

色素増感太陽電池用シール剤

はじめに

昨今エネルギー資源確保のため、世界中で再生可能エネルギーの開発が盛んに行われています。その中でも太陽電池は永続的でクリーンなエネルギーであることから大きな期待が寄せられており、様々な仕様の太陽光発電システムが構築されつつあります。現在広く普及している太陽電池といえばシリコン系太陽電池ですが、シリコンが高価であることやシリコン材料の供給問題等の課題からシリコン以外の材料を用いる太陽電池の研究が活発になされています。その一つとして色素増感太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell をDSSCと略す)があります。

スリーボンドでは、テクニカルニュースNo.65で紹介しているように以前よりDSSC用シール剤の開発を行っており、このたび色素増感太陽電池用シール剤ThreeBond 3035B、ThreeBond 3035C、ThreeBond 3118を上市しました。

本稿ではその特徴と使用方法について紹介します。

以下、ThreeBondをTBと略す

目 次	
はじめに.....	1
1.DSSCとは.....	2
2.DSSC発電の仕組み.....	2
3.DSSCの構成.....	3
4.DSSC用シール剤の要求特性.....	3
5.DSSC用シール剤及び使用方法.....	3
5-1.DSSC用シール剤TB3035B.....	4
5-2.DSSC用シール剤TB3035C.....	5
5-3.DSSC用シール剤TB3118.....	5
6.シール剤選定について.....	7
おわりに.....	8

1.DSSCとは

太陽電池は、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変えるシステムのことであり、用いられる材料によって図-1に示すように分類されています。色素増感太陽電池は有機系太陽電池の一つであり、酸化チタンのナノ構造中に吸着された色素が光エネルギーを吸収し、電気化学的性質を利用して電子に変換して電力として取り出す電池です。広く普及しているシリコン系太陽電池と比較すると発電効率は劣るものの、構成材料が安価、製造が容易、意匠性に優れる、屋内光の弱い光で発電可能、発電が入射光角度の影響を受けにくいという特長が挙げられ、次世代太陽電池として実用化の一步前まで開発が進んでいます。

しかし、その一方で実用化のための課題の一つとして長期耐久性の確保が挙げられます。セル内を有機溶媒系の電解液で満たしている為、液の漏洩による性能低下が課題となります。

2.DSSC発電の仕組み

DSSCは図-2に示すようなメカニズムで発電します。

- ① 光の照射により色素が励起され、電子が基底状態から励起状態へと遷移します。
- ② 励起された電子が外部回路を通り、対極へ移動します。

- ③ 対極へ移動した電子は電解液に含まれる三ヨウ化物イオンをヨウ化物イオンへ還元します。
 - ④ 還元されたヨウ化物イオンは色素によって三ヨウ化物イオンへ酸化されます。
- ①～④の過程を繰り返されて電気エネルギーが取り出されます。

