

平成21年6月9日現在

研究種目：基盤研究 (c)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18560322  
 研究課題名 (和文) 高いイオン導電性ゲル電解質で構成された色素増感太陽電池の高効率・長寿命化  
 研究課題名 (英文) DEVELOPMENT OF HIGH EFFICIENCY AND LONG LIFETIME ON DYE-SOLAR CELL USING HIGH CONDUCTING GEL ELECTROLYTES.  
 研究代表者  
 京兼 純 (KYOKANE JUN)  
 明石工業高等専門学校・校長  
 研究者番号：50043496

研究成果の概要：色素増感太陽電池 (DSC素子) は一般に液体電解質を利用して発電しているが、本研究では液体電解質の持つ欠点を克服し、高い電気伝導が期待できるゲル電解質に着目し、変換効率の向上と長寿命化を目指して実施した。ゲル化にあたっては、フッ素系オリゴマーとポリエチレングリコールを基盤とした2種類の材料を使用した。特にフッ素系ゲル電解質を用いたDSC素子の諸特性は、開放電圧  $V_{oc}=0.6$  [V]、短絡電流  $J_{sc}=5.8$  [mA/cm<sup>2</sup>]、Fill Factor : FF = 0.56、変換効率  $\eta=4.4$  [%] となり、変換効率に関しては2006年度の研究開始時におけるDSC素子に比べ、1.6倍強程度まで向上し当初の目標 (変換効率  $\eta=5$  [%]) に近づけることが出来た。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,900	0	1,900
2007年度	800	240	1,040
2008年度	700	210	910
年度			
年度			
総計	3,400	450	3,850

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子電気材料工学

キーワード：色素増感太陽電池、イオン性液体、フッ素系ゲル電解質、ポリエチレングリコールゲル電解質、逆電子移動、ペリジン、マイクロ相分離構造

## 1. 研究開始当初の背景

現在、化石燃料の燃焼によって発生するCO<sub>2</sub>等の温室効果ガスによる地球温暖化や大気汚染、また地球環境問題および化石燃料の枯渇化などといったエネルギー資源問題は、人類が取り組むべき最重要課題となっている。これらの問題の解決策の1つとして挙げられるのが、次世代のエネルギー源として注目されている太陽光を利用した発電である。無尽

蔵である太陽エネルギーを電力に変換する太陽電池は、発電時にCO<sub>2</sub>を発生しないクリーンなエネルギーでもある。

これまで太陽電池の主流となっているのは、Si系やGaAsを代表とするIII-V族系・CdS/CdTe等のII-VI族系・CuInSe<sub>2</sub>等のI-III-VI族系化合物半導体である。しかし無機太陽電池はコストの面で高価であるので、無機太陽電池に代わるローコストな有機系

材料を用いた太陽電池の研究を行うことは、エネルギー危機と常に対峙している我が国にとって重要な研究課題である。有機太陽電池と無機太陽電池との比較を行うと、有機太陽電池は電子材料費のみならず、その製造工程が容易かつ低価格であるという面で非常に大きな可能性を秘めている。

有機系太陽電池は、薄膜積層型電池と色素増感型電池があげられるが、薄膜積層型太陽電池の変換効率が現時点で最高 3%程度であり、実用化には多くの課題がある。しかしながら色素増感太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cell: DSC) は、その変換効率が無機太陽電池に匹敵する高さから世界的に脚光を浴びており、次のように多くの特徴を有している。①: DSC 素子は材料面以外に、製造過程面からも大幅な低コスト化が期待できる。②: 変換効率がアモルファス太陽電池と同様に温度と共に向上する。③: 両電極に透明材料を駆使することにより、両面窓構造をとることができ、両面からの散乱光を逆に利用してエネルギー変換ができる。④: 結晶シリコン系太陽電池に比べて、変換効率が及ぼす入射角の角度依存性が少ない。⑤: 透明性を有しているために、「発電できる窓」としての応用が可能となる。⑥: 材料が有機物であるため多くの組み合わせが可能で、可視光で幅広い吸収スペクトルを持つ色素を利用することができ、また材料によっては近赤外 (波長 0.72~2.5  $\mu\text{m}$ ) で発電できる DSC 素子も開発することができる。⑦: 将来的には DSC 素子の持つ変換効率は、Si 系や化合物半導体系を凌駕するようになる。

このように数多くの利点と性能を持つ色素増感太陽電池素子の開発に係る基盤研究は、我が国独自の技術力を確立し発展させるためにも非常に重要で意義があり、実用化に向けた研究が急務となっている。

