

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：32644

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550102

研究課題名(和文)天然植物の再生利用による地球環境浄化に根差した太陽電池および燃料電池の創製

研究課題名(英文)Creation for Production of the Solar Cell and the Fuel Cell Rooted in Global Environment Purification by the Recycling of the Natural Plant

研究代表者

小松 真治 (Komatsu, Masaharu)

東海大学・理学部・講師

研究者番号：50423520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ヨウシュヤマゴボウ色素を用いた色素増感型太陽電池の作製および評価した。さらに、光励起電子の増産化のために金属微粒子を固定化し、高い光起電力と対光溶解性を合わせ持つZn-Ti複合酸化物を用いた分光増感型太陽電池用負極材料を作製した。また、Au微粒子と天然植物色素を用いた色素増感型太陽電池の構築および最適化を行う一方で、ZnTiO₃を使用した色素増感型太陽電池の作製および最適化を行った。シイタケ抽出液への浸漬から作製した修飾電極における抽出液前処理および電解液pHによる条件検討を行った。さらに、取り扱うキノコを毒キノコまで拡張し、同様な条件で作製した修飾電極における抽出液の条件検討を行った。

研究成果の概要(英文)：The dye sensitized solar cell using the *Phytolacca americana* pigment was prepared and evaluated. Furthermore, for the increase in production of the photo-excited electron, metal micro-particles were immobilized, and cathode materials for spectral sensitization type solar batteries using Zn-Ti composition oxide which had both high photoelectromotive force and anti-light solubility were prepared and optimized. In addition, the dye sensitized solar cell using Au micro-particles and the natural plant pigment was fabricated and optimized, while the dye sensitized solar cell using ZnTiO₃ was prepared and optimized. In the modified electrode prepared with dipping to shiitake extract, the condition examination with extract pretreating and electrolyte pH was performed. Furthermore, the mushroom to handle was expanded to a toadstool, and a condition of the extract was examined in the modified electrode prepared on a similar condition.

研究分野：電気化学

キーワード：天然植物 非食部 再生利用 地球環境浄化 天然色素 太陽電池 天然酵素 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

現在、化石燃料に代わるエネルギーとして、太陽エネルギーがあげられる。太陽電池に用いられる材料はシリコンであるが、コストが高くあまり普及していない。本研究では、安価で簡便な方法で色素増感型太陽電池の作製を試みる。色素増感型太陽電池に用いる酸化半導体としては一般的に TiO₂ が用いられるが、TiO₂ よりも開放起電力が大きく、バルク中の電子拡散係数に優れる点で本研究では ZnO を用いる。酸化半導体表面に固定化する色素としては一般的に Ru 錯体 が用いられるが、Ru がレアメタルなので高コストである。本研究では、安価に作製する観点から天然植物色素を用いる。特に、天然植物のうち本来捨ててしまう部分から色素を抽出し、この色素を色素増感型太陽電池の励起色素として用いて酸化半導体表面への固定化を試みる。

一方、近年、地球環境の改善という観点からクリーンエネルギーについての関心が高まっている。その中でも、燃料電池はその簡便かつ環境負荷が少ない点で注目が集まっている。本研究では、食用に適さないキノコ類から酵素を抽出し、この酵素を電極触媒として用いた燃料電池を作製することを目指す。具体的には、まずは、抽出した酵素を修飾したカーボン電極における酸素還元特性に対して検討する。



図1 本研究の体系図

2. 研究の目的

(1) 本研究では、下記の事項を大きな目標にしつつ、色素増感型太陽電池については、様々な分光測定および電気化学測定等を用いて天然植物色素に関する基礎データを得る一方で、天然植物色素の吸着条件の検討、および色素増感型太陽電池の電池性能についてデータを得る。また、燃料電池については、様々な電気化学測定を用いて酸素還元における電流-電位特性等の基礎データを得る一方で、天然酵素の吸着条件の検討、および燃料電池の電池性能についてデータを得る。

(2) ①自然界にある植物は、太陽光を利用し生長する。様々な色素を有する植物がある。クロロフィルなどは長波長領域に吸収特性

を有する。そこで、天然植物色素と ZnO との相互作用を電気化学的に精査する。また、シイタケなどに含まれるラッカーゼは酸素還元を触媒する酵素である。そこで、天然酵素を修飾した電極について電気化学的に精査する。

