

色素増感太陽電池の研究開発動向  
—低コストかつ高効率を目指して—

Research Trend for Development of Dye-sensitized Solar Cells  
-Aiming at Low Cost and High Efficiency Cells-

九州工業大学 大学院  
生命体工学研究科  
教授

理学博士 早瀬 修二  
Shuji Hayase



1. はじめに

色素増感太陽電池は酸化物半導体ナノマテリアルと有機物を含む無機有機ハイブリッド体からなり、低コスト型次世代太陽電池として注目を集めている。効率は11%を超え<sup>1)~4)</sup>、アモルファスシリコン太陽電池と同等の効率に達している。現在、企業、大学、公的研究機関で更なる高効率化(15%)、モジュール化、大面積化、耐久性に関する研究が行われている。本報告では、我々の研究結果を交えて、高効率化に関する研究動向を述べる。

2. 色素増感太陽電池の構造と発電機構

色素増感太陽電池の構造、および発電機構を図1、図2に示す<sup>1)</sup>。

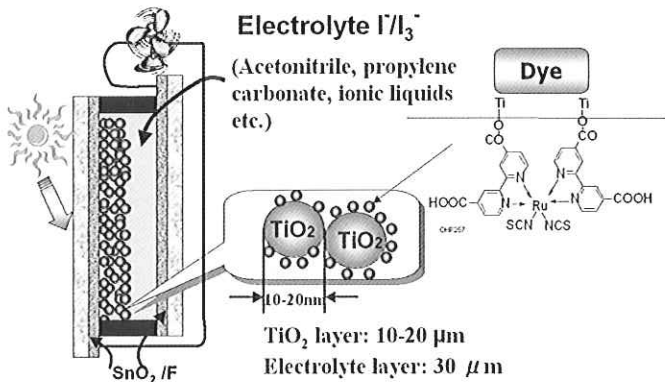


図1. 色素増感太陽電池の構造

色素増感太陽電池はナノサイズの酸化物半導体(20μm程度、通常はチタニア)の集積体、色素分子、ヨウ素を含む電解液から成る。色素はナノチタニア粒子の表面に単分子層で結合している。色素が太陽光を吸収し、励起された色素から電子がチタニアナノ粒子に注入される。

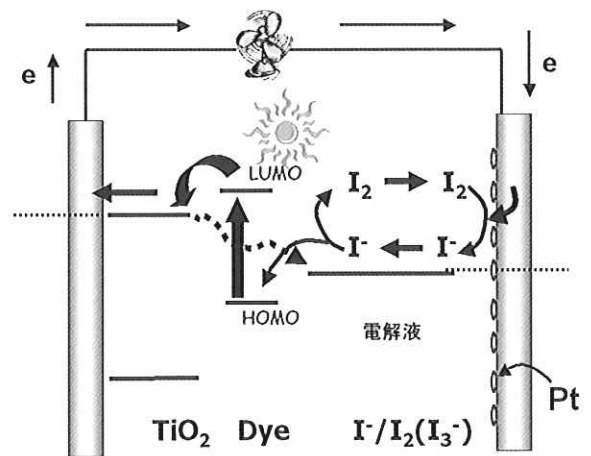


図2. 色素増感太陽電池の発電機構

n型半導体であるチタニアナノ粒子は電子を収集し、透明導電膜に導くナノ配線の役割を果たす。一方、対極からチタニア/色素層への電子の移動は、電解液に溶けているヨウ素レドックス(ヨウ素イオン/ヨウ素混合物)によって行われる。色素吸着量を増やすためにチタニア層は、ナノポーラス構造を有する。そのナノポーラス層中でヨウ素レドックスとチタニア/色素層を有効にコンタクトさせるために、液体電解液は大きな意味を持つ。色素増感太陽電池が塗布、加熱という簡単なプロセスで作製される太陽電池(図3参照)でありながら10%を超える高効率を得られ、しかも酸素、水等に関係なく高い初期特性が得られる理由は、ポーラスチタニア/色素/ヨウ素レドックス電解液からなる物質の組み合わせ、セル構造に大きく起因する。イオンを電荷移動媒体に用いるセル構造が、10~30μmに及ぶ長い電子拡散長、msecからsecオーダーの長い電子寿命を可能にしている。

