Research and development of a new method of counter electrode for dye-sensitized solar cells

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2021-03-17
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者:
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/00061385

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博士論文

色素増感太陽電池用対極の 新規作製手法に関する研究開発

金沢大学大学院自然科学研究科

物質化学専攻

- 学籍番号 1924022002
 - 氏名 嶋田一裕
- 主任指導教員名 當摩哲也 教授
 - 提出年月 2020年6月

目次

1章	序論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
1.1.	研究背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
1.2.	色素増感太陽電池・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6
1.2.2	2. 色素増感太陽電池の研究動向と課題 ・・・・・・・・・8
1.3.	代表的な対極の研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・9
1.4.	研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・12

2章	対極に金箔を用いた色素増感太陽電池・・・・・・・13
2.1. は	じめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
2.2. 実	験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15
2.2.1.	対極作製・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15
2.2.2.	電解質・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16
2.2.3 (a素増感太陽電池セルの作製 ・・・・・・・・・・・・18
2.3. 測	定方法及び測定装置・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.3.1.	長面形状測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.3.2.	電気化学測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22
2.3.3.	光電変換特性の評価・ ・・・・・・・・・・・・・・・・23
2.3.4.	インピーダンスによる評価 ・・・・・・・・・・・・・26
2.3.5.	吉晶性評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・28
2.4. 結	果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
2.4.1.	長面形状 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
2.4.2.	電気化学測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
2.4.3.	光電変換特性の評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・33
2.4.4.	インピーダンス測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・35
2.4.5.	吉晶性評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36

2.4.6	5. `	サフ	ブモ	シ	゛ユ		- ル	-σ)作	宇治	년 - -	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	· 38	3
2.5.	ま	と	め	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	40	

3章 対極に白金箔を用いた色素増感太陽電池・・・・・・・41
3.1. はじめに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42
3.2. 実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
3.2.1. 対極作製······43
3.2.2. 電解質・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
3.2.3. 色素増感太陽電池セルの作製 ・・・・・・・・・・・・・・44
3.3. 測定方法及び測定装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.3.1. 表面形状測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.3.2. 結晶性評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.3.3. 電気化学測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.3.4. 光電変換特性の評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.3.5. インピーダンスによる評価 ・・・・・・・・・・・・・・47
3.4. 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
3.4.1. 表面形状 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
3.4.2. 結晶性評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・50
3.4.3. 電気化学測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
3.4.4. 光電変換特性の評価 ・・・・・・・・・・・・・・・52
3.4.5. インピーダンス測定 ・・・・・・・・・・・・・・53
3.5. まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・55

4章	ワン	/ス	テ	ツ	プ	浸	漬	法	で	作	製	し	た	色	素均	曽愿	惑フ	大隊	易冒	電浴	也戶	 用白	白金	対	極		• 5	56
4.1.	はじる	めり	Ć	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	57
4.2.	実験	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	58

4.2.1.	対極作製・	••	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	• 5	8
4.2.2.	電解質・・	••	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	0
3.2.3.	色素增感太	陽電	池セ	ル	の作	製	•	•	•	•	•	•	•••		•	•	•	•	•	• 6	0
4.3. 浿	同定方法及て	『測定	装置	1	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	2
4.3.1.	表面形状測	定・	•	•	•••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	2
4.3.2.	粒子観察	•••	•	•	•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	3
4.3.3.	化学結合状	態の	評価		•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	3
4.3.4.	電気化学測	定・	•	•	•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	4
4.3.5.	インピーダ	゙ンス	によ	る言	評価		•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	4
4.3.6.	光電変換特	性の	評価	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	5
4.3.7.	透過率測定		•	•••	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	5
4.4. 結	ま果と考察	•••	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	6
4.4.1.	表面形状	••	•••	•	•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	6
4.4.2.	粒形観察	••	•••	•	•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	7
4.4.3.	化学結合状	態の	評価	•	•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	8
4.4.4.	電気化学測	定・	•••	•	••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	• 6	9
4.4.5.	インピータ	゙ンス	によ	る言	評価	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	0
4.4.6.	光電変換特	性の	評価		••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	1
4.4.7.	透過率測定	•	••	•	••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	2
4.5. ま	ことめ ・	•••	•••	•••	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 74	ŀ
第5章	総括・・	••	•••	•	•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	5
参考文	献・・・・	•••	•••	•	•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	9
発表論	汶リスト・	•••	•••	•	•••	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	8	3
謝辞・		••	•••	•		•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	• 8	4

第1章 序論

1.1 研究背景

2015 年 9 月に国連サミットで採択された SDGs(Sustainable Development Goals: 持続可能な開発目標)は、国連に加盟している 193 カ国が 2016 年~2030 年の間で 地球上の様々な課題を解決するために掲げられた世界共通の達成すべき目標であ る。SDGs には、世界中の貧困問題の解決や、地球の環境保護、平和などを中心に 17の目標と、169のターゲット、230の指標が存在している(図 1-1)。その中で、7 つ目の目標に「エネルギーをみんなに、そしてクリーンに」がある。これは、地球 上のエネルギー問題を解決するための内容である。クリーンなエネルギーとは、太 陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーが挙げられる。一方、クリーンでは ないエネルギーとは石油や石炭などの化石燃料が挙げられる。この化石燃料の使用 によって、温室効果ガス(二酸化炭素)の排出量が増えている。例えば、ライフサイ クル二酸化炭素排出量の比較でみると、石炭火力発電では 942g/kWh・石油火力発 電では 738g/kWh であり、原子力発電(19.4g/kWh)や太陽光発電(58.6g/kWh)に比 べ化石燃料は圧倒的に二酸化炭素を排出量している[1]。温室効果ガスの増大は、気 候変動や異常気象などで身近な脅威となり始めている。また、世界中で 11 億人の 人が電気を利用できていない。これは、全世界の7人に1人の割合であり、電気エ ネルギーもなく不便な生活を送っている現状である[2]。

一方、世界的課題から日本の課題は、化石燃料を最も排出する火力電力が多いこ とである(図 1-2) [3]。火力発電に比べ、二酸化炭素の排出量が少ない原子力発電が 推進されてきていたが、2011 年に起きた東日本大震災における福島原子力発電所の 事故を機に、全面再稼働は難しい状況である。化石燃料のほぼ 100%輸入している 課題もあり、日本のエネルギー自給率は 8.3%(2016 年)である。

これらの世界的・日本国内のエネルギー問題を解決するのに期待が高いのは、 再生可能エネルギーである。その中でも最も普及し今後も増えると予想されてい る太陽光発電が注目されている。最も普及していると言っても日本国内での総発 電の数%程度である。この普及低さの要因の一つは、発電コストの高さである。 発電コスト削減が普及させる鍵となり、早急に解決すべきである。

この課題のため、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)は、中長期的 な太陽光発電ロードマップ(PV2030:2030年までのロードマップ、PV2030+: 2050年までのロ-ドマップ)を策定し[4]、これに沿って技術開発を進めてきている (図 1-3)。その代表的な取り組みは、太陽電池の「高効率化」や「低コスト化」と いった太陽電池の技術開発である。また、2014年には太陽光発電開発戦略(NEDO PV Challenges)を策定している。その中で、発電コストとは異なる新たな高付加価 値太陽電池の開発や、付加価値建築資材等の新たな使いかたの創造によって高付 加価値技術の開発を進めていく考えを示している。太陽電池の特長(独立電源、低 メンテナンスコスト等)を活かした用途を開発し、発電電力以外の新たな価値を創 造した製品開発を行うとなっている[4]。

このようなコスト削減や新たな用途での価値創造を達成するためには、シリコ ン系の太陽電池では困難である。シリコン系以外の太陽電池では、化合物系太陽 電池があり、カドミウムテルル(CdTe)を原料とする太陽電池は低コストであり急 速に広まってきているが有害元素であるカドミウムの課題がどうしても残る。有 機系太陽電池は、シリコン系太陽電池に比べて製造過程において温室効果ガスが 低排出量で、低環境負荷プロセス製造である特徴を有している。特に色素増感太 陽電池においては、10cm角サブモジュールにおいて光電変換効率が8.4%、屋外耐 久性が15年以上を達成している。本研究では、色素増感太陽電池の特に対極に注 目して、高効率化・低コスト化・発電コストとは異なる新たな高付加価値太陽電 池の開発の観点から研究を進めることにした(図1-4)。

3



図 1-1 SDGs



図 1-2 日本の化石燃料依存度[3]



図1-3 NEDOによる太陽電池開発ロ-ドマップ[4]



図1-4 様々な太陽電池

1.2 色素增感太陽電池(Dye Sensitized Solar Cells)

1.2.1色素増感太陽電池の動作原理

色素増感太陽電池とは、半導体電極に吸着している色素が励起して電子を放出す る現象(色素増感現象)を利用した電気化学的光電池(湿式太陽電池)である。当初は、 酸化チタン、酸化亜鉛などの半導体を光電極として色素を吸着させたものが 1960 年代後半から検討されていたが、当時は色素吸着量が少なく高い発電効率を示さな かった[5-7]。その後、1991 年にグレッツェルらは、多孔質化した酸化チタンに色 素となるルテニウム錯体、電解質にヨウ素電解質、対極に白金から構成されるサン ドイッチ型のセルを作製し(図 1-5)、約 7%の光電変換効率を達成した[8]。このセ ルはグレッツェル・セルと呼ばれることもある。

次に、色素増感太陽電池の動作原理について示す。太陽光は、透明導電性ガラス 基板を透過して、多孔質酸化チタン表面に化学吸着した色素に吸収される。それに より色素の電子は、基底状態から励起状態へと遷移する。励起した色素中の電子は、 半導体の酸化チタンへ移動する。移動した電子は、酸化チタン内部を移動し外部回 路を経て対極側に達する。電解液のIを還元することで生成した酸化体I³が、色素 を還元することで発電する[9,10]。原理的に最大発生電位は、酸化チタンのフェル ミ準位と電解液とのの酸化還元電位との差である。酸化チタンのエネルギー準位は 飽和カラメロ電極 SCE に対して-0.7 V、ヨウ素電解質は 0.2 V であることから、酸 化チタン電極-ヨウ素電解質では最大発生電位が 0.9 V となる。しかし、実際には発 生電位は 0.8 V 程度になる(図 1-6)。これは、半導体内部および導電膜の移動時に電 解質との逆電子移動が生じるためである。

