

| | |
|--------------|---|
| Title | エネルギーハーベスティング向け高性能色素増感太陽電池 |
| Author(s) | 松井, 浩志 |
| Citation | 電気材料技術雑誌. 2015, 24(1), p. 34-40 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/76097 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

エネルギーハーベスティング向け高性能色素増感太陽電池

松井 浩志

株式会社フジクラ 先端技術総合研究所 〒285-8550 千葉県佐倉市六崎 1440

High-Performance Dye-Sensitized Solar Cell for Energy Harvesting Applications

Hiroshi Matsui

Advanced Technology Laboratory, Fujikura Ltd. 1440, Mutsuzaki, Sakura, Chiba, 285-8550, Japan

We have developed dye-sensitized solar cells (DSCs) for energy harvesting, which specialize in operation in low light environments such as an indoor and a shady places. Our outdoor operation test results showed the DSC generates power with high conversion efficiency especially in the morning, evening and a cloudy day, when light is low or scattered. Regarding our new indoor-type DSC, the leakage current amount was successfully decreased by modifications including the addition of agents to fill the gap between dyes on TiO₂ nanoparticles and prevent charge recombination. The improved DSC showed superior performance to conventional solar cells under indoor light. We combined the DSC with a DC-DC converter and a capacitor and used it as a power source for a multi-sensor node with various sensors. The node operated continuously even in night time and weekend without light irradiation. That proved the DSC technology is applicable to power generation for energy harvesting devices.

Keyword : 色素増感太陽電池、エネルギーハーベスティング、低照度、電荷再結合、環境センサ

1. はじめに

持続可能な社会を実現していく上で欠かせない再生可能エネルギー技術の1つとして、太陽電池への期待は近年益々大きくなっている。その中で、単結晶または多結晶 Si ウェハを用いたバルク結晶 Si 太陽電池、アモルファス Si、微結晶 Si を用いた薄膜 Si 太陽電池、CIGS、CdTe などの化合物太陽電池といった既に実用化されている太陽電池に加えて、種々の新しい太陽電池も提案され、開発が進んでいる。

色素増感太陽電池 (DSC) は、スクリーン印刷などの印刷技術をベースとしたシンプルで大きなエネルギー消費を要さない製造プロセス、有毒な

原料を用いない材料構成といった点で、より環境に優しいクリーンな発電技術となる可能性を有しており、1991年の Grätzel らによる報告¹⁾以来、次世代太陽電池の有力候補の1つとして注目されてきた。従来の太陽電池とは異なる素子構造や発電メカニズムに起因するユニークな特性が見出されてきたことから、電力用途、いわゆる太陽光発電用途を志向した技術開発のみならず、これまで太陽電池の活躍の場ではなかった新たなフィールドでの運用も多く研究され、その様な分野において少しずつ実用化の声も聞こえてきている^{2),3)}。

我々は、DSC の特徴を活かせる用途として、大きな発展が始まりつつあるエネルギーハーベステ

ィング (EH) 分野に注目した。近年、無線通信用 IC や各種センサの低消費電力化技術が急速に進歩しており、この様な動向を受けて、従来活用されてこなかった環境中の微弱エネルギーを効率的に収集して電力変換し、各種センサやリモコンスイッチなどを動作させようとする EH 技術への期待が高まっている⁴⁾。例えば、今後より多くの情報をセンシング・管理していくことが求められる中で、多数のセンサノードを電池交換や配線作業の手間から解放することは重要な技術課題の1つであり、DSC はここで不可欠な高性能電源として、大きく貢献できると考えている。本報では、この分野への適用にフォーカスした低照度用 DSC の開発とその応用技術について述べる。

