New dye adsorption method for dye-sensitized solar cell utilizing electrostatic inkjet

静電インクジェットを利用した色素増感型太陽電池の新しい色素吸着法

Shigeto KAWATA, Masafumi OGAWA, Yuki SHIMOYAMA, Shinjiro UMEZU, Yoshihito KUNUGI

School of Engineering, Tokai University, Kitakaname 4-1-1, Hiratsuka-city, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211 e-mail: 3BMKM013@mail.tokai-u.jp

Hitoshi OHMORI

Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Wako-shi, Saitama 351-0198, Japan

TEL: +81-48-462-1111 FAX: +81-48-462-1554

(Received 6 March, 2014 Accepted 28 November, 2014)

The Dye-Sensitized Solar Cell (DSC) has been attracting the attention of many researchers due to its good characteristics such as low cost, flexibility, and colorful panel. Normally DSC is produced by dipping a titania-coated FTO electrode in the dye solution for over three hours to adsorb dye onto the titania layer of the DSC. We have been investigating fundamental characteristics of the electrostatic inkjet. Ejected droplets are charged because of high voltage application. Since the dye adsorption process depends on charge, charged dye gives a preferable effect to the adsorption process to shorten the adsorption time. In this study, an experimental set-up of an electrostatic inkjet was constructed to print dye on a titania-coated FTO electrode. We have investigated the fundamental characteristics of the dye-printed DSC by changing the printing time. As a result, the printing time was drastically reduced from several hours to about 14 or 15 minutes, and the efficiency proved to be about 5%, which is a comparable value to that made by ordinary production methods.

Keywords : DSC, Dye adsorption, Micro digital fabrication, Production process

I. INTRODUCTION

近年、持続可能な社会実現のための様々なグリーンテクノロジーが注目されている。太陽光をエネルギーに変換する太陽電池もその中の一つである。本研究では色素増感型太陽電池¹⁻⁴を対象として取り扱う。色素増感型太陽電池は低コスト、フレキシブル、カラフルという他の太陽電池には無い特長を有し、今後の需要が期待される。普及にあたっては、簡便で高精度な製造方法の確立が重要となる。色素増感型太陽電池の作製時のポイントとして、チタニアの膜厚の精密制御技術、色素の吸着時間短縮技術⁵が挙げられる。チタニアの膜厚は、薄すぎると

外部から入射した光が透過してしまい、十分に光を吸収することができない。一方、膜厚が厚すぎると電気抵抗が増加し、変換効率が低下してしまう。ゆえに膜厚の精密制御技術が必要となる。また、色素の吸着時間は現状では3時間以上を要している。これは、色素とチタニアがエステル結合するのに要する時間であり、製造時にはこの工程の短縮が重要である。

本研究室では静電インクジェット⁶⁻¹⁰を利用することで、チタニアの膜を作製できること、精密な膜厚制御によって製造方法による変換効率向上が可能なことを把握している。¹¹ 静電インクジェットは、プリントされる液体に高電圧を印加することで、対象物へのプリントが行われる。この際にプリントされる液滴は帯電した状態となる。この特性を利用することで、色素がチタニアへ吸

SAS Award was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2013 SAS Intelligent Symposium.

着する際のエステル結合による電子の授受に対し、電気的補助を加える状態となり、色素とチタニアが引付け合い、吸着時間が短縮できるのではないかと予想した。本論文では静電インクジェットを利用してチタニア膜へ色素溶液をプリントし、短時間での吸着が可能であるかを調べ、同方法によって作製された電池の変換効率の測定を行った。

