

高効率色素増感太陽電池に関する研究

尾込裕平

目次

第1章 序論	1
1-1 研究の背景	1
1-2 研究の目的	4
1-3 論文の構成	5
第2章 色素増感太陽電池	6
2-1 はじめに	6
2-2 色素増感太陽電池の構造	11
2-2-1 透明導電膜基板	11
2-2-2 半導体膜(光電極)	12
2-2-3 増感色素	12
2-2-4 電荷輸送材(電解質)	14
2-2-5 対極	15
2-3 色素増感太陽電池の動作原理	15
2-4 色素増感太陽電池の研究動向と課題	18
第3章 二酸化炭素超臨界流体を利用した色素増感太陽電池	19
3-1 はじめに	19
3-2 超臨界流体	20
3-3 実験方法	22
3-3-1 色素増感太陽電池の作製方法	22
3-4 各種測定機器及び測定手法	24
3-4-1 I - V 測定	24
3-4-2 暗電流測定	26
3-4-3 色素濃度測定	27
3-4-4 分光感度測定・IPCE(量子効率測定)	28
3-4-5 界面抵抗測定(交流インピーダンス測定)	29
3-4-6 IMPS・IMVS測定(電子寿命・拡散定数測定)	31
3-4-7 過渡電流・電圧応答測定(拡散定数・電子寿命測定)	33
3-5 二酸化炭素超臨界流体を使用したRu色素吸着	35
3-5-1 N3色素吸着と太陽電池特性	35
3-5-2 Black Dye吸着と色素会合	43

第4章 二種類の色素を選択吸着させた色素増感太陽電池.....	50
4-1 はじめに.....	50
4-2 二種類の色素を使用した色素増感太陽電池.....	53
4-2-1 色素混合吸着とタンデム型色素増感太陽電池.....	53
4-2-2 タンデム型色素増感太陽電池.....	53
4-3 色素選択吸着によるハイブリット型色素増感太陽電池.....	56
4-3-1 色素混合吸着の検証.....	56
4-3-2 色素二層選択吸着.....	57
4-4 色素二層選択吸着と色素混合吸着.....	59
4-5 色素二層選択吸着ハイブリット型色素増感太陽電池の内部観察.....	64
第5章 チタニア電極内に立体集電極を設けた色素増感太陽電池.....	67
5-1 はじめに.....	67
5-2 タングステン立体電極作製方法.....	70
5-3 透明導電膜を使用しない色素増感太陽電池.....	71
5-4 タングステン立体電極の膜厚依存性.....	73
5-5 ポーラスW立体電極.....	77
第6章 結論.....	81
参考文献.....	83
学会発表.....	89
発表論文.....	92
謝辞.....	93

第1章 序論

1-1 研究の背景

化石燃料(石油、石炭、天然ガス)は、現在、我々が社会活動するエネルギーとしての多く利用されている。これらの化石燃料は燃焼することで二酸化炭素や窒素酸化物、硫黄酸化物などを発生し、大気中に放出されることで地球温暖化や大気汚染の引き起こすとされている。温室効果ガス(二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素など)の排出削減に向けた京都議定書(Kyoto Protocol)は、1990年を基準に各国が定められた排出量を2012年までに削減することを義務づけており、多くの国(図1-1-1)が批准している。また、2007年には地球温暖化をテーマにしたドキュメンタリー映画「不都合な真実」の主演 Al Gore(元アメリカ合衆国副大統領)がノーベル平和賞を受賞したことなどから、地球温暖化などの環境問題は大きなものとなっている。

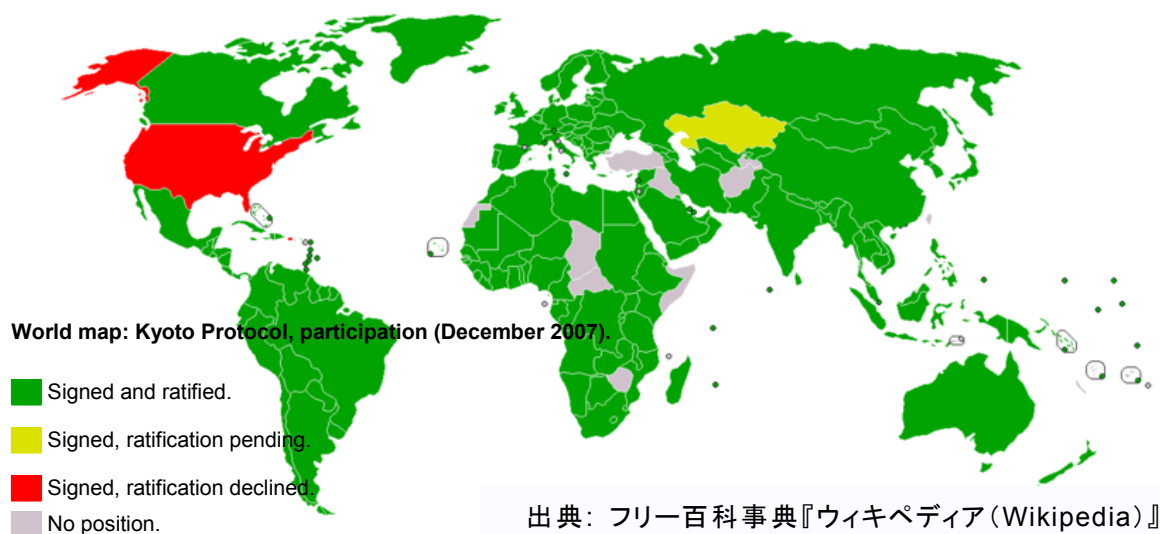
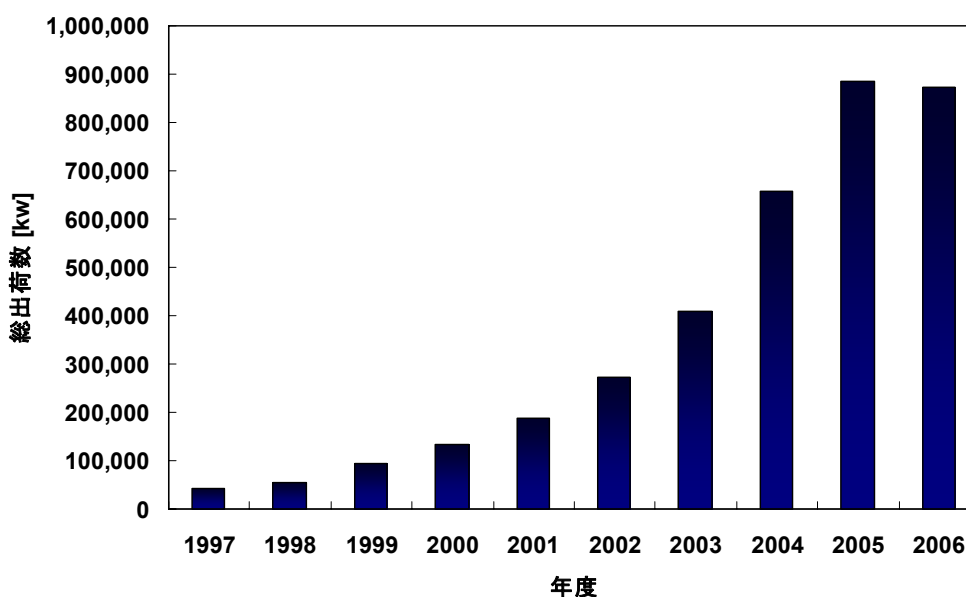


図1-1-1 京都議定書批准国 (2007年)

これらの問題が発生しにくいバイオ燃料(バイオマス)、太陽光発電、風力発電などの新エネルギーの研究が進められ、その一部は実際に利用されはじめている。その中でも太陽エネルギーを利用するものとして、太陽電池が世界各国において広く利用されている。また、今後も増大するエネルギー消費に対してエネルギーを確保する観点でも、無尽蔵、無公害かつ地球のエネルギーバランスを崩さない究極のエネルギー源で

ある太陽光の利用が不可欠であるとされている。日本の太陽エネルギー利用の技術開発は1974年に開始された「サンシャイン計画」に始まり、1993年からは「ニューサンシャイン計画」として進められてきた。この一連の技術開発により太陽電池の商業生産が始まり、政府の太陽光発電導入支援政策もあって、太陽電池の生産は急激な伸びを

示している(図1-1-2)。



出典：太陽光発電協会(JPEA)

図1-1-2 太陽電池セル・モジュールの出荷推移

現在の太陽電池の発電コストは従来の火力発電、原子力発電よりも高く、太陽光発電の第一のテーマはコストダウンであると言われている。2010年までの太陽光発電導入計画では累積で482万kW、想定価格(目標値)は設置費用も含めたシステム価格で30万円/kW(=300/W)、電気料金で25円/kWhとされている。しかし、この価格では火力原子力はもちろん風力発電やバイオマス発電に対しても優位性を持っていないため、15円/kWh以下が求められる。

現在の太陽電池市場は80~90%がシリコン太陽電池で占められており、光電変換効率は約15%、安全性・耐久性の面で優れていると言えるが。製作コストにおいては非常に高価である。また、太陽電池の普及が加速度的に増加する一方で、太陽電池用シリコン材料の供給問題が大きくなっており、現在でもその製作コストを低減させるための研究がなされているが、多結晶シリコンを使用した太陽電池モジュールでは、大幅なコストダウンは見込めないとされている。すなわち今後、太陽光発電の低コスト

化を果たす為には別の方式を考えなければならない、その解決策の一つが、シリコンを使用しない新しい太陽電池の利用である。

太陽電池は大きく分けてシリコン太陽電池のほかに化合物半導体太陽電池や有機・色素太陽電池の3つに分類することができる。有機系太陽電池の一つである色素増感型太陽電池(DSC, Dye-sensitized Solar Cell)は、新型太陽電池の一つであり、1991年にスイス・ローザンヌ工科大学(EPFL)のGrätzelらによって、ナノポーラスなチタニア(TiO_2)半導体電極とルテニウム(Ru)金属錯体および電解質からなる新規な湿式太陽電池として発表された[1]。この電池は約8%という高い変換効率が得られたにもかかわらず、その素子構造の簡単さと大型の製造設備がなくても製造出来る可能性があることから世界中の研究者の注目を集めている。1993年には、Grätzelらのグループが改良されたRu色素を使用して変換効率10%を報告した[2]。

この値は米国のNREL(National Renewable Energy Laboratory)によっても確認されており、最近では11%を越える値の報告がある[3-4]。10%を越える変換効率は、アモルファスシリコン太陽電池の例からも、既に実用的な効率レベルにあるといえるため、その後多くの研究者が色素増感型太陽電池の研究開発に力を注いでいる。色素増感型太陽電池は、原料および製造コストが安価であること、色素利用のため装飾性を有することなどの特徴があるが、安全性および耐久性などの課題も多いとされている。

実用化に有利な太陽電池となるためには変換効率が高いほうが望ましく、シリコン太陽電池に比べて、その製造価格が決定的に安価になるためには15%程度の性能を持つことが好ましいと考えられている。変換効率15%が達成されれば、それによる発電コストは現行の電力料金15円/Whに匹敵するものと考えられている為、色素増感太陽電池の最大の課題は光電変換効率の向上とされている。

1-2 研究の目的

色素増感太陽電池は、有機系太陽電池の中で最も発電効率がよく、製造プロセスが容易な点や材料供給の観点からも低コストが期待できる次世代の太陽電池である。色素増感太陽電池の主な研究課題は、高効率化、耐久性(安全・安定性)、モジュール化(大面積化)であり、我々は実用化に向けた耐久性、安全性向上を目指して従来報告されている液体電解質の擬固体化、ゲル化に取り組んできた[5-10]。電解質のゲル化や固体化の検討は非常に活発になっており、擬固体電解質では低分子ゲルや高分子ゲル[11]、完全固体化では CuI[12-14]を p 型半導体電極として使用するものなどが報告されている。色素増感太陽電池の耐久性試験に関しては、80°C加速試験で 1000 時間以上の性能を保持できる事が報告されており[15-16]。耐久性試験に関しては、ある程度が目途が立っている。

しかし、シリコン太陽電池に比べて、その製造価格が決定的に安価になるためには 15%程度の光電変換効率を持つことが好ましいと考えられており、高効率化は必須とされている。色素増感太陽電池が発表されてから、高効率化への研究は多く報告されているほか、NEDO プロジェクトなども発足しているが、高効率化はその他の研究課題と比較して大きな前進が見られず、実用化のための大きな障壁となっている。

本論文では、色素増感太陽電池の高効率化を目的に、色素増感太陽電池のセル作製プロセス技術の改良において、高効率化への指針が示せるかを検討する。色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させるためには、短絡電流密度・開放電圧・曲線因子を改善する事が必須となる。特に色素増感太陽電池において暗電流を低減し、光吸収を増大させる事が高効率への鍵となる。そこで、色素と酸化チタンの界面に着目し従来の色素吸着法と異なる二酸化炭素超臨界を用い、色素の吸着を行いその効果を検証する。また、吸収波長の異なる 2 種類の色素を使用し、個別の条件下で色素を吸着させる色素二層選択吸着ハイブリット色素増感太陽電池の作製を行い、光電変換特性の向上を目指す。光吸収を増大(広帯域化)させた、色素二層選択吸着ハイブリット色素増感太陽電池では従来の色素増感太陽電池とは、異なったセル構造のため新しい問題が発生すると予想される。そこで、今後必要になる広帯域光吸収型の色素二層選択吸着ハイブリット色素増感太陽電池を最適化する構造について検討し、高効率色素増感太陽電池作製への指針を示す。

1-3 論文の構成

本論文は全6章で構成される。

第1章では序論としてそれぞれのテーマの研究背景、目的について詳細に記述した。

第2章では太陽電池の種類と簡単な紹介をまとめ、太陽電池の現状を報告する。また、色素増感太陽電池の動作原理と構成材料を説明し現状と問題点をまとめると共に、最新の研究動向を紹介する。

第3章では、二酸化炭素超臨界流体を利用して色素吸着を行い、従来の色素吸着方法である浸漬法との違いを検討する。また、色素の吸着状態の考察を各種評価し二酸化炭素超臨界流体を利用した色素増感太陽電池の優位性を報告する。

第4章では、太陽電池の光利用効率を改善させるための方法を紹介し、その問題点を述べる。色素増感太陽電池の光吸収能力は色素で決定されるため、異なる吸収特性を持つ二種類の色素を利用する色素複合型のセル構造を考案し、低コストかつ高性能な色素二層選択吸着ハイブリット型色素増感太陽電池を作製する。従来法の色素混合型太陽電池との違いと優位性を太陽電池特性及び電子寿命から証明する。

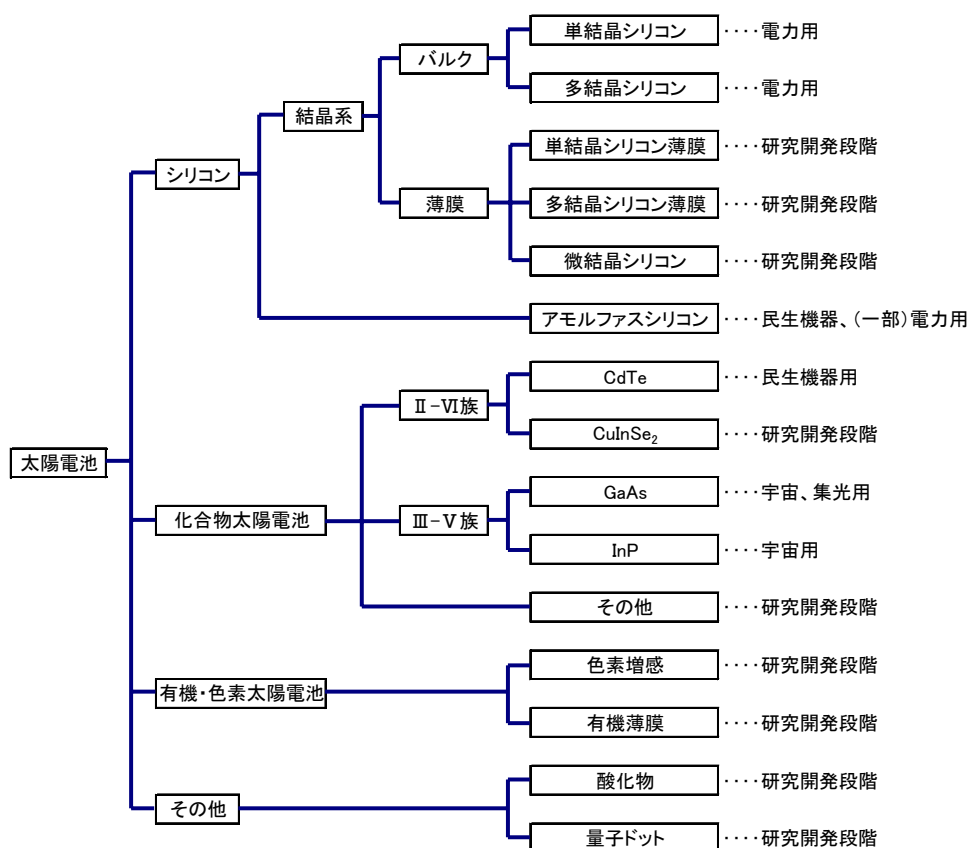
第5章では、第4章で検証した光吸収能力を向上させたセルの今後の課題を挙げその解決方法を提案する。光吸収能力が高い、色素二層選択吸着ではより多く光を吸収させるために、酸化チタン半導体の領域が電子の拡散距離よりも長くなり電子輸送が効果的に行われぬ可能性が考えられる。そこで、従来の色素増感太陽電池に立体電極試作を行い、その有効性を検証する。

第6章では、結論として本研究の成果と、今後の課題等を述べる。

第2章 色素増感太陽電池

2-1 はじめに

第1章で述べたように、太陽電池と言っても様々な種類が存在し大きく分類すると3つに分けられる。この章ではそれぞれの太陽電池の特徴と、色素増感太陽電池の構造及び動作原理について述べる。また、色素増感太陽電池の研究動向について述べ、光電変換特性向上への指針を検証する。図2-1-1に太陽電池の種類を示す。



出典：各種資料より新エネルギー・産業技術総合開発機構作成

図2-1-1 太陽電池の種類と主な用途

シリコン系太陽電池は、材料の性質の観点から、単結晶シリコンとアモルファスシリコンに分類することができる。またその形態から、薄膜型や多接合型などを分別することができる。その形式や性能は非常に多様であり、近年は複数の型を複合させたもの[57]も実用化されている。結晶シリコンの禁制帯幅は 1.12 eV であり、太陽電池に用いた場合、近紫外域から $1.2 \mu\text{m}$ 程度までの光を吸収して発電できる。間接遷移型の半導体であるため光吸収係数が低く、実用的な吸収量を得るには最低 $200 \mu\text{m}$ 程度のシリコン層が必要とされてきた。しかし表面テクスチャなどを用いた光閉じ込め技術が発達してきており、近年は結晶シリコンであってもシリコン層が数 $\mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ などと非常に薄く、薄膜太陽電池に分類できるものも開発されている

Si 太陽電池

単結晶シリコン型

高純度シリコン単結晶ウエハを利用するもので、最も古くから使われている。変換効率が高いが高純度シリコンの利用量が多く、生産に必要なエネルギーやコストが高くなる。そのため近年は多結晶シリコンや薄膜シリコン太陽電池への移行が進んでいる。

多結晶シリコン型

結晶の粒径が数 mm 程度の多結晶シリコンを利用した太陽電池。他のシリコン半導体素子の製造過程で生じた端材やオフグレード品のシリコン原料を利用して製造できる。単結晶シリコンに比べると面積あたりの出力(変換効率)は落ちるが、生産に必要なエネルギーは少なく、エネルギー収支では単結晶シリコンより優れる。コストと性能のバランスの良さから、現在の主流となっている。近年はウエハを薄型化するコスト削減技術の競争が進んでおり、2004年の $300 \mu\text{m}$ 厚から、2010年には $150 \mu\text{m}$ 厚に半減すると予想されている。

アモルファスシリコン型

シランガスから化学気相成長(CVD: Chemical Vapor Deposition)で、できるアモルファスシリコンを利用した太陽電池で、形態的には薄膜シリコン太陽電池にも分類できる。結晶シリコンに比べてエネルギー幅が大きいいため、高温時も出力が落ちにくい特性を持つ。使用するシリコン原料が少なく、エネルギーやコスト的にも有利である。低照度下での効率が低いことや、蛍光灯の短波長光に感度があることから、主に電卓など室内用途に使われてきた。太陽光で初期劣化しやすいのが欠点だったが、技術の進歩により長寿命化され、近年は屋外用にも市販されている。エネルギー変換効率が10%以下と低いのも欠点だったが、多結晶シリコン等と積層した多接合型とすることで高性能化されている。

薄膜シリコン型

シリコン層の厚みを薄くすることで、使用原料、生産に要するエネルギー、コストなどの削減をはかったもの。比較的新しい技術で、様々な形態が存在するためひとくくりにするのは難しく、省資源化の意味で、従来の数百 μm よりも薄いもの全般を指す。シリコン融液から表面張力でリボン状に引き出すストリングリボン法を用いた型や、CVD法などを用いる微結晶型などが代表的である。厚みは生産方法の選択によって100nm(0.1 μm)単位から数百 μm 以上まで連続的にカバーでき、目的に応じて使い分けられる。インゴットから切断したウエハを用いて製造する場合は通常数百 μm 単位になるのに対し、融液から直接薄膜の形にするリボン法などでは100 μm 以下、CVD法などを用いた場合(アモルファス型や微結晶型など)では0.5~数 μm まで薄くなる。薄膜のままでは充分に入射光を吸収できないため、表面テクスチャや中間層を用いて光学的特性を制御し、入射光の利用率を高める工夫が施される。効率の低下分よりも生産時の使用エネルギーやコストが多く削減できるため、環境負荷の観点から優秀なものが多い。尚、変換効率10%を達成したシャープが、1000MW/年の大量生産する新工場を、2009年度中に稼働させる計画を進めている。

球状シリコン型

球状シリコン型太陽電池は、無数の球状シリコン粒子(直径1mm程度)と、集光能力を上げる直径2~3mmの凸面鏡(電極を兼ねる)を組み合わせた太陽電池のことであり、一般的な結晶シリコン型の1/5程度のシリコン使用量で、アモルファスシリコンよりも高い変換効率が期待できる。2007年初めの時点で10%を超える発電効率が報告されている。球状シリコンの生産方法は、プラズマで溶かしたシリコン液滴を1~2秒程度で滴下させ、表面張力でシリコン液滴を球状とし、落下中にレーザー照射により結晶化させることにより生産される。個々のシリコン粒子は単結晶である。高純度シリコン原料の供給が追いつかない状況が続く中、シリコンの供給状況に影響されにくく、生産工程も簡易なことから、コストを下げやすい方式として普及が期待されている。

化合物太陽電池

CdTe-CdS系太陽電池

Cd化合物薄膜を用いた太陽電池で、2枚のガラスに太陽電池を挟み込んだ形態のモジュールが代表的である。毒物であるカドミウムを用いるが、少量でしかも安定した化合物がモジュールに閉じこめられているため、環境負荷の低い太陽電池として知られる。日本では販売されていな

いが、性能が良くかつ安価であるため、米国や欧州において実用化が始まっている。

CIS系（カルコパイライト系）太陽電池

新型の薄膜多結晶太陽電池。光吸収層の材料として、シリコンの代わりに、Cu,In,Ga,Al,Se,S などから成るカルコパイライト系と呼ばれるI-III-VI族化合物を用いる[55-56]。代表的なものはCu(In,Ga)Se₂ やCu(In,Ga)(Se,S)₂, CuInS₂ などで、それぞれCIGS, CIGSS, CIS などと略称される。製造法や材料のバリエーションが豊富で、低コスト品から高性能品まで対応できるのが特長。また多結晶であるため、大面積化や量産化に向く。フレキシブルなものやカスタマイズ品も作りやすい。シリコン太陽電池が苦手とする分野から実用化が始まっているほか、禁制帯幅が材料次第で自由に変えられることから将来の多接合型太陽電池への応用も期待されている。日本でも量産化が始まっている。

GaAs系太陽電池

単結晶のGa/Asを用いるもので、禁制帯幅 1.4 eV で太陽光のスペクトルに良くマッチし、単接合セルでは最も高い変換効率を出せる。宇宙用など、特に高い変換効率が必要な用途に用いられている。

有機薄膜太陽電池

導電性高分子やフラーレンなどを組み合わせた有機薄膜半導体を用いる太陽電池[17,61]。色素増感太陽電池よりもさらに構造や製法が簡便になり、電解液を用いないために柔軟性や寿命向上の上でも有利なのが特長で、21世紀に入ってから盛んに開発が行われるようになった。課題は変換効率であり、現在の記録は単接合では4~5%程度、多接合ではUCSB(University of California at Santa Barbara)のHeeger教授らの6.5%である。より高効率の出る材料の探索が進められている。

量子ドット太陽電池

第三世代型太陽電池とも呼ばれ、量子サイズ効果を利用した太陽電池の事を指す[58-60]。p-i-n構造を有する太陽電池のi層中に大きさが数nm~数10nm程度の量子ドット構造を規則的に並べた構造などが提案されている。この量子ドットの間隔を調整することで、半導体（シリコンやGaAsなど）の禁制帯中に複数のミニバンドを形成できる。これにより、単接合の太陽電池であっても、異なる波長の光をそれぞれ効率よく電力に変換することが可能になり、変換効率の理論限界はシリコン系や色素増感よりも高く60%以上と言われている。現在の一般的な半導体プロ

セスよりもさらに微細な加工プロセスの開発が必要であり、アメリカなどで開発が進められている。

色素増感太陽電池

本論文の研究テーマ。Grätzel(グレッツェル)電池とも呼ばれる新型の太陽電池で 1991 年に Grätzel 教授らが発表している[1]。ヨウ素溶液を介した電気化学的なセル構造を持つのが特徴で電解液などの液体を使用する事から湿式太陽電池ともよばれている。材料が安価であることと作製に大掛かりな設備を必要としないことから低コストの太陽電池として多くの期待を集めているほか、プラスチック基板を使用しフレキシブル化も可能である。変換効率は 10% 程度の値が多く報告されており[3,4,18]、既に企業による大型モジュールの試作やフィールドテストが各国で行われるなど、将来の低コスト太陽電池として有望視されている。現在の課題は効率と寿命で、電解液の固体化や色素の開発が盛んである。

表 2-1-1 に主要な太陽電池の、光電変換効率を示す。これらの値は太陽電池の標準評価機関で評価された、セル面積 1cm²以上での公式記録[51]である。

表 2-1-1 主要太陽電池の光電変換効率

Classificationa	Efficiency(%)	Area(cm ²)	Test Centre(and Date)	Description
単結晶Si	24.7±0.5	4	Sandia(3/1999)	UNSW PERL
多結晶Si	20.3±0.5	1.002	NREL(5/2004)	FhG-ISE
アモルファスSi	10.1±0.2	1.199	JQA(12/1997)	Kaneka
GaAs	25.1±0.8	3.91	NREL(3/1990)	Kopin
InP	21.9±0.7	4.02	NREL(4/1990)	Spire
CIGS	18.4±0.5	1.04	NREL(2/2001)	NREL
CdTe	16.5±0.5	1.032	NREL(9/2001)	NREL
色素増感	10.4±0.3	1.004	AIST(8/2005)	Sharp
色素増感(サブモジュール)	6.3±0.2	26.5	AIST(8/2005)	Sharp
有機薄膜	3.0±0.1	1.001	AIST(3/2006)	Sharp

表 2-1-1 に示すように、Si 系、化合物系の太陽電池は高い光電変換特性を有しているが、記録された時期が 1990 年代から 2001 年とやや古い事がわかる。一方、有機系太陽電池に関しては記録が更新されたのがごく最近であり、色素増感(サブモジュール)は 2007 年にシャープ(株)が 7.9%、有機薄膜に関しても同様に 3.6%と記録を更新している。以上の事から有機系太陽電池の研究開発が活発である事が分かる。

2-2 色素増感太陽電池の構造

色素増感太陽電池の基本的な構造について述べると、太陽電池セルの構造としては基板、導電膜、半導体膜（光電極）、色素、電荷輸送材（電解質、溶媒）、対極などから構成されている。作用電極と対極により電解質を挟み込む、構造になっている（図2-2-1）。

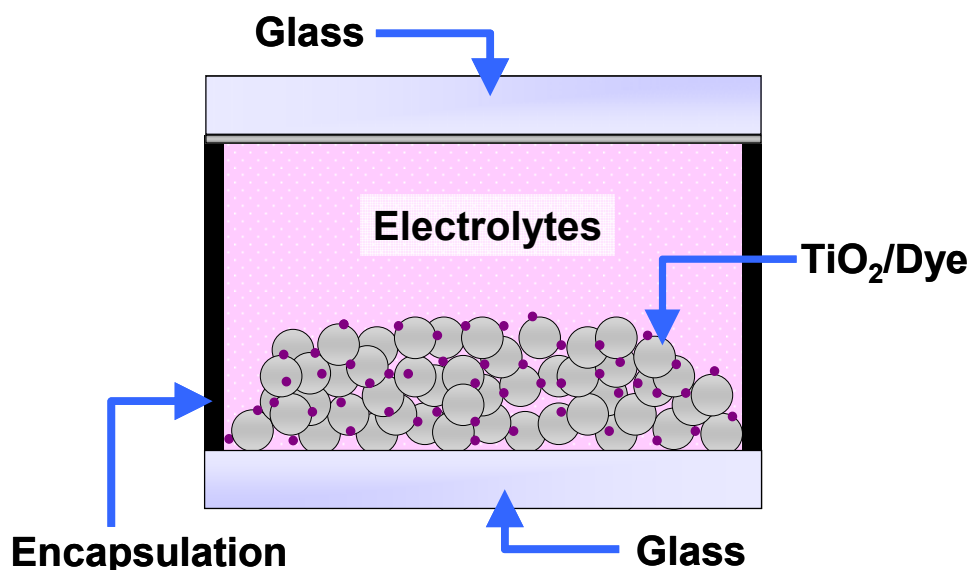


図2-2-1 色素増感太陽電池の基本構造

光電極としては、透明導電膜を付けた基板にナノサイズのチタニア粒子をペースト状にして塗布し、これを450～500度程度で焼結したものを用いる。チタニアの厚みは $10\mu\text{m}$ 程度で、多数のナノサイズの空孔を有するため、実効表面積は見かけの基板面積の10倍以上に達する。この空孔の内面にカルボキシル基を有するRu錯体色素を担持すると、カルボキシル基により色素はチタニア表面に化学的に結合する。対極には透明導電膜に白金を蒸着したものが用いられる。両極間には、溶媒に電解質としてヨウ素と、ヨウ素イオンのレドックス系を溶解した電解液が充填される。

2-2-1 透明導電膜基板

透明導電膜は、透明で電気をよく通すワイドギャップ半導体を用いられる。ワイドギャップ半導体は、エネルギーバンドが紫外光に対応するため可視光領域に吸収を持たず、キャリア密度が 10^{21}cm^{-3} と金属より低いため光を反射しない特性を持っている。透明導電膜は透明かつ電気をよ

く通す特性を利用し、ディスプレイや太陽電池に多く用いられている。色素増感太陽電池用の透明導電膜は主に酸化錫にフッ素をドーピングしたFTO基板が用いられる。また、プラスチック基板には酸化インジウムに酸化錫がドーピングされたITO基板が使用されている。ITO基板はFTOよりも低効率が低いが、酸化チタン焼成時に低効率が大きく上昇してしまう点と、インジウムが高価であることからあまり使用されない。また、近年ではITO基板上にFTO[19]やATO(酸化錫にアンチモンをドーピング)を製膜し、耐熱性に優れた低抵抗の透明導電膜が報告されている。

