

有機色素増感型太陽電池の作成

4年A組 西本 有里

4年B組 稲石 大義

4年C組 大森 一生

4年C組 荻野 史菜

4年C組 新元 美晴

4年C組 藤田 奈緒

指導教員 武曾 朋子

1. 要約

私たちは有機色素増感型太陽電池の小型化と軽量化を目標として実験を行った。有機色素増感型太陽電池は低コストで作成でき、また、作成時の条件の自由度が高く、多用途に使用可能だからだ。今回は、発電量を左右するであろう焼き付け時の温度や導電性ガラスにのせる酸化チタン(TiO_2)ペーストの厚みといった条件とガラスに焼き付いた TiO_2 微結晶の状態との関係性を調べた。また、これらを電極として作成した電池の起電力を測定することで、 TiO_2 微結晶の状態と起電力の関係性を調べた。これら二種類の対照実験を行ったので、以下に報告する。

キーワード 有機色素増感型太陽電池 色素 焼き付け温度 TiO_2 ペースト TiO_2 微結晶
起電力 PEG 太陽光 LED光

2. 研究の背景と目的

東日本大震災以降、安全性の問題で日本の原子力発電所は停止され、多くの地域では電力供給量に余裕がない状態が続いている。そのための新しいエネルギーの確保が急がれている昨今、私たちは解決策として太陽電池に着目した。太陽電池は半永久的に発電が可能であり、設備を整えれば地球上のほぼどの地域でも発電できる。また火力発電や原子力発電とは異なり、発電時に排出するものがないため環境にも優しい。一方で、現行の太陽電池では建物の耐震性などの条件を満たしていなければ設置が危険であるとされるため、一部の建物や古くからある木造の日本家屋などで設置ができ

ない。加えて、色が濃く目立ってしまうため設置場所を選ぶ。そこで私たちは小型で軽量、さらに透明な電池を作成できれば現在よりもっと多くの発電量が見込めると考えた。透明であれば、建物の屋根だけでなく窓や壁にも設置ができるからである。これらの目的を達成できる太陽電池の1つに、今回私たちが研究した有機色素増感型太陽電池が挙げられる。有機色素増感型太陽電池は、希少価値の高い物質を多く必要とせず、低価格で作成でき、また基盤にプラスチックの使用が可能のため従来の半導体を用いたものに比べて軽量化・小型化ができるメリットを持つ。そのメリットを生かすと、現在は設置できない場所にも設置

が可能になる。さらに基盤を半透明にしたり、吸着させる色素を変えたりすることで電池自身の色を変えることも可能なので、デザイン性を求めた研究も実際に行なわれている。例えば、透明な太陽電池を作成すれば、窓に張り付けて使用することも可能になる。今回私たちは「どのような条件下で有機色素増感型太陽電池の発電効率が良くなるのか」について研究を行った。焼き付け後のTiO₂微結晶が多孔質構造となり色素が吸着する表面積が増える状態が最適である。今回、高分子素材の一種であるポリエチレングリコール2000(以下、PEG)をTiO₂ペーストに混ぜることにした。

3. 発電原理

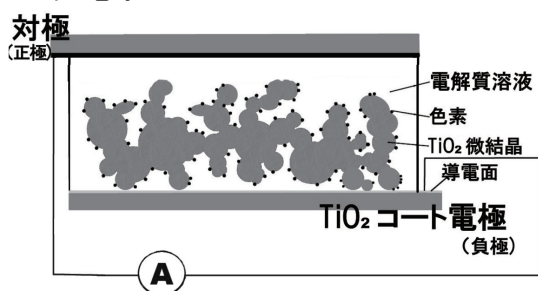


図 1

図 1 のように、有機色素増感型太陽電池は透明電極(TCO 電極)、可視光を吸収する役割を持つ有機色素、その有機色素が化学的に結合している TiO₂ 微結晶、ヨウ化物イオンを含む電解質溶液、黒鉛でコートした触媒機能を持つ対極から構成されている。

この有機色素増感型太陽電池の発電原理は次のようになっている^[1]。

- ① 有機色素が可視光を吸収することで色素内部の電子が励起し、TiO₂ コート電極へ注入される。
- ② 透明電極へ達した電子は外部の回路を通過して対極へと移動する。

