

代表者 y220640 佐野里華
メンバー y220624 高田薫子
アドバイザー教員 青井芳史

【目的】

二年生で行った物理基礎実験で半導体の原理を学んだときに興味を持ったことがきっかけである。半導体は私たちにとって身近でかつ必要不可欠な存在である。今後の社会全体の発展にも半導体の発展が必要であることは自明である。そこで半導体について専門的に学びたいと思った。しかし汎用性が広すぎるが故に、私の専攻分野である化学は半導体の何に活かされているのかが分からなかった。そこで担当教員である青井教授に相談したところ、「色素増感太陽電池 (DSSC)」を紹介して頂いた。DSSC は酸化チタンを利用し、色素の種類を変えることで、吸収波長が異なり、発電の際に変換効率が変化するという太陽電池である。

では、実際に花や葉のような身近にあるものを使い、色素の種類によって変換効率や性能にどのくらいの差が生まれるのか、実際に調べてみたいと思い、この取り組みを企画した。

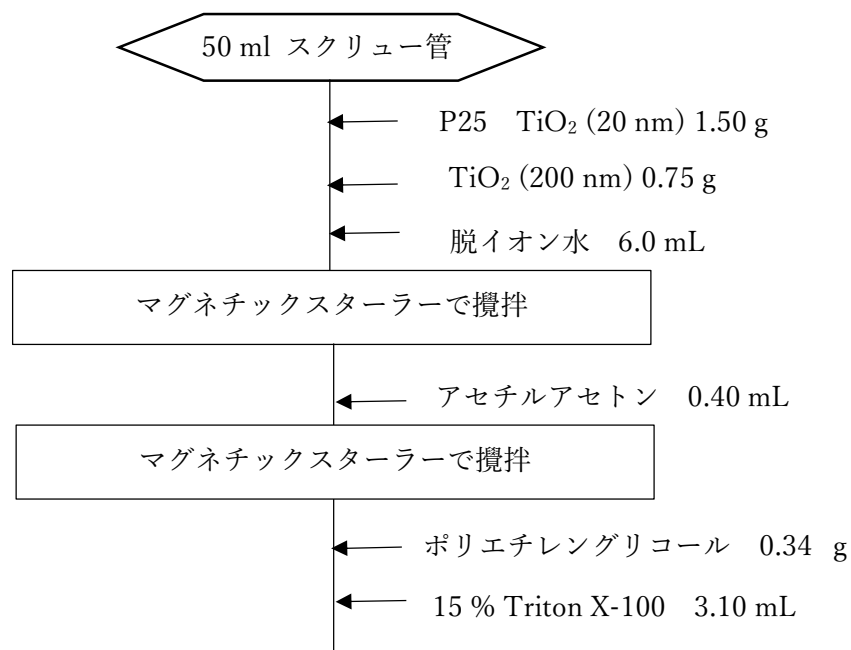
【計画】

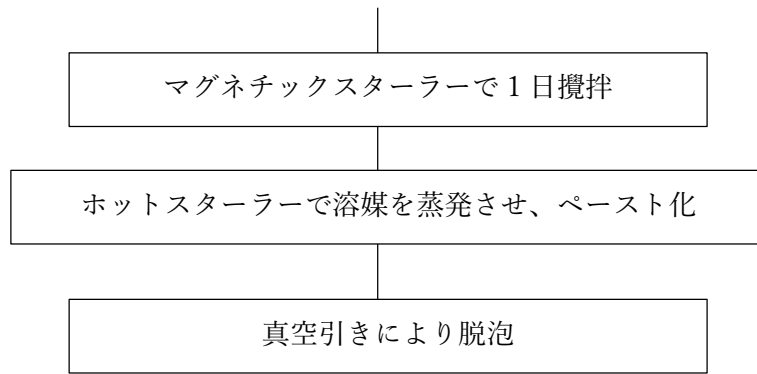
色素増感太陽電池の作製方法は、青井研究室の方々にご教授頂いた。改善点があれば文献を参考に作製方法を変更した。主に佐野は色素に関する文献、高田は TiO₂ ペーストに関する文献を読んだ。作製した電池の性能の高さは主に j-v 測定によって判断した。

