

# 固体電解質を用いた色素増感型太陽電池

Dye-Sensitized Solar Cells Using Solid Electrolytes

角野 裕康  
SUMINO Hiroyasu

村井 伸次  
MURAI Shinji

御子柴 智  
MIKOSHIBA Satoshi

色素増感型太陽電池は、高効率ながら従来のシリコン系太陽電池に比べて、低コストで製造できる利点を持ち合わせた新しい太陽電池として注目されている。しかし、これまで電解質として有機溶剤系の電解液を使用していたため、漏液や長期安定性などの課題が多く、なかなか実用化に至らなかった。

当社では、これらの課題を解決するため、化学的に安定な常温溶融塩に着目し、これを色素増感型太陽電池の電解質として用いることを試みた。更に、これをゲル化技術により固体化することにも成功した。得られたセルを評価した結果、変換効率7.3%と高い値が得られ、長期信頼性に優れ、低コストで高効率な太陽電池を実現した。

Dye-sensitized solar cells are a promising technology for realizing solar cells with high conversion efficiency and low cost compared to silicon-based solar cells. Unlike silicon-based solar cells, however, dye-sensitized solar cells contain liquid electrolyte. It has generally been difficult to achieve practical use of these cells due to leakage and vaporization of the liquid electrolyte.

Toshiba has succeeded in the application of molten salts as the electrolyte of dye-sensitized solar cells, and in the gelation of the electrolyte. A dye-sensitized solar cell using the solid electrolyte was shown to have a solar energy conversion efficiency of 7.3%. Toshiba's new technology makes it possible to supply reliable and low-cost solar cells with high solar energy conversion efficiency.

## 1 まえがき

近年、人々の環境に対する意識はますます高くなってきている。化石燃料を用いたエネルギーの供給方法は、燃焼による二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)などの排出、ひいてはオゾン層の破壊などの環境汚染へと直接的につながるため、代替エネルギーの探索や環境保全に対する具体的な施策が求められるようになってきている。

代替エネルギーとしては、原子力、太陽光、風力、地熱、バイオマスなど種々のものが検討されている。その中でも太陽電池は、太陽エネルギーを直接的に電気エネルギーに変換でき、また、実際の利用中には燃料を必要としないため、環境に対して負荷の大きい排出物が生成しない点などでも期待は非常に大きい。近年は、国から一部補助金が出る形で住宅の屋根への設置が促進されるなど、太陽電池普及に対する官民一体となった取組みがなされるようになってきた。しかしながら、これまで利用されてきた太陽電池は、ほとんどがシリコンをベースとする太陽電池であった。単結晶、多結晶、アモルファスと、いろいろな形態のシリコン系太陽電池が検討されているが、変換効率と価格の両立が難しく、太陽電池の広い普及の決定打とはなっていないのが現実である。

このようななかで、1991年にスイスのローザンヌ工科大学のGrätzel教授が考案した酸化チタンを用いた太陽電池<sup>(1)</sup>

が注目されている。この太陽電池は、図1に示すように透明導電膜が形成されたガラス板2枚の間に、可視光を吸収するための色素と、色素の担持体となり電子を伝導する酸化チタン微粒子層、ホールを輸送するための電解質から成る非常に簡単な構成である。変換効率が10%に達することが報告されており、低コストで高効率な太陽電池を実現できる可能性があり注目されている。ある試算によると、生産コストは1W発電当たり50~100円と非常に安価に製造できる

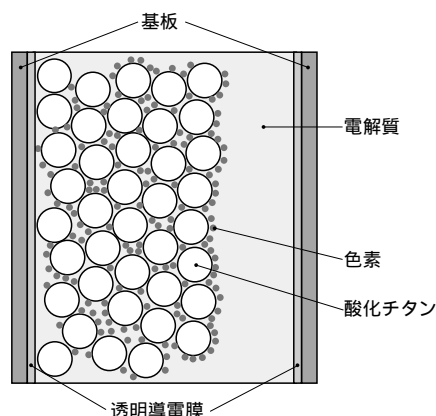


図1. 色素増感型太陽電池の構造 色素増感型太陽電池は、光を吸収する色素を担持した多孔質の酸化チタン層とホールを輸送する電解質が、2枚の基板の間に挟持されているシンプルな構造である。  
Microstructure of dye-sensitized solar cell