れた電子は TiO_2 の伝導帯に注入されて外部回路へと運ばれる。このとき酸化状態となった色素は電解液中のヨウ化物イオンによって還元され、さらに酸化された電解質 (ポリヨウ化物イオン) が対極上で還元されるサイクルによってセルが機能する。光吸収層と電荷キャリア輸送層とが分離されたこの様な素子構造・反応機構は、市販されている従来の太陽電池とは異なったものであり、特有のユニークな特性を生み出している。図2は、DSC と結晶 Si 太陽電池における入射光強度、光入射角度と光電変換効率の関係である。DSC は、照度が弱くなると変換効率がむしろ向上し、また光入射角度が大きくなっても変換効率が安定して

2. 色素増感太陽電池の基本構造と特徴

DSC の基本構造と反応機構を図1に示す。透明電極上に TiO_2 などの酸化物半導体ナノ粒子を焼結した多孔質膜を形成し、これに増感色素を担持させたものが光電極となる。これに対向した形で、白金やカーボンの触媒層を形成した対極が配置され、さらに両電極間をヨウ化物イオン/ポリヨウ化物イオン (I^-/I_3^-) から成る酸化還元対を含む電解液で満たし、飛散・揮発しないよう封止したものが基本的なセル構造である。光照射されると増感色素がこれを吸収して励起状態となり、励起さ

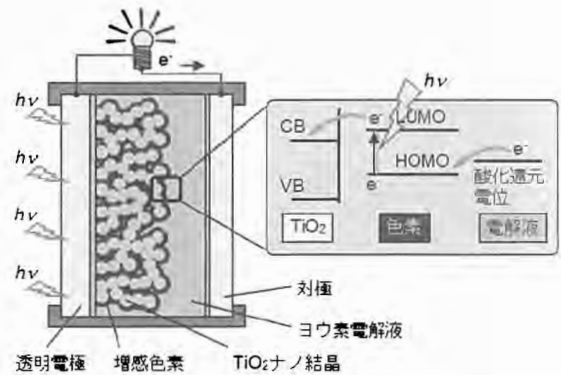


図1 DSC の基本構造と発電機構
Fig. 1 Typical structure and generation mechanism of DSCs.

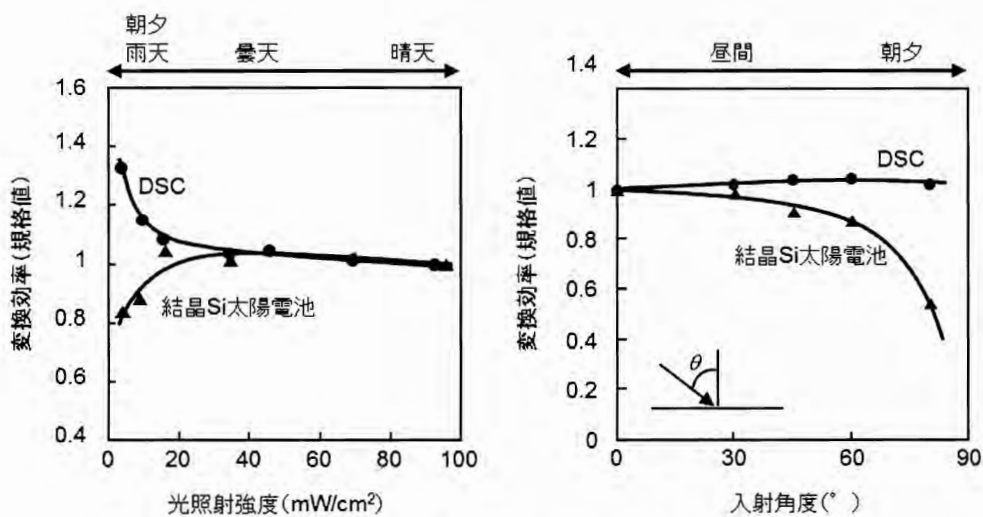


図2 光電変換効率の光照射強度依存性 (左)、光入射角度依存性 (右)
Fig. 2 Relationship between incident light intensity and energy conversion efficiency (left), incident light angle and energy conversion efficiency (right).