③ 電解質溶液中の三ヨウ化物イオン (I₃⁻) が対極に達した電子を受け取り、ヨウ化物イオン (I⁻) になる。

④ 一方で、電子を失い酸化した有機色素は電解質中の I⁻ から電子を受け取って再生される。

①～④の反応が連続的に起こることにより、正極から負極への直流電流が生じる。このように、有機色素増感型太陽電池は光エネルギーを電気エネルギーへ変換する電池である。

4. 研究内容

私たちは、発電に最適な TiO₂ 微結晶の状態をまず知る必要がある。その理想とする TiO₂ 微結晶の作成方法を確立した後、異なる色素の比較実験などに発展させるのが適当であると考えた。今回は、TiO₂ ペーストを焼き付ける際の火力と、TiO₂ ペーストを透明電極にコーティングする厚みを変化させることで、透明電極に形成された TiO₂ 微結晶を比較すると同時に、発電実験を行った。

実験 I

～作成方法の違いによる

TiO₂ 微結晶の状態の比較～

(1) この実験の目的と概要

導電性ガラスにコーティングするTiO₂ペーストの厚み、および焼き付けを行う際の火力を変化させて対照実験を行い、形成されたTiO₂微結晶の状態を調べた。TiO₂ペーストの厚みはメンディングテープの枚数を1枚、2枚、3枚の三段階、火力は強・弱の二段階で比較を行った。なお、焼き付け時の温度について測定を試みたが、確証のある

データが取れなかった。なお現在の方法では450～600℃の高温の状態で焼き付ける方法が主流だが、なるべく少ないエネルギーで作成するという目標ももって実験を行っているため、今回は100℃前後の比較的低温の状態で焼き付けをしている。

(2) 仮説

高温で急激に加熱すると亀裂が多く発生する。また、TiO₂ペーストの厚みが薄いほど均一に熱が加わり、焼き付けた後のTiO₂微結晶の厚みのムラや亀裂は少ない。

(3) TiO₂ペーストの焼き付け方法

[材料]

TiO₂ 粉末(8g)・PEG(4g)・純水(16g)・台所用洗剤(42%の界面活性剤を含む)・エタノール

[手順]

実験前に、小分けにしたPEGをホットバスで温め、融かしておいた。

TiO₂ペーストの作成

- ① 20%PEG水溶液10gを作成した。
- ② TiO₂パウダー8gと20%PEG水溶液10gを30分間攪拌した。そのとき、ビーカーの口をサララップで覆うことで液体の蒸発を防いだ。
- ③ 液体状のペーストをスポイトで取り、保管容器へ入れた。

導電性ガラスの洗浄

- ① 以下の三種の液体をビーカーに用意した。
 - a) 台所用洗剤の5倍希釈水溶液
 - b) 純水
 - c) エタノール
- ② 導電性ガラスをピンセットで持ち、
 - a)→b)→c)の容器内で揺らすことで洗浄した。このとき導電面に付着した水

分がエタノールとともに蒸発することを確認した。

- ③ ①②と同手順でガラス棒とピンセットを洗浄した。

導電性ガラスへのTiO₂ペーストの塗布

- ① 洗浄後の導電性ガラスの導電面を上にし、図2の斜線部にメンディングテープを貼った。このとき、ピンセットを使用することで、指の皮脂が導電面に付着しないようにした。



図2

- ② ペーストの入った保管容器をよく振ってから導電性ガラスの端にTiO₂ペーストをのせた。
- ③ 洗浄したガラス棒を横にしてガラスの上を軽く滑らせて、気泡が入らないようTiO₂ペーストを均一に広げた。

TiO₂ペーストの焼き付け

- ① TiO₂ペースト膜を塗布した導電性ガラスを、火が直接当たらないようステンレス板(厚さ:2mm)の上に置いた。また、加熱部分の熱が逃げないよう風防を設置した。
- ② ガスバーナーで20分間加熱した。
- ③ 高温のガラスを、約15分間かけてゆっくり室温まで冷却した。

(4) 比較実験について

図3に示すように、「TiO₂ペーストの塗布」の手順①においてメンディングテープの枚数を変えることでTiO₂ペーストの厚み変化させたものと、「焼き付け」の手順②において火力を変化させたもので、6個の

