

スイゼンジナの色素を用いた色素増感型太陽電池における2種の色素の効果

濱田 泰輔*、宮里 梨恵

沖縄工業高等専門学校 生物資源工学科 (〒905-2192 沖縄県名護市字辺野古 905)

hamada@okinawa-ct.ac.jp

A dye-sensitized solar cell using two dyes obtained from *Gynura bicolor*

Taisuke HAMADA, Rie MIYASATO

Department of Bioresources Engineering, Okinawa National College of Technology

(Henoko 905, Nago City, Okinawa 905-2192, Japan)

(Received August 29, 2013; Accepted October 28, 2013)

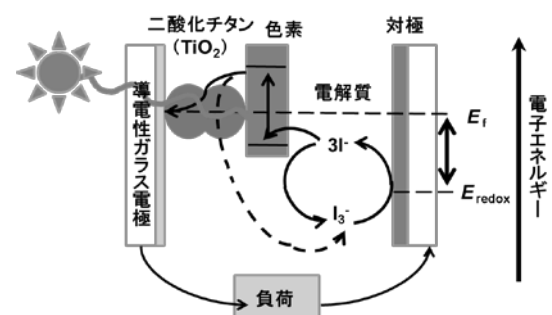
Abstract

The green and purple dyes that were obtained from the two-colored *Gynura bicolor* were applied as a sensitizer in a dye-sensitized solar cell. These dyes acted as a sensitizer of the solar cell under irradiation (AM 1.5G). The efficiency of the cell using purple dye was higher than that of the cell using green dye. However, the efficiency of the cell that used both dyes for a sensitizer was greater as compared with cells that used either dye individually for sensitizers.

Keywords: Dye-sensitized solar cell, Solar energy, Energy conversion

1. 諸言

太陽光をエネルギー源として利用することは、環境問題や資源保護の観点から広く注目を集めていることである。近年、シリコン系太陽電池のみならず有機系太陽電池も盛んに研究され、多くの知見が得られており、かつ、実用化も行われている[1]。その有機系太陽電池の中で、色素増感型湿式太陽電池は代表的なものである。発電の機構は、色素により吸収された光によって励起された電子が二酸化チタンへ移動し、対極へ渡った後、電解質を介して色素に電子が戻ってくることで発電する。二酸化チタンのフェルミ準位 (E_f) とヨウ素のレドックス準位 (E_{redox}) の差が色素増感型太



スキーム1 色素増感型湿式太陽電池

陽電池の開放電圧 (V_{oc}) となる (スキーム1)。この色素増感型湿式太陽電池において、広い波長域の光を吸収するため、あるいは色素の電子移動やエネルギー

移動の性質を相互作用として利用するために複数の色素を用いたもの[2, 3, 4]、近赤外の光にも対応する色素を用いたもの[5]、銅錯体を色素として用いたもの[6]など、色素自体に関する研究は進んでいる。さらに、電極を三枚用いて高出力化したもの[7]、固体の電解質を用いたもの[8]、蓄電可能なもの[9, 10]、大型化への検討[11]など応用面でも盛んに研究されている。

本研究では、二酸化チタン (TiO_2) を焼結した透明ガラス電極に、複数の色素を用いたタンデム型の色素増感型湿式太陽電池を作成した。色素には沖縄県産のスイゼンジナ[12, 13]の色素を用いた。スイゼンジナは葉の表が緑色で裏が紫色という特徴を持つことで知られる植物である。一枚の葉の表と裏にある2種類の色素を用いることにより、天然の色素の相乗効果が期待できる。作成した太陽電池の性能を太陽光シミュレーターから光照射 (AM1.5G : 天頂角 48° の時の大気の厚さを通った太陽光の分光スペクトルを持つ光をシミュレートした光) し、短絡電流と開放電圧の測定、および電圧-電流特性の測定を実施し、発電効率に及ぼす色素の相乗効果を検討した。

