

どこにでも貼ることのできる 1.5V 超分子色素太陽電池

島根県立浜田高等学校（自然科学部）

鍵山創直、木原萌伽、矢口 怜

指導教員：福満 晋

研究概要

仮説1 色素増感型太陽電池にローダミンB電解液を使うことで1.0Vを超える起電力を発生できる。

ローダミンBが太陽電池の電解液に使えることを世界で初めて発見した。色素増感型太陽電池の発生電位は酸化チタンのフェルミ準位と電解液の酸化還元電位の差が関係し、最大1.84Vの電位を発生させることができる。ヨウ素電解液を使った場合の最大発生電位は0.9Vである。ヨウ素電解液をつかった色素増感型太陽電池の世界最高値は、ローザンヌ工科大学の起電力0.85V、エネルギー変換効率15%である

仮説2 色素増感型太陽電池に超分子色素を使うことで1.2Vを超える起電力を発生できる。

特定のフタロシアニンとポルフィリンを混ぜると溶液中で超分子色素が生成される。さらにポルフィリンに金属マグネシウムを配位させ、フェニル基の水素原子を電子供与基に置換することで分子内の電子の流れを活性化した超分子色素を合成する。この超分子色素は起電力を大幅に増加させることができる。

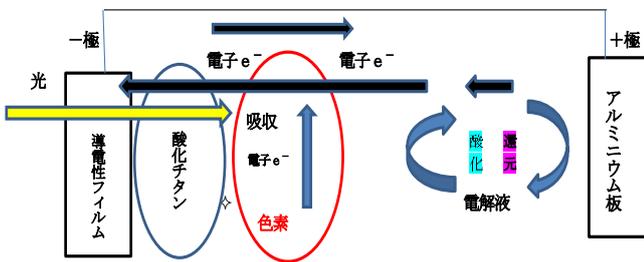


図1 色素増感型湿式太陽電池方法

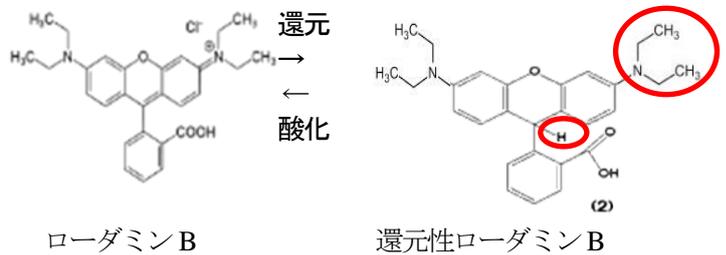


図2 ローダミンB電解液の酸化還元



図3 色素増感型太陽電池の発生電位

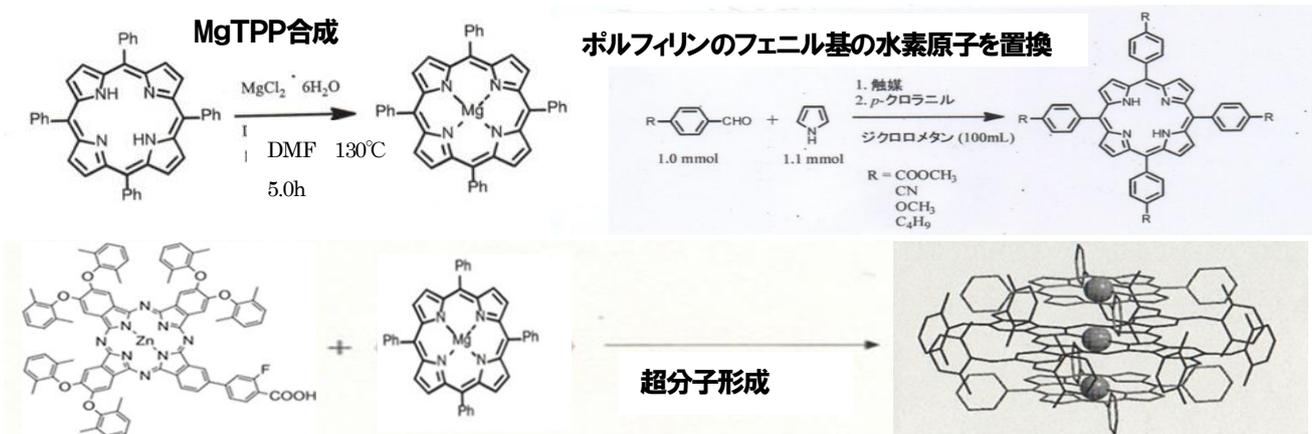


図4 超分子色素の合成

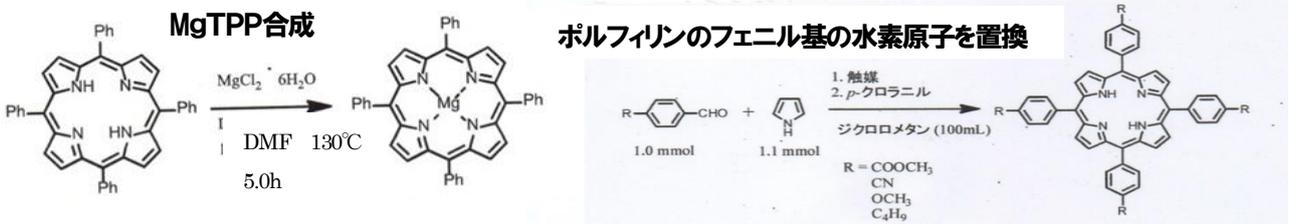
1. 背景と目的

シリコン太陽電池も薄型のもが開発され曲面に貼ることのできるものも開発されている。しかしこの電池は樹脂フィルムと薄いアルミニウムテープを使っているので曲面だけでなく球面にも貼ることができる。そのため自動車の車体や帽子、ヘルメットなどに貼って使うこと可能である。また少なくとも 1.2V を超える起電力があるので実用化できれば自動車のボディに貼って野外で駐車している電気自動車の充電や、ヘルメットや衣服に貼って災害時の野外活動時の携帯電話の充電などに力を発揮できると考えられる。