色素増感太陽電池の特徴としては、色素を変えられることによる意匠性の高さ・ 低コスト化・軽量かつフレキシブル性・光量依存が少ない(室内光でも発電可能) が挙げられる。これまでのシリコン系太陽電池とは異なる用途展開が期待でき、さ

6

らなる太陽電池の普及促進が見込めるため本研究では色素増感太陽電池に着眼した。



図 1-5 色素增感太陽電池模式図



図 1-6 色素增感太陽電池発電機構

色素増感太陽電池の開発において、耐久性向上・高効率化・低コストがある。耐 久性の向上では、電解液の漏洩防止をいかに行うかであり、封止技術改良が検討さ れている。また、電解液を固体化してしまう解決方法も検討されている。電解液の 固体化における取り組みとして、電解液をゲル化する方法[11]、有機ホール輸送層 [12]を利用する方法などがある。また、リコー(㈱会社は、有機 P 型半導体を用いて 固体化しており、2019年には色素増感太陽電池セルのテスト販売を行っている。

一方、高効率化や低コスト化の代表的な取り組みとしては、酸化チタン電極・電 解液・色素・対極の開発が挙げられる。酸化チタン電極では、酸化チタンナノ粒子 よりも優れた電子寿命をもつ酸化チタンナノチューブ [13]や酸化亜鉛[14]などが 検討されている。また、低コストは焼結を要しない酸化チタン膜の作製方法が検討 されており、プラスチック基板で作製可能であるため用途展開も検討されている。 電解液では、従来のヨウ素よりも開放電圧が高いコバルト金属錯体[15-18]などを用 いた新規電解液の開発が検討されている。増感色素は、金属錯体色素・有機色素等 これまでに数多くのものが開発されてきた。

対極は、一般的に高価な白金を使用しているため、白金以外の安価な材料が開発 されてきている。また、従来製法は真空装置でのスッパタリング法が用いられてい るため、より簡便かつ高性能を発現する作製方法も数多く検討されている。これは、 対極は色素増感太陽電池の性能に重要な影響を与えるからである[19-20]。色素増感 太陽電池が電気化学的光電池(湿式太陽電池)であるので、対極界面において液体で ある電解質を還元する反応が行われている。そのため、固体電子デバイスのように フェルミ準位を考慮して導電性が高い電極を選定するだけではなく、色素増感太陽 電池の対極は性能を発揮する液体電解質中における安定性、反応を触媒するための 高い電子伝導性と反応性を兼ね備えている必要がある。このように色素増感太陽電 池の対極は、電解質である液体と対極界面での電子移動であり対極の表面形状や電

8

子状態によって大きな影響を及ぼす。この界面における物性発現機構の解明あるい は界面の制御は色素増感太陽電池に留まらず取り組むべき課題の一つである。そこ で、本研究では色素増感太陽電池の研究開発の中でも対極に着眼した。

1.3 代表的な対極の研究

色素増感太陽電池用対極の研究開発において、材料を検討する方法と作製方法 を検討する方法がある。対極作製において、求められる性能は従来のスパッタリ ング法によるスパッタ白金膜対極よりも安価な材料・安価な製造方法・発電効率 が同等かそれ以上にすることである。以下には、これまでに報告された対極につ いての研究の中でも、代表的な研究動向について概観する。

・炭素電極

炭素材料が安価であることと導電性が高いことより有力な材料として注目され ている。炭素材料の中でも、グラファイト[21]・カーボンブラック[22]・ボーラス カーボン[23]・カーボンナノチュ-ブ[24,25]・グラフェン[26]等が検討されてい る。熱を要する作製方法もあるが、大方は簡便な手法で作製できる。また、高い 発電効率も得るカーボン材料もあり、有望である。しかしながら、基板との接着 が弱く安定性に欠ける課題がある。基板との接着を改善する方法はあると考えら れるが、煩雑な作製方法になり、発電効率の低下を招くこともある。

・導電性ポリマー

導電性ポリマーは、安価な材料でありポリマーであるため比較的自由度が高い ため様々な材料が試行されている[27,28]。導電性ポリマーの中でもポリ(3,4-エチ レンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホナート(PEDOT)(図1-7)が導電性も 高く扱いやすいために広く研究開発されている。電気化学的に成膜するために簡 便な作製方法ではなく、発電効率も低値になりやすい課題がある。また、産業技術 総合研究所(産総研)では、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)、イオン液体、導電性 高分子からなるコア・シェル型構造の三元系材料を開発し、色素増感型太陽電池用対極 材料として用いると、白金とほぼ同等の光電変換効率を示した[29]。



図1-7 PEDOTの分子構造

・熱処理

白金錯体を基板上にスクリ-ン印刷し、熱処理することで白金対極を得る方法 [30]や(図1-8)、有機分子(ポリビニルピロリドン: PVP)で保護された白金ナノ粒 子が調整剤を介して基板上に吸着させた後に熱処理する方法[31-34]がある(図1-9)。両者とも真空系の蒸着ではなく、発電効率の低下を招くこともない。しかし、 熱処理の工程があるため、多大な電力消費を伴ってしまう。また、熱によって変 化しないガラス等の基板に限られてしまう課題がある。



図1-8 スクリ-ン印刷方法での対極作製方法



3工程

図1-9 白金ナノ粒子を用いた対極作製方法

1.4 研究の目的

本研究では、色素増感太陽電池の対極の作製手法に着眼点を置き、高効率化と製 造コストの削減、高い意匠性を合わせもつ対極を作製する。また、その性能発現 に係わる原因についても探究する。

色素増感太陽電池において、開発項目は対極・色素合成・光電極(酸化チタン 膜)・電解液などの開発が挙げられる。色素増感太陽電池では、対極によっても効 率やコストに大きな影響を及ぼす。また、上述されたとおりこれまでの対極作製 において効率と製法の簡便さの両方を成し遂げているものが見当たらない。よっ て、対極を本研究のターゲットとした。発電電力以外の新たな価値を創造した製 品開発としての高い意匠性を持つことを対極作製においても寄与できると考えら れる。

2章から4章にそれぞれの対極作製方法の結果を記載する。2章では、対極に 金箔を用いたときにおける太陽電池特性への影響について述べる。3章では、対極 に白金を用いたときにおける太陽電池特性への影響について述べる。4章では、白 金錯体を含む溶液への浸漬方法による作製方法における、太陽電池特性への影響 について述べる。5章では、各章の総括を行い本論文の結論及び今後の展望とす る。

こうした実験によって得られる知見は、色素増感太陽電池の高効率化に向けた 設計指針に留まらず、電極を使用する他の電池デバイス等の性能やコスト改善に も繋がることが期待される。

12

第2章

対極に金箔を用いた色素増感太陽電池

2.1. はじめに

金箔(図 2-1)は、石川県の伝統産業の一つであり、金箔生産の 90%以上は金沢市 で生産されている[35-37]。金沢が産地となったのは、箔製造に適した湿度と温度が 挙げられる。その製法は、金地金の金を叩いて伸ばしていく技法であり、超極薄で あり数百子金原子の厚さで 100nm とナノスケール厚さの箔である。薄い金板は、 一般的には金地金から圧延される。しかし、ナノスケールでの厚さまでは、圧延で は困難である。また、最もよく流通している金箔には、微量の銀や銅が添加されて いる。これは、純金では柔らかすぎて箔になりにくいのと、色合いを調整するため である。金箔を工業的に利用してきた例は少なく、これまで装飾としての利用が大 多数であった。広く装飾用として流通し、主に仏壇での装飾として使用が多かった が昨今は需要が減り、金箔の新たな用途展開も課題となっている。

本研究では、金箔を対電極として用いた色素増感太陽電池を作製し、その性能に ついて検討した。比較のために、金板とスパッタリングしたスパッタ金膜も作製し て検討した。金箔は、製造時の金消費量を大幅に削減でき、作製方法が簡単になる という利点がある。また、金箔対極を作製するための特別な装置が不要であり、大 面積の電極が容易に作製でき、大きさの制限はほぼない利点もある。さらに、高温 処理を施さないので、融点の低い高分子基板など基板材料の制限もない。



図 2-1 金箔

2.2 実験

2.2.1 対極作製

対極の材料として、金箔、金板を用いて作製した。スパッタリング法によって製 膜された金膜(スパッタ金膜)も作製し、対極とした。

金箔対極

従来の金箔接着剤である漆は取り扱いが煩雑であるため、漆に代わる透明な金箔 用接着塗料として Z ブラック(㈱ゼット商会)を用いた。金箔をフッ素ド-プ酸化ス ズ(FTO)ガラス基板(ジオマテック(株))に Z ブラックを用いて接着した。金箔対極を 作製する手順は以下のとおりである(図 2-2)。なお、金箔(カタニ産業(株))は最も流通 している4号箔(金 94.44%、銀 4.9%、 銅 0.66%)を用いた。

- ①Z ブラックを石油ベンジンで 10 倍に希釈
- ②エナメル刷毛で薄めた Z ブラックを FTO 基板に塗布
- ③10分間粘りが出るまで保持し、粘りが出たらキムタオルで軽く拭き渦巻き状に なるまで練る
- ④竹箸で金箔をつまみ FTO 基板上に置き押しあてていき、金箔が落ち着くまで数 分間保持
- ⑤コトンで金箔の上を軽く押せていき、自然乾燥



図 2-2 金箔での対極作製方法

金板対極

金箔と同様な方法で厚さ 2.5µm の金板(ニラコ(株))を FTO ガラス基板上に接着 することで、金板対極を作製した。なお、用いた金板は圧延することによって作製 されており、金の純度は 99.9%である。

