

# 技術論文

## 発電量と光透過量がコントロールされた色素増感太陽電池の作製

### Preparation of Dye-Sensitized Solar Cell which controlled a power generation rate and light transmittance



技術開発センター  
基盤技術開発室  
係長 野村 大志郎  
Daishiro Nomura

技術開発センター  
基盤技術開発室 係長  
博士(工学) 坂口 昇平  
Shohei Sakaguchi

技術開発センター  
基盤技術開発室  
主任 増住 大地  
Daichi Masuzumi

技術開発センター  
基盤技術開発室  
センター長付 志賀 真  
Makoto Shiga

技術開発センター  
センター長  
博士(工学) 永吉 英昭  
Hideaki Nagayoshi

#### 要旨

色素増感太陽電池(DSC)は、光の入射角に対する性能への影響が少ない、また、光強度の低下による光電変換効率の低下が少ないことから、従来の太陽電池に比べ、設置場所の制限が少なく、窓面や壁面への設置が可能である。人目に触れやすいこれらの場所に設置される太陽電池は意匠性に優れ、光透過型であるといった特性が有用である。意匠性に優れた光透過型のDSCセル開発では、光発電量と光透過量のコントロールが重要になってくる。一般的には、DSCの光起電層である二酸化チタン電極を薄膜化することにより、光透過性を高められる。しかし、窓面に設置できるほどの光透過量をこの方法で得るのに、光発電量の大幅な低下が伴うことを免れなかった。我々はこの課題を解決するために、特殊耐熱マスクと溶射法による電極形成技術を利用することで、意匠性に優れ、光発電量と光透過量を自在にコントロール出来るDSCサブモジュールを開発したので報告する。

#### Synopsis:

DSC(Dye-sensitized Solar Cell) has little influence changes on performance to the incidence angle of light and it has little decline of the photoelectric conversion efficiency by drop of the light intensity. Therefore, there are fewer restriction of the setting place than the conventional solar cell, and it is possible to set a window or wall. The capability that may do excellent design characteristics and light transparency is useful for the solar cell installed in the place where easy to touch with the public eyes. In the transparent solar cell development which is superior in design characteristics, control of an optical power generation rate and optical transmissivity rate is important. Generally, light transparency is raised by using  $\text{TiO}_2$  electrode of the thin film which is an optical electromotive layer of DSC. However, it is not avoid to being largely decreased as for the power generation rate to obtain the optical transmissivity rate as it is set up in a window by this method. This paper reports that we developed the DSC sub-module which also excellent design characteristics, power generation and light transmission are controlled freely by using a special heat-resistant mask and the electrode formation technology by the thermal spraying method to solve this problem.

#### 1. 緒言

色素増感太陽電池(DSC)は、従来の太陽電池に比べ、光の入射角に対する性能への影響が少なく、低照度で

も光電変換効率の低下が無いことから<sup>1)</sup>、設置場所の制限が少なく、窓面や壁面等への設置が可能である。しかしながら、これらの場所に設置される太陽電池は

人の目に触れるため、都市景観やインテリア空間と調和させる必要があり、高い意匠性や、光透過性が求められる。

光透過型の太陽電池の開発において、光発電量と光透過量のコントロールが重要になる。一般的には、DSCの光起電層を構成する、二酸化チタン膜を薄膜化することにより、光透過性は向上する。以前、我々は溶射法を用いることで二酸化チタン膜の膜厚がコントロールされた透過型 DSC モジュールを作製した<sup>2)</sup>(Fig. 1)。しかし、同方法では、窓面に設置できるほどの光透過量を得るのに、光発電量の大幅な低下が伴うことを免れなかった。

また、デザイン性に優れた電極形成を溶射法で行うためには、精度の良いマスクング技術が必要になってくる。溶射フレームの温度は 1000°C 以上あるため、金属マスクを用いるのが一般的であるが、金属マスクを利用した場合、マスクの精密加工にコストがかかる上、ガラス基板に熱伝導性の良い金属が接触することにより、温度差がガラス基板内で生じ、ガラスが割れることもあり、生産移行時の歩留まり低下が懸念された。