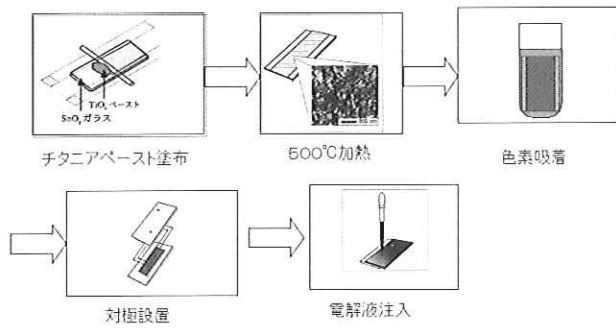


図3. 色素増感太陽電池の一般的な作製方法

### 3. 高効率化に関する研究開発動向

#### 3.1 光収集の広帯域化

太陽光はチタニア表面に強く結合している色素が吸収する。高効率化のためには、400nm から近赤外、できれば赤外の波長領域までの光を吸収する必要がある。単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、GaAs、CIGS、CdTe、色素増感太陽電池の最高効率（1cm<sup>2</sup>以上の面積、公的機関測定、M. A. GREEN et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2006, 14, 455）を図4にまとめた。

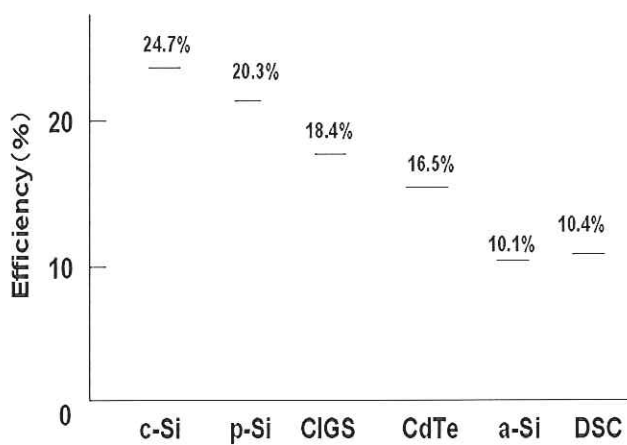


図4. 各種太陽電池の性能比較

(1cm<sup>2</sup> 以上の面積、公的機関測定、M. A. GREEN et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 2006, 14, 455)

色素増感太陽電池によく用いられるルテニウム色素は、400nm～800nm の光を吸収することができる。これはアモルファスシリコンと同程度である。一方効率の高い結晶性シリコンは 500nm～1100nm までの太陽光を吸収することが可能である（図5）。

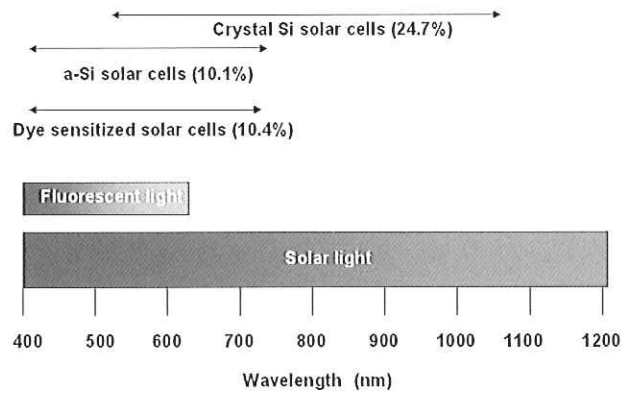


図5. 太陽光、蛍光灯と色素増感太陽電池のスペクトルマッチング

色素増感太陽電池は400nm～700nm までほぼ定量的に光子を電子に変換しており、色素増感太陽電池の性能を向上させるためには近赤外(800nm～900nm)の光を有効に吸収し電子に変換する色素が必須である。従って、400nm～900nm をカバーできる新色素を目指した研究が盛んに行われているが<sup>5)12)</sup>、現状では満足できる色素は報告されていない。

一方、二種類の色素を混合し、吸収波長帯を足し合わせることで、広帯域をカバーしようとする研究がある。しかし、色素を混合した場合には、異種色素同士の色素間相互作用により、逆に性能が低下することも報告されている。ここではセル構造を工夫したタンデム型、ハイブリッド型色素増感太陽電池を紹介する。

