

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 (3) メタルマスクを用いたサブモジュールの作製

Flexible Dye-sensitized Solar Cells Fabricated by Roll Press Method

(3) Fabrication of Efficient Flexible DSC Sub-Modules Using Metal Mask
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

Study on the fabrication process of highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cell (F-DSC) sub-modules by both roll press and screen printing method using metal mask printing plate was investigated in terms of the formation of non-exfoliated TiO_2 film on ITO-PEN substrate, the optimization of TiO_2 film thickness and the reduction of sheet resistance by using well-conducting current-collecting Ag grids. It was found the screen printing method using metal mask printing plate followed by roll press was a good way to prepare a large-sized non-exfoliated TiO_2 film. The obtained maximum efficiency for 5mm-square-sized F-DSC using MPN electrolyte solution was 6.4% at the TiO_2 film thickness of $10\mu\text{m}$. Then, 5cm-square-sized F-DSC sub-modules with low-resistant current-collecting Ag grids were successfully fabricated using the above-mentioned method. The efficiency was 5.1%, which is the best efficiency for the F-DSC sub-modules.

キーワード：フレキシブル色素増感太陽電池，ロールプレス，サブモジュール，メタルマスク印刷版

Key Words: Flexible-dye-sensitized solar cell, Roll Press, Sub-module, Metal mask printing plate

1. はじめに

現在、屋外用の低価格・高効率の次世代型太陽電池の一つとして研究開発が行われている色素増感太陽電池^{(1),(2)}には、微弱光や斜光に対して高い発電効率が得られるという特徴があることから、北面の屋根や建物の壁面への設置が考えられている。特に壁面設置を考えた場合、導電性ガラス基板は重く、軽量の導電性プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池が有力である。^{(3),(4)}さらに、プラスチック基板の場合、軽量とともにフレキシブルであるという特徴から、曲面の屋根や壁にも設置が可能である。また、携帯電話やノートパソコン等のモバイル電子機器の電源やワイヤレス・センサー等の環境発電用電源としても注目されている。⁽⁵⁾一方、光電極に導電性プラスチック基板ではなく Ti 箔などのフレキシブルな金属基板を用いた DSC も

検討されている。⁽⁶⁾この場合は Ti 箔上に塗布した TiO_2 ペーストを焼結できるので、導電性ガラス基板を用いた光電極と同様な方法で DSC を作製することができるという利点がある。Diau らはこの方法でフレキシブル DSC サブモジュールを作製し、太陽エネルギー変換効率 4.8%を得ている。⁽⁷⁾しかし、Ti 箔などの金属基板上に TiO_2 光電極を形成する F-DSC は、対極側から光を入射させることによる電解液による光吸収ロスや、高温焼結を行う必要がありエネルギーロスが大きく、さらに工程作業時間が長くなるため生産性の向上に課題がある。

我々は、これまでに軽量・フレキシブルな導電性プラスチック基板を用いた F-DSC の開発を行い、 TiO_2 光電極の作製に焼成工程を用いることなく、室温でフラットプレス機を用いて加圧することにより、焼成工程を用いた場合と同等以上の太陽エネルギー変換効率を示す F-DSC を開発してきた。その結果、1cm 角の F-DSC で世界最高性能クラスの変換効率 8%を、^{(8),(9)}またプラスチック導電性基板にスパッタで Ti 集電電極を取り付けた 10cm 角サブモジュールを作製し、変換効率 4%を得ている。⁽¹⁰⁾しかし、ス

*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 4 月 14 日)

パッタ法による Ti 集電電極の作製やフラットプレス法による TiO₂ 光電極の作製は、共にバッチ式であるため実用生産を考えた際に現実的ではない。

これらの問題を解決するため、連続生産が可能であるロールプレス法を用いた TiO₂ 光電極の作製法について研究を行い、従来のフラットプレス法により作製した TiO₂ 光電極を用いた F-DSC と同等以上の性能を得ることができた。⁽¹¹⁾さらに、前報では、ロールプレス法と生産性の高い TiO₂ ペーストの印刷法であるスクリーン印刷を組み合わせて 5 cm 角 F-DSC サブモジュールを作製し、変換効率 3.5% が得られることを報告した。⁽¹²⁾

しかし、TiO₂ 光電極をスクリーン印刷で作製する際に、スクリーンメッシュ刷版による TiO₂ 膜の面内均一性の低下があり、TiO₂ 膜の両端部の印刷鮮明性が低い課題があった。また、TiO₂ 光電極の膜厚の最適化や Ag 集電電極の抵抗低減が不十分であり、F-DSC サブモジュールの変換効率が十分でないことが課題となっていた。

本研究では、前報で確立したロールプレス法とスクリーン印刷法による F-DSC サブモジュールの作製方法を基礎として、さらに高性能な F-DSC モジュールの作製を目的とした。具体的には、スクリーンメッシュ刷版の代わりにメタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷法の適用、TiO₂ 光電極の膜厚の最適化、Ag 集電電極の抵抗の低減の三つの課題を併せて検討し、より高性能な F-DSC のサブモジュールの作製を試みた。その結果、これまで作製したサブモジュールでは最高の変換効率 5.1% を達成した。これにより、現在産業で使用されているロールプレス法とメタルマスク版を用いたスクリーン印刷法により、高い効率を持つ F-DSC サブモジュールを作製できることが確認され、F-DSC モジュールを大量・安価に製造できる製造方法の確立に一步近づいたと考えられる。