そこで我々は、前報で報告した溶射法を利用した電極形成技術<sup>3)</sup>に加え、溶射時に発生する熱および粒子衝突に耐えうる樹脂を利用したマスクング技術を利用することにより、光発電量と光透過量が両立し、意匠性に優れた DSC サブモジュールの作製を試みた。

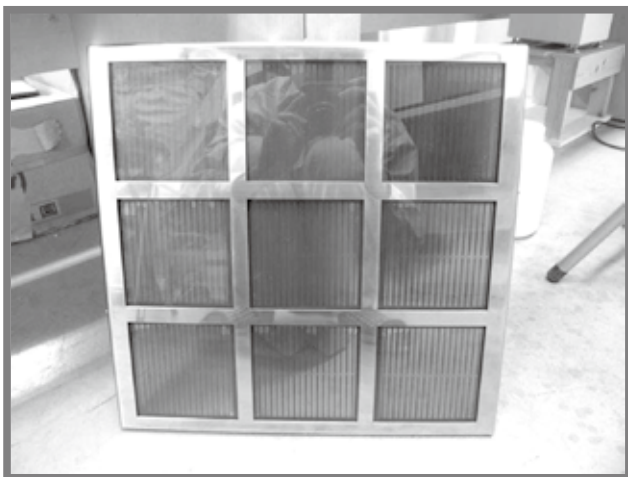


Fig.1 Photo showing appearance of dye-sensitized solar cell module made by high velocity thermal spraying method

## 2. 試験方法

### 2-1. 溶射法による電極形成

利用した溶射装置の構造を Fig.2 に示す。標準的な材料供給口(以下、スタンダードバレルと表記)に加え、バレルの先端に材料の供給口(以下、ティップバレル

と表記)を設けて用いた。また、使用材料として、光起電層には、二酸化チタン粉体である P90(日本アエロジル社製)を、対極には塩化白金酸(関東化学社製)水溶液を用いた。

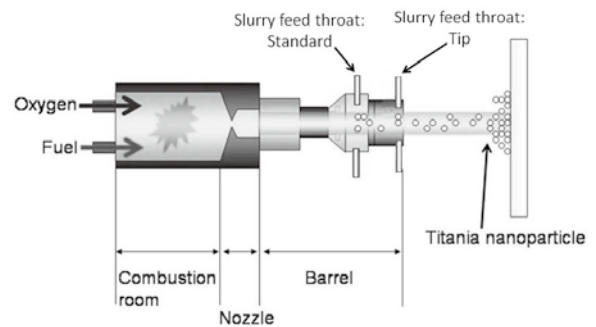


Fig.2 Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

前記のとおり、高速フレーム溶射法を用いて電極を形成した。溶射条件としては酸素および灯油の供給量(燃烧条件)は全て一定とした。灯油に対して酸素リッチになるように酸素の流量を調整した。光起電層の形成においては、P90 粉体を純水に 20wt% 加えたものをスラリーとして用いた。また、対極の形成においては、塩化白金酸粉体を純水に 0.1wt% 加えたものを前駆体溶液として用いた。厚さ 3mm の透明導電膜付ガラス基板(FTO:F dope SnO<sub>2</sub>)にスラリー又は溶液を吹き付けることで二酸化チタン膜および白金膜を形成した。

### 2-2. 電極の膜厚調整による透過率コントロール

溶射による吹き付け回数(パス数)を変えることにより、膜厚のコントロールを行った。二酸化チタン成膜については、一層目は基材との密着性に優れた膜が形成可能なスタンダードバレルを用いて、2 パス目以上は比表面積の向上に有利なティップバレルを用いた<sup>3)</sup>。白金の成膜はスタンダードバレルを用いた。

形成した二酸化チタン膜を 24 時間、色素に浸漬することで光起電層を形成した。色素溶液はトブチルアルコールとアセトニトリル混合溶液(体積比 1:1)に色素を  $3 \times 10^{-4}$  M 溶解させて作製した。色素溶液から基板を取り出した後、基板を有機溶媒で十分洗浄した。また、形成した白金膜を 450°C、30 分間焼成することで、対極を形成した。

