

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25560068

研究課題名(和文)色素増感太陽電池およびグルコース型燃料電池を中心とした化学教材の開発と実用化

研究課題名(英文) Development and utilization of chemical teaching materials consisting mainly of the dye-sensitized solar cell and the glucose type fuel cell

研究代表者

芦田 実 (ASHIDA, Minoru)

埼玉大学・教育学部・教授

研究者番号：30125166

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：新学習指導要領に対応した色素増感太陽電池の教材を開発した。酸化チタン微粉末の焼結方法、色素の溶媒や吸着時間、対極の炭素触媒層の作製方法を工夫して、作製時間を30分以内に短縮した。増感色素には安価な紫キャベツ粉末を用いた。グルコース型燃料電池の教材を開発した。使い捨ての点滴パック等を利用して、電池を従来の水平式から垂直型中空式に改良した。燃料と空気の供給および生成物の排出を数時間一定に調節出来る様になった。触媒のパラジウムのメッキ方法やグルコースの濃度等についても検討した。電池の作製方法・指導方法をまとめた報告書を作成し、埼玉県・さいたま市内の主な高校に配布した。

研究成果の概要(英文)：The teaching materials of the dye-sensitized solar cell conforming to the new official guidelines for schoolteaching were developed. The sintering method of titanium oxide powder, the solvent and adsorption time of pigment, and the production method of carbon catalyst layer of the opposite pole, etc. were devised, and the production time of the battery was shortened within 30 minutes. Cheap red cabbage powder was used for sensitizing dye. The teaching materials of the glucose type fuel cell were developed. The disposable intravenous drip pack etc. were used and the battery was improved from the conventional horizontal to the vertical type. Supply of fuel and air and discharge of products came to be adjusted uniformly for several hours. The plating method of palladium of a catalyst and the concentration of glucose were also investigated. The methods of production and teaching of the batteries were organized in a report, and it was distributed to the main high schools in Saitama.

研究分野：化学教育，無機化学

キーワード：実験・観察 高校の化学教育 色素増感太陽電池 グルコース型燃料電池 教材開発

### 1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池の教材化に関する研究(例えば I.YOKOYAMA, Memoirs of the Faculty of Education and Culture, Miyazaki Univ. Social Sciences, 18,1-9(2008))は国内に存在するが、開発された電池は発電効率が悪く、科学イベントや課外授業で電池を製作するに止まり、授業中に扱える化学教材にはなっていない。また、グルコース型燃料電池はまだ学校教材として認知されていない。さらに、新エネルギー・環境教育用の教材が開発されたとしても、高校側の問題として実験時間の減少、教員のスキルの低下、教材に対する知識不足等により、その教材を適切に活用した授業ができない現状がある。特に、学習内容が削減された前学習指導要領下で履修した若手教員や教育実習生は、授業に不安を感じ、支援を必要としている。ところが、全国各地でベテラン教員が大量退職する時期になり、さらに30~40代の中堅理科教員も不足している。小・中学校では、優れた理科授業を次世代に継承するためのデータベースの構築(千葉大学、山下修一ら)が2012年4月から始まったが、高校では今まで注目されてこなかった。そこで本研究では、現職の高校教員とも連携し、色素増感太陽電池とグルコース型燃料電池の教材を開発して実践的な指導書を作成する。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、色素増感太陽電池とグルコース型燃料電池の化学教材を開発し、指導書を作成して実用化することである。新学習指導要領では、身近なもので理解を促すために指導内容と日常生活や社会との関連が重視された。さらに世界的な資源問題や大震災により、エネルギー教育が転換期を迎え、新エネルギー・環境教育用の教材が求められている。今までにも新エネルギー教材を高校現場に取り入れる試みがあったが、教材としてはまだ到底完成していない。また教員の世代交代と受験の影響による実験離れが進み、授業・実験のスキルが若い高校教員に引き継がれ難しくなっている。そこで、学習指導要領に対応した優れた化学教育を次世代に継承するため、指導上のポイントや留意点等も指導書に盛り込む。

### 3. 研究の方法

色素増感太陽電池の性能を向上させ、新学習指導要領に対応した教材として実用化を目指す。酸化チタン微粉末の焼結方法や導電性ガラスの接着方法等を工夫して製作時間を短縮し、授業時間内に製作できる方法を考案する。ただし、電池性能が製作過程に大きく依存する。増感色素には主に市販の紫キャベツ粉末(アントシアニン系色素)を用い、その他の材料も身近にあって安価で安全性に優れた物を用いる。

