

グリーンナノ企画特集<第20回>

産業としての自立を目指す 次世代太陽電池の研究開発

独立行政法人 物質・材料研究機構 次世代太陽電池センター
韓礼元センター長に聞く



1. はじめに

地球温暖化対策は世界共通の重要課題であり、温室効果ガス削減の手段として期待されるものの一つが太陽光エネルギーの活用である。既にシリコン系を中心に太陽電池は商品化されているものの、その普及には電力買取りや補助金支給のような施策が必要とされる状況にある。この状況を打開するには新材料の創出や基礎研究に基づく研究の方向付けが求められる。このような背景の中で、独立行政法人 物質・材料研究機構 (NIMS) は2009年3月に次世代太陽電池センターを発足させた。つくば市千現地区のセンターに、韓礼元(はん りゅあん)センター長を訪ね、センターにおける研究開発の目指す方向など、色素増感太陽電池でファンを回している家の模型を前に、お話を伺った。

2. 太陽電池への期待と普及状況

2.1 太陽電池への期待

2007年6月にドイツのハイリゲンダムで開催されたサミットG8で、日本が提案した「Cool Earth 50」、即ち、「世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比して2050年までに半減する」という長期目標の設定が合意されたのを受けて、経済産業省は「Cool Earth - エネルギー革新技術計画」を2008年3月に取り纏めた[1]。この中でエネルギー革新技術ごとのCO₂削減に対する寄与度が示され、原子力発電には12%、太陽電池には7%の寄与が期待される。韓センター長からは、世界の太陽電池生産量が急増して、2008年は2001年の15倍になり、特にドイツと中国の伸びが大きいと伺った。

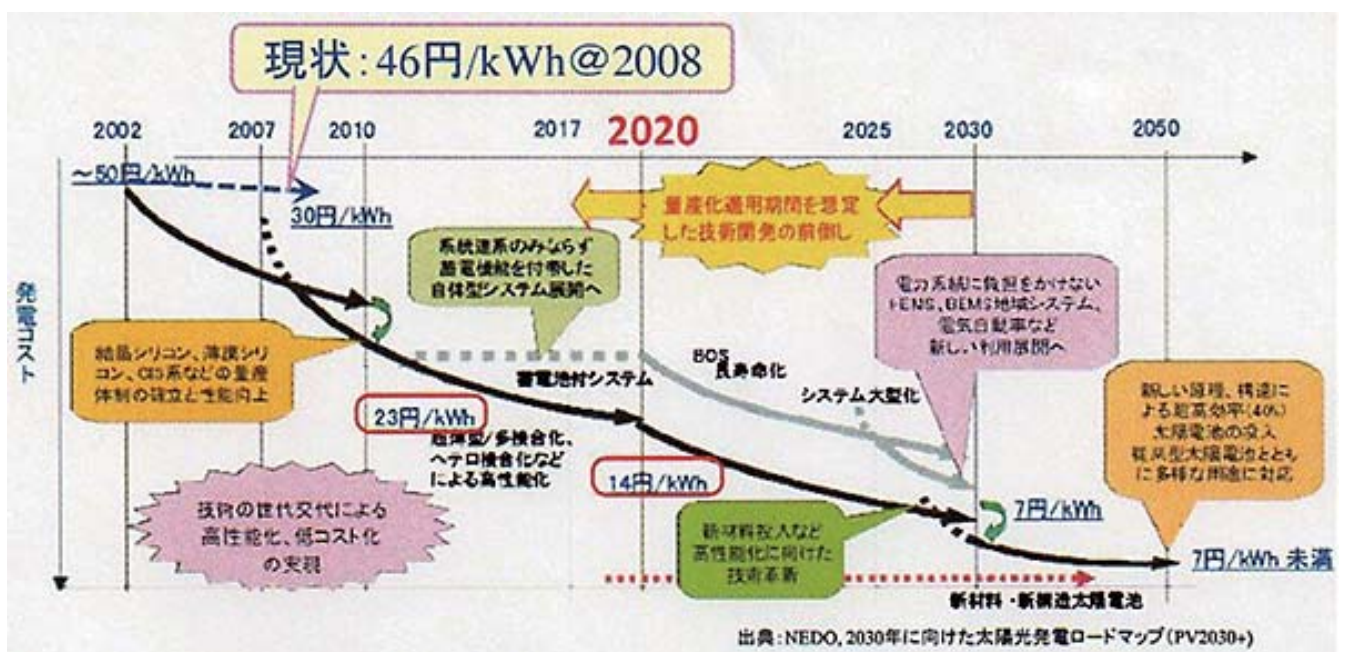


図1 太陽電池開発ロードマップ (提供: NIMS)

Cool Earth 50 に対応して、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) は太陽電池開発ロードマップを図 1 のように描いている。

2.2 太陽電池の課題

上記の状況に対して韓センター長は次のように話された。

太陽電池はクリーンエネルギーであり、CO₂ 削減の切り札として脚光を浴びているが、まだ政策依存産業である。ドイツの太陽電池市場成長はフィードインタリフ (電力買取り制度, FIT) のお蔭である。FIT がなくなったら市場は縮小する。日本も 2008 年から補助金が復活したお蔭でやっと普及が進んだ。