2-2-2 半導体膜(光電極)

これまでの研究から、 TiO_2 [76]が他のn型酸化物半導体に比べ、光電極としての性能が優れている事が分かっている。チタニア多孔質電極内部に光散乱を目的とした、サブミクロンオーダーの粒子を添加することで入射する光を閉じ込める[20]研究や、 TiO_2 表面から電解質への電子再結合を抑える表面修飾などが行われている。また、チタニアナノチューブやナノワイヤー[21.62-64]といった、異方性を持つチタニアでは、電子やイオンの拡散がしやすい構造を目指している。

2-2-3 増感色素

主に Ru 系色素が用いられチタニア微粒子の表面に、カルボキシル基(-COOH)をもつ Ru 色素が、チタニア表面の水酸基(-OH)と化学的に結合する事で電子移動を効率的に行っている[65]。N719 や Black Dye[66-70]といった色素が主流であり最も高い性能を実現している。色素の高性能化には、広帯域の光を吸収できる色素や、モル吸光係数の大きい色素が望まれるが、光吸収が赤外領域まで延びると色素の HOMO-LUMO がチタニア電極の伝導帯とヨウ素の酸化還元電位に、併せることが難しくなる。Ru 系の色素では、耐久性を重視した K-19 や K-77 といった Ru 色素もある。Ru などの金属を使用しないメタルフリーの有機色素も多く報告されている[22-24]。有機色素は Ru 系の色素に比べて、高いモル吸光係数を持つものがあり、Ru 系色素よりもチタニア半導体電極を薄くできる。また、変換効率が 9%を超えるものも報告されている。[25] 図 2-2-2 に本論文に登場する Ru 色素、N3、N719、BlackDye の構造と、インドリン有機色素、メロシアン色素の構造を示す。

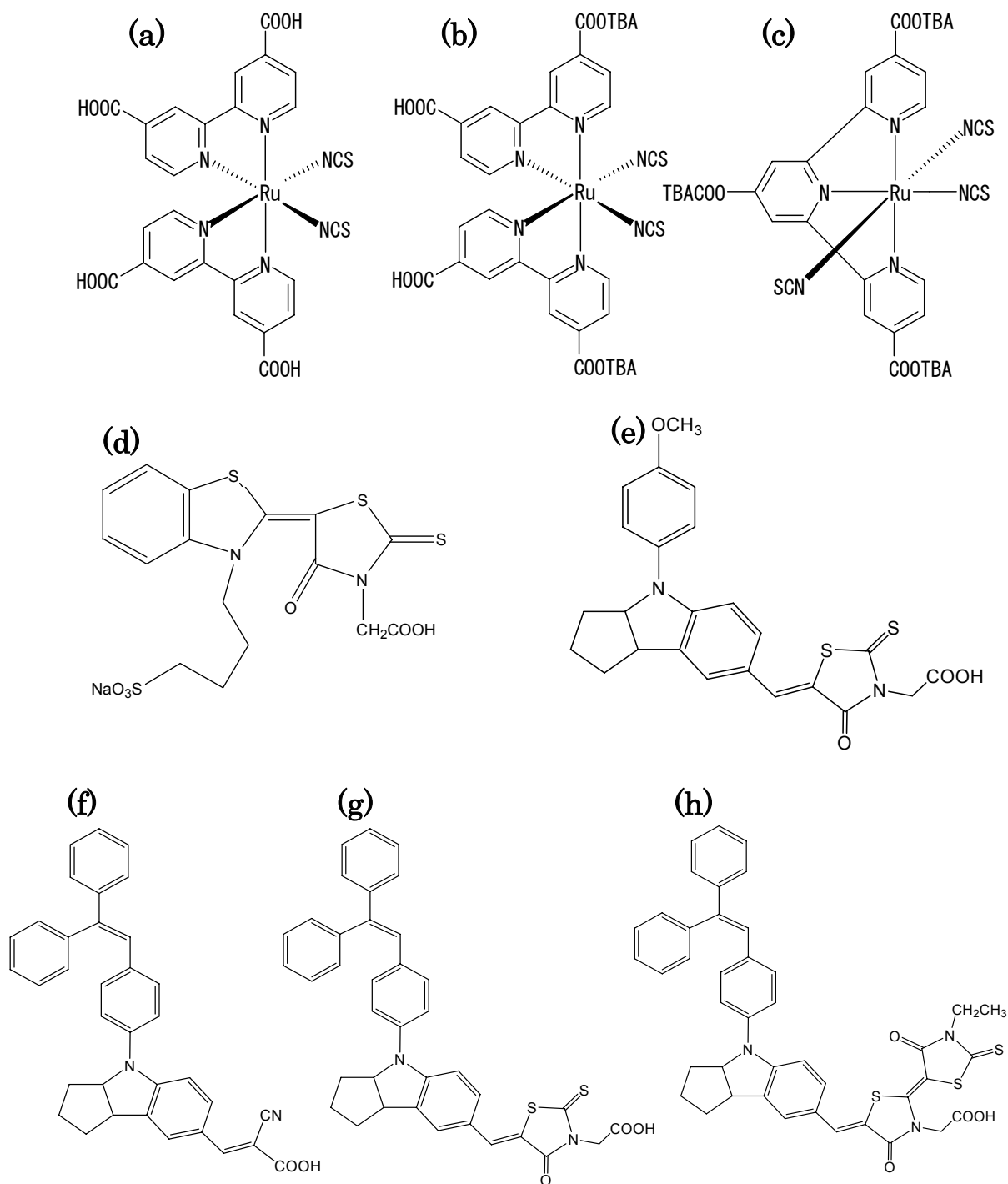


図 2-2-2 Ru 増感色素及び有機色素の構造

(a) N3 / *cis-bis*(isothiocyanato)*bis*(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)

(b) N719 / *cis-bis*(isothiocyanato)*bis*(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)
bis-tetrabutylammonium

(c) Black Dye / *tris*(isothiocyanato)-ruthenium(II)-2,2':6',2''-terpyridine-4,4',4''-
tricarboxylic acid, *tris*-tetrabutylammonium salt

(d) NK3705 (e) D77 (f) D131 (g) D102 (h) D149

2-2-4 電荷輸送材(電解質)

電解質溶液は溶媒とレドックス系で構成されている。電解質中には I/I_3^- の酸化還元対が含まれており、酸化チタン電極に吸着した色素が太陽光を吸収して励起状態となり、電子(e^-)が酸化チタン膜に注入され対極で電解質溶液中の I_3^- と反応して I を生じ、電子を失った色素が I と反応して I_3^- を生じて元の状態に戻る。こうして回路が形成され、定常的に発電が行われる。酸化還元対については集中的に探索が行われ合成も行われたが、現在のところ I/I_3^- の酸化還元対が最も優れていると考えられている。

電解質で最も汎用的に用いられるのは、アセトニトリル等の有機溶媒を主成分とした液体型の電解質である。電解液はチタニア結晶界面に吸着しチタニアの性質を変化させるため、電解液組成はイオン導電性の大きさ以外に、チタニア電子拡散及び、電子寿命を含めた太陽電池特性に大きな影響を及ぼす。有機溶媒を使用した電解液はヨウ素イオンの拡散を良好に保つことから高い光電変換効率を実現するが、電解液の漏洩や揮発などの安全性・及び耐久性が問題視される。これらの問題点を解決するために電解質の疑固体・固体化の研究が盛んに行われており、我々の研究室ではイオン[71,72]を化学的に架橋したゲル電解質の報告を行っている。また、揮発しにくいイオン液体でアニオン成分にCNを含むイオン液体[73-75]を使用した電解質で高い光電変換効率が報告されている[26]。しかし、電荷輸送材であるヨウ素は腐食性が強い対極のPtやグリッド集電極(主に大面積セルに使用される金属の集電極)の耐久性に問題が出てくるため、ヨウ素を使用せず、p型半導体の特性を持つ無機半導体や導電性高分子などを使用した完全固体型の色素増感太陽電池も発表されている。

色素増感太陽電池において重要な役割を担う電解質であるが、ここでは特に本研究において使用した電解質について記載する。電解質組成としては有機溶剤であるアセトニトリルまたはメトキシアセトニトリルにヨウ素 I_2 を50mM, *t*BuPy580mM, LiI500mMを溶解させたものである。それぞれの物質の添加効果としてのヨウ素 I_2 は電子メディエーターとしての酸化還元体として、*t*BuPyは開放起電圧の増加, LiIは短絡電流の増加を促すものとして添加している。

表. 2-2-1 電解液組成

	Acetonitrile	I_2	LiI	<i>t</i> -BuPy	EtMeImN(CN) ₂	MePrImI
WWS20	100wt%	50mM	500mM	580mM		600mM
WWS30	100wt%	50mM	500mM	580mM	600mM	

*t*BuPy (4-tert-Butyl-pyridine)

EtMeImN(CN)₂ (1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide)

MePrImI (1-Methy-1-propyllimidazolium iodide)

2-2-5 対極

作用電極と同様の透明導電性ガラス基板 (FTO) などに黒鉛または白金を熱処理や真空蒸着、スパッタリングなどの手法によって付着処理することにより電解質との活性を高め、対極として使用することができる。対極として用いるための条件としては触媒作用や安定性などが必要とされる。いくつか対極を作製する方法は報告されている[77]が、本報で用いている対極は、スパッタリングによって、FTO 基板に付着処理したものを使用している。

2-3 色素増感太陽電池の動作原理

太陽光が色素増感太陽電池内の作用電極側に吸着しているRu色素に照射されることにより、増感色素であるRu色素が励起され酸化チタン (TiO_2) に電子が注入される。この際の電子移動速度においては、Ru色素が化学結合を通して半導体表面に担持されているため、電子供与体であるRu色素と電子授与体である酸化チタンの距離が常に短く保たれて非常に速く進行される。実際に酸化チタン半導体の系においてはその電子注入速度はフェトム・ピコオーダー秒あると報告されている[54]。この電子移動課程においてこれを光電変換がおこなわれる正反応課程とするならば、光電変換効率を低下させる逆反応課程も存在する。半導体内に注入された電子が再びRu色素と結合すること (再結合) や、電解質への流出によるヨウ素レドックスとの再結合 (暗電流) が起こり、この暗電流等をいかに軽減するかということも色素増感太陽電池の性能を向上させる大きな要素となっている。

そして、 TiO_2 半導体内に注入された電子はその半導体内を移動し、半導体と接触しているFTO膜に到達し、外部回路を介し対極へと移動する。半導体内の電子移動原理は、電子が半導体内の占有されていない電子準位をホッピングしながら拡散していくことが知られており、従って半導体内の結晶に歪みや不純物などによる欠陥が少ない、いわゆる電子にとってトラップとなる要素の少ないもののほうがより効率的な電子輸送を行うことができるというわけである。

これらの課程を経て、対極へ移動した電子は酸化された電解質 (ヨウ素レドックス I/I_3^-) を還元する。Ru色素を還元するために I から I_3^- へと酸化されたヨウ素イオンは対極からの電子供与により I へと還元される。この際に電解質の粘度等によりヨウ素イオンの拡散が変化し、酸化還元の善し悪しが大きく色素増感太陽電池の性能が大きく左右してくるわけである。この一連の課程により色素増感太陽電池内の光電変換機構を説明することができる。

次項に、上記の光電変換原理における正反応課程と逆反応課程を詳細に記載した。

正反応課程

下記の①から⑥に色素増感太陽電池内の光電変換原理における正反応課程を示す。また図2-3-1に正反応課程の電子移動、図2-3-2に逆反応課程の電子移動を模式的に示した。

- ①励起された色素の酸化物半導体への電子注入
- ②酸化物半導体結晶内 (TiO_2 内) での電子輸送
- ③酸化物半導体から透明酸化スズ電極への電子移送
- ④酸化された色素の酸化還元レドックス電解質による再還元
- ⑤色素再還元により生成されたホールの電解質内での輸送
(電子の電解質内移動課程)
- ⑥酸化された電解質 (酸化還元レドックス) の対極からの再還元

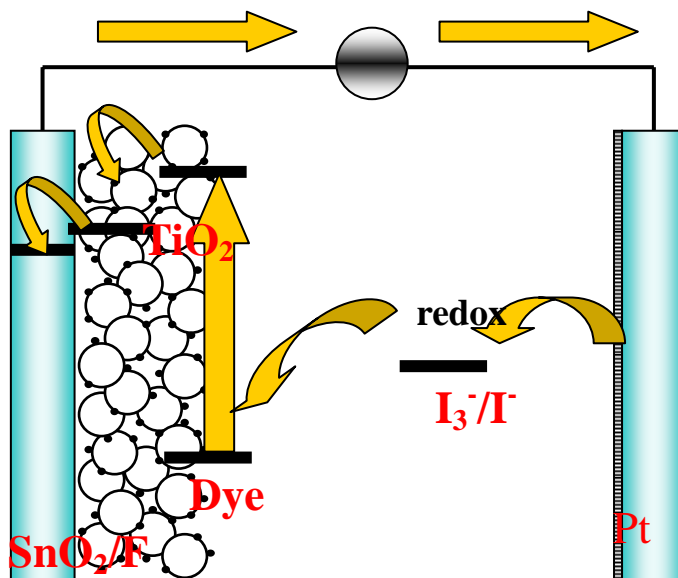


図2-3-1 色素増感太陽電池の正反応課程

逆反応課程

下記の①から④に色素増感太陽電池内の光電変換原理における逆反応課程を示す。

- ①色素の電子励起状態の緩和と失括
- ②電子注入によって酸化物半導体内に生成された電子と色素酸化体との再結合
- ③酸化物半導体内の電子とレドックス電解質の酸化体イオンとの再結合
- ④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

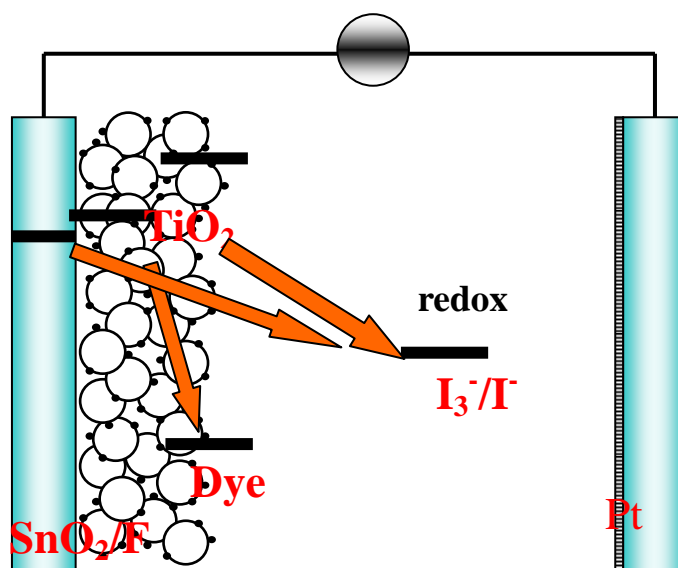


図2-3-2 色素増感太陽電池の逆反応課程

2-4 色素増感太陽電池の研究動向と課題

色素増感太陽電池の最近の研究動向は、日本が世界トップレベルにあると言える。NEDOの太陽光発電技術研究開発など大きなプロジェクト等の効果で、ここ数年間に世界レベルの性能を報告する研究機関が増えている。1993年に Grätzel 教授らが 10.2%の報告をして以来[2]、その追試研究が行われてきたが、なかなか性能が再現できなかった。しかし近年、日本で 10%以上の変換効率を達成した研究機関がいくつか出てきている。現在の世界最高性能(ミニセル)は2005年に Grätzel 教授らが報告した 11.18%である。またシャープ(株)が Black Dye で 11.1%を 2006年に達成している。N719 での世界最高性能は前述した Grätzel 教授らで、日本国内では、2004年に産総研(独立行政法人産業技術総合研究所)が 10.2%を報告している[20]。日本の太陽電池の標準評価機関である産総研・太陽光発電センター(AIST)で測定し 10%以上の変換効率を報告しているのは、シャープ(株)と産総研と東京理科大学のみである。Grätzel 教授らはアメリカの標準評価機関である NREL で 10%以上変換効率を達成している。標準機関で 10%以上の効率を達成しているのは、4つの研究機関であるがそのうちの3つが日本国内の研究機関である。

これからの研究課題は、ミニセルでの更なる性能向上も重要であるが、モジュールなどの大型セルでミニセルと同程度の変換効率持つセルを作製する事と、10年以上の耐久性をモジュールに付与させることが重要であると思われる。つまり、色素増感太陽電池は研究開発の段階から一歩前進し実用化への準備段階に入ったと言える。

第3章

二酸化炭素超臨界流体を利用した色素増感太陽電池

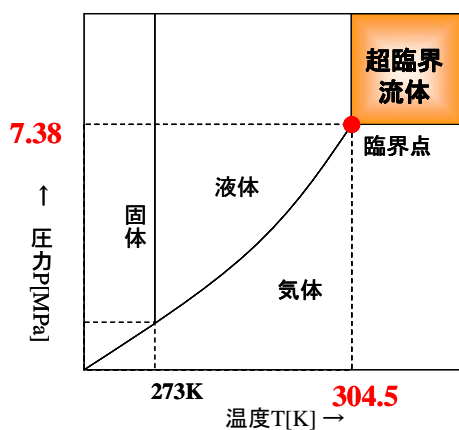
3-1 はじめに

色素増感太陽電池は、非常に広い表面積をもつナノポーラスチタニアの表面に多くの色素が吸着して、高い光吸収を実現することができる。ナノポーラスチタニアの表面により多く色素を吸着させれば、太陽電池特性が向上すると考えられる。超臨界流体は液体よりも粘性が低く拡散性が高いという特徴を持つ。色素及びブロック分子吸着を超臨界流体中で行えば、ナノポアの奥まで多くの色素が吸着すると期待でき、これまで有機色素をチタニア表面に超臨界中で反応させた例は報告されているが、荒川ら[27]の報告によると、有機色素エオシン-Y を二酸化炭素超臨界流体中で、チタニア上に吸着させると、常温常圧(353K, 0.1MPa)に対して二酸化炭素超臨界中で色素を吸着させた方がより性能が向上し FF が 100%に近い値が(493K, 25MPa)の条件で得られたとしている。

この二酸化炭素超臨界流体中での色素吸着を、最も性能が高い Ru 色素を吸着させた報告はない。そこで、超臨界状態が比較的簡単に得られる二酸化炭素を使用し、二酸化炭素超臨界流体中でナノポーラスチタニアの表面に Ru 色素の吸着を行い、その有効性を検討する。

3-2 超臨界流体

物質は、温度、圧力などの変化により気体、液体、固体の3状態の間を移り変わることができる。これは分子間力と運動エネルギーのバランスで決定される。物質の状態図(図3-2-1)の縦軸を圧力、横軸を温度で取ると、気体、液体、固体が共存する三重点が存在する。この三重点より低い温度では固体とその蒸気が平衡を保ち、蒸気の圧力は昇華曲線で与えられる。この曲線より低い圧力では、気体は凝固して固体になる。三重点より高温では、液体とその蒸気が平衡になり蒸気圧曲線で表される。この曲線より低い圧力では、蒸気は全て気化する。また、高い圧力では、蒸気は全て液化する。この蒸気圧曲線は臨界点があり、液体と気体の区別が付かない状態が存在する。この臨界点より高温の状態では、気液共存状態を生じることなく液体と気体の間を移り変わることができる。この領域ではいくら密度を増大させても凝縮が起こらなくなる。この臨界温度以上かつ臨界圧力以上の状態にある流体を超臨界流体と呼ぶ。臨界点を越えた流体は、高密度に圧縮しても液化せず、密度を気体から液体まで大幅に連続的に変化させることができる。これは、分子間力を自在に制御できるということであり、液体とは異なる特徴を有する新規な溶媒として注目されている。



	気体・液体・超臨界流体の物性比較		
	拡散係数 $D[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$	密度 $r[\text{g cm}^{-3}]$	粘度 $h[\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}]$
気体	10^{-1}	10^{-3}	10^{-4}
超臨界流体	10^{-3}	0.2~0.8	10^{-3}
液体	10^{-6}	1	10^{-2}

図3-2-1 二酸化炭素の状態図と各状態の物性比較

二酸化炭素は臨界温度 31.1℃、臨界圧力 7.38MPa と、比較的温和な条件で超臨界状態を得ることができる。また、毒性もなく、化学的に不活性なため、高純度のものを、安価で利用しやすく今回の色素吸着に使用した。

図3-2-2に、色素吸着用の二酸化炭素超臨界の実験装置図を示す。

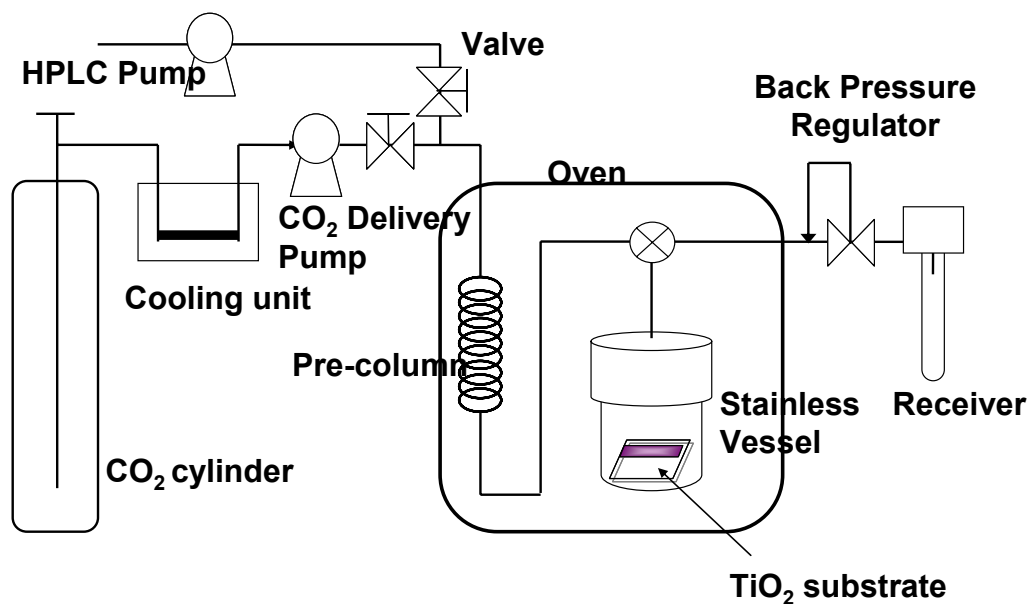


図3-2-2 二酸化炭素超臨界実験装置図

色素吸着用の二酸化炭素超臨界システムは日本分光製のSCFシリーズを使用している。CO₂は液化状態でCO₂輸送ポンプに送られ、CO₂は余熱コイル内で十分に暖められた後、温度調整室内の耐圧容器内に送られる。CO₂輸送時は後方の圧力調整弁を閉じ、耐圧容器内を規定の圧力(超臨界状態の圧力)になるまで保持し、流路内を一定の圧力で制御する。HPLCポンプは、耐圧容器内にエントレーナー溶液などを送液する。(エントレーナーとは超臨界中で目的物を溶かす為に使用する補助溶媒のこと)耐圧容器内でCO₂と色素、エントレーナー溶液が均一になるようにマグネットスターラーを用い攪拌する。

3-3 実験方法

3-3-1 色素増感太陽電池の作製方法

サイズを調整した透明度電膜付ガラス基板をアセトン内に浸漬させ 20 分程度の超音波洗浄を施す。その後基板にUV照射を 30 分程度行った後、Solaronix社製のTi-Nanoxide Dのペースト (TiO₂含有量 12wt%) を塗布し 500°C、約 30 分間電気炉内で加熱する。透明導電膜付ガラス基板にはFTO基板(日本板硝子 Low-E)を使用した。

Solaronix社製のTi-Nanoxide Dペースト (以下Dペーストと略) は粒径 13 μm、比表面積 71m²/gで酸化チタン含有量 12wt%の酸化チタンペーストである。

この D ペーストを FTO ガラス基板上にスキージ塗布し、500°Cで焼結させることにより酸化膜の膜厚を塗布膜厚の約十分の一の 5 μm 程度に仕上げ、エタノールを含ませた布 (ワイプ等) を用いて焼結により析出した不純物 (ペースト内の有機物) を拭き取り、この塗布-焼結の工程を三度繰り返すことにより酸化物半導体膜の膜厚を約 15 μm に仕上げる。この塗布という工程により酸化膜の膜厚を均一にすることができ、焼結によりペースト内に存在している有機物を熱分解により除去することができる。そして有機物が除去された酸化物半導体膜内には多数の細孔が存在し、その実表面積は約 1000 倍にまで達すると報告されている。また、その細孔の大きさが数 nm から数十 nm であるため、電解質とのコンタクトにおいても非常に優れた電子授与効率を発揮することができる。

以上の工程の後、Ru色素 (Ru有機錯体 : N3・N719・BlackDyeなど) を 3.0×10^{-4} [mol/l] 溶かしたエタノール溶液に 8~12 時間浸漬させ、ナノポーラスな半導体酸化膜 (TiO₂膜) にRu色素を吸着させる。Ru増感色素のピリジン系配位子はカルボキシル基を有し、このカルボキシル基が酸化物半導体であるTiO₂表面の水酸基とエステル結合を形成する事で、Ru色素はTiO₂表面に単一層でしっかりと固定される。Ru増感色素 (N3 色素) と酸化チタンの吸着状態図を図 3-3-2 に示す。我々が使用しているRu色素は可視光の全領域での光吸収が可能であり、色素増感太陽電池には汎用的に用いられている。

Ru 色素を吸着させた基板をエタノールでリンスし、乾燥させることにより作用電極の完成となる。作用電極に Pt などの対極をスペーサー(三井デュポン社製ハイミラン)を介して熱圧着させて、電解液を流し込み色素増感太陽電池を作製する。太陽電池製作手順を図 3-3-1 に示す。

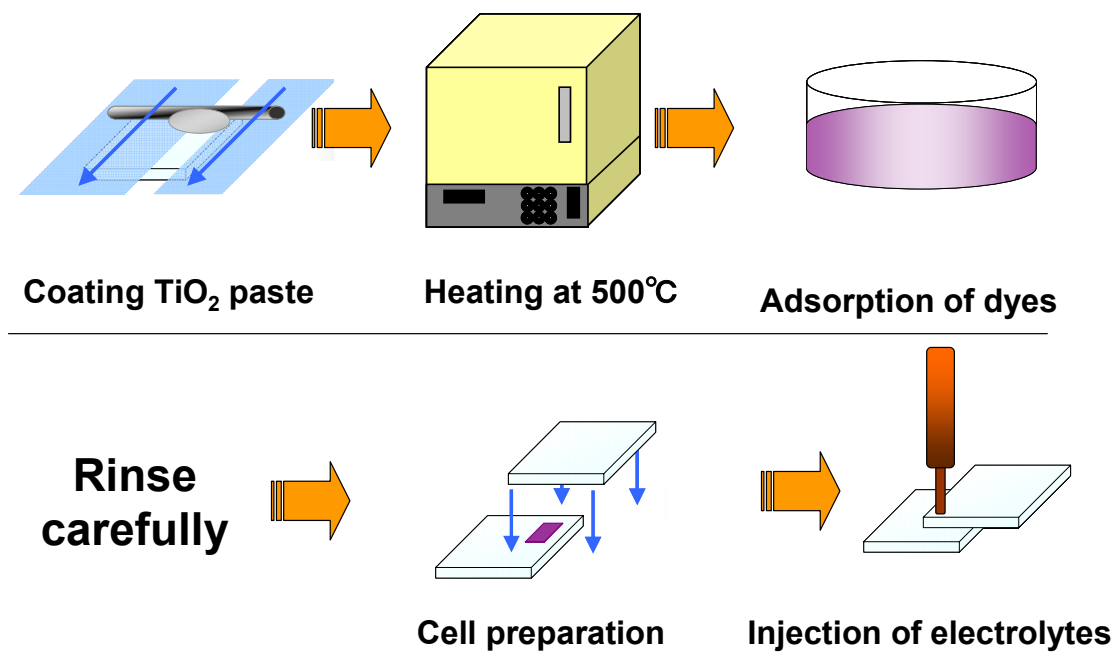


図3-3-1 色素増感太陽電池セル作製手順

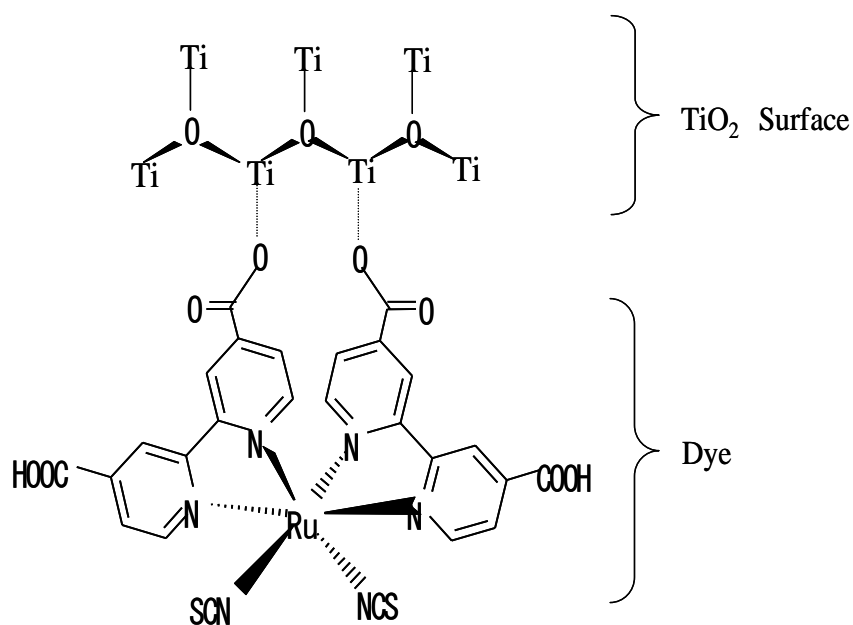


図3-3-2 N3色素とTiO₂のエステル結合

3-4 各種測定機器及び測定手法

3-4-1 I-V測定

I-V測定は色素増感太陽電池の性能を評価する際に最も重要で、基礎的な測定である。作製した色素増感太陽電池の作用電極、対極より電極を取り出し、擬似太陽光 (AM1.5=100mW/cm²) を照射し、その際に電池内に発生する開放電圧 (V_{oc})、短絡電流 (J_{sc}) および抵抗成分に依存したFFを測定する。

電池内で発生している電圧と逆極性の電圧を任意の時間により印加電圧として変化させながら、連続的に印加していく。その際に電池内に発生している電圧値と印加している逆極性の電圧値が同等になったところで相対的な電圧が 0V となり、発生電流が 0mA となる。このときの印加電圧の絶対値が測定電池の開放電圧となる。また、印加電圧が 0V の時には電池内で発生している電圧は最大となり、発生電流も最大となる。このときの電流が短絡電流となる。

