

新たな機能性を目指した色素増感太陽電池の試作と評価

-ロゴ・フレキシブル・キャパシター付-

梅田孝男^{*1}, 竹下達哉^{*2}, 大西宣彰^{*2}, 原 道寛^{*3}

Fabrication and Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells of the New Functions -Logo / Flexible / with Capacitor-

Takao UMEDA^{*1}, Tatsuya TAKESHITA^{*2}, Noriaki OONISHI^{*2}, Michihiro HARA^{*3}

^{*1} Technical support center, Fukui University of Technology

^{*2} Student of Department of Environmental and Biological Chemistry, Fukui University of Technology

^{*3} Department of Environmental and Biological Chemistry, Fukui University of Technology

We demonstrated the fabrication and characterization of dye-sensitized solar cell, consisting of the *cis*-bis(isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) using the logo, the polyethylene naphthalate films and a capacitor. The solar cells using the logo and the films as flexible devices had a power conversion efficiency (PCE) of ~1.0 % under AM 1.5 illumination at $100 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$. The results indicate that our techniques to produce photovoltaic cells for eco-devices can be used for future research on the application of biomass material devices. The dye-sensitized solar cell with capacitor stored electricity under the sunlight irradiation, which enable it to operate a motor inside the darkness.

Key Words : Dye-Sensitized Solar Cells, Logo, Flexible, Capacitor

1. 緒 言

「Renewables 2013 GLOBAL STATUS REPORT(自然エネ世界白書 2013)⁽¹⁾」による太陽光発電の報告では、2012年に世界の太陽光発電市場が 100 GW に到達し、新規導入が約 30 GW で、急速に普及がすすんでいることが報告されている⁽²⁾。また、野立て型や屋根併設型の太陽光発電などからルーバー一体型⁽³⁾、窓ガラス一体型⁽⁴⁾、シャッター一体型⁽⁵⁾に至るまで、身近な存在になりつつある。現在、次世代太陽電池である有機系太陽電池の実証実験が NEDO などにより実証試験⁽⁶⁾が始まっている。太陽電池の研究開発において、次世代結晶シリコン太陽電池⁽⁷⁾、薄膜シリコン太陽電池⁽⁸⁾、薄膜化合物型太陽電池⁽⁹⁾、集光型太陽電池⁽⁹⁾、有機薄膜⁽¹⁰⁾および色素増感型⁽¹¹⁾の有機系太陽電池の変換効率はそれぞれ、18%、15%、19%、44.4%、13%が報告されている。また、我々も有機系太陽電池の報告をしている⁽¹²⁾。

今回対象の色素増感太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cells ; DSSC)は、カラフルで、フレキシブルおよび低コスト化が見込まれる有機系太陽電池の一つである。DSSC は 1991 年にスイス・ローザンヌ工科大学(EPFL)の Graetzel らによって発表された電池で、光電変換率は 10 % と非常に高く、シリコン系太陽電池より製造コストが安価である等の理由により一躍世界的に注目を浴びた⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。また、より安価で軽量の素子を作製するために、導電性板ガラスを用いない有機薄膜素子やフレキシブル素子の研究が積極的に進められている⁽¹⁵⁻¹⁸⁾。最近では、天然高分子であるセルロース(紙)の太陽電池開発⁽¹⁹⁾やフィルム・アルミニウムを用いた薄層フレキシブル素子の開発⁽²⁰⁾⁽²¹⁾と同時に、銅のドーピングによるテルル化カドミウムを用いた DSSC やペロブスカイト太陽電池の開発や要素研究において DSSC に用いた染料の吸収スペクトルなどの光特性の面からの検討が行われ、安価で高効率な素子性能の実現が検討されている⁽¹⁶⁻²⁵⁾。

DSSC は光を照射することによって色素(代表的な色素 ; *cis*-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) : N_3 (Fig.2))が特定の波長の光を吸収し、色素中の(HOMO バンド)電子(e^-)を励起する。励起された e^- は直ちに酸化チタン(TiO_2)導電性バンドへ移動し、その後導線とその途中にある負荷を通過して陽極に流れる。陽極表面近くではヨウ素(I_2)が e^- によってヨウ化イオン(I^-)に還元され、 I^- は陰極表面上の色素に残っていた正孔で再び酸化され I_2 になる。このようなサイクルが成り立ち、電流が流れ電池として機能する(Fig.1)⁽²⁾。