2. 実験

2.1 実験材料

色素は、表が緑色、裏が紫色を呈する葉を持った植物であるスイゼンジナ (*Gynura bicolor*) [12, 13]から抽出して用いた。スイゼンジナの葉 50g を細かく切断して乳鉢に入れ、アセトン約 0.10 dm^3 を加え、乳棒で押しつぶすようにして抽出した。緑色のアセトン溶液をデカンテーションにより分離し、緑色色素溶液として用いた。アセトン抽出残渣に純水 0.10 dm^3 を加えて抽出することにより得た紫色溶液を紫色色素として用いた。

導電性ガラスは導電性二酸化スズコート透明ガラス (旭産業 (株)) を用いた。酸化チタンおよび電解質溶液はナノクリスタル太陽電池キット (旭産業 (株)) のコロイド二酸化チタンパウダーおよびヨウ化物電解質溶液 (ヨウ化カリウムとヨウ素溶液) を用いた。

2.2 酸化チタン電極の作成

二酸化チタンパウダーをメノウ乳鉢に入れ、メノウの乳棒で混ぜながら酢酸水溶液 (0.14 mol dm^{-3}) を加えた。20 倍に希釈した TritonX-100 を少量加え二酸化チタンサスペンションを作成した。透明ガラス電極の周囲にマスキングし、二酸化チタンサスペンションをガラス棒によるスライディング法でコートした。風乾した後、電気炉 (KDF-70S) に入れ、 450°C で 30 分間焼結し、透明ガラス電極に二酸化チタン層をアニーリングした。作成した二酸化チタン (TiO_2) 焼結ガラス電極を色素溶液に浸漬し、色素を吸着させた。以下の 6 種類の浸漬方法により電極 (①から⑥まで) を作成した。①: 緑色色素溶液に 1.0 時間浸漬して乾燥、②: 紫色色素溶液に 1.0 時間浸漬して乾燥、③: 緑色色素溶液に 0.50 時間浸漬して乾燥した後、紫色色素溶液に 0.50 時間浸漬して乾燥、④: 紫色色素溶液に 0.50 時間浸漬して乾燥した後、緑色色素溶液に 0.50 時間浸漬して乾燥、⑤: 緑色色素溶液に 1.0 時間浸漬して乾燥した後、紫色色素溶液に 1.0 時間浸漬して乾燥、⑥: 紫色色素溶液に 1.0 時間浸漬して乾燥した後、緑色色素溶液に 1.0 時間浸漬して乾燥。

2.3 対極の作成と太陽電池の組立

透明ガラス電極の三方をメンディングテープでマスキングし、グラファイト棒で炭素コーティングして炭素対極を作成した。作成した対極と実験 2.2 で作成した電極との間に電解質溶液を流し込み、両ガラス電極を W クリップではさみ、電池を組み立てた。

2.4 スペクトル測定

用いた色素の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計 (日本分光 U-560) を用いて測定した。スイゼンジナの葉、二酸化チタン焼結ガラス電極、および色素吸着二酸化チタン焼結ガラス電極の反射スペクトルは、紫外可視分光光度計 (日本分光 U-560) に積分球 (日本分光 ISV-469) を組み合わせて測定し、800nm における反射光を 100 とした各波長における反射光の割合で

表した。

2.5 光照射と電流、電圧測定

光照射はソーラーシミュレーター（ワコム WXS-80C-3）により AM1.5G の光を照射して行った。照射強度の測定は光パワーメーター（アドバンテスト Q8230）により測定した。電流及び電圧はデジタルマルチメーター（アドバンテスト R6552）により測定した。電流-電圧曲線はエレクトロアナライザー（ALS 600A）により測定した。

3. 結果と考察

3.1 スイゼンジナの葉の反射スペクトルと抽出色素の吸収スペクトル

スイゼンジナの葉の表面と裏面の反射スペクトルを図1に示す。表の緑色、裏の紫色の色素に由来すると考えられる波長域（500 から 750nm）には、反射は少ないことが観測された。

