

# 太陽光発電エネルギー： コスト効果に優れた色素増感太陽電池



特 集

大阪大学先端科学イノベーションセンター  
客員特任教授 柳田 祥三

本日のテーマは「地球温暖化防止技術セミナー」ということで、このテーマをどのように考えたらよいのかを含めて話したいと思います。世界の全消費エネルギーは14テラワット(14兆ワット)。これがどのくらいの量なのかは、なかなかつかめませんが、14兆ワットが占めるエネルギー源は、石油が35%、石炭が2番目で25%弱を占め、両者が重要な位置を占めています。その次は順に天然ガス、バイオマス、原子力、水力と続きます(図1)。実は、本日はお話しする太陽電池エネルギーは、現在の全体の0.5%程度で、主たるエネルギー源と認知されていない位置づけになります。ある人に言わせると、太陽電池はまだ、産業化はされていないとのこと、見方によれば、今後の成長銘柄のエネルギー源です。21世紀のエネルギーを考えますと、やはり地球温暖化に配慮したエネルギー源の確保が重要です。本日の話題は、太陽エネルギーの実態 太陽電池の現状 色素による太陽光発電 実用化への取り組み 世界各国の取り組み - などについて話したいと思います。

と言われています。世界の人口は毎年増え続き、現在は66億人です。人類が地球上で使う全エネルギーを太陽光でまかなえば、1.5時間の照射太陽エネルギーで済むことになります。膨大な太陽光エネルギーを人工的に捕集・利用することはなかなか容易でないですが、地球の5億年前からの歴史「自然」は、見事にそれを使いこなして来ている。

### 世界の巨大水力発電所

世界の総水力発電エネルギーは0.6兆ワットです。一番初めにできた巨大発電所はエジプトのアスワンダム水力発電所ですが、その発電能力は2.1ギガワット(GW=10億ワット)です。次いで、ブラジルのイグアスの滝に近いイタイプー水力発電所で、その発電能力12GWです。最大のものは、昨年完成したのが中国・三峡ダムにおける水力発電能力です。三峡ダムは18GW(1820万kw)の発電が可能で、年間の電力量は850億kwhと言われ、中国での発電量の1割弱をまかなえる能力を持っています。水力発電はCO<sub>2</sub>削減エネルギーとして、大変有望なのですが、種々の限界があります。巨大ダムの建設は、一方で地域の環境破壊を起こすと危惧されています。



図1 世界の消費全エネルギー

### 太陽エネルギーの実態

太陽が地球に降り注ぐ全エネルギーは10<sup>5</sup>テラ(兆)ワット。つまり10万兆ワットになります。この中で人類が使用できるエネルギー量は、1万兆ワット



講師 柳田 祥三氏

太陽電池と仮想的な巨大太陽光発電提案

次に太陽光発電の現状です。昨年は、世界的にずいぶん普及したのですが、聞くところによると、その総量はまだ2.5 GW程度です。世界の年間消費エネルギーを、もしも太陽電池でまかなうとした場合、8%の光電変換の太陽電池を14万4,000 m<sup>2</sup>の面積で覆うと、3兆ワットの発電が可能です。その発電所を6カ所設置すると、 $3 \times 6 = 18$ で人類の消費する全エネルギーが、すべてまかなえることになります。

光合成は太陽光エネルギーの化学的変換・貯蔵

太陽エネルギーの変換といえば、クロロフィル分子が主役の光合成系です。地球上のあらゆる生命の存在は、太陽光による光合成反応に基づきます。特に、人類の繁栄の根幹エネルギーは、古代から木材、即ち、バイオマスエネルギーが重要な役割を果たしました。縄文式時代、弥生式時代、青銅・鉄器の時代の木材資源。そして産業革命期における石炭、20世紀の主役エネルギーであった石油は、すべて光合成エネルギーです。光合成とは、太陽からの光エネルギーを用いて、地球上に豊富な水と二酸化炭素から炭水化物に合成・固定作用（炭酸同化作用）に基づきます。