試作済みの垂直型中空式のグルコース型

燃料電池をさらに改良し、教材(実験キット)として実用化を目指す。従来の水平型のグルコース型燃料電池は、生成物の滞留や蓄積が起きたり、セルを全体的に密着させることが難しい等の問題が多かった。使い捨ての点滴パック等を利用して垂直型中空式に変更したことで、燃料と空気の供給を数時間一定に調節でき、電池特性を容易に測定できるようになった。

開発・改良した色素増感太陽電池とグルコース型燃料電池の最終的な耐久試験を行い、製作方法・指導方法をまとめる。さらに、実践的な指導書を作成し、現職教員や教育関係者等に配布する。

### 4. 研究成果

#### (1) 色素増感太陽電池

酸化チタンを焼結した導電性ガラス基板TCO(光電極)、触媒層を形成した対極、および $H_2O_2$ 電解質をそれぞれ作製し、これらの構成要素を組み合わせて色素増感太陽電池を作製した(図1)。

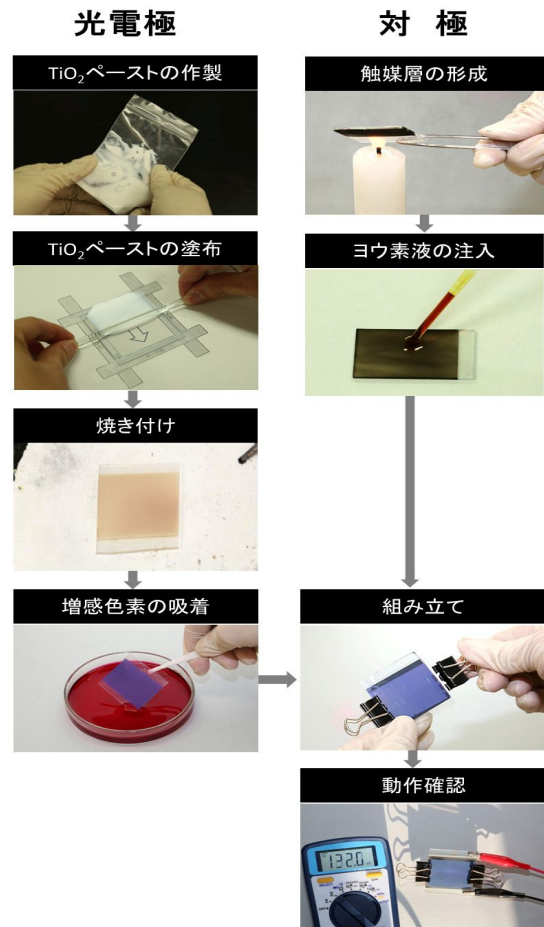


図1 色素増感太陽電池の作製手順

酸化チタンペーストの調製には一般に乳鉢を用いるが、30分かき混ぜ中にペーストの水分が蒸発(約10%)し、季節によりペーストの性状が異なる問題があるので、チャック付きポリ袋を用いて水分の蒸発を防ぎ、より簡単な方法で製作時間を短縮した。ポリ袋を用いた方が変換効率が7割程大きい(図2)。

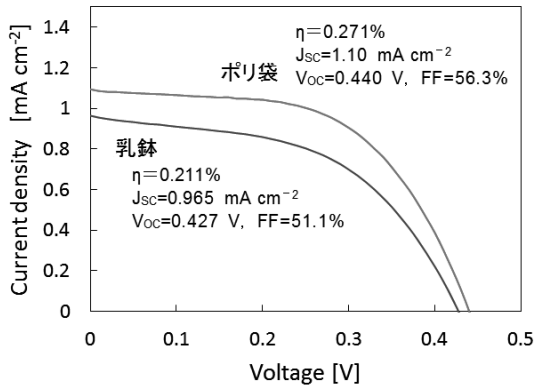


図2 電流 - 電圧特性の比較

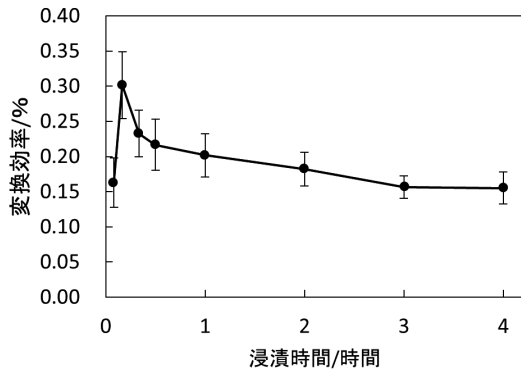


図3 変換効率の浸漬時間依存性(40)