パス数を変えて作製した二酸化チタン膜に色素を吸着させた光起電層、および白金対極について、膜厚測定および光透過率の測定を行った。膜厚測定は、超精密非接触表面性状測定器(TalysurfCCI-Lite:AMETEK社)を用いて、光透過率測定はヘーズメータ(HZ-V3:スガ試験機社製)を利用して行った。

種々の膜厚の光起電層と対極を用いて、DSC セルを

作製した。光起電極と対極間はスペーサー入りの光硬化性樹脂を用いて封止した。電解液は予め設けていた樹脂の隙間から毛細管現象を利用して封入した。電解液にはアセトニトリルにヨウ化リチウム(500mM)、*t*-ブチルピリジン(580mM)、ヨウ素(50mM)、イオン液体(600mM)を添加した溶液を用いた。電解液封入後、樹脂の隙間を封止した。作製したセルについて、光透過率と光電変換効率の測定を行った。光電変換効率の測定は、100mW/cm<sup>2</sup>に調整した疑似太陽光照射条件下で、I-V 特性計測装置を用いて計測した。

### 2-3. 発電部と光透過部を分割した DSC の作製

現在、市販されているシースルー型の薄膜シリコン太陽電池では、基板の一部に電極の成膜されていないスリット部を形成することで、10~20%程度の光透過性を実現している。DSC について、同様の手法で発電量と光透過量の両立を試みた。耐熱樹脂をマスク材として利用した電極形成プロセスを Fig.3 に示す。厚さ 3mm の FTO ガラスを洗浄後(Fig.3-①)、ハンドプリント装置(SHP-2530V-AJ: SERIA 社製)を用いて、UV 硬化型の耐熱樹脂をスクリーンプリントした(Fig.3-②)。樹脂を紫外線硬化させた後、二酸化チタン膜および白金膜について溶射成膜を行った(Fig.3-③)。二酸化チタンの溶射パス回数は 2 回に、塩化白金酸溶液の吹き付け回数は 5 回に固定した。溶射後、耐熱樹脂を 50°C 程度に加熱した水に 10 分程度浸漬させることで、樹脂マスクを剥離させ取り除いた(Fig.3-④)。前述の方法と同様に、二酸化チタン膜に色素を吸着させて、光起電極を形成した。白金膜を 450°C、30 分間焼成することで、対極を形成した。電極は Fig.3 のように 1cm×10cm の短冊状のセルを 8 セル並列に並べる構造であり、電極面積を 80cm<sup>2</sup> に設計した。同様の方法で、Fig.4 のように面積を 40cm<sup>2</sup> に設計した電極を作製した。

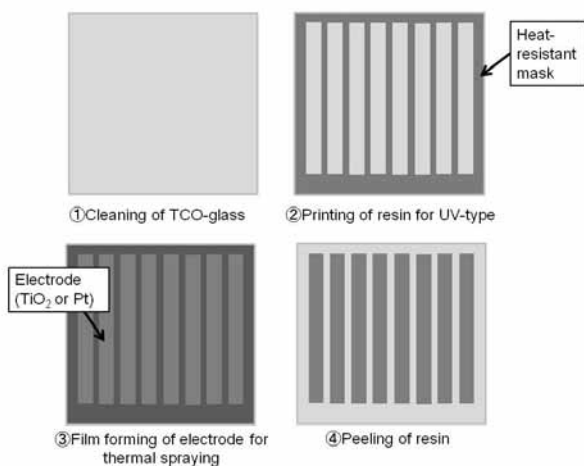


Fig.3 The electrode formation process using heat-resistant resin as mask material

