

1 目的

多孔質状態の二酸化チタン表面に色素を担持したことによる、光電流効率の増加を確認する。

2 原理

TiO₂はn型半導体であり、Valence Band(VD)は電子で満ちており、Conduction Band(CB)はほぼ空である。色素を光励起し、色素の LUMO に上がった電子が TiO₂ の CB に渡る。この電子が外部回路を流れて対極に至る。電子を失った色素は I⁻から電子をもらい、酸化された I₃⁻は対局から電子をもらって I⁻に還元され、閉回路が完成する。

3 実験操作

3.1 試薬類

- ・ 0.05 mol/L のヨウ素溶液（媒質：無水エチレングリコール）
- ・ 0.5 mol/L のヨウ化リチウム
- ・ 二酸化チタン
- ・ 純水
- ・ ポリエチレングリコール
- ・ 無水エチレングリコール
- ・ エタノール
- ・ アセチルアセトン

3.2 実験器具・装置

- ・ 導電性透明ガラス（ITO、FTO）各 2 枚ずつ
- ・ バインダークリップ
- ・ ガラス棒
- ・ 乳棒
- ・ 薬包紙
- ・ テスター
- ・ フィルター（370,390,440,560,640,700,720 nm 以下の光をカットする）
- ・ 光源
- ・ 電気炉（450℃以上）
- ・ ニチバン紙製マスキングテープ
- ・ 乳鉢
- ・ ピンセット
- ・ ドライヤー
- ・ 黒鉛筆（4B-B）
- ・ 電流計

3.3 操作

- ①電導性ガラス(ITO、FTO)は、縦 25mm 横 50mm の指定の大きさに切られていた。
- ②ヨウ素 0.25g、ヨウ化リチウム(1.34g)、無水エチレングリコール溶媒(20ml)を用意し、溶媒の中にヨウ素とヨウ化リチウムをゆっくりかき混ぜた物(ヨウ素溶液)が用意されていた。
- ③クロロゲン酸 0.10g を計りとり、15ml の純水に溶かし、色素原液を作成した。完全に溶解させるため、超音波振動機を使用し攪拌した。この原液から 4ml 計りとり、純水 4 ml 加えた 1/2 希釈液と、原液 2ml、純水 6ml の 1/4 希釈液を作成した。
- ④マスクを付け、二酸化チタン 0.6g、アセチルアセトン 0.2ml、ポリエチレングリコール 0.24g、純水 4ml を計った。
- ⑤二酸化チタンとアセチルアセトンを乳鉢の中に全量入れ、純水約 2ml 入れ乳棒でできるだけ細かくした。次にポリエチレングリコールを少し加え、固まったら純水を少し加えかき混ぜるという作業を繰り返した。純水、ポリエチレングリコール各々全量入れた後も攪拌を続け、ペーストを作成した。
- ⑥テスターで FTO の導電面を確認し、1 枚ずつ導電面を上にして薬包紙の上に置き、ガラスの片端 1cm をメンディングテープで固定した。鉛筆で炭素をガラス面に均一にした。4 枚の FTO ガラス全てが均一になるように、メンバーでガラスを回し塗布した。最後にドライヤーで余分な炭素粒子を飛ばした。
- ⑦テスターで ITO の導電面を確認し、薬包紙上に導電面を上にして 4 枚並べ、両端 1cm をメンディングテープで固定した。ペーストを導電面の端にのせ、ガラス棒を用いて一気に均一に塗布、メンディングテープを剥がしホットプレート上で乾燥させた。
- ⑧乾燥後、余熱しておいた電気炉が 200°C になった ITO を入れた。室温から 450°C になった状態で 15 分加熱した。その後、200°C 以下になったらピンセットを用いて、温めておいたホットプレート上へ移し緩やかに熱をさました。
- ⑨シャーレを 3 つ用意し、そこに 1 枚ずつ ITO をいれそれぞれに原液、1/2 希釈液、1/4 希釈液を加え、色素吸着させた。残り一枚は色素吸着なしの対象とした。20 分後にミニスパチュラを用いて取り出し、ドライヤーで乾燥させた。
- ⑩それぞれ ITO ガラスの導電面にヨウ素溶液 3 滴たらし、FTO ガラスの導電面と向かい合わせるようにして挟み、ガラスの長辺をバインダークリップで止めた。向かい合わせる時はヨウ素液がしっかり全体にいきわたるよう、しっかりおさえた。はみ出たヨウ素溶液をしっかり拭き取った後、短辺に目玉クリップをつけ電極とした。
- ⑪FTO ガラス側にプラス極、ITO ガラス側にマイナス極をつけ、ハロゲンランプを照射しフィルターを変え、それぞれ電流値を測定した。

