

研究報告書

「色素増感太陽電池のレドックス種の拡散挙動解明と高効率化への提案」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成28年3月

研究者: 柳田 真利

1. 研究のねらい

色素増感太陽電池(DSC)は、導電性ガラス、増感剤としての色素が吸着した TiO_2 多孔膜(空孔サイズが直径 10~50 nm、厚みが 10~30 μm)、酸化還元反応に関わるヨウ素イオン種を含む電解質溶液(電解液)、白金やカーボンなどの対極から構成されている。製造過程において高温、高真空のプロセスを必要としないことから低コスト化が期待され、様々な色素が増感剤として利用可能なことからデザイン性に優れた次世代太陽電池として期待されている。色素増感太陽電池は他の無機系や有機系太陽電池とは異なり、電荷輸送を担うヨウ化物イオンを含む液体の電解液を使用しているため、太陽光照射下において漏れや揮発が生じて信頼性が低い。これまで信頼性を向上させる試みとして、室温での蒸気圧が極端に低いイオン液体を電解液とする電池や電解液を固体化した電池などが検討され、信頼性の高さは示されてきたが、室温での蒸気圧が高い有機液体を電解液とする従来の有機液体型 DSC に比べて、その変換効率はより低い状況にある。

本提案では電解液中の電荷輸送や酸化還元反応に関わるヨウ化物イオン種の挙動に着目し、イオン液体を電解液とする電池と有機液体を電解液とする電池を比較しながら、ヨウ化物イオンと周囲環境の相互作用や相互作用に起因する電解液の物性を調べ、バルク中および TiO_2 /電解液界面近傍におけるヨウ化物イオンの分布や動的構造を計測・解析し、輸送過程や電荷移動過程を制御することで信頼性の高い色素増感太陽電池の高効率化を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

色素増感太陽電池(DSC)の信頼性向上と高効率化を両立するため、液漏れ、揮発など信頼性を低下させる要因となっている電解液について、電解液中のヨウ化物イオン(I_3^-/I^-)輸送と電池特性との関係を明らかにし、信頼性高いイオン液体における DSC の電池特性の向上を目指した。イオン輸送が多孔構造中とバルク輸送中で違いがあり、多孔構造中の遅い輸送特性が DSC の特性を決めていることがわかり、高信頼性 DSC を高効率化していくには多孔構造中における速いイオンや電荷輸送特性を有する電解質や電荷輸送剤の必要性がより浮き彫りになった。

研究テーマ A 「評価用試料の設計・試作および太陽電池セルの高効率化」では、電解液材料に依存した色素増感太陽電池の光電変換特性をまとめ、研究テーマ B とリンクして電解液中のヨウ化物イオンの拡散過程(拡散係数、輸送距離、濃度)に依存することを示し、ヨウ化

物イオンの拡散係数を向上することによりイオン液体を用いた DSC でも性能が向上することがわかった。

研究テーマ B 「電荷輸送特性評価」では、光干渉法などの光学的な手法は DSC が液体であることによる DSC 断面測定の高難さ、空間分解能の悪さから計測を保留し、拡散方程式からの計算手法によりヨウ化物イオン濃度の空間分布とその時間変化を追跡した。ヨウ化物イオンの溶解度(析出)や拡散律速状態を避けるために、 I_3^- の濃度を 0.07M 以下、 I_3^- のバルク電解液中の拡散係数を $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 以上、多孔子構造中のイオン輸送を補うために DSC には電解液バルク層が必要であることがわかった。

研究テーマ C 「高輝度放射光を利用した回折・散乱実験による特性評価」では、高輝度放射光を利用した X 線分光などから TiO_2 多孔膜の表面に吸着する色素の吸着状態を原子レベルで解析し、チオシアナート Ru 錯体(N719)の特異な吸着状態を明らかにし、電池の光捕集率向上に必要不可欠となる共吸着系における共吸着色素(D131)の役割を明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A 「評価用試料の設計・試作および太陽電池セルの高効率化」

