

色素増感太陽電池のエネルギー教材としての活用

岸 岡 真 也

群馬大学教育学部化学教室

(2015年9月30日受理)

Application of dye sensitized solar cells to teaching materials of an energy

Shinya KISHIOKA

Department of Chemistry, Faculty of Education, Gunma University,

Maebashi, 371-8510, Gunma, Japan

(Accepted on September 30th, 2015)

I. はじめに

地球上で人類が文明的な生活を継続していくために、エネルギー問題は極めて重大な課題である。2011年に起こった東日本大震災を期に、より生活に密着し地球環境に対して低負荷なエネルギーに関する関心が高まっている。太陽電池は、風力発電や地熱発電と並ぶいわゆる再生可能エネルギーの一つであり、我々の生活の中で既に一般的なものとなりつつある。学校教育におけるエネルギーに対する取扱いにおいても、平成20年改訂の中学校学習指導要領第2章第4節「理科」では、(7) 科学技術と人間の項目の(ア) 様々なエネルギーとその変換について、において「太陽電池(光電池)に光を当てて発電させたりして、その電気で光や音、熱などを発生させる実験を行い、それぞれの現象をエネルギーの変換という視点からとらえさせ、日常生活や社会ではエネルギーを適宜変換して利用していることを理解させる。」また、(イ) エネルギー資源について、では「太陽光などによる発電の仕組みやそれぞれの特徴について理解させる。」と記述されている¹⁾。前述の震災以降、自然エネルギーの固定価格買い取り制度(フィードインタリフ制度)が実施され²⁾、各家庭

の屋根上などには多くのシリコン製太陽電池パネルが見受けられる。太陽電池の中でも、シリコン製太陽電池よりも取り扱う材料が化学に身近なものとして色素増感太陽電池(Dye sensitized solar cell, DSSC)が挙げられる。DSSCを構成するキーマテリアルの一つである酸化チタン(TiO_2)は、古くは白色の顔料として用いられてきた³⁾。その光機能の発見は1967年に本多健一博士と藤嶋昭博士(本多-藤嶋効果)によりなされ⁴⁾、 TiO_2 を電極とする湿式光電池は植物の光合成を模倣した、太陽光によるクリーンエネルギーである水素の製造法として注目された⁵⁾。 TiO_2 は太陽光のうち紫外領域の光のみを吸収する。より効率を上げるため可視光を吸収する色素と TiO_2 を組合せた湿式光電池、すなわちDSSCの原型は1970年代に既に日本の研究グループにより報告されていた⁶⁾。1991年にGrätzelらは多孔性 TiO_2 薄膜を用いたDSSCで8%を超える光エネルギー変換効率を達成した。今日ではこのグレッツェルセルがDSSCの代名詞となっている⁷⁾。我々はこのグレッツェルセルを原型とするDSSCをエネルギー教材としてアレンジし、本学教育学部理科専攻2年生を対象とする化学学生実験に取り入れている。DSSCは、色素として身のまわりにある身近なも

のをを用いることができるため生活と密着した視点からエネルギーについて考えることができる。セルの作製自体も TiO_2 や光透過性透明電極を入手することができれば比較的容易である。この DSSC を用いたプログラムを小中学校等の現場で教育に携わる現職教員を対象とする教員免許更新講習として実施してきた。本稿ではその際の実施状況や講習を終えての受講者のコメントなどから DSSC の作製と評価がエネルギー教材として有用であることが明らかとされたことについて報告する。

