

色素増感太陽電池の高信頼性化に向けた特性解析

Degradation Analysis Toward Improvement in Durability of Dye-Sensitized Solar Cells

扇谷 恵* 古宮 良一* 福井 篤* 山中 良亮*

Kei Ogiya Ryoichi Komiya Atsushi Fukui Ryohsuke Yamanaka

当研究室では、色素増感太陽電池 (DSC) の実用化に向け、高効率化および耐久性の向上に取り組んでおり、太陽電池の動作機構や劣化のプロセスの詳細な理解を基に研究開発を推進している。本稿では、高耐久性化のための劣化メカニズムの理解を目的とし、異なる組成を有する電解液からなるセルについて、耐熱性試験前後の電流-電圧特性、紫外-可視吸収スペクトル、過渡応答測定法、電気化学インピーダンス測定法を用いた評価手法について紹介する。

Higher efficiency and improvement in the durability of dye-sensitized solar cells (DSC) are important issues in practical use. To improve efficiency and durability, a detailed understanding of the mechanism of DSC is required. In this paper, we report various analysis methods to understand the degradation mechanism. We conducted a heat resistance test on DSC comprised of different electrolytes and evaluated them using photocurrent-voltage characteristics, UV-visible absorption spectrum, stepped light induced measurements of photo-current and voltage measurement, and electrochemical impedance measurements.

1. はじめに

環境問題が注目されている近年、再生可能エネルギー源としての太陽光発電の役割が重要になっている。太陽電池は、その使われている材料によって現在主流とされているシリコンや無機化合物を原料とするものと、有機物を原料とするものとに大別される。色素増感太陽電池 (DSC) は有機系太陽電池に含まれ、1991年にスイスのローザンヌ工科大学のGrätzel教授らが多孔質なTiO₂薄膜を用いて変換効率約7%を達成して以来注目を集め¹⁾、現在まで様々な研究機関において研究が進められている。入射光に対する角度依存性が少ない他、入射光の強度依存性が小さい、材料に色素が含まれることから意匠性に優れる等の特徴があるため、現在主流となっているシリコン系の太陽電池より汎用性が高い太陽電池として期待できる。

DSCは透明電極基板上に色素が吸着したTiO₂電極 (負極) と触媒能を有する対極 (正極) との間にヨウ素、及びヨウ化物塩を含む電解液が挟み込まれている構造をしている。その動作原理は次のとおりである。TiO₂表面に吸着している増感色素が光を吸収すると励起状態となり、色素からTiO₂の伝導体準位に電子が注入される。注入された電子はTiO₂粒子内を拡散し、透明ガラス電極から外部回路へ伝わる。一方、励起状態の色素は電解

液中のI⁻から電子を受け取り基底状態に戻る。色素を還元してI₃⁻となったイオンは対極へと拡散し、対極から電子を受け取ってI⁻イオンとなる。以上のプロセスを繰り返すことにより電力を得ることができる。

現在、当研究室ではDSCの実用化に向けた研究開発に取り組んでおり、高効率化技術開発では、小面積セルではあるが、変換効率11.9%を達成している²⁾。また、実用化にとって不可欠である高信頼性化技術開発に関しても精力的に推進しており、本稿では、高信頼性化に向けたDSCの特性解析について紹介する。

2. DSCの耐熱性評価

以下にDSCの作製方法を示す。透明電極基板上にスクリーン印刷にてTiO₂電極を形成し、得られたTiO₂電極基板をRuthenizer535-bis TBA (N719) 色素を含む色素溶液に浸漬した。その後、触媒層にPtを用いた対極と貼り合わせ、表1に示す電解液をそれぞれのセルに注入することによって3つの異なるセルを作製した。電解液には、ヨウ素レドックスをベースとしたニトリル系電解液Aに対して、Grätzelグループで見出されたGuanidinetiocyanate (GuSCN)とN-Methyl-benzimidazole (NMBIm) が添加された電解液B³⁾、及び当研究室で見出した添加剤Xを含有する電解液Cを用いた。

