

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420224

研究課題名(和文) マイクロデジタルファブリケーション技術を用いた色素増感型太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of Dye-Sensitized Solar Cell Utilizing Micro Digital Fabrication

研究代表者

梅津 信二郎 (Umez, Shinjiro)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：70373032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロデジタルファブリケーション技術であるマイクロ3Dプリンタを利用して、色素増感型太陽電池のチタニア層の作製を行い、特性の評価を行った。本技術は、精密なパターンニングの他に、チタニア層内に、ナノサイズのポアを発生させることが可能であり、これをコントロールすることによって、従来の製造方法であるドクターブレード法による色素増感型太陽電池の製造よりも、高効率な色素増感型太陽電池を作製可能なことを実証した。

研究成果の概要(英文)：Dye-sensitized solar cell (DSC) was developed utilizing micro digital fabrication technology (micro 3D printer). The merits of the 3D printer were high resolution and pore generation in the printed film. When the pore size and density in the titania film was controlled, then the efficiency was increased. The efficiency of the DSC utilizing the micro 3D printer was higher than that of the DSC utilizing doctor blade method.

研究分野：機械工学

キーワード：3Dプリンタ 特殊加工 静電インクジェット 色素増感型太陽電池

1. 研究開始当初の背景

クリーンで再生可能なエネルギーの一つである太陽光発電が注目されている。現在では変換効率の高いシリコン型太陽電池が主流である。これは発電効率が20%以上に達しており、安定した変換効率が得られるからである。しかし、普及という点ではいまひとつの状況である。このシリコン型太陽電池の普及を妨げている原因は、作製コストの高さである。一方、色素増感型太陽電池は、低コストだけでなく、意匠性、フレキシブル性といったメリットを有する。しかし、色素増感型太陽電池(DSC)は低効率という問題を抱えている。

2. 研究の目的

DSCの高効率化に向けた研究として、チタニアの種類の変更や色素の改良といった化学的観点からの研究が多い。一方、製造方法の面から高効率化を達成しようとした研究はあまり行われていない。そこで、本研究では、高粘性な液体でも高精度に吐出可能な静電インクジェット法を適用することで塗布時間の制御によりチタニアの最適膜厚でのパターンニングを行うことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

静電インクジェットによってチタニアペーストの吐出を行うための実験装置を構成した。テルモ社製注射器シリンジ(10 ml)の先端にサンエイテック社の導電性キャピラリーチューブ(内径 0.21 mm)を取り付け、チタニアペーストを満たした。チタニアペーストは、スクリー管にTiO₂粒子(1.85 g)と蒸留水(1.0 g)を秤量し、アセチルアセトン(0.2 ml)、トリトン-X(1.0 ml)、ポリエチレングリコール(0.185 g)の順に混合し、攪拌機を用いて攪拌、脱泡し作製した。液体針電極の対向電極としてFTOガラス15 mm×25 mm×2 mmを用いた。ノズル先端の周りの電界を維持するために、穴あき平板電極を用いた。穴あき平板電極は、ノズルとFTOガラスとの間に設置する。ノズル先端部から穴あき平板電極間をGap1、穴あき平板電極からFTO電極間をGap2と設定し、それぞれメカニカルステージを用い調整できる構造とする。Gap1を調整することにより、ノズル先端部分の電界強度の調整が可能になる。Gap2を調整することにより、飛翔中の液滴をより乾燥させ、微小液滴を形成することが可能になる。逆に穴あき平板が存在しない状態で、シリンジと対象物との距離を離してしまうと、電界強度の減少に繋がり、安定した静電インクジェット吐出の実現が困難になる。

作製した薄膜は電子炉を用いて500°C、30分で焼結した。その後、色素(N719)に3時間浸すことでチタニア表面に色素を吸着させ太陽電池として組み上げ、ソーラーシミュレーターを用いて変換効率を測定した。ソーラ

ーシミュレーターの基準原器の関係上、5×5 mmの面積で測定を行う必要があった。そのためマスクを使用し5×5 mmの薄膜を作製した。

また、DSCを透過する光をセル内に閉じ込めることによって、高効率化が図られること(光閉じ込め効果)が分かっている。本実験では、光閉じ込め効果を達成するため平均粒径の異なる2種類(P25とST41)を使用した。

