

## 色素増感型太陽電池シール剤

### はじめに

昨今のエネルギー問題の中で、化石燃料の代替エネルギーの開発が盛んに行われている。クリーンなエネルギーの代名詞である太陽光発電は世界各国で注目されており、現在普及しているシリコン系太陽電池をはじめ、様々な仕様の太陽光発電システムが構築されつつある。一方、IT時代が定着しモバイル関連機器が身近になった今、その電源確保と機器の高機能化はせめぎ合いを続けている。その中で燃料電池に次ぐ次世代電源として注目されているのが色素増感型太陽電池 (Dye-sensitized solar cells を DSC と略す) である。この太陽電池は従来までのシリコン系太陽電池とは異なり、様々なメリットを持っているが、発電メカニズムが化学反応であることから、高い信頼性や安全性が求められている。中でも封止技術は色素増感型太陽電池製造における鍵となりうると言われ、様々な工夫が提案されている。

本稿では色素増感型太陽電池におけるシール剤の性能とその特性を中心に説明を行う。

### 目 次

はじめに .....	1	4, DSCの構成 .....	3
1, 太陽電池のしくみ .....	2	5, DSC用シール剤の要求特性 .....	5
2, 色素増感型太陽電池とは? .....	2	6, DSC用シール剤「31X-101」の特性 .....	6
3, DSCの歴史 .....	3	7, おわりに .....	8

## 1, 太陽電池のしくみ

太陽電池とはその名の通り「太陽光によって発電する電池」であり、我々の身近にある電池の一つである。地球温暖化における二酸化炭素排出量の制限など、これからのエネルギー環境を考えた場合、太陽電池は風力発電に次ぐ期待度の高いエネルギー媒体として注目されている。太陽電池の分類を図-1に示す。この分類表の様に、太陽電池は使用される半導体材料によって、シリコン系、化合物半導体系、有機半導体系、金属酸化物半導体系などに分類される。シリコン系太陽電池は比較的古くから開発されており、単結晶、多結晶、アモルファスの3種類のシリコン系太陽電池はそれぞれの特徴をもっている。では太陽電池はどのような原理で作動（発電）しているのだろうか？図-2にその原理を簡単に示した。先ほども触れたが、太陽電池の材料は、シリコンに代表される半導体である。半導体は、LSI（大規模集積回路）やトランジスタなどに使われている材料で、太陽電池は、P型半導体とN型半導体という2種類の半導体を使って発電する。つまり太陽電池は半導体層間の電子授受を利用して発電を行っている電池であり、日照条件さえ安定していれば、無限の電力供給媒体として活用が可能である。このような観点から太陽電池は、次世代エネルギー源として注目されている。しかし、その利用価値は認められているものの、一般家庭への普及率は低い。

## 2, 色素増感型太陽電池とは？

色素増感型太陽電池とは、酸化チタンのナノ構造中に吸着された染料が光によって発電する電池である。一見聞き慣れない電池ではあるが、その構成技術は我々にとって古くからおなじみのものである。例えば、写真は色素増感型太陽電池の増感を利用した身近な技術例である。写真の印画原理はフィルム上に塗られた乳剤（ハロゲン化銀）と染料が光に反応して起こる化学反応である。色素増感型太陽電池との違いは酸化チタンと乳化剤との差であり、色素が光を吸収して電子を発生させる原理は、広義の意味で同等であると考えられる。一方、自然界に目を向けると植物の光合成も色素増感である。これも色素増感型太陽電池と同じであり、発電の代わりに酸素と植物が生育するための養分を生成している。この様に色素増感の技術は工業界だけでなく自然界にも広く利用されている技術であり、最近話題になっているナノテクノロジーと調和することで、新しい可能性を見いだしたテクノロジーとも言える。この太陽電池の構造は、図-3に示すように、非常にシンプルである。ではこの太陽電池が現在市場に出ている太陽電池とどこが違うのだろうか？既存のシリコン系太陽電池との比較した場合、注目する点は製造設備の簡素化が挙げられる。現在の太陽電池は高純度のシリコン結晶を用いるため、大がかりな製造装置を必要とする。また現在では安価なアモルファスシ

