

ロールプレス法を用いたフレキシブル色素増感太陽電池 (2) スクリーン印刷を用いたサブモジュールの作製

Flexible Dye-sensitized Solar Cells Fabricated by Roll Press Method (2) Fabrication of Flexible DSC Sub-Modules Using Screen Printing Method

柴山直之^{*1,2}
Naoyuki SHIBAYAMA

小澤弘宜^{*3}
Hironobu OZAWA

荒川裕則^{*4}
Hironori ARAKAWA

Abstract

Fabrication procedures of plastic-substrate dye-sensitized solar cell (F-DSC) sub-modules using both roll press and screen printing methods were investigated. First, a new TiO₂ paste, a 1-hexanol containing TiO₂ paste, was developed for the screen printing method. Then, in order to improve the efficiency as well as the stability of sub-modules, the formation of current-collecting Ag grids with polymer-protecting layers and their corrosion mechanism were studied. Finally, 5cm-square-sized F-DSC sub-modules were successfully fabricated using both screen-printing and roll press methods. The obtained efficiency was 3.4%, which was two times higher than sub-module without Ag grids. In conclusion, basic technologies for the mass-production of F-DSC modules using roll press and screen printing methods were established.

キーワード : フレキシブル色素増感太陽電池, サブモジュール, スクリーン印刷, Ag 集電電極

Key Words : Flexible-dye-sensitized solar cell, Sub-module, Screen-printing, Current-collecting Ag grid

1. はじめに

色素増感太陽電池(DSC)は、1991年にEPFLのGraetzelらにより報告されて以来、¹⁾低コスト型の次世代太陽電池の一つとして活発に研究開発がなされている。²⁾なかでも、透明で軽量・フレキシブルな導電性プラスチック薄膜基板を用いたDSC(F-DSC)は、建物の壁や曲面・窓に設置可能であり、また携帯電話・パソコンなどのモバイル電子機器の電源や通信用機器の環境発電デバイスとしても注目されている。^{3,4)}我々は、今までに、室温で平面プレス法を用いてプラスチック基板TiO₂光電極を作製し、それを用いた1cm角のF-DSCで8%の高い光電変換効率が得られることを報告している。^{5,6)}さらにヨウ素を含む電解液に対して耐久性があるTi集電電極をスパッタ法でプラスチッ

ク導電性基板に形成し、それと平面プレス法を組み合わせ、10cm角F-DSCサブモジュールを作製し、変換効率4.0%を得ている。⁷⁾しかし、スパッタ法によるTi集電電極の作製や平面プレス法によるTiO₂光電極の作製は、共にパッチ式であるため実用化の際、その生産性に問題がある。宮坂らは、プラスチック導電性基板上にドクター・ブレード法でTiO₂膜を塗布し、120℃以下の低温処置してTiO₂光電極を作製し、これとホットメルト樹脂で保護膜を形成したAg集電電極を組み合わせF-DSCサブモジュールを作製し変換効率2%を報告している。⁸⁾この方法ではAg集電電極作製のスペースが大きい、開口効率が悪く、セルの全面積に基づいた効率、すなわちアパーチャー変換効率が低下する原因となる。高い変換効率と生産性を得るためには、分解能の高いスクリーン印刷法によるAg集電電極、その保護層、TiO₂光電極の形成法の確立が望まれる。

このような課題を踏まえて、前報では、TiO₂光電極の作製に平面プレス法の代わりに、生産性の高いロールプレス法を用いたF-DSCの作製を検討し、平面プレス法と同

*1 東京理科大学総合化学研究科大学院生

*2 凸版印刷株式会社総合研究所

*3 東京理科大学工学部助教

*4 東京理科大学工学部教授

(〒162-0826 東京都新宿区市ヶ谷船河原町12-1)

e-mail:h.arakawa@ci.kagu.tus.ac.jp

(原稿受付: 2014年2月21日)

等の性能を示す技術の開発を報告した。⁹⁾ロールプレス法が使用可能になれば、低コストでの大量生産が可能となる。

本研究では、前報で確立したロールプレス法を用いて、迅速な F-DSC モジュール生産に必要なスクリーン印刷法による F-DSC サブモジュールの作製について検討した。具体的には、スクリーン印刷法による TiO₂ 光電極の作製、高性能モジュールの作製に必要な Ag 集電電極と、その保護層の作製を併せて検討し、サブモジュール製造法の確立を目的とした。これまでの国内外の研究論文を調査したところ、Ag 集電電極や TiO₂ 光電極をスクリーン印刷とロールプレス法で作製した F-DSC サブモジュールの研究の報告例はない。本研究の結果、F-DSC サブモジュールをロールプレス法とスクリーン印刷により作製することが確認でき、F-DSC モジュールを高速で大量・安価に製造できる製造方法に見通しがついた。

2. 実験

2.1. 光電極用の TiO₂ ペーストの作製

F-DSC の TiO₂ 光電極作製の TiO₂ ペーストに用いる TiO₂ ナノ粒子(平均粒子径 20 nm と 100 nm) は文献に従って合成した。⁶⁾これらのアナターゼ型 TiO₂ ナノ粒子の粒子径は走査型電子顕微鏡(SEM) と X 線回折(XRD) を用いて評価した。平均粒子径 20 nm と 100 nm の TiO₂ ナノ粒子を所定の溶媒を加えて重量比が 70 : 30 になるように混合し、その後、良く攪拌・混練して TiO₂ ペーストを作製した。また、必要に応じて分散剤を添加してその効果を調べた。