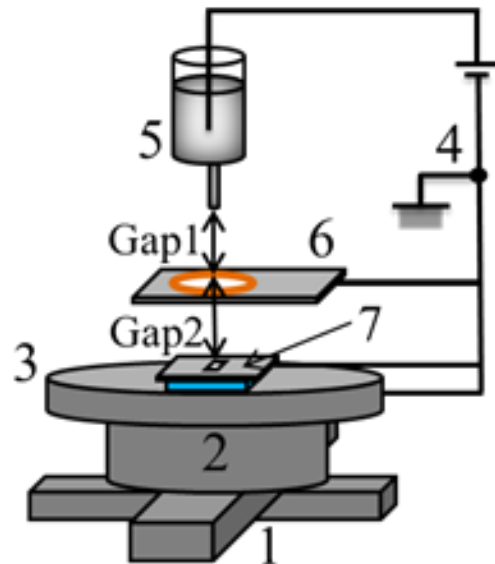


図1 DSC 作製用の実験装置図。

4. 研究成果

静電インクジェットを利用し、チタニア分散液の吐出特性を調べた。Gap2を10 mmと50 mmに変更してそれぞれ薄膜を作製した。Fig.4に表面形態のプロファイルを示す。この結果、Gap2が10 mmの場合、薄膜が山なりになっており、変換効率の低下した。そのため、スピンコートを用いて1000 rpmの条件で作製した。スピンコートを用いて作製した薄膜のプロファイル下図に示す。この結果、山なりの凹凸形状が改善され、平滑に近い構造になった。

静電インクジェットを用いてTiO₂薄膜を作製し、SEMによって観察したTiO₂薄膜断面を下図に示す。この結果より、TiO₂薄膜の形態が異なることがわかる。Gap2が10 mmの場合では、密な膜が形成されている。一方、50 mmの場合では多孔質な膜が形成されていることがわかる。

作製した薄膜をソーラーシミュレーターによって変換効率を測定した。電流-電圧曲線と特性結果の表を示す。これらの結果から、Gap2が10 mmでは、緻密な膜なので、膜厚が薄い10~30 μmの条件で変換効率が高い。しかし、膜厚が増加すると変換効率の低下が確認された。Gap2が50 mmでは、多孔質な膜であるため、光が吸収されるまでの距離が長くなり、膜厚が厚い30~50 μmの条件で変換効率が高いと推定される。

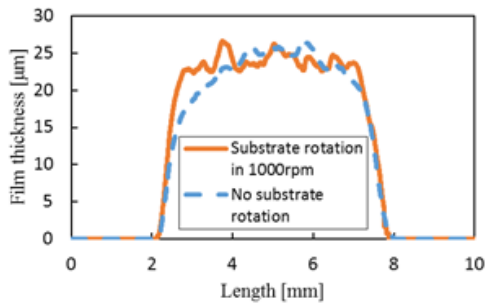


図 2 スピンコーター利用時の膜構造の変化.

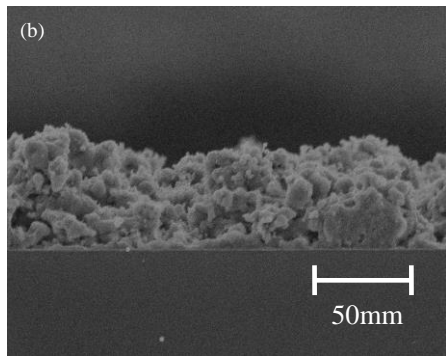
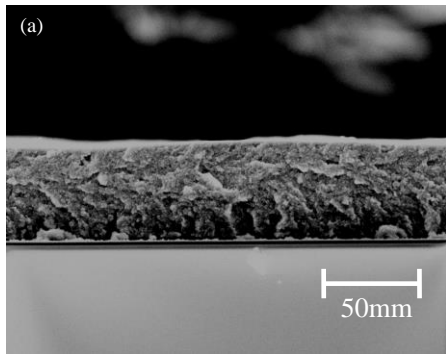


図 3 チタニア層の SEM 写真.

