

ZnO を用いた色素増感太陽電池の研究

石川県立金沢泉丘高等学校

徳田 駿 長船 陽介 角野 裕之 西尾 春人 三宅 嶺温 渡曾 裕大

1. 要旨・概要

環境にやさしいエネルギーが求められる中、太陽光発電の新しい技術の1つとして色素増感太陽電池の研究が進められている。DSC に用いる半導体電極には、金属酸化物が用いられている。現在主流である酸化チタン(以下 TiO_2)を用いたものと、酸化亜鉛(以下 ZnO)を用いたものについて、異なる色素3種を使って発電能力を比較したところ、 TiO_2 、 ZnO どちらか片方に優位性があると言えず、 TiO_2 が好んで用いられてきた歴史に反するものであった。

そこで、 TiO_2 より安価な ZnO が DSC の半導体電極として用いられること目指し、DSC の半導体電極としての ZnO と TiO_2 が、用いる色素によって、DSC の発電能力が変化したことの原因解明を行った。

結果として、3種類の色素全てにおいて TiO_2 が優れているわけではなく、クチナシの場合は ZnO の方が高い電圧であった。よって、 ZnO が TiO_2 よりも優れた半導体である可能性もあり、DSC には TiO_2 が ZnO よりも有能であるとは言いきれず、 ZnO にも研究の余地があると考えられる。

社会においては TiO_2 が広く使われているが、それは TiO_2 に適した色素の研究・開発が行われてきたためであるとも考えられる。低価格の ZnO の有用性が認められ、 ZnO についての研究が進められれば、より低価格で同じ出力の DSC の製造が可能になるのではないかと考える。

2. 問題提起

DSC は半導体と有機色素を組み合わせた光エネルギーによる発電装置で、現在主流となっているシリコン型太陽電池に比べて安価かつ、理想的な理論値の上ではより高い発電能力を持ちうるとされる。そのために現在では世界中で DSC の研究が進められており、実用化も近いと

いえる。

DSC が発明された当初はマイケル=グレッツェルが ZnO を原料として作成されていたが、研究が進められるにつれて ZnO が耐食性の低さのために TiO_2 に取って代われ、現在となつては TiO_2 が主流となっている。

しかし、私たちが研究を始める前に行った実験によると、 TiO_2 の代わりに ZnO を用いて作った DSC において、色素にクチナシを用いたときに ZnO のほうが高い電圧を発することが分かった。また ZnO の価格は同質量において TiO_2 に比べ安価であり、 ZnO を材料とした DSC は従来よりも安価になると考えられる。

そこで私たちは DSC における半導体を TiO_2 と ZnO の2つで色素を変えながら比較実験を行い、 ZnO を用いた DSC の開発への手がかりをつかもうと試みた。

3. 研究方法

TiO_2 と ZnO で作成した DSC に紫キャベツ色素、クチナシ色素、パプリカ色素を用いた時のそれぞれの DSC の性能を比較する実験を行った。複数の色素で2種類の酸化物を比較することで、酸化物の DSC に対する性質の優劣を決定した。

3.1. DSC の作成

3.1.1. 酸化物ペーストの作成

TiO_2 粉末を 0.75 g、 ZnO 粉末を 1.0 g 量り取り、それぞれを別の乳鉢に入れた。

酢酸水溶液を 0.10mol/L に調製し、1.5mL ずつを先程の乳鉢に加えて乳棒で均一になるまでかき混ぜた。このとき泡が立たないように気を付けた。

上の割合で酸化物と酢酸水溶液を混合することで、電極に焼き付ける酸化物の体積を等しくすることができた。

3.1.2. 負極の作成

25mm×25mm×2mm の大きさの片面が FTO コーティングされた導電ガラス板を 6 枚用意した。

導電面を表にして並べ、6 枚とも三方の縁 3mm を上からコの字にセロハンテープでマスクングした (図 1)。このとき向かい合ってマスクングする二方はセロハンテープを 3 重にして高さを持たせた。

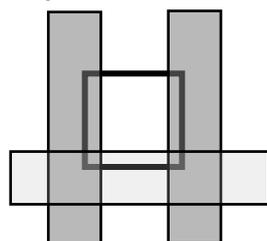


図 1 テープの貼り方

そのままガラス板の中央に 3.1.1 のペーストを少量垂らし、ガラス棒を 3 重マスクングの上を滑らすように動かしてペーストを導電面が覆われるぐらいまで広げた (これをスキージ法という)。この作業をガラス板 3 枚ずつ、TiO₂、ZnO ペーストで行った。

