

プラスチック基板を用いた軽量・フレキシブル
色素増感太陽電池の高性能化とサブモジュール
の作製に関する研究

東京理科大学大学院

総合化学研究科

柴山 直之

目次

第 1 章 序論	1
1-1. 背景.....	2
1-2. 太陽電池の原理.....	2
1-3. 色素増感太陽電池	3
1-3-1. 色素増感太陽電池のさきがけ	3
1-3-2. 色素増感太陽電池の開発.....	5
1-3-3. 色素増感太陽電池の動作原理	5
1-4. 色素増感太陽電池の構成要素	8
1-4-1. 酸化物半導体層	8
1-4-2. 電解液.....	10
1-4-3. 対向電極	12
1-4-4. 増感色素	12
1-5. フレキシブル色素増感太陽電池.....	23
1-5-1. フレキシブル色素増感太陽電池の構造.....	24
1-5-2. 基板に透明プラスチックフィルムを用いたフレキシブル色素増感太陽電池	24
1-5-3. フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュール	26
1-6. 博士論文研究の目的	27
 第 2 章 Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを用いたガラス基板共増感型 色素増感太陽電池の作製	 36
2-1. 背景.....	37
2-2. 実験方法	38
2-2-1. FTO ガラス基板を用いた TiO_2 光電極と色素増感太陽電池の作製	38
2-2-2. 太陽電池の作製と光電変換特性の評価.....	38
2-3. 結果と考察.....	39
2-3-1. 増感色素の光学特性.....	39
2-3-2. 高温焼結により作製した TiO_2 光電極に対する増感色素の吸着速度	39
2-3-3. IR スペクトルを用いた増感色素の吸着サイトの確認	43
2-3-4. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用した共増感型色素増感太陽電池の性能	44
2-4. 結論.....	49

第3章 Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを用いたプラスチック基板共増感型

色素増感太陽電池の作製	52
3-1. 背景.....	53
3-2. 実験方法	54
3-2-1. TiO_2 ペーストの作製.....	54
3-2-2. LHE (Light Harvesting Efficiency) に用いる色素増感 TiO_2 光電極の作製	54
3-2-3. ITO-PEN フィルム基板を用いた TiO_2 光電極の作製とフレキシブル色素増感太陽電池の作製	55
3-2-4. 太陽電池の作製と光電変換特性の評価.....	55
3-2-5. 太陽電池の電荷移動解析.....	55
3-3. 結果と考察.....	56
3-3-1. 増感色素の光学特性.....	56
3-3-2. 常温プレス法で作製した TiO_2 層に対する増感色素の吸着速度	56
3-3-3. Black dye と NI5 または YNI-2 との LHE スペクトルに関する検討.....	60
3-3-4. 平面プレス法で作製した TiO_2 光電極上に吸着した増感色素の IR による観察	60
3-3-5. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用したフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の性能.....	65
3-3-6. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用したフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の電荷移動解析	69
3-3-7. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用したフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の EIS 測定結果	70
3-3-8. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用したフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の高性能化	70
3-4. 結論.....	76

第4章 ロールプレス法を用いて作製したプラスチック基板色素増感太陽電池の性能.

80

4-1. 背景.....	81
4-2. 実験方法	82
4-2-1. TiO_2 光電極の作製	82
4-2-2. フレキシブル色素増感太陽電池の作製とその評価	82
4-3. 結果と考察.....	83
4-3-1. 平面プレス法とロールプレス法の比較.....	83
4-3-2. TiO_2 光電極の膜厚が性能に与える影響.....	90
4-3-3. プレス法の違いが TiO_2 光電極の表面形状に与える影響.....	91

4-3-4. フレキシブル色素増感太陽電池の大面积化の検討.....	91
4-4. 結論.....	97

第5章 ロールプレス法を用いて作製したプラスチック基板色素増感太陽電池

サブモジュールの作製.....	99
5-1. 背景.....	100
5-2. 実験方法.....	101
5-2-1. TiO_2 ペーストの作製.....	101
5-2-2. 5 mm 角サイズの TiO_2 光電極の作製.....	101
5-2-3. Ag 集電配線付き 5 cm 角サイズの TiO_2 光電極の作製.....	101
5-2-4. フレキシブル色素増感太陽電池の作製と評価.....	103
5-3. 結果と考察.....	103
5-3-1. スクリーン印刷が可能なフレキシブル色素増感太陽電池用 TiO_2 ペーストの開発	103
5-3-2. 三種類の TiO_2 ペーストの用いたフレキシブル色素増感太陽電池の性能比較.....	104
5-3-3. フレキシブル色素増感太陽電池用 Ag 集電配線の形成.....	107
5-3-4. Ag 集電配線の劣化原因の解析.....	108
5-3-5. Ag 集電配線を持つ 5 cm 角フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製 とその評価.....	114
5-4. 結論.....	119

第6章 ロールプレス法を用いて作製したプラスチック基板色素増感太陽電池サブモジュールの高性能化.....

6-1. 背景.....	122
6-2. 実験方法.....	123
6-2-1. TiO_2 ペーストの作製.....	123
6-2-2. TiO_2 膜厚の異なる 5mm 角 TiO_2 光電極の作製.....	123
6-2-3. 5 cm 角サブモジュール用 TiO_2 光電極の作製.....	123
6-2-4. フレキシブル色素増感太陽電池の作製と評価.....	124
6-2-5. フレキシブル色素増感太陽電池の諸特性.....	124
6-3. 結果と考察.....	125
6-3-1. TiO_2 光電極の最適膜厚の検討.....	125
6-3-2. サブモジュールに使用する TiO_2 光電極の作製.....	131
6-3-3. フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの変換効率の向上.....	134

6-3-4. 増感色素として Black dye と NI5 を共増感させて用いたフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製.....	138
6-4. 結論.....	141
第 7 章 総括.....	143

第 1 章

序論

1-1. 背景

産業革命以降、人類の社会基盤に変革が起き、豊かな生活を営めるようになった。この生活は、石油や石炭などの化石燃料を大量に消費することにより成立している。しかし、化石燃料は有限であり、枯渇の懸念が常につきまとっている。さらに、化石燃料の燃焼により大量に排出される二酸化炭素を始めとした温室効果ガスは、地球規模での気候変動と生態系への悪影響を及ぼすため、深刻な環境問題となっている。この課題を避けるために、二酸化炭素等の温室効果ガスを排出せず、発電コストの安い原子力発電所の導入が世界各地で進んだ。しかし、2011年3月に発生した福島第一原子力発電所事故に代表される原子力発電所事故がひとたび発生すると、人類にとって取り返しのつかない事態を招くため、欧州を中心として原子力発電所の廃止を決定する国が出てきている。ここで、フラーレンの発見で1996年にノーベル化学賞を受賞した R. E. Smalley は、今後 50 年で人類が直面しそうな問題として、10 の課題を提起しており、その中でエネルギー問題を第 1 位、環境問題を第 4 位に挙げている。[1] このことは、化石燃料や原子力に代わる資源枯渇の恐れがなく、安全なエネルギー源の開発が急務であることを示唆している。

太陽光、風力、地熱、バイオマス等の再生可能エネルギーは、二酸化炭素等の温室効果ガスを発生することなく、絶えずエネルギー源が補充されるため、化石燃料等の枯渇性エネルギーと異なり、枯渇する心配がない。この中でも太陽光は世界中どこでも利用可能であると共に供給されるエネルギー量が莫大であるため、魅力的なエネルギー源である。人類が太陽光を使用可能なエネルギーへと変換する方法として、太陽電池があげられる。例えば、254 km × 254 km の太陽電池をサハラ砂漠に配置することで、全世界で消費されるエネルギーを賄うことができると試算されている。[2] この太陽電池は、(1) 発電機等の駆動部がないため、静かでクリーンなエネルギーが製造可能。(2) 装置の維持が容易である。(3) 装置の規模に係らず一定効率で発電可能。(4) 量産性に優れており、量産スケールの拡大により、低コスト化が可能である等の特徴を有している。そのため、上記の特徴を持つ太陽電池は、欧州や日本で設置のために補助金を交付し、太陽電池の導入を推進している。その結果、2013 年には累計で 130 GW の導入量がある。[3] しかし、地球規模のエネルギー問題を根本的に解決するには、補助金に頼らずに太陽電池を導入する必要がある、一般的に供給されている電力の料金よりも安価であることが必要になる。国内では独立行政法人新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)と経済産業省が策定したロードマップ PV2030+において西暦 2030 年までに事業所用の電力料金(¥7/kWh)以下の発電コストを持つ太陽電池システムの開発を目標として掲げている。この目標値は、現在普及しているシリコン系太陽電池や化合物系太陽電池では達成が困難であり、製造コストが安価であり、かつ、高性能な太陽電池の開発が求められている。

1-2. 太陽電池の原理

太陽電池には、電荷分離メカニズムによって、p-n 接合型、ドナーアクセプター型、量子

ドット型、色素増感型の4種類に分類することができる(Fig.1-1)。Fig.1-1 (a)に p-n 接合型太陽電池の電荷分離メカニズムと発電メカニズムを示す。Si 系太陽電池や化合物半導体系太陽電池は、この p-n 接合型の発電メカニズムを持つとされている。シリコン系太陽電池は、4 価の Si に対して 5 価の P をドーピングした n-Si 半導体と Si に対して 3 価の B をドーピングした p-Si 半導体とを接合させた構造になっている。この 2 種類の半導体を接合させるとそれぞれの半導体のフェルミ準位のエネルギーが等しくなるように、価電子帯と伝導帯にエネルギー勾配が生まれる。光照射によりそれぞれの半導体は光励起し、価電子帯にホールが、伝導帯には電子が生成する。p 型半導体のキャリアはホールであり、n 型半導体のキャリアは電子であるため、生成したホールは p 型半導体内へ移動し、電子は n 型半導体内へ移動することで電荷分離が促進される。このとき、p 型半導体と n 型半導体のフェルミ準位の差が光起電圧(V_{ph})に相当する。移動した電子とホールが光電流として外部回路にとりだされることで太陽電池として機能する。化合物半導体太陽電池の一つである CIGS 太陽電池では、Cu, In, Ga, Se からなる p 型半導体と n 型半導体である ZnO や CdS を組み合わせ、さらに、p 型半導体と n 型半導体の間にバッファ層を設けた構造となっている。化合物半導体太陽電池のもう一つ代表例である CdTe 太陽電池では、p 型半導体として CdTe を用いており、n 型半導体として CdS を用いている。これらの化合物半導体太陽電池の特徴として、発電層の光吸収係数が高いため、薄膜化が可能である。そのため、資源的制約を受けにくい特徴を持っている。

Fig.1-1 (b)に有機薄膜太陽電池の発電メカニズムを示す。電子供与体分子である P3HT [poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)]などの導電性高分子と電子受容体であるフラーレン誘導体を接合した構造を持っている。この有機薄膜太陽電池に光が照射されると電子供与分子で電子とホールが対になった励起子が生成する。この励起子が電子供与体と電子受容体の界面へと移動し、電子供与体中の励起子から電子受容体へと電子が供与され、電子を供与した電子供与体はホールができる。分離された電子とホールが外部回路へ流れることで太陽電池として機能する。[4]

量子ドット型太陽電池は、半導体の結晶サイズを 10 nm 以下まで微細化すると、量子閉じ込め効果により、エネルギー準位が離散し、価電子帯と伝導帯間の禁制帯内に新たな中間バンドを形成する。この中間バンドの存在により、高エネルギーを持つ短波長領域から長波長領域までの光を吸収できるようになるため、高い電流値を得ることが可能である。しかし、現在のところ中間バンドの存在により電圧低下が生じる課題を抱えている。[5]

1-3. 色素増感太陽電池

1-3-1. 色素増感太陽電池のさきがけ

色素増感太陽電池のさきがけとなる研究は H. Tributsch らによる分光増感現象の研究に始まる。[6] その後、H. Tsubomura らにより、粒子径が μm サイズの ZnO を用いた多孔質半導体、色素、ヨウ素レドックス、白金電極を組み合わせることで、色素増感太陽電池の

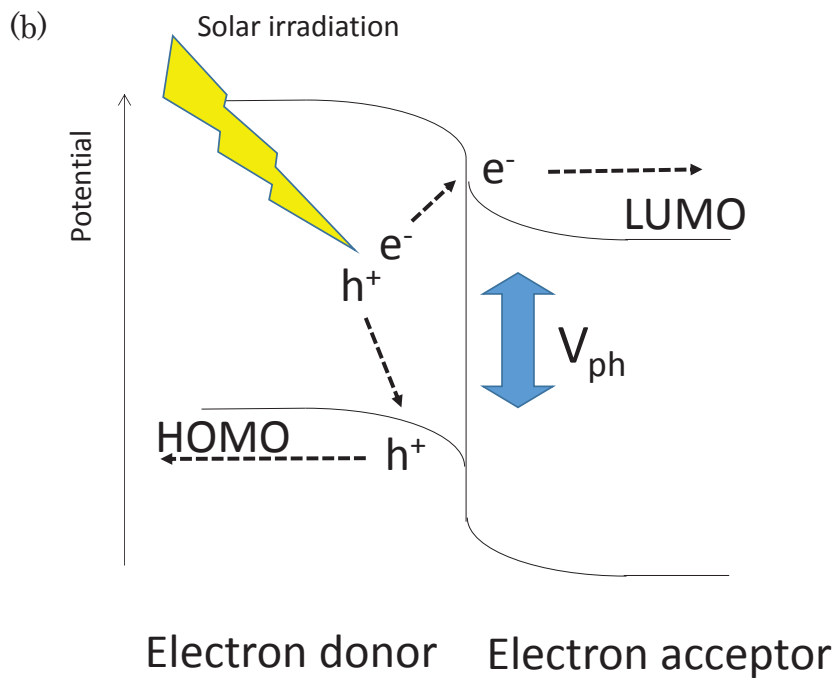
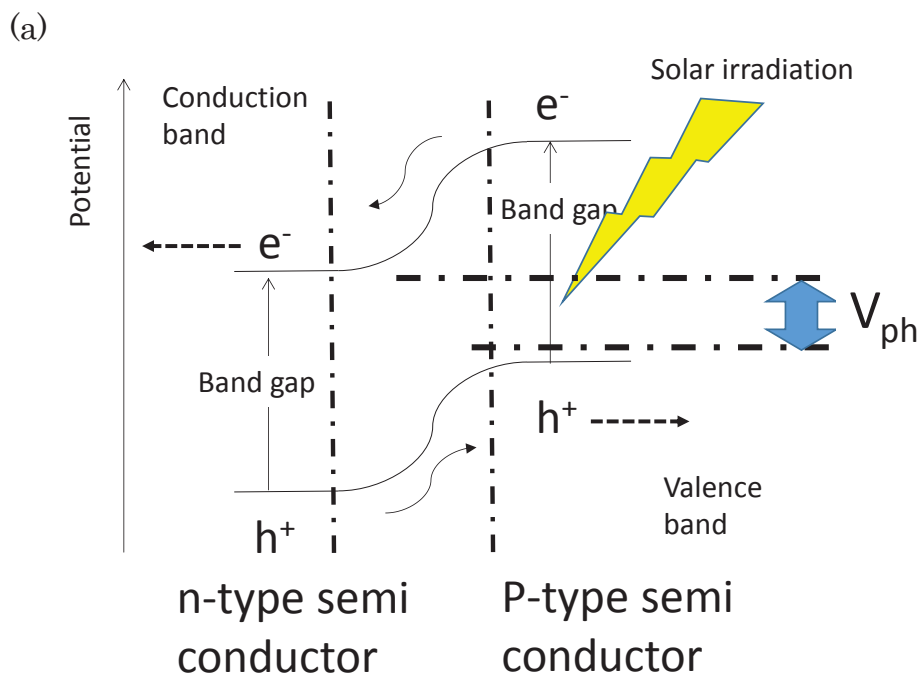


Fig. 1-1 Charge separation mechanism of n-p type junction solar cells (a) and donor-acceptor type solar cells (b).

原型が構築された。[7] この色素増感太陽電池の電荷移動メカニズムは植物の光合成に倣っている。Fig.1-2 に光合成の電荷移動メカニズムを示す。[8] 植物は光合成反応を行う際に、アンテナ複合体であるクロロフィルなどの色素を含む光吸収を担う複合タンパク質(P680 と P700)とエネルギー輸送を担う部分からなる。光合成反応では、P680 と P700 が光を吸収し、基底状態から励起状態に電子が遷移し、この電子はエネルギー準位の安定な物質へと順に移動する。電子を放出して酸化状態になった P680 および P700 は光合成系内のレドックスシステムにより還元される。光合成反応では、この一連の過程を経ることにより H_2O の酸化に伴う O_2 の生成と CO_2 と H_2O から糖が合成される。この Z スキームと呼ばれる一連の過程は電子移動過程の量子効率がほぼ 100%であるため非常に効率の高い反応である。光合成と色素増感太陽電池の電荷移動過程は類似しているため、色素増感太陽電池の量子効率も高いことが予想される。

1-3-2. 色素増感太陽電池の開発

ローザンヌ工科大学の B. O'Regan と M. Grätzel により、色素増感太陽電池は開発された。[9] H. Tsubomura らにより開発された原型の色素増感太陽電池は、変換効率が非常に低かった。[5] これは、増感色素の光吸収量が少ないことが主要因であると考えられた。B. O'Regan と M. Grätzel はこの問題を解決するために、半導体電極に TiO_2 ナノ粒子を用いることで高い比表面積を確保しつつ、増感色素としてルテニウム錯体を用いることで H. Tsubomura らが開発した色素増感太陽電池よりも吸収領域を拡大しつつ、高い光捕集効率を達成し、変換効率を高めた。これにより、変換効率を 7% まで大幅に向上させることに成功した。Grätzel らが開発した色素増感太陽電池の構造は、増感色素を担持させた多孔質酸化半導体光電極、レドックスメディエーターとしてヨウ素を有機溶媒に溶解させた電解液、還元触媒として白金を用いた対向電極から構成されている。Fig.1-3 に M. Grätzel 型色素増感太陽電池の構造を示す。現在では、色素増感太陽電池の公認変換効率は 11.9%であり、実用化されている a-Si 太陽電池の公認変換効率(11.0%)を上回っている。[10]

1-3-3. 色素増感太陽電池の動作原理

色素増感太陽電池の動作原理を Fig.1-4 に示す。 TiO_2 は 420 nm より短波長領域の光しか吸収できないが、可視光～近赤外光を吸収できる増感色素を TiO_2 ナノ粒子上に担持することで、太陽光エネルギーの利用を可能となった。この色素増感太陽電池の動作原理は、 TiO_2 上に担持された増感色素が光を吸収することで、電子が基底状態から励起状態へと遷移する。増感色素の励起状態のエネルギーは、 TiO_2 の伝導帯よりも高く設計されているため、生成した電子は、 TiO_2 の伝導帯へと移動する($10^{-11} \sim 10^{-13}$ sec)。一方、電子を失った酸化型の増感色素は、電解液中のヨウ素レドックスよりも十分に低い HOMO の準位を有している。そのため、増感色素の還元反応も速い速度で進行し($\sim 10^{-6}$ sec)、増感色素は元の基底状態へと戻る。増感色素の還元により生成した I_3^- は、外部回路を通り対向電極に移動した

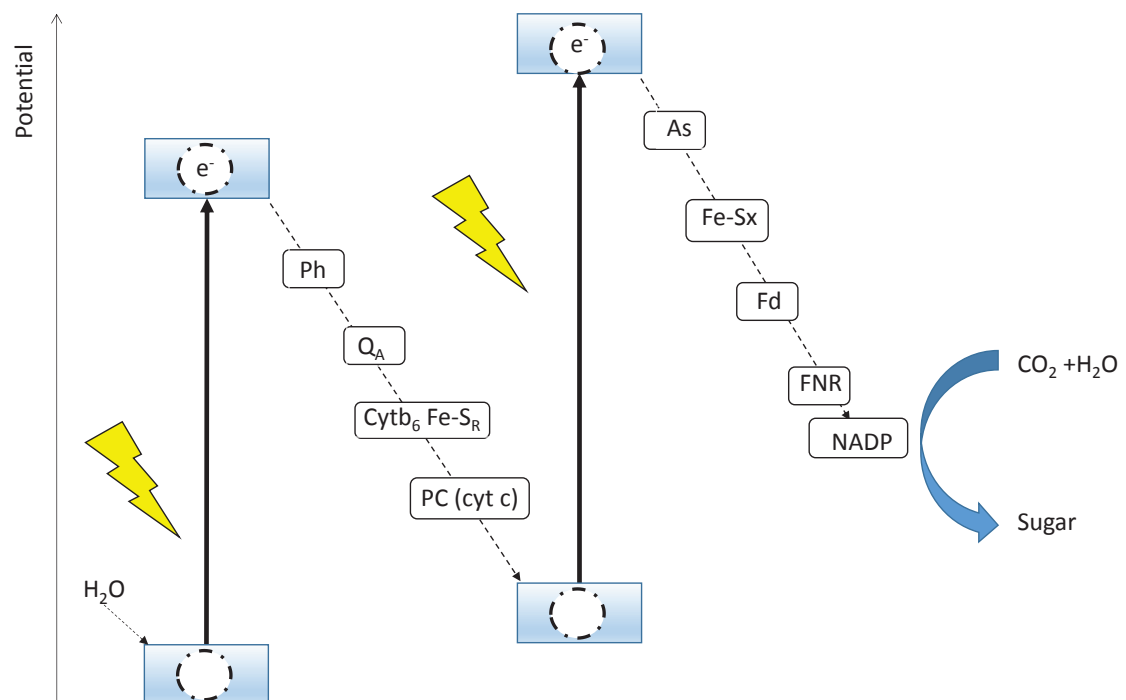


Fig. 1-2 Schemaic diagram of electron transfer pathway found in photosynthetic organisms.

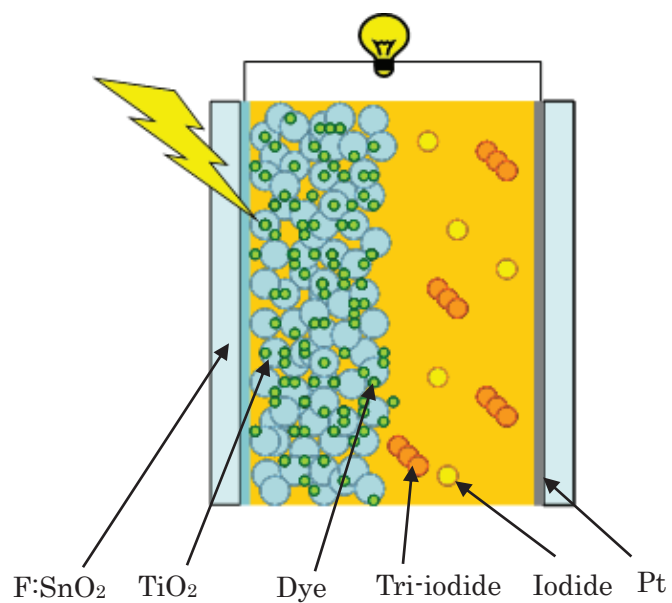


Fig.1-3 Schematic illustration of dye sensitized solar cell

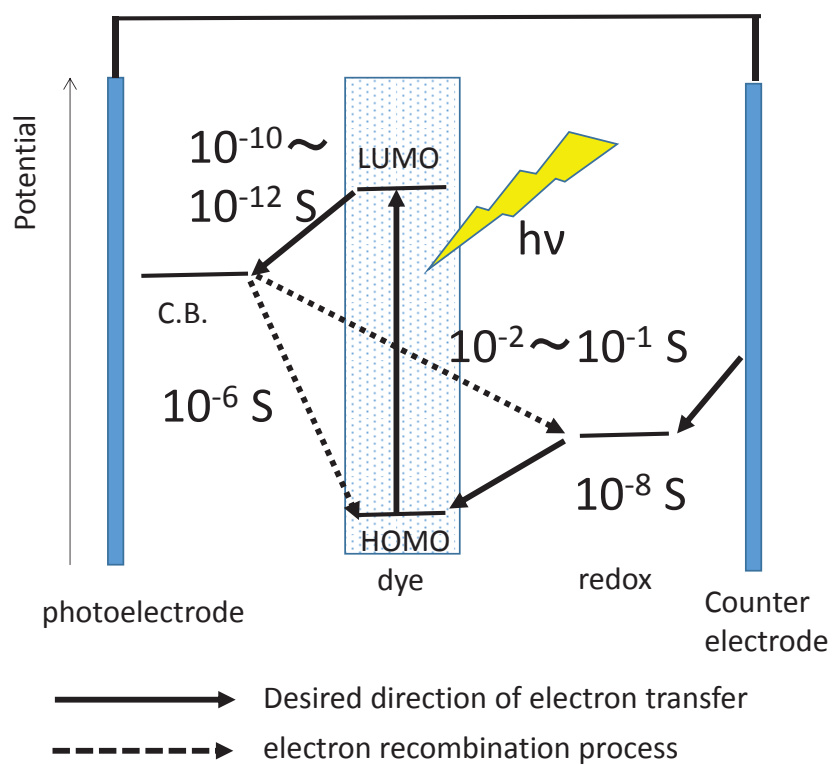


Fig.1-4 Electron transfer and recombination dynamics for dye sensitized solar cell.

電子により還元され I⁻ が再生し、一連のサイクルが完結する。これらの正方向の電子移動と比べ、TiO₂ の伝導帯からの酸化型の増感色素への逆電子移動は非常に遅く ($10^{-2} \sim 10^{-4}$ sec)、高いエネルギー変換効率の達成が可能となっている。この色素増感太陽電池は、電荷分離過程が他の太陽電池と異なっていることが特徴である。[11]

1-4. 色素増感太陽電池の構成要素

1-4-1. 酸化物半導体層

色素増感太陽電池において、酸化物半導体の役割はアノード電極であり、増感色素をドナーとした際に酸化物半導体はアクセプターとして機能する必要がある。そのため、種々の n 型酸化物半導体の利用が検討された。さらに、現在では入射した光をより多く利用するため、酸化物半導体の光学設計の検討が行われている。

例えば、n 型半導体の種類の検討として、初期の色素増感太陽電池の酸化物半導体に ZnO が用いられた。これは、ZnO のバンドギャップが $E_g = 3.0$ V となるため、可視光領域に吸収を持たない。そのため、分光増感効果を確認できるためである。[7] 一方で、K. Honda や A. Fujishima らはルチル型の TiO₂ を用いて紫外線照射下で光電流が発生することを見出し[12]、更にローズベンガルなどの有機色素を用いることで増感光電流の発生を確認した。[13] J. B. Goodenough らは TiO₂ と SnO₂ の単結晶に増感色素を担持し、光照射と外部バイアス印加状態で光電流を測定し、TiO₂ のほうが優れていることを見出した。[14]

M. Grätzel らはメソ多孔質構造を持つ TiO₂ 粒子を用いることで変換効率を大幅に向上させた。[10] M. Grätzel らが開発した色素増感太陽電池の変換効率がそれ以前の色素を増感剤として用いた太陽電池と比べて、非常に高い変換効率を得ることができた理由としては、酸化物半導体に用いた TiO₂ 粒子を微細化させたことにより、表面積を投影面積に対して約 1000 倍まで拡大できたためである。この酸化物半導体の表面積を増加により、増感色素の担持量が増大し、より多くの光を利用することが可能となった。M. Grätzel らは、さらに高性能化を行うため、水熱合成法により粒子径 20 nm 程度の多結晶 TiO₂ を作製し、酸化物半導体層に用いた色素増感太陽電池を報告している。[15][16] しかし、この粒子径 20 nm の TiO₂ 粒子のみで構成した TiO₂ 層(Fig. 1-5a)では光が透過してしまうため、現在では、粒子径 20 nm の TiO₂ 粒子のみから構成した TiO₂ 層上に粒子径 400 nm の TiO₂ 粒子で構成された光散乱層を設けたものが一般的に利用されている。(Fig. 1-5b) H. Arakawa らは、粒子径 20 nm の TiO₂ 粒子に加え、散乱効果のある粒子径 100 nm の TiO₂ 粒子を段階的に加え、最上部層に粒子径 400 nm の TiO₂ 粒子からなる層を積層したカスケード構造を有する TiO₂ 光電極を開発した。(Fig. 1-5c) [17] また、N. G. Park らは、粒子径 20 nm の TiO₂ 粒子を凝集させて作製した直径 250 nm 程度の TiO₂ スフィアを作製した。(Fig. 1-6a) この TiO₂ スフィアは同程度の大きさの TiO₂ 粒子と比べて極めて高い表面積を有し、かつ、光散乱効果も併せ持っている。(Fig. 1-6c) [18][19] この作製した TiO₂ スフィアを散乱層に用いた色素増感太陽電池を作製し、粒子径 400 nm の TiO₂ 粒子を用いた散乱層よりも高い変換

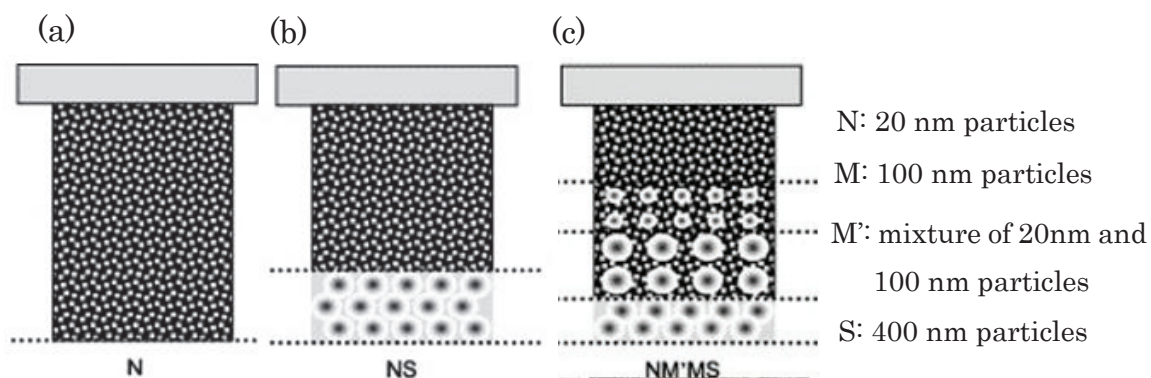


Fig. 1-5 Schematic film morphologies of studied TiO₂ photoelectrodes. Monolayer (a), double layer (b) and cascade structure(c).¹⁷⁾

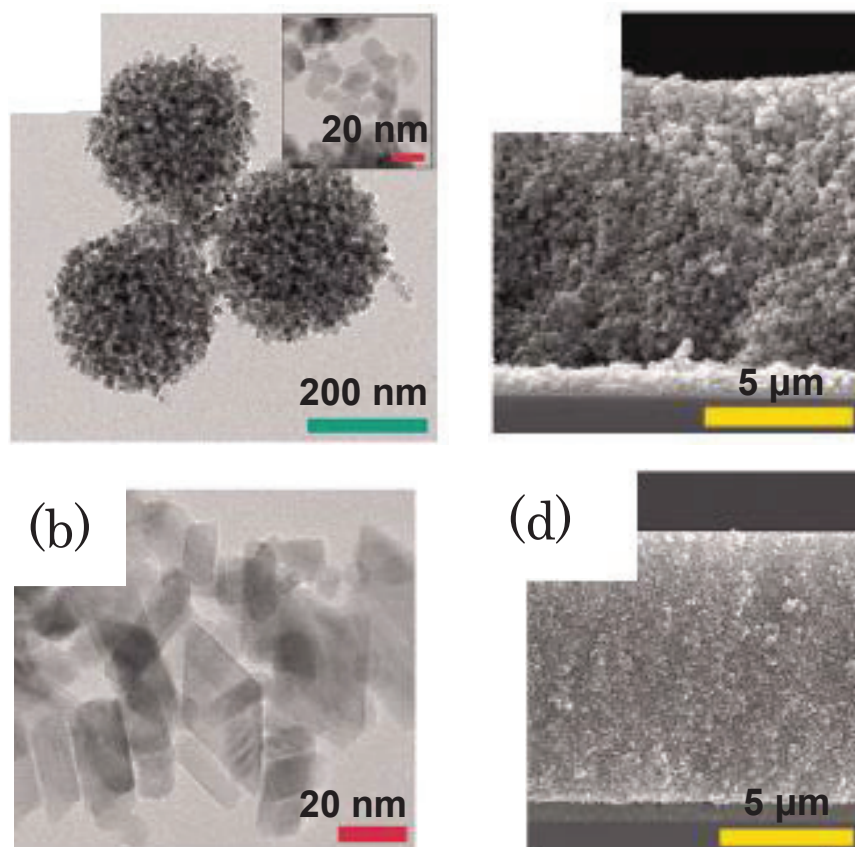


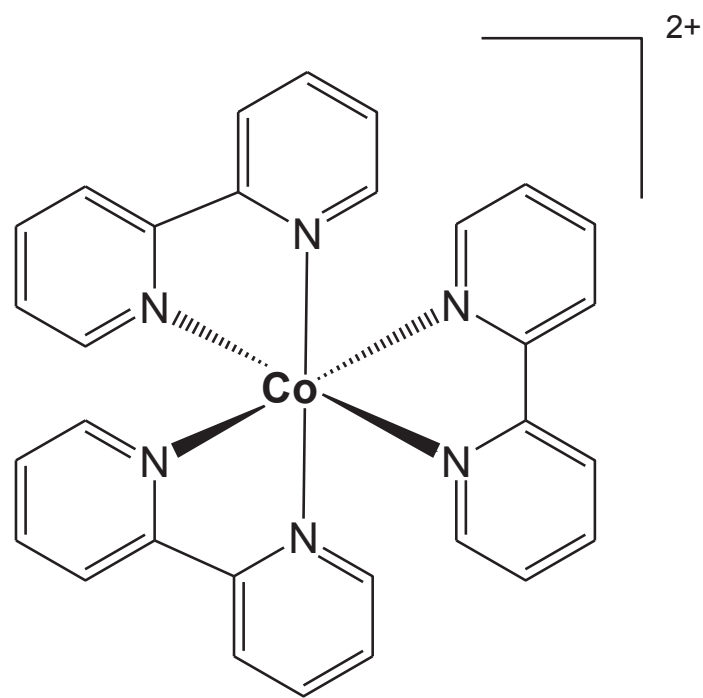
Fig.1-6 TEM images of Sphere (a) and 20 nm size TiO₂ particles (b). Cross-sectional SEM images of nanoporous TiO₂ layer prepared from Sphere (c) and 20 nm size TiO₂ particles (d).¹⁹⁾

効率を得ている。さらに高性能な TiO_2 層の作製のためには、下記の要求特性を満たす必要がある。(1) 増感色素の吸着量を増加させるために高い表面積を持つこと。(2) 入射光の捕集効率を向上させるために高い散乱効果を持つこと。(3) 電子移動効率を向上させるために、 TiO_2 粒子間の良好な密着性を持つことが求められる。上記の要求特性を満たすために、 TiO_2 光電極の光学設計が効率向上のために必要である。

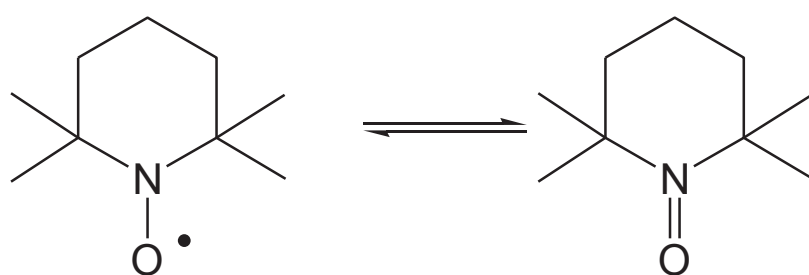
1-4-2. 電解液

色素増感太陽電池の電解液には、レドックスメディエーターとして、主にヨウ素が用いられている。この理由として、ヨウ素はレドックスメディエーターとして適切な酸化還元電位を持ち、拡散速度が大きいためである。一方で、ヨウ素の吸収は可視光領域において高いモル吸光係数($\epsilon_{353} = 26\,400\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$) [20] を持つため、増感色素の吸収と重なり、光電変換の妨げになる。また、ヨウ素は金属に対する腐食性を有しているため、金属配線を簡易に設置できない欠点を有しており、大面積化の際はヨウ素の腐食性のための対策が必要となり、色素増感太陽電池の大面積化の妨げになっている。そのため、ヨウ素の代替となるレドックスの研究が盛んに行われている。その条件としては、ヨウ素と同程度の酸化還元電位を有し、可視光領域に吸収を持たず、金属に対する腐食性を持たない安定な物質である必要がある。最も著名なものはコバルト錯体 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$) (Fig. 1-7) であり、近年盛んに研究が行われている。この $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ はヨウ素と同程度の酸化還元電位を持ち、可視光領域におけるモル吸光係数($\epsilon_{450} = 1\,500\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$) [21] は、ヨウ素の10分の1以下であり、色素増感太陽電池のレドックスメディエーターとしての必要な要件を兼ね備えているが、単にヨウ素の代替として、 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を用いると変換効率が劇的に低下してしまう。これは、 TiO_2 の伝導帯から $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ への逆電子移動が非常に大きいためと考えられている。 π 共役系にアルキル鎖を有する嵩高い有機色素を用いた場合、 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TiO_2 表面に対する接近が阻害され、電子寿命が向上した報告例からも明らかである。[22]一方で、近年では、用いる増感色素によっては、ヨウ素を用いた場合よりも高い変換効率を得る例も報告されている。これは、ヨウ素よりも酸化還元準位がポジティブシフトしており、高いVocを確保できるためである。また、コバルト錯体を用いた場合は、分子構造を変えることで酸化還元準位を変えることができる。そのため、コバルト錯体はヨウ素の代替のレドックスメディエーターとして注目されている。コバルト錯体以外のレドックスメディエーターの例としては、Cu錯体[23]やFe錯体[24]が知られている。また、TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl) [25] (1-7)やMMT (5-Mercapto-1-methyltetrazole) [26] (1-7)を用いた例が報告されている。これらの物質はいずれも安定な化合物であり、可視光領域に強い吸収を持たず、金属に対する腐食性も小さい。また、完全固体の電解質として、P3HT [27]や金属ヨウ化化合物 [28]を用いる例も報告されている。

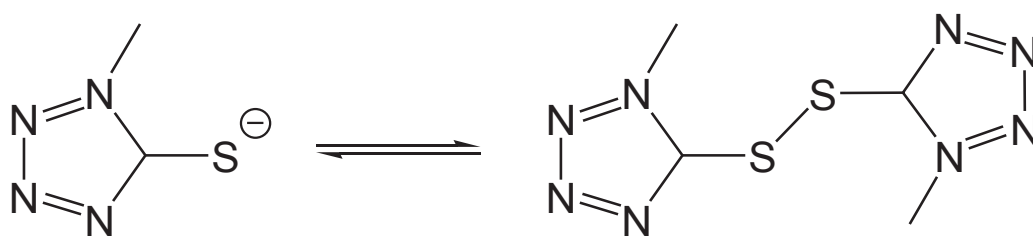
現在の電解液や電解質の研究開発においては、増感色素のエネルギー準位や立体構造に影響を受けることを考慮にいれて開発が行われている。また、実用化を目標にすえて、耐久



Cobalt Complexes



TEMPO



MMT

Fig. 1-7 Molecular structures of cobaltum Complexes, TEMPO and MMT.

性を確保しつつ、変換効率を向上させることにも力点が置かれている。

1-4-3. 対向電極

色素増感太陽電池の対向電極には、主に触媒として白金を用いた導電性基板が用いられているが、コスト削減と資源的制約を避けるために、白金代替触媒の探索が行われている。色素増感太陽電池の対向電極に用いる触媒としては、レドックスメディエーターに対する高い還元力を持ちつつ、反応場を確保するために高い表面積を兼ね備えることが必要となる。現在最も盛んに開発されているのは、カーボン材料であり、モロフォロジーを変化させたカーボン材料を用いることが研究対象のひとつである。例えば、粒子径 50 nm～100 nm のカーボンブラックを用いた場合、カーボン層の膜厚を制御することで、変換効率 9%を超える色素増感太陽電池が報告されている。[29] 最近では、カーボンナノチューブを用いた研究も盛んに行われており、白金を用いた場合と同程度の変換効率が報告されている。[30] しかし、未だに白金の性能を凌ぐ対向電極用触媒の開発に成功していない。そのため、白金の使用量を減少させて高性能化を行う検討も行われている。例えば、対向電極の導電性基板上に TiO_2 粒子からなる多孔質膜を作製し、その上に少量の白金を担持することにより、高性能化に成功した報告例がなされている。[31]

現在の対向電極に用いる触媒の開発は、白金の使用量減少や白金代替を目指した開発が行われているが、これらの開発の視点は還元力と表面積である。しかし、色素増感太陽電池の高性能化のためには、対向電極の開発に新たな視点を導入する必要がある。

1-4-4. 増感色素

色素増感太陽電池において、変換効率は増感色素の性能に支配されている。そのため、多くの開発リソースが割かれている。

分光増感作用は古くから銀塩写真の分野において用いられてきた技術であり、そこでは、増感色素として有機分子が用いられてきた。[32] T. J. Meyer らは、1984 年にルテニウムトリスビピリジル錯体またはオスmiumトリスビピリジル錯体を合成し、これらの錯体が TiO_2 に対して増感作用を持つことを報告している。[14] Fig.1-8 にルテニウムトリスビピリジル錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) の立体構造を示す。このルテニウムトリスビピリジル錯体は 6 配位八面体構造を取っている。Fig.1-9 に遷移金属、配位子および錯体のエネルギー状態を示す。遷移金属は配位子が存在しない場合は、5 つ d 軌道は縮退しており、同等のエネルギーを持っている。一方で、遷移金属に配位子が接近すると、遷移金属の軌道電子と配位子の電荷が反発し、配位子場分裂により 5 つの軌道が 3 つの t_{2g} と 2 つの e_g 軌道に分裂する。ここで錯体の遷移は電子が充填された軌道から空軌道へと MC (Metal Center)、LC (Ligand Center)、LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer)、MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) の 4 種類の遷移が生じる。MC、LC、LMCT 遷移は禁制遷移であるが紫外領域よりも短波長領域の吸収であるため、太陽電池の光電変換には利

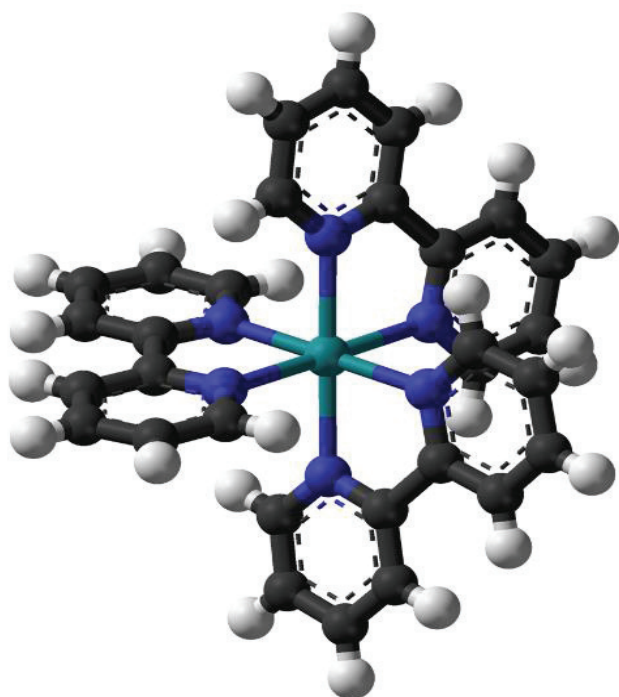


Fig. 1-8 Geometric structure of ruthenium tri-bpyridine complex

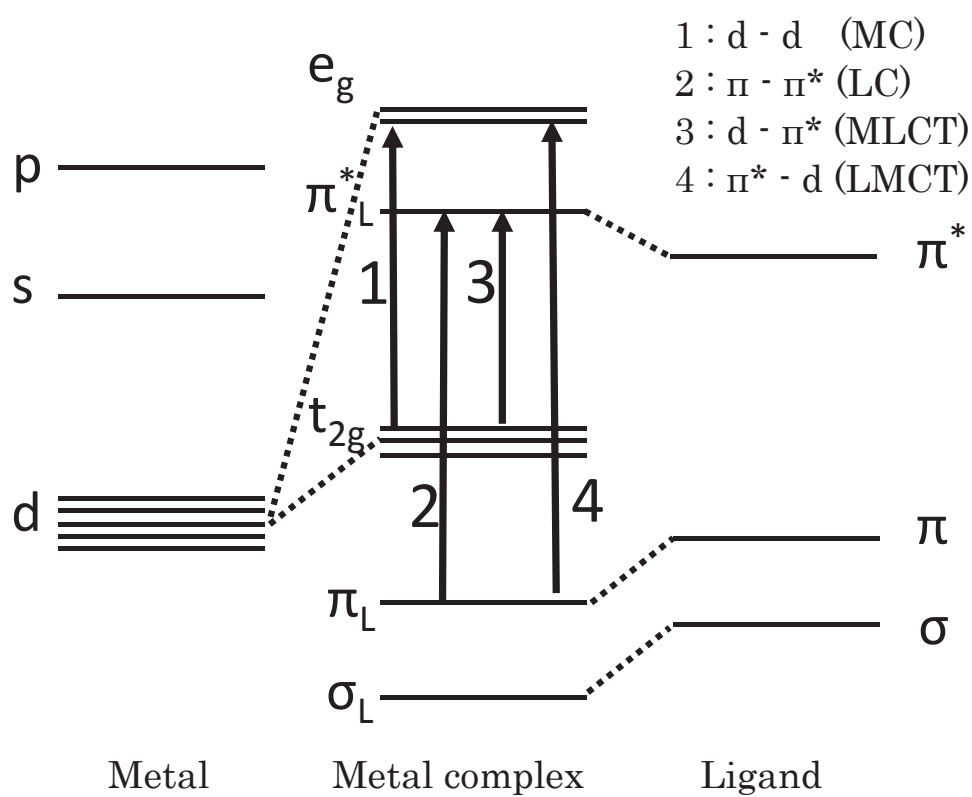


Fig. 1-9 Molecular orbital of metal, ligand and metal complex

用することができない。一方で、MLCT 遷移は中心金属の t_{2g} 軌道から π^* 軌道への電子遷移であるため、他の 3 種類の遷移とは異なり、長波長領域まで吸収を持つことができる。この MLCT 遷移により $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は可視領域までの光吸収領域を有している。

J. B. Goodenough らはルテニウムトリスピリジル錯体にアンカー基としてカルボキシル基を導入した錯体 $[\text{Ru} (2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) (bpy)}_2]^{2+}$ を合成した。この錯体はアンカー基であるカルボキシル基を有しており、このカルボキシル基が TiO_2 上の Brønsted 酸サイト (Ti 上の水酸基サイト) と脱水反応を生じるため、 TiO_2 上に化学結合を介して結合することができる。[14] そのため、カルボキシル基中の酸素原子の p 軌道とチタン原子の d 軌道の重なりにより結合が形成され、色素からの電子注入により Ti(IV) が Ti(III) へとなり、チタン原子の d 軌道から酸素原子の p 軌道への逆供与により配位子の π^* 軌道、中心金属の d 軌道のエネルギーが低下する。このことを利用することで、増感色素のエネルギー準位を制御することができる。Md. K. Nazeeruddin らは、補助配位子や配位子上に置換基を導入することで、 TiO_2 へ電子注入が可能であり、かつ、800 nm までの光を吸収可能な増感色素 N3 (Fig.1-7a) $[\text{Ru} (2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid})_2 (\text{NCS})_2]$ を開発した。[34,35] この N3 は、中心金属に Ru を用い、この中心金属 Ru に対して p 位の位置にカルボキシル基を持つ 2 座配位子であるスピリジル基を 2 つ結合させており、さらに補助配位子として単座配位子であるチオシアネート基 (NCS 基) を 2 つ導入した構造を持っている。この N3 のエネルギーレベルの設計としては、スピリジル基上に置換したカルボキシル基により LUMO のエネルギー準位をポジティブシフトさせ、かつ、NCS 基を用いることで HOMO のエネルギー準位をネガティブシフトさせている。その結果、約 800 nm 付近までの光電変換を可能とした。M. K. Nazeeruddin らは、N3 の 4 つのカルボキシル基のプロトンに TBA^+ (tetra-*n*-butylammonium ion) により置換することで、 TiO_2 表面の吸着制御を試みた。検討の結果、N3 の 4 個のカルボキシル基の内、2 つのプロトンを TBA^+ に置換し、吸着を制御した増感色素 N719 (Fig.1-10) $[\text{Ru} (2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid})_2 (\text{NCS})_2 (\text{TBA})_2]$ が高い開放電圧 (V_{oc}) を発現することを見出した。[34-36] この増感色素 N719 の TiO_2 表面の Brønsted 酸サイトに対する結合モデルは、Monodentate Ester-Type、Bidentate Chelating、Bidentate Bridging の 3 種の結合形態をとることができる。これらの結合形態のモデルを Fig.1-11 に示す。IR スペクトルにより、これら 3 種の結合形態の中から TiO_2 表面に対して、Bidentate Bridging の結合形態により結合していることが推定されている。[37][38] また、George P. Demopoulos らはラマン測定を組み合わせることで、スピリジル基中の 2 つのカルボキシル基の 1 つが Bidentate Bridging の結合形態により結合しており、もう一方のカルボキシル基が水素結合により結合している結合形態を提唱している。[39]

さらなる長波長化を目指し、配位子の π 共役系を拡張するためにスピリジル基の代わりに 3 座配位子のターピリジル基を導入し、補助配位子として 3 つの単座配位子の NCS 基を有する Black dye (Fig.1-10) $[\text{Ru} (2,2':6',2''\text{-terpyridine-4,4',4''-tricarboxylate}) (\text{NCS})_2]$ を

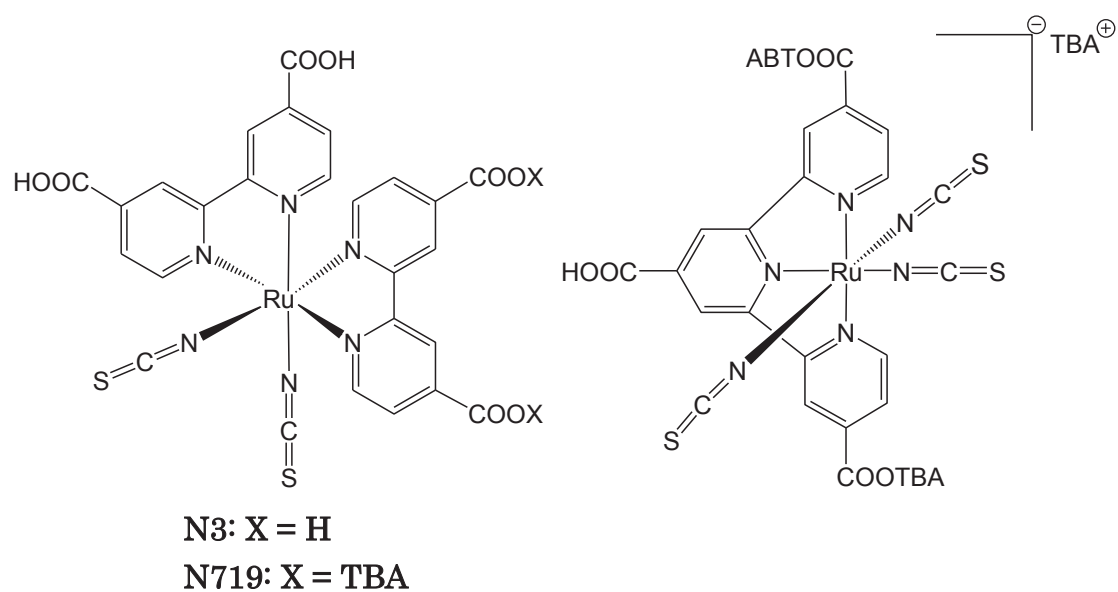
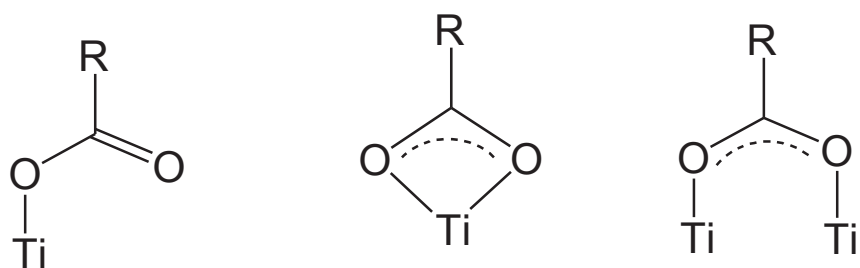


Fig. 1-10 Molecular structures of N3, N719 and Black dye



Monodentate Ester-Type Bidentate Chelating Bidentate Bridging

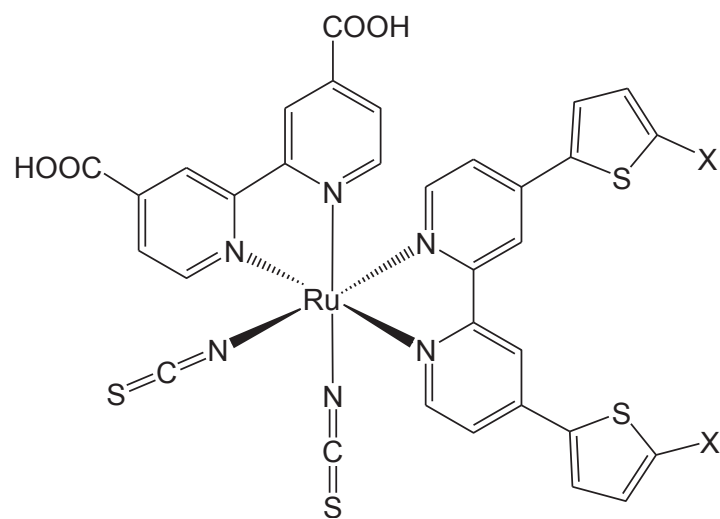
Fig. 1-11 Possible binding modes of the carboxylate anchoring unit at the TiO_2 surface.