太陽電池が産業として自立できないのは値段が高いためである。家庭用電力料金は 23 円 /kWh だが、太陽電池だと 40 円 /kWh かかる。図 1 にあるように日本は 2010 年に 23 円 /kWh という目標を立てたが、達成不可能であ

る。夫婦共働きで太陽電池を設置し、昼は電気を使わず、夜間料金契約をして、洗濯などは夜しかしないような家庭だったらペイする。現在は設置費用が 10 年でペイするかも疑問である。太陽電池の発電コストが家庭用電力料金並みの 23 円 /kWh 以下になれば広まる。2020 年には業務用電力並みの 14 円 /kWh の目標がある。この目標を達成し、太陽電池を自立した産業にしたいとの願いから、NIMS は次世代太陽電池センターを 2009 年 3 月に発足させた。

3. 次世代太陽電池センター

3.1 次世代太陽電池センターの狙うところ

太陽電池には図 2 のような種類がある。現在設置されている太陽電池の 90% はシリコン系である。化合物半導体の中で CdTe 太陽電池は現時点での低コストのため、2008 年には発電設備に大量に導入された。また、CuInGaSe₂ 系は薄膜で済むため材料が節約でき、比較的高い効率可以实现できるので、国内で 2 社が生産に入っている。

NIMS の次世代太陽電池センターは "マテリアルサイエンスから新たな太陽電池開発を推進" して高い効率と低い製造コストを可能にする太陽電池の創成を目指すという。この観点から、図 3 の如く位置付けられている第一世代 (バルク結晶シリコン)、第二世代 (薄膜シリコン、化合物半導体、有機薄膜)、第三世代 (量子ドットなどによる超高効率材料) 太陽電池のなかで、第二、第三世代を対象として、光電変換機能解明、新規な電池構造の創出および新たな電池材料の創製を主な課題とする。

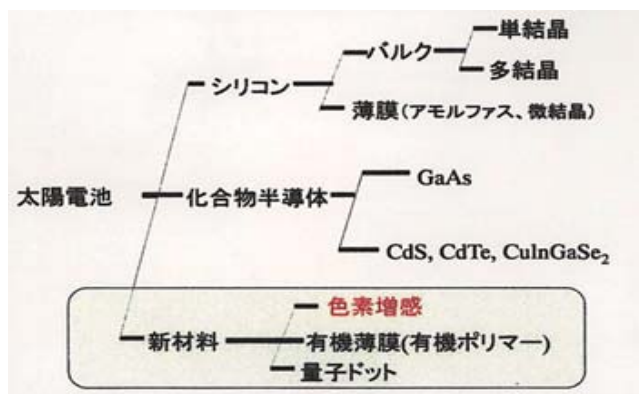


図 2 太陽電池の種類 (提供: NIMS)

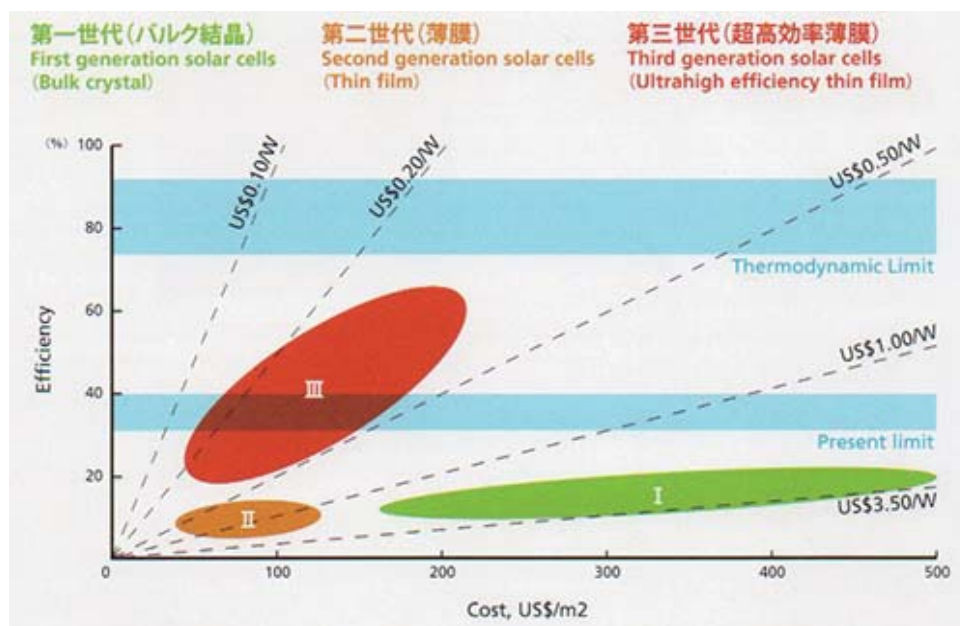


図 3 次世代太陽電池の効率とコスト領域

(提供: NIMS. M. A. Green, "Third Generation Photovoltaics", Springer Verlag, 2003 からの引用)