2. 実験方法

(1) 超分子太陽電池の色素の合成

- ①テトラフェニルポルフィリン(TPP)にMgを配位させる。
- ②テトラフェニルポルフィリン(TPP)のフェニル基の水素原子を電子吸引基(-COOCH₃, -CN)に電子供与基(-OCH₃, -C₄H₉)に置換する。



TPP と MgCl₂ を加熱する



有機溶媒を取り除く



抽出する



カラムで不純物を取り除く

- ③同濃度・同体積のフタロシアニン(SK-121)とポルフィリン(MgTPP)を混ぜると超分子が形成される。



緑色



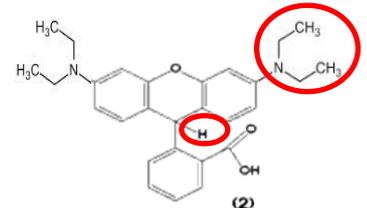
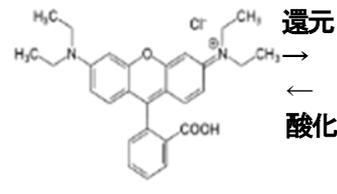
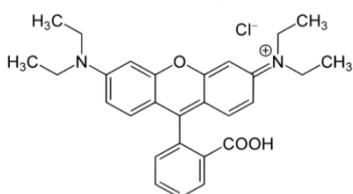
赤色



黒色

(2) 電解液の酸化・還元について

ローダミンBは次のように酸化・還元される。



(3)色素増感型湿式太陽電池の作成方法

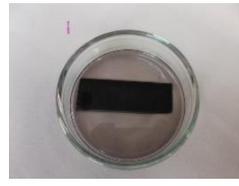
貼り合わせ型 導電性ガラスの場合は電気炉を使って 450℃で酸化チタンペーストを焼き付ける。導電性フィルムは熱に弱い。ペルオキシチタン液を酸化チタンペーストに加えると、焼き付けるための温度を下げるができる。乾燥機を使って導電性フィルムに約 130℃・30 分で酸化チタンペーストを焼き付けることができる。銀導電性フィルムの大きさは 5.0cm×2.5cm(酸化チタンの表面積は 5.0cm×2.0cm=10cm²), 表面抵抗値は約 80Ωである。



酸化チタンペーストを塗る



乾燥機を使い焼き付ける

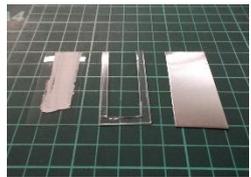


色素を吸着させる



アルミニウム板とはさみ
ローダミンB電解液を加える

凹型 導電性フィルムとアルミニウム板の間に厚さ 0.5mm、1.0mm のポリカーボネイト板をはさみ接着剤で固定し、電解液をためる空間をつくる。銀導電性フィルムの大きさは 5.0cm×3.0cm(酸化チタンの表面積は 4.0cm×1.5cm=6.0cm²)である。