2.2. 5mm 角サイズ TiO₂ 光電極の作製

作製した TiO₂ ペーストの性能を評価するために、5 mm 角の TiO₂ 光電極をドクターブレード法で作製した。具体的には、TiO₂ ペーストを UV-O₃ 処理を施した ITO-PEN フィルム(基板抵抗 15 Ω、基板膜厚 200 μm、凸版印刷(株)製)上にドクターブレード法を用いて、所定の膜厚に塗布し、室温で乾燥させた。次に、TiO₂ 光電極を 5 mm 角に成型後、所定の時間 UV-O₃ 処理を行った後、ロールプレス機(FSK-059、富士産機(株)製)を用いて加圧処理を行い、TiO₂ 光電極を作製した。

2.3. Ag 集電電極付 5cm 角 TiO₂ 光電極の作製

F-DSC サブモジュールは Fig. 1 に示す手順により作製した。全ての塗布工程には、スクリーン印刷機(マイクロテック(株)製)を用いて、スクリーン印刷を行った。この際、スクリーンメッシュには ST500 を用いた。TiO₂ ペースト

を UV-O₃ 処理を施した ITO-PEN 基板上に所定の膜厚に塗布し、室温で乾燥させ、2 時間 UV-O₃ 処理を行い TiO₂ 塗布膜を作製した。Fig.2 に、作製した TiO₂ 塗布膜を示す。その後、ロールプレス機(富士産機製 FSK-059)を用いて 120 Mpa で加圧して 0.8 cm × 5cm の矩形を 5 個並べた膜厚 6 μm の TiO₂ 光電極を ITO-PEN 基板上の成型した。次に、低温硬化用銀ペースト(東洋インキ製造社製)を TiO₂ 光電極の周囲に印刷塗布した後、150℃で 1 時間加熱乾燥を行い Ag 集電電極を作製した。更に Ag 集電電極が金属腐食性のヨウ素を含む電解質溶液との接触を防ぐために、Ag 集電電極上にエポキシ樹脂を印刷塗布して、保護層を形成した。その後、H パルプ(ヘリウス・ノーベルライト・フュージョン・ユーブイ社製)を用いて、紫外線を 10 J/cm² で照射した後に、100℃で 1 時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させ保護層を完成させた。なお、保護層材料として、アクリル樹脂、PEN 樹脂、エポキシ樹脂を検討したが、それらの耐ヨウ素腐食性から最終的にはエポキシ樹脂を選定した。

2.4. 色素増感太陽電池の作製と評価

増感色素として N719 (4,4'-dicarboxyl-2,2'-bipyridyl ruthenium dithiocyanate tetra butyl ammonium、Dyesol 社製)を用いた。1-プロパノール溶媒に N719 (5 × 10⁻⁴ mol/L)を溶解させ色素溶液は作製した。作製した TiO₂ 光電極を UV-O₃ 処理後、色素溶液に入れ 24 時間浸漬を行い、増感色素 N719 を TiO₂ 光電極にへ担持させた。F-DSC サブモジュールの対極には Pt をスパッタした Ti 箔を用いた。両極の封止には、真空貼り合わせ装置(JE-2020-B4、常陽工学(株)製)を用いた。電解液は、0.05M-I₂、0.10M-LiI、0.60M-1,2-dimethyl-3-propyl-imidazolium iodide (DMPImI)、0.50M-tert-butylpyridine (TBP) を含む 3-methoxypropion nitrile (MPN) 溶液で構成されている。実用可能な F-DSC の作製のため、耐久性のある沸点の高い MPN 溶媒を用いた。太陽電池性能の測定には、ソーラーシミュレーター(YSS-150A、山下電装(株)製)を用い、照射光量は Si フォトダイオード(BS-520、分光計器(株)製)により AM1.5, 100 mW/cm²(1sun) に校正した。I-V 特性はソースメーター(R6246、アドバンテスト(株)製)を用いて評価した。F-DSC の面積校正には、マイクロスコープ(VHX-200、キーエンス(株)製)を用いた。TiO₂ 光電極や F-DSC の物性測定法として、X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、光学顕微鏡の他に、触針式膜厚計、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)等を用いた。

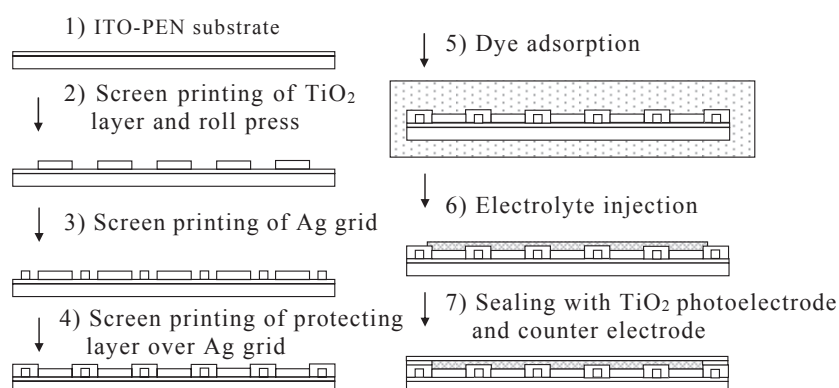


Fig. 1 Fabrication procedures of F-DSC sub-modules with current-collecting Ag-grids by screen-printing method.

