

ポリマー電解質を用いた擬固体化色素増感 太陽電池の高効率化

High Efficient Quasi-solid State Dye Sensitized Solar Cell with Polymer Electrolyte

古宮 良一*
Ryoichi Komiya

韓 礼元*
Liyuan Han

要 旨

本稿では、ポリマー電解質を用いた擬固体化色素増感太陽電池について報告する。ポリマー電解質のイオン伝導度は、ポリマー含量の減少につれて向上した。さらに電解質組成、溶媒、酸化チタン電極の膜厚について検討を行なった結果、短絡電流密度 $14.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧 0.78V 、フィルファクター 0.70 となり、変換効率 8.1% (AM-1.5 , $100\text{mW}/\text{cm}^2$)を示す擬固体化色素増感太陽電池を作製することができた。

We will report the quasi-solid state dye-sensitized solar cells (DSC) with polymer electrolyte. The ionic conductivity of the polymer electrolyte increases with decreasing the polymer contents in the electrolyte. From an investigation of electrolyte composition, solvent and thickness of TiO_2 electrode, we realized a highly efficient quasi-solid state DSC (conversion efficiency of 8.1%) which showed a short circuit current of $14.8\text{mA}/\text{cm}^2$, Voc of 0.78V and filling factor 0.70 under AM-1.5 irradiation ($100\text{mW}/\text{cm}^2$).

まえがき

近年、世界的なレベルでエネルギーや環境に関連した様々な問題が取り上げられ、これらの問題への対策が強く求められている。このような状況で、今後さらに深刻化することが予想されるエネルギー問題などの解決のために、環境への負荷が少ないクリーンエネルギーが求められている。

現在クリーンエネルギーとして世界的に研究が進められているものでは、太陽光発電、風力発電、波力発電などが挙げられる。この中でも様々な場所への適用が可能であり、個人用など小規模でも設置できるなどの利点から、太陽光発電が最も普及しており、今後も需要の拡大が見込まれている。

現在普及している主な太陽電池として、単結晶シリコンや多結晶シリコンなどを用いたシリコン系太陽電池がある。しかしこのシリコン系太陽電池は、原材料となるシリコンの供給が問題となることが考えられるため、シリコン系以外の次世代太陽電池が求められている。

このような中、次世代太陽電池として最も注目され

ているのが、色素増感太陽電池である。この太陽電池は、スイスのローザンヌ工科大学のグレッツェル教授により提唱されたものであり、酸化チタン (TiO_2) 多孔質半導体膜、ルテニウム色素、ヨウ素とヨウ化物塩を含む電解液からなる太陽電池であり、 10% という高い変換効率を示すことが報告されている^{1,2)}。現在、色素増感太陽電池は世界各国で注目され、大学、研究機関、企業などで幅広く研究されている。

図1に色素増感太陽電池の構成を示す。色素増感太陽電池は、透明電極の上に酸化チタンの多孔質半導体膜を設け、その酸化チタン表面に増感色素を吸着させ、対極を設置して、その隙間に電解液を注入することにより形成されている。

この太陽電池の発電メカニズムは次に説明される。まず可視光の照射により、増感色素が励起され、電子的な基底状態から励起状態へと遷移する。励起された増感色素の電子が TiO_2 の多孔質半導体膜の伝導帯へ注入され、透明電極から外部回路を通り対極に移動する。対極に移動した電子は、ヨウ素/ヨウ化物塩より形成されるヨウ素系酸化還元種 (I^-/I_3^-) を含む電解液によって運ばれ、増感色素に戻る。このような過程が

* 技術本部 エコロジー技術開発センター 第2開発室

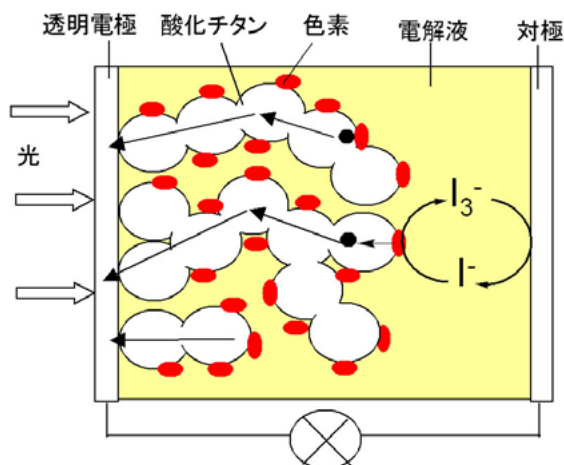


図1 色素増感太陽電池の構成
Fig. 1 Constitution of dye-sensitized solar cell.