はじめに、標準状態 (25°C, 100mW/cm²) 下にお

る電流-電圧特性を評価した。表2にそれぞれのセルの短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、曲線因子FF、及び変換効率 η を示す。一般的に、GuSCNは電流向上に効果、NMBImは TiO_2 表面に吸着しリークを抑制することによる電圧向上に効果があるとされている添加剤である³⁾。電解液Bのように同時に添加した場合は、その協奏効果をもたらすとされているが、表2から、今回作製した電解液Bの場合はNMBImが効果的に働き、 J_{sc} が減少し、 V_{oc} が向上していることが分かる。

続いて、作製したセルを用いて耐久性評価を実施した。DSCの耐久性評価方法の規格は未だ確立されておらず、現在当研究室も参加している新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)のプロジェクトにおいては、アモルファス太陽電池モジュールの規格であるJIS C 8938の規格を用いた試験を採用している。今回は熱による影響のみに着目するために、JIS C 8938における耐熱性試験を実施した。これは、 $85 \pm 2^\circ C$ の暗条件下で 1000 ± 12 時間保存した場合の太陽電池性能を評価するものである。

耐熱性試験後の各セルの性能を表3に示す。ここで、()内の数字は耐熱性試験前の性能に対する性能保持率を表す。表3に示すように、ヨウ素、及びヨウ化物のみを含む電解液Aの場合、電流-電圧特性が著しく低下

した。一方、電解液B、及びCのように、添加剤を加えた場合はDSCの耐熱性が大幅に改善することが分かる。そこで、各種の解析手法を用いることによってDSCの劣化要因について詳しく解析した。

3. 紫外-可視吸光度測定による色素の劣化解析

DSCの発電原理から、色素による光の吸収量が変われば、得られる J_{sc} が変わる。そこで、加熱による色素の光の吸収スペクトルの変化を評価するために、電解液Bの耐熱性試験前後のセルから、 TiO_2 電極へ吸着している色素をアルカリ溶液を用いて脱離し、色素が溶解したアルカリ溶液の吸収スペクトルの変化を調べた。図1に耐熱性試験時の紫外-可視吸収スペクトルの経時変化を示す。図1から、加熱によるN719色素の吸収スペクトルの経時変化はほとんどないことが判明した。したがって、耐熱性試験における J_{sc} 低下のプロセスには色素の劣化は存在しないと考えられる。DSCにおける信頼性(耐熱性)を議論する上で、発電の中心的機能を果たす色素の劣化プロセスが存在しないという結果は非常に重要である。

表1 電解液の組成

Table 1 Electrolytes composition.

	添加剤
A	未添加
B	GuSCN, NMBIm
C	添加剤X

表2 耐熱性試験前の各セルの電流-電圧特性

Table 2 Photocurrent-voltage characteristics before heat resistance test.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (-)	η (%)
A	16	0.62	0.70	7.0
B	15	0.69	0.67	6.9
C	15	0.66	0.70	6.8

表3 耐熱性試験後の各セルの電流-電圧特性

Table 3 Photocurrent-voltage characteristics after heat resistance test.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (-)	η (%)
A	5.0 (31%)	0.53 (85%)	0.53 (76%)	1.4 (20%)
B	11 (71%)	0.56 (81%)	0.60 (90%)	3.6 (52%)
C	12 (81%)	0.59 (90%)	0.66 (95%)	4.7 (70%)