スパッタ金膜膜

イオンスパッタリング装置(日立製 E-1030)を用いて、FTO ガラス基板上に金 をスパッタリングした。成膜条件は、金タ-ゲットとサンプル間の距離は 30 mm、圧 力は 6 Pa 下でアルゴンフローの中でスパッタリングした。水晶振動膜厚で測定した 膜厚は 100nm であった。

2.2.2 電解質

金対極に対して安定性や性能の発揮のために適した電解質として、コバルト系 錯体電解質(図2-3,図2-4)を用いた。色素増感太陽電池セルのためのコバルト系錯 体電解質は以下の薬品・濃度を用いた。溶媒はアセトニトリルを用いた。なお、 コバルト系錯体電解質は、保管時間が短いため測定毎に調合した。

• Tris(2, 2Abipyridine)cobalt(II) Bis(hexafluorophosphate) : 0.2M

(東京化成工業㈱) (以下、Co(II)とする) ・Tris(2、2A-bipyridine)cobalt(III) Tris(hexafluorophosphate) : 0.02M (東京化成工業㈱) (以下、Co(III)とする) ・LiClO4 : 0.1M (東京化成工業㈱) ・4-tert-butylpyridine (TPB) : 0.2M (東京化成工業㈱)



図2-3 Tris(2、2Abipyridine)cobalt(II) Bis(hexafluorophosphate): Co(II)の分子構造



図2-4 Tris(2、2A-bipyridine)cobalt(III) Tris(hexafluorophosphate): Co(III)の分子構造

インピーダンス測定用の電解質として、以下のコバルト系錯体電解質を用いた。 溶媒はアセトニトリルとした。

- Co(II) : 0.05M
- Co(III) : 0.05M
- LiClO4 :0.1M

2.2.3 色素増感太陽電池セルの作製

光電極

・光電極(色素吸着させた酸化チタン電極)

酸化チタン電極は、酸化チタンペ-スト(Solaronix SA社)をスクリーン印刷法でFTO ガラス基板上(10 Ω ・cm-1)に16 mm²(4mm×4mm)塗布することで作製した。塗 布と120°C30分間の乾燥を繰り返し、500°C30分間の焼結処理により製膜した。膜 厚は、5 μ mとした。

光電極は、酸化チタン電極を色素溶液に18時間浸漬し色素を吸着させた後、 浸漬溶媒であるアセトン溶媒で洗浄することで作製した。

・色素溶液

色素増感太陽電池で最も利用されているルテニウム錯体色素では、コバルト系錯体電解質において性能が発揮できないため、有機系色素である MK-2 (2-Cyano-3-[5'''-(9-ethyl-9*H*-carbazol-3-yl)-3'、3''、4-tetra-*n*-hexyl-[2、2'、5'、2''、5'、2'']quarterthiophen-5-yl]acrylic acid) (アルドリッチ(株)を用いた(図 2-5)。濃度は 0.3mM とした。



図 2-5 MK-2 の分子構造

色素増感太陽電池の作製

色素増感太陽電池セルは図 2-6 に示すように作製した。スペーサーとなる樹脂フ ィルム(30 µ m、 ハイミラン)を、色素が吸着した酸化チタン電極と対極で挟み込ん だ後、対極側から電極間に電解液を注入した。測定時は、電極端にワニロクリップ を接続して光電流を取り出した。



図2-6 色素増感太陽電池の作製方法

2.3 測定方法及び測定装置

2.3.1 表面形状測定

それぞれの対極をマイクロオーダーとナノオーダーで表面形状を測定した。

・走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope :SEM)

SEM(日本電子㈱製 JSM-6510LA)を用いて(図2-7)対極表面の形状を観察した。 SEMは、電子線を用いた顕微鏡の一種である。SEMの原理は、発生電子がガス分 子と衝突しない程度の真空中(10⁻²~10-³Pa)下で試料を電子ビームを試料に照射 し、照射後に放出される二次電子を検出する事で試料像を観測する。本研究で は、フィラメントにW(タングステン)を使用しており、Wフィラメントを通電加熱 して、熱エネルギ-で電子を引き出す方式を採用している。加速電圧10kで測定し た。



図2-7 SEM装置

・原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)

AFMを用いて微細な対極表面の形状を観察した。AFMは、カンチレバーの先に取 り付けられた探針の先端と試料表面を微力な力でなぞることにより表面の形状を 測定する。試料台を平面の2次元走査させることで、探針は試料表面の形状に従い 上下運動する。この上下運動は、半導体レーザーをカンチレバー背面に照射し、反射 したレーザー光を位置センサーで検出することで測定できる(図2-8)。



図2-8 AFM原理

サイクリックボルタンメトリ-(Cyclic Voltammetry : CV)測定装置(北斗電工㈱ HZ-5000)を用いて対極の電解質に対する反応性を評価した。CV 測定は溶液中に電 極を配し、電位を掃引しその際に流れる電流を測定することで電流-電位曲線が得 られる。この曲線から酸化還元特性などを調べることができる。本研究では、三電 極方式(three-electrode System)を用いて測定した(図 2-9)。作用電極には作製した金箔 対極、金板対極、スパッタ金膜対極を用いた。対極には、白金を使用した。参照電 極には BAS RE-1 Ag/AgCl 電極を用いた。電解質溶液は、アセトニトリル溶媒で 0.5mM Co(II)と 0.1M LiClO4を使用した。測定速度は 50mV/s とした。測定する直 前には、溶存酸素を除くためアルゴンバブリングを行った。



図 2-9 サイクリックボルタンメトリ-の三極方式

2.3.3 光電変換特性の評価

太陽光が地上に届くまでに通過する大気の量をエアマス(Air Mass:AM)とい う。太陽からの光は地表に達するまでに大気を通過する際にオゾンなどの分子に よって吸収や散乱を受けるため、地表に達する光は弱くなる。大気圏外側でのAM はAM0と表し、地表に垂直に太陽光が入射されたAMはAM1と表される。AMの 後の数字は大気の量を示している。垂直入射の時が最短で地上に届くので、通過 する大気の量が一番少ない。よって、地表ではAMは1以上の数になる。太陽電池 特性を比較する場合において、到達光(A.M. 1.5)を用いその入射角度は41.8°であ る(図2-10)。



図2-10 AM1とAM1.5

・電流-電圧特性(I-V曲線)測定

本実験では、擬似太陽光としてAM1.5、100mW/cm²のソーラーシミュレータ (ABET)を用いた。この擬似太陽光を光電極側から照射し、ソースメータ(Peccell 社製 PEC-NS01)を用いて電位を負から正掃引することでI-V曲線を得た。

I-V曲線

太陽電池が光を受けて発電する際の出力を、縦軸に電流、横軸に電圧で描かれる グラフは、電流-電圧曲線(I – V曲線)と言われ太陽電池セルや太陽電池モジュール の特性を表している。I-V 曲線は、光照射下で太陽電池と可変抵抗器を直列につな ぎ、抵抗値を変化させた時の電流値と電圧値を測定していくことで表す(図 2-11)。 縦軸は、電流密度であり出力電流を太陽電池の発電部分の表面積で割り算した値で ある。短絡電流密度(Jsc)は、バイアス電圧(0V)の時の電流値であり、短絡させたと きに流れる電流である(可変抵抗器をショ-ト)。開放電圧 Voc は、暗電流と光電流が 等しい電圧であり、負荷等を何も接続せず、開放した状態での電圧である(可変抵抗 器の値を無限大)。電池の出力は電流と電圧の積により求めることができるが、抵抗 があるため、実際に取り出せる電力は動作電圧と動作電流の積が最も大きくなる点 である最適動作点で最大値 Pmax となる。また、Pmax/(Voc×Isc)を曲線因子(Fill Factor、FF)といい、FF=1に近づけるようにすることが、高性能にする上で重要 になる。光電変換効率ηは以下の式で算出される。

本実験においても上記の手順に従い各太陽電池特性を算出した。

 $\eta = Jsc VocFF / Iph$

Jsc: 短絡電流密度(mA cm⁻²)、

Voc: 開放電圧(V)、 FF: 形状因子、

Iph: 入射光強度(100 mW cm⁻²)



図 2-11 I-V 曲線の解釈

2.3.4 インピーダンスによる評価

交流インピーダンス測定を行い構成材料の各界面抵抗が測定した。電荷移動に伴 い交流周波数と交流抵抗が相関するために、交流電圧をかけることによって交流イ ンピーダンスが得られる。それらから、等価回路フィティングを行うことで各界面 での抵抗値が求められる。

等価回路

交流インピーダンス測定では、交流電圧をかけ出力される応答電流との比を求め ることで、インピーダンスが算出される。これは、周波数に依存する。インピーダ ンスは実数と虚数で表される複素数である。インピーダンススペクトルを横軸に実 数、縦軸に虚数を複素平面上に表した図はコールコールプロットと呼ばれる。実数 成分が抵抗 R、虚数成分がキャパシタンス C を表し、本研究では R と C の並列回 路を用いた。

コバルト電解質還元触媒活性を測定するために、ポテンショスタットガルバノス タット(VersaSTAT3-100)を用いて、対極同士で作製した対称セル(図 2-11)で電気 化学インピ-ダンス分光法を測定した。本研究では対極に特化するために対称セルで 測定を行った。色素増感太陽電池セルでのインピ-ダンス測定では、容量性半円が3 つ現れる。本研究では対極ののみなので、容量性半円が1つ現れることになる。抵 抗成分 Rs は、キャパシタンスを持たない基板のシート抵抗であり、R_{cT} は電解液と 対極界面における電荷移動の抵抗値である(図 2-12)。測定は、100kHz~1Hz の範 囲で交流電圧を振幅 5mV で印加して測定した。



図 2-11 対称セル



図 2-12 インピ-ダンス測定(コールコールプロット)の解釈

2.3.5 結晶性評価

X線回折(XRD: X-Ray Diffraction)測定は試料の結晶性評価や物質同定を行え る。原子が規則正しく配列している試料に、原子の間隔と同程度の波長を持つX線 が入射することで、各原子によって散乱されたX線が干渉し合い特定の方向で強め 合う。多数原子からの散乱したX線干渉の場合、X線が強め合う方向は隣り合う間 隔による行路差による。格子面間隔をd、入射角を θ とすると、第一面と第二面 のX線の行路差は2dsin θ となる。行路差が入射X線の波長 λ の整数倍の時に強め合 い、Braggの式(2dsin θ =n λ)が成り立つ(図2-13)。得られたパターンを解析する 事で結晶性評価や物質同定が行える。

