

令和元年6月19日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03001

研究課題名(和文) 広域波長増感バイオマス色素の設計とイカ墨混合電極による色素増感太陽電池の高性能化

研究課題名(英文) Design of biomass dye sensitizing wide wavelength and improvement of performance of dye-sensitized solar cells using squid ink composite electrode

研究代表者

上野 孝 (Ueno, Takashi)

函館工業高等専門学校・物質環境工学科・教授

研究者番号：10310963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：カビ色素の生産では、炭素源はスクロース、窒素源はペプトンが最適であった、C/N比が色素生産に大きく影響する、マグネシウムやリン酸塩は色素生産を促進する、ことが明らかとなった。

ゼータ電位により、イカ墨色素粒子が負に強く帯電していることが明らかとなり、吸着速度を正確に求めるための基礎的知見を得た。電子状態の計測結果は、イカ墨色素を用いた色素増感太陽電池は卓越した性能を発揮する可能性があることを示唆した。

色素増感太陽電池の光電極へのイカ墨色素粒子の添加が光電変換特性に及ぼす効果を電気化学インピーダンス法によって調査した。イカ墨を2割添加した電極においてインピーダンスが最小化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

色素増感太陽電池は、有機色素を可視光の増感剤として利用し、半導体の電極に電子を注入して発電する次世代の太陽電池である。希少金属のルテニウムや有害金属の鉛を使う太陽電池で13～16%の高い光電変換効率が達成されている。本研究では、廃棄されているイカ墨を精製し、1nmと300nmの粒子に分画して、増感色素のみならず、チタニア電極の多孔性を促進し、光電変換効率を向上する新しい手法を提案する。さらに、短波長側の光吸収に優れたイカ墨色素に加えて、可視光の光を吸収するカビ産生色素を用いることで、広波長領域の太陽光を利用できる、再生可能で真の意味でのグリーンエネルギーを生み出す色素増感太陽電池を開発する。

研究成果の概要(英文)：In the pigment production by fungi, the following results were obtained. (1) Sucrose and peptone was appropriate as carbon and nitrogen source, respectively. (2) The C/N ratio significantly affected pigment production. (3) Magnesium sulfate and phosphate increased pigment production.

Zeta potential measurements revealed that the Sepia ink particles are strongly negatively charged, so basic knowledge for precisely determining the adsorption rate was obtained. Experimental results of the electronic state measurement for Sepia inks suggested that dye-sensitized solar cells (DSSCs) utilizing Sepia inks may exhibit excellent performance.

Effect of addition of Sepia ink particles into photo electrodes of DSSCs on photoelectric conversion efficiency was investigated using electrochemical impedance methodology. The impedance was minimized when 20% of Sepia ink particles was used to prepare photo electrodes.

研究分野：生物資源工学

キーワード：再生可能エネルギー 色素増感太陽電池 バイオマス色素 イカ墨色素 カビ産生色素 チタニア電極  
培養条件 ナノ材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池は、有機色素を可視光の増感剤として利用し、半導体の電極に電子を注入して発電する次世代の太陽電池であり、世界で広く研究されている。これまでに、ルテニウム錯体を用いて13%以上の光電変換効率が達成されているが(Mathew et al. 2014)、希少金属のルテニウムを使用するため、他の金属錯体や有機合成色素を用いる研究(Yella et al. 2011)、電極のチタニアを改良する研究(Kamegawa et al. 2012)などが行われている。現在、有機金属ハライドペロブスカイトを用いた太陽電池が注目されている(中崎他、2014)。これは、酸化物半導体上に有機金属を原料とするペロブスカイト層を塗布し、正孔輸送層と組み合わせる全固体型セルである。約16%の高い光電変換効率が達成されている上に、製造方法が容易である。しかし、ペロブスカイト層に鉛を使うため環境汚染の危険性が高く、LCAの観点からクリーンエネルギーとしては大きな懸念がある。本研究課題では、廃棄されているイカ墨を高純度に精製し、1nmと300nmの粒子に分画して、増感色素のみならず、チタニア電極の多孔性を促進し、光電変換効率を向上する新しい手法を提案する。さらに、比較的短波長側の光吸収に優れたイカ墨色素に加えて、可視光から近赤外の光を吸収するカビ産生色素を効果的に用いることで、広波長領域の太陽光を利用できる、再生可能で真の意味でのクリーンエネルギーを生み出す色素増感太陽電池を開発する。