が開発された。この **Black dye** は光吸収末端波長が 950 nm に拡大しており、色素増感太陽電池の変換効率は 10%以上が報告されている。[40][41]

前述の代表的なルテニウム色素以外に、高効率化や高耐久性のためモル吸光係数の増加、光吸収領域の拡大、光や熱等の耐久性の向上を目的として、増感色素の研究が盛んに行われている。例えば、吸光係数の拡大を目指して Fig.1-12 に示すようなヘテロレプティックなルテニウム錯体が報告されている。[42-47] F. Gao や M. Grätzel は C101 や C106 (Fig.1-12)を開発した。これらの増感色素は、ビピリジル基にヘキシルチオフェン基を導入し、モル吸光係数を高めることで変換効率 11.2%を達成した。[29-30] 一方で、高耐久性を目指し開発された増感色素として、ビピリジル基に対してアルキル基を導入した Z907 (Fig.1-12) [Ru (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) (4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridyl) (NCS)₂]がある。[48-50] この Z907 は、TiO₂ に対するアンカー基である 2 個のカルボキシル基を導入したビピリジル基と疎水基であるアルキル基を 2 個導入したビピリジル基とを中心金属 Ru に配位させることで、疎水基を持つビピリジル基を電解液側へ配置することに成功した。これにより、TiO₂ 表面に電解中に含まれる水分の接近を防ぎ、カルボキシル基と TiO₂ とのエステル結合の逆反応を起こりにくくすることで、耐久性の向上が可能となった。長波長化の取り組みとして、H. Arakawa らは、3 座配位子のターピリジル基と 2 座配位子のジケトナート基と単座配位子の NCS 基を組み合わせた、 β -ジケトナートルテニウム錯体を開発した。[51-53] この増感色素はジケトナート基の置換基を変更することで、増感色素の HOMO と LUMO の準位を制御することができる。その結果、ジケトナート基に F を 2 個導入した dfca [Ru (2,2':6',2''-terpyridine-4,4',4''-tricarboxylate) (1,1-difluoroacetylacetone) (NCS)]において、吸収末端を 1000 nm まで拡大し、太陽光変換効率 10.2%を達成した。[52]

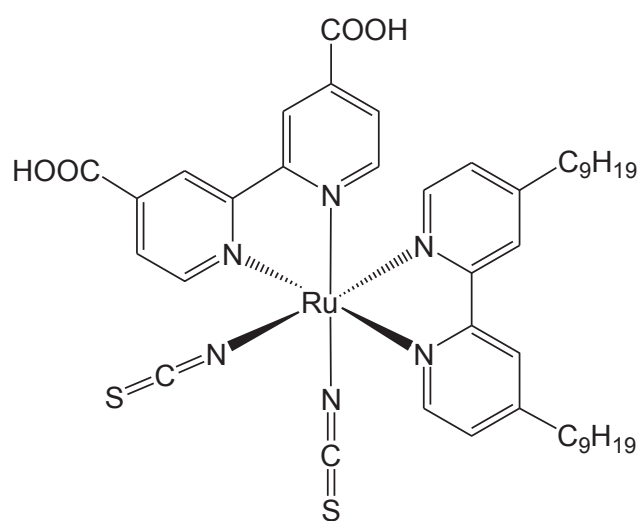
しかし、増感色素の中心金属である Ru は、白金の副産物として産出される。[54] そのため、Ru は希少金属であり、様々な金属種を用いた研究も盛んに行われている。例えば、Zn を中心金属に用いたポリフィリン骨格を有する色素は高い吸光係数を有しており、400-800 nm の波長において高い IPCE の値を得ることができる。A. Yella らは、このポリフィリン色素を用いて変換効率 13%を報告している。[55-57] また、光吸収領域の長波長化の試みとして、Os を中心金属として用いた増感色素も報告されており、1200 nm までの光電変換が報告されている。[58-61] しかし、Ru 錯体と比べて Os 錯体は HOMO がネガティブシフトしており、LUMO はポジティブシフトしている。そのため、LUMO または HOMO のエネルギー準位が電子移動の際に課題となる。具体的には、増感色素の LUMO と酸化物半導体酸化物の伝導帯のエネルギーギャップが狭くなり、LUMO から伝導帯への電子注入が生じにくくなることや HOMO とレドックス準位とのエネルギーギャップが狭くなり、増感色素の再還元が行われないことである。Zn や Os 以外の中心金属として、Pt[62]、Cu[63]、Fe[64]、Re[65]、Ir[66]を用いた増感色素が開発されているが、いずれも HOMO-LUMO のエネルギー準位のマッチングに課題があり、変換効率が 3%以下に留まっている。

一方で、金属を用いない増感色素の開発も盛んに行われている。初期の検討では、色素増



C101 : X = C₆H₁₃

C106 : X = SC₆H₁₃



Z907

Fig. 1-12 Molecular structures of C101, C106 and Z907

感太陽電池に対して、天然色素であるローズベンガルやアントシアニンが検討されたが変換効率は1%以下と非常に低かった。[67][68] H. Arakawa らは、1998 年と 2000 年にキサンテン系有機色素を用いて、太陽光変換効率 2.5%を達成した。[69][70] これらの報告により、有機色素を用いた色素増感太陽電池が作製可能であることが証明された。

H. Arakawa らのグループは多様な骨格を持つ有機色素を開発した。例えば、シアニン、メロシアニン、ジメチルアニリン、クマリン骨格を有する有機色素を用いた色素増感太陽電池を報告した。[71-77] Fig.1-13 にメロシアニン骨格を有する有機色素の骨格を示す。メロシアニン骨格を有する有機色素において、分子構造と変換効率に関して詳細に検討され、有機色素の開発指針が示された。具体的には、メチン基($-\text{CH}=\text{}$)_n の n 数を変化させることで、光吸収領域の関係、アクセプター基を兼ねたアンカー基とドナー基の空間距離($-\text{CH}=\text{}$)_n に対する電子注入の関係、さらに、 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ の炭化水素鎖を導入し有機色素の会合状態が太陽電池性能に与える影響を検討した。クマリン骨格を用いた有機色素の開発においては、 π 共役系を拡張するためにチオフェン基を導入し、光吸収末端を長波長化させ、変換効率 5.2%を達成した。さらに、チオフェン環を導入した有機色素 NKX-2677 (Fig.1-14) は光吸収末端を 800 nm まで長波長化し、変換効率 7.7%を達成し、Ru 色素に匹敵する高い変換効率が報告された。有機色素 NKX-2677 は、電子ドナー部位とアクセプター部位をリンカー基で接続した構造(D- π -A) (Fig.1-15)を有している。つまり、クマリン骨格をドナー部位、シアノアクリル酸基がアクセプター基とアンカー基に相当しており、これらを π 電子共役系のチオフェン環で結合することにより、分子内電荷分離と電子移動効率の両方を高めている。

H. Miura らは、ドナー基にインドリン骨格を有する有機色素を開発した。[78-82] 光吸収領域の拡大のために、チアゾール環を2つ導入した有機色素 D205を用いて変換効率 9.5%を達成した。[82] J. Ko らは、フルオレアニリンをドナーとした D- π -A 型の有機色素において、変換効率 8.0%を達成している。[83] N. Koumura らは、カルバゾール基をドナー部位、シアノアクリル酸基をアクセプター部位、この2つを結合するリンカー基として 3-ヘキシルチオフェンを用いて結合した MK-2 (Fig.1-14) により、光起電圧 (V_{oc}) が向上することを報告している。[84][85] また、フルオレアニリン部位とシアノアクリル基を結合するチオフェン基の側鎖の長さを変えた有機色素を報告している。[86] S. Ito らは、インドリン骨格を有する D149 のチアゾール環の側鎖をより長鎖のオクチル基に変更した D205 を開発し、D149 と比べて D205 が V_{oc} の向上を報告した。[82] これらの結果は、リンカー基に長鎖のアルキル基を導入することで、 V_{oc} を向上できることを示している。S. Mori と N. Koumura らは、リンカー基のアルキル鎖が与える影響を調べるために MK-2 のチオフェン基の側鎖の数を変化させた複数の増感色素を用いて、リンカー基の長鎖アルキルが電子寿命に影響を与えることを報告した。[86]

前述の増感色素は、アンカー基としてカルボキシル基を有しており、脱水反応を利用して、 TiO_2 表面の Brønsted 酸サイトに吸着させている。しかし、 TiO_2 表面には、Brønsted 酸サイト以外のサイトとして、Lewis 酸サイト(Ti 上の孤立電子対サイト)などが有名である。

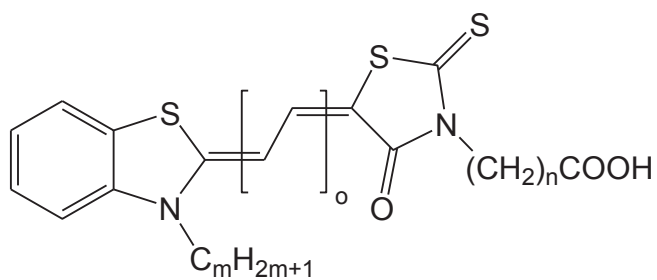
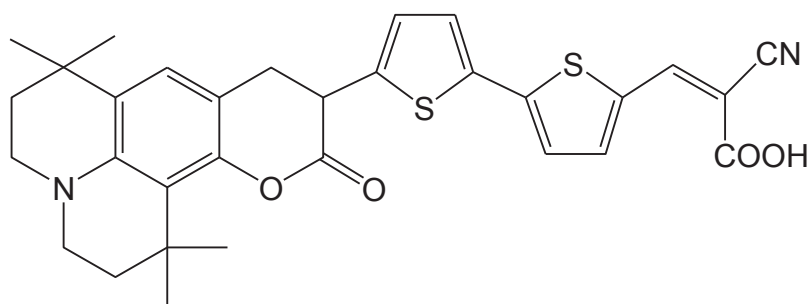
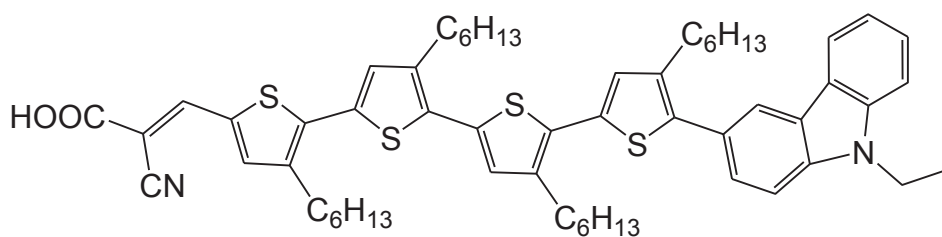


Fig. 1-13 Molecular structure of merocyanine dye which have different number of alkyl and methyne groups



NKX-2677



MK-2

Fig. 1-14 Molecular structure of NKX-2677 and MK-2.

この Lewis 酸サイトは従来の色素増感太陽電池においては使用されていなかった。Y. Ooyama らは、アンカー基としてピリジン基を用い、Lewis 酸サイトに選択的に吸着する D- π -A 構造を持つ有機色素を開発した。(Fig.1-16)[87-91] Y. Ooyama らは、IR 測定結果から、アンカー基であるピリジン基が Lewis 酸サイトに対して配位結合で結合していることを確認した。Fig.1-17 にアンカー基として従来から使用されているカルボキシル基を有した有機色素とピリジン基をアンカー基に用いた有機色素の TiO₂ 表面に対する吸着形態を示す。一方で、アンカー基にピリジン基を用いた有機色素は、ドナー基やリンカー基の骨格を選択によっては、Lewis 酸サイトではなく、Brønsted 酸サイトに対して、選択的に吸着する有機色素が存在することも判明している。[89-92] これらの Brønsted 酸サイトに選択的に吸着する色素は、IR 測定結果から有機色素のアンカー基であるピリジン基と Ti 表面の Brønsted 酸サイトとが水素結合により結合していることが確認された。

しかしながら、色素増感太陽電池に用いられる効率の良い増感色素は、光吸収末端まで全ての吸収領域において高い IPCE の値を示すわけではない。特に、長波長領域まで光電変換が可能な増感色素は、短波長領域において吸光係数が低いものが多く、例えば長波長領域まで光電変換可能な Black dye ではレドックス中のヨウ素の吸収($\epsilon_{353} = 26\,400\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$)[20] により、Black dye とヨウ素の光吸収の競合が生じるため、IPCE の値が 300 nm から 500 nm の波長領域においては、ヨウ素の影響を受けない 550 nm から 800 nm の波長領域より低い値となる。そのため、ヨウ素レドックスの吸収と重なる波長領域のモル吸光係数の改善を目指して、Black dye のターピリジル基に対して、発色団を導入した増感色素が報告されている。[93-98] しかし、発色団を導入しても光吸収末端まで高い IPCE の値を維持することはできなかった。

この課題を解決するために 2 つの方法が検討されている。1 つの方法として、タンデム型色素増感太陽電池がある。[99-101] この方法は、短波長領域を光電変換する増感色素を用いた色素増感太陽電池と長波長領域を光電変換する色素増感太陽電池を入斜光に対して垂直に配列することで、余すことなく光を利用する方法である。しかし、この方法では、基板が従来の色素増感太陽電池と比較して、2 倍必要であるためコストが高くなる課題がある。そのため、1 つの色素増感太陽電池において、複数の増感色素を組み合わせ用い、幅広い領域を光電変換可能な共増感型色素増感太陽電池が好ましい。

もう一つの方法として、複数の色素を用いる共増感法がある。一般的に、色素増感太陽電池に用いる増感色素は高い光電変換効率を得るために、高い純度が必要である。これは、不純物が存在すると電荷移動過程のリークサイトになるためである。そのため、複数の増感色素を用いた場合は、変換効率が低下することが知られている。K. Sayama と H. Arakawa らは、光吸収領域の大きく異なる 3 種類の有機色素を組み合わせた共増感型色素増感太陽電池を作製し、単独で用いた場合 1.5% の変換効率を 3 種の色素を組み合わせ用いることで変換効率を 1.8% へと向上させた。[102] ここでは、IPCE の値が低いため、光波長領域の拡大により、大きく短絡電流(Jsc)が改善したため、変換効率が向上したが、Voc と FF が

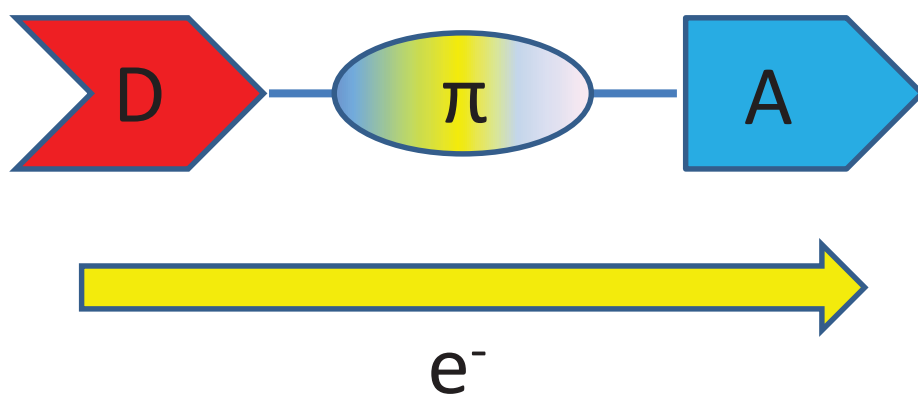
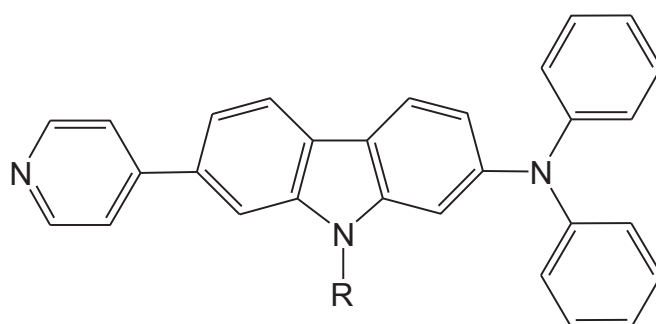
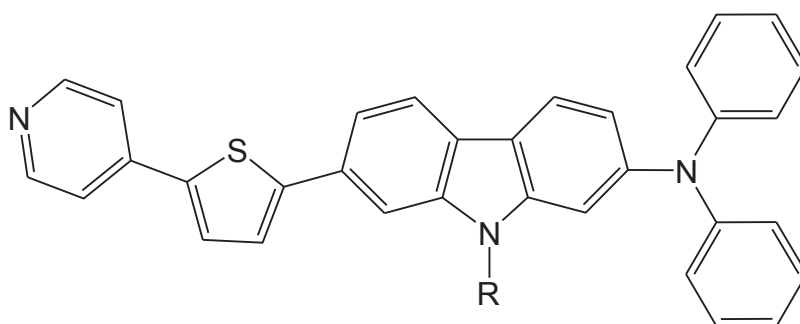


Fig. 1-15 Schematic representation of a D- π -A organic dye sensitizer.



NI3: R = H

NI4: R = *n*-butyl



NI5: R = H

NI6: R = *n*-butyl

Fig. 1-16 Molecular structures of pyridine-anchor dyes

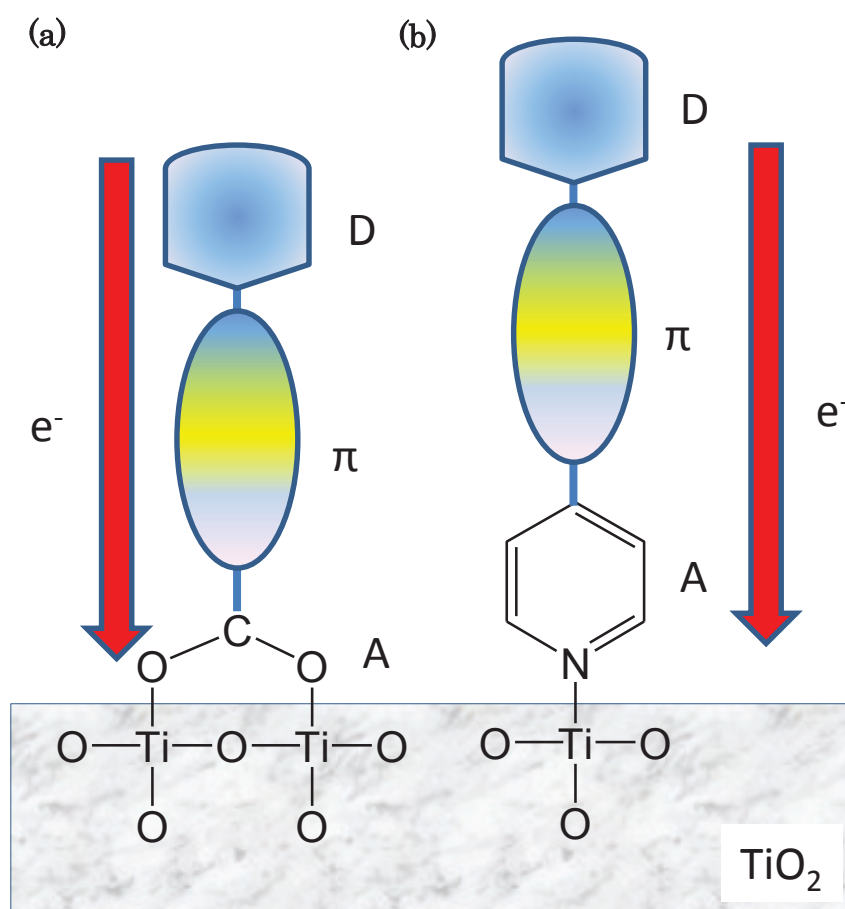


Fig. 1-17 Binding mode for a conventional D- π -A dye sensitizer with a carboxyl group on a TiO_2 surface [bidentate bridging linkage between the carboxyl group of the dye and Brønsted acid site (surface-bound hydroxyl group, $\text{Ti}-\text{OH}$) on the TiO_2 surface]. b) Binding mode for a D- π -A dye sensitizer with a pyridine ring as the electron-withdrawing/-injecting anchoring group on the TiO_2 surface [coordinate bonding between the pyridine ring of the dye and the Lewis acid site (exposed Ti^{4+} cations) on the TiO_2 surface].⁸⁸⁾

大きく低下した。これは、複数の増感色素を組み合わせた共増感型色素増感太陽電池においては、増感色素間で電荷移動が生じ、逆電子移動が発生するためである。[103-105] そのため、単純に効率の高い増感色素を組み合わせて用いた場合は、変換効率が低下した。しかし、2007 年になり、大きく構造が異なる 2 種類の有機色素を組み合わせて用いることで、増感色素間の逆電子移動を防ぎ、変換効率を大きく向上させることに成功した。[106] 2009 年に R. Y. Ogura らは、Black dye と有機色素 D131 を組み合わせることで、変換効率 11.0% を達成した。この色素の組み合わせでは、 J_{sc} だけでなく、 V_{oc} も向上したがメカニズムは不明であった。[107] H. Arakawa らは、Black dye と有機色素 D131 または NKX-2533 を組み合わせた共増感型色素増感太陽電池を作製し、詳細に検討した結果、共増感型色素増感太陽電池における V_{oc} の向上は、Black dye の会合を D131 または NKX-2533 が抑制したためであると報告している。[108] これらの共増感型色素増感太陽電池に用いる増感色素の組み合わせとして、有機色素－有機色素[107,109,110]、ポリフィリネー有機色素[56,111-113]、Ru 色素－有機色素[107,108,114-119]を組み合わせた例が報告されている。しかし、共増感型色素増感太陽電池において、増感色素の組み合わせの選択指針は判明しておらず、増感色素の組み合わせにおいては試行錯誤により変換効率が向上する増感色素の組み合わせを見出す作業を行う必要がある。

色素増感太陽電池を構成する部材において、増感色素により潜在的な変換効率が決定するため、非常に重要な材料である。特に、近年、色素増感太陽電池の効率改善のために有望な手法であると期待されている共増感型色素増感太陽電池において、変換効率の高い増感色素の開発や色素選択の指針の策定が望まれる。

1-5. フレキシブル色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は、柔軟性を持つ基板を用いることで、フレキシブル性を持つ太陽電池を作製することが可能である。このフレキシブル色素増感太陽電池は、軽量・フレキシブル性・割れない等の利点を有している。更に、基板にプラスチックフィルムや金属を用いることで、材料コストの 60%を占めると考えられている透明導電膜付きガラスを代替でき、さらに、製造プロセスにロールツーロールプロセスを導入可能であるため、生産コストを低減できると期待されている。[121-123] また、軽量性とフレキシブル性を生かすことができれば、通常ガラスを用いた太陽電池では設置が不可能であった、工場の屋根等に設置が可能である。これらの特性と活かして、電子機器の補助電源用途として利用が始まっている。[124]

用途によって要求される耐久性が異なっており、電子機器用途であれば 1~5 年、屋外用途であれば 20 年程度の寿命を要求される。そのため、実用化のためには、高性能化と耐久性の両立が求められる。さらに、現在実用化されている電源に対して、コスト優位性が必要になる。

1-5-1. フレキシブル色素増感太陽電池の構造

フレキシブル色素増感太陽電池は用いる基板により 3 種類に分類される。[121] これらの構造を Fig.1-18 に示す。フレキシブル色素増感太陽電池には、基板として金属基板もしくはプラスチックフィルム基板が用いられる。光入射のため、発電電極もしくは対向電極のどちらか一方は、透明性を有する基板になる必要があるため、少なくとも一方には、透明なプラスチックフィルム基板を用いる必要がある。発電電極に透明なプラスチックフィルム基板を用いた場合においては、対向電極にはプラスチックフィルム基板または金属基板を用いることができる。この場合は、基板を通じて入射下光が発電電極に直接入射するため、光学的に有利である。しかし、プラスチックフィルム基板はガラス基板とは異なり、 TiO_2 層を焼結により作製できないため、 TiO_2 層の作製方法が課題となる。一方、発電電極に金属基板を用いた場合は、 TiO_2 層を焼結により作製することが可能である。そのため、 TiO_2 層を容易に作製することができるものの、入射光が電解液を通過するため、光学的に不利である。

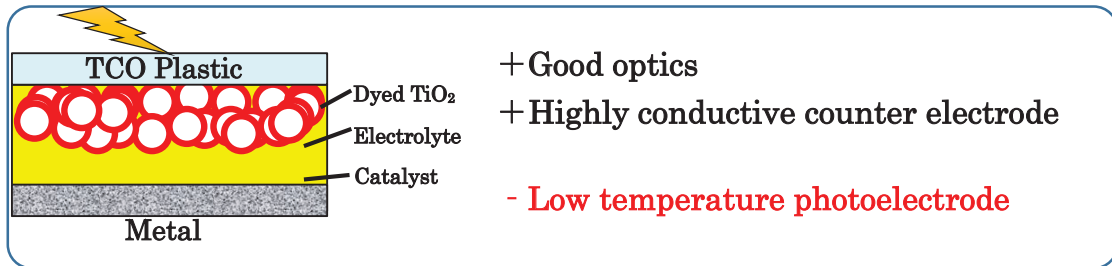
フレキシブル色素増感太陽電池の高効率化のためには、光学的に有利な発電電極の基板に透明なプラスチックフィルムを用い、対向電極には導電性のよい金属基板を用いる構造を採用することが好ましい。この場合、発電層の作製方法の検討が必要となる。

1-5-2. 基板に透明プラスチックフィルムを用いたフレキシブル色素増感太陽電池

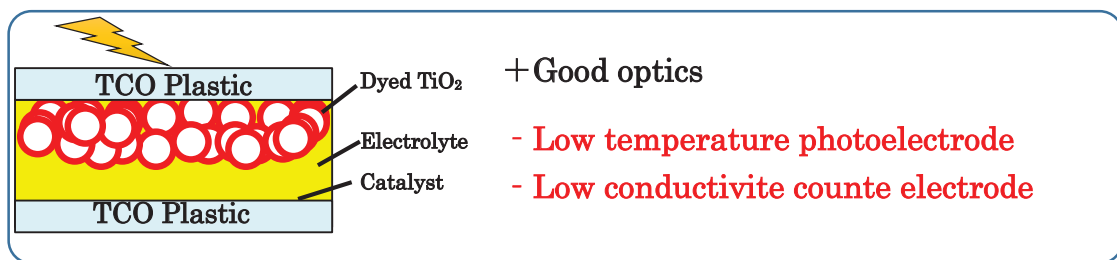
透明プラスチックフィルムを発電電極の基板に用いる場合は、透過率が高く、コストが安価であり、ロールツーロールプロセスが適用可能であることがメリットとして挙げられる。しかし、発電層を構成する TiO_2 層はフィルム基材の熱耐久性の問題から 150°C 以下のプロセスで作製する必要がある。そのため、 TiO_2 層を作製する方法がフレキシブル色素増感太陽電池を作製する上で重要となるため様々な作製方法が報告されている。[125-136] 中でも、ガラス基材を用いた場合の TiO_2 光電極と同じ構造を持つために、別のガラス基材上で焼結した電極を転写するリフトオフプロセスが興味深い。[130] この方法で作製した、 TiO_2 層は 2 層構成になっており、変換効率は発表当時の最高性能(7.3%)と高かったが、複雑な工程を経る必要性があった。

機械的に圧力をかけることにより TiO_2 層を作製する方法もある。[133-137] この方法は、非常に簡便で有り、常温プロセスであり、工業的にも幅広く利用されている製造方法であるため、将来性に富んでいる。しかし、当初このプレス法が用いられたフレキシブル色素増感太陽電池の変換効率は 2%台と非常に低い性能であった。この報告で用いられている TiO_2 ペーストには、バインダーが含有されており、このバインダーが TiO_2 粒子の密着性を阻害したためであると推測される。H. Arakawa らは、この TiO_2 ペーストからバインダーを除去し、更に散乱効果のある 100 nm の TiO_2 ナノ粒子と表面積が大きく色素を担持可能な 20 nm TiO_2 ナノ粒子を混合したペーストを用いることで、フレキシブル色素増感太陽電池の変換効率を大幅に向上させた。[136] この結果、フレキシブル色素増感太陽電池において、

(a) Plastic photoelectrode and Metal Counter electrode type



(b) Plastic photoelectrode and Plastic Counter electrode type



(c) Metal photoelectrode and Plastic Counter electrode type

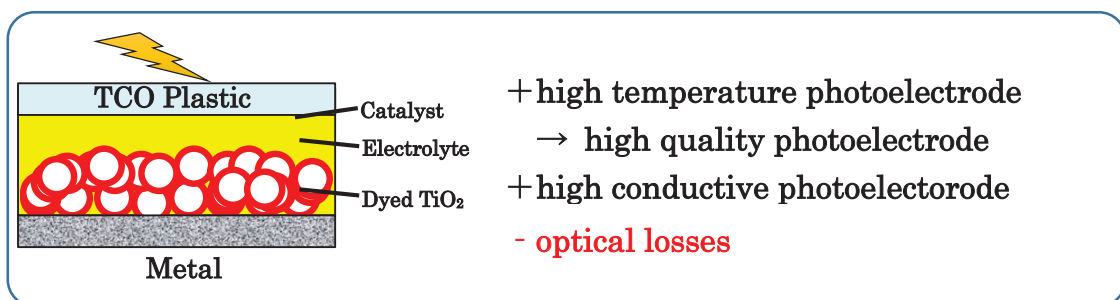


Fig. 1-18 Structures of different flexible cells and their major advantages and disadvantages.

世界最高の変換効率である 8.1%を報告している。[137] このプレス法は低温で TiO_2 層を作製することができ、かつ、簡便であり、更には、現在最も高い変換効率を得られる方法である。

1-5-3. フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュール

色素増感太陽電池を大型化するには、発電電極に用いている透明導電性膜の抵抗($10\ \Omega/\square$)が高いため、抵抗を低減可能な金属配線($10^{-5}\sim 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$)無しでは変換効率を維持したまま大型化することはできない。しかし、色素増感太陽電池にはレドックスメディエーターとして金属に対する腐食性が高いヨウ素が用いられており、一般的に金属配線材料として用いられる銀やアルミなどを用いることができない。そのため、金属配線を樹脂などにより保護する必要がある。例えば、ガラス基材を用いた場合では、焼成が可能であるため、Ag 配線を覆うようにガラスフリットを積層し、焼成することで Ag 配線上にピンホールの無い保護層を形成している。この方法を用いて、サブモジュールを作製し、変換効率 9.9%を報告している。[10] しかし、フレキシブル色素増感太陽電池では、基板にフィルムを用いるため、ガラスフリット等の高温焼結により保護層を形成する材料を用いることができない。

H. Arakawa らは、真空スパッタを用いてヨウ素に腐食されない Pt を配線に用いて $10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ サイズのフレキシブル色素増感太陽電池を作製し、デバイス変換効率 4.5%を報告した。[140] しかし、Pt を金属配線に用いる方法では、材料コストが高いため、現実的ではない。また、M. Ikegami らは、Ag 配線を作製した後、熱硬化性可塑性樹脂を用いて封止を行ったが、デバイス変換効率 2%と低く、更に時間と共に変換効率の低下が生じた。[141] これは、封止が不十分であるため、電解液に含有されているヨウ素が金属配線を侵食したためと予想される。

G24i は、Fig. 1-18b に示す構造を用いたフレキシブル色素増感太陽電池デバイスを搭載した、キーボードを販売した。しかし、この構造は電解液を光が通過するため、変換効率は 2%と低い。

産業化のためには、フレキシブル色素増感太陽電池デバイスの高効率化が必須である。そのためには、より効率よく入射光を利用できる基板入射型構造を選択し(Fig. 1-18a)、低温プロセスにより硬化が可能な樹脂を用いて、集電配線を形成する必要がある。特に、低温プロセスを用いて金属配線を保護することが可能な樹脂と塗布・作製プロセスの開発が必要である。さらに、このプロセスを Roll to Roll(ロールツーロール)に適用することで、低コスト化が実現可能である。

1-6. 博士論文研究の目的

色素増感太陽電池は、M. Grätzel らが発表してから四半世紀が経過しており、唯一 G24i からフレキシブル型の色素増感太陽電池を搭載したキーボードが販売された。しかし、これ以降に実用化された例はない。これは、色素増感太陽電池の性能が低く、他の太陽電池と比べて商品訴求力が乏しいためである。そこで、フレキシブル色素増感太陽電池の高効率化を行うために、 TiO_2 表面の吸着サイトに着目した共増感型色素増感太陽電池に用いる増感色素の検討と実用化を見据えてロールツーロールプロセスで作製可能な製造方法を用いたフレキシブル色素増感太陽電池デバイスの高効率化に関する検討を行った。

第 1 章では、色素増感太陽電池の現状と問題点を示し、フレキシブル色素増感太陽電池の高性能化のための指針を述べた。

第 2 章では、色素増感太陽電池の高効率化を目指して、従来の色素増感太陽電池において使用されていなかった Lewis 酸サイトを利用した共増感型色素増感太陽電池を作製し、ガラス基板を用いた共増感型色素増感太陽電池において異なる吸着サイトに選択的に吸着する増感色素の有用性を検討した。

第 3 章では、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池の高性能化を目指して共増感型フレキシブル色素増感太陽電池を作製した。また、第 2 章で報告した吸着サイトの異なるサイトに選択的に吸着する増感色素を用いて、増感色素の共増感時における会合状態を光化学と電気化学の両方面から解析し、共増感型フレキシブル色素増感太陽電池における吸着挙動と電池性能の関係を詳細に検討した。

第 4 章では、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池の大面积化を行うために、ロールプレス法を用いて発電層を構成する TiO_2 層を大面积で作製する方法を検討した。従来の平面プレス法とロールプレス法を比較し、圧力と電池性能および電荷移動界面の関係を明らかにした。さらに、 TiO_2 層の表面形状の解析を行い、大面积化の際に有利な製造方法を検討した。

第 5 章では、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池デバイスに用いる金属配線を保護する樹脂材料の検討を行った。さらに、樹脂材料の劣化メカニズムを明らかにし、フレキシブル色素増感太陽電池の作製を検討した。

第 6 章では、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池デバイスに用いる TiO_2 ペーストの検討と塗布方法の検討を行った。さらに、第 5 章で作製した配線と組み合わせ、フレキシブル色素増感太陽電池デバイスの作製し、配線の有用性を示すとともに、ロールツーロールの製造方法に適用可能な TiO_2 層の作製方法を検討した。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章までをまとめ、今後の展望について述べた。

引用文献

- [1] R. E. Smalley, *Energy & Nano Technology Conference. Rice University, USA*: **2003**.
- [2] N May, [Diploma Thesis]. *Germany: Thchnical University of Braunschweig*, **2005**.
- [3] European Photovoltaic Industry Association: *Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018*, 2013. <http://www.epia.org/news/publications/>
- [4] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse and B. A. Gregg, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6689.
- [5] T. Tayagaki, Y. Hoshi and N. Usami, *Sci. Rep.* 2013, **3**, 2703.
- [6] H. Gerischer, M. E. Michel-Beyerle, F. Rebentrost and H. Tributsch, *Electrochimica Acta*, 1968, **13**, 1509.
- [7] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Amamiya, *Nature*, 1976, **261**, 402.
- [8] R. E. Blankenship and R. C. Prince, *Trends Biochem. Sci.*, 1985, **10**, 382.
- [9] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2014, **22**, 701.
- [11] R. Katoha and A. Furube, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2014, **20**, 1.
- [12] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* 1972, **238**, 37.
- [13] A. Fujishima E. Hayashitani and K. Honda, *Seisankenkyu*, 1971, **23**, 363.
- [14] S. Anderson, E. C. Constable, M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon and R. D. Wright, *Nature*, 1979, **280**, 571.
- [15] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**, 3157.
- [16] S. D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2419.
- [17] Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima and H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 1381.
- [18] H.-J. Koo, Y. J. Kim, Y. H. Lee, W. I. Lee, K. Kim and N.-G. Park, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 195.
- [19] Y. J. Kim, M. Lee, H. J. Kim, G. Lim, Y. S. Choi, N. G. Park, K. Kim and W. I. Lee, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3668.
- [20] A. D. Awtrey and R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1842.
- [21] S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori and C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11215.
- [22] T. N. Murakami, N. Koumura, T. Uchiyama, Y. Uemura, K. Obuchi, N. Masaki, M. Kimura and S. Mori, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 792.

- [23] B. Bozic-Weber, E. C. Constable, S. O. Furer, C. E. Housecroft, L. J. Troxler and J. A. Zampese, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7222.
- [24] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach and L. Spiccia, *Nat. Chem.*, 2013, **3**, 211.
- [25] Z. Zhang, P. Chen, T. N. Murakami, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **7**, 341.
- [26] M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J.-E. Moser, R. H.-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Nat. Chem.*, 2013, **3**, 385.
- [27] W. Zhang, R. Zhu, F. Li, Q. Wang and B. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **14**, 7038.
- [28] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, *Nature*, 2012, **485**, 486.
- [29] T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A2233.
- [30] S. U. Leea, W. S. Choib and B. Honga, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 2010, **94**, 680.
- [31] N.-Q. Fu, Y.-Y. Fang, Y.-D. Duan, X.-W. Zhou, X.-R. Xiao and Y. Lin, *ACS Nano*, 2012, **6**, 9596.
- [32] T. Moriizumi and K. Kudo, *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **38**, 85.
- [33] E. M. Kober, B. P. Sullivan and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2098.
- [34] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382.
- [35] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8981.
- [36] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6298.
- [37] V. Shklover, Y. E. Ovchinnikov, L. S. Braginsky, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2533.
- [38] N. W. Duffy, K. D. Dobson, K. C. Gordon, B. H. Robinson, A. J. McQuillan, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1997, **266**, 451.
- [39] K. E. Lee, M. A. Gomez, S. Elouatik and G. P. Demopoulos, *Langmuir*, 2010, **26**, 9575.
- [40] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, 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.*, 2001, **123**, 1613.

- [41] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, L638.
- [42] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10720.
- [43] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 808.
- [44] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4146.
- [45] D. Kuang, C. Klein, H. J. Snaith, J.-E Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 769.
- [46] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen and K.-C. Ho, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 5822.
- [47] , C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *ACS Nano*, 2009, **3**, 3103.
- [48] S. M. Zakeeruddin, Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi and M. Grätzel, *Langmuir*, 2010, **26**, 9575.
- [49] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi and M. Grätzel, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 402.
- [50] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, J. E. Moser and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 2003, **5**, 2101.
- [51] A. Islam, H. Sugihara, M. Yanagida, K. Hara, G. Fujihashi, Y. Tachibana, R. Katoh, S. Murata and H. Arakawa, *New. J. Chem*, 2002, **26**, 906.
- [52] T. Yamaguchi, N. Shibayama, M. Nakade, Y. Abe and Hironori Arakawa, *Proc. SPIE.*, 2007, **6656**, 665609.
- [53] A. Islam, F. A. Chowdhury, Y. Chiba, R. Komiya, N. Fuke, N. Ikeda, K. Nozaki and L. Han, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5178.
- [54] <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/ruthenium.pdf>
- [55] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nat. Chem*, 2014, **6**, 242.
- [56] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Science*, 2011, **334**, 629.
- [57] A. Yella, C.-L. Mai, S. M. Zakeeruddin, S.-N. Chang, C.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh and M. Grätzel, *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 3017.

- [58] S. Altobello, R. Argazzi, S. Caramori, C. Contado, S. D. Fré, P. Rubino, C. Choné, G. Larramona and C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15342.
- [59] T. Yamaguchi, T. Miyabe, T. Ono and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5802.
- [60] K.-L. Wu, S.-T. Ho, C.-C. Chou, Y.-C. Chang, H.-A. Pan, Y. Chi and P.-T. Chou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 5642.
- [61] T. Kinoshita, J. Fujisawa, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 394.
- [62] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant and N. Robertson, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 242.
- [63] T. Bessho, E. C. Constable, M. Graetzel, A. H. Redondo, C. E. Housecroft, W. Kylberg, M. K. Nazeeruddin, M. Neuburger and S. Schaffner, *Chem. Commun.*, 2008, 3717.
- [64] S. Ferrere, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1083.
- [65] T.-T. Zhang, J. Jia and H.-S. Wu, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1266.
- [66] Y. Shinpuku, F. Inui, M. Nakai and Y. Nakabayashi, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2011, **222**, 203.
- [67] T. Watanabe, A. Fujishima, O. Tatsuoki and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **49**, 1.
- [68] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel and J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 9342.
- [69] K. Sayama, M. Sugino, H. Sugihara, Y. Abe and H. Arakawa, *Chem. Lett.*, 1998, 753.
- [70] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, **64**, 115.
- [71] K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, H. Sugihara and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2000, 1173.
- [72] K. Sayama, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga and H. Arakawa, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 20.
- [73] K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2001, 569.
- [74] K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpo, Y. Abe, S. Suga and H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1363.
- [75] K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 783.
- [76] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara and H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 597.

- [77] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga and H. Arakawa, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 246.
- [78] T. Horiuchi, H. Miura and S. Uchida, *Chem. Commun.*, 2003, 3036.
- [79] T. Horiuchi, H. Miura and S. Uchida, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2004, **164**, 29.
- [80] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka and S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 12218.
- [81] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 813.
- [82] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy and M. Grätzel, *Chem Commun*, 2008, 5194.
- [83] S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J.-H. Yum, S. Frantacci, F. D. Angelis, D. D. Censo, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 16701.
- [84] N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki and K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 14256.
- [85] Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube and K. Hara, *Chem. Mater.* 2008, **20**, 3993.
- [86] M. Miyashita, K. Sunahara, T. Nishikawa, Y. Uemura, N. Koumura, K. Hara, A. Mori, T. Abe, E. Suzuki and S. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 17874.
- [87] Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano, K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7429.
- [88] Y. Ooyama, T. Nagano, S. Inoue, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita and Y. Harima, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 14837.
- [89] Ooyama, N. Yamaguchi, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita and Y. Harima, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2548.
- [90] Y. Ooyama, K. Uenaka, Y. Harima and J. Ohshita, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 30225.
- [91] Y. Harima, T. Fujita, Y. Kano, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Ooyama and J. Ohshita, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16364.
- [92] Y. Ooyama, T. Sato, Y. Harima and J. Ohshita, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 3293.
- [93] Y. Numata, S. P. Singh, A. Islam, M. Iwamura, A. Imai, K. Nozaki and L. Han, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 1817.
- [94] M. Kimura, J. Masuo, Y. Tohata, K. Obuchi, N. Masaki, T. N. Murakami, N. Koumura, K. Hara, A. Fukui, R. Yamanaka and S. Mori, *Chem.—Eur. J.* 2013, **19**, 1028.
- [95] K.-L. Wu, C.-H. Li, Y. Chi, J. N. Clifford, L. Cabau, E. Palomares, Y.-M. Cheng, H.-A. Pan and P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 7488.

- [96] S.-H. Yang, K.-L. Wu, Y. Chi, Y.-M. Cheng and P.-T. Chou, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, **50**, 8270.
- [97] H. Ozawa, Y. Yamamoto, K. Fukushima, S. Yamashita and H. Arakawa, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 897.
- [98] H. Ozawa, K. Fukushima, T. Sugiura, A. Urayama and H. Arakawa, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 13208.
- [99] M. Dürr, A. Bamedi, A. Yasuda and G. Nelles, *App. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3397.
- [100] T. Yamaguchi, Y. Uchida, S. Agatsuma and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**, 733.
- [101] T. Kinoshita, J. T. Dy, S. Ucida, T. Kubo, H. Segawa, *Nat. Photon.*, 2013, **7**, 535.
- [102] K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, **80**, 47.
- [103] A. Ehret, L. Stuhl and M. T. Spitler, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 9960.
- [104] D. Zhang, W. Wang, Y. Liu, X. Xiao, W. Zhao, B. Zhang and Y. Cao, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, **135**, 235.
- [105] Y. Chen, Z. Zeng, C. Li, W. Wang, X. Wang and B. Zhang, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 773.
- [106] D. Kuang, P. Walter, F. Nuësch, S. Kim, J. Ko, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Langmuir*, 2007, **23**, 10906.
- [107] R. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki and K. Noda, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 073308.
- [108] H. Ozawa, R. Shimizu and H. Arakawa, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 3198.
- [109] J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nuësch, S. Kim, J. Ko, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.*, 2007, 4680.
- [110] B. J. Song, H. M. Song, I. T. Choi, S. K. Kim, K. D. Seo, M. S. Kang, M. J. Lee, D. W. Cho, M. J. Ju and H. K. Kim, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 11115.
- [111] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martinez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel and T. Torres, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 8358.
- [112] T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau and M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6646.
- [113] M. Kimura, H. Nomoto, N. Masaki and S. Mori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 4371.
- [114] S.-Q. Fan, C. Kim, B. Fang, K.-X. Liao, G.-J. Yang, C.-J. Li, J.-J. Kim and J. Ko, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 7747.
- [115] L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang and M. Yanagida, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6057.