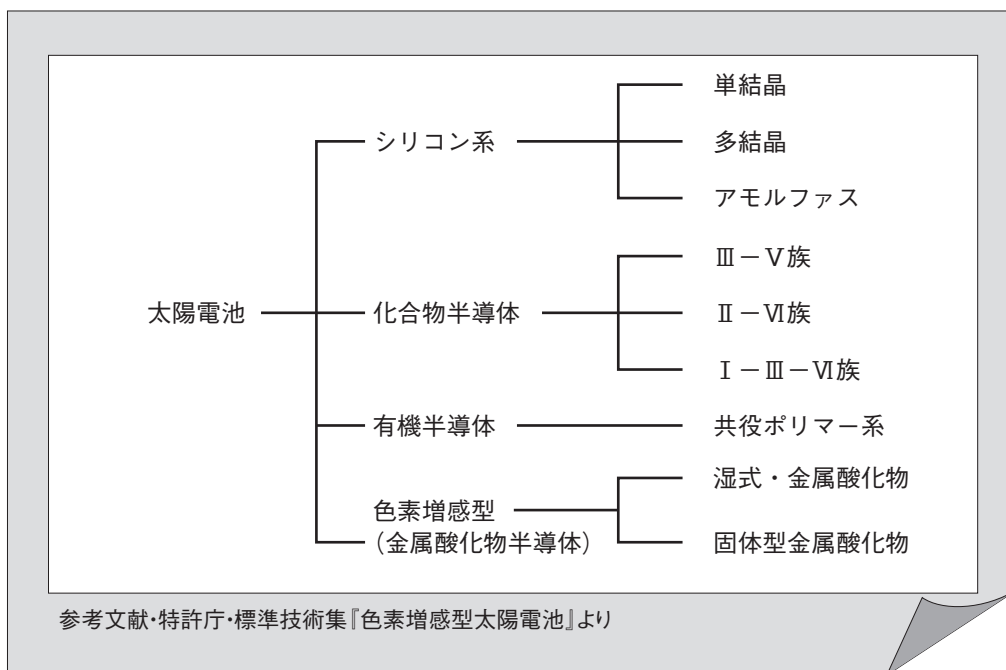


図-1, 太陽電池の分類

リコンにおいても、製造設備への負担は大きく、そのために電池を生産販売出来るメーカーは限られたものとなる。次に太陽電池の価格と発電効率との関係が考えられる。シリコン型太陽電池と比較して、DSC の発電効率（光電変換効率）は少ないもので 1/10 程度である。しかし、DSC の製造コストはシリコン系のものと比較して約 1/5 程度であることから、原価償却までの時間が非常に短い。つまり既存の太陽電池と比較して、安価で誰もが製造可能な点が、DSC の大きなメリットとなる。最近発表された展示住宅では、家屋の壁面が DSC で構成されている。これは DSC の大きな特徴である、発電が入射光角度の影響を受けにくいと言うことを利用している。同じように、海外ではビルの外壁を DSC にて加工しているものもある。これまでの太陽電池は屋根の上ののせるということが普通であったが、DSC では屋根だけでなく壁にも使用することが可能であることから、オール太陽電池住宅など建物の存在も不可能ではない。また DSC はモジュール単体として市販されているものもある。DSC はシリコン系太陽電池では困難な設置場所への導入が可能であることから期待が高まっている。DSC は既存の太陽電池の置き換えと言うことではない、DSC 独自の категория で市場を持つであろうと予想される。一方、実用化のための最大の課題は、長期安定性の確保にあると言われている。すなわち、セル内を有機溶媒系の電解液で満たしているため、液の蒸発による性能低下が課題である。また、安全性の面から見ても液漏れの不安を解消する必要がある。これらの問題を解決する方策が熱心に開発されている。