いた。この挙動は比較に用いた結晶 Si 太陽電池では見られず、DSC が朝夕や壁面設置時など太陽に正対できない場合や、曇雨天、さらには室内といった照度が弱い環境下での発電に強いことを示唆している。

3. 屋外向け DSC の発電特性

実環境における動作特性を調べるために、DSC モジュールパネルを試作して屋外フィールド試験を実施した (図 3)。屋外において DSC を運用する場合、長期に渡って太陽光や風雨に曝される過酷な使用環境での耐久性確保が必須となるが、この点について我々は、劣化因子の解析や独自の高耐久性封止技術開発などを行い、IEC-61646 に規定される 85°C・85%RH x 1000 h 湿熱試験といった



図 3 DSC モジュールによる屋外フィールドテストの様子 (千葉県佐倉市)
 Fig. 3 Outdoor operation test of DSC modules.

過酷な項目を含む複数の耐久性試験をクリアできることを世界で初めて報告している⁵⁾。

図 4 は、晴天日および曇天日における一日の実変換効率推移の一例である。DSC の出力は、晴天時、曇天時ともほぼ全日に渡って定格効率 (標準条件: 100 mW/cm²、25°C で測定した変換効率) 以上で推移した。これは実環境では標準条件より低い照度の受光条件が多いことに加えて、屋外用に最適化した DSC が、温度上昇に伴い変換効率が下がる従来の太陽電池と異なり、標準条件より高い温度域で効率の極大値をとる⁹⁾ ことから、実環境動作でのセル温度上昇も影響していると考えられる。また、前述の照度依存性、光入射角度依存性から予想される通り、照度が低く散乱光を多く含む朝夕や曇天下では特に定格値より大幅に高い効率で動作することが明らかになった。晴天下の良好な日射条件では、DSC の発電量はまだまだ結晶 Si 太陽電池に及んでいないのが現状であるが、一方で、極めて日射強度の低い環境や太陽に直向できない壁面などでも安定して動作できる点、つまり設置場所の影響を受けにくく様々な場面で使える点は DSC ならではの優位性である。日陰や北面といった日射条件の整わない場所への設置も求められる独立電源用途など、適材適所の使い分けによって強みを活かしていけると考えている。

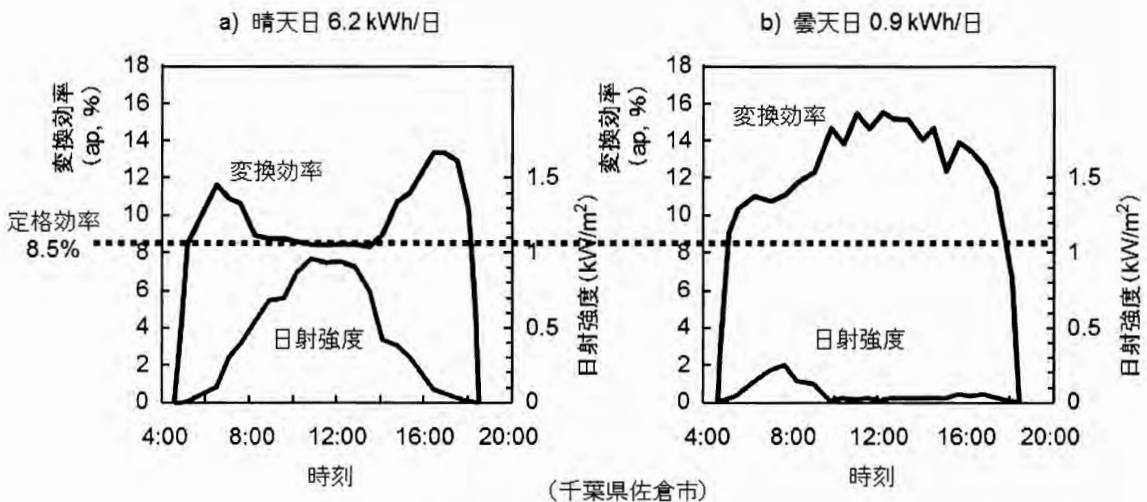


図 4 屋外における DSC の 1 日の実効率推移
 Fig. 4 Energy conversion efficiency change from sunup to nightfall for DSC. a): Fine day, b): Cloudy day.

