

# ナノコンポジットイオンゲルを用いた色素増感太陽電池

大阪大学 柳田 祥三\*1  
横浜国立大学 渡邊 正義\*1  
材料技術研究所 松井 浩志\*2・岡田 顕一\*2・臼井 弘紀\*2・江連 哲也\*2・田辺 信夫\*3

## Dye-sensitized Solar Cells Using Nanocomposite Ion-gel Electrolytes

Dr. S. Yanagida, Dr. M. Watanabe, H. Matsui,  
K. Okada, H. Usui, T. Ezure & Dr. N. Tanabe

色素増感太陽電池（DSC）は、低コストで環境に優しいなどの特徴から次世代太陽電池として期待されている。実用化のためにはいくつかの課題があるが、その一つに耐久性・信頼性向上を目的とした電解質改質があげられる。当社では、ナノ粒子によって不揮発性のイオン性液体を擬固体化したナノコンポジットイオンゲル電解質を用いたDSCの開発を行い、従来のイオンゲル系では達成困難であった高効率化と電解質ゲル化の両立に成功した。本報では、その太陽電池特性の詳細について述べるとともに、実用デバイスに作り上げる上での要素技術についてもあわせて説明する。

Dye-sensitized solar cells (DSC) are expected to be the next-generation solar cell, because they can be fabricated at low cost and use no harmful materials. There are several tasks for practical use and, as one of those tasks, it is necessary to improve electrolyte materials for improvement of long-term stability and reliability of cells. We developed a nanocomposite ion-gel electrolyte that was a gelled ionic liquid electrolyte with several nano-particles. The nanocomposite ion-gel type cell successfully attained both increase of conversion efficiency and quasi-solidification of the electrolyte. In this report, details about the photovoltaic property of the cell are described and technological subjects in the fabrication of practical DSC devices are also introduced.

### 1. ま え が き

近年、クリーンエネルギーである太陽光発電への期待はますます高まっており、太陽電池の生産量・設置数も年々増加している。色素増感太陽電池（DSC）<sup>1)</sup>は低コスト、低環境負荷といった魅力的な特徴を有し、次世代太陽電池の有力候補と目されているが、実用化にあたっては高効率化、高耐久化、大面積化などが主な課題となっている。筆者らはこれまでに、電解質改質<sup>2) 3)</sup>による高耐久化および大面積化<sup>4)</sup>を含むデバイス作製技術に特に重点をおき、前述の課題を達成すべく開発を進めてきた。本報では、新たに開発中のナノコンポジットイオンゲル電解質に焦点をあて、従来の系では見られないユニークな特性および、これを適用する上でのデバイス化技術について報告する。

### 2. イオンゲル型DSCの概要

DSCの一般的な構成としては、透明導電基板上に形成されたTiO<sub>2</sub>などの半導体多孔質膜とその表面に担持され

た増感色素とからなる光電極、これに対向して配置される白金被覆対極を有し、両電極間にはI<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>などのレドックス対を含む電解液が充填される（図1）。この電解液には、通常アセトニトリルなどの揮発性有機溶媒が用いられるが、揮発や液漏れに起因する長期安定性、信頼性の

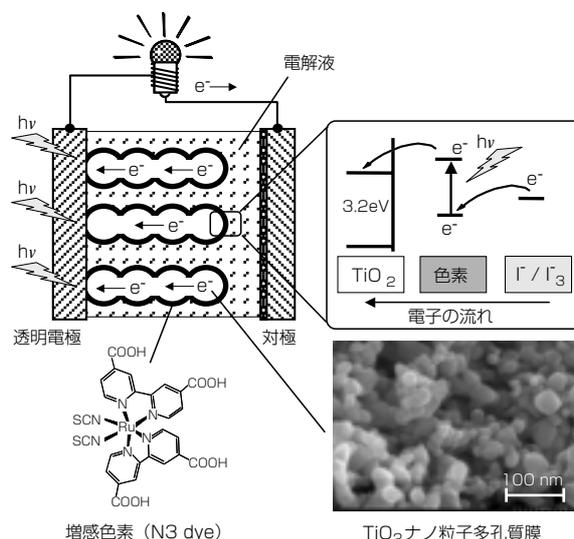


図1 色素増感太陽電池の構造  
Structure of a dye-sensitized solar cell

\*1 (工博)  
\*2 機能部品材料開発部  
\*3 機能部品材料開発部長 (工博)