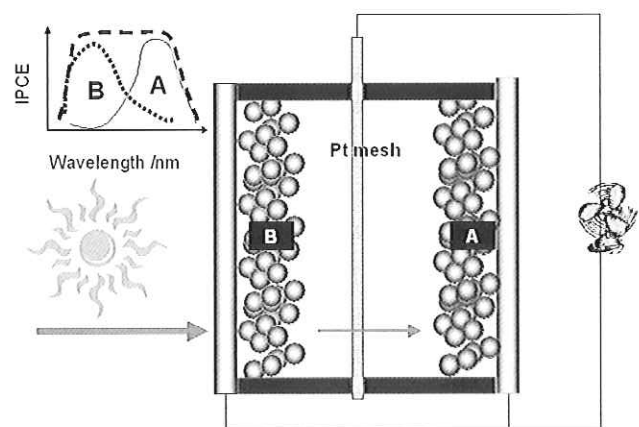


図6. 並列型色素増感太陽電池

図6には、チタニア層を二層に分けて、それぞれ異なった波長領域で吸収する色素を吸着させた色

色素増感太陽電池の報告例を示す<sup>13)</sup>。透明基板から進入した光は、まず B 色素で吸収され、電解液、メッシュ白金電極を通過した後に色素 A に吸収される。ハイブリッドセルとして A+B の IPCE(Incident Photon to Current Efficiency、各波長での太陽光に対する効率)カーブが期待できる。並列であり、電圧は単セルと同じであるが、電流は A 色素を吸着した単セルと B 色素を吸着した単セルの足し合わせである。一方、直列型セル(タンデム型)(図7)も報告されている。色素 B は n 型チタニアナノ粒子に吸着しており、色素 A は p 型酸化ニッケルナノ粒子に吸着している。光を吸収した色素 B からチタニアへ電子が注入される。一方、対極では A 色素が励起され、ヨウ素に電子を注入し、ヨウ素/ヨウ素イオンを介して色素 B に移動する。一方、電子を失った色素 A には、p 型酸化ニッケル層を介して電子が供給される。色素 A 側と色素 B 側で同じ発電電流にする必要がある。電圧は A 色素を吸着した単セルと B 色素を吸着した単セルの和となる。

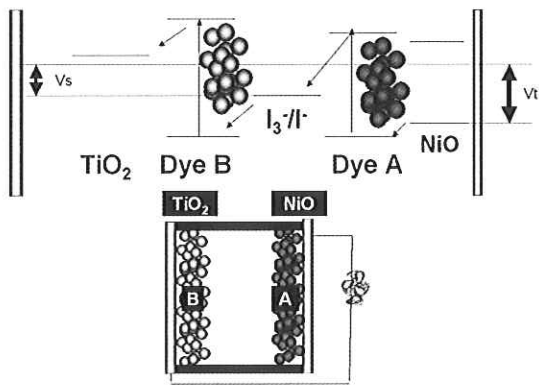


図7. チタニアと酸化ニッケルを使ったタンデム太陽電池

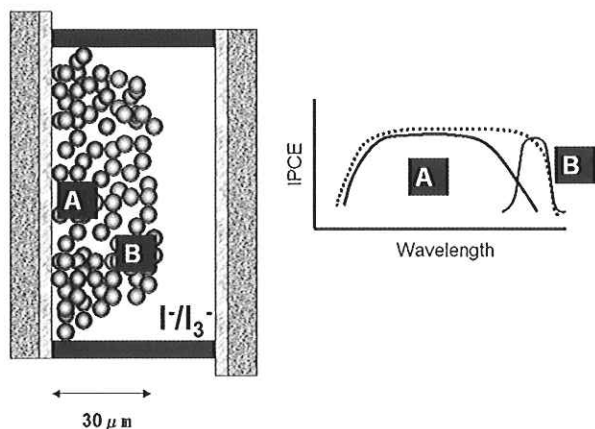


図8. 二層色素型ハイブリッド色素増感太陽電池

図8に我々の研究例を示す。ナノポーラスチタニア層を二層に塗りわけ太陽電池を作製した。一層のポーラスチタニア層を二層に塗り分けるのはこれまで困難であったが、加圧二酸化炭素中での色素吸着により初めて可能となった。並列構造であり、それぞれの単セルと電圧は同じであるが、電流がそれぞれの単セルの和となる。紹介したそれぞれのセルの基本動作は確認されている。実際に 15% の高効率を達成するためには、A 色素に相当する 800nm ~ 900nm の光を選択的に吸収し発電できる近赤外色素の開発が必須であり、多くの研究機関が開発を急いでいる。また、CIGS 太陽電池セルと色素増感太陽電池セルを単に積層したセルも報告されているが、単に二種類のセルを重ねただけの構造であるために、ここでは省略した<sup>14)~16)</sup>。

