



Tokyo Gakugei University Repository

東京学芸大学リポジトリ

<http://ir.u-gakugei.ac.jp/>

Title	色素増感太陽電池を利用した回路実習に関する検討(fulltext)
Author(s)	藤井,和人
Citation	東京学芸大学紀要. 自然科学系, 69: 273-278
Issue Date	2017-09-29
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2309/148249">http://hdl.handle.net/2309/148249</a>
Publisher	東京学芸大学学術情報委員会
Rights	

## 色素増感太陽電池を利用した回路実習に関する検討

藤 井 和 人\*

技術科学分野

(2017年5月29日受理)

FUJII, K.: Discussion of the Application of Dye-sensitized Solar Cells to Practical Training of Electric Circuit. Bull. Tokyo Gakugei Univ. Div. Nat. Sci., 69: 273-278. (2017) ISSN 1880-4330

### Abstract

Solar cells can be represented by an equivalent circuit composed of resistors, capacitors, diode and current source. Dye-sensitized solar cells (DSSC) are particularly easy to fabricate. With regards to adopting them as practical training devices of electric circuits, a major drawback is the long time necessary for making a cathode. We overcame this problem and made it possible to prepare the cathode in a short time by using titanium oligomer solution. The DSSC made by the proposed process shows 14.3mA/cm<sup>2</sup> of short current density and 5.6% of energy conversion efficiency. We also discuss the components of the equivalent circuit.

**Keywords:** electric circuit, dye sensitized solar cells, diode, Cole-Cole

*Department of Technology Sciences, Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501, Japan*

**要旨:** 太陽電池は電流源, ダイオード, 抵抗, コンデンサから成る等価回路で表現できる素子である。その中でも色素増感太陽電池は容易に作製が可能である。これを電気回路の実習に取り入れた場合, 陰極の作製に時間がかかることが問題となる。この点を, チタンオリゴマー溶液を用いて解決し, 陰極の作製時間を大幅に短縮することができた。この方法により作製された色素増感太陽電池により短絡電流密度14.3mA/cm<sup>2</sup>, 変換効率5.6%の性能を得ることができた。また, 等価回路の各素子成分についても検討した。

---

\* 東京学芸大学 技術・情報科学講座 技術科学分野 (184-8501 小金井市貫井北町 4-1-1)

## 1. はじめに

色素増感太陽電池は安価に製造できるため注目され、高効率エネルギー変換を目標に研究が行われてきた。しかし、N719というルテニウム系の色素を用いたものでは、2005年にグレンツェルら<sup>1)</sup>により報告された11.2%を超える報告は無い。

色素増感太陽電池は製造装置として500℃程度に加熱できるホットプレートがあれば作製可能であるため、中学校や高等学校におけるエネルギー変換や酸化還元を応用した教材としての研究報告が群馬大学の片岡<sup>2)</sup>や宇都宮大学の鈴木等<sup>3)</sup>により行われている。

また、色素増感太陽電池を含め、太陽電池は電流源、ダイオード、抵抗、コンデンサからなる等価回路で表すことができる。このため色素増感太陽電池に可変抵抗を接続した電流-電圧特性の評価系は電源を含んだ電子回路を形成している。このような視点での色素増感太陽電池の教材化も可能である。

一方、平成24年から完全実施された中学校学習指導要領では、Bエネルギー変換に関する技術の一部に電気回路が扱われ、(2)エネルギー変換に関する技術を活用した製作品の設計・製作の小項目のイ製作品の組み立て・調整や電気回路の配線・点検の項目があり、加えてD情報に関する技術には(2)デジタル作品の設計・製作という項目がある。つまり、中学校で電子回路までを扱うことを意味し、デジタル作品の設計・製作という文言から、作製過程での回路の点検も含まれていると考えられる。これらを指導するに当たり、本学B類技術専攻で行う電気回路の実験の中で、半導体素子を含む回路に関する素子定数の決定や点検や各接点部分の点検を行い、かつ回路で重要となる電源に関する意識をしっかりと持たせる実習は重要である。特に、上記専攻では中学校技術と高等学校の工業の免許が取得できるので、必修授業の中で点検や評価を行うことができる実習教材は重要な役割を果たすことになる。