表1 これまでに報告されている固体または擬固体電解質を用いたDSCの例（不揮発性電解質系に限定）  
Examples of solid / quasi-solid electrolytes for DSC (non-volatile electrolyte system)

電解質（ホール輸送材）分類	組成の特徴	研究グループ
イオンゲル (イオン性液体+ゲル化剤)	物理ゲル HMIm-I+低分子ゲル化剤（水素結合により擬似的な三次元網目構造を形成） <sup>5)</sup>	阪大
	MPIIm-I+PVdF-HFP（高分子ゲル化剤） <sup>6)</sup>	EPFLなど
	化学ゲル MPIIm-I+PVP/多官能性ハロゲン化合物 <sup>7)</sup>	東芝, 九工大
その他	MPIm-I+シリカ粉 <sup>8)</sup>	EPFL
完全固体	CuI, CuSCNなど <sup>9)</sup>	IFSスリランカ, 静大など

HMIm-I; 1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide

MPIIm-I; 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide

PVdF-HFP; Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)

PVP; Polyvinylpyridine

低さが問題とされており、解決策として電解質の不揮発化、固体化が試みられている（表1）<sup>5)-9)</sup>。その代表格の一つにイオン性液体やこれをゲル化したイオンゲルの適用をあげることができる。イオン性液体は正・負イオンのみから構成される液体であり、不揮発性、難燃性など種々のユニークな特性からDSCの電解質用としても期待されている。また、イオン性液体を適用した電解液は、適当なゲル化剤を用いて化学的、物理的に擬固体化させることも可能である。このようなイオンゲル電解質は揮発や液漏れ問題から解放された非常に魅力的な材料であり、実用DSCに最も近い形態の一つと考えられる。一方でイオンゲル型セルの出力は、従来の揮発性電解液を用いた系と比較して低くなる傾向にあるため、この出力のギャップをいかにして縮めるかが重要な課題となる。また流動性を欠くため、実デバイスとして用いるには、セル内部に満遍なく電解質を充填するための有効な手法の開発も必要である。

### 3. 試験セルの作製および測定方法

実験に用いた標準的なセル構成は以下に示す通りである。

透明電極にはフッ素ドーパ酸化スズ（FTO）膜付きガラス基板、またはFTO/ITO複合膜付きガラス基板<sup>10)</sup>を用いた。TiO<sub>2</sub>多孔質膜は、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子を含むスラリー（Solaronix T）を透明導電基板上に塗布・乾燥した後、450℃で焼成することにより作製した。さらに、この多孔質膜の上にサブミクロンサイズのTiO<sub>2</sub>粒子からなる反射層を同様の手法により形成した。増感色素にはN3色素（Ru(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>）を用い、さらに、対極には白金層をスパッタ形成したFTO基板を用いた。

電解液は、イオン性液体中に1-Ethyl-3-methylimidazolium iodide, LiI, I<sub>2</sub>, 4-*t*-ブチルピリジン を所定量溶解させたものを用いた。イオン性液体には1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMIm-TFSI), 1-Hexyl-3-methylimidazolium iodide (HMIm-I), 1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide (EMIm-DCA)を用いた（図2）。

ナノコンポジットイオンゲル電解質の調製は次の手順

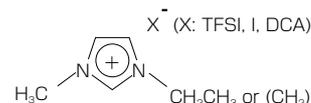


図2 評価に用いたイオン性液体の構造  
Structure of ionic liquids in this study

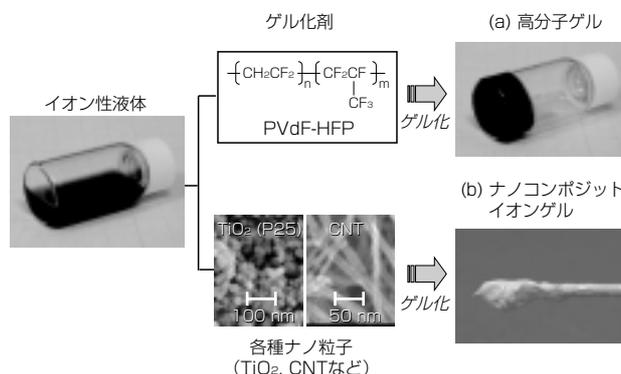


図3 高分子イオンゲル電解質およびナノコンポジットイオンゲル電解質の外観

View of a polymer type ion-gel electrolyte and a nanocomposite ion-gel electrolyte

