

液晶太陽電池の光電変換特性

山根 大和・大場 佑樹¹⁾・江村 雪絵²⁾・古谷 梢²⁾・山田 憲二・梶山 千里³⁾

Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells Based on Liquid Crystals

Hirokazu YAMANE, Yuki OHBA¹⁾, Yukie EMURA²⁾, Kozue FURUYA²⁾, Kenji YAMADA, and
Tisato KAJIYAMA³⁾

Abstract

At present the solar battery is to be expected to solve the global environmental problem. In particular, since dye-sensitized solar cells in which light is absorbed with a dye increase to use as an electric energy and the cost to assemble the cells is very low, it is noteworthy that the solar cells can be expected for the next generation. But because the volatile organic solvents have been used as the electrolyte solution in the cells, there are several problems of the durability to practical use of the usual cell, such as the leak, the evaporation, and the desorption of the dye. In this study, the photochemical properties of the dye-sensitized solar cells, which consists of the non-volatile ionic liquid crystals as the electrolyte solution, was investigated.

Keywords: dye-sensitized solar cell / liquid crystals / nanostructure / electrolyte solution / photovoltaic performance / energy conversion efficiency

1. 緒言

現在、化石燃料の大量消費による地球温暖化や大気汚染などの地球環境問題とエネルギー問題といった地球環境問題等の解決のため、太陽光発電に対する期待が大きくなっている。自然エネルギーの一つである太陽光を電気エネルギーとして利用する太陽電池は、公害物質を発生しないクリーンエネルギー技術として注目されている。この技術は、エネルギー源が太陽光であるため、無尽蔵に存在し、枯渇する心配が無く、太陽光が当たる場所ならば何処でも発電ができ、屋根などのデッドスペースも有効に活用できるという特長がある。現在実用化されているシリコン系太陽電池の光電変換効率は、単結晶において約24%、アモルファス系約12%、理論限界29%、開放電圧Max0.77Vである。近年、薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の目標は、Ge基板で30%以上及びSi基板で25%以上となっており、太陽電池のセルの低コスト化と高効率化のため様々な研究開発が進められている。

開発されている有機系薄膜太陽電池の中で、1991年Grätzelらによって開発された色素増感型太陽電池¹⁾は、シリコン半導体を使わずにヨウ素溶液を介した電気化学的なセル構造を有するのが特徴で、材料が安価であり作製に大掛かりな設備を必要としないことから低コスト型次世代太陽電池として注目されており、アモルファス・シリコン系太陽電池並みの約10%の光電変換効率を得ていることから、発表以来国内外の様々な機関において基礎的検討から実用化研究まで幅広く検討されている。近年では、Z-910 dye使用で光変換効率10.2% (AM 1.5, 100mW/cm²)²⁾、N719 dye使用で効率11.18% (AM 1.5, 100mW/cm²)³⁾などが報告されている。

色素増感太陽電池が未だ実用化を成し得ていない理由には、①高効率化、②大面積化、③低温焼結で作製するフィルム化、④完全固体化等の問題点があげられる。大面積化に着

1) 北九州工業高等専門学校 専攻科 修了

2) 北九州工業高等専門学校 本科5年 卒業

3) 九州大学

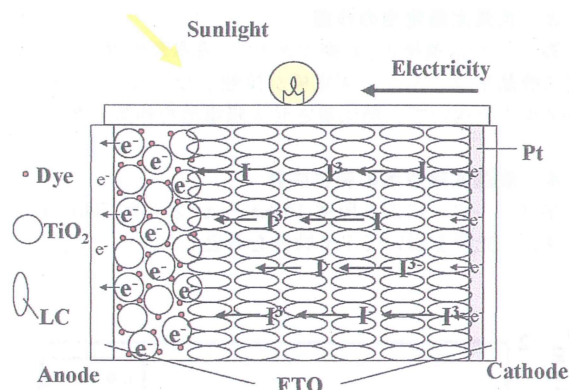


Fig. 1 Schematic illustration of the LC dye-sensitized solar cell.