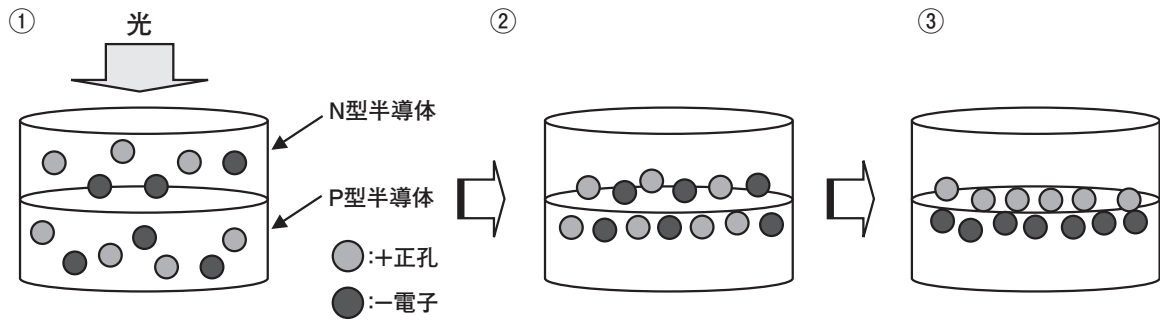
### 3, DSC の歴史

有機半導体と言う分類に属する DSC の歴史は古い。先にも述べたが、植物の光合成はこの原理を利用して栄養を供給している。そのことから考えると、DSC は本来自然界から学んだ叡智であると言える。研究室レベルでの公知発表で、最も古いものは 1976 年に大阪大学の Tubomura らが酸化亜鉛による DSC 原理を Nature にて発表している（DSC と日本人との関係に驚愕したが）。しかしもっともインパクトが高い発表は 1991 年に Graetzel らが Nature に発表したものである。これは酸化チタンと染料を使用した現在の DSC における基本構造であり、1998 年には特許も取

得している。この基本特許が切れる期限は 2008 年であり、その時を工業化へのスタートラインとして研究開発を行っている企業も多い。日本でも古くからこの技術に着目して研究開発を行っている。特に DSC は企業よりも大学の研究施設が先端を担っている。海外ではベンチャー企業は実用化を目指して色素増感型太陽電池のスケールアップの研究を進めており、10cm 角程度のユニットセルを複数枚用いての長期安定性が報告されている。

### 4, DSC の構成

図-3 にも示したが、DSC の構成は非常にコンパクトである。色素増感型太陽電池は、アノード（光電極）として透明導電性膜を付けたガラス基板にナノサイズのチタニア粒子をペースト状にして塗布し、これを 450°C 程度で焼結したものをを用いる。チタニア層の厚みは 10~15 $\mu\text{m}$  程度で、多数のナノサイズの空孔を有するため、実効表面積は見かけの基板面積の 1000 倍以上に達する。この空孔の内面にカルボキシル基を有するルテニウムビピリジル錯体を担持すると、カルボキシル基により色素はチタニア表面に化学的に結合する。一方、カソード（対向電極）としてはガラス基板上の透明導電性膜に白金を蒸着したものをを用い、両極間に電解液を充填する。電解液として、ニトリル系の溶媒を用い、これに溶質としてヨウ素とヨウ素イオンのレドックス系を溶解する。このような光化学反応で電子をサイクルされることが、DSC の大きな特徴である。ここで従来の太陽電池と異なる点は、半導体層が直接光を吸収するのではなく、半導体層に吸着された染料が光を吸収することである。光の吸収量は発電量にも関係するが、染料を使用するということは、これまでの黒色のみの太陽電池とは大きく異なりカラフルで意匠性の高い太陽電池の設計が可能になることを意味する。これまでの太陽電池はモノトーンの地味なものであったが、DSC の登場により彩色豊かな「環境に調和する」太陽電池を作ることができる。図-4 にその製造工程予想図を示した。貼り合わせ、封止、電解液の注入、封止と言う工程を考えた場合、これは一昔前の LCD パネル製造工程に近いものがある。つまり、DSC は製造を考えた場合にも、既存の設備の応用で対応が可能であると考えられる。