3. 結果と考察

3.1. スクリーン印刷が可能な F-DSC 用 TiO₂ ペーストの開発

我々は、これまでバインダーフリーの水溶媒 TiO₂ ペースト(溶媒: 水, TiO₂ 濃度 10 wt%)を用い、ドクターブレード法による塗布、乾燥、そして平面プレスあるいはロールプレスを用いて F-DSC を作製してきた。⁹⁾そこで、この水溶媒 TiO₂ ペーストを用いて 10 cm 角の ITO-PEN 基板にサブモジュール用 TiO₂ 光電極をスクリーン印刷したところ Fig. 2(a)に示すような TiO₂ ペーストの広がりや、不均一な TiO₂ 層の形成が観察され、TiO₂ 光電極の形成には水溶媒 TiO₂ ペーストは不適切であった。水溶媒 TiO₂ ペーストの粘度は 0.2 Pa·s であり、この粘度では、スクリーン印刷法に適用できる粘度に足りていないため、塗布時にスクリーン版の裏側にペーストが回り込み、正確な矩形が形成できないためである。

そこで、スクリーン印刷用 TiO₂ ペーストの開発が必要となった。TiO₂ ペーストの粘度を上昇させる方法としては、(1)ペースト中の TiO₂ 濃度の増加、(2)バインダーを添加する方法、(3)溶媒を粘度の高いものに変更する方法が考えられる。これらの三つの方法を検討した。まず、(1)として水溶媒 TiO₂ ペースト中の TiO₂ の濃度を 30 wt%に増加させる検討を行った。しかし、水溶媒をエバポレーターで取り除くにつれ TiO₂ 粒子が凝集して、TiO₂ 濃度の高い適切な粘度を持つペーストは作製できなかった。

次に、(2)として TiO₂ 濃度を上昇させる代わりに、増粘剤を加えて、粘度の増加を試みた。増粘剤として水溶性のポリエチレングリコール 600(PEG600)を用い、それを 0.25 wt%、0.5 wt%の割合で添加した結果、TiO₂ 水溶媒ペーストの粘度はそれぞれ 1.8、2.0

Pa·s に増加した。そこで、スクリーン印刷で 5 cm 角の TiO₂ 光電極を作製したところ、Fig. 2(b)に示すように、目的とする明確な矩形の形状を有する TiO₂ 層を形成することができた。

最後に、(3)として TiO₂ ペーストの溶媒を水からアルコール系溶媒のエタノール(EtOH)、1-プロパノール(1-PrOH)、1-ブタノール(1-BuOH)、1-ヘキサノール(1-HexOH)に変更して検討を行った。その結果、水を溶媒に用いた TiO₂ ペースト(粘度:0.2 Pa·s)よりも粘度を増加させることができた。すなわち各 TiO₂ ペーストの粘度は、EtOH 溶媒で 0.8 Pa·s、1-PrOH 溶媒で 0.9 Pa·s、1-BuOH 溶媒で 4.0 Pa·s、1-HexOH 溶媒で 15 Pa·s となった。これらの TiO₂ ペーストで、スクリーン印刷を行った結果、EtOH や 1-PrOH 溶媒の TiO₂ ペーストではスクリーン印刷は難しく、1-BuOH と 1-HexOH 溶媒 TiO₂ ペーストを用いた場合でスクリーン印刷が可能であった。中でも Fig. 2(d)に示す 1-HexOH 溶媒 TiO₂ ペーストを用いたものが、最も成型性がよい TiO₂ 光電極を作製することができた。この結果から、1-BuOH 溶媒 TiO₂ ペーストよりも、粘度が高い 1-HexOH 溶媒 TiO₂ ペーストを用いることが好ましいと考えた。しかし、TiO₂ ペーストのレベリング性が低いため、スクリーンメッシュの痕跡が TiO₂ 層中に観察された。そのため、TiO₂ 層の面内膜厚均一性が低下し、Fig. 2(c)、Fig. 2(e)で観察されるように、端部の印刷鮮明性が低下する課題が残った。

3.2. 三種類の TiO₂ ペーストの用いた F-DSC の性能比較

Table 1 に、水溶媒 TiO₂ ペーストに増粘剤の PEG 600 を添加した水溶媒 TiO₂ ペーストと各種アルコール溶媒を用いた TiO₂ ペーストで作製した 5mm 角の F-DSC の電池性能を示す。水溶媒 TiO₂ ペーストで作

製した F-DSC に比べ、PEG600 を添加した水溶媒 TiO₂ ペーストを用いて作製した F-DSC は、PEG600 の添加量が増えるに従い J_{sc} が低下して変換効率 (η) は 5.8% から 4.0%、3.1% と低下した。この理由は、高分子の PEG600 は UV-O₃ 処理をしても十分に分解せず TiO₂ 光電極中に残留し、TiO₂ 粒子間の結合を妨げ、電子伝導特性を低下させるためである。¹⁰⁾ この添加剤を完全に取り除くために、UV-O₃ 処理時間を 5 分から 120 分に増加させたが、顕著な性能向上効果は見出されなかった。結論として、水溶媒 TiO₂ ペーストの粘度を増加し、印刷特性を向上させるために PEG600 などの有機系高分子の添加剤を用いた場合、性能が大幅に低下することが判明した。