## 2. 研究の目的

色素増感太陽電池は研究背景で述べたように数々の特徴を持っているが、実用化に際し最大のネックとなるのは、液体電解質を利用していることである。電解質が液体であるが故に、これまで広く開発が進められている色素増感太陽電池の寿命 (エネルギー発生可能時間) は、電解質の揮発や液漏れのため、シリコンや化合物系の無機太陽電池と比較すると非常に短く、素子によっては数ヶ月程度の寿命になっている。これが色素増感太陽電池の実用化するための最大の課題となっており、これを克服する一手法として、電解質を固体化 (ポリマー化) あるいは凝固体化 (ゲル化) することが要求されている。

こうした観点から本研究では、液体電解質をイオン導電率 ( $10^{-3}\text{S/cm}$  以下) の小さいポ

リマー化よりも、むしろ高い導電率が期待できるゲル電解質にすることを主眼点とした。したがって、本研究が目指す方向は電解質のゲル化、ルテニウム (Ru) 錯体色素を低分子系から dendrimer 化、色素吸着と密接に関わるチタニア ( $\text{TiO}_2$ ) 電極の改良を行うことにより色素増感太陽電池を改善し、高効率化と長寿命化を図ることを目的としている。

## 3. 研究の方法

電解質のゲル化にあたっては、Li イオン二次電池の開発で利用したフッ素系オリゴマーおよび新規にポリエチレングリコール (以下: PEG) を使用した。これらの材料を用いたゲル電解質は、複雑な架橋工程を必要とせず、簡単に有機溶媒もしくは、現在、数多くの特徴を持ち非常に注目を集めている各種イオン性液体によってもゲル化が可能となっており、製造工程が簡単なゲル化を目指した。ゲル電解質は、ヨウ化物として LiI を使い、溶媒には DMSO およびアセチルアセトンにイミダゾリウム系イオン性液体を混合し作製した。

色素増感太陽電池の高効率化に向けては、光電変換面の  $\text{TiO}_2$  電極からゲル電解質中に流入するキャリア (電子) の抑制に着目し、逆電子移動を抑制する手段としてピリジンを追加している。またフッ素系ゲル電解質においては、イオン性液体とピリジンとでマイクロ相分離構造が生じるような、最適濃度の検討も同時に進めた。

色素増感太陽電池セルの構成は、FTO ガラス基板/ $\text{TiO}_2$  担持ルテニウム (Ruthenium) 色素/ゲル電解質/白金電極 (Pt) となっている。光電変換面は、 $\text{TiO}_2$  粉末 (P-25)、PEG、スラリー液 ( $\text{TiO}_2$  と硝酸稀釈溶液の混濁液) 等を混合、ペーストを形成してガラス基板上に塗布し、450 [°C] で焼結させた。焼結後、この表面に Ruthenium 色素を吸着させ、白金の対極を用い、両極間にゲル電解質を注入、封止し  $1\text{cm}^2$  のセルとする。太陽電池の諸特性の測定には、AM1.5 のキセノンランプ [ $55\text{mW/cm}^2$ ] を光源とし、各種計測機器を用いて行った。

## 4. 研究成果

本研究は3名の代表者と分担者により「高イオン導電性ゲル電解質で構成された色素増感太陽電池素子の高効率・長寿命化」という目的で実験を遂行し、2006年度から2008年度までの3年間で得られた結果および実績をまとめると以下の通りとなる。

(1) フルオロアルキル基含有アクリルアミド (AMPS) オリゴマーを用いたゲル電解質は、ア

セチルアセトン、LiIを支持電解材料としてDMSOのみ、DMSOにイオン性液体を混合して作製した。これらは無架橋状態で容易にゲル化する。

(2) フッ素系ゲル電解質のイオン導電率は、DMSOとピラゾール系 (3-Methylpyrazolium Tetrafluoroborate) イオン性液体を7:3の割合で混合した場合、 $1.7 \times 10^{-2}$  [S/cm]と高い値が得られた。

(3) イミダゾール系 (1-Ethyl-3-Methylimidazolium Trifluorometanesulfonate) イオン性液体を導入したフッ素系ゲル電解質のイオン導電率は、濃度に依存せず、DSC素子特性の向上にはつながらなかった。またLiI濃度が21mmol/g以上になるとゲル化が生じないことが分かった。

