

色素増感太陽電池の高効率化・固体安定化

柳田祥三・和田雄二・北村隆之・長谷川靖哉

大阪大学大学院工学研究科・先端科学イノベーションセンターVBL 部門

環境・エネルギープロジェクトチーム

光エネルギーの有効活用に関する研究は、将来にわたって持続可能なエネルギー源として、グリーンケミストリーの観点からも欠くことのできない課題である。色素増感太陽電池は、アモルファスシリコン系に比肩する 10%を越える高い太陽光-電力変換効率を示し、次世代実用素子として期待されている。この太陽電池はフッ素ドープ酸化スズを塗布した透明導電性ガラス (FTO) 上に、粒径 15–20 nm 程度の酸化チタン (TiO_2) ナノ結晶を焼結して、空隙率が 50–60%、実質表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、膜厚 $10 \mu\text{m}$ 程度の多孔質薄膜を構築し、その表面に増感色素を化学吸着させたものを光作用極とする。作用極は、投影面積に対して実効表面積が大きいこと、光吸収に預かる色素数の飛躍的に増大することによって高効率化が達成された。一方対極には、白金もしくは黒鉛を担持した FTO を用い、細孔内に存在する全ての色素と対極との間で電気的な接触を達成するため、両極間にヨウ素酸化還元対 (I^-/I_3^-) を封入する (図 1)。溶媒の揮発や漏れといった電解質溶液の弱点を克服して素子を安定化し、より実用化に近づけるためには、ヨウ素酸化還元対を固体導電材料で代替する必要があるが、作用極の多孔質構造は固体材料の充填を困難にするデメリットも抱えている。

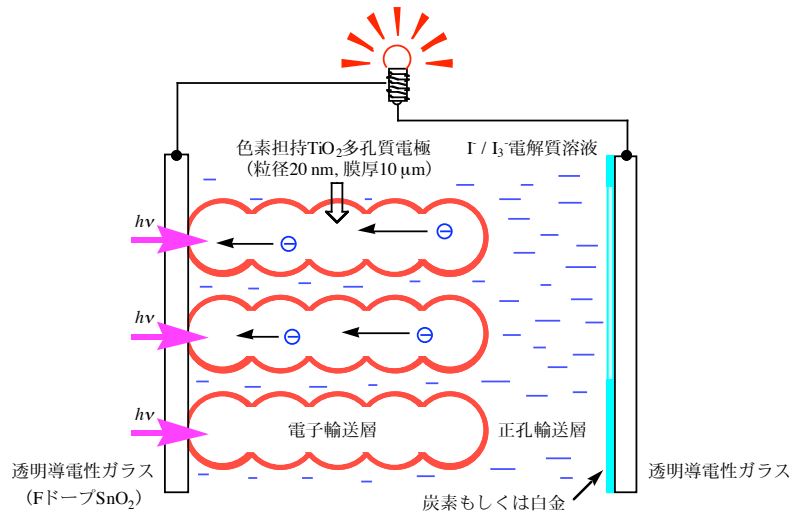


図 1 色素増感太陽電池の幾何構造の模式図

素子の変換効率の向上には、上述した異種材料界面での電荷分離の効率と、各材料の電荷輸送効率の向上が重要である。また早期実用化には、固体導電材料の充填に適した界面の設計と充填方法の改良が必要である。平成 16 年度は特に、 TiO_2 中の電子の拡散を支配する因子を明らかにし、電子拡散を向上させるための電解質組成を明らかにすること、およびいまだ電解質溶液を用いた液体素子に比べて性能の低い、導電性高分子をホール輸送層として用いた全固体型素子の性能低下の原因究明と、素子作製方法の改良による性能向上に注力する。

(1) TiO₂中の電子拡散を支配する電解質組成の最適化

TiO₂はワイドバンドギャップ n 型半導体に分類され伝導度は低いですが、色素増感太陽電池の作用極としては非常に良い結果を与える。これは、ナノサイズ TiO₂ から構成される多孔質電極がイオン強度の高い電解質溶液に浸されているという、色素増感太陽電池の特殊な環境に起因している。多孔質 TiO₂ 中の電子の移動は、図 2 に示したように表される。すなわち色素から注入された電子は TiO₂ のトラップ準位に捕捉され、適当な遅延時間の後に伝導帯に熱励起され、random walk particle として次のトラップへと移動する。また電子の拡散係数は、電解質中のカチオンの濃度及びその拡散係数に依存するという ambipolar 拡散で記述される。TiO₂ 中を拡散する電子はある寿命で電解質中の I₃⁻と再結合するため、一部は外部に取り出されない。電子の拡散係数を D 、電子寿命を τ とすると、電子が移動可能な平均拡散距離は $L = (D \cdot \tau)^{1/2}$ と表され、 L を膜厚よりも十分大きくする必要がある。すなわち、電解質中のイオン種の種類と濃度、その他の添加物による D および τ への影響を詳細に調べ、色素増感太陽電池に最適な電解質組成を設計する。

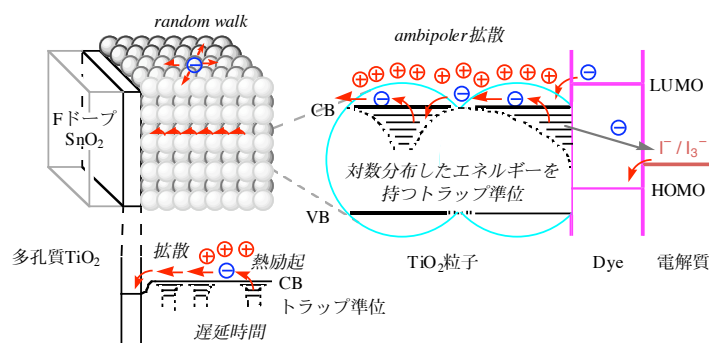


図 2 電解質溶液に浸された TiO₂多孔質電極中での電子の輸送機構の模式図

(2) 導電性高分子を用いた全固体型素子の作成

メソ細孔からなる TiO₂ 多孔質電極への固体電解質の構築は非常に困難だが、メソ細孔内のその場重合により導電性高分子を充填する、光電気化学的重合法を適用して、全固体型の色素増感光電変換素子が構築可能である。さらに、増感色素と導電性高分子とを分子レベルで電気的に結線するため、高分子の重合開始点となる配位子を導入した増感色素 (図 3) を設計・合成し、光電変換効率の向上を達成した。同時に、増感色素の配位子への長鎖アルキル基の導入や、モノレイヤーレベルの絶縁体による FTO、TiO₂ 表面の被覆とイオン性液体の吸着による電気二重層形成により、短絡の原因となる酸化物と導電性高分子との接触を抑制することもできる。しかし、固体型素子の光-電変換効率は依然として低く、高分子の重合方法の改良を行い、多孔質細孔内への高分子の完全な充填を行うことで素子特性の向上を目指す。

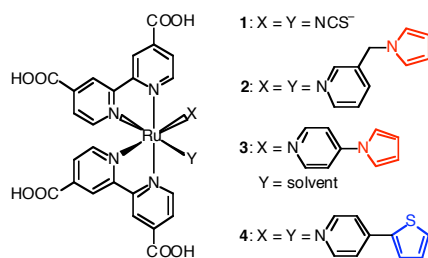


図 3 導電性高分子との分子的結線を可能とする増感色素の化学構造