II. 原 理^{3,8)}

はじめに TiO_2 と白金をそれぞれアノードとカソードの電極とする湿式光化学電池に光照射を行った場合に電流が生じる原理について示す。固体から真空中に電子を取り出すのに要する最小の仕事の大きさは仕事関数であり、これは真空状態から電子が詰まっているところまでのエネルギー差を示す物質のフェルミ準位 (E_F) と等しい。n 型半導体である TiO_2 の方が金属である白金よりもフェルミ準位が高い。電圧を印加せずに 2 つの電極を接続した場合、 TiO_2 と白金のフェルミ準位が等しくなるように電子は TiO_2 から白金へ移動する。 TiO_2 の電子密度は白金の電子密度よりもはるかに低い。このため、電子が TiO_2 から白金に流れると白金のフェルミ準位はあまり変わらない一方で TiO_2 のフェルミ準位は低下して白金のフェルミ準位と等しくなる (図 1a)。 TiO_2 表面の電子準位は表面の性質に依存するため、 TiO_2 表面の電位は、表面に接している溶液の pH などの性質で決まる。その結果としてバンドの曲がりである電位勾配が生じることになる。このようなエネルギーの曲線的変化の生じる空間を空間電荷層という。 TiO_2 電極に光照射を行うと光による電子の励起によって、価電子帯に正孔、伝導帯に電子が発生する。このとき、伝導帯の電子は電位勾配を伝い下方へ移動して導線を通して白金電極へ流れる。価電子帯の正孔は電位勾配を伝い上方へ移動して TiO_2 表面まで到達すると水から電子を奪い取り、水を酸化する。 TiO_2 電極の光吸収でこのような電子移動反

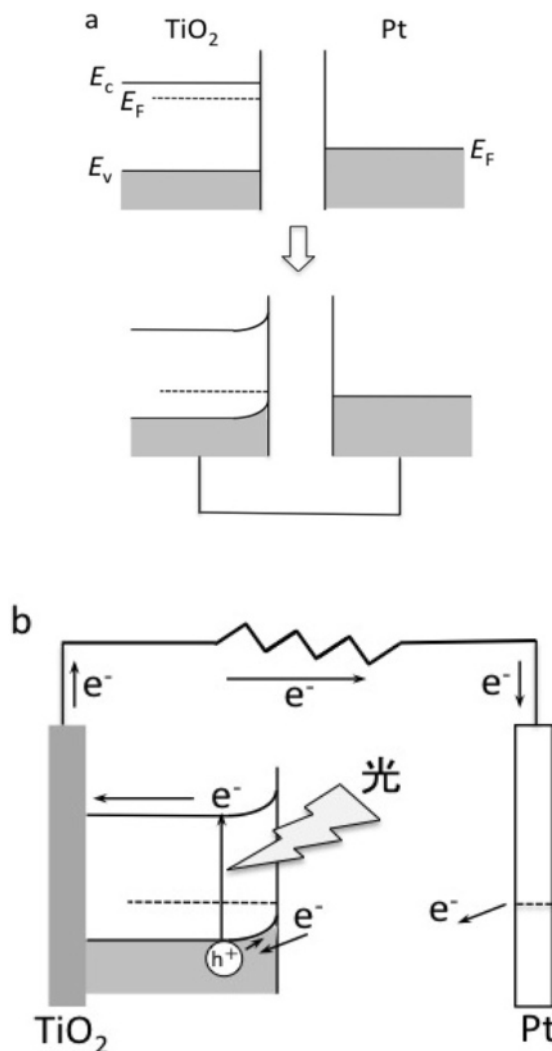


図 1

a. TiO_2 と Pt の接触、 b. TiO_2 と Pt を電極とする湿式光化学電池の模式図

応が起こった結果として、電流が観測される。この光電流は電池の外部回路を白金電極から TiO_2 電極へと流れることになる (図 1b)。実用的な光電池 (ソーラーセル, 太陽電池) の原理も湿式光化学電池で示したものと類似している。半導体が光を吸収することで電位勾配が生じて電荷分離が起こり、電圧が発生するというものである。 TiO_2 電極は太陽光の多くを吸収できないため、色素を光の吸収体として、色素で励起した電子により光電流を得る湿式光化学電池が色素増感太陽電池である。

III. 実 験

DSSC のセルの作製と評価法は教材として一般的に行われている方法に準じている⁹⁾。具体的には (i) TiO_2 ペーストの調製と光透過性透明電極への塗布、(ii) 焼結による TiO_2 多孔性薄膜の形成、(iii) TiO_2 多孔性薄膜への色素の吸着、(iv) DSSC セルの組立と評価 の各段階に分けられる。試薬として、二酸化チタン粉末 (日本エアロジル, P25), ポリエチレングリコール (PEG, 分子量 400, 和光純薬), 酢酸 (和光純薬), ヨウ素 (和光純薬), ヨウ化カリウム (和光純薬) の特級試薬を使用した。色素溶液としてハイビスカスティ (原材料名ローゼル, 旬仲善葉草農場) を用いた。光透過性透明電極として ITO (Sn をドーパした In_2O_3 薄膜をつけたガラス, $3 \times 5 \text{ cm}$) を用いた。