1. 半導体に太陽光が当たると、電子(-)と正孔(+)の対が生じる。
2. 電子(-)と正孔(+)は、P型半導体とN型半導体の接合面までくると電子(-)はN型へ正孔(+)はP型へ引き寄せられる。この接合面は一方通行になっているため、一度引き寄せられると戻れない。
3. N型半導体は電子(-)が集まり、P型半導体は正孔(+)が集まるため、N型とP型の間に起電力(電圧)が生まれ、両方の電極に導線をつなげば、電子(-)はN型からP型に流れ、正孔(+)はP型からN型に流れ電気が取り出せる。

図-2, 太陽電池の発電原理

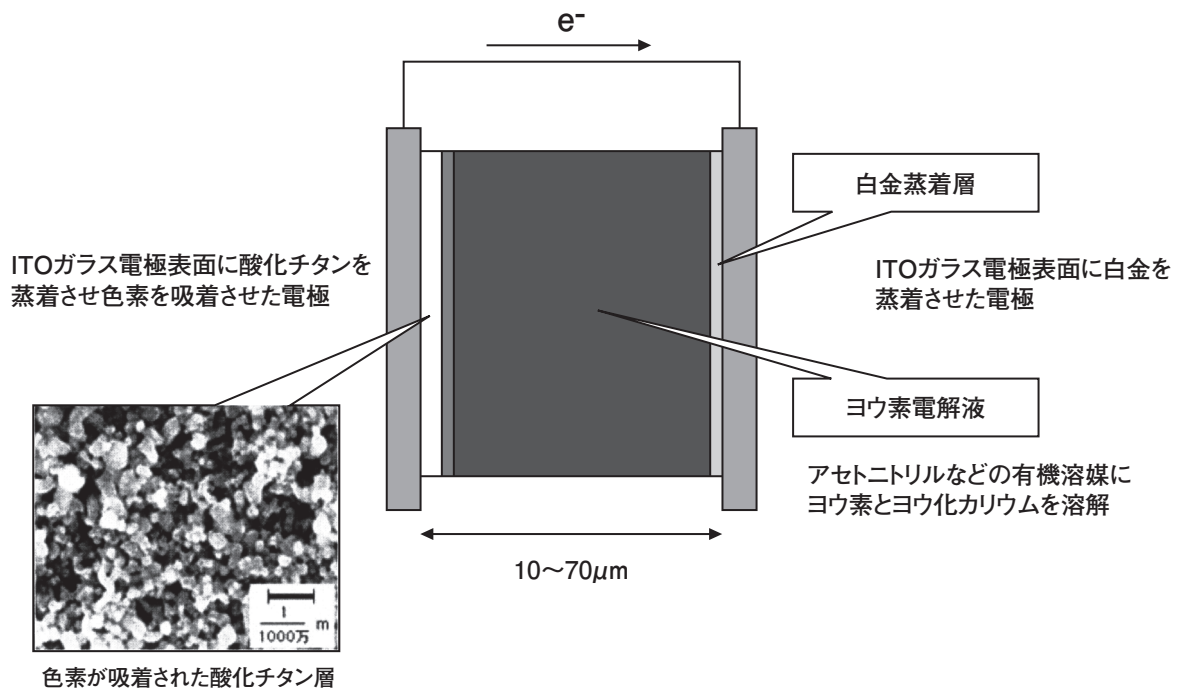


図-3, 色素増感型太陽電池の概略

## 5、DSC 用シール剤の要求特性

DSC の構成でも触れたが、DSC は染料と電解液の化学反応によって発電を行う。効率よく発電するためには電解液の漏洩を防止することが不可欠である。電解液は DSC にとって血液と同じ役割で、これが枯渇することは発電を止めることを意味する。つまり DSC を安定した電源として使用するためには、電解液が漏洩しないための封止技術が必要である。ここで電解液について少しだけ触れてみよう。電解液は極性の高い有機溶剤、ヨウ素、添加剤から成り立っている。電池性能によって使用する有機溶剤は異なるが、一般的なニトリル系の有機溶剤が主流である。このニトリル系の有機溶剤は極性が高いため、ほとんどの有機化合物を溶解してしまう。そのために通常の高分子化合物では十分な耐性は得られず、封止を行う前にシール

剤自体が電解液に侵されてしまう可能性が高い封止の必要条件として被着体との接着性が挙げられるが、接着性を高くすることはシール剤の極性を高めることを意味するため、より電解液との親和性が高くなり、封止能力の低下を招く。つまり、シール性と耐電解液性はトレードオフの関係になっている。しかし、封止を行わない限り、セルの信頼性は得られない。DSC にとって封止技術は性能維持のための必要条件である。つまりこれらのことから、DSC 用シール剤に求められる性能として、最も優先順位が高いものは「電解液の漏洩制御」ということになる。揮発性だけでなくヨウ素自身をセル外部へ出さないためには、樹脂の化学構造自体が極性溶媒およびヨウ素に対して浸食されにくい設計が必要となる。