(4) ポリエチレングリコール (PEG) を基本としたゲル電解質は、LiI、アセチルアセトン、各種イミダゾリウム系イオン性液体を混合して作製した。PEGゲル電解質はLiIや各種イオン性液体とその濃度に著しく依存し、得られた最大のイオン導電率は $1.65 \times 10^{-2}$  [S/cm<sup>2</sup>]となった。

(5) DSC素子特性はTiO<sub>2</sub>の粒子径に著しく影響され、p-25 (25nm)とスラリー液 (住友チタニウム提供: ~50nm)を混合し、光電変換電極面とした場合にポーラス化が促進され、短絡電流の増加につながった。

(6) DSC素子のFF値および変換効率は、色素の吸着温度にも影響されることが明らかとなり、室温に比べ吸着温度が30 [°C]で、1日程度含浸させたときに短絡電流と変換効率の向上が促進することが分かった。

(7) さらに変換効率向上の一手段として逆電子移動反応に着目し、ピリジンを電解質中に添加した。ピリジンは溶媒をゲル化する前に添加した方が、イオン導電率が向上した。得られたイオン導電率はフッ素系ゲルで $6.6 \times 10^{-2}$  [S/cm]となった。

(8) ピリジンを導入したフッ素系ゲル電解質のイオン導電率の改善と向上は、ピリジンとMp-3がフルオロアルキル基の分子鎖中で、オリゴマー分子との相互作用によって、マイクロ相分離構造を形成した結果であると考えており、ピリジンが逆電子移動反応の抑制に重要な役割を果たしていることが分かった。

(9) 他方、PEGゲル電解質ではマイクロ相分離構造が発現せず、大きいイオン導電率の特性向上には繋がらなかった。これは両者のゲル化の相違である分子構造に起因していることが明らかとなった。

(10) ピリジン添加型フッ素系ゲル電解質は、溶媒として用いたDMSOとMp-3の混合割合に対して著しく依存し、DSC素子はDMSOとMp-3の混合比が9:1の時に最も良い変換効率が得られた。

(11) 逆電子移動抑制によるPEGゲル電解質のDSC素子特性は、イミダゾリウム系イオン性液体 (1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate) の分子構造とその濃度に著しく依存することが分かり、濃度が20 wt%のときに最も良い結果となった。

(12) フッ素系ゲル電解質のDSC素子の諸特性は、開放電圧  $V_{oc}=0.6$  [V] , 短絡電流  $J_{sc}=5.8$  [mA/cm<sup>2</sup>] , Fill Factor : FF=0.56, 変換効率  $\eta=4.4$  [%] となった。またPEGゲル電解質のDSC特性は、開放電圧  $V_{oc}=0.69V$ 、短絡電流  $J_{sc}=5.1$  mA/cm<sup>2</sup>、Fill Factor : FF=0.56、変換効率  $\eta=3.4\%$ であった。

(13) 特にフッ素系ゲル電解質の変換効率は、2006年度の研究開始時における無添加DSC素子に比べ、1.6倍強程度まで向上した。

(14) この変換効率の向上は、新たに導入したピリジンに起因するマイクロ相分離構造の形成および逆電子移動反応によってキャリアが抑制されたことで、当初の目標 (変換効率  $\eta=5$  [%]) に近づけることが出来た。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① J. Kyokane, T. Kubota, N. Fujita, K. Hirata, “Electrical Properties of Dye-Sensitized Solar Cells Using High Conducting Gel Electrolytes”, 8<sup>th</sup> International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008), December 16, Kobe, **PI-43**, pp.196-pp.197 (2008), 査読無
- ② K. Wada, Y. Kajiki, K. Katakura, T. Fukutsuka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, “The Electrochemical Precipitation of Size Controlled Mn(OH)<sub>2</sub> and Their Application to Li Ion Batteries”, 214<sup>th</sup> ECS Meeting, p.184, (2008), 査読有
- ③ K. Katakura, K. Wada, Y. Kajiki, A. Yamamoto and Z. Ogumi, “Preparation of the Electrochemically-Formed Spinel Lithium Manganese Oxides”, International Meeting on Lithium Battery, June 24, Tianjin, CHINA (2008), 査読無
- ④ 京兼 純, 久保田拓也, 平田憲司, 沢田英夫, “高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の電気的特性”, 電子情報通信学会技術研究報告・有機エレクトロニクス研究会, **第107巻**, pp. 1~pp. 6 (2007), 査読無
- ⑤ J. Kyokane, T. Shima, H. Sawada, K. Yoshino, “Electrical properties of fluorinated gel electrolytes using ionic liquids and its application of secondary battery”, 機械学科