電子収集電極である透明導電酸化膜電極と裏面金属電極によって TiO_2 多孔膜を挟みこむサンドイッチ構造 DSC を作製し、電子輸送特性向上からヨウ化物イオンとの再結合などを抑え、高信頼性 DSC の光電変換効率向上をめざした。電子を素早く収集することが可能となったが、 TiO_2 多孔構造中のヨウ化物イオンの輸送が律しているため、光電変換効率向上ができなかった。そこでイオン液体を用いた DSC の電池特性を調べた。太陽光照射下で電解液中のヨウ化物イオン(I_3^-)が対極へ輸送するイオンの流れ(J_{lim})と光で生じた電子の流れ(J_{ph})を定義すると、揮発性電解液などの有機溶媒系の電解液では $J_{\text{lim}} > J_{\text{ph}}$ のため、イオン輸送過程は無視できるが、イオン液体などの電解液では $J_{\text{lim}} < J_{\text{ph}}$ となるため、電池特性が電解液のイオン輸送過程に依存することが明らかになった。 J_{lim} は DSC の理論最大短絡電流密度である約 30 mAcm^{-2} 以上は必要である。 J_{lim} を決める要因は基本的にヨウ化物イオン(I_3^-)の濃度、拡散係数、そして移動距離である。特に拡散係数において、イオン液体の粘性と拡散係数の関係は濃度が一定の条件下で、粘度増大とともに拡散係数が小さくなる物質拡散に支配された関係が得られ、グロータス機構に類似した顕著な輸送特性を見出すことができなかった。しかし、研究テーマ B から見積もった各因子が適正值になる電解液条件においてイオン液体などの電解液であっても電解液の混合系において、有機液体系の電解液と同等の電池特性が得られることがわかった。

研究テーマ B 「電荷輸送特性評価」

研究テーマ A との連動から色素増感太陽電池における TiO_2 多孔膜と電解液バルク層を含むイオン輸送過程について単純なモデルを構築した。通常に用いる電解液の組成を基準として以下の 2 点のモデル前提を立てた。

(1) I^- の濃度は I_3^- より倍以上の濃度であることから変化を無視した。

(2) 電子輸送における電荷再結合の影響は I_3^- の濃度変化では無視できる量とした。

(3) TiO_2 多孔構造中における I_3^- の拡散係数 (D_{ox}) はバルク層の拡散係数 (D^b_{ox}) より小さいことが分かったため、 $D^b_{ox} = \beta D_{ox}$ ($\beta > 1$) とした。

TiO_2 多孔膜の膜厚を d とし、電池の導電性ガラス表面から対極までの距離 T を決めて導電性ガラスからの距離 x について I_3^- の濃度分布 (C_{ox}) の時間 (t) 変化を以下の式で表した。

$$0 \leq x \leq d$$

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} + \frac{\alpha I_0}{2\rho} \exp(-\alpha x)$$

(1)

$$d \leq x \leq T$$

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D^b_{ox} \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} \quad (2)$$

ここでは I_0 は光量、 d は TiO_2 多孔膜の空孔率、 α は多孔膜の吸光係数である。光を照射して定常状態に達した場合、式1と2の左辺は0となる。

(i) $x=0$ での境界条件として、 $x=0$ では濃度勾配がない。

(ii) $x=d$ での境界条件として、

(a) $x=d$ での濃度は一定であることから、式1と式2の $x=d$ の値は同じとした。

(b) $x=d$ で I_3^- が TiO_2 多孔膜から抜け出す速度と I_3^- がバルク層へ移動する速度は同じ。

以上の計算から電池内部の I_3^- の濃度分布を求めた。

$$0 \leq x \leq d$$

$$C_{ox}(x) = -\frac{I_0}{2\rho D_{ox}} \left(x - \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha x}) \right) + C_{ox}(0) \quad (3)$$

$$d < x \leq T$$

$$C_{ox}(x) = \frac{I_0}{2D^b_{ox}} (1 - e^{-\alpha d})(d - x) - \frac{I_0}{2\rho D_{ox}} \left(d - \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha d}) \right) + C_{ox}(0) \quad (4)$$

$C_{ox}(0)$ は透明電極近傍の I_3^- の濃度であり、以下の式で表すことができる。

$$C_{ox}(0) = C^0_{ox} + \frac{I_0}{2D_{ox}} \frac{\left(\frac{d}{2} - \frac{1}{\alpha} + \frac{T-d}{\rho} \right) d + (1 - e^{-\alpha d}) \left\{ \frac{1}{\alpha^2} + \left(\frac{1}{2\beta} (T-d) - \frac{1}{\alpha\rho} \right) (T-d) \right\}}{\rho d + (T-d)} \quad (5)$$