本研究では、Bruker (㈱製 AXS D8-ADVANCE 装置を用いて、20°から 70°の 2 θ 領域に Cu K α 線を照射し、X線回折(XRD)パタ-ンを得た。



図 2-13 XRD の原理

2.4 結果と考察

2.4.1 表面形状

図 2-14 は、S E Mによって観測された金箔の表面形状を示している。金箔には直 径約 0.5µm の穴がいくつもあり、多孔質の構造に類似している。このような構造 は、金箔を作製する際に強く叩き打ち延ばしている操作に起因していると考えられ る。多孔質金は、強酸などでの化学的手法[38,39]や電気的手法[40]が用いられて作 製することができるが、これらの手法は複雑であり、廃棄物の発生量も多いため、 環境負荷が高い。また、金板には穴などはなく平坦であった(図 2-16)。



図 2-14 金箔対極の SEM 像



図 2-15 金板対極の SEM 像

図2-16は、AFMによって観測された金箔の表面形状を示している(10×10 μ m²)。 金箔には SEM では観測できなかったナノオーダーの穴がいくつもあり、ナノ多孔 質の構造に類似していることが観測された。また、金板には穴などはなく平坦であ った(図2-17)。それぞれの平均根平均二乗表面粗さは、金箔:5.76nm 金板:1.05nm であり、金箔の方が表面粗さが高いことが示された。



図 2-16 金箔対極の AFM 像



図 2-17 金板対極の AFM 像
2.4.2 電気化学測定

コバルト電解質の酸化還元に対する触媒活性を評価するために、金箔対極、スパ ッタ金膜対極、金板対極の CV 測定の結果を図 2-18 に示す。金箔対極及びスパッ タ金膜対極は、酸化還元ピークを示した。対照的に、金板対極の酸化還元ピークは微 小であったため、検出することができなかった。

金板対極は平面であるため、表面積が比較的小さいことを示している[41]。つま り、金板対極上に存在する活性部位は、金箔対極及びスパッタ金膜対極よりも少な い[42]。金箔対極及びスパッタ金膜対極の還元ピーク電流(Ipc)は、20 μ Aと 19 μ Aでほぼ同等である。金箔対極及びスパッタ金膜対極は同等の表面積を有し ていると考えられる。酸化ピークと還元ピークの電位差(Δ Ep)は電子移動速度に 比例する[43]。電位差が小さいと電子移動速度が速くなる。金箔対極及びスパッタ 金膜対極の Δ Epは150mVおよび210mVであった。金箔対極がスパッタ金 膜対極より Δ Epが小さいことより、この電極での電子移動が速いことを示してい る。



図 2-18 各金対極における CV スペクトル

各種対極の I-V曲線を図 2-19 に示す。色素増感太陽電池に対応する太陽電池特 性の表 2-1 にまとめた。CV 結果から予想されるように、金板対極では低い光電変 換効率である。金箔対極が金板対極やスパッタ金膜対極より高い光電変換効率を示 している。また、金箔対極は高い短絡電流も示している。



図 2-19 各金対極を用いた色素増感太陽電池セルの I-V 曲線

	Jsc	Voc	FF	η
	(mAcm ⁻²)	(V)		(%)
金箔対極	8.98	0.64	0.40	2.31
スパッタ金膜対極	7.52	0.62	0.42	1.96
金板対極	5.94	0.01	0.22	0.02

表 2-1 各金対極を用いた色素増感太陽電池セルの太陽電池特性

2.3.4 インピーダンス測定

インピーダンス結果のコールコールプロットを図 2-20 に、表 2-2 に抵抗値をま とめた表を示す。直列抵抗(R_s)は基板のシート抵抗である。電荷移動 の抵抗(R_{CT}) は電極とコバルト電解質との間の抵抗を表している[44]。 R_{CT} は、色素増感太陽電 池内の対極の触媒活性に関連する抵抗を表し、短絡電流密度(Jsc)の性能に影響を与 える[45,46]。金箔極は低い R_{CT} を示すことより高い触媒活性を有しており、I-V 曲 線の結果とも一致している。金板はコバルト錯体電解質と反応する面が少ないため、 他の対極と比べ高抵抗を示している。



図 2-20 各金対極におけるインピーダンススペクトル (コールコールプロット)

	Rs	R _{CT}
金箔対極	59.1	5.96
スパッタ金膜対極	93.0	8.36
金板対極	24.4	15.3

表 2-2 各金対極における抵抗値(R_s、R_{CT})

2.4.5 結晶性評価

図2-22は、金箔対極・スパッタ金膜対極・金板対極の回折ピークはそれぞれ 44°・ 38°・44°である。38°は金の(111)面、44°は金の(200)面である。スパッ タ金膜対極の半値幅(FWHM):は 1.13°であり、結晶性が低く非晶質が混在してい ると考えられる。金箔対極・金板対極のXRDパターン は鋭いピークであり FWHM は 0.284°を示し、高い結晶性であることが示めされた。結晶化度が高いと、低結 晶化度のものに比べて比較的高い導電率を示す[47,48]。高い結晶性は、 非晶質よ りも優れた電荷移動を示すため(図2-23)、金箔対極はスパッタ金膜対極より Co(II) 還元の電荷移動が容易であると考えられる。



図 2-22 各金対極の XRD パターン



図 2-23 結晶質・非結晶質における電子移動の模式図

金箔対極を用いて 10cm 角のサブモジュールを作製した。実験セル(16 mm²)での 金箔利用では色素増感太陽電池の発電を確認することができたが、 10cm 角のサブモジュールを試作すると安定性に欠ける課題が生じた。 これは、電解質である液体が漏れたためである。そこで液漏れが生じ ないように検討した。

時間の経過とともに、金箔と下地導電性ガラス基板との張り合わせ 接着面から電解液の漏れが生じた。そこで、これまでの基板全面での 金箔であったのに対して、正極と負極を張り合わせて電解質の液漏れ を防ぐ封止部分の内側のみに金箔を貼りつけた。これにより、貼り合 わせ接着面からの液漏れを防ぐことができた。また、金箔とFTOガ ラス基板との導通については、張り合わせる金箔用の接着剤をベンジンで希釈す る際に接着剤の濃度が濃い場合は導通が得られず、薄い場合は接着できなかった。 約10倍程度の適切な濃度に希釈することで導通が得られ、接着可能となった(図2-24)。

封止部で使われる材料(封止材)としては、紫外光で硬化する光硬化 性樹脂の 3035B((株)スリ-ボンド)と 220℃の温度で硬化する熱融着 性樹脂のハイミラン(三井・デュポンケミカル(株))と EVA(エチレン・ 酢酸ビニル共重合樹脂)を検討した。その中で、取り扱いやすく密着 性が高い EVA を選定した。10cm 角セルの手作業での張り合わせで は密着不良が発生した。そこで、加熱真空貼り合わせ装置で張り合わ せることで密着不良を低減した(図2-25)。高温加速度試験(60℃・30 日 間)を行ったところ、液漏れが生じず出力低下は 10%程度であった。

38







改良前







2.5 まとめ

色素増感太陽電池の金箔対向電極を作製した。作製方法は簡便であり、貼るだけ であり、特別な装置を必要としない。また、真空状態も加熱も不必要である。つま り、低コストでの対極作製が可能である。低融点材料基板・大面積基板・局面など ありとあらゆる基板に接着可能であり、用途展開が広まる。

金箔対極は、コバルト錯体系電解質に対して良好な電荷移動を示すことがわかっ た。また、金箔の表面には金板の表面とは異なり、多くの穴が開いていることもわ かった。金板は穴もなく平坦であるためにコバルト錯体系電解質と反応する面積が 狭く発電性能が低くなった。金箔対極は、スパッタ金膜対極に比べて結晶性に優れ るため導電性が高く、インピーダンス測定での R_{CT} も低値であったため、短絡電流 が高い値を示した。よって、金箔は色素増感太陽電池用電極の候補として最適であ ることが示された。

また、金箔の意匠性が高く電力以外での用途としても展開可能であり、石川県の 伝統工芸品であるため地域性にも特化している。

第3章

対極に白金箔を用いた色素増感太陽電池

3.1 はじめに

金箔が色素増感太陽電池用対極に適していることが示されたので、従来からの電 解質で安価で高性能を発揮するヨウ素を用いるために白金箔を対極に用いた。白金 箔(図 3-1)は、金箔とならび石川県の伝統産業の一つである。金箔と比べると知名 度や需要は低いが装飾として用いられている。それ以外での用途例は少ないが、工 業用途に大きな可能性がある。製法方法は金箔と同様で白金地金を叩いて伸ばして いく。白金箔は、金箔とは異なり合金化しておらず純白金である。膜厚は金箔と同 様で極薄膜で 100nm である。白金においてもナノスケールの厚さにするのには工 業的な圧延だけでは困難である。

本研究では、製造工程が簡略化され低コストとなる色素増感太陽電池用の白金箔 電極を作製し、その物性評価を行った。白金板対極及びスパッタリング法による白 金膜対極を作製し、有効性を比較した。白金箔対極を作製するための特別な装置が 不要であり、大面積の電極が容易である。



図 3-1 白金箔

3.2 実験

3.2.1 対極作製

対極の材料として、白金金箔、白金板を用いて作製した。スパッタリング法によって製膜された白金膜(スパッタ白金膜)も作製し、対極とした。

白金箔対極

従来の白金箔接着剤である漆は取り扱いが煩雑であるため、漆に代わる透明な白 金箔用接着塗料として Z ブラックを用いた。白金箔(カタニ産業(㈱)を FTO ガラス 基板(に接着し、白金箔対極を作製する手順は以下のとおりである(図 3-2)。