2. 実験

2.1. TiO₂ 光電極用の TiO₂ ペーストの作製

本研究で用いた TiO₂ 光電極作製の TiO₂ ペーストは、溶媒として 1-ヘキサノール(1-HeOH)を用いたものであり、スクリーン印刷が可能で、かつ高性能な F-DSC を作製できるものである。⁽¹²⁾この 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⁽¹³⁾に従って合成した。次に、作製した 20 nm と 100 nm の TiO₂ ナノ粒子を重量比 70 : 30 で混合し、TiO₂ ナノ粒子の濃度が 30 wt% になるよう

に 1-HeOH 溶媒を用いて TiO₂ ナノ粒子濃度を調整し、TiO₂ ペーストを作製した。

2.2. TiO₂ 膜厚の異なる 5mm 角 TiO₂ 光電極の作製

TiO₂ ペーストを用いて、TiO₂ 膜厚の異なる 5mm 角の TiO₂ 光電極を作製した。UV 光-O₃ 処理を施した ITO-PEN 基板(凸版印刷㈱、基板抵抗 15 Ω、基板膜厚 200 μm)上にドクターブレード法を用いて、ブレードと ITO-PEN 基板のギャップを制御することにより TiO₂ ペーストを所定の膜厚に塗布し、室温で乾燥させた。次に、TiO₂ 光電極を 5mm 角に成型後、ペースト中の残存溶媒を分解するために、UV 光-O₃ 処理を 2 時間行った。UV 光-O₃ 処理により TiO₂ 光電極の重量減は 1 時間 40 分で飽和し、以後 6 時間までの UV 光-O₃ 処理でも重量は変化しなかったことから、UV 光-O₃ 処理 2 時間で、溶媒などの有機物は完全に分解されたと考えられる。最後に、ロールプレス機(FSK-059、富士産機㈱)を用いて 120 MPa で加圧処理を行い、所定の膜厚の TiO₂ 光電極を作製した。

2.3. 5cm 角サブモジュール用 TiO₂ 光電極の作製

F-DSC サブモジュールは前報⁽¹²⁾と同じ手順により作製した。全ての塗布工程を、スクリーン印刷機(マイクロテック㈱)を用いて行った。UV 光-O₃ 処理を施した ITO-PEN 基板上にメタルマスク刷版を置き、その上から TiO₂ ペーストをスキージにて塗布し、室温で乾燥させ、膜厚が 15 μm の TiO₂ 層を作製した。この TiO₂ 層に対して 2 時間 UV 光-O₃ 処理を行った。その後、ロールプレス機を用いて 120 MPa 加圧することで、0.8 cm × 4.0 cm の矩形を 5 個並べた TiO₂ 光電極を 5 × 7 cm の ITO-PEN 基板上に成型した。さらに、体積抵抗率の異なる 4 種類の低温硬化用 Ag ペーストを 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 TiO₂ 光電極基板上に Ag 集電電極を作製した。次にヨウ素を含む電解質溶液による Ag 集電電極の腐食を防ぐために、Ag 集電電極上にエポキシ樹脂を印刷塗布し保護層を形成した。最後に、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 UV 光照射した後に、100℃で 1 時間の加熱処理によりエポキシ樹脂を硬化させ、体積抵抗率の異なる Ag 集電電極を施した 5 cm 角 TiO₂ 光電極を作製した。

2.4. F-DSC の作製と、その性能評価

増感色素には N719⁽¹⁴⁾ (4,4'-dicarboxyl-2,2'-bipyridyl rutheniumdithiocyanatetetrabutylammonium salt、Dyesol 社製)を用いた。色素溶液は 1-プロパノール溶媒に N719(5 × 10⁻⁴

mol/L)を溶解させることにより調製した。作製した TiO₂ 光電極基板を UV 光-O₃ 処理後、色素溶液に入れ 24 時間浸漬を行うことで、増感色素 N719 を TiO₂ 光電極表面に固定した。TiO₂ 膜厚の性能に及ぼす効果を検討するため、5mm 角サイズ DSC の対極には Pt をスパッタした FTO ガラスを用い、TiO₂ 光電極と対極は膜厚 30 μm のスペーサーフィルムを挟んで固定し、両極間に電解液を注入した。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。封止方法としては、真空貼り合わせ装置(常陽工学㈱)を用いて、電解質溶液を封入するとともに TiO₂ 光電極基板と対極 Ti 箔を張り合わせた。用いた電解液は、0.05M-I₂, 0.10M-LiI, 0.60M-1,2-dimethyl-3-propyl imidazoliumiodide (DMPImI), 0.50M-tert-butylpyridine (TBP) を含む 3-methoxypropionitrile (MPN)で構成されている。実用が可能な F-DSC の作製を目的としているため、研究用に広く使用されているアセトニトリル(Acetonitrile)電解質溶媒ではなく、耐久性のある沸点の高い MPN を電解質溶媒として用いた。F-DSC には、反射防止フィルム(凸版印刷㈱, XR20)を貼付し電池性能を評価した。