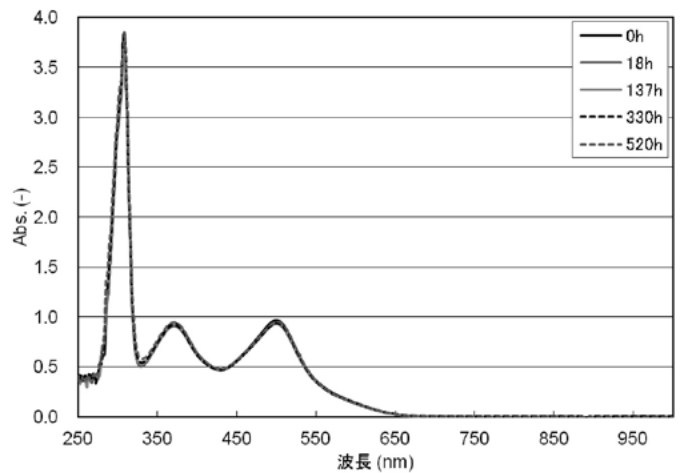


図1 耐熱性試験時のN719色素の紫外-可視吸収スペクトルの経時変化

Fig. 1 Aging variation of UV-Vis absorption spectrum of N719 dye desorbed from the cell.

4. 過渡応答測定法 (SLIM-PCV法) を用いた拡散係数, 及び電子寿命の評価

励起色素から注入された電子は, TiO_2 中を拡散して外部回路へと取り出される。耐熱性試験による J_{SC} や V_{OC} の低下要因として, TiO_2 中の電子の拡散係数の減少, または電子寿命の減少が挙げられる。SLIM-PCV法 (Stepped Light Induced Measurement of Photo-Current and Voltage)⁴⁾ は, 過渡電流応答から TiO_2 中の電子の拡散係数を, 過渡電圧応答から TiO_2 中の電子寿命を求めることができる。

そこで, SLIM-PCV測定を用いることにより耐熱性試験前後の TiO_2 中の拡散係数の変化, 及び電子寿命の変化を比較した。図2 (a) に, SLIM-PCV測定により得られた電子の拡散係数を示す。図2 (a) から, 耐熱性試験前は TiO_2 中の電子の拡散係数はほぼ等しいことがわかる。一方, 耐熱性試験後は電子の拡散係数は電解液により異なる。表3の耐熱性試験後の J_{SC} の変化と対応させると, それらは J_{SC} の大きさと相関がないことがわかった。このことから, 加熱による TiO_2 中の拡散係数の変化は J_{SC} の低下には影響を及ぼさないとと言える。また, 3.で述べたように耐熱性試験前後に N719色素の吸収スペクトルが変化していないことから, セルの加熱による J_{SC} の低下は, 励起色素からの電子注入効率が低下したこと, またはリーク電流が増加したことが原因であると予想される。

一方, 図2 (b) から, 耐熱性試験前の電子寿命は電解液に寄らずほぼ等しい値を示したが, 耐熱性試験後の電子寿命は電解液によって変化した。表3と対応させると, 電子寿命の耐熱性試験前後の低下量が大きいほど V_{OC} が低いことがわかった。このことから, V_{OC} の低下は加熱により電子寿命が低下, すなわち TiO_2 から電解液

への再結合量が増加したためであると予想される。再結合量の増加は, TiO_2 /電解液界面の電子密度の増加による再結合確率の増加, または, TiO_2 /電解液界面の抵抗値の減少による再結合確率の増加, の2つの要因が考えられる。そこでそれらを区別するために, 電気化学インピーダンス測定を行い, 結果を比較した。

5. 電気化学インピーダンス測定法を用いた抵抗解析

図3に耐熱性試験前の電解液Bのセルの交流インピーダンススペクトルを示す。図に現れた3つの円弧は, Z_1 は対極界面における反応, Z_2 は TiO_2 /電解液界面における反応, Z_3 は電解液中の電解質の拡散, R_h はTCO電極の抵抗に起因したインピーダンスであるとされている⁵⁾。上述したように, 耐熱性試験における V_{OC} の低下は TiO_2 /電解液界面での反応が関与していると予想される。そこで, TiO_2 /電解液界面の反応に着目するために, 各セルの Z_2 に着目した。

図4に耐熱性試験後の $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 条件下における TiO_2 /電解液界面の電荷容量, 及び抵抗成分の電圧依存性を示す。

