SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

実用的な高効率・擬固体化色素増感太陽電池モジュールの開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 静岡大学 公開日: 2013-01-09 キーワード (Ja): 色素増感太陽電池, スプレー熱分解堆積法, 高分子電解質, 白金対向電極 キーワード (En): 作成者: 村上, 健司 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/6993

様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２４年　５月１５日現在

機関番号：１３８０１
研究種目：基盤研究（Ｃ）
研究期間：2009～2011
課題番号：２１５６０３２５
研究課題名（和文）　実用的な高効率・擬固体化色素増感太陽電池モジュールの開発

研究課題名（英文）　Development of practical high efficiency and quasi solid-state dye-sensitized solar cell modules

研究代表者
村上　健司（MURAKAMI KENJI）
静岡大学・電子工学研究所・准教授
研究者番号：30182091

研究成果の概要（和文）：廉価な太陽電池として期待されている色素増感太陽電池の実用化を促進するために、高性能化を図るとともに、製造コストの削減を目指した。その結果、スプレー法という大気中での作業が可能な簡便な方法だけを用いた作製法を開発し、製造コストの大幅な削減の可能性を示した。また、電池性能を大きく損なうことのない固体に近い電解質を開発し、長期耐久性の実現が可能であることをも示した。さらに、性能向上のための光散乱層の有効性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In order to encourage a practical use of the dye-sensitized solar cell (DSC) that is expected to be an inexpensive solar cell, we have tried to improve its performances and to reduce its fabrication cost. As a result, we have succeeded to show a capability of great reduction in the fabrication cost by adopting the spraying technique in air for fabricating whole parts of the DSC. We have also developed the quasi-solid electrolyte without a decrease in performances of DSC, which will realize a long-term stability of the DSC. Furthermore, we have clarified an effectiveness of the light scattering layer to improve the performances of DSC.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
２００９年度	500,000	150,000	650,000
２０１０年度	2,000,000	600,000	2,600,000
２０１１年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総　計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学
科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学
キーワード：色素増感太陽電池、スプレー熱分解堆積法、高分子電解質、白金対向電極

１．研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は、シリコン半導体を使わず、作製に大掛かりな設備を必要としない低コストの太陽電池として期待されている。その実用化に当たっては、
(1)更なる製造コストの削減
(2)固体化による耐久性の改善
(3)エネルギー変換効率 8%以上の太陽電池モジュールの開発
が課題となっている。

２．研究の目的

(1)スプレー熱分解堆積（SPD）法を利用した光半導体層への色素の吸着法を確立する。ま

た、対向電極の白金使用量を削減する方法を検討し、SPD 法による省白金対向電極を開発する。これらの結果に基づいて、SPD 法のみによる太陽電池作製プロセスを実現し、製造コストと時間の削減を図る。

(2)従来の液体電解質に代わるゲル状高分子を利用した擬固体電解質を開発し、電池性能を損なうことのない耐久性の高い電池を作製する。

(3)光半導体層に利用される酸化チタン（TiO_2）膜の最適化を行い、エネルギー変換効率が 10%以上の太陽電池を作製する。

３．研究の方法

(1)光半導体層である TiO_2 表面に、従来の浸漬法により色素を吸着させた場合と、SPD 法を利用して短時間で色素を吸着させた場合の吸着状態を比較し、SPD 法による色素吸着条件を最適化する。

(2)導電性ガラス上に、異なった方法で白金層を形成してその表面形態と太陽電池性能を比較し、白金使用量が最小となる表面形態および作製法を確立する。

(3)電解質の伝導度を指標として、電池性能が最大となるゲル状高分子組成を最適化する。

(4)光半導体層の光吸収量を最大化するために、TiO_2 膜の構造を最適化する。

４．研究成果

(1)SPD 法を利用して TiO_2 膜に色素を吸着させて近赤外吸収率を測定した結果、図に示すように、色素を吸着させた TiO_2 膜（赤線）には、1612cm^{-1} と 1630cm^{-1} 付近に新たな吸収ピークが見られ、これらは色素と TiO_2 との結合に起因したものであり、SPD 法により短時間（通常の浸漬法の 1/50 以下）で色素を化学吸着させることができることを明らかにした。また、SPD 装置のスプレー口と TiO_2 膜との間に電圧を印加することにより、色素吸着量を増加させられることを明らかにし、3ｋV の電圧印加で通常の半分の色素を吸着させることができることが判明した。

