

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月9日現在

機関番号：32717

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21750196

研究課題名（和文）

非ヨウ素系電解質層を用いた色素増感光電変換素子の構築と電荷移動機構の解析

研究課題名（英文）

Analysis of charge-transfer mechanism of the dye-sensitized photovoltaic devices using iodine-free electrolyte

研究代表者

池上 和志 (IKEGAMI MASASHI)

桐蔭横浜大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：30375414

研究成果の概要（和文）：

色素増感光電変換素子の電解液について、通常は必須の成分である腐食性のヨウ素の濃度を削減した電解液組成においても従来型電解液に匹敵する光電変換効率を示す組成を見出した。新規に調製した電解液組成は、光電変換効率の温度依存性が従来型電解液組成よりもきわめて小さく、温度変化による出力変動が小さい素子を作製することができた。また、導電性プラスチック基板を用いた素子の耐久性を大幅に向上させることができた。

研究成果の概要（英文）：

This research is centered on the electrolyte compositions of low iodine concentrations for dye-sensitized solar cells (DSSCs). Iodine is an essential component of a DSSC electrolyte, but even at the low iodine concentrations used in this research, comparable energy conversion efficiencies can be obtained. When the low iodine concentration electrolyte is used, the DSSCs based on conductive plastic substrates have high durability, and the photovoltaic performance shows a very small dependence on temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,700,000	510,000	2,210,000
22年度	900,000	270,000	1,170,000
23年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計			

研究分野：化学・材料化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：色素増感太陽電池、エネルギー変換、酸化チタン、イオン液体

1. 研究開始当初の背景

(1) 色素増感太陽電池は、シリコンを用いない次世代型太陽電池として注目されているが、実用化には性能と耐久性の向上といった課題がある。実用化のネックとなる問題の一つは電解質に腐食性のヨウ素を用いていることであり、ヨウ素を用いない電解質の開発は急務であった。

(2) 色素増感太陽電池の耐久性を高めること、また製造プロセスの簡略化のためには、電解液を固体化することが必要であると考えられる。しかし、固体化すると電解質の拡散係数は小さくなり性能低下につながる人が多いので、効率向上のため固体電解質における電荷移動機構の解明が必要であった。

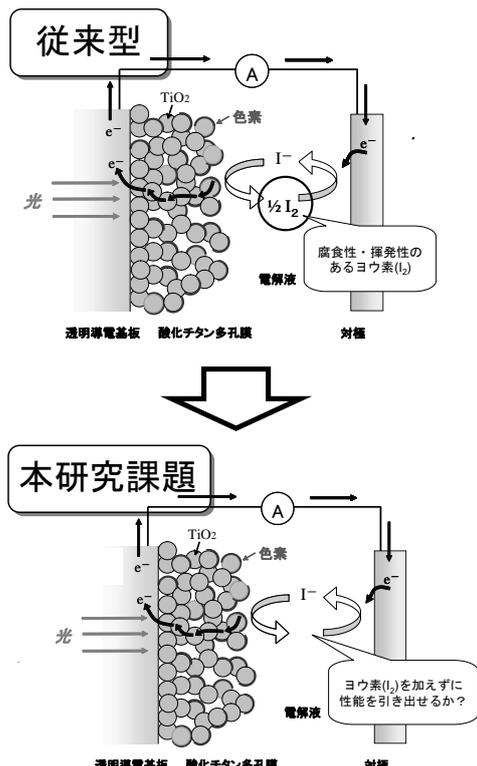


図1 本研究のコンセプト。色素増感光電変換素子の発電機構

2. 研究の目的

(1) 本研究は、色素増感太陽電池の電解質に実質的にヨウ素を含まない電解質組成を調製し、さらに、それを固体電解質とすることで、耐久性の高い光電変換素子を作製することを目的とした。

(2) 酸化還元反応が発電機構に関与する色素増感太陽電池では酸化還元対としてのヨウ素の存在が必須であり、それを削減することは、発電効率の低下につながる。ヨウ素濃度を削減しても、エネルギー変換を低下させないための、必要な電解質組成の条件を明らかにすることを目的とした。