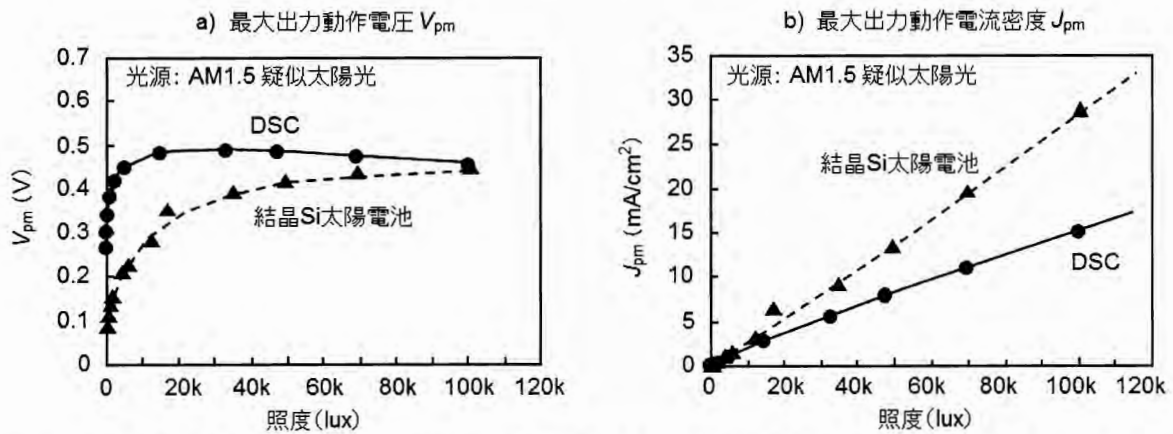


図5 a) 最大出力動作電圧、および、b) 最大出力動作電流密度の照度依存性。(光源：AM1.5 疑似太陽光)
 Fig. 5 Dependence of a) maximum power point voltage and b) maximum power point current density on light intensity.
 (Light source: simulated solar lamp, AM1.5)

4. 屋内向け DSC の発電特性

我々は屋外用 DSC と並行して、屋内光により高効率で発電できる低照度用 DSC の開発を行った。太陽光と比べると屋内光のエネルギーは非常に小さいが、低照度下でも安定して発電可能な DSC を用いることで、この限られたエネルギーを小型機器の動作電力などとして効率的に利用できると期待される。

4-1 屋内向け DSC の開発

エネルギーの約半分が赤外光域に分布する太陽光に対し、室内光の多くは可視光域にスペクトルが集中している。DSC に用いられる代表的色素の光吸収波長端は、N719 (Red-dye) が約 800 nm、より長波長まで吸収できる N749 (Black-dye) でも約 900 nm である⁷⁾ため、太陽光下での効率をさらに高めるためにより長波長の光まで利用できる新色素や素子構造の開発が行われている⁸⁾が、一方で屋内光に対しては受光感度のマッチングが非常に良好である。特に Red-dye 系色素の光吸収波長域とよくマッチしており、このような色素の選定や、内部リーク電流を大幅に抑制する技術の開発などにより、10 lux 程度の室内照明下でも運用可能なレベルまで低照度特性の改善を試みた。

図5は、DSC と結晶 Si 太陽電池の最大出力動作電圧 V_{pm} および最大出力動作電流密度 J_{pm} の照度依存性である。特に V_{pm} に着目すると、DSC は結晶 Si 太陽電池と異なり、10,000 lux 程度の低照

