

---

博士論文

異方性ナノ酸化物を用いた電子パス、イオンパス  
構築による色素増感太陽電池の性能向上

九州工業大学大学院 生命体工学研究科  
別府 貴幸

---

## 目次

第1章 序論	4
1.1 研究背景	4
1.2 研究の目的	5
1.3 色素増感太陽電池	5
1.4 色素増感太陽電池の構成	6
1.5 色素増感太陽電池の動作原理と本研究の目的	11
1.6 透明導電膜を使用しない全金属色素増感太陽電池(TCO-less DSC)と本研究の目的	13
1.7 本論文の構成	14
第2章 Nb ドープチタニアナノワイヤーを用いた電子パスの構築	15
2.1 緒言	15
2.2 異方性酸化チタンに関する研究例	16
2.3 従来法の問題点	17
2.4 問題を解決するための手法	19
2.5 実験方法	20
2.5.1 Nb ドープチタニアナノワイヤー作製プロセス	20
2.5.2 色素増感太陽電池作製プロセス	20
2.6 各種測定方法及び測定機器	22
2.6.1 電流-電圧測定	22
2.6.2 暗電流測定	22
2.6.3 色素吸着量測定	23
2.6.4 過渡電圧測定(Open-Circuit Voltage Decay Analysis:OCVD)	23
2.6.5 光強度変調光電流分光法(Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy:IMPS)	23

---

---

2.6.6	IPCE	26
2.6.7	交流インピーダンス測定(Cole-Cole plots)	26
2.6.8	シート抵抗(表面抵抗)測定	29
2.7	実験結果及び考察	29
2.7.1	Na <sup>+</sup> と洗浄時間の関係	29
2.7.2	SEM 分析による耐熱性向上の検証	30
2.7.3	結晶性の検証	31
2.7.4	電流-電圧測定	32
2.7.5	色素吸着量測定	35
2.7.6	チタニア内の電子拡散	36
2.7.7	電子寿命、暗電流測定	37
2.8	結論	39
第3章 テトラポット型酸化亜鉛によるイオンパス構築		40
3.1	緒言	40
3.2	TCO-less DSC の構成	41
3.2.1	TCO-less DSC の構成	41
3.2.2	TCO-less DSC に関するこれまでの研究例	42
3.3	従来法の問題点とその解決方法	44
3.4	実験方法	46
3.4.1	TCO-less DSC 作製プロセス	46
3.4.2	エレクトロスプレーデポジション(ESD)法	47
3.5	実験結果及び考察	50
3.5.1	ポーラスチタニア電極	50
3.5.2	犠牲層の添加量	51
3.5.3	界面抵抗測定	53
3.5.4	電流-電圧測定	54
3.6	結論	56

---

---

第4章 結論	57
Appendix	59
A.1 電流-電圧特性	59
A.2 暗電流	61
A.3 色素吸着量測定	62
A.4 過渡電圧測定(Open-Circuit Voltage Decay Analysis:OCVD)	63
A.5 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)	64
A.6 XRD	65
A.7 Nb ドープチタニアナノワイヤーの耐熱性	66
参考文献	67
学会発表	74
発表論文	78
謝辞	79

---

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

世界では石油、天然ガス、ウラン、石炭等の化石エネルギー資源が多く使われている。これらの化石燃料は有限であり、今後の社会ではこれらの消費量を抑制するとともに非枯渇性のエネルギー源の利用が求められている。また、化石エネルギーは燃焼により二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物などを発生し、これらが大気汚染や地球温暖化の原因にもなっている。このような全人類的な環境問題を防ぐために、太陽光、風力、バイオマス、波力などの太陽エネルギーを起源とした発電に関する研究が進められ、一部実用化されている。これらの中で太陽電池は最も注目されている。

太陽電池は Si 系、化合物系、有機系の 3 種類に分類される。現在の太陽電池市場は 80%~90%を Si 系太陽電池が占めている。光電変換効率は単結晶 Si で 24.7%、多結晶 Si で 20.3%、アモルファス Si で 10.1%の効率が報告されている[1-3]。しかし、これらの Si 系太陽電池の作製コストは非常に高価である。また、太陽光発電の需要が伸びたことにより、太陽光発電に欠かせない主原料の多結晶 Si が品薄となり、シリコン価格が高騰し問題となっている。そのため、太陽電池作製コストを低減させるための研究がなされているが、Si を材料としている以上、大幅なコストダウンは見込めない。そこで、シリコンを使用しない色素増感太陽電池(DSC : Dye-Sensitized Solar Cell)が注目されている。

色素増感太陽電池は 1991 年にスイス・ローザンヌ工科大学の Grätzel らによって「Nature」誌に発表された[4]。色素増感太陽電池は、チタニアナノ粒子酸化物を n 型半導体として用いているため原料が極めて安価であること、大掛かりな設備を必要とし

---

ないため初期投資費用が安価であること、作製が非常に簡単であることといった特徴を持つ。これまで報告されている色素増感太陽電池の公式最高効率は 10.4%で、アモルファスシリコン太陽電池と同程度である[5]。しかし、結晶性 Si 系太陽電池に比較すると、効率はまだ低く、15%に達すれば Si 系太陽電池に対し優位性を持つと言われることから、15%の太陽光発電効率を目指した研究が過熱してきている。

また、色素増感太陽電池には色や形状の自由度が高いという特徴がある。利用する色素により、カラフルな太陽電池を作製可能である。形状が四角い Si 系太陽電池と比較して自由な形状の太陽電池を作製できることも利点である。プラスチック基板を使うことでフレキシブルな太陽電池も実現可能で、Si 系太陽電池より大幅に軽くなる。

## 1.2 研究の目的

本研究の目的は、色素増感太陽電池の性能向上の指針を提案することである。色素増感太陽電池は、光吸収－電荷分離－電荷収集の過程を経て、発電している。高効率化の為には電荷分離界面からのキャリアの収集効率が高いことが必須である。本研究では、特に電荷収集に注目し、直線状のナノ構造体を作製することにより、電子移動とイオン伝導の高効率化を図る。以下に太陽電池の発電機構を説明し、目的をさらに詳しく述べる。

## 1.3 色素増感太陽電池 [6-8]

塗布で作製できる太陽電池として、色素増感太陽電池が注目を集めている。色素増感太陽電池の基礎となる研究は、1960年代の金属酸化物半導体電極の色素増感効果に関する研究である[9]。坪村らは多孔性の ZnO 焼結体を利用することにより、電極の表面積を増大させた[9]。これに色素を吸着させる事により、色素吸着量が増大し可視光を有効的に吸収できるようになった[9]。1991年に Grätzel らがナノポーラスなチタニア半導体電極、Ru 錯体色素および電解液からなる新規な湿式太陽電池を発表した[4]。この色

---

色素増感太陽電池はグレッツェル・セルと呼ばれ、湿式太陽電池の太陽光変換効率を飛躍的に向上させた。現在では実用化のために新規ナノチタニア、色素、電解液に焦点を絞った研究が活発的に行われており、Grätzel らが作製したルテニウム色素を用いた色素増感太陽電池はアメリカの NREL(National Renewable Energy Laboratory)において評価され、10.4%の変換効率が確認されている[10]。

#### 1.4 色素増感太陽電池の構成

色素増感太陽電池の基本的な構成を Fig.1.1 に示す。色素増感太陽電池は作用電極と対極により電解液を挟み込むサンドウィッチ構造を有する。

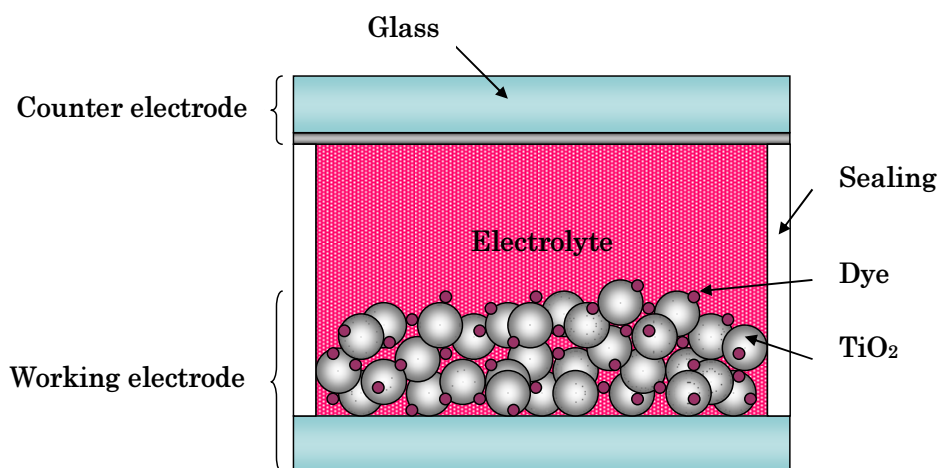


Fig.1.1 色素増感太陽電池の基本構造

作用電極はフッ素をドーピングした酸化スズ導電性膜を有するガラス板に、ナノポーラスな  $\text{TiO}_2$  薄膜 (厚さ  $10\ \mu\text{m}$  程度) が形成されており、 $\text{TiO}_2$  には増感色素が吸着している。 $\text{TiO}_2$  粒子は数十  $\text{nm}$  程度のナノ粒子であり、ラフネスファクターは 1000 を越す値を持っている。これは投影面積に対して実表面積が 1000 倍程度あるということを意味する。このため多量の色素がチタニアに吸着し光吸収が効率よくおこなわれる。対極には透明導電性膜に白金をスパッタしたものを用いる。以下に各構成部材について述べる。

## 透明導電膜基板

酸化チタンは 450°C 程度で焼成することから、透明導電膜にはその熱に耐えるだけの耐熱性が要求される。一般的に酸化スズにフッ素をドーピングした FTO(Fluorine Doped Tin Oxide)基板が用いられる。透明導電膜基板のシート抵抗は太陽電池の形状因子 (Fill Factor) に大きな影響を及ぼす。そのため光透過性が高くシート抵抗の低いものが望ましい。PET や PEN といったプラスチックフィルム等を使用した、フレキシブルなプラスチック色素増感太陽電池の研究も行われている [11,12]。プラスチック基板には、膜作製時に加熱を必要としない ITO(Indium Tin Oxide)がスパッタ法で形成される。プラスチック基板を用いる事により太陽電池の重量を軽くすることが出来れば、運搬や設置等の取り扱いの面でメリットがある。また、フレキシビリティを持った太陽電池が作製できれば使用用途の幅が広がることが期待できる。

## 酸化物半導体 (TiO<sub>2</sub>)

n 型酸化物半導体にはチタニア(TiO<sub>2</sub>)が主に使われる [13-21]。高いラフネスファクターを有するために、チタニア層には大きな比表面積が求められる。色素増感太陽電池に用いられるチタニア粒子は、直径 10~30nm のアナターゼ型である。Grätzel らが最初に用いたチタニア粒子はアナターゼに少量のルチルが混ざったものであったが、ルチルよりアナターゼの方が効率の高い太陽電池が出来ることが確認されている [22]。チタニア層の膜厚は厚みとともに光電変換効率が上がるが、厚くなりすぎると膜にクラックが生じやすくなることと、注入された電子の再結合による消失が問題となる。現在では、チタニアナノチューブやナノワイヤー等の異方性構造を持つチタニアが注目されている [23-29]。これらの異方性型チタニアには、チタニア粒子と比較して表面積が大きいことや粒界が少ない為、電子拡散やイオン拡散を向上させる効果が期待できる。ポーラスチタニア層はスキージ法、スプレー法、スピコート法、ドクターブレード法 [30]、スクリーン印刷法等の湿式プロセスで塗布した後に 450°C 程度で焼成し、作製される。また、スパッタリング法、CVD 法、蒸着法、スプレー法、スプレーパイロリシス法などの乾式



---

プロセスで成膜する方法もある [31]。量産を前提とするとスクリーン印刷法などが実用化に有望である[32]。

プラスチックを基板とする太陽電池には低温焼成技術が必須である。プラスチック基板を使用するためには、チタニア粒子のネッキングを 200°C以下で行う必要がある。そのためマイクロ波を用いた部分加熱[33]や、低温焼成で電子パス、イオンパスを作製する研究がなされている[34-36]。また、犠牲基板上で 450°Cで加熱焼成したチタニア層をプラスチック基板に転写するプロセスが報告されている[37]。

### 対極

対極には高導電性、ヨウ素レドックスの還元触媒作用が求められる。導電性ガラス基板に白金を真空蒸着やスパッタしたものや、塩化白金酸水溶液を塗布後、焼成還元したものが使用される。白金は貴重で高価な貴金属であるため、安価な材料であるカーボンや導電性高分子を電極としたものが低コスト化や大面積化の観点から研究されている [38,39]。しかし、カーボンは白金に比べ電解液に溶解しにくいため、耐久性については有利であるが、還元反応速度の面では白金には及ばない[40]。これらの材料は、電解液の組成とのマッチングが必要である[41-43]。

### 電解液

作用電極と対極との間で電子のやりとりを行なうレドックス・メディエーターとして  $I^-/I_3^-$  が使用されている。溶媒にはアセトニトリル、メトキシアセトニトリルのような誘電率が高いニトリル系の溶媒が使用される。有機溶剤系電解液は、低粘度であり、 $I_3^-$  の拡散係数が大きいいため導電性に優れているが、揮発や漏れの可能性があるため長期安定性に問題がある。そのため、不揮発性・難燃性であるイオン液体系電解液を用いた電解液が研究されている [44-58]。

長期安定性を向上させるために電解液の固体化は重要なテーマである。固体化には完

---

全固体化とゲル固体化がある。完全固体化には腐食性のヨウ素を含まず、p 型半導体を用いる方法が研究されている。しかし、実際には多孔質酸化チタン電極とのコンタクト及び内部への充填の問題があり、高い変換効率を実現でききる材料は限られているのが現状である。比較的高い変換効率を示す p 型半導体の材料として CuI を用いて変換効率 4.5% を達成した報告がされている[59-61]。

ゲル固体化は、見かけの固体化と太陽電池性能を両立できる方法である。しかし、擬固体化しても溶剤の揮発性は止めることができない。擬固体化には不揮発性のイオン液体型電解液が有効である。擬固体化セルは、液体状のゲル電解質前駆体をセル内に注入した後、化学反応によりセル内で低温固体化させる方法や、シート状のゲル電解質をチタニア電極と対極の間に挿入、または糊状のゲル電解質をチタニア電極に塗布し、対極を重ねる方法が使われている。現在では、大面積化を狙って潜在性ゲル電解質前駆体を用いたゲル化、表面被覆ナノ粒子を使ったゲル化などの研究も報告されている[62,63]。反応性ゲル電解質前駆体は室温では長時間反応しないため低粘度であり、容易にセル内に注入できる。時間のかかる大面積セルでも十分に浸透した後、加熱により固体化できる。

## 増感色素

Grätzel が最初に用いた増感色素はカルボキシル基を有するルテニウムのピピリジン錯体である。この色素は 800nm より短波長域の可視光を光電変換できる。また、増感色素のピリジン系配位子はカルボキシル基 (-COOH) を持ち、このカルボキシル基がチタニア表面の水酸基 (-OH) とエステル結合することにより、増感色素はチタニアの表面に単分子層で固定される。このエステル結合の形成により増感色素から酸化チタンへの電子移動のエネルギー障壁は低く、効率的に行なわれる[64]。この考え方を発展させ、ポリピリジン骨格を基本にカルボキシル基、スルホン基、リン酸基をピリジン環に導入した色素が開発された。色素増感太陽電池では、一般に N3 / cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) や N719 /

---

cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutyl · ammonium と呼ばれるルテニウム錯体が使われている[65]。

変換効率を向上させるためには、太陽光線のスペクトルに合わせて出来るだけ長波長域まで光吸収できる色素を用いることが好ましい。それ故、現在ではルテニウム色素や有機系色素の長波長化に関する研究が盛んに行われている[66,67]。これまで長波長化を目的とした数多くの研究で、高い変換効率を示したのは **Black Dye** と呼ばれる色素である。この色素は **N749 / tris(isothiocyanato)- ruthenium(II)-2,2':6',2''-terpyridine-4,4',4''-tricarboxylic acid, tris-tetrabutylammonium salt** と呼ばれ、近赤外領域である **900nm** までの光を吸収する。有機系色素はルテニウム系色素と比較すると高い吸光率を有し、ポーラスチタニア膜を薄くすることができるメリットを持つ[68]。色素吸着量の向上とチタニア表面を電解液からブロックする表面処理を、ナノポアへの高い拡散性を有する超臨界流体中で行う研究も報告されている[69]。

ルテニウムは貴金属で高価なことから、色素のコストを下げるための検討が行われている。その1つの手法として、ルテニウムと周期表で同じ族に属する鉄錯体を用いる試みが行われている[70]。ルテニウム錯体と類似の骨格を持つ鉄錯体が合成されているが、現在のところルテニウム錯体に匹敵する変換効率を示す結果は出てはいない。

## ギャップ材料

作用極と対極の短絡を防ぐために、電極の間にギャップ材を挿入する。ギャップ材は短絡防止だけでなく、電解液の封止材としての意味も持つ。太陽電池は通常屋外で使用されるために、長期安定性が重要である。このため長期安定性に優れた、高い塑性や粘着性がギャップ材に求められている。

---

## 1.5 色素増感太陽電池の動作原理と本研究の目的

Fig.1.2 に色素増感太陽電池の発電機構を示す。チタニア半導体の価電子帯にある電子は、紫外線光照射により伝導帯に励起されるが、チタニアのバンドギャップが大きいために可視光では殆ど励起することが出来ない。このため、色素増感太陽電池では可視光を効率良く吸収するルテニウム錯体色素を用いて光を吸収している。導電性ガラス基板を透過して入射した太陽光はチタニア表面に吸着している Ru 色素に吸収される。光を吸収した Ru 色素は基底状態 ( $S^0$ ) から励起状態 ( $S^*$ ) へ励起され、Ru 増感色素からチタニアの伝導帯へ電子が注入される。その結果 Ru 色素は酸化された状態 ( $S^+$ ) となる。このときの Ru 色素とチタニア間の電子移動は逆反応に比べ極めて早いため有効に電荷分離が行われる。チタニア中に注入された電子は拡散により基板中の透明導電膜に到達し、外部回路を経由して対極へと移動する。一方、酸化された色素 ( $S^+$ ) は  $I^-$  から電子を受け取り基底状態の色素 ( $S^0$ ) に戻る。酸化状態になった  $I_3^-$  は対極へ拡散し、Pt 電極から電子を受け取り還元状態の  $I^-$  に戻る。これら一連のサイクルが色素増感太陽電池の発電サイクルである。

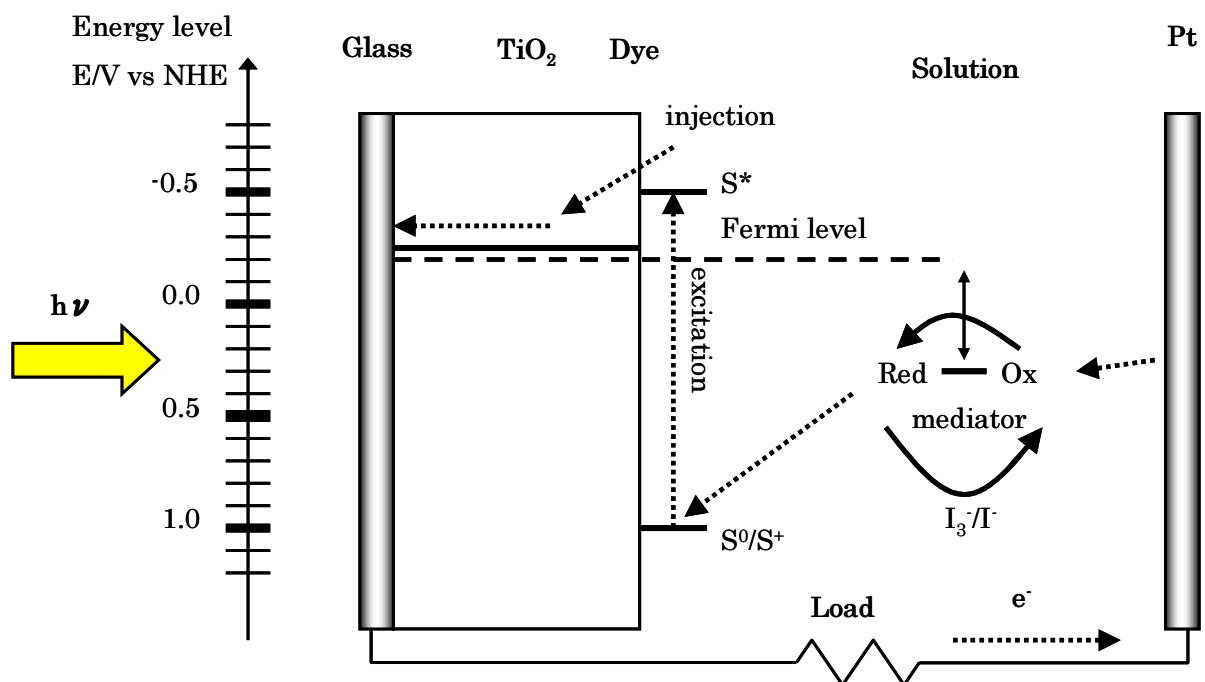


Fig.1.2 色素増感太陽電池の発電機構

一方、電池の性能を低下させる逆電子移動過程が存在する。逆反応過程を Fig.1.3 に示し、以下にまとめる。

- (a) 色素の電子励起状態の緩和と失活
- (b) 電子注入によってチタニアに生成された電子と色素酸化体との再結合
- (c) チタニアの電子とレドックス電解質の酸化体イオンとの再結合
- (d) 透明酸化スズ電極で収集された電子とレドックス電解質の酸化体イオンとの再結合

本研究の目的は、逆電子移動を抑制する方法を提案し、効率向上を図ることである。チタニア層はナノ粒子の積層体であり、電子はナノ粒子間の界面を移動しなければならない。本報告では、ナノワイヤーを合成し、色素増感太陽電池に応用することで界面の数を減らし、電子移動の効率化を図る。

