The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高性能色素増感太陽電池の開発と要素材料及び応用技術開発
Author(s)	今若, 直人; 金山, 真宏; 岩田, 史郎 他
Citation	電気材料技術雑誌. 2014, 23, p. 5-23
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76902
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

高性能色素増感太陽電池の開発と要素材料及び応用技術開発

今若 直人[a]、金山 真宏[a]、岩田 史郎[a]、松林 和彦[a]、古田 裕子[a]、
柴川 晋一郎[a]、坂本 留美[a]、兒玉 由貴子[a]、吉野 勝美[a, b]

[a] 島根県産業技術センター　〒690-0816 島根県松江市北陵町1
[b] 大阪大学工学部電気電子情報工学科　〒565-0871 大阪吹田市山田丘2-1

低コストで意匠性の高い次世代太陽電池である色素増感太陽電池の実用化に向けた研究を行い、要素材料の開発から、セルの大面積化設計、プロセス技術の構築、モジュールの屋外発電性能試験などに取り組んだ結果、色素や封止材などいくつかの主要材料の開発に成功し、12×12cm^{2}の大面積セルでは高い発電性能、耐久性が確認された。屋外での発電試験においては低日射強度下での優位性、日射強度低下時の Vpm の高維持性、両面受光シースルーセルでの特徴的な出力傾向など、応用製品の展開に向けた有益な知見が得られた。

キーワード：色素増感太陽電池、太陽光発電、大面積化、スクリーン印刷、色素、封止材、耐久性、発電特性、実証試験、シースルー、意匠性

Development of dye-sensitized solar cell and its element materials with high performance and excellent durability.
– Design, fabrication, characterization and new fields application of colorful and designable solar cells. –

Naoto Imawaka[a], Masahiro Kanayama[a], Shiro Iwata[a], Kazuhiko Matsubayashi[a], Hiroko Furuta[a], Shinichiro Shibakawa[a], Rumi Sakamaoto[a], Yukiko Kodama[a] and Katsumi Yoshino[a, b]

[a] Shimane Institute for Industrial Technology
[b] Osaka University, the Department of Electronic Engineering

We have been engaging the development of dye-sensitized solar cells (DSC) toward its practical use, covering element material developments, cell enlargement design, production process establishment, and verification field-tests. As a result, we succeeded in developing several new materials including some dye sensitizers and electrolyte sealant. A production process of DSC large cells (12 x 12 cm^2) has been established and a high performance and durability of the large cells have been proved. Beneficial knowledge for DSC applications has been obtained through the field-test such as an advantage in output power under low irradiation, high stability of Vpm in decreasing irradiation and interesting output pattern of both-sided see-through DSC.

Key word: Dye-sensitized solar cell, photovoltaic, cell-enlargement, application, screen printing, dye-sensitizer, electrolyte sealant, durability, photovoltaic performance, field-test, see-through, design possibilities.

1．はじめに

再生可能な自然エネルギーの利用が資源問題、環境問題などの観点から極めて重要なものとなっており、中でも太陽エネルギーの利用、特に太陽電池を用いた太陽光発電が非常に重視されている。しかしながら従来から太陽電池の主役であるシリコン太陽電池は、シリコン原石から最終の太陽電池製作に至るまでかなりのエネルギーとコストを要することが課題である。一方、近年有機材料を用いた太陽電池は、将来的に有機材料が低コストに繋がることから大きく期待されているが、現段階ではシリコン太陽電池に匹敵するところまでの活用はされるに至っていない。効率がまだ十分に高くないということもあるが、寿命をはじめとして最終的に解決すべき課題がいくつか残っているのも事実である。