繰返されて電気エネルギーが取出されている。この色素増感太陽電池を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (AM-1.5) の光照射下で測定した結果、光电変換効率10%が得られたと報告されている²⁾。

しかし、この色素増感太陽電池には液体の電解質が使用されているため、封止剤の劣化による液漏れが起こる恐れがあり、これにより特性が低下することが懸念されている。従って耐久性が色素増感太陽電池の大きな課題のひとつとなっている。さらに軽量化、フレキシブル化のために、ガラス基板の代わりにプラスチックフィルムを用いる場合、電極間の距離が変化するため、外部衝撃などにより短絡する恐れもある。従って前述の様々な課題を克服することが可能な電解質の固体化が、実用化のための重要な研究課題となっている。これまで電解質を固体化するアプローチとして、ポリマー電解質³⁻⁶⁾、有機半導体、無機半導体⁷⁾などを用いる方法が報告されている。

有機半導体または無機半導体を用いる全固体セルは液漏れがなく、最も理想的な形態であるが、用いる半導体材料の特性が低いことや、電極-電解質界面を十分に形成することが困難であるため、変換効率を向上させることが難しいのが現状である。本稿では、電解液固体化のアプローチの一つである、ポリマー電解質を用いた色素増感太陽電池の擬固体化に関する当開発室での取組みを中心に紹介する。

1. ポリマー電解質を用いた色素増感太陽電池

ポリマー電解質とは、電解液をポリマーに含有させたゲル状のものであり、ゲル電解質とも呼ばれている。このポリマー電解質は溶媒を内包しているため、厳密

には固体ではないが、巨視的には流動性がなく固体状態であるため、擬固体に分類される。このポリマー電解質はすでにリチウム二次電池などに応用されている。

1.1 ポリマー材料について

一般的に、ポリマー電解質に用いられるポリマー材料として、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリレートなどが用いられている。ポリフッ化ビニリデンのような物理架橋型ゲルを用いた場合、加熱するとポリフッ化ビニリデンの架橋がはずれるため液体状態になるが、温度が低くなると、再びゲルになる。この特性を利用すると、加熱して液体状態になったポリマー電解質を多孔質半導体膜に注入しやすいため、太陽電池の作製が非常に簡単である³⁾。しかし太陽電池への適用を考えた場合、長時間の光照射により電池の温度が上昇すると液体に戻るため、住宅用太陽電池として用いるのは困難であると考えられる。一方、ポリアクリレートのような化学架橋型ゲルでは、高温でも擬固体状態を保持できるため、温度変化のある太陽電池の電解質材料には好適である。しかし、このポリマー電解質は流動性がないので、そのまま多孔質半導体膜へ注入するのは困難であるため、ポリマー電解質を形成する重合前のプレポリマー溶液を多孔質半導体膜に注入してから重合する方法が用いられている。重合して形成されるポリマー電解質は、用いるプレポリマーによりネットワーク構造が異なってくるため、どのようなプレポリマーを選定するかが重要となってくる。

図2(a)～(d)にはこれまで報告されている擬固体化セルを作製する際に用いられたプレポリマーを示す^{4,5)}。

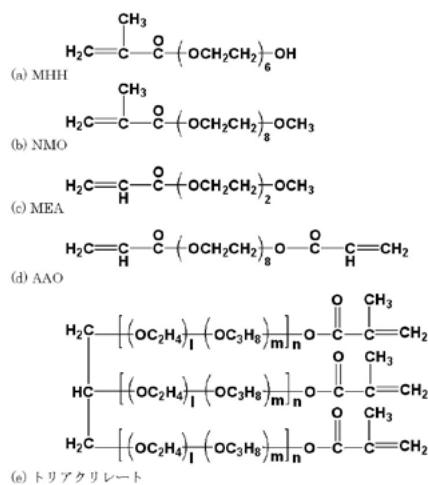


図2 プレポリマーの構造
Fig. 2 Structure of pre-polymer.