- [116] H. Ozawa, Y. Okuyama and H. Arakawa, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 9175.
- [117] S. Zhang, A. Islam, X. Yang, C. Qin, K. Zhang, Y. Numata, H. Chen and L. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4812.
- [118] C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, A. Islam, X. Yang, K. Sodeyama, Y. Tateyama and L. Han, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 3782.
- [119] T. Funaki, N. Koumura and K. Sayama, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 1371.
- [120] Y. Numata, S. Zhang, X. Yang and L. Han, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 1328.
- [121] K. Miettunen, J. Halme, P. Lund, *WIREs Energy Environ.*, 2012, **2**, 104.
- [122] H. C. Weerasinghea, F. Huang and Y. B. Cheng, *Nano Energy*, 2013, **2**, 174.
- [123] T. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 262.
- [124] G24 Power Ltd. G24 Power Ltd. product specifications. Available at : <http://gcell.com/case-studies/wireless-solar-keyboard> (Accessed Nov. 28, 2014).
- [125] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, **145**, 107.
- [126] S. A. Haque, E. Palomares, H. M. Upadhyaya, L. Otley, R. J. Potter, A. B. Holmes and J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, 2003, 3008.
- [127] S. Uchida, M. Tomiha, H. Takizawa and M. Kawaraya, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **164**, 93.
- [128] T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima and T. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **164**, 187.
- [129] T. Miyasaka and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1767.
- [130] M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda and G. Nelles, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 607.
- [131] N.-G. Park, K. M. Kim, M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang and Y.-J. Shin, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2349.
- [132] Y. Kijitori, M. Ikegami and T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2007, **36**, 190.
- [133] H. C. Weerasinghe, P. M. Sirimanne, G. P. Simon and Y.-B. Cheng, *Prog. Photovoltaics*, 2012, **20**, 321.
- [134] F. Huang, D. Chen, Q. Li, R. A. Caruso and Y.-B. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 123102.
- [135] H. W. Chen, C. W. Kung, C. M. Tseng, T. C. Wei, N. Sakai, S. Morita, M. Ikegami, T. Miyasaka and K. C. Ho, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13759.
- [136] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2007, 4767.
- [137] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 812.

- [138] G. Hashmi, K. Miettunen, T. Peltola, J. Halme, I. Asghar, K. Aitola, M. Toivola and P. Lund, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2011, **15**, 3717.
- [139] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- [140] H. Arakawa, T. Yamaguchi, T. Sutou, Y. Koishi, N. Tobe, D. Matsumoto and T. Nagai, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**, S157.
- [141] M. Ikegami, J. Suzuki, K. Teshima, M. Kwaraya, and T. Miyasaka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**, 836.

第 2 章

Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを 用いたガラス基板共増感型 色素増感太陽電池の作製

2-1. 背景

色素増感太陽電池は、シリコン系太陽電池に代わる次世代型太陽電池として、盛んに研究されている。[1-3] この色素増感太陽電池は、 TiO_2 上に長波長領域まで光電変換が可能な増感色素を担持させることで、高い変換効率を達成することが可能となった。[4-10]ここで用いられる増感色素としては、**Black dye** が最も有名であり、11%を超える変換効率が報告されている。[4-5]

更なる色素増感太陽電池の変換効率の向上を目指して、吸収領域が補色となるような複数の増感色素を組み合わせる試みが検討されてきた。検討の結果、色素の吸着の競合を防ぎ、ベースとなる増感色素の吸着量の減少を防止することや増感色素同士での電子移動を防ぎ、逆電子移動を防止することが重要であることが判明したが、変換効率の向上には繋がらなかった。[11-15] しかし、近年になり分子構造が大きく異なる増感色素を組み合わせることで、変換効率を向上させることに成功した。[16-31] 例えば、有機色素同士、[16-18] **Zn** ポリフィリン錯体と有機色素、[19-22] **Ru** 錯体と有機色素[23-31]を組み合わせが報告されている。これらの報告では、増感色素の分子構造が大きく異なるため吸着競合が起りにくく、その結果として、各増感色素が十分吸着できるため、変換効率が向上している。しかし、共増感型色素増感太陽電池において、変換効率を向上させるための増感色素の選択指針は必ずしも明確にはなっていない。

ここで、色素増感太陽電池に用いられる大半の増感色素はアンカー基としてカルボキシル基やシアノアクリル基が用いられており、 TiO_2 表面の **Brønsted** 酸サイトとエステル化反応を生じ、化学結合している。[32-33] **H. Arakawa** らは、カルボキシル基をアンカー基として有する **Black dye** を用いた高性能化に関する研究を行い高い性能を報告をしている。[34-37] 2011 年になり、**Y. Ooyama** らは従来からアンカー基として用いられてきたカルボキシル基ではなく、ピリジン基をアンカー基として用いた増感色素を開発した。[38] この増感色素は **D- π -A** 構造を有しており、アンカー基であるピリジン基から TiO_2 へ電子注入することが分かっている。さらに、このアンカー基としてピリジン基を有する有機色素は、従来のカルボキシル基をアンカー基として有する増感色素と異なった吸着挙動を示すため、カルボキシル基を持つ増感色素とは TiO_2 表面の吸着サイトが異なり、 TiO_2 表面の **Lewis** 酸サイトに吸着する。[38-41] そのため、アンカー基の構造が異なり、 TiO_2 表面の異なるサイトに吸着する色素同士を選択することで、吸着競合を起こさないことが期待できる。

本研究では、カルボキシル基をアンカー基として持つ **Black dye** とピリジン基をアンカー基として持つ **NI5** と **YNI-2** とを組み合わせた共増感型色素増感太陽電池を作製した。これにより、 TiO_2 表面の **Brønsted** 酸サイトと従来利用されていなかった TiO_2 表面の **Lewis** 酸サイトに対して選択的に吸着する増感色素を用いることで増感色素同士の吸着競合を起こさず、共増感型色素増感太陽電池の高性能化について成功した結果を報告する。

2-2. 実験方法

2-2-1. FTO ガラス基板を用いた TiO₂ 光電極と色素増感太陽電池の作製

TiO₂ ペーストは既報に基づいてチタンイソプロポキシドを用いて合成した。[42] TiO₂ ナノ粒子から構成される TiO₂ 層は、TiO₂ ペーストをフッ素ドープ SnO₂ 導電性基板(10 Ω/□)上にスクリーン印刷法により塗布し、520℃で焼結することで作製した。塗布と焼成を繰り返すことで、7層構成の TiO₂ 層を作製した。この TiO₂ 層は導電性基板側から 1-3 層目は粒子径 20 nm の TiO₂ ナノ粒子、4-5 層目は粒子径 20 nm の TiO₂ ナノ粒子と粒子径 100 nm の TiO₂ ナノ粒子を重量比 8 : 2 で混合したもの、6 層目は粒子径 20 nm の TiO₂ ナノ粒子と粒子径 100 nm の TiO₂ ナノ粒子を重量比 6 : 4 で混合したもの、7 層目には粒子径 400 nm の TiO₂ ナノ粒子から構成した。

Scheme 2-1 に今回使用した増感色素 Black dye [4]、NI5 [38]、YNI-2 [39]、NI1 [38]および会合抑制剤 DCA の分子構造を示す。Black dye は既報に基づいて合成した。また、有機色素である NI5、YNI-2、NI1 は広島大学大山准教授よりご提供いただいた。DCA(特級)は東京化成工業(株)より購入した。

Black dye 溶液は Black dye の濃度が 2.0×10^{-4} M と会合抑制剤である DCA の濃度が 2.0×10^{-2} M になるように 1-プロパノールに溶解させ作製した。また、NI5、YNI-2、NI1 溶液は、それぞれの有機色素の濃度が 3.0×10^{-4} M になるように 1-プロパノールに溶解させた。色素増感太陽電池に用いる増感色素は、Black dye 溶液に TiO₂ 光電極を 24 時間浸漬することで Black dye を担持した。また、NI5、YNI-2、NI1 の担持には TiO₂ 光電極を 10 分間浸漬することで各有機色素を担持した。共増感型色素増感太陽電池に用いる増感色素は、Black dye 溶液に 24 時間浸漬した後、各有機色素溶液に 10 分間浸漬することで増感色素を担持した。Black dye の吸着量は、Black dye を単独で増感色素として用いた場合は 5.0×10^{-2} M NaOH 水溶液を用いて TiO₂ 光電極より脱離させた後、UV-vis スペクトルを用いて吸着量を測定した。共増感型色素増感太陽電池の Black dye の吸着量は、0.1 M TBAOH 溶液(水 : エタノール = 50 wt% : 50 wt%)を用いて TiO₂ 光電極より脱離させた後、UV-vis スペクトルを用いて吸着量を測定した。各有機色素の吸収は、Black dye の吸収と重なるため正確な吸着量が計測できない懸念がある。そのため、吸着前と吸着後の各色素溶液の UV-vis スペクトルの差分を利用して、その差分から各有機色素の吸着量を決定した。

2-2-2. 太陽電池の作製と光電変換特性の評価

増感色素を担持した TiO₂ 光電極とスパッタ法を用いて Pt 膜を成膜した Pt 付き導電性ガラスを重ね合わせ、隙間に電解液を封入した。電解液には、0.05 M I₂、0.1 M LiI、0.6 M DMPImI、0.3 M 4-tert-butylpyridin (TBP)をアセトニトリル(AN)に溶解させたものを用いた。

変換効率の測定には、ソーラーシミュレーター (山下電装(株)、YSS-150)を用い、AM 1.5、100 mW/cm² 照射下で測定した。I-V 特性の評価には、デジタルソースメーター(株)アドバン

テスト、R6246)を使用した。光強度は、分光放射強度計 (英弘精機㈱、LS-100)と Si フォトダイオード (分光計器㈱、BS-520)を用いて調整した。Incident Photon-to-current Conversion Efficiency (IPCE)は PEC-S10 (ペクセルテクノロジー㈱)を用いて測定した。

2-3. 結果と考察

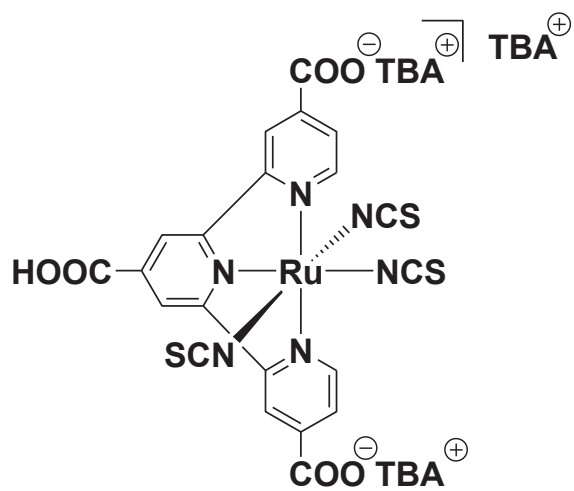
2-3-1. 増感色素の光学特性

Scheme 2-1 より、Black dye は Ru を中心金属として、3 座配位子の terpyridyl 基と単座配位子の NCS 基を 3 個有している。[4] NI5 はアクセプター基としてピリジン基、ドナー基として diphenylamino carbazole を有しており、アクセプター基とドナー基をチオフェン基で結合させた構造である。[38] YNI-2 はアクセプター基として、2 個のピリジン基を有しており、ドナー基として 1 つの carbazole 基を共有している。この、アクセプター基とドナー基はチオフェン基により結合させた構造である。[39] NI1 は NI5 のピリジン基とチオフェン基をカルボキシル基に置換した構造である。[38] Fig. 2-1 に Black dye、NI5、YNI-2、NI1 を 1-プロパノールに溶解させた際に得られた吸収スペクトルを示す。Black dye は配位子に由来する π - π^* 遷移により UV 領域に強い吸収を示す。また、UV 領域よりも弱い π - π^* 遷移により可視領域から近赤外領域まで吸収を示す。そのため、Black dye を増感色素に用いた色素増感太陽電池の IPCE スペクトルは可視光領域全域から近赤外領域まで広がっている。[4][5] しかし、Black dye の IPCE 値は 350-500nm 領域が 550-700nm 領域に比べて低い。この理由は、電解液中の I_3^- は 353nm ($\epsilon = 26400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)[43] に強い吸収を有しており、Black dye の光電変換を阻害するためである。[26][44] 一方で、NI5、YNI-2、NI1 はドナー(carbazole 基)からアクセプター基への intramolecular charge-transfer (ICT) excitation により UV 領域に強い吸収を示す。それぞれの色素の吸光係数の最大値は 396 nm ($\epsilon = 48100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、380nm ($\epsilon = 46900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)、365nm ($\epsilon = 32400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)である。そのため、これらの色素は 350-500nm 領域の IPCE の値が高く、Black dye と組み合わせる増感色素として適している。

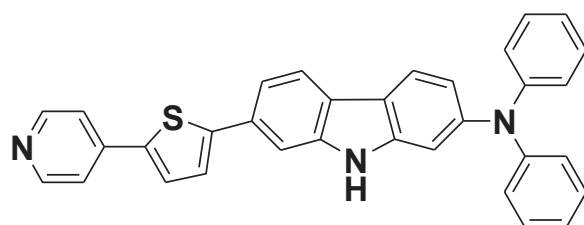
2-3-2. 高温焼結により作製した TiO_2 光電極に対する増感色素の吸着速度

各増感色素 Black dye、NI5、NI1 と会合抑制剤として利用されアンカー基としてカルボキシル基を持つ DCA とを高温焼結により作製した TiO_2 層に対して共吸着させて、増感色素の吸着等温線を測定することにより、増感色素の吸着基の違いが吸着競合に対して与える影響を確認した。これらの吸着等温線の測定結果を Fig. 2-2 に示す。この結果から、各増感色素の吸着速度は Langmuir の吸着式に近似されるため、各増感色素は表面に単分子で吸着していることが確認できた。

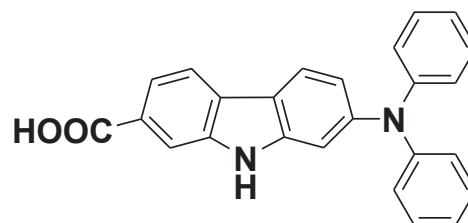
まず、アンカー基としてピリジン基を持つ NI5 の吸着等温線(Fig. 2-2a)について考察する。NI5 を単独で用いた場合と NI5 と DCA を共吸着させた場合の吸着等温線を比較したところ DCA の有無による NI5 の吸着速度や吸着量による変化はなかった。この結果から、



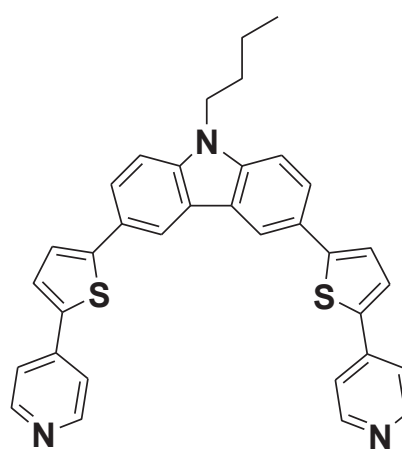
Black dye



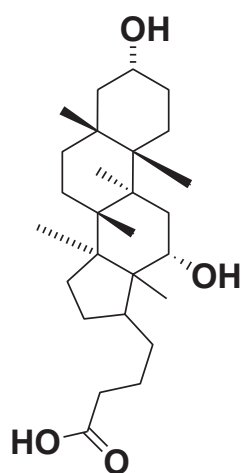
NI5



NI1



YNI-2



DCA

Scheme 2-1 Structures of black dye, NI5, YNI-2, NI1 and DCA.

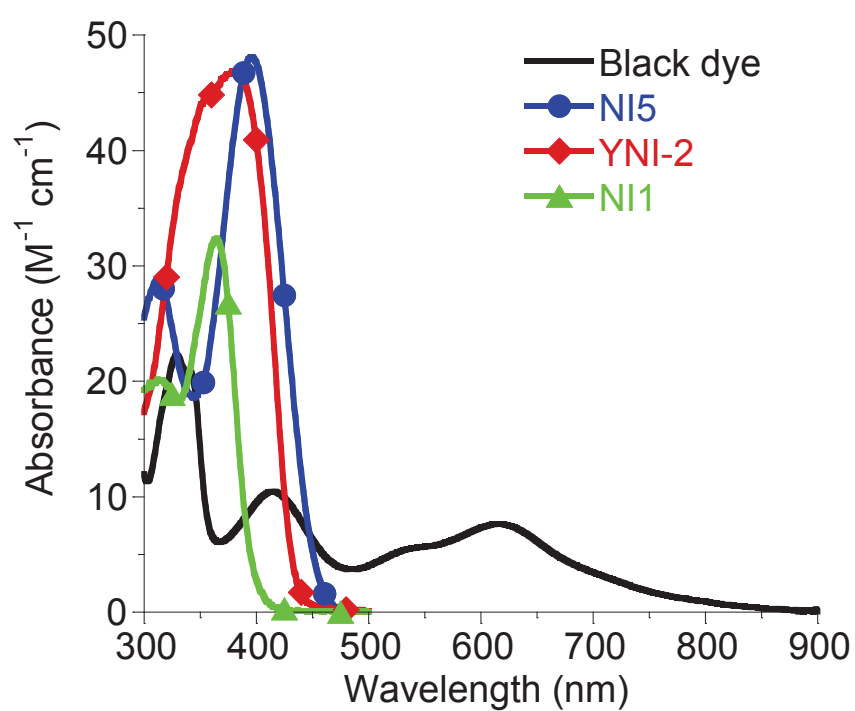


Fig. 2-1 Molar absorptivity spectra of Black dye, NI5, YNI-2 and NI1 in 1-propanol.

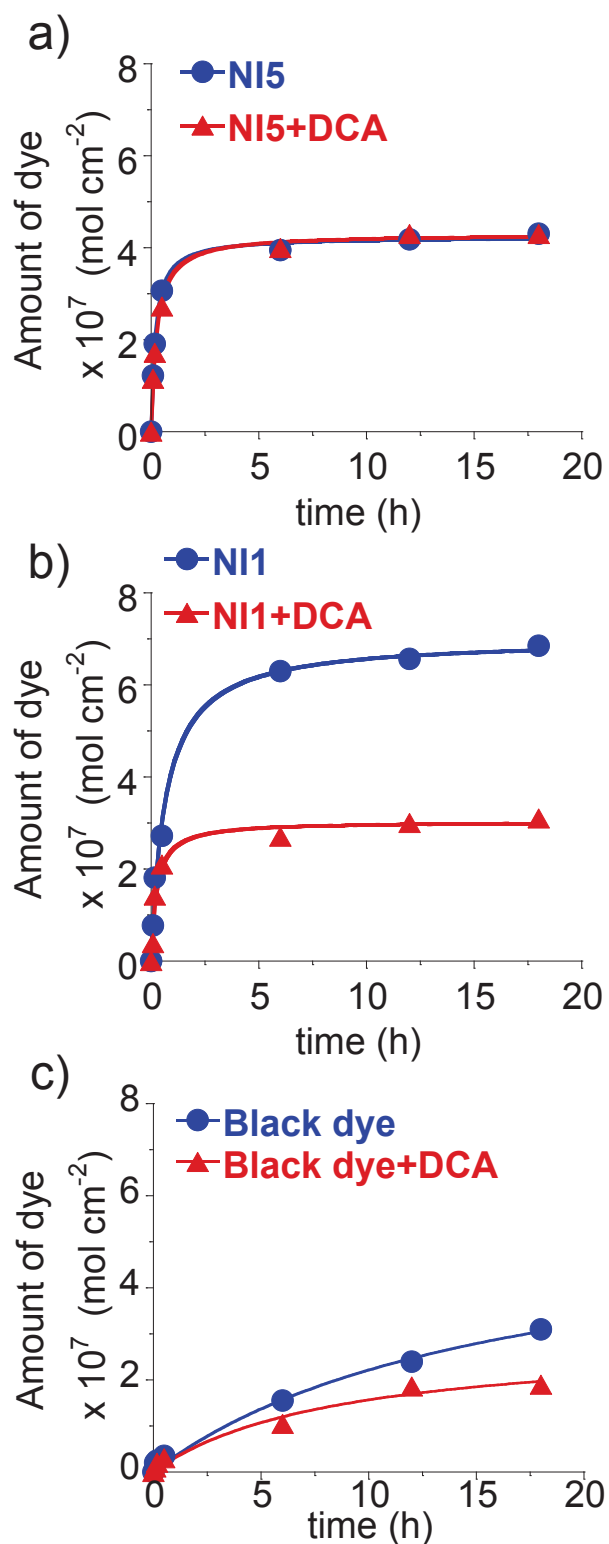


Fig. 2-2 Adsorption profiles of (a) NI5 in the absence and presence of DCA, (b) NI1 in the absence and presence of DCA, and (c) Black dye in the absence and presence of DCA.

NI5 と DCA は吸着競合を起こさないことが明らかとなった。一方で、アンカー基としてカルボキシル基を持つ NI1 と Black dye の吸着等温式 (Fig.2-2b,c)の結果から、NI1 と Black dye は DCA と共吸着させることで、単独で吸着させた場合と比べて、NI1 の吸着速度はほぼ同じであったが、飽和吸着量は低下した。また、Black dye は吸着速度と飽和吸着量が低下した。この結果は、NI1 と DCA または Black dye と DCA が TiO_2 光電極に対して吸着競合を生じていることを示している。つまり、アンカー基としてカルボキシル基を持つ分子同士は、吸着競合を生じることを示している。

2-3-3. IR スペクトルを用いた増感色素の吸着サイトの確認

Black dye と NI5、YNI-2 の吸着挙動の違いを明らかにするために、高温焼結により作製した TiO_2 光電極に対して、各増感色素を吸着させた後、 TiO_2 光電極を粉砕して ATR-IR スペクトルを測定した。測定結果を Fig. 2-3 に示す。Black dye 単体と TiO_2 光電極に吸着させた後の ATR-IR スペクトル(Fig.2-3a)より、Black dye を TiO_2 層に吸着させることにより、 1695 cm^{-1} に存在したカルボキシル基に由来する伸縮振動が消滅した。その代わりに、 1361 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} の吸収バンドが強くなった。この新たに現れた吸収バンドは、それぞれカルボキシレート基の対称伸縮と非対称伸縮に由来している。ここで、Black dye の吸着前におけるカルボキシレート基の対称伸縮と非対称伸縮の差分は、 254 cm^{-1} (1595 cm^{-1} と 1346 cm^{-1} の差分)であった。それに対し、Black dye が TiO_2 表面へ吸着することで、この差分は 239 cm^{-1} (1600 cm^{-1} と 1361 cm^{-1} の差分)となった。この結果から、Black dye はカルボキシル基で TiO_2 表面の Brønsted 酸サイト(Ti-OH)と Bidentate Bridging を形成して結合していると考えられる。[32-33] 次に、NI5 および YNI-2 単体と TiO_2 層に吸着させた後の ATR-IR スペクトルを(Fig. 2-3b,c)に示す。この結果から NI5 単体では、 1582 、 1486 、 1441 、 1414 cm^{-1} に、YNI-2 単体では 1590 、 1481 、 1446 cm^{-1} に C=N もしくは C=C に由来する特徴的な伸縮振動が得られた。[38-39] NI5 と YNI-2 は TiO_2 表面に吸着することで、ピリジン基の C=N に由来する 1582 cm^{-1} または 1590 cm^{-1} のピークが消失し、新たに 1615 cm^{-1} にピークが現れた。この新たに現れたピークは、ピリジン基が TiO_2 表面の Lewis 酸サイト($\text{Ti}^{+}\text{cations}$)に配位結合したために現れたと考えられる。[45-47]

ここで、NI5 や YNI-2 は Black dye と比べて吸着速度が早いため、同時浸漬方法を用いた場合、NI5 や YNI-2 が先に吸着し、空間的に Black dye の吸着を妨げてしまう。一方で、NI5 や YNI-2 は吸着速度が極めて早いため、10 分間の浸漬で十分に TiO_2 層に吸着することが可能である。そのため、 TiO_2 層に Black dye を先に吸着させた後に、NI5 または YNI-2 を吸着させる 2 段階吸着法による共吸着法を試みた。

また、ピリジン基を持つ色素は Black dye と長時間混合することで、Black dye と反応を起こす懸念がある。Fig. 2-4 に 2 週間 Black dye と NI5 を混合させた溶液の UV-vis スペクトルを示す。この結果から、Black dye の UV-vis スペクトルが大きく変化しているため、Black dye と NI5 は反応したと推定される。

Black dye を担持した TiO_2 光電極に対して、NI5 または YNI-2 の 1-プロパノール溶液に浸漬し、乾燥後に TiO_2 光電極を粉砕して ATR-IR スペクトルを測定した。得られた ATR-IR スペクトルを Fig 2-5 に示す。Black dye を担持した TiO_2 層に対して、NI5 または YNI-2 を浸漬することで、Black dye に由来のピークに加え、新たに $1438\text{-}1446\text{cm}^{-1}$ 、 1495 、 1612cm^{-1} にピークが現れた。これらの新たに現れたピークは NI5、YNI-2 のピリジン基の $\text{C}=\text{N}$ または $\text{C}=\text{C}$ に由来しており、 1612cm^{-1} のピークは NI5 または YNI-2 が TiO_2 表面の Lewis 酸サイトに吸着していることを示している。[45-47] Black dye に由来するピークと、NI5、YNI-2 に由来するピークが観測されることから、Black dye と NI5、YNI-2 が共吸着していることが分かった。この結果は、カルボキシル基をアンカー基として持つ Black dye とピリジン基をアンカー基としてもつ NI5 や YNI-2 とが別々のサイトに対して共吸着させることが可能であること初めて観察した。

2-3-4. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用した共増感型色素増感太陽電池の性能

各色素単体を用いた色素増感太陽電池と Black dye と 2 段階浸漬法を用いて NI5、YNI-2、NI1 をそれぞれ共増感させた色素増感太陽電池の電池性能の測定結果を Table. 2-1 に示す。また、これらの太陽電池の Incident Photon-to-current Conversion Efficiency (IPCE) スペクトルを Fig. 2-6 に示す。変換効率は Black dye のみを増感色素に用いた時に変換効率 9.5% が得られ、ピリジン基をアンカー基として有する NI5、YNI-2 をそれぞれ共増感させることで、 V_{oc} と FF がほぼ変化することなく、 J_{sc} が 18.7 mA/cm^2 からそれぞれ 20.7 mA/cm^2 、 20.1 mA/cm^2 へ増加したため、変換効率がそれぞれ 10.0%、9.8% と向上した。一方で、カルボキシル基をアンカー基として有する NI1 を共増感させた場合は、変換効率が 9.5% から 8.8% と低下した。これは、 J_{sc} が 18.7 mA/cm^2 から 18.3 mA/cm^2 へ減少したためである。

これらの色素増感太陽電池の IPCE スペクトル (Fig. 2-6) の結果から、NI5 と YNI-2 を共増感させた共増感型色素増感太陽電池の IPCE スペクトルの値は、 $500\text{--}800\text{ nm}$ の領域において、わずかに低下したものの、 $350\text{--}500\text{ nm}$ にかけて IPCE の値が大きく改善した。この $350\text{--}500\text{ nm}$ の波長での IPCE の値の向上は NI5 もしくは YNI-2 の寄与である。一方で、NI1 を共増感させた場合は、 400 nm 付近の IPCE の値は NI1 の寄与により増加するものの、 450 nm より長波長領域の IPCE の値が低下した。これらの IPCE の値の変化を探るために、色素吸着量を調査した。

Black dye を単独で用いた色素増感太陽電池の色素吸着量は、 $2.1 \times 10^{-7}\text{ mol/cm}^2$ であった。NI5 や YNI-2 を共増感させた場合は、Black dye の吸着量がほとんど変化することなく、NI5 は $1.6 \times 10^{-7}\text{ mol/cm}^2$ 、YNI-2 は $1.2 \times 10^{-7}\text{ mol/cm}^2$ 共吸着することができた。つまりは、Black dye と NI5 や YNI-2 は吸着競合を起こすことなく、別々のサイトに共吸着することを示している。ここで、Black dye と NI5 と YNI-2 を共増感させた共増感型色素増感太陽電池の NI5 と YNI-2 吸着量を比較すると、NI5 の方が YNI-2 より多く共

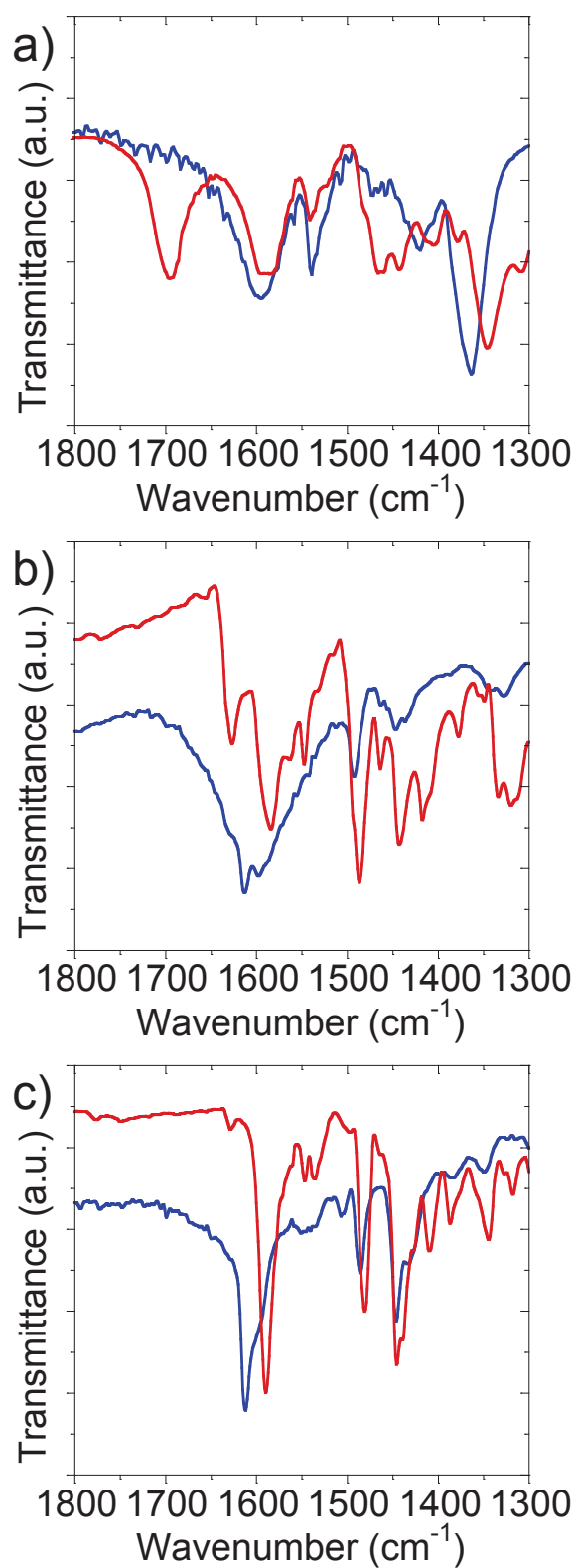


Fig. 2-3 ATR-IR spectra of the powders samples of dyes (red) and the dyes adsorbed on TiO_2 particles (blue); (a) Black dye, (b) NI5, and (c) YNI-2.

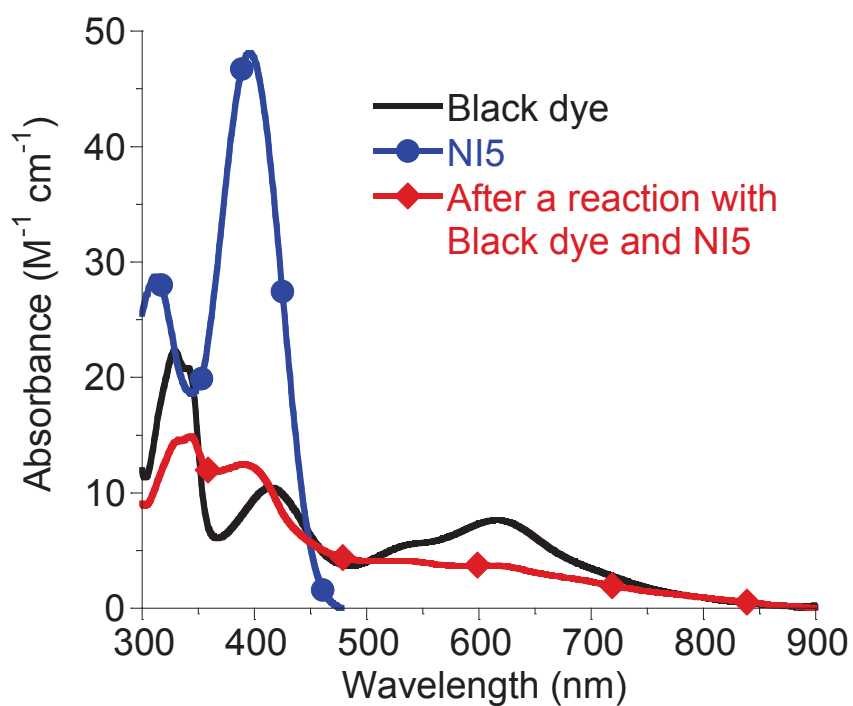


Fig. 2-4 Molar absorptivity spectra of Black dye, NI5, and after reaction with Black dye and NI5 in 1-propanol.

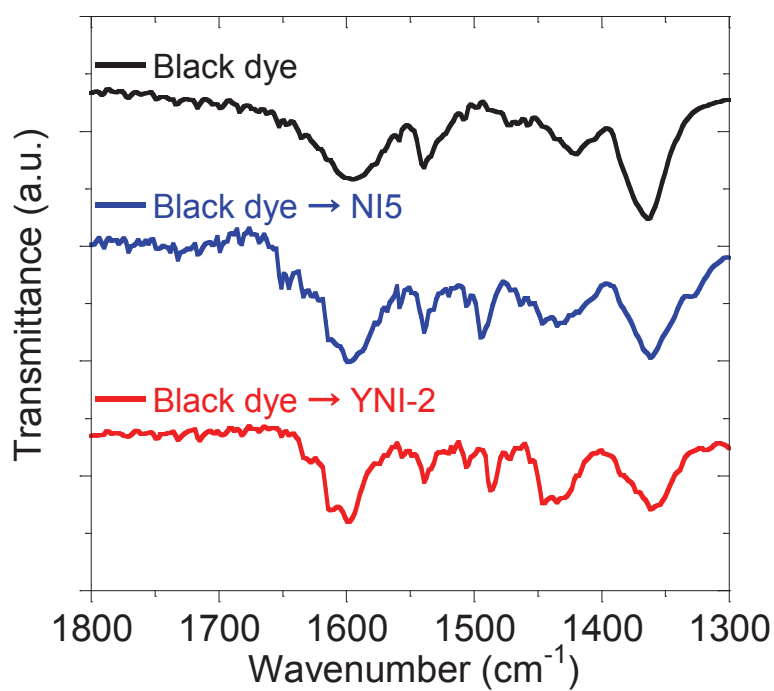


Fig. 2-5 ATR-IR spectra of the dyes adsorbed on TiO_2 films; Black dye (black line), Black dye and NI5 (blue line), and Black dye and YNI-2 (red line).

Table 2-1 Solar cell performances of the NI5, YNI-2, NI1, Black dye and co-sensitized DSCs

Entry	Dye	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Amount of Black dye	Amount of organic dye
						($\times 10^{-7}$ mol cm ⁻²)	($\times 10^{-7}$ mol cm ⁻²)
1	Black dye	18.7	0.69	0.73	9.5	2.1	
2	NI5	2.9	0.61	0.69	1.2		2.1
3	YNI-2	3.0	0.62	0.68	1.3		2.5
4	NI1	1.0	0.54	0.61	0.3		2.6
5	Black dye → NI5	20.7	0.68	0.71	10.0	2.1	1.6
6	Black dye → YNI-2	20.1	0.67	0.72	9.8	2.0	1.2
7	Black dye → NI1	18.3	0.67	0.72	8.8	1.7	0.5

The electrolyte was an acetonitrile solution containing 0.05 M I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M DMPIImI, and 0.3 M TBP (TiO₂ film thickness: 37 μ m, active area: 0.25 cm²). Irradiation was carried out using a solar simulator (AM 1.5, 100 mW cm⁻²).

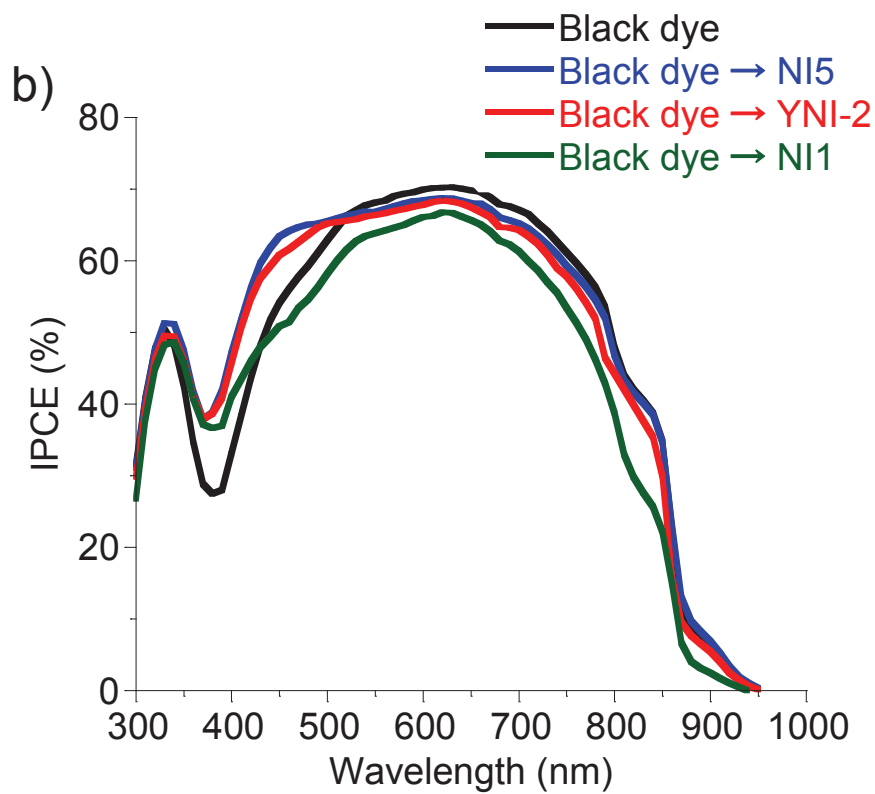
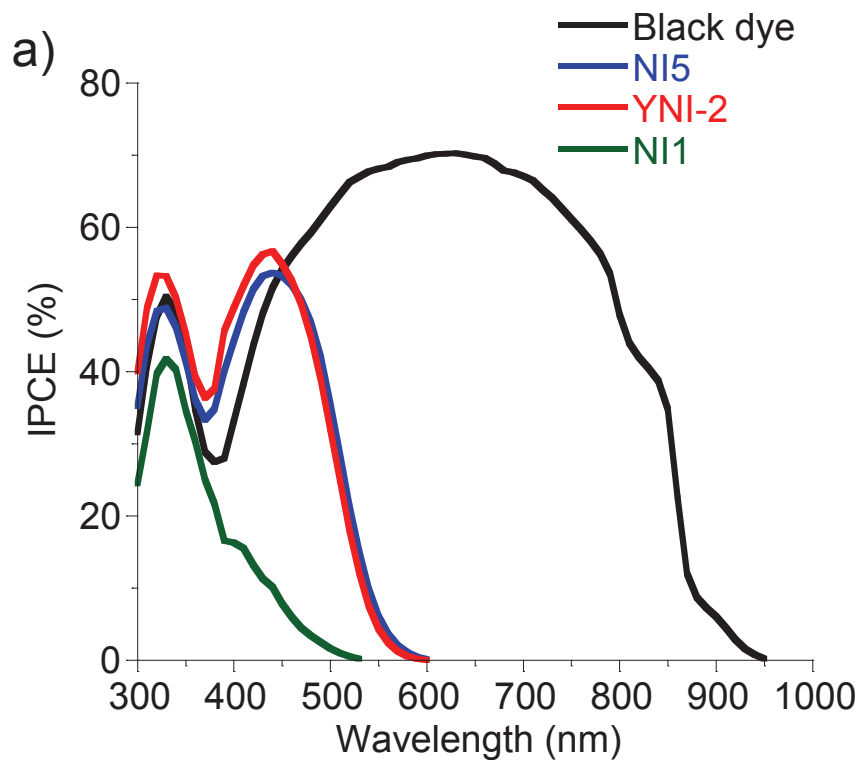


Fig. 2-6 IPCE spectra of (a) the NI5, YNI-2, NI1 and Black dye based DSCs, (b) Black dye and co-sensitized DSCs.

吸着した。これは、NI5の方がYNI-2よりも分子量が小さいためである。そのため、NI5を共増感させた方が、YNI-2を共吸着させた場合よりもJ_{sc}が向上したと考えられる。

一方で、NI1を共増感させた場合は、NI1は $0.5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ 共吸着するものの、Black dyeの吸着量が $2.1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ から $1.7 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ へと減少した。これはBlack dyeとNI1が吸着競合を生じたためである。NI1を共増感させることにより、Black dyeの吸着量が減少してしまうため、IPCEの420 nm以降の値が減少したと考えられる。

2-4. 結論

カルボキシル基をアンカー基に持つBlack dyeとアンカー基としてピリジン基を有する有機色素NI5、YNI-2を用いて共増感型色素増感太陽電池を作製した。これにより、Black dyeを吸着させたTiO₂光電極にNI5とYNI-2を吸着させた際に、Black dyeの吸着量は変化せずに、NI5とYNI-2は吸着することを確認した。これは、カルボキシル基をアンカー基として持つBlack dyeとピリジン基をアンカー基として持つNI5、YNI-2はTiO₂上の異なる吸着サイト(Brønsted 酸サイトとLewis 酸サイト)に吸着している証拠である。Black dyeのみを用いたDSCと比較して、Black dyeとNI5を共増感させたDSCでは、変換効率を9.5%から10.0%へと改善することができた。本研究ではこれまで高性能な共増感型色素増感太陽電池では使用されていなかった、TiO₂表面のLewis 酸サイトに選択的に吸着する増感色素を用いた共増感型色素増感太陽電池を初めて作製し、この方法が共増感型色素増感太陽電池を作製する上で、非常に効果的に変換効率を向上できることを初めて証明した。

引用文献

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- [3] A. Fakharuddin, R. Jose, T. M. Brown, F. Fabregat-Santiago and J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3952.
- [4] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, 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.*, 2001, **123**, 1613.
- [5] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, L638.
- [6] K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382.
- [7] Y. Numata, S. P. Singh, A. Islam, M. Iwamura, A. Imai, K. Nozaki and L. Han, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 1817.

- [8] T. Funaki, H. Funakoshi, O. Kitao, N. Onozawa-Komatsuzaki, K. Kasuga, K. Sayama and H. Sugihara, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 7528.
- [9] C.-C. Chou, K.-L. Wu, Y. Chi, W.-P. Hu, S. J. Yu, G.-H. Lee, C.-L. Lin and P.-T. Chou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 2054.
- [10] S.-H. Yang, K.-L. Wu, Y. Chi, Y.-M. Cheng and P.-T. Chou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8420.
- [11] A. Ehret, L. Stuhl and M. T. Spitler, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 9960.
- [12] K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, **80**, 47.
- [13] D. Zhang, W. Wang, Y. Liu, X. Xiao, W. Zhao, B. Zhang and Y. Cao, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2000, **135**, 235.
- [14] W. Zhao, Y. J. Hou, X. S. Wang, B. W. Zhang, Y. Cao, R. Yang, W. B. Wang and X. R. Xiao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1999, **58**, 173.
- [15] M. Yanagida, T. Yamaguchi, M. Kurashige, K. Hara, R. Katoh, H. Sugihara and H. Arakawa, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7921.
- [16] D. Kuang, P. Walter, F. Nuësch, S. Kim, J. Ko, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Langmuir*, 2007, **23**, 10906.
- [17] J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, T. Geiger, F. Nuësch, S. Kim, J. Ko, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.*, 2007, 4680.
- [18] B. J. Song, H. M. Song, I. T. Choi, S. K. Kim, K. D. Seo, M. S. Kang, M. J. Lee, D. W. Cho, M. J. Ju and H. K. Kim, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 11115.
- [19] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martinez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel and T. Torres, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 8358.
- [20] T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau and M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6646.
- [21] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Science*, 2011, **334**, 629.
- [22] M. Kimura, H. Nomoto, N. Masaki and S. Mori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 4371.
- [23] R. Y. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki and K. Noda, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 073308.
- [24] S.-Q. Fan, C. Kim, B. Fang, K.-X. Liao, G.-J. Yang, C.-J. Li, J.-J. Kim and J. Ko, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 7747.
- [25] H. Ozawa, R. Shimizu and H. Arakawa, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 3198.
- [26] L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang and M. Yanagida, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6057.

- [27] S. Zhang, A. Islam, X. Yang, C. Qin, K. Zhang, Y. Numata, H. Chen and L. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4812.
- [28] C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, A. Islam, X. Yang, K. Sodeyama, Y. Tateyama and L. Han, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 3782.
- [29] T. Funaki, N. Koumura and K. Sayama, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 1371.
- [30] Y. Numata, S. Zhang, X. Yang and L. Han, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 1328.
- [31] M. Honda, M. Yanagida, L. Han and K. Miyano, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 17033.
- [32] K. E. Lee, M. A. Gomez, S. Elouatik and G. P. Demopoulos, *Langmuir*, 2010, **26**, 9575.
- [33] E. M. J. Johansson, M. Hedlund, H. Siegbahn and H. Rensmo, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22256.
- [34] Z.-S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara and H. Arakawa, *Langmuir*, 2005, **21**, 4272.
- [35] H. Ozawa, M. Awa, T. Ono and H. Arakawa, *Chem. – Asian J.*, 2012, **7**, 156.
- [36] H. Ozawa, Y. Okuyama and H. Arakawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5137.
- [37] H. Ozawa, K. Fukushima, T. Sugiura, A. Urayama and H. Arakawa, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 13208.
- [38] Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano, K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7429.
- [39] Y. Ooyama, T. Nagano, S. Inoue, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita and Y. Harima, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 14837.
- [40] Y. Ooyama, N. Yamaguchi, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita and Y. Harima, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2548.
- [41] Y. Ooyama, T. Sato, Y. Harima and J. Ohshita, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 3293.
- [42] Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashimab and H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 1381.
- [43] A. D. Awtrey and R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1842.
- [44] H. Ozawa, Y. Yamamoto, K. Fukushima, S. Yamashita and H. Arakawa, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 897.
- [45] J. B. Peri, in *Catal.: Sci. Technol.*, ed. J. R. Anderson and M. Boudart, Springer, Berlin, 1984, vol. 5, pp. 171-220.
- [46] A. A. Davydov, in *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, ed. C. H. Rochester, Wiley, Chichester, 1984.
- [47] M. W. Urban, *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces*, Wiley, Chichester, 1993, pp. 171–185.