(i) TiO_2 ペーストの調製と光透過性透明電極への塗布

TiO_2 粉末 1 g と PEG 2 mL および 0.15 mol dm^{-3} 酢酸水溶液 0.5 mL をビーカーに入れ、ガラス棒でよく混合しクリーム状の TiO_2 ペーストを調製する。ITO ガラスの導電面を上にして薬包紙の上におき、導電面の両端 5 mm くらいをメンディングテープでマスキングしながら薬包紙に固定する。ペーストを ITO の導電面に少し付けて、ガラス棒を用いて均一に広げることで薄膜状に塗布する。

(ii) 焼結による TiO_2 多孔性薄膜の形成

TiO_2 ペーストを塗布した ITO ガラスを、ガスバーナーをセットした三脚上のステンレス板の上に置き、マッフルをかぶせる。初めの 5 分は弱く、その後約 10 分は強く、ガスバーナーで加熱する。ペーストは白色から褐色を経て再び白色に戻る。この色変化を目視することで多孔質の TiO_2 薄膜の生成が確認できる。

(iii) TiO_2 多孔性薄膜への色素の吸着

TiO_2 薄膜を焼き付けた ITO を色素の抽出液 (ハイビスカスティ) を入れたシャーレに約 20 分間浸漬

し、色素を十分に吸着させる。ITO をシャーレから取出し蒸留水で洗浄する。

(iv) DSSC セルの組立と評価

カソードには高価な白金の代わりに炭素膜を用いる。 TiO_2 膜を形成していない ITO の導電面を上にして、薬包紙の上におく。導電面の両端 5 mm ほどをテープでマスキングしながら薬包紙に固定する。導電面を鉛筆 (6B) で黒く塗りつぶして炭素の膜を作り、電極とする。 TiO_2 膜に電解質溶液 (ヨウ素とヨウ化カリウムのエチレングリコール溶液) を数滴滴下して、正極の ITO と向き合うように、端をずらして重ねる。このとき電解質溶液が TiO_2 薄膜全体に広がるようにする。2 枚の ITO をダブルクリップではさみ、それぞれ端にわにくちクリップをつけ、電極端子とする。電解質溶液が電極端子と接触しないように注意する。 TiO_2 薄膜側が負極となる (写真 1)。

作製した DSSC に TiO_2 側から太陽光もしくは OHP 光源からの光が当たるようにして、デジタルボルトメーター (三和 PC5100) で電圧と電流の測定を行う。また、電圧と電流の発生が認められた DSSC について 2 個から 4 個を直列接続して電子メロディ (大和科学教材研究所) に接続し、音が出るかを確かめた。

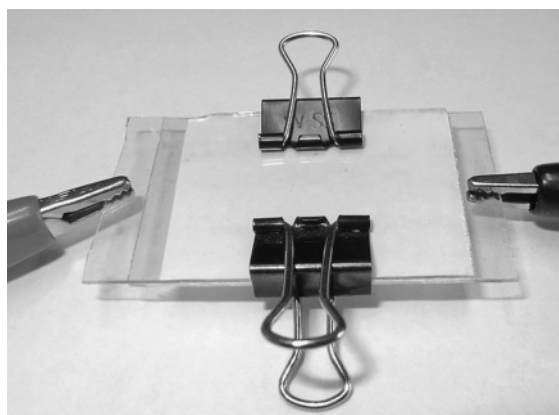


写真1 完成した色素増感太陽電池のセル

IV. 結果と考察

平成 23 年度から平成 26 年度の 4 回に渡り、教員免許更新講習の「教科指導、生徒指導その他教育の充実に関する事項」に関する講習（選択講習）において、「色素増感太陽電池の作製と評価」を 6 時間の講習として開講した。主な受講対象者は中学校・高等学校教諭，科学技術に関心の深い小学校教諭とした。実施時間は午前の 3 時間を講義，午後の 3 時間を実験に割り当てた。