### 2. 研究の目的

#### (1) カビ色素生産の最適化

カビが産生する色素の高濃度生産を目指し、主に炭素源、窒素源、無機塩について、培養工学的な検討を行った。

#### (2) チタニア電極とバイオマス色素の吸着効率の増大

チタニア電極と色素の吸着力はデバイスを構成する素子界面間で最も重要なファクターとなるため、水晶振動子マイクロバランス法(QCM)より吸着現象を解明するとともに、吸着力を高める方法を見出す。具体的には、イカ墨色素の粒子径の違いと電極への吸着速度の関係を調査し、吸着効率を増大する。カビ産生色素へも応用し、2種類の色素を吸着する最適な方法を見出す。

#### (3) デバイス内電子移動抵抗の低減

交流インピーダンス法による素子界面間の抵抗測定

#### (4) イカ墨混合チタニアペーストの設計

イカ墨色素粒子が吸着する色素活性層の孔径制御方法の開発

### 3. 研究の方法

#### (1) カビ色素生産の最適化

その結果、(a) 最適な炭素源としてスクロースが、窒素源としてペプトンが選抜された、(b) C/N比が色素生産量に大きく影響する、(c) Mg塩やP塩は色素生産を促進する、ことが明らかとなった。Response surface methodology (RSM) を用いた統計的な最適化設計をおこない、カビの色素を高濃度に生産できる培地の最適化(炭素源、窒素源、 $K_2HPO_4$ 、 $MgSO_4$ 、 $NaNO_3$ 、 $KCl$ 、 $FeSO_4$ )を行った。

#### (2) チタニア電極とバイオマス色素の吸着効率の増大

イカ墨色素およびカビ産生色素の酸化チタン電極への吸着速度を計測するために、QCM センサーチップ電極を酸化チタンでコーティングする手法を検討した。

イカ墨色素とカビ産生色素の2種類のバイオマス色素がチタニア電極に同時に吸着する条件を見出すために、ゼータ電位を計測した。

イカ墨色素のエネルギー構造を明らかにするため、粉末化した状態で最高被占軌道(HOMO)および最低空軌道(LUMO)を真空中で測定した。

#### (3) デバイス内電子移動抵抗の低減

色素増感太陽電池は様々な素子で構成されているため、それらの界面間の電子移動抵抗をインピーダンス測定装置(現有)により解析する。各素子間、特にチタニアと色素の界面における抵抗の測定方法を開発し、抵抗を最小化する方法を見いだす。

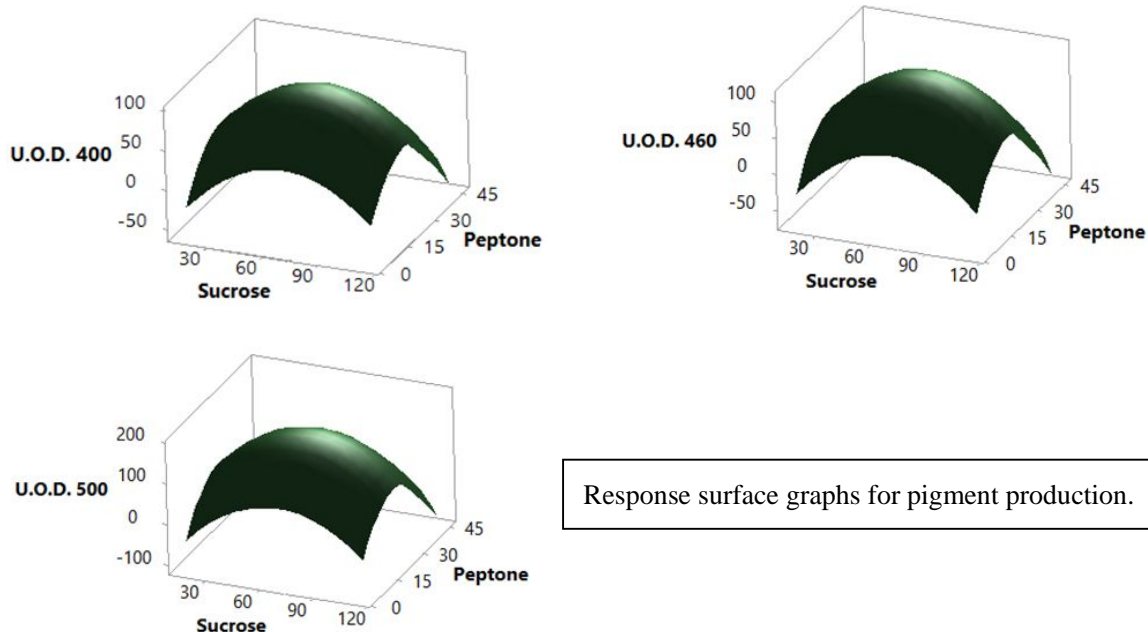
#### (4) イカ墨混合チタニアペーストの設計

光電変換効率をさらに高めるための色素活性層の構築には、イカ墨色素とチタニアペーストとの最適な混合比等を明らかにする必要がある。イカ墨色素とチタニアペーストを様々な混合比で混合したペーストを用いて電極を形成し、電子移動抵抗を最小化する方法をみいだす。

