

# 高付加価値化色素増感太陽電池の開発

－色素増感太陽電池の多色化及び金箔利用－

嶋田一裕\* 豊田丈紫\* 南川俊治\*

光を電気に変える太陽電池において、色素増感太陽電池と言われる新型の太陽電池が1990年代に発明された。この電池は、様々な色が利用できるために意匠性が高く、微弱な光(室内光)でも発電可能である。そのため、屋内インテリアとしての利用が期待されている。本研究ではインテリア品として利用促進されるように、セルの多色化や石川県の伝統産業である金箔を色素増感太陽電池の電極として用いたセルの作製を目的とした。多色化は、筆の使用や浸漬方法を用いることで可能であった。電極については、色素増感太陽電池では電解質としてヨウ素液を用いるために、金を溶解してしまう課題がある。加えて、酸を含む電解液では、金箔と基板間の接着剤を溶解させる。そこで、ヨウ素以外、酸を含有していない電解液を探索し、コバルト錯体やキノン系化合物を用いることで金が溶解されず発電可能となった。実用的な10cm角セルでは、電解質の液漏れが課題となったが、金箔の貼る面積や貼り方を改善することで、液漏れを防ぐことができた。

キーワード: 色素増感太陽電池, 多色化, 金箔

Development of High Added-value Dye-sensitized Solar Cell  
- Multi Colors and Gold Leaf use of Dye-sensitized Solar Cell -

Kazuhiro SHIMADA, Takeshi TOYODA and Toshiharu MINAMIKAWA

In the field of solar cells, in which light is converted into electricity, a new solar battery referred to as the dye-sensitized solar cell was invented in the 1990s. These batteries have high designability as various colors can be used, and even faint light (indoor light) can generate electricity. Therefore it is anticipated that these batteries will be used indoors. In this study, we aimed to manufacture a dye-sensitized solar cell using various colors and an electrode made using gold leaf, a traditional product of Ishikawa, in order to promote the use of dye-sensitized solar cells indoors. The use of multiple colors was made possible by using a writing brush and the dipping method. There is an issue in that gold leaf dissolves when using iodine solution as an electrolyte for the dye-sensitized solar cell. In addition, when using electrolytes containing acid the adhesive between the gold leaf and substrate is dissolved. Therefore, we searched for an electrolytic solution that does not contain iodine or acid. As a result, electricity generation was achieved without the dissolving of the gold through the use of a cobalt complex or quinone-based compound as an electrolyte. In a practical-use 100cm<sup>2</sup> cell, there was an issue with electrolytic fluid leakage, however this was solved through making improvements in the gold leaf adhesion area and adhesion method.

Keywords: dye-sensitized solar cell, multi color, gold leaf

## 1. 緒 言

太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池は、エネルギー問題や温室効果ガス削減の対策として注目を集めている。現在、シリコンを原料とした太陽電池が世界の90%以上の市場を占めている。しかし、この種類の太陽電池の製造には、高純度のシリコン材料を使用しているため入手が限られ、製造工程も複雑であり、製造装置も高価であるため資本金のある企業しか参入

することができないのが現状である。

一方、新しいタイプである色素増感型太陽電池は、1990年代に発明され、簡単な構造かつ入手しやすい材料で構成されている<sup>1)-3)</sup>。製造も塗布・印刷といった簡便な方法を使うことができ、低コスト化を図ることができる。そのため、中小企業でも参入することが可能である。

さらに、色素増感太陽電池の特徴として、様々な色の色素を利用できるほか、微弱な光でも発電可能なた

\*電子情報部

め屋内で発電できる。また、印刷時に様々な絵柄の電池が作製することもでき、意匠性の高いインテリアなどへの応用が期待できる。そこで、色素増感太陽電池をインテリアとしての利用を促進するため、多色化や石川県の伝統工芸品である金箔を用いた高い付加価値を持つ太陽電池の開発を目的とした。

石川県の伝統産業の中で、金箔は国内90%以上のシェアを有している。金箔が多く使用されているのは仏壇や仏具であるが、年々需要は減少傾向にあるため金箔の生産量も減少している。そのため、金箔の新たな利用として、インテリア品などへの応用が注目されている。

金箔の特徴としては、打ち伸ばすことにより製造される非常に薄い膜厚(100nm)や、金の優れた導電性がある。また、金箔は打ち伸ばしやすくするために少量の銀、銅が含まれている。最も一般的な4号は、金：94.43%，銀：4.90%，銅：0.66%で構成されている合金である。

