

アゾ系色素を用いた色素増感太陽電池の作製

Preparation of Dye-Sensitized Solar Cells Using Azo Dyes

蛭田 黎^{1,2}, 柳谷 快歩^{1,2}, 中沢 歩鈴^{1,2}

HIRUTA Rei^{1,2}, YANAGIYA Kaiho^{1,2}, NAKAZAWA Hosuzu^{1,2}

東北大学「科学者の卵養成講座」¹, 福島県立磐城高等学校²

EGGS, Tohoku University¹, Iwaki High School²

Corresponding Author's e-mail: rei.hiruta.m4@sci-eggs.net

(Received: 30 March 2024; Accepted: 24 March 2025; Released: 29 October 2025)

[要約]

現在再生可能エネルギーとして注目されている太陽電池の1つである色素増感太陽電池は容易に作製が可能であり、景観に配慮することが可能であるという特徴を持っている。私たちは色素増感太陽電池に用いる色素としてアゾ系色素に着目した。試薬から水溶液を作製したものとアゾカップリングを行ったものとでTiO₂表面に吸着させたときの比較実験を行った。結果としてはアゾカップリングを行ったほうが色素がより吸着した。これにより色素の吸着の仕方が吸着の程度と深く関係していると考えた。試薬から水溶液を作製して吸着させた場合は色素の立体構造がTiO₂の表面との結合を阻害しているが、アゾカップリング反応を行った場合段階的に結合が起ころため色素が吸着しやすかったと考えられる。

[キーワード] 色素増感太陽電池, アゾ系色素, TiO₂, アゾカップリング, 科学者の卵

Dye-sensitized solar cell, Azo dyes, Titanium oxide, Azo coupling, Science EGGS

1. はじめに

現在、再生可能エネルギーへの転換が進められており、太陽光発電が注目されている。そのなかでシリコン系太陽電池に代わる太陽電池の一つである色素増感太陽電池が注目されている。色素増感太陽電池は容易に作成が可能であり、電池の発電にかかわる色素には様々なものを使用することができる。また、デザインや形状が自由であることから、景観への配慮も可能な太陽電池である¹⁾。色素増感太陽電池は導電性ガラス、色素を吸着させたTiO₂、電解質(ヨウ素溶液等)、対極(白金や黒鉛等)によって層状に構成されている。発電の原理は、まず光がTiO₂表面にあたることで色素粒子が励起され、電子が放出される。その後、放出された電子はTiO₂へ注入され、外部回路を通り対極へ移動し、I₃⁻がI⁻に還元され、色素はI⁻により還元される。このサイクルが繰り返されることによって電池として機能する。

また、TiO₂の吸収波長はほぼ紫外域($\lambda < 390$ nm)であるのに対して、使用する色素は吸収波長が可視光域($380 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$)であることが必要である。

2. 実験方法

(2-1) 色素増感太陽電池の作製

色素増感太陽電池は文献を参考に作製した²⁾。光触媒用TiO₂(石原産業株式会社 ST-01) 0.10 g と洗濯糊(カネヨ石炭会社)0.40 g を混ぜたペーストを約 0.50 mm の厚さとなるように導電性ガラス(FTO)に薄く塗布し、100 °C に設定した乾燥機で1日乾燥させたのち、400 °C で1時間焼成することでTiO₂膜を作製した。その後、0.10 mol/L アゾ系色素水溶液

(オレンジII、メチルオレンジ)にTiO₂膜を30分間浸漬し、色素を吸着させたのち、TiO₂膜表面についた余分な色素を落とすために軽く洗浄し、自然乾燥させた。対極には導電性ガラス(ITO)に、ろうそくの燃焼で生じた煤を付着させたものに、電解液としてヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液を滴下し、TiO₂膜を重ね合わせ、太陽電池を作製した。

(2-2) アゾカップリングを利用した太陽電池の作製³⁾

(a) サリチル酸を用いたアゾ系色素の合成

アニリン 2 mL に希塩酸 30 mL を加え、アニリン塩酸塩とした。氷冷下で10%亜硝酸ナトリウム水溶液 6 mL を加え、よく溶かしてジアゾニウム塩を合成した(これを溶液Aとする)。水酸化ナトリウム水溶液 6 mL とサリチル酸 2.0×10^{-3} mol の混合溶液に、(1)で作製したTiO₂膜を浸漬し、溶液Aを滴下してアゾ系色素を合成した。色素を30分間吸着させたのち、軽く洗浄し、自然乾燥させた。