第 3 章

Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを 用いたプラスチック基板共増感型 色素増感太陽電池の作製

3-1. 背景

色素増感太陽電池は、シリコン系太陽電池に代わる次世代型太陽電池として、盛んに研究されている。[1-3] この色素増感太陽電池は、FTO ガラス上に TiO_2 光電極を高温焼結により作製し、この TiO_2 光電極上に長波長領域まで光電変換が可能な増感色素を担持させることで、高い変換効率を達成することが可能となった。[4-8]

一方で、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池の変換効率はガラス基板を用いた色素増感太陽電池と比較して低い。これは、プラスチック基板を用いた場合は、 TiO_2 光電極を高温焼結により作製できないため、多層構造を持つ TiO_2 層の作製が出来ず、さらに TiO_2 光電極の伝導性が低いためである。したがって、変換効率を向上させるために、様々な TiO_2 光電極の作製方法が検討されてきた。[9-19] このような状況において、H. Arakawa らは平面プレス法を用いて非常に性能の高い TiO_2 光電極を作製し、この TiO_2 光電極に N719 を担持して世界最高変換効率 8.1%を達成している。[20-22] しかし、ガラス基板を用いた色素増感太陽電池と比較して、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池の性能は低く、更なる高効率化が必要である。

一般的に、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池に用いられる TiO_2 光電極は TiO_2 粒子間結合が弱い伝導性が低く、薄膜を用いる必要がある。そのため、高い変換効率を得るためには、有機色素や N719 のような吸光係数の高い増感色素を用いる必要があった。実際に、変換効率が 6%を超えるプラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池には、N719 もしくは N3 が用いられているが、これらの増感色素は近赤外光領域まで光電変換をすることができない。[5] 一方、ガラス基板を用いた色素増感太陽電池には、近赤外領域まで光電変換が可能な増感色素が利用されている。[23-27] また、補色の関係になる複数の増感色素を用いた共増感型色素増感太陽電池を作製することで、さらに変換効率を向上させている。[28-31] 一方で、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池においては、共増感法を用いた例は、現在のところ 1 例のみであり、さらに変換効率も約 5%にとどまっている。[32] しかし、ガラス基板を用いた色素増感太陽電池においては、共増感法を用いることにより、変換効率を大きく向上させており、共増感法を最適化し、フレキシブル色素増感太陽電池に適用することができれば、フレキシブル色素増感太陽電池の変換効率を大きく向上させることが期待できる。

本研究では、変換効率を向上させるために Black dye とアンカー基としてピリジン基を持つ有機色素(NI5、YNI-2)を共増感させることにより、近赤外領域まで光電変換が可能なプラスチック基板を用いたフレキシブル共増感型色素増感太陽電池を作製した。Black dye とアンカー基としてピリジン基を持つ有機色素は TiO_2 表面の別々な吸着サイトに結合することが確認できている。[33] つまり、アンカー基としてカルボキシル基を持つ Black dye は TiO_2 表面の Brønsted 酸サイトに脱水反応を介して結合し、アンカー基としてピリジン基を持つ有機色素は TiO_2 表面の Lewis 酸サイトに配位結合により結合する。従って、これらの増感色素は、吸着競合を生じないため、お互いの増感色素の吸着量を減らさずに、 TiO_2

表面の別々の吸着サイトに吸着できることを前章のガラス基板を用いた色素増感太陽電池で実証した。この効果をプラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池に適用することができれば、フレキシブル色素増感太陽電池の変換効率を向上させることが期待できる。

3-2. 実験方法

3-2-1. TiO₂ ペーストの作製

TiO₂ ペーストに用いる平均粒子径 20 nm と 100 nm の TiO₂ ナノ粒子は既報に基づいてチタンイソプロポキシドを用いて合成した。[35] 次に、作製した 20 nm と 100 nm の粒子を重量比 70 : 30 で混合し、TiO₂ 粒子の濃度が 10 wt% の水溶液を用いた TiO₂ 層作製用 TiO₂ ペーストを作製した。

また、LHE (Light Harvesting Efficiency) スペクトル測定用の TiO₂ ペーストは、チタンイソプロポキシドから合成した平均粒子径 20 nm のみの TiO₂ ナノ粒子のみを用いた。この TiO₂ ナノ粒子の濃度が 10 wt% の水溶液になるように調整し、LHE スペクトル測定用 TiO₂ ペーストを作製した。

3-2-2. LHE (Light Harvesting Efficiency) に用いる色素増感 TiO₂ 光電極の作製

LHE スペクトルを測定するために、LHE スペクトル測定用 TiO₂ ペーストを 320 nm より長波長領域に吸収ピークのない光学用途に用いられる PET フィルム上に塗布し、その後、平面プレス機 (東洋精機製作所㈱、Mini-Test Press-10) を用い加圧処理 (100 MPa・1 min) を行うことで、膜厚 4 μm の TiO₂ 層を作製した。

増感色素 Black dye は既報に基づいて合成した。[4] また、増感色素 NI5[36]、YNI-2[37] は広島大学大山准教授よりご提供いただいた。DCA(特級)は東京化成工業㈱より購入した。

Black dye 溶液は Black dye の濃度が 2.0×10^{-4} M と会合抑制剤である DCA の濃度が 2.0×10^{-2} M になるように 1-プロパノールに溶解させることにより作製した。また、NI5、YNI-2 溶液は、それぞれの濃度が 3.0×10^{-4} M になるように 1-プロパノールに溶解させた。フレキシブル色素増感太陽電池に用いる増感色素として、Black dye 溶液に TiO₂ 層を 24 時間浸漬することで Black dye を担持した。また、NI5、YNI-2 の担持には TiO₂ 層を任意の時間浸漬することで各有機色素を担持した。共増感型色素増感太陽電池には、Black dye 溶液に 24 時間浸漬した後、各有機色素溶液に任意の時間浸漬することで増感色素を担持した。

増感色素を担持させた TiO₂ 層の光吸収特性は、積分球を用いて測定した透過スペクトルと反射スペクトルから、式(3-1)に示す LHE として見積もった。R は反射率、T は透過率である。LHE は TiO₂ 層へ入射した光から反射光と透過光を除いて算出されるため、TiO₂ 層へ吸収された光の割合を示している。

$$\text{LHE}(\%) = 1 - \text{R}(\%) - \text{T}(\%) \quad (3-1)$$

3-2-3. ITO-PEN フィルム基板を用いた TiO_2 光電極の作製とフレキシブル色素増感太陽電池の作製

TiO_2 ペーストを UV-オゾン処理を施した ITO-PEN フィルム(凸版印刷㈱製、 $20 \Omega/\square$ 、基板膜厚 $200 \mu\text{m}$)上にドクターブレード法により塗布し、室温で乾燥後に 5mm 角に成形した。その後、平面プレス機(東洋精機製作所㈱、Mini-Test Press-10)を用い加圧処理($100 \text{MPa} \cdot 1 \text{min}$)を行うことで、目的の TiO_2 層を作製した。面積はマイクロスコープ(㈱キーエンス、VHX-200)を用いて校正した。各種増感色素は 3-2-2.と同様の方法を用いて TiO_2 層に担持させた。また、色素吸着量は、2-2-1 と同様の方法を用いて色素吸着量を測定した。

3-2-4. 太陽電池の作製と光電変換特性の評価

増感色素を担持した TiO_2 光電極とスパッタ法を用いて Pt 層を成膜した Pt 付き Ti 箔を重ね合わせ、隙間に電解液を封入した。電解液には、 0.05M I_2 、 0.1M LiI 、 0.6M DMPIImI 、 $0.3 \text{M 4-tert-butylpyridin(TBP)}$ をアセトニトリル(AN)に溶解させたものを用いた。

変換効率の測定には、ソーラーシミュレーター(山下電装㈱、YSS-150)を用い、 $\text{AM } 1.5$ 、 100mW/cm^2 照射下で測定した。I-V 特性の評価には、デジタルソースメーター(㈱アドバンテスト、R6246)を使用した。光強度は、分光放射強度計(英弘精機㈱、LS-100)と Si フォトダイオード(分光計器㈱、BS-520)を用いて調整した。Incident Photon-to-current Conversion Efficiency (IPCE)は PEC-S10(ペクセルテクノロジーズ㈱)を用いて測定した。

3-2-5. 太陽電池の電荷移動解析

作製したフレキシブル色素増感太陽電池の電荷移動解析には電気化学抵抗解析法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)、開放電圧過渡減衰測定法(Open Circuit Voltage Decay, OCVD)を用いた。

EIS 測定には、ポテンショスタット SI1287 (Solartron 社)と周波数応答アナライザー(FRA) 1255B (Solartron 社)を用いた。測定は、光強度 100mW/cm^2 の擬似太陽照射下、セルに微小交流振動幅 10mV を開回路電圧に重畳して印加した。周波数は $100 \text{k} \sim 0.1 \text{Hz}$ の範囲で走査した。得られたデータは Z plot 2 により計算して、複素平面にナイキストプロット(Nyquist Plot)として表示し、得られた円弧に対して回帰曲線を描くことで抵抗を求めた。

OCVD 法では、疑似太陽照射下で発生した開放電圧の暗状態における減衰挙動を測定し、式(3-2)により電子寿命(τ)を測定した。 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 e は電荷素数量、 V_{oc} は開放電圧、 t は減衰時間である。

$$\tau = kT / e \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (3-2)$$

室温で Voc が安定するまで光照射を行い 15 秒静置した後、光照射を止めると同時に Voc 低下のデータのサンプリングを開始し、サンプリング時間は 60 秒に固定して測定した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 増感色素の光学特性

Fig.3-1 に Black dye、NI5、YNI-2 を 1-プロパノールに溶解させたときのモル吸光係数を示す。また、Fig. 3-2 に粒子径 20 nm TiO₂ 粒子のみで形成した膜厚 4 μm の TiO₂ 層に各増感色素を担持させた TiO₂ 膜の LHE スペクトルを示す。TiO₂ 層に NI5、YNI-2 を担持させることで光吸収端が 100 nm 長波長化し、NI5 と YNI-2 は 600 nm 以下の可視光領域の光電変換が可能であることが明らかとなった。一方で、Black dye を TiO₂ 層に担持させた際も光吸収端が 100 nm 長波長化し、近赤外領域である 950 nm まで光電変換が可能であることが明らかとなった。LHE スペクトルから、Black dye と NI5 もしくは YNI-2 を共増感させた場合は、600 nm より短波長領域の光電変換は、Black dye と NI5 もしくは YNI-2 に起因し、600 nm 以降の光電変換は Black dye のみに起因していることが推定される。

3-3-2. 常温プレス法で作製した TiO₂ 層に対する増感色素の吸着速度

共増感型色素増感太陽電池に用いる TiO₂ 層に増感色素を担持する方法としては、同時に色素を吸着する方法と一方を担持した後にもう一方を担持する 2 段階浸漬法がある。[38] ここで、Black dye とピリジン基を持つ有機色素 (NI5 や YNI-2) は長時間混合することで、反応を起こすことが分かっている。さらに、第 2 章における検討から、TiO₂ 光電極に対する吸着速度が大きく異なっていることが分かっている。そのため、同時浸漬法ではなく、本章においても 2 段階浸漬法を選択した。

そのため、まず常温プレス法で作製した TiO₂ 層に対するそれぞれの増感色素 (Black dye、NI5、YNI-2) の吸着等温線を確認した。これらの吸着等温線の結果を Fig.3-3 に示す。この結果から、TiO₂ 層に対する Black dye と NI5 もしくは YNI-2 の吸着速度は大きく異なっており、常温で作製した TiO₂ 層においても高温焼結により作製した TiO₂ 層と同様の結果の傾向を得た。また、Black dye と NI5 または YNI-2 との吸着速度の差が大きいことから、Black dye を先に担持し、NI5 もしくは YNI-2 を後から短時間で担持する 2 段階浸漬法を用いることが好ましいことを確認した。

Fig.3-4 に Black dye を担持させた TiO₂ 層に対して、NI5 または YNI-2 を吸着させた際に得られた吸着等温線を示す。この結果から、NI5 と YNI-2 は Black dye が先に吸着していても Langmuir 型の吸着等温式を示すことが確認できた。この結果は、Black dye が先に TiO₂ 層に担持されていても、NI5 と YNI-2 は TiO₂ 表面の Lewis 酸サイトに吸着することを示しており、NI5 または YNI-2 の吸着量が 1.0×10^{-9} mol/cm² で飽和することを確認した。

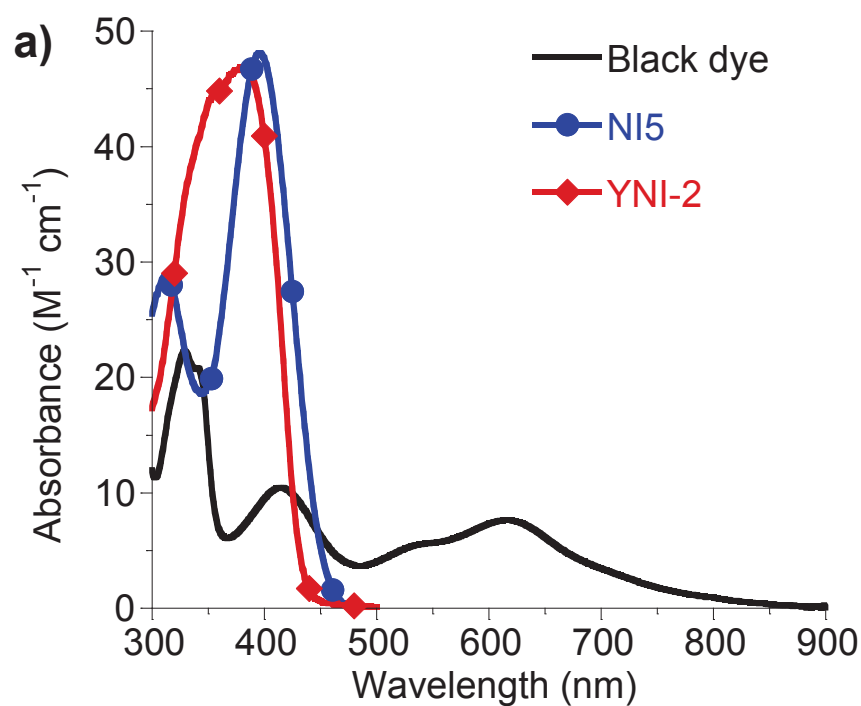


Fig. 3-1 Molar absorptivity spectra of Black dye, NI5, and YNI-2 in 1-propanol.

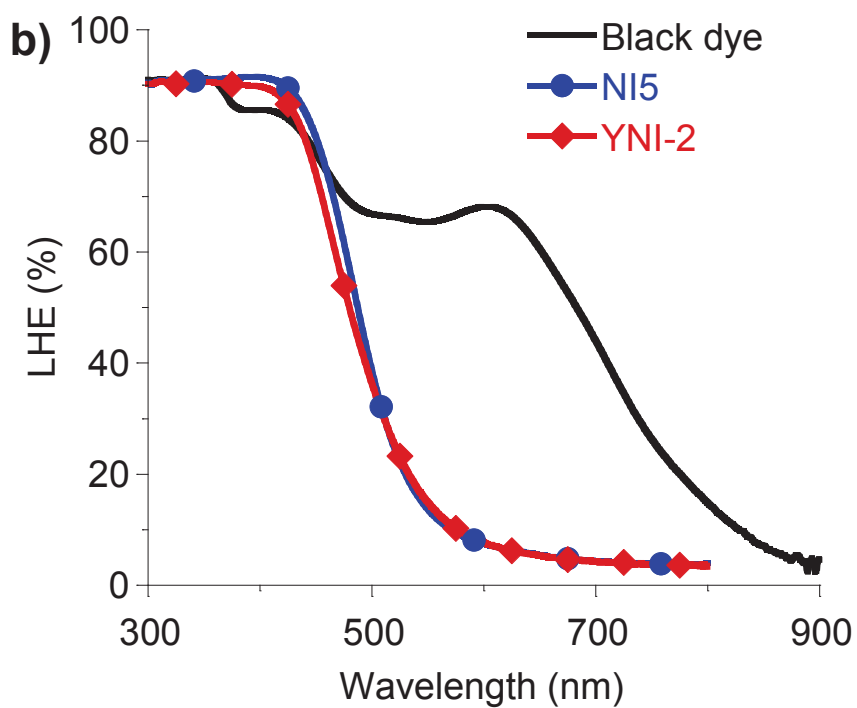


Fig. 3-2 LHE spectra of the TiO₂ photoelectrodes (4 μm)/ITO-PEN film sensitized with Black dye, NI5, and YNI-2.

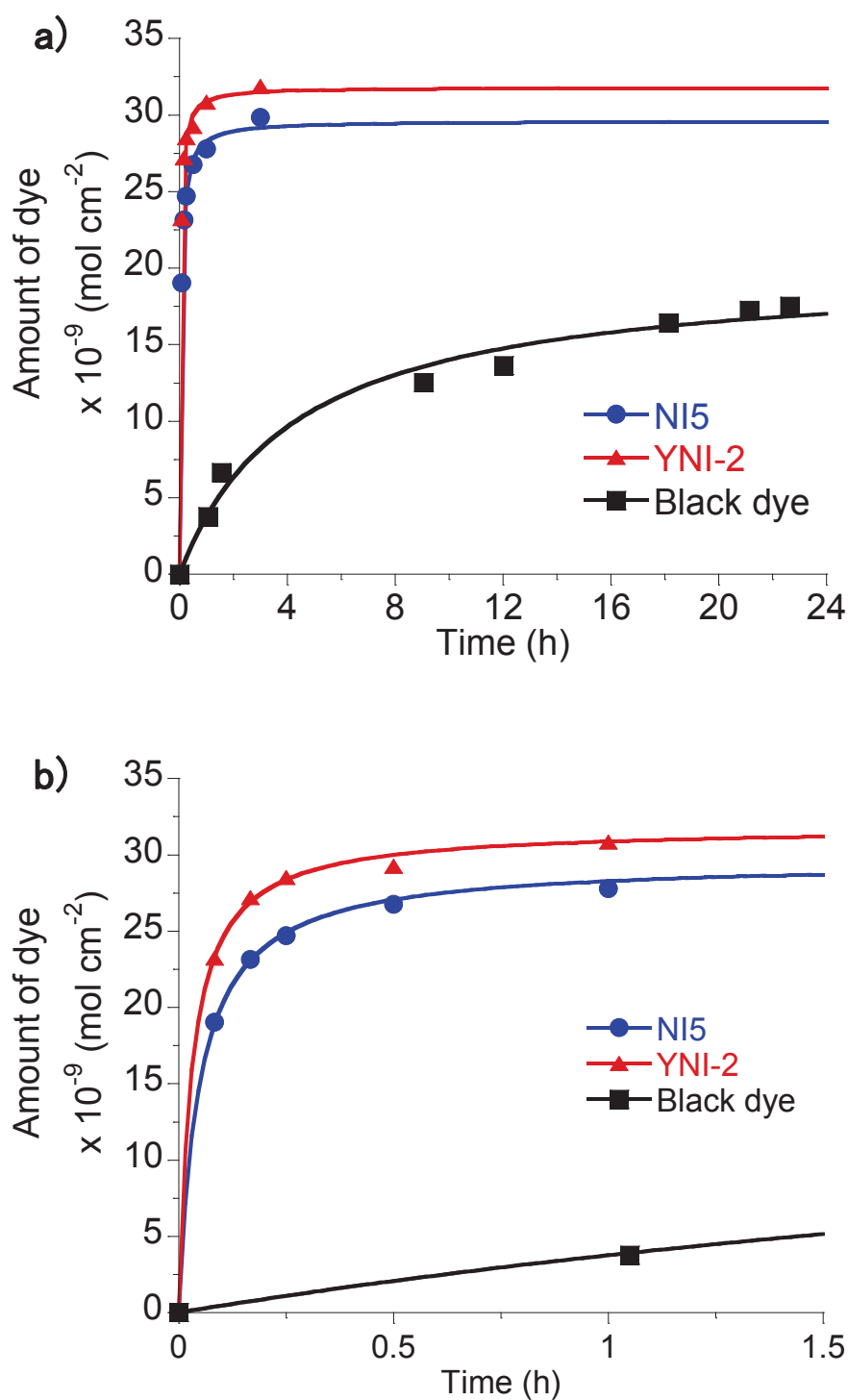


Fig. 3-3 Adsorption profiles of Black dye, NI5, and YNI-2 to the TiO_2 photoelectrode (4 μm)/ITO-PEN film prepared by the flat press method (a), and the enlarged view the range within 1.5 hours immersion.

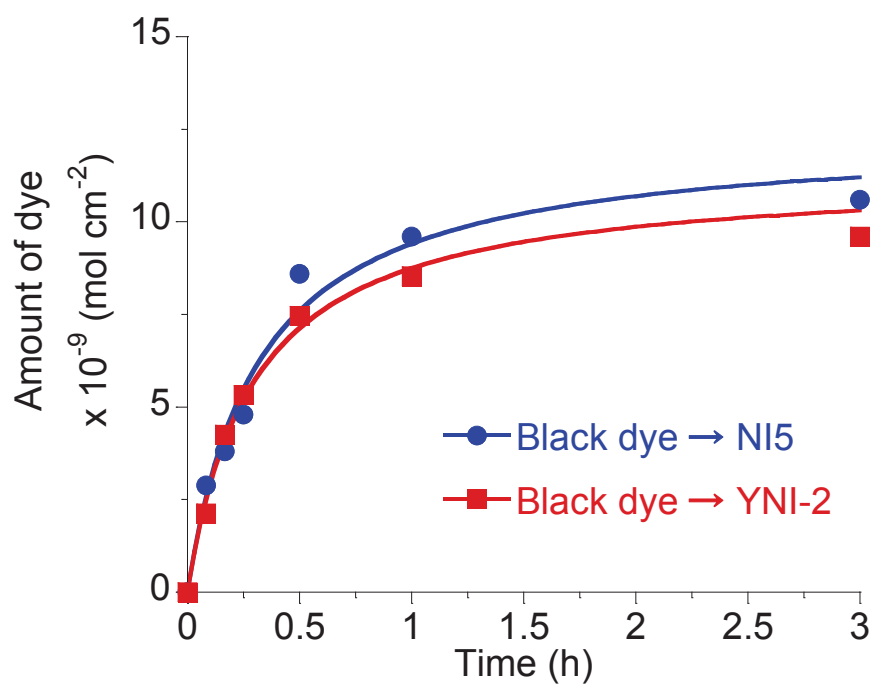


Fig. 3-4 Adsorption profiles of NI5, and YNI-2 to the Black-dye-adsorbed TiO₂ photoelectrode (4 μ m) /ITO-PEN film prepared by the flat press method.

3-3-3. Black dye と NI5 または YNI-2 との LHE スペクトルに関する検討

LHE スペクトルを用いることで、色素増感太陽電池に用いる増感色素の光吸収領域と光電変換が可能な領域を確認することができる。Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に TiO₂ 層に Black dye を吸着させた後に NI5 または YNI-2 を 60 分間まで共吸着させた際に得られた LHE スペクトルを示す。この結果から、350-550 nm における LHE の値は、NI5 または YNI-2 の浸漬時間増加と共に上昇した。一方で、600 nm 付近の LHE の値は、浸漬時間 30 分まではば変化しなかったが、浸漬時間 60 分では減少した。この結果は、350-550 nm の領域において、NI5 と YNI-2 は Lewis 酸サイトに吸着し、さらに効果的に色素増感太陽電池の効率向上に寄与することを示すとともに、30 分以降では Black dye と NI5 や YNI-2 が置換している可能性があることが判明した。

色素増感太陽電池において、増感色素間の会合は電池性能低下の原因であることが知られている。LHE スペクトルを用いて、LHE の吸収ピークの変化を確認することで増感色素間の会合の有無を確認することが可能である。そのため、Black dye と NI5 または YNI-2 との会合の有無を検討するために、LHE スペクトルを用いて TiO₂ 表面での会合を確認した。Fig. 3-5b および Fig. 3-6b から、NI5 や YNI-2 に由来する 470-490 nm における LHE の吸収ピークは、NI5 や YNI-2 の吸着量（浸漬時間）を増やすことで徐々に長波長化した。一方で、Fig. 3-5c および Fig. 3-6c より、Black dye に由来する 600-615 nm における LHE の吸収ピークは、NI5 や YNI-2 の吸着量（浸漬時間）を増やすことで、短波長化した。

Black dye が先に担持されている TiO₂ 光電極に対して NI5 や YNI-2 を吸着させた場合は、NI5 と YNI-2 に由来する LHE の吸収ピークが吸着量（浸漬時間）に伴って長波長化しており、Black dye に由来する LHE の吸収ピークは NI5 や YNI-2 の吸着量（浸漬時間）の増加に伴って短波長化している。ここで、NI5 や YNI-2 は単独の色素同士で会合を生じると LHE の吸収ピークが長波長化することがわかっている[36,37,39-40]。NI5 と YNI-2 が会合した際の LHE のシフトの傾向と今回得られた LHE のシフトの傾向は一致するものの、Black dye に由来する LHE の吸収ピークのシフトも生じていることから、TiO₂ 表面において、NI5 や YNI-2 が単独で会合しているのではなく、主に Black dye と NI5 または YNI-2 が会合していることが推定される。また、今回の結果から、Black dye が先に担持されている TiO₂ 層に NI5 や YNI-2 を担持させる際は、NI5 や YNI-2 溶液に浸漬した直後 LHE の吸収ピークがシフトしていることから、NI5 や YNI-2 を担持した直後から Black dye と NI5 または YNI-2 間で会合を生じていることを示唆している。従って、2 段階浸漬法で作製する共増感型色素増感太陽電池は、2 段階目に浸漬する増感色素の浸漬時間に対して、変換効率が大きく依存する可能性が考えられる。

3-3-4. 平面プレス法で作製した TiO₂ 光電極上に吸着した増感色素の IR による観察

平面プレス法で作製した TiO₂ 層に対する Black dye と NI5 または YNI-2 の吸着サイトを確認するために、ATR-IR スペクトルを測定した。(Fig. 3-7) この結果は、2-3-3 と同様の

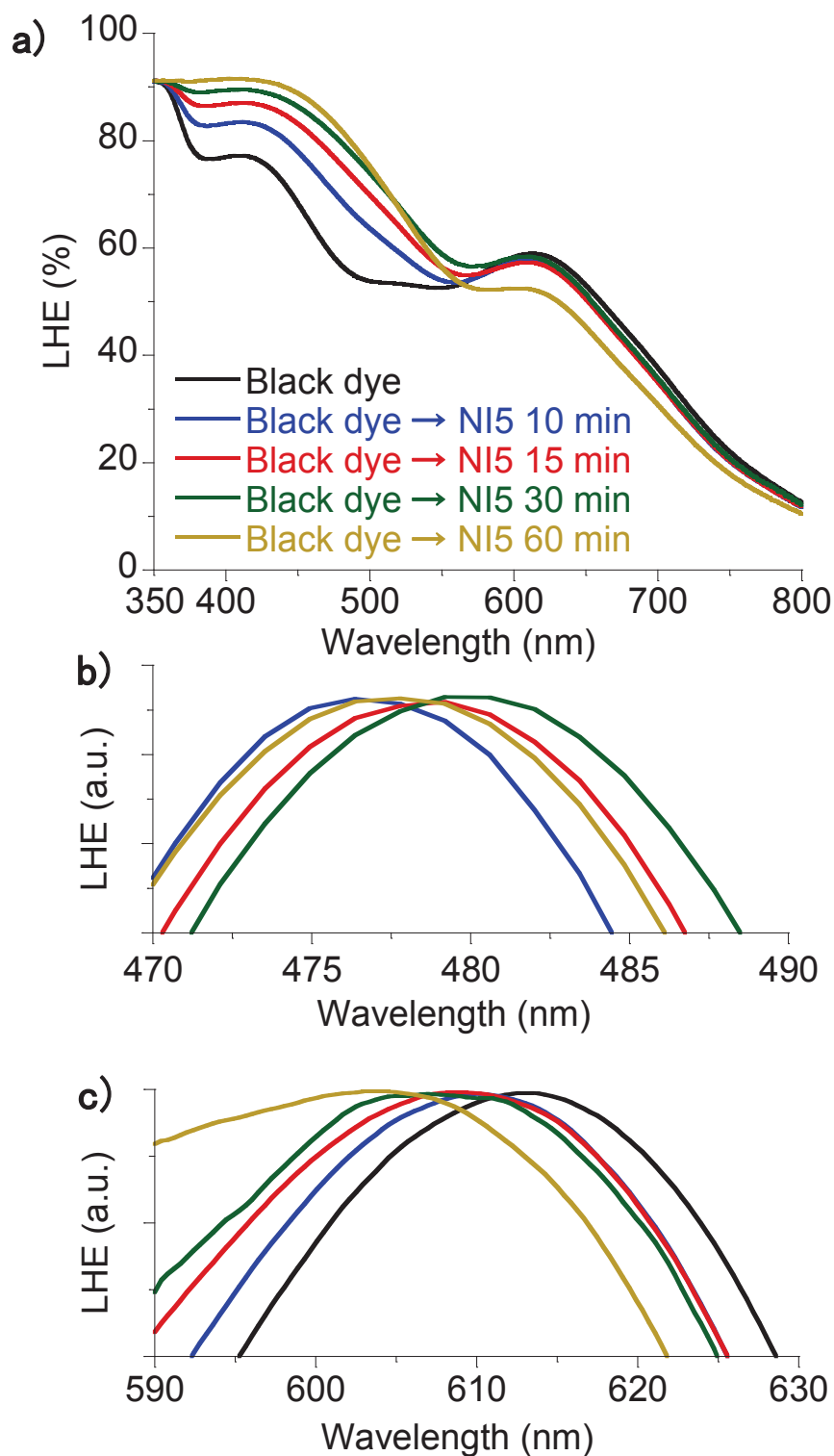


Fig. 3-5 LHE spectra of cosensitized TiO_2 photoelectrode (4 μm)/PET film of Black dye and NI5 (a), and the expanded and normalized LHE spectra at the wavelength range between 470 and 490 nm (b), and between 590 and 630 nm.

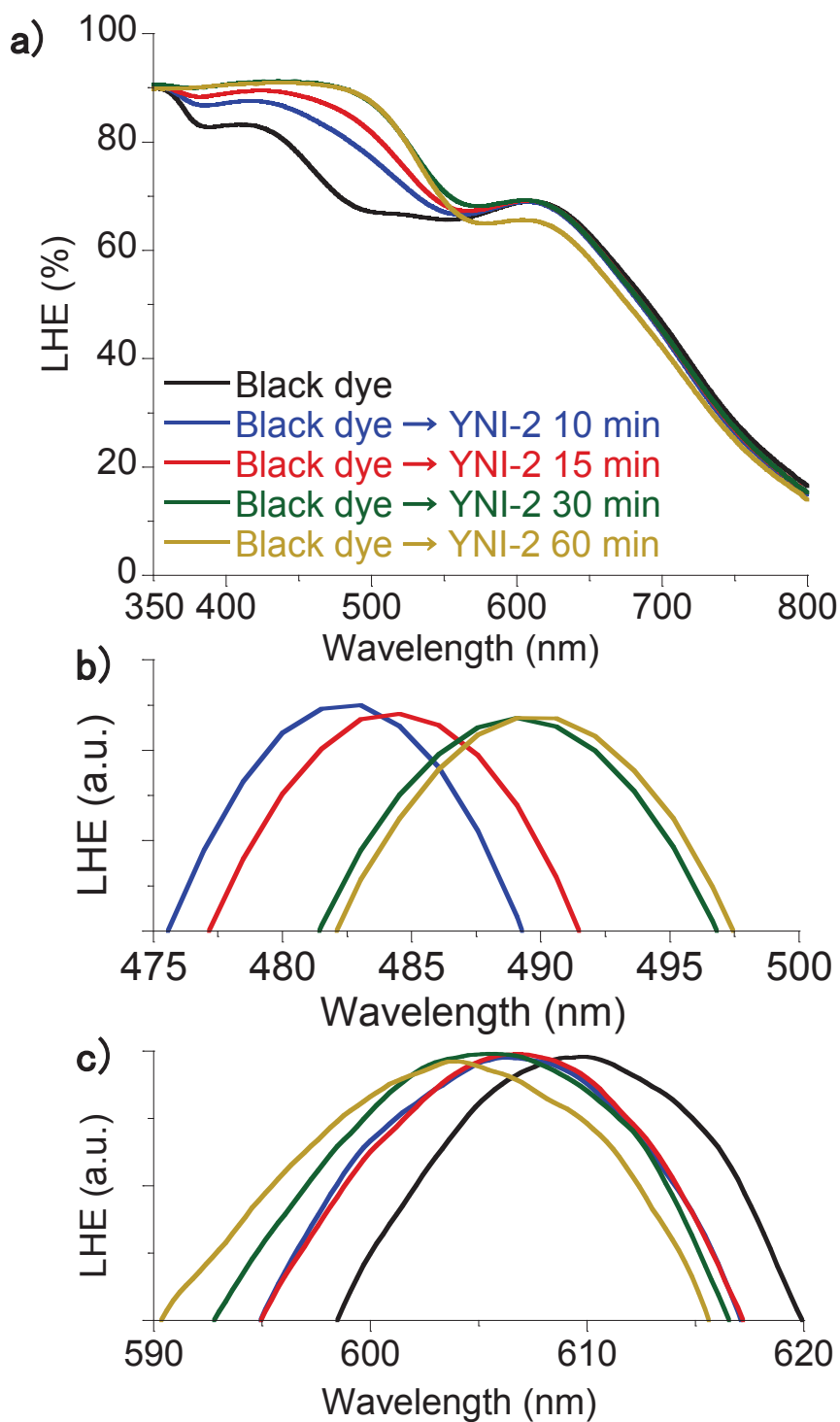


Fig. 3-6 LHE spectra of cosensitized TiO_2 photoelectrode(4 μm)/PET film of Black dye and YNI-2 (a), and the expanded and normalized LHE spectra at the wavelength range between 475 and 500 nm (b), and between 590 and 620 nm.

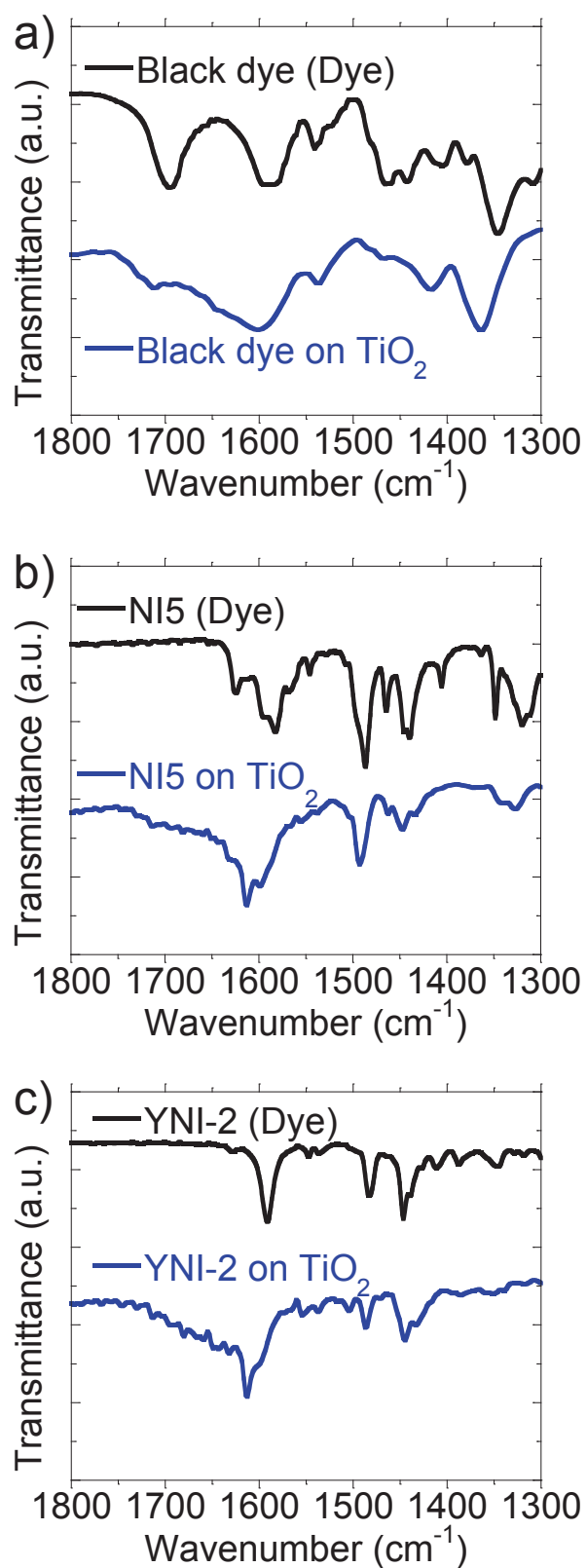


Fig. 3-7 ATR-IR spectra of the powders samples of dyes (black) and the dyes adsorbed on TiO_2 particles (blue); (a) Black dye, (b) NI5, and (c) YNI-2.

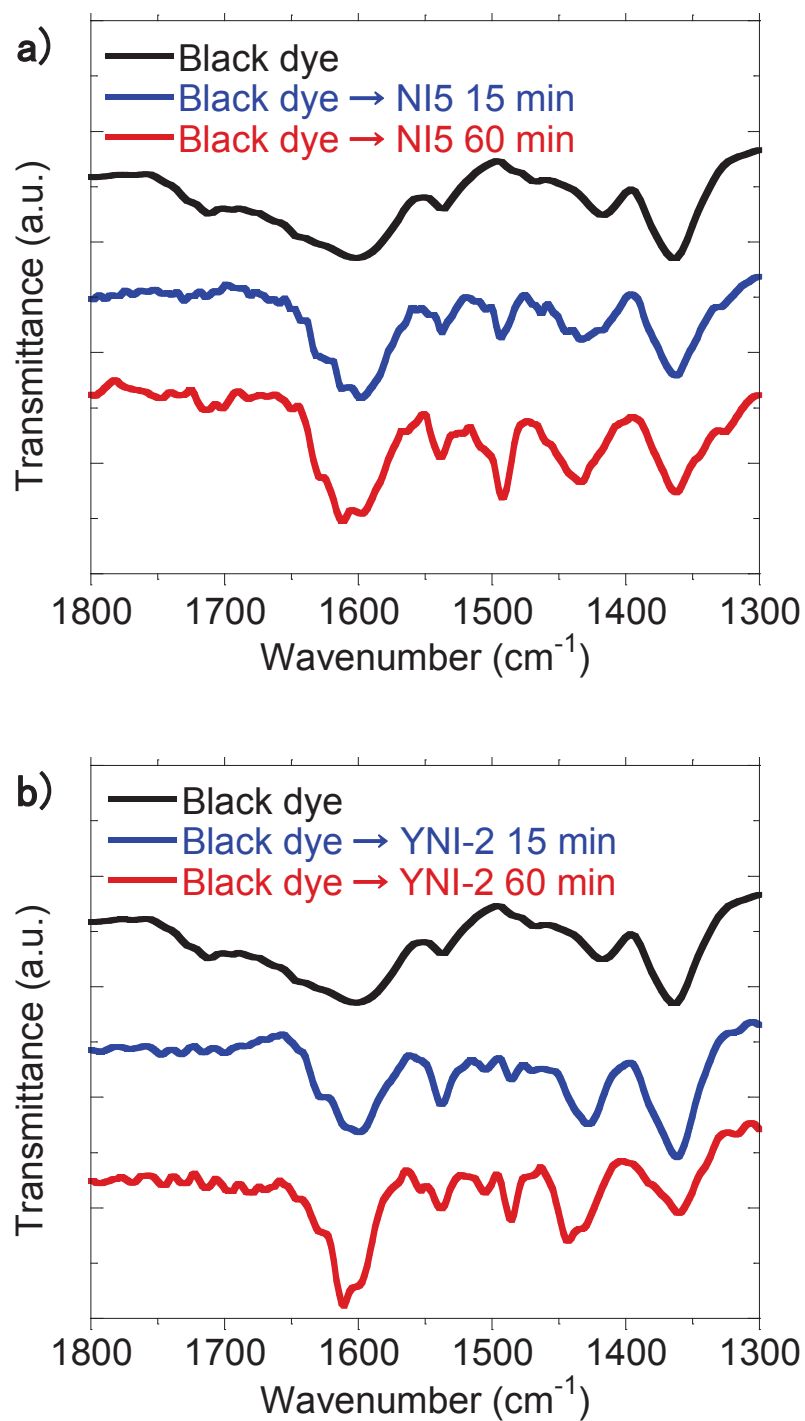


Fig. 3-8 ATR-IR spectra of the cosensitized TiO_2 nanoparticles with Black dye and NI5 (a), and Black dye and YNI-2.

結果となったため、高温焼結法を用いて作製したガラス基板上の TiO_2 光電極と常温で平面プレス法を用いてプラスチック基板上に作製した TiO_2 光電極に対する増感色素の吸着形態には差がないことが明らかとなった。

次に、平面プレス法により作製した TiO_2 層に Black dye を担持した後、NI5 と YNI-2 を吸着させ、ATR-IR スペクトルを測定した。(Fig.3-8) この結果から、Black dye を担持させた TiO_2 光電極に対して NI5 または YNI-2 を 15 分間浸漬することで、1590、1485、1445 cm^{-1} に NI5 または YNI-2 の C=C または C=N に由来する振動を確認できた。さらに、1615 cm^{-1} に NI5 と YNI-2 のアンカー基とであるピリジン基が TiO_2 表面の Lewis 酸サイトに吸着していることを示すピークが現れた。[41-43] したがって、これらの結果から、常温で作製した TiO_2 層に対しても、高温焼結で作製した TiO_2 層と同様に NI5 と YNI-2 は Lewis 酸サイトに吸着可能であることを示している。

さらに、NI5 と YNI-2 の浸漬時間を 60 分間に延長した場合は、1615 cm^{-1} に現れるピークの強度が強くなった。この結果は、浸漬時間の延長により NI5 と YNI-2 がより多く Lewis 酸サイトに吸着することを示している。3-3-3 における LHE スペクトルの結果と ATR-IR スペクトルの結果から、NI5 または YNI-2 は Lewis 酸サイトに吸着しつつ、Black dye と短時間の浸漬であったとしても TiO_2 表面において会合を生じていることが推定される。

3-3-5. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用したフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の性能

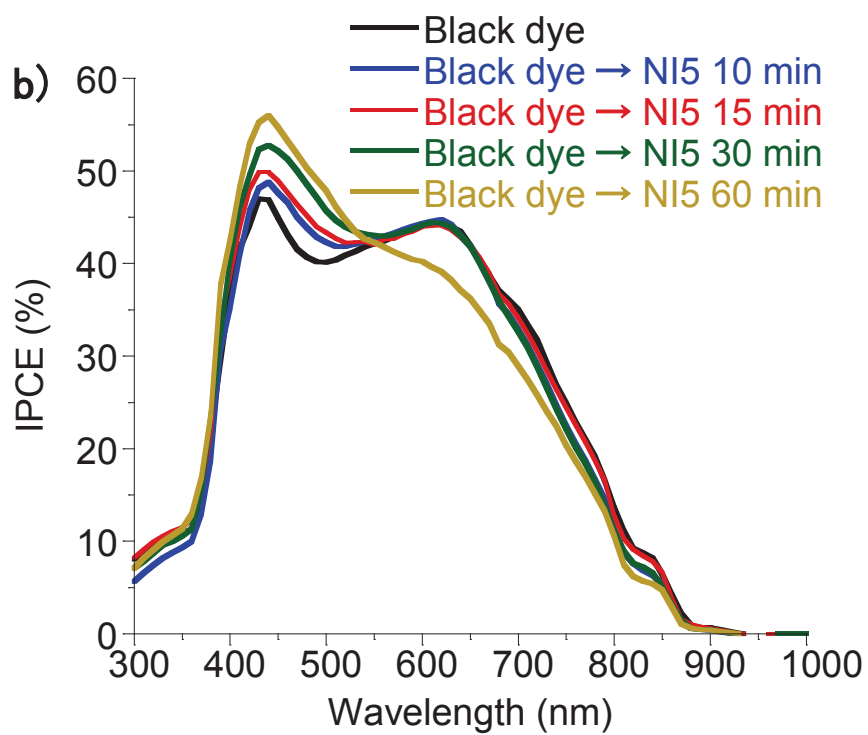
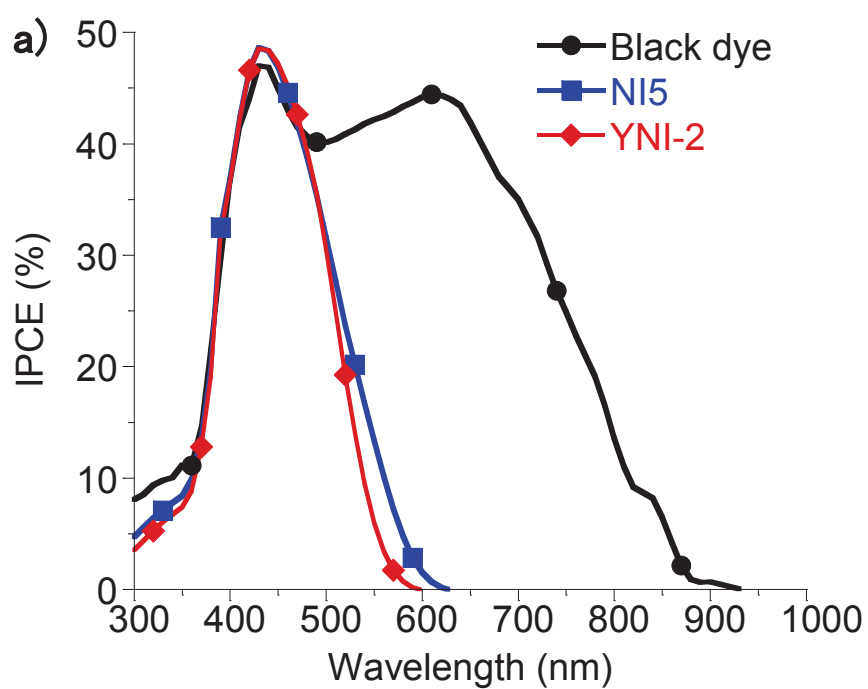
ITO-PEN フィルム上に常温加圧法により作製した膜厚 4 μm の TiO_2 層を用いてフレキシブル色素増感太陽電池を作製した。これらの電池性能の測定結果を Table 3-1 に示す。また、IPCE スペクトルを Fig.3-9 に示す。Black dye を単独で用いた場合、変換効率は 5.2% であった。一方で、NI5 と YNI-2 を単独で用いた場合は、変換効率が 1.5% であった。NI5 と YNI-2 は、浸漬時間を延ばすことで、Voc が徐々に減少した。そのため、変換効率も浸漬時間に伴い減少した。これは TiO_2 表面における NI5 または YNI-2 自身の会合の影響であると考えられる。一方で、色素吸着量はわずかに増加したのみであった。これは、 TiO_2 層に対する NI5 や YNI-2 の増感色素がほぼ飽和してしまったためであり、脱着 - 吸着のプロセスがあるため会合が発生したと考えられる。尚、Fig. 3-3 および Fig. 3-4 に示す吸着等温線と電池性能測定の際の吸着量の差は、吸着速度を測定する際に用いた電極の面積は電池性能を測定する際の 4 倍の面積を用いており、かつ、溶液量は 0.625 倍を用いた。そのため、電池性能測定の際は十分な NI5 や YNI-2 が存在するため溶液濃度の影響を受けにくいものに対して、吸着等温線を測定する際は溶液濃度の影響を受けたと推定される。そのため、電池性能測定を行う際は、10 分間の浸漬により吸着量が飽和したのに対して、吸着速度を測定する際は、吸着量が飽和するために浸漬時間が 30 分間以上要したと考えられる。

Black dye をベースに用いた共増感型フレキシブル色素増感太陽電池においては、NI5 と YNI-2 の浸漬時間が 30 分間までは変換効率が向上したが、浸漬時間が 60 分間以降は変換

Table 3-1. Solar cell performances of the plastic-substrate DSCs with thin TiO₂ photoelectrodes

Dye	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	ff	η (%)	Amount of Black dye (x 10 ⁻⁸ mol cm ⁻²)	Amount of pyridine-anchor dye ^a (x 10 ⁻⁸ mol cm ⁻²)
Black dye	10.70	0.706	0.686	5.18	1.9	-
NI5 (10 min)	3.45	0.654	0.649	1.47	-	2.3
NI5 (15 min)	3.30	0.634	0.641	1.34	-	2.5
NI5 (30 min)	3.30	0.617	0.643	1.31	-	2.7
NI5 (60 min)	3.36	0.616	0.642	1.30	-	2.8
YNI-2 (10 min)	3.75	0.633	0.615	1.46	-	2.7
YNI-2 (15 min)	3.60	0.599	0.621	1.34	-	2.9
YNI-2 (30 min)	3.67	0.578	0.577	1.22	-	2.9
YNI-2 (60 min)	3.50	0.567	0.606	1.21	-	3.1
Black dye → NI5 (10 min)	11.15	0.711	0.697	5.52	1.9	0.4
Black dye → NI5 (15 min)	11.50	0.723	0.713	5.92	1.9	0.5
Black dye → NI5 (30 min)	11.60	0.700	0.691	5.61	1.9	0.9
Black dye → NI5 (1 h)	9.10	0.695	0.678	4.29	1.8	1.0
Black dye → YNI-2 (10 min)	11.00	0.714	0.679	5.32	1.9	0.4
Black dye → YNI-2 (15 min)	11.09	0.723	0.689	5.52	1.9	0.5
Black dye → YNI-2 (30 min)	11.63	0.702	0.685	5.58	1.8	0.7
Black dye → YNI-2 (1 h)	8.38	0.677	0.675	3.82	1.7	0.9

Electrolyte is an acetonitrile solution containing 0.05 M I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M DMPImI, and 0.3 M TBP. TiO₂ film thickness and active area are 4 μm and 0.25cm², respectively. Counter electrode: Pt/Ti foil. Irradiation is carried out by a solar simulator (AM 1.5, 100 mWcm⁻²). a: The amounts of pyridine anchor dyes were taken from adsorption profiles under same conditions.



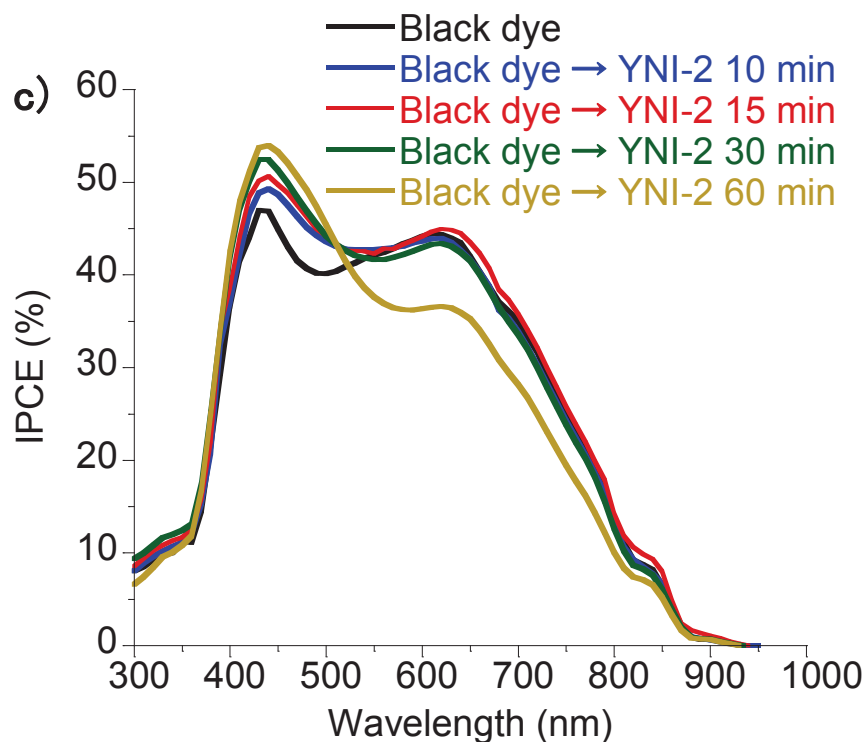


Fig. 3-9 IPCE spectra of plastic-substrate DSCs with thin TiO_2 photoelectrodes ($4\ \mu\text{m}$).