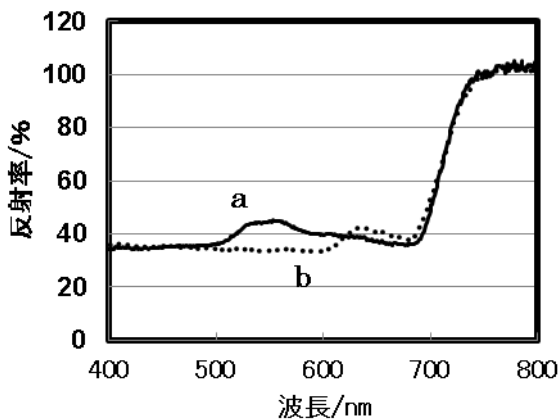


図1 スイゼンジナの葉の反射スペクトル
a: 葉の表面、b: 葉の裏面

抽出された緑色の色素溶液と紫色の色素溶液の吸収スペクトルを図2に示す。緑色色素溶液 (a) には葉の表の緑色に起因する吸収が、紫色色素溶液 (b) には葉の裏側の紫色色素に起因する吸収が観測された。これらの事から、葉の表側に特徴的な緑色色素および葉の裏側に特徴的な紫色色素が、それぞれ取り出されたこ

とが確認された。

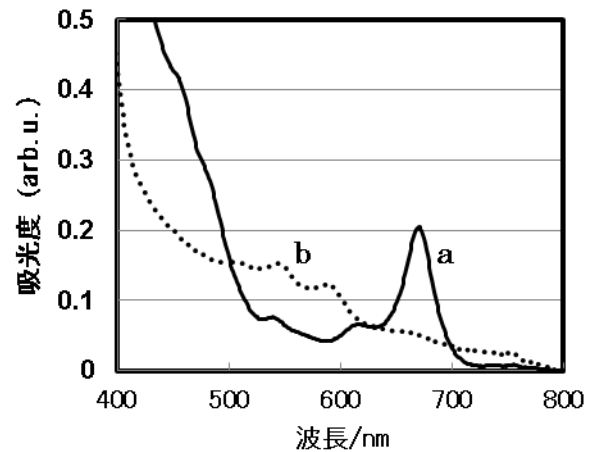


図2 色素溶液の吸収スペクトル
a: 緑色色素溶液、b: 紫色色素溶液

3.2 光照射下における電流電圧特性

6種類の吸着方法で二酸化チタン焼結ガラス電極に色素を吸着させた電極（①から⑥）を用いて作成した太陽電池にソーラーシミュレーターから AM1.5G の光（ 60mW cm^{-2} ）を照射し、短絡電流 (I_{sc})、開放電圧 (V_{oc}) を測定した。また、電流-電圧曲線から最適電圧 (V_{op})、最適電流 (I_{op}) を得、それらの値を用いて、式 (1) によりフィルファクター (ff)、式 (2) より変換効率 (η) を算出した。電極①を用いた場合の電流-電圧曲線を例として、図3に示す。

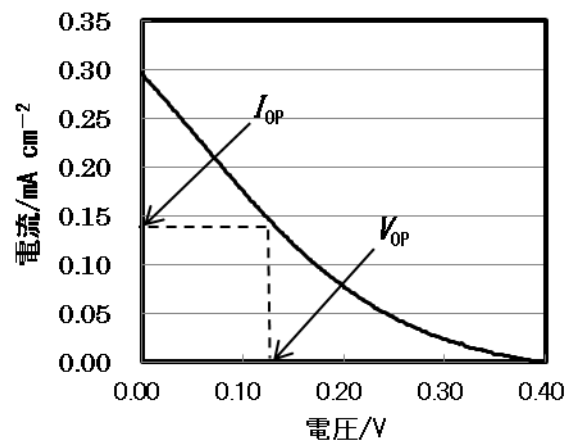


図3 電極①を用いた太陽電池の電流-電圧曲線

①から⑥のいずれの電極を用いた場合にも光照射によ

り発電が観られた (表 1)。

$$ff = \frac{I_{OP} / \text{mA cm}^{-2} \times V_{OP} / \text{V}}{I_{SC} / \text{mA cm}^{-2} \times V_{OC} / \text{V}} \quad (1)$$

$$\eta (\%) = \frac{I_{SC} / \text{mA cm}^{-2} \times V_{OC} / \text{V} \times ff}{\text{照射光} / \text{mW cm}^{-2}} \times 100 \quad (2)$$