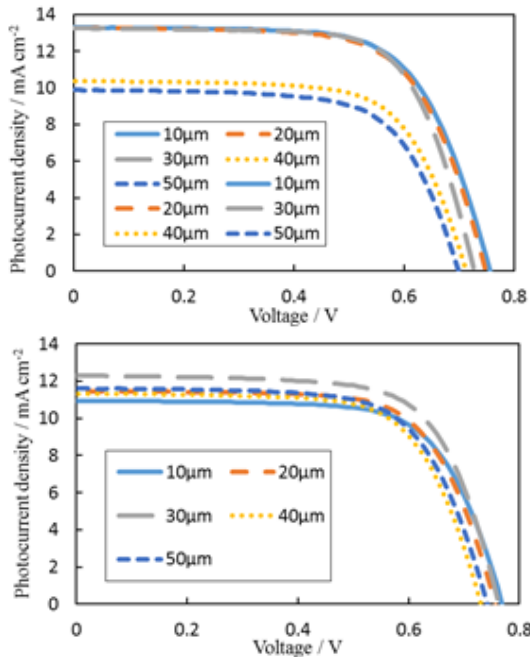


図 4 J-V カーブ

((a) Gap2:10 mm, (b) Gap2:50 mm)

表 1 Gap2 が 10mm の際の DSC 特性.

Thickness / μm	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	ff	η / $\%$
10	13.3	0.756	0.67	6.7
20	13.3	0.748	0.67	6.6
30	13.3	0.727	0.69	6.7
40	10.4	0.713	0.68	5.0
50	9.88	0.699	0.67	4.6

表 2 Gap2 が 50mm の際の DSC 特性.

Thickness / μm	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	Ff	η / $\%$
10	11.0	0.769	0.69	5.8
20	11.5	0.756	0.69	6.0
30	12.3	0.762	0.69	6.4
40	11.3	0.730	0.68	5.6
50	11.6	0.741	0.67	5.8

作製した薄膜をソーラーシミュレーターによって変換効率を測定した. Fig. 9 に電流-電圧曲線を示す. また, Table 1 に Gap2 が 10 mm, Table 2 に Gap2 が 50 mm で作製した DSC の基本的な特性を示す. この結果から, Gap2 が 10 mm では, 緻密な膜なので, 膜厚が薄い 10~30 μm の条件で変換効率が高い. しかし, 膜厚が増加すると変換効率の低下が確認された. Gap2 が 50 mm では, 多孔質な膜であるため, 光が吸収されるまでの距離が長くなり, 膜厚が厚い 30~50 μm の条件で変換効率が高いと推定される.

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 3 件)

1. 小川真史, 関彩希江, 富田恒之, 功刀義人, 岩森 暁, 梅津信二郎, "静電インクジェット法を用いて作製した二酸化チタン積層膜の界面構造制御と色素増感型太陽電池への応用", 材料の科学と工学, 53, 1, pp.26-32 (2016).(査読有)
2. Shinjiro Umez, "Flow control for cell growth by movement of magnetic particles utilizing electromagnetic force", Artificial Life and Robotics, vol.21 ,no.1 ,pp1-4 (2015). (査読有)
3. 梅津信二郎, 中村真人, "3D プリンタの医用応用", 日本画像学会, 54, 4, pp.326-331 (2015). (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

1. 中村祐稀, 高森健吾, 小川真史, 梅津信二郎, "色素増感型太陽電池用の二酸化チタン薄膜の構造制御と特性評価", 第五回サイエンスインカレ, 神戸、兵庫県 (2016.3.1) (査読有)
2. Ryu-ichiro Tanaka, Katsuhisa Sakaguchi, Shinjiro Umezu, "Fundamental Printing Characteristics on Gelatin Utilizing Micro 3D Printer", AROB 21st 2016, Beppu, Japan (2016.1.20) (査読有)
3. 高森健吾, 梅津信二郎, "PEDOT:PSS を利用した色素増感太陽電池の作製", 日本材料学会関東支部学生研究交流会, 世田谷、東京(2015.11.14) (査読無)
4. (Invited) Hitoshi Ohmori, Kensuke Takagishi, Shinjiro Umezu, "Surface Improvement of Printed 3D Structure Utilizing 3D-Chemical Melting Finishing (3D-CMF)", 2015 International workshop on Additive Technology and Applications, Jeju, Korea (2015.11.6) (査読無)
5. Masafumi Ogawa, Yoshihito Kunugi, Satoru Iwamori, Shinjiro Umezu, "Fundamental Characteristics on Nano Porous Titania Layer of Dye-Sensitized Solar Cell (DSC) Utilizing Electrostatic 3D Printer", NIP & Digital Fabrication Conference, pp201-203, Corvallis, USA (2015.9.27) (査読有)

[図書] (計 1 件)

1. 山口由岐夫他、(株)テクノシステム、分散・塗布・乾燥の基礎と応用 2014, 3(総ページ: 600 頁)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅津 信二郎 (UMEZU, Shinjiro)
早稲田大学・理工学術院・准教授
研究者番号: 70373032