

# TECHNORIDGE

2014 303



## 特集

## 色素増感太陽電池

# TECHNORIDGE

2014 303



編集担当  
もちたに こうじ  
町谷 功司

2. ご挨拶
3. 色素増感太陽電池（DSC）とは・・・
4. DSC の発電原理と増感色素の分子設計概念
5. DSC の素子作製方法と注意点
6. DSC の評価技術
8. 機器紹介・新人紹介

## ご挨拶 中・長期的な課題の

解決に向けて

日本の経済は、アベノミクス効果で不況の長いトンネルを抜け出せた様相を呈しています。一部輸出を中心とする大企業では、その実感が得られているものかと思われます。しかし、和歌山県内企業の皆様にまでその実感が得られているとは言い難いところです。もうしばらく時間がかかるものと思われます。

県内企業がアベノミクス景気を少しでも早く実感し、その景気を長期に亘るものとするためには、現在の問題点を解決する技術も必要ですが、今後問題となる課題を見極め、その課題を解決する技術の開発が必要であると思います。

工業技術センターでは、県内企業の皆様が持つ技術的な課題の解決を支援するため、常に窓口をオープンにして、皆様方のお越しをお待ちしております。さらに、中長期的な視野で、県内企業の皆様方の現状を把握し、さらに各業界の日本国内および国外での動向を見極めつつ、潜在的に必要とされる技術開発を行っていきたく思っております。

工業技術センターは、県内企業の振興と住みよい和歌山を実現するため、努力して参ります。今後とも皆様方のご指導、ご鞭撻を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。



所長  
わさか さだお  
和坂 貞雄

### 手数料等改定のお知らせ

平成 26 年 4 月 1 日より、受託試験の手数料および貸付機器の利用料金が改定されております。

改定後の料金は、当センターのホームページ等をご覧ください。

TECHNORIDGE へのご意見、ご質問、ご感想等をお寄せ下さい。  
mail アドレス : [technori@wakayama-kg.go.jp](mailto:technori@wakayama-kg.go.jp)

# 色素増感太陽電池 (DSC) とは . . .

電子産業部 筈本 仁志

## はじめに

「太陽電池」をイメージして下さい。ほとんどの方が、屋根の上に敷き詰められたパネルを思い浮かべたことでしょう。近年、太陽電池(太陽光発電)が急速に普及していますのでイメージし易かったのではないかと思います。それでは、次に「色素増感太陽電池」をイメージして下さい。ほとんどの方が、「色素増感」とは何?と思われるでしょう。この色素増感太陽電池(Dye-sensitized Solar Cell:DSC)は、これまでの太陽電池に無い面白い特徴を持っています。将来普及したら太陽電池のイメージが変わるかもしれません。

本号では、この聞き慣れない DSC の特徴や発電原理、作製方法や評価方法を紹介します。

## DSC の特徴

図1の写真を見て下さい。赤色の当センターのロゴ「技術の掛け橋」と当センターの名称「WINTEC」が描かれたガラスです。実は、これがDSCです。普通の太陽電池とは見た目が違うことは一目了然です。色彩があり、絵柄があります。でも、光を受けると発電します。絵柄だけではなく、基板をガラスからプラスチックに変えれば折り曲げることも太陽電池自体の形を△、○、☆にもできます。つまりDSCの一番の特徴は他の太陽電池に無いデザイン性(意匠性)を持つところです。DSCの特徴はそれだけではありません。研究室レベルでの発電効率は11%で、室内灯下での出力は電卓に使われるアモルファスシリコンより優れているとも言われています。また、電圧変動が比較的小さいため、電池等の充電において複雑な電子回路が必要ないと考えられています。さらに、他の太陽電池では困難な、「電気を溜める機能」を付与することもできます。これらの機能を用いれば、一般的な太陽電池としてだけでなく、室内センサー

の電源やリモコンの電源などにも使えます。太陽電池というどちらかといえば無機質なイメージをもたれると思いますが、DSCであれば、デザイン性を付与し、他の機能も持たせた高付加価値な太陽電池ができる可能性があります。