(b) オレンジIIの合成

スルファニル酸 1.0 g に2.5%炭酸ナトリウム水溶液を加え、スルファニル酸ナトリウムとした。氷冷下で10%亜硝酸ナトリウム水溶液 6 mL を加えたのち、よくかき混ぜながら6 mol/L 塩酸 2.5 mL を加え、ジアゾニウム塩を合成した(これを溶液Bとする)。水酸化ナトリウム水溶液 6 mL と2-ナフトール 2.0×10^{-3} mol の混合溶液に、(1)で作製したTiO₂膜を浸漬し、溶液Bを滴下してオレンジIIを合成した。色素を30分間吸着させたのち、軽く洗浄し、自然乾燥させた。

(2-3) 吸着に関与する官能基の調査

(a) 安息香酸を用いたアゾ系色素の合成

実験(2-1) において、サリチル酸の代わりに安息香酸を用いることで、アゾ系色素を合成した。色素を 30 分間吸着させたのち、軽く洗浄し、自然乾燥させた。

(b) フェノールを用いたアゾ系色素の合成

実験(2-1) において、サリチル酸の代わりにフェノールを用いることで、アゾ系色素を合成した。色素を 30 分間吸着させたのち、軽く洗浄し、自然乾燥させた。

(2-4) 電圧値の測定

実験(1)~(3)で作製した太陽電池をデジタルマルチメーターに繋ぎ、ハロゲンランプ (500 W) 照射時の電圧値を測定した。

3. 結果と考察

図 1-b, 1-c に実験(1) (色素溶液を用いた場合) の色素吸着の様子を、図 1-d, 1-e に実験(2) (サリチル酸・スルファニル酸を用いてアゾ系色素を合成した場合) の色素吸着の様子を、図 1-f, 1-g に実験(3) (安息香酸・フェノールを用いてアゾ系色素を合成した場合) の色素吸着の様子を示す。

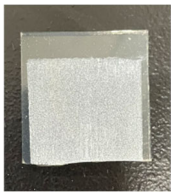


図 1-a 吸着前の TiO₂

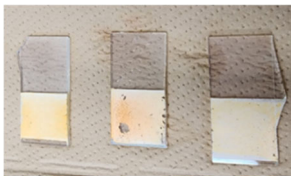


図 1-b 吸着後のオレンジII(色素溶液)

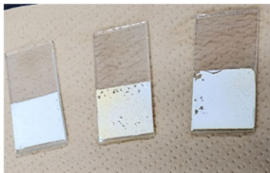


図 1-c 吸着後のメチルオレンジ(色素溶液)

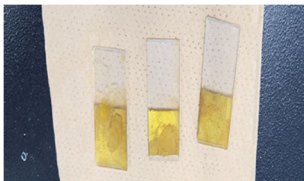


図 1-d 吸着後のサリチル酸(アゾカップリング)



図 1-e 吸着後のオレンジII(アゾカップリング)



図 1-f 吸着後の安息香酸(アゾカップリング)



図 1-g 吸着後のフェノール(アゾカップリング)

また、実験(4)での電圧値の測定結果を表 1 に示す。

表 1 各色素での電圧値の測定結果	
色素および 色素の吸着方法	平均値 (mV)
オレンジII (色素溶液)	0
メチルオレンジ (色素溶液)	0
サリチル酸 (アゾカップリング)	30
オレンジII (アゾカップリング)	26
安息香酸 (アゾカップリング)	13
フェノール (アゾカップリング)	0.30

図 1-b, 1-c に示したとおり、オレンジII、メチルオレンジともに吸着がほとんど見られなかった。また、実験(4) で計測した電圧はどちらも 0 mV であり電池動作は観測されなかった。

図 1-d, 1-e より、実験(1) に比べて色素の吸収が見られており、実験(4) で計測した電圧値はサリチル酸が 30 mV、オレンジIIが 26 mV であった。