有機太陽電池としては共役系の発達した高分子、いわゆる導電性高分子、共役分子などと C_{60} いわゆるフラーレン類などを組み合わせた系に光を照射したときに生ずる光誘起電荷移動の発見に起源をもつドナー・アクセプタ型と、色素を吸着した酸化チタンに光照射することで電荷分離をもたらすことを利用する色素増感型に大別される。前者は著者の一人である吉野の発見[1-3]が端緒であり、後者は Grätzel が発明者[4]である。ここで我々島根県産業技術センターが開発を進めたものは後者であり、変換効率こそアモルファスシリコン太陽電池並みで10%以下であるが、照射角度特性、光強度特性等むしろ他の太陽電池より優れた特性を有し、かつ色素の選択などによりカラフルで意匠性の高い太陽電池が実現できるなど応用上非常に興味深い特長を持っており、従来にない太陽電池応用につながる可能性が明らかになりつつある。またシーリング技術の高度化などによって、温度などを含めて実用可能な性能を具備するに至った。本報では我々の開発した色素増感太陽電池（以下、DSC とする）とその特性、さらにそれを実現するに至った色素など要素材料の開発と性能、さらにはその特徴的な出力傾向など、意匠性に優れた太陽電池のアプリケーション創出に必要な基礎的データを集約しつつあり、それらについても可能な範囲で記述することとする。

2．開発した色素増感電池の構造

Figure 1に DSC の基本構造を示す。DSC は作用極、対極の2つの電極、両電極に挟まれた空間内を満たす電解液、および電解液の漏洩を防ぐための封止材から構成される。外観上、DSC は基板の厚みにより数 mm 程度の厚さを持つが実際に発電に関わる機能層は透明導電膜に挟まれた数10～100 μm の狭い空間である。機能層で光電変換反応を起こさせるためには、セル外からの太陽光を内部の機能層に取り入れないといけないため、少なくとも片側の基板は光透過性を有する必要がある。通常は作用極にフッ素ドープ酸化スズ（以下、FTO とする）膜の付いた透明導電膜付ガラス基板が用

