

新しい光発電デバイス

— 色素増感型太陽電池の特徴と将来性 —



技術解説

柳田 祥三*, 村越 敬**

Novel Solar Cell for Power Generation ; Feature of Dye-Sensitized Solar Cell and its Potential

Key Words : Solar Cell ; Dye-Sensitization ; TiO_2 ; Ultra-Fast Electron Transfer ; Photoexcitation

はじめに

化石燃料に依存した現在のエネルギー体系に“資源の枯渇”といった重要な問題が存在することは、1973年の石油危機以来、認識されてようになってきている。また、化石燃料の消費には燃焼排出物による環境汚染といった二次的な弊害も生じる。これらの高エネルギー浪費型ともいえる近代文明に対する反省は、年々高まってきており、代替エネルギーの探索や環境保全に対する配慮が成されるようになってきている。

代替エネルギーとして、原子力、バイオマス、太陽光、風力、地熱、波浪、海洋温度差などの利用が考えられているが、これらの分類をみて気が付くことは、原子力、地熱、波浪エネルギー以外は地球に降り注ぐ太陽エネルギーが変換/変形したものであるということである。1年間に地表に到達する太陽エネルギーが人類の文明生活1年間に消費する総エネルギーの1万5000倍も相当する、というのは太陽エネルギーの豊富さを示す為によく用いられる比喩であるが、いずれにせよ太陽エネルギーが無尽蔵(人類の種の寿命と比して)かつクリーンなエネルギーであることには疑いを挟む余地は無いであろう。この太陽エネルギーの利用が可能となればその価値は計り知れない。

太陽エネルギーを直接利用可能なエネルギーに変換する方法の一つとして、太陽電池が挙げられる。太陽電池は、太陽光を電力に直接変換する魅力的なデバイスとして位置づけることが可能だが、残念ながらそのシステム構築のために多量のエネルギー、コストが消費され、耐用年数も限られており代替エネルギーとして電力供給、環境汚染の元凶となる排出物の低減といった事に関しては必ずしも適当でないことが知られている。しかし、上記の問題点は素子における本質的な問題ではなく、素子の効率の改善、構築材料の再検討、需要の拡大に伴う大量生産などの技術革新によって解決可能な事柄ばかりである。本稿では、これまでの太陽電池とは全く異なる原理にて動作する色素増感型の太陽電

*Shozo YANAGIDA

1940年9月19日生

1966年(昭和41年)大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻修了

現在、大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻分子プロセス工学講座、教授、工学博士、光化学

TEL 06-879-7924

FAX 06-879-7875

E-Mail yanagida@chem.eng.osaka-u.ac.jp



**Kei MURAKOSHI

1963年10月9日生

1992年(平成4年)北海道大学大学院理学研究科博士課程修了

現在、大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻分子プロセス工学講座、助手、博士(理学)、電気化学

TEL 06-879-7925

FAX 06-879-7875

E-Mail kei@chem.eng.osaka-u.ac.jp



池¹⁾についてその機能・特徴を紹介し、将来の太陽電池のオンサイト型エネルギー源としての活用のための可能性を議論していきたい。

2. 太陽光発電の現状と将来性

太陽光発電設備の生産・設置状況は、年々急速な伸展をみせている。日本国内では、通常利用の太陽光発電設備が発電容量、規模ともに拡大してきており、特に92年以降に顕著となっている。1施設の発電規模が88年以前は10kW以下であったものが、89年以降30kWを越えるものが見られるようになり94年以降は50kWの施設が建設されている。またこれらに加えて民生用の住宅用太陽光発電システムの需要も拡大してきている。この住宅用のシステムは、出力3kW程度であり、一般的な4人家族の年間消費電力の8割をまかなえるとのふれこみとなっている。値段は発売当初は1システム500万円前後であったが最近では300万円前後と下がってきており、94年度より開始された通産省からの補助金制度の後押しもあり現在順調にその需要を伸ばしている。現実には、シャープ、京セラ、三菱電機など複数の会社が住宅用太陽光発電システムに本格参入とそれぞれ年間20MW以上の生産を既に行うか、もしくはこのレベルを目標に工場建設を進めている。政府は、1995年度時点での太陽光発電の実績は35MWであるがこれを2000年度には年間400MW、2010年には4.6GWにまで拡大することを目標としている。これにともない発電コストについても下がるのが期待されており、2000年には現在の電力料金(26円/kWh程度)に見合う技術的見通しが立っており、さらに2005年ごろには水力発電(18円/kWh程度)、2010年ごろには重油火力発電(14円/kWh程度)まで下げることが可能とされている。この様な将来に向けての太陽光発電の拡充は日本だけでなく全世界的な傾向である。米国ではさらにスケールが大きく、今年よりすでに100MWの出力が可能な太陽光発電設備がネバダ州にて稼働しようとしている。この施設は、その出力の大きさだけでなく経済効果についても挑戦的な試みをおこなっており、発電コストを5.5セント/