実験 (1), (2), (4)より色素の吸着と電圧には密接な関係があると考えられた。

色素分子が TiO_2 に吸着する際、図 2, 3 に示すように色素の官能基が TiO_2 表面のヒドロキシ基に化学結合することで吸着していると考えられる。メチルオレンジはヒドロキシ基ではなく、スルホ基であったために吸着しにくいのではと考えられた。オレンジIIは、2-ナフトールに結合したスルファニル酸ジアゾニウム塩が嵩高く、ヒドロキシ基に近い TiO_2 表面のヒドロキシ基との結合が阻害されていることが示唆された。その結果として吸着しにくかったと考えられる。

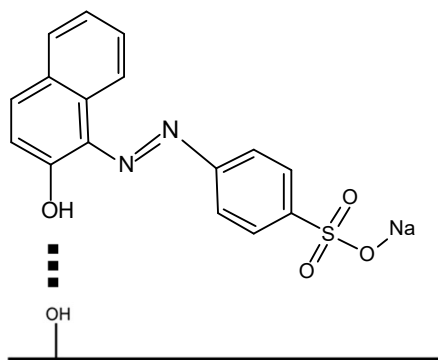


図2 オレンジIIの吸着の仕方



図3 メチルオレンジの吸着の仕方

オレンジIIを用いてアゾカップリング反応を行った場合の吸着の様子を図 4 に示す。2-ナフトールが結合した後で①・④の位置に結合する場合はスルファニル酸ジアゾニウム塩の立体障害の影響を受けてしまうが、②・③の位置に結合する場合はその影響を抑えることができ、吸着しやすかったと考えられた。

よく吸着していたサリチル酸に注目すると官能基としてカルボキシ基とヒドロキシ基を有しているため、この2つの官能基が吸着にどのように関与しているのか調べるために、カルボキシ基のみを有する安息香酸(図 5)とヒドロキシ基のみを有するフェノール (図 6) を用いてカップリング反応を行い、 TiO_2 に吸着させた。結果として安息香酸、フェノールともによく吸着していたが、吸着の程度は安息香酸のほうが大きかった (図 1-f, 1-g)。電圧値は安息香酸が 13 mV、フェノールが 0.30 mV であった。

ールが 0.30 mV であった。

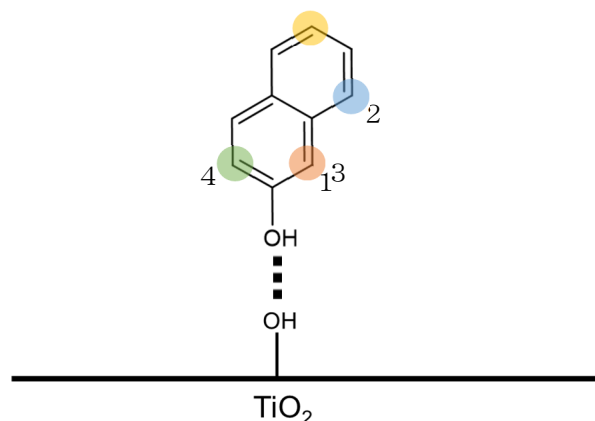


図4 オレンジIIのカップリング反応

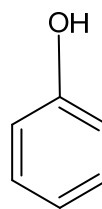


図5 フェノールの構造式

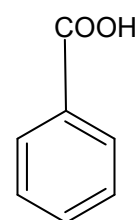


図6 安息香酸の構造式

アゾカップリング反応によって安息香酸とフェノールの吸着が見られたため、カルボキシ基とヒドロキシ基の両方が吸着に関与していることが示唆された。そのため、カルボキシ基とヒドロキシ基両方の官能基を持つサリチル酸は吸着しやすかったと考えられた。

4. 結論

TiO_2 の吸着にはカルボキシ基とヒドロキシ基が関与していると考えられた。また、立体障害の大きな色素はアゾカップリング反応を利用することで吸着させることができる可能性があると考えられた。

謝辞

本研究は東北大学「科学者の卵養成講座」(JST 次世代科学技術チャレンジプログラム (STELLA) および三菱みらい育成財団) の支援のもとで実施されました。協力してくださったメンターの方や「科学者の卵養成講座」の方々にこの場をお借りして感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 外務省「パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略」, 2021 年
- 2) 荒川裕則, *J. Soc. Inorg. Mater.*, 11(2004), 481-488
- 3) 荒牧晋司, 日本画像学会誌, 第 37 巻, 第 3 号(1998), 280-286