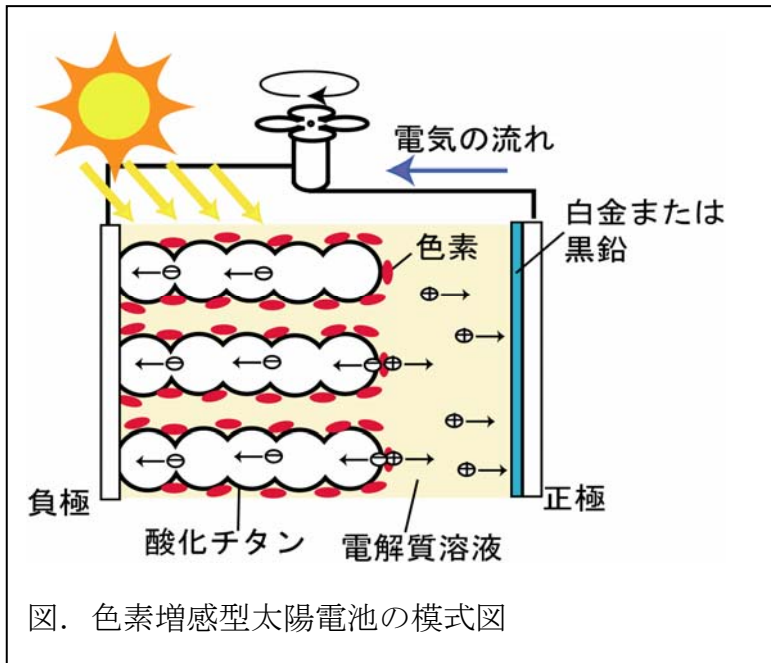


# 学校で出来る色素増感太陽電池の作製法

## 発電の原理



この太陽電池は、酸化物半導体である二酸化チタンをコーティングした電気伝導性ガラスを負極とし、正極には黒鉛や白金でコーティングされた電気伝導性ガラス、電解質溶液としてヨウ素/ヨウ化物の混合溶液を用いています。二酸化チタンは太陽光をわずかしき吸収できないため、太陽光を効率よく吸収できる色素で酸化チタンの表面を覆います。この色素部分で光エネルギーから電気エネルギーへの変換が行われ、二酸化チタンを通して電流が流れ、電池として働きます。

二酸化チタンの膜には構造的に大きな特徴があります。それは光を吸収する色素をより多く利用するため、表面積が大きな多孔質の構造を持っています。この構造のおかげで太陽光の吸収効率は、平らなものに比べて1,000倍近くにもなり、効果的に光エネルギーの電気エネルギーへの変換が行なわれます。この多孔質構造や上記の発電原理は、植物の光合成反応の仕組みとよく似ていることから、光合成型太陽電池とも言い換えることができます。