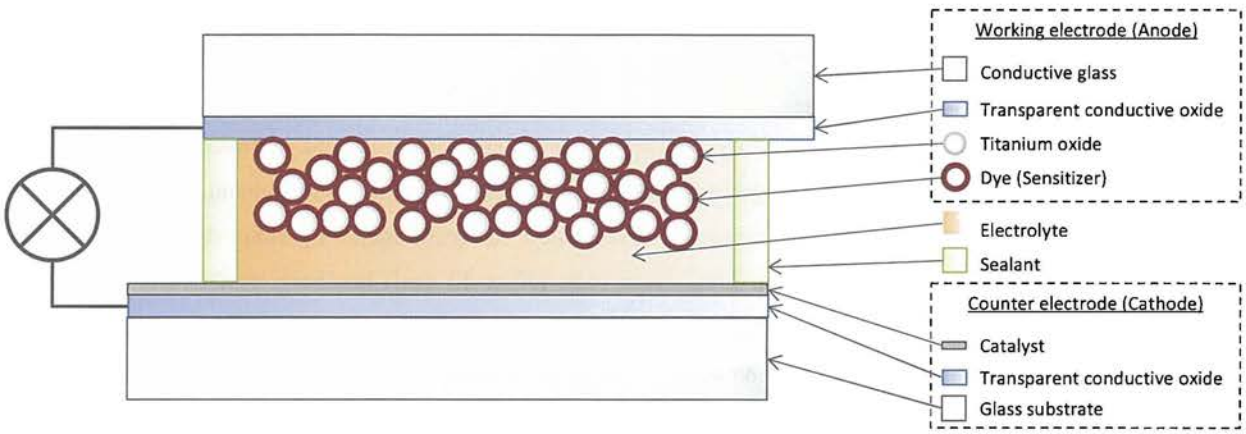

図1　色素増感太陽電池の基本構造
Figure.1　Basic structure of dye-sensitized solar cells

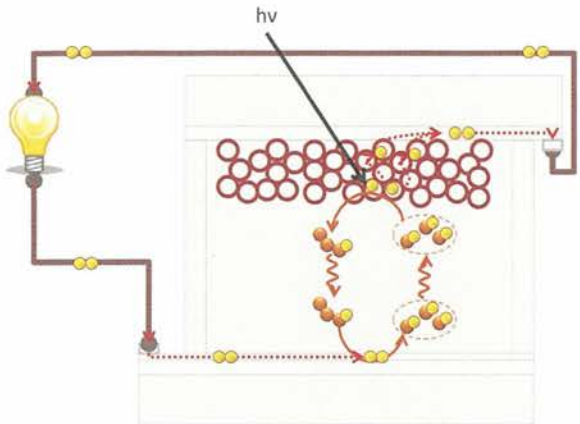

図2　色素増感太陽電池の動作原理
Figure.2　Operation principle of dye-sensitized solar cells

いられる。機能層の各材料はある程度の透光性を有する材料が用いられるため、対極にも透明導電膜付ガラス基板を用いるとセル全体が透光性を有し、シースルー性を有することとなる。一方対極に金属板などを用いることも可能である。この場合、シースルー性はなくなるものの、基板の表面抵抗が大幅に低減されるため、高い変換効率が期待できる。なお、ガラス-ガラス、ガラス-金属の基板構成について主に検討を行ったが、ガラス基板をプラスチックに置き換えても基本構造は同様で、セルにフレキシビリティーを持たせることが可能となる。

作用極において、酸化チタンに担持された色素は、光エネルギーを吸収し、励起電子を発生させ、この電子は酸化チタン中に注入、拡散伝導し、透明導電膜に到達する（Figure 2）。外部回路を通して対極に達した電子は触媒上での還元反応により電解液へ伝達される。電解液中にはレドックスカップルとして、I^-イオンと I_3^-イオンが存在し、このイオン対が電解液中での電子輸送を担う。触媒上で電子を受容した I_3^-は還元型である I^-の形態となり、電解液層中を拡散およびホッピングにより作用極まで電子を輸送する。作用極上で、酸化チタンへの電子注入によりカチオン化している色素は I^-から電子を受け取ることで再還元されると同時に、I^-は I_3^-へと酸化されることで、一連の光電変換サイクルが完結する。

3．DSC 要素材料とその性質

DSC を材料の面からみると、作用極における電子伝導には無機材料である酸化チタンが用いられる一方、光エネルギーを吸収する増感色素や電解液の構成成分、封止材は有機材料が用いられており、ハイブリッドな構成をなしている。またセル内においてはこれら多様な材料が複雑な相互関係のもと光電変換サイクルをなしているため、DSC における各材料の設計は慎重を要する。

DSC の応用製品開発、実用化に重点をおいた研究開発を進める上でいくつかの主要材料の開発を行うとともに、各材料間の相互影響の分析をすすめ、セル設計の最適化を行ってきた。ここではその取り組みの一部を報告する。

3.1　色素

DSC 作用極に用いられるアナターゼ型酸化チタンのバンドギャップは3.2eV であり、光の波長にすると387nm に相当する。このため、酸化チタン自体は紫外光しか吸収できず、太陽光エネルギーの大部分を占める可視領域から赤外領域の光を利用できないことになる。

色素は半導体電極を形成する酸化チタン粒子上に、化学吸着され、酸化チタンの代わりに可視光領域の光を吸収する役割を担う。光を吸収した色素は、基底状態（S_0）から励起状態（S^*）になったのち、すみやかに励起電子を酸化チタンの伝導帯へと注入する。ここで正孔は酸化状態になった色素に残り、電子のみが酸化チタン中に移動することで電荷分離状態が形成される。このように、光吸収感度領域を長波長側へ大きく拡張、増感させ、電荷分離状態を形成する色素は、DSC における光電変換メカニズムの根幹をなす非常に重要な材料である。

1991年 Grätzel はルテニウム錯体色素 N3を用いて、飛躍的な変換効率の向上を達成し、次世代の太陽電池としての DSC の可能性を示し、ここで提案された構造が、現在の DSC のセル構造の基本となっている[4](Figure 1)。この後も Grätzel はN719[5]、Z907[6]に代表される多くの色素を開発してきた。我々はルテニウム錯体色素についての研究を進め