以上述べてきたことを踏まえ、本稿では、本学の技術科で色素増感太陽電池を教材とし、エネルギー変換素子の作製も授業で行うことを想定して、チタンオキシドを用いたTiO<sub>2</sub>の焼成を行わない工程により作製時間の短縮化を試み、この工程で作製した色素増感太陽電池の特性について報告する。また、電子回路としてみた場合の抵抗やコンデンサ成分、ダイオード成分についても検討した。

## 2. 電極の作成

色素増感太陽電池は図1の略図のように陰極、陽極の2つの電極に電解質溶液がサンドイッチされている構造となっている。電極は、導電性ガラスを基板として使い、その導電性ガラス面にTiO<sub>2</sub>膜が形成されているものが陰極、カーボンやプラチナ(Pt)膜が形成されているものが陽極(または対極)として使われている。

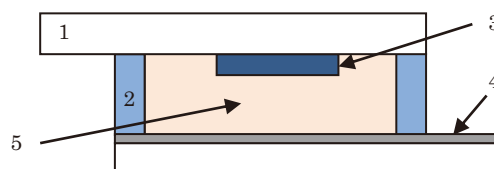


図1 色素増感電池の構造略図  
1 導電性ガラス基板、2 マスク、3 色素が吸着したTiO<sub>2</sub>、4 Pt電極層、5 電解質溶液

通常の色素増感太陽電池の陰極、陽極の作製手順は以下ようになる。

## 2. 1 陰極の作製

## 2. 1. 1 基板洗浄

導電性ガラス基板をアセトン、2-プロパノールで各10分超音波洗浄。

2. 1. 2 TiCl<sub>4</sub>処理

4 × 10<sup>-2</sup>Mに調整した70℃程度のTiCl<sub>4</sub>水溶液に40分浸し、その後純水洗浄、エタノール洗浄を行い乾燥。

2. 1. 3 TiO<sub>2</sub>ペースト塗布、焼成

塗布領域のみにペーストが付着するようにマスクをし、スキージー法で塗布する。乾燥後に500℃程度で30分間焼成を行う。この工程を4回ほど繰り返す。4回目は60分焼成を行う。

