

## 4 色素増感型太陽電池セルの作成とその能力向上について

### 1 目的

1991年、スイス、ローザンヌ工科大学のグレッツェル教授は、光合成と同じ原理で発電する「色素増感型太陽電池」という電池を発表した。この電池は現在太陽電池の主流といえる、「シリコン太陽電池」に比べて安価で、しかも、有機物を使用するため環境に優しい。また、製作も容易で実験室でも十分に製作できる。

そこで、私たちは実際に製作し、その能力向上のために作成の方法や材料について検討した。

### 2 方法

基本的なセルの作成方法および計測方法を以下に示す。

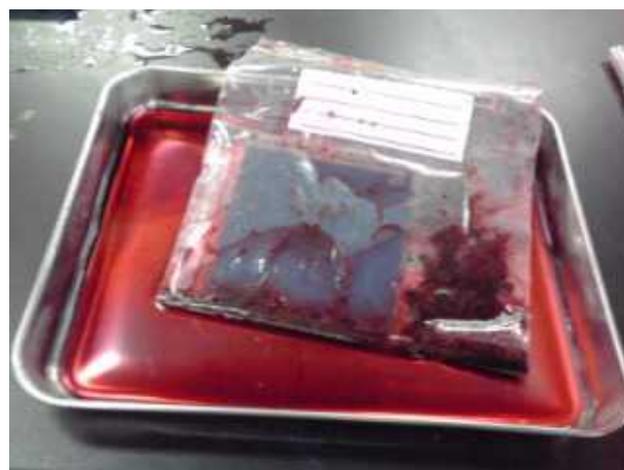
- (1) 主な材料…電気伝導性ガラス（－極）、ステンレス板（＋極）、二酸化チタン粉末、酢酸、色素（私たちはハイビスカス、コーヒーなどの天然色素を使用した。）、黒鉛（黒鉛筆）、電解液（ヨウ素液）、クリップ

#### (2) 作成方法および計測方法

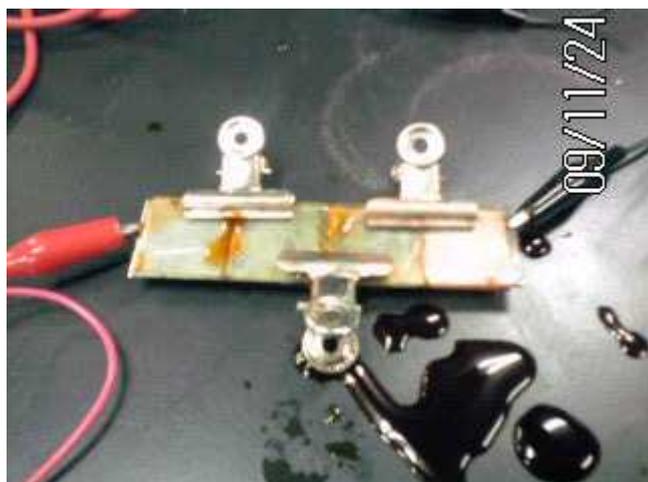
- ① 二酸化チタン、酢酸、水を練ってペースト状にする。
- ② 電気伝導性ガラスの導電面にペーストを塗布する。
- ③ 電気炉を用いて焼き付ける。
- ④ 色素で染色する。（－極の完成）
- ⑤ ステンレス板（または電気伝導性ガラス）に黒鉛筆で黒鉛を付ける。（＋極の完成）
- ⑥ ＋極と－極の間に電解液を流し込み、クリップで挟む。
- ⑦ テスター（ヤガミ YDM-20D）を用いて、電流と電圧を測定する。