* 原稿受付 2014 年 2 月 27 日

^{*1} 福井工業大学 テクニカルサポートセンター

^{*2} 福井工業大学 環境生命化学科学生

^{*3} 福井工業大学 環境生命化学科

E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

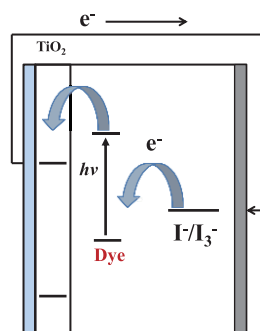


Fig.1 Schematic illustration of the working principle of DSSC.

本研究では、次の3つの機能に着目し、個々の要素研究を行った。1)意匠性を持たせた素子開発。2)フレキシブルな素子開発。3)キャパシター付素子開発。である。まず、1)意匠性を持たせた素子開発について、DSSCが無機の太陽電池に比べて、比較的容易に色素を変えることで、素子の色を自在に変えることができる特徴がある。今後、民生用として太陽電池がより世の中に普及するためには、光電変換の効率向上も重要であるが、窓や服、帽子など身の回りのものへの適応力が問われると考えられる。そこで、我々は普段の出前授業用のDSSCに、「FUT ロゴ」のついた素子開発を試み、その素子の作製過程より、技術の確立を試みた。次に、2)フレキシブルな素子開発について、主流のシリコン系太陽電池は一般的に導電性ガラス基板上を用いて、強固なデバイスが作られている。その一方、用途がフラットな場所に限定され、用途拡大にはフレキシブル性が避けて通れない。導電性プラスチックの普及に伴いプラスチックの電子部品等への用途が広がっている。そのような中で、DSSCも導電性プラスチックを用いて研究開発が報告され、TiO₂を塗布し、作製することが可能となった。そのような中で、我々はPENフィルムに着目した。ペットボトルに使用されているPETがベンゼン環を一つのフタル酸の骨格としているのに対して、PENフィルムはナフタレン環の骨格が含まれているため、剛直性が高く耐熱性にすぐれており、PETに比べて薄肉化でき、液晶パネルの輝度向上フィルムや耐熱コンデンサーなどに使用されている。また、フレキシブルDSSCの作製の際は、その基盤となるPENフィルム上に、TiO₂を焼成させる必要があるため、一定の耐熱性、また、電解液を使用するため耐薬品にすぐれていることを考慮し、PENフィルムを選択し、PENフレキシブル素子の開発を行い、技術の確立を目指した。最後に、3)キャパシター付素子開発について、太陽電池は光のないところでは発電できず、プロペラなどの動作を確認できない。また、室内においても室内光程度の光量では電流が少なく、動作を確認するためには手持ちの強力なライトを使用し、動作させている。今後、蓄電池などを用いて光エネルギーを蓄え、真の意味で、クリーンな電気エネルギーとして使用をすることが重要であると考えた。しかし、通常の蓄電池を充電するためには、電圧が一定以上必要であり、既存の色素増感太陽電池(DSSC)単体では不向きである。そのため、蓄電性能がより期待できる電荷二重層キャパシターの組み込みを考え、低電圧でありながら、出前実験程度の時間に耐えられる数分間のプロペラの動作が確認できるように自作したDSSCとキャパシターを組み合わせた素子の試作を行った。

最終的に、今回の1,2,3)の要素研究をもとに、小中学生の理科離れの増加に対処するため、少しでも科学に興味・関心を抱けるような光キャパシター付の陰極表面にロゴマークを施し、反対側が透けて見えるシースルー型及び軽量・フレキシブル化(PEN)フィルムを電極に用いたDSSCキットを作製し、教材をはじめとした実用性を意識した素子開発の基盤技術の確立することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 ロゴマークを施したDSSCの作製

2.1.1 ロゴマーク塗布用スクリーンの作製

ジアゾ感光乳化剤 EX(新日本造形株式会社製)を、暗所にてテトロン製スクリーン(150 メッシュ 新日本造形株式会社)にヘラを用いて均等に薄く塗布し乾燥した後、パソコンなどで作製したロゴマークを印刷したOHPシートをスクリーンに固定し、ミニ感光焼き付け器(新日本造形株式会社製)にて約3分半紫外光を照射し、テトロン製スクリーンにロゴマークを焼き付けた(Fig.3)。

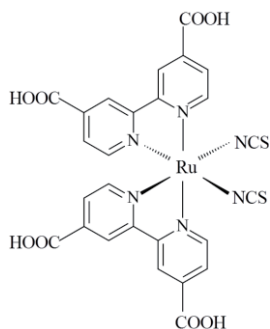


Fig.2 Structure of N_3 dye.