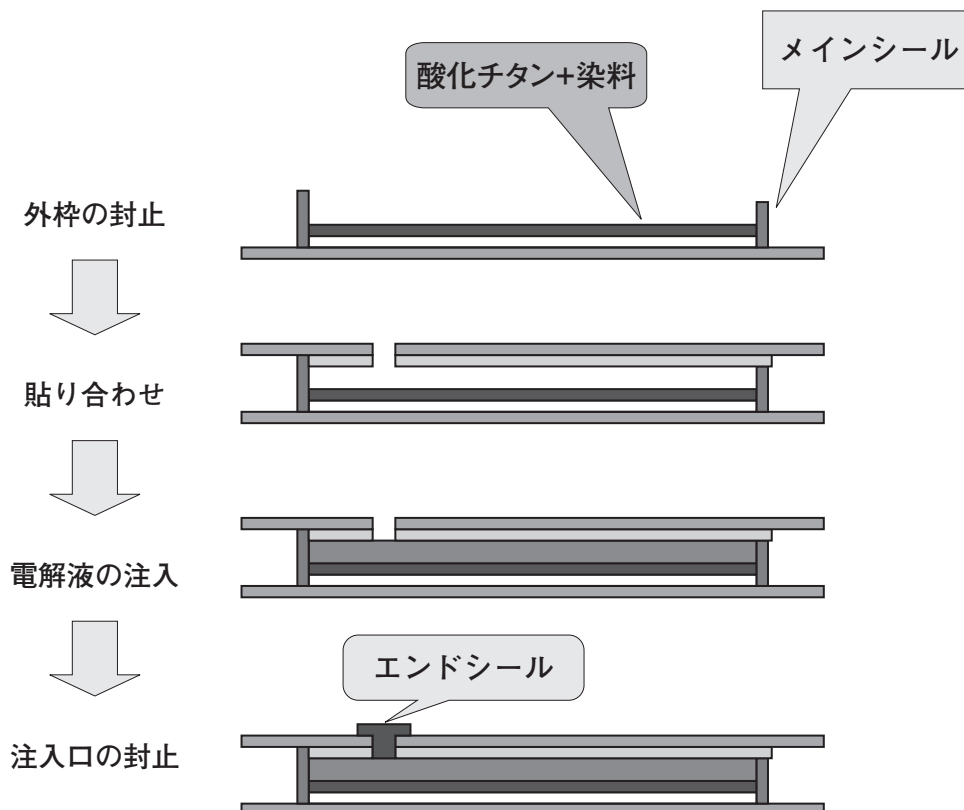


図-4、DSCの製造工程予想図

## 6, DSC用シール剤「31X-101」の特性

この様な背景から、スリーボンドでは作業性や生産性を鑑みて、光硬化型のDSC用シール剤31X-101の開発を行った。その特性値を表-1にまとめた。樹脂設計のポイントは31X-101の高い耐電解液性である。また光硬化性についてガラス/ガラスによる剪断接着強さと硬化照度との関係について検討を行ったところ、1000mJ/cm<sup>2</sup>程度の光でも十分に硬化していることが分かる(図-5)。図-6に従来の反応性樹脂と31X-101の耐電解液性を比較した。この図から、31X-101はシリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂よりも電解液との親和性が低いことが伺える。これは31X-101の樹脂骨格に由来する。耐電解液性を高めるためには樹脂骨格の極性を低くする必要がある。つまり樹脂骨格の極性を電解液の極性より低くすることで、電解液との親和性を低くすることにポイントがある。「水と油は混ざらない」環境をシール剤と電解液との間に作り出すことで、シール剤を介しての電解液の漏洩を制御している。次にダミーセルを用いて31X-101の封止能力を検討した。ダミーセルの作成方法を図-7に示す。ダミーセルは2枚のガラス間に31X-101を塗布し、電解液を注入して封止