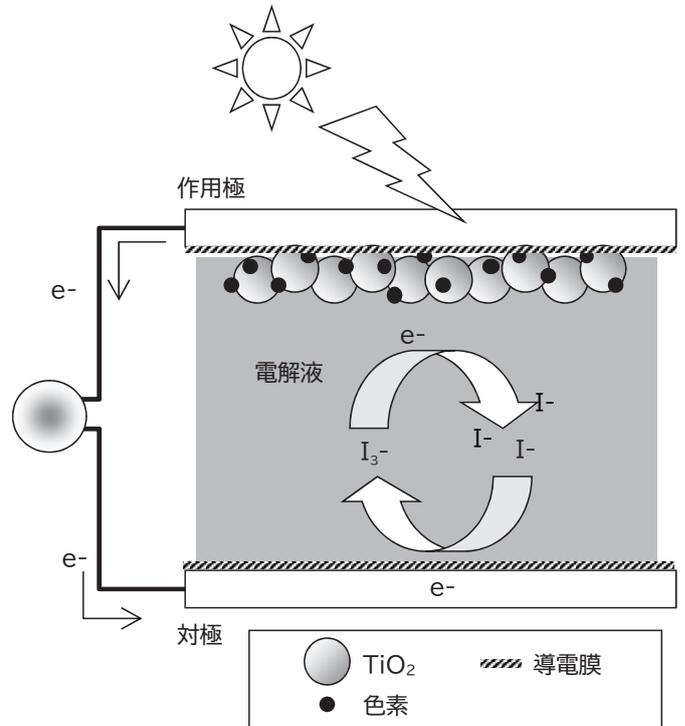


図-2 DSSCの発電メカニズム

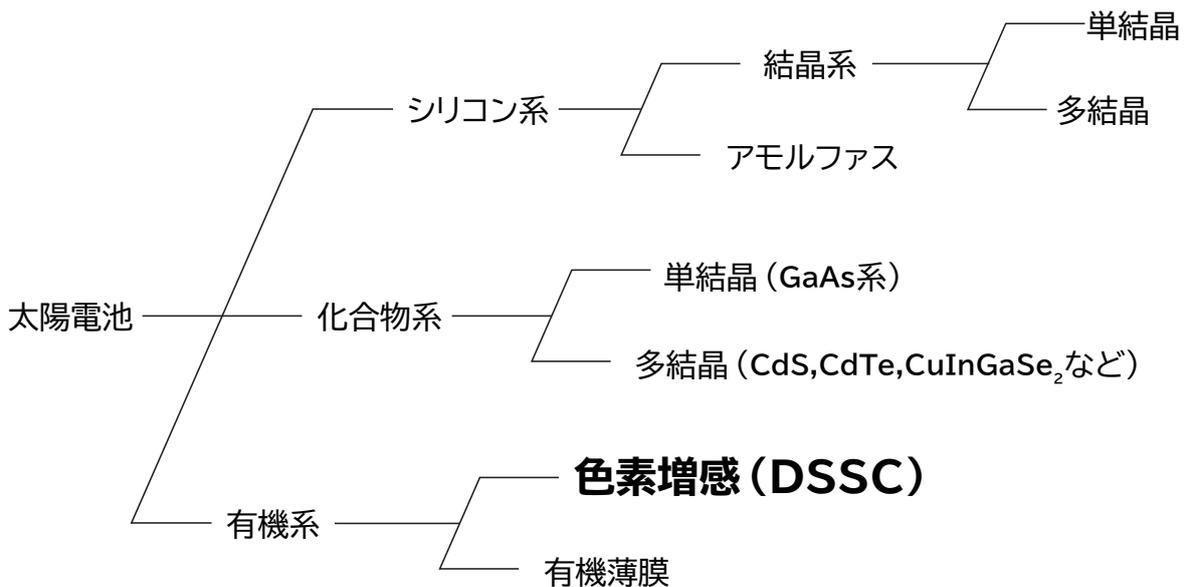


図-1 太陽電池の分類

3.DSSCの構成

DSSCは図-3に示すような構成となっており、主に以下の材料が使用されています。

- ・ 基板 (透明導電性膜を付けたガラス基板やフィルム基板)
- ・ 電解液
- ・ 電解液を封止するメインシール剤
- ・ 電解液の注入孔を埋めるエンドシール剤

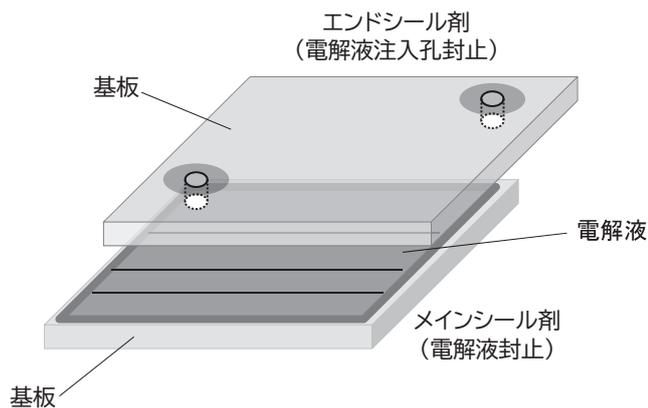


図-3 DSSCの構成

4.DSSC用シール剤の要求特性

DSSCは色素と電解液の化学反応によって発電を行います。効率よく発電し、またDSSCの性能を維持する為には電解液の漏洩を防止することが不可欠です。

DSSCのセルからの電解液の漏洩要因としては図-4に示すようにメインシール剤、エンドシール剤の界面漏洩と浸透漏洩が考えられます。界面漏洩に対してはシール剤と基板との高い密着性が必要となり、浸透漏洩に対しては電解液に対するバリア性が必要となります。