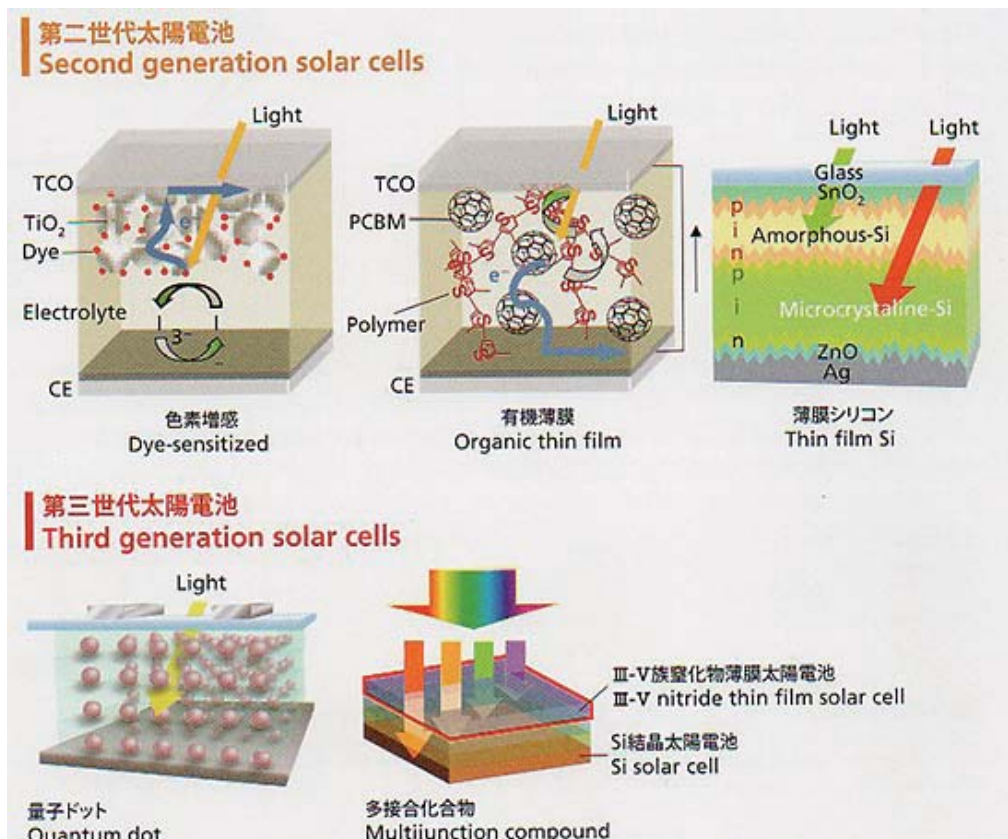


図4 次世代太陽電池センターの研究対象 (提供：NIMS)

3.2 次世代太陽電池センターの研究対象

次世代太陽電池センターは図2の枠で囲ったものを対象に、図4の5テーマ、(1) 色素増感、(2) 有機薄膜、(3) 薄膜シリコン、(4) 量子ドット、(5) 多接合化合物を採り上げることにした。

5テーマの中心は色素増感太陽電池で、次に有機薄膜を重視している。色素増感太陽電池は1nm程度の色素と20nm程度のTiO₂との間で電子が移動するから、nm以下の界面の状態が動作を支配する。有機薄膜はnmオーダーのフラレンが特性を決める。量子ドットは言うに及ばず、第二世代、第三世代太陽電池はナノテクノロジーなしに存在し得ない。

目標はコスト低減だが、コストが目標価格に見合うためには安く作ること(コストダウン)と、効率を上げることが必要になる。効率が上がれば面積は半分で済む。これに加えて、寿命を延ばすことも大切だ。寿命の長いほど1年当たりの出費は少ない。コストを決める要素の中でNIMSとして先ず狙うのは効率向上である。

3.3 ナノ材料科学環境拠点

文部科学省は2009年7月にナノテクノロジーを活用することにより、従来に無い機能を持った新材料を開発して環境技術にブレークスルーをもたらそうと、ナノ材

料科学環境拠点をNIMSに置いた。環境エネルギー技術の革新的ブレークスルーを実現する材料基盤技術を確認するため、産学との効率的な連携を図る。図5のように太陽光から出発するエネルギーフローを構成する太陽光発電、光触媒、二次電池、燃料電池を対象とする。計算科学と高度のその場解析技術を駆使して共通の課題となる表面・界面現象の理解と制御技術の確立を通してブレークスルーとなる技術シーズを創出することを目指す[2]。この考え方は後に述べる次世代太陽電池センターの研究の進め方に反映されている。

拠点は6つのグループで構成され、その一つが「拠点太陽電池グループ」である。ここでの研究アプローチとしては「計測」、「計算シミュレーション」、「材料・デバイス構造開発」の3つを採り上げる。韓センター長はグループリーダーとして、独立行政法人産業技術総合研究所(AIST)、シャープ株式会社、株式会社フジクラ、NIMSの研究参加者を束ねる。