kWh(約7円/kWh程度)とすると発表されている²⁾。この値段は、政府の補助金などにより可能となっていると思われるが、現在の日本の状況と比較すると非常に進歩的であると言える。米国政府は、今後の国内外にて太陽光発電設備の拡充に努め、2000年までに総発電量年間1.4GWを達成することを目標としている。

上記のデータ及び見積もりは全て現在太陽電池市場にて圧倒的なシェアを誇っている変換効率10%前後のシリコンpn接合型固体太陽電池の性能とコストをもとに算出されたものであるが、最近になってこれらこれまでの固体型半導体太陽電池とは全く異なる原理にて動作する電池について行った経済試算において特筆すべき数値が報告された。その電池の効率10%、耐用年数15年とした場合のコストが7から10セント/kWh(約10円前後/kWh程度)が将来達成可能というものである³⁾。以下、この電池についてその特徴を長所・短所を含めて明確化し、将来の可能性について検討する。

3. 色素増感作用に基づく新しい太陽電池の特徴

化合物半導体を励起し光電流を得るためには当然ながらその半導体のバンドギャップ(例えばn-TiO₂では3.0eV(413nm))以上のエネルギーを持った光を照射しなければならない。しかし、適当な色素を半導体表面上に担持することにより半導体の光吸収領域をよりエネルギーの低い長波長側へ広げることが可能となる。これが、色素増感と言われるものである。最近になって、スイス・ローザンヌ工科大学のGrätzelらは厚さ10μm程度の多孔質TiO₂表面に強く吸着するカルボシキル基を有するRu色素を固定したシステム(図1)を用いて色素増感作用により光電流を効率よく発生させることに成功し、太陽電池として実用的な変換効率10%を達成した。この系では、粒径20nm程度のアナターゼ型のTiO₂超微粒子を焼結することによって実効表面積が基盤の見かけの面積の1000倍にも相当する多孔質電極を構築し、その表面にRu色素を化学吸着させ、(1)色素励起、(2)担持半導体の伝導帯への電子注入、(3)色素中に生じた正孔への溶液内ドナー(この系ではヨウ

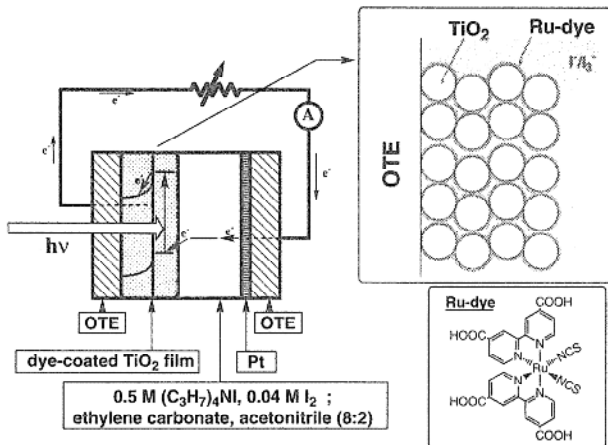


図1 Grätzel太陽電池の構造；多孔質金属酸化物薄膜の構造を模式的に右図に示した。実際はTiO₂微結晶の粒径は約20 nm、膜の厚さは10 μm程度

素イオン)からの電子移動、の各ステップが非常に効率的に行われる様にしたことが特徴である。その結果、上記のシステムは最大700 nmまでの波長の光を効率よく(600 nmまでならばほぼ100%)光電流に変換し、疑似太陽光(AM 1.5, 96 mW・cm⁻²)照射下、最大10%もの変換効率が達成されている¹⁾。このGrätzel型太陽電池では、系を構成する物質がTiO₂、極微量のRu色素、ヨウ素イオンを含んだ溶液と導電性ガラスであり、資源エネルギー的に将来的に有利であることと、作製プロセスが比較的容易であることも魅力的な特徴と言える。また、この他にも(1)電池の透明性が高い、(2)増感