にて行った。上述のイオン性液体型電解液に所定量（1～10wt%）のナノ粒子を加え、乳鉢中でよく混練した。これを約2000Gの遠心加速度で遠心分離して余剰な液体成分を除去することにより、ペースト状のナノコンポジットイオンゲル電解質を得た。

試験セルはオープンセルとし、調製したナノコンポジットイオンゲル電解質を光電極表面に塗りつけ、これを対極と直接重ね合わせるにより作製した。電極サイズは、大型セル作製時を除き9 mm×5 mmを標準とした。

太陽電池試験はAM1.5にスペクトル調整したソーラシミュレータ（ESS-150A, 英弘精機）を用い、100 mW/cm<sup>2</sup>の照射条件にて実施した。

### 4. 高分子ゲル化剤を用いたイオンゲル型DSC

イオンゲル電解質開発の第一ステップとして、ポリフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体（PVdF-HFP）をゲル化剤として用いたイオンゲル型DSCの特性を評価した。PVdF-HFPは比較的よく知られた高分子ゲル化剤であり、種々のイオン性液体に対しても安定な物理ゲル（図3）を形成できる。

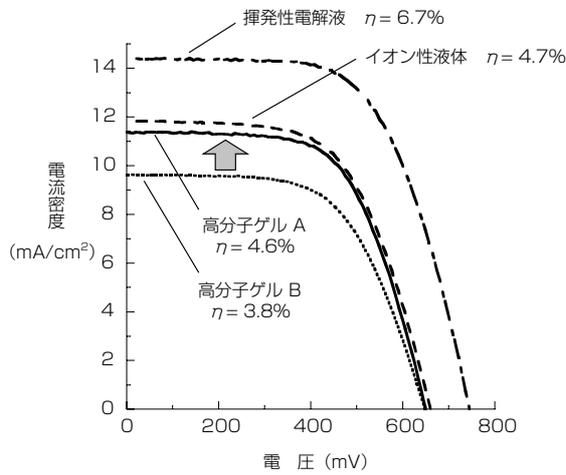


図4 高分子イオンゲル電解質を用いたDSCのI-V特性。揮発性電解液；メトキシアセトニトリル系，イオン性液体；EMIm-TFSl系，高分子ゲル；EMIm-TFSl + PVdF-HFP（最適化後；高分子ゲルA，最適化前；高分子ゲルB）  
I-V characteristics of DSC using a polymer type ion-gel electrolyte

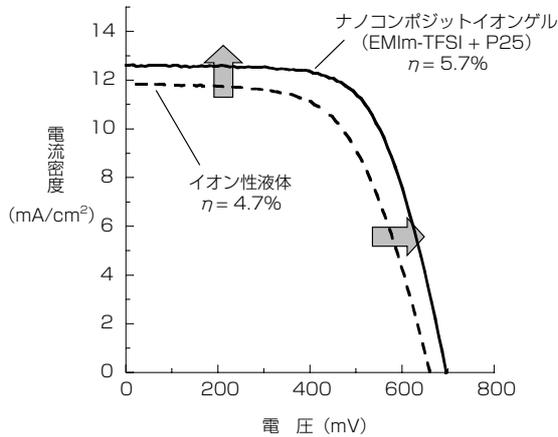


図5 ナノコンポジットイオンゲル電解質を用いたDSCのI-V特性。イオン性液体；EMIm-TFSl系，ナノコンポジットイオンゲル；EMIm-TFSl + TiO<sub>2</sub> (P25)  
I-V characteristics of nanocomposite ion-gel type DSC and bare ionic liquid type DSC

図4はPVdF-HFPゲルでの結果を含む各種電解質系DSCのI-V特性である。当初，作製したイオンゲル型セルでは図中（高分子ゲルB）に示される通り，イオン性液体系と比較して電流が大きく低下した。主な要因としては，多孔質膜内へのイオンゲル充填が不十分であること，電荷を運ぶイオンの移動がゲル化によって阻害されることなどが考えられる。これに対して，充填法やゲル化剤添加量の最適化を図った結果，最終的にゲル化前と比較して遜色のないレベルまで特性を改善することができた（高分子ゲルA）。

しかしながら，このようにPVdF-HFPに代表される高分子ゲル化剤や低分子ゲル化剤を用いた場合，通常期待されるセル特性はゲル化前よりも低いか同等レベルまでである。これは，電荷移動の妨げとなる成分を含むゲル電解質の構成上やむを得ない特性であるが，イオン性液