②天然植物色素で作製した色素増感型太陽電池の波長特性、また天然酵素で修飾した電極における酸素還元能を体系化できる。色素増感型太陽電池の光エネルギー変換効率の向上のために特に長波長領域において優れた増感能を有する天然植物色素の探索を行ない、酵素燃料電池のエネルギー変換効率の向上のために特に酸素還元能の優れた天然酵素の探索を行なう。天然植物色素は金属錯体系色素や有機系色素に比べて低コストであり、天然酵素も貴金属微粒子と比べて低コストであり、植物再生利用に繋がる。

3. 研究の方法

(1) これまで、色素増感型太陽電池については、エチレングリコール類を用いて ZnO 粉末の分散液を調製する一方、硝酸亜鉛および酢酸亜鉛溶液からゾルゲル分散液を調製した。いずれの分散液についても、透明電極 (ITO 電極) 上にキャストし、乾燥後、焼成することで、接着性の良い ZnO 膜を作製できた。この ZnO 膜への巨峰色素の吸着にも成功し、吸着色素に由来した短絡光電流密度および開放光起電力の発現を確認した。また、膜中の隙間の縮小化について、硝酸亜鉛水溶液中での ZnO 膜被覆電極への電析によって改善が見られた。

また、燃料電池については、空気雰囲気下での“シイタケ抽出液浸漬後のグラファイト電極”において Ag/AgCl 基準で -0.66 V 付近で還元電流応答が観測された。この応答は、同じグラファイト電極における酸素雰囲気下での測定および空気雰囲気下における市販のラッカーゼ修飾電極での測定によって、電解液中の酸素の還元応答であることが示唆された。

平成26年度については、本研究において使用する天然植物色素および天然酵素の同定を行う。具体的には、様々な色合いの植物から抽出した天然植物色素すなわち様々な波長での吸収を示す天然植物色素、具体的にはヨウシュヤマゴボウ色素、ブドウ色素、紫イモ色素、アメリカンチェリー色素、ブルーベリー色素、赤キャベツ(紫キャベツ)色素、クルクミン色素、赤シソ色素などについて、紫外-可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、酸化電位等の基礎データを得る。このようにして、長波長領域の光を吸収し、かつ暗中所および光照射時における酸化還元電位が ZnO 上での色素増感反応にリーズナブルな色素を見出す。また、天然酵素については、食用キノコおよび毒キノコなどの様々なキノコから抽出した天然のラッカーゼについて、

酸素還元電位等の基礎データを得る。このようにして、電解液中の酸素還元効率の高い酵素を見出す。

一方、種々の天然植物色素を用いて色素増感型太陽電池を作製し、長波長領域での光吸収で電池が作動する天然植物色素を見出す。また、これらの色素について、酸化半導体である ZnO 膜上に吸着させるときの色素溶液の温度、および浸漬させる時間を様々に変化させて色素増感型太陽電池を作製する。その際に、ZnO の粒径、塗布方法、膜厚、色素の吸着特性などについて検討した上で、本電池の短絡光電流密度および開放起電力等を測定し、さらに最大電力、フィルファクター、および光エネルギー変換効率等について評価する。

また、種々のキノコ由来の天然ラッカーゼを用いて燃料電池正極を作製し、酸素還元効率の高い天然ラッカーゼを見出す。また、これらの酵素について、電極上に吸着させるときのキノコ抽出液の温度、および浸漬させる時間を様々に変化させて燃料電池正極を作製する。その際に、天然ラッカーゼの吸着特性などについて検討した上で、本電池の短絡電流密度および開放起電力等を測定し、さらに最大電力およびエネルギー変換効率等について評価する。

(2) ①高い光エネルギー変換効率のためのすべての方策は、吸着色素から ZnO 膜の下地の ITO 電極への電子移動をより容易にすることにある。このことが、高い短絡光電流密度を誘起し、高い光エネルギー変換効率を実現すると考えられる。そのために、均質かつ隙間無い ZnO 膜の作製し、夾雑物の高効率な除去によって、高い光エネルギー変換効率に貢献する。

