

<講演>

地球に優しいナノテクでつくるウェアラブル太陽電池

Wearable Solar cells Fabricated by Eco-Friendly Processing

箕浦秀樹*

岐阜大学大学院工学研究科

Hideki Minoura*

Graduate School of Engineering, Gifu University

Abstract

ZnO/dye nano-hybrid films have been successfully prepared by the electrodeposition from aqueous solutions. The colorful ZnO/dye films prepared under the optimum conditions exhibit light-to-electricity conversion with high efficiency. The application of these films to film-type colorful solar cells such as wearable solar cells are demonstrated in this presentation.

Key Words : Dye-sensitized solar cell, Electrodeposition, Colorful solar cell, Biomimetic, Zinc oxide, Wearable solar cell

1. はじめに

環境調和型プロセスによる機能性材料の創製、すなわち地球に優しいやり方での“ものづくり”に対する期待は大きい。地球温暖化防止に関する京都議定書の発効も追い風となって、消費エネルギー節減につながる製造法の開発に対する関心は高まらざるを得ないであろう。

常温、常圧といった温和な、低環境負荷の条件下において無機結晶を合成する好例はバイオミネラルと呼ばれる動物の歯や貝殻の形成等に見出すことができる。例えば、真珠の主成分は炭酸カルシウムであり、あの表面の輝きは、アラゴナイトと呼ばれる数百ナノメートルの厚みをもつ炭酸カルシウムの結晶層とたんぱく質層が規則正しく積層された構造に基づくとされている。このようなナノメートルオーダーで制御された有機・無機ハイブリッド構造が、有機物の作用を受けて構築されるわけで、まさに典型的なバイオミネラリゼーションといえることができよう。これを人工的に模倣することによって新たな機能性材料を創製することができればまさに理想的だ。

本講演は色素増感太陽電池と呼ばれる次世代太陽電池

に関するものであるが、そもそもこれ自身が光合成模倣型太陽電池、すなわち植物ものまね型太陽電池であると考えられる。我々の試みは、この太陽電池の作製にバイオミネラリゼーションを模倣したバイオミメティックな手法を応用しようとするものであり、これにより樹脂上へのカラフル太陽電池を可能として、ウェアラブルなど太陽電池の新たな応用を開拓しようとするものである。

2. 色素増感太陽電池とは？その原理は？

最近における色素増感太陽電池への高い関心は、ローザンヌ工科大学(スイス)のグレッツェルらによる10%に達する変換効率の発表がきっかけとなっている。¹⁾彼らが提案した色素増感太陽電池は **Fig. 1** に示す構造を有する。透明導電性ガラス上に多孔性酸化チタン層を形成させ、その表面上にルテニウム金属錯体色素、 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ ($\text{dcbpy}=2,2'$ -bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)を化学吸着させたものを負極、白金をスパッタした透明導電性ガラスを正極として、その間に酸化還元対(I^-/I_3^-)を含む電解液を挟む構造である。多孔性酸化チタン層は、酸化チタン微粒子と有機系分散剤の混合ペーストを導電性基板に塗布し、約450°Cで焼成