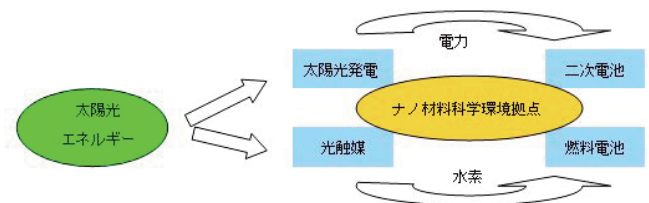


図5 ナノ材料科学環境拠点 (環境拠点パンフレットより作成)

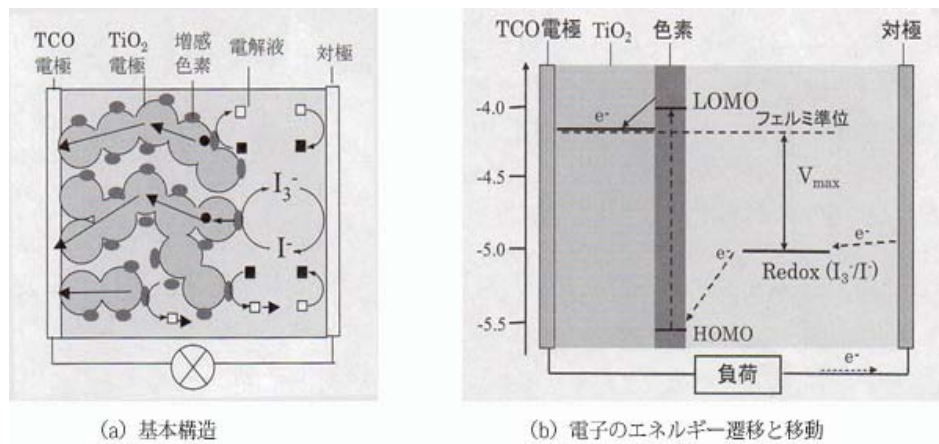


図6 色素増感太陽電池の原理図（提供：NIMS）

4. 色素増感太陽電池

4.1 基本構造と原理

NIMS 次世代太陽電池センターが中心の開発課題とする色素増感太陽電池の基本構造と動作原理を図6に示した。SnO₂などの透明導電性酸化物（TCO, Transparent Conducting Oxide）に酸化チタン（TiO₂）ペーストを大気下で印刷塗布して膜厚20μm程度の多孔質TiO₂薄膜電極ができる。これを色素溶液に浸漬するとTiO₂表面に色素が固定される。TiO₂の粒径は20nm程度、色素は1nm程度とナノメートルの領域にある。ナノということからすれば、ナノ粒子の集まりである量子ドットは言うまでもなく、図4にある有機薄膜太陽電池もナノ粒子のフラーレンとポリマーを混合して作る。対極として白金（Pt）を被着した導電性基板を用い、TiO₂電極との間による素系（I⁻/I₃⁻）電解質溶液を注入して電子のやり取りをする媒体とする[3]。

太陽光が当たったとき、光吸収帯を紫外域に持つTiO₂は可視光に対しては透明なため、太陽光は色素に到達する。可視光に対して感度のある色素は太陽光を吸収して、電子が基底状態のHOMO（Highest Occupied Molecular Orbital）からLUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）に励起され、HOMOに正孔が残る。LUMOに励起された電子はTiO₂の伝導帯に注入され、この電子はTCO電極から負荷を通して、対極に至る。対極に到達した電子は電解液の酸化還元電位（Redox）を通して、

HOMOに残る正孔と結合する。この電子の流れが電池としての基本動作となる。可視光に感度のないTiO₂が色素によって感度を持つようになるので増感と呼ぶ。色素増感は昔からの技術で、元は写真から来た言葉である。写真フィルムの銀塩は可視光を吸収しないので、色素を入れて可視光に感じるようにして写真フィルムを作ったのに由来する。

4.2 色素増感太陽電池の特徴

色素増感太陽電池は真空や高温プロセスを使用せず、スピコートや、スクリーン印刷、塗布で作れる。塗布した後で焼成し、色素を付着させて出来上がる。ロール・ツー・ロールでの生産もできる。TiO₂のような安い材料が使え、有害物質、希少資源を使用しない。図7に示すように色も変えられるし、フレキシブルにもできるから新しい市場を狙える。

製造時のエネルギー消費でも色素増感型は有利だ。シリコンのように精製に多大のエネルギーを使うことはない。エネルギーペイバックタイムはシリコンで2.2年だが、色素増感型は0.6～0.7年である。

4.3 色素増感太陽電池の高効率化

太陽電池の効率はその出力を入射太陽光エネルギーで割ったものである。太陽電池の出力は負荷開放時の電圧V_{oc}、負荷短絡時の電流密度J_{sc}、電流電圧特性曲線の形状