天然植物色素や天然ラッカーゼについては、色を構成する色素自身やラッカーゼの活性中心に加えて、糖やタンパク質などの夾雑物が混入していることは明らかである。これらは‘かさ高い’化合物であるため、色素増感型太陽電池であれば色素から ZnO 膜への光誘起電子移動、燃料電池正極であれば酵素の活性中心から酸素への電子移動の妨げになることが予想される。したがって、天然植物色素や天然ラッカーゼ中の夾雑物を除去することは重要である。除去操作は、クロマトグラフィー（固体吸着を含む）や洗浄操作によって行う。

次に、セル組みを行なった色素増感型太陽電池や燃料電池正極について、電池反応の解析を行う。回転ディスク電極法や交流インピーダンス法を用いての電池反応の解析には、すでに下記の報告例がある。

②回転ディスク電極を用いた電気化学分析によって、“ZnO 膜上の吸着色素からの光誘起電子移動”および“吸着酵素から酸素への

電子移動”に対する電極特性を調べる。具体的には、電子移動に対する電子移動速度定数の定量を行う。なお、ここで求められた電子移動速度定数は、“色素増感型太陽電池全体”および“燃料電池正極/電解液界面全体”のものであり、個々の界面での電子移動速度定数に対する評価は次項の交流インピーダンス測定に譲る。

③エネルギー変換効率の違いを解明するため、交流インピーダンス測定によって、この電池反応における個々の界面での各電子移動段階の抵抗を解析・比較すると同時に、抵抗から電子移動速度定数を求めて、速度論的モデルを構築する。具体的には、交流インピーダンス測定データの解析によって、電極/吸着層界面、電極/膜界面、吸着層/電解液界面、膜/電解液界面、吸着層内部、膜内部、および電解液内部の電子およびイオン伝搬を明らかにする。このことによって、交流インピーダンス測定から電池の内部抵抗成分への影響を調査する。また、エネルギー変換効率を決定する因子、すなわち短絡電流密度・開放起電力の中で、効率に影響する界面の電子移動の抵抗因子を交流インピーダンス測定を用いて分析し、エネルギー変換効率を支配する主因となる界面を決定するとともに、この界面の電子移動を促すための改善策を検討する。