色素の分子設計により光の波長選択的利用が可能、(3)系の最適化により将来の効率向上が期待される、(4)作製プロセスにおけるエネルギー負担が少ない、(5)低照度照射下における効率が高い、(6)入射光角度や温度変化などの使用条件変化における影響を受けにくい、などの種々の優れた特徴を有する。この色素増感型太陽電池が発表されて以来、多くの人々の関心を集め、追試、性能向上、経済試算がなされてきた。前節での発電コスト7から10セント/kWh(約10円前後/kWh程度)なる試算は量産規模が年間5-10 MW、設備投資17億円を仮定して上記セルの性能から算出された値段である³⁾。この試算においてはTiO₂や増感色素などのこの太陽電池の構成材料のリサイクルが通常の固体pn太陽電池に比して容易であるなどの点は考慮されていないため、実際のコストはさらに下げられるものと期待されている。いずれにせよ、将来の推測コストが現在の火力発電コストに匹敵することは驚くべきことである。

4. 色素増感太陽電池の高機能化の為の試み

この色素増感型太陽電池の高い効率の要因は、半導体表面上に吸着した色素からのTiO₂伝導帯への光励起電子注入の効率が非常に高いことに起因する。通常の分子間における電子移動は最も速い場合でも>100 fsecであるが、半導体/増感色素系では半導体の伝導帯中で注入された

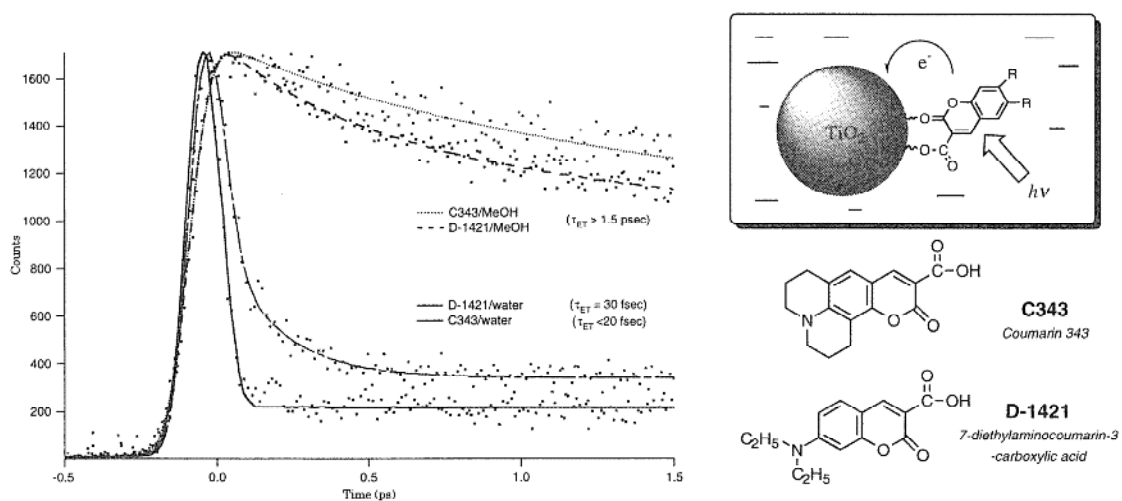


図2 水中あるいはメタノール溶液中でのクマリン色素/TiO₂微結晶における電子移動ダイナミクス；TiO₂微結晶の粒径は約5.3 nm

電子が安定化される効果があるため、理論的には10-50fsecが可能となるとされている⁴⁾。筆者らは最近、上記太陽電池のモデル系として半導体微結晶としてTiO₂(結晶系アナターゼ、粒径約5.3nm)、或いはZnO(結晶系ヘキサゴナル、粒径約4.3nm)、増感色素として半導体表面へ強く相互作用するカルボンキル基を有する種々の色素(クマリン色素(C343, D-1421など))を用いて色素吸着微結晶系を構築し、フェムト秒蛍光アップコンバージョン法によってその電子移動時間の評価を行った。その結果、非常に速い電子注入を直接観測することに成功し、もっとも速い系(C343/TiO₂)では理論限界に近い時間(<20fsec)で電子注入が完了することを明らかとした⁵⁾(図2)。また、色素、半導体基質、溶媒依存性から、速い電子移動には色素分子と半導体基質間の化学結合(図3)により強い電子的相互作用を生じさせることが電荷分離過程で極めて重要であることも明らかとした。いったん注入された電子が逆反応などによって失活される速度は一般にnsecのオーダーであることから、この桁違いに速い方向性を持った電子注入が電子注入効率100%を達成する必要条件であると考えられる。筆者らはまたこれまでにGrätzelが用いた色素分子とTiO₂表面間の化学結合状態が効率に大きな影響を与えることも確認している⁶⁾。以上のことから、色素増感型太陽電池においてはその要となる半導体表面/色素分子界面の構造を分子的レベルにて制御し、逆電子移動を抑制しつつ速い光励起電子注入を