焼き付けを実施し、出来上がった TiO₂ 微結晶の状態を観察した。

温度 \ マネイング (枚)		1	2	3
		A	C	E
温度	低温	A	C	E
	高温	B	D	F

図 3

(5) 結果

自然乾燥と焼き付けをするに従って、亀裂がすべての条件で発生した。その大きさと状態を光学顕微鏡で観察した。TiO₂ 微結晶のスケッチを図 4、亀裂の大きさを測定した結果を図 5 に示す。

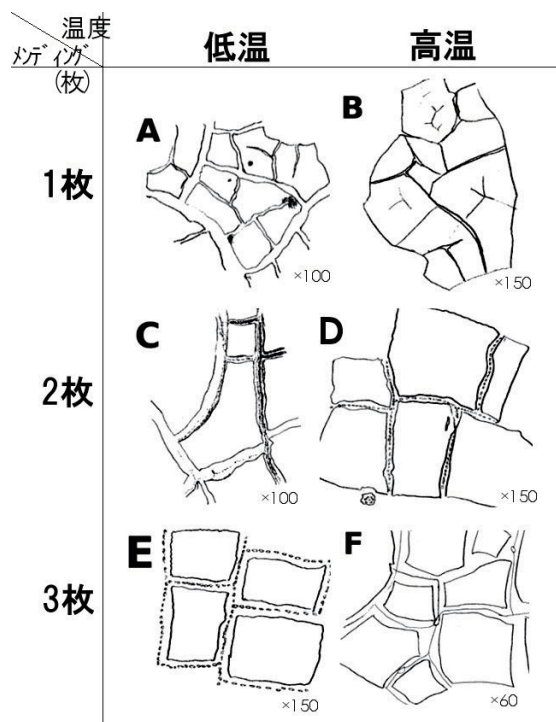


図 4

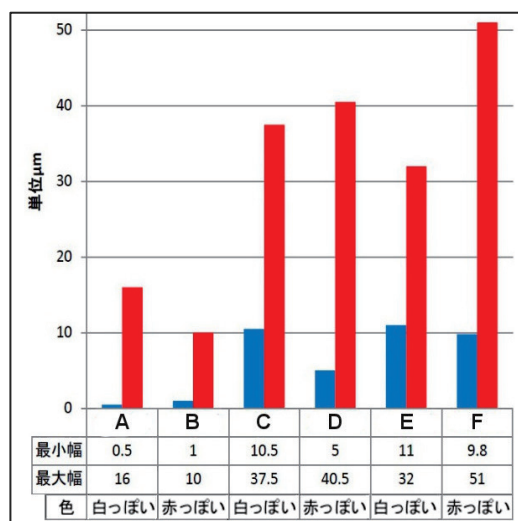


図 5

これらの結果から、TiO₂ ペーストの厚みが薄いほど亀裂が小さくなる傾向にあることがわかった。しかし、Eはこの傾向に反し、亀裂は小さ目であった。また、温度と亀裂の大きさの関係は、厚みが最も薄いA、Bを除いて低温のほうが小さくなっている。高温のほうが亀裂の大きさにばらつきがみられた。

(6) 考察

亀裂の発生原因については、焼き付け面に TiO₂ ペーストの収縮したような跡があったことから、TiO₂ が結晶化する際、ペースト中に含まれる水分や PEG が蒸発することでペーストが収縮し、亀裂が生じたのではないかと考えられる。TiO₂ が結晶化するためだと考えられる。そのため、塗布したペーストが薄いほどペースト内で蒸発した物質の総量は少なくなり、亀裂が小さくなった。また、ガラス棒を使用しペースト塗布する方法では、厚みを均一にするのが困難であった。そのため E では予期せずペーストの厚みが薄くなり、亀裂が小さ目になったと考えられる。

温度と亀裂の大きさの関係については、温度が高いほど水分が完全に蒸発することで、ペーストがより収縮し、亀裂が大きくなったと考えられる。それに対し TiO₂ ペーストの厚みが薄い A,B では低温でも十分に水分が蒸発し、高温・低温の温度差による蒸発量に変化がなく、亀裂の大きさの傾向が入れ替わったと考えられる。