DSSCに使用される電解液は有機溶媒、ヨウ素、添加剤から成り立っています。ここで一般的に使用される有機溶媒は極性が高く、有機化合物を溶解しやすいという特徴があり、通常の高分子化合物では十分な耐性が得られず、シール剤自体が電解液に侵されてしまう可能性があります。有機溶媒だけでなくヨウ素をセル外部へ出さないためには、極性溶媒及びヨウ素に対して浸食されにくい樹脂の化学構造が必要となります。

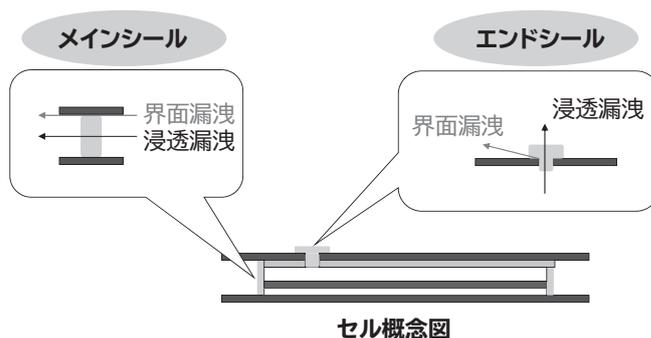


図-4 DSSCセル電解液漏洩図

また、外部からの水分の混入は色素の脱離やセル内部へダメージを与えるため、水分に対するバリア性も必要となります。

5.DSSC用シール剤及び使用方法

スリーボンドではシール剤の高さや幅が設計通りに塗布できるよう、また生産性を鑑みて紫外線硬化性のDSSC用シール剤TB3035B, TB3035C, TB3118を開発しました。

使用方法は図-5に示すとおり注入法ではメインシール剤をスクリーン印刷もしくはディスペンス塗布し、基板を重ね合わせた後、推奨の硬化条件にてメ

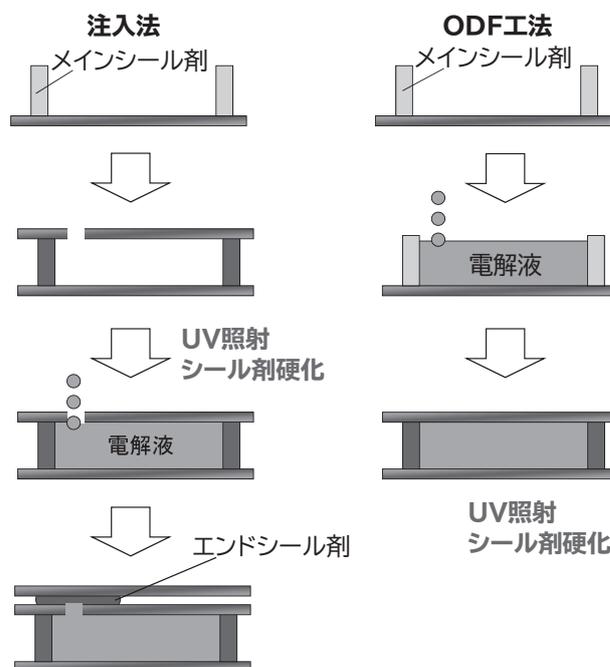


図-5 シール剤使用方法

インシール剤を硬化させます。その後、注入孔より電解液を注入し、エンドシール剤を塗布し、紫外線を照射して封止します。

ODF工法 (One Drop Fill工法) ではメインシール剤をスクリーン印刷もしくはディスペンス塗布後に電解液を注入し、基板を重ねた後に紫外線を照射してメインシール剤を硬化させます。