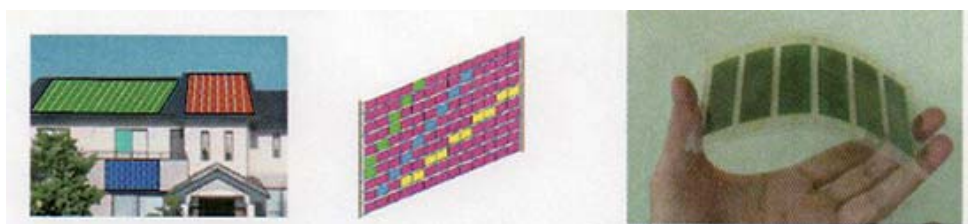


図7 色素増感太陽電池の特徴（提供：NIMS）

を表わす曲線因子 FF (Fill Factor) の積となる。従ってデバイス特性としては V_{oc} , J_{sc} , FF を大きくすることが必要になる。

効率向上には動作メカニズム、セル構造、材料の3つのアプローチがある。色素増感太陽電池の動作メカニズムと結びつけて性能向上を図る試みの一つは等価回路解析である [4][5]。韓センター長達は図 8 の等価回路を提案した。シリコン太陽電池の等価回路は光によって発生する定電流源に並列のダイオードと並列(シャント)抵抗、出力回路の直列抵抗で表わされる。色素増感太陽電池の場合は出力回路が直列抵抗と2つの抵抗容量並列回路の縦続接続となる。この等価回路は色素増感太陽電池の交流インピーダンスが複素平面での3つの半円になることから導かれた。 R_1 , C_1 は対極(CE)界面の酸化還元反応, R_3 , C_3 は電解液中の電解質の拡散移動, R_h は TCO の抵抗に対応する。そこで、対極表面での酸化還元反応を促進するよう対極のラフネスを増大させて R_1 を減らす。また電解質部分の厚さを減らすことにより、 R_3 を低減させ、TCO 基板シート抵抗の低減により R_h を小さくした。この結果、直列抵抗成分 R_s (R_1 , R_2 , R_h の和) を $1.8 \Omega \text{ cm}^2$ まで低減し、FF を 3% 改善した。直列抵抗の低減状況を図 9 に示している。

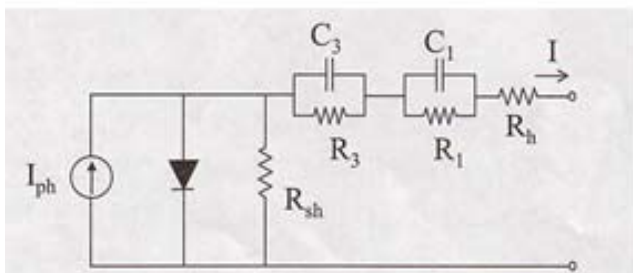


図 8 色素増感太陽電池の等価回路 (提供: NIMS)

V_{oc} の最大値は図 6 (b) のフェルミ準位と Redox 準位の差の V_{max} であるから、Redox 準位の低い電解質の開発が求められる。しかし、実際の V_{oc} は直列抵抗成分 R_s によって低下するだけでなく、シャント電流、即ち電流損失で下がってしまう。電流損失は TiO_2 /色素/電解質界面の反応抵抗を下げることで減らせる。反応抵抗を下げる一つの方法は TiO_2 の表面に凹凸をつけてラフネス係数を大きくすることである。ラフネスによって界面の効果が大きくなることを利用するものである。

光吸収は材料で決まるから、色素の開発が必要になる。色素の吸収スペクトルの積分が光の吸収量になる。吸収スペクトルは色素によって異なるから、デザイン重視の場合サンルーフには黄色、屋根には赤、窓には緑などと使い分けることもできる。最も効率が良いのは黒で、すべての光を吸収している。Black Dye という名の色素を用いて 10% 以上の効率が得られている。鮮やかなのは反射しているので効率は良くない。初期の色素の光吸収スペクトルは光波長 700nm で吸収係数が落ちていたが、エネルギーギャップの狭い色素を新たに合成して 900nm の長

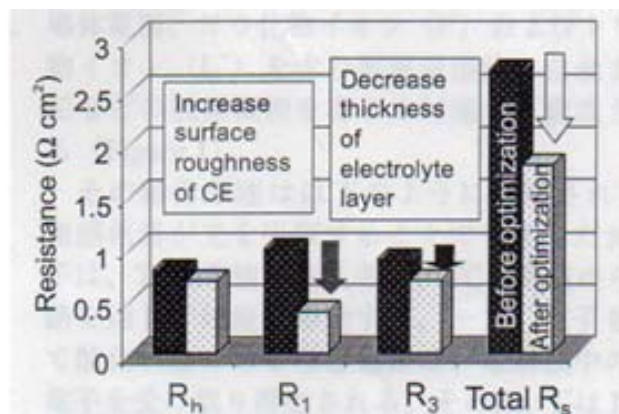


図 9 直列抵抗の低減 (提供: NIMS)