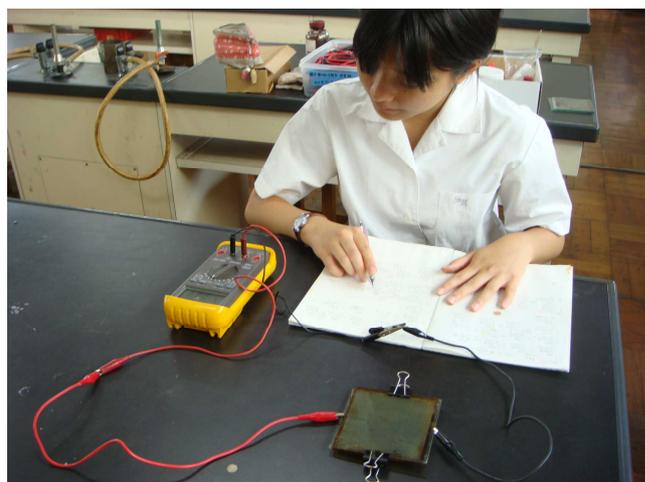
二酸化チタンペースト焼き付け後の－極



ハイビスカス色素で染色している様子



100mm×25mm（4連結）セルを組み立てた様子



電流電圧測定の様子

### (3) ペーストの材料と調整方法の検討

#### ①2010. 1. 14～1. 21の二酸化チタンペースト

2009. 11. 7よりペーストの混合割合について検討し、最もよかったものは以下の割合であった。

$\text{TiO}_2 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 0.30 : 3.0 : 3.0$  (g)

#### ②2010. 2. 4

文献を参考に、ポリエチレングリコールを加えてペーストの配合も変更した。

$\text{TiO}_2 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{ポリエチレングリコール} = 0.40 : 1.0 : 1.0 : 0.20$  (g)

#### 2010. 1. 21と2010. 2. 4の比較

数値的にみると表1の通り、ポリエチレングリコールの入っていない2010. 1. 21の方がよく発電しているといえる。

しかし2010. 2. 4は、ペースト塗布面のひび割れがあり、発電量は小さいものの、光に敏感に反応するようになった。（手で覆って光が当たらないようにすると電流計の数値は減少、再び光が当たるようにすると数値は上昇した。）

また、見た目にも色素の吸着がかなり良かった。

これを踏まえ、ポリエチレングリコールが他の材料とよく混合できるよう、あらかじめ水・酢酸と混ぜ合わせてから二酸化チタン粉末を加えてペーストを作ったのが2010. 2. 5である。

#### ③2010. 2. 5

ペーストの配合は2010. 2. 4と同じ。

2010. 2. 4のペーストでは二酸化チタン・水・酢酸・ポリエチレングリコールを、一度にかき混ぜていたが、2010. 2. 5からはポリエチレングリコール・水・酢酸を先に混ぜ合わせてから二酸化チタン粉末を加えることにした。

#### 2010. 2. 4と2010. 2. 5の比較

上記の変更により二酸化チタン薄膜のひび割れ、欠落は減少。

数値も大幅に上昇し、光への反応もはっきりと表れるようになった。

#### ④2011. 1. 28～2011. 3. 19

別の文献に基づいて、酢酸の代わりにアセチルアセトン(数滴)を加え、他の成分の配合割合も変更した。また、かき混ぜる際に乳鉢を使用し、30～60分間練り合わせた。

また、超音波洗浄機を用いて、5分間振動させた。

$\text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{ポリエチレングリコール} = 3.0 : 7.0 : 1.0$  (g)

2010. 2. 5と2011. 1. 28～3. 19の比較（前者は50mm幅×2，後者は100mm幅×1）

セルの形状が異なるため、単純比較はできないが、発電量は大きく増加した。

日 時	電流値
2009. 1. 21	1.93mA
2010. 2. 4	0.04 $\mu$ A
2010. 2. 5	2.77mA
2011. 3. 16	3.36mA

表 1 : ペーストの改良結果  
(平均値)

(2) ペースト塗布方法の検討

① 2010年時点

電気伝導性ガラスの導電面の端にマスキングテープを貼って段差を作り、ペーストをのせてガラス棒で押し塗る。乾燥は自然乾燥させた。

② 2011. 1. 28～

まず塗布面のホコリを除去するために、超音波洗浄器を用いて水洗いし、エタノールで表面を拭き取った。また、マスキングテープからそれよりも薄いメンディングテープに変更。塗布後はホットプレートを用いて瞬間的に乾燥させた。