緑色色素のみを吸着させた電極①と緑色色素に続き紫色色素を吸着させた電極③と⑤を用いた場合について比較すると、緑の色素のみ吸着させた電極①では短絡電流は $I_{SC} = 0.25 \text{ mA cm}^{-2}$ であったが、緑色色素吸着 (0.5 時間浸漬) 後、紫色色素を吸着 (0.5 時間浸漬) させた電極③では、 $I_{SC} = 0.46 \text{ mA cm}^{-2}$ と増加し、2 つの色素の相乗効果が認められた。色素の浸漬時間を長く (それぞれの色素溶液に 1.0 時間浸漬) した電極⑤を用いた場合には $I_{SC} = 0.35 \text{ mA cm}^{-2}$ となり、緑色色素のみ (電極①) の場合より増大したものの、電極③の場合より減少した。そこで、色素吸着量と浸漬時間の関連を電極①、③、⑤で検討するため、それぞれの電極の反射スペクトルを比較した (図 4)。電極①、③、⑤へと反射率の減少が観られ、この順に色素の吸着量は増加していることが示された。このことから、吸着量と I_{SC} 値との直接の関連は認められなかった。色素と二酸化チタンとの相互作用が、電極③の場合が最適であることが明らかとなった。

表 1 スイゼンジナの緑色色素および紫色色素を使った色素増感型湿式太陽電池の短絡電流 (I_{SC})、開放電圧 (V_{OC})、フィルファクター(ff)、および変換効率 (η)

電極	I_{SC} mA cm ⁻²	V_{OC} V	ff	η %
①	0.25	0.34	0.22	0.030
②	0.40	0.39	0.15	0.039
③	0.46	0.44	0.14	0.046
④	0.49	0.40	0.12	0.037
⑤	0.35	0.41	0.12	0.029
⑥	0.44	0.40	0.10	0.029

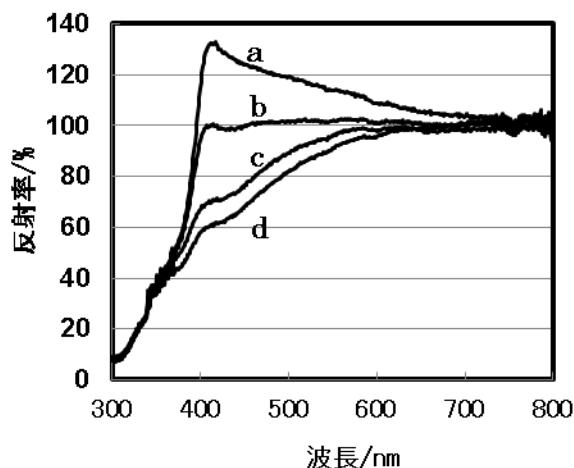


図 4 TiO₂焼結ガラス電極と色素吸着TiO₂ガラス電極の反射スペクトル

a: TiO₂焼結ガラス電極、b: 電極①、c: 電極③、d: 電極⑤

開放電圧 (V_{OC}) に関しても電極①、③、⑤で比較すると、短絡電流の変化と同様の傾向が見られ、電極③において最も高く、 $V_{OC} = 0.44 \text{ V}$ であった。

一方、紫色色素のみ吸着させた電極②と紫色色素に続き緑色色素を吸着させた電極④と⑥を用いた場合で比較すると、紫色色素のみ吸着させた電極②の場合、 $I_{SC} = 0.40 \text{ mA cm}^{-2}$ であり、緑色色素を吸着させた電極①の場合に比べ増加した。紫色色素を吸着 (0.5 時間浸漬) 後、緑色色素を吸着 (0.5 時間浸漬) させた電極④では、 $I_{SC} = 0.49 \text{ mA cm}^{-2}$ と増加し、電極①と電極③を比較した場合と同様、2 つの色素の相乗効果が認められた。色素の浸漬時間を長く (それぞれの色素溶液に 1.0 時間浸漬) した電極⑥を用いた場合には、 $I_{SC} = 0.44 \text{ mA cm}^{-2}$ と紫色色素のみ (電極②) より増大したものの、電極④の場合より減少し、電極④の場合が最適であった。このことは、電極⑤をもちいた場合、電極③を用いた場合より減少したことと同様の結果となった。開放電圧 (V_{OC}) に関しては電極②、④、⑥での変化は少なかった。

