

印刷技術を用いた色素増感太陽電池用電極の開発

嶋田一裕* 豊田丈紫** 橘泰至** 中野幸一**

本研究では、安価に意匠性の高い色素増感型太陽電池を製造する技術開発を目的に、負極である酸化チタン膜を常温で製膜可能な酸化チタンインクを開発し、短時間・意匠性の寄与に優れるインクジェット印刷およびスクリーン印刷での適用を試みた。酸化チタンを常温で成膜するため、常温で酸化チタン同士を接着させる有機分子で修飾した白金ナノ粒子を合成した。この修飾白金ナノ粒子溶液の溶媒濃度を調整することで、印刷に適したインクを試作した。試作インクを用いたインクジェット印刷では、所望の柄を10cm角の部材に印刷することが可能で負極作製時間も大幅に短縮され、表面粗さが小さい程発電率が向上した。スクリーン印刷では、所望の柄を10cm角の部材に印刷することが可能であり、インクジェット印刷よりも3割程度優れた値が得られた。

キーワード：色素増感太陽電池，印刷技術，酸化チタン，電極，インクジェット

Development of an Electrode for Dye-sensitized Solar Cells Using Printing Technology

Kazuhiro SHIMADA, Takeshi TOYODA, Yasushi TACHIBANA and Koichi NAKANO

In this study, for the purpose of developing techniques for manufacturing dye-sensitized solar cells, titanium oxide ink that could form titanium oxide films at room temperature in a short timeframe was developed and applied to ink jet printing and screen printing, which has excellent processing time and design properties. For depositing titanium oxide at normal temperatures, Pt nanoparticles modified with organic molecules were synthesized. Prototype ink suitable for printing was produced by adjusting the solvent concentration of a modified Pt nanoparticle solution. For ink jet printing using the prototype ink, the desired pattern was printed on a 10cm-square test piece and printing time was greatly shortened. The power factor was improved in accordance with the surface roughness. For screen printing, it was possible to print the desired pattern on a 10cm-square test piece, and the power value was higher than that of the ink jet printing by approximately 30%.

Keywords : dye-sensitized solar cells(DSC), printing technology, titanium oxide, electrode, ink-jet

1. 緒 言

太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池は、エネルギー問題や温室効果ガス削減の対策として注目を集めている。現在、シリコンを原料とした太陽電池が世界の90%以上の市場を占めている。しかし、この種類の太陽電池は高純度シリコンが非常に高価な材料で、製造工程も複雑なために高コストである。

そこで新しいタイプの太陽電池である色素増感型太陽電池が、1990年代に発明された¹⁻²⁾。これは、酸化チタン、色素(インク等の着色物質)、電解質(ヨウ素)などの安価な材料で構成されており、低コスト化を図ることが期待されている。また、製造方法も塗布・印刷といった簡便な方法なので、新規に事業を展開する際

の参入障壁を低くできる可能性がある。さらに色素増感型太陽電池は、様々な色の色素を利用でき、微弱な光(室内の光)でも発電が可能であるため既存のシリコン太陽電池の用途に加え、壁や窓への設置、意匠性の高いインテリアなどへの応用が期待されている。

一方で、広く普及させるためには更なるコスト削減が求められている。これまで当场では、柔軟性のあるプラスチック部材を用いた電池の負極作製技術や、正極に用いる白金の使用量を削減技術など、低コスト化のための研究開発を行ってきた³⁾。しながら、柔軟性のあるプラスチック部材の負極作製では、酸化チタン液に浸漬させていたために作製時間の短縮や意匠性の自由度、大面積化に課題が残っていた。そこで、本研究では、印刷技術(インクジェット印刷・スクリーン印刷)を用いた酸化チタン負極の製造技術開発を行い、

*化学食品部 **企画指導部

色素増感型太陽電池の生産性や意匠性の向上を図ることとした。

2. 色素増感太陽電池の発電原理

図1に、色素増感型太陽電池の発電原理を示す。まず、色素が光を吸収して電子が発生(増感)し①、その電子が色素から酸化チタン膜へ移動する②。次に電子は負極(透明電極)から外部回路を経由し、正極(白金)に移動する③。最後に、電子は電解質(ヨウ素化合物)を介して色素に戻る④。以上の4ステップにより発電が行われている。

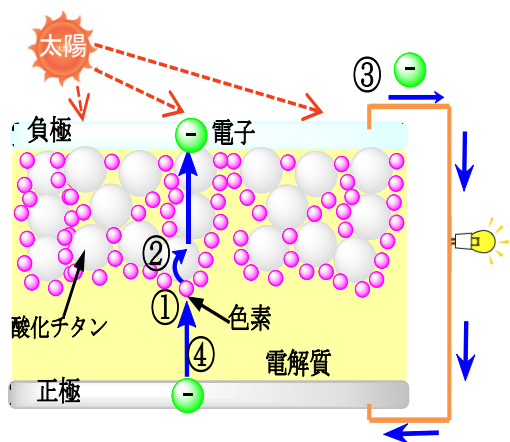


図1 色素増感太陽電池概略図

3. 酸化チタンインクの作製

負極で用いる酸化チタン膜は、ガラス部材上で酸化チタン粒子を高温度(500℃)で焼成して作製するのが一般的である。そのため、プラスチックなどの低融点の部材上には作製できず、コスト削減が図れないことや形状の自由度に制約があった。