実験Ⅱ

～PEG の性質について～

(1) この実験の目的と概要

本田健二氏らによる「酢酸を用いたペーストによる色素増感型太陽電池に関する研究」によると常温では粘度の高い PEG には、熱すると蒸散する^[5]。この性質を確認し、TiO₂ ペーストにおける PEG の役割を検討するため、次の実験を行った。

(2) 仮説

PEG は加熱すると熱分解し、空气中へ拡散していく。

(3) 実験方法

蒸発皿に PEG を 0.5mL とり、ガスバーナーで熱して変化をみた。

(4) 結果

20 分間加熱すると液体の PEG はなくなり、炭素とみられる濃い茶色の物体が残っていた。さらに加熱を続けると、その黒い固体も徐々に消えていった。

(5) 考察

ある一定の温度で加熱し続けると PEG は分解することが分かった。

また、実験Ⅰの結果と照らし合わせると、PEG を添加した TiO₂ ペーストを熱したことによって PEG は分解し、PEG があつた場所には孔が生じていると考えられる。つ

まり、PEG は TiO₂ 微結晶の表面に孔を形成する役割をもち TiO₂ 微結晶は多孔質な構造となった可能性が高い。

実験Ⅲ

～太陽電池と発電実験～

(1) この実験の目的と概要

実験Ⅰの6条件で作成した TiO₂ コート電極をもとに太陽電池 A～E を作成し、発電実験を行った。作成したものが電池として発電することを確認したのち、TiO₂ 微結晶の厚みや焼き付け時の温度、焼き付け時に発生した TiO₂ 微結晶の亀裂により起電力にどのような違いが生じるか調べた。

(2) 仮説

作成した電池に光を当てなければ起電力は 0mV のままであり、光を当てると黒鉛塗布側が正極となって起電力が発生する。また、最も亀裂が小さかった A,B で作成した電池 A,B が、最も起電力が大きくなる。さらに、光が当たると TiO₂ は導電体となるため、抵抗値は下がる。

(3) 電池の作成・発電実験

電池の作成

[材料]

マローブルー花卉(0.5g)・純水 20mL・ヨウ化物イオンを含む電解質溶液(数滴)・鉛筆(6B)

[手順]

色素の抽出

① マローブルーの花弁 0.5g に水 20mL を加え、サランラップで落とし蓋をし、10 分間放置した。

② 花びらを絞りながら取り出した。

色素の吸着

色素の抽出で作成した色素抽出液をスポ

イトで取り、TiO₂ コートのガラスの上へ3、4滴かけて10分間放置した。

対極の作成

導電ガラスをピンセットで抑えながら、導電面全体に鉛筆で塗ることで黒鉛を塗布した。

太陽電池の組み立て

- ① 色素を吸着させた TiO₂ コートガラスの上に、黒鉛を塗布したガラスをのせた。
- ② その一端をクリップで止めた。
- ③ もう一端から電解質溶液を数滴加え、クリップで止めた。

発電実験

[方法]

電池1つ1つで測定したものからは、この太陽電池の特性について、また同日同時刻にペアで測定したものからは、条件によって発電にどんな違いが出たかを知ることができる。

①電池 A~F を個別に測定

光を照射しない状態と LED を一定の距離から当てた状態、太陽光が当たった状態でそれぞれ電池 A~F の起電力と抵抗を測定した。

②電池 AB,CD,EF のペアで測定

太陽光での測定は、同日同時刻での測定が難しかったため、電池 AB,CD,EF のペアでそれぞれ別の時刻に測定した。また、電池 CD については、本来太陽光を当てる側とは逆側から光を当てた測定も行った。

電池 A,B,C,D は電解質溶液を電池に注入してから数時間以内に実験を行った。一方、電池 E,F は3日前に電解質溶液を注入し実験で使用して保管していたため、溶液は乾燥しており改めて溶液を注入後、実験を行

った。

(4)結果 電池 A~F を個別に測定

下の表は、個別に電池 A~F の起電力と抵抗を測定した結果である。抵抗値が安定しなかったため最大値・最小値を記録しており、左側が最小値、右側が最大値である。

測定日時

電池 A~D : 2014/12/25 12:30 (曇)