度域まで安定であった。しかしながら、室内の明るさは外光が入る窓際でもせいぜい 5,000 ~ 10,000 lux 程度、通常の照明下では 100 ~ 1,000 lux 程度と桁違いに暗く、この照度域では DSC でも V_{pm} が大きく低下してくることも明らかになった。この動作電圧低下はセル内部のリーク電流が影響しており、図6に示すように、色素で覆われていない TiO₂ 表面を介した電解質の再還元が主要なリークプロセスの1つと考えられる⁹⁾。リーク電流による電圧ロスは、発生電流が小さい低照度環境でより顕著であり、発電性能に大きな影響を与える。我々は、低照度下での V_{pm} 低下を抑えるために電解液組成の見直しを行い、ヨウ素、ヨウ化物濃度の最適化を図ると共に、TiO₂ 表面に吸着して電荷再結合サイトをキャップするような添加剤を加えることによりリーク電流を大幅に低減した。屋内用にチューニングした DSC では、屋外用 DSC と比較してより低い照度域まで V_{pm} が低下せず高

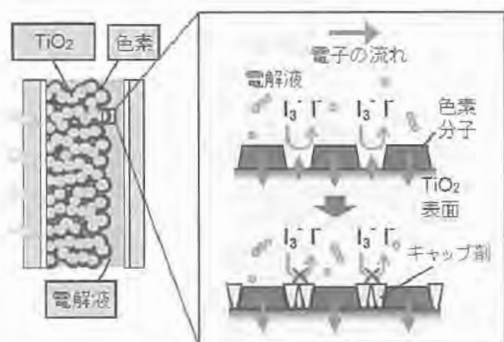


図6 漏れ電流発生とその抑制手段の概念図
 Fig. 6 Mechanism of leak current and preventive means.

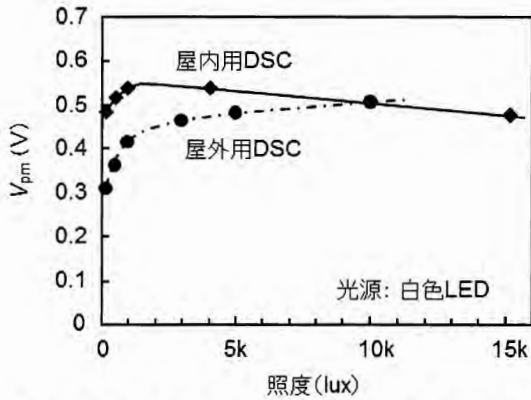


図7 最大出力動作電圧、および、b) 最大出力動作電流密度の照度依存性。(光源：白色LED)
 Fig. 7 Dependence of a) maximum power point voltage and b) maximum power point current density on light intensity. (Light source: Withe LED)

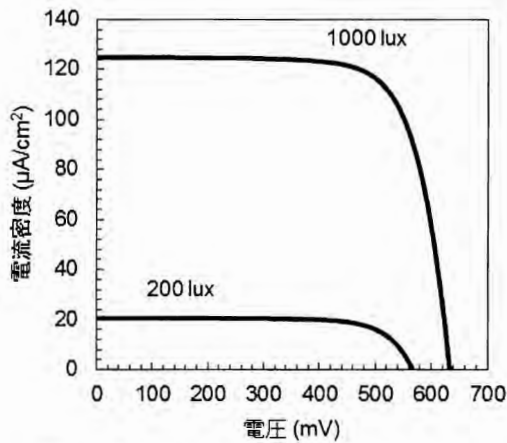


図8 屋内用DSCの代表的なI-V特性。(5cm角試験セル)

Fig. 8 Typical I-V characteristics of a Indoor DSC. (5 cm x 5 cm test-cell)

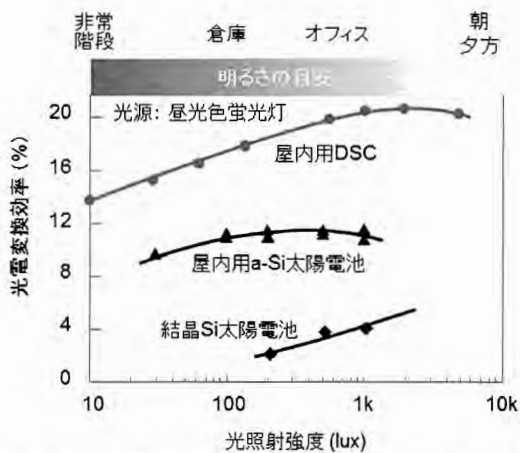


図9 屋内光源下における各種太陽電池の光電変換効率の照度依存性。(光源：昼光色蛍光灯)
 Fig. 9 Correlation between energy conversion efficiency of various solar cells and light intensity under the indoor lamp. (Light source: Daylight fluorescent lamp)