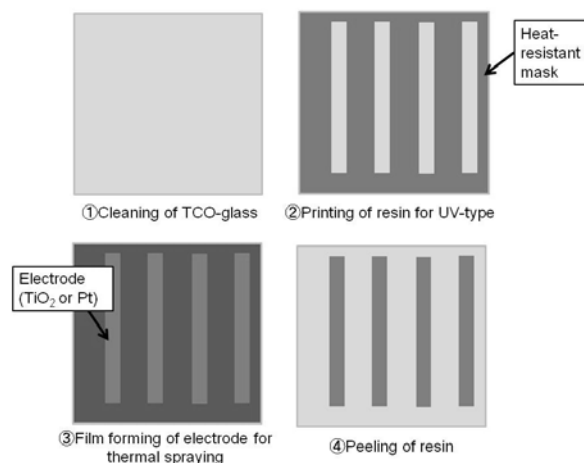


Fig.4 The electrode formation process with transparent area

作製した光起電極基板、対極基板を用いてサブモジュールを作製した。短冊状のセル間には金属配線および保護層を設けた。対極側に電解液注入口を穿孔した後、スペーサー入りの紫外線硬化型の樹脂を用いて、電極間をシーリングした。注入口より電解液を充てん後、注入口を封止して、サブモジュールを形成した。作製したサブモジュールを Fig.5 に示す。サブモジュール(A)は 80cm<sup>2</sup> の発電部を設けた。サブモジュール(B)は 50%(40cm<sup>2</sup>)の発電部と 50%(40cm<sup>2</sup>)の光透過部を設けた。それぞれのサブモジュールについて、光透過率と光電変換効率の測定を行った。

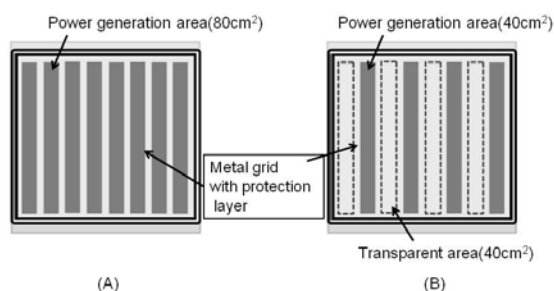


Fig.5 Structure of the manufactured DSC sub-module

さらに、デザイン性を考慮したサブモジュールの作製を試みた。JPEG 画像より、スクリーンプリント用のマスクを製作した。製作したマスクを基に、先述と同様に耐熱樹脂マスクの形成、二酸化チタン膜の溶射、マスクの除去後に、形成した二酸化チタン膜に色素を吸着させ光起電極を作製した。対極は、Fig.3 で示した方法で電極面積 80cm<sup>2</sup> になるよう設計した。電極を二枚用いて、Fig.6 に示した DSC サブモジュールを作製した。



Fig.6 Preparation of DSC sub-module which improved the design<sup>4)</sup>

### 3. 試験結果および考察

#### 3-1. 電極の膜厚調整による透過率コントロール

Fig.7 に FTO 基板上に溶射成膜した二酸化チタン膜のパス回数に対する膜厚を示した。Fig.8 に色素を吸着させた二酸化チタン膜の膜厚に対する光透過率を示した。パス回数が増加するのに伴い、膜厚は増加した。一方、二酸化チタン膜を成膜する前の FTO ガラス基板の光透過率は 83.7%であったのに対し、二酸化チタンの膜厚が 1.9  $\mu\text{m}$  の時、基板の光透過率は 40.2%、12  $\mu\text{m}$  の時は 4.18%と透過率は膜厚の増加に伴い、大幅に低減した。

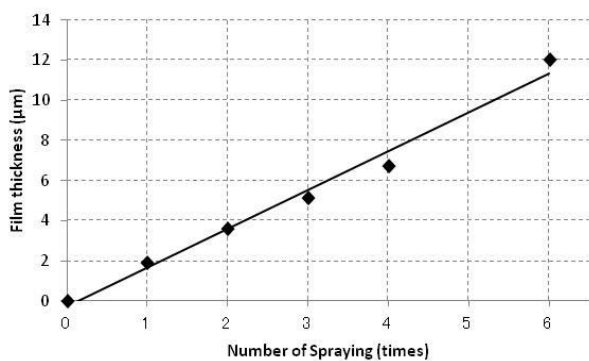


Fig.7 Relationship between number of spraying and film thickness of a titanium dioxide film