II. DIP COATING WITH APPLIED VOLTAGE

通常のディップコートの際に電圧を印加することで、色素の吸着時間が短縮されるかを調べるための実験を行った。Fig. 1 に後述するチタニアペーストをプリントした色素増感型太陽電池の基板と、色素溶液を満たした容器を示す。透明電極 (FTO コート基板) に対して静電インクジェットを利用してチタニアペーストを 5mm 角、膜厚 $45\mu\text{m}$ 前後になるようプリントしたものを 6 素子用意し、非電圧印加のディップコートを実施する 3 素子と電圧印加を併用した 3 素子で吸着時間を 5 分に設定し比較を行った。チタニアペーストはスクリーン管瓶に粒径 21nm のチタニア粒子 (1.85g) と蒸留水 (1.0g) を秤量し、アセチルアセトン (0.2ml)、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル (1.0ml)、ポリエチレングリコール (0.185g) の順に混合し、攪拌機を用いて攪拌、脱泡した。最後に、超音波洗浄機を用いて超音波攪拌することで作製した。色素溶液は、ルテニウム錯体(N719)0.0178g をアセトニトリルと *t*-ブチルアルコールの 1:1 の混合溶液 30ml に薄めて 0.5mol l^{-1} に調製したものである。電圧印加時の回路の模式図を Fig. 2 に示す。電圧は直流 15V の電源より印加される。作製された色素増感型太陽電池の測定結果を Fig. 3 と Table 1 に示す。非電圧印加時のサンプルが約 4.0% の変換効率であったのに対し、電圧印加時のサンプルは 2 つのサンプルが 1% 未満の値、残り 1 サンプルも 1.2% に留まった。電圧印加中に溶液中から色素が分離し、負極周辺に集中する状態が観察されたことから、通常のディップコート時の電圧印加では色素吸着に好影響を与えることができなかった。

Fig. 1. The cell (before dye adsorption) and dye solution.

Fig. 2. Dip coating with applied voltage. (1: Dye solution, 2: titania coated FTO electrode, 3: voltage power supply)

Fig. 3. *J-V* curves of dye-sensitized solar cell. The number in legend corresponds with the sample name of table 1.

Table 1. Specifications of fabricated DSCs.

Sample name	Voltage / V	Thickness / μm	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	ff	η / %	R_s / Ω
1	15	47.40	1.71	0.6	0.56	0.57	178
2	15	52.44	2.29	0.61	0.56	0.79	140
3	15	49.41	3.13	0.66	0.60	1.20	90
4	-	49.41	8.00	0.71	0.66	3.70	56
5	-	48.31	8.51	0.72	0.66	4.00	49
6	-	46.38	8.93	0.73	0.66	4.30	50

III. EXPERIMENTAL SET-UP

静電インクジェットを利用した色素プリント時の装置構成を Fig. 4 に示す。吐出対象にはディップコートの際と同様のチタニアペーストをプリントした FTO 基板を用い、使用した色素溶液もディップコートの際と同様である。テルモ社製注射器シリンジ(SS-10SZ)の先端にサンエイテック社のノズル(SH30-0.25-B)を取り付け、シリンジの 2ml のメモリまで色素溶液を満たした。対象の FTO 基板は約 $25\text{mm} \times 30\text{mm} \times 2\text{mm}$ とし、 $230\text{mm} \times 270\text{mm} \times 1\text{mm}$ のステンレス平板の中央にセットした。FTO 基板と

ステンレス平板はアースに接続される構成とした。ステンレス平板は x-y リニアステージに設置され、PC によってコントロールされる。ノズル先端と FTO 基板との GAP を 5mm に設定し、高電圧を印加することでプリントが開始される。Fig.5 に示されているように、色素溶液プリント開始時(a)、開始から 15 秒後(b)、30 秒後 (c)の様子をそれぞれ示す。チタニア膜が徐々に赤く染まっている様子が確認できる。また、印加電圧を変化させることで、吐出モードを変化させることができる。本実験構成の場合、3kV ではノズル内径以下の大きさの液滴が FTO 基板にプリントされるが (ドロップレットモード), 印加電圧 4kV では帯電した液滴内での静電力による反発がより強まり、FTO 基板にプリントされる前に、スプレー状に分裂する (スプレーモード)。チタニア膜に様にプリントを行うため、スプレーモードを用いたが、後述する色素溶液の浸透が、電池特性に影響を与えることを判断するため、ドロップレットモードによるプリントも行った。

Fig. 4. Experimental set-up to investigate patterning characteristics. (1: Water pin electrode, capillary tube filled with dye solution, 2: plate electrode, 3: high voltage power supply, 4: x-y linear stages, 5: mechanical z-stage, 6: syringe, 7: FTO glass)

IV. PRINTING DYE ON FTO ELECTRODE

色素が短時間でチタニアに吸着することを確認するため、画像解析ソフト Image J を用いた観察を行った。ディップコート時と同様の FTO 基板に 15mm×20mm の面積で同様のチタニアペーストをプリントし、吐出時間毎に色素溶液を塗り分けるために 2mm×15mm のアルミ製マスクを設置し、色素溶液吐出時間を Fig. 6 のように左

(a) Start of dye print

(b) Process of dye print, 15s

(c) Process of dye print, 30s

Fig. 5. Printing images.