ペーストが完全に乾燥するまで 30 分間を目安に放置し、その後すべてのマスクングをはがした。

その 6 枚を電気炉に入れ、500℃で 30 分間加熱してペーストを導電面に焼き付けた。

3.1.3. 色素液の作成

(a) 紫キャベツ色素液

60℃の湯で 80mL のエタノールを湯浴し、そこに紫キャベツの葉 10 g を加えた。10 分後色素が抽出されたことを確認してシャーレに液を移した。

(b) クチナシ色素液

食用色素の黄色 (クチナシ由来) 0.20 g を 40mL のエタノールに加えてかき混ぜ、放置した。しばらくしてから上澄みの濁りのない液をシャーレに移した。

(c) パプリカ色素液

(a) と同様の湯浴エタノールにパプリカパウ

ダー 0.50 g を加えた。10 分後色素を抽出されたことを確認してからろ過で液のみをシャーレに移した。

3.1.4. 電池の完成

3.1.2 で作成した負極をそれぞれ 3.1.3 の色素液に 24 時間浸し、酸化物表面に色素を吸着させる。最後にエタノールで余分な色素を洗い流して負極を完成させた。仕上げに、3 重にマスクングしていた 2 方の縁に小さく切ったセロハンテープを張り付けて、対極と触れないようにスペーサー処理をする。

新たに、同サイズの導電ガラスを用意し、作成した負極と導電面に向かい合うように重ね (このときテスターのクリップで挟むために 3 mm ほどずらす) (図 2)、両端をクリップで挟んで固定してから隙間に電解液であるヨウ素液を流し込み、(毛細管現象により自然に入ってゆく) 完成させた。

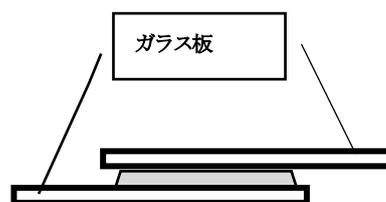


図 2 プレート挟み方

3.2. 測定方法

作成した DSC {TiO₂、ZnO} × {紫キャベツ、クチナシ、パプリカ} の 6 種類の起電力を、図 3 の回路を組み測定する。

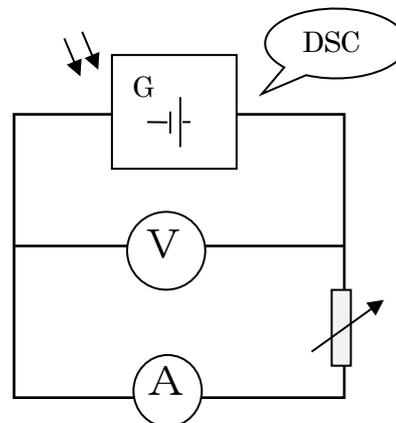


図 3 測定回路

光源はOHPを用い、DSCには両極に電圧計を繋げて、光が当たっていないときの電圧値と光を当て始めてからの電圧値を調べた。また、可変抵抗を回路に組むことで、電圧と電流の関係性も調べた。

4. 結果

4.1. 1回目

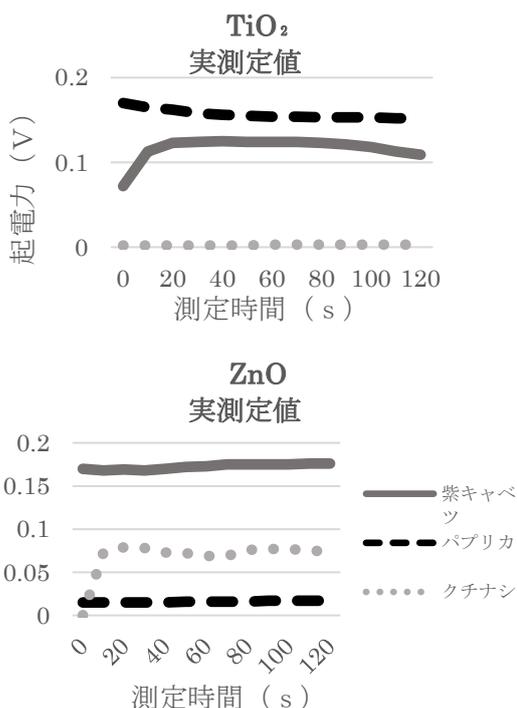


図4 1回目実験結果

1回目の結果は図4の通りである。ムラサキキャベツ、パプリカ色素においては、ZnOを用いたDSCのほうがTiO₂を用いたDSCよりも高い電圧を計測することができた。

