルフ次元を持つ輪郭形状とする。			
49	特開平 11-260428	光化学電池	東芝	電荷輸送材	耐久性
		電荷輸送層を液晶状態、或いは非晶質を含むもので構成。低分子溶媒の消失や電気抵抗増加、熱サイクルによる劣化を防ぐ目的。			

50	特開平 11-265738	光半導体電極、およびそれを用いた光電	富士ゼロックス	増感剤 素子構造	変換効率
		光電変換層が有機顔料を保持。有機顔料はフタロシアニンあるいはナフタロシアニン系顔料が好適。			
51	特開平 11-266028	光電変換素子	東芝	電池構造	変換効率
		セル内部抵抗を上昇させる透明電極を用いず電極間間隔を拡大せず、入射光の光路長を拡大したセル構造。			
52	特開平 11-273753	色素増感型光電池	積水化学工業	電池構造	変換効率
		光電変換層を、光透過性絶縁基板を挟んで少なくとも2層交互に積層。単位面積当たりの出力と光電変換効率向上。			
53	特開平 11-273754	有機色素増感型酸化物半導体電極及びそれを含む太陽電池	工業技術院長	素子構造 変換材料 増感剤	変換効率
		酸化物半導体膜厚は10nm以上、見かけ表面積に対する実表面積が10倍以上、色素はジプロモフルオレセイン、他。			
54	特開平 11-273755	有機色素増感型ニオブ酸化物半導体電極及びそれを含む太陽電池	工業技術院長	素子構造 変換材料 増感剤	変換効率
		ニオブ酸化物半導体膜と、9-フェニルキサンテン骨格を有し、且つアミノ基を有する有機色素を備える。10nm以上の厚さ、他。			
55	特開平 11-283682	色素増感型太陽電池	住友大阪セメント	変換材料	変換効率
		酸化物半導体電極材料に導電性物質を混在させる。酸化物半導体電極の抵抗率を低下させ変換効率向上。			
56	特開平 11-284250	フェナジノン誘導体およびそれを用いる光電変換素子	シャープ	変換材料 電池構造	変換効率、 耐久性
		特定式で示されるフェナジノン誘導体を有機光電変換素子に用いる。			
57	特開平 11-288745	フレキシブル湿式太陽電池とその製造方法	ニコン	電池構造	可撓性 変換効率
		5 μ m~0.5mm厚さの箔状基板と同様厚さのガラスまたはプラスチック基板を用いてフレキシブル化			
58	特開平 11-307141	湿式太陽電池及びその製造方法	ニコン	電池構造 (製法)	耐久性 電解液の漏洩防止
		有機溶媒を含む電解液の封止方法。導電性基板にエッチングで凹部を作り電解液を注入、他は面接触の接着。			
59	特開平 11-310898	結晶性酸化チタン膜の形成方法	積水化学工業	変換材料 (製法)	結晶性酸化 チタン
		電気泳動法により導電性基板上にチタンアルコキシド重縮合体を堆積し、400℃以上で焼成。膜厚1 μ m以上の膜形成。			