次に、アルコール系溶媒を用いた TiO₂ ペーストで作製した F-DSC では、Table. 1 から明らかなように、変換効率は 5.2% から 4.4% まで変化し、PEG600 を添加した場合より変換効率を高く維持することができた。また、1-HeOH 溶媒を用いた TiO₂ ペーストの場合は、UV-O₃ 処理時間を 5 分から 2 時間にすることで、1-HeOH 溶媒の分解を促進させ、変換効率が 4.5% から 5.0% へと改善できた。その結果、水溶媒 TiO₂ ペーストの場合よりは、若干性能は劣るが、1-HeOH を溶媒に用いることで、電池性能を維持しつつ、スクリーン印刷を行うことが可能な TiO₂ ペーストを作製することができた。

Table. 1 Properties of TiO₂ pastes and solar cell performances of F-DSCs using different TiO₂ pastes

Solvent species	TiO ₂ conc.	PEG600 conc.	UV-O ₃ treatment	Viscosity	J _{sc}	V _{oc}	FF	Efficiency (η)
—	[wt%]	[wt%]	time [min]	Pa·s	[mA/cm ²]	[V]	[-]	[%]
H ₂ O	10	-	5	0.2	11.7	0.75	0.68	5.8
H ₂ O	10	0.25	5	1.8	8.9	0.73	0.62	4.0
H ₂ O	10	0.25	120	1.8	7.5	0.73	0.71	3.9
H ₂ O	10	0.50	5	2.0	7.2	0.74	0.58	3.1
H ₂ O	10	0.50	120	2.0	8.2	0.72	0.63	3.6
EtOH	30	—	5	0.8	10.7	0.70	0.70	5.2
1-PrOH	30	—	5	0.9	9.4	0.76	0.71	5.1
1-BuOH	30	—	5	4.0	8.8	0.73	0.68	4.4
1-HeOH	30	—	5	15.0	8.9	0.74	0.70	4.5
1-HeOH	30	—	60	15.0	9.7	0.73	0.68	4.8
1-HeOH	30	—	90	15.0	10.1	0.74	0.65	4.9
1-HeOH	30	—	120	15.0	10.2	0.73	0.68	5.0

F-DSC cell area: 0.25 cm² (5mm-square open cell), TiO₂ film thickness: 6 μm, Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Dye : N719, Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPIImI, 0.5M-TBP, 0.1M-Li in MPN solvent.

Viscosity measurement was conducted at 25 °C.

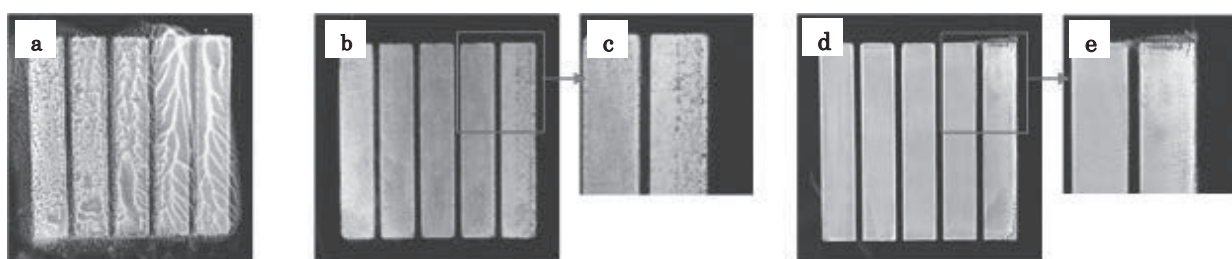


Fig. 2 Photographs of screen-printed TiO₂ layers using different kinds of TiO₂ pastes.
 (a) Screen-printed TiO₂ layer using water containing TiO₂ paste.
 (b) Screen-printed TiO₂ layer using water containing TiO₂ paste with PEG600 additive.
 (c) An enlarged photograph of screen-printed TiO₂ layer using water containing TiO₂ paste with PEG600.
 (d) Screen-printed TiO₂ layer using 1-HeOH containing TiO₂ paste.
 (e) An enlarged photograph of screen-printed TiO₂ layer using 1-HeOH containing TiO₂ paste.

3.3. F-DSC 用 Ag 集電電極の形成

大面積 F-DSC の作製の場合、基板面積が大きいため表面抵抗が高くなり変換効率が低下する原因となる。そのため、基板上に電気抵抗の少ない Ag のような金属電極と、電解液中のヨウ素による金属電極腐食を防止するため保護層の形成が必要になる。この保護層にはヨウ素の浸入を金属電極から完全に防止する機能と電解液溶媒により変形や膨潤をしないことが求められる。そこで、既に知られている高温焼成を行うガラス基板用の集電電極作製技術ではなく、ITO-PEN 基板に影響の出ない低温($\sim 150^{\circ}\text{C}$)で作製できる集電電極の作製技術の開発が必要となった。

まず、保護層材料選定の予備試験として、アクリル樹脂系樹脂をモデルケースに樹脂の分子量が保護層に与える影響を検討した。アクリル樹脂 A は、分子量 578 のライトアクリレート DPE-6A(6 官能モノマー・共栄社化学製)とライトアクリレート 14EG-A(2 官能モノマー・共栄社化学製)、IRGACURE184(光開始剤・BASF 社製)を 90 wt% : 5 wt% : 5 wt% の割合で混合した樹脂である。アクリル樹脂 B は、分子量 3000 のポリマーである多官能アクリル樹脂を主成分とする樹脂である。これらの二種のアクリル樹脂をバーコーターを用いて ITO-PEN 上に塗布し、紫外線を $10\text{ J}/\text{cm}^2$ 照射し、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を作製した。この塗膜を電解液溶媒である MPN に 1 日浸漬した後、塗布膜の変化を観察した。その結果、アクリル樹脂 A は、白濁したのに対して、アクリル樹脂 B は変化がなかった。この結果から、分子量が大きい樹脂 B を保護層材料として用いることが好ましいことが分かった。白濁化は、塗布膜中で樹脂を反応硬化させる方法では、未反応の樹脂や硬化剤が存在するため、MPN により膨潤や溶出をしてしまうためであると考えられる。