海洋のクロロフィル分布

最近、地球観測衛星によって、地球上の物質分布や太陽光のエネルギー分布に関するデータが調べられています。注目すべき観測は、地球上の海域700 m<sup>2</sup>での植物性プランクトンのもつクロロフィル-aの分布観測です。NASAの観測では、ブラジル沖とホークランド沖の光合成系の差は、海洋表面の温度差による太陽光エネルギーに加えて、光合成に必要な栄養物質の循環であると説明しています。栄養分とは光合成系の構築に不可欠なマグネシウムや鉄イオンであり、それらを供給できる河川が多くある北極圏にクロロフィル-aが偏在していることが理解できます。このことは、世界の三大漁場が、鮭、ニシン、タラ等が多量に捕獲される北半球に偏在していることも理解できます。また、日本周辺の北洋海域、特に河川が流れ込む海域と、寒流と暖流が交わる海域には、高濃度の植物性プランクトン由来のクロロフィル-aが存在しています。日本海側海域も、春先か

ら植物性プランクトンに覆われています。カツオ等の回遊魚は温かい所で産卵し、成長するにつれて植物性プランクトンに群がる動物性プランクトンや小魚の多い北洋海域に遡上します。秋のトロカツオは、北洋の植物プランクトンに群がる小魚を食べて、油がのって美味しいのでしょうか。また、ベーリング海域の海中を見ますと、1日50cm成長するというジャイアントケルプが茂っていて、そこは、まさに「寒帯水中林」と呼べる海域です、そこには植物性プランクトンに群がる稚魚が生息し、アザラシやラッコの子どもも育っています。

20世紀初頭、イタリアのサイア・ミシアン（光化学の父）は、クロロフィル色素が役割を果たす光合成系の素晴らしさに触れ、荒地に光合成系を実現することを提唱しています。化石エネルギーの高騰・枯渇と地球温暖化問題に直面した人類は、サイア・ミシアンの提唱に従い、太陽光の電気エネルギーへの変換を、CO<sub>2</sub>を発生しないエネルギー源とできる太陽電池設置の普及を進行させる必要に迫られています。

太陽電池研究の現状と課題

CO<sub>2</sub>排出削減エネルギーとして太陽電池がいかくに注目されているかについて触れたいと思います。特にヨーロッパ(EU)諸国の原子力エネルギー利用の回避傾向は、当時のソビエト連邦が誇っていたチェルノブイリ原子力発電所(1978年に稼働)の1986年4月の大事故が大きく影響しています。一方、中国の著しい経済発展によって石油消費速度の急上昇が予想されています。世界での石油探掘可能埋蔵量は、原油価格に比例して増大するようですが、探掘可能埋蔵量の増加速度は低下傾向にあり、消費速度と大きく交差・乖離してきたようです。この予測から、大量のお金をもつ人々(ヘッジファンドを運用する人)は、石油やエネルギー関連資源を買いあさっているという話があります。シリコンも2~3年前に2,000円程度だったのが、現在は10,000円になっています。エネルギー資源に乏しいわが国では、早くから太陽電池の工業化を目指してきたのですが、その計画は「シリコン危機」に直面しています。新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)の太陽電池に関する報告書によりますと、2030年には我が国の全電力の10%にあたる100GWのエネ

ルギーを太陽光発電でまかなう目標を掲げています。その実現には、低コスト太陽電池が望まれますが、逆に、我が国の住宅用太陽電池が2006年8月時点で値上げされました。その背景に、シリコン危機、即ち、多結晶シリコン太陽電池製造のための高純度シリコンの供給不足があります。特に、シリコンを作るための高純度のシリカ（石英）の採掘量不足も長期的に危惧されています。

日本での太陽電池の生産量に陰りが見えましたが、ヨーロッパでは太陽電池普及政策「フィードイン・タリフ法（割増発電電力買取制度）」が功を奏して、生産量が急上昇しています。ドイツで太陽電池を導入すると、電力会社が日本の約3倍程度の電気料金で買い取ってくれる。従って、投資した金額を回収するのに日本では20年以上かかるが、ドイツではその3分の1の6年くらいで回収できます。太陽電池普及には、太陽電池のコスト、経済原理が推進力となることは明らかです。