このようなDSCですが歴史は意外に古く、坪村・松村らが1976年に発表した多孔性ZnO電極とローズベンガル色素による光起電効果が最初とされています。DSCが大きくブレイクしたのは、1991年スイスローザンヌ工科大学のグレッツェル教授のグループが開発した、多孔質酸化チタンとルテニウム錯体色素を用いた、いわゆる「グレッツェルセル」と呼ばれる構造です。

図2にグレッツェルセルの模式図を示しました。グレッツェルセルはフッ素を添加した酸化スズ(FTO)などの透明導電膜をコートした基板に酸化チタンナノ粒子(粒径20nm程度)を焼結したナノ多孔質膜を作製し、色素を吸着させた光電極と白金などの触媒層を製膜した対極との間にヨウ素溶液(電解液)を入れ、数十μmのスペーサーをはさんで張り合わせた構造で比較的簡単に作製できるのが特徴です。DSCに図柄が描けるのはこの酸化チタンの製膜法と増感色素に由来します。詳細は次ページ以降を参考にしてください。

そのようなDSCですが、良い面だけではなく課題もあります。それは耐久性の問題です。DSCでは電解液を用いるため乾電池と同様、電解液が漏洩する危険性があります。また、電解液に水分が混入すると酸化チタンの光触媒効果により色素が分解してしまいます。このような問題を世界中の研究機関、企業、大学が一丸となって解決を図っています。

グレッツェルセルが生み出されて22年が経過し、DSCの耐久性を向上させる技術も生み出され、実用化は間近とされています。近いうちに皆様のお手元に届く日が来ると思われます。



図1 色素増感太陽電池 (DSC)

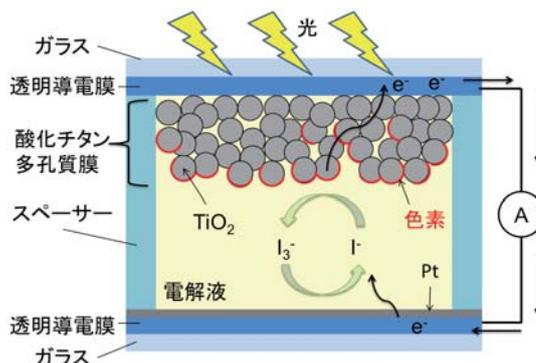


図2 グレッツェルセルの模式図

# DSC の発電原理と増感色素の分子設計概念

電子産業部 町谷 功司

## DSC の発電原理

前項にあるグレッツェルセルの構造をもつ DSC は電子が次の①～⑤のサイクルで移動することにより発電しています (図 1)。

- ① 素子に光が照射されると色素がそのエネルギーを吸収し、色素中の電子が励起される。
- ② 励起状態の色素から  $\text{TiO}_2$  に電子が注入される。
- ③  $\text{TiO}_2$  中を電子が拡散し、透明導電膜から外部回路へと流れる。
- ④ 酸化状態にある色素が電解液中の  $\text{I}^-$  により還元され基底状態へと戻る。
- ⑤ ④で酸化状態になった  $\text{I}_3^-$  が対極で外部回路を流れてきた電子により還元され  $\text{I}^-$  となる。

①～⑤がうまくサイクルするためには、 $\text{TiO}_2$  の伝導帯<色素の励起状態 (最低空軌道: LUMO) のエネルギー準位、ヨウ素の酸化還元電位>色素の基底状態 (最高被占軌道: HOMO) のエネルギー準位という関係が成り立たなければなりません。

## 増感色素の分子設計

DSC の増感色素には、ハイビスカスの花や紫キャベツなど身近にある色素を用いることができます。しかし、この増感色素は DSC の性能を左右する大きな要素の一つであり、どのような構造の色