2. 1. 4 TiCl<sub>4</sub>処理

4 × 10<sup>-2</sup>Mに調整した60℃程度のTiCl<sub>4</sub>水溶液に40分浸し、その後純水洗浄、エタノール洗浄を行い乾燥。

## 2. 1. 5 焼成

450℃で60分焼成を行う。

## 2. 1. 6 色素溶液に浸漬

アセトニトリルとターシャリブチルアルコール1:1の溶液で5 × 10<sup>-4</sup>Mに調整したN719溶液に浸漬する。浸漬時間は40時間程度。

## 2. 2 陽極の作製

### 2. 2. 1 Ptペーストの塗布

ソラロニクス社製のPtペーストを適量とり、スキージー法で塗布、乾燥する。

### 2. 2. 2 焼成

乾燥したものを、ホットプレートで焼成する。塗布面の温度が490℃程度になるように温度設定し30分間行う。

以上より、最も手間のかかる工程が陰極作製であり、色素溶液に浸漬するまでに8時間程度の時間が必要になっている。特にTiO<sub>2</sub>の焼成には冷却時間も入れると4時間以上かかるため、授業において色素増感太陽電池を作成するには、この工程をいかに短くするかがポイントになると考えられる。埼玉大学の芦田らは、TiO<sub>2</sub>ペーストをスキージー法で1回塗り、360℃で5分ほど加熱しペースト内の有機物などの不純物を除去し使用している<sup>4)</sup>。この方法で得られた太陽電池は炭酸プロピレンを溶媒とした電解質溶液で2mA/cm<sup>2</sup>程度の短絡電流密度で変換効率0.5%程度、アセトニトリルを溶媒とした電解質溶液で0.6mA/cm<sup>2</sup>程度の短絡電流密度で0.1%程度の変換効率が報告されている<sup>4)</sup>。これらの特性の悪さの原因は主にTiO<sub>2</sub>微粒子間の結合が極めて弱く、色素からTiO<sub>2</sub>伝導体上に移動した電子が導電性ガラス領域に効率よく到達できないためであると考えられる。このように工程を省略しただけでは水準の低いエネルギー変換素子になってしまう。次に、マツモトファインケミカル(株)のオルガチクスPC-200という溶液を使用した場合の工程を示す。オルガチクスPC-200はチタンオリゴマーで150℃以下1分程度の過熱により酸化チタンオリゴマー薄膜が得られる製品になる。今回の詳細な作成手順は以下の様である。

## 2. 3 陰極の作製

### 2. 3. 1 基板洗浄

日本板硝子製のフッ素ドーパ酸化スズ(FTO)ガラスを基板とし、25mm角にカットしたものをアセトン、2-プロパノールで各10分超音波洗浄。その後乾燥。

### 2. 3. 2 TiO<sub>2</sub>ペースト塗布

厚さ60ミクロンの微弱粘着性フィルムを塗布のマスクとして使用。塗布領域として5mm角の穴をあけ、ガラスの導電面に張り付け、スキージー法で塗布した。滴下量は12μlとした。TiO<sub>2</sub>ペースト乾燥後、マスクをはがした。

### 2. 3. 3 PC-200の塗布

トルエンで20倍に希釈したPC-200を12μlとり、TiO<sub>2</sub>領域に滴下し、余分なものは基板を立てて流れてきたものを拭き取り除去した。

### 2. 3. 4 有機物の除去

TiO<sub>2</sub>ペースト内にある余分な有機物を除去するために、ホットプレートを350℃設定にして加熱を開始し、TiO<sub>2</sub>膜が次第に黒色化した後、白色に戻る時点でスイッチを切り冷却した。

### 2. 3. 5 色素溶液に浸漬

基板が140～170℃程度の温度に低下した時点でアセトニトリルとターシャリブチルアルコール1:1の溶液で5×10<sup>-4</sup>Mに調整したN719溶液に浸漬した。浸漬時間は20時間程度。

2. 3. 4の有機物の除去では室温から加熱を開始し、冷却まで約20分程度かかる。室温より350℃までは4分程度で上昇するので、今回使用したホットプレートによる加熱では、芦田らの行った“360℃で5分ほど加熱”の工程とほぼ同じ時間であった。

この方法で浸漬までに8時間程度かかったものが1時間程度に短縮することができた。

## 3. 測定方法

今回使用した色素はエチレングリコールによりTiO<sub>2</sub>から離脱するため、電解質溶液には主溶媒としてアセトニトリルを使用し、オープンセル構造で組んだ色素増感太陽電池で測定を行った。電解質溶液の組成は以下のようである。

エチルメチルイミダゾリウムヨージド4.6×10<sup>-1</sup>M、ブチルピリジン3.7×10<sup>-1</sup>M、ヨウ化リチウム1.5M、ヨウ素7.9×10<sup>-2</sup>M

また、一般に太陽電池の評価には、光のスペクトルがAir Mass 1.5 (AM1.5)相当のスペクトルを持つ光源を使うが、本測定では、光源としてメタルハライドランプを使い、サンプル面で100mW/cm<sup>2</sup>になるようにサンプルとの位置を調整した。測定中のサンプル温度が25℃程度になるようにペルチェ素子と熱電対を使って温度コントロールを行った。

図2の略図に示す測定系で電流-電圧特性の測定を行った。

可変抵抗の値を変えながら電圧と電流をデジタルマルチメータで測定し、エネルギー変換効率などを算出した。電流計での内部抵抗が小さくなるように1Aオーダーに設定し測定を行った。これにより内部抵抗