関西支部・地域技術活動活性化懇話会，  
学のシーズ特集号，第3号，pp. 36-pp. 41  
(2006)，査読有

〔学会発表〕(計14件)

- ① 久保田拓也，京兼 純，平田憲司，沢田英夫，“高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の基礎研究Ⅱ”，平成20年度電気関係学会関西支部連合大会，京都工芸繊維大学(2008年11月)
- ② 片倉勝己，梶木良之，和田好平，小久見善八，“電解沈殿法による水酸化マンガンの合成とその粒子径制御”，2008年電気化学会第75回大会，山梨大学(2008年3月)
- ③ 久保田拓也，京兼 純，平田憲司，沢田英夫，“高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の基礎研究Ⅰ”，平成19年度電気関係学会関西支部連合大会，神戸大学(2007年11月)
- ④ 平井智昭，衣本太郎，片倉勝己，“PEFC三相界面モデルにおけるPt/C触媒の安定性(2)”，2007年電気化学秋季大会，東京工業大学(2007年9月)
- ⑤ 片倉勝己，“二次元メニスカス電極モデルによる三相界面領域の解析”，第18回電解プロセス研究会，京都大学(2007年9月)
- ⑥ 和田好平，山本亮子，片倉勝己，小久見善八，“電解沈殿法水酸化マンガンからのアルカリ金属含有マンガン酸の低温合成”，2007年電気化学会第74回大会，東京理科大学(2007年3月)
- ⑦ 久保田拓也，京兼 純，平田憲司，沢田英夫，“高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の研究”，第232回電気材料技術懇談会・若手研究発表会，中央電気倶楽部(2007年7月)
- ⑧ 平田憲司，京兼 純，久保田拓也，沢田英夫，池田壽文，“高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の研究(Ⅱ)”，平成19年度電気学会全国大会，富山大学(2007年3月)
- ⑨ 平田憲司，京兼 純，沢田英夫，池田壽文，“高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の研究(Ⅱ)”，平成18年度電気関係学会関西支部連合大会，大阪工業大学(2006年11月)
- ⑩ 平田憲司，京兼 純，沢田英夫，池田壽文，“高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の基礎研究”，奈良県新エネルギーシンポジウム，奈良県新公会堂(2006年11月)
- ⑪ 和田好平，片倉勝己，小久見善八，“電解還元法による水酸化マンガンの合成とそのリチウムイオン二次電池正極材料への応用”，2006年電気化学会秋季大会，同志社大学(2006年9月)

- ⑫ 平田憲司，京兼 純，沢田英夫，“高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の電気的特性”，平成18年電気学会基礎・材料・共通部門大会，熊本大学(2006年8月)
- ⑬ 平田憲司，京兼 純，吉村真史，“色素増感太陽電池に関する研究”，第220回電気材料技術懇談会・若手研究発表会，中央電気倶楽部(2006年7月)
- ⑭ 平田憲司，京兼 純，宮崎 悟，沢田英夫，池田壽文，“高イオン導電性ゲル電解質を用いた色素増感太陽電池の研究(Ⅰ)”，平成18年度電気学会全国大会，横浜国立大学(2006年3月)

〔図書〕(計1件)

- ① 京兼 純：色素増感太陽電池(分担執筆)，“柔構造有機エレクトロニクス”，電気学会調査専門委員会編，(株)オーム社(2007年3月10日出版)

〔その他〕

論文優秀賞：2007年1月19日受賞  
(参考論文)

京兼 純，吉村真史，沢田英夫，吉野勝美“高イオン導電性ゲル電解質の電気的特性と色素増感太陽電池への応用”，電気材料技術雑誌，第14巻，pp. 48-pp. 55(2005)査読有

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

京兼 純 (KYOKANE JUN)  
明石工業高等専門学校・校長  
研究者番号：50043496

### (2) 研究分担者

堤 保雄 (TSUTSUMI YASUO)  
明石工業高等専門学校・電気情報工学科・教授  
研究者番号：50188596  
片倉勝己 (KATAKURA KATSUMI)  
奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授  
研究者番号：80169466  
(2006年度～2007年度)

### (3) 連携研究者

片倉勝己 (KATAKURA KATSUMI)  
奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授  
研究者番号：80169466  
(2008年度)