60	特開平 11-312541	太陽電池	ミノルタ	電池構造	変換効率 耐久性
		透明電極と酸化物半導体の多孔体との間に多孔体と同一物質の緻密膜を設け、接触性を高める。変換効率向上。			
61	特開平 11-339866	光電変換素子及び色素増感型太陽電池	シャープ	電荷輸送材	耐久性
		電極間に高分子多好膜からなる固体層を設置。この固体層の空隙に電解液を保持。液漏れ軽減で長期間安定化。			
62	特開平 11-339867	光電気セルおよび光電気セル用金属酸化物半導体膜の製造方法	触媒化成工業	変換材料 (製法)	変換効率
		アナターゼ型酸化チタンを含む光電変換セル。結晶子径 (5~50nm)、コロイド粒子径を規定。ペルオキシチタン酸を加熱・熟成して製造などにより、変換効率を向上。			
63	特開平 11-339868	電荷輸送材料、光電変換素子及び光再生型光電気化学電池	富士写真フイルム	電荷輸送材	変換効率
		互いに隣接したフェニル基が架橋されたトリフェニルアミン誘導体を含有する電荷輸送材。およびこれを用いた光電変換素子により耐久性を確保。			
64	特開平 11-354169	光電池	3 M	素子構造	変換効率
		酸化チタンの膜に径10~400nmの空隙を少なくとも1個有することにより、大きな分子をできるだけ多く酸化チタンの膜が吸着。光電流が向上し変換効率向上。			
65	特開平 11-345991	太陽電池	リコー	素子構造	耐久性 製造コスト
		光入射面に紫外線を吸収する部材を設けたセル。例えば、CeO ₂ 等を含む鉛ガラスのヒドロキシベンゾフェノン系の紫外線吸収剤を含む樹脂。耐久性確保。			
66	特開 2000-21460	色素増感型太陽電池	豊田中央研究所	素子構造	製造コスト
		透明電極に用いる SnO ₂ 等は電気抵抗が高かつ、非常に高価。線状の中心電極を網目状に設け、光の透過性を維持した電極とし、透明板は導電性不要。これにより低コスト化。			
67	特開 2000-21461	酸化物半導体電極の製造方法	豊田中央研究所	素子構造 (製法)	変換効率
		多孔質の酸化物半導体よりなる電極基体の表面に修飾層の前駆体を溶解した超臨界流体を接触させ、電極基体表面の細孔内部まで修飾層を形成。この上に色素を配置し、変換効率を向上。			
68	特開 2000-21462	酸化物半導体電極の製造方法	豊田中央研究所	素子構造 (製法)	変換効率
		活性炭粉末などの高比表面積を有する基材上に酸化物半導体層を形成させ、基材を除去することで酸化物半導体の比表面積を低下させずに電子の移動制限を緩和して、変換効率を向上。			
69	特開 2000-26487	増感剤として有用な金属錯体、酸化物半導体電極及び太陽電池	工業技術院長	増感剤	変換効率
		光吸収波長領域が広くかつ吸収係数の大きい色素。有機色素を配位子として含む特定金属錯体。1,10フェナントロリン、カルボン酸、ハロゲン、Ⅷ族金属などで構成。変換効率向上。			

70	特開	2000-30767	湿式太陽電池の製造方法	ニコン	電池構造 (製法)	製造コスト
			湿式太陽電池を簡易な方法で安定に製造可能にする方法。透明基板の形状、電解液の注入および封止工程などから成る一貫製造工程。			
71	特開	2000-36330	光電変換素子の製造方法	富士写真フィルム	電池構造 (製法)	製造コスト 品質
			半導体微粒子層の導電体支持体上への塗設をスクリーン印刷又はゾルゲル法で、色素の半導体微粒子層への塗設をエクストルージョン型コータ又はワイヤバーコータ。量産性と均一性。			
72	特開	2000-36331	金属酸化物、半導体、光電変換材料用電極及び太陽電池	コニカ	増感剤	変換効率 安定性
			Dye-[E(Z)]Kで表される反応性分光増感色素と軟化ケイ素、酸化チタンなどを反応して得られる色素が化学結合により多孔質半導体と連結。光電変換効率向上と安定性。			
73	特開	2000-36332	電解液、光電変換素子および光再生型光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材	耐久性 変換効率
			特定の構造を有する化合物1種または2種を溶媒として含む電解液。溶媒は高沸点。光電変換効率および耐久性の向上。			
74	特開	2000-49373	光電変換素子	三洋電機	素子構造	変換効率
			色素増感型電池において、半導体層に層厚方向に柱状の穴を連続して設け、光吸収層と半導体電極の表面積を大とする構造。変換効率の向上。			
75	特開	2000-77691	光電気セル	触媒化成工業	素子構造	変換効率
			電極層表面に突出する導電性突設部を有し、かつ金属酸化物半導体層が導電性突設部および電極層を覆うように形成。色素および酸化物半導体層の形状により変換効率を向上。			
76	特開	2000-82507	光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材	耐久性
			電荷輸送層にベンゼン誘導体を含有。耐久性の確保と光電変換効率の向上。			
77	特開	2000-90989	光増感型光化学電池	東芝	素子構造	変換効率 電圧
			色素増感透明半導体電極を2つ設け、これらの中央部に配したキャリア移動層を共有。起電力および光電変換効率を向上。			
78	特開	2000-90990	光化学電池およびその製造方法	東芝	素子構造	変換効率
			透明導電体層と対向電極との間の距離を2 μ m以上10 μ m以下。上限距離は短絡電流密度の確保、下限距離はラフネスファクターの確保から規定。特に固体電荷輸送層での変換効率の向上。			
79	特開	2000-90991	光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材	変換効率 耐久性
			窒素の α 位炭素に特定の置換基を有する特定分子量の含窒素芳香族環化合物を含有。分子量は1000以下、電解質に対して1~20%。変換効率の向上と特性劣化防止。			