目して、酸化チタン微粒子の種類や電極膜の作製方法を変化させることによって色素増感太陽電池の半導体電極をナノ構造制御し、太陽電池特性を高くするという手法もとられている。⁴⁻⁶⁾ また、実用化に向けて高効率化を目指した様々な検討が行われており、低温プラズマ処理を行い酸化チタン(TiO₂)電極表面を親水性にし、TiO₂電極への色素の吸着量を増大させ、太陽電池の光電変換効率を向上させるという試みが成されている。⁷⁾ さらに、色素増感太陽電池の半導体電極であるTiO₂電極に窒素イオン注入処理を行い、太陽電池の性能を向上させることが確認された。^{7,8)}

従来の色素増感太陽電池は揮発性の有機溶媒から成る電解質溶液を用いているため、液漏れ・蒸発や色素の脱離など実用化に際して、耐久性の面で問題がある。耐久性の改善のために、電解質溶液をP型半導体であるCuIに置き換えた固体型色素増感太陽電池や、ホール輸送剤としてPoly(N-vinylcarbazole)(PVK)を用いたポリマー型色素増感太陽電池が作製されている。

そこで本研究では、色素増感太陽電池の開発課題である完全固体化を達成するために、電解質溶液を構成する溶媒として、揮発性の低いイオン性液晶を用いた色素増感太陽電池の作製を試み、太陽電池の固体化と光電変換特性の高効率化を検討した。^{9,10)}

2. 実験

2. 1 酸化チタン(TiO₂)電極の作製

TiO₂微粒子を1M酢酸に30wt%で懸濁させ、増粘剤としてポリエチレングリコール(PEG)を加え分散させ調製したTiO₂ペーストを導電性ガラス基板(FTO)にスキージ法によって塗布し、723 Kで30min焼成した。この塗布、焼成を3度繰り返した。TiO₂電極基板は、焼成後すぐに 3×10^{-4} Mの色素溶液に含浸させ、TiO₂薄膜表面に色素を固定化させた。その後、ガラス基板をエタノールで洗浄し、室温で乾燥させ、これをTiO₂電極とした。

2. 2 電解質液晶の調製

ネマチック(N)液晶とスメクチック(S)液晶及びN液晶とS液晶の混合比を変えて調製した混合液晶、各々にLiIとI₂をアセトニトリル溶液として加えた後、加熱してアセトニトリル溶媒を除去した。

2. 3 色素太陽電池の作製

作製したTiO₂電極と、対極であるPt膜導電性ガラス基板の間に液晶をはさんで、両電極が接触しないようにスペーサフィルムを用いて、熱圧着させ太陽電池を作製した。

2. 4 液晶太陽電池の特性評価

光学フィルターにより照度 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ とした500Wキセノンランプ光源を用いてI-V特性を評価した。

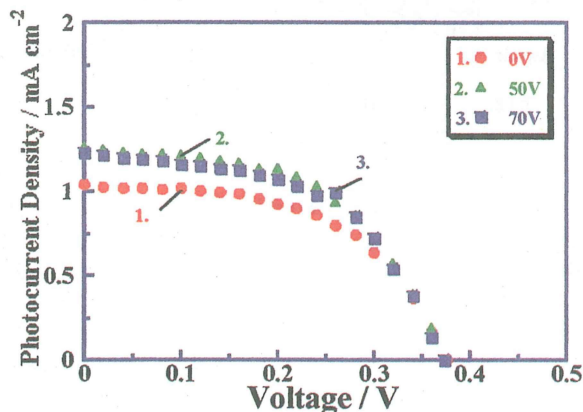


Fig. 2 I-V curves of LC dye-sensitized solar cells, based on the Nematic LC after the application of an ac electric field of (1) 0 Vrms, (2) 50Vrms, and (3) 70Vrms at 293 K.

Table 1 Performance of the LC dye-sensitized solar cells based on the Nematic LC after the application of an ac electric field of (1) 0 Vrms, (2) 50Vrms, and (3) 70Vrms at 293 K.