表2 各種ナノ粒子を用いて作製したナノコンポジットイオンゲル型DSCの特性  
PV performance of nanocomposite ion-gel cells using several nano-particles

ゲル化に用いたナノ粒子	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
TiO <sub>2</sub>	12.5	696	0.65	5.7
SiO <sub>2</sub>	12.5	719	0.64	5.8
SnO <sub>2</sub>	12.1	679	0.61	5.0
ITO	12.5	685	0.60	5.1
カーボンブラック	11.0	672	0.65	4.8
MW-CNT	12.0	706	0.57	4.8
イオン性液体	11.8	661	0.60	4.7

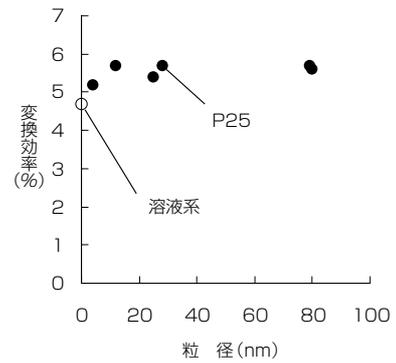


図6 ナノコンポジットイオンゲル中のTiO<sub>2</sub>ナノ粒子径の影響（結晶系はアナターゼ，P25のみアナターゼ／ルチル）  
Dependence of conversion efficiency on the TiO<sub>2</sub> particle size in the nanocomposite ion-gel electrolyte

体を用いたDSCの出力は揮発性電解液系での結果に及んでおらず（図4），この差を縮めるべくさらなる工夫が必要である。

## 5. ナノコンポジットイオンゲル電解質の開発

### 5.1 太陽電池特性

前述のような従来型イオンゲルに対して，筆者らは，ナノ粒子を用いてイオン性液体を擬固体化したナノコンポジットイオンゲル電解質の開発に着手し，この電解質がゲル化前よりも高い太陽電池特性を導くという非常にユニークかつ優れた特性を持つことを見いだした。このような手法によるイオン性液体のゲル化としては，単層カーボンナノチューブ (CNT) やシリカ粒子を用いたものが知られている<sup>8) 11)</sup>が，ゲル化に伴う出力向上はこれまでのところ報告例が無い。

ナノコンポジットイオンゲル電解質は図3に示すようなペースト状の擬固体電解質で，非常にチクソ性に富み，静止状態では流動性を示さないが光電極上に塗布する際にはヘラ等で容易に塗り広げることができた。

作製したナノコンポジットイオンゲル型セルのI-V特性を図5に示す。従来系と異なり，ゲル化前と比較して短絡電流密度  $J_{sc}$ ，開放電圧  $V_{oc}$ ，フィルファクタ  $FF$  いずれ

のパラメータにも改善がみられ、ゲル化前  $\eta = 4.7\%$  に対してゲル化後では  $\eta = 5.7\%$  という高い光電変換効率を得た。

種々のナノ粒子を用いてナノコンポジットイオンゲル電解質を調製し、同様に太陽電池特性を評価したところ、TiO<sub>2</sub>以外のナノ粒子を用いた場合でも効果がみられた(表2)。ただし、ナノ粒子によって出力増大の度合いに差があり、これまでのところTiO<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>といった金属酸化物ナノ粒子を用いた系の特性が良好である。また、ナノ粒子をTiO<sub>2</sub>に固定して一次粒子径と光電変換効率との関係の評価したところ、図6に示すように粒径によらず特性は向上したが、一方で、明確な粒径依存性は観察されなかった。これは、電解液中においてナノ粒子が一次粒子でなく凝集体として分散しているためと考えている。現在推定しているナノコンポジットイオンゲル電解質の電荷輸送機構(後述)からは、電解質特性が添加粒子サイズに影響されると考えられ、今後、分散状態を制御することでより優れた特性も引き出せるものと期待している。

次に、適用するイオン性液体の種類を変えたところ、

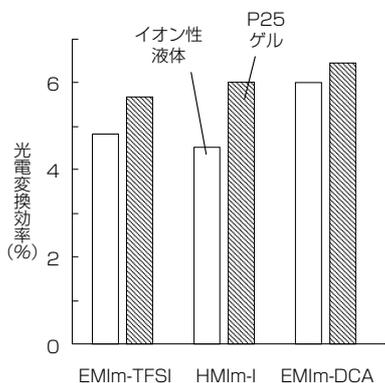


図7 各種イオン性液体を用いたナノコンポジットイオンゲル型セルの特性比較

Comparison of conversion efficiency of nanocomposite ion-gel type cells using several ionic liquids