## 2. 色素増感太陽電池の構造と発電原理

図1に、色素増感型太陽電池の構造と発電原理を示す。構造は、負極に色素を吸着させた酸化チタン粒子、正極に白金であり、その間を電解質(ヨウ素)が満たしている。発電は、色素が光を吸収して電子を発生(増感)し①、その電子が色素から酸化チタン粒子へ移動する②。次に電子は負極から外部回路を経由し、正極に移動し発電する③。最後に、電子は電解質を介して色素に戻る④。以上の4ステップにより発電する。

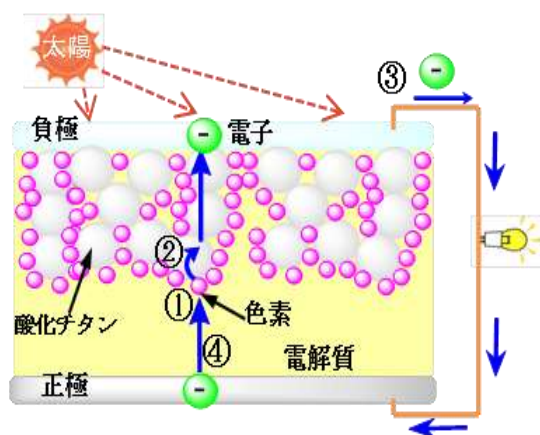


図1 色素増感太陽電池模式図

## 3. 多色化

従来の色素増感太陽電池では、一個の太陽電池は単色である。よりデザイン性を高めるために、一個の太陽電池内での多色化を検討した。様々な色素が開発されているが、色調や入手の容易さなどから4種類の色素を選定した。その4種類の色素(色)は、ルテニウム(Ru)錯体である赤色(N719)と黒色(CYC-B11)、有機色素である黄色(D131)と紫色(D358)である(図2)。ルテニウム錯体は吸収される波長域が広く発電効率が高くなる傾向があるため、発見当時から最も使用されている一般的な色素である。一方、有機色素は希少金属であるルテニウムを使用しないことにより安価に合成できる。資源的制約がないために注目を集め、ルテニウム錯体に迫る発電効率を出すものも合成されてきている。

それぞれの色素において酸化チタンの面積が4cm角

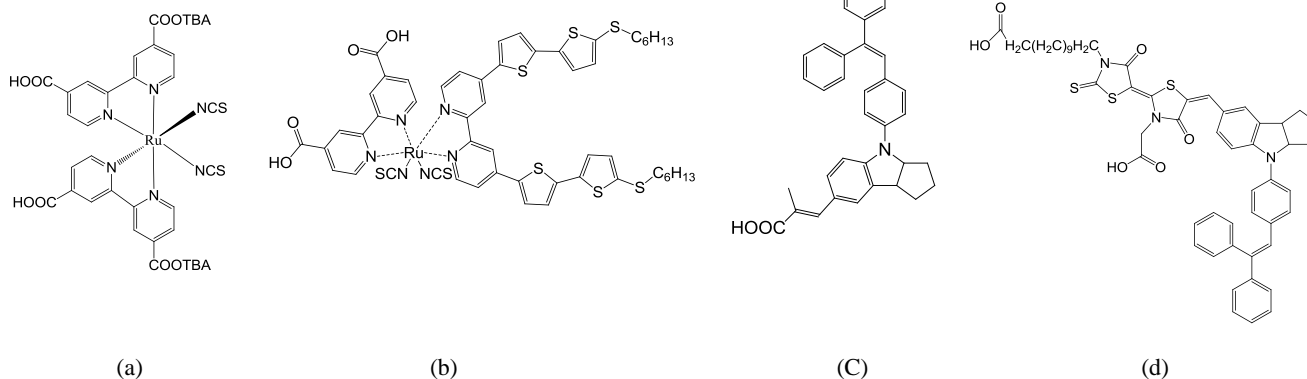


図2 色素構造式：(a)赤色(N719), (b)黒色(CYC-B11), (c)黄色(D131), (d)紫色(D358)