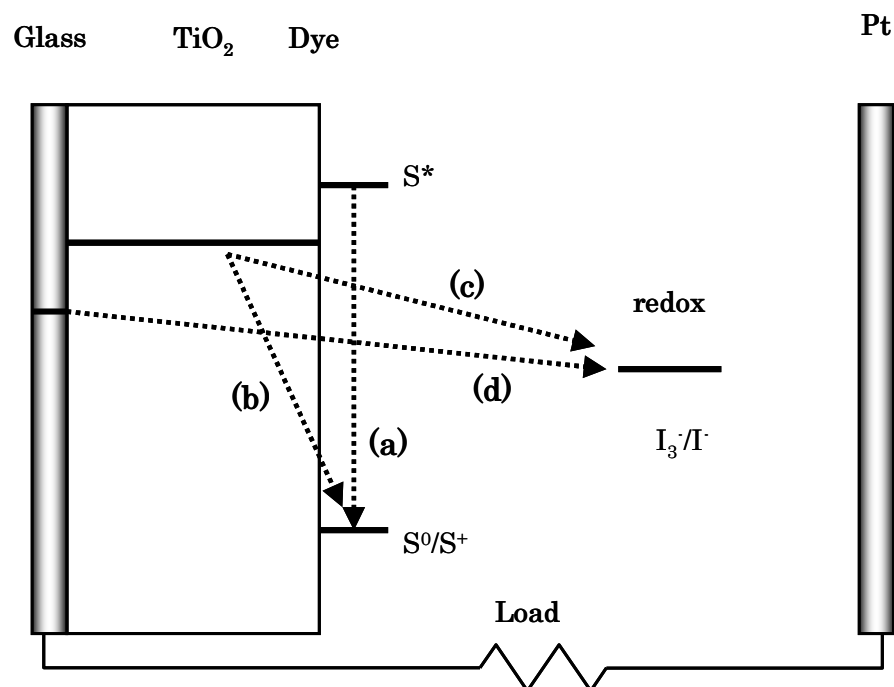


Fig.1.3 色素増感太陽電池の逆反応過程

## 1.6 透明導電膜を使用しない全金属色素増感太陽電池(TCO-less DSC)と本研究の目的

従来の色素増感太陽電池は、透明導電膜(TCO)付ガラスを通して太陽光をチタニア/色素層に導入していた。10~20%の光を TCO ガラスに吸収されていた。導電性を高くするためには、透明導電膜を厚くしなければならず、透明導電膜を厚くすれば、より太陽光が透過し難くなるため、高導電性と高光透過率の両立は大きな研究課題であった。これを解決する手段として TCO-less DSC が提案されている。Fig.1.4 に従来型 DSC と TCO-less DSC の構成を示す。

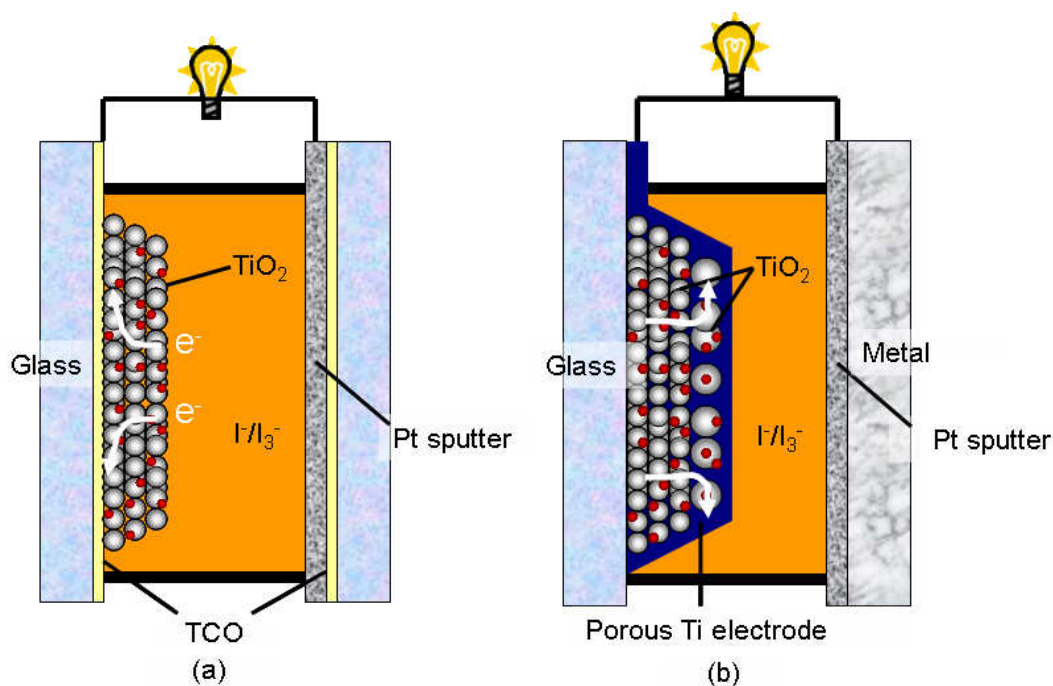


Fig.1.4 従来型 DSC と TCO-less DSC の構造

(a) 従来型 DSC

(b) TCO-less DSC

一般に使われる色素増感太陽電池は、Fig.1.4(a)に示す構造をしており、チタニア内に注入された電子は拡散により基板上の透明導電膜(TCO:Transparent Conductive Oxide) に到達し、外部回路を経由して対極へと移動する。その構造と異なり、Fig.1.4 (b)

---

に示すように TCO-less DSC は透明導電性膜のないガラスの上にチタニア膜を形成し、その表面にポーラスなチタン立体電極を有する。TCO-less DSC では、チタニア内に注入された電子は立体電極へ移動し、外部経路を経由して対極へ移動する。I $\Gamma$ はポーラス Ti 膜を通過して、TiO<sub>2</sub>/色素層に電子を運ぶ。高い導電性を得るために、Ti 電極の膜厚を厚くしても、光の導入量は変化しない[71,72]。本論文では、ポーラス Ti 電極に着目し、高効率に電荷を通過させるポア形状を議論した。

## 1.7 本論文の構成

本論文では、直線状のナノ電荷移動媒体の形成と色素増感太陽電池の性能向上の関係を議論する。一つはチタニアナノワイヤーであり電子の拡散向上、二つ目として直線状ナノポア形成による電解液の拡散向上である。以下の構成で議論を展開する。

本論文は全 4 章で構成される。第 1 章では序論として研究背景と目的について詳細に述べる。第 2 章では直線状電子パスの構築を議論する。チタニアナノワイヤーに Nb をドープさせ、耐熱性を持ったチタニアナノワイヤーを作製できたことを報告する。また Nb ドープチタニアナノワイヤーを電子パスに用い、太陽電池性能向上を試みる。第 3 章はイオンパスの構築を議論する。異方性を持った酸化亜鉛を立体電極型色素増感太陽電池に応用し、直線上のイオンパスを構築し、太陽電池の性能向上を試みる。第 4 章では結論として本研究の成果をまとめる。

---

---

## 第2章 Nb ドープチタニアナノワイヤー による電子パスの構築

### 2.1 緒言

色素増感太陽電池に使われる酸化物半導体として、チタニアナノ粒子が多く用いられてきた。一方、近年チタニアナノワイヤーやチタニアナノチューブ、チタニアナノロッドなど異方性を持ったチタニアの研究が行われている[73]。足立らは界面活性剤であるラウリルアミン塩酸塩を鋳型とし、テトライソプロピルオルトチタネートとアセチルアセトンの混合物を加えたゾルゲル法を用いて、チタニアナノチューブが作製できることを報告している[74]。また、春日、内田らはチタニアナノ粒子と強アルカリを用いた水熱合成によるチタニアナノワイヤーの作製方法を報告している[75]。

しかし、春日らの水酸化ナトリウム水溶液を使った水熱合成で作製したチタニアナノワイヤーは、ナトリウムイオンを完全に除去すると、色素増感太陽電池の作製プロセスである 450°C 焼成で、その形状が壊れるという問題点があった。本章ではチタニアナノワイヤーを Nb で架橋することで、ナトリウムを完全に除去しても形状が崩れず、耐熱性を向上させたこと、及び、Nb ドープチタニアナノワイヤーを色素増感太陽電池に用いることで直線状電子パスを構築し、電子拡散を向上させ、光電変換効率の向上の指針を得たことを報告する。

---



---

## 2.2 異方性酸化チタンに関する研究例

チタニアナノチューブ、ナノシート、ナノファイバー等の異方性を持ったチタニア及び、それを用いた太陽電池に関する研究が盛んに行われている。

### チタニアナノチューブ

足立らは分子や粒子が自発的に集合組織を形成する自己組織化を利用して、チタニアナノチューブを作製した。チタニアナノチューブは高い光触媒活性を有しているだけでなく、色素増感太陽電池に用いた場合、ナノ粒子を用いる場合の2倍以上の電流密度が流れると報告している。[76]

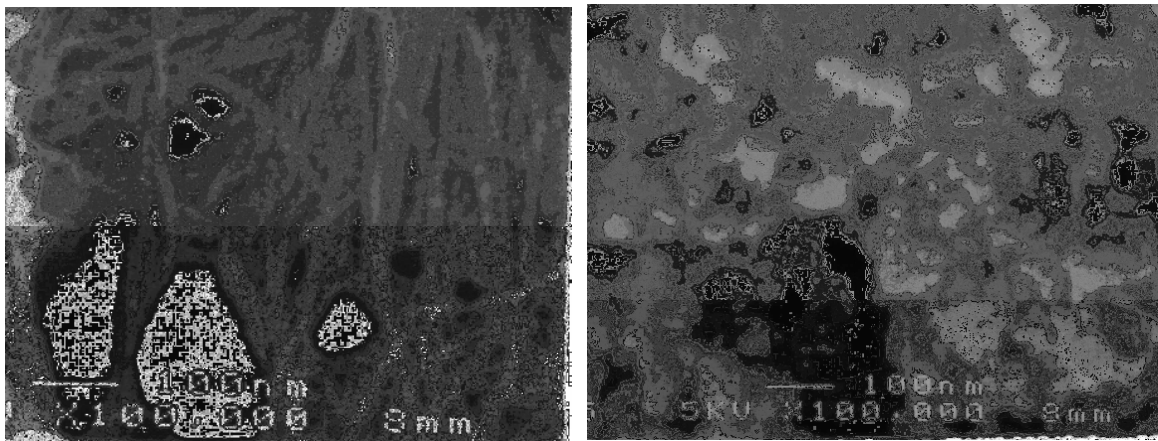
柳田らは水熱合成で作製したチタニアナノチューブを、四塩化チタン処理することにより、短絡電流  $13.3\text{mA/cm}^2$ 、開放電圧  $0.79\text{V}$ 、変換効率  $7.1\%$ を報告している[77]。水熱合成によるチタニアナノチューブの作製はNaOHやKOHなどの強アルカリ中で行われる。合成されたチタニアナノチューブは、P25と比較して約5倍の表面積を持っていると報告されている[75]。一方、Tiプレートと過塩素酸水溶液を用いて陽極酸化により作製する方法が報告されている[78]。しかし、陽極酸化で作製したチタニアナノチューブを用いた太陽電池性能は非常に低い。これは色素が吸着しにくいことと、Tiプレートの薄膜化が課題となっている。

本研究では、作製が容易で収集率が100%近く、大量生産可能である水熱合成によるチタニアナノワイヤーに着目した。

---

## 2.3 従来法の問題点

春日法によって作製したチタニアナノワイヤーには 450℃で加熱すると形状が崩壊するという問題があった。Fig.2.1 に春日法で作製したチタニアナノワイヤーの加熱前と 450℃加熱を 30 分行った後の SEM 写真を示す。加熱前はワイヤーの形状をしているが、加熱によってワイヤーは崩壊し、粒状のチタニアが生成した。



(a)加熱前

(b)450℃×30min 加熱後

Fig.2.1 チタニアナノワイヤーの加熱前後の SEM 写真

Fig.2.2 には春日法で作製したナノワイヤーを蒸留水で洗浄した時間と Na<sup>+</sup>残量の関係を示す。Na の存在量は EPMA(Electron Probe Micro-Analysis)で測定した。

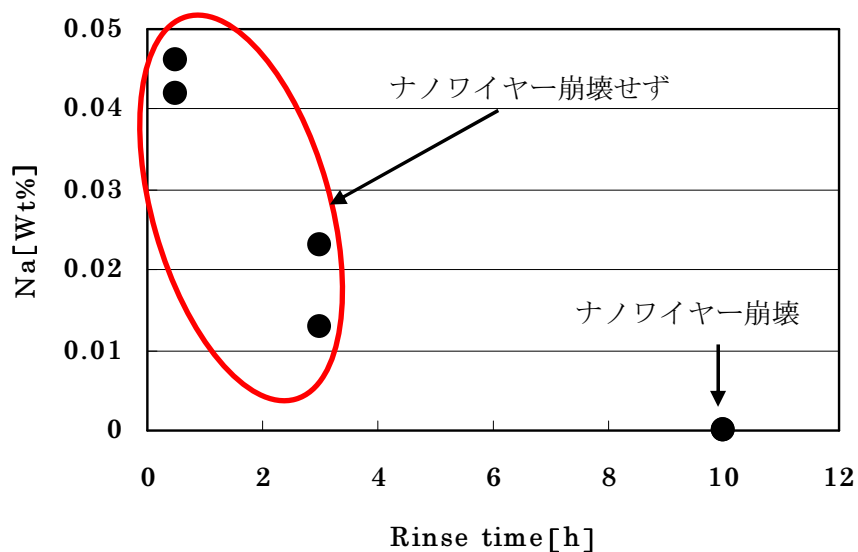


Fig.2.2 Na 存在量と形状の関係

Na イオンが 0.01-0.05wt%残存しているチタニアナノワイヤーは、450°Cに加熱しても形状を保っていた。しかし、Na イオンを完全に除去すると、ナノワイヤーは 450°Cに加熱後崩壊した。このことから、Na イオンがナノワイヤーの形状を保つために重要な要素であることが考察される。一方 Na イオンが太陽電池性能を大きく低下することがわかった。Fig.2.3 は 0.05wt%の Na イオンを含んだチタニアと、洗浄によって Na イオンを取り除いたチタニアを用いて作製した色素増感太陽電池の電流・電圧特性を示す。0.05wt%の Na<sup>+</sup>をチタニアにドーピングする事により、J<sub>sc</sub>は 1.15mA/cm<sup>2</sup>から 0.15mA/cm<sup>2</sup>、V<sub>oc</sub>は 0.7V から 0.4V に大きく低下した (Table 2.1)。これは Na<sup>+</sup>は O<sup>-</sup>と結合することから、Na イオン存在することで、Ti<sup>+</sup>が電子拡散のトラップとなった為と考えられる。このことから色素増感太陽電池の性能を阻害しない Na イオンフリーな耐熱性のあるチタニアナノワイヤーが必須であった。

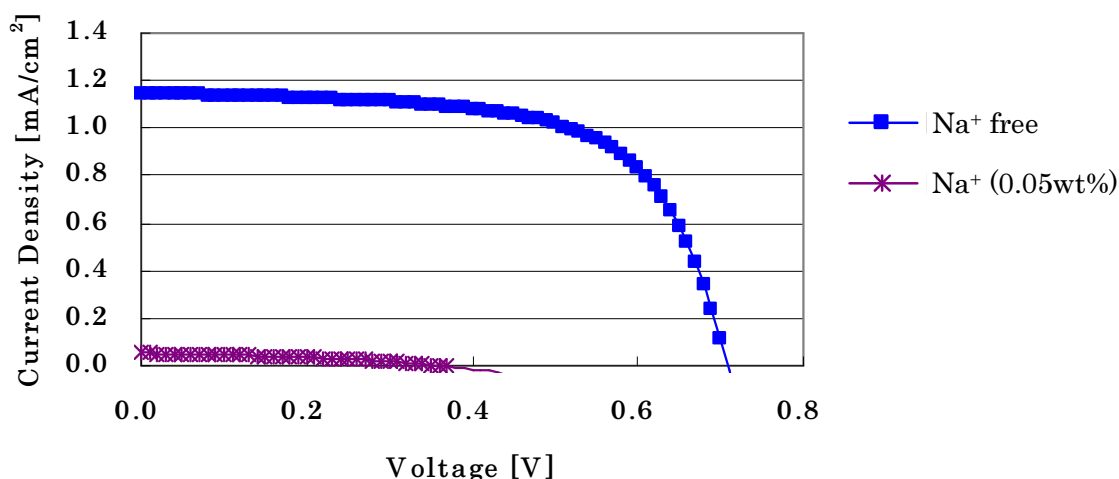


Fig.2.3 Na イオンによる太陽電池特性に与える影響

電解液 : LiI;500mM, t-Bupy;580mM, I<sub>2</sub>;50mM, 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide;600mM in Acetonitrile. 色素 : N3(Solaronix SA). 100mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5

FTO glass,セル面積:0.25cm<sup>2</sup>

Table 2.1 Na イオンによる太陽電池特性に与える影響

	Efficiency	J <sub>sc</sub>	V <sub>oc</sub>	FF
Na <sup>+</sup> free	0.98%	2.54 mA/cm <sup>2</sup>	0.76V	0.51
Na <sup>+</sup> (0.05wt%)	0.01%	0.05 mA/cm <sup>2</sup>	0.36V	0.37

## 2.4 問題点を解決するための手法

我々はチタニアナノワイヤーの耐熱性を向上させるために、 $\text{Na}^+$ に変わる架橋剤を用いることを考えた。架橋剤は色素増感太陽電池の性能を阻害しないものでなければならない。我々は、チタニアに金属をドーピングする実験をしていた時に Nb をドーピングしたチタニアを使用すると、短絡電流は  $10.62\text{mA}/\text{cm}^2$  から  $11.74\text{mA}/\text{cm}^2$  に向上し、開放電圧は  $0.67\text{V}$  から  $0.71\text{V}$  へ向上する事を偶然見出した(Fig.2.4, Table 2.2)。このとき、5 価である Nb が 4 価である Ti と結合することで、自由電子が 1 つ余ることで電子が動きやすくなり、導電性が向上したと我々は考えた。この実験結果をもとに、Nb ドープチタニアナノワイヤー作製を試みた。

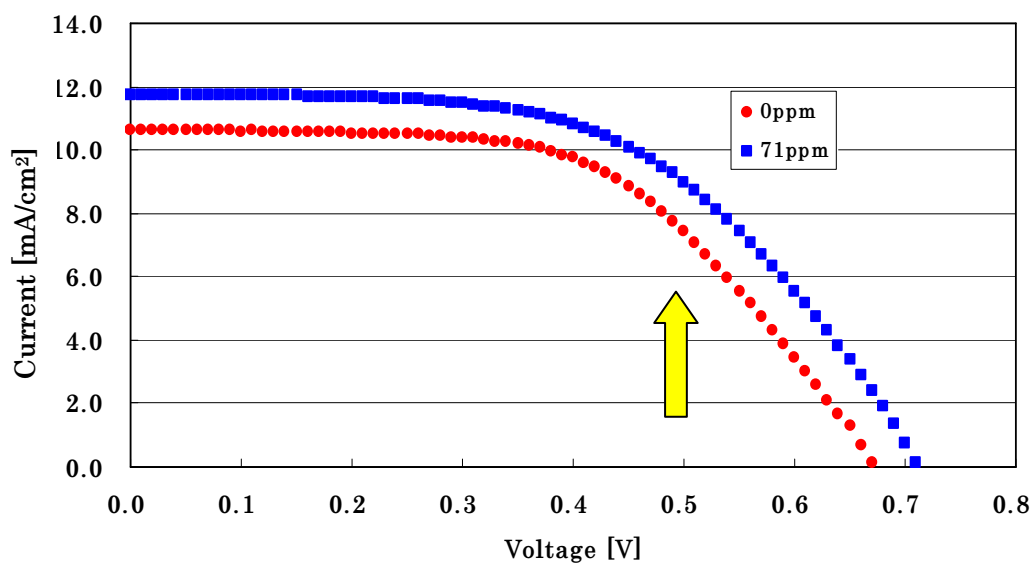


Fig.2.4 Nb ドープ添加量による太陽電池性能

電解液 :  $\text{LiI}$ :500mM,  $t\text{-Bupy}$ :580mM,  $\text{I}_2$ :50mM, 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide:600mM in Acetonitrile. 色素 : N3(Solaronix SA).  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ , AM1.5 FTO glass,セル面積: $0.25\text{cm}^2$

T. Beppu et al., 2005 年 (春)電気化学会第 72 大会 3P07 発表(熊本)

Table 2.2 Nb ドープによる太陽電池性能

Nbドープ量	Efficiency	Jsc	Voc	FF
0ppm	3.99%	10.62 mA/cm <sup>2</sup>	0.67V	0.56
71ppm	4.56%	11.74 mA/cm <sup>2</sup>	0.71V	0.55

## 2.5 実験方法

### 2.5.1 Nb ドープチタニアナノワイヤー作製プロセス

P25(日本アエロジル)6.25 g を 10M 水酸化ナトリウム水溶液 50ml 中に分散した。この分散液をオートクレイブ中、110°C,20 時間加熱した後、ナトリウム除去のために蒸留水、0.1M 塩酸水溶液、蒸留水の順で遠心分離機(4000rpm×10min×3times)を使って洗浄した。Niobium(V) ethoxide と蒸留水を加えて 90°C で 2 時間加熱攪拌した後、蒸留水でリンスし、100°C で 30 分乾燥した。

### 2.5.2 色素増感太陽電池作製プロセス

用いた色素と色素増感太陽電池の作製プロセスを Fig.2.5、Fig.2.6 に示す。2cm×2.5cm の導電性ガラス基板（日本板硝子(株) / FTO : F doped SnO<sub>2</sub>）を Acetone、中性洗剤、蒸留水の順で 20 分程度、超音波で洗浄した後 UV 洗浄を 30 分行った。Nb ドープチタニアナノワイヤー0.5g、蒸留水 0.5g、エタノール 0.5g 混合物を乳鉢で攪拌し、粘度を調整した。分散液を 5×20mm 開口のメタルマスク（厚さ 50 μm）を使用し、洗浄した FTO ガラス基板上にスキージ塗布した後に 450°C で 30 分焼成を行った。一方、t-Butylalcohol と Acetonitrile 混合溶液（体積比 1 : 1）に色素（N3 dye : cis-di(thiocyanato) - bis(2, 2' - bipyridyl - 4, 4' - dicarboxylic acid) - ruthenium(II), Solaronix SA , : Fig.2.5(a) 、 または N719 dye : cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4-carboxylate-4'-carboxylic acid)-ruthenium(II), Solaronix SA, : Fig.2.5(b))を溶解させ、3×10<sup>-4</sup>M の色素溶液を作製した。この色素

溶液チタニア基板を 12~24 時間浸漬させ、チタニア界面に色素を吸着させた。色素を吸着させた基板を *t*-Butyl alcohol と Acetonitrile 混合液 (体積比 1 : 1) で洗浄し、余分に基板に付着した色素を取り除いた。