しかし、**図 2(a)**に示すMHH(α -methacraloyl- ω -hydroxyhexa(oxyethylene))では、ラジカルがヒドロキシ基へ移動することによる自己架橋が生じることにより、過剰な架橋がおこるため伝導度が低下するという問題が指摘されている⁵⁾。またプレポリマーの分子量が小さいために形成されたポリマー構造は熱収縮などを起こしやすいことが考えられる。

これを改良するため、**図 2(b)(c)**に示すMMO(α -methacryloyl- ω -methoxyocta(oxyethylene))やMEA(2-(2-methoxyethoxy)ethyl acrylate)のような単反応基を持つプレポリマーと、**図 2(d)**に示すAAO(α -acryloyl- ω -acryloyloxyocta(oxyethylene))のような二反応基をもつプレポリマーを混合してネットワーク構造を制御することが提案された⁵⁾。しかし、形成されたネットワークポリマーは、単反応基や二反応基を持つプレポリマーから形成されるため、鎖状ポリマーや架橋ポリマーなど様々な構造のものが形成されて、ランダム状構造となる。このような構造では、ポリマーのネットワーク構造の隙間が狭いため、電解液の保持能力が弱く、十分なイオン伝導度を得られないという問題がある。

したがって、理想的なポリマーのネットワーク構造を形成するプレポリマーとしては、

- ①高イオン伝導度および高液保持力という観点からみれば、隙間の広いポリマーマトリックスを確保するために、三次元ネットワークを形成させるプレポリマー
- ②重合による低熱収縮の観点からは、熱収縮の影響を受けにくい分子量の大きいプレポリマー

が望ましい。われわれは、**図 2(e)**に示すように、三つの反応基を有するプレポリマーを用いることにより、三次元に規則性のあるネットワークポリマーを形成することができた⁶⁾。このポリマー電解質は多くの電解液を内包できるため、優れたイオン伝導度を示すことがわかった。次にこのポリマー電解質を用いて、色素増感太陽電池の擬固体化の検討を行った。

1・2 ポリマー電解質を用いた色素増感太陽電池の作製方法

一般的にビニル基を有するプレポリマーの重合方法としては、熱重合と光重合が考えられる。光重合とは、プレポリマーと光重合開始剤の混合物に紫外光を照射することにより重合させる方法である。しかし、色素増感太陽電池はTiO₂多孔質半導体膜に色素を吸着させているため、紫外光の照射によって光触媒反応が起こり、TiO₂多孔質半導体膜上に吸着させた色素が分解する恐れがある。一方、熱重合とは、プレポリマーと熱重合開始剤を混合し、加熱により重合させるものである。これは加熱装置があれば、簡単に重合できるというメリットがある。一般的に、熱重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリルなどが用いられている。

色素増感太陽電池の電解質としては、ヨウ素系酸化還元種が使用されている。しかし、このポリマーを形成する重合反応はラジカル反応であるため、ヨウ素が重合禁止剤として働き、開始剤のラジカルを消滅させ、重合反応が進まないという問題がある。この問題の解決策として、プレポリマー、LiI、重合開始剤、溶媒の混合物を多孔質電極に注入しポリマーを重合した後、ヨウ素の蒸気中にさらすことにより電解質を形成する方法が提案されている⁴⁾。しかし、この方法ではポリマー電解質中のヨウ素濃度の制御が困難である。そこで、**図 3**に示すように、プレポリマー、重合開始剤、溶媒のみを用いてポリマーを重合した後、ネットワークポリマー内の溶媒中に電解質組成物を注入した結果、ポリマー電解質を安定的に作製することができた⁶⁾。