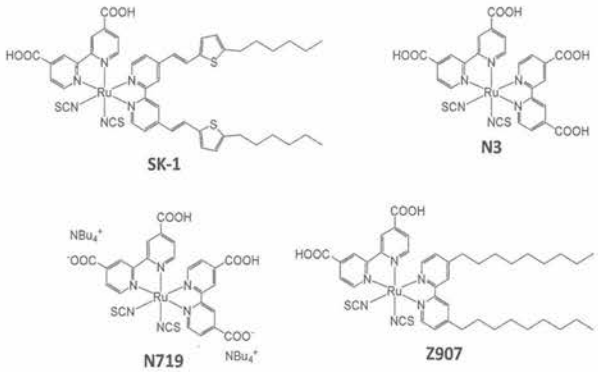

図3　色素 SK-1、N3、N719、Z907の分子構造
Figure.3　Molecular structure of newly-developed sensitizer, SK-1 and conventional sensizers, N3, N719 and Z907.

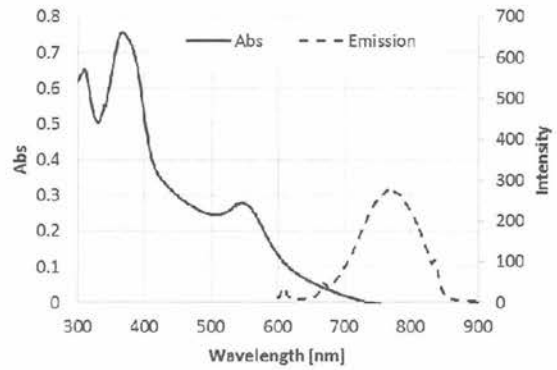

図5　色素 SK-1の吸収スペクトル及び発光スペクトル
Figure.5　Absorption spectrum and emission spectrum of newly developed sensitizer SK-1 .

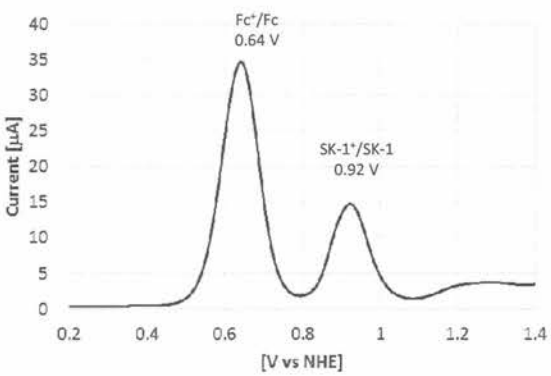

図4　色素 SK-1の矩形波ボルタモグラム
Figure.4　Square wave voltammogram of SK-1 solution. Ferrocene (Fc) was added as an internal reference.

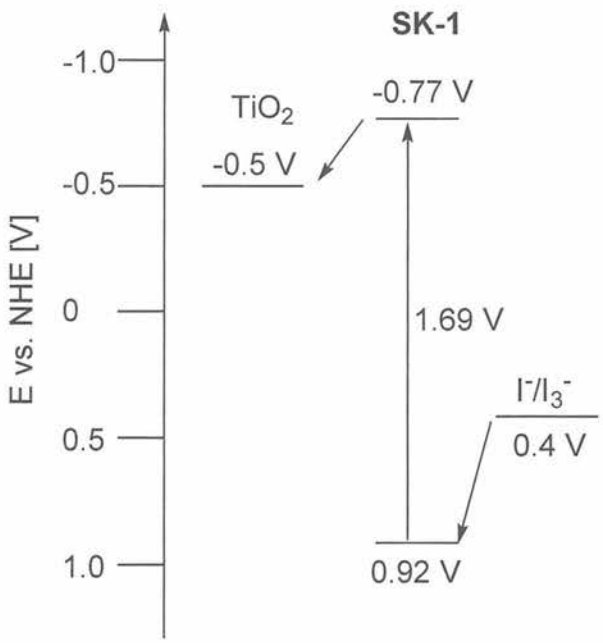

図6　色素 SK-1における DSC のエネルギーダイアグラム
Figure.6　Schematic energy diagram for a DSC based on SK-1, a nanocrystallineTiO_2 electrode, and the I-/I_3- redox couple.