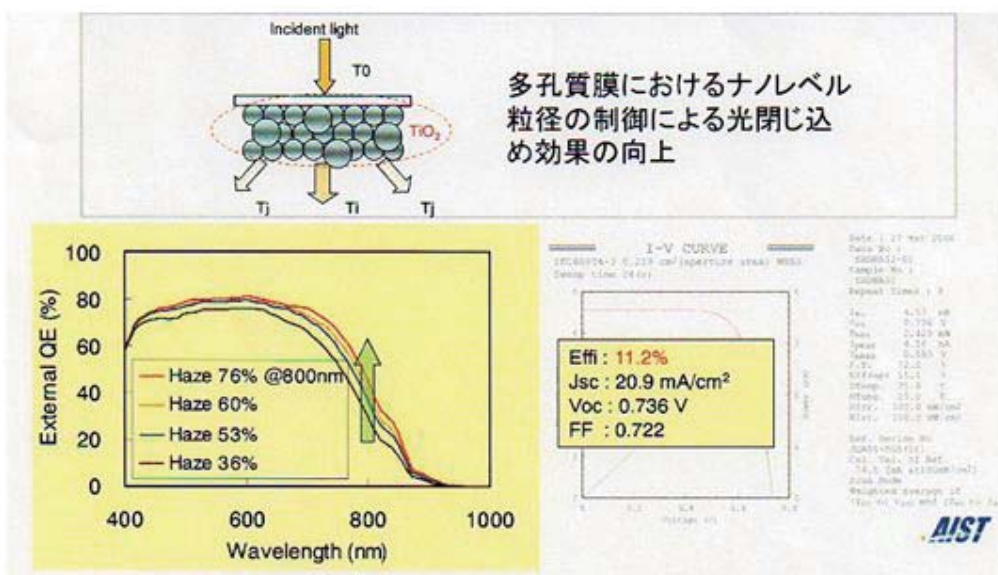


図 10 光閉じ込め効果向上により 11.2% の効率達成 (提供: NIMS)

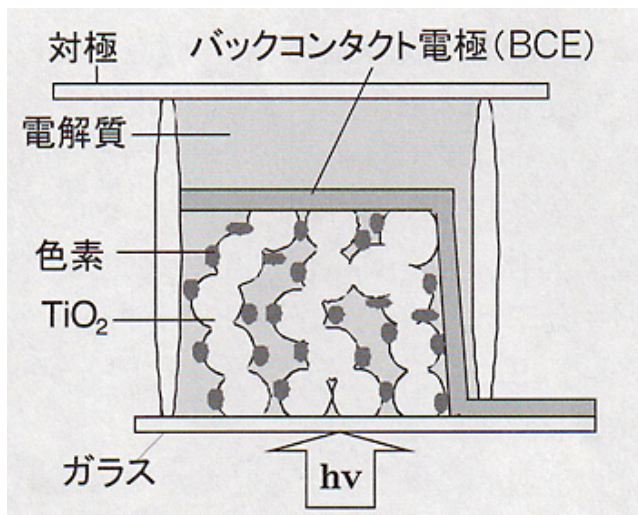


図 11 バックコンタクト型セル構造 (提供: NIMS)

波長まで光吸収帯を伸ばすことができている [6].

J_{sc} は色素の光吸収量と共に TiO_2 膜内の光路長に依存する. そこで膜内を伝わる拡散透過光と全透過光との比で定義するヘイズ (Haze) 率を光路長評価の指標とした. 多孔質膜におけるナノレベル粒径の制御による光閉じ込め効果を変化させると図 10 に示すように外部量子効率 (QE) はヘイズ率と共に増加し, 20.9mA の J_{sc} を得て, 11.2% の効率を達成している [7].

効率向上にはセル構造の改良も必要である. 色素増感太陽電池は透明電極付きガラス板から光を入射させる. このガラス板による光の反射と吸収のため 20% の光損失を生じていた. そこでシリコン太陽電池に於ける裏面電極構造に倣って, 図 11 に示すバックコンタクト型が開発された [8].

5. 次世代太陽電池センターにおける今後の展開

5.1 研究のアプローチ

次世代太陽電池センターにおける研究のアプローチを図 12 に示した. 計測, 計算シミュレーション, 材料・デバイス開発のループを作って新材料開発による大幅な発電効率の向上を図る.

拠点のパンフレットに界面に於ける発電メカニズムをナノ表面解析と第一原理計算を組み合わせることで高効率化手法を創出すると記されている. しかし, 第一原理計算だけでは結果が出るまでに時間がかかる. 一方, 従来の開発は試行錯誤的に, いたずらに材料を開発し, 置き換えては性能を測るというやり方のことも多かった. そこに計算科学と計測の活躍が求められる. 計測は半経験的なものでも良いから, 計測とペアにしてメカニズムを明らかにし, 良い材料を見つけて行く. 計測の対象は色素が TiO_2 の上にどう並んでいるかなど, 界面の原子構造, 分子構造などである. 観察できないところはモデルで補う. 色素の配列や TiO_2 との界面状態を調べる手段には STM (Scanning Tunneling Microscope, 走査型トンネル顕微鏡) を考えているとのことであった.