このように連続的な印加電圧をかけ、発生電流および電圧を測定することにより電流-電圧曲線を描くことができる。

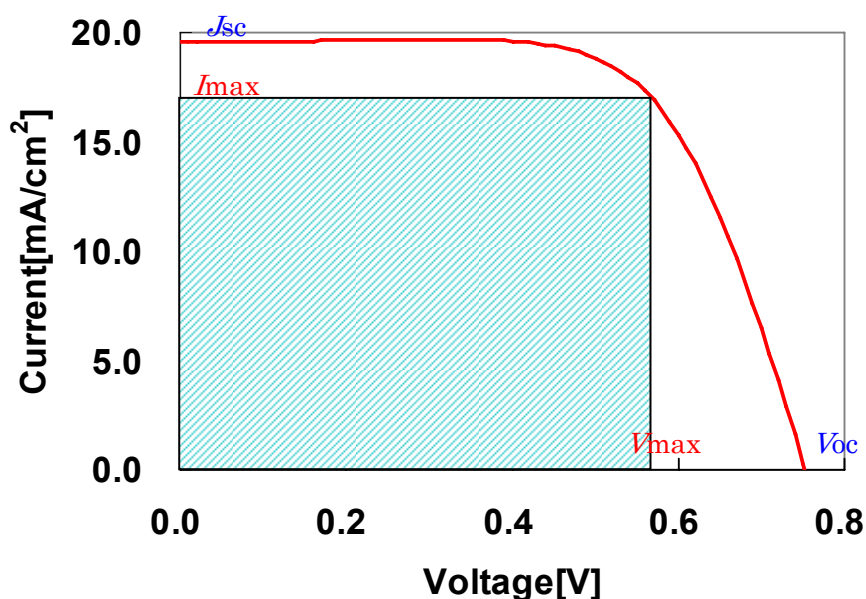


図3-4-1 電流-電圧曲線

この電流-電圧曲線からフィルファクターを算出することができる。以下にフィルファクター (FF) の算出式を示す。

$$FF = \frac{(I \times V)_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \dots (1)$$

FF を算出することにより、太陽電池の光電変換効率 (η) 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。

$$\eta = FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc} \quad \dots (2)$$

擬似太陽光 ($AM1.5=100mW/cm^2$) は、白色バイアス光用キセノンランプを使用し、回折格子型分光放射計LS-100(英弘精機)で光量を調節している。AM1.5 は太陽光が大気を通過する距離を表し、大気圏外における太陽光の AM は 0 とし、赤道直下での真上からくる太陽光を 1、その間の通過の角度を $1/\sin \theta$ で表す。AM 1.5 は東京の年間を通じての値にほぼ等しくなり、宇宙での使用を想定した太陽電池の場合は AM 0 のスペクトルを持つソーラーシミュレーターで評価することになる。図3-4-2に、現在我々が使用しているソーラーシミュレーター(分光計器/CEP-2000及び山下電装/YSS-50A)の分光放射光強度を示す。

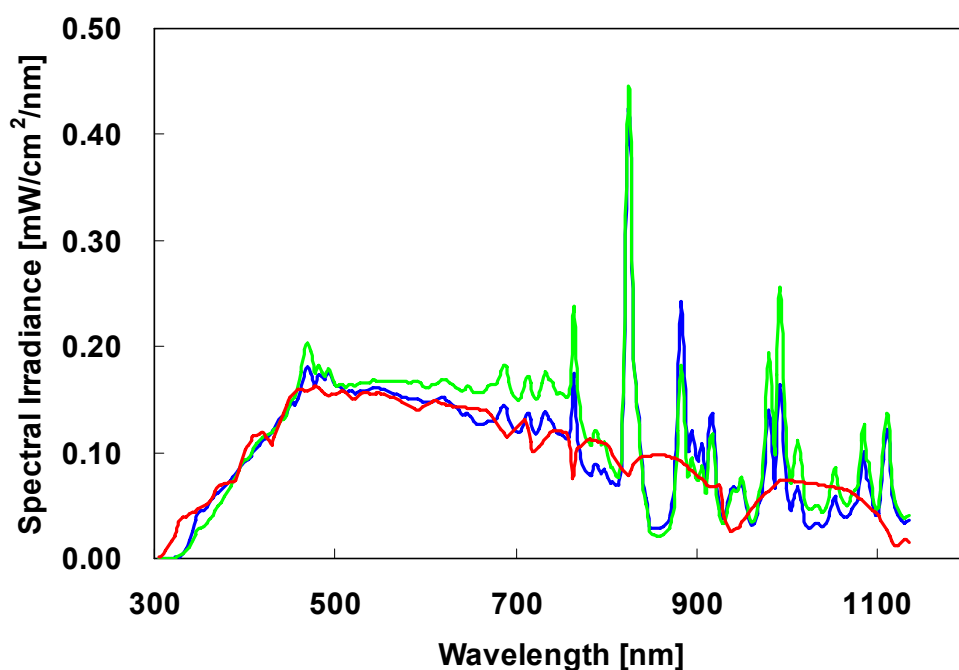


図3-4-2 ソーラーシミュレーターの分光放射光強度

— CEP-2000(AM補正) — YSS-50A — AM 1.5

3-4-2 暗電流測定

暗電流(励起された色素から酸化物半導体に注入された電子が酸化状態になった色素や酸化状態になった電解質のレドックス酸化還元体と再結合する現象)は、 I - V 測定と同様に太陽電池から電極を取り出し、暗状態(光の当たらない状態)において本来発生する電圧の逆電圧を印加し測定する。このときに印加電圧がある一定の状態より過剰にセルにかかると、電流が流れ出す。このときに太陽電池内では人工的に作用電極側に電子が注入されている。そして注入された電子は電池内の構造により流れ出る量、流れ出す電圧が異なってくる。透明導電性酸化スズに本来付いている酸化物半導体が部分的に付いていなかったりすれば、暗電流として電子が流れ出す。また酸化物半導体に色素が吸着していない状態や、色素の周りにレドックス酸化体が多数存在していればそこから電子は再結合してしまう。励起状態の色素のバンドを超える程度の電圧を印加すれば、電子は勢いよく流出する。太陽電池の性能を評価する際にはいかにこの逆反応の電子の流出を軽減させるかということが必要な要素になってくる。

励起色素のバンドを超える以前に電子が流出する印加電圧を定量的に測定したのが、暗電流測定である。図3-4-3に暗電流の測定データを記載する。

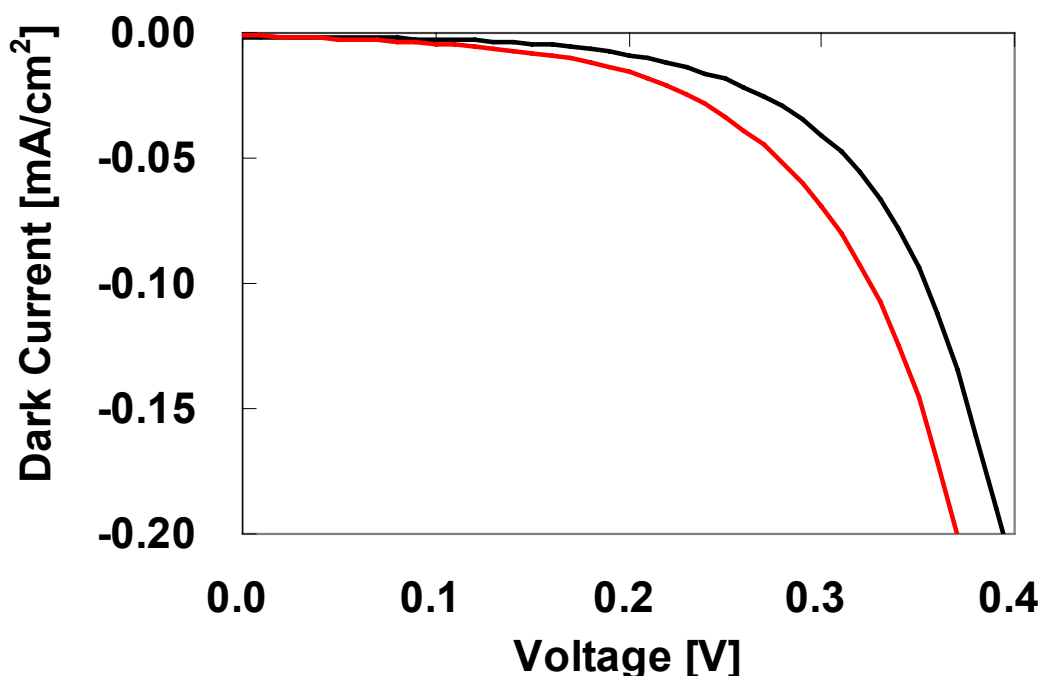


図3-4-3 色素増感太陽電池の暗電流

— 太陽電池 A のダイオード特性 — 太陽電池 B のダイオード特性

3-4-3 色素濃度測定

色素濃度測定は、ナノポーラスチタニアに吸着した Ru 色素をアルカリ溶液に浸漬した後、色素を剥離させ、吸光度測定から色素吸着量を算出して求める。色素増感太陽電池において、チタニア電極により多く色素を吸着させることは、性能向上の要因になる要素の一つである。吸光度から色素濃度を算出するには、紫外-可視分光光度計（日本分光:V530）を使用し、N3 色素の吸光度測定から最大吸光波長を決定する。図 3-4-4 に N3 色素の吸光度曲線を示す。

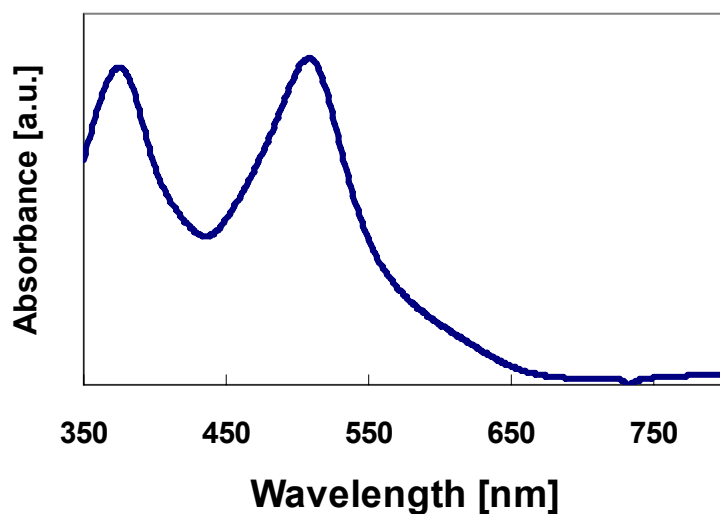


図 3-4-4 N3 色素の吸光度

N3 色素の最大吸光波長は 504nm に決定し、検量線を基準に吸光度測定から色素濃度を決定している。図 3-4-5 に N3 色素の検量線を示す。

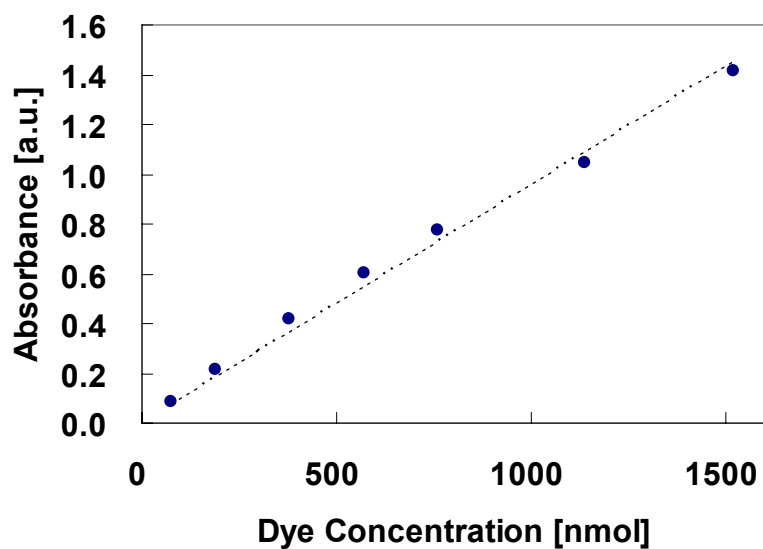


図 3-4-5 N3 色素の検量線

N3 以外の Ru 色素(N719,Black Dye)も同様の検量線を作成し、色素の吸着量を測定する。

3-4-4 分光感度測定・IPCE (量子効率測定)

色素増感太陽電池の光電変換特性を示す方法は、 $I-V$ 特性から求める光電変換効率のほかに IPCE が挙げられる。IPCE はある波長で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 は照射光の各波長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

$$IPCE = \frac{1240 \times J_{sc}}{\lambda \phi} \quad \dots (3)$$

J_{sc} : 短絡電流 (mA/cm^2) λ = 光の波長 (nm) ϕ = 入射光フラックス (W/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。分光感度測定装置は分光計器(株)の CEP-2000(図 3-4-6)を使用し行った。



(A) 装置外観



(B) 資料室内部

図 3-4-6 分光感度測定装置(CEP-2000)

3-4-5 界面抵抗測定 (交流インピーダンス測定)

界面抵抗測定は色素増感太陽電池内に存在する各界面のインピーダンスを定量的に測定するために用いる[28-32]。色素増感太陽電池内には大きく分けて3つのインピーダンス要素が存在する。1つ目は対極に使用している白金と電解質の界面、2つ目は作用電極に使用している酸化物質半導体 (TiO₂) 内の酸化チタンナノ結晶同士の粒界と色素、及び電解質との界面、3つ目は電解質の電極近傍での電子挙動によるインピーダンスである。太陽電池内のインピーダンス測定を行うことにより、各界面等での抵抗成分および容量成分を定量的に探ることができ、より光電変換効率の良い太陽電池を作製する際に大いに活用できる。電子の授受が活発に行われている界面ではインピーダンスの抵抗成分が小さく、そうではない界面などではその成分は大きいと考えることができる。これらのことにより、太陽電池内のどの界面を調整すれば性能の向上が期待できるかという大まかな予測を立てることができる。

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する手法である。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、交流電気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度ずれており以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} I_{total} &= I' + I'' j \\ E_{total} &= E' + E'' j \end{aligned} \quad \dots (4)$$

この際、実数部 (I' 及び V') はリファレンス波形と同相であり、虚数部 (I'' 及び 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全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。

$$Z_{total} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad \dots (5)$$

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。

$$\begin{aligned} Z_{total} &= Z' + Z'' j \\ \tan\theta &= \frac{Z''}{Z'} \end{aligned} \quad \dots (6)$$

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、この結果より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3つ又は4つ、つながっているものと考えており複雑なインピーダンス方程式を導き出す必要がある。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、また解析の際には同社の Zsimpwin を使用した。測定は山下電装株式会社製のソーラーシミュレーター(YSS-50A)と、PerkinElemer 社製 Model5210 のロックインアンプ、セイコー EG & G 社製の Potentiostat/Galvanostat を用い、解析には PerkinElemer 社製 PowerSuite,Zsimpwin を用いた。図3-4-8に測定装置図を示す。

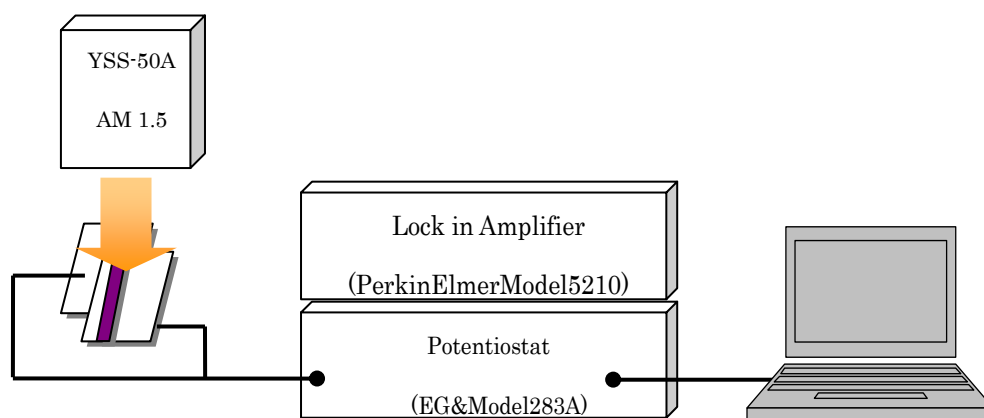


図3-4-8 交流インピーダンス測定装置図

測定の際には擬似太陽光の光強度を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ とし、 100kHz から 5mHz までの周波数で 10mV の微小交流信号を印加して、出力される電流との位相差と振幅の差よりセル内のインピーダンスの測定を行った。また、測定対象である太陽電池には電池内に発生する電流を各測定対象ともそろえるために、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。

3-4-6 IMPS・IMVS測定（電子寿命・拡散定数測定）

強度変調光電流(電圧)分光法(Intensity Modulated Photocurrent(voltage) Spectroscopy:以下IMPS/IMVS)[33-40]を利用することにより、各種電子挙動(電子寿命, 拡散係数, 拡散距離)を把握することができるため、色素増感型太陽電池の評価手法として利用できる。

酸化物半導体結晶内での電子は、図3-4-9(a)に示すように電解質中のカチオンでかこまれたTiO₂内をホッピングしながら拡散する。これをアンバイポーラ拡散と呼んでいる。電極中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(図3-4-9(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特性を低下させる(図3-4-9(c))。電子がデトラップしている間に拡散により移動できる距離は、(7)式によって見積もることができる。D_nをIMPS測定より、τ_nをIMVS測定より測定することによりL_nが算出できる。

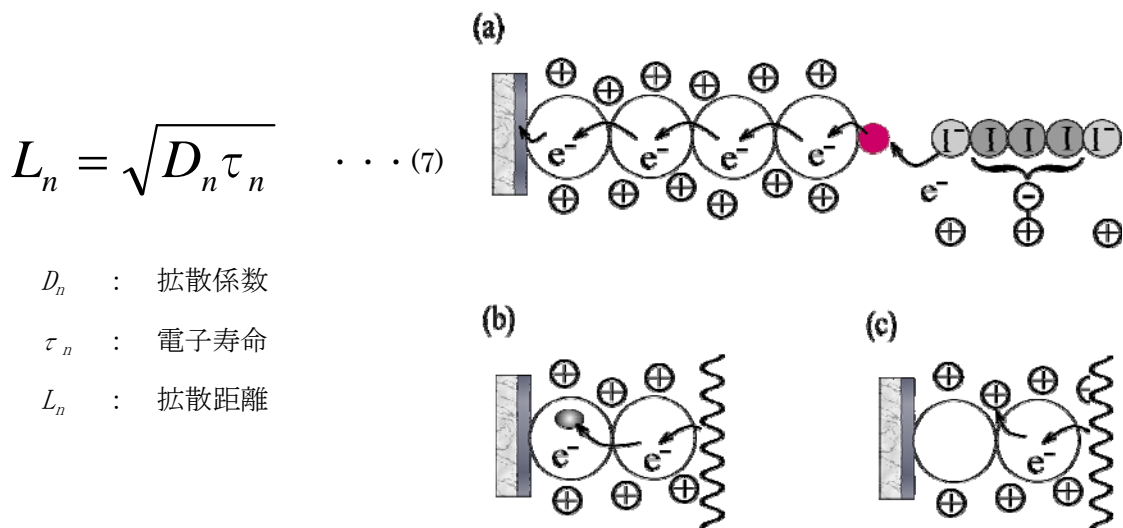


図3-4-9 TiO₂内での電子拡散モデル

IMPS/IMVS測定装置は、セルに照射される輝度の周期的変化とセルから発電される電圧・電流の位相差を測定し拡散定数を算出する。図3-4-10にIMPS測定装置の構成を示す。

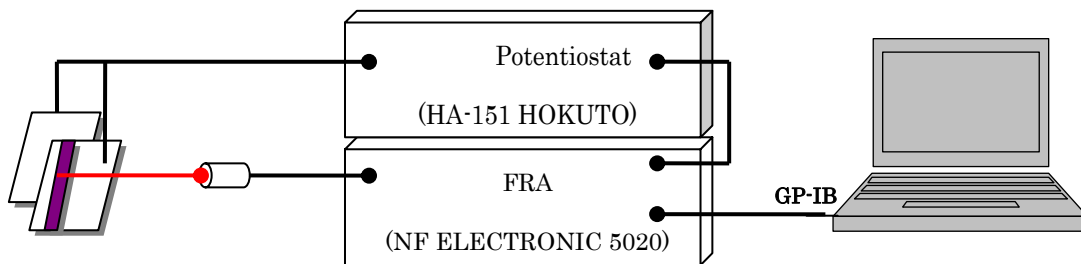


図3-4-10 IMPS測定装置

IMPSから算出するTiO₂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。照射される光の強さが小さいと、TiO₂の電子は少なくなり内部のトラップに捕まりやすくなり拡散定数は小さくなってしまふ。一方、照射される光の強さが大きいと拡散定数は大きくなってしまふ。色素増感太陽電池において、TiO₂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、TiO₂やRu色素の表面近傍の光吸収が大きいいため光がTiO₂膜を十分通過できず、TiO₂電極内の電子拡散を正しく評価できないためである。そのため、長波長の光を吸収する色素や、散乱層で光を閉じ込めた太陽電池では、拡散定数が正しく比較できなくなってしまう。TiO₂電極内の拡散定数を比較するには、TiO₂やRu色素の吸収があまり大きくなく、IPCEが同程度の波長の光を照射する必要がある。図3-4-11に電子拡散定数の照射光強度特性を示す。

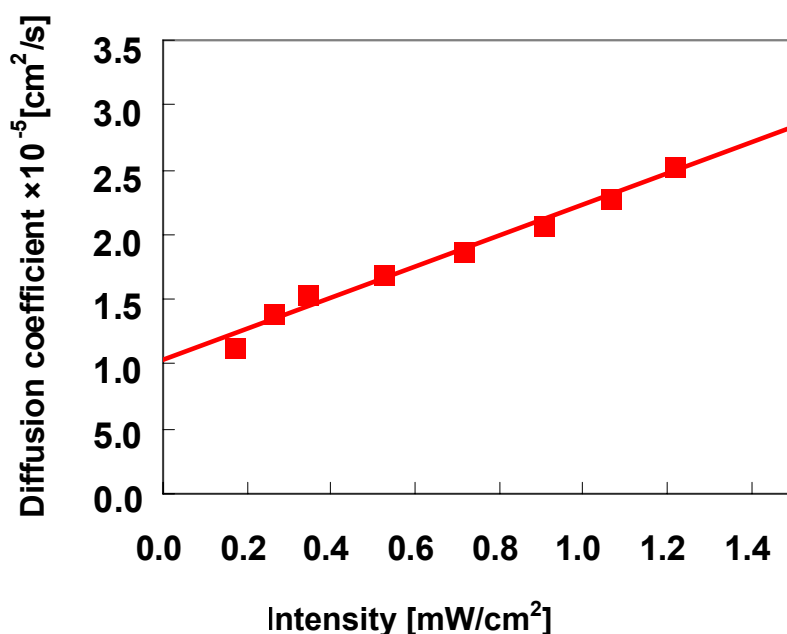


図3-4-11 電子拡散定数の照射光強度特性

3-4-7 過渡電流・電圧応答測定(拡散定数・電子寿命測定)

前述した、IMPS/IMVS 測定と同様に、各種電子挙動(電子寿命, 拡散係数, 拡散距離)を測定することができ、IMPS/IMVS 測定と比較して短時間で測定でき、安価な装置で測定できる事と、十分な測定精度である事から、色素増感太陽電池の電子寿命及び電子拡散測定の主流となりつつある。測定方法は、太陽電池に一定のエネルギーを照射したあと、エネルギーを遮断し開放状態での開放電圧の減衰と、短絡状態での電流値の減衰をそれぞれ時間応答で観察することで測定可能である[41-48]。

色素増感太陽電池では、開放状態で光を照射すると色素が励起し半導体(TiO₂)内にキャリアが蓄積される。蓄積されている電子は決められたエネルギー準位しか取れずに、空の準位でなければ移動することができず平衡状態になる。ここで、照射している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。(図3-4-12)

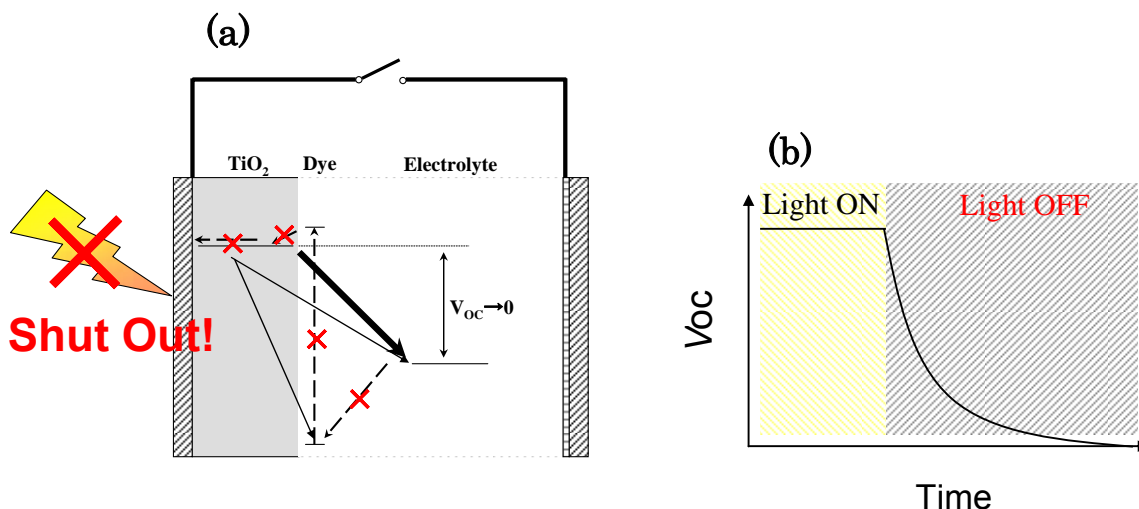


図3-4-12 開放状態でのキャリア再結合の模式図

(a)開放時のキャリア再結合模式図

(b)過渡電圧応答減衰曲線

開放電圧はTiO₂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まる。

$$V_{OC} = \frac{E_{Fn} - E_{F0}}{e} = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \dots (8)$$

ここで、 E_{Fn} は半導体のフェルミ準位、 E_{F0} はヨウ素レドックス準位
 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 n はキャリア密度、 n_0 は再結合した全キャリアの濃度となる。
 電子寿命 τ_n は、キャリアが再結合する割合を示し以下の関係式からなる

$$\tau_n^{-1} = -\frac{dn}{ndt} \quad \dots (9)$$

式(8),(9)より電子寿命は以下の式で求める事ができる。

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{OC}}{dt} \right)^{-1} \quad \dots (10)$$

以上より、電子寿命は過渡時の開放電圧の減衰に反比例し、その傾きで表される。
 この、測定方法は別名で OCVD(Open-circuit Voltage Decay Analysis)とも呼ばれる。

電子拡散測定は電子寿命測定とは逆に、太陽電池を短絡状態に接続し光を遮断することで、励起されたキャリアが外部回路を通過して作用電極側でヨウ素イオンに電子を渡す過程を観測する。
 このサイクルで色素が励起し半導体電極に電子が注入されなくなるため、セル開放時の電圧減衰と同様に短絡状態での電流値の減衰が測定できる。この短絡電流値の過渡状態と半導体層の距離から、半導体内部での電子拡散定数が算出できる。以下に拡散定数導入式を示す。

$$D = \frac{(L/2)^2}{t_H} \quad \dots (11)$$

L : 膜厚

t_H : J_{sc} の半減する時間

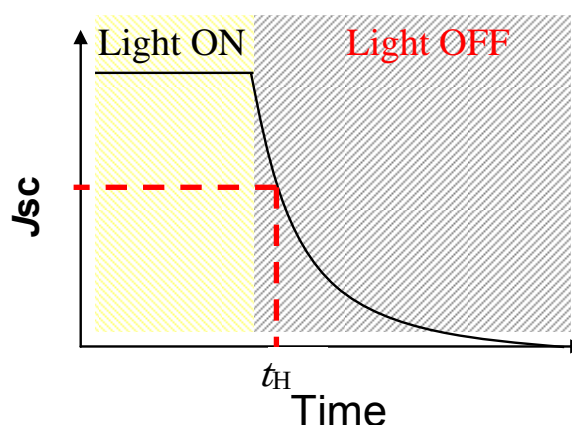


図3-4-12 過渡電流応答減衰曲線

3-5 二酸化炭素超臨界流体を使用した Ru 色素吸着

3-5-1 N3 色素吸着と太陽電池特性

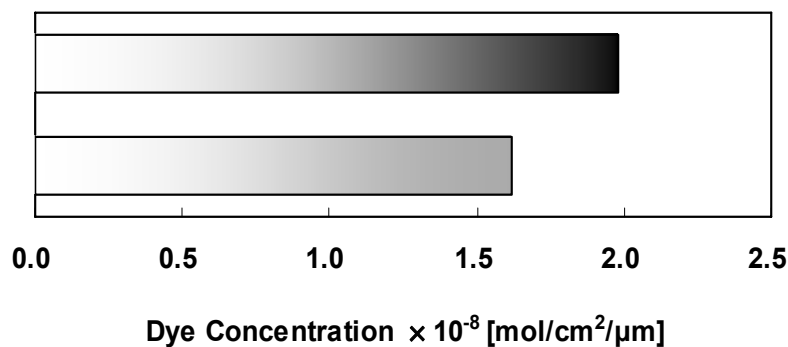
色素増感太陽電池のTiO₂電極への色素吸着は、Ru色素を溶解させたエタノールなどの液体に浸漬して吸着する。この液相による色素吸着を超臨界流体中で行うことで、液体では届かないナノポアの奥まで色素を吸着することができ太陽電池特性を向上することが、期待できる。超臨界流体中での色素吸着は、色素吸着前のTiO₂電極と、N3色素 3.0×10⁻⁴[mol/l]のエタノール溶液を耐圧反応容器に入れ、二酸化炭素を導入し超臨界流体状態で攪拌しながら 60 分間実施した。

まず、超臨界流体中でTiO₂電極に色素を吸着させるための、条件を探した。超臨界流体中で色素を吸着させる為、温度や圧力、色素溶液の溶媒などを変更し様々な条件で色素吸着を試みた。しかし、超臨界流体中ではなかなか色素が吸着せず、この色素をTiO₂電極に吸着させる条件を探し出す事に最も苦労した。始めはN719色素を吸着させようとしたが、どうしても吸着しないためにN3色素に変更し吸着条件を求めた。N3の超臨界色素吸着には、ある一定濃度以上の色素溶液と十分な攪拌、さらに 50°C以上の温度があれば圧力は 5MPaから 30MPaで吸着することを発見した。 図3-5-1は、超臨界中で色素吸着を行った太陽電池セルの画像である。



図3-5-1 二酸化炭素超臨界流体中でN3色素を吸着させたTiO₂電極

図3-5-2に超臨界流体中で色素吸着させたTiO₂電極と、液相で色素吸着させたTiO₂電極の色素濃度比較の結果を示す。



5 図3-5-2 色素吸着量の比較

超臨界流体中での色素吸着は90分間で従来の浸漬(8時間)よりも多く色素が吸着している。さらに、超臨界流体中で色素吸着を行ったセルは色素を剥離させる水酸化ナトリウム水溶液内で完全に剥がれず残っていた。これは、水酸化ナトリウムが届かないナノポアの孔の奥まで色素が吸着したためだと考えられる。図3-5-3に太陽電池特性を示す。