①Z ブラックを石油ベンジンで 10 倍に希釈

②エナメル刷毛で薄めた Z ブラックを FTO 基板に塗布

- ③10分間粘りが出るまで保持し、粘りが出たらキムタオルで軽く拭き渦巻き状に なるまで練る
- ④竹箸で白金箔をつまみ FTO 基板上に置き押しあてていき、白金箔が落ち着くま で数分間保持
- ⑤コトンで白金箔の上を軽く押せていき、自然乾燥



図 3-2 白金での箔対極の作製方法

白金板対極

白金箔と同様な方法で厚さ 170µm の金板(ニラコ(株))を FTO ガラス基板上に接着することで、白金板対極を作製した。なお、用いた白金板は圧延することによって作製されており、白金の純度は 99.95%である。

スパッタ白金膜

スパッタリング装置を用いて、FTO ガラス基板上に白金を成膜した。条件は、白金ターゲットとサンプル間の距離は 30 mm、圧力は 6 Pa 下でアルゴンフローの中で 製膜した。膜厚は 10nm であった。

3.2.2 電解質

白金対極に対して安定性や性能の発揮のために適した電解質として、ヨウ素電 解質を用いた。色素増感太陽電池セルのためのヨウ素電解質は以下の薬品・濃度 を用いた。溶媒はアセトニトリルを用いた。

・1-propyl-2,3-dimethylimidazolium iodide (DMPII) 0.5M (東京化成工業㈱)

- 4-tert-butylpyridine (TBP) 0.5M
- ・I2 0.025M (東京化成工業㈱)
- ・LiI 0.1M (東京化成工業(株))

3.2.3 色素増感太陽電池セルの作製

光電極および色素増感太陽電池セルの作製

・光電極(色素吸着させた酸化チタン電極)

酸化チタン電極は、酸化チタンペースト(Solaronix SA社)をスクリーン印刷法で FTOガラス基板上(10 Ω ・cm-1)に16 mm²(4mm×4mm)塗布することで作製し た。塗布と120°C30分間の乾燥を繰り返し、500°C30分間の焼結処理により製膜し た。膜厚は、5 μ mとした。

光電極は、酸化チタン電極を色素溶液に18時間浸漬し色素を吸着させた後、 浸漬溶媒であるアセトン溶媒で洗浄することで作製した。

・色素溶液

有機系色素である MK-2 (2-Cyano-3-[5^{***}-(9-ethyl-9*H*-carbazol-3-yl)-3^{*},3^{**},3^{**},4-tetra*n*-hexyl-[2,2^{*},5^{*},2^{***},2^{***}]-quarterthiophen-5-yl]acrylic acid) (アルドリッチ(株)を用い た。アセトン溶媒で濃度を 0.3mM で調整した。

色素増感太陽電池の作製

色素増感太陽電池セルを作製した。スペーサーとなる樹脂フィルム(50μm, ハイ ミラン)を、色素が吸着した酸化チタン電極と対極で挟み込んだ後、対極側から電極 間に電解液を注入した。測定時は、電極端にワニロクリップを接続して光電流を取 り出した。

3.3 測定方法及び測定装置

3.3.1 表面形状測定

対極をマイクロオーダーとナノオーダーでの表面形状を測定した。

・走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope :SEM)

SEM(日本電子(㈱製 JSM-6510LA)を用いて対極表面の形状を観察した。本研究では、フィラメントは W(タングステン)を使用している。加速電圧 15k で測定した。

・原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)

AFM を用いて微細な対極表面の形状を観察した。

3.3.2 結晶性評価

X線回折測定装置(Bruker (株製AXS D8-ADVANCE)装置を用いて、20°から 70°の2θ領域にCuKα線を照射し、X線回折(XRD)パターンを得た。

3.3.3 電気化学測定

CV測定装置(北斗電工㈱) HZ-5000)を用いて対極の電解質に対する反応性を評価 した。本研究では、三電極方式(three-electrode System)を用いて測定した。作用電 極には作製した白金箔対極、白金板対極、スパッタ白金膜対極を用いた。対極には、 白金を使用した。参照電極には BAS RE-1 Ag/AgCl 電極を用いた。電解質溶液は、 アセトニトリル溶媒で 0.1-M LiI, 10 mM I2, and 0.5-M LiClO4 を使用した。測定速 度は 10mV/s とした。測定する直前には、溶存酸素を除くためアルゴンバブリング を行った。

3.3.4 光電変換特性の評価

本実験では、擬似太陽光としてAM1.5、100mW/cm²のソーラーシミュレータ (ABET)を用いた。この擬似太陽光を光電極側から照射し、ソースメータ(Peccell PEC-NS01)を用いて電位を負から正掃引することでI-V曲線を得た。

3.3.5 インピーダンスによる評価

ヨウ素電解質還元触媒活性を測定するために、ポテンショスタットガルバノスタ ット(VersaSTAT3-100)を用いて、対称セル(対極同士で作製したセル)でインピー ダンスを測定した。測定は100kHz~1Hzの範囲で交流電圧を振幅5mVで印加して 行った。

47

3.4 結果と考察

3.4.1 表面形状

図 3-3 に SEM で撮影した白金箔の表面形態を示す。白金箔の表面にはピンホー ルがいくつか観察されている。この構造は、白金箔の作製に用いられた強い物理的 操作に由来していると考えられる。白金箔の構造は、多孔質白金の構造と類似して いる。いくつかの研究により多孔質白金が製造されている。例えば、合金化/合金 化法[49,50]および斜角蒸着法[51]などであるが、製造は困難であり大量消費には向 かない方法である。



図 3-3 白金箔の SEM 像

自金箔対極と白金板対極の 3D AFM 画像を示す(図 3-4)。白金箔対極と白金板対 極の測定面積は 100×100 µ m² である。白金箔対極と白金板対極の平均根平均二乗 表面粗さは、それぞれ 320nm 及び 37nm であり、白金箔の表面粗さが白金板より 高いことが示された。ミクロンスケールでは、白金箔は大きなうねりを有していた。 一方、ナノメートルスケール(500 × 500 nm²)では、白金箔対極とスパッタ白金膜 対極が同等の形状を示していることが観察された。また、表面が粗い(表面積が広 い)ほど、電解質に対して触媒還元活性が高い考えられる。



図 3-4 白金箔・白金板の AFM 像((a)白金箔(b)白金板(c)白金箔(d)スパッタ白金膜)

図 3-5 に 白金箔対極、白金板対極、スパッタ白金膜対極の XRD パターンを示 す。白金箔対極、白金板対極 、スパッタ白金膜対極の最強線は、それぞれ 68°、 47°、40°であった。また、白金箔対極、白金板対極 、スパッタ白金膜対極の半値 幅は、それぞれ 0.225°、0.286°、0.611°であった。鋭いピークは高い結晶性と比 較的高い導電性を示す。白金箔対極、白金板対極は、スパッタ白金膜対極よりも高 い結晶化度であるため、導電率を示すことと考えられる。よって、白金箔対極は電 子移動を容易にすると考えられる。



図 3-5 各白金対極における XRD パターン

3.4.3 電気化学測定

ヨウ素電解質の還元に対する触媒活性を評価するために、白金箔対極、白金板対 極、スパッタ白金膜対極について CV を実施した。白金箔対極、白金板対極、ス パッタ白金膜対極は、酸化還元ピークを示した(図 3-6)。白金箔対極、白金板対極、 スパッタ白金膜対極の還元ピーク電流(Ipc)は、それぞれ約 0.99mA、0.77mA、 0.88mA であった。Ipc が高い値を示すのは、電極の触媒作用が起こる表面積が大き いためと考えられる。したがって、白金箔対極は大きな表面積を持つため、最も高 い Ipc を示した。一方、白金板対極は表面積が狭い。酸化還元電位差(ΔEp)は電子 移動速度に対応しており、ΔEp が小さいほど電子移動速度が高いことを示してい る。白金箔対極、白金板対極、スパッタ白金膜対極の ΔEp 値はそれぞれ 0.32、 0.49、0.26V であった。白金箔対極、スパッタ白金膜対極は、ほぼ同じ電子移動率 を有している。一方、白金板対極はより他の電極より低い電子移動速度を示した。



図 3-6 各白金対極における CV スペクトル

自金箔対極、白金板対極、スパッタ白金膜対極についての色素増感太陽電池セル について I-V特性を測定した(図3-7)。対応する太陽電池特性を表3-1にまとめた。 白金箔対極は、短絡電流密度(*fsc*)を9.47mA cm⁻²であり、白金板対極、スパッタ白 金膜対極を有するセルでは、それぞれ8.57 mA cm⁻²と9.02 mA cm⁻²であった。白 金箔対極、白金板対極 、スパッタ白金膜対極の開放電圧(*Voc*)は、0.74V、0.73V、 0.75V であった。さらに、白金箔対極を用いた場合、4.74%と高い光電変換効率を 示した。これは、白金板対極 、スパッタ白金膜対極よりも優れていた(それぞれ 4.11%および4.40%)。特に、白金箔対極は CV 分析によって証明されているように 良好な電子輸送と高い触媒活性示すことより、色素増感太陽電池セルの発電性能を 向上させたと考えられる。これに対して、白金板対極はより低い電荷輸送とより少 ない触媒作用を示したため、色素増感太陽電池セルの発電性能が劣ったと考えられ る。

	$J_{\rm sc}$ (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
白金箔対極	9.47	0.74	0.68	4.78
白金板対極	8.57	0.73	0.65	4.11
スパッタ白金膜対極	9.02	0.75	0.65	4.40

表 3-1 各白金対極を用いた色素増感太陽電池セルの太陽電池特性



図3-7 各白金対極を用いた色素増感太陽電池セルの I-V 曲線

3.4.5 インピーダンス測定

図 3-8 に白金箔対極、白金板対極 、スパッタ白金膜対極の電気化学インピーダン ス測定(コールコールプロット)の結果を示す。電気化学インピ-ダンス法を実施し、 各界面の電気的特性、電極と電解質間の電子輸送を測定した。直列抵抗(R_s)と電荷 移動抵抗(R_{cT})の詳細な値を表 3-2 にまとめた。R_{cT} が大きいと電子移動が少ないこ とを示します。白金箔対極を用いた色素増感太陽電池は、界面での効率的な電荷移 動により、白金板対極 、スパッタ白金膜対極を用いた場合に比べて、より大きな Jsc と FF を示したと考えらえる。