白金付対極は導電性ガラス基板に、ハイレートスパッタリング装置(ULVAC 社製、SH-250-T04/MA03-8001)を用いて、白金をスパッタし作製した。チタニア電極と対極間にスペーサー (三井デュポン社製、ハイミラン:50  $\mu\text{m}$ ) を挟み込み、100°C程度に加熱し、熱圧着した。電解液は毛細管現象により電極間の隙間から注入した。電解液には Acetonitrile に LiI ( 500 mM )、*t*-BuPy ( 580 mM )、I<sub>2</sub> ( 50 mM )、1-Methyl-3-propylimidazolium iodide (600mM)を添加したものをを用いた。

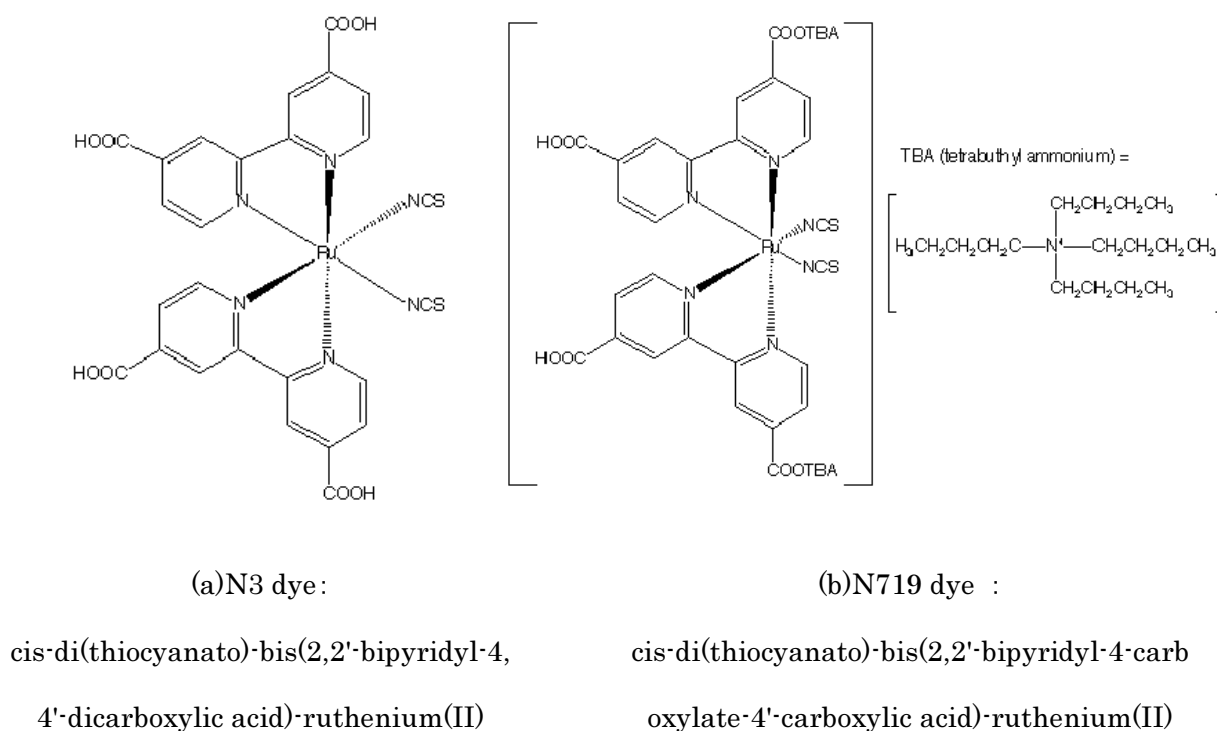


Fig.2.5 色素の構造

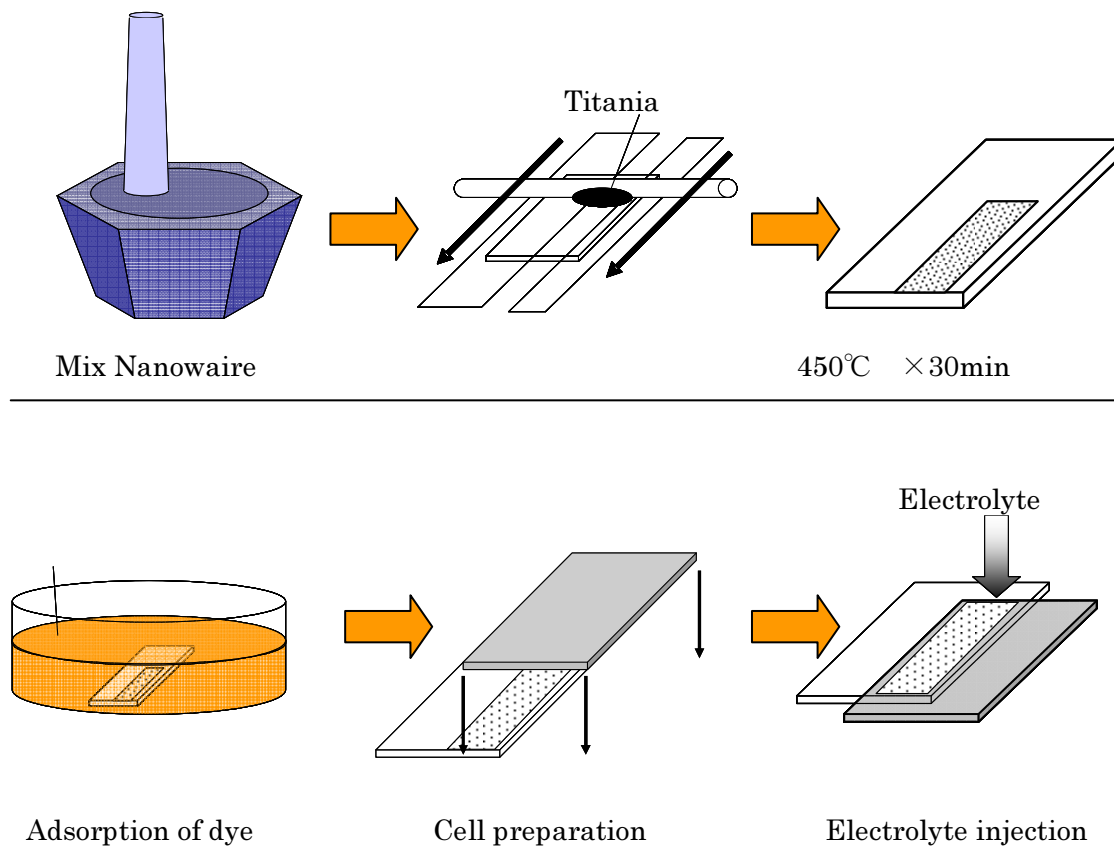


Fig.2.6 色素増感太陽電池のセル作製

## 2.6 各種測定方法及び測定機器

### 2.6.1 電流-電圧測定

電流-電圧測定は分光感度測定装置（分光計器社製：KHP-1 型）を用いて測定した。  
 0.1884cm<sup>2</sup>のマスクを用い、擬似太陽光（AM1.5,100mW/cm<sup>2</sup>）照射下で測定した。  
 (Appendix:A.1)

### 2.6.2 暗電流測定

暗電流測定は電流-電圧測定と同様に、分光感度測定装置（分光計器社製：KHP-1 型）を用いて測定を行った。暗状態で逆電圧を印加して流れる電流を測定した。  
 (Appendix:A.2)

### 2.6.3 色素吸着量測定

ナノポーラスチタニア薄膜から 0.1M NaOH 水溶液によって剥離した色素溶液の、504nm の吸光度から色素吸着量を測定した。N3 色素と NaOH 水溶液との混合液を用いて 504nm の吸光度と N3 色素濃度の関係を調べ、検量線を作成した。吸光度は紫外・可視分光光度計（日本分光:V530）を用い、測定した。

(Appendix:A.3)

### 2.6.4 過渡電圧測定(Open-Circuit Voltage Decay Analysis:OCVD)

過渡電圧測定(Open-Circuit Voltage Decay Analysis : OCVD)は、太陽電池に光エネルギーを照射した後に、光エネルギーを遮断し、開放状態での開放電圧の減衰を測定する [79-81]。電子寿命は次式で得られる。

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

$k_B$  : ボルツマン定数、 $T$  : 温度、電子寿命  $\tau_n$

(Appendix:A.4)

### 2.6.5 光強度変調光電流分光法 (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy : IMPS)

チタニア内の電子拡散係数は、光強度変調光電流分光法 (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy:IMPS) を用いて測定した [82-85]。Fig.2.7 にチタニア内の電子拡散モデル、Fig.2.8 に装置の構成を示す。電解液に満たされたナノスペースを有する電極内部には大きな電場勾配がないために、電子は電解質中のカチオンで囲まれたチタニア内をホッピングしながら拡散で移動する。このような拡散モデルをアンバイポ



ーラ拡散と呼ぶ(Fig.2.7(a))。電極内部には多くのトラップサイトが存在し、トラップサイトでの捕獲・脱出を繰り返しながら拡散する(Fig.2.7(b))。電子がトラップサイトに捕まっている間に、ヨウ素イオンと再結合し太陽電池性能を低下させる(Fig.2.7(c))。拡散係数は、パルスレーザー入射光を変調させ、応答光電流の時間のずれと大きさを測定することによって求めた。拡散係数  $D$  は以下の式で求めた。

$$D = 2\pi f_{\min(\text{IMPS})} \cdot d^2 \dots (2.1)$$

$D$  : 拡散係数  $f_{\min(\text{IMPS})}$  : 位相差が最大となる点の周波数  $d$  : 膜厚

照射光源には 635nm のレーザーダイオードを使用した。

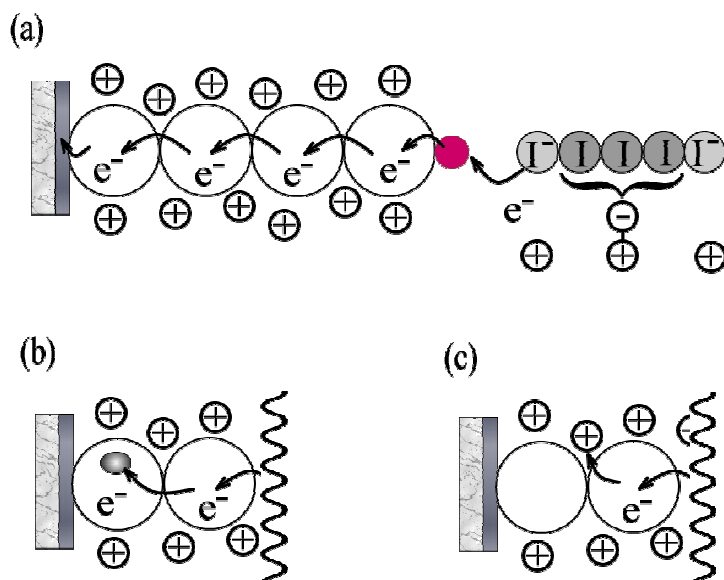


Fig.2.7 チタニア内での電子拡散モデル

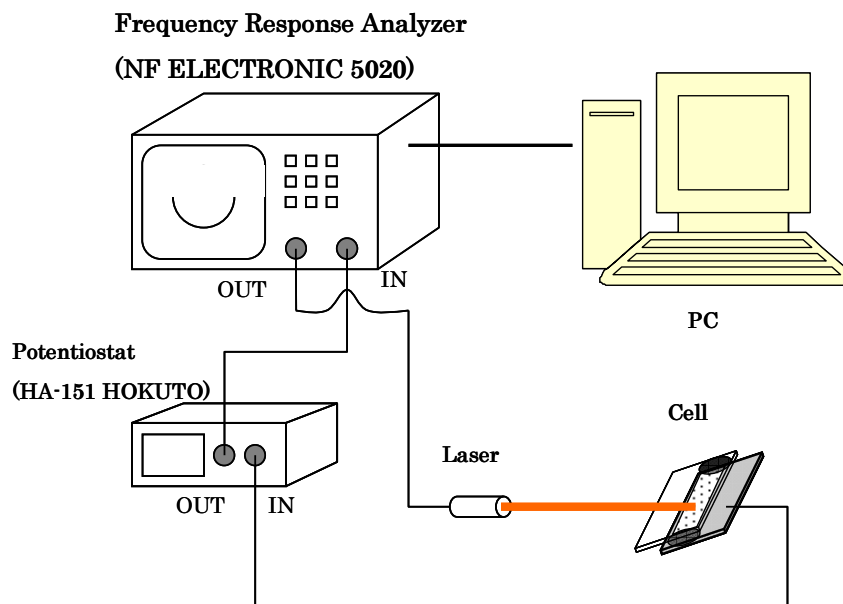


Fig.2.8 IMPS 測定装置

IMPS から算出されるチタニア電極内の電子拡散定数は照射される光の強度が異なると変化する。照射される光強度が小さいと、チタニアの電子は少なくなり、内部トラップに捕まりやすくなり、拡散定数は小さくなる。一方、照射される光強度が大きいと拡散定数は大きくなる。色素増感太陽電池において、チタニア電極内の電子拡散を正しく比較するためには、照射する光の強度を調整して、太陽電池セルに流れる光電流を同じにしなければならない。また、照射光源には 635nm のレーザーダイオードを使用している。これは照射する光が低波長だと、チタニアや Ru 色素の表面近傍の光吸収が大きいため光がチタニア膜を十分通過できず、チタニア電極内の電子拡散を正しく評価できないためである。チタニア電極内の拡散定数を比較するには、チタニアや Ru 色素の吸収があまり大きくなく、チタニア膜中を十分通過出来る程度の波長の光を照射する必要がある。

### 2.6.6 IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency)

色素増感太陽電池の光電変換特性を示す方法は、I-V 特性から求める太陽光変換効率のほかに IPCE が上げられる。IPCE はある波長で太陽電池に入射した光子が電子へ変換された割合を%で表したもので、照射する光の波長を連続的に変化させ太陽電池の起電力を測定したものである。IPCE は照射光の波長ごとの光電変換率がわかるので、太陽電池の光に対する特性を調べることが出来る。以下に IPCE の導出式を示す

$$\text{IPCE} = 1240 \times I_{sc} / \lambda \phi \quad \dots (2.2)$$

$I_{sc}$  : 短絡電流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )  $\lambda$  = 光の波長 (nm)  $\phi$  = 入射光フラックス ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )

IPCE 測定には、単色光用キセノンランプを使用し、多重回折格子を利用し試料に 900 ~ 350nm の光を照射して測定する。

### 2.6.7 交流インピーダンス測定 (Cole-Cole plots) [86-89]

交流インピーダンス測定とは、交流の電流や電圧に対する回路の応答を周波数の関数として測定していく手法である。電気化学セルの中では、遅い電極反応、化学反応及び拡散が、全て電子の流れの障害となり、これらが交流電子回路中を流れる抵抗やキャパシタ等に類似したものと考えることができる。交流電流、電圧においては入力成分と出力成分は位相が 90 度ずれていることから、以下のように表すことができる。

$$\mathbf{I}_{total} = \mathbf{I}' + \mathbf{I}'' \mathbf{j} \quad \dots (2.3)$$

$$\mathbf{E}_{total} = \mathbf{E}' + \mathbf{E}'' \mathbf{j} \quad \dots (2.4)$$

このとき、実数部 ( $\mathbf{I}'$  及び  $\mathbf{V}'$ ) はリファレンス波形と同相であり、虚数部 ( $\mathbf{I}''$  及び  $\mathbf{V}''$ ) はリファレンス波形に対して位相が 90 度ずれているものを指す。これらの式を用いてトータルインピーダンスを下記の式により算出することができる。

$$\mathbf{Z}_{total} = \mathbf{E}' + \mathbf{E}'' \mathbf{j} / \mathbf{I}' + \mathbf{I}'' \mathbf{j} \quad \dots (2.5)$$

したがってインピーダンスは以下のようになり、その結果から下記の式により位相が算出できる。

$$\mathbf{Z}_{total} = \mathbf{Z}' + \mathbf{Z}'' \mathbf{j} \quad \dots (2.6)$$

$$\tan \theta = \mathbf{Z}'' / \mathbf{Z}' \quad \dots (2.7)$$

以上のような基本理論に基づいて、入力としての交流電圧と出力される交流電流の虚数成分と実数成分より、各々の周波数成分において位相シフトとトータルインピーダンスを計算することができる。この結果からインピーダンスの抵抗成分とキャパシタ成分が算出される。上記の関係により簡単な電気回路のインピーダンスについては知ることができるが、色素増感太陽電池の内部インピーダンス要素は、抵抗とキャパシタが並列に接続されているものが直列に4つ、つながっているものとする。太陽電池のモデル等価回路を Fig.2.9 に示す。本研究では PerkinElemer 社の PowerSuite を使用し、測定結果を出力図として得た。解析には PerkinElemer 社製 PowerSuite,Zsimpwin ソフトウェアを用いた。

測定は山下電装株式会社製のソーラーシュミレーター(YSS-50A)、PerkinElemer 社製 Model5210 ロックインアンプ、セイコーEG&G 社製の Potentiostat/Galvanostat を用いて測定した。擬似太陽光の光強度を  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  とし、周波数  $100\text{kHz}$  から  $5\text{mHz}$  の間で  $10\text{mV}$  の微小交流信号を印加し、出力される電流の位相差と振幅の差より、セル内のインピーダンス測定を行った。なお、太陽電池内に発生する電流値をすべての測定セルで揃えるために、任意のバイアスを印加し、電流値を  $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$  とした。Fig.2.10 に測定装置図を示す。

色素増感太陽電池内のインピーダンスは4つの要素がある。Pt 対極と電解液の界面( $30\text{kHz}\sim 1000\text{Hz}$ )、作用極に使用しているチタニア粒子間にある粒界、チタニアと電解質の界面( $1000\text{Hz}\sim 1\text{Hz}$ )、電解質 ( $1\text{Hz}$  以下)である(Fig.2.11)。

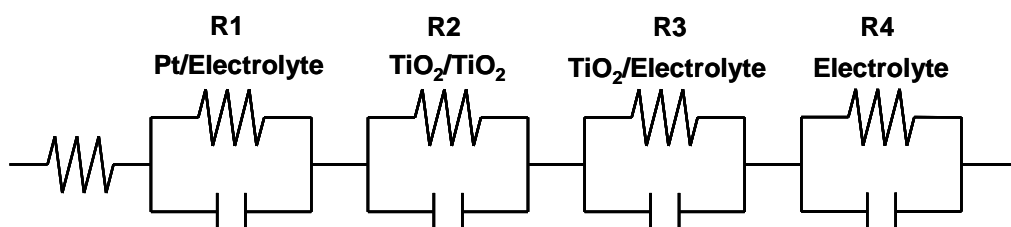


Fig.2.9 太陽電池のモデル等価回路

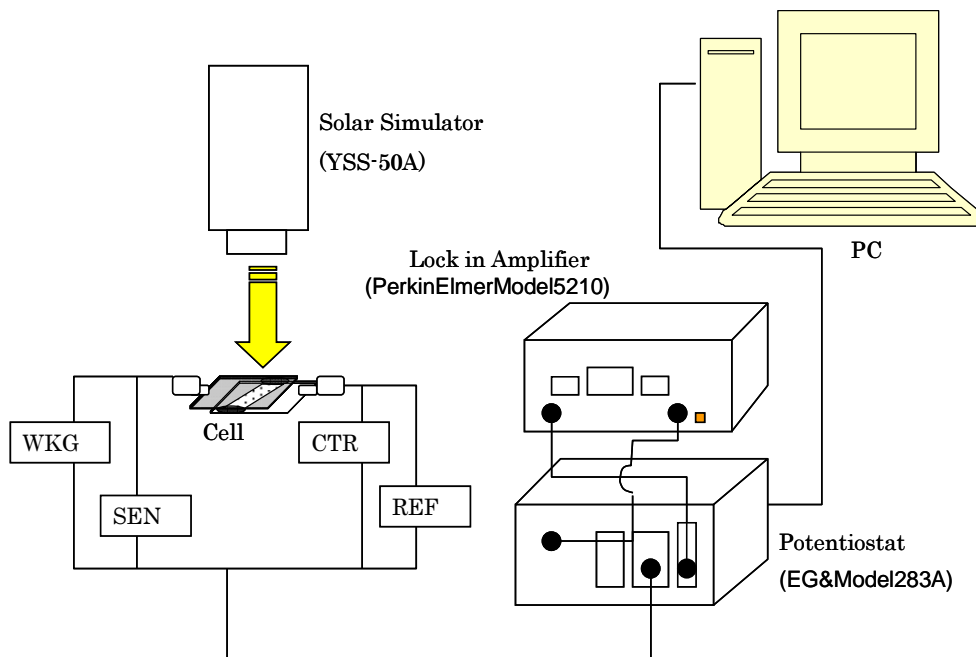


Fig.2.10 交流インピーダンス測定装置図

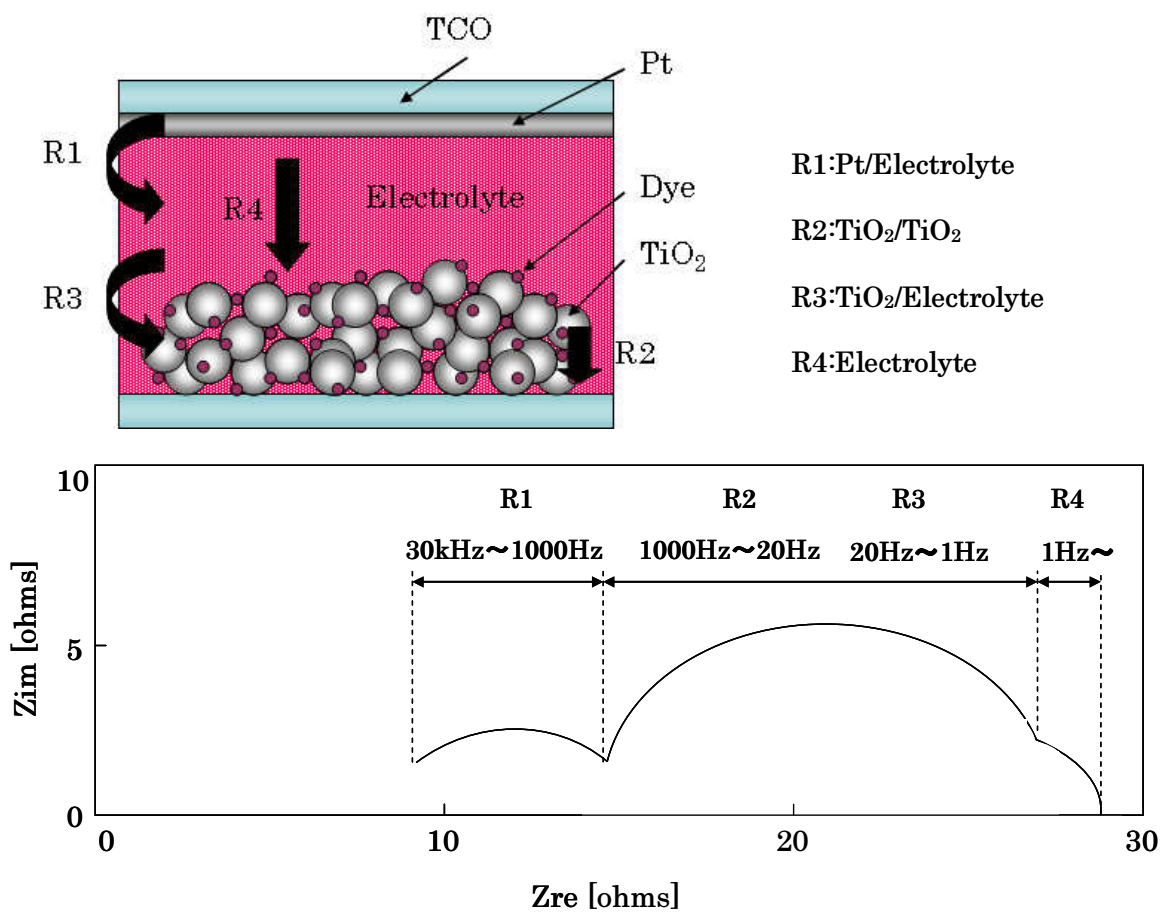


Fig.2.11 色素増感太陽電池の交流インピーダンス成分と帰属

### 2.6.8 シート抵抗(表面抵抗)測定

シート抵抗は三菱化学製の抵抗率測定装置（ロレスターGP MCP-T610）を用い、四端子四探針法によって行った。四探針法は、4本のプローブを直線状に配置し、外側の2本のプローブ間に電流  $I$  を流した時、内側の2本のプローブ間に生ずる電位差  $V$  を測定する。表面抵抗率（シート抵抗） $\rho_s$  は、以下の式から求めた。

$$\rho_s = \rho_v / t = F \times V / I$$

$t$ : 膜厚      $F$ : 抵抗率補正係数

## 2.7 実験結果及び考察

### 2.7.1 $\text{Na}^+$ と洗浄時間の関係

EPMA を用いてチタニアナノワイヤーの抽出時間による  $\text{Na}^+$  残量を調べた。Fig.2.12 に HCl 水溶液を用いた  $\text{Na}^+$  抽出時間と残量の関係を示す。