以上の結果を踏まえて、保護層候補として 3 種類の高分子樹脂、アクリル樹脂 C、ポリイミド樹脂 D、エポキシ樹脂 E を選定した。すなわち、スクリーン印刷に適用するためにアクリル樹脂 B に増粘用のシリカを混合したアクリル樹脂 C、イミド化反応後の樹脂とシリカを主体成分としたポリイミド樹脂 D、分子量 3000 のエポキシ樹脂とシリカを混合したエポキシ樹脂 E である。これらの樹脂を用いた保護層の機能を評価するために ITO-PEN 上にスクリーン印刷により、矩形の TiO_2 光電極間に Ag 集電電極を作製した。すなわち、幅 $400\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の Ag 集電電極上に幅 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の保護層を 3 種類の樹脂の 1 つを用いて積層し、合計の膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ の集電電極構造を作製した。ただし、 TiO_2 光電極の外枠には、幅 4 mm の Ag 集電電極も形成した。その写真を Fig. 3 (a) に示す。

次に、Ag 集電電極のヨウ素を含む電解液に対する耐性を評価するために Fig. 4 に示すダミーセルを作製した。電解液として、 0.05 M-I_2 , 0.60 M-DMPII , 0.50 M-TBP , 0.1 M-Li を含む MPN 溶液を用いた。このダミーセルを 1 日室温に静置した後、ITO-PEN 基板側から光学顕微鏡を用いて、Ag 集電電極を観察した。Fig. 5 にその観察した結果を示す。アクリル樹脂 C (Fig. 5 (a)) では、Ag 集電電極部が黒色に変化していた。これは、Ag と電解液中のヨウ素が反応し、黒色の AgI ができたためであると考えられる。また、保護層を形成していたアクリル樹脂 C が膨潤し、ITO-PEN フィルムから剥離していた。この結果から、アクリル樹脂 C は保護層に使用できないと判断した。保護層にポリイミド樹脂 D (Fig. 5 (b))、エポキシ樹脂 E (Fig. 5 (c))を用いた場合は顕著な変化が見られなかった。

次に、この 1 日室温に静置したダミーセルの両極を剥がし、保護層側から Ag 集電電極を観察した。結果を Fig. 6 に示す。ポリイミド樹脂 D (Fig. 6(a))を用いた Ag 集電電極では、ポリイミド樹脂 D 中のピンホールを通して Ag 集電電極に点状に腐食が発生していることが観察された。この腐食痕は、スクリーン版の版目と一致しているため、ポリイミド樹脂 D を用いて保護層を形成する際に粘度が高いため、版目上に腐食痕に相当するピンホールが発生し、そのピンホールから電解液が浸透し Ag 集電電極と接触したものと考えられる。

つまり、ダミー試験の結果から、アクリル樹脂 C を保護層に用いた集電配線は、1 日で保護層が壊れてしまう事が分かった。次に、ポリイミド樹脂 D を用いた保護層も腐食が確認できた。一方、エポキシ樹脂 E (Fig. 6(b))を用いた場合は、Ag 集電電極に変化がなかった。これらの結果から、エポキシ樹脂 E を用いて、保護層を作製することが好ましいことが明らかとなった。これらの試験結果を Table. 2 にまとめた。

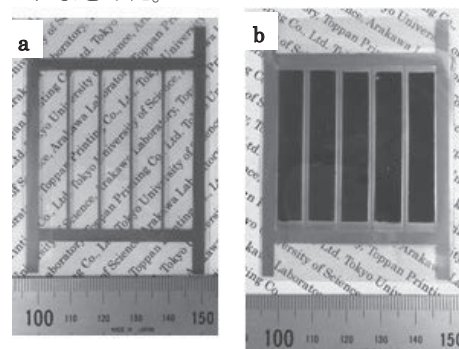


Fig. 3 Photographs of 5cm-square-size F-DSCs

- (a) Formation of current-collecting Ag grids covered by the polymer protecting layer on ITO-PEN substrate.
- (b) A completed 5cm-square-size F-DSC sub-module.

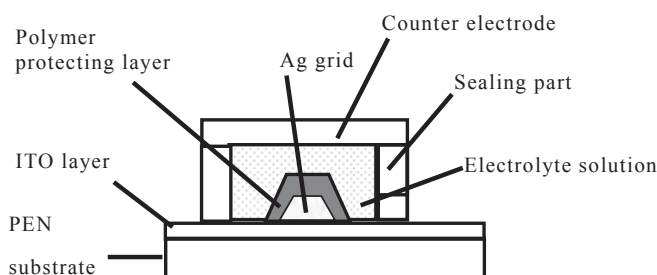


Fig. 4. A dummy cell for anti-collision experiment of current-collecting Ag grid covered by polymer protecting layer.