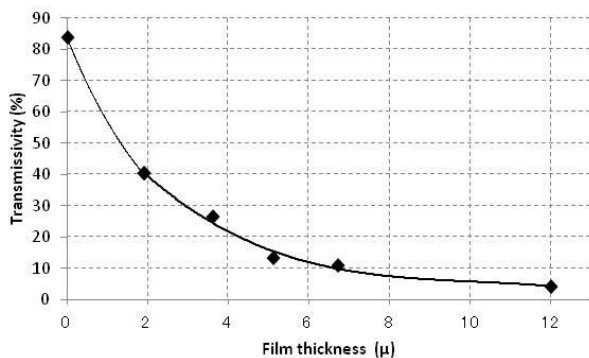


Fig.8 Relationship between film thickness of a titanium dioxide and light transmittance

Fig.9 に FTO 基板上に溶射成膜した白金膜のパス回数に対する膜厚を示した。Fig.10 に白金膜の膜厚に対する光透過率を示した。二酸化チタンの時と同様、パス回数の増加に伴い、膜厚は増加した。白金膜の膜厚が 20nm 以上になると、光透過率は著しく低下し、45nm の時、光透過率は 43.1%と非成膜時に比べ半減した。

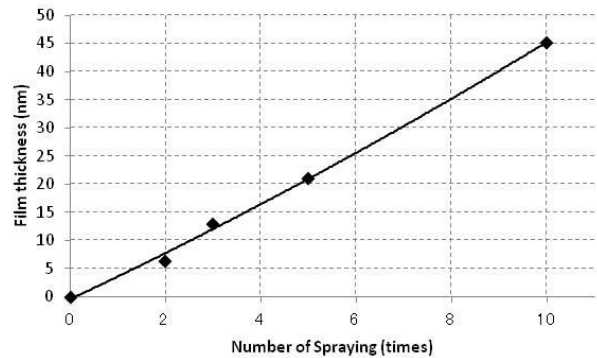


Fig.9 Relationship between number of spraying and film thickness of platinum film

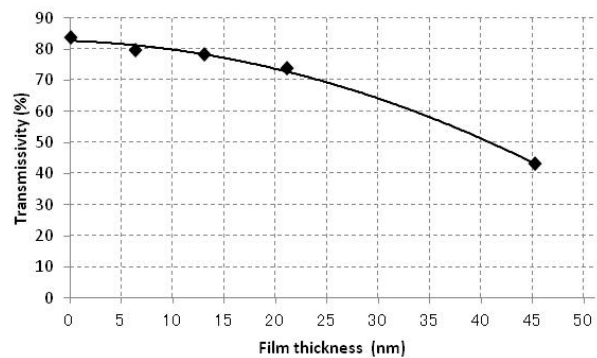


Fig.10 Relationship between film thickness of platinum film and light transmittance

膜厚の異なる二酸化チタン膜を用いてセルを作製した。対極には透過率の低下が軽微な白金を 21nm 成膜した基板を用いた。光電変換効率を Fig.11 に示した。光電変換効率は光起電膜の膜厚の増加と共に、増加したが、対極をスパッタ成膜した基板と比較すると変換効率は低かった<sup>3)</sup>。これは、白金膜の薄膜化により触媒作用が低減した事と、白金膜が光起電極から透過した光を反射出来ないため、光捕集効率が低減したためと考えられる。更に、同セルの変換効率に対するセル全体の光透過率を Fig.12 に示した。Fig.12 に示した通り、セルの変換効率が 2.06%(光起電層の膜厚 1.9  $\mu\text{m}$ ) の時、セルの光透過率は 20.3%であり、同様に、4.30%(光起電層の膜厚 12  $\mu\text{m}$ ) の時、5.2%であった。

変換効率が増加すなわち、光起電層の膜厚が増加するほど、光透過率は減少した。窓面に使う場合、光透過率は20%程度では不十分であるが、光透過率を更に増加させるためには、光電変換効率が大幅に低下することは免れない。以上の結果から、二酸化チタン膜の膜厚コントロールによる発電量と光透過量の両立は、非常に困難であることが分かった。