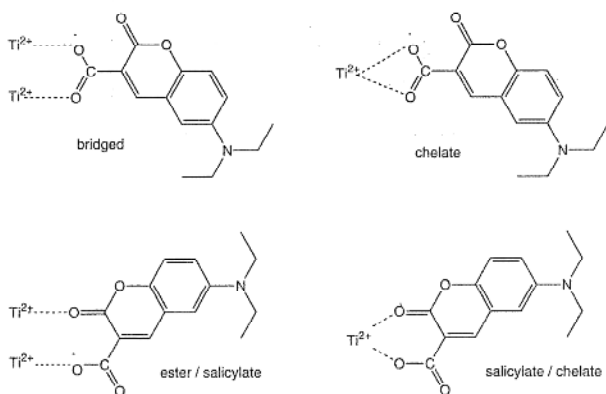


図3 表面結合官能基(カルボンキル基)有する増感色素と微結晶表面Tiサイトとの結合状態の模式図

誘起させることが効率向上のために重要であることが分かった。

この様に色素増感系は本質的に光子-電子変換の効率が良いため、吸収する光子のスペクトル巾を拡大すれば電池性能はその吸収光子数を反映して向上する。現在のGrätzel電池の長波長側の吸収端は約750nmであるが、より近赤外領域に吸収を有する色素を用いることにより効率の向上が期待される。最近では、図4に示した色素を用い吸収端を約950nmまでに伸ばすことが可能となった⁷⁾。現在のところこの色素は光安定性に若干欠ける欠点を有するが、効率向上の為の非常に興味深いアプローチである。

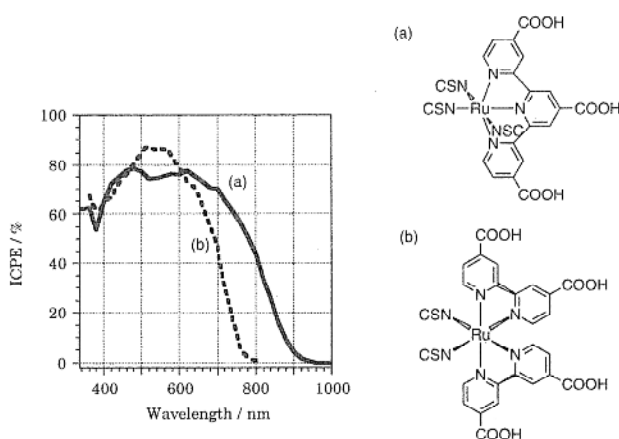


図4 種々の色素を用いたGrätzelらの湿式太陽電池における光電子変換効率波長依存性

このGrätzel型太陽電池の最も大きな課題は、現在ホール移動相として用いられているヨウ素イオン/有機溶媒の液層系をいかに安定にするかと言う点である。多くの場合、電解質溶液の液漏れが色素などの電池構成要素そのものの失活に先行してしまう。Grätzelはすでに、沸点、粘度、イオン伝導度などを最適化し、厳重な封止を行い、年オーダーの安定性が達成可能であるとデータの公表しているが⁸⁾、本質的に不安定な液層系は固体化することにより耐久性を向上することが重要であろう。この場合、電極が多孔質であるためこのナノオーダーの多孔質空間にいかにか均一に効率的なホール移動相を構築するかが重要な点となる。これまでに、電解質のゲル化⁹⁾、熔融塩やイオン伝導性ポリマーの使用^{8,10)}、有機導電性高分子の電着¹¹⁾(図5)、