Fig.3 Logo(OHP sheet and Teteron screen, respectively).

2.1.2 酸化チタンペーストの作製

秤量した 4.0×10^3 kg の TiO_2 (P-25 日本エアゾル株式会社製) に、硝酸水 pH 1.0 (和光純薬工業株式会社製) 9×10^{-6} dm³、アセチルアセトン (和光純薬株式会社製) 4.0×10^{-4} dm³、PEG#1000 (ナカライテスク株式会社製) 5.0×10^{-4} dm³、ジルコニアボール (株式会社ニッカトー製) 4.0×10^{-2} kg をそれぞれ加えた後、ロックンミル (株式会社セイワ技研) で 2 時間振とうして TiO_2 を分散させた。トリトン X-100 (ナカライテスク株式会社製) を 2.0×10^{-4} dm³ 加えた後、さらに 10 分間振とうし、攪拌・脱泡機 (株式会社シンキー製) を用いてペーストがスクリーンプリントに適した粘度になるように調整した。

2.1.3 陰極の作製

洗浄処理を施したガラス基板 (導電性板ガラス FTO 旭ガラス株式会社製) の導電面に、前工程において作製したスクリーンの上面からペーストを盛り、ゴムヘラなどでスキージーを行い TiO_2 薄膜の塗布をした。80 °C のプレートヒーター上で初期乾燥をした後、マッフル炉 (株式会社デンケン) にて 440 °C で 60 分間焼成した。

2.1.4 素子の組み立て

N_3 溶液 (3×10^{-4} M) に基板を浸漬し、35 °C に設定した恒温槽 (IC-300A) に一昼夜浸漬し色素を付着させた。Pt ガラス基板 (陽極) の導電面と TiO_2 塗布面 FTO ガラス基板 (陰極) を合わせ、クリップで固定した後、電極間に I_2 電解液を注入して素子を組み立てた (Fig.4)。また、ロゴマーク入りの DSSC に太陽光を照射することで、実際にプロペラ (Maxon, DC



Fig.4 FTO-coated glass/ TiO_2 paste/ N_3 dye.

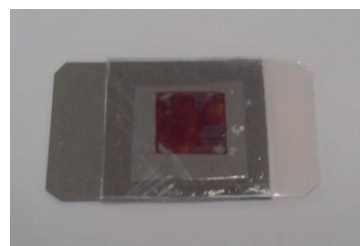
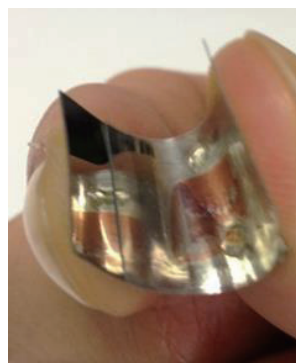


Fig.5 Flexible device of DSSC using PEN film.