*〒501-1112 岐阜市柳戸1-1

TEL : 058-293-2587 FAX : 058-293-2587

E-mail : minoura@cc.gifu-u.ac.jp

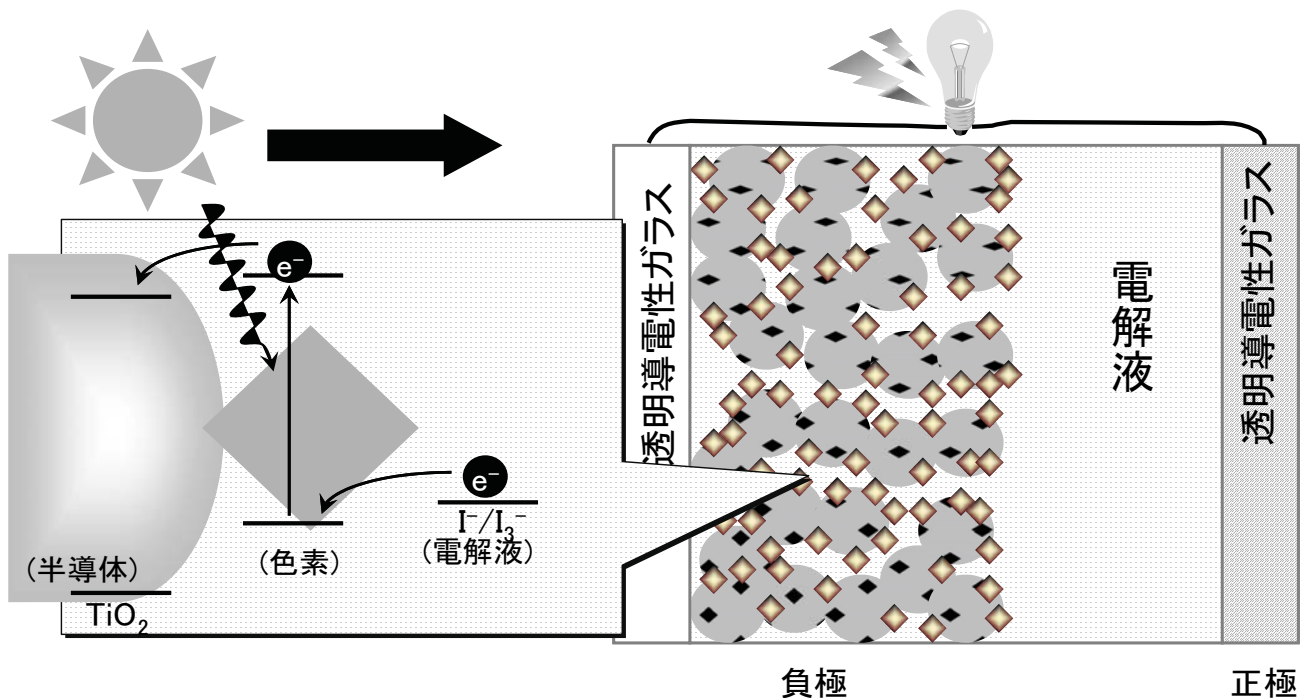


Fig. 1 色素増感太陽電池の構成

することによって作製される。

作動原理の概略は次の様である。まず、吸着色素が光を吸収して励起状態になり、電子が酸化チタンの伝導帯にすばやく注入されて基板の透明導電性ガラス上に集電され、電子を失った色素は電解液中の還元剤 I^- から電子を受け取って元に戻ると同時に I^- は I_3^- に酸化される。集電された電子は負荷を通して正極に達し、そこで I_3^- を I^- に還元する。こうして電解液組成なしで電池が作動し続ける。

10%に達する高い太陽光エネルギー変換効率をもたらした主なものは、ラフネス因子が1,000にも及ぶ高い比表面積の多孔性（メソポーラス）酸化チタン層の形成と高効率な増感色素の開発である。

3. 色素増感太陽電池を生かすのはカラフル化とプラスチック化！

色素増感太陽電池には次世代型として数々の魅力があることは確かであるが、将来、シリコン太陽電池を置き換え得ることについては、我々は当初からいささか懐疑的であった。実際、変換効率、耐久性、コストの点を考えてもシリコン太陽電池は大変な“強敵”に違いない。そこで考えたのは、シリコンではできない技を色素増感太陽電池で実現させるのが実用化の近道ではないだろうか、ということであった。

それは何か？一つは色素を用いることから、カラフル

化であり、もう一つは、光電極膜の低温合成の可能性に起因するプラスチックフィルム化である。こうして、我々が色素増感太陽電池の研究を開始した1996年から、フィルム型カラフル太陽電池の開発が我々の研究ターゲットとなった。

色素（染料）を用いるから、インクジェットプリンター用のインクのようにカラフルだ、というのは言わば当然ではあるが、カラフル化には原理的には変換効率を犠牲にする必要がある。感光波長領域の拡大による変換効率の向上を突き詰めて行くと、太陽光線の広い波長領域の光を吸収する黒い色素の開発にならざるを得ないのだ。また、低温合成が可能といっても、例えばPET（ポリエチレンテレフタレート）を基板とする場合には、その耐熱温度の関係から、 100°C ちょっとまでの温度しか許されない。そのような厳しい温度条件下で、機械的に安定な多孔性で結晶性の半導体層を形成させるのは容易ではない。

我々はこれに対して、必ずしもハイテクとは言えない電気めっき法により製膜する技術を開発してきた。半導体としては酸化チタンに変わって、それと類似した性質の酸化亜鉛を用いた。酸化チタンは光触媒としても時代の寵児であるが、その一つの理由はほとんどの薬品にたいしても極めて安定なことである。我々が注目したのは、酸化亜鉛は酸にもアルカリにも溶けやすいが、それゆえに溶液からの析出が酸化チタンに比して容易であるはずという点である。²⁾