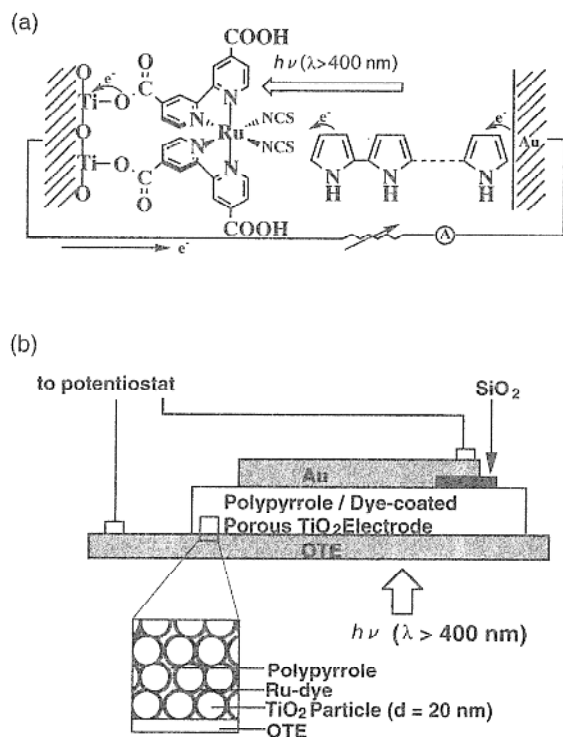


図5 光電着により形成したポリピロールホール移動相を有する固体型色素増感太陽電池の (a) 界面構造, (b) 素子断面図

p型無機半導体の適用^{12,13)}などが試みられており、比較的均一なホール移動相の形成が達成されているが、電池の変換効率そのものはまだまだ溶液型に及ばない。現状では、ホール移動相そのものの電子伝導性と光学特性が効率低下に關与しているので、今後はより新しい適当な材料にて検討を行うことにより、より安定な太陽電池が構築されることを期待する。

5. む す び

太陽エネルギーの利用が叫ばれるようになってから久しいが、太陽電池がその候補に上がるようになってきたのはごく最近である。実際、固体pn型太陽電池においても実用的な期待が高まってきている。本稿にて紹介した色素増感型太陽電池は、材料が安価・無害だけでなく、素子形成そのものが高真空、高温などを殆ど必要としない地球環境に負担をかけないソフトな合成化学的プロセスにて可能となる点が大きくこれまでのpn接合型太陽電池とは異なる点である。現状では湿式ゆえの安定性の欠如などの

問題点が必ずしも払拭されたわけではないが、どの問題も技術的改善にて低減可能なことから次世紀のオンサイト型エネルギー供給の一つの選択肢としてみなすことは出来ないだろうか。電池の構築技術そのものは、今後の技術社会が必要とするソフトエネルギー技術発展のためにも重要である。「資源有限・人智無限」の諺を思い出させる色素増感型太陽電池の最近の発展は、若い技術者たちの夢に負うところが大きい。エネルギー供給デバイスとしての実用化が現実となる日は近いと信じている。

参 考 文 献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel : Nature, 353, 737 (1991), (b) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, Humphry R., E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel : J. Am. Chem. Soc., 115, 6382 (1993)
- 2) W. Hoagland, (訳: 浜川圭弘) : 日経サイエンス, 25, 160 (1995)
- 3) G. Smestad, C. Bignozzi, and R. Agazzi : Sol. Eng. Mat. Sol. Cells, 32, 259 (1994)
- 4) F. Willig, "Dye-Sensitized Electron Injection into Semiconductor", ed by R. J. D. Miller, G. L. McLendon, A. J. Nozik, W. Schmickler and F. Willig, VCH Publishers, Inc., New York, pp.167, Chapter 5 (1995)
- 5) K. Murakoshi, S. Yanagida, M. Capel and E. W. Castner, "Interfacial Electron Transfer Dynamics of Photosensitized Zinc Oxide Nanoclusters", ed by M. Moskovits, ACS, pp.221, chapter 17, (1997), (b) K. Murakoshi, S. Yanagida and E. W. Castner, submitted
- 6) K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto and S. Murasawa : J. Electroanal. Chem., 396, 27 (1995)
- 7) M. K. Nazeeruddin, P. Pechy and M.

- Grätzel, J. Chem. Soc., Chem., Commun., 1705 (1997)
- 8) A. Kay and M. Grätzel, Solar Energy Mater. Solar Cells, 44, 99 (1996)
- 9) F. Cao, G. Oskam, P. C. Searson : J. Phys. Chem., 99, 17071 (1995)
- 10) M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsuhira, Y. Kumashiro and Y. Takaoka, Solid State Ionics, 89, 263 (1996)
- 11) (a) K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada and S. Yanagida, Solar Energy Mater. Solar Cells, in press, (b) K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada and S. Yanagida, Chem. Lett., 471 (1997)
- 12) K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha and P. M. Sirimanne, Semicond. Sci. Technol., 10, 1689 (1995)
- 13) (a) B. O'Regan and D. T. Schwartz. J. Appl. Phys., 80, 4749 (1996), (b) B. O'Regan and D. T. Schwartz. Chem. Mater., 80, 4749 (1996)