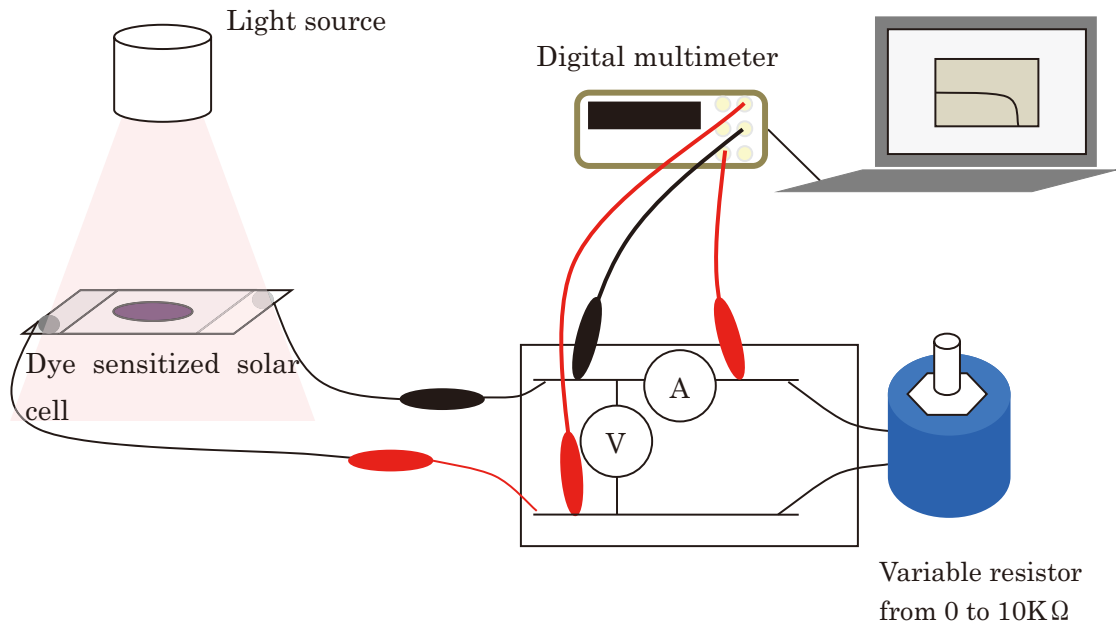


図2 電流—電圧特性の測定系略図

が $0.5\ \Omega$ になる。また、色素増感太陽電池の等価回路を用いると図3のような測定系になる。

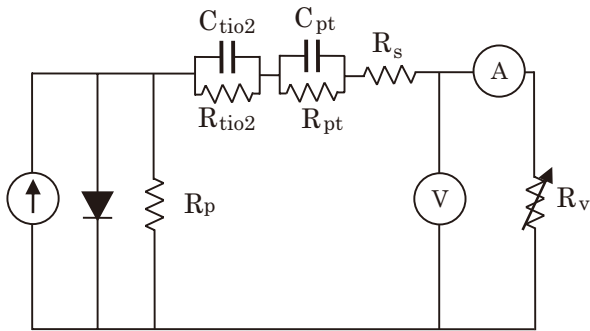


図3 電流—電圧特性の測定系の等価回路

ここで、添え字のtio2がついている抵抗、コンデンサは陰極の抵抗、コンデンサ成分を示し、ptがついているものは陽極の抵抗、コンデンサ成分であり、p, s, vが添え字になっている抵抗は並列抵抗成分、直接抵抗成分、測定のために使用している可変抵抗である。これらを計測するためにLCRメータを使ってCole-Cole線図を作成し、各成分について読み取った。その際、解放電圧より $0.02\text{V}$ だけ低い電圧を加えて測定を行った。