5-1.DSSC用シール剤TB3035B

TB3035Bは200～420nmの紫外線～可視光線を照射することにより硬化するアクリル系のDSSC用シール剤です (図-6)。



図-6 TB3035B商品仕様

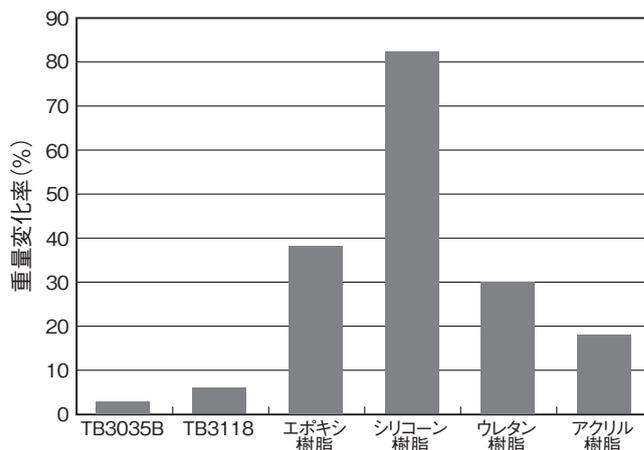


図-7 各種樹脂における硬化後の耐電解液性比較

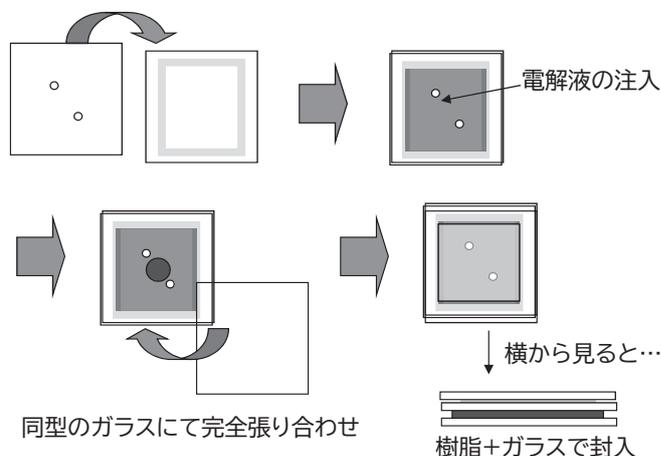


図-8 ダミーセルの作成方法

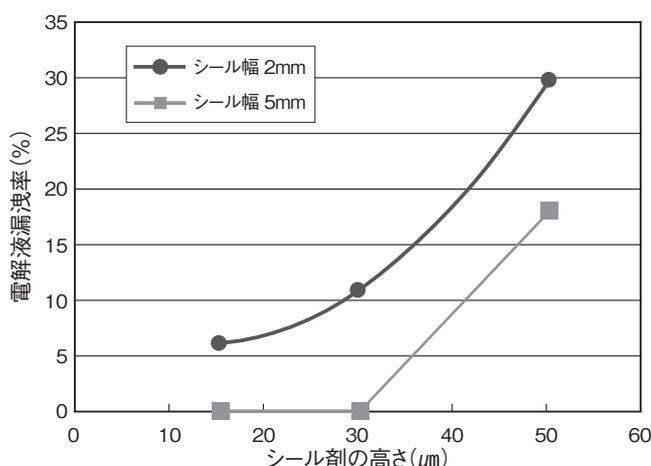
表-1 シール剤の特性

項目	単位	TB3035B	TB3035C	TB3118	試験方法	備考
外観	—	乳白色	乳白色	白色	3TS-2100-002	
推奨硬化条件	—	30kJ/m ²	30kJ/m ²	30kJ/m ² +80°C×1h	—	
吸収波長	—	200～420nm	200～420nm	200～350nm	—	
粘度	Pa·s	51	47	86	3TS-2F00-007	2.5rpm
硬さ	—	D48	D42	D83	3TS-2B00-004	
十字はく離強さ	MPa	4.8	4.1	6.0	—	ガラス/ガラス
ガラス転移点	°C	26	24	101	3TS-4730-001	
透湿度	g/m ² ·24h	97	90	32	JIS K 7129	85°C, 85%RH
溶剤透過度	g/m ² ·24h	258	275	13	JIS Z 0208	85°C, 3-メトキシプロピオニトリル