5.2 色素増感太陽電池研究の方向

NIMS という立場から, 研究の中心はメカニズムの解明である. メカニズムが分れば新しい材料を設計し, 合成するときの指針が得られ, 耐久性の向上策も見出せるだろう. 計測とシミュレーションは技術の柱となる. 計測結果から色素の吸着状態を図 13 のようにモデル化して表示できた. 計算科学と表面計測により界面状態, 界面反

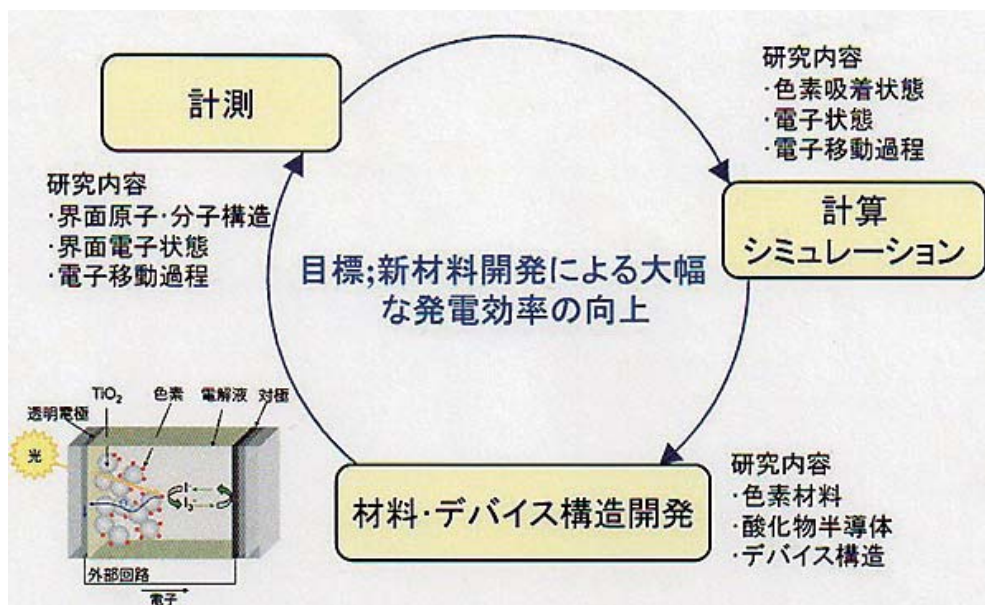


図 12 次世代太陽電池研究のアプローチ (提供: NIMS)

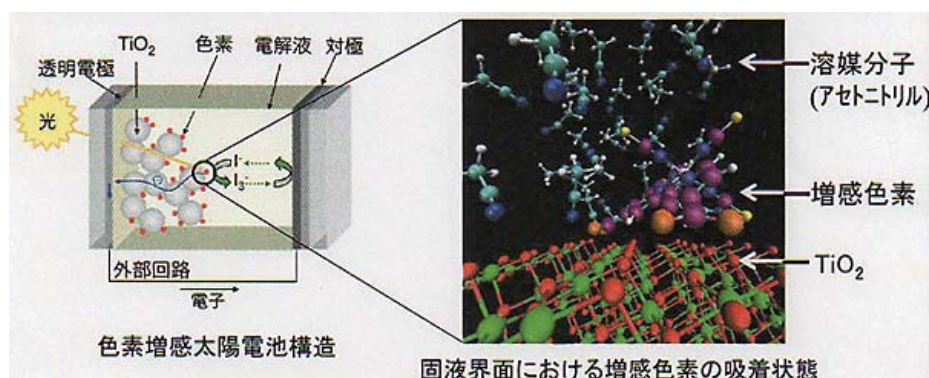


図 13 固液界面における増感色素の吸着状態 (提供: NIMS)

応過程を明らかにすることで新たな材料指針を得る試みである。この研究のアプローチは電子注入, 拡散, 移動等に展開される。

色素増感太陽電池に用いる酸化物半導体の中から TiO_2 を選び出すという過程はもう終わっている。 TiO_2 の形態にはアナターズとルチルがあるが, 使えるのはアナターズ系である。 TiO_2 は光触媒の材料でもあるが, 安定, 安価で, 化粧品に使われ, 可視光に対して透明なため塗装の下地顔料にもなっている。今後の材料面改良の一つは TiO_2 中の不純物の制御になる。また, 他の物質 (酸化物) との複合, 表面の修飾を行って, 電子の再結合を制御することも必要になろう。色素と TiO_2 は密着していてその隙間は見えないが, TiO_2 の表面には若干 (20nm くらい) の凹凸がある。電子は色素から TiO_2 に移動するから, その界面の制御が必要になる。 TiO_2 は電子輸送の経路となるが, 導電性は現状のもので充分である。光を吸収して電子に変換する内部量子効率ほぼ 100% だが, 電子輸送のパスに損失がある。粒子サイズは光閉じ込めに効く。1nm の色素を 20nm の TiO_2 粒子にどう並べるか, 分子設計によって並べ易い形を探る。疎水 / 親水制御, 自己組織化などで色素の着け方を制御する。既に STM により TiO_2 への黒色色素吸着の観察を行った [9] ように, 界面の観察には STM を用いる。