素でも高い変換効率を示すわけではありません。

増感色素の分子設計において最も重要なのは、色素から  $\text{TiO}_2$  にスムーズに電子が注入され、かつ酸化状態の増感色素が電解液中の酸化還元体 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  など) から還元を受けやすいということです。図 2 に、DSC に用いられる一般的な有機系増感色素の分子設計の概念図を示しました。増感色素は電子供与性部位 (ドナー)、 $\pi$  共役、電子求引性部位 (アクセプター) からなり、アクセプター側に  $\text{TiO}_2$  に結合するための吸着基 (アンカー) が導入されています。このアンカーにはカルボキシル基、シアノアクリル酸基、スルホン酸基などが用いられています。このような構造の増感色素が光を吸収すると、励起された電子がドナー側 (HOMO) から  $\pi$  共役を流れ、アクセプター側 (LUMO) へと移動します。そしてアンカーを介して  $\text{TiO}_2$  へと電子が注入されます。この時、色素の HOMO 準位が電解液中のヨウ素 (など) の酸化還元準位より 0.4 eV 程度低く、LUMO 準位が  $\text{TiO}_2$  の伝導帯よりも上に存在しなくてはなりません (図 1)。また、 $\text{TiO}_2$  に注入された電子が電解液中に漏れ出すこと (逆電子移動) を防ぐために、アンカー近傍にヘキシル基などの構造を導入することも変換効率を向上させるための有効な手段となります。より高い変換効率を求める場合には、太陽光あるいは白色 LED から出る光を十分に吸収しなければならないため、吸収波長はできる限り広範囲 (可視光全域) をカバーする必要があります (図 3)。そのため、高効率な増感色素は黒色 (に近い色) になるわけです。

このように、DSC に用いられる増感色素には緻密な分子設計がなされており、変換効率向上を目指した研究が世界中で盛んに行われています。現在、当センターにおいても増感色素の分子設計・合成から素子作製・評価など一連の DSC に関する研究開発・支援を行っています。

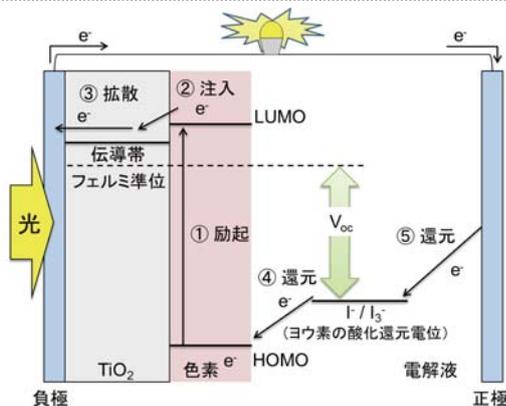


図 1 DSC の発電原理

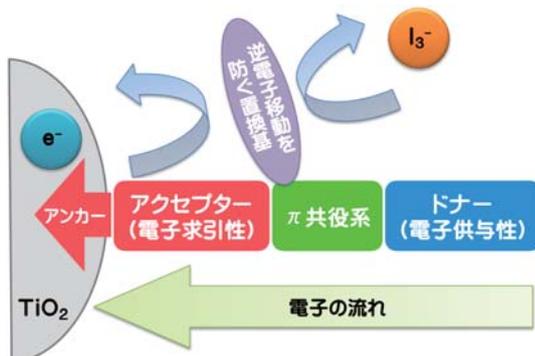


図 2 増感色素の分子設計概念

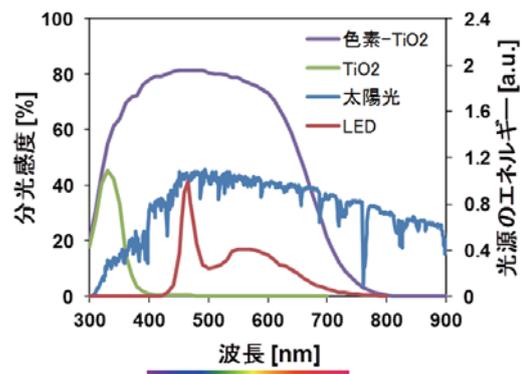


図 3 光源のエネルギー分布とDSCの分光感度スペクトル

# DSC の素子作製方法と注意点

電子産業部 町谷 功司

## はじめに

DSC の素子作製には手作業の部分が多く、論文等には記載されていない（しきれない）ノウハウがあり、再現性良く作製するにはテクニックが必要となります。ここでは、当センターで実際に行っているスキージ法とスクリーン印刷法による素子作製手順（図 1）と各工程における注意点について紹介します。