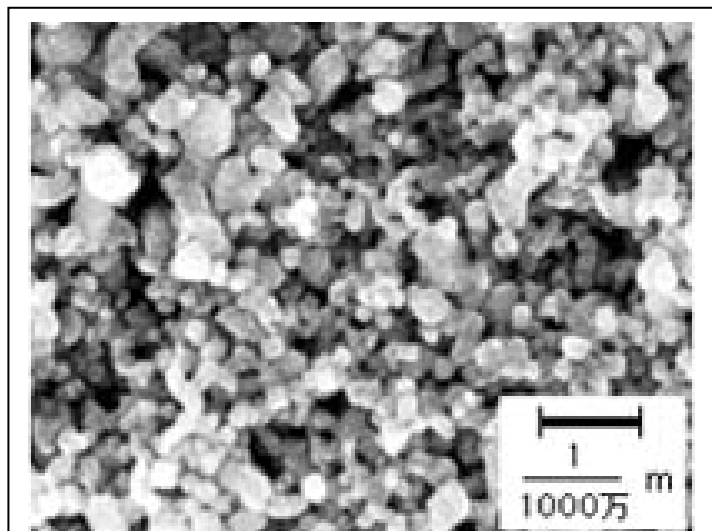
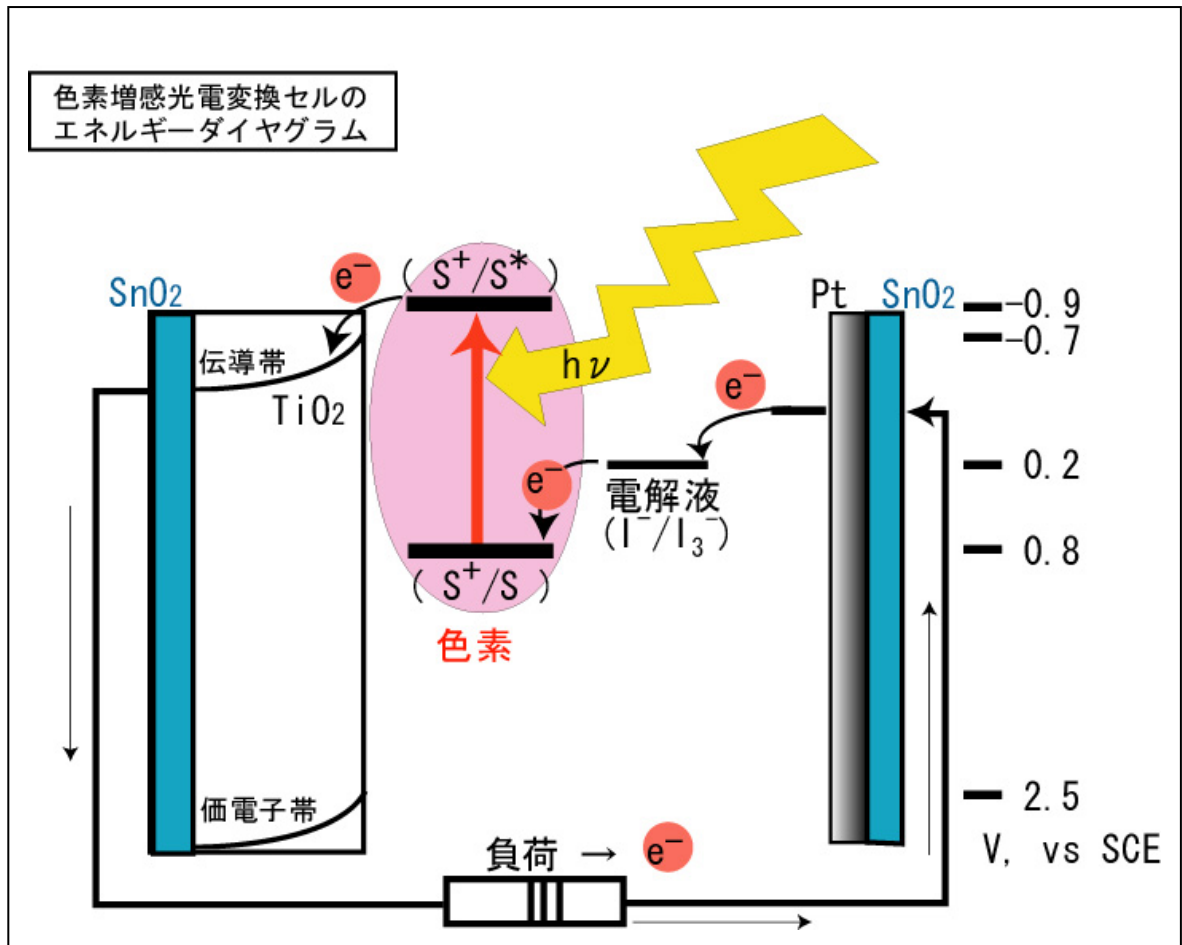