クチナシ色素では、TiO₂を用いたDSCの方が高い電圧を示した。なお、この実験では電流と電圧の同時測定を目標とせず、電圧の時間変化を測定した。

4.2. 2回目

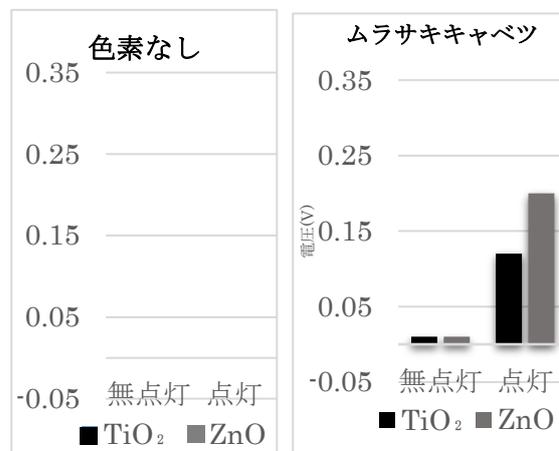


図5 2回目実験結果

電流計が計測できる最低電流が高かったため、発生した電流の計測ができず、電圧のみの計測となった。

2回目の結果は図5のグラフのとおりである。グラフの黒色はTiO₂を用いたDSCの発電量、灰色はZnOを用いたDSCの発電量を表す。グラフの無点灯時とはOHPを点灯させる前の電圧を表す。

ムラサキキャベツ色素においては、点灯後、ZnOを用いたDSCのほうがTiO₂を用いたDSCよりも高い電圧を計測することができた。また、点灯前のクチナシ色素と、パプリカ色素においては、TiO₂を用いたDSCのほうが高い電圧を計測することができた。また、ムラサキキャベツの点灯前と、クチナシの点灯後の状態においては、同じ電圧を示した。また、色素がないDSCは発電しなかった。これは、色素によりDSCが発電することができることの裏付けである。

4.3. 3回目

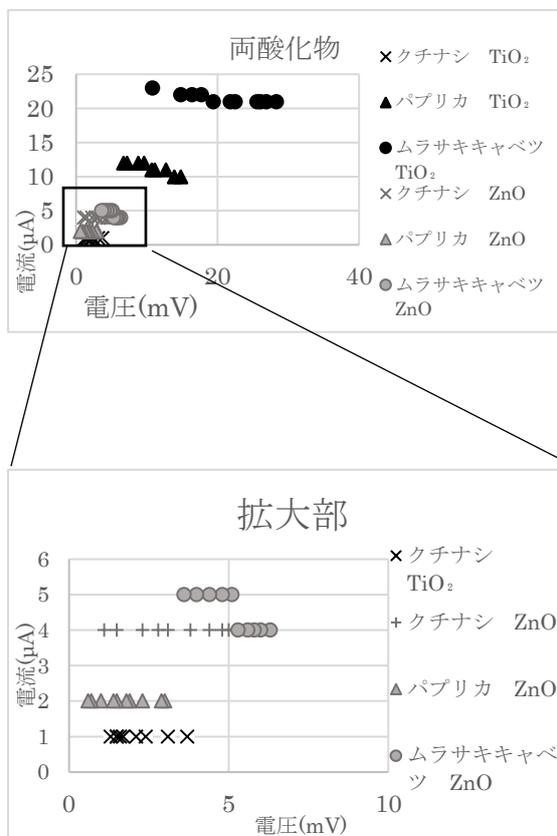


図6 3回目実験結果

今回、 $0.1 \mu\text{A}$ から電圧の計測ができるデジタルマルチメーターの使用により電流と電圧の同時測定をし、電流と電圧の関係の表を形作ることができた。

得られた表は図6のとおりである。得られた電流値と電圧値は理論値と比較すると非常に低く、得られた最大出力電力も理論値と比較して非常に低いものとなった。パプリカ、ムラサキキャベツ色素においては、ZnO よりも TiO_2 のほうが高い最大出力電力が得られたが、クチナシ色素においては ZnO のほうが TiO_2 よりも高い最大出力電力を得ることができた。また、グラフでは示していないが、すべての実験で、光を当てる前にも DSC の電圧が測定されていた。