## TiO<sub>2</sub> 電極の作製

＜スキージ法の場合＞

洗浄した FTO ガラスに作製する TiO<sub>2</sub> 電極の面積より一回り大きくなるように 2 枚のメンディングテープを平行に貼り付け、TiO<sub>2</sub> ペーストをガラス棒などでスキージ（伸ば）します（図 1 (a)）。ホットプレートを用いて 120℃で乾燥させ、その後、300℃から 500℃までゆっくり昇温して TiO<sub>2</sub> 多孔質膜を焼成した後、室温までゆっくり放冷します（図 1 (c)）。ゆっくりと昇温・放冷することで、TiO<sub>2</sub> 多孔質膜のクラック発生を抑えることができます。厚い膜を作製する場合には、一度焼成したものに再度 TiO<sub>2</sub> ペーストを重ね塗りし、一度目と同様に焼成します。このようにして作製した TiO<sub>2</sub> 多孔質膜の周囲を削り、必要とする面積の TiO<sub>2</sub> 電極を作ります（図 1 (d)）。

＜スクリーン印刷法の場合＞

スクリーンマスクを用いて TiO<sub>2</sub> ペーストを FTO ガラスに塗布し電極パターンを作製する方法（図 1 (b)）で、印刷に用いるヘラの角度や押し付け圧、印刷速度によって塗布されるペーストの厚みが変化するので注意が必要になります。ペーストを塗布した FTO ガラスを 120℃で乾燥後、2 層目を重ね塗りし、数分間静置して膜表面の凸凹をならしてから、300℃から 500℃までゆっくり昇温して TiO<sub>2</sub> 多孔質膜を焼成します。厚い膜を作製する場

合はスキージ法と同様に一度焼成してから重ね塗りして必要な膜厚に調整します。

＜色素の吸着＞

空気中の水分の吸着を防ぐために TiO<sub>2</sub> 電極をホットプレートで 100℃前後に温めた状態で色素溶液に浸漬し、暗所で数時間から 1 晩程度静置します。TiO<sub>2</sub> 電極を色素溶液から取り出し余分な色素を洗い流すことで色素が吸着した TiO<sub>2</sub> 電極が完成します（図 1 (e)）。

## 白金対極の作製

洗浄した FTO ガラスを 0.1 mol/L の塩酸に 20 分間浸漬し、ガラス表面の金属成分を除去します。この FTO ガラスに白金をスパッタ蒸着し、厚さ数十 nm 程度の白金触媒層をコーティングします。この他に、塩化白金酸溶液を塗布し 450℃で焼成する方法もあります。ただし、用いる透明導電性基板の種類によっては焼成により抵抗値が大幅に上昇するため注意が必要です。

## 素子の組み立て・封止

厚さ 30 μm の熱圧着フィルムを TiO<sub>2</sub> 電極と白金対極ではさみ、130℃で圧着します。2 枚の電極間に電解液を注入してから、電解液注入口を封止します。この操作は、電解液が吸湿するのを防ぐために湿度 10% 以下の乾燥雰囲気下で行います。最後に、インジウム集電極をはんだ付けして素子のできあがりです（図 1 (f)）。

## おわりに

当センターで DSC の研究をスタートさせた頃は専門書や論文を参考にしよう見まねで素子を作製しましたが、まともに発電する素子ができず失敗の連続でした。次ページ以降に素子作製の失敗例を交えながら DSC の評価技術について紹介します。