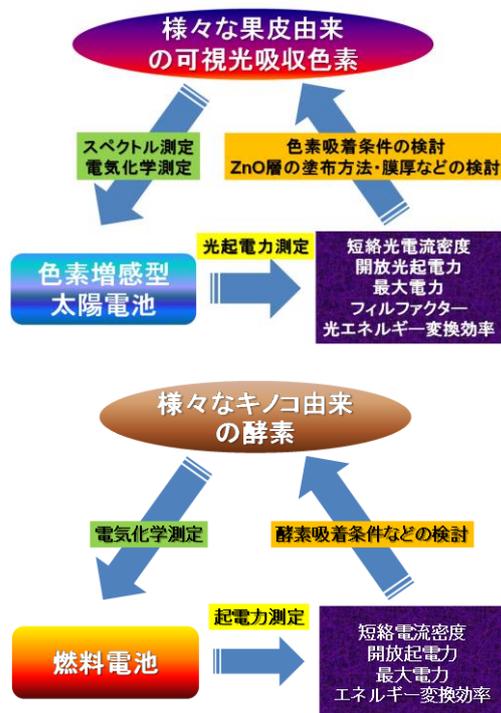


図2 各電池の計画概念図

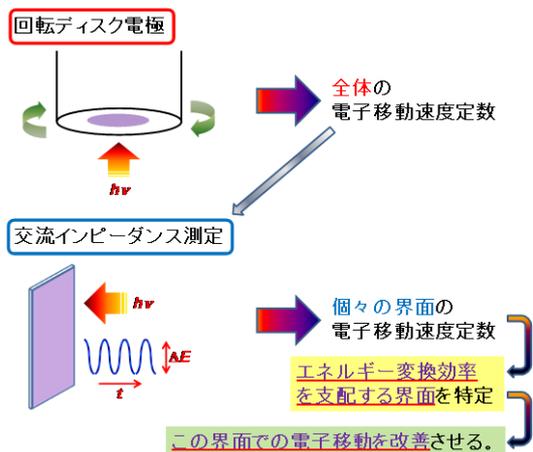


図 3 回転ディスク電極および交流インピーダンス測定による電池の反応解析の概略図

4. 研究成果

(1) シイタケ抽出液への浸漬から作製した修飾電極における抽出液前処理および電解液 pH による条件検討： シイタケ抽出液浸漬後の GC ディスク電極の空気雰囲気下でのサイクリックボルタモグラム (CV 曲線) の電解液の pH 依存性を図 1 に示す。-0.6~-0.8V 付近で観測されるカソードピークは、酸素雰囲気下での増大によって、酸素還元由来のものであると示唆される。また、シイタケの代わりにラッカーゼを用いた際にも、シイタケ抽出液使用時と同様な電位領域付近でカソードピークが観察された。以上より、図 4 で観察されたピークはシイタケ抽出液中のラッカーゼ由来のものであると示唆される。電解液の pH 6 のときに応答電流が最大であった。電解液温度に対するカソードピーク電流値のプロットを図 5 に示す。35°C で電流値が最大であった。これらの pH・温度はラッカーゼの最適 pH・最適温度に対応することから、本電極がラッカーゼの最適条件で酸素還元にも最も有効であることが示唆された。さらに、クエン酸処理を施したシイタケ抽出液への浸漬で修飾した GC ディスク電極の空気雰囲気下での CV 曲線は、処理を施していないものや市販ラッカーゼ修飾電極と比べて小さなカソード応答であった。これは恐らく処理を施した際にラッカーゼが失活したことが原因と考えられる。市販ラッカーゼ修飾電極では、測定時の pH が高くなるほど還元ピークが正電位側へシフトした。しかし、pH 5~6 では、電流応答が減衰した。この pH 領域ではラッカーゼの活性が低くなることが示唆されるが、現在、この pH のずれを解明するとともに、最適 pH に関して検討している。また、タンパクや糖の除去のためにクエン酸に代わる有機酸の選択等について検討を行なっている。

(2) 金属微粒子を固定化した Zn-Ti 複合酸化物を用いた分光増感型太陽電池用負極材料

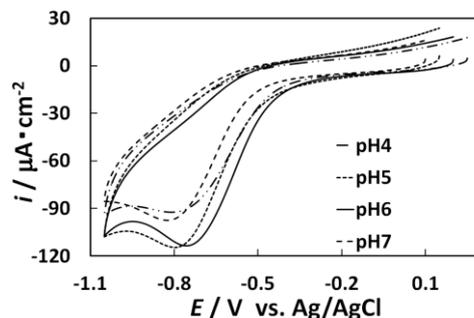


図 4 各 pH における CV 曲線 (室温, 100 mV/s).

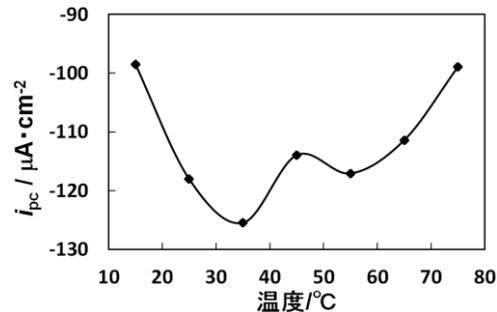


図 5 各温度におけるカソードピーク電流値のプロット (電解液の pH 3).

の作製：還元剤を加えた直後の Ag-Cu 複合微粒子分散液は黄色であったが、数分後に透明になった。UV-vis 吸収スペクトル測定から、Au-Ag-Cu 複合微粒子分散液は、Au 単体のものに比べ、かつ高価な Au の使用を抑えた形で、吸収波長を拡張することができた (図 6)。SEM 観察から、いずれの金属微粒子についても粒子サイズが不均一であったため、分散液調製の際の金属源の還元を抑制し、粒子サイズの制御を行なう予定である。XPS 測定から Ag は酸化銀のピークが確認されたため、Ag 微粒子の酸化を防ぐべくコアシェル粒子の作製を行なう予定である。また、作製した電極に色素を修飾させ、電流-電圧測定を行なっているところである。