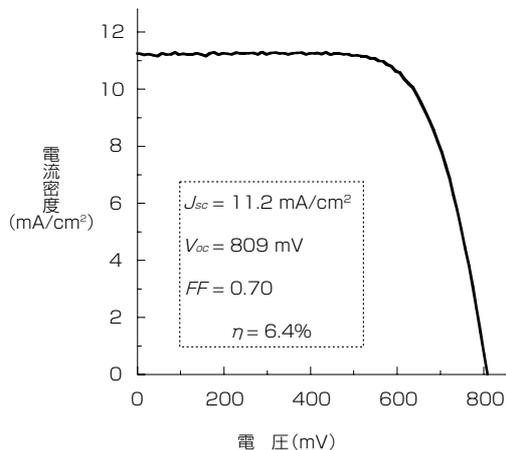


図8 イオン性液体EMIm-DCA + TiO<sub>2</sub> (P25)系ナノコンポジットイオンゲル型DSCのI-V特性  
I-V characteristics of the nanocomposite ion-gel type DSC with EMIm-DCA + P25 system

図7のように、いずれもゲル化前よりも高い出力を得られることがわかった。特に、イオン性液体EMIm-DCA(横浜国大にて開発中)<sup>12)</sup>とTiO<sub>2</sub>(P25)との組み合わせによる系にて $\eta = 6.4\%$ というイオンゲル型DSCとしては非常に優れた光電変換効率を得た(図8)。この値は、先に示した揮発性電解液系での出力と比較しても9割以上のレベルまで迫るものである。今後、組成や混練条件に関してより詳細に検討していくことで、さらなる高効率化が可能であろうと考えている。

5.2 電荷移動に関する考察

ナノコンポジットイオンゲル型セルの特性がゲル化前よりも向上する要因を解明するため、ゲル化前後での $\Gamma/I_3^-$ レドックス対の見かけの拡散係数 $D_{app}$ <sup>13)</sup>を比較した(表3)。 $D_{app}$ は電解質中における電荷の移動速度を反映したパラメータであり、白金マイクロ電極を用いて実施したサイクリックボルタメトリーの結果を基に算出した。 $D_{app}$ は、ゲル化後では顕著に増大しており、この結果、ナノコンポジットイオンゲルの形成により電荷移動速度が促進されることが明らかになった。

$\Gamma/I_3^-$ レドックス対を含む電解液中では、最もシンプルな形式としては図9-(a)のようなキャリアの物理拡散により電荷が移動する。これに対して、イオン性液体中においては、 $\Gamma/I_3^-$ の濃度が高くなると物理拡散のみでなく交換反応を伴う電荷移動(図9-(b))が生じる<sup>13)</sup>。交換反応に基づく電荷移動では実際の物質移動を伴わないため、高

表3 ゲル化前後での電荷移動速度(見かけの拡散係数  $D_{app}$ )の比較

Apparent diffusion coefficients;  $D_{app}$  of  $\Gamma/I_3^-$  before and after gelation

イオン性液体	ゲル化に用いたナノ粒子	見かけの拡散係数 $D_{app}$ ( $\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ )
EMIm-TFSI	ナシ(液体)	3.7
	TiO <sub>2</sub> (P25)	6.0
	カーボンブラック	4.7
HMIm-I	ナシ(液体)	1.5 - 1.6
	TiO <sub>2</sub>	2.8 - 3.2

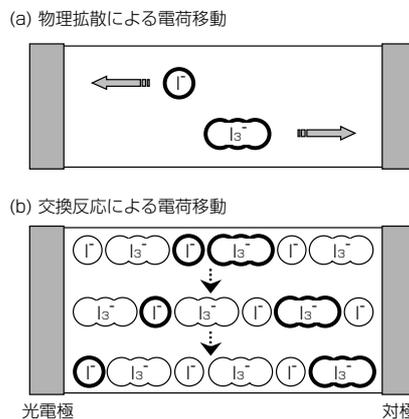


図9 イオン性液体中における電荷移動機構の概念図  
Schematic drawing of charge transport mechanisms in ionic liquid