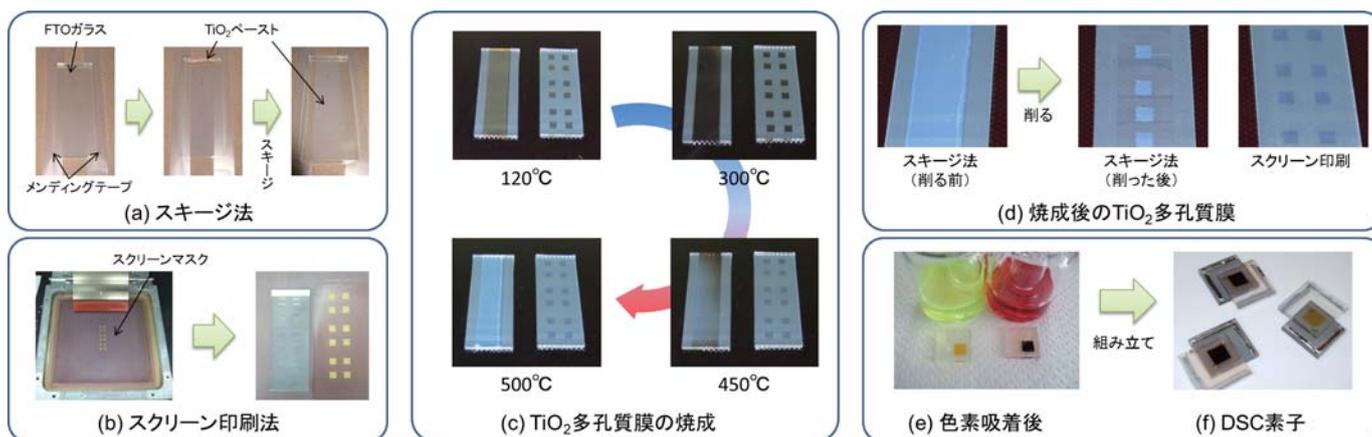


図 1 工業技術センターでの素子作製手順

# DSC の評価技術

## はじめに

DSC の評価では、多くの場合光照射によってどのくらいの出力が得られるのかを確認しますが、太陽光が降り注ぐ屋外で使用する場合と屋内の室内灯下で使用する場合は光の強度や波長が異なるために、目的にあった評価を行う必要があります。

また、電池の構成部材の特性を調べるためには実際の電池内部の環境下を再現した条件で評価しなければいけません。ここでは、実際に作製した素子を例に一般的な DSC の評価方法について注意点を挙げながら紹介します。

## TiO<sub>2</sub> 膜の観察

DSC の太陽電池特性は多孔質酸化物半導体膜の状態や膜厚によって変化します。例えば、色素や電解質の性能を調べたい場合、膜厚を一定にした方が再現性のある結果を得ることができます。そのためには膜厚測定や膜の表面観察が重要になってきます。レーザー顕微鏡は非接触で膜表面を傷つけずに膜厚を素早く測定でき、同時に膜の表面を観察することもできる有用な装置のひとつです。図 1 には、焼成後の TiO<sub>2</sub> 膜の表面観察例を示しています。図 1 の表面像からは正常な TiO<sub>2</sub> 膜とクラックがある膜の違いがはっきりわかると思います。膜厚測定の結果 (図 2) から膜厚は 15 μm 程度であることがわかります。さらに詳しく観察する場合は、電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、P. 8 参照) での観察が有効な手段となります。図 3 に TiO<sub>2</sub> 膜の FE-SEM 画像を示します。10 万倍以上に拡大すると微粒子の形状や焼結の様子などを確認

することができます。

## 太陽電池特性の評価

太陽電池の変換効率や出力を調べるために電流-電圧 (I-V) 特性を測定します。原理は非常に単純で、光照射の状態短絡電流密度 (J<sub>sc</sub>)、開放電圧 (V<sub>oc</sub>)、I-V 曲線から最大出力 (P<sub>max</sub>) と変換効率 (η) が求められます (図 4)。実際に、同じ色素を用いて作製した 3 つの素子 (A: 正常な素子、B: TiO<sub>2</sub> 膜にクラックあり、C: 白金対極の抵抗値が高い) の I-V 特性評価の様子を説明します。