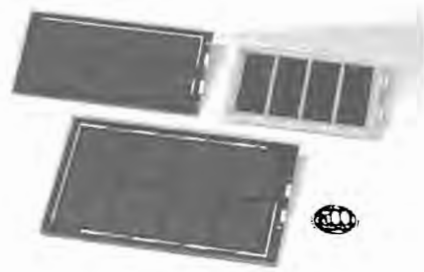


図10 開発した屋内用DSCモジュール外観
 Fig. 10 Developed DSC modules for indoor use.

い値を維持できた(図7)。開発した屋内用DSCの代表的なI-V曲線を図8に、また各種太陽電池の屋内光下における照度と変換効率の相関を図9に示す。なお、本報での測定用光源としては、昼光色蛍光灯(FL15D-B, 日立アプライアンス)、または、白色LED(LEL-SL5N-F, 東芝ライテック)を用いた。DSCは屋内用太陽電池の主流であるa-Si太陽電池を含む既存太陽電池と比較して高い効率で発電可能であり、評価を行った5000 luxから10 luxまでの広い照度範囲において優れた光発電デバイスとして利用できることがわかった。

これらの屋内用DSC技術を反映し、当社では図10に一例を示すような各種DSCモジュールの出荷を開始している。モジュールサイズは名刺サイズからパスポートサイズ程度を標準としており、単セル、4直列モジュール、8直列モジュールと、組み合わせるデバイスなどに合わせて電圧・電流仕様を選択できるようにしてある。

4-2 エネルギーハーベスティング環境 センサシステムへの応用

開発した低照度DSCは様々なEH機器用電源として適用可能と考えており、1つの有望なアプリケーションとして、ワイヤレス環境センサシステムへの応用を検討した。図11は試作したワイヤレスセンサシステムで、ステーション(親機)と複数のDSC駆動型センサノード(本試作品では最大7台)で構成される。センサノードには温度、湿度、気圧、照度、人感センサを搭載しており、ステーション側で設定した周期で取得データを無線送信する。無線方式は、ビル陰や建物内など障害

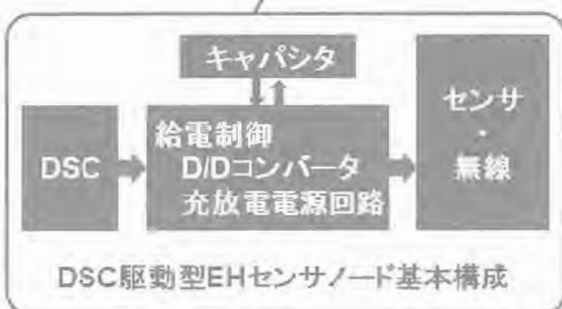


図 11 開発したワイヤレス環境センサシステム
Fig. 11 A developed wireless environmental sensor system.

物の多い環境でも電波が届きやすい 920 MHz 帯特定小電力無線とした。基本的な構成要素は同図記載の通りで、キャパシタおよび専用の充放電制御回路と組み合わせることで発電した電力を効率良く貯め、夜間や週末など消灯となる時間帯でも連続して動作できるように設計した。この試作センサノードにおけるエネルギー収支評価の一環として、オフィスの1週間を想定した受光環境で実動作テストを実施した。300 lux で1日12時間の光照射、これを5日間繰り返した後に2日間消灯するサイクルでシステムを動作させ、データ計測・送信周期は光照射の有無に関わらず5分とした。試験結果を図12に示すように、キャパシタの内部蓄電量は1サイクル終点にあたる7日経過時点で初日より増加しており、試作したEHセンサノードのエネルギー収支がこの環境下でプラスに維持できることがわかった。この様にDSCを電源とした環境センサノードが実用に耐える動作能力を有していることを実証でき、また搭載するセンサの選択肢も低消費電力化の進歩と共に急速に広がっていることから、HEMS/BEMS分野をはじめ、