F-DSC の太陽電池性能評価には、ソーラーシミュレーター(YSS-150A, 山下電装㈱)を用いた。照射光量は Si フォトダイオード(BS-520, 分光計器㈱)により AM1.5, 100 mW/cm² (1 sun)に校正した。I-V 特性はソースメーター(R6246, アドバンテス㈱)を用いた。また、面積校正には、マイクロスコープ(VHX-200, キーエンス㈱)を用いた。

2.5. F-DSC の諸物性の評価

TiO₂ 光電極の光吸収特性および TiO₂ 光電極上に吸着した増感色素量の同定には、紫外可視分光光度計(UV2550, 島津製作所㈱)を用いた。TiO₂ 光電極の光吸収特性は、積分球を用いて測定した透過スペクトルと反射スペクトルから、式(1)に示す光捕集効率 LHE (Light Harvesting Efficiency)として見積もった。R は反射率、T は透過率である。LHE は TiO₂ 光電極へ入射した光から反射光と透過光を除いて算出されるため、TiO₂ 光電極へ吸収された光の割合を示している。

$$\text{LHE}(\%) = 1 - R(\%) - T(\%) \quad (1)$$

色素の吸着量の測定には、0.05mol/L の NaOH 水溶液を用い、その所定量に TiO₂ 光電極を浸漬し、加水分解反応により脱離した増感色素の吸光度を紫外可視分光光度計により測定し、検量線により色素吸着量を算出した。

作製した F-DSC の物性解析には電気化学抵抗解析法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)、開放電圧過渡減衰測定法(Open Circuit Voltage Decay, OCVD)を用いた。OCVD 法では、疑似太陽照射下で発生した開放電圧の暗状態における減衰挙動を測定し、式(2)により電子寿命(τ)を測定した。k は Boltzmann 定数、T は絶対温度、e は電荷素数量、V_{oc} は開放電圧、t は減衰時間である。

$$\tau = kT / e \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (2)$$

室温で V_{oc} が安定するまで光照射を行い 15 秒静置した後、光照射を止めると同時に V_{oc} 低下のデータのサンプリングを開始し、サンプリング時間は 60 秒に固定して測定した。

EIS 測定には、ポテンションスタット SI1287 (Solartron 社)と周波数応答アナライザー(FRA) 1255B (Solartron 社)を用いた。測定は、光強度 100 mW/cm²の疑似太陽照射下、セルに微小交流振動幅 10 mV を開回路電圧に重畳して印加した。周波数は 100 k-0.1 Hz の範囲で走査した。得られたデータは Z plot 2 により計算して、複素平面にナイキストプロット(Nyquist Plot)として表示し、得られた円弧に対して回帰曲線を描くことで抵抗を求めた。

3. 結果と考察

3.1. TiO₂ 光電極の最適膜厚の検討

前報で、バインダーフリーでスクリーン印刷が可能な TiO₂ ペースト(溶媒: 1-HeOH, TiO₂ 濃度 30wt%)を開発したことを報告した。⁽¹²⁾この TiO₂ ペーストを使用して、スクリーンメッシュ刷版によるスクリーン印刷を行い、塗布、乾燥の後ロールプレスを行い F-DSC サブモジュールを作製した。しかし、変換効率は 3.5%と低かった。この理由として TiO₂ 光電極の膜厚の不足が考えられた。なぜなら、スクリーンメッシュ刷版を用いた場合は TiO₂ 膜厚を厚くすることができず、前報では膜厚 6μm の TiO₂ 光電極を用いて F-DSC を作製した。しかし、スクリーンメッシュ刷版に代わる塗布方法を用いることで TiO₂ 膜厚を増加させることが可能であると考えた。

そこで電池性能を改善するために、TiO₂ 膜厚の F-DSC の性能に及ぼす影響を調べた。ドクターブレード法を用いて TiO₂ ペーストを ITO-PEN 基板に塗布した後、5mm 角に成型し、TiO₂ 膜厚の異なる TiO₂ 光電極を作製した。これらの TiO₂ 光電極を用いて電

Table 1 Influence of TiO₂ film thickness of photoelectrode on solar cell performance of 5mm-square-sized F-DSCs

TiO ₂ film thickness	Jsc	Voc	FF	Efficiency (η)	Amount of dye adsorbed	Bulk resistance of F-DSC (R ₁)	Interfacial resistance (R ₂)	Resistance of electrolyte (R ₃)
[μm]	[mA/cm ²]	[V]	[-]	[%]	× 10 ⁻⁸ [mol/cm ²]	[Ω]	[Ω]	[Ω]
4	8.78	0.743	0.694	4.56	2.1	7.16	21.42	5.96
6	10.67	0.731	0.680	5.31	2.8	8.04	21.17	6.10
8	12.42	0.716	0.676	6.01	4.8	8.98	20.07	7.82
10	13.50	0.704	0.665	6.37	5.6	9.61	18.03	9.68
12	13.27	0.701	0.647	6.12	6.6	10.15	17.74	9.82
14	12.26	0.691	0.623	5.26	7.2	12.70	16.84	10.20

Electrolyte: 0.05M- I₂, 0.6M- DMPII, 0.5M-TBP, 0.1M- LiI in MPN solvent, Dye : N719, F-DSC cell area: 0.25 cm² (open cell), Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Measurement condition: AM 1.5, 100mW / cm²