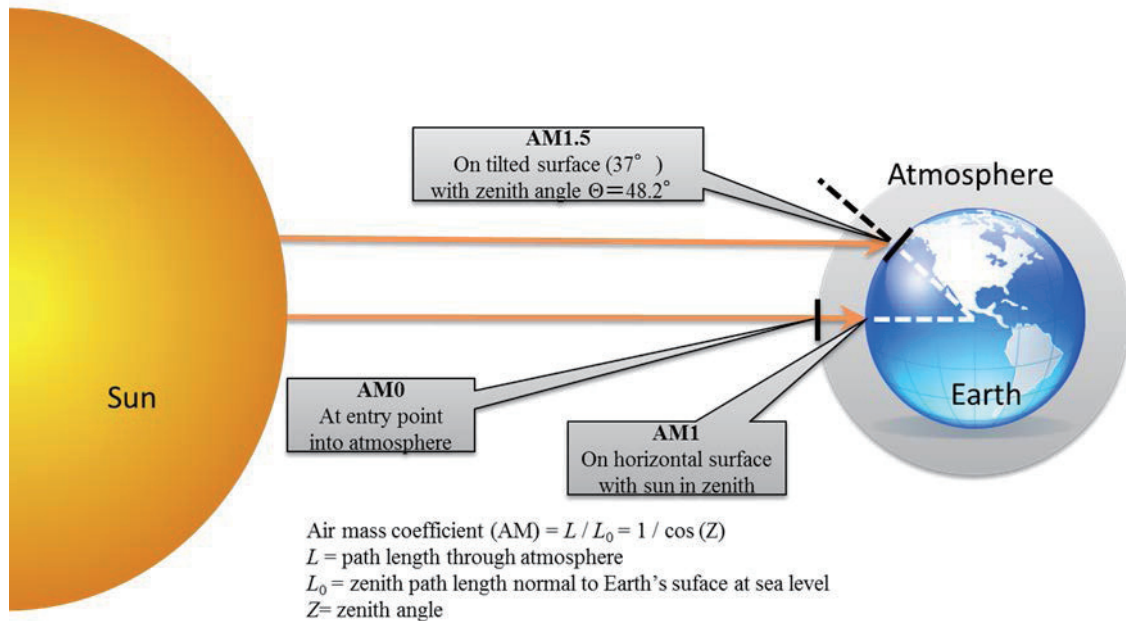


Fig. 6 The path length in units of Air mass, and schematic showing where AM 0, AM 1.0, and AM 1.5 irradiation is found on Earth as well as how the air mass coefficient is determined for other locations on Earth.

motor A2520)が回転するのを確認した。

2.2 PEN フィルムを用いた DSSC の作製

洗浄処理を行った PEN フィルム (PEN, ペクセル・テクノロジーズ株式会社; 厚み 200×10^{-6} m, シート抵抗 $15 \Omega/\square$) に TiO_2 ペースト (ペクセル・テクノロジーズ株式会社) をスキージ法により塗布した。その後、マッフル炉を用いて 180°C で 1 時間焼成し、 N_3 色素 (3×10^{-4} M) を吸着させた。 N_3 色素の吸収スペクトルを分光光度計 (HITACHI, U-3310) により測定した後、PEN フィルム電極と白金電極 (DSSC 用対極触媒付きフィルム) を熱融着フィルムにより封止して、素子を作製した (Fig.5)。この色素面積は $25 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ に調整し、電極の封止には熱融着フィルム (三井デュボンケミカル; ハイミラン) を使用した。作製した素子について、擬似太陽光 (USHIO Optical Modulex : 500) (AM 1.5, $100 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$) 照射下での電流 (J)-電圧 (V) 特性を直流電圧-電流モニター (Advantest, R6243) を用いて測定した。得られた J - V 曲線より最適動作電流密度 (J_{max})、短絡電流密度 J_{sc} (short-circuit current density)、最適動作電圧 (V_{max})、開放端電圧 V_{oc} (open-circuit voltage)、最適動電力 (P_{max})、曲線因子 (FF)、変換効率 (η) を算出し、製作した素子の性能評価を行った。

2.3 評価方法

DSSC に疑似太陽光を照射し、DSSC の正極と負極に可変抵抗器 (負荷) を接続し、可変抵抗器に流れる電流が出力電流として電流計で評価される⁽²⁾。また可変抵抗器の両端の電圧が出力電圧であり、電圧計で測定する。可変抵抗器を無限大の抵抗値から 0Ω まで変化させて、出力電圧と電流の関係を図示する。これが出力特性となる。抵抗が無限に大きい時の電圧は V_{oc} と標記される。抵抗器が 0Ω のときの電流は短絡電流といい、 I_{sc} (short-circuit current) と標記される。 V_{oc} は DSSC が出せる最大の電圧であり、 I_{sc} は DSSC が出せる最大の電流である。 J_{sc} は電流密度であり、短絡させた場合の単位面積当たりの電流 (Am^{-2}) を示している。最適動作点とは、動作電力が最大になる点である、そこでの電流、電圧、電力をそれぞれ最適動作電流 (J_{max})、 V_{max} 、 P_{max} と呼ぶ。 J_{max} 、 FF と η はそれぞれ、最適動作点での電流密度、高いほど出力が高いことを示す (式 1) 値、光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率を示す。また、 I_0 は入射光強度 ($100 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$) である。

$$FF = \frac{V_{\text{max}} \times J_{\text{max}}}{V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}}} \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{I_0} \times FF \times 100 = \frac{P_{max}}{I_0} \times 100 \quad (2)$$