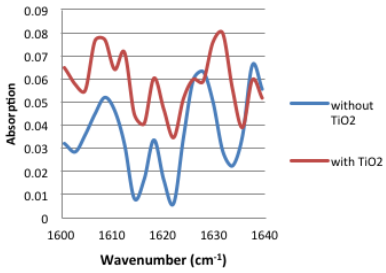

図１　近赤外吸収スペクト

(2)導電性ガラス基板上に、スパッタ法、アークプラズマ法及び SPD 法により白金層を形成し、それらを対向電極として作製した太陽電池の性能を比較した結果、白金層厚 40nm のスパッタ膜が最大のエネルギー変換効率を示した。しかしながら、アークプラズマ法で形成した小粒子状の白金層（相当膜厚 2.5nm）を利用した太陽電池も最大効率の 70%以上を示し、離散的な粒子状白金が利用できることを確認した。

次に、実用的な白金層形成法の観点から、SPD 法による粒子状白金形成条件の確立を検討した。その結果、塩化白金酸塩を原料溶液とし、200℃以上に加熱した基板上にスプレーすることにより、直径 10nm 程度の粒子状金属白金層（図 2 参照）を形成できることが判明した。さらに、400℃で加熱した基板上に形成した粒子状白金層を利用することにより、スパッタ法で形成したものと同等の性能を持つ太陽電池を実現した。

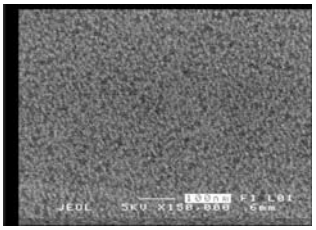
図 2　SPD 法で 400℃に加熱した基板上に形成した白金層の SEM 像

(3)ポリアクリロニトリル（PAN）とポリエチレングリコール（PEG）を可塑剤とし、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイトおよびヨウ化リチウムを混合したゲル状高分子擬固体化電解質を調整し、電子伝導度が最大となる PAN/PEG の混合比を決定した。その結果、PAN/PEG=145/80 の時に伝導度が最大となることが判明した。また、これらの組成に活性炭をわずかに添加することにより、更なる伝導度の向上が見られた。このゲル状高分子電解質を利用した色素増感太陽電池を作製し、その電池性能を測定した結果、図 3 に示すように、8.0%のエネルギー変換効率

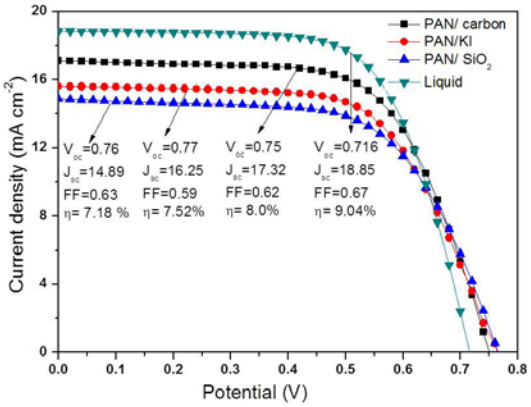

図 3　ゲル状高分子電解質と液体電解質を利用した太陽電池の I-V 特性

を示し、これは通常の液体電解質の場合の9.04%と比較しても、わずか10%程度の減少に留まっていることが明らかとなった。これにより、ゲル状高分子電解質を利用することにより、長期耐久性を有する色素増感太陽電池の実現の可能性が示された。

なお、図3には、ヨウ化カリウム及び酸化ケイ素を添加した場合の結果も併せて示している。

(4)光半導体層の性能を高めるために、入射光を効率良く利用するための光散乱層の導入を検討した。まず、水熱合成法を利用した中空の TiO_2 ナノ球体の作製を試みた結果、反応溶液中の水分及びチタンイソプロコキシドの割合を調整することにより、球体の直径を、150、250、400、450および600nmと制御できることを見出した。次に、これらの球体を含む溶液を通常の TiO_2 半導体層上にスプレーして散乱層を形成し、色素を吸着させた光半導体電極を利用した太陽電池の性能を測定した。その結果、450nm の直径を有する球体を光散乱層とした場合に、最大のエネルギー変換効率が得られることが判明した。図4 に示すように、その時の効率は 9.56%で、光散乱層が無い場合の 8.41%に対して 14%向上することを見出した。

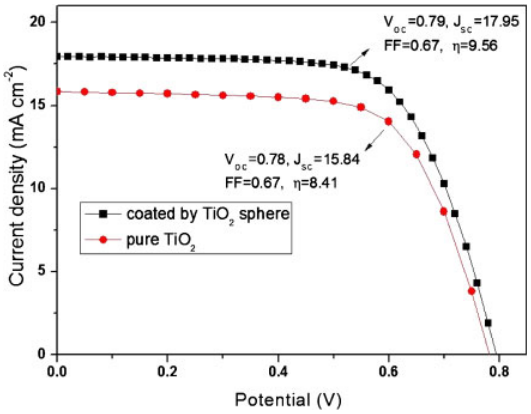

図4　散乱層を有無による太陽電池のI=V特性の変化

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計９件）

①V.M. Mohan and K. Murakami, Hydrothermal synthesis of TiO_2 porous hollow nanospheres for coating on the photoelectrode of dye-sensitized solar cells, Japanese J. Applied Physics, 査読有, 51 巻、2012, 02BP11(6 頁)