池性能を測定し、TiO₂ 光電極の膜厚を最適化した。検討結果を Table 1 と Fig. 1 に示す。TiO₂ 光電極の膜厚が増加するにつれて、開放電圧(Voc)と曲線因子(FF)はわずかに減少し(Fig. 1a)、短絡電流(Jsc)は膜厚が 10μm までは顕著に増加し、膜厚が 12μm 以上では減少した(Fig. 1b)。結果として、Voc や FF よりも Jsc の変動幅が大きいので、変換効率(η)は Jsc に依存した(Fig. 1b)。その結果、TiO₂ 光電極の膜厚が 10μm の時に、本実験で最大の変換効率 6.37%を得た。

Voc は TiO₂ 光電極に色素から注入された電子の寿命と関連しており、一般に、この電子寿命が長いほど、Voc は高い値となる。電子寿命は開放電圧過渡減衰測定法(OCVD)より求めることができる。OCVD は DSC の動的解析法の一つとして有用である。⁽¹⁵⁾ 光照射下で発生する色素増感太陽電池の定常的な開放電圧(Voc)を測定しておき、光照射をカットして Voc の減衰を測定することで、TiO₂ 光電極中に存在する電子の減少割合、すなわち電子寿命を測定できる。電子寿命が長ければ、逆電子移動が抑制されていることを意味し、Voc が相対的に高くなる。ここで、TiO₂ 光電極の膜厚を変化させた際に得られた OCVD の測定結果を Fig. 2 に示す。この結果から、ある一定の電圧で TiO₂ 光電極の膜厚が異なる F-DSC の電子寿命を比較したところ、TiO₂ 光電極の膜厚が増加するにつれて電子寿命が低下した。そのため膜厚の増加に伴い Voc が低下したと考えられる。

既に報告したように、⁽¹¹⁾FF は EIS 測定により得られる F-DSC 内の各抵抗成分 R₁(TiO₂ 光電極と対極中のバルク抵抗)、R₂(TiO₂ 光電極の界面抵抗)、R₃(電解質溶液中の抵抗)に関連している。Table 1 に異なる TiO₂ 膜厚をもつ F-DSC の各抵抗成分 R₁、R₂、R₃ の値を示す。また、TiO₂ 光電極の膜厚が 6μm と 10μm

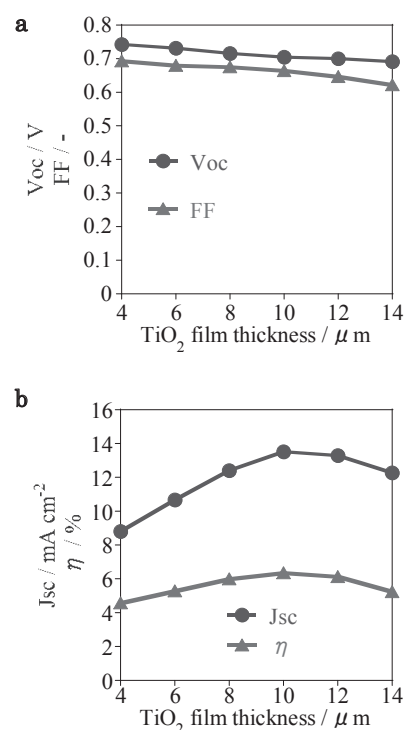


Fig.1 Influence of TiO₂ film thickness of photoelectrode on Voc (Fig. 1a), FF (Fig. 1a), Jsc (Fig.1b) and η (Fig.1b) of F-DSC.

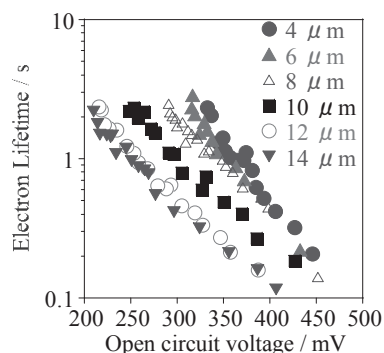


Fig. 2 Correlations between Voc and electron lifetime of F-DSCs.

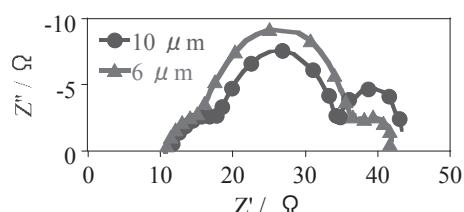


Fig. 3 Nyquist plots of F-DSCs with different TiO_2 film thicknesses.