2. 色素増感太陽電池の高効率化検討

2・1 イオン伝導度のポリマー濃度依存性

図 4には、ポリマー電解質のイオン伝導度のポリマー濃度依存性を示す。プレポリマーは**図 2(e)**に示すものを用い、その濃度を変化させることによりポリ

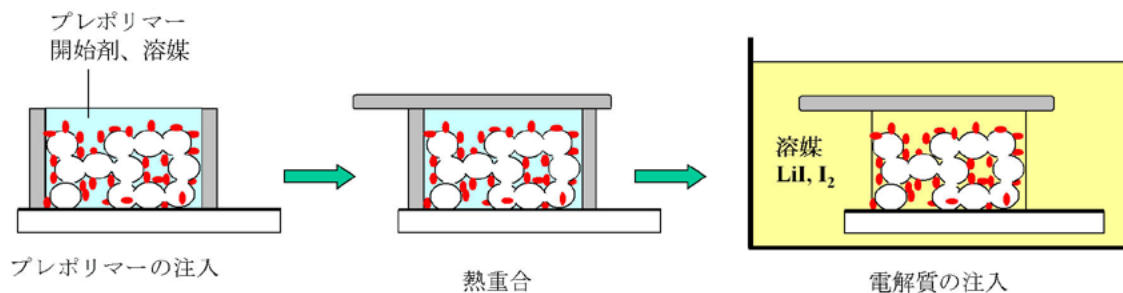


図 3 ポリマー電解質を用いた色素増感太陽電池の作製方法

Fig. 3 Preparation method of dye-sensitized solar cell with polymer electrolyte.

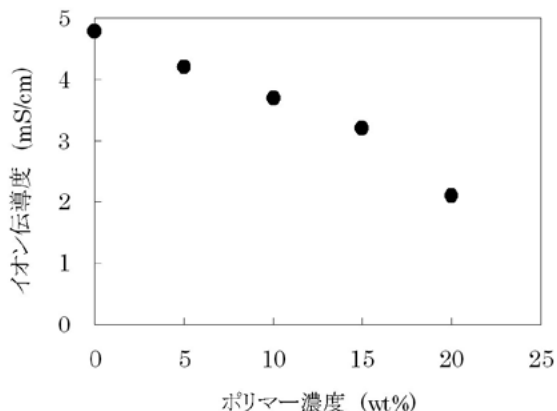


図4 ポリマー電解質のイオン伝導度のポリマー濃度依存性
Fig. 4 Dependence of the conductivity on the polymer concentration in the polymer electrolyte.

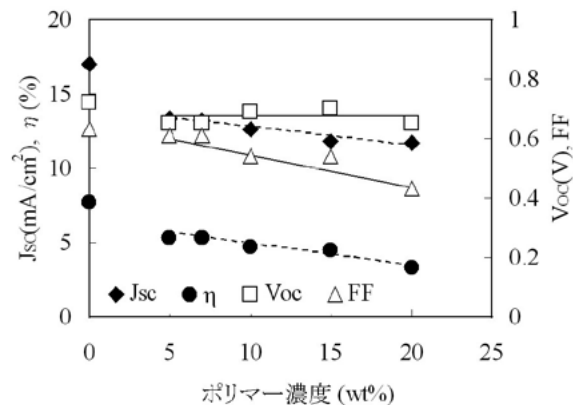


図5 セル特性のポリマー含量依存性
Fig. 5 Polymer concentration dependence of cell properties.

マー電解質を作製し、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した。図4よりポリマー濃度が高くなるにつれ、イオン伝導度の低下することがわかった。これは、ポリマー濃度が高いほどポリマーネットワークがイオン種の移動を妨害しているためである。従って、高いイオン伝導度を得るためには、擬固体状態を保持する範囲で、出来るだけポリマー濃度を低く抑える必要がある。このプレポリマーを用いた場合は、5wt%まで擬固体状態であることが確認され、高い液保持力を有することがわかった。さらに、ポリマーを含まない電解液のイオン伝導度が 4.8×10^{-3} S/cmであるのに対して、ポリマーが5wt%の場合、 4.2×10^{-3} S/cmであり、ポリマー電解質は電解液と同等のイオン伝導度を有することがわかった。ポリマー濃度は、5wt%まで擬固体状態を保持するものの、ポリマー電解質の強度などを考慮して、7wt%に固定してこれ以降の検討を行った。