TB3035Bの特性を表-1に示します。電解液に浸食されにくい構造のアクリル樹脂を使用することにより耐電解液性を高めています。図-7に従来の反応性樹脂とTB3035Bの耐電解液性を比較しました。この図からTB3035Bはシリコン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂よりも電解液との親和性が低いことが伺えます。

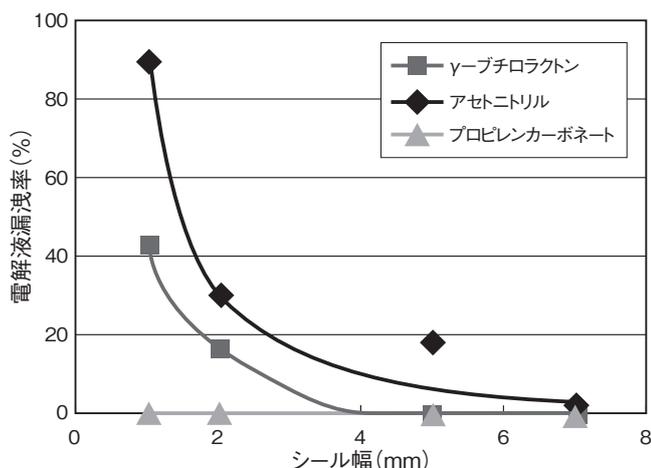
次に図-8に示すようなダミーセルを用いてTB3035Bの封止能力を検討し、結果を図-9,図-10に示します。

図-9はシール幅とシール剤の高さによる電解液



試験条件:日照102分、降雨18分、光源:キセノンランプ 100サイクル
使用樹脂:TB3035B
電解液:アセトニトリル系(ヨウ素0.05M、ヨウ化カリウム0.01M)

図-9 TB3035Bシール幅とシール剤の高さとの関係



試験条件:日照102分、降雨18分、光源:キセノンランプ 100サイクル
使用樹脂:TB3035B
シール剤の高さ:50μm

図-10 TB3035B各種電解液におけるシール性

漏洩性について紫外線暴露試験での結果を示したものにになります。この図よりシール幅は広く、シール剤の高さを低くすることで電解液の漏洩制御能力を向上出来ます。

次に電解液の種類を変えて同様の試験を行いました。その結果を図-10に示します。この結果から電解液の種類によっても電解液のバリア性が大きく異なることが判明しました。

以上の結果から、シール幅とシール剤の高さ、電解液の種類によって漏洩制御能力を調整することが可能です。

TB3035Bはガラス基板のメインシール剤、エンドシール剤としてはもちろんのこと、柔軟であり上述の通り可視光でも硬化するため、紫外線をカットしてしまうフィルム型DSSCのメインシール剤、エンドシール剤としても使用が可能です。

固い基板、柔軟な基板全ての構成に対してメインシール剤、エンドシール剤に対応可能なオールマイティなDSSC用シール剤と評価をいただいています。

5-2.DSSC用シール剤TB3035C

TB3035Cは30μmのスペーサーを添加したTB3035Bと同系統のアクリル系DSSC用シール剤です(図-11)。



図-11 TB3035C商品仕様

TB3035Cの特性を表-1に示します。

予め30μmのスペーサーが添加されているのでメインシール剤に使用した際、上下の基板間を30μmに保つことが可能となり、上下基板の接触によるショートを防止できます。