疑似太陽光として、照度むらが極めて小さいソーラシミュレータを使用します。また、光照射面積を一定にするために開口面積が既知のマスクを用いて光照射部分以外は遮光します。遮光しなければ集電はんだや端子クリップ部で光が反射し、ソーラシミュレータからの入射光以外の光が素子に当たることになり、正確な評価が行えません。こうした点に注意しながら測定した I-V 特性の結果が表 5 です。素子 B や素子 C のようにいずれかの構成部材に問題があると、J<sub>sc</sub> や曲線因子 (FF) が低下しており、変換効率も低くなっていることがわかります。他の測定項目も考慮してどこに問題があるか判断することになりますが、同一色素間で素子 C のように FF が悪い場合は対極や電解液が正常か調べるとよいでしょう。実際に素子 C の対極は素子 A のものよりも約 8 倍抵抗が高くなっていました。これはほんの一例ですが、I-V 特性の評価からだけでも得られる情報はその他多くあります。そのためには発電の原理をより詳しく理解することが重要となります。



図 1 レーザー顕微鏡による TiO<sub>2</sub> 膜の表面観察画像

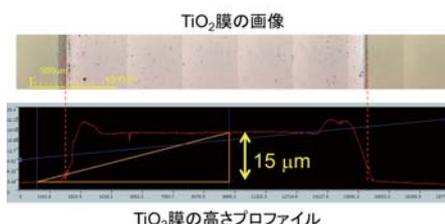


図 2 レーザー顕微鏡による TiO<sub>2</sub> 膜の膜厚測定結果

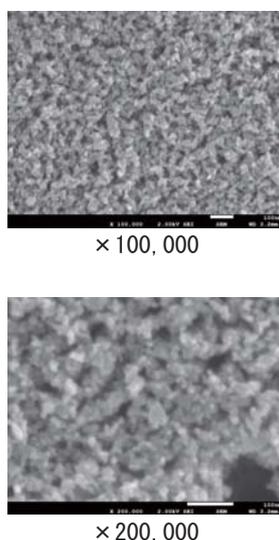


図 3 TiO<sub>2</sub> 膜の FE-SEM 画像

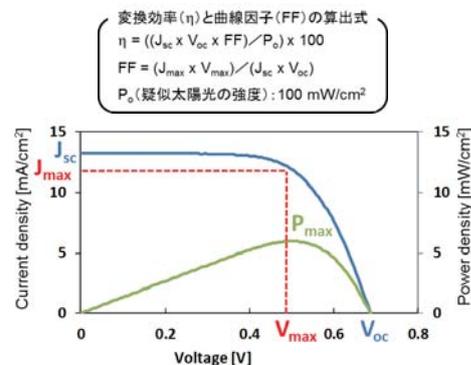


図 4 I-V 曲線

	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	V <sub>oc</sub> [V]	FF	η [%]
素子A	14.5	0.670	0.654	6.35
素子B	13.6	0.655	0.669	5.94
素子C	14.3	0.673	0.608	5.84

表 5 素子 A, B, C の太陽電池特性

DSC の評価技術

分光感度特性の評価

分光感度 (IPCE) 測定は光の波長ごとに太陽電池がどのように応答する (電子を流す) のかを評価するために行います。図6には2種類の色素の吸収スペクトルとそれらの色素を用いて作製したDSC素子のIPCEスペクトルを示しました。色素の吸収スペクトルから、広範囲の光吸収を示す色素2であれば多くの光電流が得られるだろうと予測されます。しかしながら、必ずしもそのような結果は得られません。色素1のように、短波長の光吸収しか示さない色素でも多くの光電流を流す場合があります。I-V 曲線だけでは、どの波長範囲の光を吸収して電流が出ているか判断できません。そのためにIPCE測定が必要となります。