80	特開 2000-100482	色素増感型太陽電池	松下電器産業	増感剤	変換効率 耐久性
		銅ピリジン一価錯体を1種以上含む増感色素。これを担持する半導体電極の酸化物半導体に対する吸着性に優れている。変換効率の向上と安全性、耐久性確保。			
81	特開 2000-100483	光電変換素子及びその製造方法及びこれを用いた太陽電池	シャープ	素子構造	変換効率
		第1及び第2の光電変換層を持ち、異なる色素をそれぞれの半導体材料に有することにより、幅広い波長領域の光を有効利用。変換効率の向上。			
82	特開 2000-100486	電解質および光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材	変換効率 耐久性
		特定の化合物の1種以上と高分子化合物の1種以上を含む電解質。光電変換特性と耐久性の向上。			
83	特開 2000-101106	光電変換素子用半導体の製造方法、光電変換素子用半導体膜および光電気化学電池	富士写真フィルム	素子構造 (製法)	製造コスト
		導電性支持体上に形成された光電変換素子用半導体膜を、硫酸の存在下で加熱処理した後、色素増感。融点の低い多様な透明支持体の使用が可能。低コスト化。			
84	特開 2000-106222	光電変換素子用半導体膜および光電気化学電池	富士写真フィルム	変換材料	変換効率
		半導体膜が少なくとも二つの異なる粒子サイズ分布をもつ半導体微粒子から構成。その半導体膜を加熱処理。平均粒子径10～300nmおよび10nm以下の2種。変換効率向上。			
85	特開 2000-106223	光電変換素子	富士写真フィルム	電荷輸送材	耐久性
		ホール輸送層にチオフェン化合物を含有。高温高湿下の特性劣化が少なく、光電変換特性を確保。			
86	特開 2000-106224	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	耐久性
		導電性支持体上にホール輸送層とともに塗設される感光層に特定の化合物のポリメチン色素を含有。電解質溶液を用いないので光電変換効率が低下する懸念がない。			
87	特開 2000-113913	色素増感太陽電池	住友大阪セメント	変換材料	変換効率
		酸化物半導体電極材料の少なくとも一部が、酸化物半導体電極材料の伝導帯のエネルギーレベルより高いエネルギーレベルの酸化物半導体電極材料で被覆。変換効率の向上。			
88	特開 2000-150005	色素増感型太陽電池の製造方法	ニコン	素子構造 (製法)	耐久性 品質
		透明基板に形成した透明導電膜と導電性基板に形成した増感色素を担持した酸化膜とも向かい合わせて接合し、形成した空隙に電解質を注入。基板の変形が生じない。			
89	特開 2000-150007	光電変換素子およびその製造方法ならびに光電気化学電池	富士写真フィルム	素子構造 (製法)	耐久性
		色素吸着工程、導電性支持体を用いた素子組み立て工程を、露点が0℃以下の環境下で行う。光電変換素子中、電荷移動層の水分は1000ppm以下が好ましい。耐久性確保。			