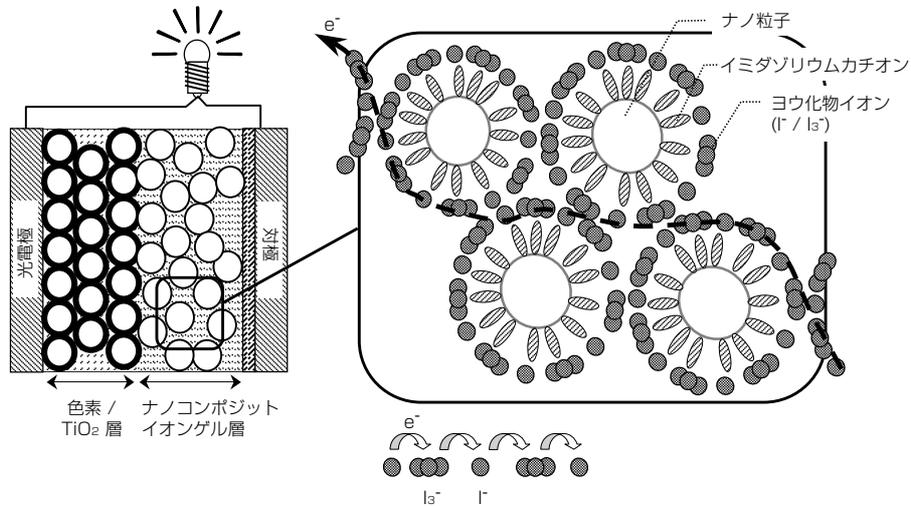


図10 ナノコンポジットイオンゲル電解質中における電荷移動の推定機構

Schematic drawing of a proposed charge transport mechanism in the nanocomposite ion-gel electrolyte

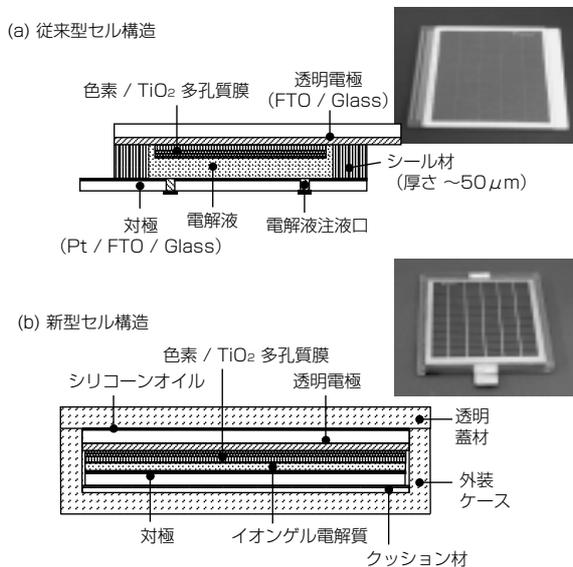


図11 従来型セル構造および開発中の新規セルパッケージ構造の概念図

Comparison of DSC packages between conventional type and novel type

粘度電解質中においても迅速な電荷移動が可能となる。

ナノコンポジットイオンゲル電解質においてもゲル化に伴う物理拡散速度の向上は想定しづらいことから、交換反応由来の電荷移動が促進されていると考えられ、現在のところ図10のようなモデルを推定している。つまり、添加したナノ粒子表面にイミダゾリウムカチオンが吸着<sup>14)</sup>することで、対アニオン ( $I^-/I_3^-$ ) がナノ粒子表面に集まる。この見かけ上濃縮・配向した  $I^-/I_3^-$  レドックス領域を導電パスとして交換反応による迅速な電荷移動が進むものと考えている。従来の電解液系では、 $I_3^-$  による光吸収や再結合の影響により残念ながら濃厚領域を有効活用できてなかったのに対し、ナノコンポジットイオンゲル電解質においては、上記の機構によって絶対的なヨウ化物濃度を増やすことなく交換反応に基づく電荷移動を

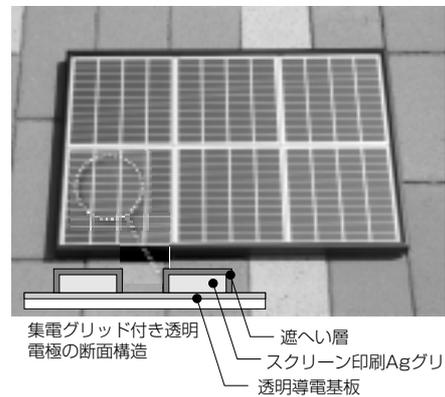


図12 試作した450 mm x 300 mm ナノコンポジットイオンゲル型DSCモジュールの外観  
View of a nanocomposite ion-gel type DSC module with a size of 450 mm x 300 mm