4. 電気めっきを利用した酸化亜鉛/色素ハイブリッド薄膜の作製法

我々は試行錯誤を繰り返した結果、電気めっき法を用いた酸化亜鉛/色素ハイブリッド薄膜の作製に成功した。それは、色素を $50 \mu\text{M}$ 程度含む $0.1\text{M KCl}+5\text{mM ZnCl}_2$ 水溶液をめっき液として用いるもので、赤色を示す蛍光性色素エオシン Y を用いた場合にその典型例を見ることができる。具体的にはそのめっき液中にて、 70°C 、酸素ガスバブリング下にて、主に -1.0V (vs.SCE) で電解を $20\sim 30$ 分間行うというものである。析出用基板には FTO (フッ素ドープ酸化スズ) コートガラスまたは ITO (スズドープ酸化インジウム) コート PET フィルムを用い、均一な物質移動を可能にするために、回転電極装置 (主に回転数 500rpm) などを利用した。従来、多孔性の酸化チタンを形成させた後、色素を吸着させるため、これだけで丸一日はかかることに加えて、酸化チタン膜の熱焼成が欠かせないのに対して、我々の開発した方法では製膜に要する電力や時間を大幅に減らすことができるとともに、熱焼成は不必要である。したがって、PET フィルムのような耐熱温度の低い素材を用いることも可能となる。

5. 酸化亜鉛/色素ハイブリッド薄膜のユニークな性質

色素増感太陽電池用の電極は電子輸送層として機能するため、結晶性が高いことが望まれる。多孔性と高結晶性とを両立させることは一般には難しい。我々の手法は実に簡便で環境負荷が極めて低いにもかかわらず、それによればその二つを両立させ得た酸化亜鉛薄膜を得ることが可能となるのだ。³⁾

一般には色素増感太陽電池用の酸化チタン電極は、微粒子酸化チタンを約 450°C で焼成することにより作製されるが、本法では電気化学反応を利用して、基板から原子を積み上げることによりまさにボトムアップ式に膜を形成させるもので、その際、エオシン Y などの色素の作用と相俟って、 70°C という低温にてバイオミメティックに構築されてゆくものと考えられる。特にエオシン Y を添加した溶液から得られる赤色を呈した酸化亜鉛薄膜は、ナノメートルオーダーの結晶粒子が **Fig. 2** に示すように、ナノワイヤーを形成し、電子の移動や電解液中のイオンの移動にも好都合な構造になっている。詳しい解析の結果、その微細構造は **Fig. 3** に示したように、結晶性

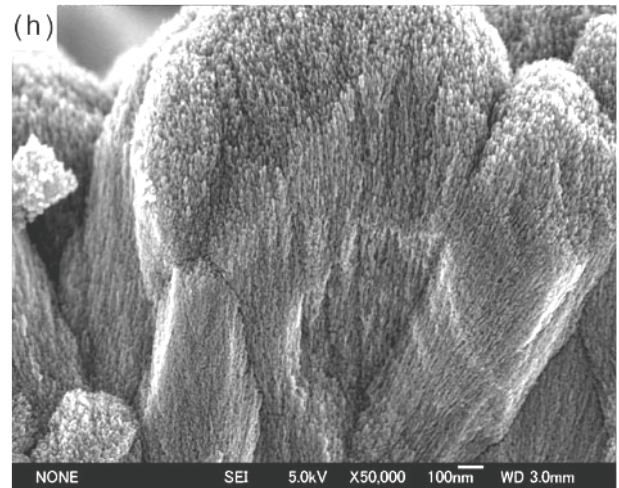


Fig. 2 電気めっき法により得られる酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド薄膜でエオシン Y を除去した後における断面の走査電子顕微鏡写真

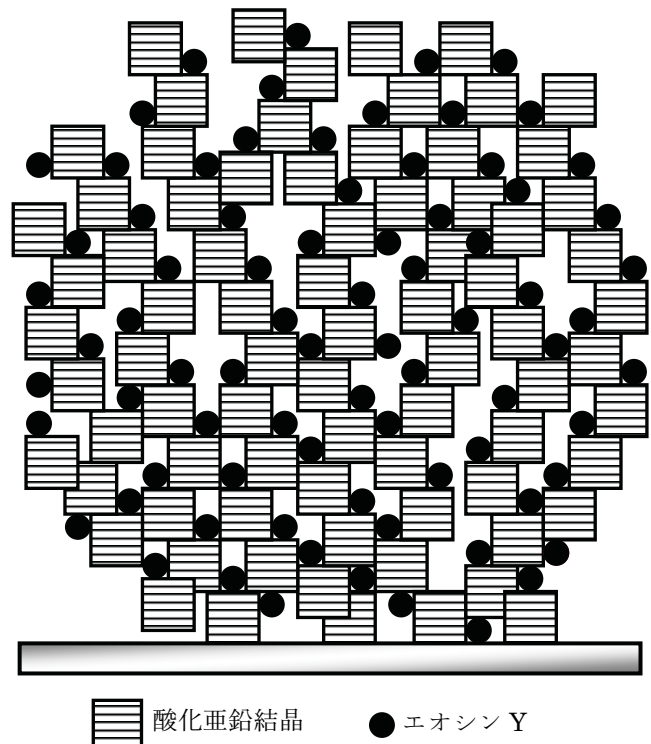


Fig. 3 電気めっき法により得られる酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド薄膜の微細構造モデル