	Rs	R _{CT}
白金箔対極	19	4.8
白金板対極	22	5.8
スパッタ白金膜対極	34	4.2

表 3-2 各白金対極における抵抗値(R_s、R_{CT})



図 3-8 各白金対極におけるインピ-ダンススペクトル (コールコールプロット)

3.5 まとめ

対極としての白金箔は、簡単な作製方法であるため製造コストの低減できる。対 極として白金を有する色素増感太陽電池は、安価なヨウ素電解質を用いると、4.78% の光電変換効率を示し、白金板やスパッタ白金膜よりも高値であった。これは、表 面形態とCVの結果より、白金箔が大きな表面積を有しているためだと考えられる。 また、白金箔はスパッタリングされた白金膜と同等のR_{CT}を有し、R_Sも低値であり 結晶性が優れていることも原因であると考えられる。これらの結果から、白金箔は ヨウ素電解質を用いた色素増感太陽電池の対極として有効であると示せた。

また、白金箔の意匠性は高いため金箔と同様にその用途は広がる。

4章

ワンステップ浸漬法で作製した

色素增感太陽電池用白金対極

4.1 はじめに

本研究では、色素増感太陽電池用の白金対極を作製するための 1 工程(ワンステ ップ)での浸漬法について検討した。第1章の従来研究項でも述べたが、浸漬させる 方法で白金対極の作製方法は提案されている。しかし、これらの作製方法は熱処理 を必要とするため電気炉等の高温炉が必要となることや多工程となるなど簡便な 作製方法とはなっていない。そこで、本研究ではワンステップかつ熱処理を施さず 特別な装置が不必要な工程を検討した。さらに、発電効率の低下を招くことなく対 極を作製する作製方法である。

検討した作製方法は、簡単で特別な装置を必要とせず大面積の電極を容易に作製 することができる。さらに、熱処理工程がないために低融点材料など様々な基板材 料に適用できる方法である。具体的には、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラ ン(MTS)(図 4-1)と白金による懸濁液を用いて白金対極を作製した。異なる量の MTS とスパッタリングした白金蒸着膜を用いてその性能を比較評価し、その発現 理由について究明した。

図 4-1 MTS の分子構造

4.2 実験

4.2.1. 対極作製

ワンステップ浸漬法による白金対極

・懸濁液の作製

エタノール(20 ml)に異なる量(0,1,10 ml)の MTS(東京化成工業㈱)を撹拌しな がら溶解した。この調製した MTS 溶液に白金錯体であるヘキサクロロプラチン酸 (IV)六水和物水素:65 mg(東京化成工業㈱)を添加し、還元剤となる水素化ホウ素ナ トリウム:4 8 m g(東京化成工業㈱)を徐々に添加した。MTS を含まない溶液 (MTS-0)は直ちに黒色になり白金が沈殿した。MTS を含む溶液 1ml(MTS-1)と 10ml(MTS-10)を含む溶液は、すぐに黄色がかった色に変化し懸濁した。次いで、 溶液を30分間超音波洗浄した(図 4-2)。



図 4-2 懸濁液

·基板浸漬

FTO ガラス基板を石鹸水、蒸留水、アセトン、エチルアルコールで順次洗浄し、 さらに蒸留水で洗浄した。この基板を UV-オゾン処理を 15 分間行った。FTO ガラ ス基板(2 × 2.5 cm)を MTS-Pt 懸濁液に 60 分間浸漬した。FTO ガラス基板上に堆 積した白金をエタノールで洗浄し、大気中で乾燥させた(図 4-3)。(MTS-1-Pt と MTS-10-Pt は、それぞれ 1ml と 10ml の MTS で調製したサンプルを示す。)



図 4-3 ワンステップ浸漬法による白金対極作製方法

スパッタリング法による白金膜対極

10nm のクロムを成膜した FTO ガラス基板上に、白金を 10nm スパッタリン グしたものを比較として用いた。 白金対極に対して安定性や性能の発揮のために適した電解質として、ヨウ素系 電解質を用いた。色素増感太陽電池セルのためのヨウ素電解質は以下の薬品・濃 度を用いた。溶媒はアセトニトリルを用いた。

- 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium iodide (DMPII) 0.5-M
- 4-tert-butylpyridine (TBP) 0.5-M

•I2 0.025M

• LiI 0.1M

4.2.3 色素増感太陽電池セルの作製

光電極および色素増感太陽電池の作製

・光電極(色素吸着させた酸化チタン電極)

酸化チタン電極は、酸化チタンペースト(Solaronix SA社)をスクリーン印刷法で FTOガラス基板上(10 Ω ・cm-1)に16 mm²(4mm×4mm)塗布することで作製し た。塗布と120°C30分間の乾燥を繰り返し、500°C30分間の焼結処理により製膜し た。焼結した酸化チタン電極を0.1 M 塩化チタン(TiCl4)水溶液に30分間浸漬させ 表面処理を施した後、500°Cで再び焼結処理した。膜厚は、40 μ mとした。

光電極は、酸化チタン電極を色素溶液に18時間浸漬し色素を吸着させた後、浸 漬溶媒であるアセトン溶媒で洗浄することで作製した。 ・色素溶液

色素増感太陽電池で最も利用されているルテニウム錯体色素である N719(アルド リッチ(株)を用いた(図 4-4)。色素溶液の溶媒はアセトニトリルとブチルアルコー ルとして、濃度は0.3mMとした。



図 4-4 N719 の分子構造

・色素増感太陽電池の作製

色素増感太陽電池セルは図 に示すように作製した。スペーサーとなる樹脂フィ ルム(50µm、ハイミラン)を、色素が吸着した酸化チタン電極と対極で挟み込んだ 後、対極側から電極間に電解液を注入した。測定時は、電極端にワニロクリップを 接続して光電流を取り出した。

4.3 測定方法と測定装置

4.3.1 表面形状測定

SEM の中でも電界放出型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM)(日本電子(株) JSM-7001F)を用いて表面を観測した(図4-5)。FE-SEM の電子線は、室温でタングステン単結晶の針の先端に電圧を印加し、 強電界で電子を引き出すことで発生する。発生させるには電子銃を10⁻⁸Paの超高真 空にする必要あるため、高真空ポンプを用いている。FE-SEM は SEM(電子線源: タングステンフィラメント)の約 1000 倍の高輝度が得られ、極小(1 nm 程度)の電 子スポット径である。



図 4-5 FE-SEM 装置

4.3.2 粒子観察

透過電子顕微鏡(日立㈱) H7650)を用いて溶液中の物質を観察した。TEM は試料 に電子線をあてて、それを透過してきた電子を拡大することで観察できる。試料の 構造や成分の違いにより、透過する電子密度が異なるのを利用して観察している。 試料を透過してきた電子線を中間レンズで拡大し、蛍光板にあてることで試料を観 察している。倍率は、最大約 1000 万倍、分解能は 0.1nm 程度であり、非常に高倍 率であるため物質の分子・原子オーダーの構造を観察することができる。

カーボンフィルムでコーティングした Cu グリッドに MTS-10-Pt 懸濁液を 4 滴、 滴下し、室温で乾燥した後に観察した。

4.3.3 化学結合状態の評価

X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy :XPS)(㈱アルバック PHI5000 Versa Probe III)により化学結合状態を測定した。XPS は、試料表面にX 線を照射することで、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを観測する。 このことで、試料表面での成分や化学結合状態がわかる(図 4-6)。極浅い試料表面 数 nm 以下に存在する成分を観測することができる。また、電子状態によって起こ る結合エネルギーのシフトを観測することができる。

本研究では、Al Kα線を用いて測定した。結合エネルギーは、炭素のC1sピーク(284.6eV)に対して校正した。測定元素は白金とし、測定範囲(77eV~69eV)で測定 を行った。



図 4-6 XPS の原理

4.3.4 電気化学測定

CV 測定装置(北斗電工(㈱) HZ-5000)を用いて対極の電解質に対する反応性を評価した。本研究では、三電極方式(three-electrode System)を用いて測定した。作用電極には作製した MTS-1—P t 対極,MTS-10—Pt 対極、白金蒸着膜対極を用いた。対極には、白金を使用した。参照電極には BAS RE-7 Ag/Ag+電極を用いた。電解質溶液は、アセトニトリル溶媒で 0.1M LiI、10m M I₂、0.5M 過塩素酸リチウムを使用した。測定速度は 10mV/s とした。測定する直前には、溶存酸素を除くためアルゴンバブリングを行った。

4.3.5 インピーダンスによる評価

ポテンショスタットガルバノスタット(VersaSTAT3-100)を用いて、対称セル(対極同士で作製したセル)でインピーダンスを測定した。本研究では対極に特化するた

めに対称セルで測定を行った。測定は 100kHz~1Hz の範囲で交流電圧を振幅 5mV で印加して測定した。

4.3.6 光電変換特性の評価

本実験では、擬似太陽光としてAM1.5、100mW=cm²のソーラーシミュレータ (山下電装㈱ YSS-80)を用いた。この擬似太陽光を光電極側から照射し、ソース メータ(北斗電工㈱ HSV-110)を用いて電位を負から正掃引することでI-V曲線を 得た。

4.3.7 透過率測定

UV-vis 測定装置(日立㈱ U2810)で透過率を測定した。UV-Vis は、波長ごとに 分けられた光を測定試料に照射することで、試料を透過した光強度を測定し透過率 を求める装置である。透過率を求める式は以下のとおりである。なお、測定波長範 囲は 800nm~200nm である。

透過率(T)=I/I₀×100

(入射光の強度:I₀、透過光の強度:I)