太陽光は空気を通して地表に届くが、地表に対して垂直に光が届いたとき、すなわち雲ひとつない快晴で、赤道付近で太陽が真上にあるときの、地表での太陽光のスペクトルをエアマス1.0(AM 1.0)と呼ぶ。実際には日本や欧米などの多くの国が存在する中緯度地帯での実用を想定して、AM 1.0の光に対して、空気層を1.5倍通過して届く光のスペクトルをAM 1.5 と呼び、太陽電池の性能評価に広く使われている(Fig. 6)。

3. 結果・考察

3.1 ロゴマークを施した DSSC の評価

作製した色素増感太陽電池に疑似太陽光を照射した時の J - V 特性を観測した。素子性能は、 J_{max} 、 J_{sc} 、 V_{max} 、 V_{oc} 、 P_{max} 、 FF 、 η それぞれ、 $17.7 \times 10^{-3} \text{ A m}^{-2}$ 、 $5.00 \times 10^{-3} \text{ A m}^{-2}$ 、 0.34 V 、 0.67 V 、 $6.01 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$ 、 0.30 、 0.96% と算出された(Table 1)。

当初目的とした、若年層の注目を集め、また科学に対して一層の親しみ与える事の出来るロゴマーク入りの DSSC の作製を試みた。当研究室で作製している再現性を重視(スピコート法)した DSSC より、今回試作した DSSC の変換効率(η)は向上し、約 1.0% を示した。このことはプリントスクリーン法による薄膜生成上の特性であり、塗布面の TiO_2 の膜厚(約 $14 \times 10^{-6} \text{ m}$)がスピコート法で作製した膜厚($5 \times 10^{-6} \text{ m}$)より厚く、この膜厚の差が TiO_2 膜の活性度(表面積)、色素付着量に影響したと考えられる。このことにより、光の吸収量の増加やキャリア生成の増大につながり結果的に変換効率(η)が増加したと考えられる。作製した DSSC の変換効率(η)は比較的低い値ではあるが、オープンセルで簡単に組み立てる事や好きなロゴマークを入れることができる事から実際に組み上げた際に、プロペラの動作を確認できる事など教育機関による環境教育や地域貢献活動等で、子供から大人を対象とした環境教育において使用する教材としては十二の性能であると考えられる。今後、地域や団体に合わせたロゴマーク入りの DSSC を体験者が自ら組み上げ、太陽光を照射することでプロペラが勢よく回る光景が予想され、児童・生徒の心を引きつけるには十分魅力的であると考えられる。また、ロゴマークの作製やスクリーンの塗布および短時間で可能な一連の組み立て作業等を通して、子供たちや科学を苦手としている大人にとって楽しい科学的体験実験のひとつを提供できると確信している。

3.2 PEN を用いた DSSC の評価

PEN フィルムを用いて作製した DSSC 素子の大きさは $13 \times 10^{-3} \text{ m} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}$ 程度の大きさで、薄層・軽量の素子が完成した。また、指の力で曲げても壊れることがないフレキシブル性を示した。作製した DSSC の吸収スペクトル、疑似太陽光照射により得られた J - V 曲線(Fig.7)を示し、Table 2 に疑似太陽光照射下における素子性能を示す。また、 N_3 色素($5 \times 10^{-2} \text{ M}$, saturated)の吸収極大波長は $520 \times 10^{-9} \text{ m}$ 付近に観測された(Fig.7)。吸収極大波長での吸光度(Abs.)は約 0.85 を示した。このスペクトルから N_3 色素が TiO_2 表面に付着し、可視光および紫外光を極大波長で約 86% を吸収していることがわかる。また、吸収スペクトルより、緑および青色の光を吸収しているため、入射光面のデバイスの色は赤色を示すこともわかる。 $25 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ の素子を 1 cm^2 に換算した時の素子性能は、 I 、 J_{sc} 、 V_{oc} 、 P_{max} 、 FF 、 η それぞれ、 $0.55 \times 10^{-3} \text{ A}$ 、 $2.28 \times 10^{-3} \text{ A m}^{-2}$ 、 0.74 V 、 $0.93 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$ 、 0.55 、 0.93% と算出された。現在、作製方法はPEN フィルムを用いた DSSC の作製方法とは異なっているが、FTO ガラス基板を用いた DSSC の変換効率は本研究室の技術で、変換効率(η)約 3% を示している。今後は、ガラスと同様に、PEN フィルムの素子性能の向上も期待でき、FTO ガラス基板を用いた DSSC の作製方法を応用していく予定である。また、石油由来のPEN フィルムの代わりに、バイオマス材料由来のフィルムへの応用展開が期待され、デバイスの材料や製造過程での環境負荷軽減に対してのアプローチのきっかけとなるで