色素増感太陽電池には電解質が用いられる。液体電解質の方が固体電解質より製造は容易だが, 液漏れによる耐久性の問題がある。しかし, 計測でよく調べて見ると水分の浸入によって劣化の加速されることが分って来た。電解質と水との反応で劣化が加速される。NEDO は 2006 年から耐久性の課題を採り上げ, 2 年だった寿命が 10 年に延びたが, 20 年の耐久性が欲しい。水以外の原因もあるだろう。リソースの投入とアイデアによって, 劣化メカニズムを解明し, 耐久性の問題も解決できると思われる。

色素には Ru 錯体が多く用いられている。Ru は Pt の副産物として産出し, 1 トンあれば数百 MW の太陽電池が作れる。年間生産量は 20 トンくらいあるから, 10GW までは間に合う。安定性, 効率の面で Ru 錯体が優れている

ので最初はこれを使う。地殻存在度は Pt と同じ 0.01ppm に過ぎない。希少金属を使わないに越したことはないから, 代替材料の探索も追って行くことになる。

2.2 で述べたようにコスト低減を目標に, コストを決める要素の中では効率向上を先ず狙う。色素増感太陽電池の効率は小面積なら 11% のものができている (図 10)。大面積のモジュールでも 8% の効率が出ている [10]。5 年先までの目標は 15% だが, 計算によって予測して見ると, 効率は 20% くらいにできそうである。シリコン薄膜は 8 ~ 9% で製品化しているから, 色素増感も最初の実用化は効率 8% から可能と思われる。

5.3 協力関係

NIMS は独立行政法人の研究所としてメカニズム追求などの基礎研究を重視する, メカニズムが分れば新しい材料を設計し, 合成するときの指針にもなる。問題点が明らかになれば耐久性の向上策も見出せる。NIMS という立場から, 基礎を中心にし, その成果を基に企業と協力して実用化を図る。企業は色素増感や有機薄膜太陽電池の耐久性向上を狙っている。NIMS は効率, 企業は耐久性と量産技術といった棲み分けになるだろう。

研究を行うに当たって差し当たりは NIMS 内の協力が中心になる。当面外部との共同研究は行わないが, 環境拠点で産総研, シャープ, フジクラと組んだように, 協力体制の整備も進んでいる。

6. おわりに

持続的発展可能な成長に向け, 地球温暖化対策, 温室効果ガス削減は喫緊の課題である。太陽光発電への期待は高まるが, コスト高のため太陽光発電は自立した産業になっていない。この状況を打破すべく, NIMS 次世代太陽電池センターが設置され, 基礎, メカニズムを重視し, 計測と計算科学の活用により, 高効率新材料・デバイスの創成を目指す。日本が 1990 年比で 2020 年には 25% 削減することを国際的に公約した現在, センターへの期

待は一層高まる。独自の研究アプローチにより産み出される成果が、企業で実用化され、将来のエネルギー確保に役立つ日の来ることを期待したい。

参考文献

- [1] 経済産業省, 「Cool Earth- エネルギー革新技术計画」(2008年3月5日).
- [2] 文部科学省, "平成21年度「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」の選定結果について"(2009年7月21日報道発表).
- [3] 韓 礼仁, "色素増感太陽電池の高効率化研究", 太陽エネルギー Vol. 35, No.1, pp.9-13 (2009年1月).
- [4] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate, "Modeling of an Equivalent Circuit for Dye-Sensitized Solar Cells", Applied Physics Letters Vol.84, No.13, pp.2433-2435 (2004年3月).
- [5] 韓 礼仁, 小出直城, "色素増感太陽電池の高効率化技術", 応用物理 Vol.75, No.8, pp.982-987 (2006年8月)
- [6] A. Islam, Y. Chiba, R. Komiya, N. Fuke, L. Han, F. A. Chowdhury, and N. Ikeda, "Ruthenium(II) Tricarboxyterpyridyl Complex with a Fluorine-substituted β -Diketonato Ligand for Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells", Chemistry Letters Vol.34, No.3, pp.344-345 (2005年3月)
- [7] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, "Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%", Japanese Journal of Applied Physics, Part 2, Vol. 45, No.24-28, pp.L638-L340 (2006年7月).
- [8] N. Fuke, A. Fukui, R. Komiya, A. Islam, Y. Chiba, R. Yamanaka, L. Han, and M. Yanagida, "New Approach to Low-Cost Dye-Sensitized Solar Cells With Back Contact Electrodes", Chemistry of Materials Vol.20, No.15, pp.4974-4979 (2008年8月)
- [9] M. Ikeda, A. Sasahara, H. Onishi, N. Koide, and L. Han, "Scanning Tunneling Microscopy Study of Black Dye and Deoxycholic Acid Adsorbed on a Rutile TiO₂(110)", Langmuir Vol.24, No.15, pp. 8056-8060 (2008年8月)
- [10] A. Fukui, N. Fuke, R. Komiya, N. Koide, R. Yamanaka, H. Katayama, and L. Han, "Dye-Sensitized Photovoltaic Module with Conversion Efficiency of 8.4%", Applied Physics Express Vol.2, No.8, pp. 082202.1-082202.3 (2009年8月)

(古寺博)