

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22310072

研究課題名（和文） 粒子径を制御したイカ墨を用いる色素増感太陽電池の研究

研究課題名（英文） Study on dye-sensitized solar cell using size-controlled squid ink particles

研究代表者

上野 孝 (UENO TAKASHI)

函館工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：10310963

研究成果の概要（和文）：約 300 nm と 1 nm に粒子径を制御したイカ墨を用いる色素増感太陽電池の研究を行った。特に大きい粒子の利用について検討した。スクリーン印刷法を用いて、酸化チタンペーストにイカ墨粒子を混合したペーストを透明電極上に積層して、450℃で焼成すると白色の酸化チタン電極に変化し、イカ墨粒子が分解蒸発した。それと同時に、酸化チタン電極の表面粗さが増大した。これはイカ墨粒子が酸化チタン電極の多孔性を高める増進剤として効果があることを示唆していた。

研究成果の概要（英文）：TiO₂ films were prepared using a paste mixture of titania and size-controlled squid ink particles that was used to manufacture macroporous electrodes in a dye-sensitized solar cell (DSSC). The sintering procedure at 450 °C decomposed the ink particles, thereby increasing the porosity of the structure in the films. An increase in the proportion of ink particles in the paste formulation increased the surface roughness of the films. The ink particles in the paste consequently enhanced the film porosity. The TiO₂ films prepared using a paste mixture consisting of 30% ink particles had the roughest surface, but its DSSC had the lowest photoelectric conversion efficiency. Thus, this study revealed the effects of the paste composition on the TiO₂ film morphology and DSSC performance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2012 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	9,300,000	2,790,000	12,090,000

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：太陽電池、ナノ材料、イカ墨、廃棄物再資源化、農林水産物、バイオテクノロジー

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らはこれまでに、イカ墨色素粒子の分離精製方法および単分散イカ墨色素粒子の粒子径制御方法を確立した。その結果、約 300 nm と 1 nm のイカ墨粒子を純粹に分離精製することが可能になった。本研究では粒子径や濃度の異なるイカ墨色素を用いて

色素増感太陽電池の研究を行う。

2. 研究の目的

ルテニウム錯体を使用している色素増感太陽電池は、資源的な制約があり高価である。研究代表者らが開発した 300 nm と 1 nm のイカ墨粒子の生産技術を利用して、イカ墨色

素粒子が紫外光から近赤外までの幅広い範囲の太陽光を吸収して電気に変換することが明らかになりつつある。本研究では以下のことを目的とする。

(1) 光電変換率に及ぼすイカ墨濃度を詳細に調査し、多孔質酸化チタンに色素がどのように吸着していくのかを明らかにする。

(2) 光電変換率に及ぼす粒子径の影響を解明するために、AFM や SEM を駆使して酸化チタン表面で起こっている現象を明らかにする。

(3) 粒子径の異なるイカ墨色素をそれぞれ効果的に吸着する多孔質酸化チタンを開発する。

(4) 300 nm のイカ墨粒子を効率的に 1 nm オーダーに微細化する技術を開発する。

3. 研究の方法

(1) 基本的には、上野が調製した 300 nm と 1 nm のイカ墨粒子を用いて、湊と上野が色素増感太陽電池の特性を調査し、そのサンプルを松浦が AFM を駆使して、多孔質酸化チタンと色素の吸着現象を解明していく。

(2) これと同時に、湊は粒子径の異なるイカ墨色素をそれぞれ効果的に吸着する多孔質酸化チタンの研究を行う。

(3) 上野は粒子径制御したイカ墨色素粒子を効率的に生産する技術の開発を行う。

4. 研究成果

(1) 本研究では、約 300 nm と 1 nm に粒子径を制御したイカ墨を用いる色素増感太陽電池の研究を行った。特に大きい粒子、すなわち精製イカ墨粒子の色素増感太陽電池への利用について検討し、以下のような成果が得られた。

(2) 色素増感太陽電池用 TiO_2 電極の多孔性を高めるための増進剤として精製イカ墨粒子を利用した。スクリーン印刷法を用いて、チタニアペーストに精製イカ墨粒子を混合したペーストを透明電極上に積層して TiO_2 電極を作製した。成膜した電極を 120°C で焼成した場合、 TiO_2 電極は黒褐色に着色されたままであり、 TiO_2 電極に精製イカ墨粒子が残留する不十分な熱処理であった。一方、 450°C で焼成すると白色の TiO_2 電極に変化し、精製イカ墨粒子が分解蒸発した(図 1~3)。

(3) それと同時に、 TiO_2 電極の表面粗さが増大した。チタニアペーストに対する精製イカ

墨粒子の混合比を増加させると、 TiO_2 電極の表面粗さも増加した(図 4)。これは精製イカ墨粒子が TiO_2 電極の多孔性を高める増進剤として効果があることを示唆している。