4.4 結果と考察

4.4.1 表面形状

MTS-1-Pt の対極表面を FE-SEM で観測した結果を、図 4-7 に示す。FTO ガラ ス基板上に大量の島状の白金クラスター(平均直径 500~1000nm)が観察された。白 金錯体は還元剤によって還元されており、MT S によって完全に被覆されていない ために、白金が凝集し白金クラスターが基板上にできたと考えられる。そして、そ の形状は不規則であった。これに対し、MTS-10-Pt での対極では、白金クラスター は観測できなかった。



図 4-7 MTS-1 Pt 対極の FE-SEM 像

TEM の観測結果を図 4-8 に示す。10mlの MTS を溶液に添加した場合、球状で均 一単分散な形態である白金ナノ粒子が観察された。これは、還元された白金 が MTS の硫黄と結合し被覆されたため、単分散で滑らかな形態になったからである [52-54]。MTS で被覆された白金ナノ粒子の形成は、直径 12 nm であった。



図 4-8 MTS-10 Pt の TEM 画像
XPS を用いて、MTS-1-Pt 対極と MTS-10-Pt 対極の白金スペクトルを測定し その結合エネルギーを比較した(図 4-9)。MTS-1-Pt 対極の Pt 4f7/2 は、71.3eV を 中心とした結合エネルギーを示し、これは白金バルク金属の 71.0eV[55,56]とほぼ 同等であった。これは、MTS-1-Pt 対極上の白金は白金金属として存在しているこ とを示している。一方、MTS-10-Pt 対極における Pt 4f7/2 は 72.1eV を中心とした 結合エネルギーを示した。これは、白金から MTS の硫黄原子に電荷が移動したこ とにより、白金の電荷密度が低下したために、高エネルギー側にシフトしたと考え られる[57,58]。つまり、MTS-10-Pt 対極上の白金は TEM で観察された MTS で被 覆された白金ナノ粒子として存在していると考えられる。



図 4-9 MTS-1 Pt 対極と MTS-10 Pt 対極の XPS スペクトル(Pt 4f7/2)

4.4.4 電気化学測定

触媒活性を評価するために、MTS-1-Pt, MTS-10-Pt 及びスパッタ白金膜対極の CV 測定した(図 4-10)。対極上で発生した反応は、 $I^{3*} + 2e \rightarrow 3I$ - である。MTS-10-Pt 対極は、酸化還元ピークが微小であったため検出できなかった。これは、有機分 子である MTS に被覆されたナノ粒子は絶縁体であるためである[59]。MTS-1-Pt 対 極とスパッタ白金膜対極の還元ピーク電流(Ipc)は、それぞれ 0.49mA と 0.52mA で 同等であった。MTS-1-Pt 対極とスパッタ白金膜対極のヨウ素が反応する表面積は、 同等であると考えられる。



図 4-10 各白金対極における CV スペクトル

4.4.5 インピーダンスによる評価

インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗などの各界面の電気的特性を評価した。 図 4-11 に各試料の結果を示す。 R_{CT} はヨウ素還元の電子移動に関わる抵抗であり、 対極の触媒活性を反映している。MTS-1-Pt 対極 の R_{CT} は 24.6 Ω 、蒸着白金膜 対極の R_{CT} は 24.9 Ω であった。このように、MTS-1-Pt 対極とスパッタ白金膜対 極の触媒活性は同等であった。一方、MTS-10-Pt CE は、ヨウ化物還元の電子移動 が遅く、絶縁体である MTS によって阻害されていると考えられる。



図 4-11 各白金対極におけるインピーダンススペクトル

図 4-12 は、様々な対極の色素増感太陽電池の I-V 曲線を示している。対応する 太陽電池特性を表 4-1 にまとめた。MTS-10-Pt 対極の発電効率は低かった。白金 ナノ粒子を取り囲む MTS は、白金ナノ粒子の電解質への直接の接触を抑制してい るからであり、MTS-10-Pt 対極上の白金は性能を発揮していない。MTS-1-Pt 対 極は、短絡電流 (Jsc):17 mA cm⁻² 開放電圧(Voc):0.76 V、因子(FF):0.64、発電 効率:8.28%であった。MTS-1-Pt 対極は MTS-10-Pt 対極より高い発電効率を示 した。FF が改善され、高効率化が図られた。また、スパッタ白金膜対極と同等の性 能を示した。

表 4-1 各白金対極を用いた色素増感太陽電池セルの太陽電池特性

	$J_{ m sc}$	$V_{ m oc}$	FF	η
	$(mAcm^{-2})$	(V)		(%)
MTS-1-Pt	17.0	0.76	0.64	8.28
MTS-10-Pt	12.1	0.72	0.19	1.61
スパッタ白金膜	18.2	0.74	0.64	8.55



図4-12 各白金対極を用いた色素増感太陽電池セルの I-V 曲線

4.4.7 透過率測定

図 4-13 に透過率の結果を示す。FTO 基板と MTS-1 P 対極とでは同等の透過率 を示した。これは、表面にはナノオーダの白金クラスターだけが存在しているため に透過性に優れたものになったと考えられる。 透透過性に優れた対極を作製でき たことは、太陽電池の両面での光取り込みを可能にできる。また、開発した対極を 用いて大型(10cm 角)の色素増 感太陽電池をガラス基板で試作した(図 4-14)。従来 のスパッタ白金膜を用いた色素増感太陽電池は透過性に劣るが開発した MTS-1Pt 対極を用いた色素増感太陽電池では透過性に優れており、下の文字が透けており透 過性に優れる。



図 4-13 各白金対極の UV-Vis スペクトル



図 4-14 各白金対極の色素増感太陽電池

4.5 まとめ

色素増感太陽電池用の白金対極を作製するための方法で簡単で費用対効果の高 いワンステップ浸漬法で可能となった。MTS-1-Pt 対極(8.28%)を用いた色素増感 太陽電池は、スパッタ白金膜対極(8.55%)を用いた色素増感太陽電池と比較してヨ ウ化物に対して同様の触媒活性を有しているため、ほぼ同様の発電効率を示した。 一方、MTS-10-Pt 対極では MTS に完全に被覆された白金ナノ粒子が対極上で存在 するため、白金が性能を発揮せず低い発電効率となった。

また、MTS-1-Pt 対極は透明性が高いことが示されたので、透明化された色素増感 太陽電池を作製することが可能となった。これは、透過性を求める箇所や意匠性を 求めるときに優位になると考える。 第5章

総括

第5章 総括

本研究では、色素増感太陽電池における対極について製造方法におけるコストダ ウン・高効率化・高意匠性を達成するために行ってきた。色素増感太陽電池の研究 開発要素は、色素開発・セル構造の最適化等あるが、本研究では対極への低コスト 化・高効率化・高意匠化に課題があると考え対極に着眼した。また、電池や電子デ バイスにおいて対極(電極)が果たす役割は大きく他のデバイスへの波及へも期待 できる。特に電気化学デバイスにおいて酸化還元を行う対極は重要である。

1章では本論文の序論として色素増感太陽電池の研究背景などについて記載した。

2 章では、対極に金箔を用いた色素増感太陽電池が機能するかどうかについて検 討した。金箔な特異な表面構造により、金板やスッパタされた金箔よりも高い発電 効率を発現することが示された。金板は、平坦な表面であるため低い発電効率とな った。つまり、延伸されたのみの金板では発電効率が低下するため特異な構造を持 つ金箔ではないと高い効率が発現しないことが示された。また、金箔対極の製造コ ストは金箔を基板に貼るだけなので低く抑えられ、低融点材料など基板材料、基板 形状・大きさを選ばない。さらに、金箔は意匠性が高く発電以外の用途としても見 込める。

3 章では、従来の安価で高性能を発揮するヨウ素電解質に対して箔使用するため に、対極に白金箔を用いた。この白金箔が色素増感太陽電池の対極として機能する かどうかについて検討した。白金箔な特異な表面構造により、白金板やスッパタさ れた白金箔よりも高い発電効率になることが示された。また、白金箔対極の製造コ ストは安価に抑えられる。金箔同様に意匠性が高く発電以外の用途としても見込め る。また、金箔・白金箔ともにこれまでの装飾用の用途ではなく、新たな工業的な 用途を見出した。また、金箔・白金箔は意匠性やプレミアム感があるため、屋根に 置くだけの太陽電池ではなく屋内のオブジェ等に利用されることが期待できる。そ の一例を図 5-1 に示す。これは、石川県内中小企業と共同で作製したオブジェを試 作したものである。

4 章では、ワンステップ浸漬法による対極作製方法について検討した。スパッタ された白金膜と同等の発電効率を得ることができ、対極作製のコストをさげても効 率が低下しないことを示せた。白金と保護材である有機分子(MTS)が混在する懸 濁液において、MTS の量が重要であると考えられる。MTS の量が多い場合には、 白金ナノ粒子が形成され白金の周りは全て MTS で覆われる。そのため、白金は反 応サイトがなくなってしまう。一方、MTS が少ない場合では白金ナノ粒子を完全に 形成することが出来ずに反応サイトが残るために白金が機能すると考えられる。

本研究を通し、色素増感太陽電池のさらなる、高性能化に向けた作製手法を提案 する。それは、マルチ型色素増感太陽電池(多数の色素増感太陽電池を重ねること で、色素が吸収する波長領域を広げて高効率化を実現)である(図 5-2)。マルチ型は 数多く提案されているが、本研究で開発した透過度が高いワンステップ浸漬法によ る対極を使用することで、低コストかつ高効率を発現することが期待できる。

さらに、成果の発展性として今回研究した白金対極は水素燃料電池における電極 触媒や自動車等における排ガス浄化触媒としても利用可能だと考えられ、白金触媒 が使用されている多々の分野で利用できると考える。



図 5-1 色素増感太陽電池を用いたオブジェ



図 5-2 マルチ型色素増感太陽電池

参考文献

- [1] 電力中央研究所報告:Y06(2017)
- [2] 経済産業省資源エネルギー庁:第 223-1-4(2016)
- [3] 経済産業省 資源エネルギー庁 総合エネルギー統計
- [4] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構ホームページ http://www.nedo.go.jp/library/pv2030_index.html
- [5] H. Tributsch, H. Gerisher, *ibid.*, **73**, 850 (1969).
- [6] H. Tributsch, *ibid.*, **73**, 582 (1969).
- [7] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Ayanami, *Nature*, 261,402 (1976).
- [8] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [9] N. Papageorgiou, W. F. Maier, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* 144, 876 (1997).
- [10]N. Papageorgiou, Coord. Chem. Rev. 248, 1421 (2004).
- [11] F.Cao, G.Oskam, C.Searson, J.Phys.Chem., 99, 17071(1995)
- [12] U.Bach, eat al., *Nature*, **395**, 583(1998)
- [13] G. K. Mor, K. Shankar, M.Paulose, O. K. Varghese, C.A. Grimes, Nano Lett. 6, 2(2006)
- [14] T.Yoshida, J.Yoshimura, M.Matui, T.Sugiura, H.Minoura, MRS-J.,24,497(1999)
- [15]H. Nusbaumer, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **105**, 10461 (2001).
- [16] S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, and C. A. Bignozzi, J. Am. Chem. Soc. 124, 11215 (2002).
- [17] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. I. Fujisawa, and M. Hanaya, Chem.