電池 E,F : 2014/12/22 15:30

A	起電力(mV)
暗	0.9
LED	1.1
太陽光	11.6

B	起電力(mV)	抵抗(kΩ)	
		最少	最大
暗	0.0	0.844	0.874
LED	0.0	0.816	0.821
太陽光	0.3	0.771	0.784

C	起電力(mV)	抵抗(kΩ)	
暗	0.0	14.51	15.54
LED	-0.80	13.83	14.40

D	起電力(mV)	抵抗(kΩ)	
暗	0.0	105.7	107.6
LED	-3.7	104.9	105.5
太陽光	18.2	100.2	101.2

E	起電力(mV)	F	起電力(mV)
暗	5.0	暗	33.9
LED	6.8	LED	19.5

光を当てないときに起電力が 0mV に近くなるものが多かった。一方で電池 F のみ値が 0mV から大きくかけ離れていた。

また、LED 光を当てると、正極が黒鉛側

から TiO₂ コート側に変化したものが多い。一方で、太陽光を当てると黒鉛側が正極となった。LED 光が当たると電池自体の内部

抵抗は極わずかだが小さくなり、太陽光が当たると抵抗値は大きく減少した。

(5) 結果 同日同時刻に比較

測定日時 2014/12/25 14:45～ (曇)