### 4. 研究成果

#### (1) カビ色素生産の最適化

最適化した培地では培養液中に色素を高速度かつ高濃度に生産することができた。また、生産した赤色色素のチタニア電極への吸着には、初発 pH が重要な因子であることを明らかにした。色素増感太陽電池の高性能化に必要なカビの色素を、高濃度で生産できる最適培地の設定をおこなうと共に、生産した赤色色素のチタニア電極への高効率な吸着条件を見出すことができた。また、生産した色素は複数の成分が混在しており、それぞれの色素成分でチタニア電極への吸着性や光電変換効率が異なった。RSM法を用いた色素の生産結果を以下に示す。



Response surface graphs for pigment production.

(2) チタニア電極とバイオマス色素の吸着効率の増大

QCM センサーチップ電極に超希薄懸濁液を滴下したコーティング法を試みた結果、4.5 mg/L の酸化チタン懸濁液を使ったときに、もっとも膜厚の薄い薄膜を再現性良く作製することに成功した。この電極を使ったイカ墨色素の吸着量を調査した結果、従来の懸濁液ディッピング法に比べて、吸着量が約3倍増加し、電極への吸着効率が飛躍的に向上した。

コウイカイカ墨色素粒子のゼータ電位は-50.33 mV で、負に強く帯電していることが明らかとなった。これは水に分散させたイカ墨色素粒子が単分散状態になることを裏付ける結果である。この知見は QCM を用いた吸着速度を計測するための補正係数の算出に役立つ。

粉末イカ墨色素粒子の HOMO-LUMO のエネルギー差が約 1 eV であることがわかった。この値は従来の有機増感色素と比較して極めて小さく、長波長領域の微小な光エネルギーでも電子が遷移することを意味している。したがって、電極および電解質との組み合わせを最適化すれば、イカ墨色素を用いた色素増感太陽電池は卓越した性能を発揮する可能性があることが示唆された。

(3) デバイス内電子移動抵抗の低減

色素増感太陽電池の界面間の電子移動抵抗測定は、LCR メータを主とする自作インピーダンス測定システムを構築して行った。色素増感太陽電池のインピーダンススペクトルは、周波数範囲を 20 mHz ~ 1 MHz、印加電圧を開放電圧として、LCR メータを用いて測定した。図 1 に色素増感太陽電池の等価回路モデルを示す。ここで、 $R_s$  は透明導電性膜を有するガラス基板と電解質溶液の抵抗、 $R_{ct1}$  は光電極の電荷移動抵抗、 $Z_{CPE}$  は定相要素(CPE: Constant Phase Element)、 $R_{ct2}$  は対向電極の電荷移動抵抗、 $C_{dl}$  は対向電極の電気二重層容量、 $Z_W$  はワールブルグ要素(Warburg Element)である。また、これらの等価回路のパラメータについては、自作インピーダンス測定システムにより得られたインピーダンススペクトルを Z-view を用いてフィッティングする事により評価可能となった。

(4) イカ墨混合チタニアペーストの設計

色素増感太陽電池の光電極へのイカ墨色素粒子の添加が光電変換特性に及ぼす効果を電気化学インピーダンス法によって調査した結果を図 2 に示す。どの割合のイカ墨混練二酸化チタン自作ペーストにおいても、光電極と色素、電解質溶液界面の電荷移動反応に起因する中周波数域のインピーダンスが支配的となった。また、容量性半円の大きさは、10:0 が一番大きく、次いで 7:3、9:1、8:2 の順で小さくなった。以上のことから、8:2 の割合で作製したイカ墨混練二酸化チタン自作ペーストを用いた電極において、インピーダンスが最小化することが明らかとなった。

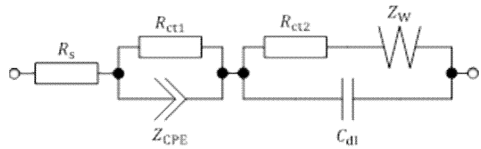


図 1 色素増感太陽電池の等価回路モデル

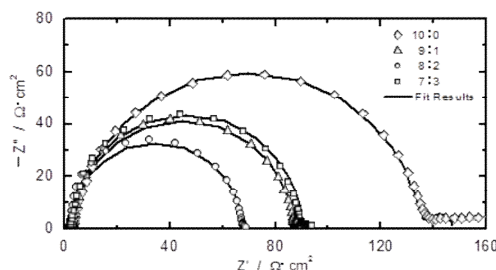


図 2 イカ墨混練チタニアペースト(( )10:0、( )9:1、( )8:2、( )7:3)を光電極に用いた色素増感太陽電池のインピーダンススペクトル

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計4件)

Toshihiko Matsuura, Sakura Nagai, Kou Ogasawara, Ken-ichi Minato, Mitsuo Sakai and Takashi Ueno: Improvement in performance of dye-sensitized solar cells with porous TiO<sub>2</sub> electrodes using squid ink particles, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 55, 06GK01-1 ~ 5 (2016).