- (a) Black dye (immersion time: 24h), NI5 (immersion time:10 min) and YNI-2 (immersion time:10 min)
- (b) Black dye (immersion time: 24h) and followed by the immersion into NI5 (immersion time until 60 minutes)
- (c) Black dye (immersion time: 24h) and followed by the immersion into YNI-2 (immersion time until 60 minutes)

効率が減少した。NI5 を共増感させた場合においては、浸漬時間が 15 分間の時に最大の変換効率 5.9%を得ることができた。また、YNI-2 を共増感させた場合においては、浸漬時間が 30 分間の時に変換効率 5.6%を得ることができた。従って、Black dye を先に担持させた TiO₂ 層に対する、NI5 や YNI-2 の最適な共増感のための浸漬時間は 15 - 30 分間である。ここで、重要な点として、NI5 や YNI-2 の共増感のための浸漬時間が 30 分間までは、Black dye の色素吸着量がほとんど減少していない。これは、Black dye と NI5 や YNI-2 は TiO₂ 表面の別々の吸着サイトへ吸着するためである。一方で、NI5 や YNI-2 を 60 分間共増感させた場合は、Black dye の吸着量が減少した。この結果は、Black dye が脱離して、NI5 や YNI-2 が水素結合で Brønsted 酸サイトへ吸着したことが示唆される。

Fig.3-9b より、Black dye に対して NI5 を共増感させた共増感型フレキシブル色素増感太陽電池においては、NI5 の吸着時間を長くすることで 420 - 550 nm の IPCE の値が上昇した。この結果は、Black dye と NI5 が会合を生じて、NI5 は効果的に光電変換に寄与することを示している。一方で、560 - 760nm の IPCE の値は NI5 の浸漬時間が 30 分間までは、ほぼ変化がなかったが、NI5 の浸漬時間が 60 分間の場合は、IPCE の値が大幅に減少した。LHE スペクトルの測定結果から、この領域においては Black dye のみが IPCE の値に寄与することが分かっており、Black dye の吸着量が減少したためである。Fig.3-9c より、YNI-2 においても NI5 と同様の傾向が観察できた。

3-3-6. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用したフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の電荷移動解析

電子寿命は Voc と関連しており、変換効率の向上のためには電荷移動過程の解析が重要である。[44] そこで、フレキシブル共増感型色素増感太陽電池の電子寿命を測定することでアンカー基としてピリジン基を持つ有機色素を共増感させた際の逆電子移動の抑制効果を検討した。これらの測定結果を Fig. 3-10 に示す。Black dye が担持された TiO₂ 層に対して、NI5 または YNI-2 の共吸着時間が 15 分間までは電子寿命が向上した。この結果は、今まで増感色素などが担持されていなかった TiO₂ 表面（特に Lewis 酸サイト）に対して NI5 または YNI-2 が吸着することで、TiO₂ 表面から I₃⁻への逆電子移動が抑制ためであると考えられる。その結果、電子寿命が向上し、Voc が向上したと考えられる。一方で、NI5 または YNI-2 の共吸着時間が 30 分間以降では電子寿命が大きく低下した。この結果は、TiO₂ 表面における増感色素の会合により、TiO₂ の伝導帯への注入が減少したためと考えられる。

これらの電子寿命測定の結果から、アンカー基としてピリジン基を持つ色素は、増感剤として機能するだけでなく、最適な吸着量を用いることで TiO₂ の伝導帯から I₃⁻への逆電子移動を抑制する機能も有していることが明らかとなった。

3-3-7. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用したフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の EIS 測定結果

色素増感太陽電池の界面抵抗を解析する方法として、EIS 測定が用いられる。この EIS 測定を用いて、今回作製した色素増感太陽電池の各界面の抵抗解析を行った。[45] この EIS 測定には、Fig. 3-11 に示す等価回路が提唱され、これと対応する代表的な Nyquist プロットが得られる。等価回路は基板中のシート抵抗 (R_h)、 TiO_2 光電極と対向電極中のバルク抵抗 (R_1)とキャパシタンス ($\text{CPE}_{\text{Pt/electrolyte}}$)、 TiO_2 光電極の界面抵抗 (R_2) とキャパシタンス ($\text{CPE}_{\text{dye/TiO}_2/\text{electrolyte}}$)、電解液中の拡散抵抗 (W_{diff} または R_3)から構成される。得られる Nyquist プロットは、抵抗成分ごとの分布を示し、直線の R_h に続き三つの半円 (R_1 、 R_2 、 R_3)で現される。(Fig.3-12) 色素増感太陽電池の各構造と EIS 測定から得られる抵抗成分との関係を Fig. 3-13 に示す。Nyquist プロットの真ん中の円弧である R_2 抵抗は、 $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{electrolyte}$ の界面抵抗を示しており、逆電子移動と密接に関連していることが明らかとなっている。これらの測定結果を Fig.3-14 に示す。Black dye が担持された TiO_2 光電極に対して、NI5 または YNI-2 の浸漬時間が 15 分間までの場合は R_2 抵抗が大きく減少した。この R_2 抵抗の減少は逆電子移動の抑制を示しており、アンカー基としてピリジン基を持つ色素が TiO_2 表面に吸着することにより、界面のブロック効果を発揮したためである。一方で、NI5 または YNI-2 の共吸着時間が 30 分間以降では R_2 抵抗が増加した。増感色素が会合した場合、励起状態の増感色素から TiO_2 の伝導帯への電子注入が減少することが知られており、本研究においては、Black dye と NI5 または YNI-2 が会合したために、 R_2 抵抗が大きくなったと考えられる。

OCVD 測定による電子寿命と EIS 測定による界面測定の結果から、Black dye が担持された TiO_2 光電極に対しての NI5 または YNI-2 の共吸着時間は 15 分間が最適であることが判明した。

3-3-8. Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを利用したフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の高性能化

プラスチック基板を用いたフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の高性能化を目指して、 TiO_2 層の膜厚を 4 μm から 15 μm へと増大させ、変換効率の向上をした。この結果を Table 3-2 に示す。増感色素の担持方法には 2 段階浸漬法を用いた。具体的には、Black dye を 24 時間浸漬させた後に、NI5 の浸漬時間を変化させた。NI5 を 30 分間共増感させた際に、変換効率 8.1 %を得た。また、この時得られた IPCE スペクトルを Fig. 3-15 に示す。更なる高性能化を目指すために、反射防止フィルムと面積補正マスクを用いることで変換効率 8.3%を得た。(Fig. 3-16) 今までのプラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池では、増感色素に N719 が用いられていた。そのため、800 nm より長波長領域の光が利用されていなかったが、本章で検討した Black dye と NI5 を共増感させることにより、950 nm までの波長領域の光を利用可能にした。その結果、大きい電流値 (17.47 mA/cm^2)

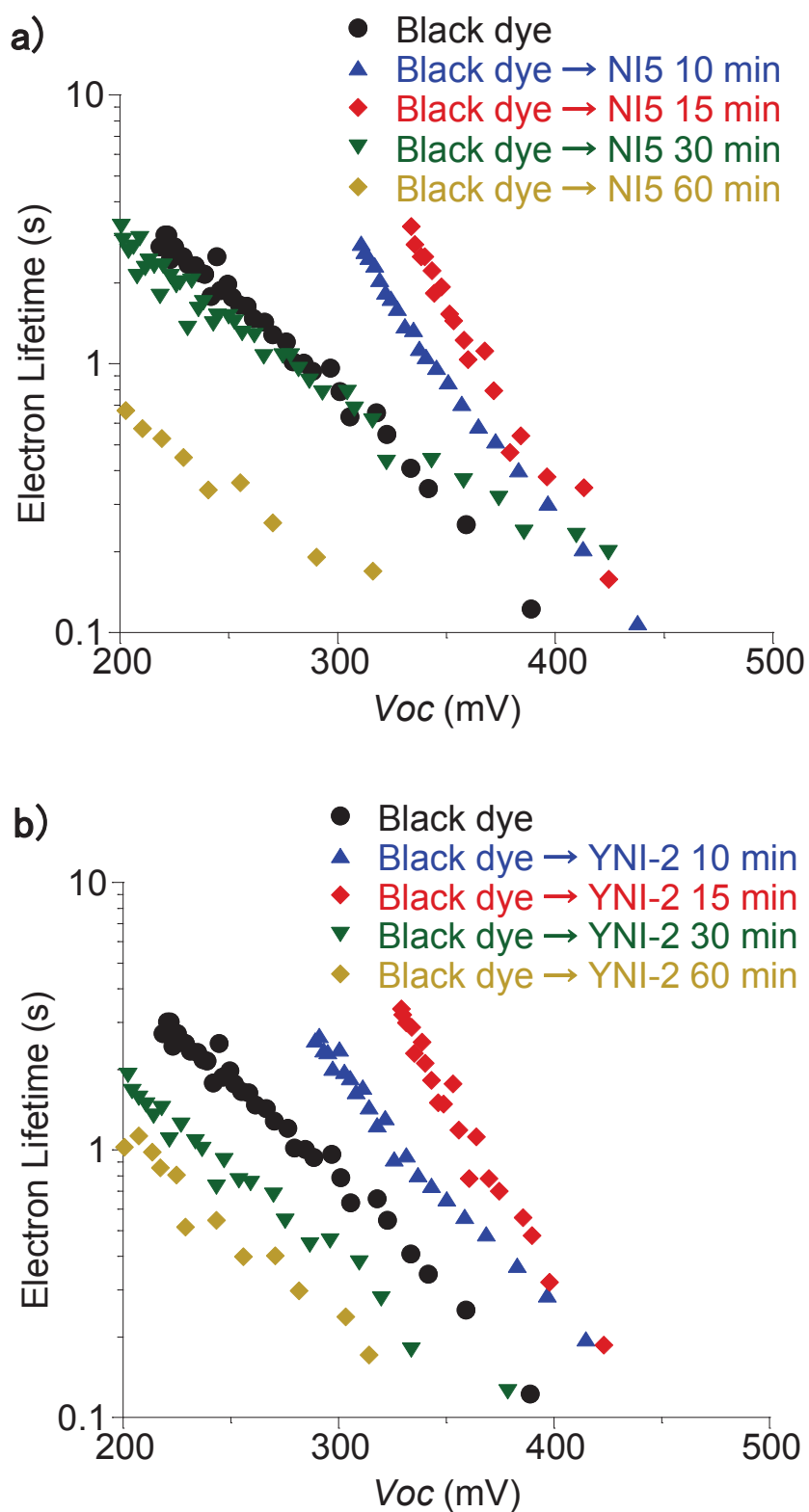


Fig. 3-10 Electron lifetimes as a function of V_{oc} of the cosensitized plastic-substrate DSCs.

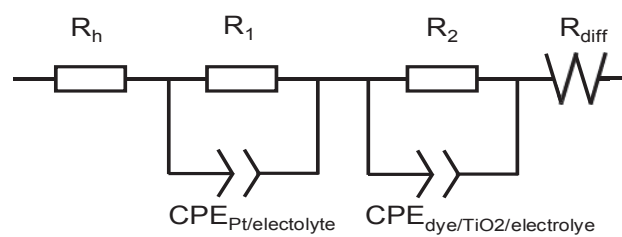


Fig. 3-11 An equivalent circuit model of DSC.

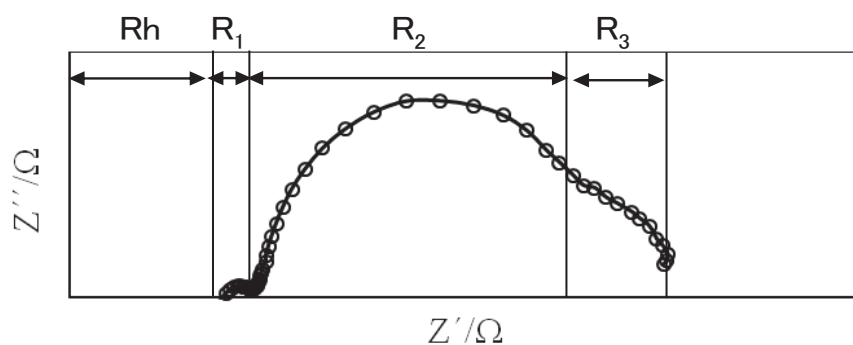


Fig. 3-12 A typical Nyquist plot obtained from EIS of DSC.

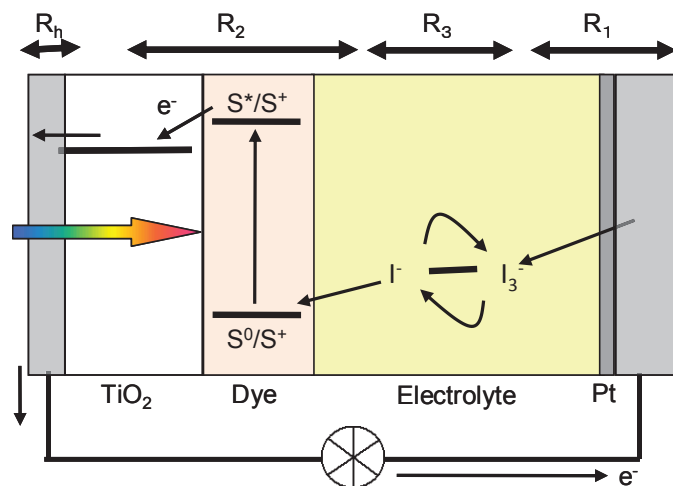


Fig. 3-13 Components of DSC and their resistivities.

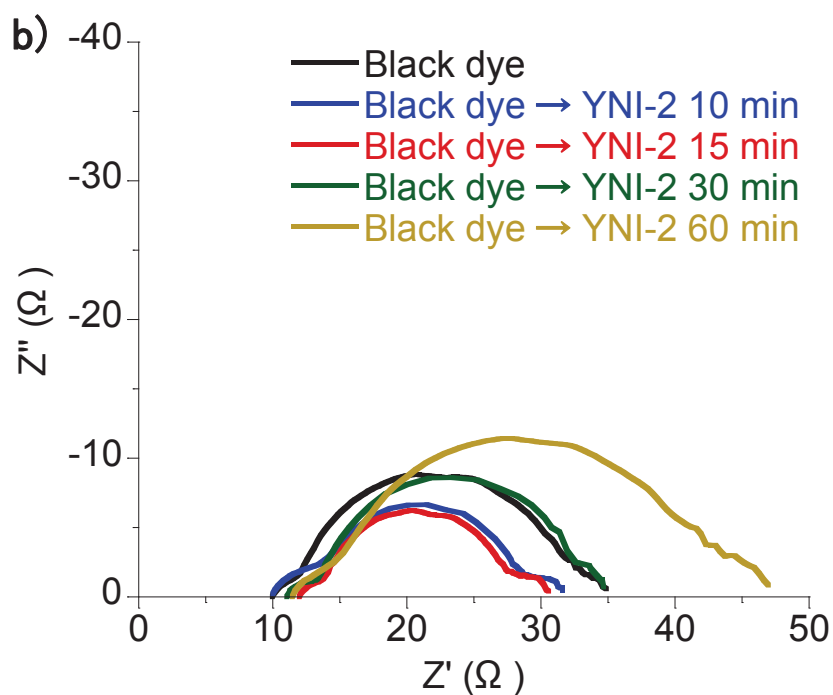
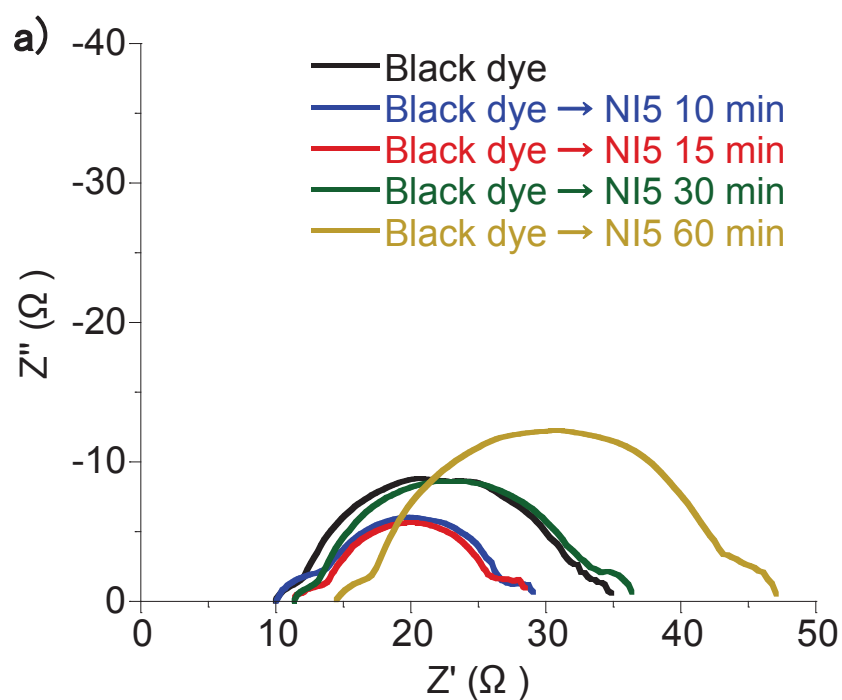


Fig. 3-14 Electron impedance spectra (Nyquist plots) of the cosensitized plastic-substrate DSCs under the AM 1.5 irradiation and open-circuit condition.

Table 3-2. Solar cell performances of the cosensitized plastic-substrate DSCs with thick TiO₂ photoelectrodes.

Dye	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	ff	η (%)	Amount of Black dye (x 10 ⁻⁸ mol cm ⁻²)	Amount of pyridine-anchor dye (x 10 ⁻⁸ mol cm ⁻²)
Black dye	15.82	0.715	0.673	7.61	7.0	-
Black dye → NI5(15 min)	16.14	0.724	0.669	7.82	6.8	1.5
Black dye → NI5(30 min)	16.74	0.715	0.675	8.05	6.8	2.1
Black dye → NI5(30 min) ^a	17.47	0.714	0.669	8.34	-	-

Electrolyte is an acetonitrile solution containing 0.05 M I₂, 0.1 M LiI, 0.6 M DMPImI, and 0.3 M TBP. TiO₂ film thickness and active area are 15 μ m and 0.25cm², respectively. Counter electrode: Pt/Ti foil. Irradiation is carried out by a solar simulator (AM 1.5, 100 mWcm⁻²). a) Solar cell performance of the DSC with an anti-reflection film and a black mask.

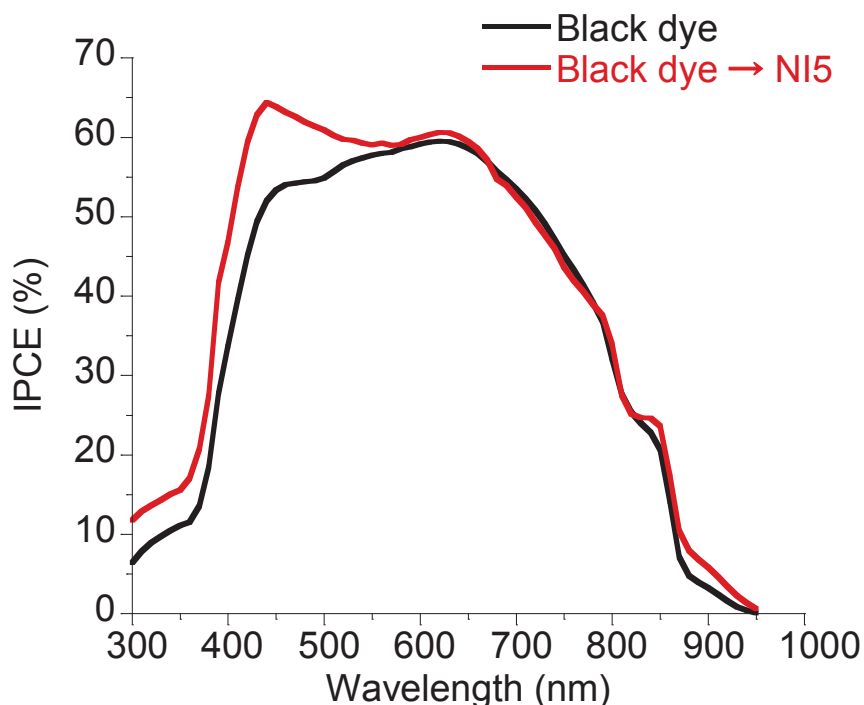


Fig. 3-15 IPCE spectra of cosensitized plastic-substrate DSCs with thick TiO₂ photoelectrodes.

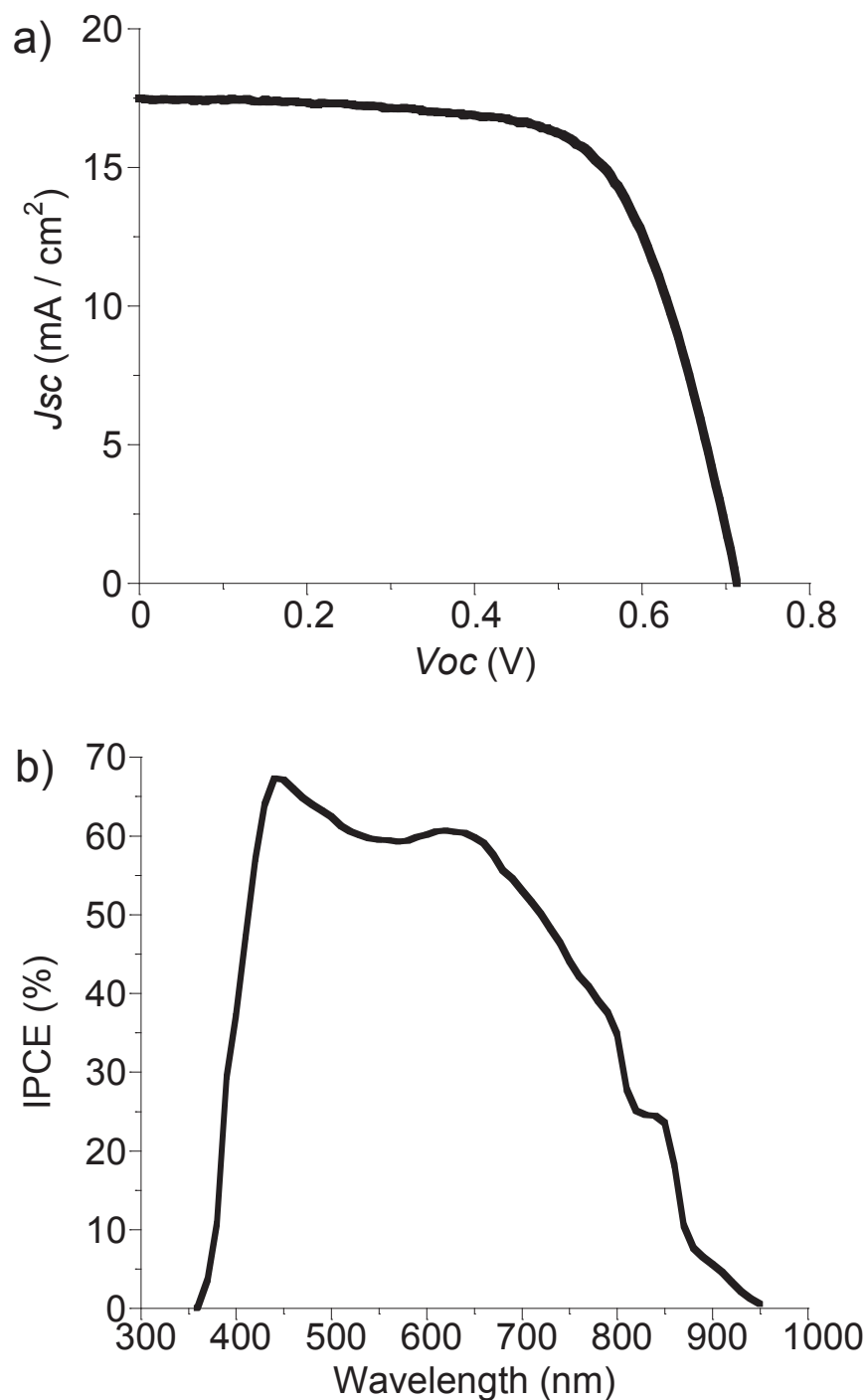


Fig. 3-16 I-V curve (a) and IPCE spectrum (b) of the cosensitized plastic-substrate DSC with Black dye and NI5 equipped with an anti-reflection film and a black mask (0.25 cm²), which shows the conversion efficiency 8.3% under AM 1.5 (100 mW/cm²) irradiation ($J_{sc} = 17.47$ mA/cm², $V_{oc} = 0.714$, $FF = 0.669$, $\eta = 8.34\%$)

を得ることに成功し、変換効率 8.3%を達成した。この変換効率は、現在のところプラスチック基板を用いたフレキシブル共増感型色素増感太陽電池の世界最高の変換効率である。

3-4. 結論

アンカー基としてカルボキシル基を持つ Black dye とアンカー基としてピリジン基を持つ色素(NI5 と YNI-2)を共増感させてプラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池を作製した。Black dye と NI5 または YNI-2 は平面プレス法で作製した TiO_2 光電極においても、高温焼結法で作製した TiO_2 光電極と同様に、吸着サイトに対して選択的に吸着することを確認した。LHE と ATR-IR スペクトルの結果から、Black dye が先に吸着している TiO_2 表面に対してアンカー基としてピリジン基を持つ色素は、 TiO_2 表面の Lewis 酸サイトに対して、選択的に吸着することを明らかにした。一方で、アンカー基としてピリジン基を持つ色素の浸漬時間が 30 分以上では、Black dye が脱離することが LHE スペクトルの 580-620 nm のスペクトルから判明した。

フレキシブル色素増感太陽電池の変換効率を Black dye に対して、アンカー基としてピリジン基を持つ色素を共増感させることで向上させることができた。変換効率は、アンカー基としてピリジン基を持つ色素の浸漬時間が 30 分間までは向上した。一方で、浸漬時間が 60 分間では変換効率が減少した。浸漬時間が 30 分間までは、アンカー基としてピリジン基を持つ色素が TiO_2 表面に担持され、増感色素として機能する効果が顕著であるため、変換効率が向上したが、同時に Black dye とアンカー基としてピリジン基を持つ色素の間に会合が生じており、この会合の効果が強く影響するため浸漬時間が 60 分間の場合は、変換効率が減少した。そのため、変換効率の推移には、Black dye とアンカー基としてピリジン基を持つ色素の比率が依存することが分かった。

最後に用いる TiO_2 層の膜厚を増加させ、変換効率の向上を試みた。その結果、Black dye と NI5 を組み合わせた結果、変換効率 8.3%(AM 1.5, 100 mW/cm²)を達成した。

引用文献

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- [3] A. Fakharuddin, R. Jose, T. M. Brown, F. Fabregat-Santiago and J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3952.
- [4] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, 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.*, 2001, **123**, 1613.
- [5] K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382.

- [6] A. Yella, C. L. Mai, S. M. Zakeeruddin, S. N. Chang, C. H. Hsieh, C. Y. Yeh and M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **126**, 3017.
- [7] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, T. Otsuka, T. Kyomen, M. Unno and M. Hanaya, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6379.
- [8] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 242.
- [9] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, **145**, 107.
- [10] S. A. Haque, E. Palomares, H. M. Upadhyaya, L. Otley, R. J. Potter, A. B. Holmes and J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, 2003, 3008.
- [11] S. Uchida, M. Tomiha, H. Takizawa and M. Kawaraya, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **164**, 93.
- [12] T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima and T. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **164**, 187.
- [13] T. Miyasaka and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1767.
- [14] M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda and G. Nelles, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 607.
- [15] N.-G. Park, K. M. Kim, M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang and Y.-J. Shin, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2349.
- [16] Y. Kijitori, M. Ikegami and T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2007, **36**, 190.
- [17] H. C. Weerasinghe, P. M. Sirimanne, G. P. Simon and Y.-B. Cheng, *Prog. Photovoltaics*, 2012, **20**, 321.
- [18] F. Huang, D. Chen, Q. Li, R. A. Caruso and Y.-B. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 123102.
- [19] H. W. Chen, C. W. Kung, C. M. Tseng, T. C. Wei, N. Sakai, S. Morita, M. Ikegami, T. Miyasaka and K. C. Ho, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13759.
- [20] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2007, 4767.
- [21] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 812.
- [22] H. Arakawa, T. Yamaguchi, T. Sutou, Y. Koishi, N. Tobe, D. Matsumoto and T. Nagai, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**, S157.
- [23] Y. Numata, S. P. Singh, A. Islam, M. Iwamura, A. Imai, K. Nozaki and L. Han, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 1817.
- [24] T. Funaki, H. Funakoshi, O. Kitao, N. Onozawa-Komatsuzaki, K. Kasuga, K. Sayama and H. Sugihara, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 7528.

- [25] C.-C. Chou, K.-L. Wu, Y. Chi, W.-P. Hu, S. J. Yu, G.-H. Lee, C.-L. Lin and P.-T. Chou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 2054.
- [26] S.-H. Yang, K.-L. Wu, Y. Chi, Y.-M. Cheng and P.-T. Chou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8420.
- [27] T. Kinoshita, J. T. Dy, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa, *Nat. Photonics*, 2013, **7**, 535.
- [28] D. Kuang, P. Walter, F. Nuësch, S. Kim, J. Ko, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Langmuir*, 2007, **23**, 10906.
- [29] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Science*, 2011, **334**, 629.
- [30] H. Ozawa, R. Shimizu and H. Arakawa, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 3198.
- [31] S. Zhang, A. Islam, X. Yang, C. Qin, K. Zhang, Y. Numata, H. Chen and L. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4812.
- [32] K.-M. Lee, Y.-C. Hsu, M. Ikegami, T. Miyasaka, K. R. J. Thomas, J. T. Lin and K.-C. Ho, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 2416.
- [33] N. Shibayama, H. Ozawa, M. Abe, Y. Ooyama and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6398.
- [34] Y. Harima, T. Fujita, Y. Kano, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Ooyama and J. Ohshita, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16364.
- [35] Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashimab and H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 1381.
- [36] Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano, K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae, K. Komaguchi and Y. Harima, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7429.
- [37] Y. Ooyama, N. Yamaguchi, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita and Y. Harima, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2548.
- [38] Y. Numata, S. Zhang, X. Yang and L. Han, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 1328.
- [39] Y. Ooyama, T. Nagano, S. Inoue, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita and Y. Harima, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 14837.
- [40] Y. Ooyama and Y. Harima, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 4032.
- [41] J. B. Peri, in *Catal.: Sci. Technol.*, ed. J. R. Anderson and M. Boudart, Springer, Berlin, 1984, vol. 5, pp. 171-220.
- [42] A. A. Davydov, in *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, ed. C. H. Rochester, Wiley, Chichester, 1984.
- [43] M. W. Urban, *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces*, Wiley, Chichester, 1993, pp. 171–185.
- [44] Z. Zaban, M. Greenshtein and J. Bisquert, *Chemphyschem.*, 2003, **4**, 859.

- [45] T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, E68.

第 4 章

ロールプレス法を用いて作製した プラスチック基板色素増感太陽電池の 性能

4-1. 背景

色素増感太陽電池は変換効率が比較的高く、簡便な製造装置を用いて作製できるため、次世代太陽電池の一つとして期待されている。[1-3] 特に、透明な導電性プラスチック・フィルムを光電極基板に用いた場合、ガラス基板を用いた場合と比べ、軽量・フレキシブルな色素増感太陽電池を作製することが可能になる。[4] 更に、製造方法にロール・ツー・ロール (Roll to Roll) プロセスを用いることで、低コストでの大量生産を実現できる。しかし、基板にプラスチックフィルムを用いるフレキシブル色素増感太陽電池は、一般的に基板にガラスを用いた色素増感太陽電池よりも変換効率が低い。この理由は、 TiO_2 光電極の作製方法が異なるためである。基板にガラスを用いた色素増感太陽電池の場合、 TiO_2 光電極を形成するために 500°C 以上の高温焼成プロセスを必要とする。[5] これにより、 TiO_2 ナノ粒子間の結合が形成され、高い変換効率を達成することができる。これに対して、プラスチックフィルム基板は、その耐熱性が低いため高温焼成プロセスを行うことができない。そのため、フレキシブル色素増感太陽電池に用いる TiO_2 光電極を作製するために、高温焼成法以外の方法が検討されてきた。例えば、T. Miyasaka らは、有機バインダーを含有しない TiO_2 ナノ粒子ペースト作製し、導電性を有した透明プラスチック基板に塗布後、低温 ($\sim 130^\circ\text{C}$) で乾燥させることで TiO_2 光電極を形成した。この TiO_2 光電極を用いてフレキシブル色素増感太陽電池で 1sun 照射下、変換効率 5.8% を達成した。[6] TiO_2 光電極を作製する他の方法として、様々な方法が検討されている。例えば、プレス法、[7-13] 電気泳動析出法、[14] CVD 法、[15] スプレー法、[16] パルスレーザ堆積法、[17] 転写法[18] などの作製方法が検討されている。この中でもプレス法を用いて TiO_2 光電極を作製する方法は、常温で作製でき興味深い。A. Hagfeldt らは、このプレス法を用いて作製した TiO_2 光電極を用いたフレキシブル色素増感太陽電池で、色素増感太陽電池の変換効率が高くなる微弱光 (0.1 sun) 照射下ではあるが、変換効率 5.5% を達成している。[7] また、Y. B. Cheng らは、冷間等方圧加圧 (cold isostatic pressing) 法を用いて、フレキシブル色素増感太陽電池に用いる TiO_2 光電極を作製し、変換効率 7.5% を達成している。[10] H. Arakawa らは、これまでに平面プレス法を用い、光閉じ込め効果の高い TiO_2 光電極を作製しフレキシブル色素増感太陽電池の現在の最高性能である 8.1% を達成している。[12] しかし、平面プレス法や冷間等圧加圧法はいずれもバッチ方式であり、フレキシブル色素増感太陽電池の実用化の観点からは生産性が低いため不向きである。

そこで、本章においては、常温で連続生産が可能な TiO_2 光電極の作製方法として、ロールプレス法を用いてプラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池を作製し、その特徴や、平面プレス法で作製したフレキシブル色素増感太陽電池との違いを明らかにすることを目的とした。

4-2. 実験方法

4-2-1. TiO₂ 光電極の作製

フレキシブル色素増感太陽電池の TiO₂ 光電極作製の TiO₂ ペーストに用いた TiO₂ ナノ粒子(平均粒子径 20 nm と 100 nm)は文献に従って合成した。[11] 次に、平均粒子径 20 nm と 100 nm の TiO₂ ナノ粒子を所定の溶媒を加えて重量比が 70 : 30 になるように混合し、その後良く攪拌して TiO₂ ペーストを作製した。この TiO₂ ペーストを、UV-オゾン処理を施した ITO-PEN フィルム(凸版印刷㈱製、基板抵抗 20 Ω/□、基板膜厚 200 μm)上にドクターブレード法を用いて、所定の膜厚に塗布し、室温で乾燥を行った。次に、TiO₂ 光電極を 5 mm 角または 10 mm × 65 mm (6.5 cm²)の矩形に成型後、平面プレス機(東洋精機製作所㈱、Mini Test Press-10)またはロールプレス機(富士産機㈱、FSK-059)を用いて加圧処理を行い、TiO₂ 光電極を作製した。また、ロールプレス法では、ロール間距離(クリアランス)とロールの回転速度を変化させ TiO₂ 光電極の作製を検討した。プレス圧力の測定にはプレスケール(富士フィルム㈱)を用いた。

4-2-2. フレキシブル色素増感太陽電池の作製とその評価

増感色素 N719 [Bis-tetrabutylammonium salt of cis-diisothiocyanatobis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II)] は文献に従って合成した。[19] 色素溶液は N719 の濃度が 5.0×10^{-4} M になるようにアセトニトリル : t-ブタノール = 1 : 1 (v/v) の混合溶媒に対して溶解させることにより作製した。加圧処理した TiO₂ 層を UV-オゾン処理後、色素溶液に入れ 24 時間浸漬を行うことで、増感色素の TiO₂ 層への担持を行い、TiO₂ 光電極を作製した。5 mm 角 (0.25 cm²) サイズのフレキシブル色素増感太陽電池の対向電極には、スパッタ法により Pt 層を成膜した FTO ガラスを用い、矩形 (6.5 cm²) サイズのフレキシブル色素増感太陽電池の対向電極にはスパッタ法により Pt 層を成膜した Ti 箔を用いた。TiO₂ 光電極と対向電極は膜厚 30 μm のスペーサーフィルムを挟んで固定し、両極間に電解液を注入した。電解液には、0.05 M I₂、0.1 M LiI、0.6 M DMPImI、0.5 M 4-tert-butylpyridin (TBP)をアセトニトリル (AN)に溶解させたものを用いた。太陽電池性能の測定には、ソーラーシュミュレーター(山下電装㈱、YSS-150A)を用いた。照射光量は Si フォトダイオード(分光計器㈱、BS-520)により AM1.5, 100 mW/cm²に校正した。I-V 特性はソースメーター(㈱アドバンテスト、R6246)を用いた。また、面積校正には、マイクロスコープ(㈱キーエンス、VHX-200)を用いた。

フレキシブル色素増感太陽電池の物性測定法として、電気化学抵抗解析(EIS)測定、X線回折(XRD)、査型電子顕微鏡(SEM)、の他に比表面積細孔分布測定(BET)、電気化学的抵抗解析(EIS)、原子力間顕微鏡(AFM)等を用いた。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 平面プレス法とロールプレス法の比較

平面プレス法 (Fig. 4-1)とロールプレス法 (Fig. 4-2)の模式図を示す。平面プレス法では、面状に圧力が加わる。そのため、加圧する TiO_2 層の面積に応じて装置の大きさを最適化する必要があり、さらに全面を均一に加圧するため高い平面性を確保する必要がある。

一方、ロールプレス法では、ロールとロールに挟まれている場所に対して線状に圧力を加えることができる。つまり、 TiO_2 層の面積に制限がなく全面を均一に加圧することができる。また、 TiO_2 層に加わる圧力は、ロール回転速度とロールとロールの間隔(クリアランス)に依存する。このクリアランスが狭いと、 TiO_2 層に加わる圧力が強くなる。そのため、ロールプレス法を用いた際のロール回転速度とクリアランスが TiO_2 層に加わる圧力に及ぼす影響調査した。その結果を Fig. 4-3 に示す。ロールの回転速度が 1 rpm の時は、クリアランスの減少に伴い、 TiO_2 層に加わる圧力がほぼ比例して増加した。一方、回転速度が 3 rpm の時は、クリアランスの減少に伴い、 TiO_2 層に加わる圧力は増加するものの、線形性は低かった。

次に、ロールの回転速度とクリアランスがフレキシブル色素増感太陽電池の変換効率に与える影響を検討した。 TiO_2 光電極の膜厚は変換効率に影響を与えるため、加圧後の TiO_2 層の膜厚が $4.0\ \mu\text{m}$ となるようクリアランスを調整した。これらの評価結果を Table 4-1 に示す。この結果から、ロールの回転速度が 1 rpm の場合、ロールプレス圧力の増加 (クリアランスの減少) により開放電圧 (V_{oc}) に大きな変化はなかったが、短絡電流 (J_{sc}) は $8.7\ \text{mA}/\text{cm}^2$ から $10.4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ へと顕著に増加し、フィルファクター (FF) も 0.67 から 0.71 へと増加した。結果として変換効率は、4.4%から 5.6%へと大きく向上した。一方、ロールの回転速度が 3 rpm の場合は、クリアランスを減少させ、圧力を増加させたものの、圧力と J_{sc} 、 V_{oc} 、FF の間に明確な相関は無く、変換効率にも傾向が見られなかった。その原因として、回転速度が、速いため TiO_2 層に対して十分に圧力が加わらなかったことと、 TiO_2 層の一部にクラックが観察されたことから回転力により TiO_2 層の内部亀裂や基板から剥離したことが考えられた。

回転速度の違いがフレキシブル色素増感太陽電池の物性に及ぼす影響を明らかにするために、EIS 測定を行った。EIS 測定は、色素増感太陽電池の性能を解析する方法として有効な手法であり、色素増感太陽電池の各界面抵抗を測定することができる。[20-21]

ロールの回転速度が 1 rpm と 3 rpm の場合のフレキシブル色素増感太陽電池の EIS 測定結果を Fig. 4-4 に示す。Fig. 4-4a より、ロールの回転速度が 1 rpm の場合は、ロールプレス圧力の増加 (クリアランスの減少) により R_1 抵抗と R_2 抵抗が減少した。一方で、電解液中の拡散抵抗である R_3 抵抗には大きな変化が無かった。 R_1 抵抗は、 TiO_2 光電極と対向電極のバルク対向電極および対向電極/電解液界面の抵抗を示している。今回の測定では対向電極は同一であるため対向電極に係る抵抗には影響を受けない。そのため、ロールプレス圧の増加により、 TiO_2 光電極のバルク抵抗が低下したと考えられる。つまり、 TiO_2 光電極を構

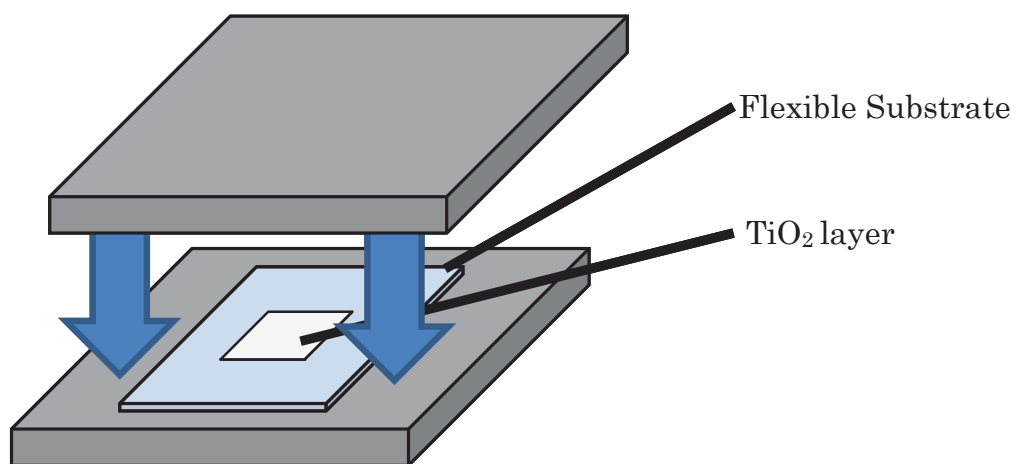


Fig. 4-1 Schematic illustration of Flat Press Method.

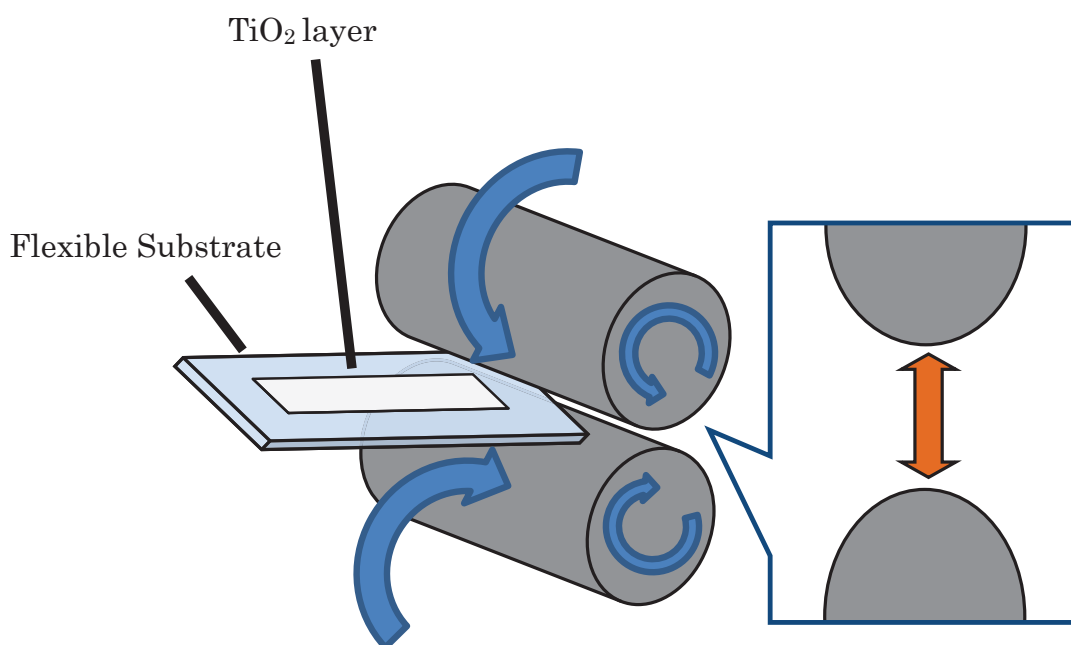


Fig. 4-2 Schematic illustration of Roll Press Method

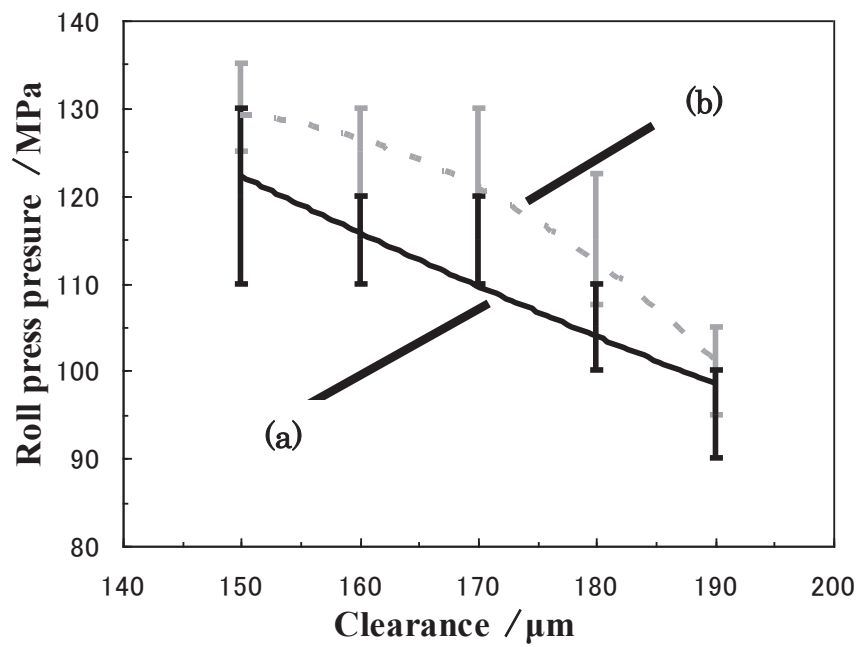


Fig. 4-3 Realation between roll-press pressure and clearance.
 (a) : Roll rotation rate : 1 rpm, (b) : Roll rotation rate : 3 rpm.