2・2. セル特性に対するポリマー濃度の影響

図5には、ポリマー濃度によるセル特性の変化を示す。ポリマー濃度が低いほど、変換効率(η)、短絡電流(J_{sc})、フィルファクター(FF)の向上することがわかった。これは、ポリマー濃度の低下によるイオン伝導度の向上に起因している。これによって、内部抵抗が低減してFFとJ_{sc}が向上したので、変換効率が向上したと考えられる。結果として、変換効率5.3% (ポリマー濃度7wt%)の擬固体化セルが得られた。

また、開放電圧(V_{oc})はポリマーの濃度に依存せず、一定値を示した。V_{oc}は多孔質半導体膜を構成する材料(ここではTiO₂)のフェルミ準位と、酸化還元種(I⁻/I₃⁻)のレドックス準位の差により決定される²⁾。従って、作製した太陽電池のポリマー濃度が変わっても酸化還

元種濃度は一定であるため、V_{oc}に変化がなかったものと考えられる。さらに、このセルは前述のように、プレポリマーを重合してからポリマーネットワーク内の溶媒と電解液を置換させることにより作製している。従って、V_{oc}が一定であることはこの方法で電解質組成などを含めてポリマー電解質が安定に作製できていることを示唆している。

2・3 電解質組成の検討

さらなる特性向上のため、ポリマー電解質にヨウ化物イオンからなるイミダゾリウム塩(dimethyl propyl imidazolium iodide : DMPII)を加えて検討を行なった。図6には、DMPIIの濃度によるセル特性の変化を示す。DMPII濃度が増加するにつれて、J_{sc}、η、V_{oc}、FFはそれぞれ変化していた。図6より、J_{sc}は0.2 MのDMPIIを添加したときに最も高い値を示すことが分かった。

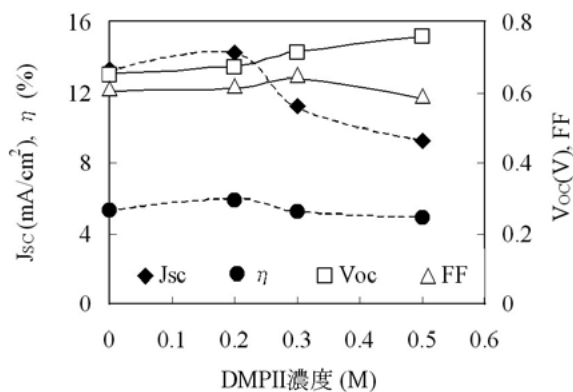


図6 セル特性のDMPII濃度依存性
Fig. 6 DMPII concentration dependence of cell properties.

さらにDMPIIの添加量が増加すると、 J_{sc} は大きく減少した。これは、DMPIIの添加量の増加により、 I^- と I_3^- 濃度比が変化しているためと考えられる。色素増感太陽電池の電解質中では、ヨウ素系酸化還元種のレドックス反応により電荷を輸送しているため、 I^- と I_3^- の濃度やその割合が電荷輸送に対して大きく影響するものと考えられる。すなわちDMPIIの添加量増加により、 I^- と I_3^- 濃度比が変化して電荷輸送能力が変化したために、 J_{sc} が大きく変化したものと考えられる。 V_{oc} はDMPIIの添加量が増加するにつれて向上した。DMPIIの添加量増加に伴う I^- イオン濃度の増加では、Nernst式より考察すると、 I^-/I_3^- レドックス準位が負電位の方向に移動し、 TiO_2 のフェルミ準位に近づくため、 V_{oc} は低下すると考えられる。しかし、DMPII添加量の増加により、 V_{oc} は増加していることがわかった。この原因は次のように推測される。色素増感太陽電池の電解液中には、 V_{oc} が低下する要因となる逆電子移動反応を抑制するため、4-tert-ブチルピリジン(TBP)が添加されている。TBPはピリジン環上の窒素の非共有電子対が TiO_2 表面のTiイオンに吸着することにより、逆電子移動反応を抑制すると報告されている²⁾。本検討においては、DMPIIの添加量が増加すると窒素含有複素環を有するイミダゾリウムカチオンが増加することになる。これにより、TBPと同様な効果を TiO_2 表面に与えていると考えられる。結果として、変換効率は J_{sc} と同様な変化を示しており、0.2M DMPIIの組成で6.0%となり、最大値を示した。