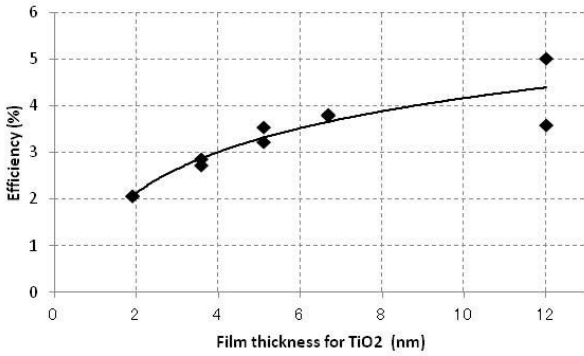


Fig.11 Relationship between film thickness of titanium dioxide film and efficiency

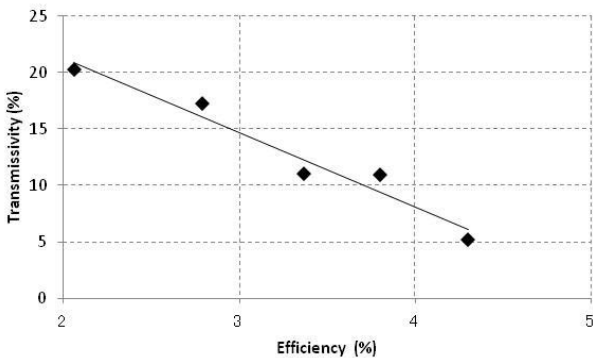


Fig.12 Relationship between efficiency and light transmittance of DSC cell

### 3-2. 発電部と光透過部を分割したDSCの作製

Fig.13 に、作製したセルの光透過率を示した。セル A について、発電部の透過率は20.9%、セル B について、発電部の透過率は26.1%、セルの半分の面積を占める光透過部の透過率は71.45%であった。

電極面積 80cm<sup>2</sup>(Fig.13 (A)), 40cm<sup>2</sup>(Fig.13 (B))のセルと 0.25cm<sup>2</sup>のセルの IV 特性を Fig.14 に示した。セル面積の増大により、Jsc(短絡電流密度)と F.F.(フィルファクター)が低減した結果、光電変換効率は Fig.14 より電極面積 0.25cm<sup>2</sup> の時、2.79%であったのに対し、80cm<sup>2</sup> の時は、2.44%、40cm<sup>2</sup> の時は2.54%であった。

Jsc と F.F.の低下の原因としては、金属配線による集電効果が不十分であったこと、集電配線の形成により、電極間距離が増大したことなどが考えられる。また、セル A の出力は 194.8mW、セル B の出力は 101.7mW であり、セル B の出力はセル A のおおよそ半分であり、発電部と透過部を分割したセルの発電量(変換効率)と透過量の関係は比例関係であった。一方、光の透過率は膜厚に対し指数関数的に減衰する<sup>5)</sup>。発電部と透過部を分割したセル、および電極の膜厚を変更したセルの透過率に対する変換効率を、Fig.15 に示した。Fig.15 で示した通り、電極の膜厚をコントロールする方法に比べ、発電部と透過部を分割したセルの方が光透過量の増大に伴う、変換効率の低下を抑制することが分かった。