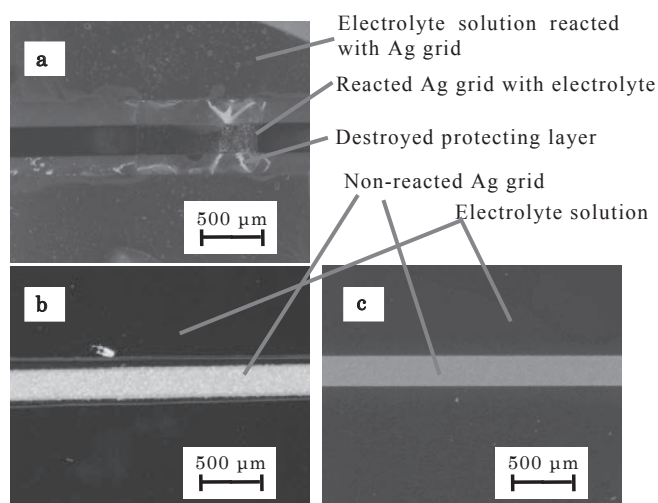


Fig. 5 Microscopic photographs of polymer-covered Ag grids after treatment with an electrolyte solution.

- (a) Ag grid covered by acrylic resin (polymer) C
(b) Ag grid covered by polyimide resin (polymer) D
(c) Ag grid covered by epoxy resin (polymer) E
Photographs were taken from ITO-PEN substrate side.

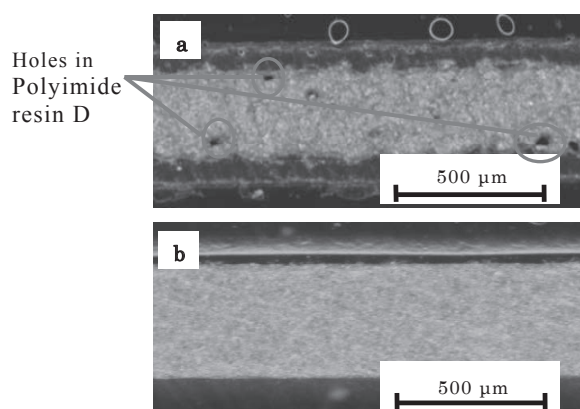


Fig. 6 Microscopic photographs of polymer-covered Ag grids after treatment with an electrolyte solution

- (a) Ag grid covered by polyimide resin (polymer) D
(b) Ag grid covered by epoxy resin (polymer) E
Photographs were taken from polymer-covered Ag gride side.

Table 2. Durability of polymer-covered Ag grids

Protecting polymer	Durability against electrolyte solution
Acrylic resin C	・Ag grid was corroded. ・Protecting polymer layer was destroyed.
Polyimide resin D	・Pin holes were observed in the polymer. ・Ag grid near pin holes was corroded.
Epoxy resin E	・Problems were not found.

Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPImI, 0.5M-TBP, 0.1M-Li in MPN solvent, Test condition : 1day duration, Room temperature.

3. 4. Ag 集電電極の劣化原因の解析

劣化が観察されたアクリル樹脂 C を保護層に用いた Ag 集電電極構造の SEM 観察を行った。ダミーセルの電解質溶液との接触前の Ag 集電電極の SEM 図を Fig. 7 に、接触後の SEM 図を Fig.8 に示す。Ag 集電電極の表面の SEM 図 (Fig.7(a) と Fig.8(a) から、電解質溶液耐性試験前後で、Ag 集電電極の劣化は見られなかった。しかし、Ag 集電電極の断面の SEM 図 (Fig.7(b) と Fig.8(b))からは、試験後に Ag 集電電極部分が薄くなり、保護層のアクリル樹脂とは異なる樹脂状の物質が観察された。これは Ag ペーストに含まれるバインダー樹脂であると推定された。

次に、Ag 集電電極の腐食している部分と正常な部分の境界を観察した。Fig. 9 に、各々の部分の断面図を示す。Fig. 9(a) の左側の部分、すなわち正常な Ag 集電電極部分では、Fig. 9(b)に示すように ITO-PEN 基板上に Ag 層とアクリル樹脂の保護層のみが観察できるが、右側の部分の腐食が観察された部分は、Fig. 9(c)に示すように ITO-PEN 基板側から、順に大きく膨潤した Ag ペーストに含まれる樹脂層、Ag 極層、アクリル樹脂保護層が観察された。

さらに、EDX により、Fig. 9 の A、B、C、D、E の各部分に含有される元素を分析した。その結果を Fig. 10 に示す。まず、正常な Ag 集電電極部分 Fig. 9 (b)の部分 A からは(Ag)が一番多く検出され、次いで Ag ペースト中に含まれる樹脂成分と考えられる炭素 (C)、酸素 (O) が検出され、ヨウ素 (I) も少量検出された。(I) は腐食部分から移動してきたものと考えられる。また ITO-PEN 基板に近い部分 B からは、部分 A と同様の(Ag)、(C)、(O)、(I) が観察された。(I)の濃度は A の部分より高く、おそらく(I)の移動が基板面を通して起きたものと推定される。一方、腐食が観察された部分 Fig. 9 (c)の保護層側の部分 C では、立方体形状の物質が観察され、これは EDX から(Ag)と(I)が主成分であることかヨウ化銀(AgI)の単結晶粒子が生成していると考えられる。また、その他に Ag ペースト中に