た結果、2006年、高性能、高耐久な色素 SK-1を開発した[7]。SK-1は、従来のルテニウム錯体色素同様、チオシアネートおよびビピリジルカルボン酸を配位子として持つものの、他方のビピリジルにビニル基により連結されたヘキシルチエニル基を有しているのが特徴である（Figure 3）。この延長共役系がルテニウム-ビピリジル間の MLCT 遷移による吸収を強化し、吸光特性を向上させつつ、末端の長鎖アルキル基が色素の脱着、分解を引き起こす水等の攻撃因子を遮断する効果を有している。

色素が増感剤として効果的に作用するには、励起状態の色素から酸化チタンへの効率的な電子の注入と、その後生じる色素ラジカルカチオンへのヨウ素レドックスからの速やかな電子移動が必要である。それぞれの過程が効率的に進行するには、エネルギー準位が適切である必要がある。Square wave voltammetry（Figure 4）により SK-1の HOMO のエネルギー準位を、吸収及び発光スペクトル（Figure 5）から励起エネルギーを求め、それらの値をもとに LUMO のエネルギー準位を決定した。その結果、SK-1の LUMO は酸化チタンの伝導帯よりも十分に高い位置にあり、HOMO はヨウ素レドックス準位よりも十分低い位置にあることが明らかとなった（Figure 6）。このことから SK-1は、

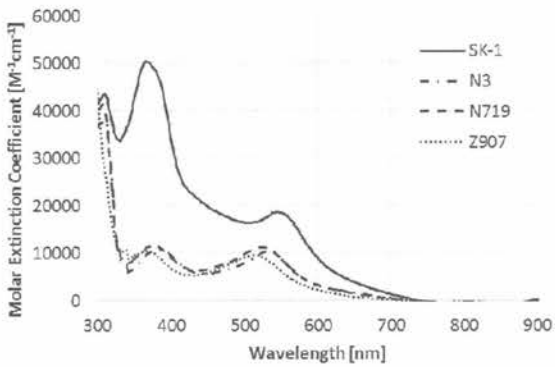

図7　色素 SK-1、 N3、N719、Z907の吸収スペクトル
Figure.7　Absorption spectra of the　dye solutions of SK-1 , N3, N719 and Z907.

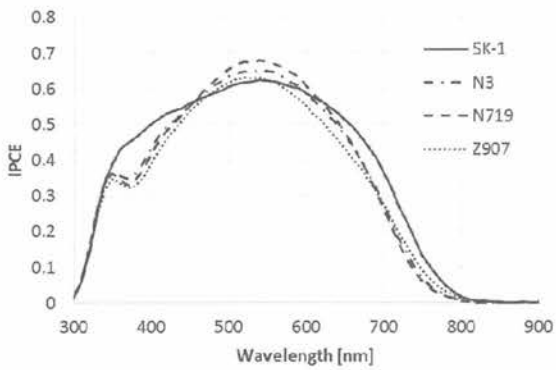

図8　色素 SK-1、N3、N719、Z907から作製したセルの IPCE スペクトル
Figure.8　IPCE (Incident photon-to-current efficiency) spectra of SK-1 , N3, N719 and Z907.

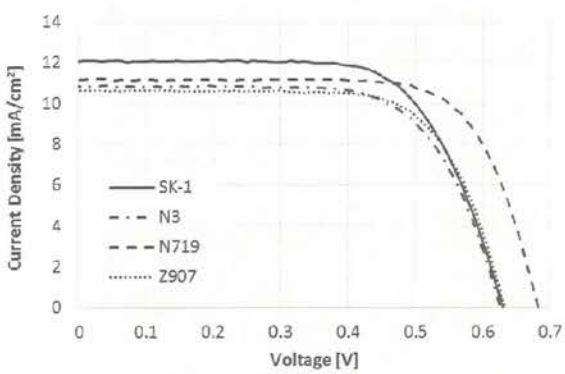

図9　色素 SK-1、N3、N719、Z907から作製したセルの IV 曲線
Figure.9.IV curves of the newly developed sensitizer SK-1 and conventional sensitizer N3, N719 and Z907.