【調査方法】

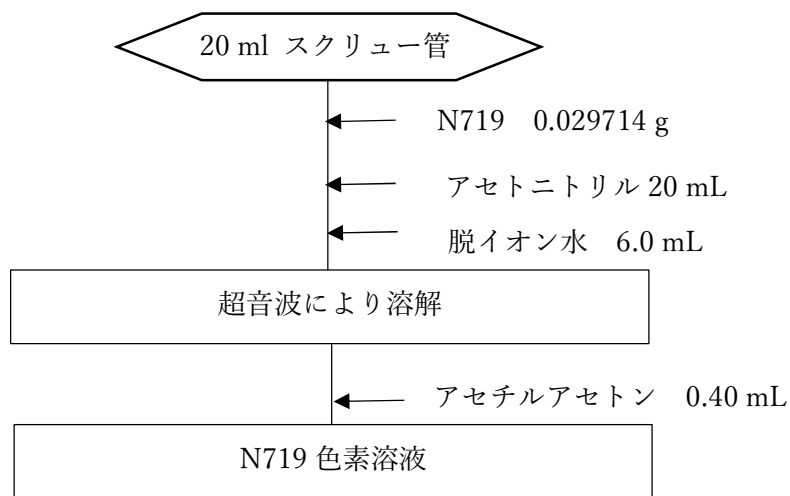
より高性能な電池の基板を作製するために TiO₂ ペーストの調整を行った。色素は最も変換効率が高いといわれる色素、N719 を用いて j-v 測定を行った。また、使用した TiO₂ ペーストは FE-SEM を用いて、薄膜表面と断面の評価を行った。

TiO₂ ペーストの調整は以下の手順で行った。

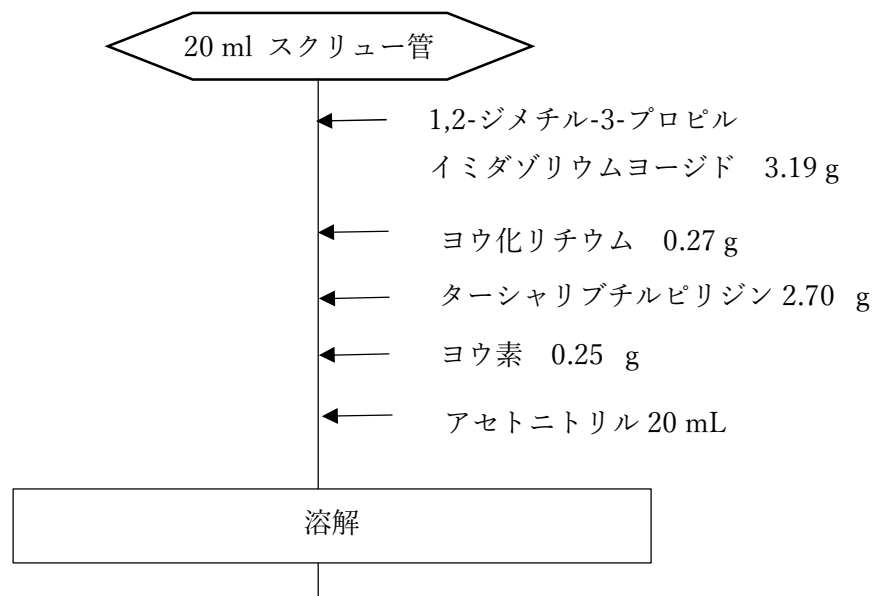




N719 色素溶液の調整は以下の手順で行った。



ヨウ素電解質溶液調整は以下の手順で行った。



ヨウ素電解質溶液

以上を用いて、色素増感太陽電池を作製した。まず、FTO ガラスに TiO_2 薄膜を成膜した。それを焼成し、N719 色素溶液に浸漬させた。浸漬後、Pt 対極との間にヨウ素電解質溶液を注入して、電解質層を形成した。そこで出来た色素増感太陽電池の $j-v$ 測定を行った。

【活動経過】

4/8-5/9	文献の読み込み
5/16	ツツジの色素抽出とデバイス作製
5/17-6/20	文献の読み込みと考察
6/22-7/24	TiO_2 ペーストの調製と検討。表面分析。
9/24-10/15	ポスター制作
10/15-11/30	活動報告書作成

【結果・考察】

1. TiO_2 ペースト

TiO_2 の一次粒子径の異なった種類を混合させることで電流値に改善が見られた。

2. 焼成時間

焼成には電気炉を用いた。焼成条件は、 500°C 、30 分(昇温時間：1 時間)で統一した。

3. 浸漬時間

60°C の恒温槽で、N719 色素溶液に 24 時間以上浸漬させた。

4. 膜厚

成膜はガラス棒とスコッチテープを用いたスキージ法で行った。一定の膜厚に制御できているかどうかを確認するために FE-SEM を用いて膜の断面の評価を行った。3 つの製膜した基板の断面 SEM 像を以下に示した。それぞれ $25\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ に制御できていた。