Table 4-1 Influence of roll press conditins on cell performances of plastic-substrate dye sensitized solar cells

Rotation rate [rpm]	Clearance [μm]	Pressure [Mpa]	TiO ₂ film thickness [μm]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency [%]
1	190	90-100	4.0	8.7	0.77	0.67	4.4
1	180	100-110	4.0	9.3	0.75	0.67	4.6
1	170	110-120	4.0	9.2	0.75	0.67	4.6
1	160	110-120	4.0	9.3	0.77	0.70	5.0
1	150	110-130	4.0	10.4	0.76	0.71	5.6
3	190	90-100	4.0	9.9	0.74	0.67	4.9
3	180	100-115	4.0	9.7	0.78	0.71	5.3
3	170	100-120	4.0	9.0	0.70	0.67	4.2
3	160	115-125	4.0	9.9	0.74	0.67	4.9
3	150	120-130	4.0	10.7	0.76	0.69	5.6

Electrolyte: I₂ :0.05 M, DMPImI: 0.6 M, TBP: 0.5 M, LiI: 0.1 M in acetonitrile solvent,
Dye : N719, Cell area : 0.25 cm² (Open cell), Photoelectrode substrate : ITO-PEN,
Counter electrode : Pt/FTO/Glass, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW / cm²

Table 4-2 Influence of flat press conditins on cell performances of plastic-substrate dye sensitized solar cells

Pressure	TiO ₂ film thickness	Jsc	Voc	FF	Efficiency
	after press				
[Mpa]	[μm]	[mA/cm ²]	[V]	[-]	[%]
93	4.0	8.7	0.77	0.67	4.4
100	4.0	9.3	0.75	0.67	4.7
107	4.0	9.2	0.75	0.67	4.6
114	4.0	9.3	0.77	0.70	5.0
121	4.0	10.4	0.76	0.71	5.6

Electrolyte: The same electrolyte of Table 1, Cell area: 0.25 cm², Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW/cm²

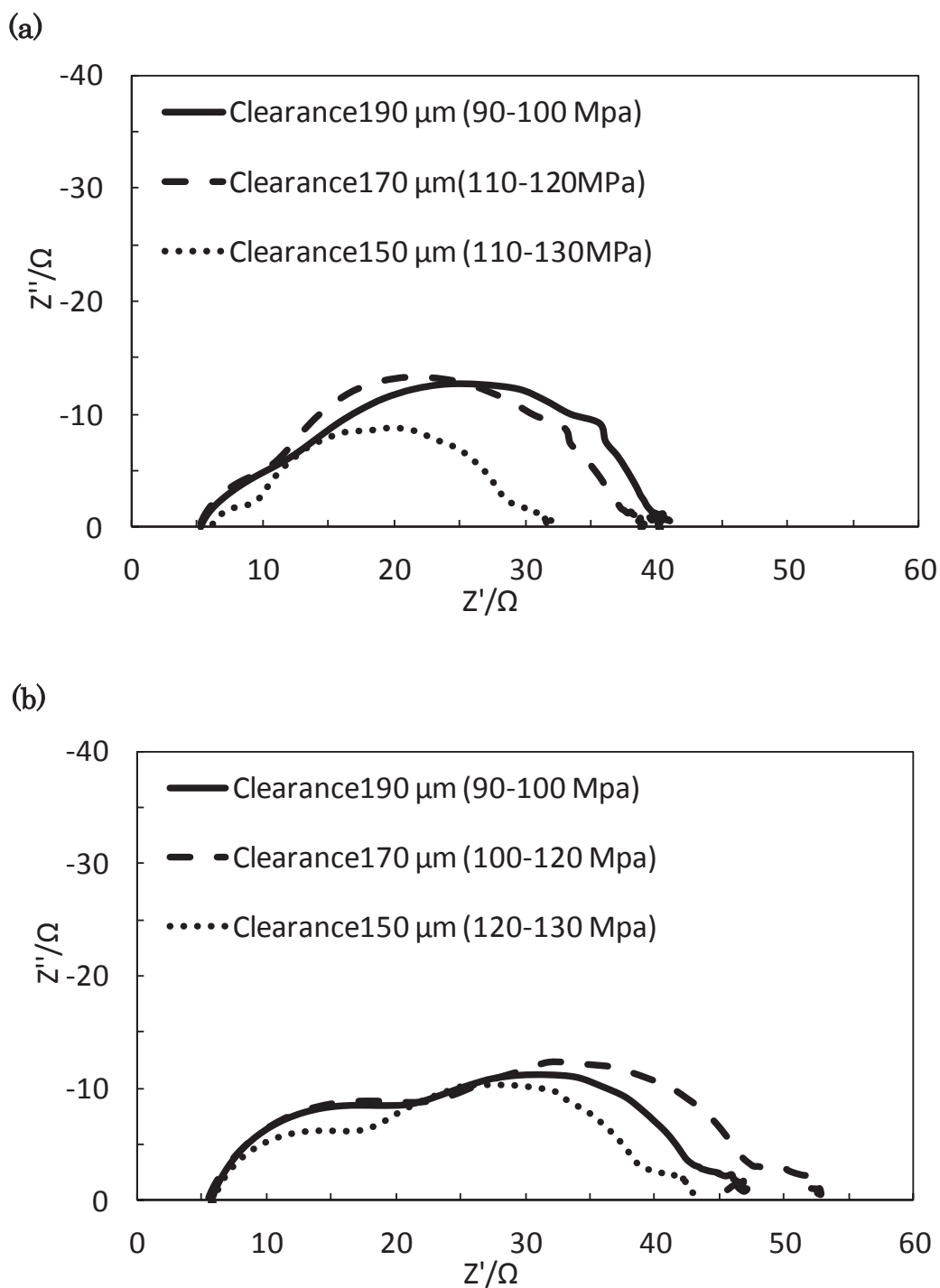


Fig. 4-4 Niquist plots of plastic-substrate dye sensitized solar cells prepared under 1 rpm (a) and 3 rpm (b).

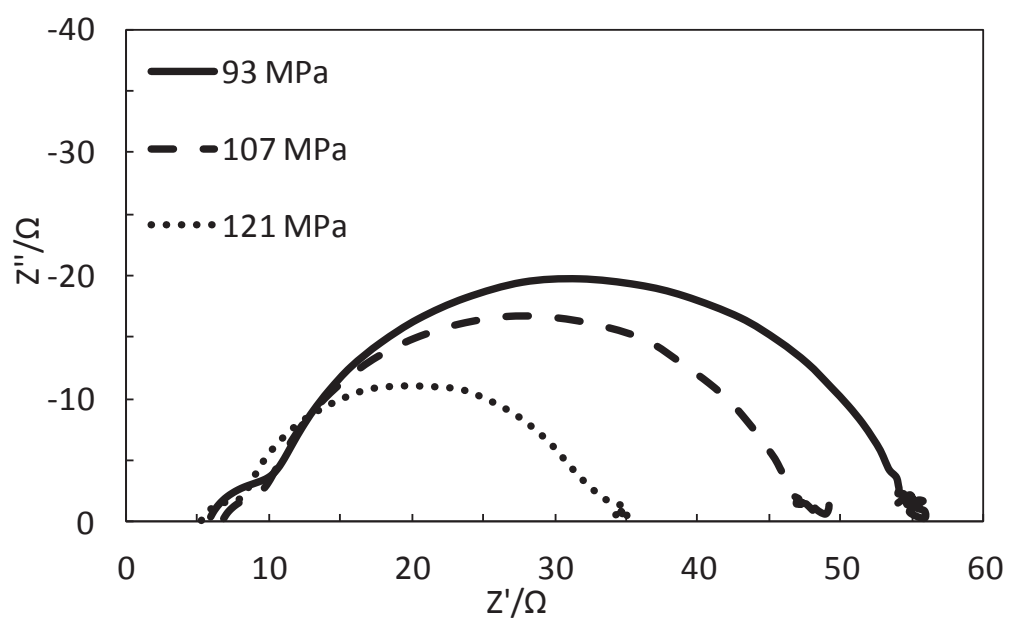


Fig. 4-5 Niquist plots of plastic-substrate dye sensitized solar cells prepared by flat press

成する TiO_2 ナノ粒子間の結合（ネッキング）がロールプレス圧力の増加により改善したと考えられる。次に、 R_2 抵抗は TiO_2 光電極/増感色素/電解液界面の抵抗を示している。ここで、増感色素と電解液は同一であるため、 R_2 抵抗の低下は、 TiO_2 光電極の内部（バルク）抵抗が減少することにより電荷移動が促進され、それに伴い TiO_2 光電極表面と電解液の界面抵抗も低下したと推定される。つまり、EIS の測定結果から、ロールの回転速度が 1 rpm の場合、ロールプレス圧の増加により TiO_2 光電極のバルク抵抗および界面抵抗が低下したため J_{sc} が増加し、その結果として変換効率が向上したと考えられる。

一方、ロールの回転速度が 3 rpm では (Fig. 4-4b)、ロールプレス圧を増加させても、Nyquist plot には、圧力との相関性や R_1 抵抗や R_2 抵抗の大きな減少は観察されなかった。特に、 R_1 抵抗の値がロールの回転速度 1 rpm の場合に比べて 2 倍以上大きく、これら TiO_2 光電極内のバルク抵抗が大きいことを示しており、回転速度が速いために TiO_2 光電極内や基板との間にクラックや剥離が存在することが想定される。また Fig. 4-4 より全抵抗がロールの回転速度を 3rpm とした場合の方が大きいことがわかる。これらの EIS 測定の結果から、3 rpm のような回転速度の速いロールプレスでは、均一で安定的な TiO_2 光電極を再現性良く作製することは難しいことが明らかとなり、結果として、ロールプレスの回転速度は 1 rpm が好ましいことが分かった。

次に、ロールプレス法で作製した TiO_2 光電極と比較するために、平面プレス法でフレキシブル色素増感太陽を作製した。その結果を Table 4-2 に示す。また、平面プレス法を用いて作製したフレキシブル色素増感太陽の EIS 測定結果を Fig. 4-5 に示す。Table 4-2 から、ロールの回転速度が 1 rpm の場合と同様に、 TiO_2 光電極に加える圧力の増加に伴って、 V_{oc} の値には変化なく、 J_{sc} は 8.7 mA/cm^2 から 10.4 mA/cm^2 へと、FF は 0.67 から 0.71 へと増加した。その結果、変換効率は 4.4% から 5.6% へと向上することがわかった。また Fig. 4-5 の EIS の結果から、加圧に伴い R_1 抵抗と R_2 抵抗が共に低下し、この結果は、ロールプレスの 1 rpm の際の傾向と一致した。

以上の結果から、ロールの回転速度が 1 rpm で作製した TiO_2 光電極を用いたフレキシブル色素増感太陽は、平面プレスで作製したフレキシブル色素増感太陽と同様の性能が得られることが明らかとなった。

4-3-2. TiO_2 光電極の膜厚が性能に与える影響

ロールプレス法を用いて作製した TiO_2 光電極は、膜厚 $10 \mu\text{m}$ まで作製することができ、それ以上の膜厚では TiO_2 膜が基板から剥離した。Table 4-3 には TiO_2 光電極の TiO_2 膜厚が性能に及ぼす結果を示す。平面プレス法およびロールプレス法を用いて作製したフレキシブル色素増感太陽の性能は、いずれにおいても TiO_2 光電極の膜厚が増加するにつれて、 J_{sc} が増加し、 V_{oc} と FF は大きく変化しないため、性能は向上した。しかし、膜厚 $8 \mu\text{m}$ 以上では J_{sc} が飽和したため、変換効率も飽和した。これは、 TiO_2 光電極の膜厚増加によって色素吸着量が増加するが、色素による入射光の吸収飽和と、膜厚の増加による TiO_2 光

電極中の電荷移動抵抗の増大が原因と考えられる。

ロールプレス法により作製したフレキシブル色素増感太陽は、膜厚が厚い場合には、平面プレス法を用いて作製したフレキシブル色素増感太陽電池と比較して変換効率が低下した。これはロールプレス法で作製した TiO_2 光電極は色素吸着量が少ないためである。色素吸着量は TiO_2 光電極の表面積に依存するため、それぞれのプレス法を用いて作製した TiO_2 光電極を基板から剥ぎ取り、BET 表面積を測定した。ロールプレス法を用いて作製した TiO_2 光電極の BET 表面積は $41.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平面プレス法を用いた場合は、BET 表面積は $45.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。ロールプレス法を用いて作製した TiO_2 光電極の方が平面プレス法を用いて作製した TiO_2 電極よりも約 10% 表面積が低く、ロールプレス法で作製した TiO_2 光電極を用いたフレキシブル色素増感太陽の方が色素吸着量が少ないため、変換効率が低くなった一因と考えられる。

4-3-3. プレス法の違いが TiO_2 光電極の表面形状に与える影響

平面プレス法とロールプレス法で作製した TiO_2 光電極の表面を SEM と AFM を用いて観察した。その結果をそれぞれ Fig. 4-6 と Fig. 4-7 に示す。平面プレス法を用いて作製した TiO_2 光電極の表面では、全面にランダムな凹凸構造を有しており、多孔質構造が確認できた。一方、ロールプレス法を用いた場合は、平面プレス法を用いて作製した TiO_2 光電極よりも規則的かつ均一で緻密な波状凹凸面を持っており、ロールプレスの処理方向に対して平行に波の山と谷の痕跡が存在していることが明らかとなった。ロールプレス法の場合、表面が緻密なため、膜厚が厚くなると TiO_2 光電極全体への色素溶液の浸透が悪くなり、結果として膜厚が $6 \mu\text{m}$ 以上の厚い場合に色素吸着量が低下し、色素吸着状態が不均一になり、FF が大きく低下したことも変換効率が低下した一因と考えられる。

4-3-4. フレキシブル色素増感太陽電池の大面积化の検討

実用化を想定し、フレキシブル色素増感太陽の面積を拡大した場合の検討を行った。その結果を Table 4-4 に示す。また、平面プレス法またはロールプレス法を用いて TiO_2 光電極を作製した際に加わる圧力を感圧紙を用いて確認した。この感圧紙を Fig.4-8 に示す。平面プレス法を用いて作製したフレキシブル色素増感太陽電池では、面積の増加により、 J_{sc} は $13.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ から $8.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ へ大きく低下した。また、 V_{oc} は 0.75 V から 0.68 V へ、FF は 0.72 から 0.52 へとそれぞれ低下し、その結果として、変換効率は 7.2% から 3.2% へと大幅に低下した。これは、平面プレス法では大きな面積に均一に高い圧力を付与することが難しいため、 TiO_2 光電極面内で圧力ムラが生じ(Fig.4-8a)、変換効率が低下したと考えられる。

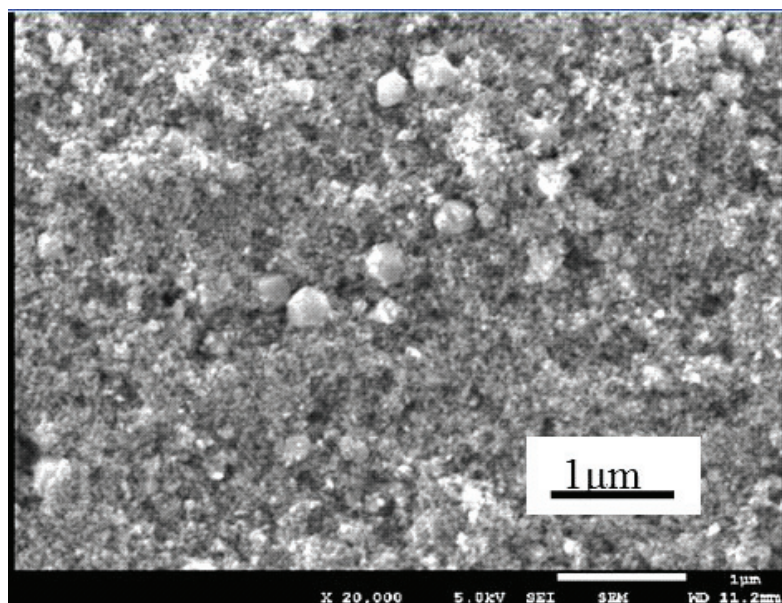
一方で、ロールプレス法を用いて作製したフレキシブル色素増感太陽においては、 J_{sc} は $13.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ から $12.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 V_{oc} は 0.73 V から 0.66 V とそれぞれ低下した。一方で、FF は 0.69 から 0.64 とわずかに減少するものの平面プレスを用いた場合と比べて、減少幅

Table. 4-3 Influence of TiO₂ film thickness of photoelectrode on solar cell performance of plastic-substrate dye sensitized solar cells

Press method	TiO ₂ film thickness	Jsc	Voc	FF	Efficiency	Dye adsorbed
	[μm]	[mA/cm ²]	[V]	[-]	[%]	× 10 ⁻⁸ [mol/cm ²]
Flat press method	4	9.3	0.75	0.67	4.7	2.0
	6	11.9	0.74	0.73	6.4	4.0
	8	13.4	0.75	0.72	7.2	6.5
	10	13.5	0.74	0.74	7.4	8.0
Roll press method	4	9.3	0.75	0.67	4.7	2.8
	6	11.7	0.75	0.68	5.8	3.3
	8	13.0	0.73	0.69	6.6	5.2
	10	13.0	0.73	0.68	6.5	6.1

Electrolyte: I₂: 0.05 M, DMPIImI: 0.6 M, TBP: 0.5 M, LiI: 0.1 M in acetonitrile solvent,
Dye : N719, Cell area: 0.25 cm², (Open cell), Photoelectrode substrate: ITO-PEN,
Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW / cm²

(a)



(b)

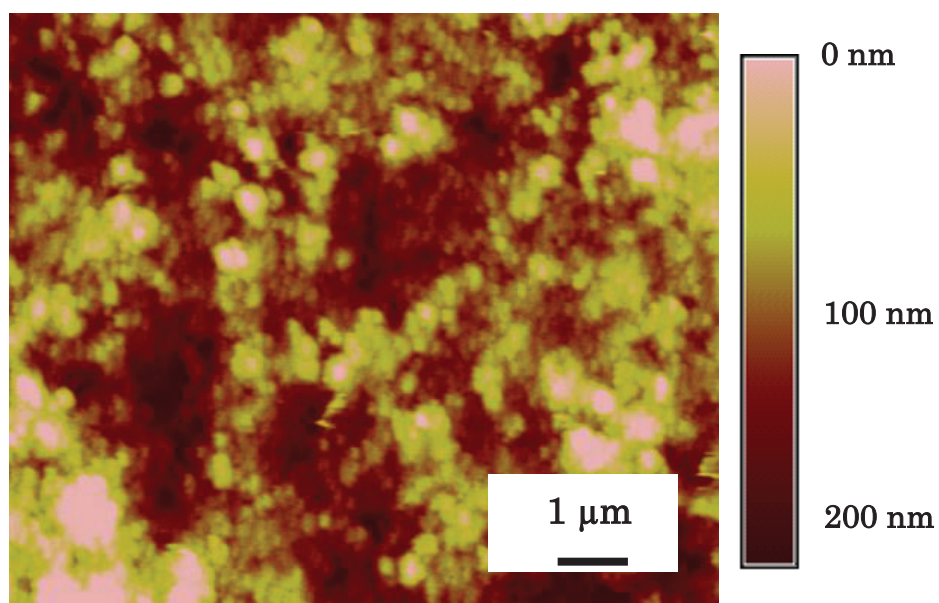
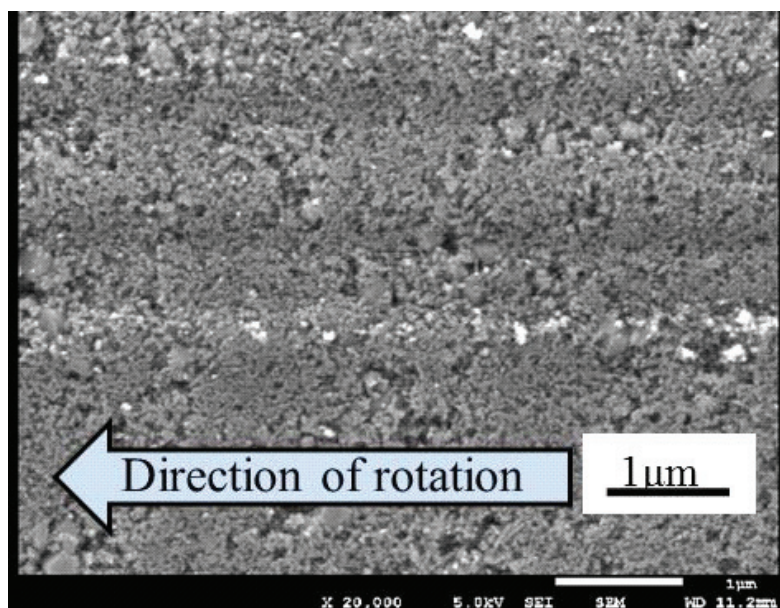


Fig. 4-6 (a) SEM and (b) AFM images of TiO_2 photoelectrode prepared by flat press method.

(a)



(b)

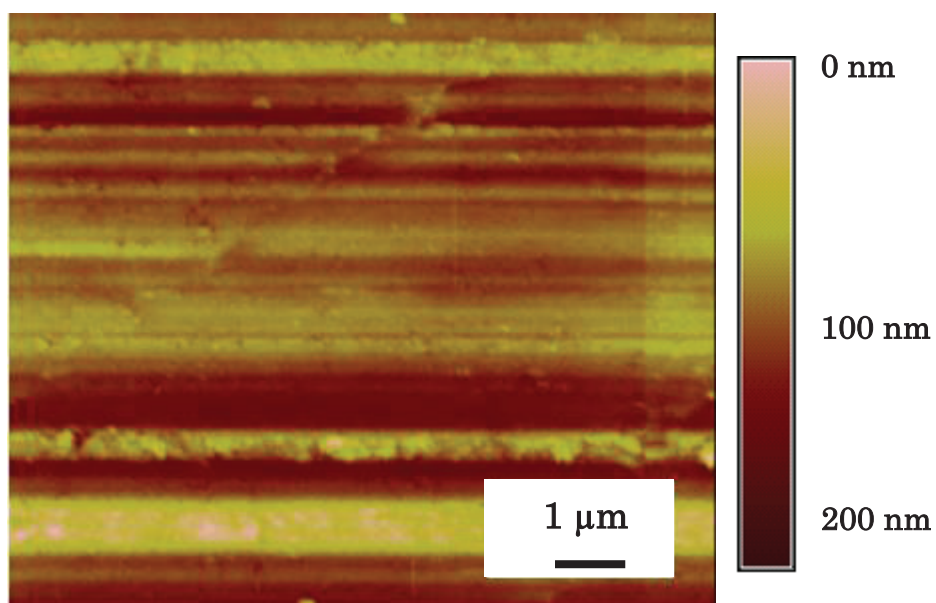


Fig. 4-7 (a) SEM and (b) AFM images of TiO₂ photoelectrode prepared by roll press method.

Table. 4-4 Influence of cell area on performance of plastic-substrate dye sensitized solar cells fabricated by both press method and roll press method.

Press method	Area [cm ²]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency [%]
Flat press method	0.25	13.4	0.75	0.72	7.2
	6.5	8.7	0.68	0.52	3.2
Roll press method	0.25	13.0	0.73	0.69	6.6
	6.5	12.7	0.66	0.64	5.5

Electrolyte: I₂:0.05 M, DMPIImI: 0.6 M, TBP: 0.5 M, LiI: 0.1 M in acetonitrile solvent,
Sealed cell, Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/Ti foil,
Measurement condition: AM 1.5, 100 mW/cm²

(a)



(b)



Fig. 4-8 photographs of prescale sheets of TiO_2 photoelectrode after
(a) flat press and (b) roll press.

は少なかった。その結果として、変換効率は 6.5% から 5.5% へとわずかに低下した。ロールプレス法では、面積を拡大した場合においても TiO_2 光電極に対して均一に加圧することができるため(Fig.4-8b)、 TiO_2 光電極の面積が拡大した場合においても、変換効率の低下が少ないと考えられる。

以上の結果から、大面積を必要とするデバイス化の際は、圧力が均一に付与できるロールプレス法を用いることが好ましい。

4-4. 結論

平面プレス法とロールプレス法を用い TiO_2 光電極を作製し、加圧方法の違いがフレキシブル色素増感太陽電池の性能に与える影響を検討した。ロールの回転速度は 3 rpm よりも 1 rpm の方が均一で、変換効率の再現性の良い TiO_2 光電極が作製できることが分かった。

TiO_2 光電極の膜厚が 4 μm 、面積が 0.25 cm^2 の場合は、ロールプレス法は平面プレス法と同等程度の性能が確認され、変換効率 5.6% が得られた。 TiO_2 光電極の膜厚が 6 μm より厚い場合は、ロールプレス法を用いて作製した TiO_2 光電極においては、 TiO_2 光電極の表面が緻密になり、増感色素の吸着量が減少したために、平面プレス法を用いて作製した TiO_2 光電極よりも変換効率が劣った。一方で、面積を拡大したフレキシブル色素増感太陽電池を作製した際には、ロールプレス法を用いた方が平面プレス法を用いるよりも高い変換効率を得ることができた。これは、ロールプレス法を用いた場合は、平面プレス法よりも TiO_2 光電極を均一に加圧できるためである。面積が 6.5 cm^2 において、変換効率 5.5% を達成することができた。ロールプレス法は、低コストで大量生産可能な方法として、工業的に確立されており、フレキシブル色素増感太陽電池の実用化のためには欠かせない技術であることが明らかにした。

引用文献

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [2] M. Grätzel, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 8.
- [3] A. Yella, C. L. Mai, S. M. Zakeeruddin, S. N. Chang, C. H. Hsieh, C. Y. Yeh and M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **126**, 3017.
- [4] H. C. Weerasinghe, F. Huang and Y.-B. Cheng, *Nano Energy*, 2013, **2**, 174.
- [5] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- [6] Y. Kijitori, M. Ikegami and T. Miyasaka, *Chem lett*, 2007, **36**, 190.
- [7] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2001, **145**, 107.
- [8] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S. E. Lindquist, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *Nano Lett.*, 2001, **1**, 97.

- [9] H. C. Weerasinghe, P. M. Sirimanne, G. P. Simon and Y.-B. Cheng, *Prog. Photovoltaics*, 2012, **20**, 321.
- [10] F. Huang, D. Chen, Q. Li, R. A. Caruso and Y.-B. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 123102.
- [11] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2007, 4767.
- [12] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 812.
- [13] H. Arakawa, T. Yamaguchi, T. Sutou, Y. Koishi, N. Tobe, D. Matsumoto and T. Nagai, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**, S157.
- [14] T. Miyasaka and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1767.
- [15] T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima and T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 1076.
- [16] J. Halme, J. Saarinen and P. Lund, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 2283.
- [17] H. Pan, S. H. Ko, N. Misra and C. P. Grigoropoulos, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 071117.
- [18] M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda and G. Nelles, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 607.
- [19] K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382.
- [20] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui and R. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 213501.
- [21] T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, E68.

第 5 章

ロールプレス法を用いて作製した プラスチック基板色素増感太陽電池 サブモジュールの作製

5-1. 背景

色素増感太陽電池は、1991 年にスイスの EPFL の M. Graetzel らにより報告されて以来、[1] 低コスト型の次世代太陽電池の一つとして活発に研究開発が成されている。[2] なかでも、透明で軽量・フレキシブルな導電性プラスチックフィルムを色素増感太陽電池の光電極基板に用いたプラスチック基板型フレキシブル色素増感太陽電池は、建物の壁や窓に設置可能であり、また携帯電話・パソコンなどのモバイル電子機器の電源や通信用機器の環境発電デバイスとしても注目されている。[3] H. Arakawa らは、今までに、室温で平面プレス法を用いてプラスチック基板上に TiO_2 光電極を作製し、それを用いた 1 cm 角のフレキシブル色素増感太陽電池で 7.6% (産業総合研究所・認証値) の高い光電変換効率が得られることを報告している。[4]

ここで、色素増感太陽電池の大面積化を行うためには、透明基板の高い抵抗が課題となる。そのため、抵抗を低下させるために金属配線を用いる必要がある。[5-6] H. Arakawa らは、電解液に侵食されないため保護層が不要な Ti 集電電極をスパッタ法でプラスチック導電性基板に形成し、それと室温平面プレス法を組み合わせることで 10 cm 角フレキシブル色素増感太陽サブモジュールを作製し、変換効率 4.0%を得ている。[7] しかし、スパッタ法による Ti 集電電極の作製や平面プレス法による TiO_2 光電極の作製は、共にバッチ式であるため実用化を考えた際に現実的ではない。また、T. Miyasaka らは、プラスチック導電性基板上にドクターブレード法で TiO_2 膜を塗布し、120℃以下の低温処置することで TiO_2 層を作製し、これと Ti 配線より抵抗の低い Ag 配線をホットメルト樹脂で保護した Ag 集電配線組み合わせたフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製し変換効率 2%を報告している。[8] この方法では Ag 集電配線作製のためのスペースが大きいと、開口効率が悪く、セルの全面積に基づいた変換効率($\eta_{\text{aperture area}}$)が低下する原因となる。加えて、ホットメルト樹脂を精度よく組み合わせることは困難であり、生産性が低下する原因となる。そのため、高い変換効率と生産性を得るためには、Ag 集電配線の作製、つまり、分解能の高いスクリーン印刷法による Ag 配線とこの Ag 配線を保護する樹脂層の形成が重要になる。さらに、大面積化に適用可能かつ生産性の高い TiO_2 光電極の形成法の確立が望まれる。

このような課題を踏まえて、第 4 章では、 TiO_2 光電極の作製には室温での平面プレス法ではなく、生産性の高いロールプレス法を用いたフレキシブル色素増感太陽の作製を検討し、平面プレス法と同等の性能を示す技術の開発を報告した。ロールプレス法が使用可能になれば製造方法に Roll to Roll (ロール・ツー・ロール)プロセスを用いることで、低コストでの大量生産が可能となる。本章では、第 4 章で確立した高性能なフレキシブル色素増感太陽を作製することができるロールプレス法を用いて、迅速なフレキシブル色素増感太陽電池モジュール生産に必要なスクリーン印刷法によるフレキシブル色素増感太陽電池の作製について検討した。具体的には、スクリーン印刷法により作製した TiO_2 膜のロールプレス処理による TiO_2 光電極の作製と、高性能モジュールの作製に必要な Ag 集電配線のスクリーン印刷による作製を併せて検討し、サブモジュール製造法の確立を目的とした。これま

での国内外の研究報告を調査したところ、Ag 集電配線や TiO₂ 光電極をスクリーン印刷・ロールプレス法で作製したフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの研究の報告例はない。本研究の結果、フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを現在産業で使用されているロールプレス法とスクリーン印刷により作製することが確認でき、フレキシブル色素増感太陽電池モジュールを大量・安価に製造できる製造方法に見通しがついた。

5-2. 実験方法

5-2-1. TiO₂ ペーストの作製

フレキシブル色素増感太陽電池の TiO₂ 光電極作製用の TiO₂ ペーストに用いる TiO₂ ナノ粒子(平均粒子径 20 nm と 100 nm)は文献に従って合成した。[9] 次に、平均粒子径 20 nm と 100 nm の TiO₂ ナノ粒子を所定の溶媒を加えて重量比が 70 : 30 になるように混合し、その後良く攪拌して TiO₂ ペーストを作製した。また、必要に応じて増粘剤を添加してその効果を調べた。

5-2-2. 5 mm 角サイズの TiO₂ 光電極の作製

作製した TiO₂ ペーストの性能を評価するために、5 mm 角の TiO₂ 光電極を従来用いているドクターブレード法で作製した。まず、5-2-1 で作製した各種増粘剤を含有した TiO₂ ペーストを、UV-オゾン処理を施した ITO-PEN フィルム(凸版印刷社(株)製、基板抵抗 20 Ω/□、基板膜厚 200 μm)上にドクターブレード法を用いて、所定の膜厚に塗布し、室温で乾燥させた。次に、TiO₂ 光電極を 5mm 角に成型後、所定の時間 UV-O₃ 処理を行った後、ロールプレス機(富士産機(株)製、FSK-059)を用いて加圧処理を行い、TiO₂ 光電極を作製した。

5-2-3. Ag 集電配線付き 5 cm 角サイズの TiO₂ 光電極の作製

フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールは Fig. 5-1 に示す手順により作製した。全ての塗布工程には、スクリーン印刷機(マイクロテック(株)製)を用いて、スクリーン印刷を行った。この際、スクリーンメッシュには ST500 を用いた。TiO₂ ペーストを UV-O₃ 処理を施した ITO-PEN 基板(凸版印刷(株)製、基板抵抗 20 Ω/□、基板膜厚 200 μm)上に所定の膜厚に塗布し、室温で乾燥させ、2 時間 UV-O₃ 処理を行い、Fig. 5-2 に示す TiO₂ 塗布膜を作製した。その後、ロールプレス機(富士産機(株)製、FSK-059)を用いて 120 MPa 加圧することで、0.8 cm × 4 cm の矩形を 5 個並べた膜厚 6 μm の TiO₂ 光電極を ITO-PEN 基板上に成型した。次に、低温硬化用銀ペースト(東洋インキ製造(株)製)を TiO₂ 光電極の周囲に印刷塗布した後、150℃で 1 時間加熱乾燥を行うことで Ag 配線を作製した。次に Ag 配線と金属腐食性を持つヨウ素を含む電解質溶液の接触を防ぐために、Ag 配線上にエポキシ樹脂を印刷塗布して、保護層を形成した。その後、H バルブ(ヘリウス・ノーベルライト・フュージョン・ユーブイ(株))を用いて、10 J/cm² 照射した後に、100℃で 1 時間加熱することにより保護層樹脂を硬化させ保護層を完成させた。尚、保護層材料として、アクリル樹脂、

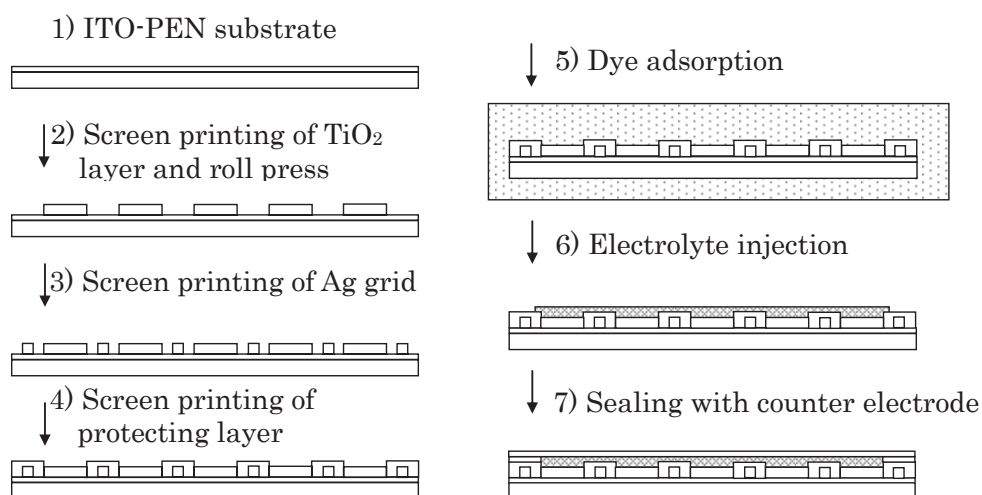


Fig. 5-1 Fabrication procedure of current-collecting type plastic-substrate DSC with Ag-grids by screen-printing technique.

ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂を検討したが、それらの耐ヨウ素腐食性から最終的にはエポキシ樹脂を選択した。

5-2-4. フレキシブル色素増感太陽電池の作製と評価

増感色素には文献にしたがって合成した N719 を用いた。[10] 色素溶液は N719 の濃度が 5.0×10^{-4} M になるように 1-プロパノールに対して溶解させることにより作製した。作製した TiO_2 光電極基板を UV-オゾン処理後、色素溶液に入れ 24 時間浸漬を行うことで、増感色素 N719 を TiO_2 光電極へ担持させた。5 mm 角サイズのフレキシブル色素増感太陽電池の対向電極にはスパッタ法を用いて Pt 層を成膜した Pt 付き FTO ガラスを用いた。その後、 TiO_2 光電極と対向電極を組み合わせ、電解液を注入することで、フレキシブル色素増感太陽電池を作製した。フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの対向電極には、FTO ガラスの代わりに Pt 層付き Ti 箔を用いた。封止方法としては、真空貼り合わせ装置(常陽工学㈱)を用いて、電解質溶液を封入するとともに TiO_2 光電極基板と対向電極 Ti 箔を張り合わせた。電解液は、0.05 M I_2 、0.1 M LiI、0.6 M DMPIImI、0.5 M 4-tert-butylpyridin (TBP)を含む 3-methoxy propionitrile (MPN)で構成した。実用可能なフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製としているため、従来使用しているアセトニトリル(AN)電解質溶媒ではなく、耐久性のある沸点の高い MPN 溶媒を用いた。

太陽電池性能の測定には、ソーラーシミュレーター(山下電装㈱、YSS-150A)を用いた。照射光量は Si フォトダイオード(分光計器㈱、BS-520)により AM1.5, 100 mW/cm²(1sun)に校正した。I-V 特性はソースメーター(㈱アドバンテスト、R6246)を用いた。また、面積校正には、マイクロスコープ(㈱キーエンス、VHX-200)を用いた。また、 TiO_2 光電極やフレキシブル色素増感太陽電池の物性測定法として、X 線回折(XRD)、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、触針式膜厚計、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)等を用いた。

5-3. 結果と考察

5-3-1. スクリーン印刷が可能なフレキシブル色素増感太陽電池用 TiO_2 ペーストの開発

従来、自作のバインダーフリーの TiO_2 ペースト(溶媒：水, TiO_2 濃度 10 wt%)を使用し、ドクターブレード法を用いて塗布し、乾燥後に平面プレスあるいはロールプレスを用いて TiO_2 層を作製し、それを用いてフレキシブル色素増感太陽電池を作製してきた。[11] この TiO_2 水溶媒ペーストを用いて 5 cm 角の ITO-PEN 基板にサブモジュール用 TiO_2 光電極をスクリーン印刷したところ Fig. 5-2a に示されるような、 TiO_2 ペーストが広がり、かつ不均一な TiO_2 層が形成され、面積の大きい TiO_2 光電極の形成には TiO_2 水溶媒ペーストは不適切であると判断した。 TiO_2 水溶媒ペーストの粘度は $0.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、この粘度では、スクリーン印刷法に適用できる粘度に足りていないため、塗布時にスクリーン版の裏にペーストが回ってしまい、矩形が形成できないためである。

そこで、スクリーン印刷が可能な TiO_2 ペーストの開発が必要となった。 TiO_2 ペーストの粘度を上昇させる方法としては、(1) ペースト中の TiO_2 濃度の上昇、(2) バインダーを添加する方法、(3) 溶媒を粘度の高いものに変更する方法が考えられる。これらの三つの方法を検討した。

まず、(1) として溶媒に水を用いた TiO_2 ペースト中の TiO_2 粒子の濃度を 10 wt% から 30% 増加させる検討を行った。しかし、エバポレーターを用いて濃度を増加させるにつれて TiO_2 ナノ粒子が凝集してしまい、 TiO_2 ナノ粒子の濃度を上昇させることで粘度上昇させることができなかった。

次に、(2) として増粘材を加えることで、粘度の増加を試みた。増粘材として水溶性のポリエチレングリコール 600 (PEG600) を 0.25 w%、0.5 w% の割合で添加した結果、 TiO_2 水溶媒ペーストの粘度はそれぞれ 1.8、2.0 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ に増加した。そこで、5 cm 角の TiO_2 光電極を作製したところ、Fig. 5-2b に示すように、目的とする矩形の形状を有する TiO_2 層を形成することができた。

最後に、(3) として TiO_2 ペーストの溶媒を水からアルコール系溶媒であるエタノール (EtOH)、1-プロパノール (1-PrOH)、1-ブタノール (1-BuOH)、1-ヘキサノール (1-HexOH) に変更する検討を行った。その結果、水を溶媒に用いた TiO_2 ペースト (粘度: 0.2 $\text{Pa} \cdot \text{s}$) よりも粘度を増加させることができた。すなわち各 TiO_2 ペーストの粘度は、EtOH 溶媒で 0.8 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、1-PrOH 溶媒で 0.9 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、1-BuOH 溶媒で 4.0 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、1-HexOH 溶媒で 15 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ となった。これらの、 TiO_2 ペーストで、スクリーン印刷を行った結果、EtOH や 1-PrOH 溶液の TiO_2 ペーストではスクリーン印刷は難しく、1-BuOH と 1-HexOH 溶媒の TiO_2 ペーストを用いた場合に、スクリーン印刷が可能であった。中でも、Fig. 5-2d に示す 1-HexOH 溶媒の TiO_2 ペーストを用いたものが、最も成型性がよい TiO_2 光電極を作製することができた。1-BuOH 溶媒 TiO_2 ペーストよりも、粘度が高い 1-HexOH 溶媒 TiO_2 ペーストを用いることが好ましいと考えられる。しかし、 TiO_2 ペーストのレベリング性が低いため、スクリーンメッシュの痕跡が TiO_2 層中に観察された。そのため、 TiO_2 層の面内膜厚均一性が低下し、端部の印刷鮮明性が低下する課題が残った。

5-3-2. 三種類の TiO_2 ペーストの用いたフレキシブル色素増感太陽電池の性能比較

Table 5-1 に、 TiO_2 水溶媒ペーストに増粘材の PEG600 を添加した TiO_2 水溶媒ペーストと各種アルコール溶媒を用いた TiO_2 ペーストで作製した 5mm 角のフレキシブル色素増感太陽電池の電池性能を示す。 TiO_2 水溶媒ペーストで作製したフレキシブル色素増感太陽電池に比べ PEG600 を添加した TiO_2 水溶媒ペーストを用いて作製したフレキシブル色素増感太陽電池は、PEG600 の添加量が増えるに従い J_{sc} が低下して変換効率は 5.8% から 4.0%、3.1% と低下した。この理由は、高分子の PEG600 は UV- O_3 処理をしても十分に分解せずに TiO_2 光電極中に残留し、 TiO_2 粒子間の結合を妨げ、電子電導性を低下させるためである。

[12] この添加剤を取り除くために、UV- O_3 処理時間を 5 分から 120 分に増加させたが、

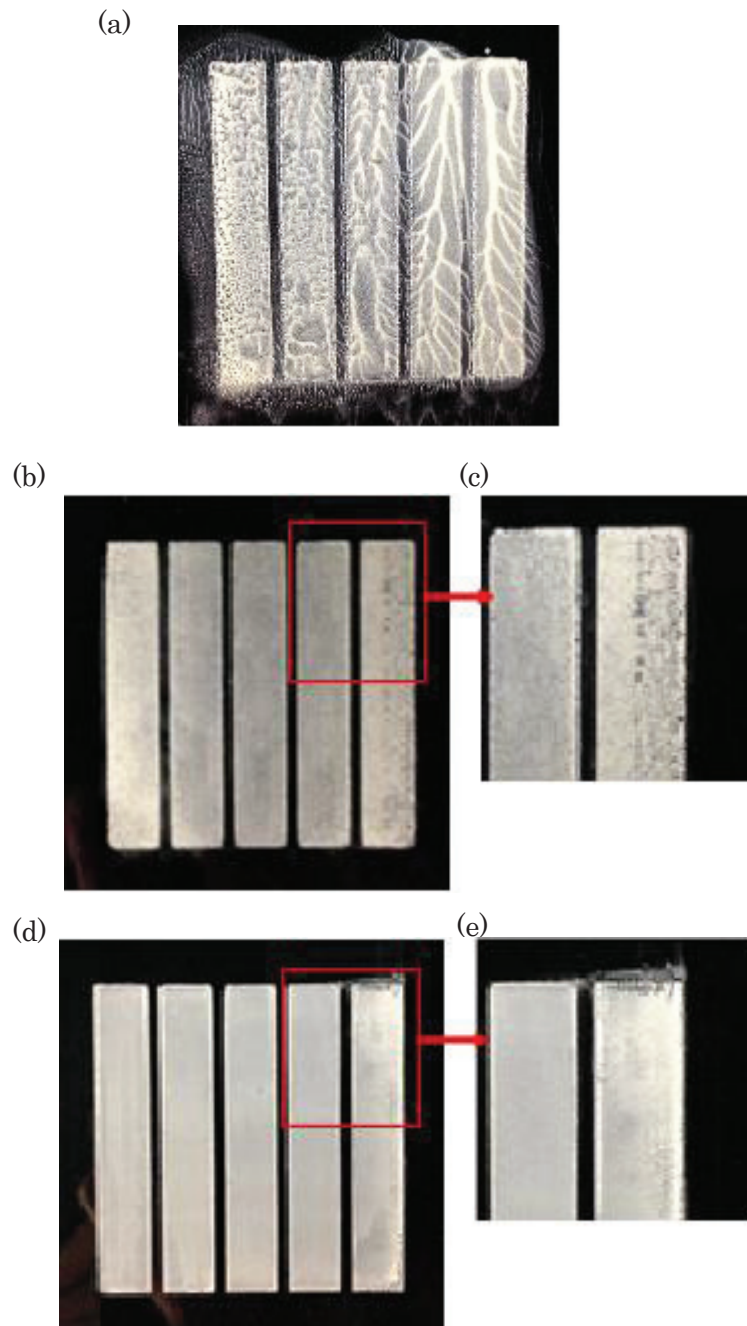


Fig. 5-2 Photographs of screen-printed TiO_2 layers using various TiO_2 pastes.

(a) TiO_2 layer prepared by TiO_2 water paste.

(b) TiO_2 layer prepared by TiO_2 water paste including PEG600.

(c) An enlarged photograph of TiO_2 layer prepared by TiO_2 water paste.

(d) TiO_2 layer prepared by TiO_2 1-HexOH paste.

(e) An enlarged photograph of TiO_2 layer prepared by TiO_2 1-HexOH paste.