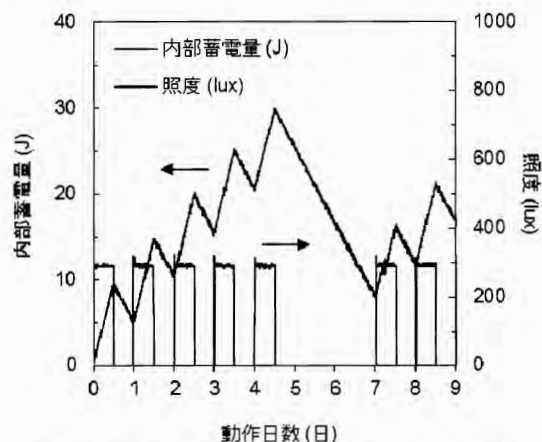


図 12 DSC 駆動型 EH センサノード動作中のエネルギー収支
Fig. 12 Energy balance of a DSC-powered sensor node during EH operation.

農業IT、セキュリティ、さらには各種インフラ監視など様々な分野にDSC技術をベースとしたEHシステムを展開可能と考えている。

5. まとめ

以上、屋外向け、屋内向けそれぞれに開発したDSCの代表的な発電特性と応用技術について述べた。DSCは、照度や光入射角度の制約により従来の太陽電池では十分に性能を引き出せないような設置環境においてむしろ高いパフォーマンスを発揮することから、有望なEH機器用電源として様々な使い方ができると期待している。EH分野は今後大きな発展・成長が見込まれており、例えばトリリオンセンサユニバースとして掲げられている、膨大な数のセンサをあらゆる場面で利用する社会の到来¹⁰⁾などはEH技術と密接な関係を持って進んでいくと予想される。いよいよ実用化が始まりつつあるDSCは、それを支えるキーテクノロジーの1つとして貢献・成長していけるものと考えている。

本報にて述べた内容の一部は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構* (NEDO) の委託を受けて筆者らが実施した研究開発の成果である。

(* 現在は国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構)

参考文献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel: Nature, 353 (1991) 737.
- 2) N. Imawaka, M. Kanayama, S. Iwata, K. Matsubayashi, H. Furuta, S. Shibakawa, R. Sakamoto, Y. Kodama and K. Yoshino: J. Soc. Elect. Mat. Eng., 23 (2014) 5.
- 3) R. Horgan: PV EXPO 2014 Technical Conference PV-3, Tokyo, February 2014
- 4) Nikkei Electronics, Nikkei Business Publications, Inc., pp.67-75, 2010. 9.6 (in Japanese).
- 5) H. Matsui, K. Okada, T. Kitamura and N. Tanabe: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93 (2009) 1110.
- 6) K. Okada, H. Matsui and N. Tanabe: Fujikura Technical Review, 41 (2012) 27.
- 7) M. Grätzel: J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 164 (2004) 3.
- 8) T. Kinoshita, J. T. Dy, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa: Nature Photonics, 7 (2013) 535.
- 9) S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel and A. J. Frank: J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 2576.
- 10) NE Handbook series "Sensor Networks", Nikkei Business Publications, Inc., (2014).

(2015年6月26日受理)

著者略歴



松井 浩志 (まつい ひろし)

1996年 東京農工大学大学院工学研究科修了。同年4月 株式会社フジクラ入社。電線用難燃材料、各種電気化学デバイスの開発などに従事し、現在は色素増感太陽電池のモジュール化技術開発などを担当。専門分野は電気化学、色素増感太陽電池。