と報告されている。しかし、研究開始後10年を経た現在でも十分な実用化に至っていない。この原因としては、電解質に有機溶剤を含む電解液を使用していることが挙げられる。有機溶剤は揮散しやすく、電池としての長期安定性に課題がある。また、ガラスが割れた場合の漏液の問題なども懸念される。

ここでは、当社が新たに開発したゲル電解質<sup>(2)</sup>について述べるとともに、これを用いたセル特性についても説明する。

## 2 色素増感型太陽電池

最初に、色素増感型太陽電池の概略について簡単に述べる。構造については、先述したようにポピュラーな材料を用いた非常に簡単なものであり、また、製造プロセスについても、以下のとおり簡便な手法で作製できる(図2)。透明導電膜が形成されたガラス基板上に、平均粒径が20 nm程度の微細な酸化チタン粒子をペーストにして塗布し、500 前後の温度で30分程度熱処理を行う。引き続き、可視光に対する吸収感度を増すための色素を溶かしたエタノール溶液に、前述の酸化チタン層を形成したガラス基板を浸漬して、酸化チタン表面に色素分子を吸着させる。更に、対極であるガラス基板を接着剤ではり合わせ、最後に2枚のガラス基板の間に有機溶剤をベースとする電解液を流し込むと太陽電池が作製できる。

発電のメカニズムは、色素分子で太陽光を吸収することで電子とホールが生成する。電子は、隣接する酸化チタンの伝導体へと注入され、一方の電極に集められる。一方、ホールは、電解質中のヨウ素の酸化還元対を利用してもう一方の電極へと運ばれる。外部回路を通じて電子が流れて発電するというものである。

色素増感型太陽電池の技術的なブレイクスルーポイントとしては、次のようなことが挙げられる。

- (1) 酸化チタンの微粒子化による比表面積の増大
- (2) 広い波長域の可視光を吸収し、電子の授受に有利なルテニウムを中心金属とする錯体色素の設計
- (3) イオン拡散性の良好な電解液 など

## 3 電解質の固体化技術

先述したように、これまで用いられてきた有機溶剤系の電解液は、酸化チタン ナノ粒子構造に十分含浸できること、粘度が低くイオン拡散性に優れているなどの点で有利であるが、一方で揮発・漏液という実用上の課題を抱えていた。この実用上の課題を解決するために、これまでも電解質の固体化に関する研究は多数行われてきた。固体化する電解質についても次のような特性が要求される。

- (1) 電解質が酸化チタンナノ粒子に十分含浸できる。
- (2) ある程度の機械的強度と耐熱性を持つ。
- (3) 揮発成分を含有せず、長期安定性に優れている。
- (4) 固体電解質を用いた場合でもセル特性を著しく低下させない、など。

また、作製プロセス面から考えると、従来の作製プロセスを踏襲できるほうが望ましい。具体的には、電解質の注入時には液体様の性質で流動性を持った状態であり、注入後に何らかの手法を用いることで固体化できることが望ましいと考えられる。そこで、われわれは最近二次電池や燃料電池の電解質として、また化学反応浴としても利用されつつある常温溶融塩(イオン性液体)とそのゲル化に注目して開発した。常温溶融塩は、常温近傍ではほとんど蒸気圧を持たず不揮発性で、環境負荷が大きい物質を発生せず環境に非常に優しい材料である。また、火気があっても燃えにくい難燃性材料で安全な材料である。

溶融塩を電解質に用いる研究はこれまでも行われている<sup>(3)</sup>が、従来の有機溶剤系の電解液に少量添加するのが一般的であった。これは、溶融塩を添加することでセル特性