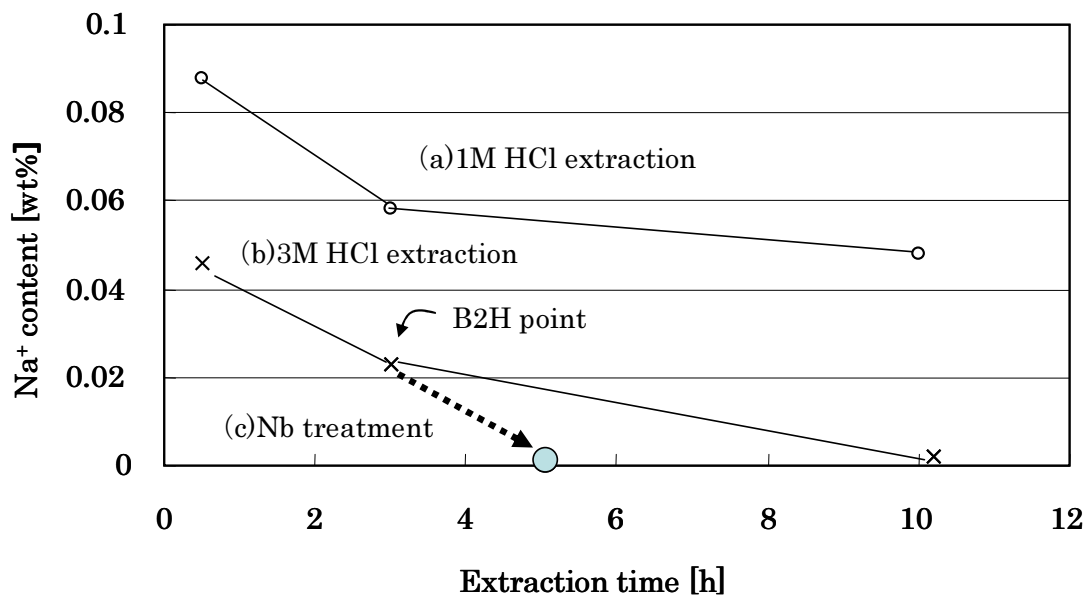


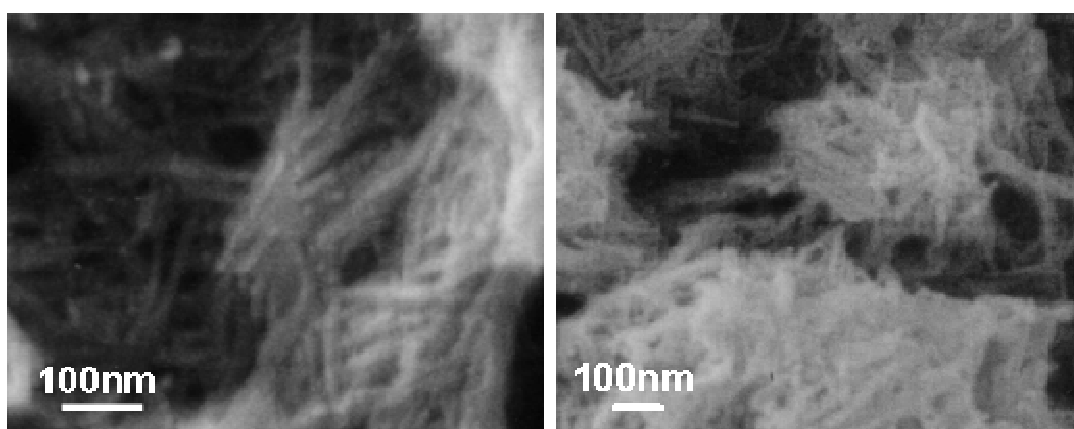
Fig.2.12 抽出時間と  $\text{Na}^+$  残量の関係

(a)1M HCl 水溶液（室温）、(b)3M HCl 水溶液（65℃）、(c)Nb ドープ（90℃）

1M HCl 水溶液を用いて室温で  $\text{Na}^+$  を抽出すると、10 時間経っても  $\text{Na}^+$  が多く検出された。3M HCl 水溶液中  $65^\circ\text{C}$  で抽出すると、10 時間後に EPMA の検出限界以下となった。0.022wt% の  $\text{Na}^+$  が存在する B3H point より、Niobium(V) ethoxide ( $\text{Nb(V)}$ ) と蒸留水を加えて  $90^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱攪拌すると、 $\text{Na}^+$  の濃度は EPMA の検出限界以下となった。このことから、 $\text{Nb(V)}$  処理には、 $\text{Nb}$  ドープとともに、より短時間で  $\text{Na}^+$  を抽出する効果がある事が分かった。

### 2.7.2 SEM 分析による耐熱性向上の検証

$\text{Nb}$  ドープチタニアナノワイヤーを  $450^\circ\text{C}$  で 30 分加熱した前後の SEM 写真を Fig.2.13 に示す。また、Fig.2.14 には従来法で作製した  $\text{Nb}$  ドープをしていないチタニアナノワイヤーを  $450^\circ\text{C}$  で 30 分加熱した後の SEM 写真を示す。



(a)加熱前

(b)450°C加熱後

Fig.2.13  $\text{Nb}$  ドープチタニアナノワイヤーの SEM 画像

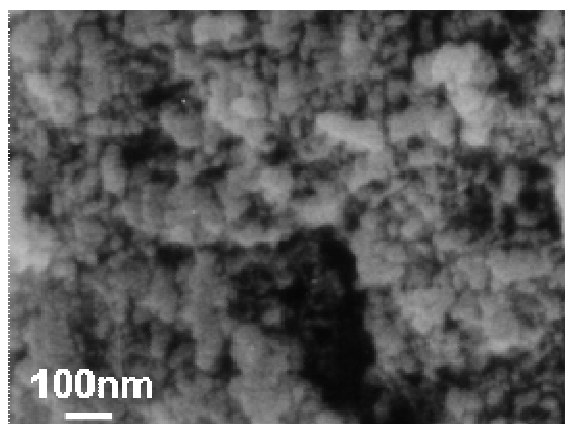


Fig.2.14 従来法で作製したチタニアナノワイヤーの加熱後 SEM 写真

Fig.2.13 に示すように 450°C で加熱してもナノワイヤーが形状を保っていることから、Nb をドーピングすることで耐熱性が向上していることがわかる。Nb が架橋材としての役割を果たしていると思われる。

### 2.7.3 結晶性の検証

X 線回折装置 (XRD) を用いて作製した Nb ドープチタニアナノワイヤーの結晶性を調べた。Fig.2.15 に Nb ドープチタニアナノワイヤーの加熱前と 450 度加熱後の XRD 分析の結果を示す。

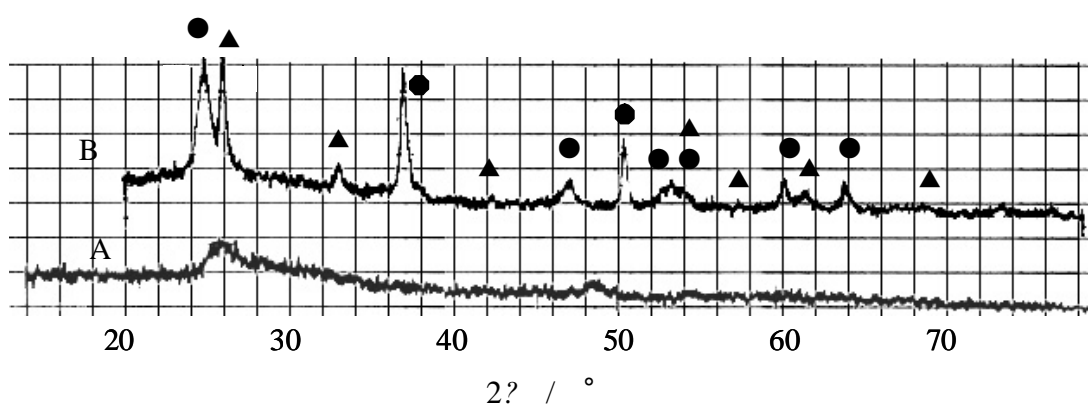


Fig.2.15 XRD パターン

A : 加熱前 B : 450°C 加熱後

● : アナターゼ ▲ : ルチル



Nb ドープチタニアナノワイヤーを加熱する前には、 $2\theta$  が 26 度にブロードなピークが見られ、アモルファスに近い状態であった。加熱によりピークが明確に認められるようになり、結晶化が進行した事が分かる。Fig.2.15 の●はアナターゼ、▲はルチルの結晶に相当する。この結果から加熱後のナノワイヤーにはアナターゼとルチルが混合していることがわかった。

#### 2.7.4 電流-電圧特測定

Nb ドープチタニアナノワイヤー（以下 NbTiO<sub>2</sub>W）と、メタルフリーチタニアナノワイヤー（以下 TiO<sub>2</sub>W）を使用した色素増感太陽電池の電流-電圧特性を Fig.2.16 に示す。但し太陽電池作製プロセスで 450°C 加熱を行っているため、太陽電池中では、TiO<sub>2</sub>W はワイヤー形状が崩壊した粒状であり、NbTiO<sub>2</sub>W はワイヤー状であると考えられる。

NbTiO<sub>2</sub>W を含む太陽電池と TiO<sub>2</sub>W を含む太陽電池の特性を比較すると (Table 2.3)、短絡電流は 1.15 mA/cm<sup>2</sup> から 2.54 mA/cm<sup>2</sup> に、開放電圧は 0.71V から 0.76V に、効率は 0.53% から 0.98% に向上した。この結果よりナノワイヤー形状が性能向上の一因と考えられた。しかし、NbTiO<sub>2</sub>W は非常に成膜性が悪いため、効率は十分ではなかった。このため、成膜性を改善するため P25 と NbTiO<sub>2</sub>W を混合し、チタニア電極を作製した。

Table 2.3 NbTiO<sub>2</sub>W, TiO<sub>2</sub>W を含む太陽電池の特性

	Efficiency	Jsc	Voc	FF
Nb doped nanowire	0.98%	2.54 mA/cm <sup>2</sup>	0.76V	0.51
Metal free nanowire	0.53%	1.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.71V	0.65

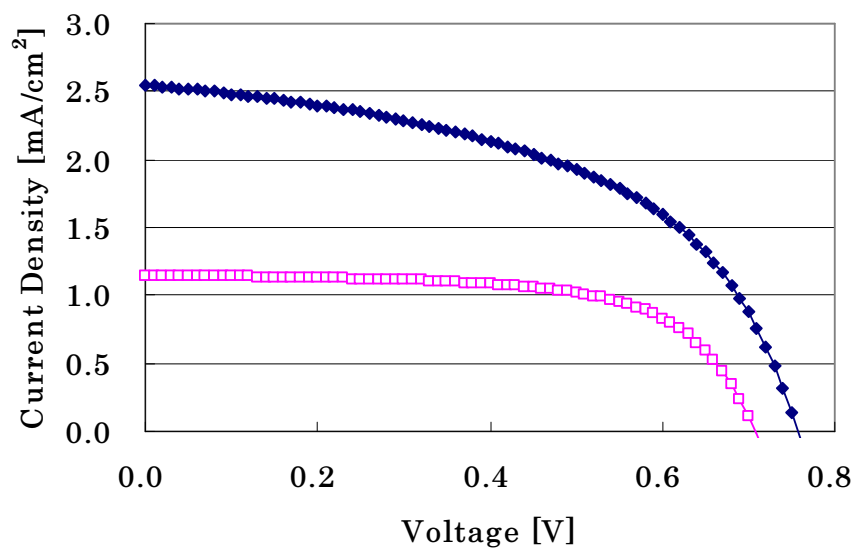


Fig.2.16 Nb ドープチタニアナノワイヤーの電流-電圧測定

◆ Nb doped nanowire (NbTiO<sub>2</sub>W)      □ Metal free nanowire (TiO<sub>2</sub>W)

電解液 : LiI;500mM, t-Bupy;580mM, I<sub>2</sub>;50mM, 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide;600mM in Acetonitrile. 色素 : N3(Solaronix SA). 100mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5  
 FTO glass,セル面積:0.25cm<sup>2</sup>

P25に NbTiO<sub>2</sub>W を 50wt%混合し作製した太陽電池の電流-電圧特性を Fig.2.17 に示す。P25 と NbTiO<sub>2</sub>W の混合体を用いると、短絡電流は 9.52mA/cm<sup>2</sup> から 11.2mA/cm<sup>2</sup> に、開放電圧は 0.73V から 0.78V に、効率は 4.73%から 5.15%に向上した(Table2.4)。これらの結果から NbTiO<sub>2</sub>W との複合化は、太陽電池性能向上に有効であることが分かった。いくつかの性能向上因子が考えられるが、NbTiO<sub>2</sub>W が P25 粒子よりも表面積が大きいことによる色素吸着量の増加が要因の 1 つと考えられた。そこで、次節で色素吸着量について議論する。

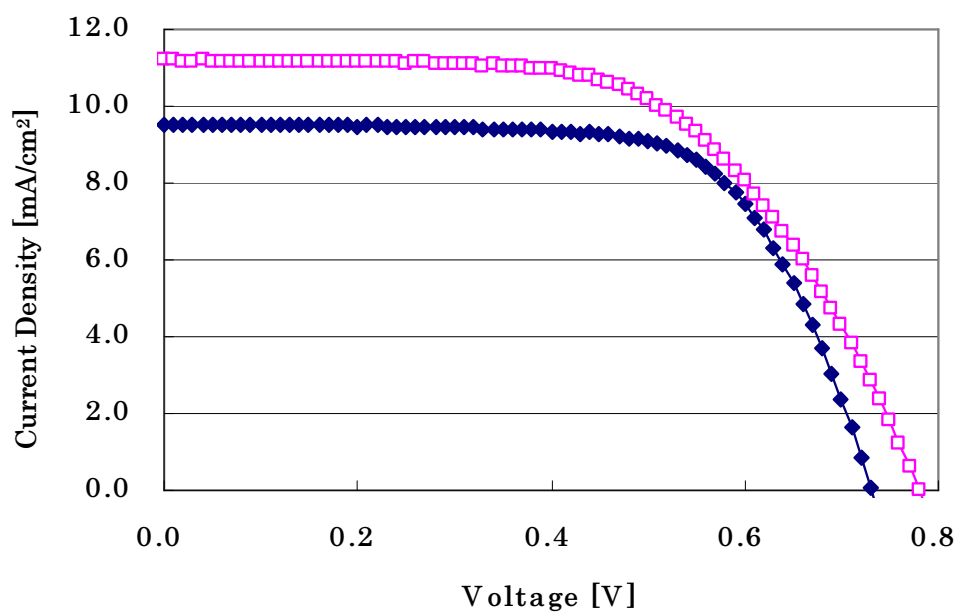


Fig.2.17 P25 と NbTiO<sub>2</sub>W の電流-電圧測定

—◆— P25    —□— P25+NbTiO<sub>2</sub>W

電解液 : LiI;500mM, t-Bupy;580mM, I<sub>2</sub>;50mM, 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide;600mM in Acetonitrile. 色素 : N3(Solaronix SA). 100mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5  
FTO glass,セル面積;0.25cm<sup>2</sup>

Table 2.4 P25 と及び P25-NbTiO<sub>2</sub>W 複合体を含む太陽電池の特性

	Efficiency	Jsc	Voc	FF
P25+NbTiO <sub>2</sub> W	5.15%	11.2mA/cm <sup>2</sup>	0.78V	0.59
P25	4.73%	9.52mA/cm <sup>2</sup>	0.73V	0.68

### 2.7.5 色素吸着量測定

P25 と NbTiO<sub>2</sub>W 複合体を含むセルの色素吸着量は 8.18 mol/μm/cm<sup>2</sup> であり、P25 のみの 6.10 mol/μm/cm<sup>2</sup> に比較し、多いことが分かった。これは NbTiO<sub>2</sub>W が P25 と比べて表面積が大きいため、色素吸着量が増加したためと考えられる。本研究における TiO<sub>2</sub>W の作製方法は、TiO<sub>2</sub> 粒子がシート状になり、シートが丸まるように筒状になると言われている。このことから、筒の内面に吸着する色素が存在する可能性や、TiO<sub>2</sub>W の表面に色素が吸着しやすい結晶面が存在する可能性が考えられる。

色素吸着量は NaOH 水溶液に太陽電池セルを浸し吸着色素を抽出して、抽出後の吸光度から推定するが、ナノワイヤーを用いた場合に色素が脱離しにくいことがわかった。そこで、NaOH 水溶液の抽出時間と色素抽出量の関係を調べたところ、Fig.2.18 に示すように、球状ナノ粒子とナノワイヤーには色素脱離時間に差があることがわかった。

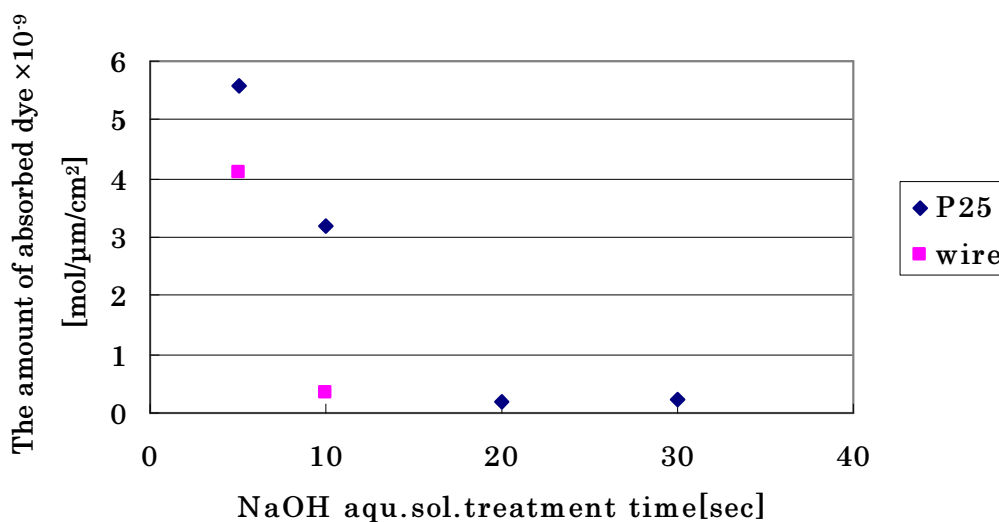


Fig.2.18 色素残存量

P25 は、10 分後にほとんどの色素が抽出されるのに対し、NbTiO<sub>2</sub>W は、20 分後に抽出が終了する。これらの結果は、NbTiO<sub>2</sub>W は NaOH で抽出できない深部まで色素が吸着している事が考えられる。

### 2.7.6 チタニア内の電子拡散

NbTiO<sub>2</sub>W 複合体を使用した太陽電池の電流値向上の因子として、ワイヤー方向への電子拡散の向上が考えられる。光強度変調光電流分光法 (IMPS) により、チタニア内の電子拡散を測定した。NbTiO<sub>2</sub>W の量を P25 に対して、0wt%、3wt%、50wt% と増大させた場合の電子拡散係数の変化を Fig.2.19 に示す。