の際に得られた EIS 測定結果の Nyquist plot を Fig. 3 に示す。 TiO_2 光電極の膜厚を増加させた結果、 R_2 は低下したものの、 R_1 と R_3 が増加し、全体の抵抗は増加した。電解質溶媒にアセトニトリルを用いた電解質溶液を用いた場合の TiO_2 光電極の膜厚が F-DSC の性能に及ぼす影響は既に報告した。⁽¹¹⁾ その検討結果では、 TiO_2 光電極の膜厚を増加させても、FF は変化しなかった。本研究では実用が可能な F-DSC の開発のため、電解質溶媒として MPN(粘度: $1.2\text{mPa} \cdot \text{s}(20^\circ\text{C})$)を用いており、アセトニトリル(粘度: $0.35\text{mPa} \cdot \text{s}(20^\circ\text{C})$)を用いた場合よりも、電解質溶液の粘度が約 4 倍高くなるため、 TiO_2 光電極の膜厚増加に伴って、 TiO_2 光電極内のバルク抵抗(R_1)と、電解液の拡散抵抗(R_3 抵抗)が増加し、FF が低下したものと推測される。次に、 J_{sc} に関して考察する。 TiO_2 光電極の膜厚を増加させることで、色素吸着量は増加した。また、 TiO_2 光電極の膜厚の増加により、 $10\mu\text{m}$ までは LHE の値も増加した(Fig. 4)。つまり、 TiO_2 光電極の膜厚の増加により、入射光をより多く利用できるようになるため J_{sc} が向上した。しかし、 TiO_2 光電極の膜厚が $10\mu\text{m}$ より増加した場合は、 J_{sc} は低下した。LHE の測定結果から、膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上の場合は、入射光を利用できる割合は同一であるため、発生する電子の量は一定である。また、EIS と OCVD の解析の結果から、 TiO_2 光電極の膜厚は増加することで、逆電子移動が生じやすくなることが判明している。そのため、発生した電子の回路に取り出される割合が減少し、 J_{sc} の値が減少したと考えられる。結果として、 TiO_2 光電極が $10\mu\text{m}$ の時に、 J_{sc} の値が最も高くなったと考えられる。

これらの結果を踏まえて、次節 3.2 のサブモジュールの作製では、この $10\mu\text{m}$ の TiO_2 光電極を用いる。

3.2. サブモジュールに使用する TiO_2 光電極の作製

前報⁽¹²⁾で報告した F-DSC の性能より高性能な F-DSC サブモジュールの作製のため、膜厚 $10\mu\text{m}$ の

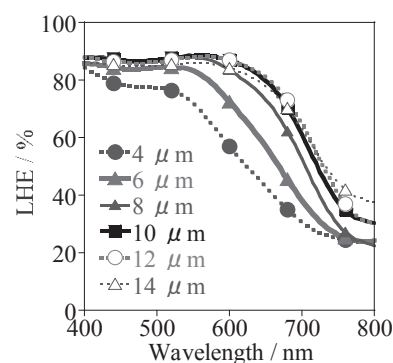


Fig. 4 LHE spectra of N719 dye coated TiO_2 photoelectrodes with various thicknesses.

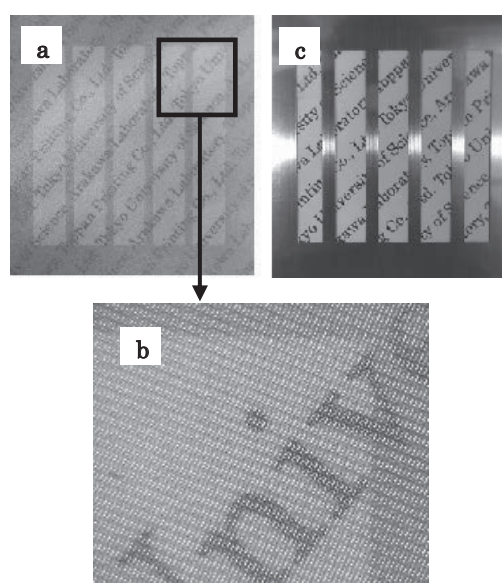


Fig. 5 photographs of screen printing plates.

(a): Screen mesh plate, (b): An enlarged part of screen mesh plate, and (c): Metal mask plate.

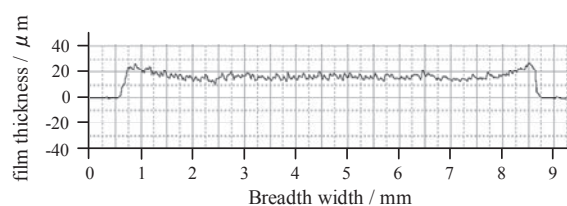


Fig. 6 Side-view of TiO_2 film fabricated by screen printing using screen mesh plate.

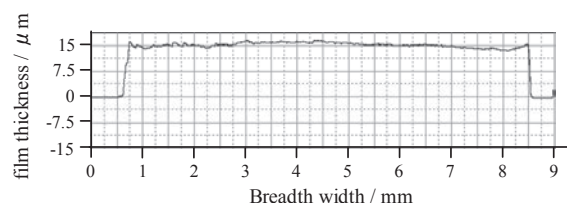


Fig. 7 Side-view of TiO_2 film fabricated by screen printing using metal mask plate.

TiO₂ 光電極を作製する方法を検討した。

ドクターブレード法は、大面積を均一に塗布する方法としては有用であり、産業において、フラットパネル用途のフィルム上に塗布する場合等に用いられている。そのため、配線を必要としない小面積のセルを作製する場合は、均一な塗膜を作製できるため有用な方法であり、数多くの F-DSC がこのドクターブレード法を用いて作製されている^{(3),(4)}。しかし、サブモジュールなど大面積セルを作製する場合は、抵抗を低減するための集電電極を描画・作製する必要があるため、TiO₂ ペーストの塗布時に TiO₂ 膜の形状(例えば短冊形)を制御しなければならない。ドクターブレード法は、塗布膜の形状を制御できないため、F-DSC サブモジュールの作製には用いることができない。塗布膜の形状が制御できる塗布方法として、スクリーン印刷法がある。スクリーン印刷法は、一般的にスクリーンメッシュ刷版を用いて塗布を行うことで、目的とする図の描画を行うことができる(Fig. 5a)。スクリーンメッシュ刷版は細いステンレスの糸が織っており(Fig. 5b)、糸の径と開口率で塗布する TiO₂ ペーストの塗出量を制御することができる(今回の検討では糸の直径：18 μ m、開口率 49%を用いた)。しかし、スクリーンメッシュ刷版を用いた場合は、メッシュの痕跡が TiO₂ 塗膜に残存する。さらに、端部が盛り上がる現象(サドル現象)を引き起こす。本研究では、サドル現象として、両端が約