ポリカーボネイト板とアルミ板を接着する



さらに導電性フィルムを接着する

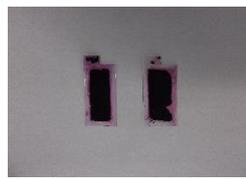


レジンでまわりを固める

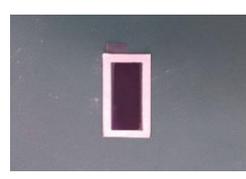
密閉型 電解液が蒸発しないように銀導電性フィルムとアルミニウムテープを建築用両面テープ(厚さ 0.20mm)で接着する。銀導電性フィルムの大きさは 5.0cm×2.5cm(酸化チタンの表面積は 4.0cm×1.5cm=6.0cm²)である。



導電性フィルムにマスキングを行い、酸化チタンペーストを塗る



色素を吸着させる



導電性フィルムとアルミテープを両面テープで接着する

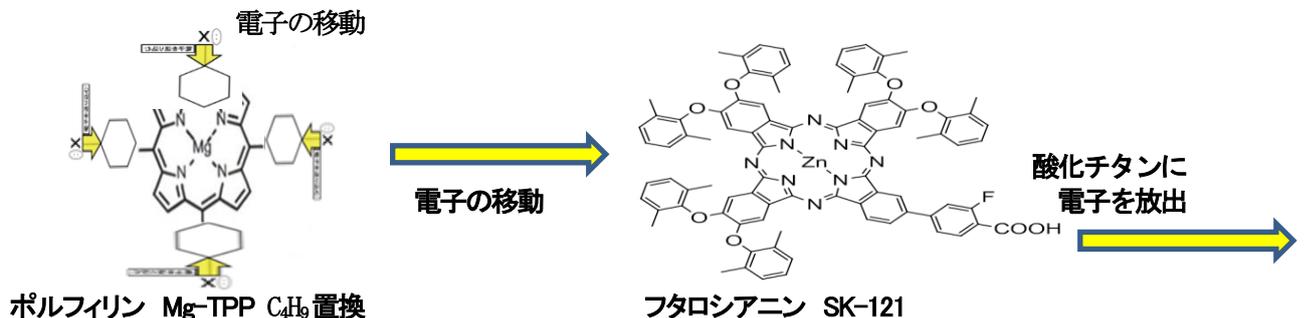


3. 実験結果と考察

(1) 貼り合わせ型色素増感型湿式太陽電池の起電力の測定

		超分子		
色素	SK-121	SK-121+MgTPP② CN(電子吸引基置換)	SK-121+MgTPP③	SK-121+MgTPP④ C4H9(電子供与基置換)
起電力	1032mV	1051mV	1190mV	1230mV

超分子のなかではポルフィリン側からフタロシアニン側に電子が移動することがわかっている。超分子色素内では配位しているイオン化傾向の大きな Mg からイオン化傾向の小さい Zn に向かって電子の移動が促進される。さらに電子供与基 (-C₄H₉) を置換するとポルフィリンからフタロシアニンに向かってさらに電子の移動が促進される。その結果、超分子色素から電子を放出しやすくなることで 1230mV の大きな起電力が生じた。