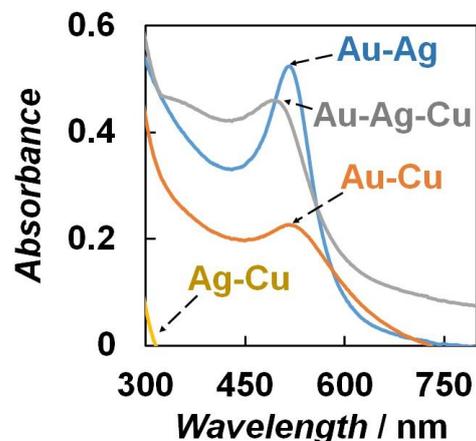


図 6 金属複合微粒子分散液の UV-vis 吸収スペクトル

(3) キノコ抽出液への浸漬から作製した修飾電極における抽出液の条件検討： シイタケ

抽出液もしくはヒトヨタケ抽出液中に浸漬後の GC ディスク電極における空気雰囲気下での CV 測定を行ったところ、 $-0.7 \sim -1.0$ V 付近でカソードピーク電流 (i_{pc}) が観測された。特に、シイタケ抽出液からの修飾電極における i_{pc} は、電解液中の酸素および電極表面上のラッカーゼに由来する応答であることが確認されている。各電解液 pH での i_{pc} については、シイタケ抽出液からの修飾電極において最大であった pH が 3 であったのに対して、ヒトヨタケ抽出液のそれでは 8 であった。このことは、ラッカーゼを採取したキノコの種類および電解液 pH の制御によって、電極表面上のラッカーゼによる酸素還元電流の増大が可能であることを示唆している。また、毒キノコを用いた酵素燃料電池正極の作製への可能性も示唆しており、現在、その他のキノコ類についても検討を行なっている。

(4) ヨウシュヤマゴボウ色素を用いた色素増感型太陽電池の作製および評価： ヨウシュヤマゴボウ果実および巨峰果皮から抽出した色素溶液における UV-vis 吸収スペクトルでは、2つの色素溶液について 541 nm および 532 nm という可視光領域で最大吸収波長が確認された。また、 i - V 特性測定の結果(図 7)、ヨウシュヤマゴボウから抽出した色素を使用した DSSC では、巨峰から抽出した色素を使用した DSSC の約 2.4 倍の光エネルギー変換効率と短絡光電流密度を確認することができた。このことは、巨峰色素を使った DSSC ではアントシアニン系色素の水酸基と TiO_2 表面の水酸基が水素結合を形成するが、ヨウシュヤマゴボウ色素を使った DSSC ではベタレイン系色素のカルボン酸基と TiO_2 表面の水酸基がエステル結合を形成するので、色素から TiO_2 への電子移動が巨峰の場合よりも効率的に行われたからであると考えられる [1]。現在、天然色素を特定するため、IR やラマン分光法を用いた構造解析について検討中である。

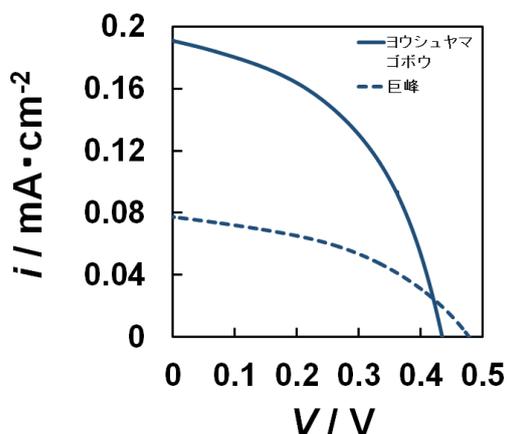


図 7 巨峰色素もしくはヨウシュヤマゴボウ色素から作成した DSSC の i - V 曲線

(5) Au 微粒子と天然植物色素を用いた色素増感型太陽電池の構築および最適化： UV-vis 吸収スペクトルにより Au 微粒子分散液は 526 nm、ヨウシュヤマゴボウは 549 nm において最大吸収波長を示した。Au TiO_2 膜および TiO_2 膜で組み立てた DSSC (図 8) の変換効率はそれぞれ、0.05287 % および 0.01669 % であった。この変換効率の違いは短絡光電流密度の大小関係によるものである。金属である Au 微粒子を半導体である TiO_2 に加えることで、電荷移動抵抗が低下し、短絡光電流密度が増加したものと考えられる。また、金属微粒子のプラズモン吸収によって生じる光電場増強場によって、色素の励起が起こりやすくなったためであると考えられる。変換効率の向上は確認できたが、一般的な DSSC と比較すると大幅に性能が低い。そのため、交流インピーダンス測定によって、セル内部の抵抗成分の特定を行ない、同時にセルの構築条件の検討を行なっているところである。