(3) 新規に開発した電解液組成について、実用性の観点から、エネルギー変換効率の温度依存性と耐久性についても明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 色素増感太陽電池の電解液を固体化する目的で、ポリビニルアルコールを電解液中に添加することで、ゲル電解液を調整し、光電変換特性の測定を行った。

(2) 色素増感太陽電池の光電変換効率に及ぼす電解液組成の影響を明らかにするため、

光電流、および、光起電圧の照射強度とバイアス電圧の変化に対する時間応答を計測するための装置を整備し、計測を行った。

(3) 色素増感太陽電池の電子寿命測定を行う装置を、半導体レーザーと過渡電流応答測定装置の組み合わせにより整備し、計測を行った。

(4) 作製した色素増感太陽電池の電流電圧測定、交流インピーダンス測定の温度依存性の測定を行い、10度から80度の範囲で行った。ヨウ素濃度の違いにより、温度依存性にどのような影響があるかどうか、解析を行った。

4. 研究成果

色素増感太陽電池 (Dye-sensitized solar cell; DSSC) は、次世代型の低コスト太陽電池として期待されているが、性能耐久性の面で依存として課題が多い。電解液の固体化とヨウ素の削減は、実用化を目指す上でも重要な課題の一つである。

申請者は、色素増感太陽電池の電解液にヨウ素をほとんど用いない電解液組成を調整することに成功した。また、この電解液は、光電変換効率の温度依存性が従来型の電解液と比較して極めて小さいという特長を明らかにした。これは、電解質の拡散の影響が小さいということにも関連しており、全固体型の色素増感太陽電池の開発にも寄与する成果と考えられる。

(1) ポリビニルアルコールによる電解液のゲル化

本研究で開発した電解液組成 (ヨウ素フリー型) は、ヨウ素イオンの電解液内での移動 (拡散) の影響が小さいと考えられることから、その発電のメカニズムにも興味を持たれた。予測されるメカニズムの一つは、電解液中で隣り合うヨウ化物イオンの間で、Grotthuss 型の電荷移動が起こることであった。したがって、ヨウ素フリー型の電解液を固体化、ゲル化することができれば、エネルギー変換効率が高い固体型色素増感太陽電池を作製することが可能となると考えられる。本研究課題では、電解質のゲル化についてポリビニルアルコールに注目し、検討を行った。ポリビニルアルコール (Polyvinylalcohol; PVA) は、エチレンオキシドの側鎖を持ち、液晶ディスプレイの偏光フィルムにも用いられているように、ヨウ素イオンを包接する特長を持つ。したがって、ヨウ素イオンのゲル構造イオンパスが形成されるので、PVA によりゲル化した電解液においても、エネルギー変換効率が高く保たれると期待できた。側鎖にエチレンオキシド鎖

を有するヨウ化イミダゾリウム系イオン液体とヨウ素を混合し、さらに、水に溶解させた PVA105(クラレ製)を所定の濃度に混合したのち加熱して水を除去することにより、ゲル電解液を調整した。

PVA105 を添加した電解液と未添加の電解液では、電解液の粘度は大きく異なるものの、光電変換効率には有意差はみられなかった。このことは、PVA は、ヨウ素イオン、ヨウ化物イオンが関与する電荷移動に与える影響が少ないことを示していた。そこで、先の電解液組成からヨウ素を除いた電解液において PVA によるゲル化を行った。しかし、ヨウ素フリー型の PVA ゲル化電解液の調整は、本研究年度内では成功するにいたらなかった。

(2) 過渡電流応答、過渡電圧応答を測定する装置の設計と製作、計測

色素増感太陽電池の光電変換効率に及ぼす光電流、および、光起電圧の照射強度とバイアス電圧に対する時間応答を計測するための装置を、既報の報告を参考に整備した。本研究では、特に、電子密度の測定を簡便にするために、高速でスイッチの切り替えが可能なソリッドステートリレーを組込んだ回路を設計し、パソコンのプログラム上から制御できるようにした。測定精度の確認は、すでに同様の装置を導入している研究室での測定結果と比較することで行った。同装置を発展させて、さらに色素増感太陽電池の電子寿命を測定できる装置の製作も継続して行った。既存の測定装置よりも簡便に計測が可能になると考えられるため、データの取得ならびに解析についても継続的に取り組んでいく計画である。