DSC 用の増感色素として適切な HOMO-LUMO 準位を持つ、有望な色素であるといえる。

Figure 7に SK-1および N3、N719、Z907の溶液中での吸光スペクトルを示す。SK-1は可視光全域にわたって高い吸収特性を示した。これらの色素を用いて作製した1×1cm²サイズの DSC セルの IPCE スペクトルを Figure 8に、IV 曲線を Figure 9に、85℃、1000時間の高温保存試験の結果を Figure 10にそれぞれ示す。これらの結果はいずれも同一のセルを用いて測定した。今回試験した4種類の色素の中で SK-1は最も高い短絡電流値を与え、これは IPCE における特に長波長領域の優位性により説明される。高温保存試験においても SK-1は他の色素よりも変換効率の低下が小さかった。

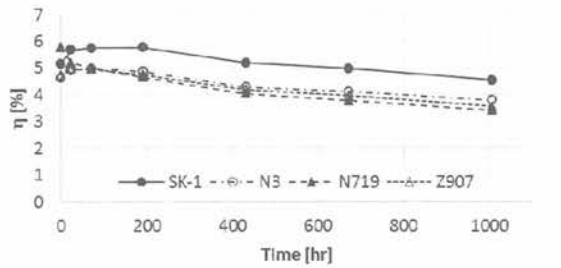

図10　色素 SK-1, N3, N719, Z907から作製したセルの高温保存試験結果
Figure.10　Result of thermal aging test　at 85 ℃ of the devices with the sensitizer, SK-1, N3, N719 and Z907

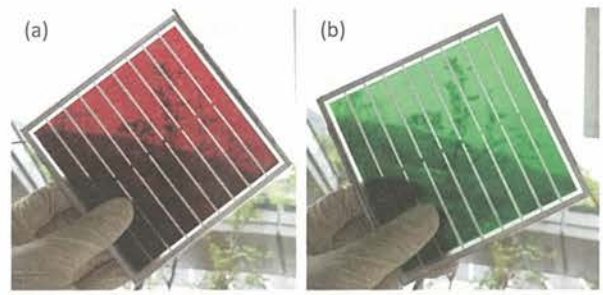

図11　色素 SK-1及びフタロシアニン色素から作製した大面積 DSC セル外観
Figure.11　Appearance of DSC large cells fabricated with SK-1 (a) and newly developed phthalocyanine dye (b).

以上より SK-1は高い吸光特性を持ち、発電性能、耐久性ともに高い性能を持つことが示された。また色素は、セル材料コストの大きなウェイトを占めているが、高いモル吸光係数を有する SK-1では、同じ変換効率を得るために使用する色素の量が少なくて済むことを示唆しており、コスト面においても SK-1は優位性を発揮することが期待される。

DSC における色素の重要な機能の一つは増感剤として広い波長領域の光を吸収することであるのは上述の通りであるが、一方で、他の太陽電池との差別化を図り、新しい太陽電池用途へと展開していくためには、デザイン要素としての色素の存在も非常に大きく、実用化が近づいてきた近年、この需要は高まってきている。この需要に対応すべく神戸天然物化学㈱と共同で色素多色化の研究開発も進めている。現段階で鮮やかな緑色を呈するフタロシアニン色素の開発に成功しており（Figure 11）、変換効率は SK-1に劣るものの、SK-1同等の耐久性を有することが確認されている。

3.2　酸化チタン

酸化チタンは紫外線吸収作用、酸化作用、超撥水作用などの多くの特徴を有し、かつ、化学的な安定性、人体への安全性ともに高いことから、分解触媒、防汚コート塗料、日焼け止めなど現在身近なところで広く利用されている。

DSC における光吸収材は増感色素であるため、色素には高い吸光特性が求められる。これと同時に、この色素を作用極に固定化する担体としての酸化チタンには、できるだけ多くの色素を担持し、