Table 5-1 Properties of TiO₂ pastes and solar cell performances of plastic-substrate DSCs using different TiO₂ pastes

Solvents pecies	TiO ₂ conc.	PEG600	UV-O ₃ treatment Time	Viscosity	Jsc	Voc	FF	η
—	[wt%]	[wt%]	[min]	Pa·s	[mA/cm ²]	[V]	[-]	[%]
H ₂ O	10	-	5	0.2	11.7	0.75	0.68	5.8
H ₂ O	10	0.25	5	1.8	8.9	0.73	0.62	4.0
H ₂ O	10	0.25	120	1.8	7.5	0.73	0.71	3.9
H ₂ O	10	0.5	5	2.0	7.2	0.74	0.58	3.1
H ₂ O	10	0.5	120	2.0	8.2	0.72	0.63	3.6
EtOH	30	—	5	0.8	10.7	0.70	0.70	5.2
1-PrOH	30	—	5	0.9	9.4	0.76	0.71	5.1
1-BuOH	30	—	5	4.0	8.8	0.73	0.68	4.4
1-HeOH	30	—	5	15	8.9	0.74	0.70	4.5
1-HeOH	30	—	60	15	9.7	0.73	0.68	4.8
1-HeOH	30	—	90	15	10.1	0.74	0.65	4.9
1-HeOH	30	—	120	15	10.2	0.73	0.68	5.0

Cell area: 0.25 cm² (Open cell), TiO₂ film thickness: 6 μm, Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Dye : N719, Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPImI, 0.5M-TBP, 0.1M-Li in MPN solvent, Viscosity measurement condition: 25 °C,

変換効率は 3.9%、3.6%と向上しなかった。結論として、溶媒に水を用いた TiO_2 ペーストの粘度を増加し、印刷特性を向上させるために PEG600 などの有機系高分子の添加剤を用いた場合、変換効率が大幅に低下することが判明した。

次に、アルコール系溶媒を用いた TiO_2 ペーストで作製したフレキシブル色素増感太陽電池では、Table 5-1 から明らかなように、変換効率は 5.2%から 4.4%となり PEG600 を添加した場合より変換効率を高く維持することができた。また、1-HexOH 溶媒を用いた TiO_2 ペーストの場合は、UV- O_3 処理時間を 5 分から 120 分間に増加させることで、1-HexOH 溶媒を分解除去することができ、変換効率が 4.5%から 5.0%へと改善できた。その結果、水溶媒 TiO_2 ペーストの場合よりは、若干性能は劣るが、1-HexOH を溶媒に用いることで、電池性能を維持しつつ、スクリーン印刷を行うことが可能な TiO_2 ペーストを作製することができた。

5-3-3. フレキシブル色素増感太陽電池用 Ag 集電配線の形成

フレキシブル色素増感太陽電池は基材に ITO-PEN 基板(基板抵抗 $15\ \Omega/\square$)を用いているため大面積化の際には、表面抵抗が高く、変換効率が低下する原因となる。そのため、基材表面に抵抗の少ない Ag のような金属配線、電解液中のヨウ素から金属配線を保護するため保護層の形成が必要になる。この保護層にはヨウ素の浸入を金属配線から完全に防止する機能と電解液溶媒により変形や膨潤をしないことが求められる。そこで、既に知られている高温焼成を必要とするガラス基材用の保護層ではなく、[13-14] ITO-PEN フィルム基板に影響の無い低温($\sim 150^\circ\text{C}$)で作製できる集電配線の作製を検討した。

まず、保護層材料選定の予備試験として、アクリル樹脂系樹脂をモデルケースに樹脂の分子量が与える影響を検討した。アクリル樹脂 A は、分子量 578 のライトアクリレート DPE-6A (6 官能モノマー・共栄社化学製) /ライトアクリレート 14EG-A (2 官能モノマー・共栄社化学株)/IRGACURE184(光開始剤・BASF 社製)を 90 wt%/5 wt% /5 wt%の比率で混合した樹脂である。アクリル樹脂 B は、分子量 3000 のポリマーである多官能アクリル樹脂を主成分とする樹脂を用いた。これらの二種のアクリル樹脂をバーコーターにより ITO-PEN 上に塗布し、紫外線を $10\ \text{J}/\text{cm}^2$ 照射し、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ の塗膜を作製した。この塗膜を電解液溶媒である MPN に 1 日浸漬した後、塗布膜の変化を確認した。その結果、アクリル樹脂 A は、白濁したのに対して、アクリル樹脂 B は変化が無かった。この結果から、分子量が大きい樹脂を用いることが好ましいことが分かった。白濁化は、塗布膜中で樹脂を反応硬化させる方法では、未反応の樹脂や硬化剤が存在するため、MPN により膨潤や溶出をしてしまうためであると考えられる。

以上の結果を踏まえて、保護層候補として 3 種類の高分子樹脂、アクリル樹脂 C、ポリイミド樹脂 D、エポキシ樹脂 E を選定した。スクリーン印刷に適用するため、アクリル樹脂 B に増粘のためシリカを混合したアクリル樹脂 C、イミド化反応後の樹脂とシリカを主体成分としたポリイミド樹脂 D、分子量 3000 のエポキシ樹脂とシリカを混合したエポキシ樹

脂 E である。これらの樹脂を用いた保護層の機能を評価するために ITO-PEN フィルム上に Fig. 5-1 の作製手順に従って、Ag 集電配線を作製した。すなわち、幅 400 μm 、膜厚 10 μm の Ag 配線上に幅 500 μm 、膜厚 10 μm の保護層を 3 種類の樹脂を用いて積層し、合計の膜厚が 20 μm の Ag 集電配線を作製した。また、作製した Ag 集電配線を用いてフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製した。Fig. 5-3a に Ag 集電配線、Fig. 5-3b に Ag 集電配線付きフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールをそれぞれを示す。

次に、作製した Ag 集電配線のヨウ素を含む電解液に対する耐性を評価するために、Fig. 5-4 に示すダミーセルを作製した。電解液として、0.05 M-I₂, 0.60 M-DMPImI, 0.50 M-TBP, 0.1 M-Li を含む MPN 溶液を用いた。このダミーセルを 1 日室温に静置した後、ITO-PEN フィルム側から光学顕微鏡を用いて、Ag 集電配線の電解液耐性を観察した。Fig. 5-5 に Ag 集電配線の PEN フィルム側から光学顕微鏡を用いて観察した結果を示す。アクリル樹脂 C の観察結果(Fig. 5-5a)では、Ag 配線部が黒色に変化した。これは、Ag と電解液中のヨウ素が反応し、黒色の AgI ができたためであると考えられる。また、保護層を形成していたアクリル樹脂 C が膨潤し、ITO-PEN フィルムから剥離した。結果として、アクリル樹脂 C は保護層に使用できないと判断した。保護層にポリイミド樹脂 D (Fig. 5-5b)、または、エポキシ樹脂 E (Fig. 5-5c)を用いた場合は顕著な変化が見られなかった。

次に、この 1 日室温に静置したダミーセルの両極を剥がし、保護層側から Ag 集電配線を観察した。結果を Fig. 5-6 に示す。ポリイミド樹脂 D (Fig. 5-6a)を用いた Ag 集電配線では、Ag 集電配線に点状に腐食が発生していることが観察された。この腐食痕は、スクリーン版の版目と一致しているため、ポリイミド樹脂 D を用いて保護層を形成する際にポリイミド樹脂 D の粘度が高いため、版目上に腐食痕に相当するピンホールが発生し、そのピンホールから電解液が浸透し Ag 集電配線と接触したものと考えられる。

以上のダミーセルの結果から、アクリル樹脂 C を保護層に用いた集電配線は、1 日で保護層が壊れてしまうことが分かった。次に、ポリイミド樹脂 D を用いた保護層も腐食が確認できた。一方、エポキシ樹脂 E (Fig. 5-6b)を用いた場合は、Ag 集電配線に変化がなかった。これらの結果から、エポキシ樹脂 E を用いて、保護層を作製することが好ましいことが明らかとなった。これらの試験結果を Table 5-2 にまとめた。

5-3-4. Ag 集電配線の劣化原因の解析

劣化が観察されたアクリル樹脂 C を保護層に用いた Ag 集電配線構造の SEM 観察を行った。ダミーセルの電解質溶液との接触前の Ag 集電配線の SEM 図を Fig. 5-7 に、電解質溶液との接触後の Ag 集電配線の SEM 図を Fig. 5-8 に示す。Ag 集電配線の表面の SEM 図(Fig.5-7a と Fig. 5-8a)から、電解液溶液耐久性試験前後で、Ag 集電配線の劣化は見られなかった。一方、Ag 集電配線の断面の SEM 図(Fig.5-7b と Fig. 5-8b)からは、試験後に Ag 集電配線部分が薄くなり、保護層とは異なる樹脂状の物質が観察された。Ag ペーストに含ま

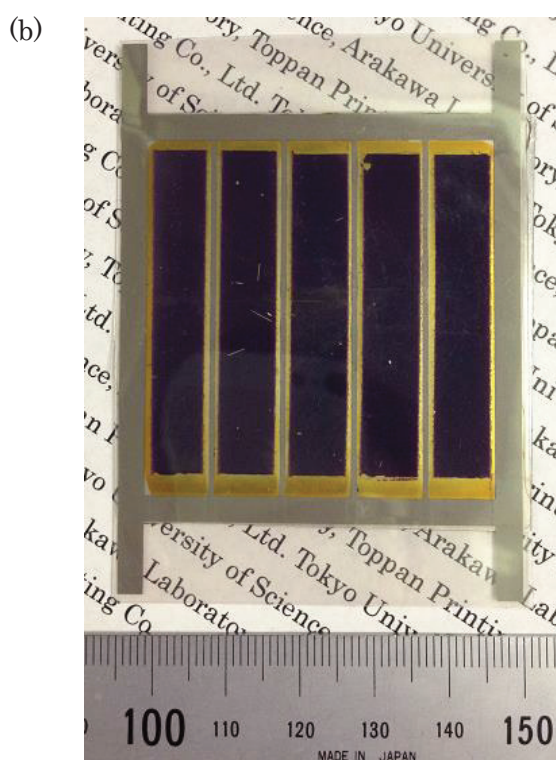
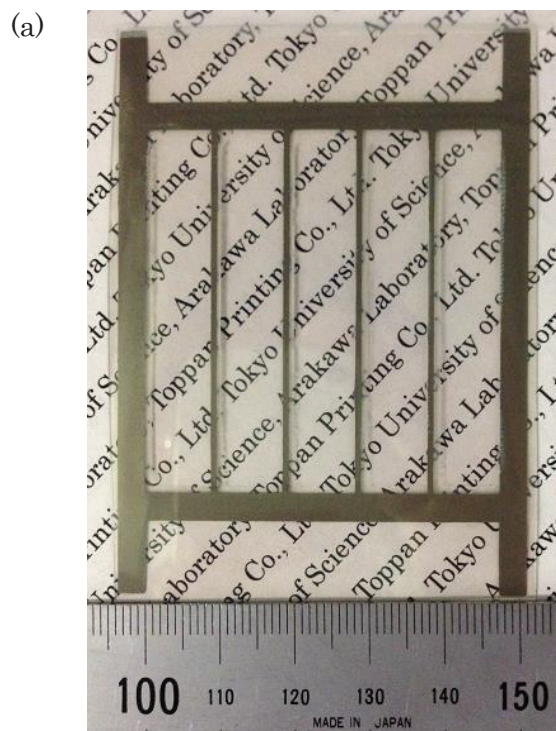


Fig. 5-3 (a) Photograph of a current-collecting Ag grid sturcture covered by a protecting polymer layer, (b) 5cm-square-size plastic-substrate DSC sub-module prepared by screen printing and roll press method.

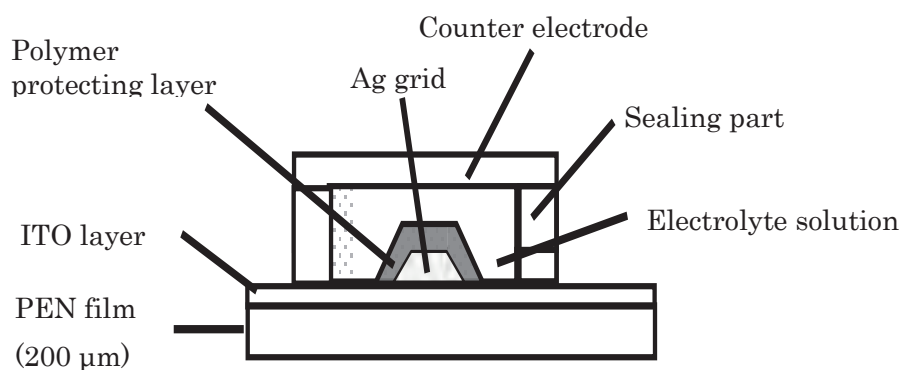


Fig. 5-4 A dummy cell for anti-corrosion experiment of current-collecting Ag grid covered by polymer protecting layer.

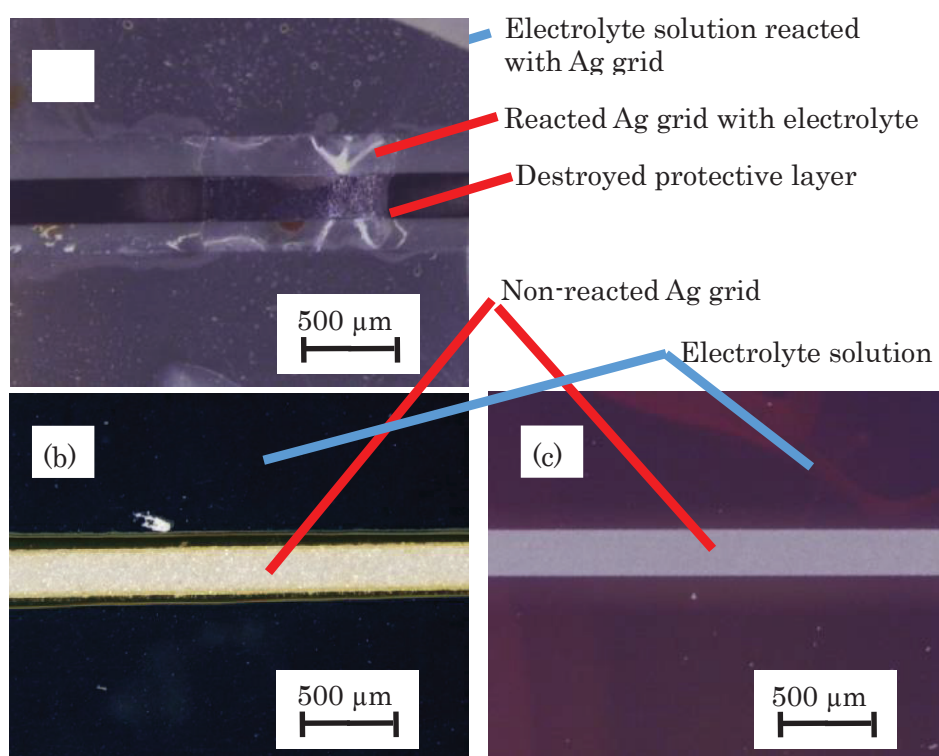


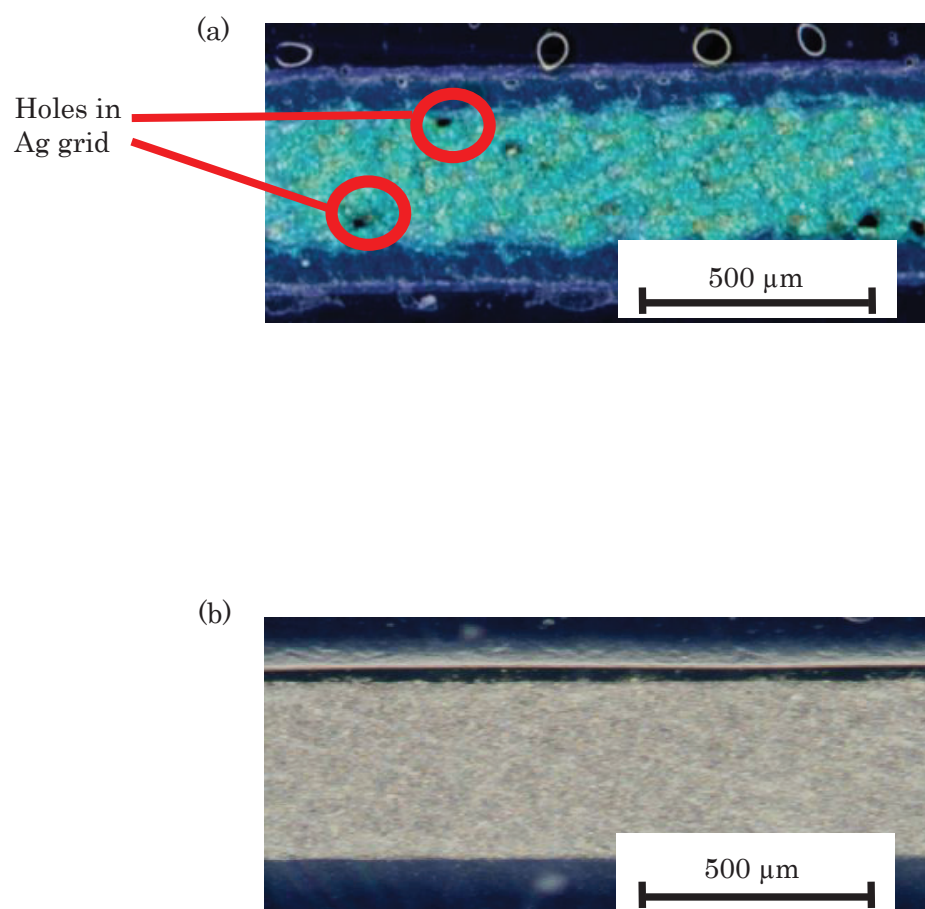
Fig. 5-5 Microscopic photographs of polymer-covered Ag grids after treatment with an electrolyte solution.

(a) Ag grid covered by acrylic resin C

(b) Ag grid covered by polyimide resin D

(c) Ag grid covered by epoxy resin E

Photographs were taken from ITO-PEN substrate side.



**Fig. 5-6 Microscopic photographs of polymer-covered Ag grids
after treatment with an electrolyte solution**

(a) Ag grid covered by polyimide resin D

(b) Ag grid covered by epoxy resin E

Photographs were taken from polymer-covered Ag gride side.

Table 5-2. Durability of polymerprotecting layer over Ag grids

Protecting polymer	Durability against electrolyte solution
Acrylic resin C	·Ag grid was corroded. ·Protecting polymer layer was destroyed.
Polyimide resin D	Pin holes were observed in the polymer layer.
Epoxy resin E	Problems were not found.

Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPIImI, 0.5M-TBP, 0.1M-Li in MPN solvent,
Test condition : 1day, room temperature.

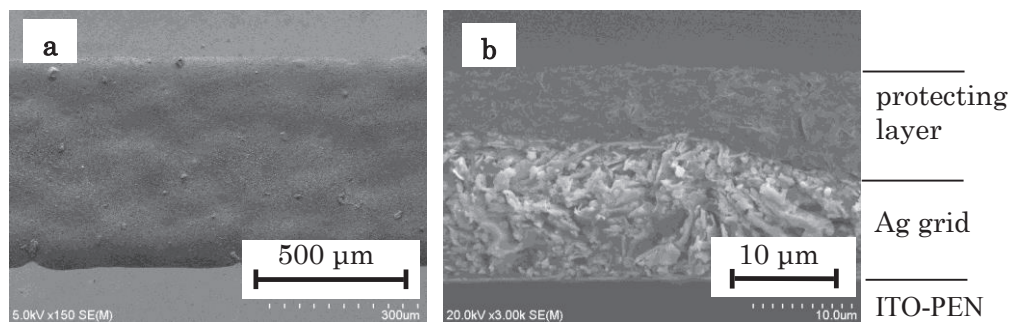


Fig. 5-7 SEM photographs of an acrylic-resin-covered Ag grid before treatment with electrolyte solution
 (a) Top view, (b) cross section

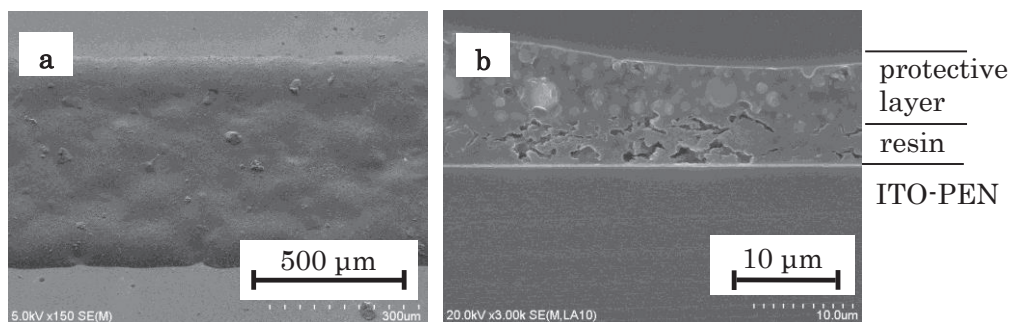


Fig. 5-8 SEM photographs of an acrylic-resin-covered Ag grid after treatment with electrolyte solution
 (a) Top view, (b) Cross section

れているバインダー樹脂であると推定された。

次に、Ag 集電配線の腐食している部分と正常な部分の境界を観察した。Fig. 5-9 に、各々の部分の断面図を示す。Fig. 5-9a の左側の部分、すなわち正常な Ag 集電配線部分では、Fig. 5-9b に示すように ITO-PEN 基板上に Ag 層とポリマーの保護層のみが観察できるが、右側の部分の腐食が観察された部分は、Fig. 5-9c に示すように ITO-PEN 基板側から順に、大きく膨潤した Ag ペーストに含有されると考えられる樹脂層、Ag 極層、ポリマー保護層が観察された。

さらに、EDX により、Fig. 5-9 の A、B、C、D、E の各層に含有される元素を分析した。その結果を Fig. 5-10 に示す。尚、観測された Al は試料台由来、Pt は導電処理由来である。まず、正常な Ag 集電配線部分の部分 A からは Ag 成分が一番多く検出され、次いで Ag ペースト中に含まれる樹脂成分と考えられる炭素 (C)、酸素 (O) が検出され、ヨウ素 (I) も少量ではあるが検出された。(I) は腐食部分から移動してきたものと考えられる。また ITO-PEN 基板に近い部分 B からは、部分 A と同様の (Ag)、(C)、(O)、(I) が観察された。(I) の濃度は A の部分より高く、おそらく (I) の移動は基板面を通して起きることが考えられた。一方、腐食が観察された部分 Fig. 5-9c の保護層側の部分 C では、立方体形状の物質が観察され、これは EDX から (Ag) と (I) が主成分であることから AgI の単結晶粒子が生成していると考えられる。また、その他に Ag ペースト中に含脂成分と考えられる炭素 (C) も観察された。部分 C と部分 D は同様な組成であった。部分 E は (Ag) と (I) がほとんど観察されず、(C) が主成分であった。Ag ペースト中に含まれる樹脂成分と考えられる。これらの分析結果から、Ag 集電配線の劣化・破壊の原因は電解液中のヨウ素 (I) であり、(Ag) と (I) が反応し、電解質溶液中に溶出するか、あるいは集電配線構造内に (AgI) として結晶化して存在することが考えられた。想定される Ag 集電配線の劣化・破壊メカニズムを Fig. 5-11 にまとめた。まず、電解液が保護層のピンホールから浸透する。次に侵入した電解液中に含まれるヨウ素 (I) と Ag 配線中の Ag とが反応することで、ヨウ化銀 (AgI) が保護層側へ結晶析出し、同時に Ag 配線に含まれていたバインダー樹脂が電解液溶媒により膨潤する。最後に、1 日後にはバインダー樹脂が膨潤することで、保護層の一部が断裂し、大量の電解液と (Ag) が直接接触することで、生成した (AgI) が電解質溶液中へ流出し、Ag 集電配線部分から Ag 層が消失したと推察される。

つまり、Ag 集電配線用の保護層に求められる機能としては、完全に Ag 配線を覆っており、ヨウ素を含む電解液を浸透させないことが最も重要であると考えられる。

5-3-5. Ag 集電配線を持つ 5 cm 角フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製とその評価

Ag 集電配線形成の効果を調べるために 5 cm 角フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製し、その性能を 5 mm 角セル、Ag 集電配線なし 5 cm 角サブモジュールと比較した。作製した 5 cm 角フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを Fig. 5-3b 示す。

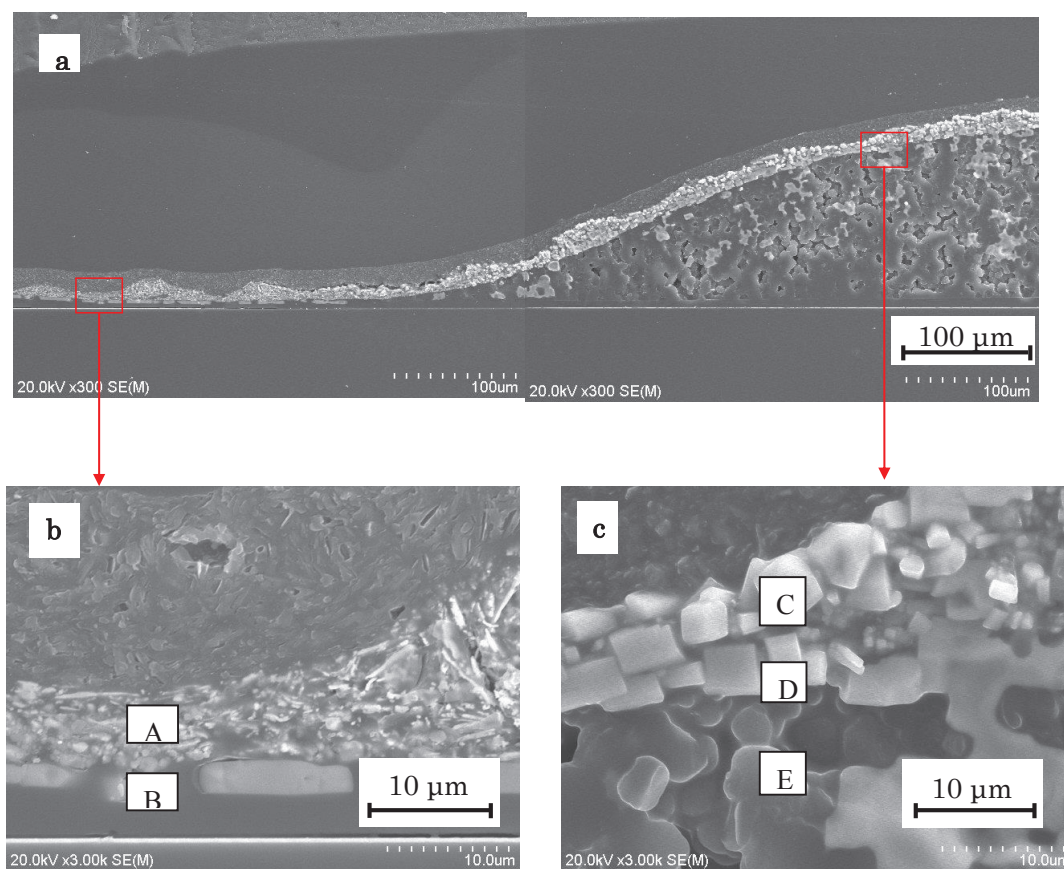


Fig. 5-9 SEM photographs of an acrylic-resin-covered Ag grid
 (a) A whole view including non-destroyed part and destroyed Ag grid part.
 (b) An enlarged SEM photograph of non-destroyed Ag grid.
 (c) An enlarged SEM photograph of destroyed Ag geid part.

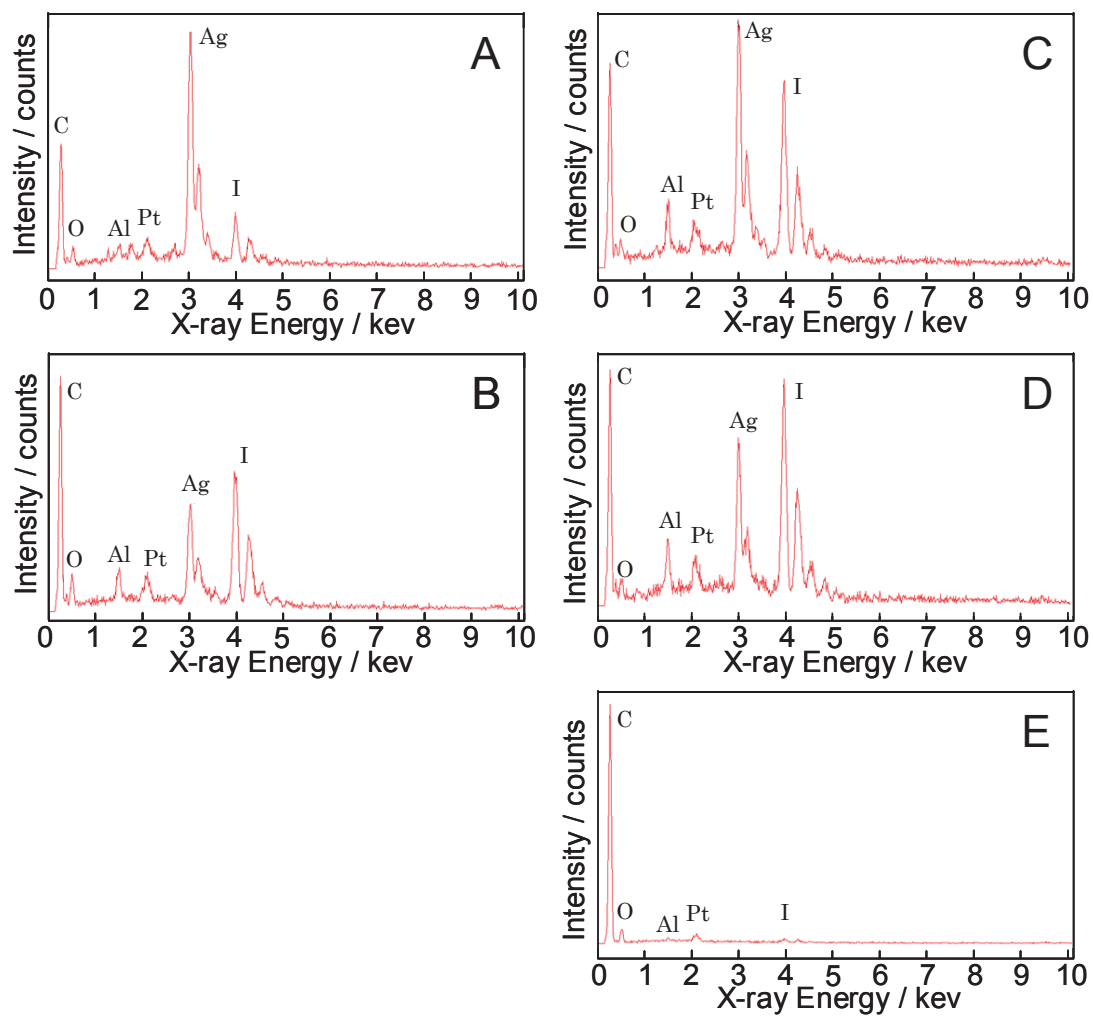


Fig. 5-10 EDX analyses of various parts of Ag grids.

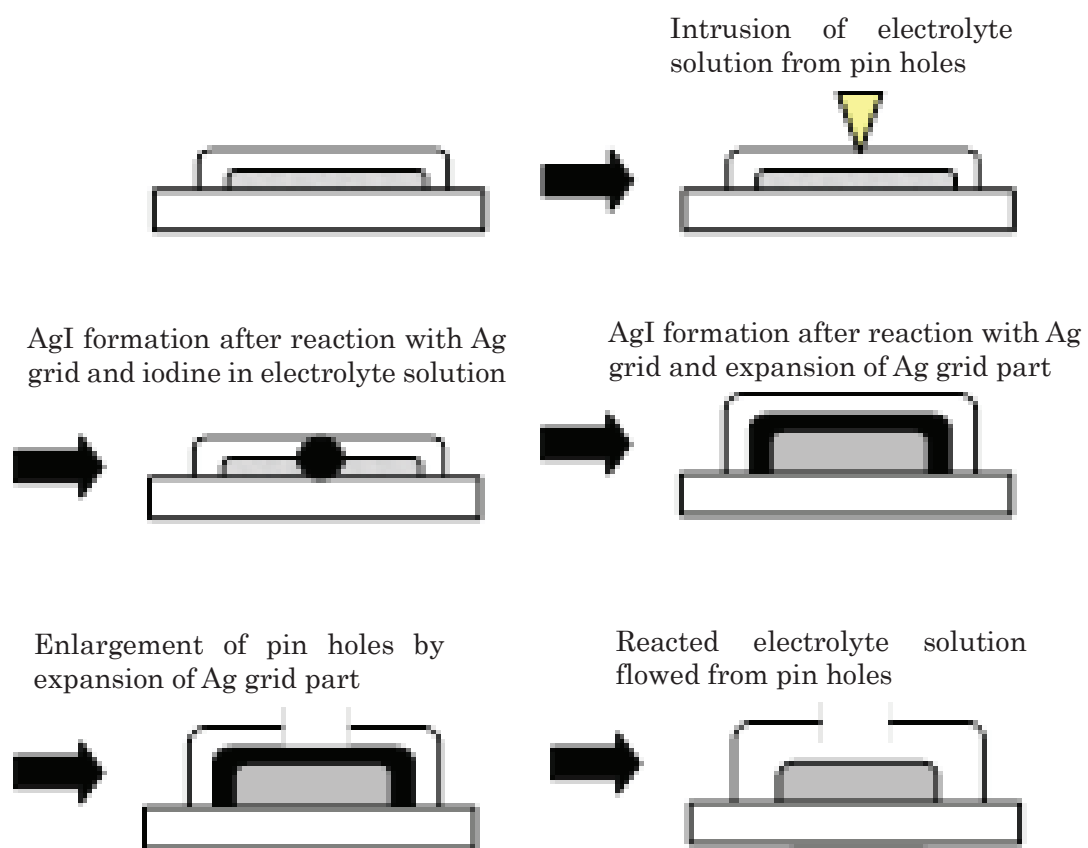


Fig. 5-11 A proposed mechanism of Ag grid degradation.

Table 5-3 Solar cell performance of plastic-substrate DSC sub-module with current-collecting Ag grid

Active area [cm ²]	Ag grid	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency (η) [%]
0.25	—	11.7	0.75	0.68	5.8
20	with	9.4	0.65	0.58	3.5
20	without	6.6	0.63	0.37	1.6

Dye : N719, Sealed cell, Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/Ti, Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPIml, 0.5M-TBP, 0.1M-Li in MPN, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW/cm²

また、3種類のフレキシブル色素増感太陽電池の性能測定結果を Table 5-3 に示す。5 cm 角フレキシブル色素増感太陽電池に Ag 集電配線を形成することにより、Jsc は 6.6 mA/cm² から 9.4 mA/cm² へ、FF は 0.37 から 0.58 へと大きく向上した。また、Voc も 0.63 V から 0.65 V へと若干増加した。その結果、変換効率は 1.6% から 3.5% へと 2 倍以上に向上した。Ag 集電配線を形成することにより、サブモジュールの基板抵抗が低減され、主に Jsc と Voc が改善することでフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの太陽電池性能が向上したと考えられる。しかし、5 mm 角のフレキシブル色素増感太陽電池に比べ、Jsc、Voc、FF のすべてにおいて性能が大きく劣っており、Ag 集電配線の改善の余地が十分にある。これらを改善することで、Jsc、Voc、FF を改善することができ、変換効率向上が見込まれる。

5-4. 結論

フレキシブルなプラスチック基板を用いた色素増感太陽電池の実用生産を視野に入れ、全工程をスクリーン印刷法とロールプレス法で構成されるフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製法について検討した。

平面プレス法で使用してきた水溶媒を用いた TiO₂ ペーストを用いて TiO₂ 層をスクリーン印刷することは困難であることが判明し、スクリーン印刷法に適した粘度を持つ TiO₂ ペーストの開発を行った。その結果、水溶媒の代わりに 1-HexOH を溶媒とした TiO₂ ペーストで、印刷、乾燥、ロールプレス、UV-O₃ 処理を行うことにより、従来の水を溶媒とした TiO₂ ペーストを用いたフレキシブル色素増感太陽電池とほぼ同等の性能を得ることができた。すなわち、変換効率を維持しつつ、スクリーン印刷が可能な TiO₂ ペーストを開発することができた。

次に、ITO-PEN 基板に印刷可能な保護層付き Ag 集電配線の開発を検討した。その結果、エポキシ樹脂を使用することが、耐久性のあるフレキシブル色素増感太陽電池を作製することに好ましいことを見出した。また、アクリル樹脂やポリイミド樹脂を保護層に用いた Ag 集電配線の劣化原因を例に検討した。保護層に存在するピンホールが原因で、電解質溶液が Ag 集電配線内に進入し、Ag と電解液中のヨウ素(I)が反応し AgI を形成し、析出または電解質溶液中へ溶出することを明らかにした。

これらの検討結果を踏まえて、5 cm 角のフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製し、変換効率 3.5% を得た。Ag 集電配線を形成することで、変換効率は倍増させることに成功した。しかし、5 mm 角セルの性能に比べ、まだ劣ることが明らかとなった。Ag 集電配線の抵抗低減など、今後の検討すべき課題が残されていることが明らかとなった。

本章の結論として、フレキシブル色素増感太陽電池の TiO₂ 光電極や Ag 集電配線、その保護層作製の全行程をスクリーン印刷とロールプレス法を用いて行い、フレキシブル色素増感太陽電池の高速で製造できるプロセス技術が確立することができた。これらは、フレキシブル色素増感太陽電池の実用化のために欠かせない技術であることを明らかにした。

引用文献

- [1] B. O'Regan and M. Grtäzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [2] A. Fakharuddin, R. Jose, T. M. Brown, F. Fabregat-Santiago and J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 3952.
- [3] T. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 262.
- [4] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 812.
- [5] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- [6] G. Hashmi, K. Miettunen, T. Peltola, J. Halme, I. Asghar, K. Aitola, M. Toivola and P. Lund, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2011, **15**, 3717.
- [7] H. Arakawa, T. Yamaguchi, T. Sutou, Y. Koishi, N. Tobe, D. Matsumoto and T. Nagai, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**, S157.
- [8] M. Ikegami, J. Suzuki, K. Teshima, M. Kawaraya, and T. Miyasaka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**, 836.
- [9] Z.-S. Wang, H. Kawauchib, T. Kashimab and H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 1381.
- [10] K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382.
- [11] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2007, 4767.
- [12] Y. Kijitori, M. Ikegami, T. Miyasaka, *Chem lett*, 2007, 36, 190.
- [13] K. Okada, H. Matsui, T. Kawashima, T. Ezure and N. Tanabe, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **164**, 193.
- [14] R. Sastrawana, J. Beierb, U. Belledina, S. Hemmingc, A. Hinschd, R. Kernd, C. Vetterb, F.M. Petr te, A. Prodi-Schwabe, P. Lechnerf, and W. Hoffmannfmann *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**, 1680.

第 6 章

ロールプレス法を用いて作製した
プラスチック基板色素増感太陽電池
サブモジュールの高性能化

6-1. 背景

屋外用の低価格・高効率の次世代型太陽電池の一つとして研究開発が行われている色素増感太陽電池には、[1-2] 微弱光や斜光に対して高い発電効率が得られるという特徴があることから、[3] 北面の屋根や建物の壁面への設置が考えられている。特に壁面設置を考えた場合、導電性ガラス基板は重く、軽量な導電性プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池が有力である。[4] さらに、プラスチック基板の場合、軽量とともにフレキシブルであるという特徴から、曲面の屋根や壁にも設置が可能である。また、携帯電話やノートパソコン等のモバイル電子機器の電源やワイヤレス・センサー等の環境発電用電源としても注目されている。[6] 一方、光電極に導電性プラスチック基板ではなく Ti 箔などのフレキシブルな金属基板を用いた色素増感太陽電池も検討されている。[7] この場合は Ti 箔上に塗布した TiO_2 ペーストを焼結できるので、導電性ガラス基板を用いた光電極と同様な方法で色素増感太陽電池を作製することができるという利点がある。E.Diau らはこの方法でフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製し、太陽エネルギー変換効率 4.8%を得ている。[8] しかし、Ti 箔などの金属基板上に TiO_2 光電極を形成するフレキシブル色素増感太陽電池は、対向電極側から光を入射させることによる電解液による光吸収ロスや、高温焼結を行う必要がありエネルギーロスが大きく、さらに工程作業時間が長くなるため生産性の向上に課題がある。

H. Arakawa らは、これまでに軽量・フレキシブルな導電性プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池の開発を行い、 TiO_2 光電極の作製に焼成工程を用いることなく、室温でフラットプレス機を用いて加圧することにより、焼成工程を用いた場合と同等以上の太陽エネルギー変換効率を示すフレキシブル色素増感太陽電池を開発してきた。その結果、1cm 角のフレキシブル色素増感太陽電池で世界最高性能クラスの変換効率 8%を、[9] またプラスチック導電性基板にスパッタで Ti 集電電極を取り付けた 10cm 角サブモジュールを作製し、変換効率 4%を得ている。[10] しかし、スパッタ法による Ti 集電電極の作製やフラットプレス法による TiO_2 光電極の作製は、共にバッチ式であるため実用生産を考えた際に現実的ではない。

これらの課題に取り組むために、第 4 章では、連続生産が可能であるロールプレス法を用いた TiO_2 光電極の作製法について研究を行い、従来の平面プレス法により作製した TiO_2 光電極を用いたフレキシブル色素増感太陽電池と同等以上の性能を得ることができた。さらに、第 5 章では、ロールプレス法と生産性の高い TiO_2 ペーストの印刷法であるスクリーン印刷を組み合わせることで 5 cm 角フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製し、変換効率 3.5%が得られることができた。

これまでの課題として、 TiO_2 光電極をスクリーン印刷で作製する際に、スクリーンメッシュ印刷版による TiO_2 膜の面内均一性の低下があり、 TiO_2 膜の両端部の印刷鮮明性が低い課題があった。また、 TiO_2 光電極の膜厚の最適化や Ag 集電配線の抵抗低減が不十分であり、フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの変換効率が十分でないことが課題となっ

ていた。

本章では、第 5 章で報告したロールプレス法とスクリーン印刷法によるフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製方法を基礎として、さらに高性能なフレキシブル色素増感太陽電池モジュールの作製を目的とした。具体的には、スクリーンメッシュ刷版の代わりにメタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷法の適用、 TiO_2 光電極の膜厚の最適化、Ag 集電配線の抵抗の低減、第 2 章および第 3 章で見出した効率の高い長波長領域まで光電変換可能な増感色素の適用の 4 つの課題を併せて検討し、より高性能なフレキシブル色素増感太陽電池のサブモジュールの作製を試みた。その結果、これまで作製したサブモジュールでは最高の変換効率 5.4%を達成した。これにより、現在産業で使用されているロールプレス法とメタルマスク版を用いたスクリーン印刷法により、高い効率を持つフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製できることが確認され、フレキシブル色素増感太陽電池モジュールを大量・安価に製造できる製造方法の確立に一步近づいたと考えられる。

6-2. 実験方法

6-2-1. TiO_2 ペーストの作製

本研究で用いた TiO_2 光電極作製用の TiO_2 ペーストは、5-2 で作製した最も性能が高くスクリーン印刷が可能であった TiO_2 ペーストである。この TiO_2 ペーストに用いる TiO_2 ナノ粒子(平均粒子径 20 nm と 100 nm)は文献に従って合成した。[11] 次に、作製した 20 nm と 100 nm の TiO_2 ナノ粒子を重量比 70 : 30 で混合し、 TiO_2 ナノ粒子の濃度が 30 wt%になるように 1-ヘキサノール(1-HexOH)溶媒を用いて TiO_2 ナノ粒子濃度を調整し、 TiO_2 ペーストを作製した。

6-2-2. TiO_2 膜厚の異なる 5mm 角 TiO_2 光電極の作製

TiO_2 ペーストを用いて、 TiO_2 膜厚の異なる 5 mm 角の TiO_2 光電極を作製した。UV-オゾン処理を施した ITO-PEN フィルム (凸版印刷㈱製、基板抵抗 20 Ω/\square 、基板膜厚 200 μm) 上にドクターブレード法を用いて、ブレードと ITO-PEN 基板のギャップを制御することにより TiO_2 ペーストを所定の膜厚に塗布し、室温で乾燥させた。次に、 TiO_2 光電極を 5 mm 角に成型後、ペースト中の残存溶媒を分解するために、UV- O_3 処理を 2 時間行った。最後に、ロールプレス機 (富士産機㈱、FSK-059)を用いて 120 MPa で加圧処理を行い、所定の膜厚の TiO_2 光電極を作製した。

6-2-3. 5 cm 角サブモジュール用 TiO_2 光電極の作製

フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールは第 5 章と同じ手順により作製した。全ての塗布工程を、スクリーン印刷機(マイクロテック㈱)を用いて行った。UV- O_3 処理を施した ITO-PEN 基板上にメタルマスク刷版を置き、その上から TiO_2 ペーストをスキージにて塗布し、室温で乾燥させ、膜厚が 15 μm の TiO_2 層を作製した。この TiO_2 層に対して 2 時

間 UV-O₃ 処理を行った。その後、ロールプレス機を用いて 120 MPa 加圧することで、0.8 cm × 4.0 cm の矩形を 5 個並べた TiO₂ 光電極を 5 × 7 cm の ITO-PEN 基板上に成型した。さらに、体積抵抗率の異なる 4 種類の低温硬化用 Ag ペーストを TiO₂ 光電極の周囲に印刷塗布した後、150℃で 1 時間加熱乾燥を行い TiO₂ 光電極基板上に Ag 集電配線を作製した。次に、ヨウ素を含む電解質溶液による Ag 集電配線の腐食を防ぐために、Ag 集電配線にエポキシ樹脂を印刷塗布し、保護層を形成した。その後、H バルブ(ヘリウス・ノーベルライト・フュージョン・ユーブイ㈱)を用いて UV 照射した後に、100℃で 1 時間の加熱処理によりエポキシ樹脂を硬化させ、体積抵抗率の異なる Ag 集電配線を施した 5 cm 角 TiO₂ 光電極を作製した。

6-2-4. フレキシブル色素増感太陽電池の作製と評価

増感色素には文献にしたがって合成した N719 を用いた。[12] 色素溶液は N719 の濃度が 5.0×10^{-4} M になるように 1-プロパノールに対して溶解させることにより作製した。作製した TiO₂ 光電極基板を UV-オゾン処理後、色素溶液に入れ 24 時間浸漬を行うことで、増感色素 N719 を TiO₂ 光電極へ担持させた。5 mm 角サイズのフレキシブル色素増感太陽電池の対向電極にはスパッタ法を用いて Pt 層を成膜した Pt 付き FTO ガラスを用いた。その後、TiO₂ 光電極と対向電極を組み合わせ、電解液を注入することで、フレキシブル色素増感太陽電池を作製した。フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの対向電極には、FTO ガラスの変わるに Pt 層付き Ti 箔を用いた。封止方法としては、真空貼り合わせ装置(常陽工学株式会社製)を用いて、電解質溶液を封入するとともに TiO₂ 光電極基板と対向電極 Ti 箔を張り合わせた。電解液は、0.05 M I₂、0.1 M LiI、0.6 M DMPImI、0.5 M 4-tert-butylpyridin (TBP)を含む 3-methoxy propionitrile (MPN)で構成した。実用可能なフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製としているため、従来使用しているアセトトリル(AN)電解質溶媒ではなく、耐久性のある沸点の高い MPN 溶媒を用いた。

太陽電池性能の測定には、ソーラーシミュレーター(山下電装㈱、YSS-150A)を用いた。照射光量は Si フォトダイオード(分光計器㈱、BS-520)により AM1.5, 100 mW/cm²(1sun)に校正した。I-V 特性はソースメーター(㈱アドバンテスト、R6246)を用いた。また、面積校正には、マイクロスコープ(㈱キーエンス、VHX-200)を用いた。また、TiO₂ 光電極やフレキシブル色素増感太陽電池の物性測定法として、X 線回折(XRD)、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、触針式膜厚計、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)等を用いた。

6-2-5. フレキシブル色素増感太陽電池の諸特性

TiO₂ 光電極の光吸収特性および TiO₂ 光電極上に吸着した増感色素量の同定には、紫外可視分光光度計(島津製作所㈱、UV2550)を用いた。TiO₂ 光電極の光吸収特性は、積分球を用いて測定した透過スペクトルと反射スペクトルから、式(6-1)に示す光捕集効率 LHE (Light Harvesting Efficiency)として見積もった。R は反射率、T は透過率である。LHE は TiO₂ 光

電極へ入射した光から反射光と透過光を除いて算出されるため、TiO₂ 光電極へ吸収された光の割合を示している。

$$\text{LHE}(\%) = 1 - R(\%) - T(\%) \quad (6.1)$$

色素の吸着量の測定には、0.05 M の NaOH 水溶液を用い、その所定量に TiO₂ 光電極を浸漬し、加水分解反応により脱離した増感色素の吸光度を紫外可視分光光度計により測定し、検量線により色素吸着量を算出した。

作製したフレキシブル色素増感太陽電池の物性解析には電気化学抵抗解析法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)、開放電圧過渡減衰測定法(Open Circuit Voltage Decay, OCVD)を用いた。

OCVD 法では、疑似太陽照射下で発生した開放電圧の暗状態における減衰挙動を測定し、式(6-2)により電子寿命(τ)を測定した。 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 e は電荷素数量、 V_{oc} は開放電圧、 t は減衰時間である。

$$\tau = kT / e \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (6.2)$$

室温で V_{oc} が安定するまで光照射を行い 15 秒静置した後、光照射を止めると同時に V_{oc} 低下のデータのサンプリングを開始し、サンプリング時間は 60 秒に固定して測定した。

EIS 測定には、ポテンションスタット SI1287 (Solartron 社)と周波数応答アナライザー (FRA) 1255B (Solartron 社)を用いた。測定は、光強度 100 mW/cm² の疑似太陽照射下、セルに微小交流振動幅 10 mV を開回路電圧に重畳して印加した。周波数は 100 k-0.1 Hz の範囲で走査した。得られたデータは Z plot 2 により計算して、複素平面にナイキストプロット (Nyquist Plot)として表示し、得られた円弧に対して回帰曲線を描くことで抵抗を求めた。

6-3. 結果と考察

6-3-1. TiO₂ 光電極の最適膜厚の検討

第 5 章では、バインダーフリーでスクリーン印刷が可能な TiO₂ ペースト(溶媒:1-HexOH, TiO₂ 濃度 30 wt%)を開発したことを報告した。この TiO₂ ペーストを使用して、スクリーンメッシュ刷版によるスクリーン印刷を行い、塗布、乾燥の後ロールプレス処理を行うことでフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製した。しかし、変換効率は 3.5%と低かった。この理由として TiO₂ 光電極の膜厚の不足が考えられた。その理由として、スクリーンメッシュ刷版を用いた場合は TiO₂ 膜厚を厚くすることができず、第 5 章では膜厚 6 μ m の TiO₂ 光電極を用いてフレキシブル色素増感太陽電池を作製した。しかし、スクリーンメッシュ刷版に代わる塗布方法を用いることで TiO₂ 膜厚を増加させることが可能であると考

えた。

そこで電池性能を改善するために、 TiO_2 膜厚のフレキシブル色素増感太陽電池の性能に及ぼす影響を調べた。ドクターブレード法を用いて TiO_2 ペーストを ITO-PEN 基板に塗布した後、5 mm 角に成型し、 TiO_2 膜厚の異なる TiO_2 光電極を作製した。これらの TiO_2 光電極を用いて電池性能を測定し、 TiO_2 光電極の膜厚を最適化した。検討結果を Table 6-1 と Fig. 6-1 に示す。 TiO_2 光電極の膜厚が増加するにつれて、開放電圧(V_{oc})と曲線因子 (FF)はわずかに減少し(Fig. 6-1a)、短絡電流(J_{sc})は膜厚が 10 μm までは顕著に増加し、膜厚が 12 μm 以上では減少した(Fig. 6-1b)。結果として、 V_{oc} や FF よりも J_{sc} の変動幅が大きいため、変換効率(η)は J_{sc} に依存した(Fig. 6-1b)。その結果、 TiO_2 光電極の膜厚が 10 μm の時に、5mm 角のフレキシブル色素増感太陽電池で最大の変換効率 6.37%を得た。 V_{oc} は TiO_2 光電極に色素から注入された電子の寿命に関連しており、一般に、この電子寿命が長いほど、 V_{oc} は高い値となる。電子寿命は開放電圧過渡減衰測定法(OCVD)より求めることができる。OCVD は色素増感太陽電池の動的解析法の一つとして有用である。[13] 光照射下で発生する色素増感太陽電池の定常的な開放電圧(V_{oc})を測定しておき、光照射をカットして V_{oc} の減衰を測定することで、 TiO_2 光電極中に存在する電子の減少割合、すなわち電子寿命を測定できる。電子寿命が長ければ、逆電子移動が抑制されていることを意味し、 V_{oc} が相対的に高くなる。ここで、 TiO_2 光電極の膜厚を変化させた際に得られた OCVD の測定結果を Fig. 6-2 に示す。この結果から、ある一定の電圧で TiO_2 光電極の膜厚が異なるフレキシブル色素増感太陽電池の電子寿命を比較したところ、 TiO_2 光電極の膜厚が増加するにつれて電子寿命が低下した。そのため膜厚の増加に伴い V_{oc} が低下したと考えられる。

第 3 章および第 4 章で報告した通り、FF は EIS 測定により得られるフレキシブル色素増感太陽電池内の各抵抗成分 R_1 抵抗(TiO_2 光電極と対向電極中のバルク抵抗)、 R_2 抵抗(TiO_2 光電極の界面抵抗)、 R_3 抵抗(電解質溶液中の抵抗)に関連している。Table 6-1 に異なる TiO_2 膜厚をもつフレキシブル色素増感太陽電池の各抵抗成分 R_1 抵抗、 R_2 抵抗、 R_3 抵抗の値を示す。また、 TiO_2 光電極の膜厚が 6 μm と 10 μm の際に得られた EIS 測定結果の Nyquist plot を Fig. 6-3 に示す。 TiO_2 光電極の膜厚を増加させた結果、Fig. 6-3 の真ん中の円弧は小さくなったため R_2 抵抗は低下したものの、 R_1 抵抗と R_3 抵抗が増加し、全体の抵抗は増加した。電解質溶媒にアセトニトリルを用いた電解質溶液を用いた場合の TiO_2 光電極の膜厚がフレキシブル色素増感太陽電池の性能に及ぼす影響は第 4 章にて検討した。第 4 章の検討結果では、 TiO_2 光電極の膜厚を増加させても、FF は変化しなかった。本研究では実用が可能なフレキシブル色素増感太陽電池の開発のため、電解質溶媒として MPN(粘度：1.2 mPa・s(20°C))を用いており、アセトニトリル(粘度：0.35 mPa・s(20°C))を用いた場合よりも、電解質溶液の粘度が約 4 倍高くなるため、 TiO_2 光電極の膜厚増加に伴って、 TiO_2 光電極内のバルク抵抗(R_1)と、電解液の拡散抵抗(R_3 抵抗)が増加し、FF が低下したものと推測される。次に、 J_{sc} に関して考察する。 TiO_2 光電極の膜厚を増加させることで、色素吸着量は増加した。また、Fig. 6-4 に TiO_2 光電極の膜厚と LHE の関係を示す。 TiO_2 光電極の膜

Table 6-1 Influence of TiO₂ film thickness of photoelectrode on solar cell performance of 5mm-square-sized plastic-substrate DSCs

TiO ₂ film thickness	J _{sc}	V _{oc}	FF	η	Amount of dye adsorped	Bulk resistance of F-DSC (R ₁)	Interfacial resistance (R ₂)	Resistance of electrolyte (R ₃)
[μm]	[mA/cm ²]	[V]	[-]	[%]	× 10 ⁻⁸ [mol/cm ²]	[Ω]	[Ω]	[Ω]
4	8.78	0.743	0.694	4.56	2.1	7.16	21.42	5.96
6	10.67	0.731	0.680	5.31	2.8	8.04	21.17	6.10
8	12.42	0.716	0.676	6.01	4.8	8.98	20.07	7.82
10	13.50	0.704	0.665	6.37	5.6	9.61	18.03	9.68
12	13.27	0.701	0.647	6.12	6.6	10.15	17.74	9.82
14	12.26	0.691	0.623	5.26	7.2	12.70	16.84	10.20

Electrolyte: 0.05M- I₂, 0.6M- DMPIImI, 0.5M-TBP, 0.1M- LiI in MPN solvent, Dye : N719, F-DSC cell area: 0.25 cm² (open cell), Photoelectrode substrate:ITO-PEN, Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW/cm²

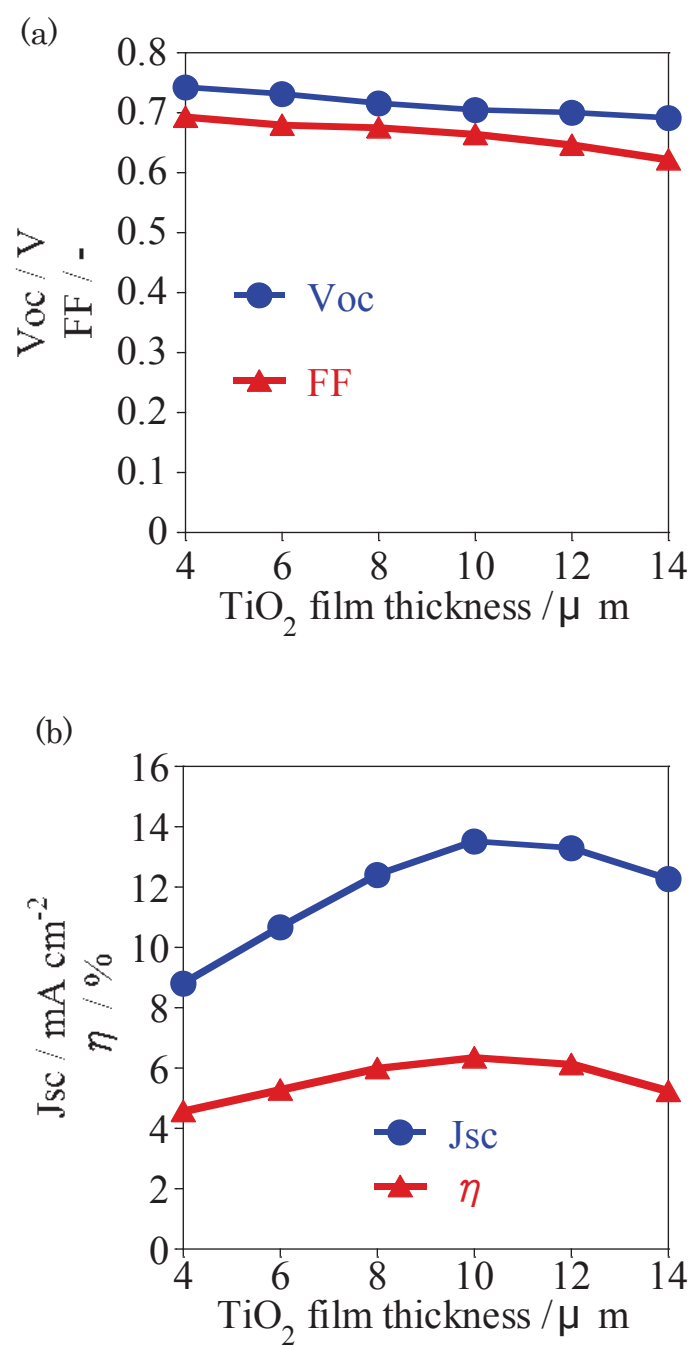


Fig. 6-1 Influence of TiO_2 film thickness of photoelectrode on (a) V_{oc} , (a) FF, (b) J_{sc} and (b) conversion efficiency (η) of plastic-substrate DSC.