そこで、室温で酸化チタン粒子同士を接着させるため、図2のような有機分子で修飾した白金ナノ粒子を合成した。この修飾白金ナノ粒子は、室温で酸化チタン同士を接着させる機能を白金表面に有している。

修飾白金ナノ粒子の合成は、溶液中で白金イオン(Pt^{2+})を白金金属(Pt)に還元し、白金金属を凝集させて粒子を得る液相還元法で行った。具体的には、エタノールを溶媒として、酸化チタンとの接着機能を有する有機分子((3-メルカプトプロピル)トリエトキシシラン) 0.6ml(4.16mM)と、白金イオンとなるヘキサクロロ白金酸六水和物溶液9.5ml(2mM)を加えた。次に、還元剤として、水酸化ホウ素ナトリウム溶液3ml(20mM)を

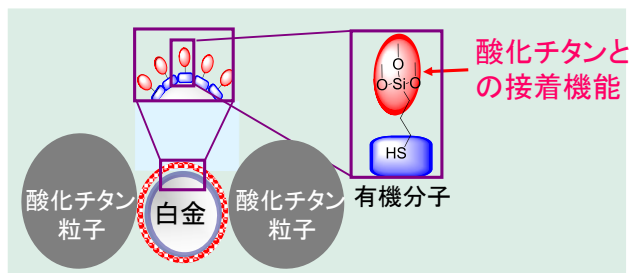


図2 酸化チタン粒子との接着機能を持つ修飾白金ナノ粒子の構造

添加し、30分間超音波を照射して合成した。

次に、合成した修飾白金ナノ粒子溶液5mlに酸化チタン粒子(デグザ・平均粒径:30nm)0.5gを添加し、溶媒濃度を変えて粘度が異なるインクを作製した。粘度は粘度計(東機産機(株)・TVB-15M形)を用いて測定し、図3に溶媒濃度と粘性値の関係を示した。溶媒濃度を上昇させていくと粘性値は低下していくことがわかる。

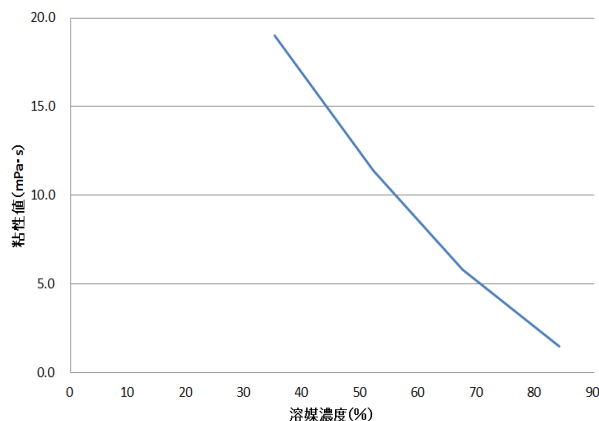


図3 酸化チタンインクの溶媒濃度と粘性値

4. 酸化チタンの印刷

4.1 インクジェット印刷

酸化チタン膜の印刷には、図4に示す非接触ディスペンサー方式のインクジェット印刷機(武蔵エンジニアリング(株)・エアロジェット)を用い、各粘性のインクで印刷した結果を図5に示す。溶媒濃度30%~40%では吐出が不均一であり、溶媒濃度40%~70%の範囲で均一に吐出された。また、溶媒濃度70%~90%では広がりすぎてしまい、均一に吐出できなかった。この結果より、インクジェット印刷に最適な溶媒濃度は50%程度であり、その粘度は11mPa·sであった。

インクジェット印刷では、プラスチック部材(図6)

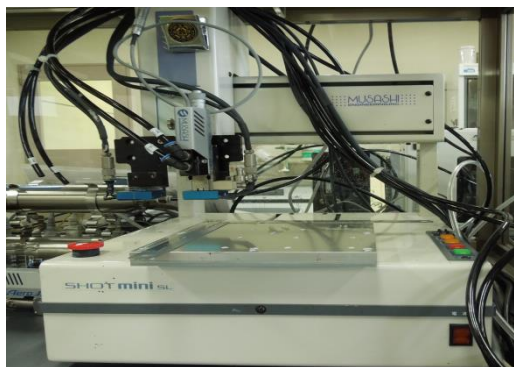
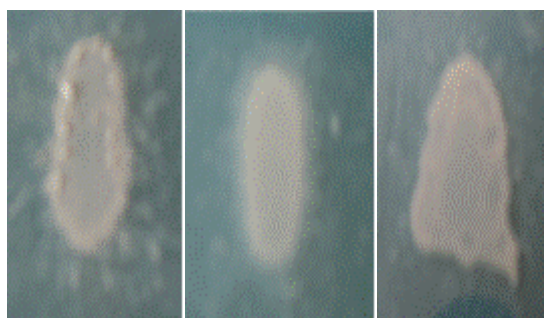