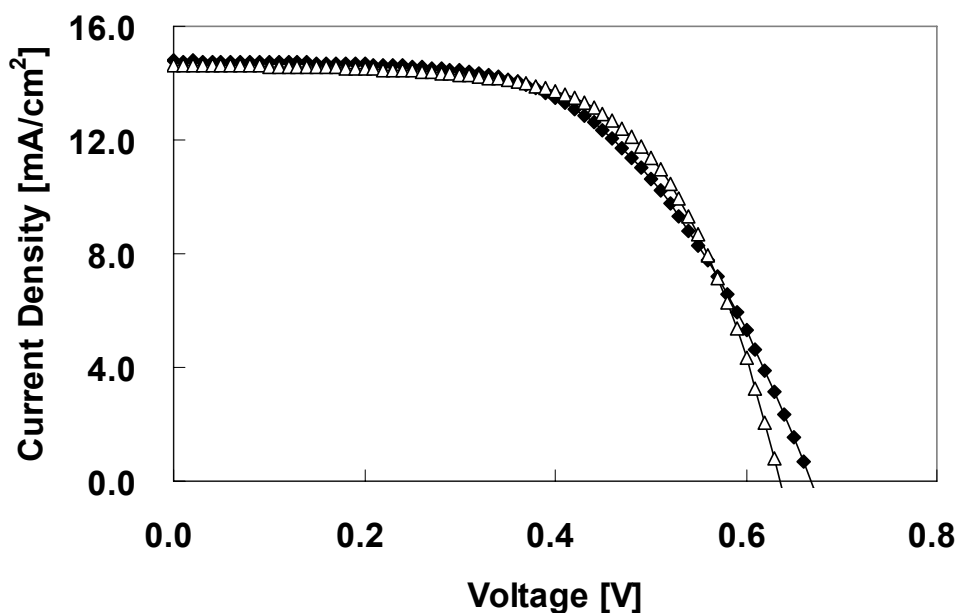


図3-5-3 超臨界流体中で色素吸着したセルの太陽電池特性
 ◆ CO △ Dip

Solaronix Ti-Nanoxide D N3dye
 マスクなし

図3-5-3より超臨界流体中で色素吸着を行ったセルは、 V_{oc} が向上しているものの J_{sc} は殆ど変化なく FF は減少している。これは、ナノポアの孔の奥に光電変換に寄与しない過剰な色素が残っており、色素吸着後に行うエタノールリンスでは落とせない為であると考えられた。

そこで、超臨界流体中で色素吸着を行ったセルを色素吸着後に、超臨界流体でリンスしてナノポアの孔の奥に残っている過剰な色素を取り除いてみた。図3-5-4に液相で色素吸着を行ったセルを超臨界流体中でリンスした TiO_2 電極の太陽電池特性を示す。

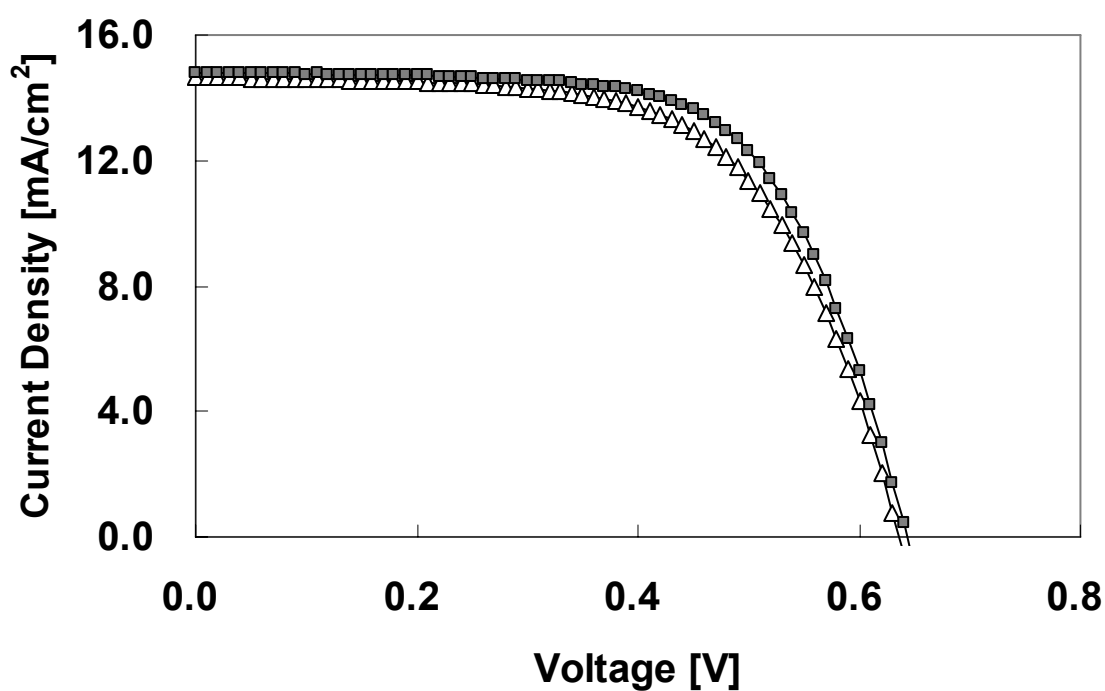


図3-5-4 超臨界流体中でリンスしたセルの太陽電池特性

—△— EtOH リンス —□— CO₂ リンス

Solaronix Ti-Nanoxide D N3 色素 マスクなし

超臨界リンスの条件は、圧力: 18MPa, 温度: 50°C, 60 分間, 二酸化炭素超臨界流体のみで行った。超臨界リンスは通常のエタノールリンスよりも *FF* が改善した。

図 3-5-5 に超臨界流体中で色素吸着を行ったセルに超臨界リンスを行った太陽電池の特性を示す。なお、超臨界色素吸着は、圧力: 18MPa, 温度: 50°C, 80 分間, の条件で行い、超臨界リンスは圧力: 18MPa, 温度: 50°C, で、エタノールを耐圧反応容器に入れさらに、液クロポンプでエタノールを二酸化炭素の 10% 流しながら 30 分間行った。

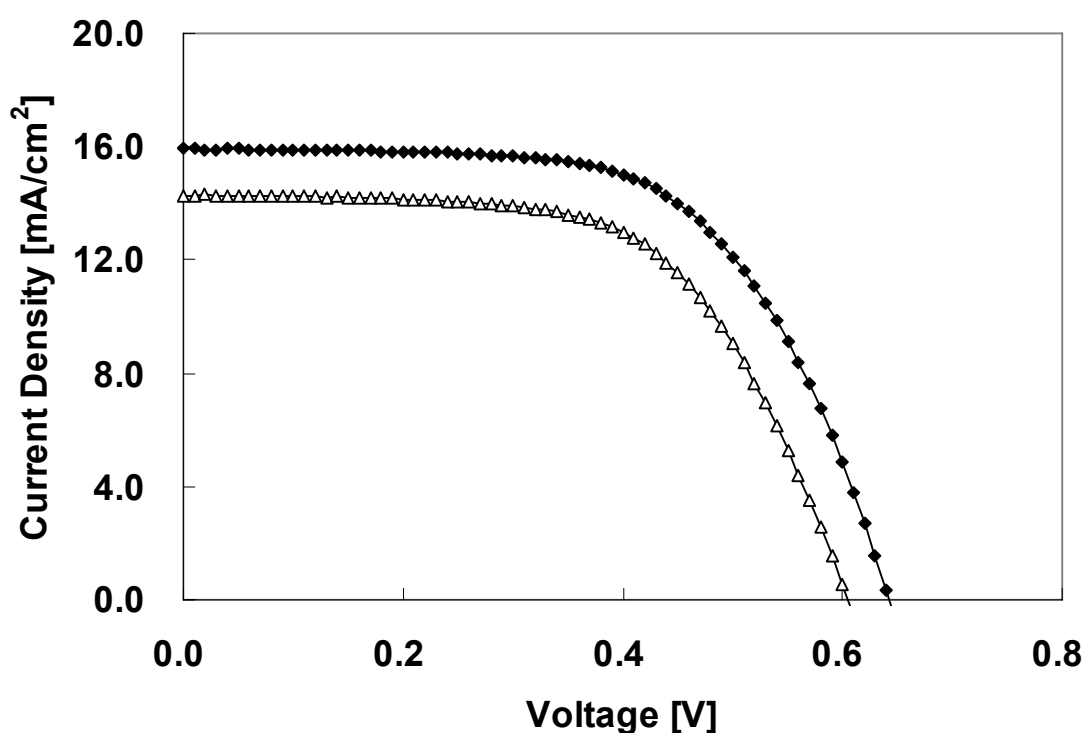


図 3-5-5 超臨界流体中で色素吸着及びリンスしたセルの太陽電池特性

—●— CO

—△— Dip

Solaronix Ti-Nanoxide D N3 色素

マスクなし

超臨界流体中で色素吸着を行い、超臨界流体中でリンスした太陽電池は、液相で色素を吸着させた太陽電池よりも大きく性能が向上した。以上のことから超臨界流体を用いた色素増感太陽電池は非常に有効である事が分かった。図 3-5-6 に暗電流測定結果, 図 3-5-7 に強度変調光電流分光法(IMPS)より算出した電子拡散定数の結果を示す。

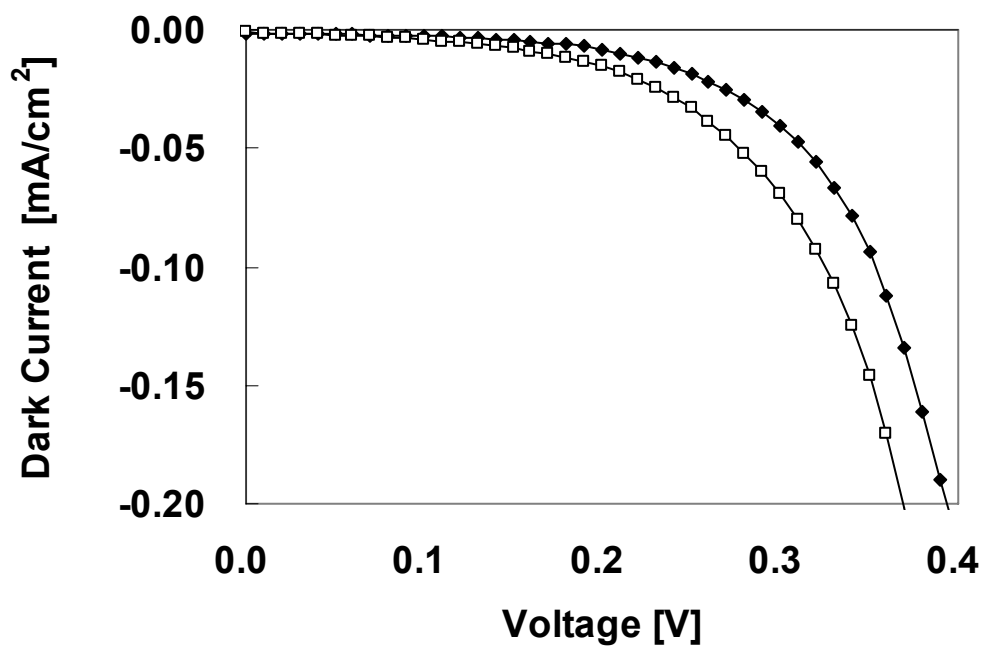


図3-5-6 超臨界流体中で色素吸着及びリンスしたセルの暗電流

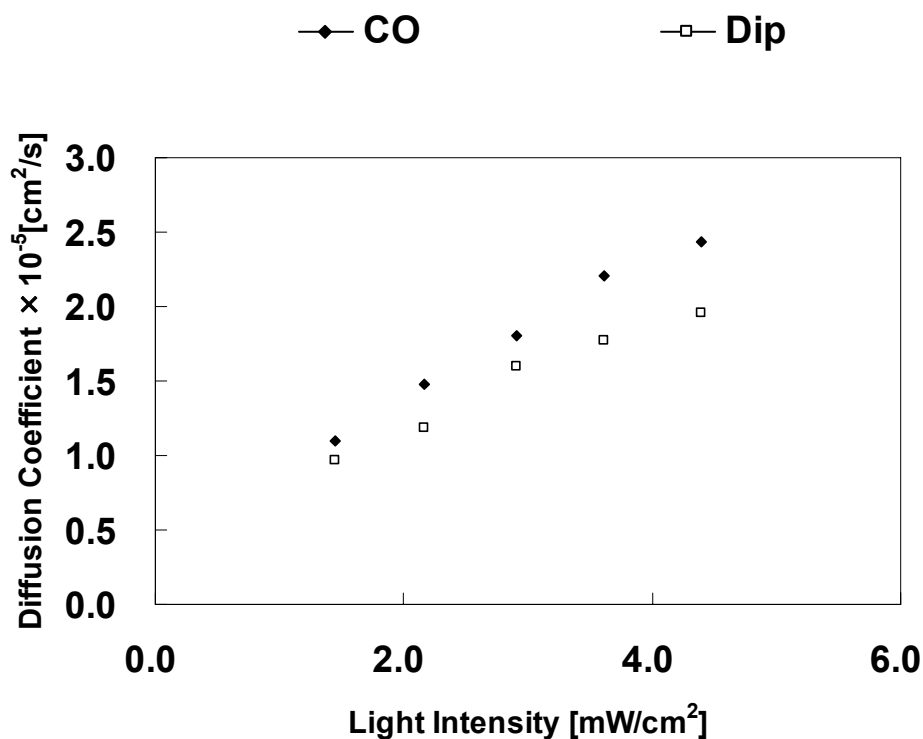


図3-5-7 TiO₂電極内の電子拡散定数の照射光量特性

暗電流測定結果より、超臨界流体中で色素を吸着させた太陽電池は浸漬で色素吸着を行ったものよりも逆電子移動を抑えていることがわかる。これは、浸漬で色素が吸着しなかった部分から漏れる逆電子移動を、超臨界流体中で色素を吸着させることで塞いでいるためと思われる。

IMPS測定から算出したTiO₂電極内の拡散定数は、照射する光量が強くなるほど超臨界流体中で色素吸着させたセルのほうの拡散定数が大きくなっている。これは、超臨界色素吸着を行ったセルのほうの色素量が多く光電変換された電子数が浸漬よりも多くなっている為だと考えられる

図3-5-8に過渡電圧測定から求めた電子寿命の比較を示す。電子寿命に関しても超臨界中で色素吸着させたセルの方が、電子寿命が長いことが分かる。

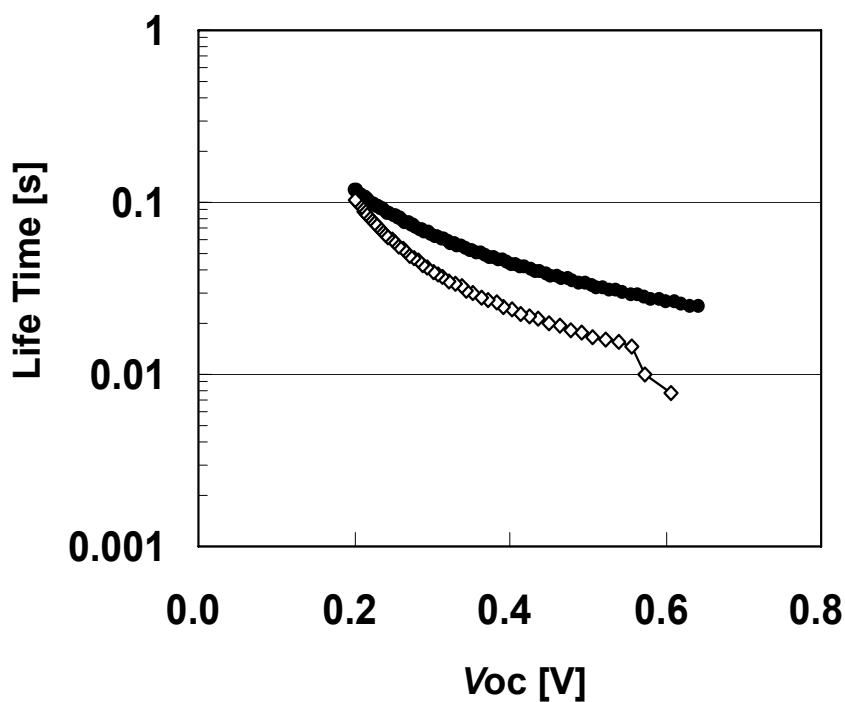


図3-5-8 OCVD測定による電子寿命の比較

□Dip ●CO₂

図3-5-9に、従来の浸漬法と二酸化炭素超臨界法で作製したチタニア電極の色素吸着量と処理時間の関係を示す。浸漬法に比較し二酸化炭素超臨界中での色素吸着は非常に早く起こり（速度10倍以上）かつ、多くの色素が吸着している。

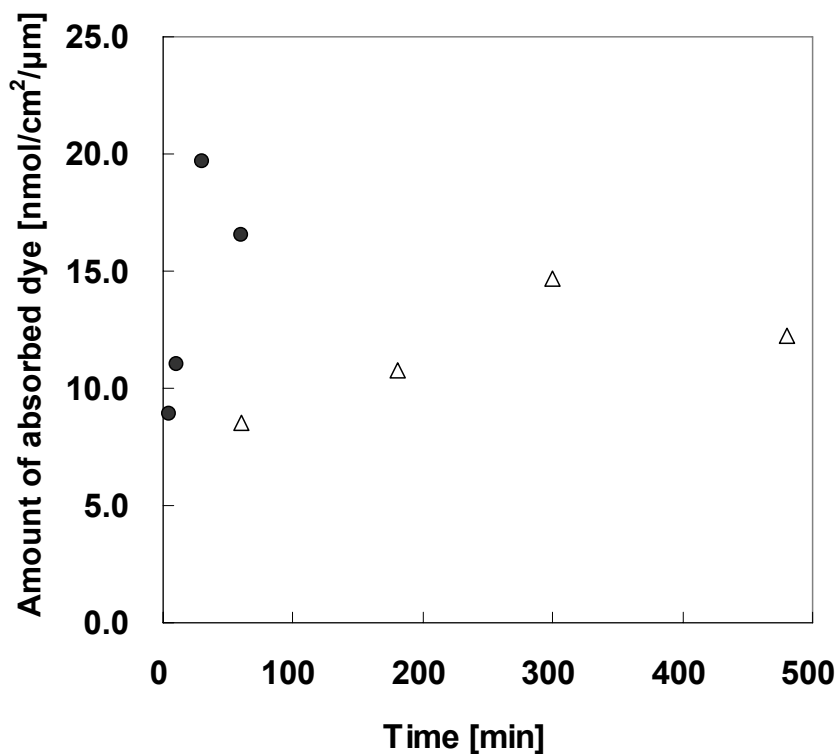


図3-5-9 色素吸着量と吸着時間の相関図

● CO₂ △ Dip

いずれの吸着条件でも、色素の最大吸着量を示したあとにやや減少している傾向が見られるがその原因については不明であるため、今後の課題としたい。

図3-5-9から色素吸着量が最も多い時の、チタニア表面積に対する色素の吸着面積を計算し色素の被覆率を求める。色素全て単層均一に吸着していると仮定すると以下の式で被覆率の計算が可能となる。

$$\text{色素被覆率} = \frac{\text{色素断面積} \times \text{色素吸着量} \times \text{アボガドロ定数}}{\text{表面積} \times \text{密度}} \dots (12)$$

色素断面積	113.04 [Å ²]
色素吸着量(膜厚 1 μm 当たり)	15~22 × 10 ⁻⁹ [mol/cm ² /μm]
アボガドロ定数 NA	6.022 × 10 ²³ [mol ⁻¹]
表面積(酸化チタン焼結後)	71 [m ² /g]
密度(膜厚 1 μm, 面積 1cm ²)	0.000206 [g/cm ² /μm]

それぞれのパラメータは以上のように設定した結果、浸漬法での被覆率は 68.4% だったのに対して二酸化炭素超臨界法での被覆率は 91.5% と 90% を超える高い被覆率となった。

以上のことから、二酸化炭素超臨界中で色素吸着を行った、ナノポーラスチタニア膜は色素による表面被覆率が高く、チタニアナノ粒子界面の電子トラップ密度を減少させ、この結果、チタニア層の電子拡散係数の向上、逆電子移動反応の抑制し、それぞれ短絡電流の上昇、開放電圧の向上をもたらしているものと推定できる。

二酸化炭素超臨界中での色素吸着はナノポーラス界面修飾に有効であることがわかった。他のナノポーラス構造を有する表面修飾にも広く応用できる可能性があると考えられる。

3-5-2 Black Dye 吸着と色素会合

Ru 色素の中で最も吸収波長が広い Black Dye を、N3 色素と同様に二酸化炭素超臨界中で吸着させその効果を検証した。Black Dye は会合体を形成しやすく、通常の浸漬法では会合防止剤であるデオキシコール酸(DCA: Deoxycholic Acid) を共吸着させる[66-70]。しかし、DCA を BlackDye と共吸着させると単位面積当たりの色素の吸着量が減少してしまう。これは、BlackDye の添加量に比べて DCA の添加量が 100 倍と非常に多い事が原因であると思われる。本研究では、二酸化炭素超臨界の効果を検証するために、浸漬法でもあえて DCA の添加を行っていない。図 3-5-10 に太陽電池特性、図 3-5-11 に暗電流特性を示す。

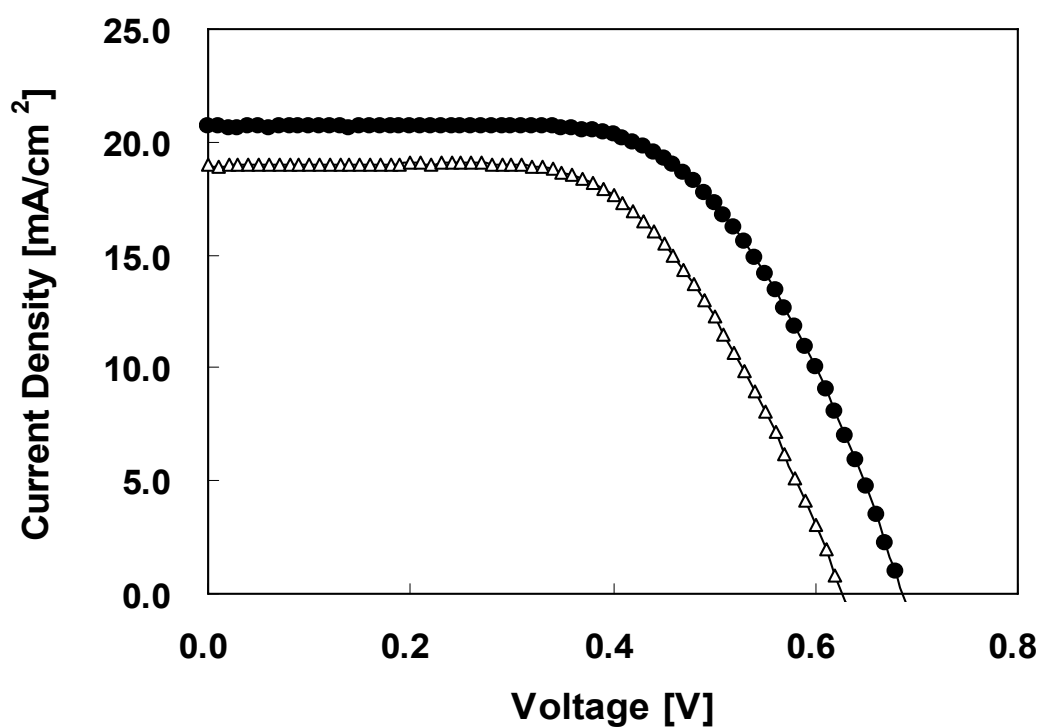


図 3-5-10 超臨界流体中で色素吸着及び浸漬法での太陽電池特性比較

● CO₂ △ Dip

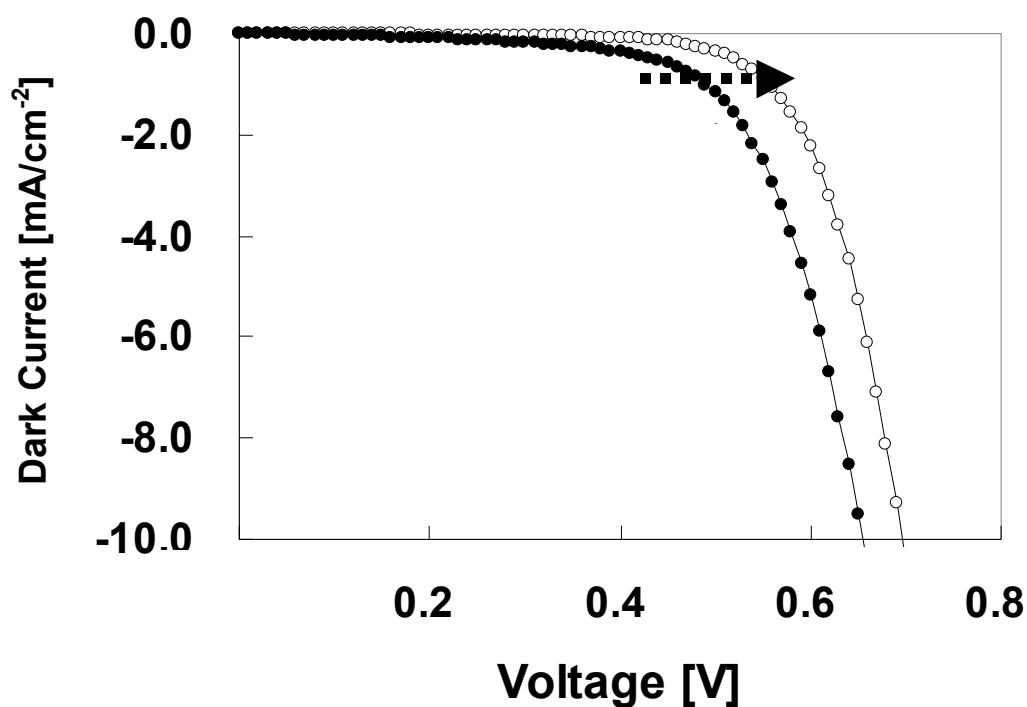


図3-5-1-1 暗電流特性

○ CO₂ ● Dip

N3色素のときと同様に二酸化炭素超臨界を用いた場合に高い V_{oc} と J_{sc} を達成することができた。暗電流は二酸化炭素超臨界中で作製したセルのほうが少なくなり、チタニア層内電子拡散定数が高いことも確認できた。(図3-5-1-2)。

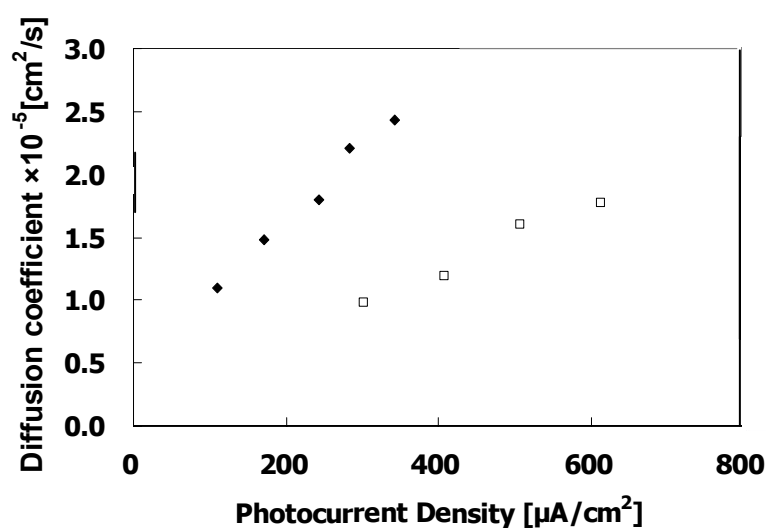


図3-5-1-2 TiO₂電極内の電子拡散定数の光電流特性

●CO₂ □Dip

これらの結果から Black Dye においても、二酸化炭素超臨界プロセスによって表面トラップが減少し、チタニア層中の電子拡散定数を向上させ、また暗電流を減少させることによって電子寿命を延ばし、 J_{sc} , V_{oc} の向上をもたらしたと考えた。

図3-5-13にN3と同様に、Black Dyeを二酸化炭素超臨界中で反応させたものと従来の浸漬法での、チタニア電極の色素吸着量と処理時間の関係を示す。

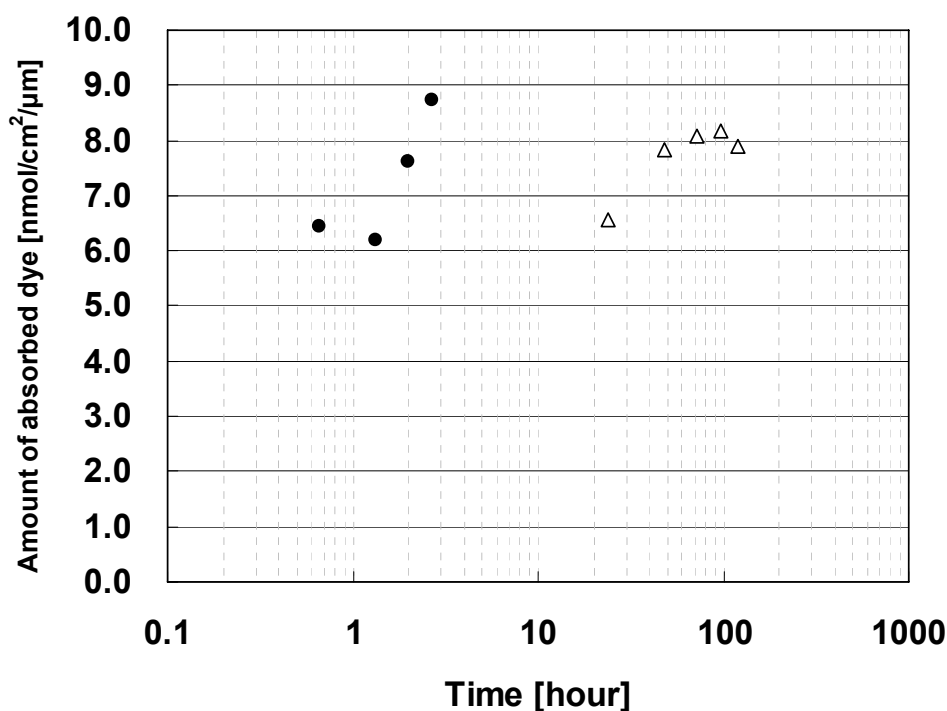


図3-5-13 Black Dyeの吸着量と吸着時間の相関図

● CO₂ △ Dip

浸漬法と比較して色素の吸着時間は1/100以下に短縮できている事がわかる。しかし色素の吸着量は、浸漬法と大きな差が見られなかった。図3-5-14に、色素吸着量と短絡電流密度の相関図を示す。

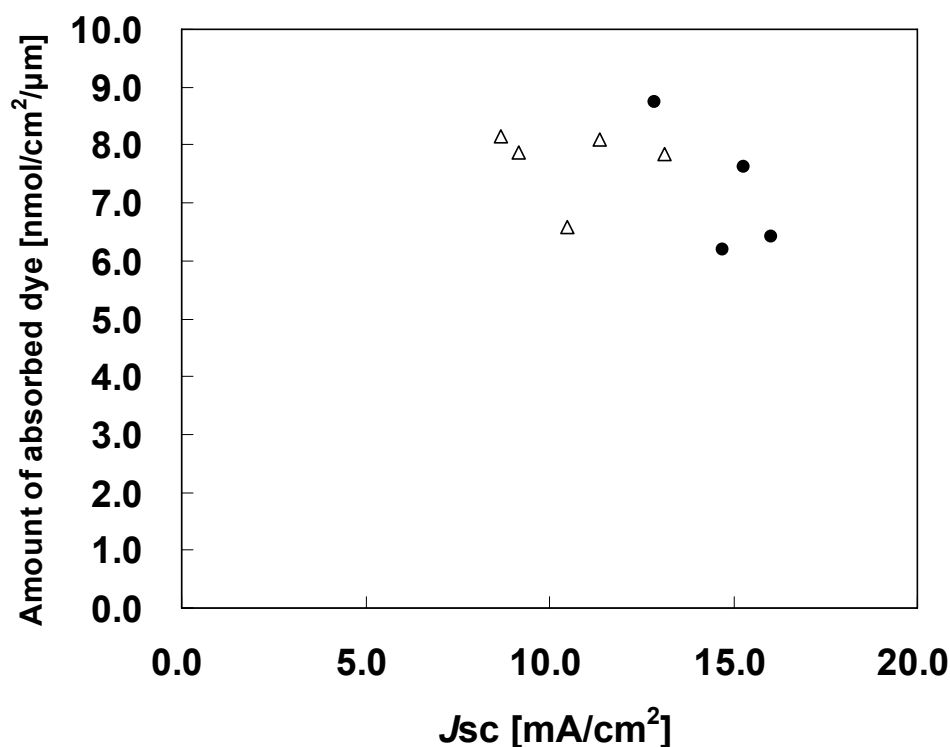


図3-5-14 Black Dye 吸着量と短絡電流密度の相関

● CO₂ △ Dip

図3-5-16より、同じ色素吸着量でも二酸化炭素超臨界プロセスの方が高い短絡電流値を示す結果が得られた。この結果から、Black Dyeの色素吸着では、二酸化炭素超臨界中で色素吸着を行ったセルと浸漬法で吸着したセルでは色素の吸着状態が異なっているのではないかと推察できる。前述したように、Black Dyeに関しては会合体を形成しやすく、通常は会合防止剤を添加する[67-70]事から浸漬法で吸着したセルに関しては、会合体が多く形成されているが、二酸化炭素超臨界中での色素吸着は色素の会合を防ぐ可能性が高いと考えられる。以下に Black Dyeの会合についての検証を行った。