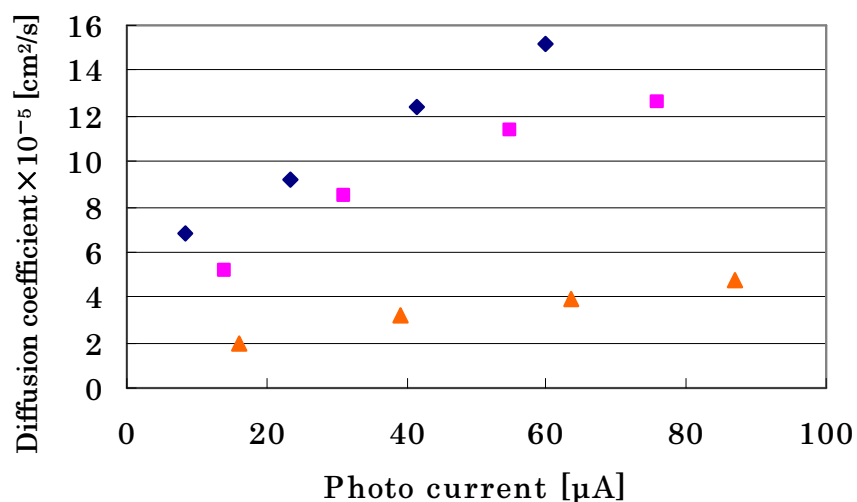


Fig.2.19 IMPS による電子拡散係数の比較

◆ NbTiO<sub>2</sub>W 50wt%    ■ NbTiO<sub>2</sub>W 3wt%    ▲ P25 のみ

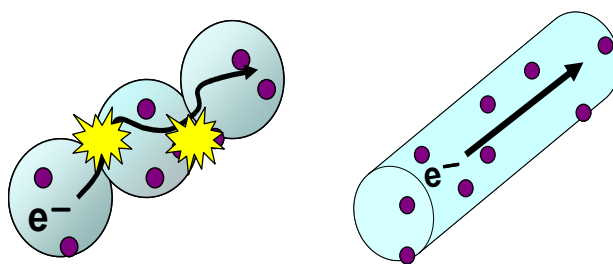


Fig.2.20 チタニア内の電子拡散モデル

Fig.2.19 に示すように NbTiO<sub>2</sub>W 複合化率の増加につれて電子拡散が向上した。これは Fig.2.20 に示すように NbTiO<sub>2</sub>W の複合化により、粒界が減ったことでワイヤー方向へを電子が移動する際に受けるエネルギー障壁が少なくなったためと説明できる。

### 2.7.7 電子寿命、暗電流測定

NbTiO<sub>2</sub>W 複合化による太陽電池の電圧向上因子を調べるため、電子寿命を測定した。Fig.2.21 に NbTiO<sub>2</sub>W/P25 複合体(1:1)と P25 のみを用いて作製した太陽電池の過渡電圧 (OCVD) を測定し、電子寿命を求めた結果を示す。

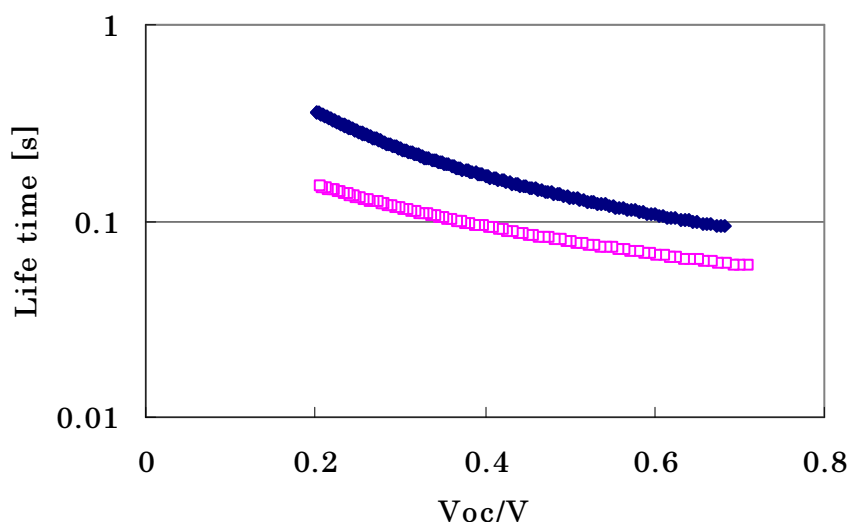


Fig.2.21 OCVD 測定による電子寿命の比較

—□— P25      —◆— P25+NbTiO<sub>2</sub>W

Voc が 0.6V の時には、P25 含有太陽電池の電子寿命は 0.067 秒であったのに対し、NbTiO<sub>2</sub>W/P25 複合体を有する太陽電池の電子寿命は 0.1 秒と長寿命であった。この傾向は Voc が 0.2V と小さくなっても同じであった。

開放状態で測定した電位寿命は、チタニアから I<sub>2</sub> への逆電子移動が起こり易いほど短くなる[75-77]。電子寿命が長くなる原因として、①NbTiO<sub>2</sub>W の Nb ドープによる影響 ②NbTiO<sub>2</sub>W の色素吸着量が増えることにより界面トラップが有効にパッシベーションされた事③粒界が減った事による界面トラップ密度の減少等が考えられる。

暗電流は、P25 よりも NbTiO<sub>2</sub>W 複合体を用いたほうが少なく、逆電子移動が抑制されていることがわかる(Fig.2.22)。このことから、逆電子移動が抑制されたことで、電子寿命が伸びたと考えられる。

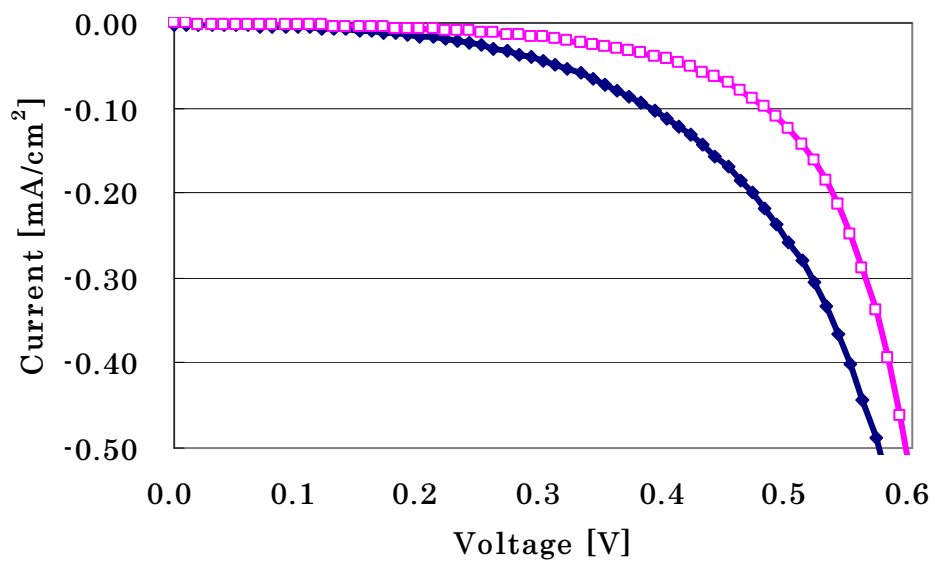


Fig.2.22 Nb ドープチタニアナノワイヤーの暗電流

—□— P25+Nb doped nanowire —◆— P25

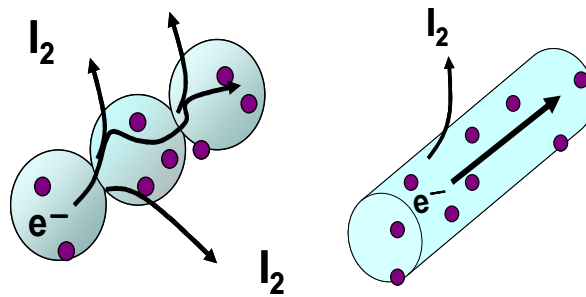


Fig.2.23 逆電子移動モデル

---

## 2.8 結論

Nb ドープチタニアナノワイヤーは 450°C焼成でも形状が崩壊することがなく、高い耐熱性を持つことを見出した。また、Nb ドープチタニアナノワイヤーを P25 と複合化し太陽電池を作製すると、太陽電池効率が向上することを見出した。

この要因として

- ① ナノワイヤーを混合すると色素がより多く吸着する。
- ② ナノワイヤーを使うことでチタニア層内の粒界が減り、電子が移動する際に受けるエネルギー障壁が少なくなった。つまり、Nb ドープチタニアナノワイヤーが電子パスを構築したことなどにより、チタニア内の電子拡散が向上し、 $J_{sc}$  が向上した。
- ③ 逆電子移動が抑制されたことで電子寿命が長くなり、 $V_{oc}$  が向上した。

が挙げられる。

本章では、色素増感太陽電池の性能向上の指針として、ナノワイヤーという異方性を持ったチタニアを用いることで、チタニア層内に電子パスを構築することが有効である事を提案できた。

---



## 第3章 異方性酸化物を用いた

### イオンパスの構築

#### 3.1 緒言

現在、DSCの実用化のため、高効率化の研究に加え、低コスト化を目指した研究がなされている。後者のために透明導電膜(Transparent Conducting Oxide : TCO)付きガラスを用いない TCO-less DSC が報告されている[90]。Fig.3.1 に Kroon らによって算出された DSC のコスト比率を示す。A は年間 1MWp 生産したときのコスト比率であり、B は年間 4MWp 生産したときのコスト比率である。DSC の 70% は材料費が占めていると言われ、その中でも透明導電性ガラス基板が高いコスト比率を占めている。2007 年にはシャープ(株)の Fuke らにより光電変換効率 7.1% という高効率な TCO-less DSC が報告されている[91]。

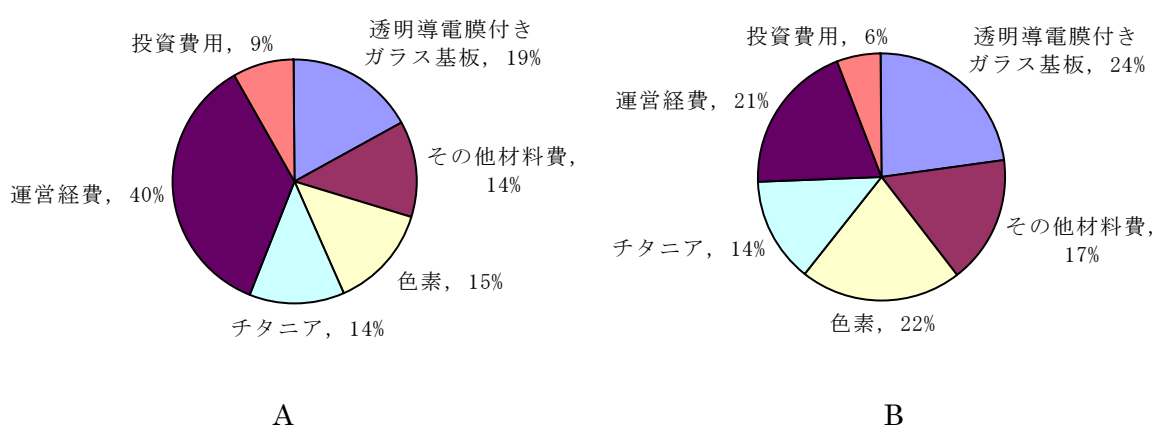


Fig.3.1 色素増感太陽電池のコスト比率の変化

A : 年間 1MWp 生産したときのコスト比率

B : 年間 4MWp 生産したときのコスト比率

TCO-less DSC の利点としては、光透過率が向上し、電荷分離部位である  $\text{TiO}_2$ /色素層に到達する光量が増大する事が挙げられる。TCO は、導電性を上げるために膜厚を厚くする必要があり、膜厚を厚くすると TCO に 10~20%の光が吸収される。従って、TCO を使用する場合、高導電性と高透過性という相反する性能を満足させなくてはならない。TCO-less DSC は、光導入部はガラスのみであるため、光導入率を変化させずに、導電性を向上でき、高効率化を達成できると考えられる。

本報告では、TCO-less DSC に必須な、多孔質・高導電性 Ti 電極の作製について議論する。有効な電解液のパス構築を目的とし、テトラポット型  $\text{ZnO}$  粒子と  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の組み合わせによって細孔をコントロールし、高効率なポーラス立体電極を作製したこと、及びそのメカニズムについて報告する。

## 3.2 TCO-less DSC

### 3.2.1 TCO-less DSC の構成

Fig. 3.2 に従来型 DSC (TCO DSC) と TCO-less DSC の構成を示す。

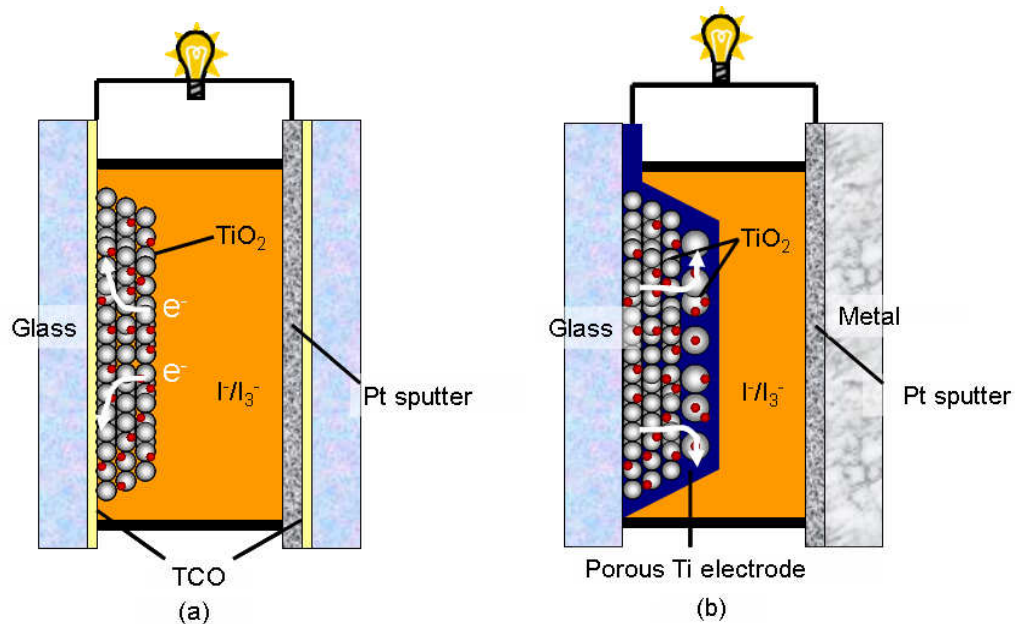


Fig.3.2 従来型 DSC と TCO-less DSC の構造

(a)従来型 DSC

(b)TCO-less DSC

TCO-less DSC は透明導電性膜のないガラスの上にチタニア膜を形成し、その表面にポーラスな立体電極を形成した構造を有している。そのため Back Contact 型 DSC とも呼ばれる。電解液側に金属電極を作製することで電子の収集を有効的に行っている。この立体電極は電解液に腐食しない素材を使わなければならない。対極にはチタン板やタングステン板に Pt をスパッタしたものが用いられる[90,91]。

### 3.2.2 TCO-less DSC に関するこれまでの研究例

Kroon らが Fig.3.3 に示す Back Contact 型 DSC を初めて報告した[92]。しかし、光電変換効率は 3.6%と低い値が報告されている。

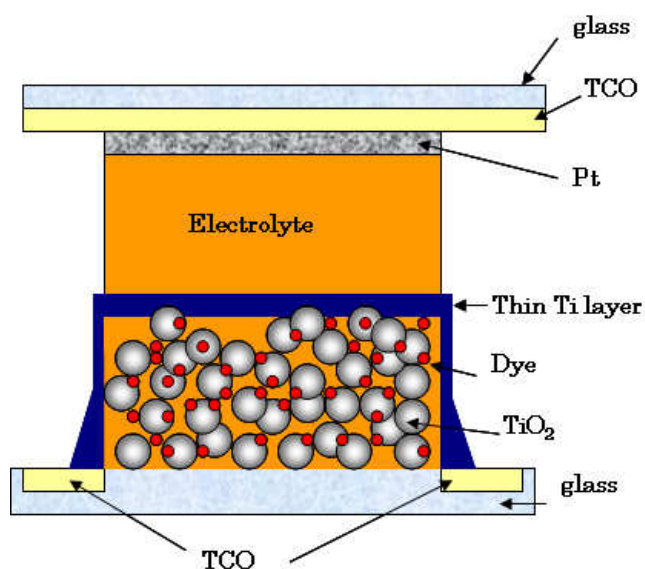


Fig.3.3 TCO-less DSC の構造

Fuke らも Fig.3.4 に示す Back Contact 型 DSC を報告している[93]。厚さ  $15\ \mu\text{m}$  のチタニア膜を  $500^\circ\text{C}$  で焼成し、チタニア膜上部より Ti 電極を成膜した。電極はチタニア膜全体を覆っていないため、色素吸着や電解液の浸透がスムーズに行うことが出来る。N719 色素を用い、短絡電流  $13.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧  $0.72\text{V}$ 、効率 7.11% の性能を有する。

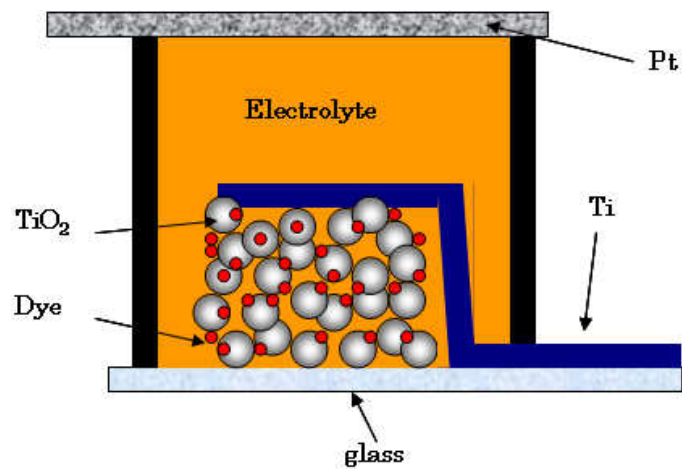


Fig.3.4 TCO-less DSC の構造

これらのセルの光電変換メカニズムは、次の通りである。

光が Ti / 色素層に照射されると、電荷分離が起こり、電子は Ti 電極に収集される。外部回路を通り、対極に達した電子は Pt 触媒の助けを借りて I<sub>2</sub>に電子を渡し I<sup>-</sup>となる。I<sup>-</sup>は電解液中を拡散し、Ti 電極を通過し、TiO<sub>2</sub>/ 色素層に電子を渡す。従って高効率を達成するためには、I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>の通過を妨げない Porus かつ高導電性 Ti 電極が必要である。

### 3.3 従来法の問題点とその解決方法

TCO-less DSC はその構造から、従来の DSC と異なりチタニア層と電解液の間に立体電極が存在する。そのため、電解液の拡散性を阻害させてしまう。Fig.3.5 に立体電極の Ti 膜厚と電極表面のシート抵抗の関係を示す。金属の膜厚を厚くするほどシート抵抗は低下してしまう。従来型の DSC に使う FTO ガラスのシート抵抗 (10–30 Ω) になるためには、Ti の厚さを 250nm 以上にしなければならない。

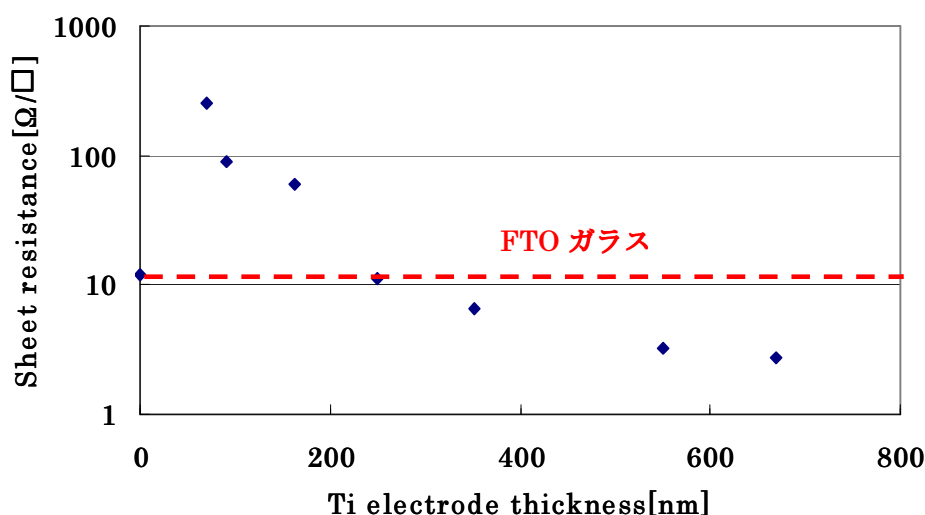


Fig.3.5 チタン電極の厚さとシート抵抗の関係

しかし、200nm 以上に立体電極を厚くすると、チタニア層まで電解液が拡散しにくくなり、太陽電池性能は低下してしまうという問題点があった。例として、Ti 230nm の立体 Ti 電極を用いた時の I-V カーブを Fig.3.6 に示す。ここでは差が顕著に出るように電圧は + → - に走印した。上に凸の I-V カーブが観測され、これは電解液の拡散が不十分なときによく見られるチャージアップ状態である。チャージアップのため I-V カーブが極大値を有する。

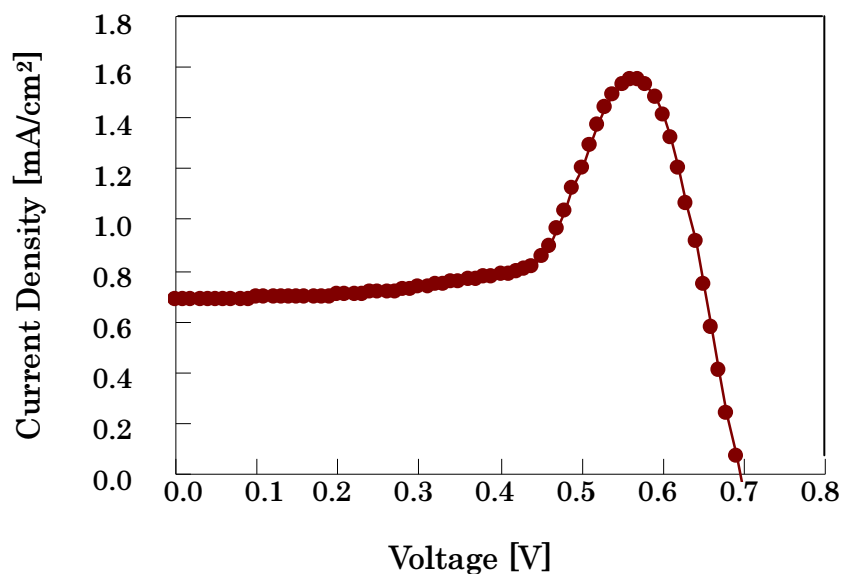


Fig.3.6 Ti 230nm の緻密 Ti 立体電極を用いた太陽電池の I-V 特性

電解液 : LiI;500mM, t-Bupy;580mM, I<sub>2</sub>;50mM, 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide;600mM in Acetonitrile. 色素 : N3(Solaronix SA). 100mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5  
FTO glass,セル面積;0.25cm<sup>2</sup>