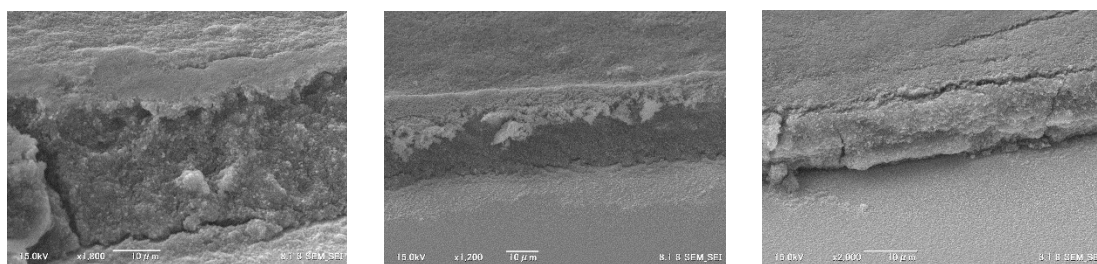


図 1: 今回の研究で作成した色素増感太陽電池の断面 SEM 像

5. ツツジの色素溶液を用いて作製したデバイス

まず、身の回りに存在する色素で色素増感用色素の N719 の代用になるものはないかを検討した。N719 色素はバンドギャップの大きな半導体酸化物を 700 nm の波長まで色素増感する。例えばブドウやブルーベリーといった紫色や赤紫色の物に多く含まれているアントシアニンは吸収波長が 450nm-650nm である。今回、私たちは N719 色素の代用になる色素として校内に咲いていたツツジの花の色素をエバポレーターによって抽出し、色素増感太陽電池に応用した。しかし、色素がほとんど吸着しなかったため最大変換効率は 0.5%ほどとかなり低くなってしまった。

そのため、もともとの「色素増感太陽電池は色素によってどのような性質を示すのか」というテーマから変更し、TiO₂ ペーストの組成を変えることによって、より変換効率の良い色素増感太陽電池を作製することにした。

5. N719 色素を用いて、さまざまな配合比について検討

今回は一次平均粒子径 21nm の P 25 と一次平均粒子径 200nm の TiO₂ を用いた。はじめに、2 種類の TiO₂ の配合比を変えることによって TiO₂ ペーストの検討を行った。検討した配合比は 0, 0.3, 0.6, 1 である。配合比は以下の式を用いて算出した。

$$\frac{200[\text{nm}]\text{TiO}_2}{21[\text{nm}]\text{TiO}_2 + 200[\text{nm}]\text{TiO}_2}$$

それぞれの配合比と TiO₂ 量は表 1 に示した。

表 1: 配合比とそれぞれの TiO₂ 量

配合比	21[nm] TiO ₂ [g]	200[nm] TiO ₂ [g]
0	0.3	0
0.3	0.61	0.30
0.6	0.15	0.30
1	0	0.6

ここで、TiO₂ ペーストの調製における攪拌は乳鉢と乳棒を用いたため、2 種の TiO₂ を用いた場合について、一様に攪拌できているかどうかを FE-SEM によって表面の評価を行った(図 2)。

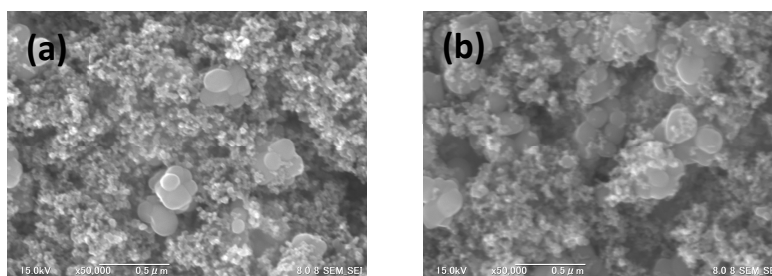


図 2: (a)配合比 0.3, (b)配合比 0.6 のそれぞれの表面 SEM 像

図 2 より、攪拌は均一にできていたと判断した。
また、J-V 特性を表 2 に示した。

表 2: 作製した色素増感太陽電池の J-V 特性

配合比	V_{oc} /mV	J_{sc} /mA cm ⁻²	F.F.	PCE (%)
0	781	4.53	0.57	2.00
0.3	803	9.29	0.53	4.02
0.6	770	7.56	0.55	3.22
1	788	4.86	0.45	1.73