#### 4. 測定結果と考察

典型的な電流—電圧特性は図4のようであった。

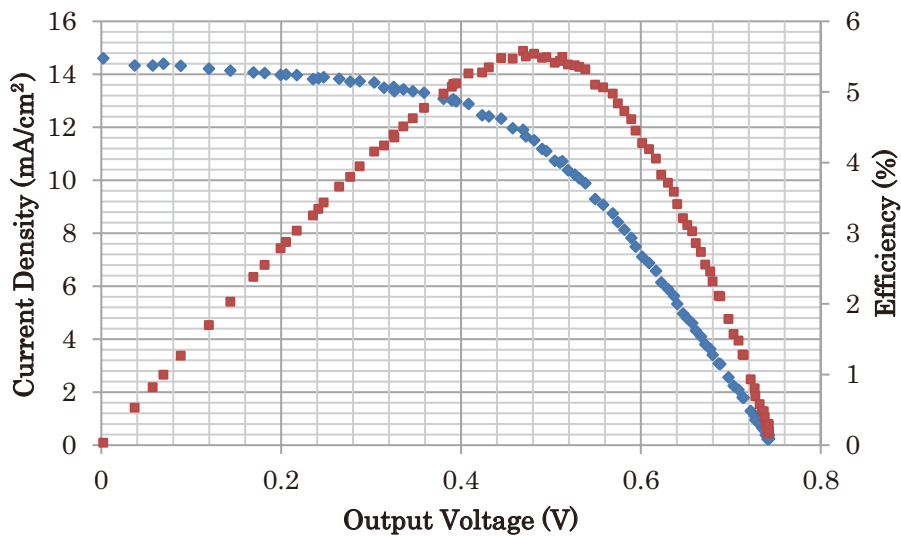


図4 電流—電圧特性と変換効率  
青プロットが電流—電圧特性、茶プロットは変換効率を表す。

短絡電流密度は約14.3mA/cm<sup>2</sup>で開放電圧が0.74V、効率は5.6%程度でかなり良い結果となった。この効率は、N719を用いた実験で、これまで報告されている最大効率の半分程度の値になる。Fill Factor (FF)は0.55程度であったが、良いものは0.7程度になることから、それほど良いものではない。変換効率では、芦田らの0.1%程度の変換効率に比べると格段によく、アモルファス半導体では7%程度の変換効率なので、これに迫る値になっている。これらの特性からPC-200がTiO<sub>2</sub>微粒子間の結合に寄与し、短絡電流が格段に改善された結果が得られ、PC-200による処理は有効であると考えられる。

また、図5はCole-Cole線図である。色素増感太陽電池の等価回路は図3のようであり、図の右側の半円はTiO<sub>2</sub>によるもの、左はPt電極によるものであることが知られている。今回の測定により直列抵抗成分が基板R<sub>s</sub>は4.1Ω、TiO<sub>2</sub>部分でR<sub>tiO2</sub>が5.9Ω、Pt部分でR<sub>pt</sub>が6.2Ω程度あることが分かる。TiO<sub>2</sub>を焼結すると良好にできた場合、全体で7Ω程度になるので、焼結と同程度にはなっていない。この3つの抵抗値を足したものが図4の開放電圧付近の動作抵抗とほぼ等しいことが知られている。

容量成分はC<sub>tiO2</sub>が1.4×10<sup>-2</sup>F、C<sub>pt</sub>が5.0×10<sup>-5</sup>Fであった。

教材として使用した場合の点検、調査項目としては、①中学校の技術で想定されている接点部分が導通している事の点検②色素増感太陽電池内の未知の抵抗、容量成分の測定③ダイオードが含まれるために順方向と逆方向のあることの確認や成分の抽出があげられる。①では、一般には回路計により測定する。回路計を使用する上での注意点は、電流が発生しないように光を当てない状態で測定することである。また、完全に導通していない場合には図3に示す測定系で電流が流れないことにより、節点部分の不具合を知ることが出来る。次に、②に関しては、Cole-Cole線図により求めることができる。③に関しては、等価回路より前述の3つの抵抗を足した値に測定した電流値をかけ、測定電圧を加えたものがダイオードにかかる電圧