5 μ m 盛り上がった。(Fig.6 参照)この現象はペーストの粘性を改良することで防ぐことができるが、ペースト中に増粘剤を添加すると電池性能が低下するため、前報で開発した TiO₂ ペーストではサドル現象を回避できない。

一方、スクリーンメッシュ刷版の代わりにメタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷法がある。メタルマスク刷版はマスクの開口部にメッシュが無いいため、サドル現象とメッシュ痕跡が生じにくく、均一な塗布膜と目的の図柄を描画することができる(Fig. 5c)。

そこで、矩形を描画できるスクリーンメッシュ刷版またはメタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷を用いて、ロールプレス機による加圧後に TiO₂ 膜が圧縮されることを考慮し、スクリーン印刷後に 14–16 μ m の膜厚を持つ TiO₂ 層の作製を検討した。スクリーンメッシュ刷版を用いた場合は、サドルが発生し、両端部が厚くなった(Fig. 6)。一方で、メタルマスク刷版を用いた場合は、均一な TiO₂ 層を形成することが可能となった(Fig. 7)。この TiO₂ 層をロールプレス機により加圧処理を行った。スクリーンメッシュ刷版を用いて作製した TiO₂ 層は、端部が基材から剥離してしまった。しかし、メタルマスク刷版を用いた場合は TiO₂ 層が剥離せず、膜厚 10 μ m の TiO₂ 光電極を作製することができた。

スクリーンメッシュ刷版を用いた TiO₂ 層が加圧

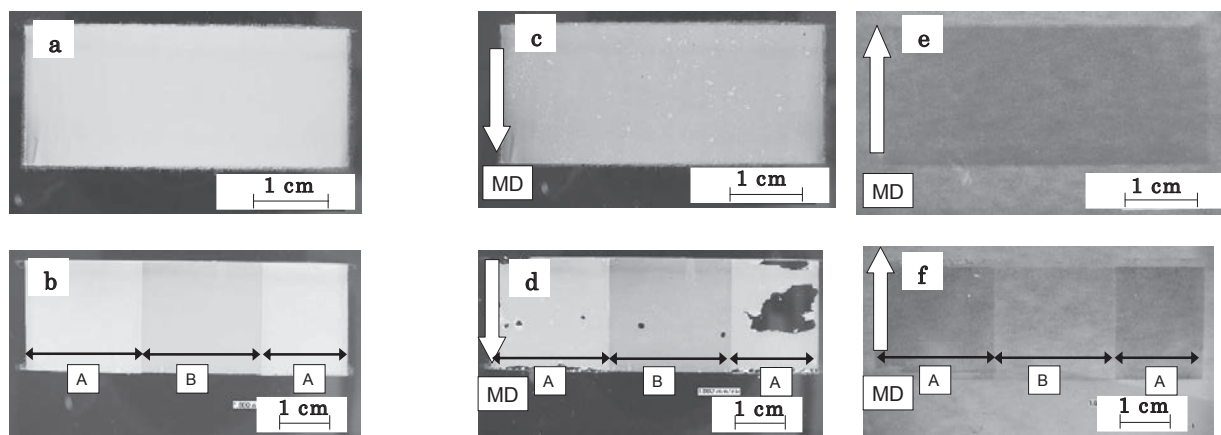


Fig. 8 Photographs of model TiO₂ photoelectrodes before and after roll press, and prescale sheets after roll press. (a): TiO₂ photoelectrode with homogeneous coating before press (top view), (b): TiO₂ photoelectrode with heterogeneous coating before press (top view), (c): TiO₂ photoelectrode with homogeneous coating after press (top view), (d): TiO₂ photoelectrode with heterogeneous coating after press (top view), (e): Prescale sheet of TiO₂ photoelectrode with homogeneous coating after press, (f): Prescale sheet of TiO₂ photoelectrode with heterogeneous coating after press., A part is thicker than B part. White arrow shows the direction of roll press.

処理により剥離した原因を考察する。モデルケースとして、均一な膜厚を有する TiO_2 層(膜厚 $6\mu\text{m}$ ・Fig. 8a)と両端部の膜厚が中央部と異なる TiO_2 層(A 部分: 膜厚: $6\mu\text{m}$ 、B 部分: $3\mu\text{m}$ ・Fig. 8b)を作製した。

これらの TiO_2 層に対して、ロールプレス機を用いて加圧処理を施した。尚、ロールプレスの処理方向は、ロールプレス処理後の TiO_2 層の写真である Fig. 8c, d に関しては、図中の上から下の方向に処理した。また、感圧紙の写真である Fig. 8e, f に関しては、転写されるためロールプレス処理方向は下から上の方向に処理された。ロールプレス処理の結果、均一な膜厚を有する TiO_2 層は剥離が生じなかったが(Fig. 8c)、膜厚の異なる TiO_2 層は厚膜部分(A 部分)の一部が剥離した(Fig. 8d)。感圧紙を用いて印加圧力を確認したところ、均一な膜厚を有する TiO_2 層では、均一に圧力が印加されていたが(Fig. 8e)、同一膜内の膜厚が異なる TiO_2 層では、圧力を印加した場合に厚膜部分(A 部分)に高い圧力が加わっていたが、薄膜部分(B 部分)には十分に圧力が加わっていなかった(Fig. 8f)。つまり、 TiO_2 層中に膜厚のムラがあると、均一に加圧されず、強く加圧された部分に対するせん断応力が強くなり ITO-PEN 基板と TiO_2 層の間に剥離が生じたと考えられる。