(4) そして、チタニアペーストと精製イカ墨粒子の混合比が 7 対 3 のとき、 TiO_2 電極の表面粗さが最大となった(図 5)。しかし、色素増感太陽電池の光電変換効率は最も低い値となった。チタニアペーストに対する精製イカ墨粒子の混合比が過剰になると、直流抵抗が増大するものと思われる。このことから、 TiO_2 電極の多孔性を増大しすぎると、電子の移動が妨げられる可能性が示唆された。

(5) このように、チタニアペーストと精製イカ墨粒子の混合ペーストを用いることにより、 TiO_2 電極の表面形態と色素増感太陽電池としての特性を明らかにした。得られた知見は TiO_2 電極の多孔性を高めるための手段としてはまったく新しい試みである。

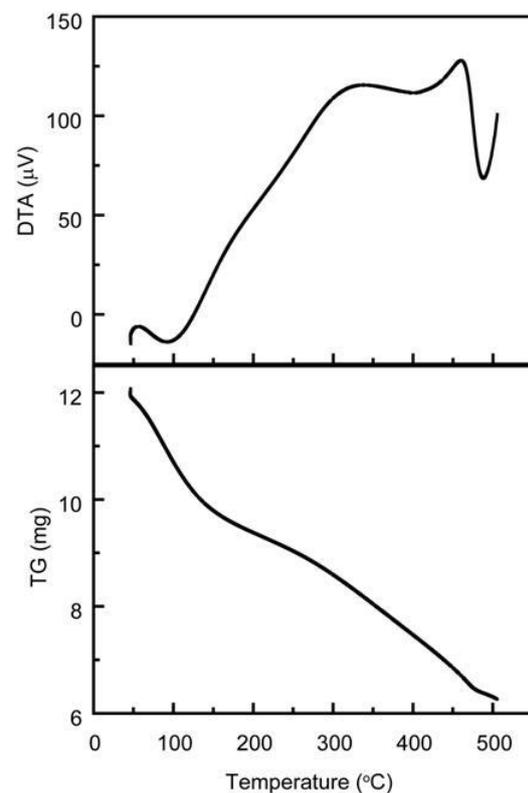


図 1 イカ墨色素粒子の熱分析結果

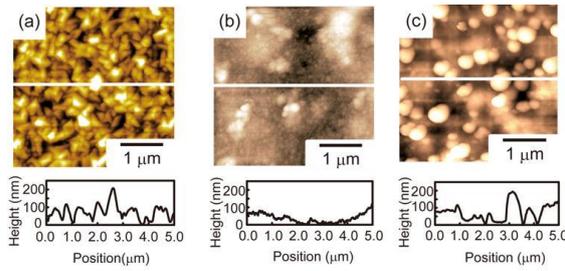


図 2 FTO ガラス、焼成した TiO_2 電極、イカ墨粒子の AFM 画像

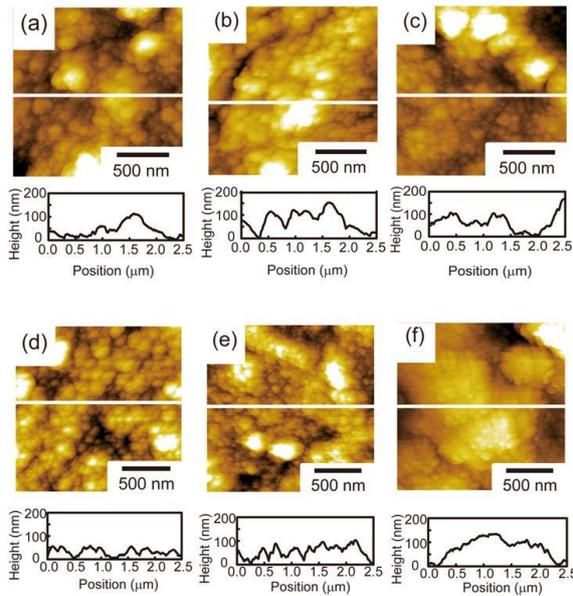


図 3 チタニアとイカ墨粒子を混合して焼成した TiO_2 電極の AFM 画像

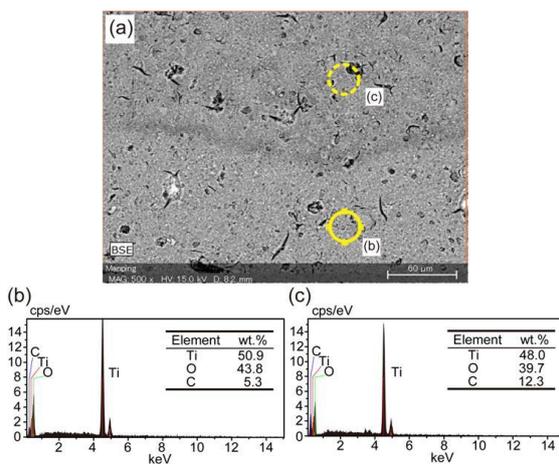


図 4 イカ墨を 30%混合して 120°C で焼成した電極の SEM 画像

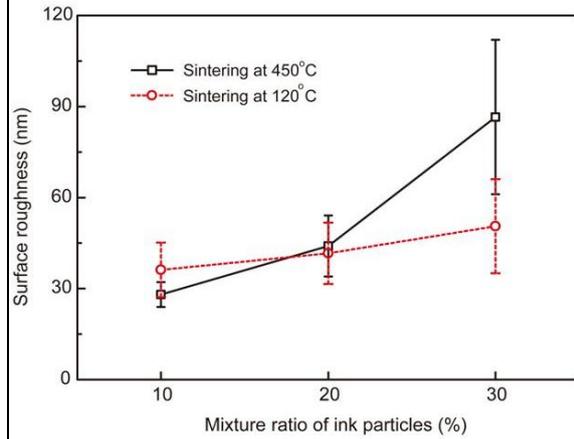


図 5 イカ墨粒子の混合比と表面粗さの関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Toshihiko Matsuura, Takamine Kato, Makoto Horii, Shohei Todo, Ken-ichi Minato, and Takashi Ueno: Size Estimation of Biological Ink Particles Dispersed in Liquids Using Atomic Force Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics, Accepted on April 17, 2013、査読有
- ② Toshihiko Matsuura, Takamine Kato, Ken-ichi Minato and Takashi Ueno: Utilization of size-controlled squid ink particles as enhancer for the porosity of titania electrode in dye-sensitized solar cell, Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 06FG07-1~5 (2012)、査読有
<http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/51/06FG07/>
- ③ Toshihiko Matsuura, Yuhei Shimoyama, Takanori Kobayashi, Yoshihiro Taya, Takashi Ueno: Paramagnetic properties of size-controlled squid ink particles dispersed in water, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 06GH13-1~4 (2011)、査読有
<http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/50/06GH13/>