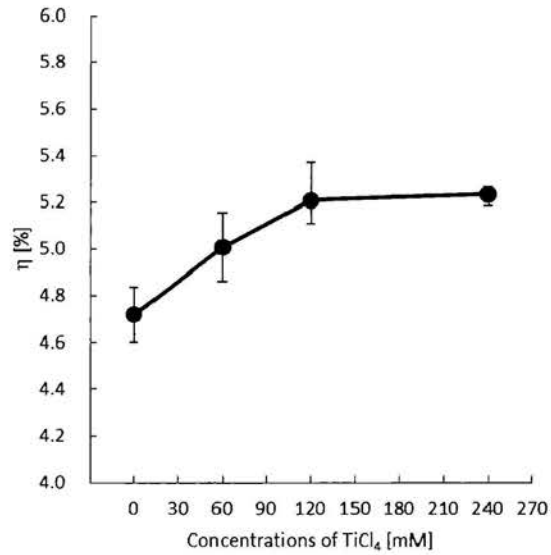

図12　四塩化チタン処理濃度とセル変換効率
Figure.12　Conversion efficiencies of the cells fabricated from TiO_2 membrane treated with $TiCl_4$ solution of different concentrations.

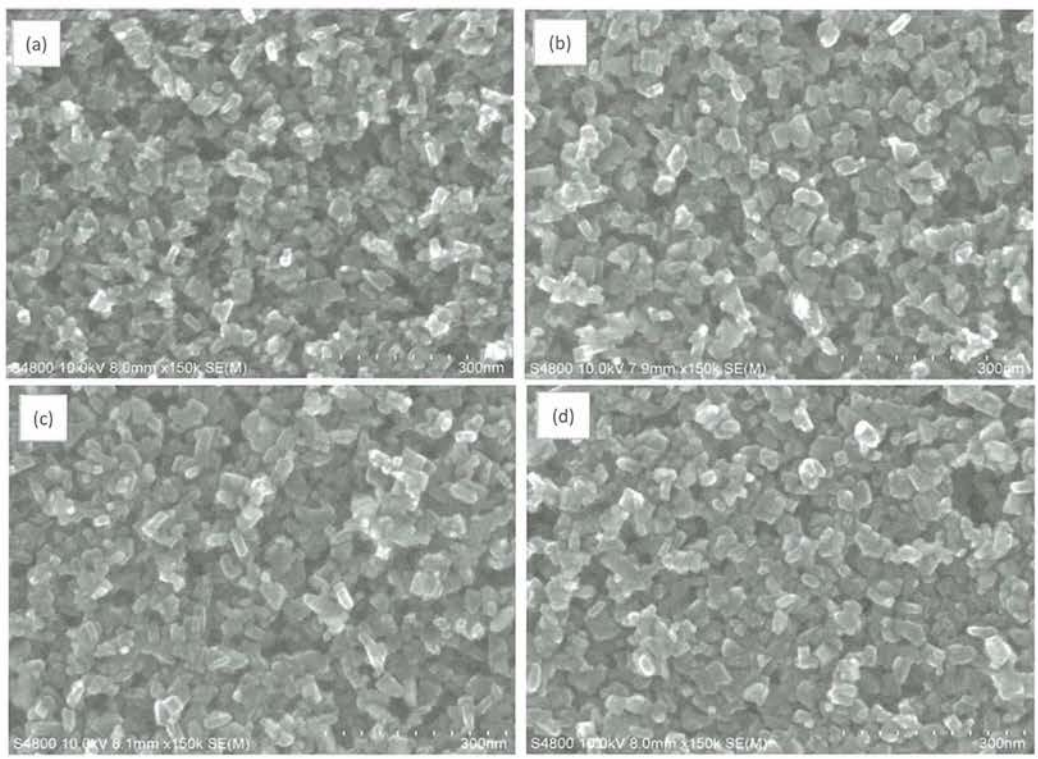

図13　各種四塩化チタン処理濃度における酸化チタン表面 SEM 観察像
Figure.13　SEM image of the TiO_2 membrane surface treated with TiCl4 solution of different concentrations, (a) no treatment, (b) 60 mM, (c) 120 mM and (d) 240 mM.

表1　電解液溶媒の基礎物性
Table1　Fundamental Properties of Electrolyte solvents used for the device fabrication.

Electrolyte Solvent		Boiling Point [°C]	Viscosity [mPa·s]
MPN	3-Methoxypropionitrile	166	1.1
EiPS	Ethyl-*i*-propylsulfone	265	6.2
EMI-TCB	1-Ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate	-	19.3
EMI-TFMS	1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	-	34.7

The boiling points were referred to the MSDS for MPN and the reference [9] for EiPS. Viscosities were measured at 23 °C.