そこで我々は、集電性を高めるためには膜厚を厚くしなければならないということ、立体電極の膜厚を厚くすると電解液の拡散性を阻害してしまうという、相反する2つの問題点を解決するために、異方性酸化物である酸化亜鉛ウイスカ(Pana-Tetra)を犠牲層とすることで膜厚の厚い立体電極にイオンパスを構築し、電解液の拡散を向上させることを目的とした。

### 酸化亜鉛ウイスカ(Pana-Tetra)

Pana-Tetra はテトラポッド型の異方性を持った酸化亜鉛粒子である。針の長さは 2～50  $\mu\text{m}$  と様々な長さであるが、そのほとんどは 5  $\mu\text{m}$  程度である。本研究ではパナソニック製 WZ-0501 を使用した。Pana-Tetra の SEM 写真を Fig.3.7 に示す。

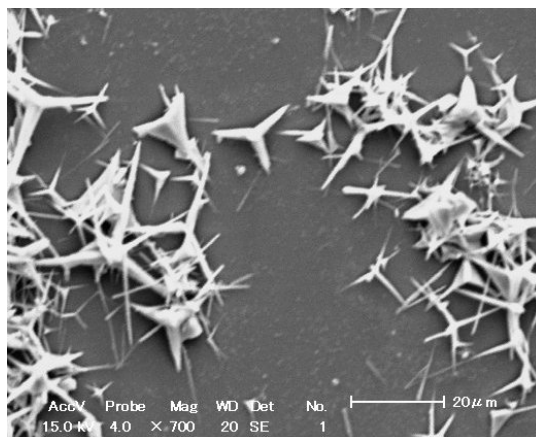


Fig.3.7 Pana-Tetra の SEM 写真

## 3.4 実験方法

### 3.4.1 TCO-less DSC 作製プロセス

TCO-less DSC の作製プロセスを Fig.3.8 に示す。スライドガラスを Acetone、中性洗剤、蒸留水の順でそれぞれ 20 分の超音波洗浄を施した。その後 UV 洗浄を 30 分行った。チタニアペースト (Solaronix SA, Ti-Nanoxide D、粒径：20 nm、比表面積：120  $\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\text{TiO}_2$  含有量；12 wt%) をスライドガラス上にスキージ塗布した。乾燥後 450°C で 30 分焼成を行い、膜厚が 10  $\mu\text{m}$  程度になるまで塗布と焼成を繰り返した。その後、エタノール 100 g に P25 と酸化亜鉛ウイスカ (Pana-Tetra) を攪拌器とホモジナイザーを用いて分散し、エレクトロスピンングスプレー装置 (カトーテック株式会社製) を用いて 18kV の電圧を印加しながら、焼成したチタニア層上に噴霧した。このときの基板とシリンジとの距離は 20cm であった。P25 と Pana-Tetra 層を乾燥した後、450°C で 30 分焼成し、

その表面にハイレートスパッタリング装置(ULVAC 社製、SH-250-T04/MA03-8001)を用いて、200W で Ti 膜を成膜した。基板中の Pana-Tetra を 0.1M HCL 水溶液でエッチングし、蒸留水でリンス、乾燥させた後に色素溶液に浸漬させた。その後は従来法と同じ方法で太陽電池を作製した。使用した N719 色素溶液、スペーサー、電解液は第 2 章の TCO DSC と同じであるため、ここでの詳細の記載は省略する (2.4.2 参照)。

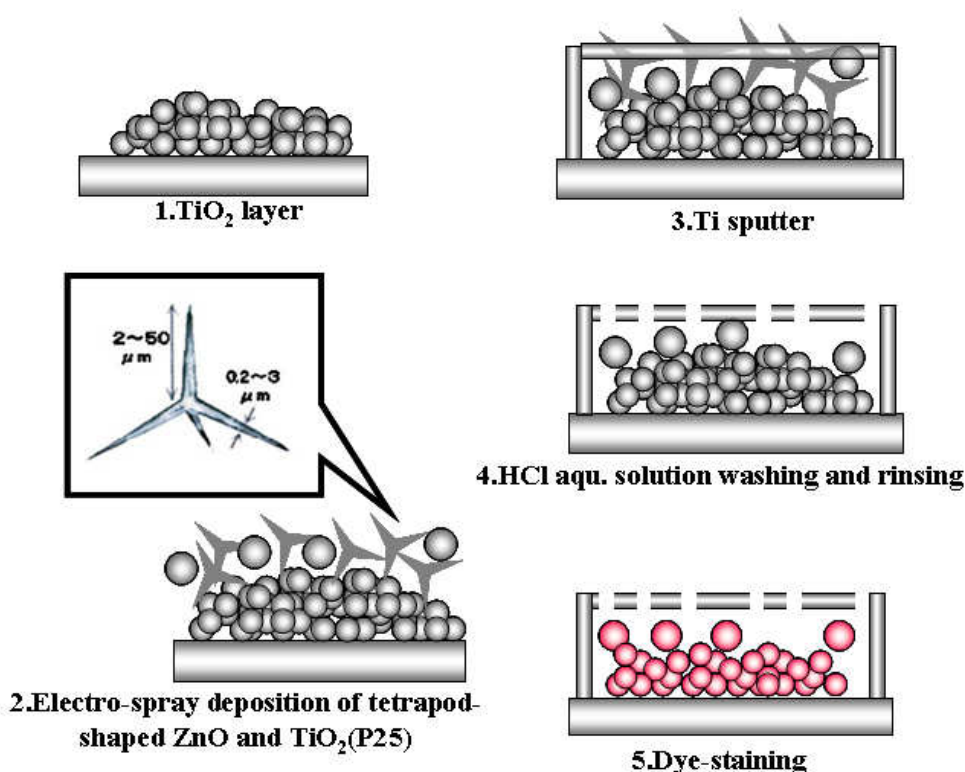


Fig.3.8 TCO-less DC 作製プロセス

### 3.4.2 エレクトロスプレーデポジション(ESD)法

エレクトロスプレーデポジション(Electro-Spray Deposition : ESD)法[94-96]は、各種生体高分子やポリマーの溶液を静電気力を利用して基板などに堆積・固定させる手法である。通常、サンプルを細いキャピラリーに入れ、これと対向する電極に対して数千ボルト程度の電圧を印加する。キャピラリー先端では電界集中の効果により強力な電界が発生し、液体表面に荷電を持つイオンが集まりコーンを形成する。さらにこの先端か



ら液体が表面張力を打ち破りジェットとなる。ジェットは強く帯電しており、静電気力の反発によりスプレーとなる。スプレーにより形成された液滴は非常に小さく、短時間のうちに溶媒が蒸発乾燥し、微細なナノパーティクルとなる。

本研究では、Pana-Tetra のエタノール分散液を噴霧した。Pana-Tetra を高圧電源(ARb SERIES: 松定プレジジョン株式会社)で正に帯電させ、負に帯電した基板に堆積させた。ESD 装置を Fig.3.9 に示す。

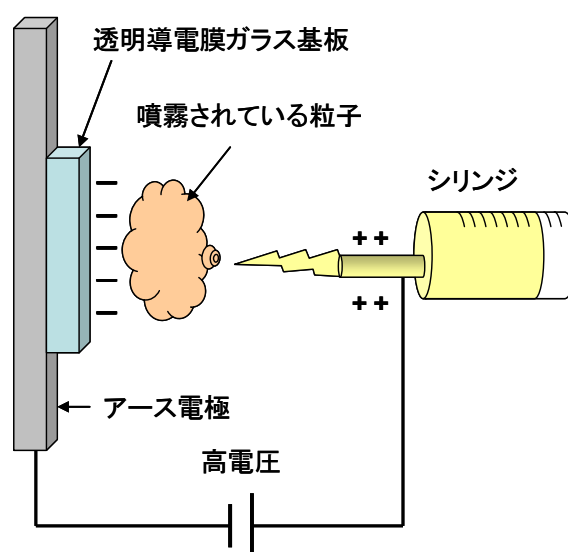


Fig.3.9 ESD 装置モデル

Pana-Tetra を噴霧し堆積させた薄膜を SEM で観察した(Fig.3.10)。電界は異方性物質の末端に集中するため Pana-Tetra はガラス基板上に立っている状態であることが確認できた。このことから、ESD 法で噴霧すると静電相互作用により異方性酸化物半導体が基板に垂直に堆積する事が分かった(Fig.3.11)。

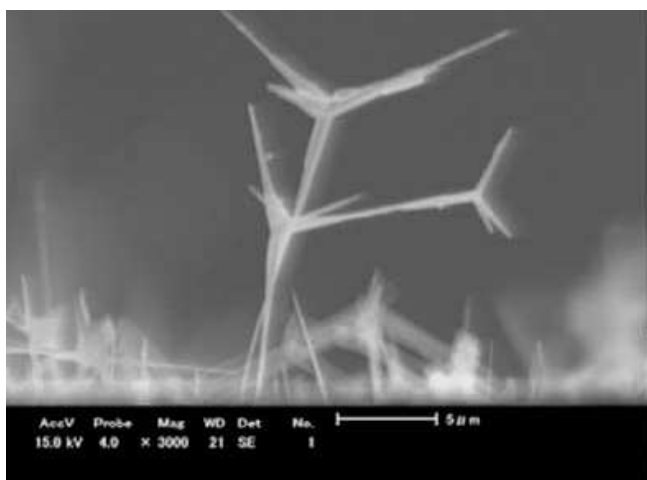


Fig.3.10 ZnO 膜 SEM 写真

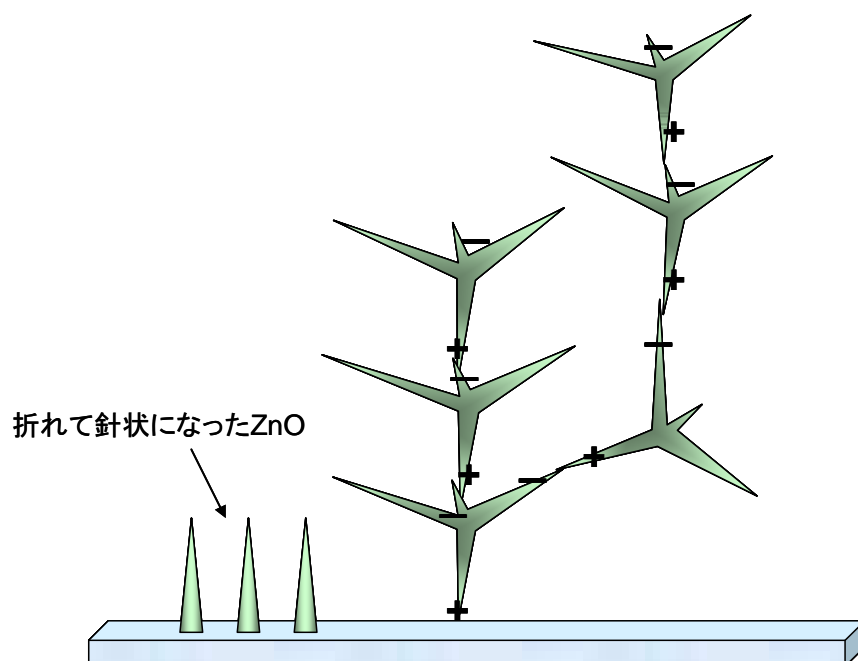


Fig.3.11 配向性モデル

### 3.5 実験結果及び考察

#### 3.5.1 ポーラス立体電極

Fig.3.12 にポーラス Ti 電極を用いた TCO-less DSC (DSC-P-Ti) と、緻密 Ti 電極 (Pana-Tetra を使用していない)を用いた DSC (DSC-D-Ti)の効率と Ti 電極の厚さとの関係を示す。

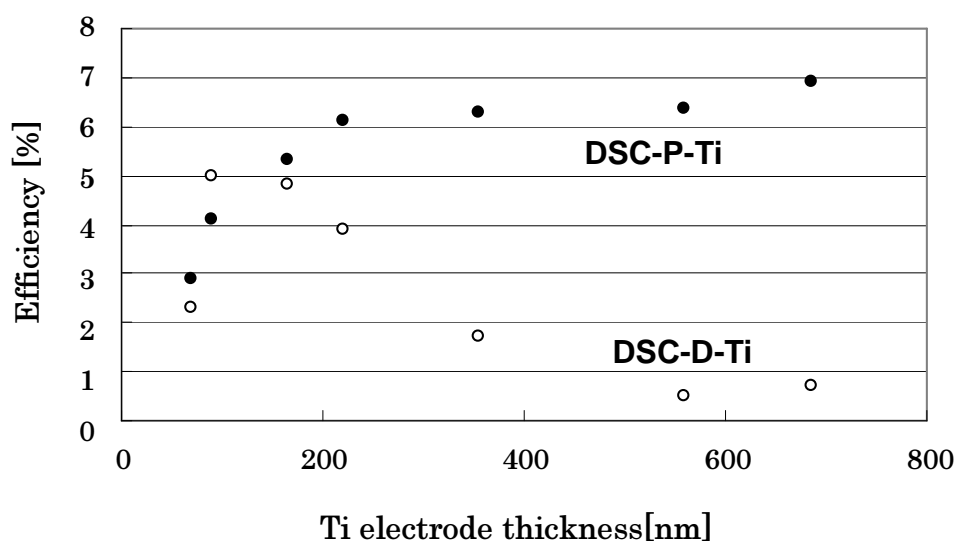


Fig.3.12 チタン電極の厚さと太陽電池特性

● : DSC-P-Ti ○ : DSC-D-Ti

電解液 : LiI;500mM, t-Bupy;580mM, I<sub>2</sub>;50mM, 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide;600mM in Acetonitrile. 色素 : N719(Solaronix SA). 100mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5

FTO glass,セル面積;0.25cm<sup>2</sup>

ポーラス処理をした DSC-P-Ti は膜を厚くするにつれて光電変換効率が向上するのに対し、ポーラス処理をしていない DSC-D-Ti は低下した。これは DSC-D-Ti ではチタン電極が緻密になり、イオン拡散が抑制されたが、DSC-P-Ti はポーラス処理により電極がナノポーラスになり、イオン拡散を阻害しなかったためと説明できる。Fig.3.13 にポーラス処理前後の Ti 電極の SEM 写真を示す。

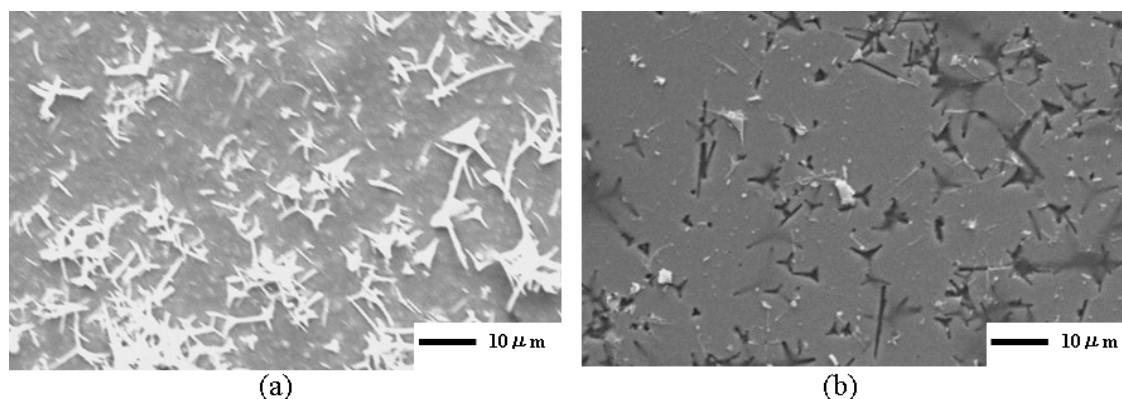


Fig.3.13 Ti 電極の SEM 写真

(a)エッチング前 (b)エッチング後

エッチングにより Pana-Tetra がなくなり、チタン電極には様々な細孔が開いていることが確認できる。この写真より Pana-Tetra の添加量により、細孔をコントロールすることが可能と考えられる。そこで次節では Pana-Tetra による細孔密度の影響について調べた。

### 3.5.2 犠牲層の添加量

チタン電極内の細孔密度とシート抵抗の関係を調べた。細孔密度は重量比 1 : 1 で P25 と Pana-Tetra を混合し、それをエタノールに対して 0wt%~1wt%まで添加量を変えることにより変化させた。結果を Fig.3.14 に示す。

犠牲層粒子の添加量が増加するにつれてシート抵抗は大きくなった。これは細孔が多いと電子の移動が妨げられるためである。

Fig.3.15 には、犠牲粒子の添加量(細孔密度)と効率の関係を示す。光電変換効率のピークは犠牲粒子添加濃度が 0.3wt%~0.5wt%であった。ZnO の添加量が少ないときは、細孔の量が少ないためイオン拡散が悪く、犠牲粒子の添加量が多いときは細孔は十分に出来ているが、シート抵抗が高いために効率が低いと考えられた。

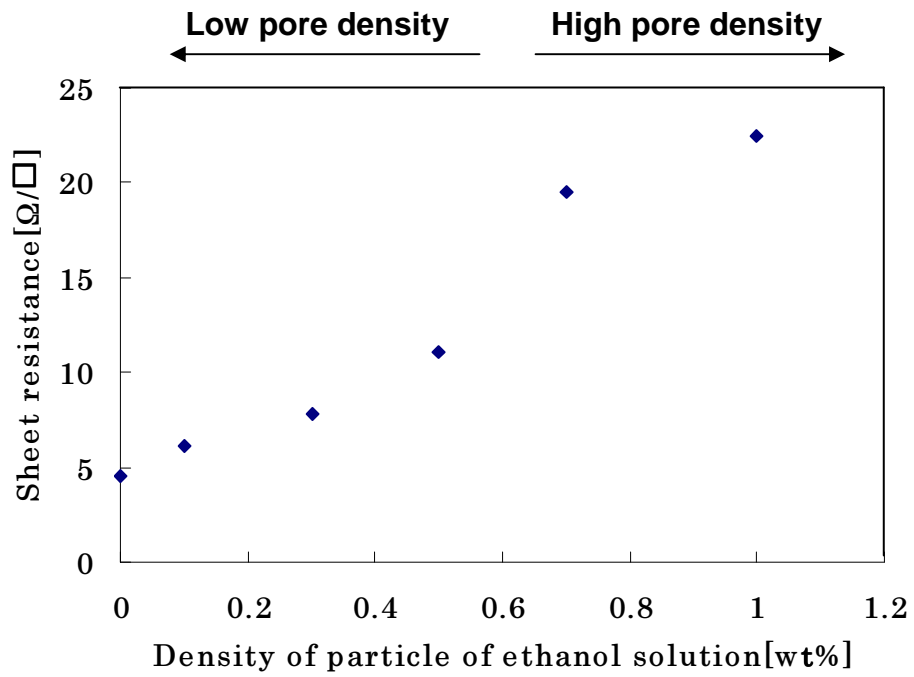


Fig.3.14 犠牲粒子添加量とシート抵抗

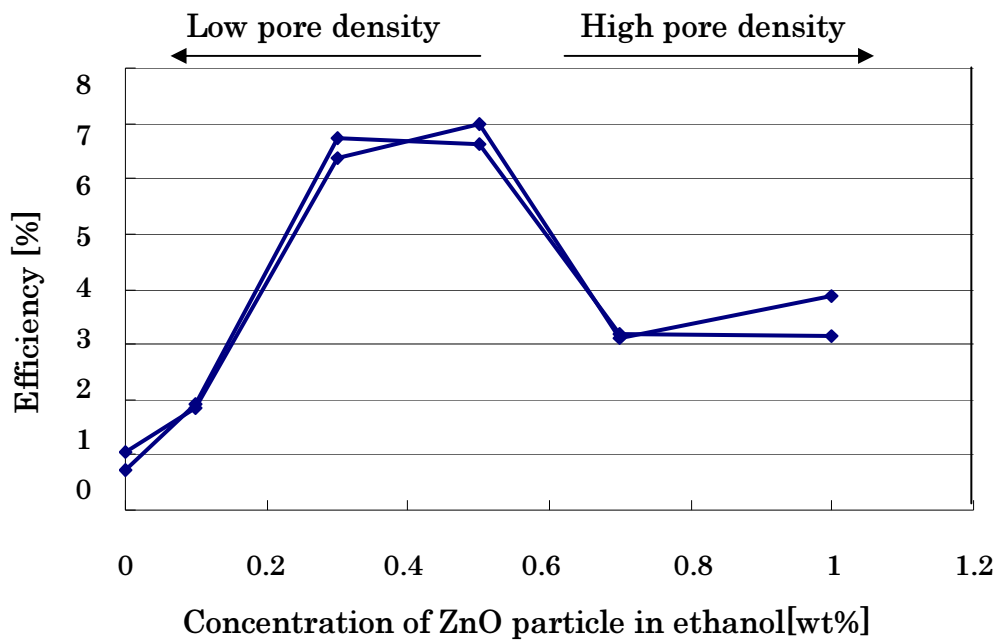


Fig.3.15 犠牲粒子添加量と光電変換効率

### 3.5.3 界面抵抗測定

Fig.3.16 に光電変換効率 6.6%と 7.3%の DSC-P-Ti の Cole-Cole plot を示す。R1 は Pt 対極と電解質の界面抵抗、R2 はチタニア-チタニアの界面抵抗、R3 はチタニアと電解質の界面抵抗、R4 は電解質の界面抵抗である。R4 は 1Hz 以下の周波数でイオン拡散に相当する。Fig3.16 に示すように 6.6%と 7.3%の DSC-P-Ti では R4 に大きな違いが見られた。効率の低い 6.6%の太陽電池の R4 円弧は、効率の高い 7.2%の太陽電池の R4 円弧と比べて穏やかなカーブを描いている。この部分はイオン拡散と関係しているため、低効率の DSC のほうが多くのイオン拡散過程が関与していることを示唆している。効率が悪いのは、チタニアのナノポアが不十分に形成され、そこでの電解液の拡散低下が、(A)の R4 に現れていると説明できる。