DOI:10.7567/JJAP.55.06GK01

上野孝・松浦俊彦・田谷嘉浩・下野功・小林孝紀・湊賢一: 可食性高純度イカ墨色素粒子の工業材料への応用と新市場の展望、コンバーテック、招待、44(8)、40-44 (2016)

上野孝・松浦俊彦・田谷嘉浩・下野功・湊賢一: 可食性高純度精製イカ墨色素粒子のファインケミカルへの展開、ケミカルエンジニアリング、招待、61(11)、46-51 (2016)

Takashi Ueno, Toshihiko Matsuura, Yoshihiro Taya, Isao Shimono, Takanori Kobayashi, Ken-ichi Minato: Applying High-purity, Edible Squid Ink Dyes to Industrial Materials and the Future Market Outlook, Convertech International, Invited, 1(2), 20-25 (2016)

### 〔学会発表〕(計12件)

高澤翔・湊賢一・松浦俊彦・上野孝: 海産物由来色素を用いた色素増感太陽電池の特性評価、OE-2-3、p. 94、第18回マリンバイオテクノロジー学会講演要旨集、2016年5月29日、函館国際水産・海洋総合研究センター、函館市

湊賢一・松浦俊彦・上野孝: 海産物由来色素を用いた色素増感太陽電池用光電極の作製、OE2-4、p. 95、第18回マリンバイオテクノロジー学会講演要旨集、2016年5月29日、函館国際水産・海洋総合研究センター、函館市

高澤翔・湊賢一・古崎毅・松浦俊彦・上野孝: 海産物由来色素を用いた色素増感太陽電池の光吸収領域の拡張、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、1P06、p. 20、2016年10月27日

湊賢一・古崎毅・松浦俊彦・上野孝: イカ墨混練二酸化チタンを光電極として用いた色素増感太陽電池、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、1P05、p. 19、2016年10月27日

上野孝: 可食性単分散イカ黒色素粒子のファインケミカルへの展開、第41回顔料物性講座、一般社団法人 色材協会、招待、p. 25-32、2016年11月15日、東京塗料会館

松浦俊彦: イカ墨色素粒子の表面改質、北海道水産系未利用資源の有効利用に関する勉強会、招待、2017年5月22日、北海道立総合研究機構・道総研プラザ(札幌市)

松浦俊彦: イカ墨のファインケミカルへの展開、第33回ライラックセミナー・第23回若手研究者交流会、招待、2017年6月10日、おたる自然の村おこばち山荘(小樽市)

松浦俊彦: イカ墨を使った太陽電池?!、第72回バイオミメティクス市民セミナー、招待、2017年12月2日、北海道大学総合博物館(札幌市)

上野孝: 毛髪や肌との高吸着能を有するイカ墨色素粒子の開発、高専 新技術説明会、科学技術振興機構、招待、p. 19-24、2018年2月6日、JST 東京本部

松浦俊彦: イカ墨色素粒子のファインケミカルへの展開、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 分子・物質合成プラットフォーム 平成30年度シンポジウム、招待、2018年6月2日、千歳科学技術大学、北海道千歳市

Sharad Bhatnagar, Takashi Ueno, Hideki Aoyagi: Extracellular pigment production from *Talaromyces purpurogenus* and their applications, 第70回日本生物工学会大会要旨集、2018年9月5日、関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)

上野孝: 高付加価値新素材に生まれ変わる天然メラニン イカ墨、函館工業高等専門学校 長岡技術科学大学合同 KOSEN イニシアティブ4.0 公開シンポジウム 「函館水産海洋工学」、招待、2019年1月24日、函館国際水産・海洋総合研究センター

### 〔図書〕(計0件)

### 〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：青柳 秀紀  
ローマ字氏名：Aoyagi Hideki  
所属研究機関名：筑波大学  
部局名：生命環境系  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：00251025

### (2) 研究分担者

氏名：松浦 俊彦  
ローマ字氏名：Matsuura Toshihiko  
所属研究機関名：北海道教育大学  
部局名：教育学部函館校  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：50431383

### (3) 研究分担者

研究分担者氏名：湊 賢一  
ローマ字氏名：MINATO Ken-ichi  
所属研究機関名：函館工業高等専門学校  
部局名：生産システム工学科  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：40435384

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。