まず、色素が会合体を形成する事で色素の吸収波長に変化が見られないことの確認を行った。具体的手法は、散乱材を含まない透明な酸化チタン(Solaronix製 Ti-Nanoxide T)を約3μmほど製膜したガラス基板の上に、DCAを含まないBlack Dyeを0.2mM溶かした色素溶液に、浸漬法で吸着させ、UV-vis測定を行った。色素の吸着時間を長くすることでBlack Dyeの会合体を多く形成させ色素の吸収スペクトルに変化が見られないかどうかを確認した。図3-5-17に

結果を示す。

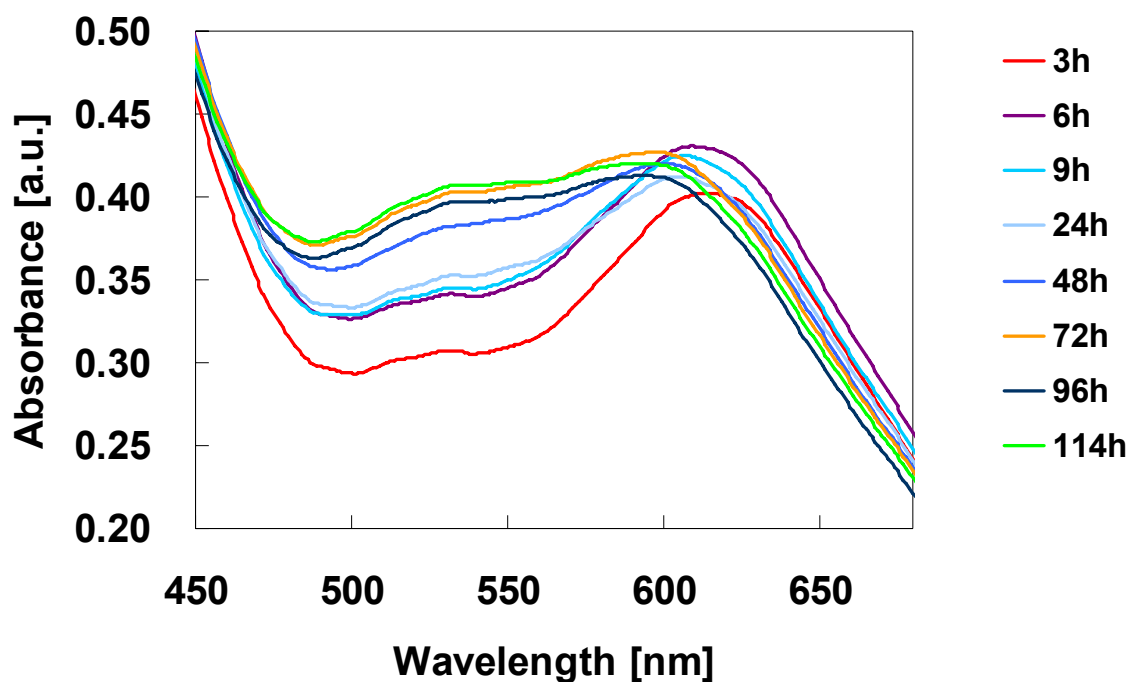


図3-5-15 Black Dye の会合状態と吸収波長の変化

図3-5-15から、Black Dye の浸漬時間を長くし会合色素を多くしていくと、600nm 付近の λ_{\max} が短波長側へシフトする事と、530nm 付近の吸収が増大することが分かった。これは、Black Dye がH会合体を形成している事を示唆している。

色素が会合すると光エネルギーの移動などでチタニアに有効な電子注入が起こらなくなる。図3-5-16

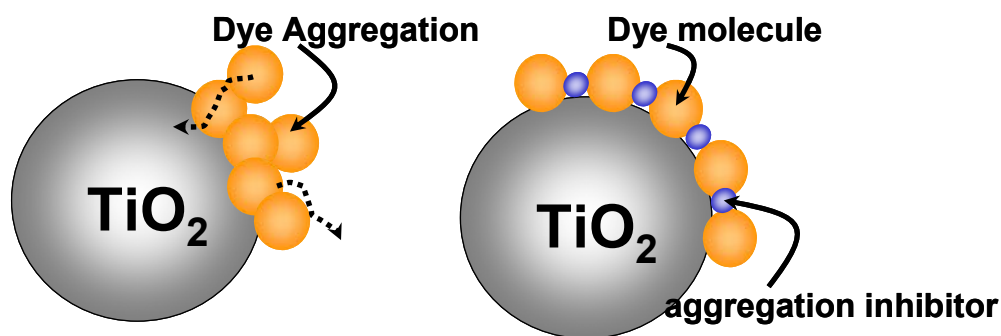


図3-5-16 Black Dye の会合と会合防止剤

有機色素には規則的に配列する事で共役電子を作り吸収波長領域を広帯域化する J 会合体を形成する色素が多く見られるが、Black Dye の会合体は規則性のないランダムな凝集体を形成するとされている。

二酸化炭素プロセスと浸漬プロセスで作製し、色素吸着量がほぼ同程度の色素吸着チタニアセルの可視吸収スペクトルを測定したところ、図3-5-17に示すように二酸化炭素プロセスで作製したチタニアペーストは7nmだけ長波長側で吸収極大を示した。

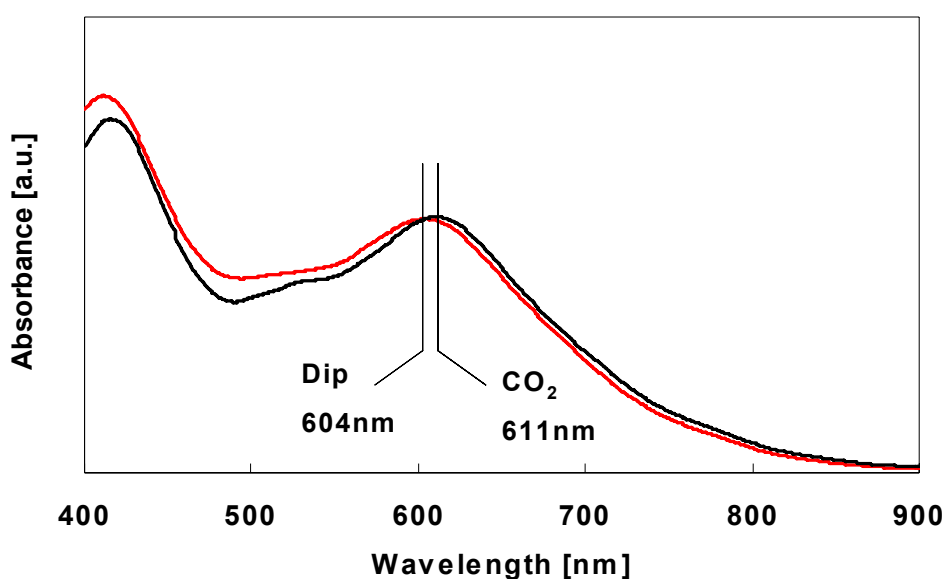


図3-5-17 Black Dye 吸着セルの紫外可視吸収スペクトル

これらの結果から、Black Dye では二酸化炭素超臨界を使用して色素吸着を行うと色素の会合を防ぎ太陽電池特性が向上したと推測することができた。

図3-5-20にDCAを含まずにBlack Dyeの会合をおさえた太陽電池特性を示す。

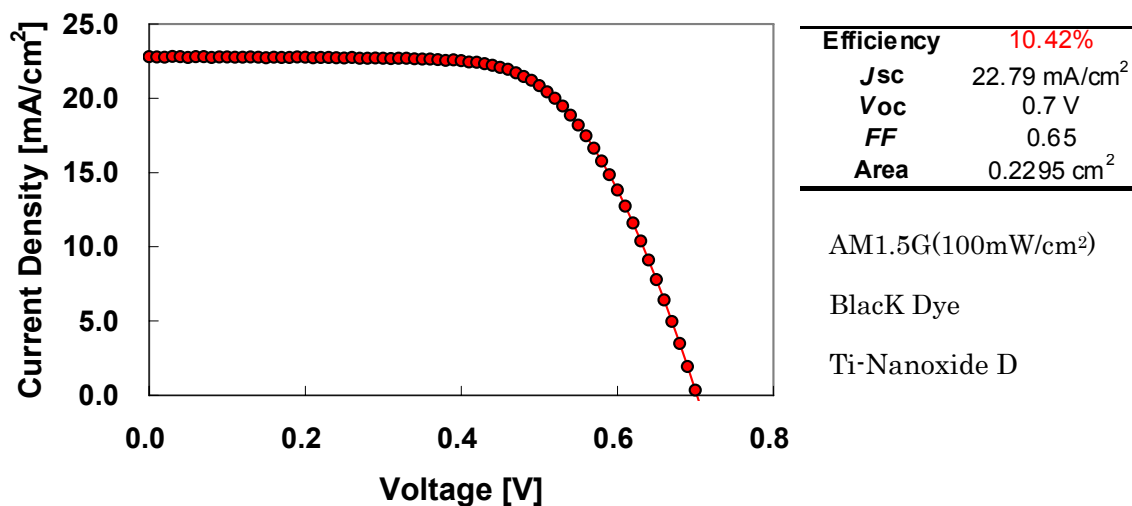


図3-5-20 会合防止剤を使用しないBlack Dyeの太陽電池特性

色素の会合を抑えることで酸化チタン表面に単層均一な色素吸着が可能となり光電変換効率が向上し、10.4%と現世界最高性能に匹敵する高い変換効率が実現した。

第4章 二種類の色素を選択吸着させた色素増感太陽電池

4-1 はじめに

第2章で述べたように、色素増感太陽電池の光電変換効率はこれまでの研究で11%と報告されているが、Si系太陽電池や化合物半導体系の太陽電池と比較すると、低い状態である。この光電変換効率の差は、図4-1-1に示すような光の吸収波長領域[49]に大きな差がある点が挙げられる。

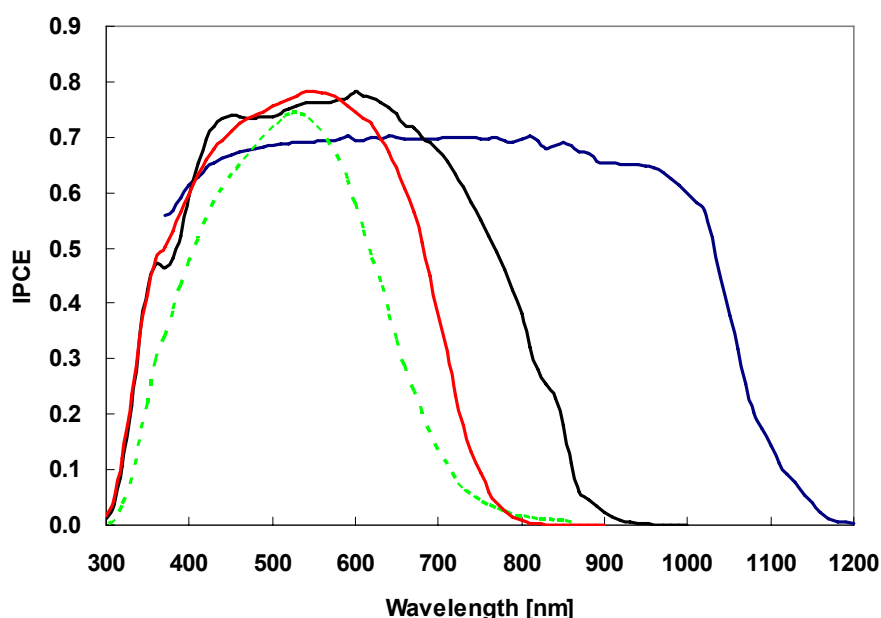


図4-1-1 各太陽電池のIPCE特性

— c-Si solar cell - - - - - amorphous Si solar cell
— DSC (Black Dye) — DSC (N719)

図4-1-1より、色素増感太陽電池の光吸収波長は900nmまでとなっている。一方、単結晶Si太陽電池は1200nmまで光吸収が可能であることが分かる。

このことから、色素増感太陽電池の高性能化には光利用の広帯域化は必須であると言える。

図4-1-2に、ASTM(米国材料試験協会: American Society for Testing and Materials)及びJIS(日本工業規格: Japanese Industrial Standard)で定められている基準太陽光の分光放射強度を示す。

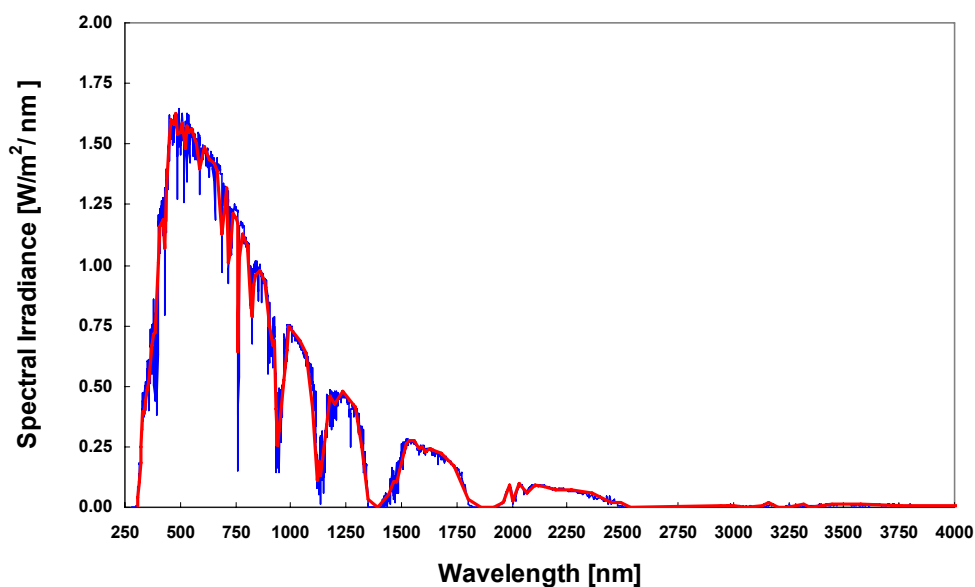


図4-1-2 基準太陽光スペクトル (AM 1.5)

— ASTM(G173-03) — JIC(C8911)

図4-1-2より、太陽光スペクトルは非常に広帯域(280nm~4000nm)にエネルギーが分布していることを示しているが、色素増感太陽電池が利用できる領域は、図4-1-3で示すように全太陽エネルギーの約半分である53.6%しか利用していない。

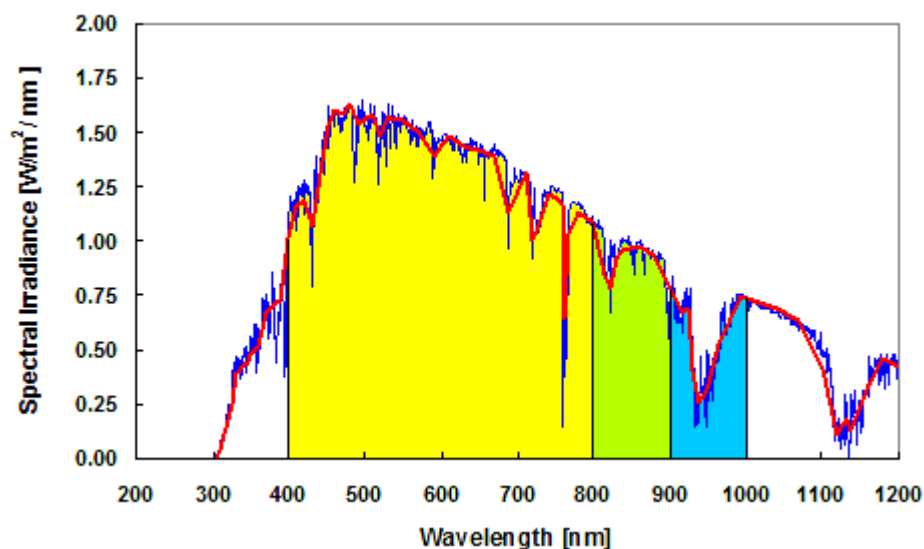


図4-1-3 色素増感太陽電池の太陽光に対する吸収領域

— ASTM(G173-03) — JIS(C8911)

色素増感太陽電池の吸収波長領域を 1000nm まで長波長化できると全太陽エネルギーの 69%まで、利用可能となる。図4-1-4に、太陽光エネルギースペクトルから、太陽光の入射光子密度を求めた図を示す。

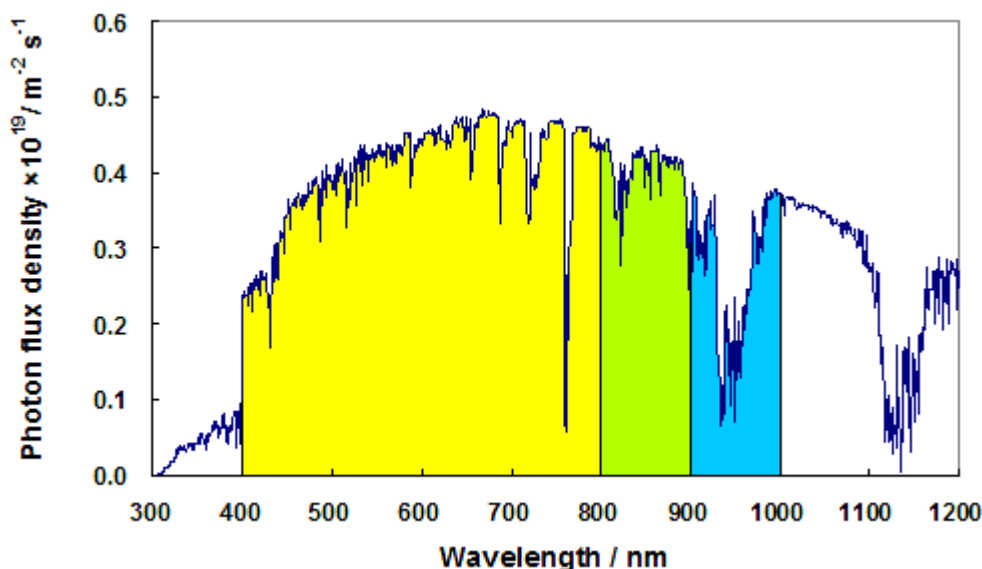


図4-1-3 色素増感太陽光電池に入射する全光子密度

—ASTM(G173-03)

太陽光から照射される全ての光子が、電子に変換される場合 400nm~800nmでの短絡電流密度は 23.0mA/cm²となる。*FF*を 0.75、*Voc*を 0.75Vにすると変換効率は 12.9%となるが、実際はガラスの反射などで 20%ほど入射光を損失するので 20~21mA/cm²、変換効率は 11%程度となる。このことから、光電変換効率 15%を達成するためには、1000nm程度までの光を吸収する必要があると考えられる。光の吸収能力は増感色素に依存するので、より広帯域の光を吸収できる色素が開発される事が望ましいが、色素の設計や合成が非常に困難であるため、異なる吸収波長を持つ複数の色素を組み合わせる手法が現実的である。そこで本章では吸収波長の異なる二種類の色素を酸化チタン半導体電極層に用い、光利用効率の改善を試みる。

4-2 二種類の色素を使用した色素増感太陽電池

4-2-1 色素混合吸着とタンデム型色素増感太陽電池

二種類の色素を使用して色素増感太陽電池を作製する場合、単一電極内に色素を吸着させる方法と、単一セル内にそれぞれ一種類の色素を使用し、二つのセルを組み合わせるタンデム構造が考えられる。最も簡単な方法は前者の、色素を溶液中で混合し単一電極内に二種類の色素を吸着させる手法(図4-2-1)である[78,79]

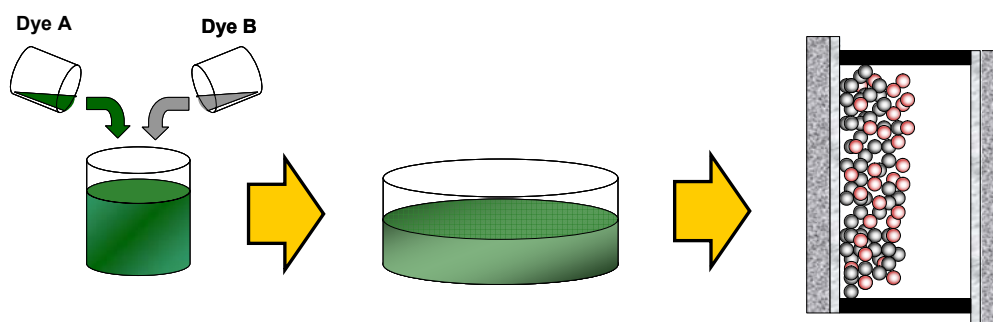


図4-2-1 色素混合吸着

4-2-2 タンデム型色素増感太陽電池

二つの電極を組み合わせるタンデム構造として、n型半導体を第一極と第二極に使用し、電氣的に並列接続したn/n並列型と、直列接続したn/n直列型、また第一極にn型、第二極にp型半導体を用い直列に接合したn/p直列型がある。各構造の模式図を図4-2-2～図4-2-4に示す。

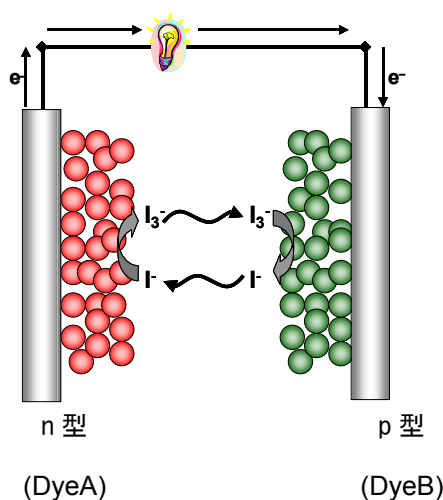


図4-2-2 n/p直列型タンデム構造

n/p直列構造は、タンデム構造を有する色素増感太陽電池の中では、最も簡単な構造である。特徴は従来のn型の酸化物半導体の他に、NiO, CuOなどホール輸送が可能なp型の酸化物半導体[80]を使用する点である。この構造での理論的な最大開放電圧はn型半導体の伝導帯とp型半導体の価電子帯で決まるため単一セルの構造よりも高い V_{oc} が得られる。しかし、電子とホールの数が同じになるため J_{sc} が悪い特性の電極側に依存してしまう。p型酸化物半導体は良好なホール移動度をもつ材料の選定が困難である点と、ナノポーラス構造を構築できる材料が少ない点から、p型半導体電極の材料開発が鍵となる。

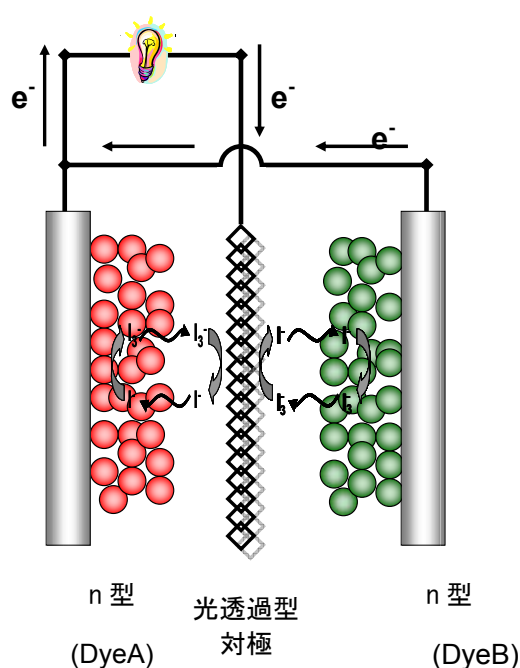


図4-2-3 n/n 並列型タンデム構造

n/n並列型はセル中央部分に光を透過する対極を設け左右対称の構造となっている。この構造では両極から発生する電流の和をとり、Black DyeとN719を使用した報告がされている[81-83]。セル中央に対極を設けるためPtのメッシュ基板などを使用しているが、対極の耐久性に問題が出てくる。また、セルギャップを大きく取らないと短絡しやすい構造となっているため電解質層が厚くなる問題点がある。この構造では対極の最適化が性能向上の鍵となる。

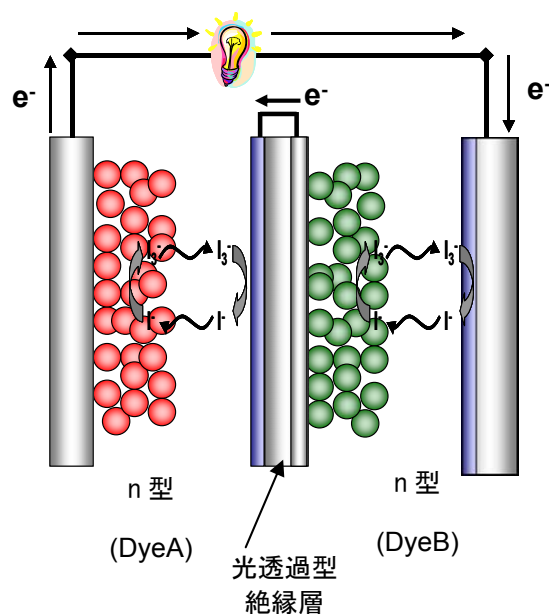


図4-2-4 n/n直列型タンデム構造

n/n直列は、両極を外部回路で直列接続する構造となっている。この構造では両極の電圧の総和を取るため高い V_{oc} を取ることができる[84]が、 J_{sc} に関してはn/p並列型と同様に J_{sc} が悪い特性の電極側に依存する。また通常の単一セルを二つ並べた構造の為にセル作製コストが単純に2倍近くになると考えられる。この構造では、中央の対極/絶縁層/導電膜部分の光透過性をできるだけ落とさずに、後方側の電極の J_{sc} をできるだけ高くする事が鍵となる。

タンデム型色素増感太陽電池は、高い光電変換を実現する事ができるが、問題点も多く抱えている。特に構造が複雑な物が多いため、色素増感太陽電池の最大の利点である低コストという特長を失う可能性がある。タンデム構造の今後の課題は、いかに「光電変換特性を上げながらセル構造を簡略化するか」であると言える。

4-3 色素選択吸着によるハイブリット型色素増感太陽電池

4-3-1 色素混合吸着の検証

4-2で述べたように、二種類の色素を使用する色素増感太陽電池は、様々な構造がある。タンデム構造は非常に複雑で問題点も多い点から、二種類の色素を単一電極内に吸着させる手法を試みた。

使用する色素は、Black Dye(Solaronix製)とN719(Solaronix製)を使用し、*t*-Butyl AlcoholとAcetonitrile (混合比 1:1)の溶媒に0.2mM溶解させた。それぞれの色素溶液を混合比 10:0、7:3、5:5、3:7、10:0に調整し太陽電池を作製した。チタニア電極は、Ti-nanoxide D (Solaronix製)を使用し500°C、30分間焼成を行い膜厚17 μ mとしている。太陽電池特性はAM1.5 (100mW/cm²)の擬似太陽光照射下で測定した。図4-3-1にBlack Dyeの混合率と光電変換特性の相関図を示す。

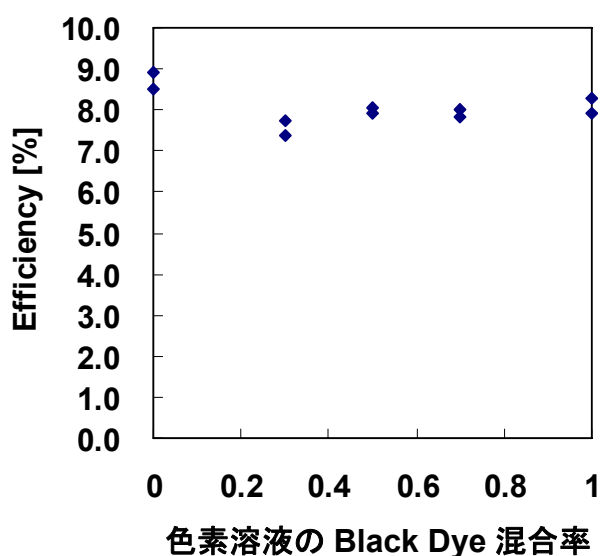


図4-3-1 色素溶液の Black Dye 混合率と光電変換特性との相関

図4-3-1より Black Dye と N719 を混合吸着すると、それぞれの単一色素よりも低い光電変換特性となった。図4-3-2に色素溶液の Black Dye 混合率と J_{sc} , V_{oc} の相関を示す。

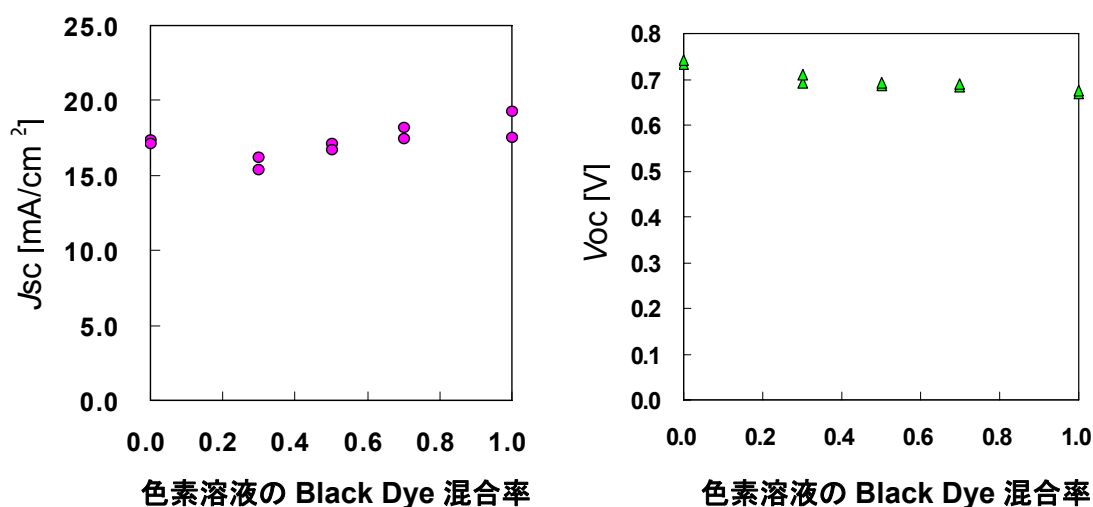
図4-3-2 (a)色素溶液の Black Dye 混合率と J_{sc} との相関(b)色素溶液の Black Dye 混合率と V_{oc} との相関

図4-3-2(A)より、Black Dye と N719 の混合吸着では J_{sc} が減少し光電変換特性が低下したと言える。Black Dye と N719 の混合吸着では、二種類の色素の相乗効果は現れず、単一色素よりも悪い結果となった。これは、Black Dye と N719 が相互作用を起こしチタニア半導体電極への電子注入が悪化したものだと考えられる。