ここで C^0_{ox} は I_3^- の初期濃度である。例として図1に電池内部の I_3^- の濃度分布を示した。光照射下で透明電極近傍の濃度 ($C_{ox}(0)$) が一番、大きくなる。従って、 $C_{ox}(0)$ が I_3^- の飽和濃度を超

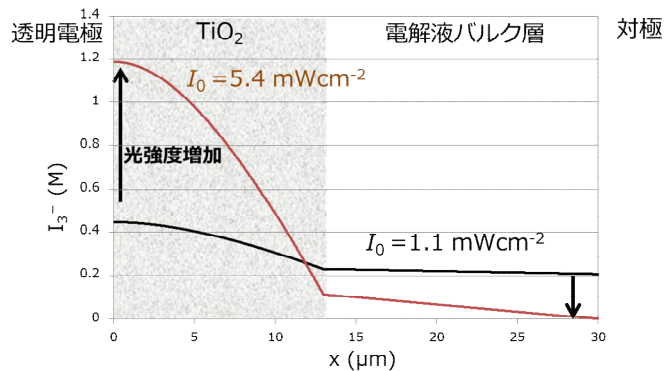


図1 色素増感太陽電池の I_3^- の濃度分布 ($T=30 \mu\text{m}$, $d=13 \mu\text{m}$, $\Phi=1$, $C^0_{ox}=0.26 \text{ M}$, $\alpha=1210 \text{ cm}^{-1}$, $\rho=0.6$, $D^b_{ox}=1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D^b_{ox}=10D_{ox}$)。

えると I_3^- 塩が析出してしまふ。 I_3^- の飽和濃度は 0.26 M であることから、 I_3^- 塩が析出しないためには C_{ox}^0 は 0.07 M 以下にする必要があることがわかった。 C_{ox}^0 を 0.07 M とし、適切な I_3^- の D_{ox}^0 を見積るとは $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 以上が必要であることが示された。また電解液バルク層についてこれまで無い方が電池の直列抵抗を小さくできるため、電池特性において好ましいとされてきたが、信頼性の観点から、DSC の J_{lim} を大きくするためには対極で還元する I_3^- の欠乏を防ぎ、ある量を維持するため電解液バルク層が必要であることが示された。

研究テーマ C 「高輝度放射光を利用した回折・散乱実験による特性評価」

TiO₂/色素/電解液界面におけるイオンや分子と TiO₂ 表面との相互作用を明らかにする目的で、高エネルギー加速器研究機構の X 線吸収分光法 (NEXAFS) や X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、

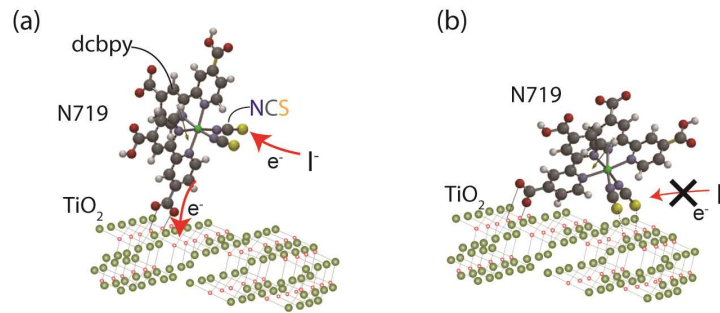


図 2 吸着構造模式

(a) N719 が D131 と共吸着した時の N719 の吸着構造 (b) N719 単独の場合

TiO₂ 膜電極上の色素吸着状態の検討を行った。TiO₂ 多孔膜における色素吸着状態を検討し、吸着状態と光電変換効率の相関を調べた。N719 や BD の典型的な NCS 配位子を有する色素単独を吸着させた場合、と色素と D131 を共吸着させた場合において電池特性を調べると、色素単独に比べて共吸着の方の変換効率が大きくなることがわかった。D131 は 400 nm 付近に強い増感作用を有するため、太陽電池の光電流アクションスペクトルにおいて 400 nm 付近の外部量子収率向上が観測されるが、D131 の吸収波長以外の波長領域でも外部量子収率の向上が観測された。色素単独で吸着した場合、NCS 配位子の S 原子が TiO₂ 表面と強く相互作用し、色素が電解液側のヨウ化物イオンから電子を受け取ることができないことが考えられる(図 2(b))。一方で、共吸着では NCS 配位子の S 原子と TiO₂ 表面の相互作用が消失することで、色素はヨウ化物イオンから電子を受け取りやすい吸着構造になったと考えた(図 2(a))。以上の色素の共吸着における吸着状態の変化により、D131 の増感作用以外の波長領域でも外部量子収率の向上が観測された。