5-3.DSSC用シール剤TB3118

TB3118は200~350nmの紫外光を照射するこ

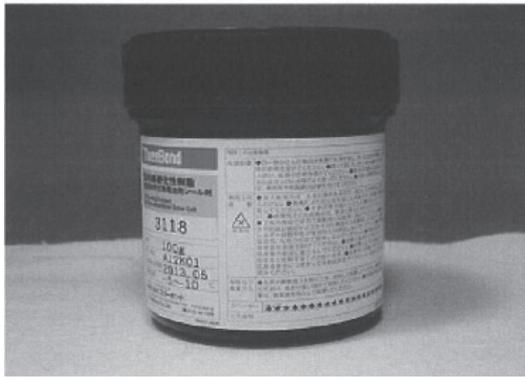
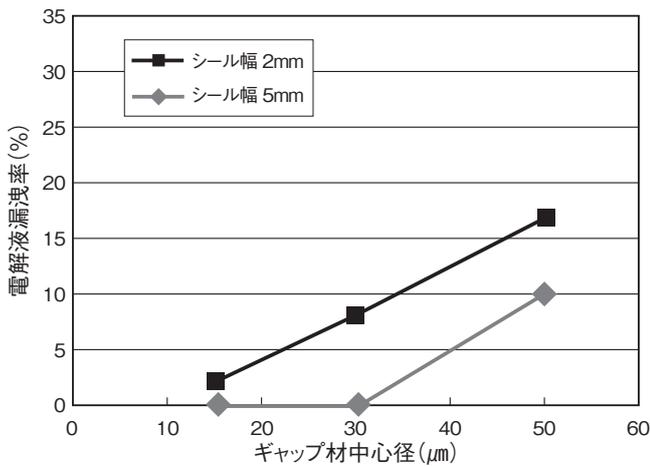
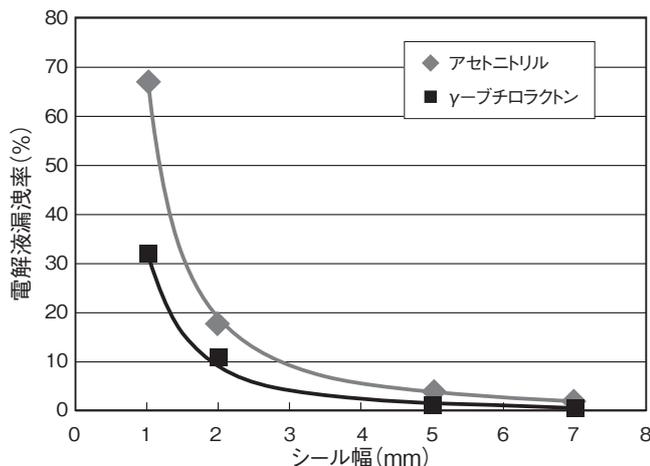


図-12 TB3118B商品仕様



試験条件:日照102分、降雨18分、光源:キセノンランプ 100サイクル
 使用樹脂:TB3118
 電解液:アセトニトリル系(ヨウ素0.05M、ヨウ化カリウム0.01M)

図-13 TB3118シール幅とシールギャップとの関係



試験条件:日照102分、降雨18分、光源:キセノンランプ 100サイクル
 使用樹脂:TB3118
 シール剤の高さ:50μm

図-14 TB3118各種電解液におけるシール性

とにより硬化するエポキシ系のDSSC用シール剤です(図-12)。

TB3118の特性を表-1に示します。TB3118は電解液と混ざりにくい構造及び架橋密度が高いエポキシ樹脂を使用することにより水、電解液に対する高いバリア性を発現させています。

この結果、図-7に示すように従来の反応性樹脂以上の耐電解液性を有していることがわかります。

図-13、図-14にダミーセルを用いて確認したTB3118の封止性能結果を示します。

TB3118もシール幅を広くし、シール剤の高さを低くすることで電解液の漏洩制御が可能となります。

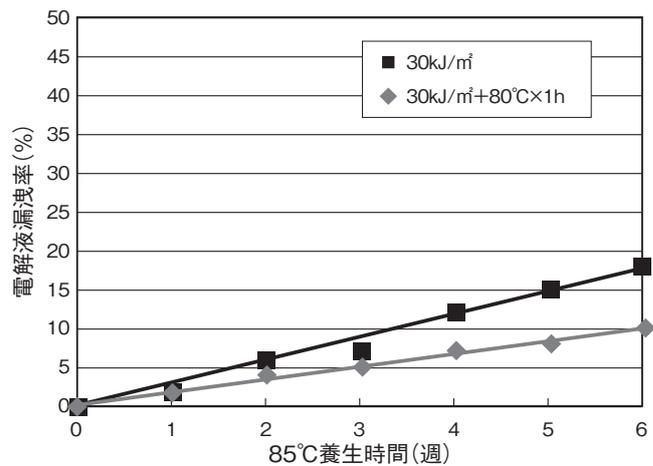
図-15にTB3118の硬化方法による電解液漏洩性について85°C環境下での結果を示します。