更なる特性向上のためには、ポリマー電解質のイオン伝導度をさらに向上させる必要がある。前述したようにポリマー電解質には電解液が内包されているため、ポリマー電解質におけるイオンの移動はポリマーネットワーク内の溶媒中を移動している。従って、ポリマー電解質のイオン伝導度は内包する電解液の溶媒にも大きく影響されると考えられる。そこで、ポリマー電解質を作製する際に使用する溶媒の影響について検討を行った。上記までの検討ではプロピレンカーボネート(PC)を用いてきたが、これに加えて、ブチレンカーボネート(BC)、エチレンカーボネート(EC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)及び、これらの混合溶媒を用いてポリマー電解質を作製し、イオン伝導度を測定した。様々な溶媒を用いたポリマー電解質のイオン伝導度を溶媒の粘度に対してプロットしたものを図7に示す。

図7より、溶媒の粘度が低下するほどイオン伝導度の向上する傾向が見られた。その中でもPC/GBL混合溶媒、EC/GBL混合溶媒を用いたときに最もイオン伝導度が高いことがわかった。一般に電解液のイオン伝導度は(1)式により表される。

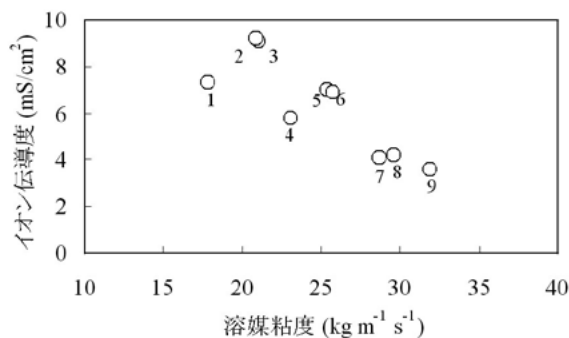


図7 イオン伝導度 (ポリマー電解質) の溶媒粘度依存性 (1:GBL, 2:PC/GBL, 3:EC/GBL, 4:BC/GBL, 5:PC, 6:EC/PC, 7:PC/BC, 8:EC/BC, 9:BC, 混合比は 50:50vol.%)

Fig. 7 Solvent viscosity dependence of conductivity (polymer electrolyte) at 298K. (1:GBL, 2:PC/GBL, 3:EC/GBL, 4:BC/GBL, 5:PC, 6:EC/PC, 7:PC/BC, 8:EC/BC, 9:BC, mixing ratio was 50:50 v/v).

$$\sigma = F \times |z| \times \mu \times c \dots (1)$$

(σ :イオン伝導度, F :ファラデー定数, $|z|$:イオンの価数, μ :移動度, c :イオン濃度)

用いる溶媒の粘度が低いと、(1)式での移動度 μ が高くなるため、イオン伝導度が向上する傾向にあったものと考えられる。さらに溶媒のもう一つの重要な物性として、比誘電率が挙げられる。この値が高いほど電解液中でのイオンの解離を促進するため、(1)式における c に影響するものと考えられる。これらの影響により、PC/GBL混合溶媒、EC/GBL混合溶媒が最も高いイオン伝導度を示したものと考えられる。これらの混合溶媒を用いて色素増感太陽電池を作製し特性評価を行った結果、EC/GBL混合溶媒を用いたときに、より優れた特性を示すことが確認された。

更に混合溶媒の混合比や、多孔質半導体膜の膜厚など、太陽電池の作製条件を検討した結果、開放電圧0.78V、短絡電流14.8mA/cm²、フィルファクター0.70、光電変換効率8.1% (図8)を示す擬固体化色素増感太陽電池を作製することができた。比較のため作製した液体セルは変換効率が9.0%であることから、ポリマー電解質を用いたセルは液体セルの9割の性能を達成できることを確認した。