- ④ Toshihiko Matsuura, Shingo Watanabe, Sei-ichi Akutagawa, Yuhei Shimoyama, Takanori Kobayashi, Yoshihiro Taya, and Takashi Ueno: Electron spin resonance spectroscopic study of size-controlled ink particles isolated from Sepia officinalis. Japanese

Journal of Applied Physics 49(6)
06GJ11-1~4 (2010)、査読有
<http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/49/06GJ11>

〔学会発表〕(計7件)

- ① 湊 賢一・上野 孝・松浦 俊彦：海産物の色素を用いた色素増感太陽電池用多孔質チタニア電極の作製、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム(2012年9月19日、名古屋大学、名古屋市)
- ② 青木 卓・上野 孝・湊 賢一・松浦 俊彦・下野 功：色素増感太陽電池へのイカ墨の利用に関する研究、日本食品科学工学会第59回大会、p.112(2Ha7)(2012年8月30日、藤女子大学、札幌市)
- ③ 湊 賢一：北海道の気候・資源と無機物質～北海道の資源を活用した環境・エネルギー材料の開発～(招待講演)、日本セラミックス協会東北北海道支部、第19回北海道地区セミナー2011(2011年12月8日、北海道大学工学部、札幌市)
- ④ 村田 尚弥・湊 賢一・上野 孝・松浦 俊彦・李 智媛・中山 忠親：海産物に含まれる色素を用いて作製した色素増感太陽電池の特性評価、平成23年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会・第31回基礎化学部会東北北海道地区懇話会、p.42(2011年10月28日、日本大学工学部、福島県郡山市)
- ⑤ 村田 尚弥・上野 孝・湊 賢一・松浦 俊彦・李 智媛・中山 忠親：スキージ法を用いて作製した色素増感太陽電池用TiO₂複合膜電極の光電変換効率の評価、日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム、p.414(2011年9月7日、北海道大学工学部、札幌市)
- ⑥ 按田 洋平・上野 孝・湊 賢一・東堂 祥平・松浦 俊彦・下野 功：粒子径を制御したイカ墨を用いる色素増感太陽電池の研究、第13回化学工学会学生発表会(秋田大会)、p.27(2011年3月5日、秋田大学、手形市)
- ⑦ T. Matsuura, Y. Shimoyama, T. Kobayashi, Y. Taya, and T. Ueno: Paramagnetic relaxation properties of size-controlled Sepia ink particles dispersed in water, 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2010), (2010年11月12日、Rihga Royal Hotel、福岡県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

上野 孝 (UENO TAKASHI)

函館工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号：10310963

(2)研究分担者

湊 賢一 (MINATO KEN-ICHI)

函館工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号：40435384

松浦 俊彦 (TOSHIHIKO MATUURA)

北海道教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：50431383