した状態で作成し、この状態で種々の耐久性試験を行った。この様にして作成したダミーセルの紫外線暴露試験による電解液漏洩性の結果を図-8~図-11にまとめた。図-8はシール幅と電解液漏洩性について各環境試験での結果を示したものである。この図より、ギャップ15ミクロン(シール剤を潰した高さが15ミクロン)の場合、シール幅が3mm以上で電解液の漏洩性が大きく抑制出来ていることが分かる。さらにシールギャップについても検討を行った結果、図-9に示すように、シール剤のギャップを狭くすることで電解液の漏洩制御能を向上できることも分かった。次に電解液の種類を変えて同様の試験を行った。その結果を図-10に示す。この結果から、電解液漏洩制御能は用いる電解液の種類によっても大きく異なることが判明した。特にプロピレンカーボネート(図中PC)やγ-ブチロラクトン(図中γ-BL)ではシール剤の幅によらず、大きな抑制効果を示すことが分かった。同様の検討を、従来DSCに用いられているシール剤(熱可塑性樹脂)との比較を行ったところ、シール幅3mmにて検討した結果ではいずれの電解液においても、31X-101は優れた封止性能を示していることが分かった(図-11)。

表-1, DSC用シール剤31X-101の基本特性

	31X-101	試験方法	備考
外観	乳白色	3TS-201-01	目視
粘度(Pa·s)	160	3TS-210-02	BH型、No.7、60rpm
比重	0.98	3TS-213-02	比重カップ法
硬さ	55	3TS-215-01	デュロメーターA
耐薬品性*1(%)	2	3TS-620-01	60°C×24h
透湿度*2 (g/m <sup>2</sup> ·24h)	40	JIS Z 0280	60°C×95%RH
引張り強さ (MPa)	4	3TS-320-02	引張速度50mm/min
伸び率(%)	70	3TS-301-02	引張速度50mm/min