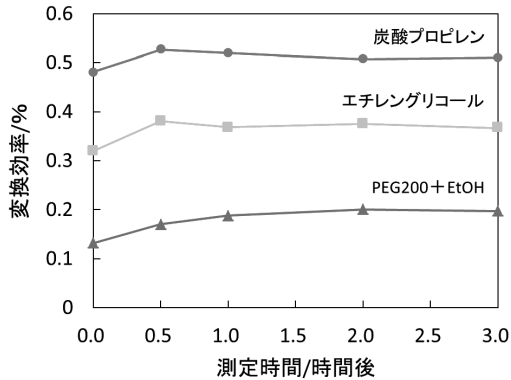


図4 変換効率の時間的变化

安価な天然色素で、水溶性かつ変換効率の高い紫キャベツ色素を増感色素に用い、短時間で最適な電池性能が得られる吸着条件を調べた。40 に湯せんした色素溶液に酸化チタンを焼結した基板を 10 分間浸したときに最も高い変換効率を得られた(図3)。それ以上に浸漬すると、色素の過吸着によって電池性能が下がる。

色素増感太陽電池教材の電解質溶液には主に 1-1,3 が用いられるが、電池性能に対する溶媒効果がまだ不明である。そこで、溶媒として炭酸プロピレン、エチレングリコール、およびポリエチレングリコール 200 とエタノールの混合溶液を用いた場合の変換効率の時間的変化を調べた(図4)。炭酸プロピレンは、目に強い刺激がある有害な物質なので教材に適さない。エチレングリコールが安全に取り扱えて、比較的高い変換効率を示すので、教材用の電解質溶媒に適している。

ヨウ素を還元する触媒として、教材用の電池では一般に TiO<sub>2</sub> ガラス基板導電面上に鉛筆を塗るが、導電面を傷つけたり、にかわ等の不純物が内部抵抗を増加させる。そこで、容易に導電面上に付着させられるロウソクのススを触媒層に用いた(図5)。触媒層の最適な厚さは、左側の様に紙面においたときに、下の文字が読める程度である。右側の様に文字を認識できないほどススを付着させると、内部抵抗が上がり曲線因子が低下する。

高等学校で色素増感太陽電池を用いた授業の実践を行った(図6)。

while parent layer to increase the light path length by scattering. The TiO<sub>2</sub> electrodes were immersed into a 0.025 mM solution of a dye with 3,2,7,2-dihydroxy-5β-cholic acid (chenodeoxycholic acid) in a 4-tert-butanol-acetonitrile (v/v) and kept for 15 h at room temperature. The electrodes were applied: EL-1 (an iodine based electrode), EL-2 (0.05 M 1,3-dimethylimidazolium iodide, 0.03 M 0.05 M guanidinium thiocyanate, and 0.25 M acetonitrile), and EL-Co (a cobalt tris-bipyridine based electrode) (0.22 M Co(bpy)<sub>3</sub> 0.05 M Co(bpy)<sub>3</sub>, 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, and 0.1 M acetonitrile). As for the counter electrode, carbonized counter electrode and carbonaceous counter electrode (ohms per sq., Pilkington) were used for EL-1, EL-2, and EL-Co, respectively. The carbonaceous typed catalyst has been, in general, known to perform better than Pt owing to the low charge transfer resistance particularly for the cobalt redox system.<sup>21-23</sup> The dye-adsorbed TiO<sub>2</sub> electrode and the counter

図5 基板に付着させた触媒層

左：適正量， $\lambda=500\text{nm}$  の透過率 34%，  
右：過剰量， $\lambda=500\text{nm}$  の透過率 0.80%



図6 高等学校における授業実践の様子

(2) グルコース型燃料電池

水平モデルでは、教材用ソーラーモーターを駆動できる程の電力が得られるが、出力が不安定でわずか数分しか継続しない。燃料枯渇や電解液劣化を抑制するために、燃料を定量的に供給する垂直型中空式に改良した。

ニッケル金網を中性洗剤で洗浄し、4 mol/L 塩酸で表面の酸化物を除去した後、触媒のパラジウムを電解メッキして電極を作製した。このとき、メッキ液の色は開始前の淡褐色から終了時にほぼ無色に変化する(図7)。

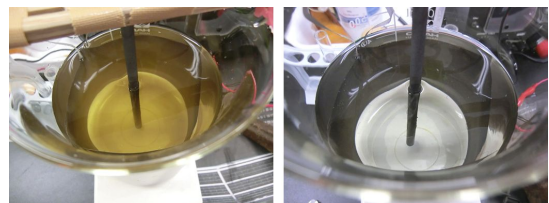


図7 電解によるメッキ液の色の变化



負極を透析用セルロースチューブ内側に  
入れ、正極をセルロースチューブの上に重ね  
る。さらに、正極を内側にして丸め、ビニ  
ールチューブに挿入し(図 8)、スタンドに垂  
直に固定する(図 9)。点滴セットをスタンド  
上部に吊し、点滴管を調節してグルコース燃  
料を電池セル内に一定速度( $6.6 \times 10^{-6}$  mol/s)  
で供給し(図 10)、60 秒経過してから電流 - 電  
圧特性や放電特性等を計測した。