になり、一般にR<sub>p</sub> > R<sub>s</sub> + R<sub>tiO2</sub> + R<sub>pt</sub>であることから、短絡電流の値を電流源の値としてもそれほどの誤差が無い。よってダイオードに流れる電流は短絡電流から測定電流を引いた値に近似できる。これらより求めたダイオード成分のI-V特性は図6のようになる。

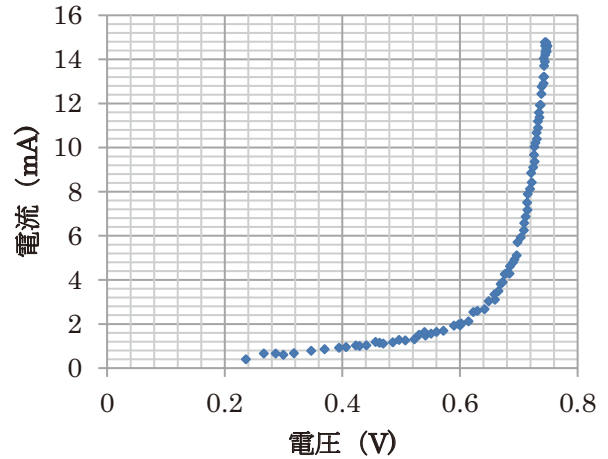


図6 ダイオード成分のI-V特性

図のように電圧0Vの近傍は求められないが立ち上がり部分の概形を知ることが可能である。

## 5. 終わりに

今回、PC-200を用いてTiO<sub>2</sub>による陰極を作製した。アセトニトリルを溶剤とした電解質溶液とPtを使った電極により構成された色素増感太陽電池は14.3mAの短絡電流と5.6%のエネルギー変換効率を示した。これは芦田らが高校生を念頭に置き安全性に配慮し作製した色素増感太陽電池の0.1%程度のエネルギー変換効率よりかなり性能が良いものであった。彼らが使用した電解質溶液の成分や陽極の違いはあるが、作製にかかる時間を1時間程度に短縮できたことも踏まえて、PC-200は陰極の作製に有効であったと考えられる。また、色素増感太陽電池を回路実習の教材として用いた場合、電流計やオシロスコープを使い、リサージュ図形から位相差を求めCole-Cole線図を作成することもできるので授業の実習に取り入れることは十分

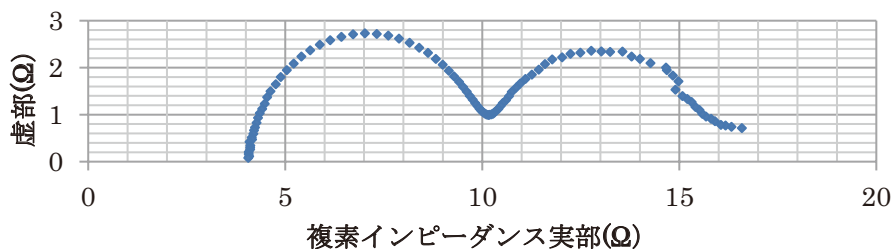


図5 Cole-Cole線図

可能と考えられる。

#### 参考文献

- 1) M. K. Nazeeruddin, et. al, Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photo-electrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *Am. Chem. Soc.*, 127 (48), pp. 16835-16847, 2005. (DOI: 10.1021/ja052467l)
- 2) 岸岡真也, 色素増感太陽電池のエネルギー教材としての活用, 群馬大学教育学部紀要 自然科学編 第64巻, pp.43-48, 2016.
- 3) 鈴木 聖人ほか, 中学校技術・家庭科「エネルギー変換に関する技術」における色素増感太陽電池を用いた教材開発, 宇都宮大学教育学部 教育実践総合センター紀要 第35号, pp.383-390, 2012.
- 4) 芦田 実ほか, 色素増感太陽電池およびグルコース型燃料電池を中心とした化学教材の開発と実用化, 平成25年度～平成26年度 科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究) 報告書, pp.1-40, 2015.