図4 インクジェット印刷装置の外観



30%~40% 40%~70% 70%~90%

図5 各溶媒濃度における印刷



図6 プラスチック部材上で印刷

や繊維部材(図7)など基材の材質を選ばずに所望の柄を印刷することが出来た。印刷面積も10cm角の大型に対応でき、印刷時間も1分以内で完了し、以前の浸漬方法に比べ大幅に短縮された。また、機械による自動作業であるために安定的に膜を作製することも可能となった。

4.2 スクリーン印刷

スクリーン印刷では、溶媒濃度を10%以下に希釈して粘度100mPa・sのインクを用いることで印刷可能で



図7 繊維部材上で印刷



図8 スクリーン印刷の版



図9 スクリーン印刷

あった。図8の版を用いて、図9のように10cm角の基材に印刷できることを確認した。

5. セルの試作

これらの酸化チタン膜を用いて、図10の作製プロセスにより、色素増感太陽電池セルの試作を行った。色素は市販されている中で最も効率が高いルテニウム錯体⁴⁾からなる色素 (アルドリッチ・N719)を用いた。まず、色素をアセトニトリル溶媒とターシャルブチル溶媒の1:1混合溶媒で溶解して、0.3mM色素溶液を得た。次に、この色素溶液に酸化チタン膜を6時間程度浸漬して、色素を酸化チタンに吸着させた。電解質は、ヨウ素(0.025M)、ヨウ化リチウム(0.1M)、4-ターシャルブチルピリジン(0.05M)、1,2-ジメチル-3-プロピル



図10 色素増感太陽電池の作製プロセス

イミダゾリウムヨージド(0.6M)をアセトニトリル溶媒に溶解させて作製した。電極間の短絡と電解質漏れを防ぐため、スペーサとして高分子膜のハイミラン(三井・デュボンポリケミカル)を正極と負極間に電解質を囲む形で挟み、貼り合わせた。

発電特性の確認は、ソーラシミュレーター装置(ABET・Model 10500)で1SUN(100mW/cm²)の擬似太陽光を発生させ、ソースメータ装置(ペクセル・テクノロジー(株)・PEC-NS01)を用いて0.4cm角の太陽電池試料に印加するバイアス電圧を変化させながら、電流-電圧特性を測定した。

インクジェット印刷で作製した酸化チタン負極の電池では、図11に示すように酸化チタン膜の表面粗さによって発電効率に差異を生じ、表面粗さが小さくなるほど発電効率は向上した。酸化チタン膜の表面粗さは、インクジェットヘッドと基板との距離を近づけると小

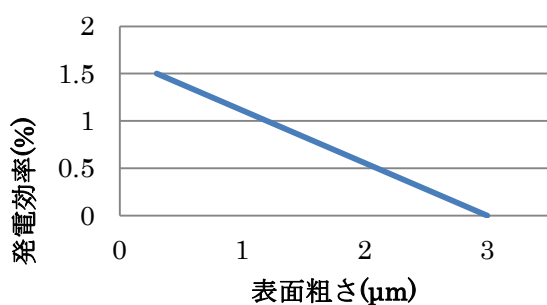


図11 表面粗さと発電効率

さくなり、1mmのギャップの時に表面粗さ0.3μmが得られ、最も平滑になった。

一方、スクリーン印刷で作製した酸化チタン負極の太陽電池セルの発電効率は2%前後で、インクジェット印刷よりも3割程度優れた値が得られた。このことは、粘性値の小さいインクを使用したため、緻密で表面粗さの小さい膜が得られたためと考えられる。

5. 結 言

インクジェットおよびスクリーン印刷用の酸化チタンインクを開発し、色素増感型太陽電池用電極を印刷技術による作製を試みた。得られた結果は、以下の通りである。

- (1)インクジェット印刷では、インクの粘度を11mPa・sに調整することで所望の柄を10cm角の部材に印刷することが可能であり、負極作製時間も大幅に短縮された。また、表面粗さが小さい程、発電率が向上した。
- (2)スクリーン印刷では、インクの粘度を100mPa・sに調整することで、所望の柄を10cm角の部材に印刷することが可能であった。また、インクジェット印刷よりも3割程度発電率が優れていた値が得られた。

参考文献

- 1)B.O'Regan, M.Gratzel. Nature. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, 1991, 353, p.731.
- 2)M.K.Nazeerddin, A.Kay,I.Rodicio, R.Hummphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N. Vlachopoulos, M.Gratzel. J.Am.Chem.Soc . Conversion of Light to Electricity by cis-XzBis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium (11) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-)on Nanocrystalline TiO₂ electrodes,1993,115,p.6382.
- 3)嶋田一裕,豊田丈紫,橘泰至,加藤直孝. “色素増感太陽電池の開発”.石川県工業試験場, 2013,No62,p.9-12.
- 4)M. Gratzel, Inorg. Chem. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells,2005, 44, p.6841.