\*1:アセトニトリルに浸漬、\*2:厚み100ミクロン

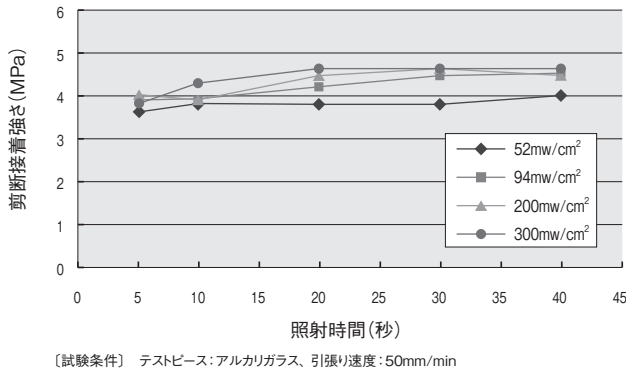


図-5, 紫外線照度別における照射時間と剪断接着強さとの関係

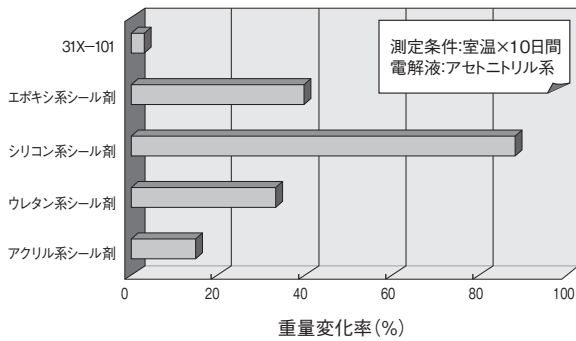


図-6, 各種シーラントにおける耐電解液性の比較

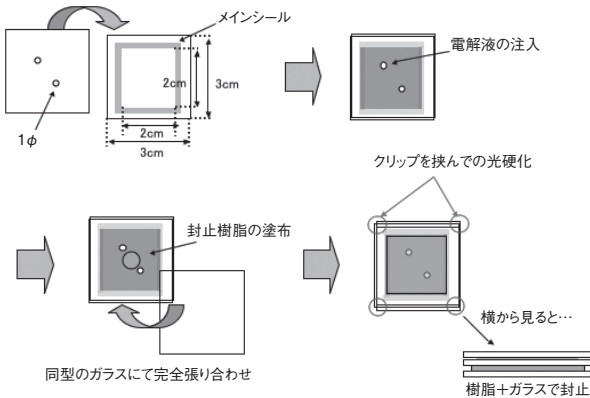
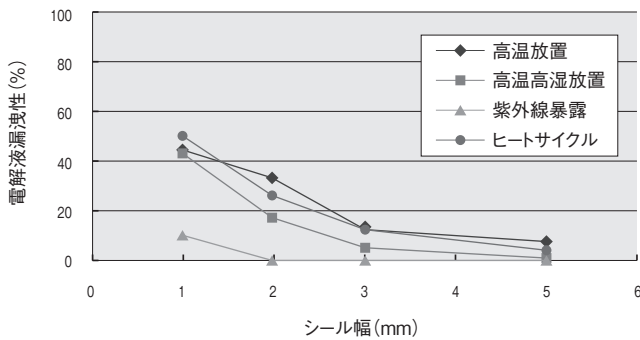
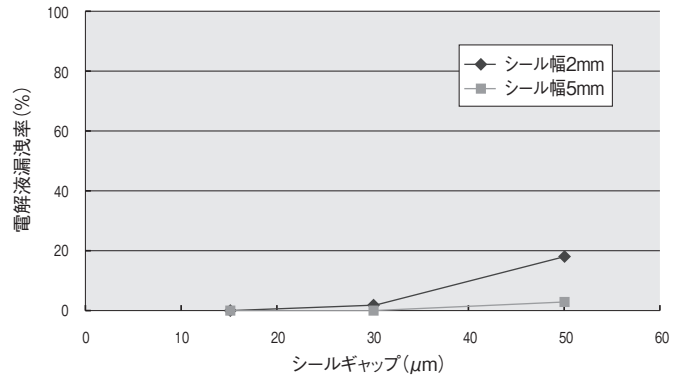