実験を伴う講習のため，受講希望者数が少なくなることが予想されたが，4 年間で合計 52 名の受講者があり，現職教員の方のエネルギー教材に関する関心の高さが感じられた（表 1）。午前中の講義の前半では，スライドを用い自然エネルギーの現状から DSSC の作製に用いられる酸化チタンや光透過性電極材料について，DSSC の原理と具体的な作製法などの解説を行った。その際，科学技術振興機構が制作しインターネットを通じて公開している「りかねっとわーく」で配信されている藤嶋昭博士（現東京理科大学学長）のインタビュー¹⁰⁾ や youtube で配信されている DSSC 作製についての英語版の動画¹¹⁾ などの観賞を織り交ぜながら行った。また講義の後半では実験に当たっての安全教育を行い，実験室での安全性の確保の重要性について再度強調した¹²⁾。

午後からの実験では，受講生が各自 2 つ以上の DSSC セルを作製するように材料や試薬などをアレンジした。TiO₂ を焼き付ける場合，受講生数が多い場合は二人で一組の加熱器具（ガスバーナーなど）を使用する場合があった。セルを組立てて電圧と電流を測定する場面では，「こんなに簡単なもので電流が発生するのか」などと感嘆の声があがり，ほぼ全員の受講生が発電を実感することができた。電子メ

表 1 教員免許更新講習 色素増感太陽電池の作製と評価 受講生数

| H23 | H24 | H25 | H26 | 計 |
|-----|-----|-----|-----|------|
| 19 | 12 | 8 | 13 | 52 人 |



写真 2 教員免許更新講習での風景

ロディについては，4 つ以上の DSSC を直列に接続した場合に音の発生を認められることがあった（写真 2）。

次に受講者のアンケートの自由記述欄からのコメントの一部を示す（一部の表現を変更した）。

- ・新エネルギーの動向や，その中で色素増感太陽電池のしくみ，他の素子との比較等大変わかりやすく，これからもっと深く調べてみようと思った。授業の中で今日学んだ事柄，実験等も取り入れていきたい。人数もちょうどよく，実習もあり充実した時間を過ごすことができた。
- ・今後，世の中に出てくることになりそうな技術に触れ大変ためになった。
- ・午後の実験がとても楽しかった。
- ・実験が分かりやすく楽しみながら学習できた。職場にもどってこの経験を生かすことができる。将来のエネルギーについて考えることができた。機会があったらまたこのような学習をしたい。
- ・理論だけでなく実験を通じて学べたので非常に心に残った。実験は大変興味深く現場でも実践してみたいと思った。
- ・実習を伴った研修であり，有意義なものとなった。
- ・身近な道具？（あまり身近ではないが）で太陽電池ができることに感動した。
- ・先端技術を体験できてよかった。学生時代のよ

うに試行錯誤しながら、より良いものをもとめることをまたやりたいと思った。

- ・講義だけでなく実験があったことは大変よかった。実際に実験して興味や理解が深まったとともに、自分の授業でも作製してみようと思った。
- ・太陽電池の講義を聞き、実際に作製してみても次世代の太陽電池として有望であるとともに、多くの改良の余地が残されていると感じた。
- ・実験は面白いものだった。材料があれば中学生でも可能ではないかと思った。
- ・一般的な知識として太陽電池は知っていたが、今回の受講で、より細かいところまで知ることができた。実際に自分の手でもの作りができた点もよかった。
- ・やはり理科は実験があるからこそ面白いということ再認識した。太陽電池が簡単に作ることができたのは興味深かった。
- ・(化学) 実験をする上での安全について知ることができた。
- ・身近な材料を使って簡単に太陽電池が作れることを知った。
- ・難しい理論だと思っていた太陽電池が、このような簡単かつ単純な材料と行程で実際に作製することができ、光で電圧が発生することに驚きと感動を感じた。