(3) ヨウ素フリー型電解液を用いた色素増感太陽電池の光電変換効率ならびにインピーダンススペクトルの温度依存性の測定と解析

ヨウ素フリー型の電解液組成の電荷移動メカニズムについては、各電解液組成の電解液を用いた色素増感太陽電池の光電変換効率に及ぼすエネルギー変換効率の温度依存性を測定することによって行った。色素増感型太陽電池の光電変換効率の温度依存性については、温度が高くなると電解質の拡散の影響が大きくなり、また、温度が低くなると電解質の拡散の影響が小さくなると考えられる。この温度依存性は、光電流の大きさにも影響を与えるが、特性を低下させる逆電子移動反応にも影響を与える。従来型の電解液組成において光電変換効率の温度依存性を測定したところ、温度が高くなると光電極から電解質への逆電子移動反応が大きくなり、

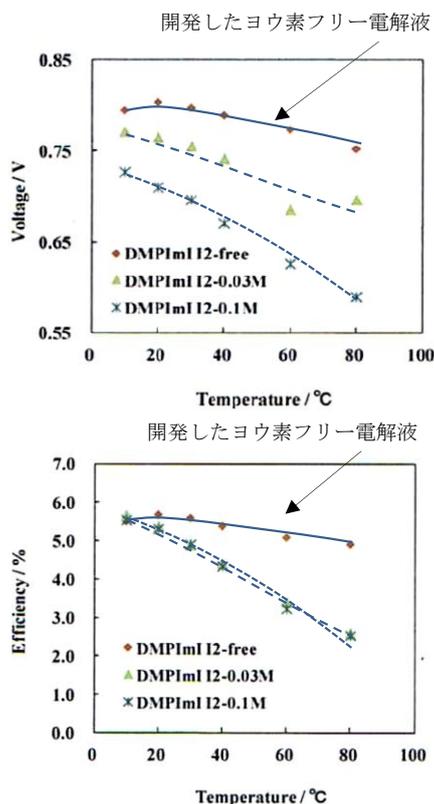


図2 開発したヨウ素フリー電解液とヨウ素含有電解質の光電変換効率の温度依存性。溶媒：アセトニトリル、電解質：1,3-dimethylpropylimidazolium iodide (DMPImI) 0.4 M。

開放電圧が低下した。一方、ヨウ素フリー型電解液においては、高温領域においても、開放電圧の低下が小さかった(図2)。このことを確認するために、作製した色素増感太陽電池の内部抵抗の温度依存性を交流インピーダンス法により測定を行った。図3にしめすとおり、ヨウ素濃度が高い場合は、温度上昇とともに内部抵抗が増大し、ヨウ素を削減すると、温度上昇とともに逆に内部抵抗が低下することがわかった。ヨウ素の存在下では、温度上昇に伴って、光電極から電解質への逆電子移動によるヨウ素イオンの還元反応が促進されるため、外部回路へ流れる電流値が小さくなり、このことが内部抵抗の増大に関連していると考えられた。一方、ヨウ素濃度が低い系においては、逆電子移動は起こりにくいため、温度上昇に伴う拡散係数の増大は、順方向の電流密度を向上させることに寄与するので、高温領域でも、性能の低下を最小限におさえることができたと考えられた。