Table 1 Device performance under 1.5 AM illumination at 100 mW cm^{-2} .

$J_{max} (\text{A m}^{-2})$	$J_{sc} (\text{A m}^{-2})$	$V_{max} (\text{V})$	$V_{oc} (\text{V})$	$P_{max} (\text{W m}^{-2})$	FF	$\eta (\%)$
17.7×10^{-3}	5.00×10^{-3}	0.34	0.67	6.01×10^{-3}	0.30	0.96

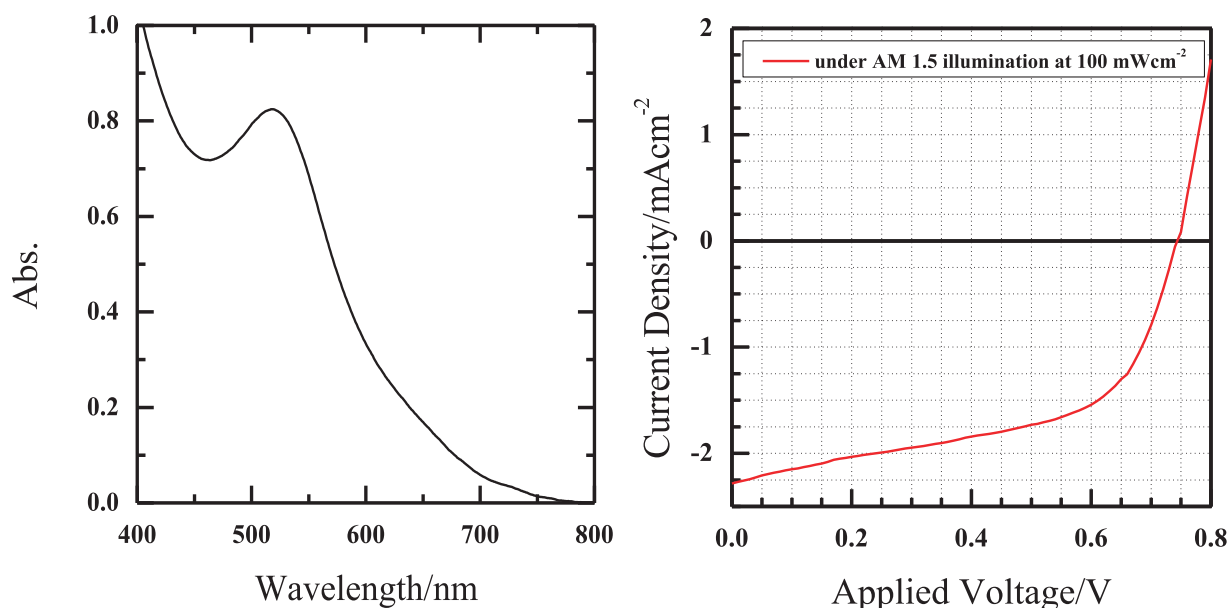


Fig.7 Left) Absorption spectrum of DSC using PEN film. Right) J - V Characteristics under 1.5 AM illumination for PEN film/ TiO_2 paste/ N_3 dye/heat sealing film/Pt.