### 3.2 電子収集の観点からのアプローチ

酸化物半導体であるチタニアナノ粒子表面には広い表面積がゆえに、多くの界面準位が存在する。界面準位は電子移動のためのトラップになり、チタニア中の電子拡散定数を低下させ電子収集効率を低下させる(図9)。

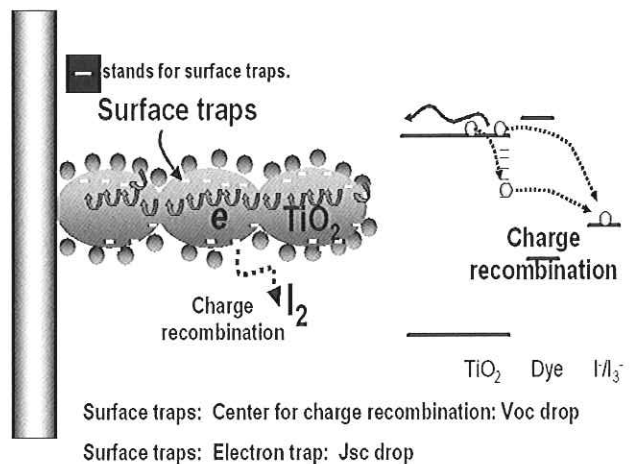


図9. チタニア中の電子移動様式

また、界面準位にトラップされた電子は、色素または電解液中のヨウ素に逆に移動するため、界面準位は、電荷再結合センターとなる。界面準位は、チタニア層の熱刺激電流(TSC)を測定することにより相対的に比較できる<sup>17),18)</sup>。

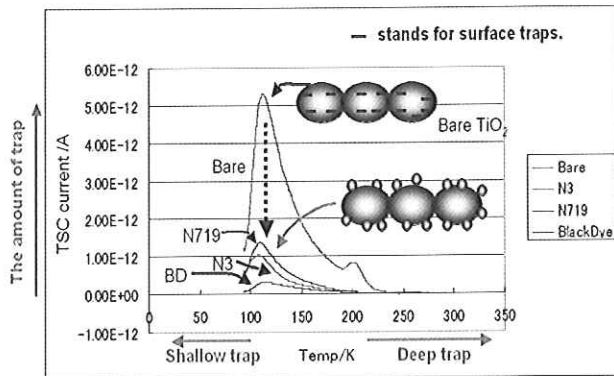


図 10. 各種色素でチタニア表面をハッシベーションしたときのチタニア層の熱刺激電流 (TSC)

TSC: Thermally Stimulated Current (熱刺激電流)

図 10 に我々が測定したナノポーラスチタニア層に色素を結合させた場合の熱刺激電流の変化を示す。低温側で見られる TSC カーブは、相対的に浅いトラップ、高温で見られる TSC カーブは、深いトラップに相当する。190K に存在する TSC ピークが色素を吸着させることにより減少した。界面準位の濃度を少なくするためには、結晶のゆがみが生じていると考えられるチタニア表面に色素を吸着させればよいということがわかった。その後の研究により、色素に限らず有機物をチタニア界面に化学結合で結合させチタニア界面を有機物でパッシベーションすることにより、TSC ピーク強度が減少しチタニア層中の電子拡散係数、電子寿命が増大することが確認された<sup>17),18)</sup>。

膜厚が 15 $\mu\text{m}$  に達するチタニア膜中の無数に存在する直径 20nm 程度のナノポア表面を有効に色素分子でパッシベーションすることは難しい。我々は加圧二酸化炭素中でナノポーラスチタニア層表面を有効にしかも速やかに色素吸着させることに成功した<sup>19)</sup>。色素吸着時間はルテニウム色素の仲間であるブラックダイを使った場合、2~3 日程度かかるが、加圧二酸化炭素中では 2 時間で終了できた。しかも色素中にチタニアを長時間浸漬することによって起こる、高効率化に不都合な色素会合を防止することができ、性能向上を図ることができた。