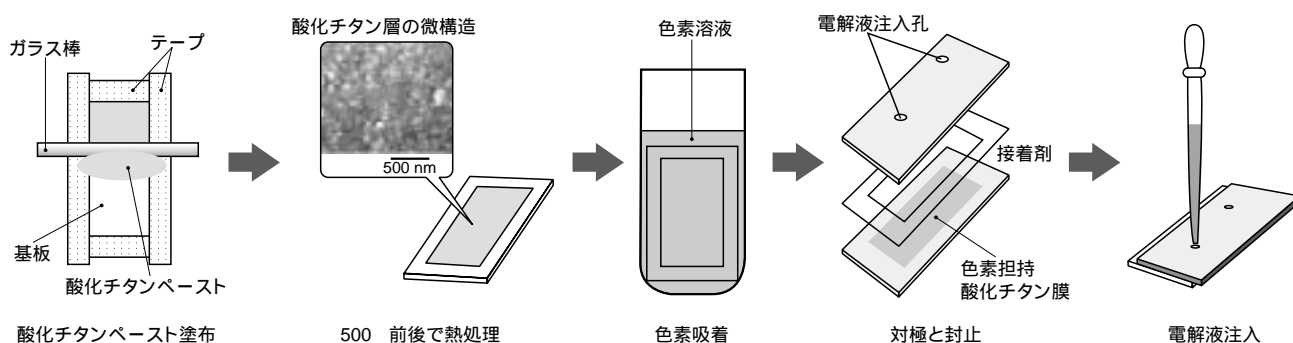


図2. 色素増感型太陽電池の作製プロセス 色素増感型太陽電池は、ガラス基板上に酸化チタンを塗布した後に焼成し、色素を吸着された後、対極とはり合わせ、最後に電解質を注入する非常に簡単なプロセスで作製できる。

Fabrication process of dye-sensitized solar cells

の回路電圧 ( $V_{oc}$ ) を高くする効果が見い出されたためである。一方、電解液をゲル化する手法についてもいくつかの研究がこれまでになされてきていた<sup>(4)-(7)</sup>。ゲル化の手法を大別すると、物理ゲルと化学ゲルに分けられる。物理ゲルはゲル化剤が構造的に絡み合っているもの、あるいは結合を持っていてもその結合が弱いものであり、化学ゲルはゲル化剤が化学結合で架橋構造を形成し擬固体化するため、熱的に安定であり昇温しても液体状態になることはない。このため化学ゲルのほうが太陽電池の用途に適している。

電解液の化学ゲル化は既に多くの報告があり、それ自体珍しいことではない<sup>(6)(7)</sup>。例えば、アクリル(メタクリル)エステルオリゴマーをゲル化剤に使用したゲル電解液前駆体が多く検討されている。ゲル化は、ラジカル重合によりゲル化剤を架橋させることにより達成される。しかし、色素増感太陽電池用の電解液の中には、電子を運ぶヨウ素( $I_2$ )が含まれており、これがラジカル重合を阻害するため、従来の単純なアクリル樹脂のラジカル重合では容易にゲル電解液が形成できない。これが色素増感太陽電池の擬固体化検討を困難にしている原因である。ヨウ素を含まないゲル電解液を調整し、含浸、ゲル化後、ヨウ素、又はその他のイオン成分をドーブする方法を採用した例もある。その報告によると、擬固体化後の導電性、エネルギー変換効率がゲル化前の液体電解液とほとんど変わらないことを述べている<sup>(8)</sup>。これに対してわれわれは、ヨウ素が存在してもゲル化するゲル前駆体組成物を開発した。これにより、従来の液体電解液を使ったセル作製とほぼ同じ工程を使用することができるため、工程の簡略化が達成される(図3)。

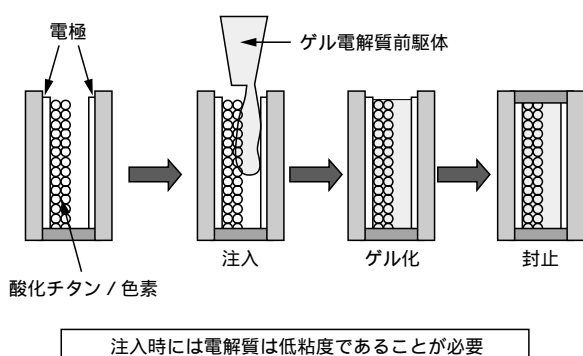


図3 . ゲル電解液の太陽電池セルへの充填方法 電解液は多孔質の酸化チタン層に十分含浸する必要があり、開発したゲル電解液ではゲル化前は低粘度のため、従来の作製プロセスと同様の方法で含浸できる特長を持つ。  
Injection of gel electrolyte into solar cell