②V.M. Mohan, M. Shimomura and K. Murakami, Improvement in performances of dye-sensitized solar cell with SiO_2-coated TiO_2 photoelectrode, J. Nanoscience and Nanotechnology, 査読有, 12 巻, 2012, 433-438

③V.M. Mohan and K. Murakami, Dye-sensitized solar cell with carbon dope (PAN/PEG) polymer quasi-solid gel electrolyte, J. Advanced Research in Physics, 査読有, 2 巻, 2011, 021112(6 頁)

④K. Murakami, S. Fujiwara, D. Kobayashi, H. Ishihara and M. Shimomura, Nanostructural Control of Pt Layer on Counter Electrode for Application to Dye-Sensitized Solar Cells, Advanced Materials Research, 査読有, 222 巻, 2011, 126-129

⑤O.A. Ileperuma, G.R.A. Kumara, H-S. Yang and K. Murakami, Quasi-solid electrolyte based on polyacrylonitrile for dye-sensitized solar cells, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 査読有, 217 巻、2011, 308-312

⑥ G.R.R.A. Kumara, K. Murakami, M. Shimomura, K. Velauthamurty, E.V.A. Premalal, R.M.G. Rajapakse and H.M.N. Bandara, Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic analysis of dye-sensitized liquid electrolyte based SnO_2/ZnO solar cell, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 査読有, 215 巻、2010, 1-10

⑦M. Shimomura, T.K. Kawaguchi, Y. Fukuda and K. Murakami, Bidentate chemisorption of acetic acid on a Si(001)-(2x1) surface: Experimental and theoretical investigation, Physical Review B, 査読有, 80 巻、2009, 165324(5 頁)

⑧H. Yang, O.A. Ileperuma, M. Shimomura and K. Murakami, Effect of ultra-thin polymer membrane electrolyte on dye-sensitized solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, 査読有, 93 巻、2009, 1083-1086

⑨J. Bai and K. Murakami, Dye-sensitized solar cells based on SnO_2 nanorod and surface treatment of Mg(II) film, J. of Automation, Mobile Robotics & Inteligent Systems, 査読有, 3 巻、2009, 169-71

〔学会発表〕（計２４件）

① D. Liyanage, K. Murakami and H.M.N. bandara, Effect of dye solurion concentration on dye sensitization through spray pyrolysis method for dye-sensitized solar cells, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 16 日 (東京、早稲田大学)

②V.M. Mohan, M. Shimomura and K. Murakami, Investigation on various dopants in quasi solid polymer gel electrolyte for dye sensitized solar cells, 第 59 回応用物理学関

係連合講演会, 2012 年 3 月 16 日 (東京、早稲田大学)

③V.M. Mohan, M. Shimomura and K. Murakami, Investigatiion on PAN based quasi solid polymer gel electrolytes for dye-sensitized solar cells, 2012 Workshop on Advanced Nanovision Science, 2012 年 1 月 24 日 (浜松、静岡大学)

④石原弘貴、村上健司, 色素増感太陽電池用省白金電極に関する研究, 第 11 回日本表面科学会中部支部学術講演会, 2012 年 12 月 24 日（名古屋、豊田工業大学）

⑤V.M. Mohan and K. Murakami, The effect on conductivity and DSSC performances with the dopants of KI, activated carbon and SiO_2 with PAN gel polymer electrolytes, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVDEC-21), 2011 年 11 月 30 日 (福岡、ヒルトン福岡シーホーク)

⑥ D. Liyanage, K. Murakami and H.M.N. bandara, Rapid dye sonsitization through improved spray pyrolysis mehod in dye-sensitized solar cells, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVDEC-21), 2011 年 11 月 30 日 (福岡、ヒルトン福岡シーホーク)

⑦V.M. Mohan and K. Murakami, Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Porous Hollow Nanospheres for Coating on the Photoelectrode of DSSCs, 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), 2011 年 9 月 29 日 (名古屋、愛知県産業労働センター)

⑧V.M. Mohan and K. Murakami, Dye sensitized solar cell with carbon doped (PAN/PEG) polymer quasi-solid gel electrolyte, 10th International Conference on Global Research and Education (INTER-ACADEMIA 2011), 2011 年 9 月 26 日 (Popas Turistic Bucovina, Scevita, Romania)

⑨ V.M. Mohan and K. Murakami, Poly acrylonitrile (PAN) based quasi solid polymer gel electrolytes for dye-sensitized solar cells, 日本材料科学会平成 23 年度学術講演大会, 2011 年 6 月 3 日 (東京、工学院大学)

⑩V.M. Mohan, K. Murakami, 色素増感太陽電池用活性炭添加擬固体高分子ゲル電解質の開発, 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日 (厚木, 神奈川工科大学)