の実験試料の色素増感太陽電池を試作し、ソーラーシミュレーター(ABET社・#10500)の下でソースメータ(ペクセルテクノロジー(株)社・PEC-NS01)を用いて電流電圧特性を測定した(図 3)。太陽電池の変換効率は、最大出力(電圧と電流密度の積が最大)の入射光強度(100mW/cm<sup>2</sup>)に対する比より求めることができ、光を吸収しやすい色が高い発電効率を示す傾向にある。実際に、黒色が最も高い発電効率 7.2%であり、順に赤色(5.1%)、紫色(3.2%)、黄色(2.1%)であった。

次に、多色化のための着色方法として、スプレーを使用する方法、筆で塗る方法、浸漬方法を試みた。スプレー法では、広がり過ぎて目的とする場所に着色できなかった。筆で塗る方法では、従来の色素濃度よりも濃くすることによって、任意の所に着色することができ多色化が可能となった。浸漬方法では、着色部分だけを浸漬させることによって多色化が可能となった。

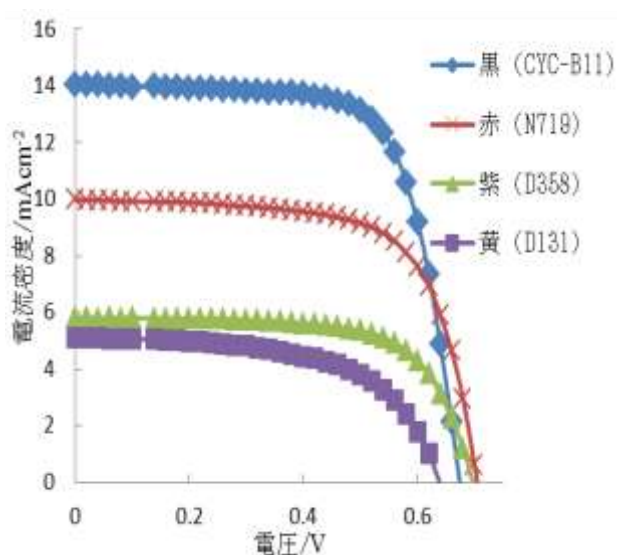


図3 各色素(黒・赤・紫・黄)における電流電圧測定  
(酸化チタン膜厚:10 $\mu$ m, 電解質:ヨウ素, 正極:白金)

#### 4. 金箔の利用

金箔を正極に使われている白金の代わりに使用することを試みた。金箔を下地導電性ガラス基板に箔用の接着剤で接着するだけで電極が作製できるので非常に簡便な手法である。従来からの真空装置を利用したスパッタ製膜と比べると製造コストが大幅に削減可能であり、基板以外の所へ製膜されることもないので使用量の削減にも繋がる。

前述のとおり色素増感太陽電池の電解質には通常、

ヨウ素液が使用される。これは、ヨウ素の酸化還元反応に対して白金の活性や、白金のヨウ素への耐食性が高いためである。しかし、ヨウ素液は金を溶解してしまうために、電極として金箔は使用できない。検討した電解質は、酸化還元作用があるキノン系電解質とコバルト錯体電解質<sup>4),5)</sup>であり、両者ともアセトニトリル溶媒で希釈された液体である。しかし一般に、キノン系電解質の中には、溶解度を上げるために酸を使用しており、この酸が金箔とガラスとの接着剤を溶解し安定的に発電できなかった。そこで、酸を用いないキノン系電解質やコバルト錯体電解質を用いたところ、安定した発電が確認できた。コバルト錯体では、色素にルテニウム系を用いると極端に発電効率が低下するため<sup>6)</sup>、色素には有機色素である MK-2 を利用した。上述の方法と同様にコバルト系電解質とキノン系電解質を用いた色素増感太陽電池の電流電圧特性を測定した(図 4)。コバルト錯体電解質(2.0%)はキノン系電解質(1.5%)より開放電圧が高くなり、発電効率も高くなる。しかし、コストではレアメタルであるコバルトを使用していないキノン系電解質が安価である。