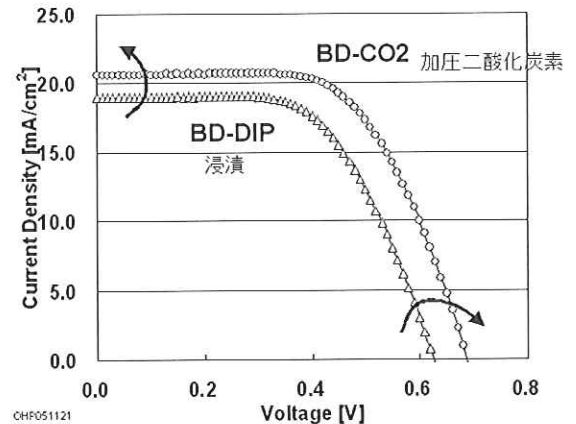


図 11. 通常の浸漬方法で作製したセルと加圧二酸化炭素中で作製したセルの発電性能比較

図 11 に通常の浸漬法で作製したセルと加圧二酸化炭素中で作製したセルの太陽電池特性を示す。図 12 には、我々が記録した最高効率のセルの I-V 特性を示す。これらの結果は、加圧二酸化炭素中で色素分子の拡散が加速されること、および加圧二酸化炭素中ではチタニア表面が二酸化炭素でパッシベーションされ、色素との反応性が著しく向上（二桁程度）してことで説明できる。

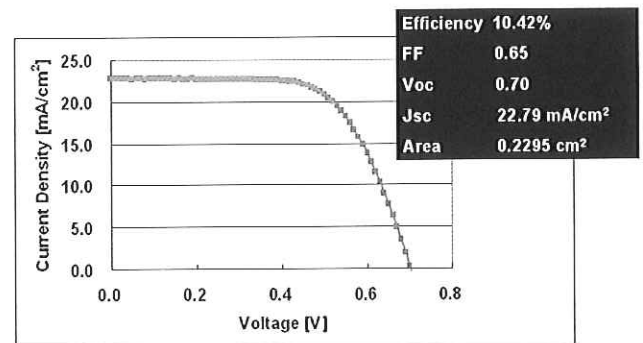


図 12. 加圧二酸化炭素中で作製した色素増感太陽電池の性能

### 3.3 電子収集、光収集から見た新しいデバイス構造に関する提案

一般に色素増感太陽電池は、透明導電膜付ガラス基板/色素吸着チタニア層/電解液/対極（透明導電膜付ガラス、または金属箔）の構造を有している（図 1 参照）。最近透明導電膜基板を用いないバックコンタクト型色素増感太陽電池に関していくつかの報告があるが<sup>20),21)</sup>、我々の例を紹介する。

鉄鋼圧延ロール用多合金系白鑄鉄の圧縮特性  
並びに熱間摩耗特性に及ぼす化学組成の影響

Effects of Chemical Composition on Compressive and Hot Wear Properties  
of Multi-component White Cast Irons for Steel Rolling Mill Roll



製品事業部 専門部長  
博士(工学) 橋本 光生  
Mitsuo Hashimoto

要 旨

V、Cr、Mo 及び W 等を含有した多合金系白鑄鉄は耐摩耗性に優れるため、ホットストリップミル仕上げ圧延機用ワークロール材として広く普及している。この種の圧延機には多段式が適用されており、ロール間での圧延荷重により発生する接触圧力に耐えることが必要である。また、耐摩耗性は最も重要な性能として要求される。本研究は Fe-2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co 合金を基本成分として、C と V、Cr、Mo 及び W 含有量を変化させ、圧縮特性並びに熱間摩耗特性に及ぼす影響を調査した。炭素バランス ( $C_{bal}$ ) が  $0\pm 1\%$  の広い範囲で、MC 及び  $M_2C$  炭化物とマルテンサイト基が得られ、この領域では硬さは 600HV 以上となる。圧縮耐力は高硬度材料で高く、 $\sigma_{0.2}(\text{MPa})=3.52\text{HV}_{30}-588$  の関係が得られた。Hertz の接触圧力と圧縮耐力の間には  $P_{max}=1.65 \cdot \sigma_{0.2\%}$  の関係式が成立つ。最近の高負荷型圧延機での接触応力 2.6GPa に耐えるには圧縮耐力 1.6GPa、すなわち 600HV 以上の硬さが必要である。耐摩耗性も硬さが高いとよく、高硬度が得られる多合金白鑄鉄は望ましいロール材料である。