さらにペーストは作成後、5分間超音波洗浄器にかけ、二酸化チタンの粒子を拡散させた。その結果、2011. 1. 28～のセルでは二酸化チタンのひび割れ、欠落がほとんど見られず、きれいなセルが出来上がった。

日付	平均値 (mA)
2010. 2. 5	2.77
2011. 2. 2	3.53

表 2 : 塗布方法の変更による結果

(3) 色素の検討

ハイビスカス、コーヒー、カシス飲料の3種を用いて行った。各実験の最高値を表3に示す。

どの色素も一晩染色した。一番発電したのはハイビスカスであった。

(このため、2011年度のセルではハイビスカスのみを使用した。)

また、見た目上あまり色素が吸着しているようには見られなかったコーヒーでも比較的大きな値が得られた。

色素	電流 (mA)
ハイビスカス (2010. 1. 21)	6.44
コーヒー (2010. 4. 15)	2.62
カシスジュース (2010. 4. 19)	1.72

表 3 色素別の結果

(4) セルのサイズの検討

- 2010. 1. 14                      100mm × 25mm    (4連結)
- 2010. 1. 21～2010. 2. 5      100mm × 50mm    (2連結)
- 2011. 1. 28～2011. 3. 19    100mm × 100mm   (連結無し)

各実験の最高値は表4のとおりである。

セルが大きく、連結する数の少ないセルの数値のほうが大きかった。

サイズ	最高値 (mA)
100mm × 25mm	0.416
100mm × 50mm	6.44
100mm × 100mm	6.53

表 4 セルのサイズ別の結果

(5) 電解液の検討 (2011年度での比較)

電解液は既製のものと手作りのものの2種類を用いた。

既製のもの

(ヨウ化カリウム 0.5mol、ヨウ素0.05mol  
無水エチレングリコール ※全体で15mL)

手作りのもの

(水 20mL、ヨウ化カリウム3.0g、  
ヨウ素 0.1g)

各実験の最高値を表5に示す。

電流の値には差が見られたが、電圧には大きな変化は見られなかった。

ただし、手作りの方は電解液の劣化が速く(電解液の色が透明になった)、既製のものに比べてすぐに発電量が減少した。

電解液の種類	電流最高値 (mA)	電圧最高値 (V)
既製電解液	6.53 (2011.3.11)	0.432 (2011.2.2)
手作り電解液	5.43 (2011.3.16)	0.439 (2011.3.16)

表5 電解液の検討による結果

3 結果

以上の検討の結果を踏まえて作成したセルを用いて測定した電流と電圧の値は以下の通りである。

ハイビスカス 既製電解液 日光 100mm×100mm

経過 時間(分)	2月1日		2月2日		3月10日		3月11日		3月17日		平均	
	2/1 mA	2/1 V	2/2 mA	2/2 V	3/10 mA	3/10 V	3/11 mA	3/11 V	3/17 mA	3/17 V	平均 mA	平均V
0	3.38	0.425	4.97	0.423	3.9	0.409	6.53	0.412	5.18	0.39	4.79	0.41
5	2.37	0.42	4.78	0.419	4.15	0.361	4.17	0.384	3.66	0.329	3.83	0.38
10	2.15	0.404	3.85	0.432	3.58	0.347	3.73	0.36	2.48	0.298	3.16	0.37
15	1.62	0.393	4.12	0.423	3.43	0.331	2.78	0.267	1.82	0.216	2.75	0.33
20	0.79	0.367	3.77	0.409	2.77	0.287	1.76	0.166	1.03	0.14	2.02	0.27
25			3.45	0.401	1.86	0.228	4.03	0.372	2.41	0.298	2.35	0.26
30			2.47	0.374	1.45	0.18	3.73	0.351	1.03	0.127	1.74	0.21
平均値	2.06	0.40	3.92	0.41	3.02	0.31	3.82	0.33	2.52	0.26	2.95	0.32