樹脂成分と考えられる炭素 (C) も観察された。部分 C と部分 D は同様な組成であった。部分 E は (Ag) と (I) がほとんど観察されず、(C) が主成分であった。Ag ペースト中に含まれる樹脂成分と考えられる。これらの分析結果から、Ag 集電電極の劣化・破壊の原因は電解液中のヨウ素(I)であり、(Ag) と (I) が反応し、電解質溶液中に溶出するか、あるいは集電電極構造内に (AgI) として結晶化して存在することが考えられた。想定される Ag 集電電極の劣化・破壊メカニズムを Fig. 11 にまとめた。まず、電解液注入により、保護層のピンホールから、電解液が即座に浸入する。次に、浸入した電解液に含まれるヨウ素(I)と Ag 集電電極の (Ag) とが反応することで、ヨウ化銀 (AgI) が生成する。その後、1 時間程度の後、(AgI) が保護層側へ結晶析出し、同時に Ag 集電電極に含まれていたバインダー樹脂が電解液溶媒により膨潤する。最後に、1 日後にはバインダー樹脂が膨潤することで、保護層の一部が断裂し、大量の電解液と (Ag) が直接接触して、生成した (AgI) が電解質溶液中へ流出し、Ag 集電電極部分から消失したと推察される。

つまり、Ag 集電電極用の保護層に求められる機能としては、完全に Ag 配線を覆っており、ヨウ素を含む電解液を浸透させないことが最も重要であると考えられる。

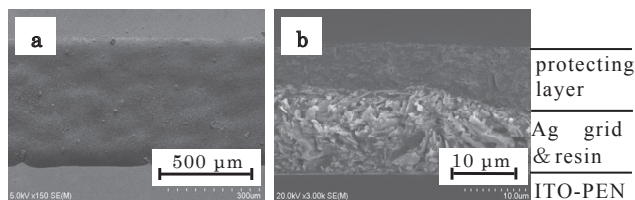


Fig. 7 SEM photographs of Ag grid covered by acrylic resin before treatment with electrolyte solution

(a) Top view, (b) Cross section

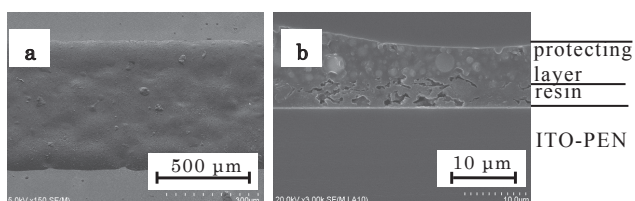


Fig. 8 SEM photographs of Ag grid covered by acrylic resin after treatment with electrolyte solution

(a) Top view, (b) Cross section

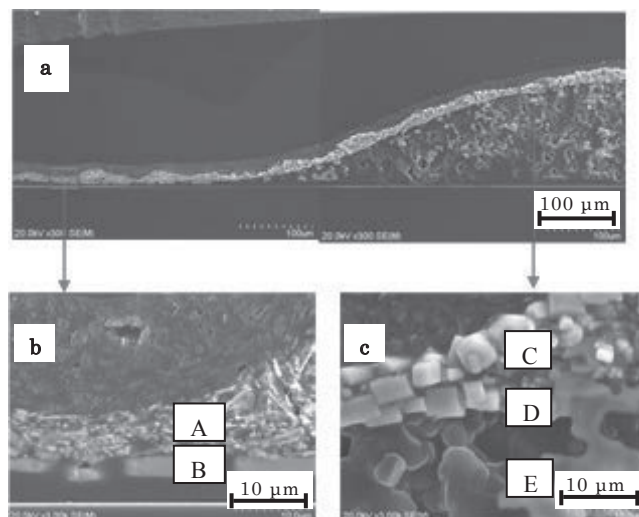


Fig. 9 SEM photographs of Ag grid covered by acrylic resin
(a) A whole view including non-destroyed part and destroyed Ag grid part.
(b) An enlarged SEM photograph of non-destroyed Ag grid
(c) An enlarged SEM photograph of destroyed Ag grid part

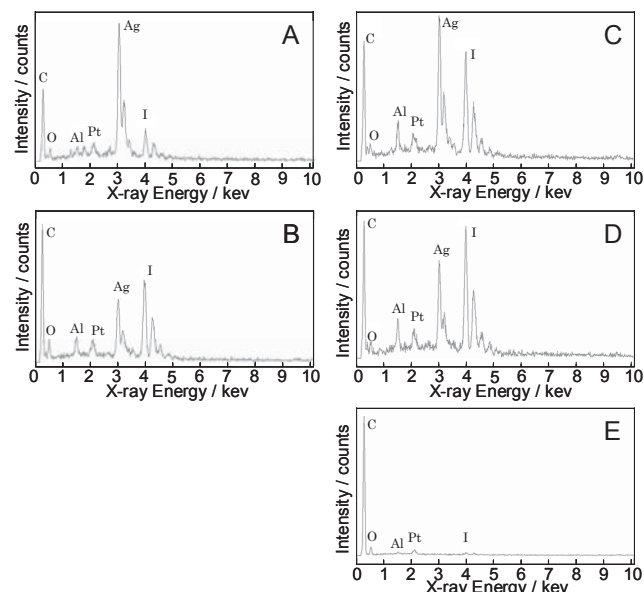


Fig. 10 EDX analyses of various parts of Ag grids

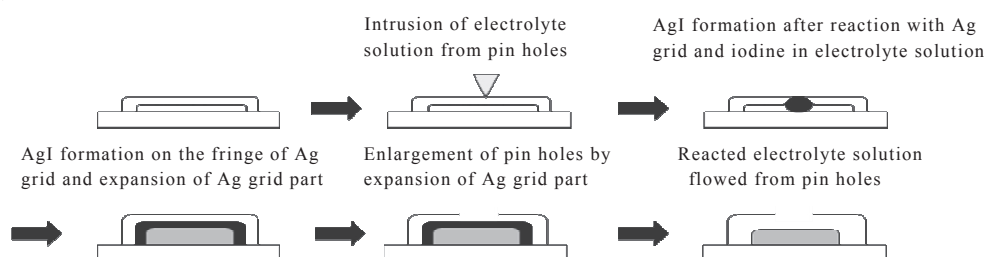


Fig. 11 A proposed mechanism of Ag grid degradation.