(4) まとめ

本研究では、実質的にヨウ素を含まなくとも色素増感太陽電池の電解液を調製できることを明らかにした。また、各種測定から、この組成の電解液は、光電変換効率の温度依

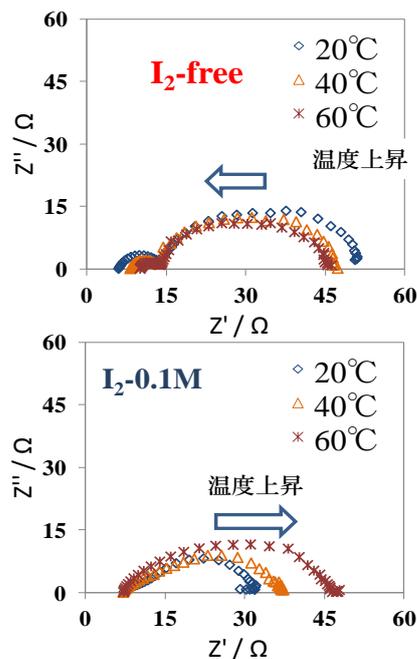


図3 開発したヨウ素フリー電解液とヨウ素含有電解質の交流インピーダンススペクトルの温度依存性。溶媒：アセトニトリル、電解質：1,3-dimethylpropylimidazolium iodide (DMPIImI) 0.4 M。1sun 光照射下におけるバイアス電圧を V_{oc} に設定して測定。

存性が小さいことがわかり、実用性も高い電解液組成であることが期待できた。現在、この電解液を用いたプラスチック色素増感太陽電池モジュールを作製し、その性能・耐久性評価も進めている。

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6件)

- ① A. Kojima, M. Ikegami, K. Teshima, and T. Miyasaka, “Highly Luminescent Lead Bromide Perovskite Nanoparticles Synthesized with Porous Alumina Media”, Chem. Lett., 査読有, 2012, 397-399.
DOI:10.1246/cl.2012.397.
- ② K. M. Lee, C. Y. Hsu, P. Y. Chen, M. Ikegami, T. Miyasaka, K. C. Ho, “Highly porous PProDOT-Et2 film as counter electrode for plastic dye-sensitized solar cells”, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 2009, 3375-3379.
DOI: 10.1039/b823011k
- ③ K. M. Lee, Y. C. Hsu, M. Ikegami, T. Miyasaka, K. R. J. Thomas, J. T. Lin, and K. C. Ho “Co-sensitization promoted

light harvesting for plastic dye-sensitized solar cells”, Journal of Power Sources, 査読有, 196(4), 2416-2421 (2011).

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.041.

- ④ T. Muto, M. Ikegami, and T. Miyasaka, “Polythiophene-based mesoporous counter electrodes for plastic dye-sensitized solar cells”, J. Electrochem. Soc., 査読有, 157, B1195-B1200 (2010).

DOI: 10.1149/1.3447740.

- ⑤ M. Wakioka, M. Ikegami, and F. Ozawa, “Stereocontrolled Synthesis and Photochemical Properties of All-Cis and All-Trans Poly(m-phenylenevinylene)s”, Macromolecules, 43 (17), 6980-6985 (2010).

DOI: 10.1021/ma101326u

- ⑥ K. M. Lee, S. J. Wu, C. Y. Chen, C. G. Wu, M. Ikegami, K. Miyoshi, T. Miyasaka, and K. C. Ho, “Efficient and stable plastic dye-sensitized solar cells based on a high light-harvesting ruthenium sensitizer”. J. Mater. Chem., 査読有, 5009-5015 (2009).

DOI: 10.1039/b903852c

[学会発表] (計5件)

- ① M. Ikegami, T. Miyasaka, “Low Temperature Preparation of Counter Electrodes for Full Plastic Film Type Dye-sensitized Solar Cells”, The 7th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience - 2010, 2010. Oct. 25, Inter Bulgo hotel (韓国大邱市)

[図書] (計2件)

- ① 池上和志、Electronic Journal PV Archives 色素増感太陽電池★徹底解説、電子ジャーナル、2010年8月3日、124頁
- ② 池上和志、Electronic Journal Archives No. 229、色素増感太陽電池の全貌★徹底解説、電子ジャーナル、2011年10月31日、140頁

[その他]

- ① ホームページ等
<http://www.cc.toin.ac.jp/sc/miyasaka>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
池上 和志 (IKEGAMI MASASHI)
桐蔭横浜大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：30375414