モデルケースの検討から、スクリーンメッシュ刷版を用いて作製した TiO_2 層が剥離した原因は、印加圧力にムラがあるため TiO_2 膜の密着力が低下したためであり、印加圧力を均一するため、膜厚ムラの少ない TiO_2 層を作る必要があると判断された。

そこで、メタルマスク刷版を用い TiO_2 層の厚膜化の検討を行った。 $10\mu\text{m}$ の TiO_2 膜厚では剥離は観察されなかったが、 $20\mu\text{m}$ では剥離が生じた。これは、加圧処理前の乾燥工程において、 TiO_2 層に亀裂(クラック)が生じたため、加圧処理の際に剥離したと考えられる(Fig. 9a)。この結果から、メタルマスク刷版を用いた場合でも、今回用いた TiO_2 ペーストでは作製可能な膜厚に限界があることが明らかとなった。また、 $15\mu\text{m}$ の膜厚を持つ TiO_2 層では、クラックが生じておらず(Fig. 9b)、さらにロールプレスを用いて加圧処理を行っても剥離することはなかった。そのため、メタルマスク刷版を用いて TiO_2 層を作製する場合は、表面にクラックが生じていない塗布膜の形成が重要である。

以上の結果から、ロールプレスにより加圧処理を行い、 TiO_2 光電極を作製する際は、クラックが無く、

膜厚分布が均一な TiO_2 層を形成する必要があり、メタルマスクを用いることにより F-DSC サブモジュール用の TiO_2 光電極を作製できることが明らかとなった。

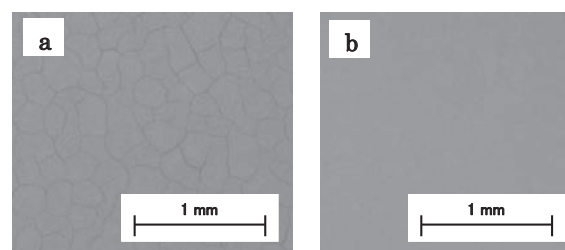


Fig. 9 Top view photographs of the TiO_2 photoelectrode fabricated by screen printing using metal mask plate. (a): TiO_2 film thickness is $20\mu\text{m}$. (b): TiO_2 film thickness is $15\mu\text{m}$.

3.3. F-DSC サブモジュールの変換効率の向上

サブモジュールの変換効率を、前報⁽¹²⁾よりさらに向上させるために、メタルマスク刷版を用いて $10\mu\text{m}$ の膜厚を持つサブモジュール用 TiO_2 光電極を作製した。加えて、作製した TiO_2 光電極に加熱成型後の Ag 集電電極の体積抵抗率が異なる Ag ペーストを用いて Ag 集電電極の配線作製を行い、変換効率の比較を行った。これらの結果を Table 3 と Fig.10 に示す。また、作製した F-DSC サブモジュールを Fig. 11 に示す。Fig. 11(b)は F-DSC サブモジュールの曲げた状態の側面の写真を示している。

前報では、 TiO_2 光電極の膜厚は $6\mu\text{m}$ であり、体積抵抗率 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の Ag ペーストを用いた。そのため、サブモジュールの変換効率は 3.5%であった。今回の検討では、 TiO_2 光電極の膜厚を $6\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ へと増加させた。この膜厚増加に伴い、変換効率は 3.91%と向上した。 TiO_2 光電極の膜厚増加による変換効率の増加率は、5mm 角セルの場合 Table 1 からわかるように 1.2 倍であり、本サブモジュールの場合は 1.1 倍であり両者の増加率が類似していて妥当な結果である。

次に、もうひとつの課題であった Ag ペーストの体積抵抗率の低減の検討を行った。Ag ペーストの体積抵抗率を $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ から $9.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $6.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $4.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ へと徐々に減少させると、 J_{sc} はほぼ変化することなく、 V_{oc} が 0.600 V から 0.634 V へとわずかに上昇した。また FF が 0.498

から 0.604 へと大きく改善し、結果として変換効率は 3.91%から 5.07%へと著しく増加した。つまり、Ag ペーストの体積抵抗率は FF に大きな影響を与えていることが明らかとなった(Fig. 10)。Ag ペーストの体積抵抗率を低減させることによる変換効率の増加率は 1.3 倍であった。

結果として、前報で課題であった TiO₂ 光電極の膜厚の最適化と Ag 集電電極の体積抵抗率の低減の二点を改善することで、F-DSC サブモジュールの変換効率を 1.45 倍、向上させることができた。変換効率 5.1%は、フレキシブルなプラスチック導電性基板を用いた F-DSC サブモジュールとしては、世界最高レベルの性能である。

また、ガラス基板 DSC サブモジュールでは、高温焼結を行うため、Ag ペースト中に存在する樹脂バインダーが焼失し、Ag 集電電極中にはほぼ Ag のみとなり低抵抗の Ag 集電電極が作製できる。しかし、プラスチック導電性基板を用いる F-DSC サブモジュールの作製においては、高温焼結ができないため Ag 集電配線中に樹脂バインダー等が残留している状態となっている。そのため、F-DSC サブモジュールの作製には、加熱後に体積抵抗率が低い Ag ペーストを用いることが重要であることが明らかになった。

Table 3 Solar cell performances of 5 cm-square-sized F-DSC sub-modules with current-collecting Ag grid.