3.5. Ag 集電電極を持つ 5 cm 角 F-DSC サブモジュールの作製とその性能評価

Ag 集電電極による性能向上効果を調べるために 5 cm 角 F-DSC サブモジュール(実効面積 20 cm²) を作製し、その性能を 5 mm 角セル、Ag 集電電極の無い 5 cm 角サブモジュールと比較した。作製した 5 cm 角 F-DSC サブモジュールを Fig. 3(b) に示す。また、3 種類の F-DSC の性能測定結果を Table. 3 に示す。5cm 角 F-DSC に Ag 集電電極を形成することにより、Jsc は 6.6 mA/cm² から 9.4 mA/cm² へ、FF は 0.37 から 0.58 へと大きく向上した。また Voc も 0.63 V から 0.65 V へと若干向上した。その結果、変換効率は 1.6% から 3.5% へと 2 倍以上に増加した。基板抵抗が低減されたことにより、主として Jsc と FF が改善され F-DSC の太陽電池性能が向上したと考えられる。しかし、5 mm 角の F-DSC に比べ、Jsc、Voc、FF のすべてにおいて性能が大きく劣っており、Ag 集電電極そのものの性能の改善や Ag 電極の幅や高さなどの構造に改善の余地がある。これら Jsc、Voc、FF の改善は今後の検討課題である。

Table 3 Comparison of solar cell performances of F-DSCs with different active areas and structures

Active area [cm ²]	Ag grid	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency (μ) [%]
0.25	—	11.7	0.75	0.68	5.8
20.0	with	9.4	0.65	0.58	3.5
20.0	without	6.6	0.63	0.37	1.6

Dye : N719, Sealed cell, Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/Ti, Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPImI, 0.5M-TBP, 0.1M-Li in MPN, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW / cm²

4. まとめ

フレキシブルなプラスチック基板色素増感太陽電池 (F-DSC) の実用生産を視野に入れ、全工程をスクリーン印刷法とロールプレス法で構成される F-DSC サブモジュールの作製について検討した。

平面プレス法で使用してきた水溶媒 TiO₂ ペーストを用いて TiO₂ 層をスクリーン印刷することは困難であることが判明し、スクリーン印刷法に適した TiO₂ ペーストの開発を行った。その結果、水溶媒の代わりに 1-ヘキサノール (1-HeOH) を溶媒とした TiO₂ ペーストで印刷し、乾燥、ロールプレス、UV-O₃ 処理を行うことにより、水溶媒 TiO₂ ペーストを用いた F-DSC とほぼ同等の性能を得ることができた。すなわち、スクリーン印刷に適した TiO₂ ペーストを開発することができた。

次に、ITO-PEN 基板上に印刷可能な保護層付の Ag 集電電極の形成法について検討した。その結果保護層としてエポキシ樹脂を使用することが、耐久性のある F-DSC を作製することに好ましいことを見出した。また、アクリル樹脂やポリイミド保護層を持つ Ag 集電電極の劣化原因をアクリル樹脂を例にとり検討した。保護層に存在するピンホールが原因で、電解質溶液が Ag 集電電極内に浸入し、(Ag) と電解質溶液中のヨウ素(I₂)が反応し(AgI)を形成し、析出または電解質溶液中へ溶出することを明らかにした。

これらの検討結果を踏まえて、5cm 角の F-DSC サブモジュールを作製し、変換効率 3.5% が得られた。Ag 集電電極のない 5cm 角サブモジュールにくらべ、変換効率を倍増させることに成功した。しかし、5mm 角セルの性能に比べ、まだ劣ることが明らかとなり、Ag 集電電極の抵抗低減など、今後の検討すべき課題が残されていることが明らかとなった。

結論として、F-DSC の TiO₂ 光電極や Ag 集電電極、その保護層作製の全工程をスクリーン印刷とロールプレス法を用いて行い、F-DSC を高速で製造できるプロセス技術確立することができた。これらは、高性能な F-DSC の実用化のために欠かせない技術と知見である。

謝辞

SEM の測定において、貴重な御助言を頂いた島崎広美氏 (凸版印刷株) に感謝を致します。

参考文献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- 2) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- 3) <http://gcell.com/case-studies/wireless-solar-keyboard>.
- 4) <http://www.itmedia.co.jp/news/articles/0802/29/news116.html>.
- 5) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2010, **94**, 812.
- 6) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, **2007**, 4767.
- 7) H. Arakawa, T. Yamaguchi, T. Sutou, Y. Koishi, N. Tobe, D. matsumoto, T. Nagai, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**, S157-S160.
- 8) M. Ikegami, J. Suzuki, K. Teshima, M. Kawayara, and T. Miyasaka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2009, **93**, 836.
- 9) 柴山, 渡邊, 小澤, 荒川, 太陽エネルギー, vol. 40, No.2, 53(2014).
- 10) Y. Kijitori, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2007, **36**, 190.