促進できているものと推察される。

### 5.3 デバイス化技術

ここまで述べてきたように、ナノコンポジットイオンゲル電解質は不揮発性、擬固体、高出力といったDSCの実用化に対して有望な特性を有しているが、これを用いて実デバイス化していくためには電解質の充填法やセルの大型化などの点で課題があった。

実験室用のオープンセルを除けば、通常、DSCは図11-(a)のような構造をとり、電解液は裏面に設けた注液口より圧力差や毛細管現象を利用して充填される。ところが、流動性を欠くナノコンポジットイオンゲルのような電解質にはこの構造が適用できないため、筆者らは図11-(b)に示すような新規なパッケージ構造を開発した。この構造では、光電極、電解質、対極を積層して外装ケースに収納し、封止は最終的に外装ケース側に施す方式を採用するため、

1. 電解質充填において粘度の影響を受けない(塗布・印刷などによるナノコンポジットイオンゲル電解質の電

極上均一展開も可能)

2. 従来法のように、電極間距離がスペーサ材（封止樹脂）によって制約されない
3. 封止時、電極面に過剰な熱や圧力がかからないなどの利点を得られた。

図12は、この構造を導入して試作した450 mm×300 mmサイズのナノコンポジットイオンゲル型DSCモジュールの外観である。1パッケージ内に単セル6枚を組み込んだものであり、各単セルの光電極上には基板の抵抗を下げるため、スクリーン印刷法により集電グリッドを配線した。単セルでの太陽電池特性は $\eta = 3.2\%$ であり、未配線の同サイズセルと比較すると、内部抵抗低減の効果により大幅に特性が改善された。現時点ではミニセルにおける出力との隔たりも大きく、まだ満足できる特性とは言えないが、今後、より集電効率を高めるような集電グリッド設計、面内における発電ばらつきの抑制などを通してモジュール特性の高効率化を図る予定である。

## 6. む す び

新規のDSC用電解質としてナノコンポジットイオンゲル電解質を適用することにより、電解質の不揮発化、固体化とセルの高効率化とを同時に成立させることに成功した。また、新型セルパッケージや集電グリッド付き透明電極といったデバイス化のための要素技術を開発し、上記電解質と合わせて大型モジュールを試作した。最近では世界的にもいよいよ実デバイス化技術の開発に目が向きつつある。当社においても、今後さらなる高効率化やデバイス化技術の改良を図るとともに、各種耐久性、信頼性評価を取り入れながら早期の実用化を目指す。

本開発の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）太陽光発電技術研究開発 革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発の委託研究「イオンゲルを用いた高性能色素太陽電池の研究開発」により実施した。

## 参 考 文 献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel : Nature, 353 (24), 737, 1991
- 2) H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe and S. Yanagida : J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 164, 97, 2004
- 3) H. Matsui, K. Okada, N. Tanabe, R. Kawano and M. Watanabe : Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 29 (3), 1017, 2004
- 4) K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure and N. Tanabe : J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 164, 193, 2004
- 5) W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada and S. Yanagida : J. Phys. Chem. B, 107, 4374, 2003
- 6) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar and M. Grätzel : Chem. Commun., 2002, 2972,
- 7) S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu and S. Hayase : Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, p. 47, May 2000
- 8) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar and M. Grätzel : J. Am. Chem. Soc., 125 (5), 1166, 2003
- 9) K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottedoda, V. P. S. Perera and P. S. R. S. Weerasundara : J. Photochem. Photobiol. A, 117, 137, 1998
- 10) T. Kawashima, H. Matsui and N. Tanabe : Thin Solid Films, 445, 241, 2003
- 11) T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii and T. Aida : Science, 27, 2072, 2003
- 12) R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuyama, A. Sato, M. A. B. H. Susan, N. Tanabe and M. Watanabe : J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 164, 87, 2004
- 13) R. Kawano and M. Watanabe : Chem. Commun., 2003, 330
- 14) S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida : J. Phys. Chem. B, 106 (11), 2967, 2002