3. 今後の展開

これまで、ヨウ化物イオンの輸送と電池特性の相関を解明することにより、輸送距離、濃度の適正化に加えて、拡散係数を改良する(電解液の粘度を低下させる)ことで、イオン液体の輸送特性を有機液体系並みに向上できることを示した。しかし、輸送特性の改良は物質拡散に由来するものであり、イオン液体といった高粘度の電解液での拡散係数の向上や多孔構造内における多孔構造の側壁へのイオン衝突に由来する拡散係数の低下を防ぐ手段を見出すには至っていない。また TiO₂/色素/電解液界面において、色素と TiO₂ の相互作用、色素吸着状態は検討できたものの、イオンの分布や界面での相互作用について解明に至っていない。今後、プロトンイオンが水中で玉突きのように伝達していくグロータス機構と同じように説明さ

れるヨウ化物イオンのイオンパスを利用した高効率輸送機構の発現によって、多孔構造中の輸送特性を向上していきたい。液体である場合、熱振動、溶媒和などにより効果が顕著化しにくい。また実用化の観点からも色素増感太陽電池は液体から固体にしなければ信頼性を劇的に向上させることができない。今後、DSC に用いられているヨウ化物イオンを含む固体電解質の研究を行い、ヨウ化物イオンの配列、密度などを固体中に固定、制御することにより、イオンパスによる輸送特性の向上を目指しつつ、TiO₂/色素/電解質界面の検討を行うことにより、固体電解質を用いた DSC の電池特性を向上したい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目的の達成状況

- ・色素増感太陽電池(DSC)における電解液について系統的な検討を行い、ヨウ化物イオンの輸送距離、濃度、拡散係数においてそれぞれの因子と DSC 特性との相関を明らかにし、I₃⁻の濃度、イオン液体材料、色素などを工夫して有機液体型電池並みの性能を得た。
- ・電荷収集電極構造に依存した TiO₂ 膜中の電子輸送の検討を行い、サンドイッチ構造の電荷収集電極を利用して速い電子収集を見出した。
- ・TiO₂ 多孔膜の表面に吸着する色素の吸着状態を原子レベルで解析することにより色素の特異な吸着状態を明らかにし、電池の光捕集率向上に必要不可欠となる共吸着系における共吸着色素の役割を明らかにした。今後、電解液側の電気二重層に至る色素とヨウ化物イオンとの相互作用の検討を進めたい。
- ・イオン液体中のヨウ化物イオンの輸送は物質拡散で説明することができるものの、ヨウ化物イオン間の電荷移動やグロータス機構で説明されるイオンパスの高効率発現には至っていない。固体電解質中のイオン間距離や輸送特性から発現を試みたい。
- ・イオン液体を用いた DSC を有機溶媒系電解液並みのまたはそれ以上の高い効率を得るまでには至っていない。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

- ・輸送特性における TiO₂ 多孔構造依存性や TiO₂ 界面状態の検討に 1 名の研究補助員、イオン液体材料の評価や種々の条件の DSC の評価を検討するため 1 名の研究補助員の体制で検討を行った。種々のイオン液体を用いた DSC の評価、各材料の輸送特性評価を系統的に行うことで、イオン輸送特性と DSC の電池特性の相関が明らかになり、DSC における電解液の条件を明確にすることができた。しかし光電変換効率向上には検討項目が多く、すべて検討する必要があったものの、材料をもっと絞って検討するべきであった。
- ・研究費では、当初計画において水や空気の影響を考慮しておらず、グローブボックス等の設備で予算を増加してもらった。季節に依存した湿度でイオン液体材料の粘度や輸送特性が変化するなどの問題を排除することができ有効であった。各年の研究費は計画通り進んだが、人件費において、研究補助員の都合で退職などがあり、人員体制におけるリスク認識をしっかりとつことが必要であるとわかった。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