(a) Before rinse

(b) After rinse

Fig. 6. Printed dye on sintered titania of FTO electrode when printing time is changed. Printing time of left, middle, and right are 1 min, 5 mins, and 10 mins, respectively.

から 1 分, 5 分, 10 分に分けプリントした. チタニアに付着した発電に寄与しない余分な色素を洗い落とすため, アセトニトリルを用いたリンス作業を行った. リンス作業後に余分な色素が洗い流された場合, 色合いがリンス作業前後で変化する. そのため, リンス前後での色合いの変化を画像処理ソフト Image J にて比較した. 比較した画像を Fig. 7 に示す. 上段がリンス前の状態, 下段がリンス後の状態であり, 吐出時間 1 分の状態で, プリント前後での色合い変化が見られず, 色素の吸着が確認された.

Fig. 7. Image analysis of printed dye on sintered titania. Upper image is dye before rinse, and lower image is dye after rinse.

V. FABRICATION OF DSC

印加電圧を 4kV, ノズル先端と FTO 基板との GAP を 5mm に設定し, 実際に色素増感型太陽電池の素子を作製した. FTO 基板, チタニアペースト, 色素溶液はこれまでの実験と同様のものを用いた. 色素溶液プリント時間を 1 分, 5 分, 10 分とし, プリント後の素子の表を(a), 裏を(b)として Fig. 8 に示す. 使用した色素が吸着していないチタニアは発電に寄与しないため, 裏面までの色素の浸透が必要である. Fig. 8 より, 色素溶液は表面だけでなく裏面へも浸透し, プリント時間が長くなるほど色が濃くなっている. 比較として, 通常のディップコートによって 3 時間色素溶液中に置かれた素子を Fig. 9 に示す. 裏面まで一様に色素溶液が浸透しているが, 静電イ

Fig. 8. Printed dye of DSC after changing printing time. Printing time of each photograph is 1 min, 5 mins, and 10 mins.

Fig. 9. Dip-coated dye of DSC.

ンクジェットを利用した場合も, プリント時間のコントロールによって可能といえる. 作製された素子は, 基準原器であるソーラーシミュレータによって太陽電池特性を測定した. Table 2 に静電インクジェットを利用して作製されたサンプル素子の特性を示す. 各特性項目は, J_{sc} が短絡電流密度, V_{oc} が開放電圧であり, それぞれ素子が出せる最大電流を面積で割ったものと最大の電圧を示している. ff はフィルファクターで, 最大発電電力と前出二項目の積との比である. η は変換効率, R_s は抵抗値となっている. サンプル 1~9 までは印加電圧 4kV によって色素プリントされたものである. サンプル 10~12 は, 後述する吐出モードを変化させて作製したものである. 色素プリント時間 1 分のサンプルでは, 色素吸着が不十分なため, 5 分, 10 分のサンプルよりも変換効率が劣っている. プリント時間が伸びるにつれて変換効率が上昇していることがわかるが, これはプリント時間が伸びることにより長い時間チタニアが色素溶液にさらされることによる色素吸着量の増加のためと考えられる. しかし, サンプル 5 では 5 分のプリント時間にもかかわらず, 10 分のプリント時間のサンプルよりも高い変換効率となった. サンプル 3 についても, サンプル 4, 8 より高い値となっている. これは前述した色素溶液の浸透によるもので, 同じプリント時間内でもバラつきが生じているためである. そのため, 印加電圧を変更することで,

Table 2. Specifications of fabricated DSCs when the printing time of dye.

Sample name	Printing time / min	Thickness / μm	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	ff	η / %	R_s / Ω
1	1	47.71	2.37	0.610	0.49	0.7	187.8
2	1	46.64	4.87	0.656	0.58	1.9	86.7
3	1	47.63	8.21	0.711	0.61	3.5	59.5
4	5	49.49	6.20	0.674	0.65	2.7	61.6
5	5	46.58	10.30	0.704	0.64	4.6	52.7
6	5	43.85	8.86	0.713	0.65	4.1	52.7
7	10	46.60	8.16	0.773	0.63	4.0	63.9
8	10	47.75	8.71	0.697	0.52	3.2	94.5
9	10	48.52	10.39	0.716	0.60	4.5	65.6
10	5	46.68	11.10	0.725	0.63	5.1	55.7
11	5	46.70	13.00	0.744	0.62	6.0	51.5
12	5	47.73	14.40	0.750	0.60	6.5	53.4