図4から, 電解液Aの TiO_2 /電解液界面の電荷容量, 及び抵抗成分は最も小さいことがわかる。一方, 電解液B, 及びCは TiO_2 /電解液界面の電荷容量はほぼ等しいにも関わらず, 図2 (b) に示したように電子寿命は電解液BよりCの方が大きい。これは, 図4 (b) から分かるように TiO_2 /電解液界面の抵抗値の大きさの順に等しい。このことから, 加熱による電子寿命の低下は, TiO_2 /電解液界面の抵抗値の減少による再結合確率の増加に起因すると予想される。

すなわち, 耐熱性試験における J_{SC} と V_{OC} の低下プロセスは, 色素から TiO_2 に注入された電子が外部回路へ

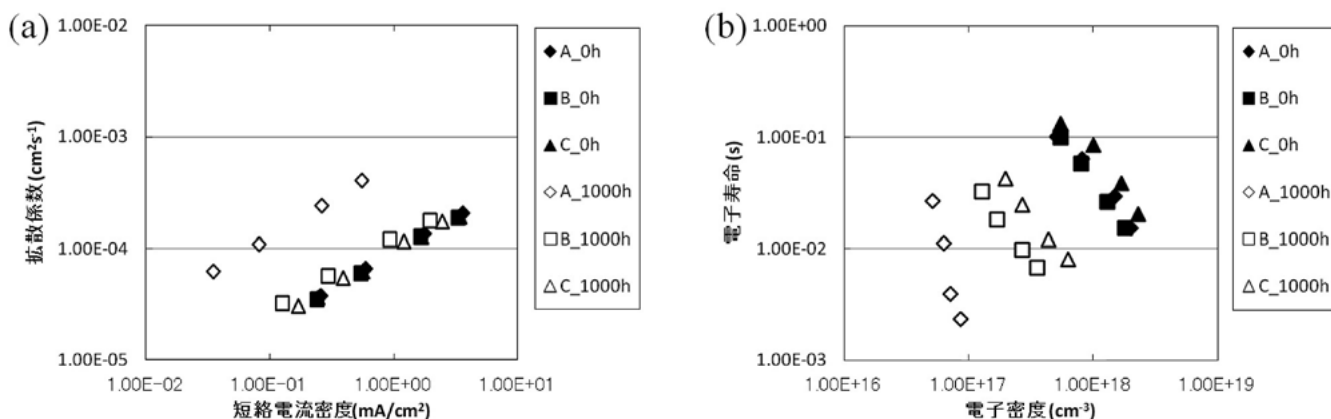


図2 (a) TiO_2 電極中での電子の拡散係数, (b) TiO_2 電極中での電子寿命の電子密度依存性
Fig.2 (a) Diffusion coefficient in TiO_2 electrode, (b) Electron lifetime in TiO_2 electrode.

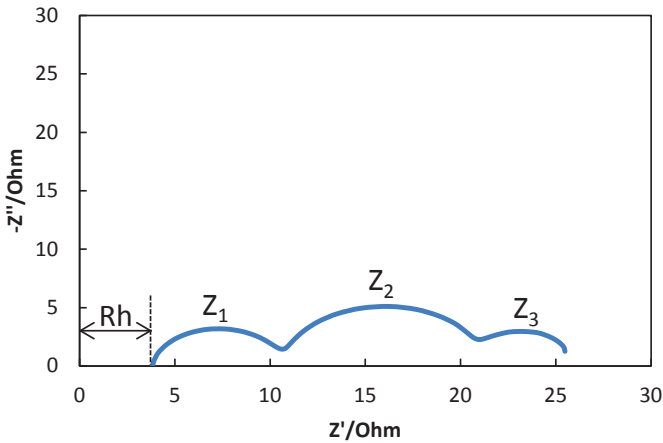


図3 耐熱性試験前の交流インピーダンススペクトル
Fig.3 Impedance spectrum before heat resistance test.