また、2 つの色素を吸着させた場合 (③と④) と 2 つの色素溶液への浸漬時間を長くした場合 (⑤と⑥)

のいずれにおいても、紫色色素を先に吸着させた場合（④と⑥）の方が、緑色色素を先に吸着させた場合（③と⑤）より I_{sc} 値が高かった。これは、単独の色素を用いた場合（①と②）、紫色色素を吸着させた場合（①）の方が緑色色素を吸着させた場合（②）より I_{sc} 値が高いことと関連があると考えられる。このことから、緑色色素と紫色色素の構造と二酸化チタン表面への吸着に関する検討が必要であると考えられる。

変換効率（ η ）については、いずれの電極を用いた場合にも 1%より低い値であった。これは、本研究において炭素をコーティングした透明ガラス電極を対極として用いたことによると考えられる。最適電圧（ V_{op} ）、最適電流（ I_{op} ）の値が低かったことに起因すると考えられる。対極に炭素と白金を用いて効率を比較した場合、白金の方が効率が高かった報告例があることから[14]、本研究においても白金を対極に用いることで効率は向上することが期待される。

4. 結語

葉に緑色の色素と紫色の色素を有するスイゼンジナから抽出した2種の色素を増感色素として用いた色素増感型湿式太陽電池を作成した。緑色、紫色の色素を単独に用いた場合にも短絡電流が確認されたが、2種の色素を組み合わせた場合に相乗効果が認められた。特に紫色色素を先に二酸化チタンに吸着させた後、緑色色素を吸着させた電極を用いた場合の方が高い I_{sc} 値が得られた。さらに、色素の浸漬時間を長くし、色素の吸着量を増加させた場合には、相乗効果は観測されたものの、 I_{sc} 値は減少した。

以上のように、沖縄県産食品のスイゼンジナの色素により太陽電池を作成し、実際に発電が確かめられた。今後、色素を単離して構造決定された色素を用いて色素増感型湿式太陽電池を作成することにより、色素の構造と発電の関連を明らかにすることにより、相乗効果のさらなる活用へ展開されることが期待される。

5. 引用文献

- [1] 日本化学会編、人工光合成と有機系太陽電池、化学同人（2010）.
- [2] K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 80, pp. 47-71 (2003).
- [3] V.P.S. Perera, P.K.D.D.P. Pitigala, M.K.I. Senevirathne, K. Tennakone, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 85, pp. 91-98 (2005).
- [4] J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nuesch, S. Kim, J. Ko, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.*, pp. 4680-4682 (2007).
- [5] T. Funaki, H. Funakoshi, N. O. Komatsuzaki, K. Kasuga, K. Sayama, H. Sugihara, *Chem. Lett.*, Vol. 41, pp. 647-649 (2012).
- [6] S. Sakaki, T. Kuroki, T. Hamada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 840-842 (2002).
- [7] T. N. Murakami, N. Kawashima, T. Miyasawa, *Chem. Commun.*, pp. 3346-3348 (2005).
- [8] E.V.A. Premalal, N. Dematage, A. Konno, *Chem. Lett.*, Vol. 41, pp. 510-512 (2012).
- [9] A. Hauch, A. Georg, U.O. Krasovec, B. Orel, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, pp. A1208-A1211 (2002).
- [10] T. Miyasaka, T. N. Murakami, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, pp. 3932-3934 (2004).
- [11] T. Toyoda, T. Sano, J. Nakajima, S. Doi, S. Fukumoto, A. Ito, T. Tohyama, M. Yoshida, T. Kanagawa, T. Motohiro, T. Shiga, K. Higuchi, H. Tanaka, Y. Takeda, T. Fukano, N. Katoh, A. Takeichi, K. Takechi, M. Shiozawa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, Vol. 164, pp. 203-307 (2004).

- [12] 堀田満、緒方健、新田あや、星川清親、柳宗民、山崎耕宇編、「世界有用植物辞典」、平凡社 (1989) p.506.
- [13] 初島住彦、「琉球植物誌」、沖縄生物教育研究会 (1971) p. 605.
- [14] 濱田泰輔、沖縄工業高等専門学校紀要第 7 号、pp.11-18 (2013).