スプレーモードによってプリントされていた色素溶液を、ドロップレットモードによってプリントするように印加電圧を変更することで、液滴の大きさを大きくし、より浸透しやすくする方法を試みた。印加電圧 4kV 時のスプレーモード、3kV 時のドロップレットモードそれぞれのノズル先端の様子を Fig. 10 に示す。上段の 4kV 時には色素溶液がノズル先端からスプレー状に広がるのに対し、3kV 時には大きな液滴となってプリントされていることが確認できる。また、それぞれのモードの際の素子上のプリント領域を Fig. 11 に示す。スプレーモード時には酸化チタン上を同時にプリントしていたが、ドロップレットモードでは領域が減少するため、x-y ステージをコントロールすることでつづらおり状の経路とし、5 分間プリントを行った。その際のプリントの様子を Fig. 12 に示す。それぞれ、色素溶液プリント開始時(a)，開始から 15 秒後(b)，30 秒後(c)の様子であり、手前から奥へ向かって徐々に色が濃くなっていることが確認できる。この方法によって作製された素子サンプルが Table 2 のサンプル 10~12 である。スプレー状にプリントしたサンプルよりも高い変換効率となった。色素溶液がより浸透しやすくなったためと考えられる。最高の変換効率については、通常のディップコートで 3 時間浸漬させた素子と同等の変換効率と言える。本論文で作製された素子を、横軸に色素溶液プリント時間、縦軸に変換効率としてまとめたものを Fig. 13 に示す。三角プロットがドロップレットモードでプリントされたサンプルである。

Fig. 10. Images of nozzle tips for both types of printing: (a) spraying and (b) droplet mode.

Fig. 11. Images of nozzle position when printing dye solution. (a) Center circle is nozzle position. Outer circle is sprayed area. (b) Arrow is nozzle path.

(a) Start of dye print

(b) Process of dye print, 15s

(c) Process of dye print, 30s

Fig. 12. Printing images when tip of nozzle is moving from front to back. Color gradually becomes darker.

Fig. 13. Efficiency of fabricated DSCs when time to print dye is changed.

VI. CONCLUSION

色素増感型太陽電池の色素吸着工程に対して、静電インクジェットを適用可能なことが示された。印加電圧をコントロールすることで吐出モードを変化させ、色素溶液を浸透させることで、色素溶液プリント時間 5 分にお

いて約 5%の変換効率を実現した。通常のディップコートによる 3 時間の色素吸着工程と同等の変換効率であり、色素吸着時間が短縮可能であることが示された。

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究は、「科研費基盤 (C)」及び東海大学総研プロジェクト「二酸化チタン層の精密制御による色素増感型太陽電池の高機能化」の助成を受けました。謝意を表します。

REFERENCES

- ¹ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737-740 (1991).
- ² A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 33, 269-277 (2000).
- ³ H. Arakawa, *J. Surface Finish Soc. Jpn.*, 59, 167 (2008) (in Japanese).
- ⁴ S. Ferrere, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* 105, 7602-7605 (2001).

- ⁵ B. Kim, S. W. Park, Jae-Yup Kim, K. Yoo, J. A. Lee, Min-Woo Lee, Doh-Kwon Lee, J. Y. Kim, BongSoo Kim, H. Kim, S. Han, H. J. Son, and M. J. Ko, *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 5201-5207 (2013).
- ⁶ M. M. Mohebi and J. R. G. Evans, *J. C. Chem*, 4, 267-274 (2002).
- ⁷ D. Jang, D. Kim and J. Moon, *Langmuir*, 25, 2629- 2635 (2009).
- ⁸ C. Yang, E. Zhou, S. Miyanishi, K. Hashimoto and K. Tajima, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 4053-4058 (2011).
- ⁹ Y. Zhang, S. Yang, L. Chen and J. R. G. Evans *Langmuir*, 24, 3752-3758 (2008).
- ¹⁰ S. J. Kim, Y. A. Song, P. L. Skipper and J. Han, *Anal. Chem*, 78, 8011-8019 (2006).
- ¹¹ S. Umezū, Y. Kunugi, and H. Ohmori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 05DC23 (2013).