図. 二酸化チタン薄膜表面の顕微鏡写真



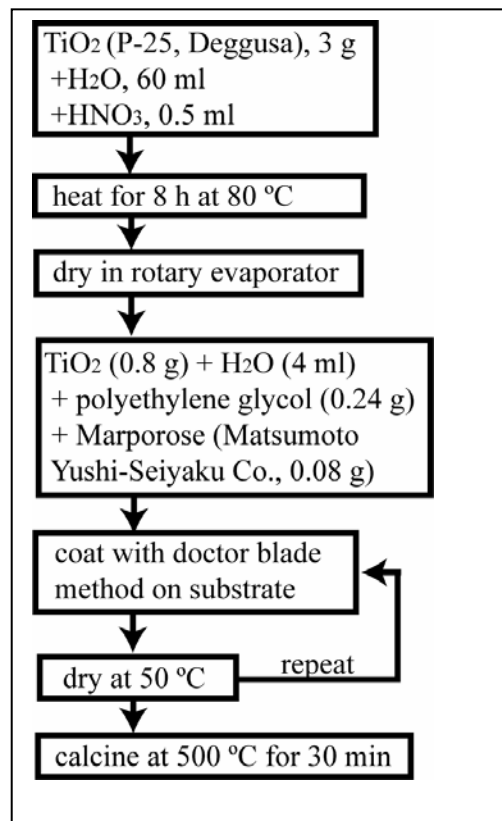
## 色素増感太陽電池の作製

<TiO<sub>2</sub> 多孔質膜の作製>

・TiO<sub>2</sub> 分散液調整法 1

酸化チタン微粒子には、Degussa 社の P-25 (日本アエロジル社(03-3342-1789)を代理店としてご購入ください) を使用し、水と硝酸を加え、80 度で8時間加熱し、ロータリーエバポレーターを用いて、いったん乾燥させ、粉末状にします。

得られた粉末状 TiO<sub>2</sub> を水に再分散させ、ポリエチレングリコール (分子量 20000) を加え、マグネチックスターラーで30分間攪拌し、超音波バスで30分間分散させます。さらに増粘剤「マーポローズ 60MP-50」(松本油脂 06-6541-5781, 03-3663-4221) を加え、マグネチックスターラーで30分間攪拌し、超音波バスで30分間分散させます。



### ・TiO<sub>2</sub>分散液調整法 2

TiO<sub>2</sub> (P-25, 6 g; 日本アエロジル社(03-3342-1789)を代理店としてご購入ください)、Milli-Q 水(15 mL)、Acetylacetone (0.2 mL)を混合し 5 mm ビーズを 30 g 加え攪拌脱法機 (泡取り練太郎、シンキー、06-6955-5522) で 10 min 攪拌後、増粘剤「マーポローズ 60MP-50」(松本油脂 06-6541-5781, 03-3663-4221) を加え 10 min 攪拌し、最後にビーズを取り除き 5 min 攪拌-5 min 脱泡を行い、ペーストとします。