電気化学測定

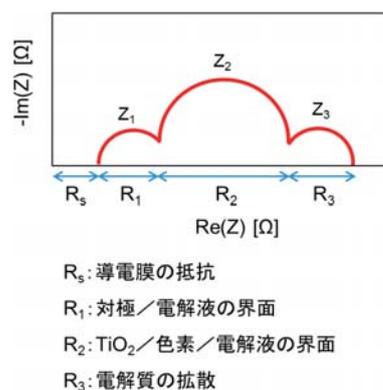
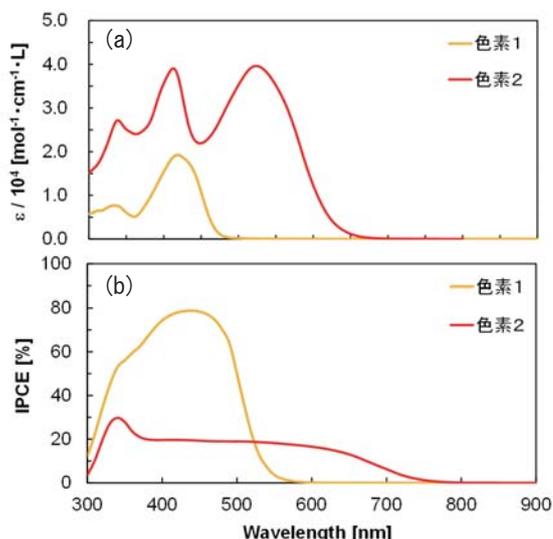
P.4の発電原理で示したようにDSCは電極、色素、電解質がどの電位で酸化もしくは還元されるかが駆動の重要な鍵となっています。また、素子内部では電解質により電子の移動が起こります。こうした電気化学的な挙動を調べるために電気化学測定は非常に適しています。主に利用される測定として、色素の酸化還元電位を調べる手法であるサイクリックボルタンメトリーがあります。これは色素に徐々に電圧を印加し、酸化もしくは還元される電位を調べるものです。電位は標準電極から算出し、この値を元に色素のHOMOやLUMOの準位を決定します。

そしてもう一つよく利用される測定法は、電気化学インピーダンス測定です。素子の内部では電荷が移動する際に抵抗が発生します。実際に、DSC素子の電気化学インピーダンス測定を行うと図7

(左上)のような形状のナイキスト線図が得られます。この3つの半円はDSC素子内部の、対極/電解液界面 ( $Z_1$ )、 $\text{TiO}_2$ /色素/電解液界面 ( $Z_2$ )、電解質の拡散 ( $Z_3$ ) での電荷移動過程におけるインピーダンスを表しています。そして、それらの横軸の値 (円の幅) がDSC素子内部の3つの抵抗 ( $R_1, R_2, R_3$ ) の大きさを示しています。ここで、 $R_1$  は対極/電解液界面の抵抗、 $R_2$  は  $\text{TiO}_2$ /色素/電解液界面の抵抗、 $R_3$  は電解質の拡散による抵抗に対応しています。また、 $R_s$  は導電膜の抵抗を表しています。このように、DSCの各構成部分 (界面) での抵抗を知ることによって、電極、電解質、色素の良し悪しを判断することができます。

さいごに

DSCが広く世の中に知られるようになり、今日では簡便に作れる電池ということも多く、多くの参考書やインターネットでその作製法が紹介されています。実際に学校向けの理科教材としても広く利用されていますが、高性能で安定した素子を作製するにはそれらの情報や教材だけでは再現できません。本号では、DSCの原理から色素の分子設計概念、そして評価法をできるだけ分かりやすく説明してきましたが、まだまだ書ききれてはいません。DSCには未だ解決しなければいけない課題も多く残っており、現状ではまだ実用化には至っていませんが、様々な分野の研究者が研究開発に参入していくことで新しいアイデアが生まれる可能性を秘めています。当センターでも実用化に向け日々研究開発に取り組んでいます。DSCにご興味をお持ちいただけましたら、ぜひ、当センターの保有する素子作製技術・評価技術をご活用ください。



$R_s$ : 導電膜の抵抗  
 $R_1$ : 対極/電解液の界面  
 $R_2$ :  $\text{TiO}_2$ /色素/電解液の界面  
 $R_3$ : 電解質の拡散