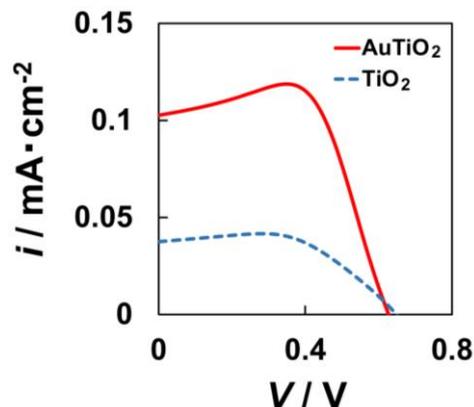


図 8 Au 微粒子の有無による DSSC の i - V 曲線

(6) Zn TiO_3 を使用した色素増感型太陽電池の作製および最適化： i - V 曲線から、ビーズ粉碎装置を用いた粉碎によって、解放起電力や短絡光電流などの電池性能の向上が確認された。しかし、電池性能は従来の TiO_2 ベースの DSSC よりも低い。これは、FE-SEM 観察から、 $ZnTiO_3$ の粒子径が 70~600 nm と大きいためであると考えられる。現在、より小さな粒子径の $ZnTiO_3$ を得るため、粉碎条件を検討している。

<引用文献>

[1] 荒川裕則, 応用物理, 73 (12), 1519-1524 (2004).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① M. Komatsu, S. Shinkuma, T. Sakakibara, Y. Okaniwa, T. Kiyota, Construction and Optimization of the Dye Sensitization Solar Cell Using a Au Particle and a Natural

Vegetable Pigment, ECS Trans., 査読有,
Vol. 75, Issue 54, 2017, pp. 25-30.
<http://ecst.ecsdl.org/content/75/54>

[学会発表] (計8件)

- ① 小松 真治、新熊 誠、岡庭 悠人、清田 拓也、 ZnTiO_3 を使用した色素増感型太陽電池の作製および最適化、第62回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、2016年11月、沖縄県・宮古島市
- ② 新熊 誠、清田 拓也、岡庭 悠人、小松 真治、 ZnTiO_3 を用いた色素増感型太陽電池の作製、第6回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016年11月、東京都・江戸川区
- ③ M. Komatsu, S. Shinkuma, T. Sakakibara, Y. Okaniwa, T. Kiyota, Construction and Optimization of the Dye Sensitization Solar Cell Using a Au Particle and a Natural Vegetable Pigment, 230th ECS Meeting (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Meeting 2016 (PRiME 2016)), 2016年10月, Honolulu (USA)
- ④ 小松 真治、小泉 裕大、三浦 慧太、下園 大樹、井出 全美、キノコ抽出液から作製した修飾電極の作製条件についての検討、東海大学環境・エネルギー研究会 第1回 学術講演会、2016年3月、神奈川県・平塚市
- ⑤ 新熊 誠、岡庭 悠人、清田 拓也、小松 真治、Au 微粒子と天然植物色素を用いた色素増感型太陽電池の構築および最適化、東海大学環境・エネルギー研究会 第1回 学術講演会、2016年3月、神奈川県・平塚市
- ⑥ 小松 真治、小泉 裕大、三浦 慧太、下園 大樹、井出 全美、キノコ抽出液への浸漬から作製した修飾電極における抽出液の条件検討、第61回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、2015年11月、兵庫県・姫路市
- ⑦ 新熊 誠、岡庭 悠人、清田 拓也、小松 真治、金属微粒子を固定化した Zn-Ti 複合酸化物を用いた分光増感型太陽電池用負極材料の作製、第5回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015年10月、東京都・江戸川区
- ⑧ 小松 真治、三浦 慧太、下園 大樹、井出 全美、シイタケ抽出液への浸漬から作製した修飾電極における抽出液前処理および電解液 pH による条件検討、2014年電気化学秋季大会、2014年09月、北海道・札幌市

6. 研究組織

(1)研究代表者

小松 真治 (KOMATSU, Masaharu)

東海大学・理学部・講師

研究者番号：50423520