(2) 貼り合わせ型色素増感型湿式太陽電池のエネルギー変換効率の測定

次のような計算式でエネルギー変換効率を計算した。エネルギー変換効率 11.4%は非常に高い値である。

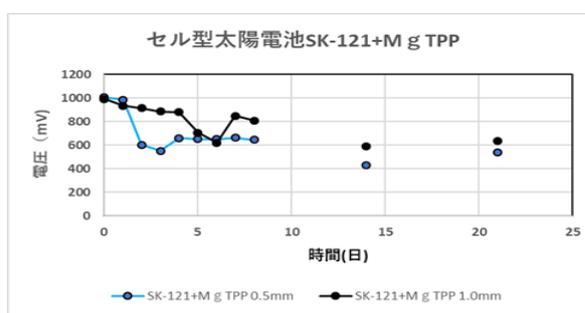
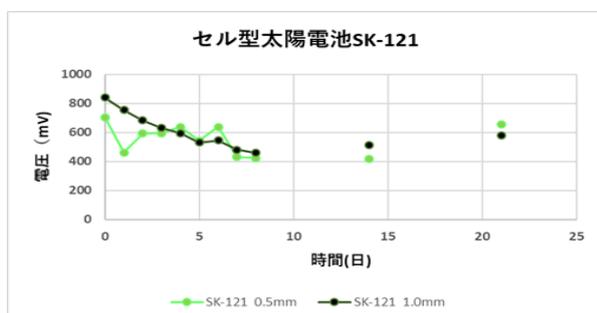
$$\text{エネルギー変換効率 (\%)} = \frac{\text{電流 (A)} \times \text{電圧 (V)}}{100\text{W}} \times \frac{1\text{m}^2}{\text{太陽電池の表面積 (m}^2\text{)}} \times 100 = \frac{10.9 \times 10^{-3}(\text{A}) \times 1.05(\text{V})}{100(\text{W})} \times \frac{1\text{m}^2}{0.0010\text{m}^2} \times 100 = 11.4\%$$

色素	SK-121	SK-121+MgTPP
内部抵抗	722 Ω	770 Ω
可変抵抗	1.0 Ω	1.0 Ω
最適動作点での電圧	1.00V	1.05V
最適動作点での電流	10.2mA	10.9mA
エネルギー変換効率	10.2%	11.4%

(3) 凹型色素増感型湿式太陽電池の起電力の測定

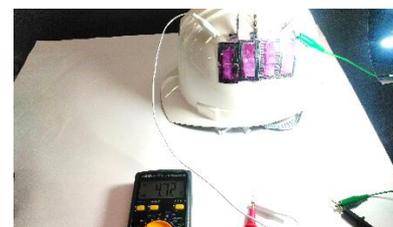
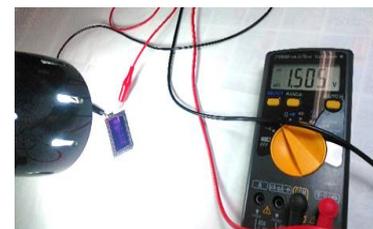
SK-121 色素、超分子色素(SK-121+Mg TPP)を使い起電力の測定を行った。最初の8日間は光を当て続け1日に1回起電力を測定した。この間にローダミン電解液は1/3ほど減少した。その後電解液を補充し、1週間に1回起電力を測定した。この間の起電力は貼り合わせ型太陽電池の起電力の約 80%にあたる。どちらの色素も電池の厚さ 0.5mm と 1.0mm で起電力に大きな差はなかった。色素は安定な物質であるので電解液を補充し続ければ1か月程度は発電を続けられることがわかった。

太陽電池	セル型		セル型	
電池の厚さ	0.5mm		1.0mm	
色素	SK-121	超分子 SK-121+MgTPP	SK-121	超分子 SK-121+MgTPP
起電力	706mV	1005mV	840mV	991mV



(4) 密閉型色素増感型湿式太陽電池の起電力の測定

密閉型の色素増感型太陽電池はSK-121 色素で 1506mV、超分子色素で **1587mV** の大きな起電力を測定できた。この値は起電力としては色素増感型太陽電池の世界最高値である。エネルギー変換率は12.1%だった。密閉型太陽電池の0.2mmの厚さがこの大きな起電力に関係していると考えられる。また電解液の補充なしに1週間までは1400mV以上、1ヶ月後でも約1200mV以上の起電力を保つことができた。



(5) 密閉型色素増感型湿式太陽電池の直列接続

密閉型太陽電池の形状を直列につなげることができるよう改良した。4つの密閉型太陽電池を直列につなぐことで約4.8Vの起電力を発生させることができた。

4. 今後の課題

ローダミンB電解液は理論的には1.84Vを超える色素増感型太陽電池の作成が可能である。電池を改良し起電力をさらに増加させたい。また有機化合物であるローダミンBの電解液としてはたらきなどの解明についての研究を行ってきたい。

参考文献

- 1) 松林和彦、兒玉由貴子、田中孝一、山本 裕、赤澤 雅子、フタロシアニン-ポルフィリンを用いた色素増感型太陽電池, 島根県産業技術センター研究報告, 2016, No. 52, P. 1-8.
- 2) 「教材化を指向したポルフィリン錯体合成」 野村美沙登, 小野裕輝, 佐藤亜樹, 長南幸安, 弘前大学教育学部紀要第101号 61~64頁