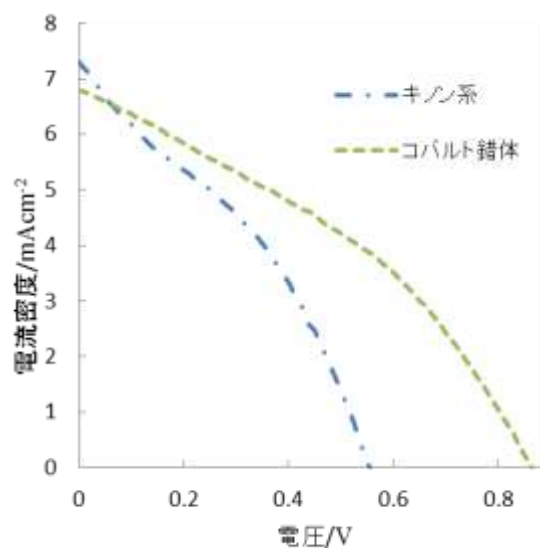


図4 各電解質(キノン系・コバルト錯体)における電流電圧測定  
(酸化チタン膜厚:5 $\mu$ m, 色素:MK-2, 正極:金箔)

#### 5. 安定性の確保

金箔を使用した色素増感太陽電池の発電を確認することができたが、数 cm 角の実験的なセルから 10cm 角の実用セルを試作すると安定性に欠ける課題が生じた。

これは、電解質である液体が漏れたためである。そこで液漏れが生じないように検討した。

### 5. 1 金箔隙間からの液漏れ

時間の経過とともに、金箔と下地導電性ガラス基板との張り合わせ接着面から電解液の漏れが生じた(図5)。そこで、これまでの基板全面での金箔であったのに対して、正極と負極を張り合わせて電解質の液漏れを防ぐ封止部分の内側のみに金箔を配置した。これにより、貼り合わせ接着面からの液漏れを防ぐことができた。また、金箔と下地導電性ガラス基板との導通については、張り合わせる金箔用の接着剤をベンジンで希釈する際に接着剤の濃度が濃い場合は導通が得られず、薄い場合は接着できなかった。約10倍程度の適切な濃度に希釈することで導通が得られ、接着可能となった。

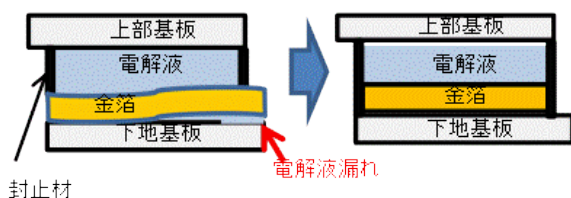


図5 改善前後の断面模式図

### 5. 2 封止材料の密着不良による液漏れ

封止部で使われる材料(封止材)としては、紫外光で硬化する光硬化性樹脂の 3035B((株)スリーボンド)と 220℃の温度で硬化する熱融着性樹脂のハイミラン(三井・デュポンケミカル(株))と EVA(エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂)を検討し、取り扱いやすく密着性が高い EVA を選定した。10cm 角セルの手作業での張り合わせでは密着不良が発生した。そこで、加熱真空貼り合わせ装置で張り合わせることで密着不良を低減した。高温加速度試験(60℃・30 日間)を行ったところ、液漏れが生じず出力低下は 10%程度であった。



図6 金箔を用いた色素増感太陽電池(10cm角)

## 6. 結 言

色素増感型太陽電池を多色化し、電極に金箔を用いることで高付加価値となりインテリアへの応用が期待できるようになった。

- (1) 多色化：4種類の色素を選定し、筆で塗る方法と浸漬方法を用いることで一つの色素増感太陽電池内で多色化することができた。
- (2) 金箔の使用：非ヨウ素の酸を用いないキノン系電解質やコバルト系電解質を用いることで、正極に金箔を用いた色素増感太陽電池を試作できた。
- (3) 安定化：10cm 角の実用的な色素増感太陽電池で金箔の設置面や封止材の接着方法を改善することで電解質の漏れを抑えることが可能となった。

## 参考文献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature*, 1991, vol. 353, p. 737-740.
- 2) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel. Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, p. 6382-6390.
- 3) A. Kay, M. Grätzel. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1996, vol. 44, p. 99-117.
- 4) H. Nusbaumer, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel.  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dbbip})_2^{2+}$  Complex Rivals Triiodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem B*, 2001, vol. 105, p. 10461-10464.
- 5) S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi. Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt(II/III) as Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells, 2002, vol. 124, p. 11215-11222.
- 6) Mosconi, Edoardo, Yum, Jun-Ho; Kessler, Florian; Gomez Garcia, Carlos J, Zuccaccia, Cristiano; Cinti, Antonio, Nazeeruddin, Mohammad K, Gratzel, Michael. Cobalt Electrolyte/Dye Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells: A Combined Computational and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 19438- 19453.