問題点を指摘するもの

- ・TiO₂と色素、電解液等化学反応(電子のやり取りについて)も扱ってほしかった。
- ・前もって資料が見られるとより興味を持って取組めたと思う。
- ・ラストのパワーポイントをもう少し明確に説明してほしかった。パワーポイントの資料をもらいたかった。
- ・原理をもう少し詳しく解説してもらえるとより深く理解できたと思う。
- ・話を聞きながら画面に書いてあることを写していたが、写しきらなかった所が何カ所かあり少し残念だった。
- ・パワーポイントの説明が、やや速かったのでも

う少し丁寧だと助かる。

- ・担当の先生が一人で運営していて大変だなあと考えた。補助の方(学生など)がいるとよいかもかもしれない。
- ・色素増感しなかったものと比べることができれば面白いと感じた。

指摘された問題点は、次年度にプロジェクターで映写したスライド資料を紙媒体で配布したり、説明が速くならないよう気をつけたりと改善につなげた。総じて好意的な感想であり、当初の目的は十分に達成されていると思われる。

今後の課題

教員免許状更新講習は毎年担当する場合でも、受講生が重複するのは10年後となる。しかしながら、学問や技術の進歩や担当者の意欲向上といった点からも内容を見直していくことが望ましい。教材としての色素増感太陽電池について次の二つの点について検討してみたい。最近注目されている新しい太陽電池に、有機無機ハイブリッド型ともいえるペロブスカイト型太陽電池がある¹³⁾。これはDSSCの光増感層である色素をペロブスカイト結晶で置換えたものとみなすこともできる。最初の報告での変換効率率は3.8%と低いものであったが¹³⁾、塗布による比較的簡単な作製過程にもかかわらず、現在ではシリコン系太陽電池に迫る20%の効率を超える例も報告されている¹⁴⁾。このペロブスカイト型太陽電池をエネルギー教材として活用することができれば興味深い。

色素増感太陽電池を構成する機能性材料の中で、比較的入手が難しいものとして光透過性電極がある。一般的には本教材で用いたITOやフッ素をドーピングした酸化スズ(FTO)が用いられ、それらは工業的には真空プロセスであるスパッタリングで製造されている¹⁵⁾。一方で酸化スズは溶液からの結晶析出によってガラス基板上に形成することができる¹⁶⁾。この液相析出法を用いて実験室で自ら作製した透明電極を用いて色素増感太陽電池を組むことができれば一層興味深い教材となると考えられる。

謝辞

実験で使用した ITO と TiO_2 粉末を提供していただいた長岡技術科学大学名誉教授 野坂芳雄博士に感謝いたします。本論文の作成に当たり、コメントをいただいた本学教育学部教授 岩崎博之博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) 中学校学習指導要領理科編 平成 20 年 9 月 文部科学省 p.53, 54.
- 2) 資源エネルギー庁ホームページ
http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/kaitori/
- 3) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書, 2004 年, p.52.
- 4) 藤嶋 昭, 本多健一, 菊池真一, 工業化学雑誌, **72**, 108, 1969.
- 5) A. Fujishima, K. Honda Nature, **238**, 37, 1972.
- 6) M. Matsumura, Y. Nomura, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Jpn., **49**, 1409, 1976.
- 7) B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, **353**, 737, 1991.
- 8) 大塚利行, 加納健司, 桑畑進, ベーシック電気化学, 化学同人, 2000 年, 9 章.
- 9) 例えは, 川村康文 よくわかるおもしろ理科実験, オーム社, 2009 年, p.30.
- 10) りかねっとわーく <https://www.rikanet.jst.go.jp/>
- 11) A Delicious New Solar Cell Technology,
<http://www.youtube.com/watch?v=bVwzJEhMmD8>,
2015 年 8 月 18 日閲覧.
- 12) 基礎化学実験安全オリエンテーション, 山口和也 山本仁著, 東京化学同人, 2007 年.
- 13) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., **131**, 6050, 2009.
- 14) W-S Yang, J-H Noh, N-J Jeon, Y-C Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Seok, Science, **348**, 1234, 2015.
- 15) 透明導電膜の技術 改訂 2 版, 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編, オーム社, 2006 年, p.207.
- 16) K. Tsukuma, T. Akiyama, H. Imai, J. Non-Cryst. Solids, **210**, 48, 1997.