4-3-2 色素二層選択吸着

4-3-1 から、Black Dye とその他の色素を混合吸着させる場合、必ずしも色素の相乗効果が得られないことが判明した。また、二種類の色素を使用する場合、光吸収の広帯域化が本来の目的である為、最も吸収波長領域が広い Black Dye と Black Dye が吸収できない領域に吸収特性を持つ色素を組み合わせるのが望ましい。また、Black Dye は会合体を形成しやすいため色素の吸着条件が難しい事が、3章の結果から明らかであるので、二種類の色素を同時に吸着させるよりも、二種類の色素を個別の条件下で吸着し、チタニア電極内部に色素を層状に吸着させる方が高い光電変換特性が得られるのではないかと推測した。図4-3-3に色素混合セルと、色素二層選択セルの模式図を示す。

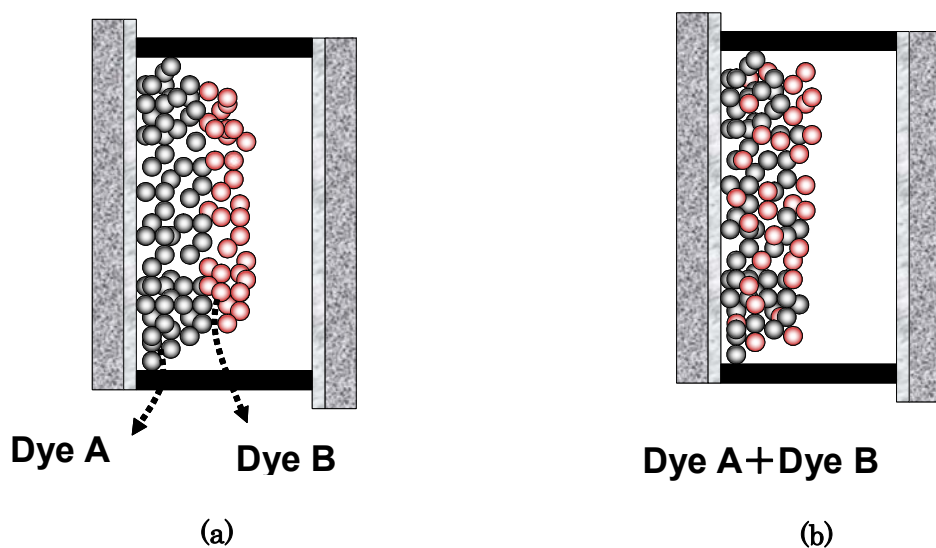


図4-3-3 色素二層選択吸着と混合吸着

(a)二層選択吸着 (b)混合吸着

Black Dye の吸着は、二酸化炭素超臨界を使用して行う、二酸化炭素超臨界を用いて色素吸着すると、ナノポーラスチタニア層の上面から下部に向かって順序良く吸着する為、Black Dye の吸着を所定の時間行った後に、第二色素の吸着を行うことで、チタニア半導体電極層に Black Dye 吸着層と、第二色素の吸着層を作製する。二層選択色素吸着の色素吸着機構を図4-3-4に示す。

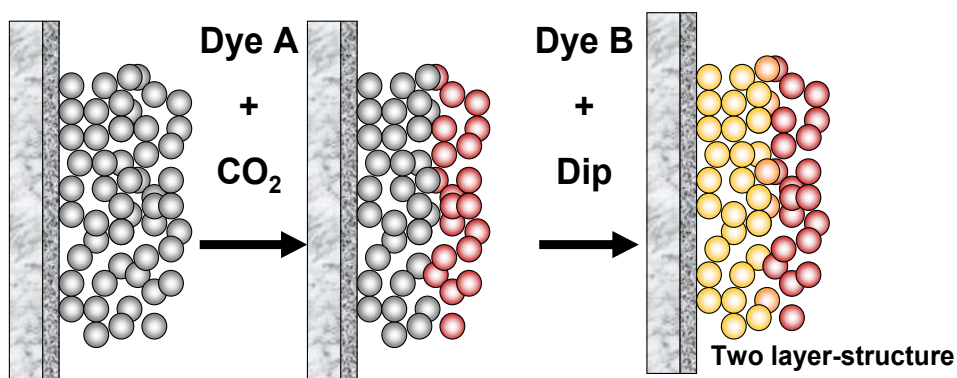


図4-3-4 二層色素選択吸着の色素吸着機構

4-4 色素二層選択吸着と色素混合吸着

色素二層選択吸着は、色素混合吸着のランダムな色素吸着と比較して太陽電池特性が向上するのかが検証を行った。実験方法は、第一色素である Black Dye に吸収特性の異なる4種類の有機色素を混合比1対1で行い太陽電池測定を行う。有機色素4種類はインドリン系有機色素である D131、D77、D102、D149(いずれも三菱製紙製)を使用した。図4-4-1に有機色素単独セルの IPCE 特性を示す。

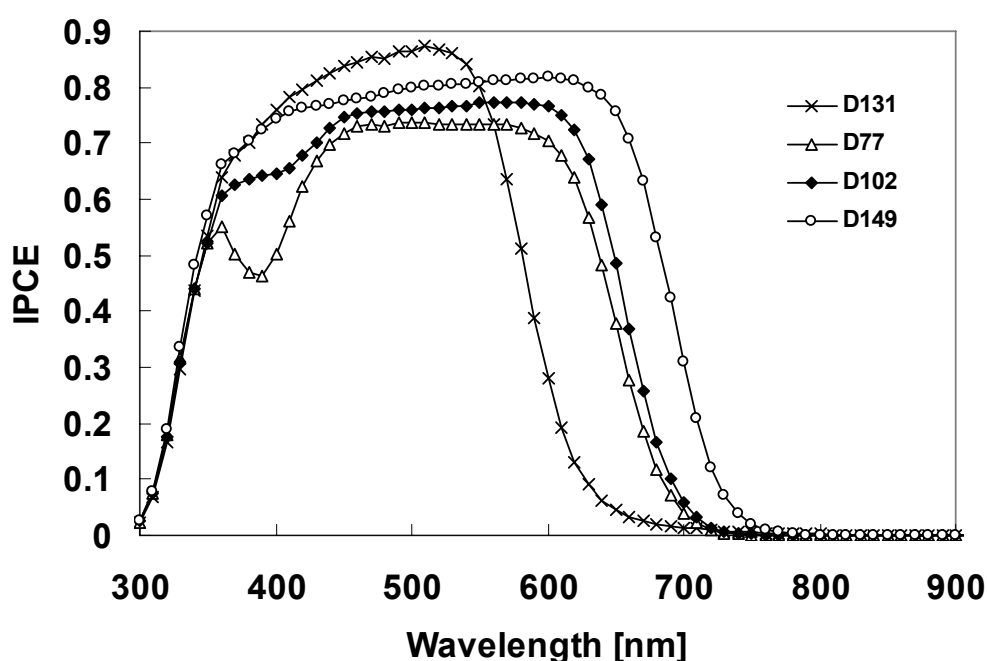


図4-4-1 有機色素の IPCE スペクトル

チタニア電極は、Ti-nanoxide D/SP (Solaronix 製)を使用し 500°C、30 分間焼成を行い膜厚 20 μm となっている。表4-4-1に色素混合セルの太陽電池特性結果を示す。

表4-4-1 混合吸着色素増感太陽電池の特性

	Black Dye	Black Dyeと混合した色素			
		D131	D77	D102	D149
Efficiency [%]	8.79	9.06	8.95	8.46	8.51
<i>FF</i>	0.66	0.65	0.66	0.67	0.65
<i>V</i> _{oc} [V]	0.67	0.67	0.65	0.65	0.65
<i>J</i> _{sc} [mA/cm ²]	19.76	20.76	20.75	19.34	20.06
Active area [cm ²]	0.236	0.224	0.232	0.227	0.231

色素の混合吸着では、Black Dye のみを吸着させた太陽電池より、Black Dye と D131 又は D77 を混合させた二種類の太陽電池の光電変換特性が向上した。表4-4-2 色素二層選択吸着セルの太陽電池特性を示す。

表4-4-2 色素二層選択吸着ハイブリット色素増感太陽電池の特性

	Black Dye	Black Dyeと層状吸着させた色素			
		D131	D77	D102	D149
Efficiency[%]	7.66	7.92	7.75	7.83	6.31
FF	0.63	0.65	0.65	0.66	0.64
Voc[V]	0.65	0.65	0.63	0.63	0.64
Jsc[mA/cm ²]	18.74	18.74	18.98	18.59	15.53
Active area[cm ²]	0.227	0.226	0.227	0.225	0.226

色素二層選択吸着セルは、Black Dye と D131、D77、D102 を層状に吸着させた3種類の太陽電池で、Black Dye のみを吸着させたものより光電変換特性が向上した。色素二層選択セルでは、色素混合セルよりも光電変換特性が減少しているが、これは Black Dye 単一色素でも性能低下しているので、二層吸着による性能低下ではなく別の要因だと考えられる。Black Dye を使用した、色素混合吸着と色素二層吸着では、太陽電池特性が向上する色素の組み合わせが異なる結果が得られた。これは色素の吸着状態がそれぞれの吸着方法で異なる可能性を示唆している。色素が相互作用を起こすとチタニア内部に電子が注入できない事はすでに前述している。色素からチタニアへの電子注入が悪くなると、色素によって励起された電子がチタニアに注入されずに再結合してしまうと考えられるため、電子寿命に差が現れる可能性が考えられる。そこで、色素吸着条件の異なる二種類の色素を吸着させた太陽電池の電子寿命を、過渡電圧応答測定を用いて測定し、光電変換特性との相関性を探る。図4-4-2に、表4-4-1で示した色素混合吸着セルの光電変換特性と電子寿命の関係を示す。また同様に、図4-4-3に、表4-4-2で示した色素二層選択吸着セルの光電変換特性と電子寿命の関係を示す。

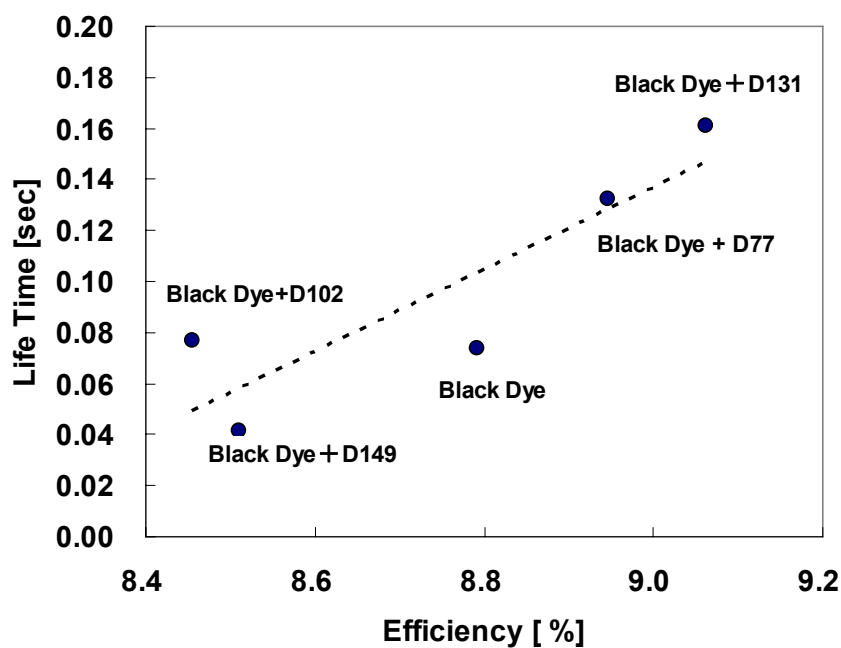


図4-4-2 色素混合吸着セルの光電変換特性と電子寿命の関係

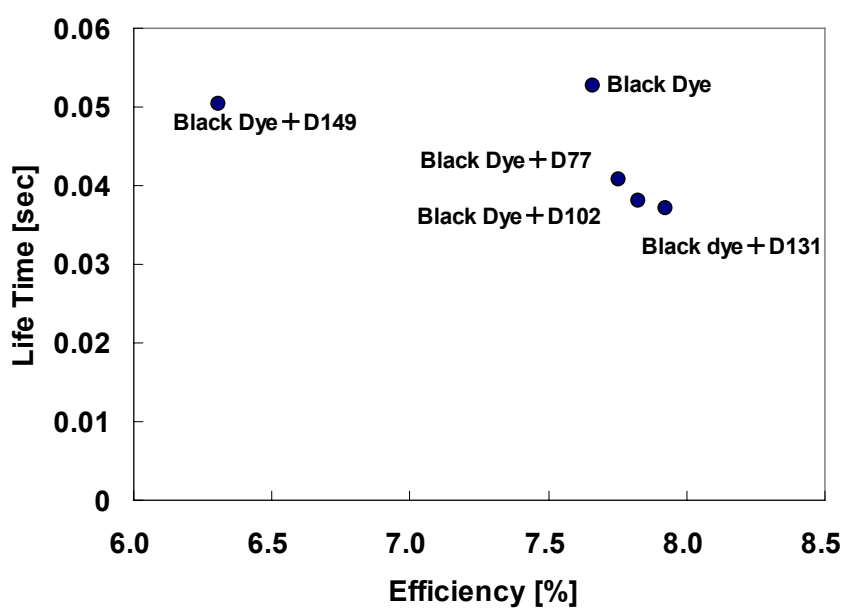


図4-4-3 色素二層選択吸着セルの光電変換特性と電子寿命の関係

色素混合吸着セルは Black Dye のみのセルに対して、光電変換特性が向上する色素では電子寿命が向上し、光電変換特性が低下する色素では電子寿命も低下する関係がある事が分かった。この結果は、色素混合吸着では二種類の色素が何らかの相互作用を起こすため光電変換効率に影響

響を与えたことを示している。色素二層選択吸着セルでは電子寿命と、光電変換効率に相関性が見られなかった。特に色素混合吸着では、吸収波長領域が長波長側にある D102、D149 と Black Dye で性能が低下するため(図4-4-4)、Black Dye と赤外吸収色素の混合吸着では、色素の相乗効果が得にくい可能性が大きいと考えられる。

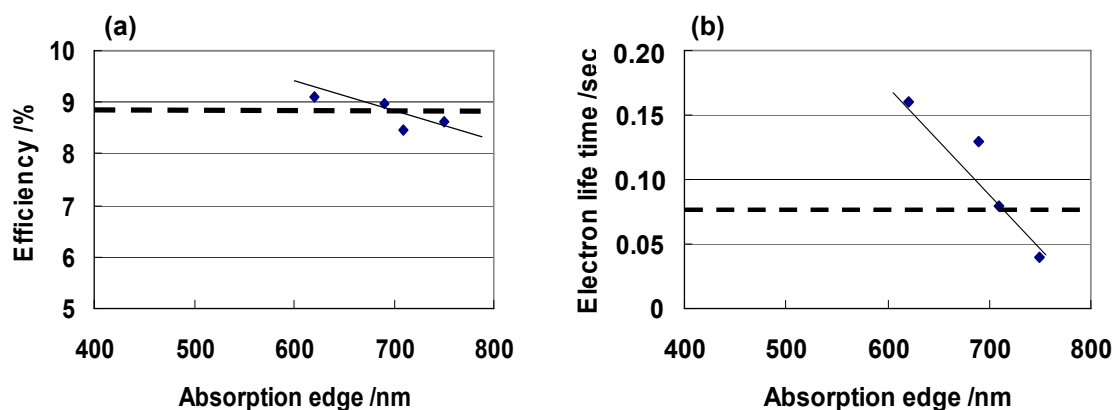


図4-4-4 色素混合吸着での有機色素の吸収波長特性

(a)光電変換効率－有機色素の吸収端の関係

(b)電子寿命－有機色素の吸収端の関係

Black Dye のみ

色素二層選択吸着は、色素の相互作用を発生させにくい構造であり、タンデム構造に近いセル構造であるが、太陽電池セル構造に大きな変更がないため製造コストは低価格を維持できると期待できる。また、色素混合吸着よりも長波長色素を効果的に利用できると考えられる。

Black Dye を使用する色素二層選択吸着セルで、二つの色素の光吸収を備えた色素増感太陽電池が作製可能かどうかを検証してみた。

チタニア電極は、Ti - nanoxide D (Solaronix製)を使用し 500°C、30 分間焼成を行い膜厚 20 μ m の電極を作製した。色素はBlack Dye(Solaronix製)を使用し二酸化炭素超臨界中で色素吸着を途中まで行った後に、NK3705(林原生物化学研究所)を浸漬法で吸着させ色素二層選択吸着セルを作製し太陽電池特性とIPCE測定を行った。太陽電池特性はAM1.5 (100mW/cm²)の擬似太陽光照射下で測定した。図4-4-5に太陽電池特性、図4-4-6に分光感度特性を示す。

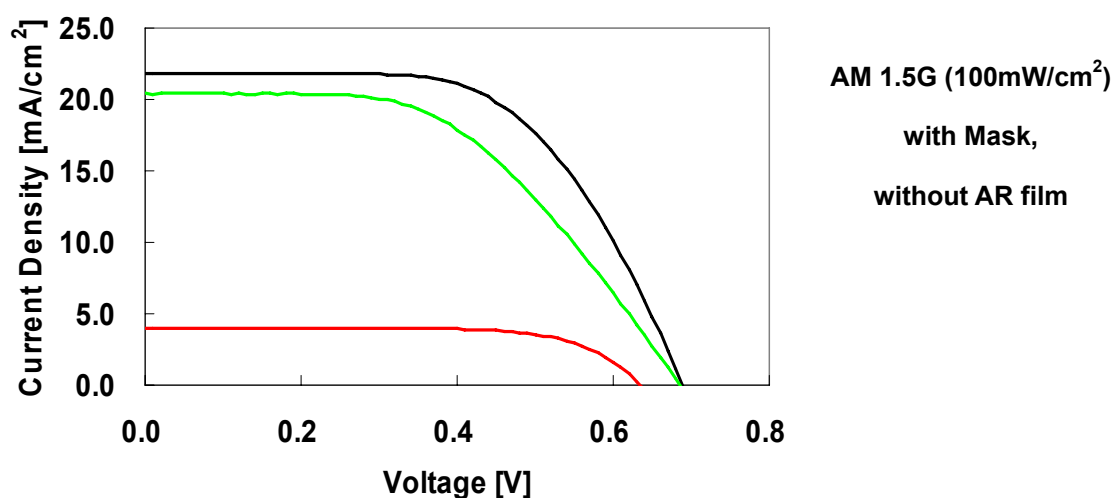


図4-4-5 色素二層選択吸着ハイブリット色素増感太陽電池の太陽電池特性

— NK3705 — Black Dye — Two Layer cell

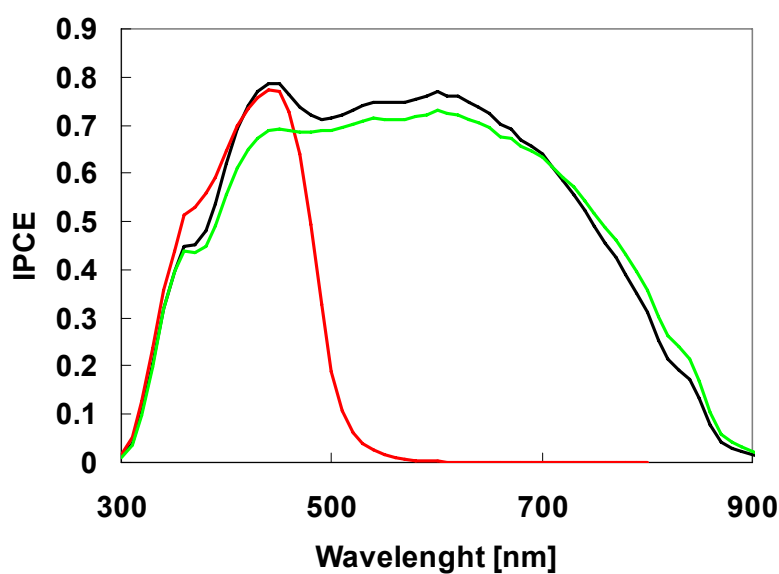


図4-4-6 色素二層選択吸着ハイブリット色素増感太陽電池のIPCEスペクトル

— NK3705 — Black Dye — Two Layer cell

色素二層選択吸着セルの J_{sc} は21.83mA/cm²となり、Black Dye単体の J_{sc} 、20.42mA/cm²よりも高い値が得られた。また、IPCEスペクトルは2つの色素を足し合わせたスペクトルを得ることができた。

4-5 色素二層選択吸着ハイブリット型色素増感太陽電池の内部観察

色素二層選択吸着で、色素を二層に吸着させる手法は、色素の吸着時間や色素溶液の濃度で色素の吸着領域を制御する。色素の吸着条件は、使用する色素ごとに大きく変わるため。二層構造を制御する事が非常に困難である。タンデム構造は、それぞれの電極を最適化した後に、組み合わせることが可能なため、二種類の色素を最大限に利用する事が比較的簡単であるが、色素二層選択吸着セルでは電池作製後の間接的な測定から判断するためセル構造の最適化が難しい。そこで、色素二層選択吸着セルの内部を直接観察することができれば、色素の吸着分布や定量が可能となり色素の吸着条件を決定する事が容易になる。また、色素が層状に分布しているかは、内部を直接観察しないと確認できないため、色素二層選択吸着セルの断面観察を試みた。

まず、色素二層選択吸着セルの内部観察を試み色素が二層構造に分布しているか確認を行った。はじめに、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)を使用し太陽電池の断面から Ru のマッピングを試みたが、断面からの観測では表面の Ru 以外の内部の Ru も検出してしまい内部観察は不可能であった。また高倍率の光学顕微鏡で断面を観察したが、二層構造の確認が不可能であった。断面からの内部観察が非常に困難であるために、共焦点レーザー顕微鏡(ニコン: DIGITAL ECLIPS C1 si)を使用し色素の蛍光からチタニア内部の色素分布を観測した。Ru 色素は蛍光スペクトルがほとんどないので、異なる蛍光スペクトルを持つ D149(三菱製紙)と NK3705(林原生物化学研究所)を使用し色素二層選択吸着を行った。図 4-5-1 にチタニア上面からガラス基板側に $1\mu\text{m}$ 間隔で撮影した選択二層吸着セルの蛍光画像を示す。また、図 4-5-1 に 3 次元画像の展開図を示す。

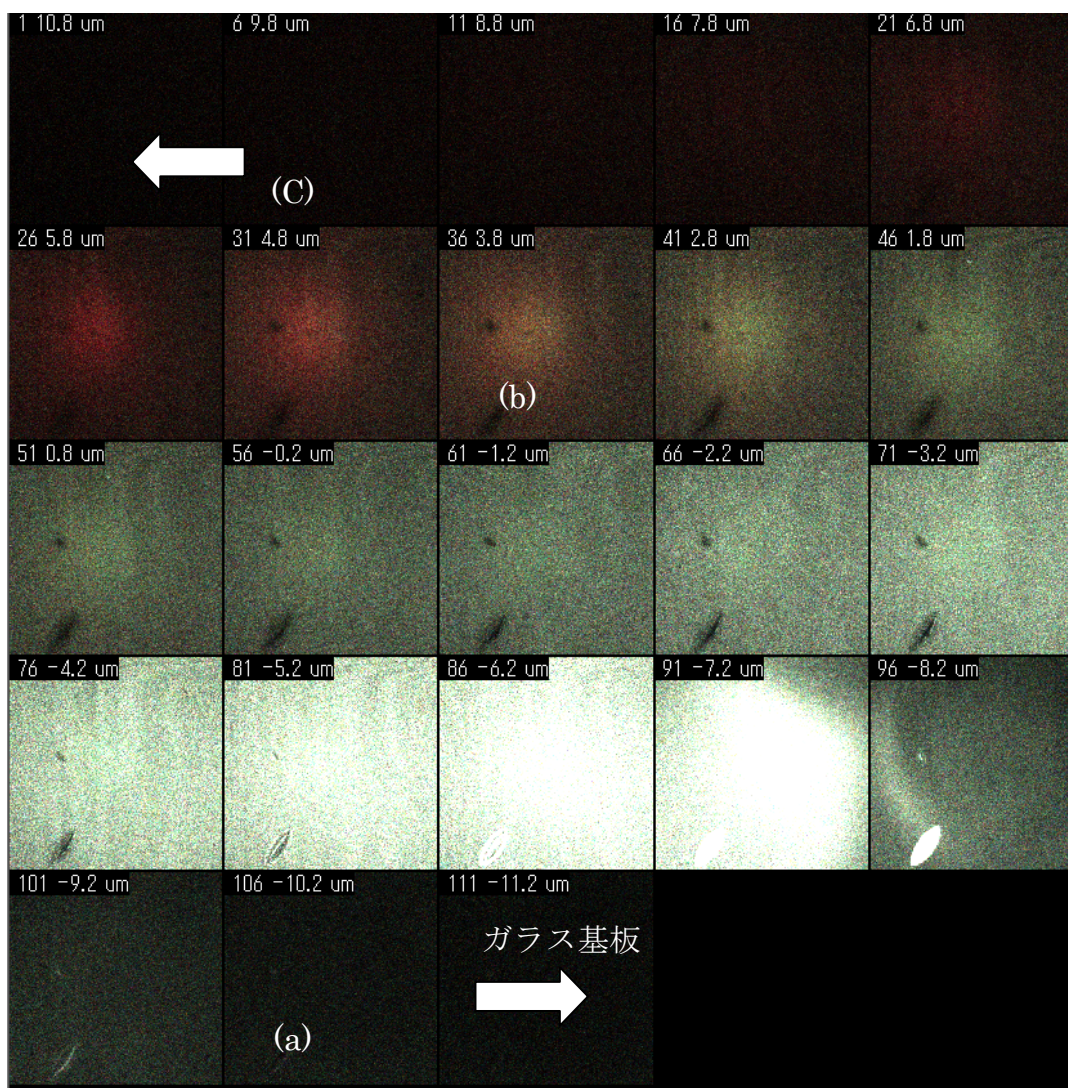


図4-5-1 色素二層選択吸着セルの蛍光画像(1 μm ステップ)

チタニア半導体電極の膜厚はおよそ $20\ \mu\text{m}$ である事から、(a)~(c)の範囲が電極内部の蛍光画像と言える。(b)は二種類の色素の界面付近と考えられ二つの色素が混在している事が分かる。ガラス基板側から約 $14\ \mu\text{m}$ が NK3705、その上に約 $6\ \mu\text{m}$ の D149 が吸着している。

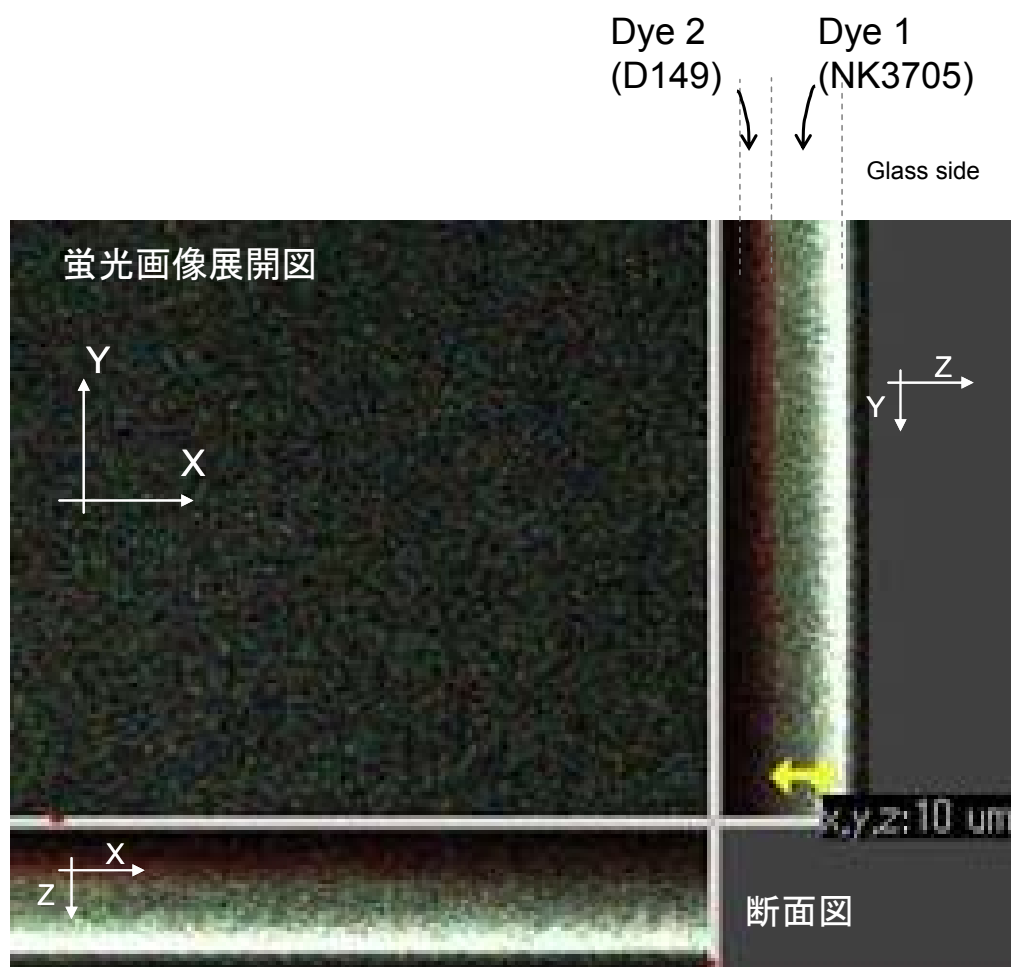


図4-5-2 色素二層選択吸着の蛍光画像展開図

図4-5-1に示した画像の三次元展開図である。断面部分の蛍光画像から二種類の色素が層状に吸着している事が確認できる。

第5章 チタニア電極内に立体集電極を設けた色素増感太陽電池

5-1 はじめに

第4章にて、広帯域の光吸収を可能にする色素二層選択吸着ハイブリッド色素増感太陽電池の作製を行った。広帯域の光を吸収させる為には、複数の色素を使用する為に従来の太陽電池よりも多くの色素と、効果的に光を閉じ込めるような TiO_2 電極が必要になる。この条件を満たすと TiO_2 の膜厚が非常に厚くなり、広帯域の光を吸収できても TiO_2 の膜厚が電子の拡散距離よりも長くなってしまいう可能性が大きいため、光電変換効率が上がらない。そこで、色素二層選択吸着セル用の TiO_2 電極の最適化が必要になる。