図 8 チューブ式電池セルの組立て

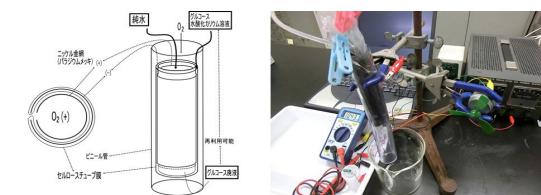


図 9 電池の模式図 垂直に固定した様子



図 10 点滴セット 点滴管の調節

パラジウムメッキは、割れやはく離が起  
りやすく、メッキ膜への水素吸蔵が機械的性質  
を劣化させるので、適切なメッキ条件(電解  
開始電圧 3V 以下)を調べた(図 11)。

高等学校でグルコース型燃料電池を用い  
た生徒実験を行った(図 12)。

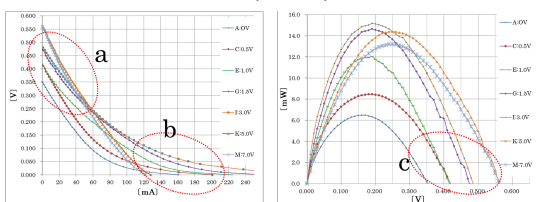


図 11 電解電圧 - 電池特性相関

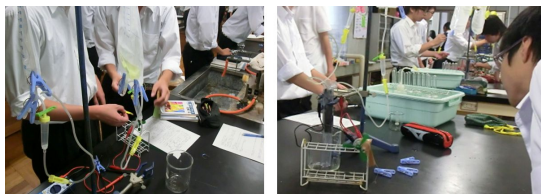


図 12 高等学校における授業実践の様子

### (3) 報告書(指導書)の配布

電池の製作方法・指導方法をまとめた実践  
的な報告書(指導書)を作成し、埼玉県・さい  
たま市内の主な高校 169 校に 211 冊配布した。

### (4) 受賞

研究協力者の山田暢司が、グルコース型燃  
料電池関係で下記の 3 つを受賞した。

平成 26 年度小柴昌俊科学教育賞・優秀賞  
(平成基礎科学財団)「教室の化学実験を学  
力と意識向上に直結させる構想と実践」

平成 26 年度日本理化学協会賞(日本理化学  
協会)「グルコース形燃料電池の開発と  
教材化の研究」

平成 26 年度埼玉県優秀教員賞(埼玉県教  
育委員会)「教職員の模範となる顕著な実  
績に対する表彰」

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

芦田実, 村田龍一, 長岡淳子, キレート  
滴定シミュレーションのインターネットに  
よる自動サービス, 埼玉大学紀要教育学部,  
査読無, 62 巻, 1 号, 2013, pp.227-239,  
[http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/  
detail.php?id=KY-AA12318206-6301-11](http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=KY-AA12318206-6301-11)

〔その他〕

ホームページのトップ頁アドレス

別館 1 <http://www.geocities.jp/ashidabk1/>

別館 3 <http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/>

理科大好き先生

<http://www.rikadaisuki.edu.saitama-u.ac.jp/>

本研究の報告書(高校に配布した指導書)

色素増感太陽電池およびグルコース型燃  
料電池を中心とした化学教材の開発と実用  
化, 2013~2014 年度科学研究費補助金(挑戦  
的萌芽研究)報告書, 全 40 頁

[http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/  
detail.php?id=KK213008](http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=KK213008)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

芦田 実 (ASHIDA, Minoru)

埼玉大学・教育学部・教授

研究者番号: 3 0 1 2 5 1 6 6

### (2) 連携研究者

大向 隆三 (OHMUKAI, Ryuzo)

埼玉大学・教育学部・准教授

研究者番号: 4 0 3 5 9 0 8 9

近藤 一史 (KONDO, Hitoshi)

埼玉大学・教育学部・教授

研究者番号: 4 0 1 7 8 4 2 1

清水 誠 (SHIMIZU, Makoto)

埼玉大学・教育学部・教授

研究者番号: 3 0 2 9 2 6 3 4

### (3) 研究協力者

鈴木 崇広 (SUZUKI, Takahiro)

山田 暢司 (YAMADA, Youji)