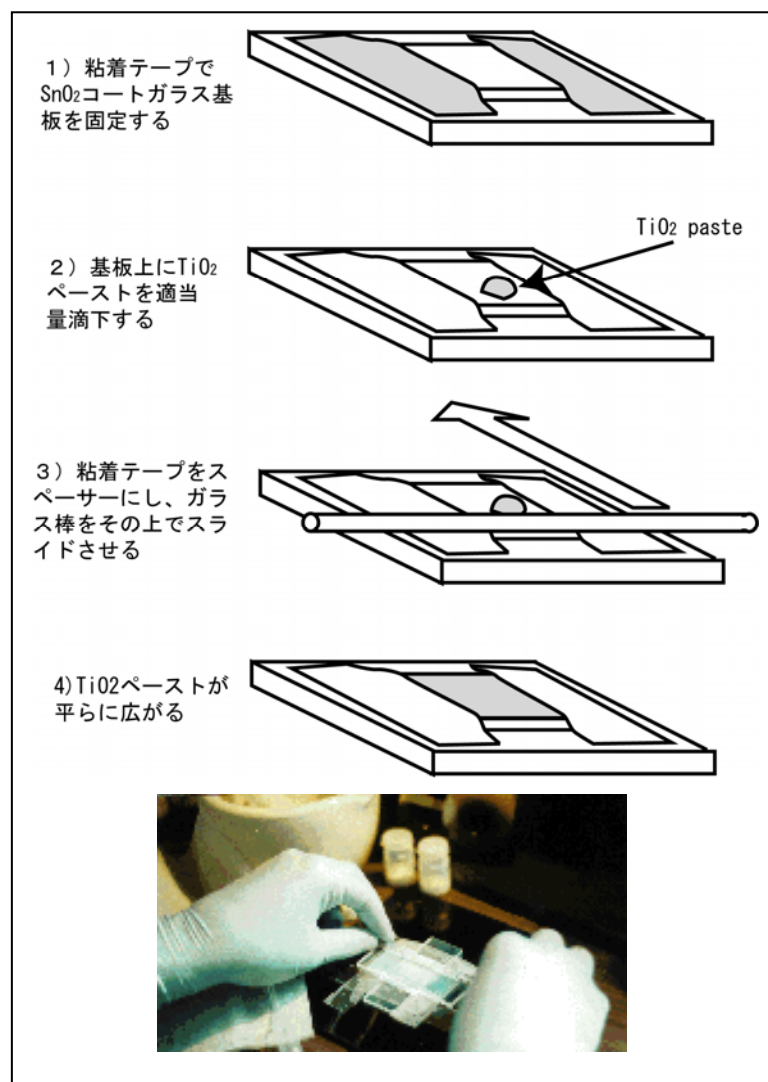
### ・TiO<sub>2</sub>分散液調整法 3

TiO<sub>2</sub> (P-25, 12 g; 日本アエロジル社(03-3342-1789)を代理店としてご購入ください) に pH3-4 の硝酸水溶液を 1 mL ずつ加えながら乳鉢ですりつぶし、硝酸水溶液は total で 20mL 加え、乳鉢でペースト状になるまで 3 時間以上すりつぶしてください。

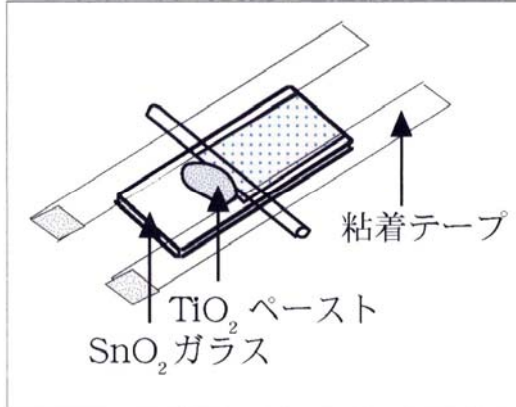
導電性ガラス (SnO<sub>2</sub> コート; 購入先、日本板硝子 (<http://www.nsg.co.jp/>), もしくは旭硝子 (<http://www.agc.co.jp/>)) は、スキヤット 2% 水溶液 (ナカライテスク株式会社(075-211-2516)、スキヤット<sup>®</sup>20X-N、中性無リン洗剤) で超音波バス 10 分洗浄、ピスタ# 50 (製造元エー・アイ・シー、販売元乾商事 06-6352-4321) の 0.5% 溶液で超音波バス 10 分洗浄、アセトンで超音波バス 10 分洗浄、蒸留処理後の 2-プロパノールで超音波バス 10 分洗浄をします。

テスターで導電性ガラスの導電面を確認した後、導電面を上にして机の上に置き、ガラスの左右両端の約 5mm 幅を Scotch 3M のメンディングテープ (約 40 μm 厚) で押さえます。