Volume resistance of Ag-grid [Ω·cm]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency (η) [%]
none	6.01	0.550	0.261	0.86
1.0×10^{-4}	13.10	0.600	0.498	3.91
9.0×10^{-5}	13.25	0.610	0.520	4.20
6.0×10^{-5}	13.11	0.626	0.573	4.72
4.5×10^{-5}	13.25	0.634	0.604	5.07

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

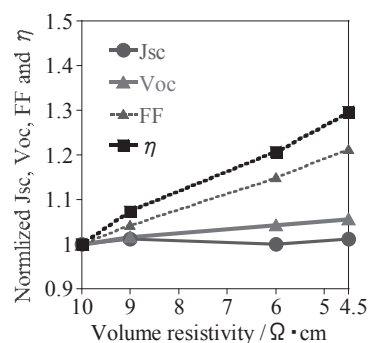


Fig. 10 Correlation between volume resistivity of Ag grid and Jsc, Voc, FF, and η of F-DSCs.

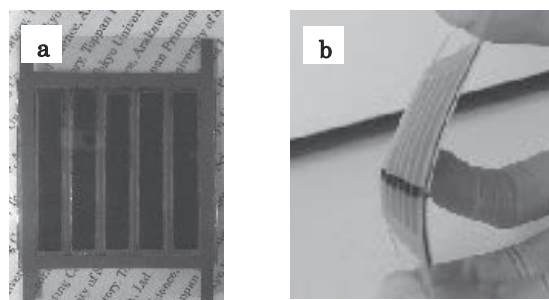


Fig. 11 The 5cm-square-sized F-DSC sub-module prepared by screen printing method using a metal mask plate and roll press method.

- (a): Top view of 5cm-square-sized F-DSC sub-module.
(b): Side view of 5cm-square-sized F-DSC sub-module with bending state.

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) の実用化のために、メタルマスクを用いたスクリーン印刷法やロールプレス法など、産業で使用されている工程を用いて、F-DSC サブモジュールを作製し、その高性能化を検討した。

MPN を電解液溶媒に用いた F-DSC の TiO₂ 光電極の膜厚を検討した結果、N719 色素を用いた場合、最も変換効率の高い TiO₂ 膜厚は 10μm であることを明らかにした。この結果を踏まえて、膜厚が 10μm の F-DSC サブモジュール用 TiO₂ 光電極の作製を検討した。スクリーンメッシュ刷版を用いたスクリーン印刷法の場合は、ロールプレス時に基板から TiO₂ 層が剥離した。一方で、メタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷法の場合は、目標の 10μm の膜厚を有する TiO₂ 光電極を作製することができた。TiO₂ 層の作製の際に、両端の盛り上がりを押さえ、均一な TiO₂

層を作製する必要があることを明らかにした。

さらに、高性能 F-DSC サブモジュールの作製に必要な Ag 集電電極の形成には、Ag 集電電極の体積抵抗率の低減が FF と Voc の改善につながることを見出した。その結果、これまで検討してきた F-DSC サブモジュールの変換効率としては最高の 5.1% を達成した。

結論として、TiO₂ 光電極をメタルマスクを用いたスクリーン印刷法により作製することで TiO₂ 光電極を厚膜化し、さらに、Ag 集電配線の低抵抗化を図ることで、世界最高レベルの F-DSC サブモジュールを、高速で製造可能なプロセスとなった。この結果は、F-DSC サブモジュールの実用化に欠かせない技術と知見である。

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) K. Miettinen, J. Halme, P. Lund, *WIREs Energy Environ.*, 2012, **2**, 104.
- 4) H. C. Weerasinghe, F. Huang, Y. B. Cheng, *nano energy*, 2013, **2**, 174.
- 5) G24 Innovations. G24i product specifications. Available at : <http://gcell.com/case-studies/wireless-solar-keyboard> (Accessed May 1, 2014).
- 6) S. Ito, N.C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, P. Péchy, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 2006, **38**, 4004.
- 7) H-P. Jen, M-H. Lin, L-L. Li, H-P. Wu, W-K. Huang, P-J. Cheng, E. W-G. Diau, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 10098.
- 8) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2010, **94**, 812.
- 9) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2007, 4767.
- 10) H. Arakawa, T. Yamaguchi, T. Sutou, Y. Koishi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**, S157-S160.
- 11) 柴山, 渡邊, 小澤, 荒川, 太陽エネルギー, 2014, **40-2**, 53.
- 12) 柴山, 小澤, 荒川, 太陽エネルギー in press.
- 13) Z.-S. W, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coordination Chemical Reviews*, 2004, **284**, 1381.
- 14) M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6298.
- 15) A. Zaban, M. Greenshtein and J. Bisquert, *Chemphyschem.*, 2003, **4**, 859.