4.4. 4回目

半導体電極を焼き上げた際に半導体が導電ガラスから浮き上がってしまい、実験の続行が不可能となった。

4.5. TiO_2 と ZnO の比較

| | クチナシ色素 | パプリカ色素 | ムラサキキャベツ色素 |
|--------|----------------|----------------|----------------|
| 1回目 | TiO_2 | ZnO | ZnO |
| 2回目点灯前 | TiO_2 | TiO_2 | 同じ |
| 2回目点灯後 | 同じ | TiO_2 | ZnO |
| 3回目 | ZnO | TiO_2 | TiO_2 |

図7 色素と半導体の組み合わせ

図7は実験結果で TiO_2 を用いた DSC と、ZnO を用いた DSC のうち、より電圧が高かったものを表したものである。 TiO_2 のほうが発電量の高いものが多いが、各実験において ZnO が上回っているか、あるいは同じ発電量のものが1つ以上あった。

5 考察

実験の結果から色素と半導体の組み合わせにより、結果に差が生じた。また、光源が点灯してから発電しているものと、点灯前から発電しているものがあった。

実験3から、全体的には TiO_2 のほうが ZnO より多く発電したが、一部 ZnO のほうが多く発電しているものがみられた。

DSC 作成時ごとに色素の吸着具合に個体差があるが、それを考えても実験1から実験4を通して、一意的な結果を出した色素と半導体の組み合わせがなかったため、一概に ZnO か TiO_2 どちらが優れていて、どちらが劣っているかは断定することは難しい。しかし、どの実験においても、ZnO が TiO_2 を上回っている色素があり、DSC における半導体として、ZnO は十分に使う余地はあると考えることができる。

色素と酸化物半導体には多様な相性が生じていることが分かった。これらの相性の違いが生じた原因として、酸化物表面と色素との間での電子の伝導を担う化学結合が起りやすいかどうかという要因があると思われる。

また、光源点灯前に電流が生じている理由は、外界の光源（蛍光灯や日光など）に DSC が反応したからだと考えられる。少ない光で発電で

きるという特性は、DSC の性能をみるうえで、1つのバロメーターである。

少なくともこれまでのデータでは1つの実験に対する試行回数が少なく、結果の原因を予測・判断するためにはさらなる実験が求められる。

6. 結論

考察でも述べた通り、全ての色素において TiO_2 が優れているわけではなく、 ZnO の発電量の方が高いものも存在した。

また現在 TiO_2 が主流となっているのは、 TiO_2 に関する色素や性能の研究・開発が行われてきたためであるとも考えられる。従って ZnO の性能が認められ、関連する研究が盛んになれば、より低価格で同等以上の性能を持つ DSC の製造が可能になるのではないかと考える。

7. 課題

ZnO 等の酸化物半導体と色素との相性を確認し、評価するにあたって、1つ実験を提案する。

まず、3種類の色素溶液を用意し、そこに ZnO 等の半導体粉末を投入し、光を当てる(図8)半導体は水より重いので、通常はすぐに沈殿する。しかし、半導体と色素の間の相性が良いのであれば化学結合が発生し、光を当てた際、色素から半導体に電子が移動し、半導体は負に帯電し、互いに反発する。このため、単に半導体をエタノールに投入したときの沈殿のスピードよりも遅くなると予測される。これが観測できれば、酸化物半導体と色素との間の化学結合がこれらの間の相性の原因ということができ、簡単に色素と半導体の相性を調べることができる。

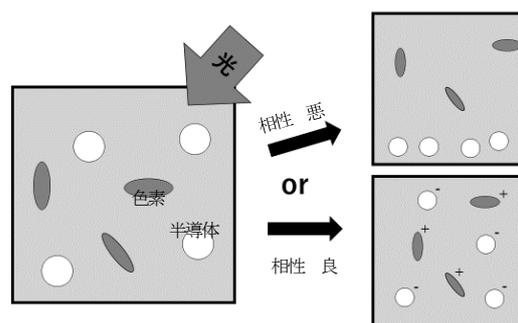


図8 新しい実験の概図

8. 参考文献

- 1) 材料技術研究所 後藤謙次 川島卓也 田辺信夫：透明導電ガラス
- 2) 株式会社アート科学研究開発部： 超多孔質チタニアナノシートによる色素増感太陽電池電極の高性能化
- 3) 東京大学先端科学技術研究センター 内田聡：色素増感太陽電池の作り方

9. 謝辞

北陸先端科学技術大学院大学の小田和司 助教に御礼申し上げます。