#### 太陽電池の歴史と光電変換機構

光がどうして電気エネルギーに変換されるのかを考えます。亜鉛やチタン金属板の表面は酸化されて、表面には酸化亜鉛や酸化チタンが形成されています。そのような酸化物結合金属板にリード線を接続し電流計につないで、その金属酸化物面に光を照射すると、光量に比例して光電流が観測できます。しかし、その多くは、一瞬の光電流であって電圧が維持できないのです。しかし、そのデバイスが電圧を維持できると、光電装置（photovoltaics）即ち、太陽電池と呼べるものになるのです。このような photovoltaics devices を最初に報告したのが、E. Becquerel で、この発見はシンチレーターと銀塩写真へと応用・発展しました。一方、アインシュタインの photoelectric effect 理論が展開され、1954年、ベル研究所の Person, Chapin, Fuller 等によって6%の変換効率結晶シリコン太陽電池発明が実現しました。酸化チタン光触媒作用に発展した「本多・藤嶋効果」と本日のご紹介の「色素増感酸化チタン太陽電池」や「有機薄膜太陽電池」も、その源はE. Becquerel の「光電池」の発見にあります。

シリコン太陽電池の発見は、「光電池」理論があつて成し遂げられたのではなく、まず光電変換の発見があつた後に、理論的解釈がなされたのです。光

電変換する単結晶シリコン膜を解析すると、ホウ素の多いシリコン成分とリンの多い成分が界面膜を形成していることが判りました。ホウ素を微量含むシリコン結晶膜は、シリコン原子周辺が電子不足の状態にあります（電子はその不足部分を足がかりに移動しますが、電気測定ではチャージがプラスと判断、その結果P（ポジティブ）型シリコンと呼ばれる）。一方、リンを微量含むシリコン結晶膜ではシリコン原子周辺は電子が若干豊富な状態にあります（その電子が移動するので、チャージがマイナス、N（ネガティブ）型シリコンと呼ばれる）。このような異なる電子状態の膜同士が接触すると、界面で一種の化学反応が起こります。即ち、リンを含むシリコン膜からホウ素を含むシリコン膜に電子が移動し、界面は電子的平衡状態を形成します（PN接合の形成と呼ばれる）。このような界面を形成したシリコンが光を吸収しますと、励起光電子は電子を流し易いN型シリコン層に移り、逆流することなく集電材へと光電子（エネルギーを持つ電子）は貯められ、その結果、光起電力が保たれ、光電変換が実現します（図2）。

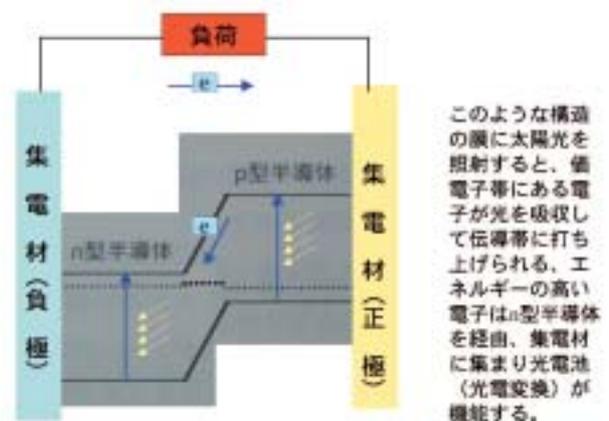


図2 光電変換のメカニズム

なお、先に述べた金属酸化物担持の金属板では、金属酸化物が光（この場合は紫外光）を吸収し、生じた光電子が化学的に結合した金属板（電子を受け取り易い）に集電され、微電流として観測されたと解釈できます。

このように、電子を受け取り易い物質と電子を与え易い物質が接する界面には、光エネルギーを電子エネルギーに変換できる能力を示すこととなります。このような光電変換を可能にする界面が分子間で形成されたのが、有機色素による薄膜太陽電池です。

最近注目されている話題の「有機薄膜太陽電池」は、フラレン誘導体(C60誘導体(PCPM))とポリチオフェン誘導体(P3HT)で構成されて、最大4~5%の変換効率を与えます。フラレン誘導体PCPMは電子を受け取り易い分子(N型物質に相当する分子)ですが、一方、P3HTは電子を与えやすい分子(P型物質に相当する分子)です。例えば、P3HT溶液は単独で蛍光を發しますが、フラレンC60を加えると、その蛍光が減少します(専門語で消光と言う)。この事実は、両者の分子は化学的に相互作用しやすきことを意味します。従って、それらを混合した薄膜に、P3HTが吸収する光を照射すると、ポリチオフェン鎖に発生した光電子は、ことごとく、フラレン誘導体に移動、次いでPCPMに接した透明導電性部分に移動するために、効率の良い起電力が発生し、太陽光発電が可能になります。混合することで分子レベルでのPN接合が形成しているのですが、PCPMとP3HT各分子中での光電子の寿命とその移動度が極めて小さい為、膜厚を数百ナノメートルと薄くして電子の集電材への取り出しを速やかにしなければならぬので、膜厚100nm程度の薄膜太陽電池と呼称するのです。