あろう。

3.3 光キャパシターを用いた DSSC の評価

光キャパシターを用いた DSSC の概略図 (Fig.8) と光キャパシターにより電流が流れることでプロペラが回転した時の DSSC を Fig.9 に示す。作製したシースルーの FTO ガラスデバイスに太陽光・疑似太陽光を照射することで、電気二重層コンデンサーに 2.5 V , 4.7 F の容量を蓄電することができる。また、逆流防止のためにショットキーバリアダイオードを取り付けた。光キャパシターの効果により光照射下でなくてもプロペラを回転し続ける事が確認できた。性能評価として電池の受光面積が $28 \times 10^{-3} \text{ m} \times 24 \times 10^{-3} \text{ m}$ のシースルー DSSC に、1 分間疑似太陽光 ($100 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$) を照射し、光キャパシターに蓄電した結果、蓄電した電気で約 3 分 30 秒間プロペラを回転させる事を確認できた。これは環境教育や地域貢献活動における科学実験等での実演に十分耐えられる時間である。よって、今回のデバイスは DSSC で発電した電気をキャパシターに蓄電するキャパシター付として開発ができ、今後、フレキシブルな素子の開発と共に実用化の研究が進められていく可能性を示唆した。

4. 結 言

本研究では、子供たちや科学を苦手としている大人の心を引きつける事の出来るロゴマーク入りの DSSC の作製、PEN フィルムを用いた軽量・フレキシブルな DSSC の作製、およびキャパシターを用いた DSSC の作製を検討した。

ロゴマーク入りのオープンセルの DSSC で、実際に組み上げた際にはプロペラの動作を確認できる素子を開発し、地域貢献活動や環境教育における教材としては十二分の性能をもち、子供たちや科学を苦手としている大人にとって楽しい科学的体験実験のひとつを提供できると確信している。また、PEN フィルムを用いた軽量でフレキシブルな DSSC で、約 1 % の変換効率 (η) を得る技術を確認することができた。石油由来の PEN フィルムの代わりに、バイオマス材料

Table 2 Device performance under 1.5 AM illumination at $100 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}}$ (nm)	S (m^2)	I (A)	J_{sc} (A m^{-2})	V_{oc} (V)	P_{max} (W m^{-2})	FF	η (%)
518×10^{-9}	24.0×10^{-6}	0.55×10^{-3}	2.28×10^{-3}	0.74	0.93×10^{-3}	0.55	0.93

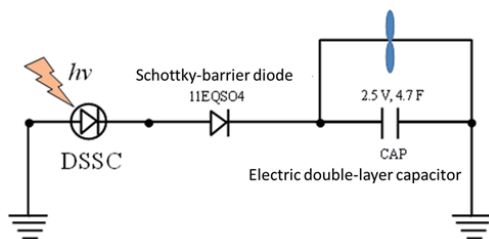


Fig.8 Schematic diagram of DSSC using electric double-layer capacitor.



Fig.9 DSSC with electric double-layer capacitor.

由来のフィルムへの応用展開が期待され、デバイスの材料や製造過程での環境負荷軽減に対してのアプローチのきっかけとなると考えられる。また、キャパシターを用いた DSSC を作製し、発電した電気をキャパシターに蓄電することで太陽光照射下でなくても、プロペラを回転させられるほどの電流が流れる事を確認した。この素子ではフレキシブルな素子の開発と共に実用化や教材として研究が進められていく可能性を示唆した。