ゲル電解液前駆体の構成を図4に示す。粘度調整のためいくつかの常温溶解塩の組合せとなっているが、溶解塩が全部で電解液のほぼ90%と大部分を占める。また、酸化還

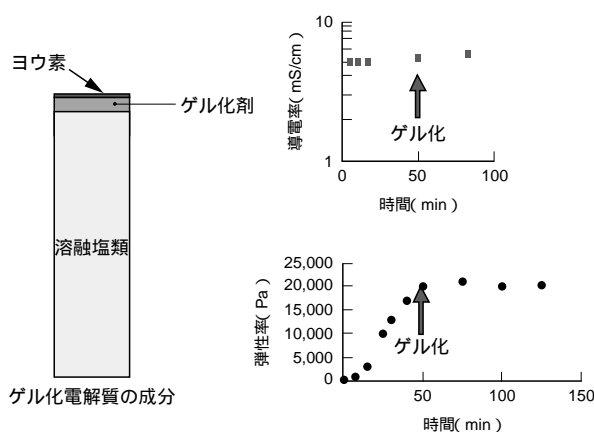


図4 . ゲル電解液前駆体の組成とゲル化前後での粘弾性の変化 開発したゲル電解液はほとんどが室温溶解塩から成り、80、50分でゲル化するが、ゲル化した後も導電性は低下しない。  
Composition of gel electrolyte precursor and change in elastic modulus during gelation

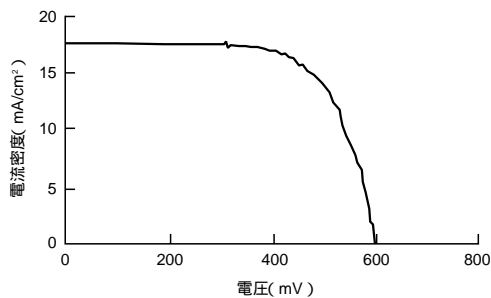
元対の一方であるヨウ素がおよそ1%、ゲル化剤はわずかに5%程度添加しているだけである。多量のゲル化剤を必要とする系では、固体化による導電性の低下が問題になるが、われわれの系では必要最低限の添加量でゲル化に成功した点が新しい。更に、ゲル電解液前駆体の粘度は50で約0.1 Pa·s (1P)であり、物理ゲルのアクリロニトリルを用いた場合の2 Pa·s (20P)に比較し大幅に初期粘度を下げる事ができた。

ゲル化前後の粘弾性の変化を図4に示した。ゲル電解液前駆体を80で加熱したところ粘弾性は時間とともに上昇し、約50分でゲル化が完了した。同様にゲル化過程における導電性を測定したところ、ゲル化前後で導電性の大きな低下は認められず、擬固体化しても液体電解液の導電性を維持できることがわかった。また、-20から40までの導電性の温度変化を測定したところ、低温で大きな導電性低下は認められず、擬固体化で問題になりがちな低温特性も液体電解液と変わらないことを確認した。高温での特性に注目すると、物理ゲルのポリアクリロニトリルをゲル化剤として用いた場合、ゲル電解液の粘弾性は温度上昇とともに低下し、60付近では流動性が見られるようになった。一方、われわれが開発した化学ゲル電解液は120でも固体としての弾性率を維持していた。

ここまで述べてきたゲル電解液を用いて実際に太陽電池を試作し、発電特性を評価した。色素増感太陽電池は、Solaronix社(スイス)製チタニアペーストTi-Nanooxide T、色素として同じくSolaronix社製Ruthenium535を用いて作製した。効率測定は、AM 1.5<sup>(注1)</sup>、100 mW/cm<sup>2</sup>の条件で行った。面積は4 × 4 mm<sup>2</sup>で評価した。なお擬似太陽光の照射

(注1) 太陽から地球上に降り注ぐ太陽光が空気層の層を通ってきた場合の照射強度。AM: Air Mass

強度はポリシリコン製基準セルを用いて補正した。太陽電池の電流-電圧曲線を図5に示す。太陽電池の性能を示す指数の一つであるフィルファクタ(Fill Factor: F.F.)は0.68, 太陽光エネルギー変換効率7.3%であり,まったく同じ組成ではないが,類似の溶融塩を使った液体電解質とほぼ同等の性能を示している。