図-7, ダミーセルの作成方法



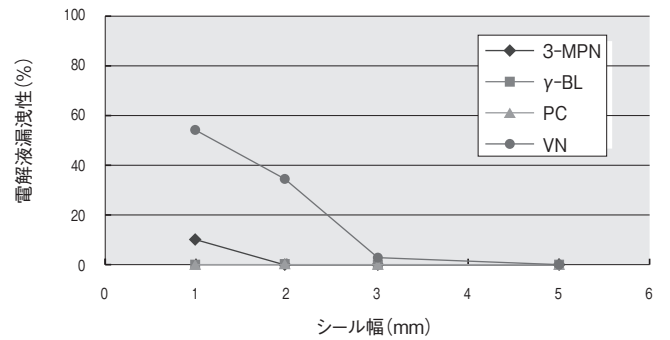
〔試験条件〕 高温放置: 60°C×96h、高温高湿放置: 60°C×95%RH×96h  
紫外線暴露: 晴天102分、降雨18分を48サイクル  
ヒートサイクル: -40°C~90°Cを各30分、200サイクル  
〔電解液〕 3-メチルシプロピオニトリル系 (I<sub>2</sub>:0.1M, KI:0.05M, MePrImI:0.6M, TBP:0.5M)

図-8, 各種環境試験におけるシール性



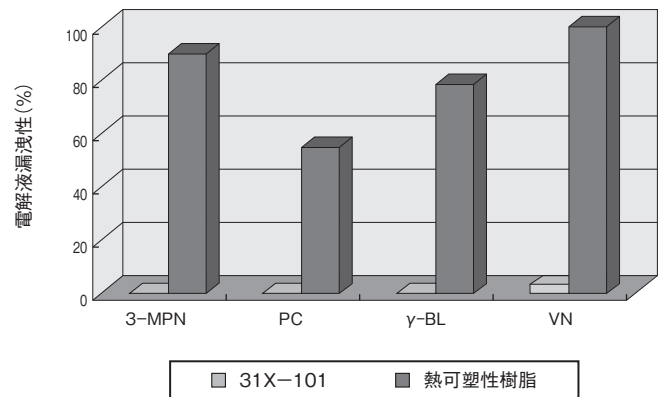
〔試験条件〕 紫外線暴露: 晴天102分、降雨18分を48サイクル  
〔電解液〕 3-メチルシプロピオニトリル系 (I<sub>2</sub>:0.1M, KI:0.05M, MePrImI:0.6M, TBP:0.5M)

図-9, シール幅とシールギャップとの関係



〔試験条件〕 紫外線暴露: 晴天102分、降雨18分を48サイクル  
〔電解液〕 3-MPN: 3-メチルシプロピオニトリル、γ-BL: γ-ブチロラクトン、PC: プロピレンカーボネート、VN: バレロニトリル (それぞれに、I<sub>2</sub>:0.1M, KI:0.05M, MePrImI:0.6M, TBP:0.5Mを添加した。)

図-10, 各種電解液におけるシール性



〔試験条件〕 紫外線暴露: 晴天102分、降雨18分を48サイクル  
〔電解液〕 3-MPN: 3-メチルシプロピオニトリル、γ-BL: γ-ブチロラクトン、PC: プロピレンカーボネート、VN: バレロニトリル (それぞれに、I<sub>2</sub>:0.1M, KI:0.05M, MePrImI:0.6M, TBP:0.5Mを添加した。)

図-11, 各種電解液における熱可塑樹脂との比較

## 7, おわりに

DSC は燃料電池や有機 EL と同じくらいマスコミ等で取り上げられ、話題になっている。実用に至るまではまだ先の話であるが、その意匠性の高さから、ノートパソコン、携帯電話、PDA などへの期待も大きく、モバイル時代のユビキタス電源として注目されている。スリーボンドは長年培ってきたシール技術と DSC に適したシール素材を駆使して、今後の DSC 普及に貢献していきたいと考えている。

株式会社スリーボンド 研究所

研究部 研究課 岸 克彦  
三国 博之



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 株式会社 スリーボンド  
東京都八王子市狭間町1456  
電話 0426(61)1333代