ハイビスカス 日光 手作り電解液 100mm×100mm

経過 時間(分)	1月28日		3月16日		3月17日		平均	
	1/28 mA	1/28 V	3/16 mA	3/16 V	3/17 mA	3/17 V	平均 mA	平均 V
0	2.82	0.429	5.43	0.437	5.18	0.39	4.48	0.42
5	1.83	0.42	3.62	0.381	3.66	0.329	3.04	0.38
10	1.48	0.372	3.28	0.357	2.48	0.298	2.41	0.34
15	1.42	0.372	2.43	0.243	1.82	0.216	1.89	0.28
20	1.15	0.355	3.66	0.356	1.03	0.14	1.95	0.28
25	1.28	0.355	3	0.277	2.41	0.298	2.23	0.31
30	1.14	0.34	2.27	0.181	1.03	0.127	1.48	0.22
平均値	1.59	0.38	3.38	0.32	2.52	0.26	2.50	0.32

電流、電圧と共に最初(0分)の値が最も高く時間を追うごとに両者とも減少していく。およそ20分経過後に電解液を再び注入すると、0分の値の近くまで回復するが、この後再び減少していく。⇒耐久性が実用化に向けての課題である。

4 考察

(1) ペーストの材料と調整方法の検討

① 2010.2.4 セルについて

ポリエチレングリコールは焼き付けの際に焼失するため、二酸化チタン薄膜内に空洞を作り出す。それにより色素の吸着が良くなって、光に敏感に反応するようになったと考えられる。ただし2010.2.4のセルは二酸化チタン薄膜のひび割れ、欠落が目立った。これはペースト作成の際にポリエチレングリコールが十分に混ぜ合わされていなかったためだと考えられる。

## ② 2010.2.5 セルについて

先にポリエチレングリコールを酢酸、水に混ぜることにより、ポリエチレングリコールが十分に拡散されたため、ペーストの欠落、ひび割れが減少し、数値が上昇したと考えられる。

## ③ 2011.1.28~2011.3.19 セルについて

アセチルアセトンの添加により二酸化チタン粒子がより拡散されたためと考えられる。

### (2) ペースト塗布方法の検討

- ① 超音波洗浄器を用いて水洗いし、エタノールで表面を拭き取ることで、塗布面のホコリが除去された。
- ② マスキングテープからそれよりも薄いメンディングテープに変更することによりペーストがうすく、均等に塗布された。
- ③ 塗布後にホットプレートを用いることにより、乾燥の際に生じるムラがなくなった。
- ④ ペーストの作成後、5分間超音波洗浄器にかけたことにより、二酸化チタンの粒子がより拡散された。

これらによりペーストのひび割れおよび欠落が減少し、電流値が大幅に上昇した。

### (3) セルのサイズの検討

セルサイズを大きくすると電圧電流とも上昇した。

連結部分が電気抵抗になっていると考えられる。

### (4) 電解液の検討 (2011年度での比較)

電解液が透明になったのは電解液中のヨウ素が減少したためである。

電解液中のヨウ素濃度は既製のものは3.3mol/Lだったのに対し、手作りのものは0.039mol/Lであった。手作りのものはヨウ素の量が不足していたためすぐ発電量が減少したと考えられる。

### (5) まとめ

手探りでスタートした実験であったがペーストの作成方法、塗布方法の検討、色素の検討、セルサイズの検討、電解液の検討などを通してデータを積み重ねるなかで、光に敏感に反応し、安定して高い電流、電圧値をしめすセルを作ることができた。

## 5 謝辞

研究の初期段階において、東京大学先端技術センター特任准教授、内田聡先生に貴重なアドバイスをいただきました。重ねてお礼申し上げます。

また、自然科学部化学班顧問、西野宏治先生には、研究の最後の最後まで親身になってのご指導をいただきました。本当にありがとうございました。

## 6 参考文献

- ・よくわかる、おもしろ理科実験  
一身近な現象の探究から環境問題へのアプローチまで一  
川村 康文・著
- ・色素増感型太陽電池を作ろう 一手作り太陽電池のすべて一  
若狭 信次・著
- ・知っておきたい太陽電池の基礎知識  
齋藤 勝裕・著
- ・内田聡先生による「色素増感太陽電池ホームページ」  
( <http://kuroppe.tagen.tohoku.ac.jp/~dsc/cell.html> )