電解質	F.F.	変換効率(%)
溶融塩	0.70	7.8
ゲル	0.68	7.3

図5. 開発したゲル電解質を用いた太陽電池セルの特性. 開発した増感太陽電池では,ゲル電解質を用いているにもかかわらず,7%を超える高い光電変換効率を達成できた。

I-V characteristics of solar cell using novel gel electrolyte

溶融塩を使用した場合には,照射光強度を増大すると電流値がある光強度で飽和する現象が報告されている。われわれのゲル電解質を用いたセルでは,100 mW/cm<sup>2</sup>の強度まで短絡電流がほぼ直線的に増大し,照度が大きくなっても短絡電流の飽和は起こらないことを確認した。これは,ヨウ素(又はI<sub>3</sub><sup>-</sup>)が色素近傍で欠乏することなく電子の授受をスムーズに行っていることを示しており,電解質をゲル化することでヨウ素イオンの拡散が律速となり,電解質の導電性が大きく低下するという従来の固体化で課題となっていたことがクリアできていることを示している。

最近,色素増感型太陽電池の電解質として常温溶融塩を用いた研究が報告された<sup>(9)</sup>。その報告の中では,通常の有機溶剤系の電解液と常温溶融塩を主成分とする電解液では,粘度と導電性の間の関係に違いが認められ,同じ粘度でも溶融塩系の電解質の方が導電性が高いことを見いだしている。この現象を電子のホッピング伝導による効果と説明しており,溶融塩を用いたことによるメリットが実証された形となっている。

## 4 あとがき

溶融塩を主成分とし,ゲル化手法を用いて固体化した電解質の技術開発,並びにこれを用いた色素増感型太陽電池の概要について述べた。

新しく開発したゲル電解質を用いることで,低コストで長期信頼性に優れた太陽電池を作製できる可能性を見いだすことができた。また,化学物質の漏液や揮散といったことを抑えられる特長があり,環境に優しい太陽電池でもある。今後は,この特長を生かしながらよりいっそうの改良により,実用化に向けた製品作りに注力したいと考えている。

## 文献

- (1) O'Regan, B and Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. Nature. 353, 1991, p.737 - 740.
- (2) Mikoshiba, S., et al. "High efficient photoelectrochemical cell with novel polymer gel electrolytes". Proceeding of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2000, p.47 - 50.
- (3) Barbe, C. J., et al. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. J. Am. Ceram. Soc. 80, 1997, p.3157 - 3171.
- (4) Cao, F., et al. A Solid State, Dye Sensitized Photoelectrochemical Cell. J. Phys. Chem. 99, 1995, p.17071 - 17073.
- (5) Kubo, W., et al. Chem. Lett. Fabrication of quasi-solid-state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells using low molecular weight gelators. 12, 1998, p.1241 - 1242.
- (6) R.A.M. Hikmet, et al. Physical properties and battery performance of novel two-phase ion-conducting gels. 146, 1999, p.2397-2403.
- (7) Nakamizo, S., et al. Development of gel-type polymer electrolyte lithium secondary batteries. Sanyo Tech. Rev. 31, 1999, p.34 - 41.
- (8) Matsumoto, M. "Fabrication of Quasi-Solid-State Dye-TiO<sub>2</sub> Solar Cells Using Ion-conductive Polymer". IPS-2000 abstracts, W6 Snowmas, Colorado, 2000, p.47.
- (9) 松本 一. "イオン性液体中でのレドックス拡散挙動と色素増感太陽電池特性の相関". 電気化学会第68回大会予稿集, 2G11. 2001.



角野 裕康 SUMINO Hiroyasu, D.Eng.

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー研究主務, 工博。新型電池の材料開発に従事。日本セラミックス協会, American Ceramic Society 会員。  
Power Supply Materials & Devices Lab.



村井 伸次 MURAI Shinji

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー研究主務。新型電池の材料開発に従事。高分子学会会員。  
Power Supply Materials & Devices Lab.



御子柴 智 MIKOSHIBA Satoshi

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー。新型電池の材料開発に従事。日本化学会, 高分子学会会員。  
Power Supply Materials & Devices Lab.