表 2 の J-V 特性より、配合比が 0 のときと 1 を比較すると、配合比 0 (一次平均粒子径が 21 nm である P 25 のみを配合しているとき) のほうが変換効率は上昇した。これについては、P 25 のほうが色素の吸着が起こる表面積が大きくなるためであると考えられる。配合比が 0.3 と 0.6 のときを比較すると一次粒子径の大きい TiO₂ をより加えた配合比 0.6 のときに変換効率は低くなった。これも一次粒子径の大きい粒子を加えるほど色素の吸着が起こる表面積が小さくなったことが原因であると考えられる。以上のことから、作製した色素増感太陽電池の性能が最も良かったのは、配合比 0.3 のときであった。短絡電流密度 J_{sc} 、最大変換効率 PCE が他 3 つのデバイスに比べ大幅に改善が見られた。図 3 に J-V 測定の結果から得られたグラフを示した。一次粒子径の大きい TiO₂ を適量加えることにより、基板の表面に凹凸ができたことで光を吸収する際の効率が向上したことが理由の 1 つとして考えられる。さらに、一次粒子径の小さい TiO₂ のほうが多く配合されているため、色素の吸着が起こる表面積も大きく保てた。一方で、開放電圧 V_{oc} の値に大きな改善が見られなかった原因としては、一次粒子径が異なっても同じ TiO₂ であるため、伝導体の高さにほとんど違いがないことが考えられる。よって、電流値は改善できたが電圧値の改善はみられなかったと考える。

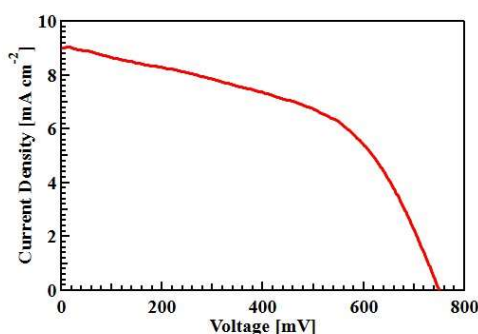


図 3: 配合比 0.3 の J-V 測定結果

【参考文献】

- [1] 村山正樹, 庄山昌志, “色素増感太陽電池の光電極のための TiO₂ ペーストの調製—その自動化と組成の研究—”, <https://www.pref.mie.lg.jp/common/content/000171812.pdf>, (20240717)
- [2] 本田健二, 古矢賢志, “酢酸を用いた TiO₂ ペーストによる色素増感太陽電池に関する研究”,

- <https://www.osakac.ac.jp/labs/matsuura/PDF/DyeSensitizedSolarCell/03denkikankeiHonda.pdf>, (20240717)
- [3] 北村隆之, “色素増感太陽電池の高効率化と大面積モジュール化”, https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/59/3/59_3_172/_pdf/-char/ja
- [4] 荒川裕則, “高性能色素増感太陽電池の要素技術”, [QOBU1204_9015.pdfhttps://www.jstage.jst.go.jp/article/oubutsu/73/12/73_1519/_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/oubutsu/73/12/73_1519/_pdf)
- [5] 荒川裕則, “色素増感太陽電池の研究開発の現状”, [jstage.jst.go.jp/article/sfj/55/12/55_12_887/_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/55/12/55_12_887/_pdf/-char/ja)
- [6] 宮坂力, “色素増感太陽電池の開発 — 現状と課題 —”, [ja https://www.jstage.jst.go.jp/article/photogrst/74/6/74_260/_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/photogrst/74/6/74_260/_pdf/-char/ja)
- [7] 山田直臣, “色を付ける: 新しい色素の利用 — 色素増感太陽電池 —”, [_pdf https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/65/7/65_352/_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/65/7/65_352/_pdf)
- [8] 栗原彰太, “色素増感太陽電池の光電変換メカニズム”, [ja https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/65/2/65_68/_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/65/2/65_68/_pdf/-char/ja)
- [9] 荒川裕則, “色素増感太陽電池と表面処理”, [ja https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/59/3/59_3_167/_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/59/3/59_3_167/_pdf/-char/ja)
- [10] 加藤隆二, 古部昭広, “色素増感太陽電池における表面科学 — 光励起色素から半導体光電極への電子注入過程 —”, [本文 / 3 研究紹介 \(加藤・他\) 272 - 278 C https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssi/25/5/25_5_272/_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssi/25/5/25_5_272/_pdf/-char/ja)
- [11] 色素増感太陽電池用ルテニウム色素 <https://www.sigmaaldrich.com/JP/ja/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/photovoltaics-and-solar-cells/dye-solar-cells?msocid=2e4a5774988767c10c68462c997566ea>