色素増感太陽電池の優位性：製法と光電変換機構

色素増感太陽電池の作成方法は、粒径20nm程度のアナターズ型の酸化チタン粒子を $\sim 10\mu\text{n}$ の膜厚の膜を透明導電性ガラス面に焼結、ナノ構造を維持した酸化チタン多孔質膜を作製します。その多孔質酸化チタン面は投影面積の1000倍程度の大きな面積を持ちますが、増感色素としてカルボキシル基を有するルテニウム錯体や有機色素の溶液に浸すと、その表面に増感色素が化学的に結合します。この色素吸着ナノ構造酸化チタン電極にヨウ素・ヨウ化物イオンを含む電解質を浸透させて、対極と接合させることで、色素増感酸化チタン太陽電池ができ上がります。日中の太陽光エネルギーの照射( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ )で、電流 $16.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電圧 $620\text{mV}$ の電気エネルギーが得られます。そして短絡電流( $J_{sc}$ ) $18\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧( $V_{oc}$ ) $800\text{mV}$ が測定されたとして、IVカーブの形状因子(ff)を求めると、0.7が求められます。太陽電池の製法には、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、ffをより大きくする努力が必要です。そのために、増感色素をナノ構造酸化チタン上に有効

に吸着させ( $J_{sc}$ 上昇)、酸化チタン・色素界面での電子の逆流漏れを抑制し( $V_{oc}$ 上昇)、太陽電池の内部抵抗が主役の形状因子を最小(ffを上昇)にする努力が払われて、高変換効率( $\eta = J_{sc} \times V_{oc} \times ff / E$ )が達成できます。色素吸着の制御、色素未吸着部分での電子漏れ防止のために、電解質にピリジン誘導体やグアニジウム誘導体の添加、さらに、対極の表面に白金やナノカーボンを吸着させることで変換効率を大きくできます。

これまでに達成された色素増感太陽電池の最大変換効率は11%になっています。色素増感太陽電池は発見されてほぼ20年近くなりますが、その変換効率がシリコン系太陽電池( $\eta = 10 \sim 18\%$ )に比べて、その向上が足踏み状態でないかとの批判があります。ルテニウム系増感色素を用いた場合の変換効率10%は、太陽光エネルギーの55%に相当する波長400~800nmの吸収光での変換効率ですから、吸収した太陽光エネルギーに対する光電変換効率は $10/0,55 = 18\%$ ということになります。結晶シリコン太陽電池は、太陽光エネルギーの75%に相当する波長400~1200nmを吸収します。変換効率14%のシリコン系太陽電池は、吸収した太陽光エネルギーに対する光電変換効率は $14/0,75 = 18\%$ となりますので、色素増感太陽電池も、シリコン系太陽電池の変換効率も、結晶シリコン系とほぼ同等の域に達してきていることとなります。

色素増感太陽電池がなぜ変換効率に優れるのかについて述べたいと思います。酸化チタン界面とカルボキシル基で連結した増感色素に関しては先に述べましたが、酸化チタン上の色素分子がヨウ化物電解質中のヨウ化物イオン種とも化学的に相互作用していることを分子軌道計算で理解します。ルテニウム色素N719の波動関数を求めて、電子の最高非占軌道(HOMO)を算出すると、SCNブルーブにHOMOが分布し、ヨウ素がヨウ化物と反応して存在するトリヨウ化物イオン( $\text{I}_3^-$ )の電子の最低非占軌道との相互作用が理解できました。言い換えると、電子を輸送する酸化チタン膜(N型物質)と電子を与えることができるヨウ化物イオン種が、増感色素を介して分子レベルのPN接合を形成していることとなります(図3)