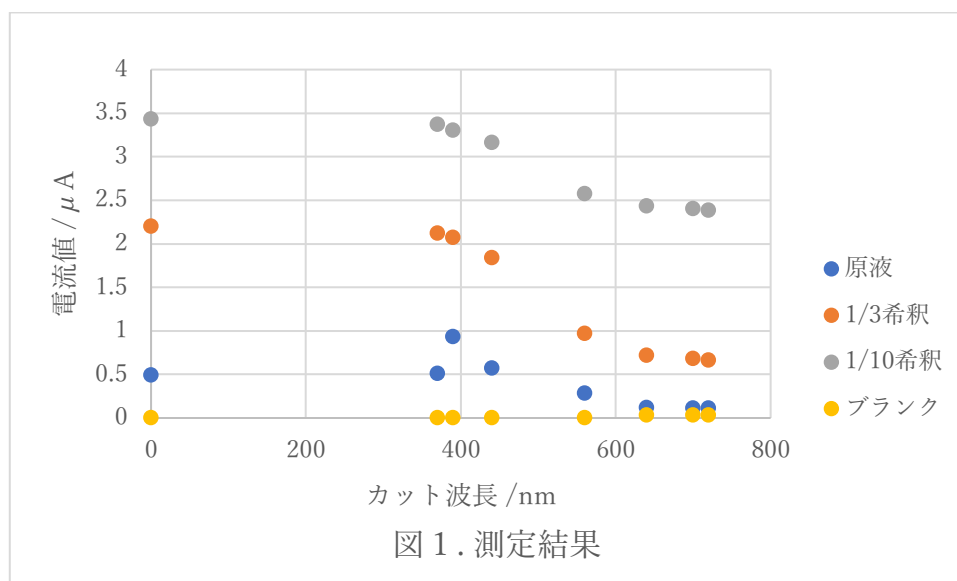
4 実験結果

実験手順に沿って測定した結果を、以下の表にまとめた。

表 1. 測定結果

カット波長 /nm	電流値 / μA			
	原液	1/3 希釈	1/10 希釈	ブランク
なし	0.49	2.20	3.43	0.00
370	0.51	2.12	3.37	0.00
390	0.93	2.07	3.30	0.00
440	0.57	1.84	3.16	0.00
560	0.28	0.97	2.57	0.03
640	0.12	0.72	2.43	0.03
700	0.11	0.68	2.40	0.03
720	0.11	0.66	2.38	0.03

また、以上の結果を、横軸をカット波長、縦軸を電流値として Excel でグラフにプロットした。カット波長なしのときは、カット波長を 0 nm とした。



5 考察

実験結果の図 1 より、フィルターを入れていない時の電流値が最も高くなっていた。その後実験を進めていくと、どの濃度の溶液においても、カット波長が 400~600nm にかけて長くなればなるほど、電流値は小さくなっていった。そして 600nm 以降はほぼ変化しなかったという変化が見受けられた。

原液を含む溶液について、より希釈したものの方が大きな電流値を示した。具体的には、1/3 希釈では約 5 倍、1/10 希釈では約 20 倍の大きさになった。しかし、原液を全く含まないブランクの溶液に関しては、ほぼ電流が観測できていない。より大きな電流値を得るためには、より希釈する必要があると考える。