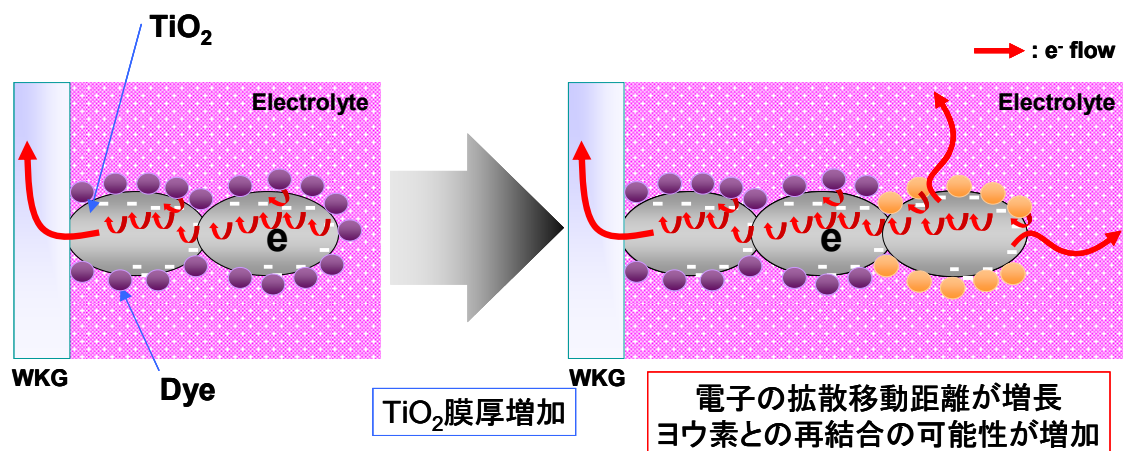


図5-1-1 チタニア膜厚増加に伴う問題点

TiO_2 膜厚が増加すると、図5-1-1のように、透明導電膜部分から遠いセルでは電子が導電膜に到達する可能性が低いため、 TiO_2 膜の上面(透明導電膜から最も離れた面)から直接電子を取り出せるような、立体集電極を設けることでこれらの問題が解決できると考えられる。そこで、図5-1-2のような構造の色素増感太陽電池を作製し、立体電極の最適化を行う。立体電極は透明導電膜のように光を透過させる必要がないため、導電性のよい金属を使用する。色素増感太陽電池は電解質にヨウ素を使用する為、ヨウ素に腐食しにくい金属が望ましい。

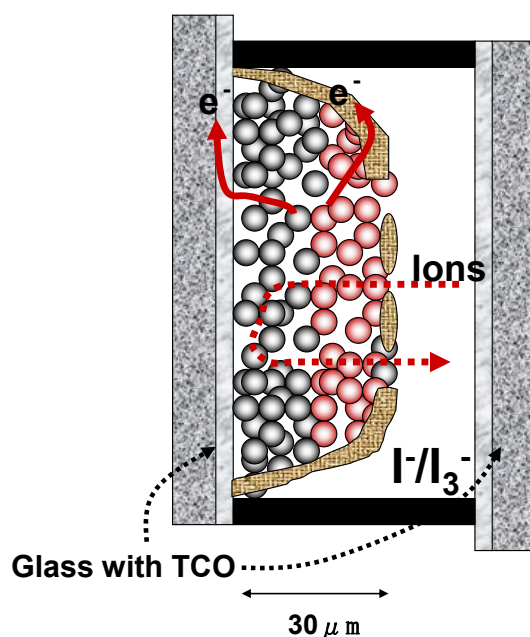


図5-1-2 立体集電極を設けた色素二層選択吸着セルの模式図

チタニア電極内の集電極材料としては以下のようにまとめられる。

- (1) 電解質の拡散を阻害しないこと。
- (2) 電解質中のヨウ素の腐食性に対し耐性を持つこと。
- (3) 集電極からの逆電子移動が少ないこと

これらの性質を持つタングステン(W)を選定し、チタニア電極内の立体集電極材料に使用し最適化を行った。なお、立体電極材料の候補としてはTiも使用可能である。

フジクラ(株)は、Tiのヨウ素に対する耐久性は非常に高いと報告している[52]。また、シャープ(株)はTi立体電極のみ(透明導電膜なし)で変換効率7.11%(N719)を報告している[53]。これらの、報告からTiも立体電極材料に適していると考えられるが、Tiの導電率はW($18.9 \times 10^6 \text{Scm}^{-1}$)よりも約8分の1($2.34 \times 10^6 \text{Scm}^{-1}$)と低いため、本研究ではWを使用した。

本研究では将来、図5-1-3(a)のように長波長色素とN719,Black Dyeの色素二層吸着構造が、前述したような問題(電子拡散長とTiO₂膜厚)が発生する可能性が非常に高いことを想定し、その解決方法として立体電極を構築し立体電極構造の最適化を行った。

現時点で、使用できる長波長用色素がない点から、本報告では一種類のみの色素を使用し、立体電極構造の最適な構造と作製方法について確認する。

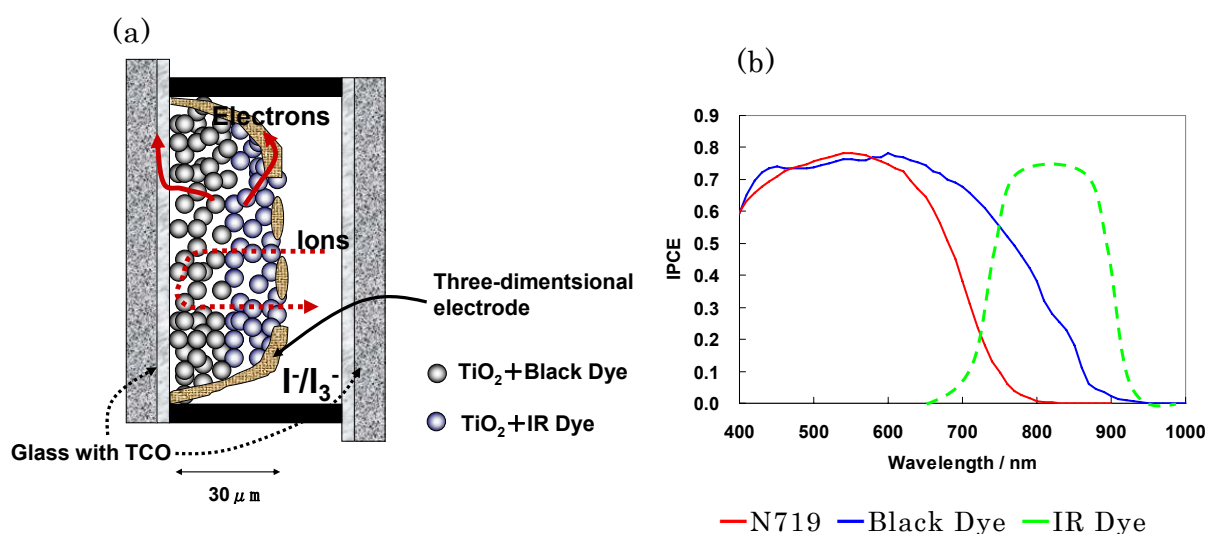


図5-1-3 立体集電極を設けた高効率色素増感太陽電池

5-2 タングステン立体電極作製方法

チタニア電極は、SnO₂/F透明導電膜付ガラス基板上にチタニアペーストPST-18NR(触媒化成)、Ti-Nanoxide D/SP(Solaronix)を積層させ(膜厚 20 μm)500℃30分間焼成した後、スパッタリング法により立体集電極を作製した(図5-2-1)。

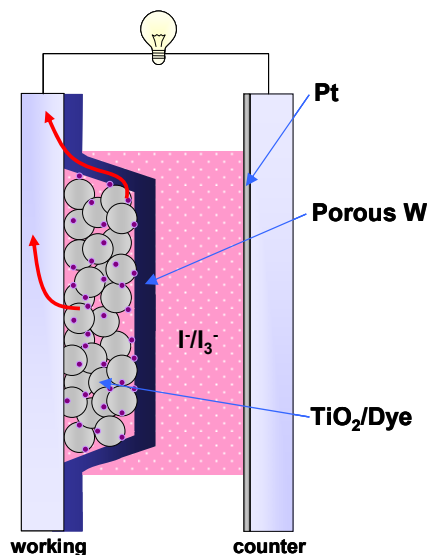
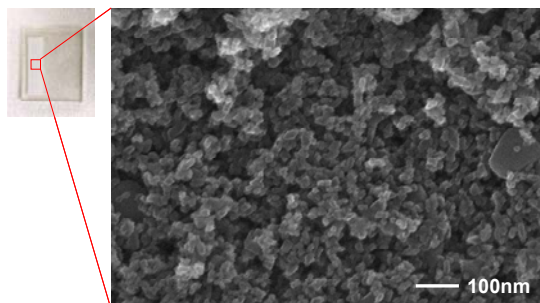


図5-3-1 W立体電極を形成した色素増感太陽電池

図5-2-2にタングステン、立体集電極を設けたチタニア電極表面を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)にて撮影した画像を示す。

A. TiO₂表面(立体集電極無し)



B. W立体集電極

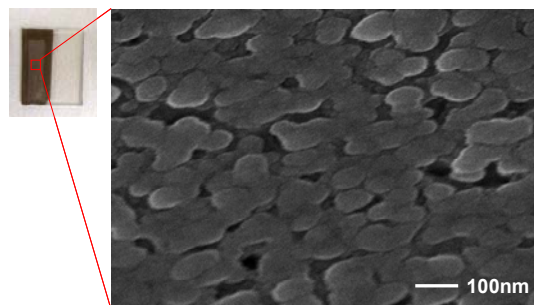


図5-2-2 チタニア表面のFE-SEM写真

5-3 透明導電膜を使用しない色素増感太陽電池

Kroon らは、FTO を使用せず金属(Ti)のみを電極として使用する事で低コスト化が可能であると報告している[50]。同様の手法で W 立体電極のみで太陽電池として作用するか確認をおこなった。

Kroon らの報告を参考に、絶縁ガラス基板上にチタニアをネッキングさせ、その表面にタングステン立体集電極を設け太陽電池測定を行った(図5-3-1)。その太陽電池特性を図5-3-2に示す。

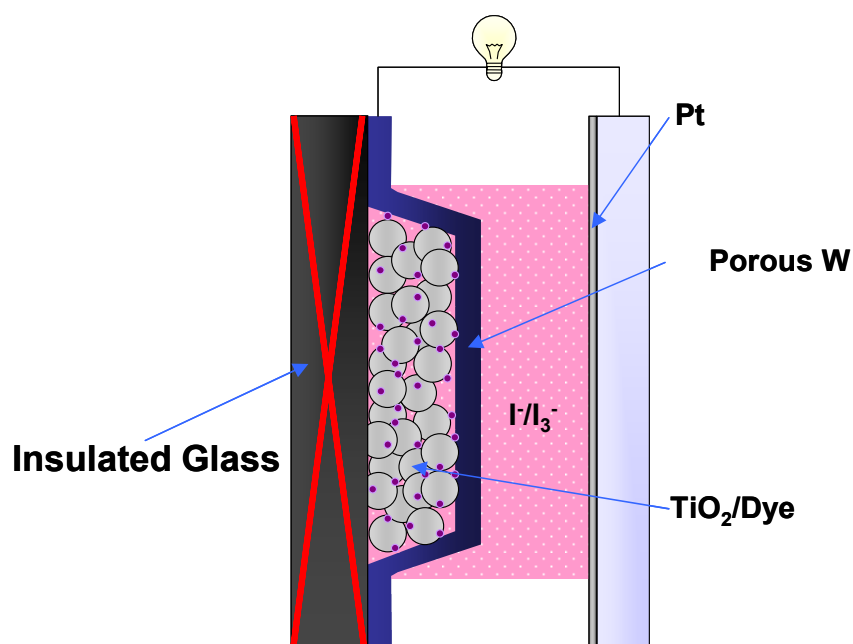


図5-3-1 透明導電膜を使用しない W 立体集電極
色素増感太陽電池

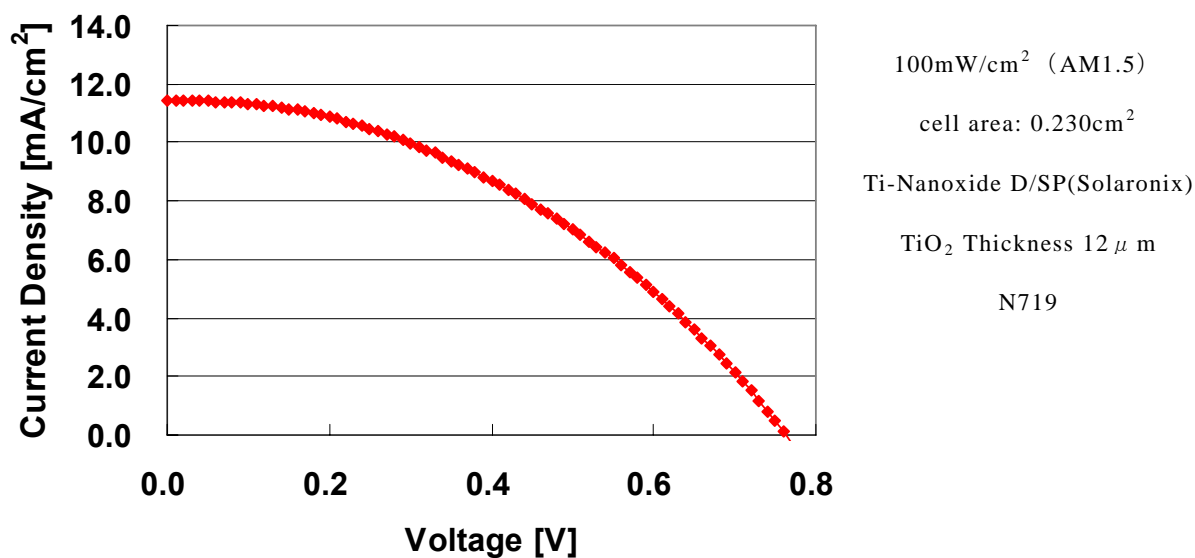


図5-3-3 透明導電膜を使用しないW立体集電極
色素増感太陽電池特性

図5-3-3より、透明導電膜を使用せずにWだけでも太陽電池として作用している事から、W立体電極のみでも色素増感太陽電池が作製できることが分かった。 FF が低いと高い光電変換効率が得られなかったのは、W立体電極の構造が最適化されていない為であり、最適化をおこなえばより高い光電変換効率が出せると思われる。そこで、W立体電極の最適な構造を構築する為の検討を行った。

5-4 タングステン立体電極の膜厚依存性

ここでは立体集電極の最適な膜厚を検証するために、スパッタの放電時間を調整し立体集電極の膜厚を定量的に変化させ、その太陽電池特性を検証した。タングステン立体集電極の効果を検証したので報告する。

図5-4-1にタングステン立体集電極を設けた色素増感太陽電池の太陽電池特性(光電変換効率、 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF)を示す。実験条件として、チタニアは一層目に PST-18NR(触媒化成)、二層目に Ti-Nanoxide D/SP(Solaronix 製)を使用し、色素に N719(Solaronix 製)を使用した。図5-4-1より、W膜厚が20~30nmで光電変換特性は増加し、60nm以上になると低下していることが確認できる。 V_{oc} 、 FF に関してはW膜厚に関する依存性は見られなかった。(図5-4-2)

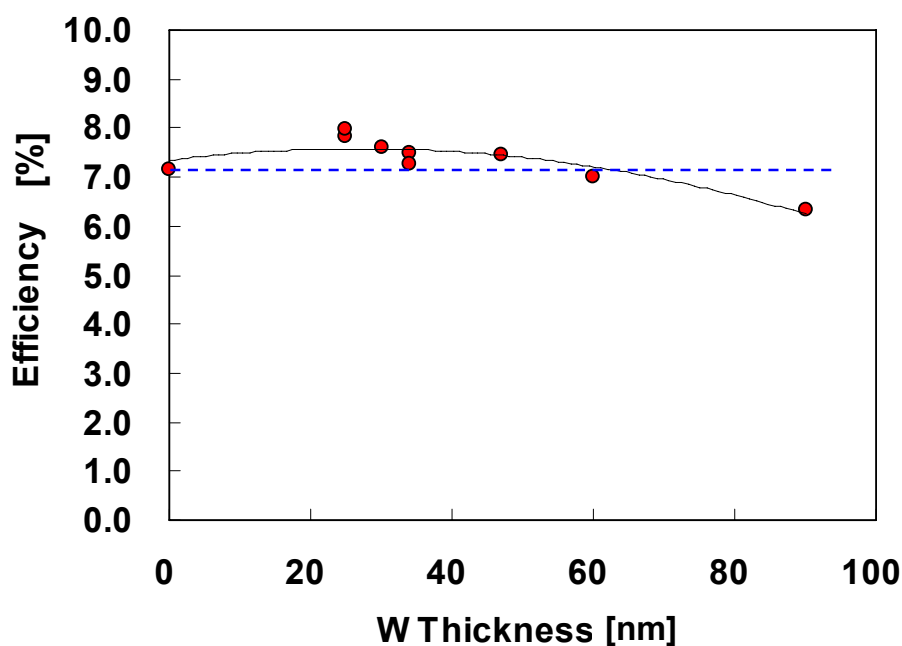


図5-4-1 W膜厚と光電変換効率の相関図

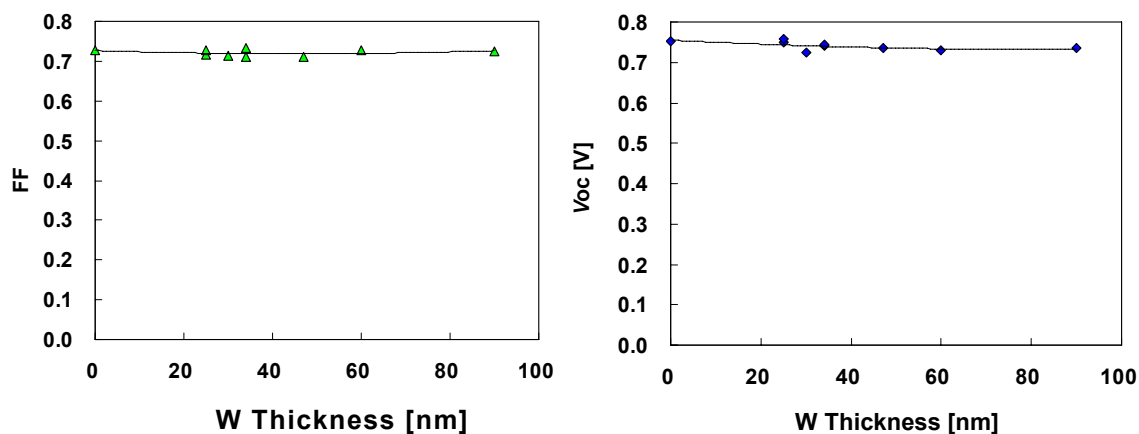


図5-4-2 (A) W膜厚と V_{oc} 、(B) W膜厚と FF の相関図

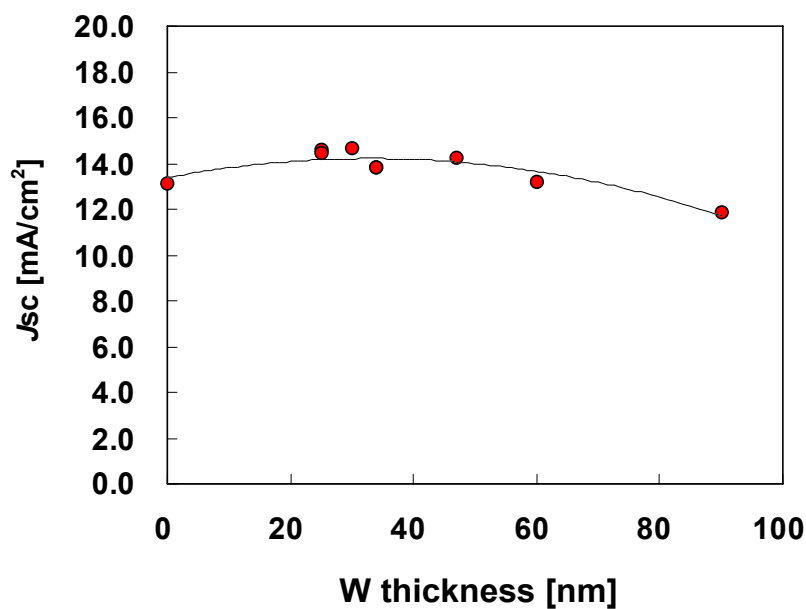


図5-4-3 W膜厚と J_{sc} の相関図

図5-4-3に J_{sc} との相関を示す。 J_{sc} との相関は W 膜厚と効率との相関と酷似しており、W 膜厚が 30nm の時に最も高い特性を示している。図5-4-4に膜厚 30nm の W 立体電極を使用した太陽電池特性を示す。図5-4-5に暗電流特性を示す。

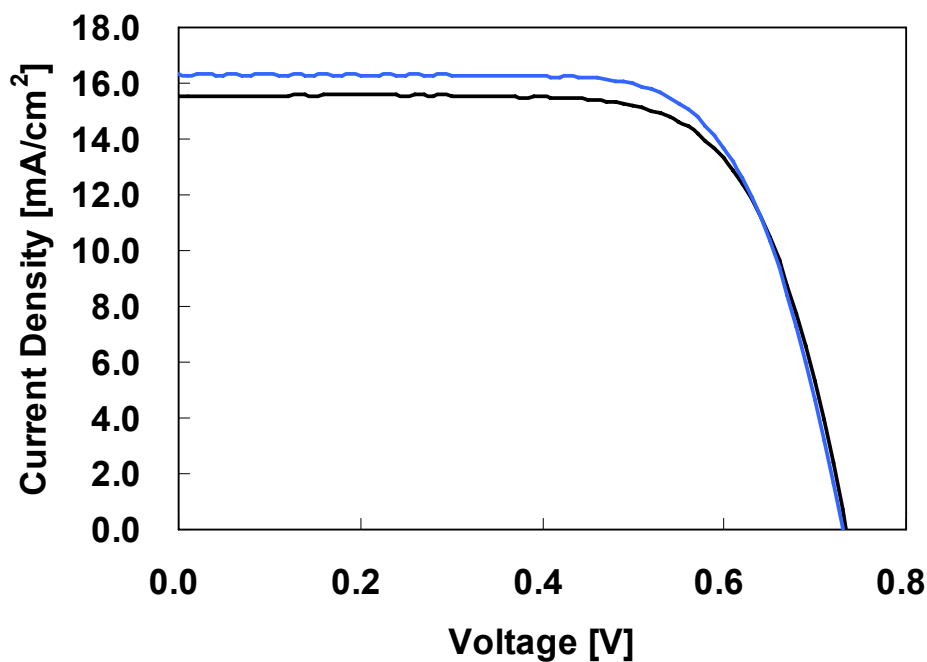
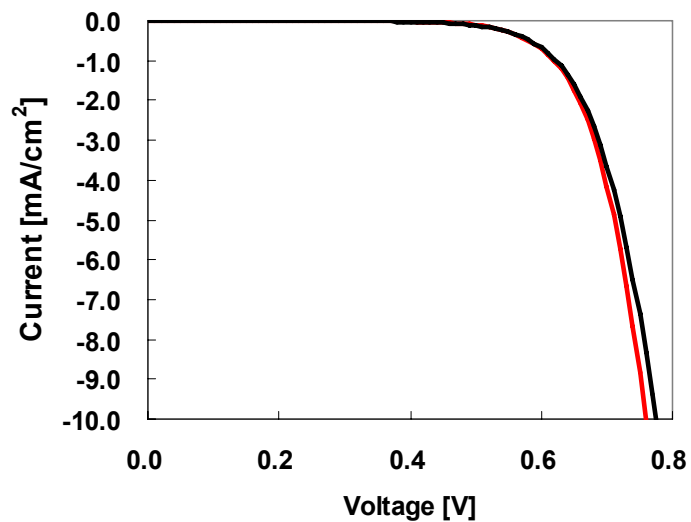


図5-4-4 W立体電極の太陽電池特性比較

— W立体電極あり(30nm) — W立体電極なし



— W立体電極あり(30nm) — W立体電極なし

図5-4-5 W立体電極の暗電流特性

立体電極を膜厚 30nm 設けることで、太陽電池セル内の界面抵抗が減少している事が考えられる。そこで、交流インピーダンス測定を行い立体電極ありとなしでの太陽電池セルの抵抗成分の比較を行った。結果を図 5-4-5 に示す。

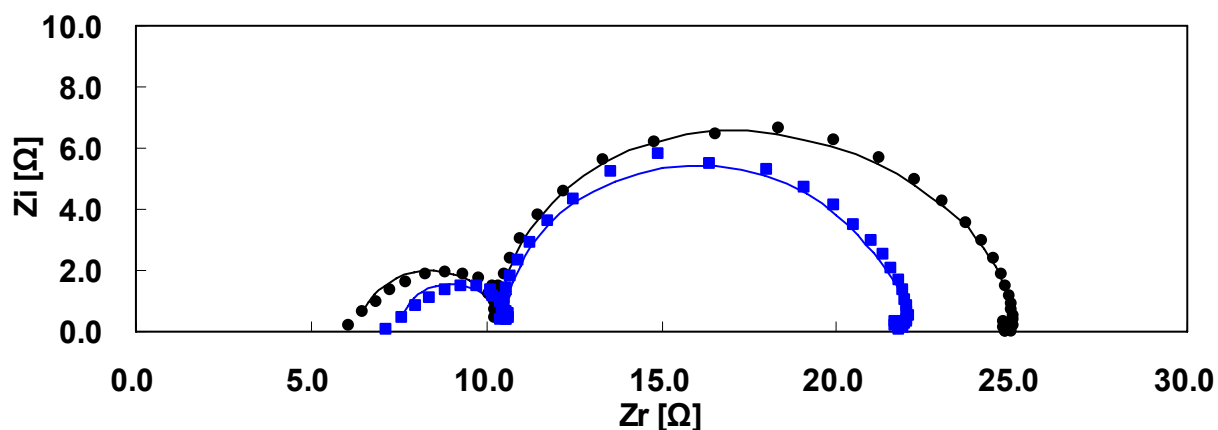


図 5-4-5 W 立体集電極を設けた色素増感太陽電池
の Cole-cole plots

■ W 立体電極あり(30nm) ● W 立体電極なし

W 立体集電極を設けたセルは Z_2 (TiO₂ / Dye / W / Electrolyte の界面抵抗成分) が減少していることが確認できる。図 5-4-5 から確認できるように暗電流は殆ど抑止されていない事から、W 立体電極が補助集電極として作用し太陽電池内部の抵抗を下げていると考えられる。

5-5 ポーラス W 立体電極

5-4の結果から、スパッタリング法で製膜したWの最適膜厚は30nmであったが、それ以上の膜厚にすると性能が低下してしまつた。しかし、図5-5-1に示すようにWを立体電極として使用した場合、シート抵抗が透明導電膜と同等またはそれ以下になるには膜厚が100nm以上必要であることがわかる。

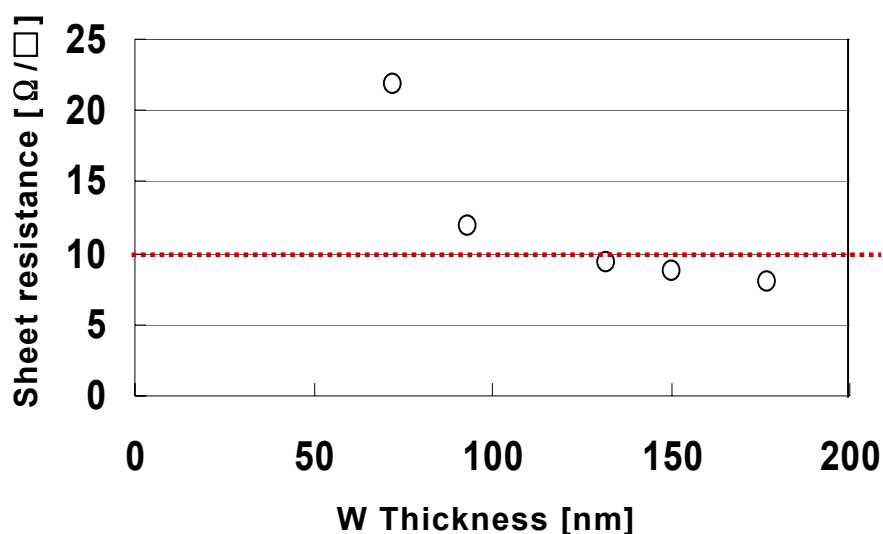


図5-5-1 W立体集電極のシート抵抗

--- 透明導電膜(FTO)シート抵抗

図5-5-2にW立体電極膜厚を増加させた時の、太陽電池特性を示す。

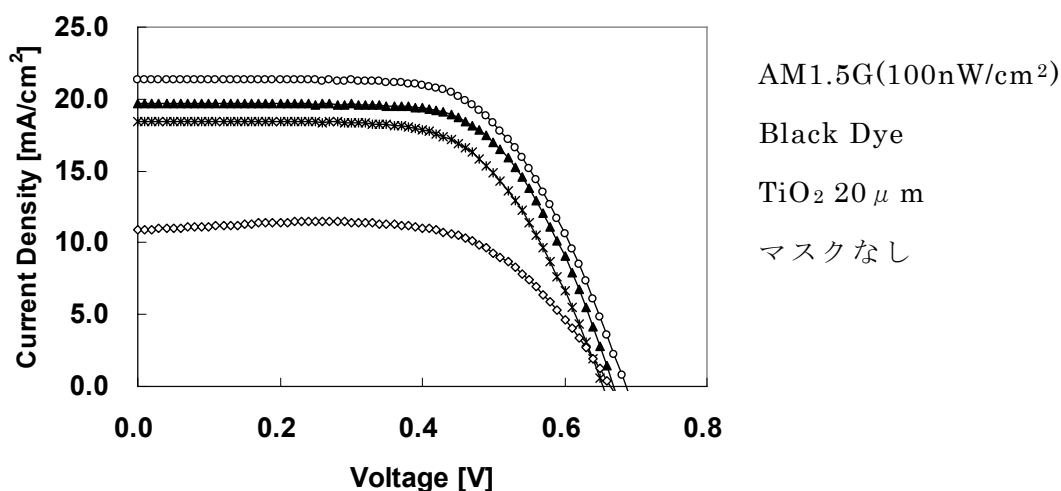


図5-5-2 W立体集電極の膜厚依存

○ 0nm ▲ 65nm * 110nm ◇ 125nm

W 膜厚を増加させると、太陽電池特性は大きく低下してしまい、 V_{oc} , J_{sc} , FF すべてが減少してしまう。これは、ヨウ素イオンの拡散が立体電極に阻害されてしまうことで、電子の流れが律速状態に陥る事が考えられる。また、W の表面積が増え、そこからヨウ素イオンに電子を渡す再結合の増加から V_{oc} が減少している事が考えられた。そこで、立体電極の導電性を保持しながら電解質のイオンが通過できるイオンパスを構築するため、W スパッタ膜を多孔質膜に改善する手法を検討した。

孔を空ける方法は次のように行った、 TiO_2 粒子の酸化亜鉛(ZnO)を混合し通常の TiO_2 層の上面に製膜する。W 立体電極を構築したあと、塩酸を使用して ZnO を取り除いた。図 5-5-3 に ZnO 処理なし、図 5-5-4 に ZnO 処理をした W 立体電極の表面 SEM 画像を示す。