E / V	Voc / V	Jsc / mA·cm ⁻²	ff	η / %
0	0.3768	1.039	0.5296	0.2074
50	0.3744	1.263	0.5228	0.2472
70	0.3735	1.231	0.5611	0.2579

3. 結果及び考察

3. 1 N液晶を用いて作製した太陽電池特性

Fig. 2は、N液晶を用いて作製した太陽電池の交番電界(各々0, 50, 70 Vrms)印加後に測定したI-V曲線である。Table 1はそれらの太陽電池特性である。N液晶を用いた太陽電池は電池の出力特性を示すことが確認された。従来から使用している有機系の電解質を使用して作製した電池と比較して、N液晶太陽電池は短絡光電流(Jsc)、開放端電圧(Voc)及び光電変換効率(η)は低い値を示した。また、N液晶電池では、印加交番電界の値が高くなるにつれてJscが増大し、Vocが微減した。

3. 2 S液晶を用いて作製した太陽電池特性

Fig. 3は、S液晶を用いて作製した太陽電池の交番電界(各々0, 50, 70, 100 Vrms)印加後に測定したI-V曲線である。Table 2はそれらの太陽電池特性である。S液晶を用いた太陽電池は電池の出力特性を示すことが確認された。従来から使用している有機系の電解質を使用して作製した電池と比較して、S液晶太陽電池は、上述のN液晶太陽電池と同様にJsc、Voc及びηは低い値を示した。また、S液晶電池では、印加交番電界の値が高くなるにつれてJscが増大し、Vocが微減した。印加交番電圧70 Vrmsの場合にηは最大値を示した。これは、液晶を用いた太陽電池では、外部交番電界の印加により太陽電池特性を制御できることを示唆している。

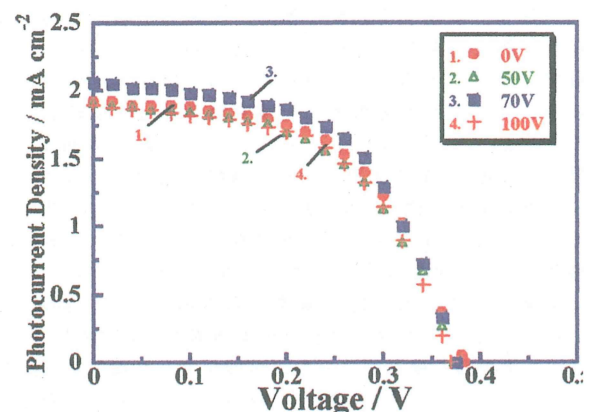


Fig. 3 I-V curves of LC dye-sensitized solar cells, based on the Smectic LC after the application of an ac electric field of (1) 0 Vrms, (2) 50Vrms, (3) 70Vrms, and (4) 100Vrms at 293 K.

Table 2 Performance of the LC dye-sensitized solar cells based on the Smectic LC after the application of an ac electric field of (1) 0 Vrms, (2) 50Vrms, (3) 70Vrms, and (4) 100Vrms at 293 K.

E / V	Voc / V	Jsc / mA·cm ⁻²	ff	η / %
0	0.3832	1.927	0.5385	0.3976
50	0.3726	1.911	0.5309	0.3781
70	0.3755	2.067	0.5508	0.4275
100	0.3698	1.899	0.5399	0.3792

3.3 N液晶とS液晶の混合液晶を用いて作製した太陽電池特性

Fig. 4は、N液晶とS液晶の混合比を重量比で70/30wt%とした混合液晶を用いて作製した太陽電池の交番電界(各々0, 50, 70, 100 Vrms)印加後に測定したI-V曲線である。Table 3はそれらの太陽電池特性である。N液晶とS液晶を単独で用いて作製した太陽電池と比較して、混合液晶太陽電池はJsc及びVocは共に高い値を示し、 η が増大した。また、印加交番電界の値が高くなるにつれてJscが増大し、Vocが微減し、印加交番電圧70 Vrmsの場合に η は最大値を示した。N液晶とS液晶の混合液晶を使用した場合、太陽電池特性が向上することが確認され、これはN相とS相の中間的な分子配列秩序を有する混合液晶の特異的な凝集構造に起因するためと考えられる。

上記の結果より、低揮発性のイオン性混合液晶を用いて液晶太陽電池を作製出来ることが確認された。液晶太陽電池のJscは数mAオーダーであり、 η は $\eta=1.321\%$ であった。

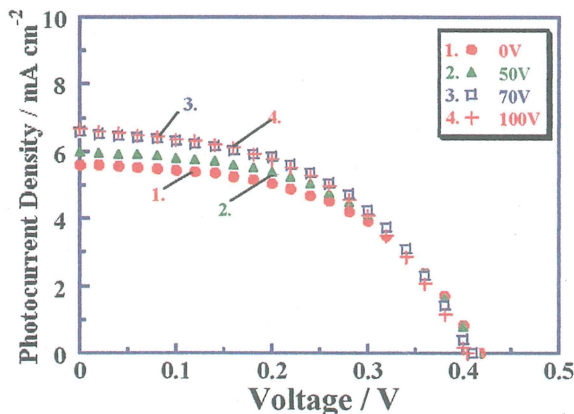


Fig. 4 I-V curves of LC dye-sensitized solar cells. based on the (Nematic LC/Smectic LC, 70/30wt%) after the application of an ac electric field of (1) 0 Vrms, (2) 50Vrms, (3) 70Vrms, and (4) 100Vrms at 293 K.