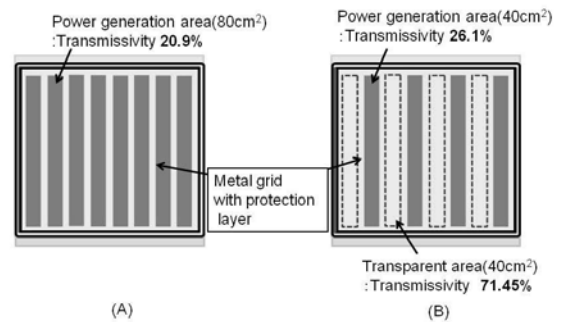


Fig.13 Light transmittance of the manufactured sub-module

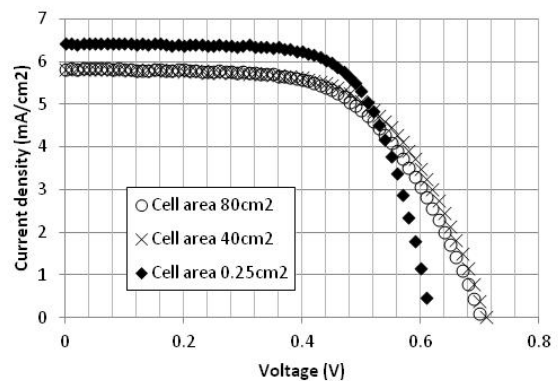


Fig.14 IV curve characteristic by cell area

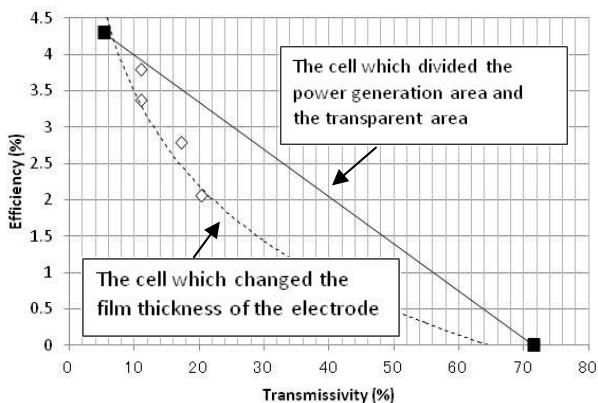


Fig.15 Relationship between conversion efficiency and light transmittance when the preparation methods of a cell are changed

Fig.16 に意匠性を考慮して、発電部と光透過部を分割したセルの画像を示す。特殊マスキング技術を用いることで、JPEG 画像を基に太陽電池を作製することが出来た。発電部の面積は 56.15%、光透過部の面積は 43.85%であった。従来の太陽電池には無い、意匠性を兼ね備えながら、マスクの形状を変えることで光透過量と発電量を自在にコントロール出来る色素増感太陽電池作製が可能になった。今後、デザインに調和した集電配線の構造設計などを行って行く予定である。

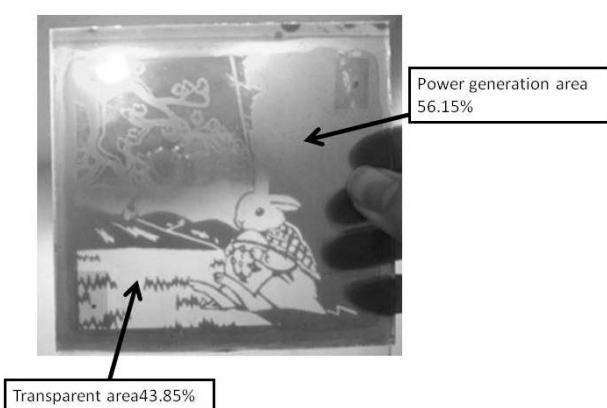


Fig.16 DSC sub-module which divided the power generation area and the transparent area in consideration of design

#### 4. 結論

本稿により得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) 溶射法で形成した電極を利用したとき、光起電層を構成する二酸化チタン膜の膜厚コントロールによる発電量と光透過量の両立は、非常に困難であることがわかった。
- 2) 従来の太陽電池製造で用いられる手法を用いると、DSC の発電量と光透過量のコントロールは可能であった。
- 3) 耐熱樹脂マスクを用いた特殊マスキング技術と溶射法による電極形成技術を組み合わせることで、発電量と光透過量コントロールに加え、従来の太陽電池では実現出来ない、意匠性に優れた DSC サブモジュールを作製することが出来た。

#### 参考文献

- 1) 手島健次郎, 村上拓郎, 宮坂力:色素増感太陽電池の最新技術Ⅱ, 1 (2013), 259
- 2) 坂口 昇平, 野村 大志郎, 増住 大地, 藤田 和憲, 永吉 英昭: フジコー技報, 18 (2010), 56-61
- 3) 野村 大志郎, 坂口 昇平, 増住 大地, 永吉 英昭: フジコー技報, 20 (2012), 40-44
- 4) H. P., <http://blog.goo.ne.jp/my3375goo/e/66827c9cba7270b2ae57f675fbf4c61d>
- 5) Atkins. P. W., 千原秀昭, 中村旦男訳:アトキンス物理想化学 下, 6 (2001), 495