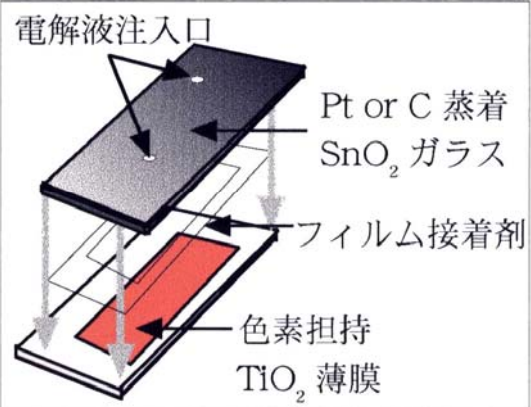
テープとテープの間でむき出しになっているガラスの導電面上に TiO<sub>2</sub> ペーストを適量滴下し、それをガラス棒で押し広げます。 そのとき両手でガラス棒の両端を持ち、ペーストの上にガラス棒を押しつけ、ガラス棒をテープの長さ方向に沿ってスライドさせます。 ペーストがテープの厚さ分だけ導電性ガラス電極表面上に残ります。 そしてテープをガラスから引き剥がします。 導電性ガラス基板にコートしたペーストをホットプレートで 50°C で乾燥させ膜が出来ます。 このときに一回のコーティングで 5 μm の TiO<sub>2</sub> 多孔質膜ができます。 厚い膜が必要な場合は、ペースト乾燥後にコーティングを繰り返してください (少々テクニックが必要です)。 得た TiO<sub>2</sub> 塗布ガラスを、電気炉で 500°C 30 分間加熱してください。



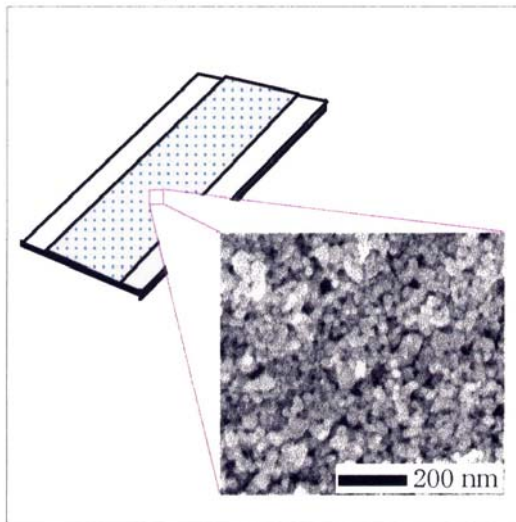
# 色素増感太陽電池の作成法



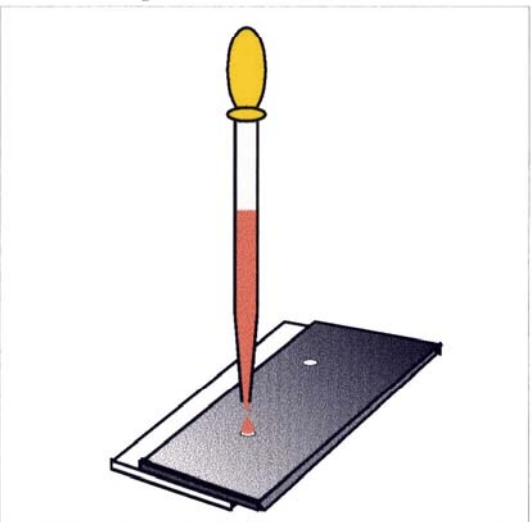
1. 調製した TiO<sub>2</sub> ペーストを SnO<sub>2</sub> ガラス上に塗布