Synopsis:

Multi-component white cast irons containing V, Cr, Mo and W have been widely popularized as roll materials for hot strip finishing mills because of their excellent wear resistance. Work rolls of multiple rolling mills applied usually to hot strip finish rolling are required to endure the contact pressure occurred by rolling force between work roll and back-up roll. And the wear resistance is required as a primary performance. In this research, influence of C, Cr, Mo, V and W contents on compressive properties and hot wear properties were investigated using Fe-2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co alloy as basic chemical composition. Martensitic matrix with MC and  $M_2C$  type carbides is obtained in a wide region with carbon-balance ( $C_{bal}$ ) of  $0\pm 1\%$ . In that place, hardness is over 600HV. 0.2% compressive proof strength was found to increase with increasing hardness and also found that the relation is;  $\sigma_{0.2}(\text{MPa}) = 3.52\text{HV}_{30} - 588$ . The equation of  $P_{max}=1.65 \cdot \sigma_{0.2\%}$  was obtained between Hertzian contact pressure and compressive proof strength. In order for rolls to endure the contact pressure of 2.6GPa in recent rolling mills with a heavy load, the compressive proof strength over 1.6GPa with macro-hardness over 600HV30 is necessary. And wear resistance is better with higher hardness, therefore the multi-component white cast irons with high hardness is desirable for the roll materials.

**Keywords;** multi-component white cast iron, rolling mill roll, alloying elements, microstructure, hardness, compressive proof strength, contact pressure, wear resistance.

## 1. 緒言

鉄鋼圧延用ロール材として V、Cr、Mo、W の外 Co を含有した多合金系白鑄鉄が開発され、ホットストリップミル仕上げ圧延機用ワークロールとして広く普及している。熱間仕上げ圧延には 4 重もしくは 6 重の多段式圧延機が採用されており、ワークロールには圧延荷重により補強ロール若しくは中間ロールとの間で発生する接触圧力に耐えることが必要である。また、ロールの性能は主として使用時の摩耗が少ないことで評価される。しかしながら、ロール材の適用の可否並びにその改善は実際の圧延に供した結果に基づき、特定の性質を組成の変更により改善しているのが実情である。したがって、ロールが具備すべき性質でその性能に影響を及ぼす機械的性質並びに摩耗特性に関する系統的な研究が望まれてきた。著者らは、本系合金の機械的性質および摩耗特性に及ぼす炭素 (C) とバナジウム (V)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo) 及びタングステン (W) の影響について調査報告してきた<sup>2)6)</sup>。本論ではワークロールが具備すべき性質の中で最も重要なものである圧縮特性及び熱間摩耗特性に着目し、これらの改善についての材質指針を提供することを目的として Fe-V-Cr-Mo-W-Co-C 系合金中の C と V、Cr、Mo 及び W の含有量を変化させ、その影響を調査した。

## 2. 実験方法

実験試料としては C 含有量を 2.0mass%、V、Cr、Mo、W 及び Co をそれぞれ 5mass% (以下%と略す) 含有したものを基本成分とした。これに、C 含有量を 1.0、1.5、2.0、2.5 及び 3.0% の 5 水準、V、Cr を 0、