90	特開	2000-173680	色素増感太陽電池及びその製造方法	ニコン	素子構造 (製法)	耐久性
			透明基板と対極との間に存在する電解質溶液をシリコンゴム層で封止し、その上から封止用固形物で固着。長期間安定な封入が可能で、耐久性確保。			
91	特開	2000-178791	多孔質酸化チタン皮膜の製造方法	ニコン	変換材料	製造コスト
			チタン表面に見かけの面積の数百倍から千倍に増加した0.1 μm 以上の厚さをもつ多孔質酸化チタン皮膜を形成。3つの工程から製造。			
92	特開	2000-178792	酸化物膜の製造方法	ニコン	変換材料	製造コスト
			チタン表面に見かけの面積の数百倍から千倍に増加した表面積をもつ多孔質酸化チタン皮膜を形成。金属基板上に陽極酸化膜を形成する工程、それから酸化膜を形成する工程から製造。			
93	特開	2000-195569	光化学電池およびその製造方法	東芝	増感剤	変換効率
			色素層が少なくとも2つの、それぞれ異なった色素からなる色素層が積層された積層色素層。色素層の光吸収の量がより多く、広い波長域で光を吸収し、変換効率向上。			
94	特開	2000-195570	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	変換効率 製造コスト
			特定の化学式で表されるポリメチン色素により増感される半導体。光吸収およびこれによる電子・正孔の発生は色素で発生。低コストで変換効率を向上。			
95	特開	2000-200627	色素増感型太陽電池及びその製造方法	ニコン	素子構造 (製法)	耐久性
			透明導電膜が形成された透明基板と任意の基板との接合により形成された隙間に、色素増感半導体電極基板を挿入し、隙間にヨウ素電解液を注入。			
96	特開	2000-223167	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	変換材料	耐久性
			感光層に特定化学式の紫外線吸収剤および半導体微粒子を含有。紫外線吸収剤は420nmよりも短波長に吸収極大をもち、使用量は 5×10^{-6} から 5×10^{-2} モル/ m^2 。耐久性および変換効率確保。			
97	特開	2000-228233	色素吸着半導体微粒子および半導体微粒子への色素吸着方法ならびに光電変換素子および光電気化学	富士写真フィルム	素子構造 (製法)	変換効率
			色素および特定の化学式で表されるヘテロ環を有する化合物を半導体微粒子に吸着。特定化合物を色素吸着液に共存させるか色素吸着させた半導体微粒子を洗浄。色素の凝集を防止。			
98	特開	2000-228234	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材	耐久性
			電荷移動層が水酸基および/またはカルボキシル基を有するポリマーと少なくともイソシアナート基を2個以上有する化合物とを反応して得られる生成物を含有するゲル電解質。			
99	特開	2000-231942	色素増感型太陽電池	ニコン	電池構造	変換効率
			透明基板と透明導電膜との間に、透明基板を所定の領域に分割するように取り出し電極を配置。大面積化しても変換効率を確保。			

100	特開	2000-235874	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	変換材料	変換効率
			半導体微粒子のイオウとリンの含有量がそれぞれ0.0001から0.3wt%、0.00001から0.01wt%の範囲。変換効率の向上。			
101	特開	2000-243989	透明フィルム型太陽電池モジュール	大日本印刷	電池構造	変換効率 耐久性
			カバーフィルム/熱接着性樹脂/発電素子/基板用透明フィルム/熱接着性樹脂/カバーフィルムで構成。両面からの入射光を発電に利用。悪天候時には巻き上げなどでケースに収納。			
102	特開	2000-251532	電解質、光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	電荷輸送材	耐久性
			特定の化学式で表される2種の化合物を含むアクリレート系モノマーを加熱等でラジカル重合させた架橋重合体の高分子化合物を含有。電解質の耐久性を向上。			
103	特開	2000-251957	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	変換効率
			導電性支持体上に特定の化学式で表される金属錯体色素を用いた素子。変換効率の向上。			
104	特開	2000-251958	光電変換素子および光電気化学電池	富士写真フィルム	増感剤	変換効率
			特定の化学式で表されるポリメチン色素により増感された半導体微粒子で構成。			
105	特開	2000-260493	太陽電池	テイカ	増感剤	変換効率
			チタニア多孔質膜の表面に増感色素とドデシルベンゼンスルホン酸塩との混合物からなる膜を形成するか、またはチタニアと色素の間にドデシルベンゼンスルホン酸塩膜を形成。			
106	特開	2000-268889	光発電装置	東芝	増感剤	変換効率
			金属と金属に配位する配位子で構成する特定の化学式で表される金属錯体化合物。特定波長範囲の光で一つの配位子Laから一つの配位子Lbへ電子移動。変換効率の向上。			
107	特開	2000-268890	光電変換素子および光電変換素子用の光増感色素	東芝	増感剤	耐久性
			電極と電荷輸送層の剥離が抑えられた固体の増感型光電変換素子。色素としてルテニウム、オスミウム、鉄の金属と特定化学式の有機配位子等で構成。金属と電荷輸送層とを結合。			
108	特開	2000-268891	多色色素増感透明半導体電極部材とその製造方法、多色色素増感型太陽電池、及び表示素子	東芝	電池構造	商品化
			透明半導体層の上に複数色の増感色素を吸着部を形成。表示素子、または看板等の複数の部位に複数の色を配置。			
109	特開	2000-268892	光電変換素子および光電池	富士写真フィルム	増感剤	変換効率
			半導体微粒子に色素が2種以上吸着。一種の色素は300から600nm、他の色素は600から850nmの波長で量子収率が最大値。広範囲の波長の光を利用して変換効率向上。			

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ、
新エネルギー・産業技術総合開発機構の許可を
受けて下さい。

新エネルギー・産業技術総合開発機構
〒170-6027 東京都豊島区東池袋3丁目1番1号
電話 03-3897-9421（太陽技術開発室）