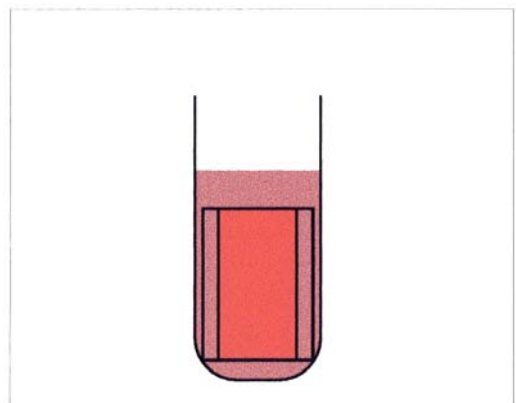
4. 白金もしくは黒鉛を塗布した SnO<sub>2</sub> ガラスと接着



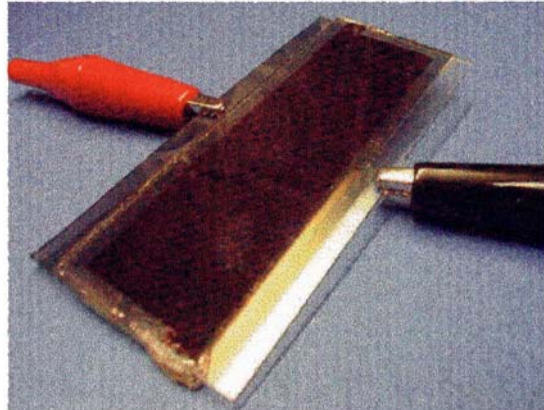
2. 450 °C, 30 分間焼成



5. 電解質溶液を注入



3. Ru 錯体溶液に浸漬



6. 注入口を封止して完成

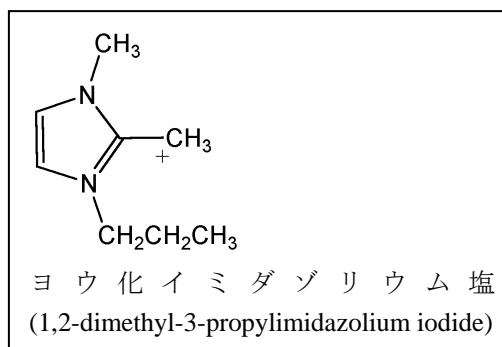
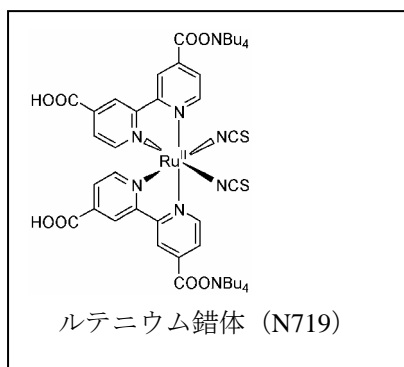


色素はルテニウム錯体 ( *cis*-di(thiocyanato)-*N,N'*-bis(2,2'-bipyridyl-4-carboxylate-4'-tetrabutylammonium carboxylate)ruthenium(II) ) (Solaloni社 E-mail:info@solaronix.com, homepage:http://www.solalonix.com/、小島薬品 0429-53-9231) のエタノール溶液に一晩浸漬します。もしくは簡単に行う場合にはアメリカンチェリーかブルーベリーの汁に浸漬する事で TiO<sub>2</sub> 電極上に吸着させます (右図)。



図. 二酸化チタンの膜に色素を浸している様子

電極がまだ熱いうち (80℃くらい) に色素溶液に浸漬させてください。電解質はヨウ化リチウム (0.1 M) と、ヨウ化イミダゾリウム塩 (参照論文 P. Bonhote, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996). ; 0.3 M) と、ヨウ素 (0.05 M)、および *t*-butylpyridine (0.5 M) をメトキシアセトニトリル (もしくはアセトニトリルかエチレングリコール) に溶解させたものを使用します。各溶媒は蒸留精製をしたものを使用してください。