2.5、5、7.5 及び 10% の 5 水準、Mo、W を 0、2.5、5 及び 7.5% の 4 水準に変化させた 75 種類の白鑄鉄を用いた。中間合金、各種合金鉄及び電解鉄を用いて目標組成に配合した原材料 20kg を高周波誘導炉により 1873K に大気溶解し、473K に予熱した CO<sub>2</sub> 鑄型 (試料寸法 φ100×300mm) に 1843K で注湯した。各試料は焼なまし、焼入れ—焼戻し熱処理により調質した。焼入れは 1273K・1.8ks でオーステナイト化後衝風により 10K/min の平均速度にて 673K まで冷却し、引続き室温まで空冷した。焼戻しは 798K・1.8ks に加熱保持後空冷した。熱処理後の各試料を光学顕微鏡で観察し、晶出炭化物の形態と面積率について調査した。硬さはビッカース硬さ計を用い、荷重 294N でマクロ硬さ (HV30) を、3N で基地のマイクロ硬さ (HV0.3) を測定した。圧縮試験はφ10mm×30mmの試験片を用いて万能試験機で行った。摩耗試験は直径 80mm×幅 10mm の多合金系白鑄鉄試験片と直径 160mm×幅 15mm の相手材 (S45C) の試験片を用い、2 円盤の転がりすべり摩耗方式で行った。試験条件はホットストリップミルの仕上げ圧延機におけるワークロールの使用条件に準じて、試験材及び相手材温度 873K、接触荷重 686N、すべり率 11%とし、無潤滑で 10,000 回転後の摩耗減量を測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 ミクロ組織と硬さ

本実験で作製した試料の代表的な顕微鏡組織写真を Fig.1 に示す。基本成分とした 2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co 調質試料のミクロ組織を Fig.1(a)

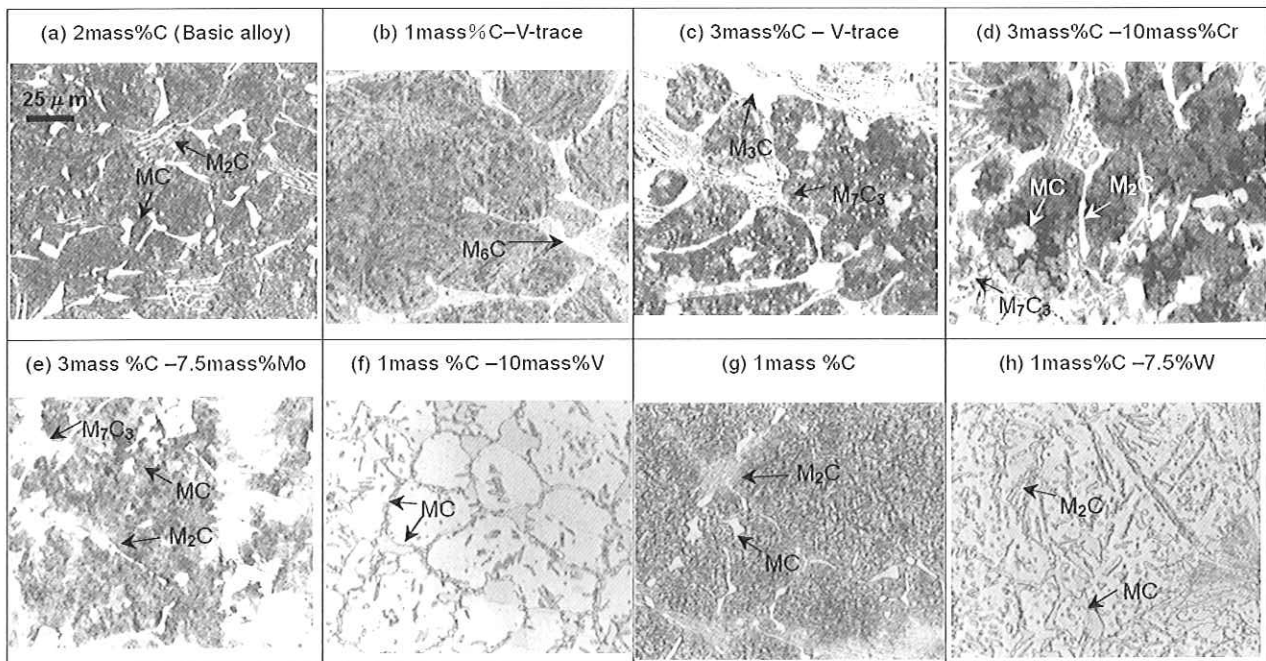


Fig.1 Microstructures of multi-component white cast irons with Fe-V-Cr-Mo-W-Co-C alloy system. Basic alloy: 2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W-5%Co(mass%). Heat-treatment: Annealed, hardened and tempered.