ポリマー電解質を用いたセルでは電解液と比較して開放電圧が大きく向上していることが確認された。開放電圧は多孔質半導体膜から電解液への逆電子注入反応により低下するとされている。一般にこの逆電子注入反応を抑制するために電解液中にTBPを添加している。これはTBPが窒素原子の非共有電子対によ

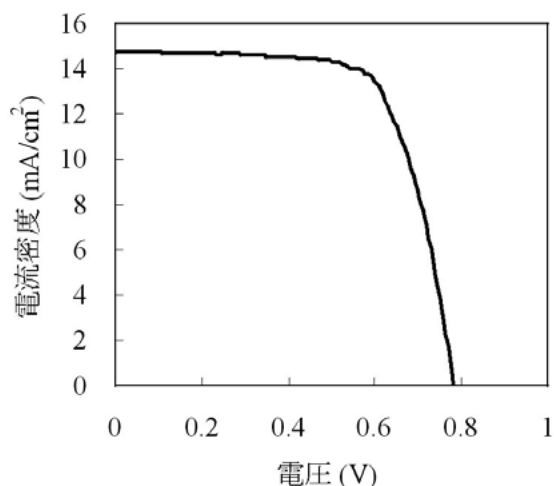


図8 擬固体化色素増感太陽電池のI-V曲線
Fig. 8 Photocurrent-voltage characteristics of quasi-solid state dye-sensitized solar cell.

りTiO₂表面に吸着することで逆電子注入反応を抑制すると考えられている。ポリマー電解質を用いたセルでは、図9に示すように高分子鎖の酸素原子の非共有電子対によりTiO₂表面に吸着することが考えられる。

この場合、TBPを添加した場合と同様に、高分子鎖が表面へ吸着することにより逆電子注入反応が阻害されることで開放電圧が向上しているものと考えられる。

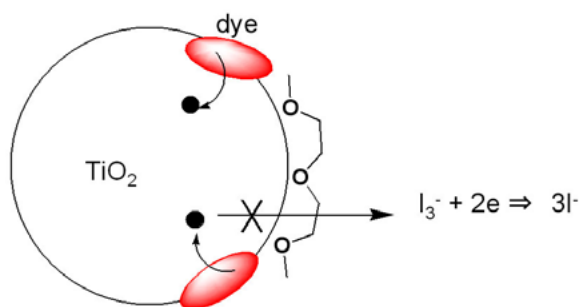


図9 高分子鎖による電圧向上の概念図
Fig. 9 Schematic diagram of suppressing the recombination.

むすび

本検討において作製したポリマー電解質は、液体電解質と同等のイオン伝導度を示した。これは、用いたプレポリマー〔図2(e)〕により形成される三次元ネットワークポリマーが高い溶媒保持能力を有している事を示している。作製したポリマー電解質を用いて色素増感太陽電池の擬固体化検討を行なった結果、イオン伝導度が高いほど、太陽電池の変換効率が向上していくことが確認された。さらにポリマー電解質中に内包させる電解液の電解質組成、溶媒などを検討した結果、変換効率8.1%を示すセルを作製することができた。

謝辞

本研究の一部は経済産業省から新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)を通して委託され実施したものであり、関係各位に感謝する

参考文献

- 1) B. O'Regan, and M Gratzel, Nature, 353, pp.737-740 (1991).
- 2) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 115, pp.6382-6390 (1993).
- 3) S. Uchida, M. Kobayashi, T. Kubo and Y. Nishikitani, Proceeding of 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, 2002. W1-P-45.
- 4) 松本雅光, 宮崎裕光, 神代善正, 日本化学会誌, 1997, pp.484-488.
- 5) M. Matsumoto, Y. Wada, T. Kitamura, K. Shigaki, T. Inoue, M. Ikeda and S. Yanagida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, pp.387-393 (2001).
- 6) L. Han, R. Komiya, R. Yamanaka and T. Mitate, Proceeding of 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, 2002. W1-O-5.
- 7) K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha and V. P. S. Perera, J. Phys. D, Appl. Phys., 31, pp.1492-1496 (1998).

(2005年9月27日受理)