### <太陽電池の組み上げ>

#### ・簡易セル 1

色素吸着後の TiO<sub>2</sub> 電極上にヨウ素溶液を 1・2 滴たらし、その表面に Pt コート対極 (塩化白金酸処理を行い、ほんの僅かの Pt 微粒子を析出させる方法、もしくは鉛筆である程度黒くなるまで擦り、対極に使用することも出来ます (下図)) の導電面をあわせ、両端をクリップでゆるく挟みます。挟むときに、酸化チタン膜と Pt コート対極をずらしてあわせてください。それぞれのはみ出たところをモーターにつなげたワニグチクリップで挟み、出来上がりです。

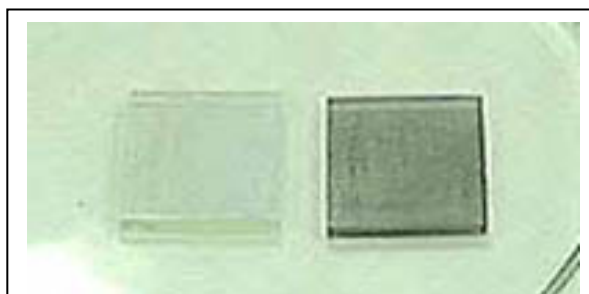
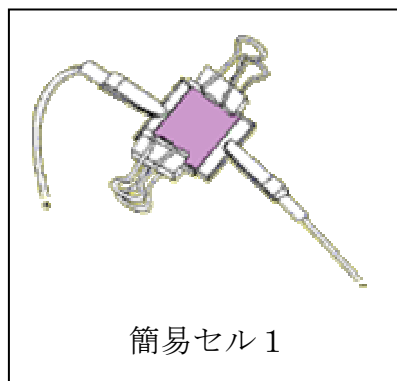
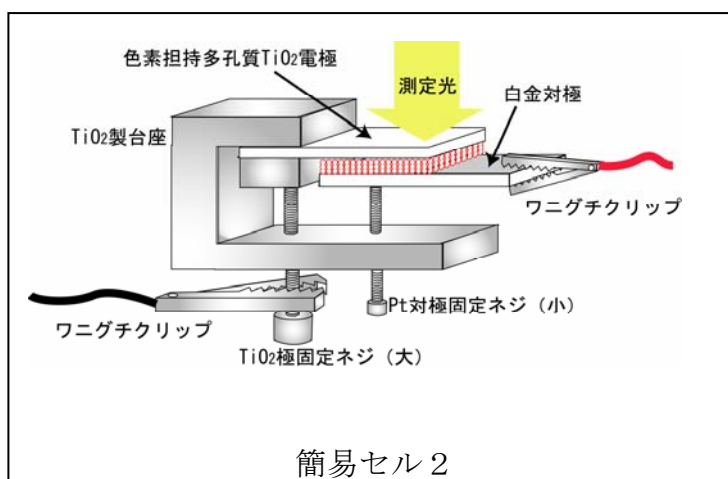


図. 二酸化チタン (左) と黒鉛 (右) をコーティングした電気伝導性ガラス



・簡易セル2（光電特性測定用）

右図のようなチタン製のセルホルダーに色素吸着後のTiO<sub>2</sub>電極、および導電性ガラス上にPtをスパッタリングした対極を組み上げ、電極間の隙間に電解液を横からしみ込ませます。Pt対極とセルホルダーを測定器につなげたワニグチクリップではさみ、光を当てて電気特性を測定します。