を揃えた酸化亜鉛結晶が連なって、それらの微結晶表面上にエオシン Y 色素が吸着していることが分かった。したがって、それを希アルカリ水溶液中に膜を浸すことにより色素のみを完全に除去することができる。おもしろいことに、エオシン Y を取り除いたその酸化亜鉛薄膜を再度、エオシン Y 溶液中に浸すことによりほぼ単分子状に再吸着させることができ、こうして得られる膜の光電流特性を調べたところ、照射された光子に対する電流への変換の量子効率は何と 90% とほぼ限界に近い

値を示した。⁴⁾ こうした赤色酸化亜鉛をはじめ、カラフル色素で担持されたカラフル酸化亜鉛は当然ながら、太陽光の一部しか利用しないことを意味しており、エネルギー変換効率が低くなるのは避けられない。したがって、照射光に対する増感光電流の高効率化が欠かせないが、本法で得られる膜はその点では満足すべき特性を与えることがわかる。

6. 曲げられるカラフル太陽電池“レインボーセル”への展開

最も興味深いのは、上記した手法を利用して吸着エオシン Y を取り除いた無色のナノポーラス酸化亜鉛薄膜を種々の色素溶液中に浸すことによってそれらの色素で染め上げることが可能であることである。結局、エオシン Y という色素が、太陽電池用として理想的な微細構造を作り出すためのテンプレートとして作用したわけである。

こうしてエオシン Y を利用してナノポーラスな酸化亜鉛を作製し、それを用いてマゼンタ、シアン、イエローの三原色あるいはそれらをブレンドした溶液を用いて、フルカラーでしかも色素増感太陽電池用負極にふさわしい微細構造を持った膜を得ることができた。70°C が本系での最適温度ということが分かったため、PET (ポリエチレンテレフタレート) などのプラスチックフィルムなど耐熱性の低い樹脂基板上へも、導電性膜を予めコートしさえすれば、作製が可能である。これによって、フィルム型カラフル太陽電池への展望が拓かれたのである。我々はこれに“レインボーセル”の名を与えた。

7. 身の回りのどこにも太陽電池を！

ーまとめて代えて

本法で得られる酸化亜鉛薄膜は、結晶サイズが小さくてしかもそろっていることもあって透過率が高いため、シースルー太陽電池になり得る。したがって、窓ガラス等へも有効に応用し得るであろう。また、色素増感太陽電池は既存の太陽電池と比べると拡散光に対しても比較的大きな出力を与えることが知られている。すなわち、朝や夕方時、室内灯といった低い光強度の光の方がその実力を発揮しやすい特徴を有している。

来るべきユビキタス社会、すなわちいつでもどこでも情報の交換ができる社会がもうそこまで来ている。そのためにはユビキタス電源の開発が必要である。我々はその一つとして、ウェアラブル太陽電池を提案し、今年になって実際に試作品を発表した (Fig. 4)。軽くてデザイ



Fig. 4 ウェアラブル太陽電池の試作品(星型太陽電池を 28 個取り付けて、携帯電話を充電)

ン性を有する“レインボーセル”ならではの特徴を最大限生かすのに有効と考えたからである。これは赤い星型“レインボーセル”を 28 個取り付けて携帯電話の充電を可能としたものである。1 つのセルで約 5mW の出力であり、現状では決して十分とは言えないが、将来の太陽電池の応用を具体的にイメージするのに大いに貢献したと自負している。

そのほか、燦々と降り注ぐ太陽の光の下、ビーチでカラフルなソーラーパラソルを広げ、それで得た電気でラジカセを聴く、建物の外壁に貼り付けられたカラフル太陽電池で電気をつくるなどなど、色で囲まれた私たちの生活空間で、外見は今と何も変わらなくても、それらがすべて発電機能を持っている、そんな夢が広がる。

とは言っても”レインボーセル”“はまだどうい完成品と言えるものではない。ルーフトップパネルをはじめ、アウトドアでの使用に耐え得るための工夫、スケールアップ化技術など、実用化のためにはさまざまな周辺技術の進展が不可欠である。夢の実現に向けてこれからも努力を続けてゆきたい。なお、”レインボーセル”に関する詳しい情報はホームページをご覧ください。⁵⁾

[参考文献]

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature*, 353, 737 (1991).
- 2) 例えば、箕浦秀樹, 吉田 司, 応用物理, 73, 1549 (2004).
- 3) T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann and H. Minoura: *J. Electrochem. Soc.*, 150, C608 (2003).
- 4) T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle and H. Minoura, *Chem. Commun.*, 400 (2004).
- 5) <http://apchem.gifu-u.ac.jp/~pcl/special/frame1.htm>