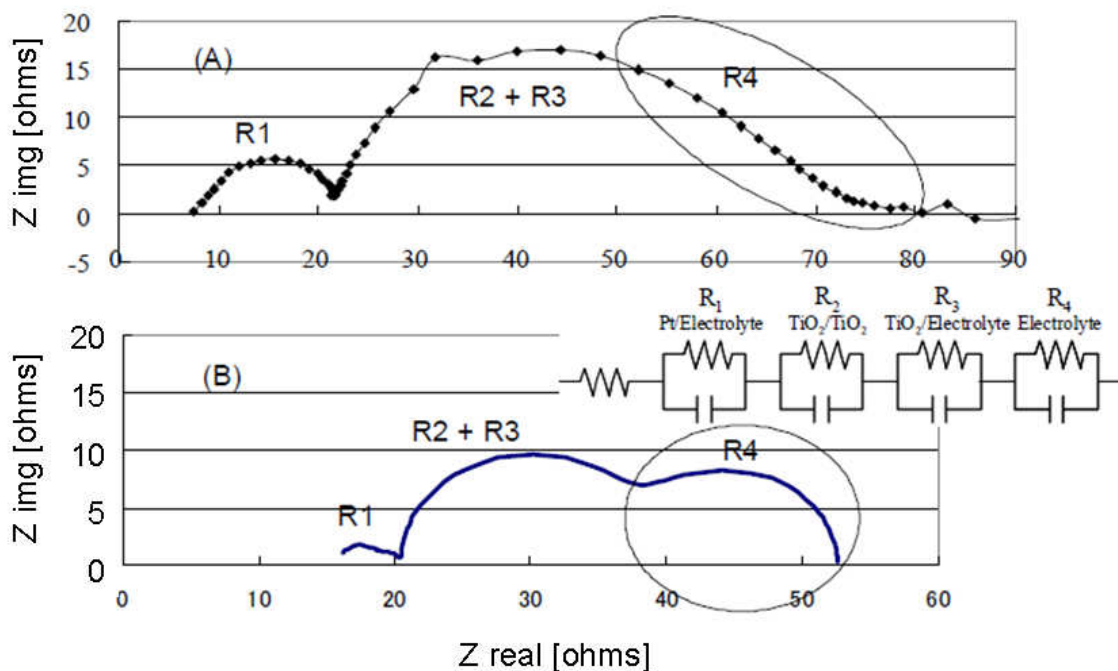


Fig3.16 DSC-P-Ti の Cole-cole plot

(A) : 6.6% の光電変換効率を有する太陽電池

(B) : 7.2%の光電変換効率を有する太陽電池

### 3.5.4 電流-電圧測定

犠牲層にテトラポッド型 ZnO(Pana-tetra)を使った立体電極型太陽電池と、球状の ZnO を使った立体電極型太陽電池の電流-電圧特性を Fig3.17 に示す。

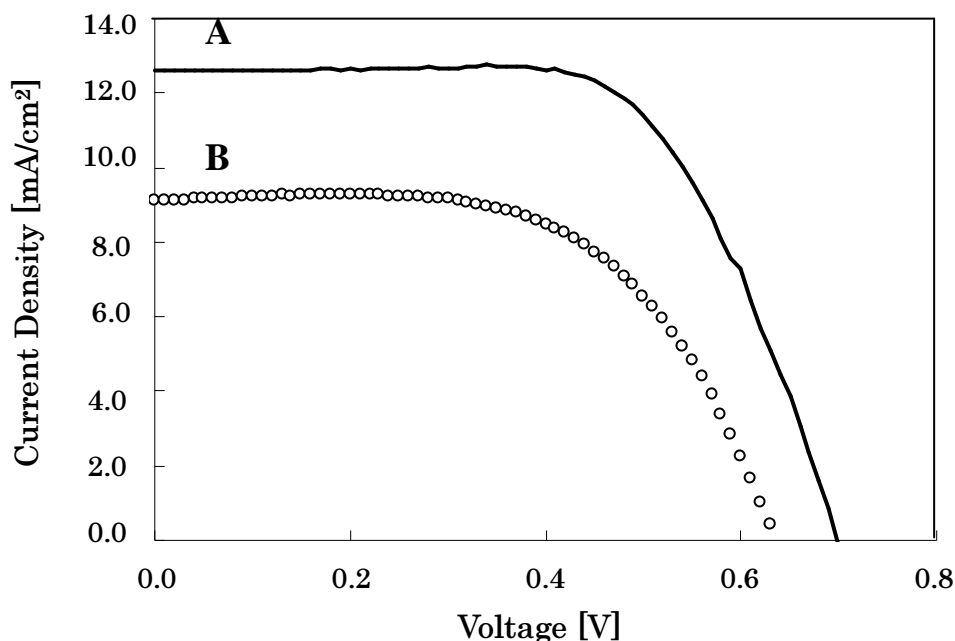


Fig.3.17 ZnO の形状による太陽電池特性比較

A : 犠牲層に Pana-tetra を使用した太陽電池

B : 犠牲層に ZnO 粒子を使用した太陽電池

電解液 : LiI;500mM, t-Bupy;580mM, I<sub>2</sub>;50mM, 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide;600mM in Acetonitrile. 色素 : N719(Solaronix SA). 100mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5  
FTO glass,セル面積;0.25cm<sup>2</sup>

Fig3.17 に示すように粒子を用いるより、テトラポッド型を用いることにより短絡電流は 9.12mA/cm<sup>2</sup> から 12.27 mA/cm<sup>2</sup> 向上し、開放電圧は 0.64V から 0.7V に向上した。このことから、異方性酸化物がイオンパスの形成に効果があると考えられる。テトラポッド型は4方向に手が伸びているため、Ti電極を貫いて表面に出てくる割合が高く、Ti電極表面から直線的にイオンパスを形成しやすい。イオン拡散のパスは曲がったパスよりも直線的なパスのほうが拡散が良く、テトラポッド型 ZnO はイオンパス作製に必須

である。

Fig.3.18 に DSC-P-Ti と従来の透明導電膜を用いた TCO-DSC の太陽電池特性について示す。DSC-P-Ti は TCO-DSC と比較すると、短絡電流は  $13.73 \text{ mA/cm}^2$  から  $14.84 \text{ mA/cm}^2$  向上し、Fill factor は 0.66 から 0.69 に向上した。効率は 7.01% から 7.97 に向上した。

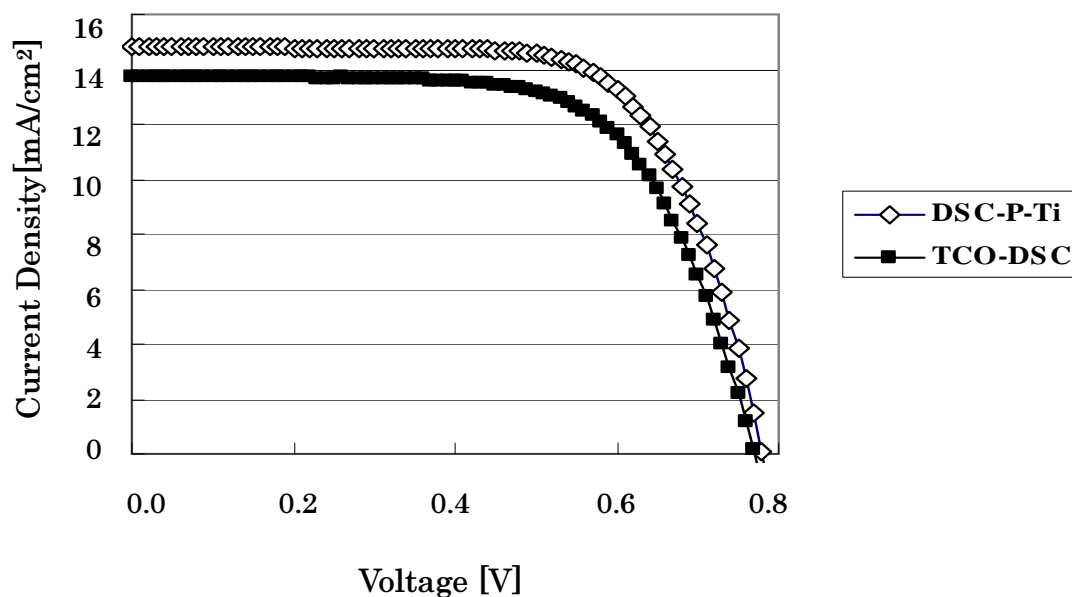


Fig.3.18 DSC-P-Ti と TCO-DSC の太陽電池特性

電解液 : LiI;500mM, t-Bupy;580mM, I<sub>2</sub>;50mM, 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide;600mM in Acetonitrile. 色素 : N719(Solaronix SA).  $100 \text{ mW/cm}^2$ , AM1.5 FTO glass,セル面積; $0.25 \text{ cm}^2$

Table.3.1 DSC-P-Ti と TCO-DSC の太陽電池特性

	Efficiency	Jsc	Voc	FF
DSC-P-Ti	7.97%	$14.84 \text{ mA/cm}^2$	0.78V	0.69
TCO-DSC	7.01%	$13.73 \text{ mA/cm}^2$	0.77V	0.66



### 3.6 結論

異方性を持った酸化物であるテトラポット型 ZnO(Pana-tetra)を、立体電極の犠牲層に用いることで電極に直線状のイオンパスを構築した。また、異方性を持つことにより等方性粒子と違ってエッチング溶液が浸透しやすく、イオンパスを構築しやすい。これによりイオン拡散が向上し、太陽電池特性向上の指針を得ることができた。また、光電変換効率 7.97%という従来の TCO を用いた DSC と同程度以上の性能を持った TCO-less DSC の作製に成功した。

---

---

## 第4章 結論

現在、約 11%の光電変換効率の色素増感太陽電池が報告されているが、更なる性能の向上が求められている。また、低コスト化の研究として、透明導電膜を使わない立体電極型色素増感太陽電池の研究がなされている。立体電極型色素増感太陽電池は、最も高い材料コストである透明導電性膜が必要でないため、低価格化が可能となる。また、大面積化の研究では、導電膜上に集電グリッドを使用しなければならないが、立体電極を用いれば集電グリッドが不要になる。色素増感太陽電池の将来を変える可能性を秘めた立体電極型色素増感太陽電池の実用化のためには、更なる性能向上が必要である。

我々は太陽電池性能向上因子である電子拡散とイオン拡散の向上を目的とし、異方性酸化物を用いることで直線性電子パスと直線性イオンパスを構築する方法を提案した。より詳細には Nb ドープチタニアナノワイヤーによる電子パス構築と、テトラポット型 ZnO によるイオンパス構築である。

春日法で作製したチタニアナノワイヤーは、色素増感太陽電池の作製プロセスである 450°C加熱に耐えられない。我々はチタニアナノワイヤーを Nb で架橋することにより、耐熱性を持った Na フリーなナノワイヤーを作製することに成功した。チタニア電極に Nb ドープチタニアナノワイヤー複合体を用いたセルと、チタニア粒子だけで作製したセルを比較すると、前者の方が高い  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、光電変換効率を示した。電子拡散、色素吸着量、電子寿命の向上が電池性能の向上をもたらしている事を明らかにした。

立体電極型色素増感太陽電池では、従来の DSC と異なりチタニア層と電解液の間に立体電極が存在するため、電解液の拡散性を阻害させてしまうという問題点があった。しかし、異方性酸化物であるテトラポット型 ZnO(Pana-Tetra)を犠牲層とすることで、

---

Ti 電極に直線状のナノポアを形成しイオンパスを構築した。Pana-tetra を犠牲層にした太陽電池セルの交流インピーダンス測定の結果、電解液の抵抗部分の円弧の形からイオン拡散が早くなっていることが明らかとなった。ZnO 粒子と Pana-Tetra を犠牲層に用いた太陽電池を比較すると、Pana-Tetra を用いた太陽電池のほうが性能は良かった。これは ESD 法によって噴霧した Pana-Tetra が、静電相互作用により特徴的な積層をしたこと、4 方向に手が伸びている Pana-Tetra のほうがエッチングし易く、直線状のパスが有効に形成できたためと考えられた。

このように異方性酸化物の形状を活かし、色素増感太陽電池内の電荷移動パスを構築させることで、太陽電池性能を向上させる指針を見出した。

---

# Appendix

## A.1 電流-電圧測定

電流-電圧測定は太陽電池特性の評価において最も重要かつ、基本的な測定である。本研究では、作製した色素増感太陽電池より電極を取り出し、印加電圧を  $0.8\text{V}\sim 0\text{V}$  とした。擬似太陽光 ( $\text{AM1.5}=100\text{mW}/\text{cm}^2$ ) を照射し、その際にセル内で発生する開放電圧 ( $V_{oc}$ )、短絡電流 ( $J_{sc}$ )、フィルファクター ( $FF$ ) を測定した。

Fig.A.1 に太陽電池の出力特性を示す。

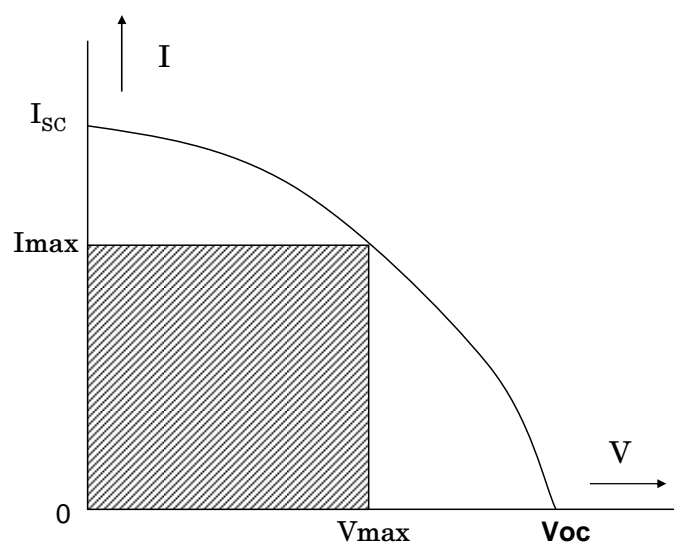


Fig.A.1 電流-電圧特性

電流-電圧測定は太陽電池に任意の電圧を連続的に印可し、発生電流および電圧を測定する。開放端電圧  $V_{oc}$  は電流値が  $0$  となる時の電圧値であり、短絡電流  $J_{sc}$  は電圧が  $0$  になるときの電流値である。開放端電圧、短絡電流に対する最大出力電流値の指標としてフィルファクター ( $FF$ ) が定義される。 $FF$  を求める式を以下に示す。

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

$V_{max}$  : 最適電圧、 $I_{max}$  : 最適電流、 $V_{oc}$  : 開放電圧、 $J_{sc}$  : 短絡電流

これらのパラメーターを算出することにより、太陽電池の光電変換効率 ( $\eta$ ) を算出することができる。以下に光電変換効率の算出式を示す。

$$\eta = FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}$$

---

## A.2 暗電流測定

暗電流は逆方向に流れる電流のことであり、チタニアに色素が吸着していない界面トラップや、色素の周りにレドックス酸化体が多数存在し、電子が再結合となるときに起こる。測定は太陽電池セルに光が当たらない状態で、本来発生する電圧の逆電圧を印加し測定する。このとき一定以上の印加電圧がセルに印加されると電流が流れ出す。

Fig.A.2 に代表的な暗電流の測定データを示す。

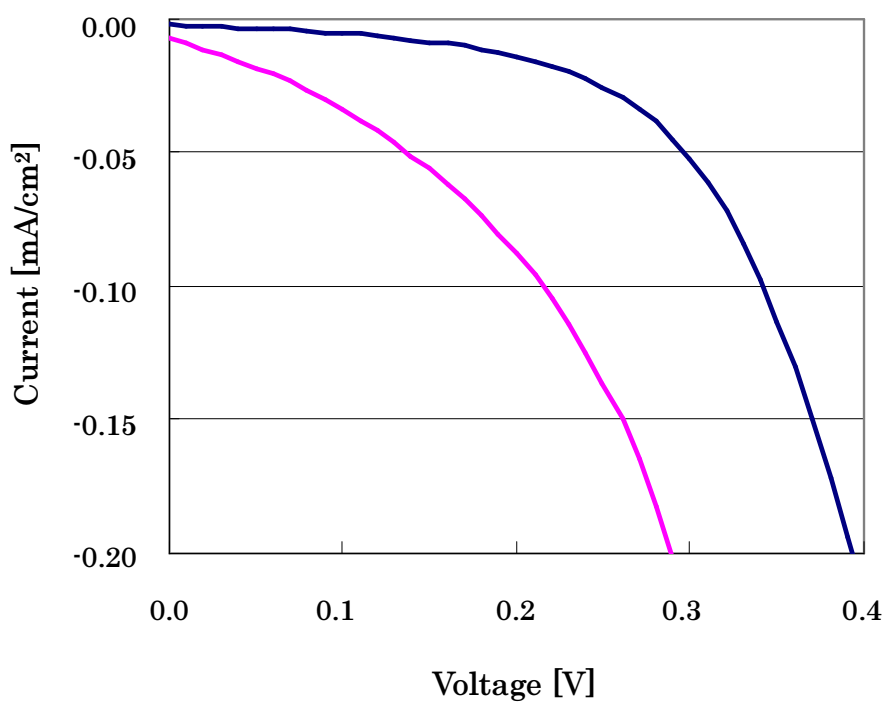


Fig.A.2 色素増感太陽電池の暗電流

— 任意の太陽電池 A      — 任意の太陽電池 B

### A.3 色素吸着量測定

ナノポーラスチタニア薄膜に吸着した Ru 色素はアルカリ溶液に浸すと容易に剥離する。剥離した色素を含むアルカリ溶液の吸光度を算出することで、ナノポーラスチタニアに吸着した色素量を求める。本研究では紫外-可視分光光度計（日本分光:V530）を使用し、N3 色素の最大吸収波長である 504nm を吸光度算出波長とし、検量線を基準に吸光度測定から色素濃度を同定している。Fig.A.3 に N3 色素の吸光度曲線を、Fig.A.4 に検量線を示す。色素を剥離させるためのアルカリ溶液には水酸化ナトリウム水溶液を使用した。

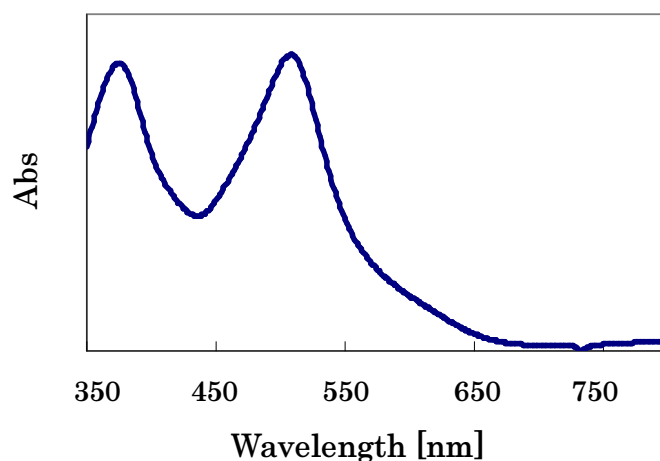


Fig.A.3 N3 色素の吸光度

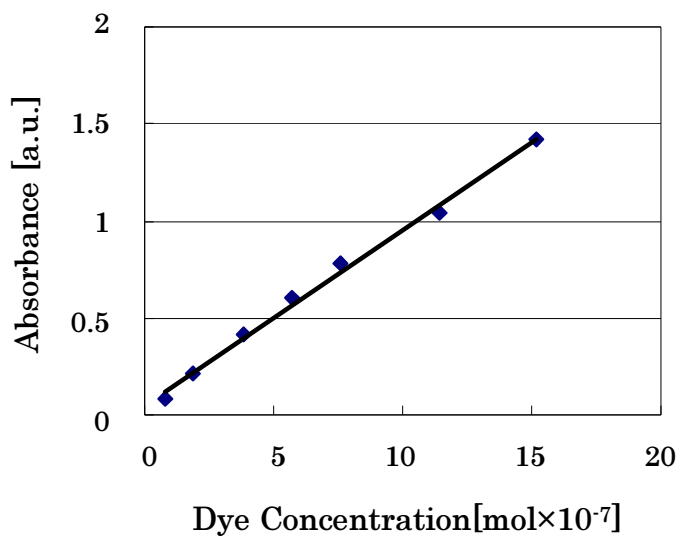


Fig.A.4 N3 色素の検量線

#### A.4 過渡電圧測定(Open-Circuit Voltage Decay Analysis:OCVD)

太陽電池に一定のエネルギーを照射した、エネルギーを遮断し開放状態での開放電圧の減衰と、短絡電流の減衰をそれぞれ時間応答で観察することで測定する。

開放状態で光を入射した太陽電池内では、色素が励起しチタニア層内にキャリアが蓄積される。蓄積された電子は決められたエネルギー準位しか取れず、空の準位でなければ移動できず、平衡状態になる。このとき、照射した光を遮断すると、蓄積された電子は全てヨウ素イオンと再結合し、消滅する。再結合する電子の密度は、開放電圧から指数関数的に減衰し0Vの状態(熱平衡状態)に遷移する。

開放電圧はチタニアのフェルミ準位とヨウ素の酸化還元準位で決まるため、以下の式で求めることができる。

$$V_{OC} = \frac{E_{Fn} - E_{F0}}{e} = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \quad \dots (5)$$

$E_{Fn}$ : 半導体のフェルミ準位、 $E_{F0}$ : ヨウ素レドックス準位、 $k_B$ : ボルツマン定数、

$T$ : 温度、 $n$ : キャリア密度、 $n_0$ : は再結合した全キャリアの濃度となる。

電子寿命  $\tau_n$  は、以下の式から求めることができる。

$$\tau_n^{-1} = -\frac{dn}{ndt} \quad \dots (6)$$

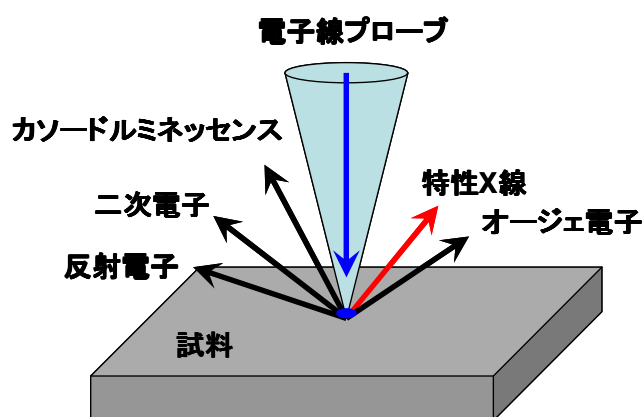
式(5),(6)より電子寿命は以下の式で求めることができる。

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{OC}}{dt}\right)^{-1} \quad \dots (7)$$