と伝わる過程で、 TiO_2 /電解液界面の抵抗が減少することで再結合中心である I_3^- と再結合することに起因していると考えられる。電解液BやCに含まれる添加剤は TiO_2 表面に吸着することによって TiO_2 /電解液界面の抵抗を維持し、再結合中心である I_3^- との再結合を抑制することでセルの耐久性を向上していると考えられる。また、今回の解析により従来、添加剤として多用されてきた GuSCN および NMBIm を含む電解液Bと比較して、当研究室で見出した電解液Cではより大きな再結合抑制効果が得られ、このことが耐久性向上につながったことが明らかとなった。

6. おわりに

本稿で述べたように、我々は様々な手法を用いることにより耐久性試験における劣化の解析を行っている。こ

れらの結果により、DSCの劣化メカニズムの理解につながり、耐久性向上のための指針を明らかにすることができた。今後は、上述した色素や TiO_2 中電子の過渡吸収測定による色素から TiO_2 への電子注入ダイナミクスの測定による J_{sc} 低下の要因究明や、電解液中の添加剤の影響の微視的立場からの理解などが性能保持率向上には必要不可欠である。 J_{sc} の低下に関しては、色素の過渡吸収測定などの結果では、耐熱性試験前後に色素から TiO_2 への電子注入効率が低下するという結果も得られており、これらの結果とも整合性のとれた劣化プロセスのモデル化が今後の課題である。さらに、耐熱性試験以外の試験（温湿度サイクル試験、耐光性試験）における劣化プロセスの明確化とさらなる信頼性向上が必要である。

本研究の一部は経済産業省から新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）を通して委託され実施したものである。

参考文献

- 1) B. O'Regan, and M. Grätzel, Nature, 353, pp.737-740 (1991).
- 2) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2014; 22: 1-9
- 3) Z. Yu, M. Gorlov, G. Boschloo, and L. Kloo, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 22330-22337.
- 4) Nakade et al., Langmuir 2005, 21, 10803-10807.
- 5) F. F. -Santiago, J. Bisquert, G. G. -Belmonte, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 87 (2005) 117-131.

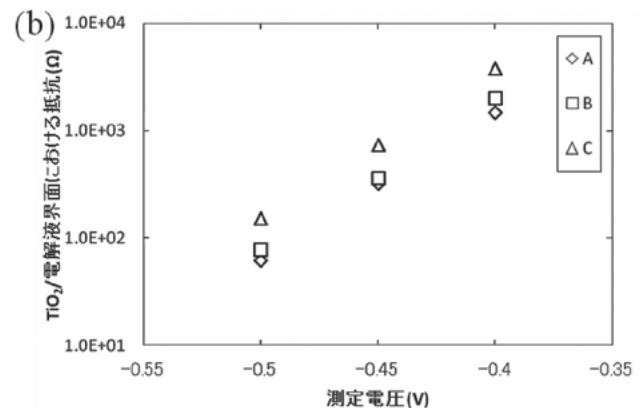
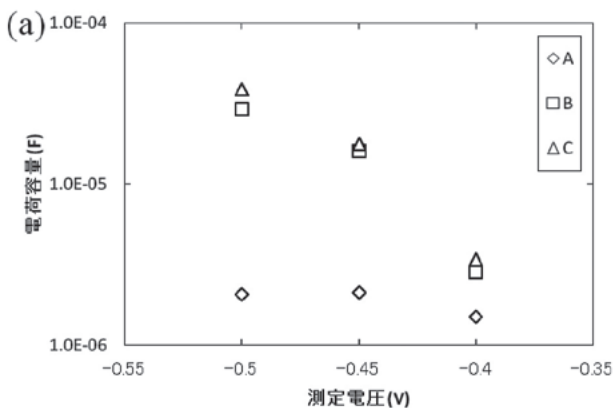


図4 (a) TiO_2 /電解液界面の電荷容量, (b) TiO_2 /電解液界面の抵抗
Fig.4 (a) Interfacial capacitance at the TiO_2 /electrolyte interface, (b) Charge-transfer resistance related to the recombination of electrons at the TiO_2 /electrolyte interface.