Commun. **51**, 15894 (2015).

[18] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, T. Kyomen, and M. Hanaya, *Chem. Commun.* 51, 6315 (2015).]

[19] A. Yun, A. Hagfeldt, and T. Ma, *Adv. Mater.* **26**, 6210 (2014).

[20] M. Wu and T. Ma, J. Phys. Chem. C 118, 16727 (2014).

[21] J. K. Chen, K. X. Li, Y. H. Luo, X. Z. Guo, D. M. Li, M. H. Deng, S. Q. Huang, and Q. B. Meng, *Carbon* 47, 2704 (2009).

[22] T. N. Murakami et al., J. Electrochem. Soc. 153, A2255 (2006).

[23] S. Q. Fan, B. Fang, J. H. Kim, B. Jeong, C. Kim, J. S. Yu, and J. Ko, *Langmuir* 26, 13644 (2010).

[24] J. G. Nam, Y. J. Park, B. S. Kim, and J. S. Lee, Scr. Mater. 62, 148 (2010).

[25] W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, and J. S. Song, ACS Appl. Mater. Interfaces1, 1145 (2009).

[26] J. D. Roy-Mayhew, D. J. Bozym, C. Punckt, and I. A. Aksay, ACS Nano 4, 6203(2010).

[27] Z. Li, B. Ye, X. Hu, X. Ma, X. Zhang, and Y. Deng, *Electrochem. Commun.* 11, 1768 (2009).

[28] S. Ahmad, J. H. Yum, X. Zhang, M. Gr "atzel, H. J. Butt, and M. K. Nazeeruddin, J. Mater. Chem. 20, 1654 (2010).

[29] Liping Zhao, Yongjin Li, Zhifu Liu, Hiroshi Shimizu, *Chemistry of Materials*22, 21(2010)

[30] G. Q. Wang, R. F. Lin, Y. Lin, X. P. Li, X. W. Zhou, and X. R.Xiao, *Electrochim. Acta* **50**, 5546 (2005).

[31] T. C. Wei, C. C. Wan, and Y. Y. Wang, Appl. Phys. Lett. 88, 103122(2006).

[32] T. C. Wei, C. C. Wan, Y. Y. Wang, C. M. Chen, and H. S. Shiu, *J. Phys. Chem. C*111, 4847 (2007).

[33] J.-L. Lan, Y. Y. Wang, C. C. Wan, T. C. Wei, H. P. Feng, C. Peng, H.-P. Cheng,Y.-H. Chang, and W.-C. Hsu, *Curr. Appl Phys.* 10, S168 (2010).

[34] J.-L. Lan, C.-C. Wan, T.-C. We, W.-C. Hsu, C. Peng, Y.-H. Chang, and C.-M.Chen, Int. *J. Electrochem. Sci.* 6, 1230 (2011).

- [35] C. Narita, A. Endo, Y. Shimode, and K. Yamada, *Mater. Sci. Appl.* 5, 81(2014).
- [36] T. Wada, N. Takahashi, M. Demura, and T. Kameyama, *Nendo Kagaku* 42,89(2002).
- [37] K. Kitagawa, Materia Japan 33, 1299 (1994).
- [38] O. V. Shulga, K. Jefferson, A. R. Khan, V. T. D'Souza, J. Liu, A. V.Demchenko,
- and K. J. Stine, Chem. Mater. 19, 3902 (2007).
- [39] R. Zhang and H. Olin, *Materials* 7, 3834 (2014).
- [40] K. Nishio and H. Masuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 86, 1144 (2013).
- [41] M. Hakamada, Y. Chino, and M. Mabuchi, *Nihon Kinzoku Gakkaishi* 75,42(2011).
- [42] W. Maiaugree, S. Lowpa, M. Towannang, P. Rutphonsan, A. Tangtrakarn, S. Pimanpang, P. Maiaugree, N. Ratchapolthavisin, W. Sang-Aroon, W.Jarernboon, and V. Amornkitbamrung, *Sci. Rep.* 5, 15230 (2015).
- [43] A. Morag, T. Golub, J. Becker, and R. Jelinek, *J. Colloid Interface Sci.* 472,84 (2016).
- [44] T. C. Wei, C. C. Wan, Y. Y. Wang, C. M. Chen, and H. S. Shiu, J. *Phys. Chem. C*111, 4847 (2007).
- [45] Y. Wang, M. Wu, X. Lin, Z. Shi, A. Hagfeldt, and T. Ma, *J. Mater. Chem.*22, 4009 (2012).
- [46] M. R. Al-bahrani, W. Ahmad, H. F. Mehnane, Y. Chen, Z. Cheng, and Y.Gao, *Nano–Micro Lett.* **7**, 298 (2015).
- [47] T. L. Hsieh, H. W. Chen, C. W. Kung, C. C. Wang, R. Vittal, and K. C. Ho, J.

Mater. Chem. 22, 5550 (2012).

[48] C. E. Cheng, Z. K. Lin, Y. C. Lin, B. C. Lei, C. S. Chang, and F. S. S.Chien, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 012301 (2017).

- [49] D. V. Pugh, A. Dursun, and S. G. Corcoran, J. Mater. Res. 18, 216 (2003).
- [50] D. V. Pugh, A. Dursun, and S. G. Corcoran, *J. Electrochem. Soc.* 152, B455(2005).
- [51] K. D. Harris, J. R. McBride1, K. E. Nietering, and M. J. Brett, *Sens. Mater.***13**, 225 (2001).
- [52] M. Kanehara, E. Kodzuka, and T. Teranishi, J. Am. Chem. Soc. 40, 13084(2006).
- [53] J. Peng, X. Sishen, Y. Jiannian, H. Shengtai, Z. Haoxu, S. Dongxia, P. Shijin, and G. Hongjun, *Chin. Sci. Bull.* 46, 996 (2001).
- [54] J. Yang, J. Y. Lee, T. C. Deivaraj, and H.-P. Too, *Langmuir* 19, 10361(2003).
- [55] M. Hara, K. Asami, and K. Hashimoto, *Electrochim. Acta* 28, 1073 (1983).
- [56] J. S. Hammond and N. Winograd, *J. Electroanal. Chem.* **78**, 55 (1977).
- [57] X. Y. Fu, Y. Wang, N. Z. Wu, L. L. Gui, and Y. Q. Tang, *J. Colloid Interface Sci.*243, 326 (2001).
- [58] C. Liu, G. Li, D. R. Kauffman, G. Pang, and R. Jin, *J. Colloid Interface Sci.*423, 123 (2014).
- [59] S. Sivaramakrishnan, P.-J. Chia, Y.-C. Yeo, L.-L. Chua, and P.-H. Ho, *Nat.Mater.*6, 149 (2007).

参考論文

- Gold leaf counter electrodes for dye-sensitized solar cells"
 <u>Kazuhiro Shimada</u>, Takeshi Toyoda
 Japanese Journal of Applied Physics 57, 03EJ04 (Jan.2018) [査読有]
- 2. "Platinum counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by one-step dipping process"

<u>Kazuhiro Shimada</u>, Takeshi Toyoda, Md. Shahiduzzaman, Tetsuya Taima Japanese Journal of Applied Physics **58**, 124001 (Nov.2019) [査読有]

3."Platinum leaf counter electrodes for dye-sensitized solar cells"

<u>Kazuhiro Shimada</u>, Md. Shahiduzzaman, Tetsuya Taima Japanese Journal of Applied Physics **59**, SDDC07 (Jan.2020) [査読有]

国際会議発表

Platinum leaf counter electrodes for dye-sensitized solar cells

Kazuhiro Shimada, Md. Shahiduzzaman, Tetsuya Taima

10th International Conference on Molecular Elactronics & BioElectronics, Nara, Japan, June 2019. 本研究をまとめるにあたり多くの方々のご指導をいただきましたことをここに深 く感謝します。

本研究を進めるにあたり、金沢大学ナノマテリアル研究所 當摩哲也教授には指 導教員並びに本論文の主査として多くのご助言、ご指導をいただきました。深く感 謝いたします。モハメドシャヒドゥザマン特任助教には、終始適切なアドバイスと 有益な議論をして頂き、感謝いたします。本研究を進めていく上で、金沢大学當摩 研究室、高橋・中野研究室、辛川研究室、山口研究室の学生の皆様にはお世話にな りました。色素増感太陽電池のセル作製に関しまして、適切なアドバイスを頂いた 東京大学先端科学技術研究センターの瀬川教授、内田特任教授に深く感謝します。

石川県工業試験場には、山下場長、道畠技術次長には温かく見守って頂き、博士 課程に進学できる機会を与えて頂きました。多くの上司、特に沢野井部長、多くの 先輩方・後輩方にご協力して頂いたことに深く感謝いたします。

最後に、見守り励ましてくれた家族(妻、子二人)に感謝の意を表します。

末筆ながら、ここに謝辞とさせて頂きます。

2020年 嶋田 一裕