- ・色素増感太陽電池(DSC)の電解液材料開発研究において、これまで電池特性のみ評価で

材料の良し悪しを決める傾向があったが、本研究によって各材料の輸送因子(拡散係数や濃度)から電池特性を予想できることが可能となった。

・企業における DSC の研究は室内用途において実用化を模索している。本研究によって各光強度に対して必要な電解液の輸送特性を明示することができる。

・DSC の電解液は固体化への方向は確実で、液漏れに加え、液体分子と色素との相互作用の強さを要因とする色素の TiO₂からの脱離を抑えるためにも多孔構造中でも高い電荷輸送が必要で本研究は DSC の必要な輸送特性を明示している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

イオン液体を使った色素増感太陽電池のシミュレーションをイオン濃度、拡散係数、電解質膜厚を使って行い、目標効率を達成するための条件(拡散係数、ヨウ素濃度)を提案していることは評価できる。

上記目標値を従来の方法で、また現存するイオン液体を用いて達成することは現状では困難なようであるが、それを克服するためにマテリアル以外の、セル構造、界面構造等の提案、実証があれば今後の研究に役に立つと思われる。例えば、ヨウ素濃度を高くしてチタニア界面でヨウ素の析出が起こったとしても、それは固体化の一部と考えヨウ素析出で問題となる界面構造を提案するなど。

残された期間は短いですが、今後のイオン液体型色素増感太陽電池の高効率化に貢献できる提案にまとめ上げてほしい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. 本田充紀, 柳田真利, 韓礼元. Effect of co-adsorption dye on the electrode interface (Ru complex/TiO ₂) of dye-sensitized solar cells, AIP ADVANCES 2013,3, 072113 |
| 2. 本田充紀, 柳田真利, 韓礼元, 宮野健次郎. X-ray Characterization of Dye Adsorption in Coadsorbed Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 17033-17038 |
| 3. 本田充紀, 柳田真利, 韓礼元, 宮野健次郎. Investigation of the influence of coadsorbent dye upon the interfacial structure of dye-sensitized solar cells. J. Chem. Phys. 2014, 141, 174109 |
| 4. 柳田真利. Charge transport in dye-sensitized solar cells. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2015, 6, 015010 |
| 5. 柳田真利. The role of the bulk electrolyte layer in I ₃ ⁻ ion transport in dye-sensitized solar cells. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54, 124301 |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)



学会発表

1. 柳田真利. 色素増感太陽電池におけるヨウ素系電解液の輸送特性, 第 9 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 京都, 2012 年 5 月 31 日
2. 柳田真利、沼田陽平、韓礼元. Effect of the charge collection electrode on the electron transport and electron collection in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ film, The 6th International Workshop on ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, ベトナム, 2012 年 11 月 1 日
3. 柳田真利. 色素増感太陽電池における電解液のイオン輸送特性, 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 金沢, 2013 年 5 月 28 日
4. 柳田真利、本田充紀. Effective charge collection from dye-sensitized nanocrystalline TiO₂, Solar Energy for World Peace, トルコ, 2013 年 8 月 12 日
5. 柳田真利, 韓 礼元. Effective charge collection from dye-sensitized nanocrystalline TiO₂, Global Photovoltaic Conference 2013 & the 8th Asian Conference on Dye-Sensitized and Organic Solar Cells(DSC-OPV8), 韓国, 2013 年 11 月 24 日
6. 柳田真利, Charge transport in dye-sensitized solar cells, The 7th International Workshop on ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, ベトナム, 2014 年 11 月 5 日
7. 柳田真利、韓 礼元. The I₃⁻ ion transport in the electrolyte solution of dye-sensitized solar cells, The 6th World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, 京都, 2014 年 11 月 25 日
8. 柳田真利、本田充紀. Suitable parameters of I₃⁻ ion transport in the electrolytes of dye-sensitized solar cells, Hybrid and Organic Photovoltaic Conference (HOPV) イタリア, 2015 年 5 月 9 日

著作物

太陽電池技術ハンドブック 第 9 章 9.3 電解質と対極材料 ISBN 978-4-274-21399-1

プレスリリース

色素増感太陽電池の色素吸着構造を分子レベルで解明

ー 色素吸着構造制御に成功 ー平成 25 年 10 月 10 日

<http://www.nims.go.jp/news/press/2013/10/p201310100.html>