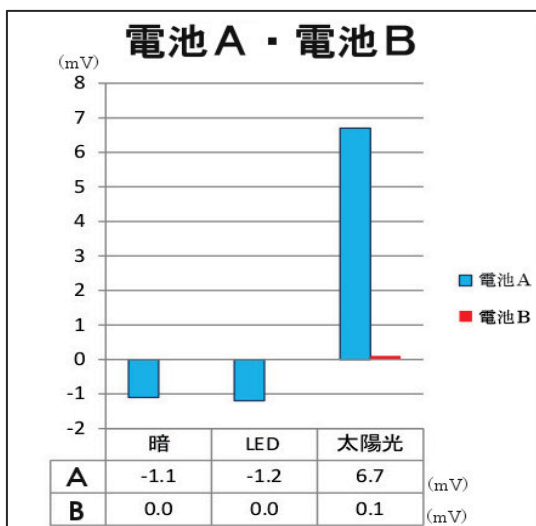


図 6

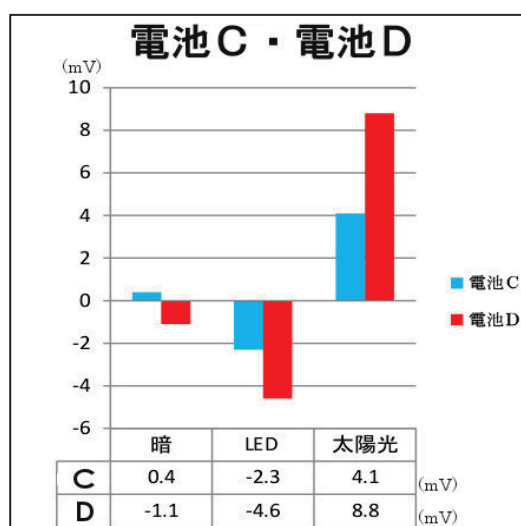


図 7

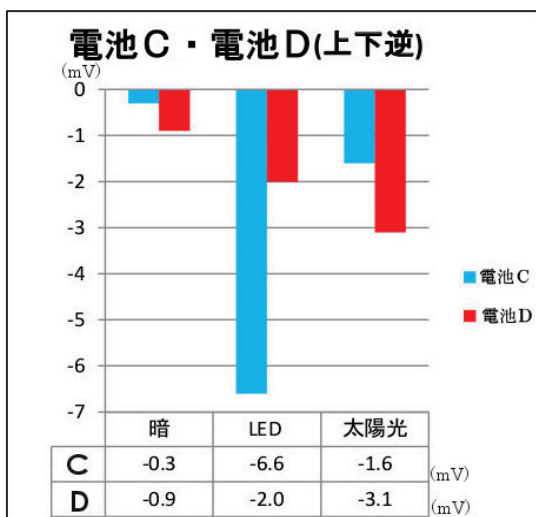


図 8

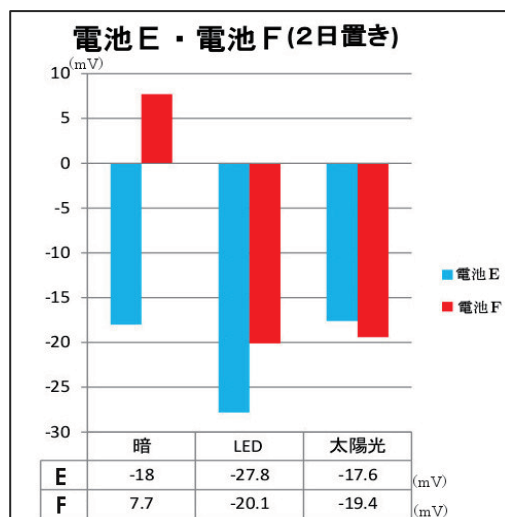


図 9

上の図 6～9 は、電池 AB,CD,EF のペアでそれぞれ同日同時刻に測定した結果をまとめたものである。電池 A,B の場合、電池 B(高温焼き付け)はほとんど発電しないが、電池 A (低温焼き付け) は発電していた(図

6)。電池 C,D ではどちらも起電力を生じ、電池 D (高温焼き付け) の方が高い値となった(図 7)。また、実験 I の亀裂の大きさを鑑みると、亀裂が大きいほど大きな起電力が発生していた。さらに、光を黒鉛側か

ら当てると正極が本来とは逆になり TiO_2 コート側となった (図 8)。電池 E,F では光が当たらない状態の起電力が 0mV と大きくかけ離れていた (図 9)。また、電池内の液体の電解質溶液とテスターの先端がふれると値が大きく変化することを確認した。

(6) 考察

電池の内部抵抗については、(4) 結果より太陽光が当たると大きく減少することがわかった。 TiO_2 は紫外線が当たると導電性をもつ半導体であるためだと考えられる^[2]。

また、実験 I の TiO_2 微結晶上に発生した亀裂と起電力の大きさの関係については、亀裂が大きいほど大きな起電力が生じている (図 5、図 6～7)。亀裂が大きいということは、PEG および水分が多く蒸発し、 TiO_2 微結晶の表面積が大きくなっていることを示す。それにより、多くの色素が吸着したためにこのような結果となったのではないかと考えられる。

LED 光の照射時に発電原理とは逆向きの起電力が生じた現象については、太陽光と LED 光の違いが関係していると考えられる。太陽光には紫外線が含まれるが、今回用いた LED 光には含まれない。そのため、LED 光では TiO_2 が導電性を持たず、3. 発電原理の①、②の反応が起きなかったと考えられる。LED 光を照射した時、すべての電池において正極・負極が発電原理とは逆向きとなった原因追究は今後の研究課題となるが、この太陽電池から電流を取り出すためには、紫外線を含む光を照射しなければならないということが確認できた。

5. 今後の課題

今回の研究で作成した太陽電池は、時間

が経つと電解質溶液の乾燥により機能しなくなるため、同時刻での比較が難しいという問題があった。よって、今後の研究では電解質層の改善が課題となる。この改善により太陽電池の劣化速度が抑えられ、同時刻の太陽光での実験が容易になり、より正確な性能比較ができるようになるだろう。

また、私たちが作成した太陽電池は光が当たらない状態でも起電力を生じた。発電原理では説明できないこの問題についてもさらに考察を深める必要がある。

6. 参考文献、資料

- [1] 「太陽電池技術ハンドブック」、小長井 誠、植田譲著、株式会社オーム社(2013)
- [2] 「光触媒」、佐藤しんり著、株式会社ナツメ社
- [3] 「電池が一番わかる」、京極一樹著、株式会社技術評論社(2010)
- [4] 「知っておきたい太陽電池の基礎知識」、斉藤勝裕著、ソフトバンククリエイティブ株式会社
- [5] 「酢酸を用いた TiO_2 ペーストによる色素増感太陽電池に関する研究」、本田 健二、古矢賢志、松浦秀治著、
<http://www.osakac.ac.jp/labs/matsuu ra/PDF/DyeSensitizedSolarCell/03denkikankeiHondaOHP.pdf>

7. 謝辞

サイエンス研究会化学班の活動において、顧問の武曾先生、米田先生には丁寧なご指導をしていただきました。また、櫻井先生、矢野先生にも顕微鏡を使った検証について多くのアドバイスをいただきました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。