TB3118を30kJ/m²及び30kJ/m²+80°C×1hにて硬化させたダミーセルを85°Cの環境下で6週間環境試験を行った結果、30kJ/m²+80°C×1hにて硬化させた方が電解液漏洩率が低いことがわかりました。

TB3118は200~350nm,30kJ/m²の紫外線を照射すると実用レベルまで硬化はしますが、加熱工程を加えると架橋反応が更に促進され電解液に対するバリア性も向上すると考えられます。

以上の結果からTB3118の硬化方法は、紫外線照射+後加熱を推奨します。

TB3118は紫外線を照射すると酸が発生し、その酸が触媒となって硬化します。その為、塩基性物質



使用樹脂:TB3118
 シール幅:2mm シール剤高さ:30μm
 電解液:アセトニトリル系(ヨウ素0.05M、ヨウ化カリウム0.01M)

図-15 TB3118硬化条件による電解液シール性

を含有する電解液と硬化前に接触させてしまうと酸が塩基と中和して失活してしまい硬化できなくなるのでODF工法及びエンドシール剤としての使用はできません。

また、フィルムには劣化防止の為に紫外線吸収剤が含まれたフィルムがあり、TB3118の硬化に必要な波長の紫外光をカットしてしまうフィルム状DSSCのメインシール剤としての使用は不可能ですが、表-1に示す通り透湿度・溶剤透過度が低くバリア性に優れており、十字はく離接着強度も強いいためメインシール剤として使用した際、十分な耐久性の発現が見込まれます。

6.シール剤の選定について

メインシール剤とエンドシール剤は部材の構成によって使用できない組み合わせがあります。

そのため、基板の材質やセルの製造方法等、各種条件に対応出来るシール剤を選定する必要があります。メインシール剤の選定フローチャートを図-16に示します。図-16を参考に選定していただければと思います。

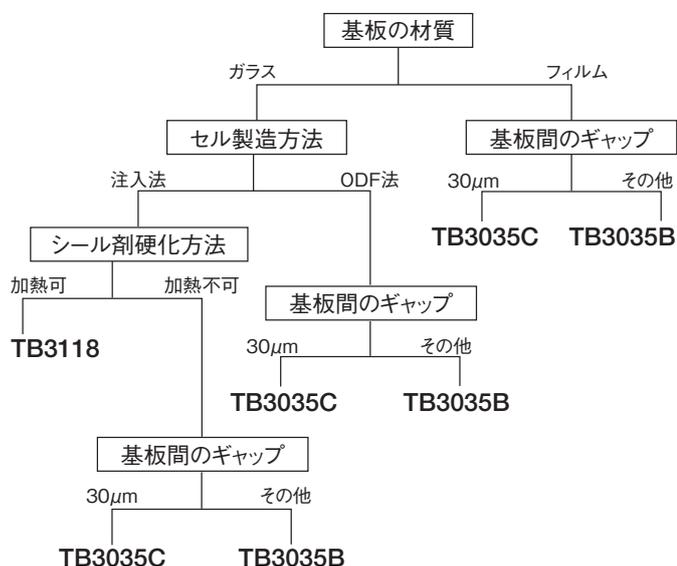


図-16 メインシール剤の選定

おわりに

今回は、DSSCのシール剤として開発した商品を紹介いたしました。

DSSCはようやく実用化の目処がたち、今後市場に広がっていくものと考えられます。それに伴って、シール剤に対する要求事項もますます高まっていくものと予想されます。

スリーボンドでは今後も市場動向に合わせた商品開発、技術開発に注力し、産業界に貢献できる商品開発を継続して参ります。

<参考文献>

テクニカルニュース No.65「色素増感型太陽電池シール剤」

スリーボンドファインケミカル株式会社

研究開発本部

開発二部 機能材料開発課 長田 誠之
坂本 寛樹
安長 可奈



企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333

発行 スリーボンドファインケミカル株式会社
神奈川県相模原市緑区大山町1-1
電話 042(774)1333 (代)