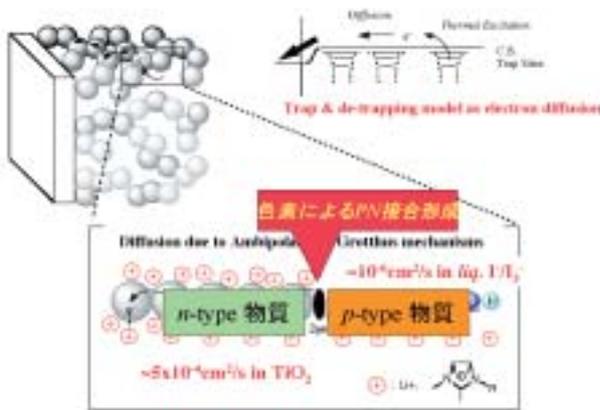


図3 色素によるPN接合の形成

色素増感酸化チタン太陽電池には、増感色素の酸化チタンに対する化学反応性とヨウ化物イオンの色素へのHOMO/LUMO相互作用でPN接合構造が容易にできると言う特色に加えて、ナノ構造酸化チタン膜には、N型半導体としてリンを微量含む(専門語でリンドーブと呼ぶ)シリコン薄膜やフラーレン誘導体PCPMより優れた3つの特色があります。

- 1) ルテニウム色素に発生する光電子には一重項状態の電子と三重項状態の電子が生じますが、いずれの電子も受け入れられる伝導体ポテンシャルを有すること。
- 2) ナノ構造酸化チタン膜は、イミダゾリウムやリチウムイオンを表面に吸着することによって、電子の移動度が上昇し、大きな拡散係数(D)を与えます。言い換えると、移動度を反映して高い伝導性を有するN型金属酸化物であること。
- 3) ナノ構造酸化チタン膜に注入された光電子の寿命( )は長く、シリコン膜のマイクロ秒よりも1000倍も大きなミリ秒オーダーであること。

以上の事実は、拡散係数と寿命の積の平方根 $[(D \tau)^{1/2}]$ で求められる拡散長(L)が数十 $\mu$ オーダーになり、ナノ構造酸化チタン膜の太陽電池としての有効膜厚がLに比例して大きくできることになり、結晶シリコン系太陽電池の数 $\mu$ よりは小さいが、アモルファスシリコン太陽電池(膜厚 $\sim 400\text{nm}$ 程度)や有機薄膜太陽電池(膜厚 $\sim 100\text{nm}$ 程度)の膜厚とくらべて製法上有利となり、製法プロセス的にも費用対効果に優れた太陽光発電デバイスになると期待されています。

### 色素増感太陽電池の課題

色素増感太陽電池の課題は、長期間の使用に耐える信頼性、安定性です。液体のヨウ化物イオン電解質を用いる限り、液漏れ、ヨウ素の飛散を完全に封じる手法が求められます。ヨウ化物電解質をP型固体系物質、例えば、有機半導体でP型特性をもつチオフェンやアリルアミン系物質の採用です。一方、これまでに高い変換効率を達成した増感色素は、ルテニウムと言う貴金属イオン錯体ですが、資源・コスト面では、ルテニウムを含まない増感色素も開発され、かなり有望な貴金属を含まない有機色素にその成果が出てきています。さらに、吸収波長を近赤外の領域まで光電変換可能な増感色素の研究も進展し、色素増感太陽電池の色素をタンデム的に使用することで変換効率を15%と目指す研究も注目されます。

### おわりに

色素増感太陽電池研究は、ヨーロッパEU地域のみならず、中国、韓国、台湾、タイ国で注目されています。さらに、トルコでも太陽電池の国家プロジェクトがスタート、友人教授が増感色素の合成を指揮しています。本日のセミナーには高校生の人たちにも参加していただいていますので、上記資源エネルギーに富まない東南アジアでの講演する機会を通じて感じましたこと述べたく思います。21世紀の科学技術の主課題は、「資源・エネルギー」、「地球環境」。そして科学技術への「人材確保」なのです。科学立国を標榜してきた日本において、少子化時代の優秀な方々の「理・数・工離れ」の現状を東南アジア諸国でも感じます。科学技術とは、「生命に学び、物理で考え、化学で創る」と、言い表せましょう。光合成でノーベル賞を受賞されたM..Calvin博士の弟子で、光合成系の光化学と共に、電子のポテンシャルと寿命と移動度を研究してこられたグレッテル博士は、本話題の「色素増感酸化チタン太陽電池」を発見する機会を得ました。彼の専門は「物理化学」です。彼の発見は「chemistry」即ち、[Chem] [is] [try]であって、同博士の長年の「夢」と「情熱」と「使命感」に基づく「感動の成果」なのです。

優秀な人材の活躍で、世界各地で、太陽光エネルギーが主役を果たす日の到来を願って、講演を終わります。ご清聴有り難うございました。