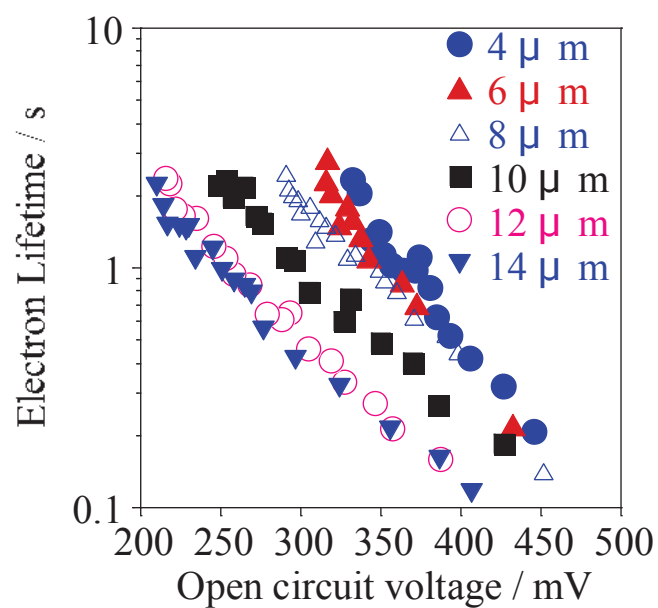


Fig. 6-2 Correlations between V_{oc} and electron lifetime of plastic-substrate DSCs.

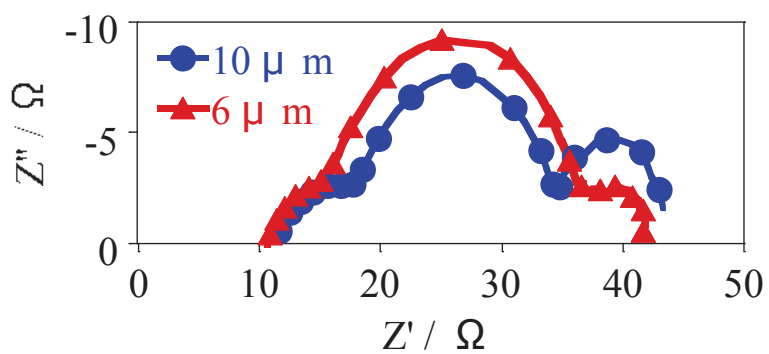


Fig. 6-3 Nyquist plots of plastic-substrate DSCs with different TiO_2 film thicknesses.

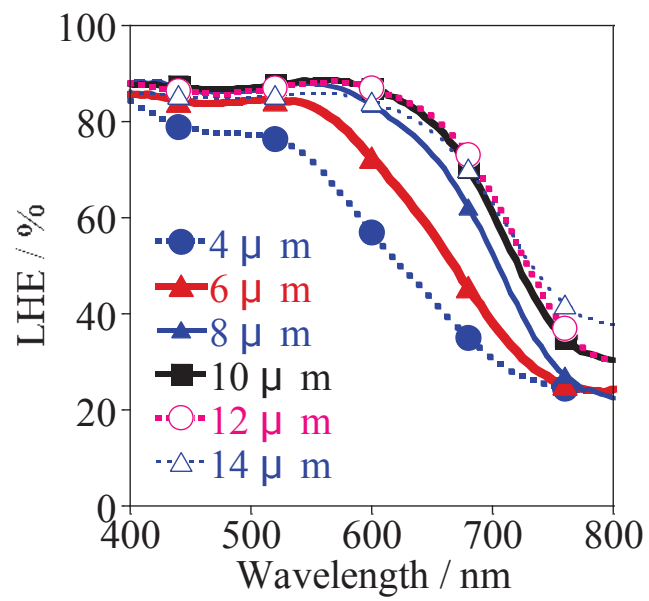


Fig. 6-4 LHE spectra of N719 dye coated TiO₂ photoelectrodes with various thicknesses.

厚が増加することで、10 μm までは LHE の値も増加した。つまり、 TiO_2 光電極の膜厚の増加により、入射光をより多く利用できるようになるため J_{sc} が向上した。しかし、 TiO_2 光電極の膜厚が 10 μm より増加した場合は、 J_{sc} は低下した。LHE の測定結果から、膜厚が 10 μm 以上の場合は、入射光を利用できる割合は同一であるため、発生する電子の量は一定である。また、EIS と OCVD の解析の解析結果から、 TiO_2 光電極の膜厚は増加することで、逆電子移動が生じやすくなることが判明している。そのため、発生した電子が回路に取り出される電子の量が減少し、 J_{sc} の値が減少したと考えられる。結果として、 TiO_2 光電極が 10 μm の時に、 J_{sc} の値が最も高くなったと考えられる。

6-3-2. サブモジュールに使用する TiO_2 光電極の作製

第 5 章で報告したフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの高性能化のため、6-3-1 で最適であった、膜厚 10 μm の TiO_2 光電極を作製する方法を検討した。ドクターブレード法は、大面積を均一に塗布する方法としては有用であり、産業において、フラットパネル用途のフィルム上に塗布する場合等に用いられている。そのため、配線を必要としない小面積のセルを作製する場合は、均一な塗膜を作製できるため有用な方法であり、数多くのフレキシブル色素増感太陽電池がこのドクターブレード法を用いて作製されている。[4][5][14] しかし、サブモジュールなど大面積セルを作製する場合は、抵抗を低減するための集電配線を描画・作製する必要があるため、 TiO_2 ペーストの塗布時に TiO_2 膜の形状（例えば短冊形）を制御しなければならない。ドクターブレード法は、塗布膜の形状を制御できないため、フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製には用いることができない。塗布膜の形状が制御できる塗布方法として、スクリーン印刷法がある。スクリーン印刷法は、一般的にスクリーンメッシュ刷版を用いて塗布を行うことで、目的とする図の描画を行うことができる(Fig. 6-5a)。スクリーンメッシュ刷版は細いステンレスの糸が織っており(Fig. 6-5b)、糸の径と開口率で塗布する TiO_2 ペーストの塗出量を制御することができる(今回の検討では糸の直径：18 μm ，開口率 49%を用いた)。しかし、スクリーンメッシュ刷版を用いた場合は、メッシュの痕跡が TiO_2 塗膜に残存する。さらに、端部が盛り上がる現象(サドル現象)を引き起こす。この現象はペーストの粘性を改良することで防ぐことができるが、ペースト中に増粘剤を添加すると電池性能が低下するため、前報で開発した TiO_2 ペーストではサドル現象を回避できない。

一方、スクリーンメッシュ刷版の代わりにメタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷法がある。メタルマスク刷版はマスクの開口部にメッシュが無いため、サドル現象とメッシュ痕跡が生じにくく、均一な塗布膜と目的の図柄を描画することができる(Fig. 6-5c)。

そこで、矩形を描画できるスクリーンメッシュ刷版またはメタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷を用いて、ロールプレス機による加圧後に TiO_2 膜が圧縮されることを考慮し、スクリーン印刷後に 14–16 μm の膜厚を持つ TiO_2 層の作製を検討した。スクリーンメッシュ刷版を用いた場合は、サドルが発生し、両端部が厚くなった(Fig. 6-6)。一方で、メタル

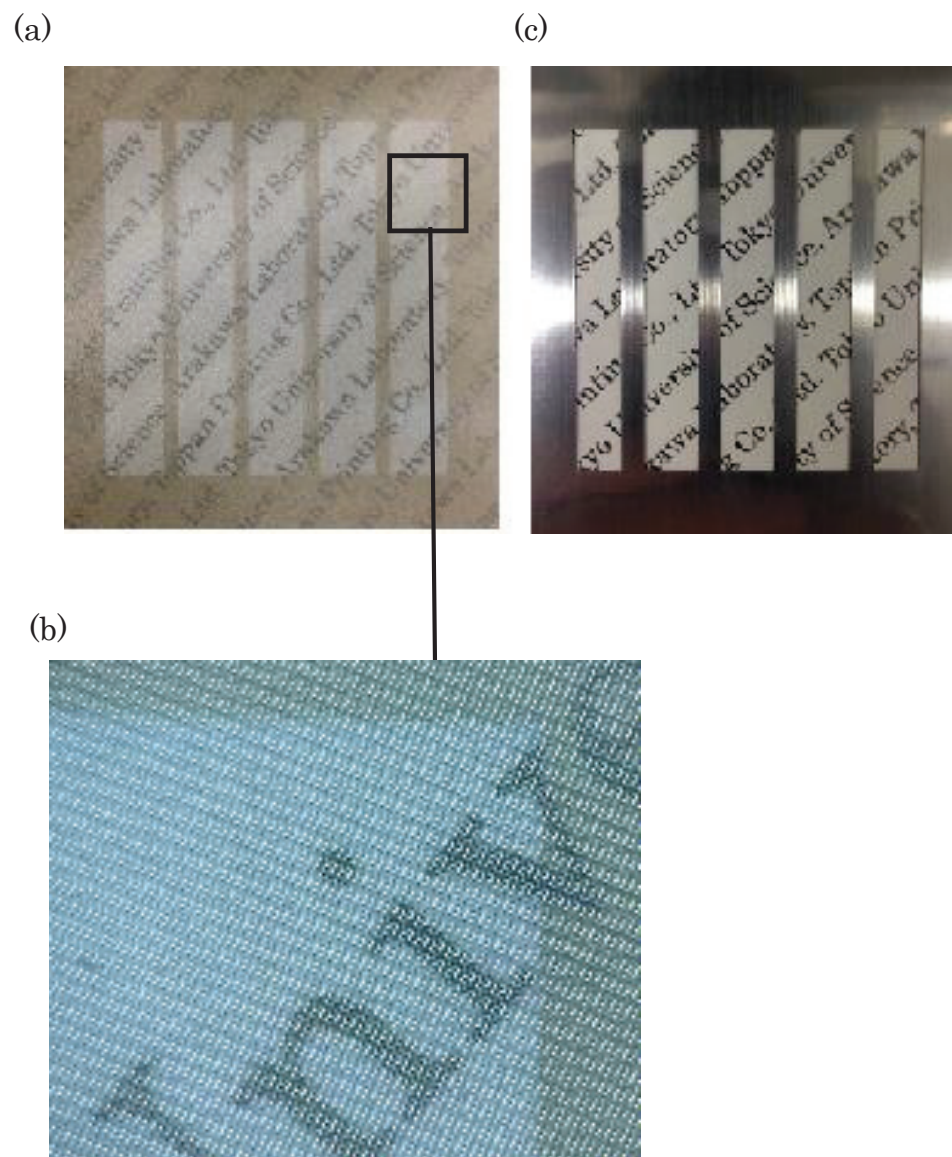


Fig. 6-5 photographs of screen printing plates.

**(a): Screen mesh plate, (b): An enlarged part of screen mesh plate,
 (c): Metal mask plate.**

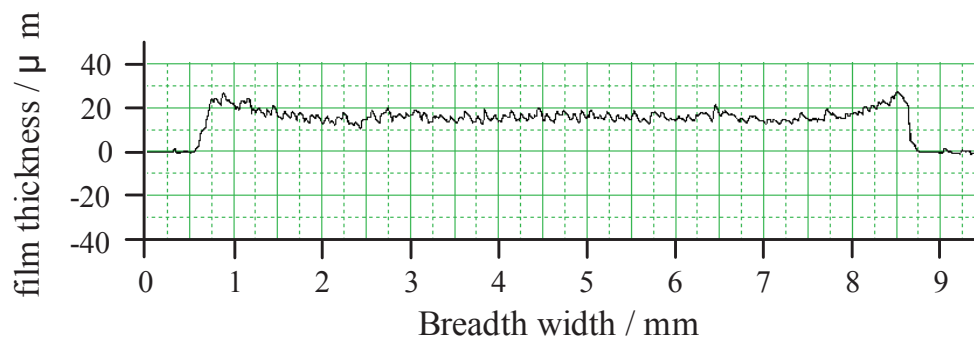


Fig. 6-6 Side-view of TiO_2 film fabricated by screen printing using screen mesh plate.

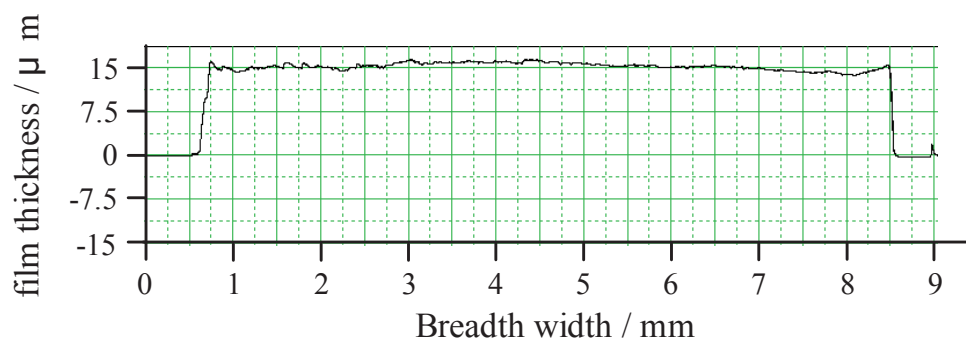


Fig. 6-7 Side-view of TiO_2 film fabricated by screen printing using metal mask plate.

マスク刷版を用いた場合は、均一な TiO_2 層を形成することが可能となった(Fig. 6-7)。この TiO_2 層をロールプレス機により加圧処理を行った。スクリーンメッシュ刷版を用いて作製した TiO_2 層は、端部が基材から剥離してしまった。しかし、メタルマスク刷版を用いた場合は TiO_2 層が剥離せず、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ の TiO_2 光電極を作製することができた。

スクリーンメッシュ刷版を用いた TiO_2 層が加圧処理により剥離した原因を考察する。モデルケースとして、均一な膜厚を有する TiO_2 層(膜厚 $6\ \mu\text{m}$ ・Fig. 6-8a)と両端部の膜厚が中央部と異なる TiO_2 層(A 部分：膜厚： $6\ \mu\text{m}$ 、B 部分： $3\ \mu\text{m}$ ・Fig. 6-8b)を作製した。

これらの TiO_2 層に対して、ロールプレス機を用いて加圧処理を施した。尚、ロールプレスの処理方向は、ロールプレス処理後の TiO_2 層の写真である Fig. 6-8c,8d に関しては、図中の上から下の方向に処理した。また、感圧紙の写真である Fig. 6-8e,8f に関しては、転写されるためロールプレス処理方向は下から上の方向に処理された。ロールプレス処理の結果、均一な膜厚を有する TiO_2 層は剥離が生じなかったが(Fig. 6-8c)、膜厚の異なる TiO_2 層は厚膜部分(A 部分)の一部が剥離した(Fig. 6-8d)。感圧紙を用いて印加圧力を確認したところ、均一な膜厚を有する TiO_2 層では、均一に圧力が印加されていたが(Fig. 6-8e)、同一膜内の膜厚が異なる TiO_2 層では、圧力を印加した場合に厚膜部分(A 部分)に高い圧力が加わっていたが、薄膜部分(B 部分)には十分に圧力が加わっていなかった(Fig. 6-8f)。つまり、 TiO_2 層中に膜厚のムラがあると、均一に加圧されず、強く加圧された部分に対するせん断応力が強くなり ITO-PEN 基板と TiO_2 層の間に剥離が生じたと考えられる。

モデルケースの検討から、スクリーンメッシュ刷版を用いて作製した TiO_2 層が剥離した原因は、印加圧力にムラがあるため TiO_2 膜の密着力が低下したためであり、印加圧力を均一するため、膜厚ムラの少ない TiO_2 層を作る必要があると判断された。

そこで、メタルマスク刷版を用い TiO_2 層の厚膜化の検討を行った。 TiO_2 層の膜厚が $10\ \mu\text{m}$ では剥離は観察されなかったが、 TiO_2 層の膜厚が $20\ \mu\text{m}$ では剥離が生じた。これは、加圧処理前の乾燥工程において、 TiO_2 層に亀裂(クラック)が生じたため、加圧処理の際に剥離したと考えられる(Fig. 6-9a)。この結果から、メタルマスク刷版を用いた場合でも、今回用いた TiO_2 ペーストでは作製可能な膜厚に限界があることが明らかとなった。また、 $15\ \mu\text{m}$ の膜厚を持つ TiO_2 層では、クラックが生じておらず(Fig. 6-9b)、さらにロールプレスを用いて加圧処理を行っても剥離することはなかった。そのため、メタルマスク刷版を用いて TiO_2 層を作製する場合は、表面にクラックが生じていない塗布膜の形成が重要である。

以上の結果から、ロールプレスにより加圧処理を行い、 TiO_2 光電極を作製する際は、クラックが無く、膜厚分布が均一な TiO_2 層を形成する必要があり、メタルマスクを用いることによりフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュール用の TiO_2 光電極を作製できることが明らかとなった。

6-3-3. フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの変換効率の向上

サブモジュールの変換効率を、第 5 章よりさらに向上させるために、メタルマスク刷版

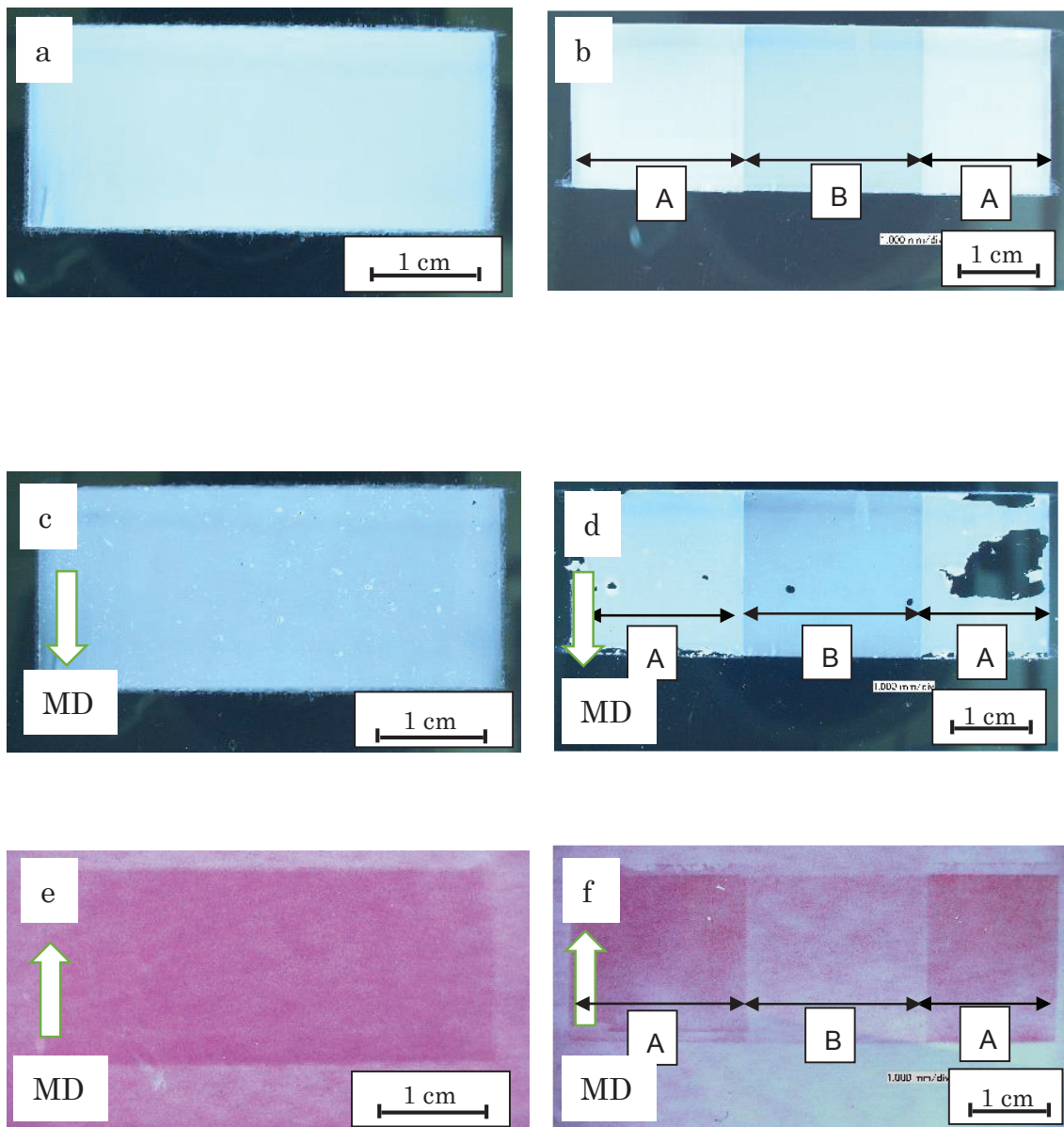


Fig. 6-8 Photographs of model TiO_2 photoelectrodes before and after roll press, and prescale sheets after roll press.

(a): TiO_2 photoelectrode with homogeneous coating before press (top view), (b): TiO_2 photoelectrode with heterogeneous coating before press (top view), (c): TiO_2 photoelectrode with homogeneous coating after press (top view), (d): TiO_2 photoelectrode with heterogeneous coating after press (top view), (e): Prescale sheet of TiO_2 photoelectrode with homogeneous coating after press, (f): Prescale sheet of TiO_2 photoelectrode with heterogeneous coating after press, A part is thicker than B part. White arrow shows the direction of roll press.

(a)



(b)



Fig. 6-9 Top view photographs of the TiO_2 photoelectrode fabricated by screen printing using metal mask plate.

(a): TiO_2 film thickness is 20 μm .

(b): TiO_2 film thickness is 15 μm .

Table 6-2 Solar cell performances of 5 cm-square-sized plastic-substrate DSC sub-modules with current-collecting Ag grid.

Sensitizer	Volume resistance of Ag-grid [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency (η) [%]
N719 ^{a)}	none	6.01	0.550	0.261	0.86
N719 ^{a)}	1.0×10^{-4}	13.10	0.600	0.498	3.91
N719 ^{a)}	9.0×10^{-5}	13.25	0.610	0.520	4.20
N719 ^{a)}	6.0×10^{-5}	13.11	0.626	0.573	4.72
N719 ^{a)}	4.5×10^{-5}	13.25	0.634	0.604	5.07
Black dye → NI5 ^{b)}	4.5×10^{-5}	15.27	0.602	0.592	5.44

a) Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPIImI, 0.5M-TBP, 0.1M-Li in MPN (Sealed cell), b) Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPIImI, 0.3M-TBP, 0.1M-Li in MPN (Sealed cell)
Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/Ti foil, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW/cm²

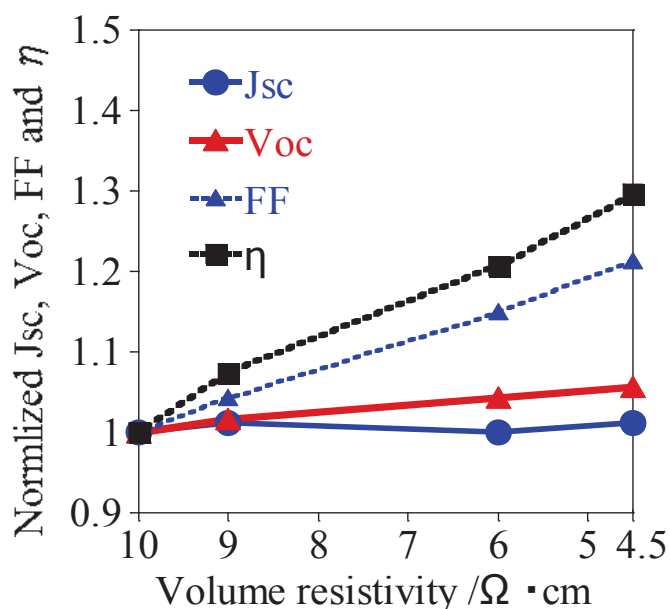


Fig. 6-10 Correlation between volume resistivity of Ag grid and Jsc, Voc, FF, and η of plastic-substrate DSCs.

を用いて 10 μm の膜厚を持つサブモジュール用 TiO_2 光電極を作製した。加えて、作製した TiO_2 光電極に加熱成型後の Ag 集電配線の体積抵抗率が異なる Ag ペーストを用いて Ag 集電配線の作製を行い、変換効率の比較を行った。これらの結果を Table 6-2 と Fig. 6-10 に示す。また、作製したフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを Fig. 6-11 に示す。Fig. 6-11(b) ではフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの曲げた状態の側面の写真を示している。

第 5 章では、膜厚は 6 μm の TiO_2 光電極を用いており、さらに体積抵抗率 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の Ag ペーストを用いた。そのため、サブモジュールの変換効率は 3.5% であった。今回の検討では、 TiO_2 光電極の膜厚を 6 μm から 10 μm へと増加させた。この膜厚増加に伴い、変換効率は 3.91% と向上した。 TiO_2 光電極の膜厚増加による変換効率の増加率は、5 mm 角セルの場合、Table 6-1 からわかるように 1.2 倍であり、本サブモジュールの場合は 1.1 倍であり両者の増加率が類似していて妥当な結果である。

次に、もうひとつの課題であった Ag ペーストの体積抵抗率の低減の検討を行った。Ag ペーストの体積抵抗率を $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ から $9.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $6.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $4.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ へと徐々に減少させると、 J_{sc} はほぼ変化することはない、 V_{oc} が 0.600 V から 0.634 V へとわずかに上昇した。また FF が 0.498 から 0.604 へと大きく改善し、結果として変換効率は 3.91% から 5.07% へと著しく増加した。つまり、Ag ペーストの体積抵抗率は FF に大きな影響を与えていることが明らかとなった (Fig. 6-10)。Ag ペーストの体積抵抗率を低減させることによる変換効率の増加率は 1.3 倍であった。

結果として、第 5 章の課題であった TiO_2 光電極の膜厚の最適化と Ag 集電配線の体積抵抗率の低減の二点を改善することで、フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの変換効率を 1.45 倍、向上させることができた。

また、ガラス基板色素増感太陽電池サブモジュールでは、高温焼結を行うため、Ag ペースト中に存在する樹脂バインダーが焼失し、Ag 集電配線中にはほぼ Ag のみとなり低抵抗の Ag 集電配線が作製できる。しかし、プラスチック導電性基板を用いるフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製においては、高温焼結ができないため Ag 集電配線中に樹脂バインダー等が残留している状態となっている。そのため、フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製には、加熱後に体積抵抗率が低い Ag ペーストを用いることが重要であることが明らかになった。

6-3-4. 増感色素として Black dye と NI5 を共増感させて用いたフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製

N719 は可視光領域 (800 nm) までしか光電変換できないため、より長波長領域 (950 nm) まで光電変換が可能な Black dye の利用を検討した。しかし、Black dye を増感色素として単独で用いた場合は、吸光係数が低いため短波長領域の光電変換能が低い課題がある。第 3 章においてピリジン基をアンカー基として有しており、短波長領域の光電変換能が高い NI5

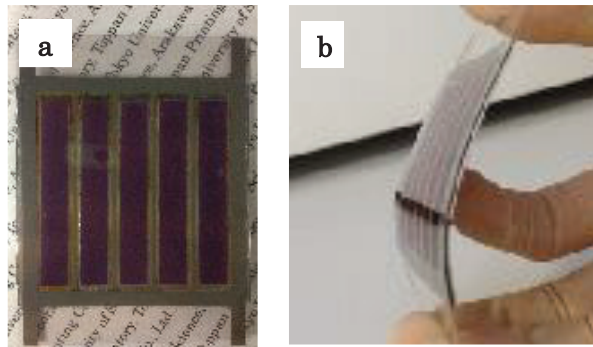


Fig. 6-11 The 5cm-square-sized plastic-substrate DSC sub-module with N719 prepared by screen printing method using a metal mask plate and roll press method.

- (a): Top view of 5cm-square-sized plastic-substrate DSC sub-module.
- (b): Side view of 5cm-square-sized plastic-substrate DSC sub-module with bending state.

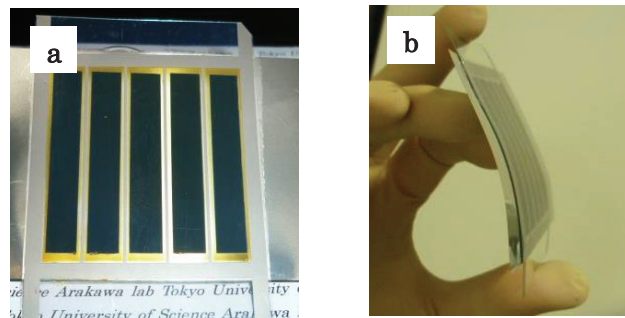


Fig. 6-12 The 5cm-square-sized plastic-substrate DSC sub-module with Black dye and NI5 prepared by screen printing method using a metal mask plate and roll press method.

- (a): Top view of 5cm-square-sized plastic-substrate DSC sub-module.
- (b): Side view of 5cm-square-sized plastic-substrate DSC sub-module with bending state.

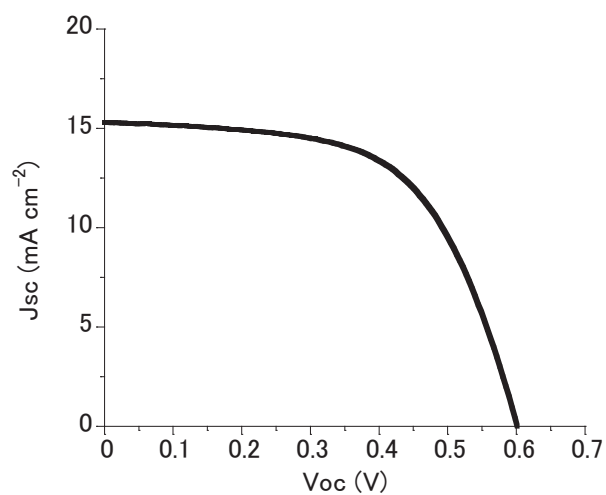


Fig. 6-13 I-V curve of the cosensitized plastic-substrate DSC sub-module with Black dye and NI5, which shows the conversion efficiency 5.4% under AM 1.5 (100 mW/cm²) irradiation.
(J_{sc} = 15.27 mA/cm², V_{oc} = 0.602, FF = 0.592, η = 5.44%)

や YNI-2 と Black dye を共増感させることで、高性能化に成功した。そのため、6-3-3 で検討したフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの増感色素に Black dye と NI5 を用いて性能を検討した。[15] その性能の結果を Table 6-2 に記載する。また、I-V カーブを Fig. 6-13 に示す。この結果から、Black dye と NI5 を共増感させたフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールにおいて、5.4%を達成した。この結果は、耐久性のある MPN 溶媒を電解液に用いたフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールとして、世界最高性能の変換効率である。

6-4. 結論

フレキシブルなプラスチック基板色素増感太陽電池の実用化のために、メタルマスクを用いたスクリーン印刷法やロールプレス法など、産業で使用されている工程を用いて、プラスチック基板色素増感太陽電池サブモジュールを作製し、その高性能化を検討した。

MPN を電解液溶媒に用いたプラスチック基板色素増感太陽電池の TiO_2 光電極の膜厚を検討した結果、N719 色素を用いた場合、最も変換効率の高い TiO_2 膜厚は $10\ \mu\text{m}$ であることを明らかにした。この結果を踏まえて、膜厚が $10\ \mu\text{m}$ のサブモジュール用 TiO_2 光電極の作製を検討した。スクリーンメッシュ刷版を用いたスクリーン印刷法の場合は、ロールプレス時に基板から TiO_2 層が剥離した。一方で、メタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷法の場合は、目標の $10\ \mu\text{m}$ の膜厚を有する TiO_2 光電極を作製することができた。 TiO_2 層の作製の際に、両端の盛り上がりを押さえ、均一な TiO_2 層を作製する必要があることを明らかにした。

さらに、高性能プラスチック基板色素増感太陽電池サブモジュールの作製に必要な Ag 集電配線の形成には、Ag 層の体積抵抗率の低減が FF と Voc の改善につながることを見出した。さらに、増感色素に Black dye と NI5 を用いることで、プラスチック基板色素増感太陽電池サブモジュールの変換効率としては 5.4%を達成した。

結論として、 TiO_2 光電極をメタルマスクを用いたスクリーン印刷法により作製することで TiO_2 光電極を厚膜化し、また、Ag 集電配線の低抵抗化を図った。さらに、長波長領域までの光を有効利用した結果、世界最高性能を持つプラスチック基板色素増感太陽電池サブモジュールを、高速で製造可能なプロセスで作製できた。この結果は、プラスチック基板色素増感太陽電池サブモジュールの実用化に欠かせない技術と知見である。

引用文献

- [1] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen and P. Lund, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, E210.
- [2] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2004, **164**, 3.
- [3] A. Saccoa, L. Rolleb, L. Scaltritob, E. Tressoa and C. F. Pirria, *Applied Energy*, 2013, **102**, 1295.
- [4] K. Miettunen, J. Halme, P. Lund, *WIREs Energy Environ.*, 2012, **2**, 104.

- [5] H. C. Weerasinghea, F. Huanga and Y. B. Cheng, *nano energy*, 2013, **2**, 174.
- [6] G24 Power Ltd.. G24 Power Ltd. product specifications. Available at :<http://gcell.com/case-studies/wireless-solar-keyboard> (Accessed Nov. 28, 2014).
- [7] S. Ito, N.C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, P. Péchy, M.K. Nazeeruddin and M. Grtäzel, *Chem commun*, 2006, **38**, 4004.
- [8] H-P. Jen, M-H. Lin, L-L. Li, H-P. Wu, W-K. Huang, P-J. Cheng and E. W-G. Diau, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 10098.
- [9] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2010, **94**, 812.
- [10] H. Arakawa, T. Yamaguchi, T. Sutou, Y. Koishi, N. Tobe, D. Matsumoto and T. Nagai, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**, S157.
- [11] Z.-S. Wanga, H. Kawauchib, T. Kashimab and H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 1381.
- [12] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry- Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer and M. Grtäzel, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6298.
- [13] A. Zaban, M. Greenshtein and J. Bisquert, *Chemphyschem.*, 2003, **4**, 859.
- [14] T. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 262.
- [15] N. Shibayama, H. Ozawa, M. Abe, Y. Ooyamac and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6398.

第 7 章

総括

本論文では、プラスチック基板を用いた軽量・フレキシブル色素増感太陽電池の高効率化のために、共増感色素増感太陽電池に用いる増感色素の検討と TiO_2 光電極の検討を行った。さらに、実用化を念頭に高効率フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの検討を行った。

第2章では、共増感型色素増感太陽電池の増感色素の選択指針を TiO_2 光電極の表面吸着サイトに着目し、新たな増感色素の選択指針を提案した。すなわち、アンカー基としてカルボキシル基を有する **Black dye** と、新たにアンカー基としてピリジン基を有する有機色素 **NI5**、**YNI-2** の両方を用いて、高温焼結法によりガラス基板上作製した TiO_2 光電極に担持させることで、共増感型色素増感太陽電池を作製した。検討の結果、 TiO_2 上に **Black dye** を吸着させた電極に **NI5** と **YNI-2** を吸着させた際に、**Black dye** の吸着量は変化せずに、**NI5** と **YNI-2** は吸着することを明らかにした。これは、アンカー基としてカルボキシル基を持つ **Black dye** とアンカー基としてピリジン基を持つ **NI5**、**YNI-2** は TiO_2 上の異なる吸着サイト(**Brønsted** 酸サイトと **Lewis** 酸サイト)に吸着している証拠である。**Black dye** のみを用いた色素増感太陽電池と比較して、**Black dye** と **NI5** を共増感させた色素増感太陽電池では、変換効率を 9.5%から 10.0%へと改善した。本章ではこれまで高性能な共増感型色素増感太陽電池では使用されていなかった、 TiO_2 表面の **Lewis** 酸サイトに選択的に吸着する増感色素を用いた共増感型色素増感太陽電池を世界で初めて作製し、この方法が共増感型色素増感太陽電池を作製する上で、非常に効果的に変換効率を向上できることを証明した。

第3章では、第2章で新たに見出した共増感法を、ガラス基板の代わりにプラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池に適用するために、**Black dye** とアンカー基としてピリジン基を持つ色素(**NI5** と **YNI-2**)を共増感させてプラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池を作製した。**Black dye** と **NI5** または **YNI-2** は室温平面プレス法で作製した TiO_2 層においても、高温焼結法でガラス基板上に作製した TiO_2 層と同様に、吸着サイトに対して選択的に吸着することを明らかにした。光捕集効率(LHE)と ATR-IR スペクトルの結果から、**Black dye** が先に吸着している TiO_2 表面に対して、アンカー基としてピリジン基を持つ色素は、 TiO_2 表面の **Lewis** 酸サイトに対して、選択的に吸着することが判明した。一方で、アンカー基としてピリジン基を持つ色素の浸漬時間が 30 分以上では、LHE スペクトルから **Black dye** が脱離することを見出した。変換効率は、アンカー基としてピリジン基を持つ色素の浸漬時間が 30 分間までは向上した。しかし、浸漬時間が 60 分間では変換効率が減少した。この現象の起因を明らかにするために電荷移動解析を行い、アンカー基としてピリジン基を持つ色素の界面に及ぼす影響を検討した。その結果、色素間の会合と TiO_2 表面の被覆率が変換効率に影響を与えることを見出し、**Black dye** とアンカー基としてピリジン基を持つ色素の比率に変換効率が依存することが明らかとなった。また、平面プレス法で作製可能な最も厚い膜厚である膜厚 $15\ \mu\text{m}$ の TiO_2 光電極を用い、**Black dye** と **NI5** を最適な比率で用いた結果、変換効率 8.3% (AM 1.5, $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$)を達成した。この結果は、現在論文で報告されているフレキシブル色素増感太陽電池の性能として、最も

高い値である。第2章で新たに見出した共増感法がフレキシブル色素増感太陽電池を作製する上で、非常に効果的に変換効率を向上できることを証明した。

第4章では、フレキシブル色素増感太陽電池の大面积化を検討するために、プレス法の検討を行った。ここでは、平面プレス法とロールプレス法を用い TiO_2 光電極を作製し、加圧方法の違いがフレキシブル色素増感太陽電池の性能に与える影響を検討した。ロールの回転速度は 3 rpm よりも 1 rpm の方が均一であり、変換効率の再現性の良い TiO_2 光電極が作製できることを明らかにした。 TiO_2 光電極の膜厚が 4 μm 、面積が 0.25 cm^2 の場合は、ロールプレス法は平面プレス法と同等程度の性能が確認され、変換効率 5.6%を得た。 TiO_2 光電極の膜厚が 6 μm より厚い場合は、ロールプレス法を用いて作製した TiO_2 光電極においては、 TiO_2 光電極の表面が緻密になり、増感色素の吸着量が減少したために、平面プレス法を用いて作製した TiO_2 光電極よりも変換効率が劣った。しかし、面積を拡大したフレキシブル色素増感太陽電池を作製した際には、ロールプレス法を用いた方が平面プレス法を用いるよりも高い変換効率を得ることができた。これは、ロールプレス法を用いた場合は、平面プレス法よりも TiO_2 光電極を均一に加圧できるためである。面積が 6.5 cm^2 において、変換効率 5.5%を達成することができた。ロールプレス法は、低コストで大量生産可能な方法として、工業的に確立されており、フレキシブル色素増感太陽電池の実用化のためには欠かせない技術であることを明らかにした。

第5章では、実用生産を視野に入れ、全工程をスクリーン印刷法とロールプレス法で構成されるフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製法について検討した。平面プレス法で使用してきた水溶媒を用いた TiO_2 ペーストを用いて TiO_2 層をスクリーン印刷することは困難であることが判明し、スクリーン印刷法に適した粘度を持つ TiO_2 ペーストの開発を行った。その結果、水溶媒の代わりに1-ヘキサノールを溶媒とした TiO_2 ペーストで、印刷、乾燥、ロールプレス、 UV-O_3 処理を行うことにより、従来の水を溶媒とした TiO_2 ペーストを用いたフレキシブル色素増感太陽電池とほぼ同等の性能を得ることができた。すなわち、変換効率を維持しつつ、スクリーン印刷が可能な TiO_2 ペーストを開発することができた。次に、ITO-PEN 基板に印刷可能な保護層付き Ag 集電配線の開発を検討した。その結果、保護層にエポキシ樹脂を使用することが、耐久性のあるフレキシブル色素増感太陽電池用 Ag 集電配線を作製することに好ましいことを見出した。また、アクリル樹脂やポリイミド樹脂を保護層に用いた Ag 集電配線の劣化原因を例に検討し、保護層に存在するピンホールが原因で、電解質溶液が Ag 集電配線内に進入し、Ag と電解液中のヨウ素 (I) が反応し AgI を形成し、析出または電解質溶液中へ溶出することを明らかにした。これらの検討結果を踏まえて、5 cm 角のフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを作製し、変換効率 3.5%を得た。Ag 集電配線を形成することで、変換効率は倍増させることに成功した。しかし、5 mm 角セルの性能に比べ、まだ性能が劣ることが判明し、Ag 集電配線の抵抗低減など、今後の検討すべき課題が残されていることが明らかとなった。しかしながら、フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの TiO_2 光電極や Ag 集電配線の全行程をスクリ

ーン印刷とロールプレス法を用いて行い、フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを高速で製造できるプロセス技術を確認することができ、これらは、フレキシブル色素増感太陽電池の実用化のために欠かせない技術であることを明らかにした。

第6章では、第5章で確立した工業化が可能なプロセス技術により作製されるプラスチック基板色素増感太陽電池サブモジュールの高性能化を検討した。3-メチルプロピオニトリルを電解液溶媒に用いたフレキシブル色素増感太陽電池の TiO_2 光電極の膜厚を検討した結果、N719 を増感色素に用いた場合、最も変換効率の高い TiO_2 膜厚は $10\ \mu\text{m}$ であることを明らかにした。この結果を踏まえて、膜厚が $10\ \mu\text{m}$ のサブモジュール用 TiO_2 光電極の作製を検討した。スクリーンメッシュ刷版を用いたスクリーン印刷法の場合は、ロールプレス時に基板から TiO_2 層が剥離した。一方で、メタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷法の場合は、目標の $10\ \mu\text{m}$ の膜厚を有する TiO_2 光電極を作製することができた。 TiO_2 層の作製の際に、両端の盛り上がりを押さえ、均一な TiO_2 層を作製する必要があることを明らかにした。さらに、高性能なフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製に必要な Ag 集電配線の形成には、Ag 層の体積抵抗率の低減が FF と V_{oc} の改善につながることを見出した。さらに、増感色素に Black dye と NI5 を用いることで、フレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの変換効率としては 5.4% を達成した。結論として、 TiO_2 光電極をメタルマスクを用いたスクリーン印刷法により作製することで TiO_2 光電極を厚膜化し、また、Ag 集電配線の低抵抗化を図った。さらに、長波長領域までの光を有効利用した結果、基板にプラスチックを用いた世界最高性能のフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールを、高速で製造可能なプロセスで作製することを実現した。これらの結果から、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの実用化に欠かせない技術と知見を得ることができた。

謝辞

学位論文を提出するにあたり、これまでの研究に対し懇切丁寧なる指導と実りある議論を賜りました東京理科大学工学部工業化学科 荒川裕則 教授に深く感謝いたします。また、研究を進めるにあたり、適切な助言と議論を賜りました東京理科大学工学部工業化学科 小澤弘宜 助教に感謝いたします。また、有機色素を快く提供して頂きました広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門応用化学専攻 大山陽介 准教授に感謝いたします。本研究を進めるために、凸版印刷株式会社の多大なる援助をいただき、関係各位に感謝いたします。特に、凸版印刷株式会社総合研究所 植山公助 総合研究所所長、河本憲治 基盤技術研究所所長、鈴木克宏 部長、秋本聡 課長、殷明 課長、榮田博 係長、阿部正宏 研究員に感謝いたします。最後に、研究生活を送るにあたり、貴重な助言をいただきました荒川研究室の皆様感謝を申し上げます。特に、プラスチック基板を用いたフレキシブル色素増感太陽電池を共に作製した渡邊直哉様、工藤智弘様、室屋尚吾様に深く感謝いたします。著者の「プラスチック基板を用いた軽量・フレキシブル色素増感太陽電池の高性能化とサブモジュール化の作製に関する研究」に関しては関係各位の多大なる援助により、研究を行うことが出来ました。

柴山直之

平成 27 年 2 月 23 日