謝 辞

本研究は、福井工業大学特別研究費クラスタ研究の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

文 献

- (1) A. Zervos, "Renewables 2013 GLOBAL STATUS REPORT" (2013), p 14.
- (2) 桑野幸徳, 近藤道雄, "図解 最新太陽光発電雄すべて" (2009), 株式会社 工業調査会.
- (3) 株式会社竹中工務店, "有機系太陽電池一体型ルーバーの実証実験を技術研究所で開始", <http://www.takenaka.co.jp/news/2013/11/01/index.html> (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (4) SHARP, "新本社ビルの窓に合計 962 枚、約 2,000 m²の太陽光発電パネル昼間のオフィス照明に必要な電力相当", <http://www.sharp.co.jp/business/cms/images/000017690.pdf> (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (5) 三和シャッター工業, "「マドモア スクリーン S ソーラータイプ」発売", <http://www.sanwa-ss.co.jp/info/p-list/000263.html> (参照日 2013 年 2 月 28 日).
- (6) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, "有機系太陽電池の実証試験がスタート", http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100212.html (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (7) 河合基伸, 日経エレクトロニクス, "【EU PVSEC】カネカが結晶 Si 型太陽電池でセル変換効率 24.2%、ヘテロ接合と Cu 配線で実現", http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100212.html (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (8) ZSW, "ZSW produces world record solar cell", <http://www.zsw-bw.de/uploads/media/pi18-2013-ZSW-WorldrecordCIGS.pdf> (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (9) (株)シクロケム, "シクロデキストリンとは? : 応用編", http://www.cyclochem.com/cd/o_005.html (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (10) 日. 河合基伸, "2015 年に変換効率 7%の有機薄膜太陽電池を量産、三菱化学に開発状況を聞く", <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20120927/242251/> (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (11) 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. Graetzel, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers", *Nature Chemistry*, Vol., No. (2014), pp. 242-247.
- (12) T. Umeda, K. Chujo, Y. Nomura, K. Tsuchida, M. Hara, S. Terashima, Y. Koji, H. Kageyama and Y. Shirota, "The effect of p-type doping on the performance of organic thin-film photovoltaic devices- m-MTDATA/C₆₀ and 2-TNATA/C₆₀ systems", *Journal of Photonics for Energy*, Vol. 1, No. (2011), pp. 011113/1-011113/11.
- (13) B. O'Regan and M. Graetzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal titanium dioxide films", *Nature (London)*, Vol. 353, No. 6346 (1991), pp. 737-740.

- (14) 荒川裕則, "色素増感太陽電池 普及版" (2007), シーエムシー出版.
- (15) M.-D. Zhang, H.-X. Xie, X.-H. Ju, L. Qin, Q.-X. Yang, H.-G. Zheng and X.-F. Zhou, "D-D- π -A organic dyes containing 4,4'-di(2-thienyl)triphenylamine moiety for efficient dye-sensitized solar cells", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, No. 2 (2013), pp. 634-641.
- (16) L. Kranz, C. Gretener, J. Perrenoud, R. Schmitt, F. Pianezzi, F. La Mattina, P. Blosch, E. Cheah, A. Chirila, M. Fella Carolin, H. Hagendorfer, T. Jager, S. Nishiwaki, R. Uhl Alexander, S. Buecheler and N. Tiwari Ayodhya, "Doping of polycrystalline CdTe for high-efficiency solar cells on flexible metal foil", *Nature Communications*, Vol. 4, No. (2013), Article number 2306.
- (17) H.-M. Lee, S.-B. Kang, K.-B. Chung and H.-K. Kim, "Transparent and flexible amorphous In-Si-O films for flexible organic solar cells", *Applied Physics Letters*, Vol. 102, No. (2013), p. 021914.
- (18) J. Hedley Gordon, J. Ward Alexander, T. Howells Calvyn, R. Martins Emiliano, A. Ruseckas, D. W. Samuel Ifor, A. Alekseev, A. Serrano Luis and G. Cooke, "Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells", *Nature Communications*, Vol. 4, No. (2013), Article number 2867.
- (19) 阪大産研, "太陽光発電する紙", http://main.spsj.or.jp/koho/61T_5..pdf (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (20) 積水化学工業株式会社, "世界初！室温プロセスでフィルム型色素増感太陽電池の試作に成功", http://www.sekisui.co.jp/news/2013/1239078_2281.html (参照日 2014 年 2 月 28 日).
- (21) J. Chang, Z. Ming Kam, Z. Lin, C. Zhu, J. Zhang and J. Wu, "TiO_x/Al bilayer as cathode buffer layer for inverted organic solar cell", *Applied Physics Letters*, Vol. 103, No. 17 (2013), pp. 173303/1-173303/5.
- (22) J. Zhao, X. Yang, M. Cheng, S. Li and L. Sun, "New Organic Dyes with a Phenanthrenequinone Derivative as the π -Conjugated Bridge for Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 25 (2013), pp. 12936-12941.
- (23) Q. Feng, X. Jia, G. Zhou and Z.-S. Wang, "Embedding an electron donor or acceptor into naphtho[2,1-b:3,4-b']dithiophene based organic sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, Vol. 49, No. 67 (2013), pp. 7445-7447.
- (24) O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin and H. J. Bolink, "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers", *Nature Photonics*, Vol. 8, No. 2 (2014), pp. 128-132.
- (25) D. Liu and T. L. Kelly, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques", *Nature Photonics*, Vol. 8, No. 2 (2014), pp. 133-138.

(平成 26 年 3 月 31 日受理)