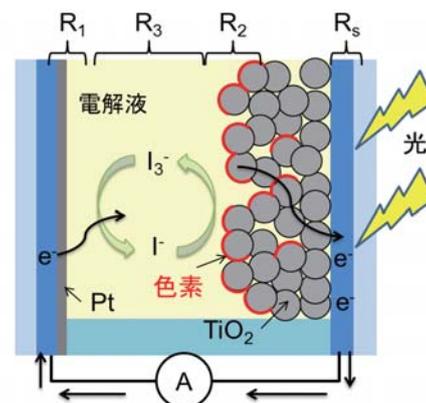


図6 色素1と色素2の吸収スペクトル (a) とそれらを用いて作製したDSC素子のIPCEスペクトル (b)

図7 電気化学インピーダンス測定によるナイキストプロットの抵抗成分とDSCの各構成部分の抵抗の対応図

設備機器

事業名：平成 25 年度電源立地地域対策交付金

機器名：電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)

この設備の仕様は？

製品名 (メーカー)：

- ・本体 JSM-7610F (日本電子株式会社)
- ・エネルギー分散型 X 線検出器 (EDX) x-act (オックスフォード株式会社)
- ・波長分散型 X 線検出器 (WDX) INCA Wave 500 (オックスフォード株式会社)

仕様：

二次電子分解能：1.0nm (15kV)、1.3nm (1kV) 加速電圧：0.1kV ~ 30kV プローブ電流：数 pA ~ 200nA  
 検出器：上方検出器、下方検出器、リトラクタブル反射電子検出器、低角度反射電子検出器、  
 角度反射電子検出器



この設備の特徴・用途は？

ショットキー電界放出型電子銃とセミインレンズ方式の対物レンズにより高分解能観察ができ、さらに EDX/WDX を用いることで高分解能元素分析が迅速にできます。

- 微粒子 (有機、無機) や薄膜の観察
- 微小領域の元素分析

※真空中での観察 / 分析のため、液体など揮発成分を含むものの対応はできません。  
 詳しくは、化学産業部までお問い合わせください。



事業名：平成 24 年度補正予算事業「地域新産業創出基盤強化事業」

機器名：レーザー顕微鏡

この設備の仕様は？

製品名 (メーカー)：OLS4000-SAT (オリンパス株式会社)

仕様：

光源：405nm 半導体レーザー 総合倍率：108× ~ 17280×  
 測定精度 (平面測定)：繰り返し性 0.02 μm (3σ、100×)、正確さ 測定値の ±2% 以内  
 測定精度 (高さ測定)：繰り返し性 0.012 μm (σ、50×)、正確さ 0.2+L/100 μm (L= 測定長 μm)  
 XY ステージ：100×100mm (電動ステージ)  
 測定モード：段差測定、線粗さ測定、面粗さ測定、幾何測定、面積 / 体積測定



この設備の特徴・用途は？

青紫色半導体レーザーを用いて試料表面の微細な凹凸を高精細でかつ高速に観察・測定する装置です。

- 太陽電池の表面観察・測定
- 金属、プラスチック等の材料、部品、製品の表面観察・測定

詳しくは、電子産業部までお問い合わせください。

技術情報誌  
 編集・発行 / テクノリッジ  
 和歌山県工業技術センター  
 和歌山市小倉60番地

発行日 / 2014年5月30日  
 TEL / 073-822-0101

新人紹介



平成 26 年 4 月 和歌山県工業技術センター配属

化学産業部



東裏 典枝 (専門分野：遺伝子工学、分子生物学)

略歴

平成 24 年 3 月 鳥取大学大学院 工学研究科 生物応用工学専攻修士課程 修了  
 平成 24 年 9 月 近畿大学 生物理工学部 食品安全工学科勤務

「新しい知識・技術を身につけ、多角的な視点から県内産業の発展に貢献できるように頑張ります。」



土谷 茜 (専門分野：有機化学、高分子化学)

略歴

平成 26 年 3 月 京都工芸繊維大学 工芸科学部 高分子機能工学課程 卒業

「数多くの知識や技術を身につけ、県内産業の発展に貢献できるように頑張ります。」

印刷 / 御坊市南5丁目1-15  
 TEL / 073-822-0115

「県内企業の皆様のお役に立てるよう努力いたしますので、  
 ご指導ご鞭撻を賜りますようよろしくお願いいたします。」