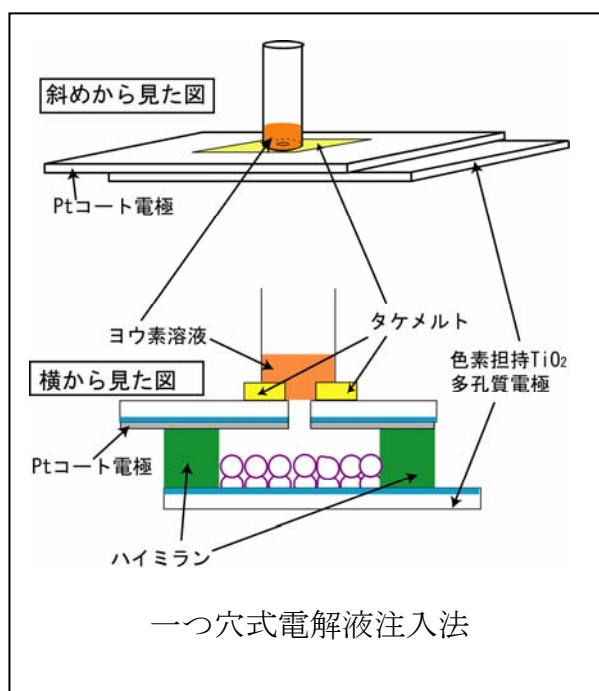


・封止セル1（二穴法）

SnO<sub>2</sub>コート導電性ガラスにあらかじめ電解液注入のための穴を対角に二カ所ドリルで開けておきます。その上にPtをスパッタリングしてPt対極とします（塩化白金酸処理を行い、ほんの僅かのPt微粒子を析出させる方法でも可能です。もしくは、鉛筆である程度黒くなるまで擦り、対極に使用することも出来ます。）。P-4の右上図のように熱可塑性フィルム接着剤（ハイミラン（20-50 μm厚）、三井・デュポンケミカル 03-3580-5533）を間に挟んで色素吸着後のTiO<sub>2</sub>電極とPt対極を重ね合わせ、ホットプレートで80-100℃に加熱して張り合わせます。片方の穴から電解液を注入します。そのとき毛細管現象により電解液が浸透していく様子が分かります。対極に開いた二カ所の穴の上にハイミランをのせ、さらにガラス板を上からのせて、ホットプレートで80-100℃に加熱して封止します。ハイミランを使用した箇所をエポキシ樹脂でカバーします。SnO<sub>2</sub>透明電極は抵抗が高いので、ワニグチクリップで挟む部分に銀ペーストを塗布して導電性を高めると、セルの効率は上がります。

・封止セル2（一穴法）

SnO<sub>2</sub>コート導電性ガラスにあらかじめ電解液注入のための穴を中央に一カ所ドリルで開けておきます。このとき小さな穴が開くように小さなドリルを使用してください。その上にPtをスパッタリングしてPt対極とします（塩化白金酸処理を行い、ほんの僅かのPt微粒子を析出させる方法でも可能です。もしくは、鉛筆である程度黒くなるまで擦り、対極に使用することも出来ます。）。P-4の右上図のように熱可塑性フィルム接着剤（ハイミラン（20-50 μm厚）、三井・デュポンケミカル 03-3580-5533）を間に挟んで色素吸着後のTiO<sub>2</sub>電極とPt対極を重ね合わせ、ホットプレートで80-100℃に加熱して張り合わせます。対極の穴に熱可塑性フィ



ルム接着剤（タケメルト 250  $\mu\text{m}$  厚、武田製薬株式会社 03-3278-2777）を使用して、ガラス管を下図のように対極上に垂直に立てます。このとき、上に立てたガラス管とガラス板との隙間がないようにしてください。ガラス管内に電解液を適量注入し、ポンプの出来るデシケーター内に移します。デシケーターをポンプで真空に引くと、セルの内部から気泡がでてくるのが観察されます。その後、大気を徐々に入れてゆくと、毛細管現象により電解液が浸透していく様子が分かります。対極に開いた穴の上にハイミランをのせ、さらにガラス板上からのせて、ホットプレートで 80-100°C に加熱して封止します。ハイミランを使用した箇所をエポキシ樹脂でカバーします。SnO<sub>2</sub> 透明電極は抵抗が高いので、ワニグチクリップで挟む部分に銀ペーストを塗布して導電性を高めると、セルの効率は上がります。

プロペラ・モーターを確実に回したい場合は、マクソンジャパン株式会社 (03-3350-4261) の DC モーター「A-max 22-110128(高トルク型)」を、またデモには「A-max 22-110117(高スピード型)」御使用下さい。