Table 3 Performance of the LC dye-sensitized solar cells based on the (Nematic LC/Smectic LC, 70/30wt%) after the application of an ac electric field of (1) 0 Vrms, (2) 50Vrms, (3) 70Vrms, and (4) 100Vrms at 293 K.

E/V	Voc/V	Jsc / mA·cm ⁻²	ff	η / %
0	0.4187	5.612	0.5033	1.183
50	0.4158	5.980	0.5045	1.254
70	0.4102	6.577	0.4896	1.321
100	0.4037	6.665	0.4784	1.287

4. 結論

本研究により、以下の結果が得られた。

- ・低揮発性のイオン性混合液晶を用いて液晶太陽電池を作製可能であることが確認された。
- ・N液晶とS液晶の混合比が70/30wt%の太陽電池で短絡光

電流の値が高いことが確認された。

- ・液晶太陽電池の短絡光電流 (Jsc) は数mA オーダーであり、光電変換効率は $\eta=1.321\%$ であった。
- ・印加交番電界の値が高くなるにつれてJscが増大し、Vocが微減した。
- ・液晶を用いた太陽電池では、外部交番電界の印加により太陽電池特性を制御できることを確認した。

参考文献

- 1) B. O' Reagan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737-739 (1991).
- 2) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. H-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M.K. Nazeeruddin and M. Graetzel, *Advanced Materials*, **16**(20), 1806-1811 (2004).
- 3) Mohammad K. Nazeeruddin, Filippo De Angelis, Simona Fantacci, Annabella Selloni, Guido Viscardi, Paul Liska, Seigo Ito, Bessho Takeru, and Michael Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(48), 16835 (2005).
- 4) H. Yamane, S. Shimosoyama, S. Matsushima, H. Nakamura, K. Yamada, T. Kajiyama, "Influence of Molecular Weight of a Polymer Organic-Medium on Nanostructure of TiO₂ Electrode for Dye-Sensitized Solar Cell", *2004 電気化学会日米合同大会 (USA 10/3-8)* (2004).
- 5) Hirokazu Yamane, Shun Shimosoyama, Shigenori Matsushima, Hiroyuki Nakamura, Kenji Yamada, Tisato Kajiyama, "Effect of Titanium Dioxide Electrode Nanostructure constructed by Polymer Organic-medium on Photoelectric Conversion Efficiency for Dye-sensitized Solar Cells", *Proceedings of The 8th SPSJ International Polymer Conference*, p. 302 (2005).
- 6) 山根大和、下曾山 俊、杉山ゆかり、升井景子、松嶋茂憲、中村裕之、山田憲二、梶山千里、"半導体電極のナノ構造制御による色素増感太陽電池の光電変換高効率化"、*北九州工業高等専門学校研究報告*、第39号、pp.125-128 (2006).
- 7) 山根大和、大場佑樹、松嶋茂憲、中村裕之、山田憲二、梶山千里、"イオン注入法による色素増感太陽電池の光電変換高効率化"、*電気化学会第73回講演要旨集*、p.171 (2006).
- 8) H. Yamane, S. Matsushima, H. Nakamura, K. Yamada, and T. Kajiyama, "N Ion-implantation Effect of TiO₂ Electrode on Characteristics of Dye-sensitized Solar Cells", *Abstracts of 21st IUPAC Symposium on Photochemistry*, p.507 (2006).
- 9) H. Yamane, et al., "Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells Based on Liquid Crystals", *Polymer Preprints, Japan 2006*, **55**, 1, 1512(2006).
- 10) 山根 大和、大場 佑樹、江村雪絵、古谷 梢、山田 憲二、梶山 千里、"液晶を用いた色素増感太陽電池の光電化学特性" *第55回高分子討論会*、p.4649(2006).

(2007年10月12日 受理)