## A.5 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)

加速した電子線を物質に照射（電子線による励起）すると幾つかの反応が現れる(A.5)。これらのうち EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) は、特性 X 線のスペクトルに注目して、電子線が照射されている微小領域（およそ  $1 \mu\text{m}^3$ ）に於ける構成元素の検出及び同定と、各構成元素の比率を分析する装置であり、固体の試料をほぼ非破壊で分析することが可能である。現在の EPMA では、各元素がもつ特性 X 線の情報をコンピュータがデータベースとして保持しており、測定によって得られた X 線スペクトルと比較することによって、自動的に元素の同定が行われる。



A.5 電子プローブのモデル

---

## A.6 XRD

X線回折装置(XRD)は、結晶によるX線の回折現象を利用する。X線を結晶に照射すると、結晶中の各原子によってX線は散乱を受る。入射X線の波長が、ある一定の値を持つ場合、各原子による散乱X線同士が干渉を起こし、特定方向に強い回折X線を生じる。実際の結晶では多数の格子面からの散乱X線の干渉が起こる。すなわち、第1面と第2面とのX線の干渉は、光路差  $2d \sin \theta$  が波長  $\lambda$  の整数倍の時、強め合う。この関係を Bragg の関係式と呼び、次式で表される。

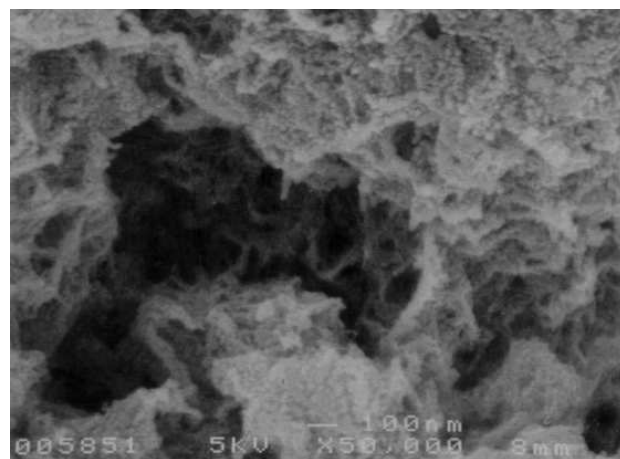
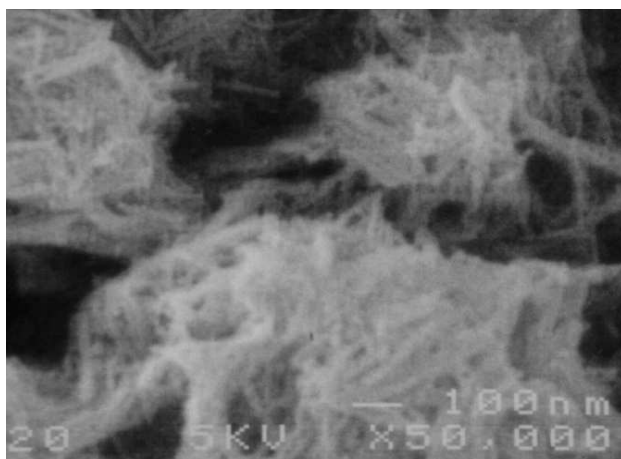
$$2d \sin \theta = n \lambda$$

この式で  $n$  は反射次数を表しているが、X線回折では面間隔が  $d/n$  の結晶面からの1次反射と考えるので、上式では  $2(d/n) \sin \theta = n \lambda$  として取り扱う。この回折線はそれぞれの結晶固有のものなので 既知のデータベースを利用する事により結晶を定性する事ができる。以上のように結晶の規則性を利用して測定しているため、結晶の定性の他、結晶の歪みや結晶の大きさなど結晶に関する情報を得る事ができる。

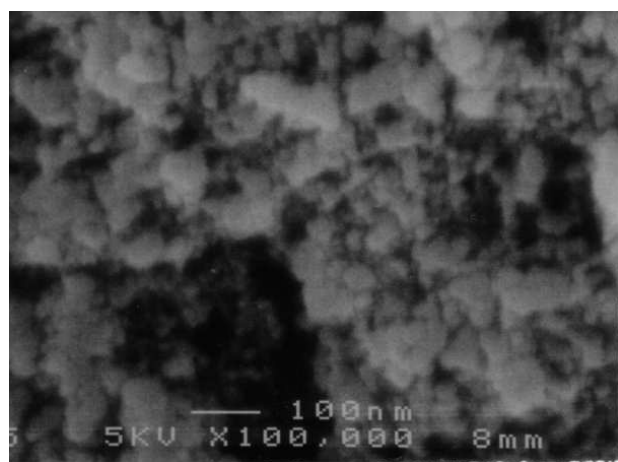
---

## A.7 Nb ドープチタニアナノワイヤーの耐熱性

2.7.2 で Nb をドープすることで  $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$  の焼成に耐える耐熱性を確認したが、より高温で過熱したときの SEM 画像を A.6 に示す。



(a)Nb ドープチタニアナノワイヤー( $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ ) (b)Nb ドープチタニアナノワイヤー( $550^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ )



(c)Metal free チタニアナノワイヤー( $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ )

### A.6 チタニアナノワイヤーの SEM 写真

$550^{\circ}\text{C}$  で焼成すると、ナノワイヤーが崩壊している箇所が存在した。

---

## 参考文献

### 第 1 章

- [1] J. Zhao, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **82** 53 (2004).
- [2] O. Schultz, S. W. Glunz, G. P. Willeke, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **12** 553 (2004).
- [3] E. Maruyama, S. Okamoto, A. Terakawa, W. Shinohara, M. Tanaka, S. Kiyama, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, **74** 339 (2002).
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353** 737 (1991).
- [5] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, B. R. Humphry, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 1613 (2001).
- [6] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **164** 3 (2004).
- [7] Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, and H. Arakawa, *Cordination Chemi.*, **248** 1381 (2004).
- [8] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, M. Yanagida, H. Sugihara, and H. Arakawa, *J. Mater. Chem.*, **16** 1287 (2006).
- [9] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. nomura, T. Amamiya, *Nature* **261** 402 (1976).
- [10] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renoyard, S. M. Zakeeruddin, B. R. Humphry, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 1613 (2001).
- [11] Y. Kijitori, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *Chem Lett.*, **190** 36 (2007).
- [12] T. Miyasaka, Y. Kijitori, M. Ikegami, *Electro. Chem.*, **75** 2 (2007)
- [13] G. Redmond, D. Fitzmaurice, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **6** 686 (1994).
- [14] I. Bedja, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **98** 4133 (1994).
- [15] P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **99** 14096 (1995).
- [16] K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, **10** 3825 (1998).
- [17] P. Guo, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, **351** 290 (1999).
-

- 
- [18] J. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.*, **103** 9328 (1999).
- [19] I. Shiyonovskaya, M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, **146** 243 (1999).
- [20] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, **64** 115 (2000).
- [21] J. B. Baxter, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, **86** 053114 (2005).
- [22] N.G.Park, J.van de Lagemaat, and A.J.Frank, *J. Phys. Chem. B.*, **104** 8989 (2000)
- [23] Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara and S. Yanagida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** 4157 (2005).
- [24] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, and H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** 12384 (2003) .
- [25] S. Uchida, R.Chiba, M. Tomiha, N. Masaki and M. Shirai, *Electrochem.*, **70**,418 (2002).
- [26] M. Adachi, Y. Murata, I.Okada, and S. Yoshikawa *J. Electrochem. Soc.*,**150** 488 (2003).
- [27] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *J. Solid State Chem*, **178** 3110 (2005).
- [28] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, and S. Yoshikawa, *Chem. Lett.*, **2000** 942 (2000).
- [29] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, and N. Wang, *App. Phys .Lett.*, **82** 281 (2003).
- [30] A. I. Kontos, A. G. Kontos, D.S. Tsoukleris, M. C. Bernard, N. Spyrellis, P. Falaras, *J. Mater. Pro. Tech.*, **196** 243 (2008)
- [31] M. M. Goer, J. Lu, E. Olson, A. Hagfeldt, and C. G. Granqvist, *Solar Energy Mater. and Solar Cell*, **64** 385 (2000).
- [32] 北村隆之, 松井浩志, 岡田顕一, 表面技術, **59** (3) 172 (2008)
- [33] S.Uchida, M. Tomiha, H. Takizawa, M. Kawaraya, *J. Photochem. Photobiol. A.*,
-

---

164 93 (2004).

[34] D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, *Adv. Mater.*, **15** 814 (2003).

[35] T. Miyasaka, Y. Kijitori, *J. Electrochem.Soc.*, **151** A1767 (2004).

[36] M. Murayama, E. Yamazaki, N. Nishikawa, N. Hashimoto, and T. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** 7917 (2006).

[37] M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, and G. Nelles, *Nature Mater.*, **4** 607 (2005).

[38] T. Kitamura, M. Maitani, M. Matsuda, Y. Wada, S.Y anagida, *Chem Lett.*, **30** 1054 (2001)

[39] K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura, K. Murata, *Soler Ene Mater. and Solar Cells*, **79** 453 (2003)

[40] R. Ogura, *J. Jpn Solar Ene Soc.*, **35** 33 (2009)

[41] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **32** 28, (2003).

[42] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **31** 1060, (2002).

[43] Y. Shibata, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase, *Chem. Comm.*, **21** 2730 (2003).

[44] F. Cao, G. Oskam, C. P. Searson, *J. Phys. Chem.*, **99** 17071 (1995).

[45] M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsuhira, Y. Kumashiro, Y. Takaoka, *Solid State Ionics*, **263** 89 (1996).

[46] S. Yanagida, S. Kambe, W. Kubo, K. Murakoshi, T. Wada, T. Kitamura, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, **212** 38 (1999).

[47] Y. Ren, Z. Zhang, S. Fang, M. Yang, S. Cai, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, **71** 253 (2002).

[48] E. Stathatos, P. Lianos, U. L-Stangar, B. Orel, *Adv. Mater.*, **14** 354 (2002).

[49] O. A. Ileperuma, M. A. K. L. Dissanayake, S. Somasundaram, *Electrochem.Acta.*, **47** 2801 (2002).

[50] W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commum.*, **4**

---

---

374 (2002).

- [51] E. Stathatos, P. Lianos, S. M. Zakeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **15** 1825 (2003).
- [52] S. Sakaguchi, H. Ueki, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase, *J. Photochem. Photobio. A. Chem.*, **164** 117 (2004).
- [53] T. Kato, M. Fujimoto, T. Kado, S. Sakaguchi, D. Kosugi, R. Shiratsuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, **152** A1105 (2005).
- [54] S. Hayase, T. Kato, T. Kado, S. Sakaguchi, H. Ueki, W. Takashima, K. Kaneto, R. Shiratsuchi, S. Sumino, S. Murai, S. Mikoshiba, *Organic Photovoltaics IV, Proceedings of SPIE*, **5215** 16 (2004).
- [55] T. Kato, A. Okazaki, S. Hayase, *Chem. Comm.*, **3** 363 (2005).
- [56] W. Kubo, Y. Makimoto, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **948** (2002).
- [57] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B.*, **105** 12809 (2001).
- [58] 早瀬修二, 角野裕康, 村井 伸次, 御子柴智, 信学技報, **101** (229) 27(2001).
- [59] W. Kubo, K. Murakoshi, T. kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanada, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B.*, **105** 12809 (2001).
- [60] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **24** 2972 (2002).
- [61] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, K.G. U. Wijayantha, I. R. M. Kottegoda, V. P. S. Perera, and G. M. L. P. Aponsu, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **31** 1492 (1998).
- [62] T. Kato, A. Okazaki, and S. Hayase, *J. Photochem. Photobio. A. Chem.*, **179** 42 (2006).
- [63] R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuyama, A. Sato, M. A. B. H. Susan, N. Tanabe, and M. Watanabe, *J. Photochem. Photobio. A. Chem.*, **164** 87 (2004).
- [64] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P.
-

- 
- Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C. H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **38** 6298 (1999).
- [65] C. Bauer, B. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 1613 (2001).
- [66] K. Sayama, K. Matsui, and N. Tanabe, *Thin Solid Films.*, **445** 241 (2003).
- [67] S. Kim, J. K. Lee, S. O.Kang, J. Ko, J. H. Yum, S. Fantacci, F. D. Angelis, D. D. Censo, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** 16701 (2006).
- [68] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comts, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **18** 7732 (2006).
- [69] Y. Ogomi, S. Sakaguchi, T. Kado, M. Kohno, Y. Yamaguchi, and S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, **153** 2294 (2006).
- [70] S. Ferrere, *Inorg. Chim. Acta.*, **329** 79 (2002).
- [71] S. Ito, N.-Le, C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S. M.Zakeeruddin, P. Pechy, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 4004 (2006).
- [72] K. Onoda, S. Ngamsinlapasathian, T. Fujieda, and S. Yoshikawa, *Soler Energy Mater. and Solar Cells*, **91** 1176 (2007).

## 第 2 章

- [73] M. Adachi, I. Okada, S. Ngamsinlapasathian, Y. Murata, and S. Yoshikawa, *Electrochem.*, **70** 449 (2002).
- [74] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, and S. Yoshikawa, *Chem. Lett.*, **2000** 942 (2000).
- [75] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, *Adv. Mater.*, **11** 1307 (1999).
- [76] ]M.Harada,S.Itakura,A.Shioi,and M.Adachi, *Langmuir*,**17** 4189 (2001).
-



- 
- [77] Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara, and S. Yanagida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** 4157 (2005).
- [78] K. Wada, T. Hashishin, J. Tamaki, *18th MRS-J Academic Symposium*, Q-09-M (2007).
- [79] Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Commun.*, **9** 1439 (2007).
- [80] J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Sero, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** 13550 (2004).
- [81] F. Fabregat-Santiago, J. García-Cañadas, E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, J. R. Durrant, G. Garcia-Belmont, J. Bisquerta, *J. Appl. Phys.*, **96** 6903 (2004).
- [82] S. Kambe, S. Nkade, Y. Wada, T. Kitamura, S. Ynagida, *J. Mater. Chem.*, **12** 723 (2000).
- [83] G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 8141 (2000).
- [84] D. J. Fermin, H. D. Duong, Z. Ding, P. F. Brevent, H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** 1461 (1999).
- [85] T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki, H. Minoura, *Electrochem*, **70** 470 (2002).
- [86] T. Hoshikawa, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **70** 675 (2002).
- [87] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, T. Mitate, *Appl. Phys. Lett.*, **84** 2432 (2004).
- [88] M. Radecka, M. Wierzbicka, M. Rekas, *J. Phys. Chem. B*, **351** 121 (2004).
- [89] Q. Wang, J. E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **109** 14945 (2005).

### 第 3 章

- [90] K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, *J. Photochem. Photobiol.*, **A164** 193 (2004).
-

- [91] Y. Kashiwa, Y. Yoshida, and S. Hayase, *Appl. Phys. Lett.*, **92** 033308 (2008).
- [92] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, and G. E. Tulloch, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **15** 1 (2007).
- [93] N. Fuke, A. Fukui, R. Komiya, A. Islam, Y. Chiba, M. Yanagida, R. Yamanaka, and L. Han, *Chem. Mater.*, **20** 4974 (2008).
- [94] Avseenko, N. V., Morozova, T. Y., Ataulakhanov, F. I. and Morozov, V. N. *Anal. Chem.*, **73** 6047 (2001).
- [95] B.Lee, J. Kim, K. Ishimoto, Y. Yamagata, A.Tanioka, and J. Nagamune, *Chem. Eng. Jpn.*, **36** 1370 (2003).
- [96] L. Bumhwan, N. Kamiya, S. Machida, Y. Yamagata, K. Horie, and T. Nagamune, *Biomaterials*, **24** 2045 (2003).
-

---

# 学会発表

## 【筆頭発表】

2006年 電気化学会第42回秋季大会

**別府 貴幸**、門 孝、尾込 裕平、山口 能広、河野 充、早瀬 修二

「Nb ドープチタニアナノワイヤーを用いた色素増感太陽電池」

2006年 第43回化学関連支部合同九州大会

**別府 貴幸**、吉田 頼司、久保田 幸記、濱口 修太、柏 洋平、早瀬修二

「陽極酸化によるチタニアナノチューブ作製」

2005年 第42回化学関連支部合同九州大会

**別府 貴幸**、吉塚 和治、高嶋 授、金藤 敬一、早瀬 修二

「界面活性剤を用いた新規ナノチタニアの開発と物性評価」

2005年 電気化学会第72回春季大会

**別府 貴幸**、山口 智司、門 孝、吉塚 和治、高嶋 授、金藤 敬一、山下 浩二、

早瀬 修二

「イオン性液体型電解液を使った色素増感太陽電池の性能に影響を及ぼす因子」

～ナノチタニア中への Nb ドープ量と電子拡散定数および色素増太陽電池特性の相関～

2004年 第40回化学関連支部合同九州大会

**別府 貴幸**、小杉大資、門孝、早瀬修二

「界面活性剤を使って合成したチタニアナノ粒子を用いた色素増感太陽電池の特性」

---

---

**【連名発表】**

2008年 日本化学会第88春季年会

柏 洋平, 小島 真一, 原 嘉孝, 横山 達哉, 尾込 祐平, **別府 貴幸**, 山口 能弘, 河野 充,  
早瀬 修二

「透明導電膜を用いない全金属電極型を用いた色素増感太陽電池」

2008年 第55回応用物理学関係連合講演会

柏 洋平, 原 嘉孝, 小島 真一, 横山 達哉, **別府 貴幸**, 尾込 祐平, 山口 能弘, 河野 充,  
早瀬 修二

「直線状ポアを有する Ti 電極の作製と透明導電膜を用いない全金属電極型色素増感太陽電池」

2008年 電気化学会第57回大会

柏 洋平, 小島 真一, 原 嘉孝, 横山 達哉, 尾込 祐平, **別府 貴幸**, 山口 能弘, 河野 充,  
早瀬 修二

「直線状ポアを有する Ti 立体電極の作製と全金属電極型(TCO-less)色素増感太陽電池」

2006年 第43回化学関連支部合同九州大会

加藤 岳仁, 田中 脩平, 尾込 裕平, **別府 貴幸**, 門 孝, 坂口 昇平, 早瀬 修二

「イオンパスを形成した擬固体色素増感太陽電池の高効率化」

2006年 日本化学会第86春季年会、1A5-13、3月、日本大学(船橋)

加藤 岳仁, 岡崎 昭夫, 田中 脩平, 尾込 裕平, **別府 貴幸**, 門 孝, 高嶋 授, 金藤 敬  
一, 早瀬 修二

「イオンパスを形成した擬固体色素増感太陽電池の高効率化」

---

---

2006年 電気化学会第73回大会、2I03、4月、首都大学(東京)

加藤 岳仁, 岡崎 昭夫, 田中 脩平, 尾込 裕平, **別府 貴幸**, 門 孝, 高嶋 授, 金藤 敬一, 早瀬 修二

「ポーラスアルミナを電解質層に用いたイオン液体型色素増感太陽電池」

2006 Pusan-Kyeongnam Joint Symposium on High Polymers (12<sup>th</sup>) and Fibers (10<sup>th</sup>) Kyushu-Seibu, Kitakyushu International Conference Center Kitakyushu, Shuhei Tanaka, Takehito Kato, Yuhei Ogomi, Akio Okazaki, **Takayuki Beppu**, Takasi Kado, Shuzi Hayase

”Dye sensitized solar cells containing high solid gel electrolytes”

Shuhei Tanaka, Takehito Kato, Yuhei Ogomi, Akio Okazaki, **Takayuki Beppu**, Takasi Kado, Shuzi Hayase

” Dye sensitized solar cells containing high solid gel electrolytes”

2006 Electrochemical Society Meeting, Los Angeles,

S. Tanaka , **T. Beppu**, Y. Ogomi, A. Okazaki, T. Kado, T. Kato and S. Hayase

” Quasi-Solid Dye Sensitized Solar Cells with Ionic Liquid Type Gel Electrolytes”

2006年 化学会西日本大会

岡崎 昭夫, 加藤 岳仁, 尾込 祐平, **別府 貴幸**, 田中 脩平, 門 孝, 早瀬 修二

「イオン液体を用いた擬固体色素増感太陽電池」

～液晶性長鎖イミダゾリウム塩で修飾したナノマテリアルを使った擬固体電解液～

2005年 電気化学会秋季大会、1E08、9月、千葉大学

加藤岳仁、岡崎昭夫、別府貴幸、田中脩平、門孝、早瀬修二

「表面修飾したナノ粒子を用いたナノ粒子高充填型擬固体色素増感太陽電池」

---

2005年 第42回化学関連支部合同九州大会

山口 智司、**別府 貴幸**、門 孝、吉塚 和治、高嶋 授、金藤 敬一、山下 浩二、  
早瀬 修二

「ナノチタニア中へのNbドーピング量と色素増感太陽電池との相関」

---

## 発表論文

1) T. Beppu, S. Yamaguchi, S. Hayase,

Improvement of heat resistant properties of TiO<sub>2</sub> nanowires

and application to dye sensitized solar cells

*Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, 4307 (2007)

2) T. Beppu, Y. Kashiwa, Hayase, M. Kono, Y. Yamaguchi

Transparent Conductive Oxide Layer-Less Three Dimensional Dye Sensitized Solar

Cells: Fabrication of Ionic Path in Three Dimensional Ti Electrode

*Japanese Journal of Applied Physics*, **48** 61504 (2009)

---

---

## 謝辞

本研究は九州工業大学大学院生命体工学研究科において行われたものであり、終始にわたって懇切親身なご指導とご鞭撻を賜りました九州工業大学生命体工学研究科 早瀬修二教授に心より感謝の意を表します。

本研究を学位論文としてまとめるにあたり、ご指導を賜りました九州工業大学大学院生命体工学研究科 金藤敬一教授、安田隆准教授、高嶋授准教授ならびに九州工業大学工学部 白土竜一教授に心より感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたり、ご尽力を頂き、お世話になりました九州工業大学大学院生命体工学研究科 早瀬研究室 坂口昇平氏、門孝氏、加藤岳仁氏、Shyam S. Pandey氏、尾込祐平氏、藤本誠氏、吉田頼司氏、幸後健氏、柏洋平氏、及びその他の在校生・卒業生の方々に感謝いたします。

最後に著者の研究活動を終始温かく見守っていただいた父 和幸、母 富子、弟 亮太、妹 由佳に深く感謝いたします。

本研究は多くの方々のご支援、ご協力の下に行われました。本研究に協力して下さったすべての皆様に改めて感謝の意を表します。

別府 貴幸

---