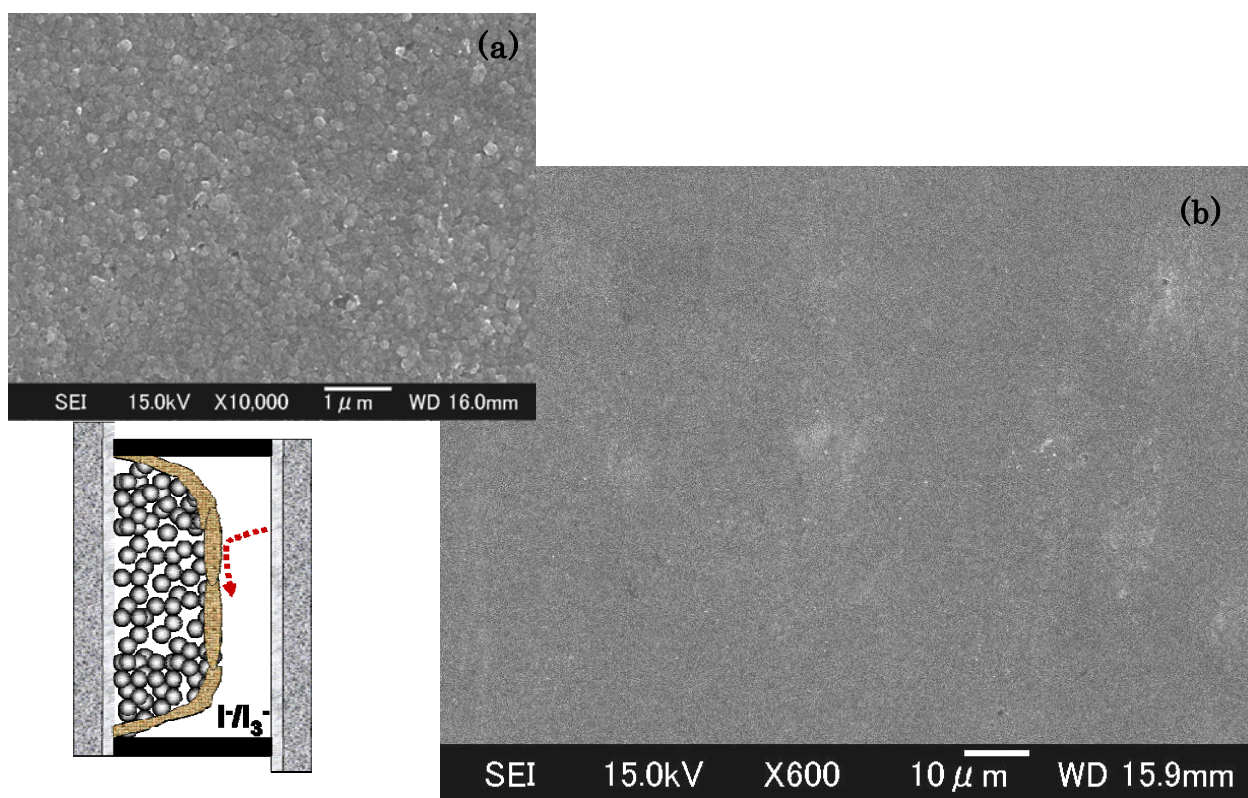


図 5-5-3 W 立体集電極の表面 SEM 画像(ZnO 処理なし)

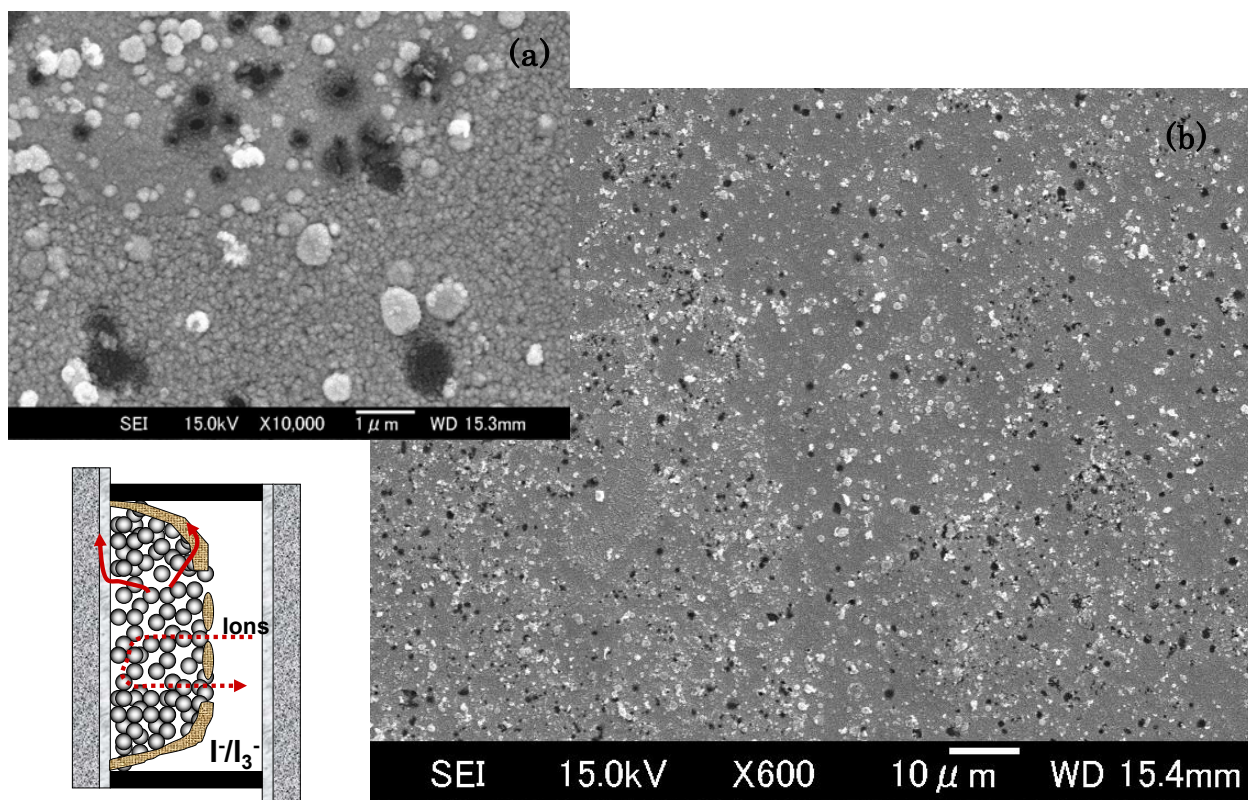


図 5 - 5 - 3 W 立体集電極の表面 SEM 画像 (ZnO 処理)

図 5 - 5 - 3 に示すように ZnO 処理によって $1\ \mu\text{m}$ ~ 数 100nm 程度の細孔がみられた。図 5 - 5 - 4 に太陽電池特性を示す。

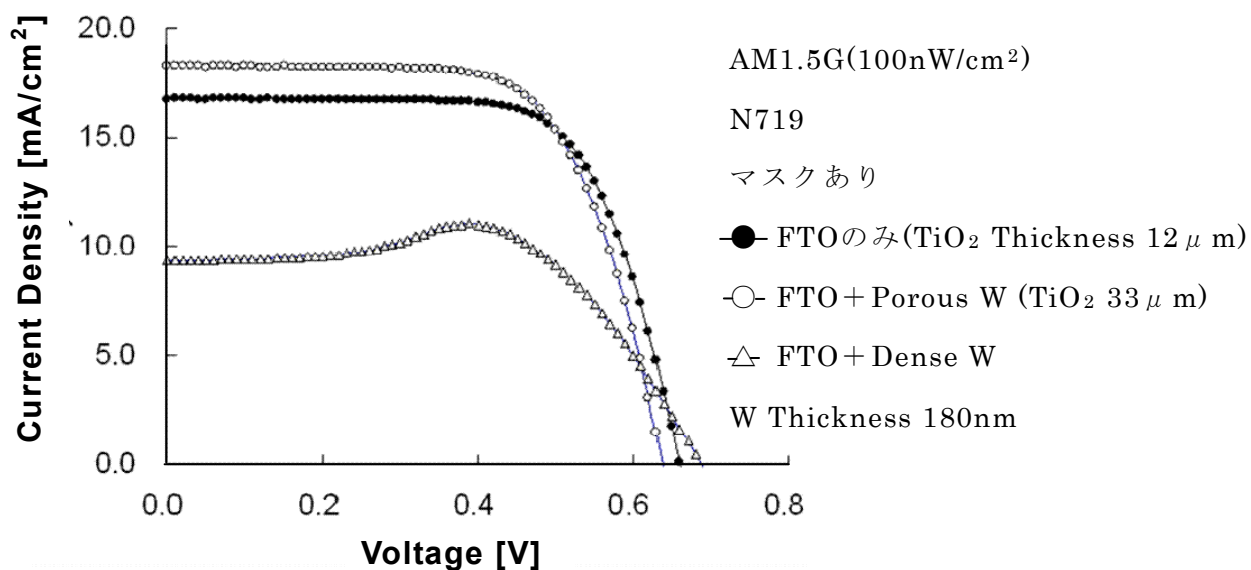


図 5 - 5 - 4 ポーラス W 立体集電極の太陽電池特性

図5-5-4より、多孔質処理を施したW立体電極では、膜厚 $12\mu\text{m}$ のFTOのみの太陽電池特性よりも、膜厚 $33\mu\text{m}$ の多孔質W立体電極を持つセルの方が高い J_{sc} を得ることができ変換効率が向上した。 TiO_2 膜厚を $33\mu\text{m}$ と厚くしているのは、長波長色素とRu色素の二層選択吸着セルを想定した為である。 V_{oc} が減少しているのは、W立体電極とヨウ素イオンの再結合が増加した事が原因であると考えられる。今後は、立体電極からの電子再結合を防ぐ処理が必要である事が分かった。また、図5-5-5に示すように多孔質立体電極は、 TiO_2 の膜厚が厚い方がより効果がある事が分かる。

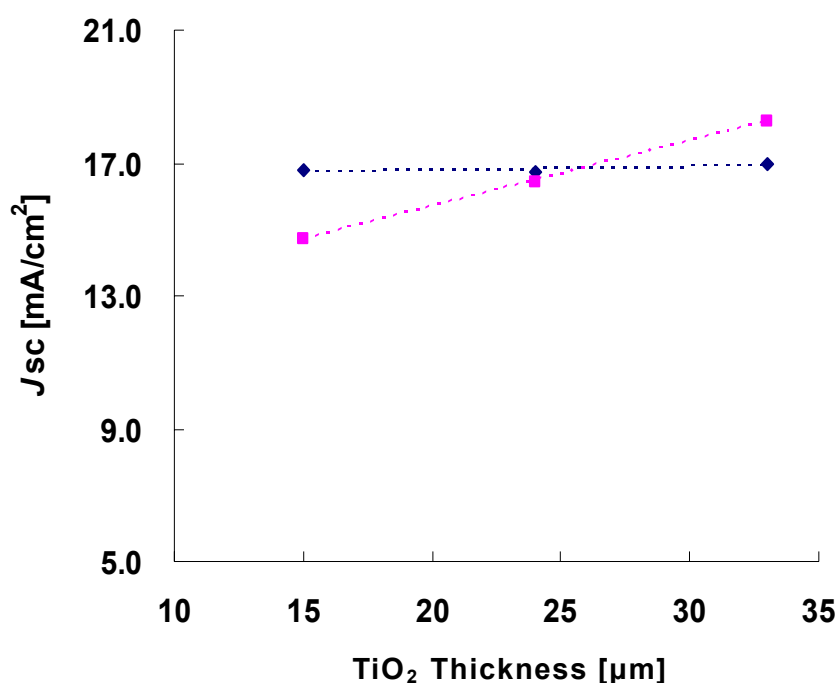


図5-5-4 ポーラスW立体集電極の TiO_2 膜厚依存性

◆ FTOのみ ■ FTO+Porous W

以上の結果から、 TiO_2 膜厚が $30\mu\text{m}$ を超える事が予想される色素二層選択吸着ハイブリット色素増感太陽電池では、多孔質構造を有する立体電極を使用することで J_{sc} が飽和することを防ぎ光電変換特性を向上させる事が可能であると期待できる。

第6章 結論

本論文では、色素増感太陽電池の最大の課題である高効率についての検討を行った。色素増感太陽電池は、他の太陽電池と電荷分離や電子輸送機構が、大きく異なっている為に高効率化へのプロセスが難しいとされている。特に電子の輸送機構に関して、半導体部分と電気化学の要素を含むためそれぞれの部分を最適化する事は当然として、この二つの要素の相互作用を最適化する必要があると考えられる。特にナノポーラスチタニア表面上に色素が吸着し、色素はヨウ素イオンから電子を享受する各界面をいかに制御できるかが、高効率色素増感太陽電池作製の鍵だと考えられる。

二酸化炭素超臨界流体による色素の吸着機構に関しては、現在も検討中であるが、チタニア表面上に単層均一により多くの色素を吸着できる手法であることを発見した。特に Ru 色素での色素の吸着例はなく世界で初めて成功した。また、Black Dye などの凝集を防ぐ、会合防止効果がある事を発見した。この効果は、従来の浸漬法で効果が出ない色素を利用できる可能性を秘めている。また、チタニア表面上に効果的に色素を吸着できる事で、デバイスの寿命が延びる事が期待できる。二酸化炭素超臨界で色素吸着を行うと、従来の浸漬法よりも設備費用などのコストが心配であるが、色素の吸着時間が大幅に短縮できるため短時間に多くデバイスが作製でき、人件費や管理費は抑えられる。また、二酸化炭素は大気に放出せずに繰り返し使用可能なので、二酸化炭素の排出量が大きく上昇する事もないと思われる。

色素増感太陽電池の実用化には高効率化も重要だが、製造コストを大きくしてしまっただけでは意味がない。いかに、低コストで変換効率をアップさせるかが重要であり、色素二層選択吸着法は、現在の太陽電池の構造に近いままで、光吸収能力を増加、広帯域化が可能であり従来の色素混合吸着よりも長波長色素を利用しやすい事が分かった。また、現在最も効率の高い Black Dye よりも光吸収能力の大きな色素増感太陽電池の作製に成功し、Black Dye 単体より高い J_{sc} を得た事で、世界最高効率の 11% を上回る色素増感太陽電池作製の可能性が見えてきた。今後は、 V_{oc} や FF の改善が必須になると考えられる。

立体電極の検討は、将来的に長波長応答の色素が開発され、長波長色素と Black Dye の二層選択吸着セルを作製するための検討であったが、立体電極のみで太陽電池として動作することが確認できた。この事は、色素増感太陽電池の将来を大きく変える可能性を秘めている。現在、色素増感太陽電池のなかで最も高いコストを占める透明導電膜が必要でなければ、低価格化が可能

となる。特にプラスチック基板で ITO が必要でなければ、大きなコストダウンとなる。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、立体電極を使用すれば、集電グリッドを使用せずに太陽電池性能を維持できる可能性がある。これも太陽電池作製のコストを抑える外に、集電グリッドを設けることで低下する光の受光面積をなくすことができる。

以上の事から、立体電極は色素増感太陽電池の低コスト化と高効率化が可能であり、今後の研究に期待が持てる。また、多孔質構造を有する立体電極を使用する事で色素二層選択吸着の特性をより効果的に利用できることが確認できた。

本論文では、色素増感太陽電池の高効率化に関する研究を行い、効率向上の指針を示すと共に、新しい色素吸着方法を確立できた。また従来にはない、色素二層吸着ハイブリッド色素増感太陽電池を作製し、既存の色素で高い変換効率を実現できる事を実証できた。これらの結果から、低コストかつ高効率色素増感太陽電池のプロセスが可能になったと言える。

参考文献

- [1]. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737, (1991)
- [2]. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993)
- [3]. M. K. Nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16835 (2005)
- [4]. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L638 (2006)
- [5]. S.Mikoshiha, S.Murai, H.Sumino and S.Hayase, *Chem. Lett.*, 918 (2002)
- [6]. S.Murai, S.Mikoshiha, H.Sumino and S.Hayase, *J. Photochem. Photobio. A. Chem.*, **48**, 33 (2002)
- [7]. T. Kato, A. Okazaki, S. Hayase, *Chem. Comm.*, 363 (2005)
- [8]. T. Kato, M. Fujimoto, T. Kado, S. Sakaguchi, D. Kosugi, R. Shiratsuchi, W. Takashima, K. Kaneto, and S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1105 (2005)
- [9]. T. Kato, T. Kado, S. Tanaka, A. Okazaki, and S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A626 (2006)
- [10]. T. Kato, and S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B117 (2007)
- [11]. R. Komiya, L. Han, R. Yamanaka, A. Islam, and T. Mitate, *J. Photochem. Photobio. A. Chem.*, **164**, 123 (2004)
- [12]. G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara, K. Tennakone, *Chem. Mater.*, **14**, 954 (2002)
- [13]. G.R.A. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, K. Tennakone, *Langmuir*, **14**, 954 (2002)
- [14]. G.R.A. Kumara, M. Okuya, K. Murakami, S. Kaneko, V.V. Jayaweera, and K. Tennakone, *J. Photochem. Photobio. A. Chem.*, **164**, 183 (2004)
- [15]. D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. E. Moser, R. H. Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4146 (2006)
- [16]. D. Kuang, C. Klein, S.Ito, J. E. Moser, R. H. Baker, N. Evans, F. Durioux, C.

- Grätzel, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **19**, 1133 (2007)
- [17]. S.Gunes, H. Neugebauer, and N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007)
- [18]. Z. S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara, and H. Arakawa, *Langmuir*, **21**, 4272 (2005)
- [19]. T. Kawashima, H. Matsui, and N. Tanabe, *Thin Solid Films.*, **445**, 241 (2003)
- [20]. H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coordination Chemistry Reviews.*, **248**, 381 (2004)
- [21]. T. Kasuga, M. Hanabusa, A. Hoson, *Langmuir*, **14**, 3160 (1999)
- [22]. Z.S.Wang, R.Katoh, A.Furube, A.V. Barzykin, H.Arakawa, M.Tachiya, *Coordination Chemistry Reviews*, **248**, 1195 (2004)
- [23]. K.Sayama, K. Hara, Y.Ohga, A.Shinpou, S.Sugab and H.Arakawa, *New J. Chem.*, **25**, 200 (2001)
- [24]. 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)
- [25]. S.Ito, S.M. Zakeeruddin, R.H.Baker, P.Liska, R.Charvet, Pascal Comte, M.K. Nazeeruddin, P.Péchy, M.Takata, H.Miura, S.Uchida, and M.Grätzel, *Adv. Mater.* **18**, 1202 (2006)
- [26]. D.Kuang, P.Wang, S.Ito, S. M. Zakeeruddin, and M.Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7732 (2006)
- [27]. K. Kitamura Bando, Y. Mitsuzuka, M. Sugino, H. Sugihara, K. Sayama, and H. Arakawa. *Chem. Lett.*, 853 (1999)
- [28]. A .Hauch, A.Georg, *Electrochimica Acta*, **46**, 3457 (2001)
- [29]. T.Hoshikawa, R.Kikuchi, K.Sasaki, and K.Eguchi, *Electrochemistry*, **70**, 675 (2002)
- [30]. M. Radecka, M. Wierzbicka, M. Rekas, *Physica B* , **351**, 121 (2004)
- [31]. Q.Wang, J.E. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14945 (2005)
- [31]. L. Han, N. Koide, Y. Chiba, and T. Mitate, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2432 (2004)
- [32]. L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui, and R. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213501 (2005)

- [33]. Kopidakis, N.Schiff, E. A. Park, N.G. Lagemaat, A. J. Frank, *J.Phys.Chem.B*, **104**, 3930 (2000)
- [34]. D. J. Fermin, H. D. Duong, Z. Ding, P-F. Brevet, H. Girault, *Phys. Chem. Chem Phys.*, **1**, 1461 (1999)
- [35]. T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D.Schlettwein, K. Funabiki, H. Minoura, *Electrochemistry*, **70**, 470 (2002)
- [36]. L. Dloczik, O. Heperuma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, I. Uhlendorf, *J.Phys.Chem.B*, **101**, 10281 (1997)
- [37]. G. Schlichthorl, S.Y. Huang, J.Sprague, A. J. Frank, *J.Phys.Chem.B*, **101**, 8141 (1997)
- [38]. P. E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, *J.Phys.Chem.B*, **101**, 2716 (1997)
- [39]. J. Schefold, *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 111 (1992)
- [40]. S.Nakade, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J.Phys.Chem.B*, **105**, 9150 (2001)
- [41]. A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *chemphyschem*, **4**, 859 (2004)
- [42]. S.Nakade, T. Kanzaki, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3480 (2005)
- [43]. S.Nakade, T. Kanzaki, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3488 (2005)
- [44]. S. Nakade, T. Kanzaki, Y. Wada, and S. Yanagida, *Langmuir*, **21**, 10803, (2005)
- [45]. F. Fabregat-Santiago, J.García-Cañadas, E.Palomares, J. N. Clifford, S.AHaque, J.R. Durrant, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquerta, *J. Appl. Phys.*, **96**, 6903 (2004)
- [46]. J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Sero, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13550 (2004)
- [47]. Montanari, I.Nelson, J.Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12203.(2002)
- [48]. Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1439 (2007)
- [49]. S.Ito, H. Matsuib, K. Okada, S. Kusano, T. Kitamurad, Y. Wadad, S. Yanagidad, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **82**, 421(2004)

- [50]. J. M. Kroon, N. J. Bakker¹, H. J. P. Smit¹, 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)
- [51]. M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **14**, 455 (2006)
- [52]. K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, *J. Photochem. Photobio. A. Chem.*, **164**, 193, (2004)
- [53]. N. Fuke, A. Fukui, Y. Chiba, R. Komiya, R. Yamanaka, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, L420 (2007)
- [54]. J.M. Rehm, G.L. McLendon, Y.Nagasawa, K.Yoshihara, J.Moser. M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9577 (1996)
- [55]. Miguel A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **13**, 209 (2005)
- [56]. I. L. Repins, B. J. Stanbery, D. L. Young, S. S. Li, W. K. Metzger, C. L. Perkins, W. N. Shafarman, M. E. Beck, L. Chen, V. K. Kapur, D. Tarrant, M. D. Gonzalez, D. G. Jensen, T. J. Anderson, X. Wang, L. L. Kerr, B. Keyes, S. Asher, A. Delahoy, B. Von Roedern, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **14**, 25 (2006)
- [57]. F. Dimorth, S. Kurtz, *MRS BULLETIN*, **32**, 231 (2007)
- [58]. A. Luque, A. Marti, A. J. Nozik, *MRS BULLETIN*, **32** 237 (2007)
- [59]. A. J. Nozik, *Physica E*, **14**, 115 (2002)
- [60]. R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Phys.Rev. Lett.* **92**, 186601 (2004)
- [61]. M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **18**, 789 (2006)
- [62]. M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.* **150**, G488 (2003)
- [63]. N. N. Bwana, *Current Applied Physics*, (2008) (in press)
- [64]. S. Pavasupree, S. Ngamsinlapasathian, M. Nakajima, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobio. A. Chem.*, **184**, 163 (2006)
- [65]. Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P.

- Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, M.Grätzel, *Inorg. Chem.* **38**, 6298 (1999)
- [66] Md. K. Nazeeruddin, P. P'echy and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 1705 (1997)
- [67] G. Wolfbauer, A. M. Bond, G. B. Deacon, J. Howitt, D. MacFarlane, L. Spiccia, *J. Electrochem. Soc.* **148**, E97 (2001)
- [68] Md K. Nazeeruddin, P. Pe'chy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, Valery Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, Michael Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1613 (2001)
- [69] C. Bauer, B. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12693 (2002)
- [70] Z.S.Wang, T.Yamaguchi, H.Sugihara, H.Arakawa, *Langmuir*, **21**, 4272 (2005)
- [71]. J.S.Wilkes, M.J.Zaworotko, *Chem. Commun.* 965 (1992)
- [72]. P. Bonhote, A.P.Dias, N.Papageorgiou, K.Kalyanasundaram, M.Grätzel, *Inorg. Chem.* **35**, 1168 (1996)
- [73]. Y.Yoshida, K.Muroi, A.Otsuka, G.Saito, M.Takahashi, T.Yoko, *Inorg. Chem.* **43**, 1458 (2004)
- [74]. T.Kuppers, E.Bernhardt, H.Willner, H.W. Rohm, M.Kockerling, *Inorg. Chem.* **44**, 1015 (2005)
- [75]. D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, *Green Chem*, **4**, 444 (2002)
- [76]. C.J.Barb, F.Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F.Lenzmann, V.Shklover, M.Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3157 (1997)
- [77]. T.N. Murakami, M. Grätzel, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 572 (2008)
- [78]. J.H.Yum, S.R.Jang, P.Walter, T. Geiger, F.Nuesch, S.Kim, J.Ko, M.Grätzel, M.K.Nazeeruddin, *Chem. Commun.*, 4680 (2007)
- [79]. P.Zuoa, C.Li, Yi-Shi.Wu, Xi-Cheng. Ai, Xue-Song Wang, Bao-Wen. Zhang, Jian-Ping. Zhang, *J. Photochem. Photobio. A.Chem.***183**,138 (2006)
- [80]. F. Veraa, R. Schreblera, E. Munoz, C. Suarez, P. Curya, H. Gomeza, R. Cordovaa, R.E. Marottib, E.A. Dalchiele, *Thin Solid Films* **490**,182 (2005)

-
- [81]. W.Kubo, A.Sakamoto, T.Kitamura, Y.Wada, S.Yanagida, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.***164**, 33 (2004)
- [82]. M.Murayama, T.Mori, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1664 (2007)
- [83]. M.Durr, A.Bamedi, A.Yasuda, G.Nelles, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3397 (2004)
- [83]. Kwang-Soon Ahna, Sung Jong Yoo, Moon-Sung Kang, Ji-Won Lee, Yung-Eun Sung, *Journal of Power Sources*, (2007) (inpress)

学会発表

1. 色素増感太陽電池の光閉じ込めによる効率向上
第 41 回化学関連支部合同九州大会 北九州国際会議場、7/17、(2004) 2_4.80
尾込裕平、小田敏宏、門孝、早瀬修二
2. 超臨界を使った色素吸着、ブロック分子吸着と色素増感太陽電池特性
電気化学会第 72 回大会 熊本大学、4/1-3、(2005) 3P01
尾込裕平、坂口昇平、門孝、高嶋授、金藤敬一、山下浩一、早瀬修二
3. 二酸化炭素超臨界流体を使った色素吸着及びブロック分子吸着による増感太陽電池の性能向上
第42回化学関連支部合同九州大会 北九州国際会議場、7/2、(2005) 3_4.58
尾込裕平、坂口昇平、門孝、高嶋授、金藤敬一、山下浩一、早瀬修二
4. 超臨界二酸化炭素による色素吸着とタンデム型色素増感太陽電池
2005年日本化学会西日本大会 山口大学 10/22-23, (2005), 1B12
尾込裕平、坂口昇平、河野充、山口能弘、早瀬修二
5. 二酸化炭素超臨界中での色素選択吸着を用いたセル内タンデム型色素増感太陽電池
日本化学会第 86 春季年会、日本大学 3/27-30, (2006), 1A5-17
尾込裕平、坂口昇平、河野充、山口能弘、早瀬修二
6. セル内タンデム型色素増感太陽電池の作製
電気化学会第 73 回大会 首都大学東京 4/1-3, (2006), 2I04
尾込裕平、坂口昇平、河野充、山口能弘、早瀬修二
7. チタニア半導体電極に注目した色素増感太陽電池の高効率化
2006 年秋季 第 67 回応用物理学会学術講演会、立命館大学 8/29-9/1, (2006), 31p-N-8
尾込裕平、門孝、井手謙一、白土竜一、山口能弘、河野充、早瀬修二

8. チタニア電極内に集電極を設けた色素増感太陽電池
2006年電気化学秋季大会 同志社大学 9/14-15, (2006), 1B20
尾込裕平、平野浩太郎、緒方大輔、吉田頼司、白土竜一、早瀬修二
9. 選択的色素吸着による高効率色素増感太陽電池
2006年電気化学秋季大会 同志社大学 9/14-15, (2006), 1B29
尾込裕平、井手謙一、山口能弘、河野充、早瀬修二
10. 色素選択吸着によるハイブリット型色素増感太陽電池
日本化学会第87春季年会、関西大学 3/25-28, (2007), 1B9-51
尾込裕平、井手謙一、渡嘉敷真哉、門孝、山口能弘、河野充、早瀬修二
11. ブラックダイの会合防止効果を有する有機色素を用いた色素増感太陽電池
日本化学会第87春季年会 関西大学 3/25-28, (2007), 2B9-46
尾込裕平、渡嘉敷真哉、井手謙一、門孝、山口能弘、河野充、早瀬修二
12. 2種類の色素を吸着させたハイブリット色素増感太陽電池
電気化学会第74回 東京理科大学 3/29-30, (2007), 1A04
尾込裕平、渡嘉敷真哉、井手謙一、山口能弘、河野充、早瀬修二
13. 色素増感太陽電池の電荷分離界面制御
第56回高分子学会年次大会 国立京都国際会館 5/29-31 (2007), 3K07
尾込裕平、坂口昇平、渡嘉敷真哉、井手謙一、山口能弘、河野充、早瀬修二
14. 立体電極を使った色素増感太陽電池
2007年秋季 第68回応用物理学会学術講演会 北海道工業大学 9/4-8 (2007), 7a-ZN-3
柏洋平、尾込裕平、平野浩太郎、山口能弘、河野充、早瀬修二
15. 加圧二酸化炭素中での色素吸着を用いたポーラスチタニアの二層選択吸着機構
日本化学会第88春季年会 立教大学 3/26-30, (2008), 1B4-38

尾込裕平、藤田理久、野間裕介、飯塚恵太、坂口昇平、山口能弘、河野充、
早瀬修二

〈国際学会〉

Dye sensitized solar cells fabricated by using super critical CO₂ fluid

Pusan-Kyeongnam Joint Symposium on High Polymers (12th) and Fibers (10th)

Kyushu-Seibu,

Kitakyushu International Conference Center, Kitakyushu, 2005,10/3-5

Yuhei Ogomi, Shohhei Sakaguchi, Shuhei Tanaka, Yoshihiro Yamaguchi, Mituru Kohno
and Shuzi Hayase

Fabrication of Three-dimensional TiO₂ electrodes for hybrid Dye sensitized solar cells

The 2nd Korea-Japan Bilateral Joint Workshop on Dye-sensitized and Organic Solar Cell,

Korean Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, Korea, 2007, 8/30-31

Yuhei Ogomi, Youhei Kashiwa, Shinya Tokashiki, Yoshihiro Yamaguchi, Mituru Kohno
and Shuzi Hayase

発表論文

1. Yuhei Ogomi, Shohei Sakaguchi, Takashi Kado, Mitturu Kohno, Yoshihiro Yamaguchi, and Shuzi Hayasea
Ru Dye Uptake under Pressurized CO₂ Improvement of Photovoltaic Performances for Dye-Sensitized Solar Cells
Journal of the Electrochemical Society, **2006**, 153(12), A2294

2. Yuhei Ogomi, Takehito Kato, and Shuzi Hayase
Dye Sensitized Solar Cells Consisting of Ionic Liquid and Solidification
Journal of Photopolymer Science and Technology, **2006**, 19 (3), 403-408

3. Yuhei Ogomi, Shohei Sakaguchi, Shuzi Hayasea
Dye-sensitized solar cells with high efficiency: from interface control to solidification
Proceedings of SPIE (Organic Photovoltaics VIII) **2007**, 6656 665606-1

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、終始懇切親身なご指導とご鞭撻を賜りました九州工業大学大学院生命体工学研究科 早瀬修二教授に心から感謝いたします。

本研究を学位論文としてまとめる際に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、安田隆助准教授、高島授准教授、ならびに九州工業大学工学部 白土竜一准教授に、心より謝意を表します。

NEDO プロジェクト共同研究にてお世話になりました、新日鐵化学株式会社 先進化学技術研究所 山口能弘氏、河野充氏に感謝の意を表します。

九州工業大学大学院生命体工学研究科 早瀬研究室を卒業された、門孝氏、加藤岳仁氏には研究のご意見、ご指摘を頂きました、お礼と感謝の意を表します。

また、同研究室所属で同期である坂口昇平氏、藤本誠氏、吉田頼司氏、別府貴幸氏の協力に感謝いたします。

また、その他の早瀬研究室 卒業生ならびに在校生にも支援、ご協力頂きました。改めて感謝の意を表します。

最後に著者の研究や生活を支援して頂いた両親と、姉智子に深く感謝しお礼の意を表します。

本研究は、多くの方々の御支援、御協力に支えられ、多くの成果を出して頂きました。

諸氏に改めて感謝の意を表します。

なお、本研究は独立行政法人・新エネルギー技術開発機構(NEDO)の助成により行われました。

関係者各位に感謝の意を表します。

2008年3月