6 レポート課題 — 用いた試薬の説明

・FTO

フッ素ドープ酸化スズ。大気下気相化学成長法などによってガラス上に成膜される。高い透明性と電気伝導度を示す。透明性は 87%、電気伝導度は $8.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。また耐熱性に優れている。表面が微細な凹凸である。

・ITO

スズドープ酸化インジウム。透明性は 96%、電気伝導度は $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。300°C 以上の焼結を行うと、電気伝導度が高くなり透明導電膜としての性能が下がる。

・TiO₂

チタン酸化物の一つ。チタンの酸化物の中で最も安定であり、天然では金紅石(正方晶系)、銳錘石(正方晶系)、板チタン石(斜方晶系)などの鉱物として産する。

元々酸化チタンは紫外線しか吸収できないが、色素を吸着させることで可視光に感度を持つようになる。

・アセチルアセトン

別名 2,4-ペンタンジオン。分子量 100.13。主な用途は触媒、溶剤、接着剤、合成中間原料である。今回ペーストを ITO に塗布するための接着剤として用いられている。

・PEG(ポリエチレングリコール)

ポリエチレン(PEG)は増粘剤の働きをもつ。PEG を混ぜて添加すると、PEG は膜の焼結時に蒸散するため焼結前に PEG が含まれていた部分には孔ができ、色素が吸着する面が増加する。

・鉛筆(炭素)

鉛筆には数ある炭素の同素体のうち、グラファイトと呼ばれるものが含まれている。グラファイトは六角形格子状に結合している炭素原子のシートが積層している炭素のみか

らなる物質である。耐熱性、熱伝導性・導電性がある。

・ヨウ素溶液

ヨウ素液は電解液として用いられる。電解質中に存在させる酸化還元対としては、ヨウ素－ヨウ素化合物、臭素－臭素化合物などの酸化還元対を用いることができる。溶媒は色素の寿命が早まるのを防ぐためアセトニトリル (20 vol%) とエチレンカーボネート (80 vol%) の混合溶液が用いられることがある。

色素が光を吸収すると色素の電子が酸化チタンに注入され色素は電子を失った状態、つまり酸化状態となる。酸化状態の色素は不安定な状態であるため還元されなければ(電子が与えられなければ)分解する。色素増感太陽電池では、一つの色素が何回も光を吸収することができることが特徴であり、これは酸化された色素に電子を渡す還元剤を電解液中に共存させているためであり、この役割をヨウ素液が担っている。ヨウ素液の働きにより色素が再生され再び光を吸収できる状態にもどることができる。

・クロロゲン酸

クロロゲン酸はコーヒーの香気成分を持つポリフェノールの一種で抗酸化作用をもつほか、発ガン物質の生成を抑え、不活性化させる作用がある。色素増感太陽電池の色素としてはルテニウム・ジピルジル錯体(Ru535)が優れているが、極めて高価であるためクロロゲン酸で代用した。吸収極大は 324nm に持つ。

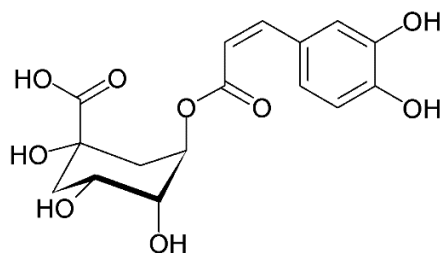


図 2. クロロゲン酸の構造式 [3]

7 引用・参考文献

- [1] フッ素ドーブ酸化スズ – Chem-Station

URL : <https://www.chem-station.com/molecule/2015/03/fto.html>

- [2] 色素増感太陽電池の作り方

URL : <http://kuroppe.tagen.tohoku.ac.jp/~dsc/prepare-j.htm>

- [3] クロロゲン酸 Wikipedia

URL : <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%AD%E3%82%B2%E3%83%B3%E9%85%B8>