⑪E.V.A. Premalal, R.M.G. Rajapakse, A. Konno and K. Murakami, TiO_2 nanotube and nanotube-nanoparticle composite based dye-sensitized solar cells with improved performance, 2011 International Workshop on Advanced Nanovision Science, 2011 年 1 月 18 日 (浜松, 静岡大学)

⑫V.M. Mohan, M. Shimomura, K. Murakami, Preparation and characterization of working electrode and polymer gel electrolyte for dye-sensitized solar cells, 2011 International Workshop on Advanced Nanovision Science, 2011 年 1 月 18 日 (浜松, 静岡大学)

⑬V.M. Mohan, M. Shimomura, K. Murakami, Effect of ZnO coating on the surface of TiO_2 electrode for dye- sensitized solar cells through spray pyrolysis technique, 第 10 回日本表面科学会中部支部学術講演会, 2010 年 12 月 18 日 (名古屋, 名古屋工業大学)

⑭村上健司, 小林大介, 石原弘貴, 下村 勝, 太陽電池用ナノ構造白金電極の表面特性, 第 30 回表面科学学術講演会, 2010 年 11 月 4 日 (吹田, 大阪大学)

⑮V.M. Mohan, M. Shimomura, K. Murakami, Improvement in efficiency of dye-sensitized solar cells with ZnO-or SiO_2-coated TiO_2 electrode prepared by spray pyrolysis technique, Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology (AsiaNANO 2010), 2010 年 11 月 3 日 (東京, 日本未来会館)

⑯V.M. Mohan, M. Shimomura, K. Murakami, Development of PAN-based polymer gel electrolytes containing imidazolinium ionic and activated carbon, 応用物理学会東海支部第 17 回基礎セミナー, 2010 年 10 月 17 日 (浜松, 静岡大学)

⑰小林大介, 藤原 翔, 石原弘貴, 下村 勝, 村上健司, スプレー熱分解法による色素増感太陽電池用省白金対向電極の作製, 応用物理学会東海支部第 17 回基礎セミナー, 2010 年 10 月 17 日 (浜松, 静岡大学)

⑱村上健司, 藤原 翔, 小林大介, 石原弘貴, 下村 勝, スプレー熱分解法による色素増感太陽電池用省白金対向電極の作製, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月 14 日 (長崎, 長崎大学)

⑲K. Murakami, S. Fujiwara, D. Kobayashi, H. Ishihara and M. Shimomura, Nanostructural control of Pt layer on counter electrode for application to dye-sensitized solar cells, 9th International Conference on Global Research and Education (INTER-ACADEMIA 2010), 2010 年 8 月 8 日 (Riga 工科大学, Riga, Latvia)

⑳O.A. Ileperuma, G.R.A. Kumara, 金子正治, 村上健司, 2 種類ナノ粒子サイズからなる太陽電池用メゾスコピック TiO_2 膜の作製, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2009 年 12 月 7 日（横浜, 横浜市開港記念会館）

(21) K. Murakami, S. Fujiwara and M. Shimomura, Effect of Amount and Size of Platinum Layer Deposited on Counter

Electrode on Performances of Dye-sensitized Solar Cell, 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, 2009 年 10 月 23 日 (Dedeman Resort Hotel & Convention Center, Antalya, Turkey)

(22) J. Bai and K. Murakami, Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO_2 Nanorod and Surface Treatment of Mg(II) Film, 8th International Conference on Global Research and Education (INTER-ACADEMIA 2009), 2009 年 9 月 15 日 (Kazimierz Dolny, Poland)

(23) **藤原　翔、下村　勝、村上健司, 色素増感太陽電池用積層型電極の表面構造と電池性能, 日本材料科学会平成 21 年度学術講演大会**, 2009 年 6 月 5 日 (東京, 工学院大学)

(24) **村上健司、藤原　翔、下村　勝, 色素増感太陽電池用積層型対向電極の表面微構造制御, 第 56 回応用物理学関係連合後援会**, 2009 年 4 月 1 日 (筑波, 筑波大学)

〔図書〕(計２件)

①村上健司（分担執筆）、技術教育出版社、色素増感太陽電池のモジュール化･材料開発・評価技術、2010、335

②村上健司（分担執筆）、情報機構、太陽電池と部材の開発・製造技術～構造・プロセスから見る、耐久性向上・高効率化を目指した各種事例～、2009、370

〔その他〕

ホームページ等

http://www.rie.shizuoka.ac.jp/~smlhome/murakamiken/

６．研究組織

(1)研究代表者

村上　健司 (MURAKAMI KENJI)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：30182091

(2)研究分担者

奥谷　昌之 (OKUYA MASAYUKI)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：00293605

下村　勝　(SHIMOMURA MASARU)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：20292279