光の吸収効率を高めるため、多孔質で高い表面積を有することが要求される。このため、通常 DSC では粒径20nm 程度のアナターゼ型酸化チタン粒子が用いられ、これが高い表面積を実現している。

もう一つの酸化チタンの役割は、色素から注入された電子を透明導電膜まで運ぶことである。太陽光のエネルギーを吸収して励起した電子は酸化チタン半導体の伝導帯へと注入され、酸化チタン層中を拡散し、透明導電膜へ到達する。酸化チタンの一つの結晶粒径は数十 nm で、酸化チタンの層厚が μm オーダーであることから、電子は酸化チタン層を横断する間に数百を超える多数の結晶粒界を横切ることとなる。したがって、膜としての酸化チタンの性能は、結晶粒界の状態に大きく左右される。

結晶粒界の影響の低減を目的として、酸化チタン層への後処理としての四塩化チタン処理の条件検討を試みた。Figure 12には処理溶液の濃度とセルの変換効率の関係、Figure 13は各濃度で処理した際のチタニア粒子の表面 SEM 観察像を示す。処理液として、四塩化チタンを含有しない0mM に対し、60, 120, 240mM の3つの濃度の四塩化チタンの水溶液を用意し、この処理液の中に酸化チタン焼結膜の付いた作用極基板を浸漬し、70℃環境30分間保持することで四塩化チタン処理を行った。処理後は水とエタノールで洗浄を行った後、再焼成を行った。

Figure 12より、四塩化チタン濃度120mM 程度までは変換効率の上昇がみられたが、さらに高濃度である240mM 処理では顕著な変化はみられなかった。Figure 13に示す四塩化チタン処理後の表面 SEM 観察像においては、四塩化チタン濃度を高めるにしたがって、酸化チタン粒径が大きくなるとともに、細孔が減少していく様子が観察された。

四塩化チタン処理の効果は酸化チタン粒子間の連結性を高め、導電性を向上すると説明されており[8]、今回の実験でもこの効果が顕れているものと考えられる。ただし、この連結性向上効果は、同時に酸化チタン表面積減少（吸着色素量の減少）および細孔の径、量の減少（電解質の拡散阻害）を引き起こすため、処理による変換効率向上効果は飽和点が存在するか、もしくは過剰な処理を行った場合は極大値を迎えた後低下する可能性もあることが示された。

3.3　電解液

電解液中に存在するレドックスカップルは、発電性能、耐久性のバランスから、現在のところヨウ素のレドックスカップル（I^-/I_3^-）を利用するのが実用的である。前述のとおり、DSC の光電変換サイクルの中で、ヨウ素レドックスカップルは、(1) 対極上での触媒反応により対極から電子を受け取り、(2) 電解液中を拡散、電子を作用極まで輸送し、(3) 作用極上の酸化状態の色素に電子を戻す、といった役割を担っている。これら電解質が関与する電荷の移動は化学反応論から説明でき、温度依存性などにおける DSC の特異な挙動を理解するために重要である。

電解液を介した電荷移動サイクルでは、両極における酸化還元反応速度および液中での電荷拡散速度を高めることが、電流値を上げ、変換効率を向上させるために重要である。つまり誘電率が高く、粘度の低い溶媒が有効であり、従来、高い変換効率を得るためにはアセトニトリルやバレロニ

トリルといった低沸点のニトリル系有機溶媒が採用されてきた。しかしながら、実使用環境下での耐久性を考慮すると、封止が容易な低揮発溶媒の利用が望まれていた。

ニトリル系溶媒の中では比較的沸点が高いMPN、より高沸点で電気的・化学的な安定性が高く、毒性の低いスルホン系溶媒 EiPS、また、実質的な沸点や蒸気圧を持たず、封止性の点で有利なイオン液体 EMI-TCB および EMI-TFMS の4種（Table 1）について電解液溶媒としての特性評価を行った。各種電解液溶媒を使用した1×1 cm^2DSC セルのインピーダンススペクトルを Figure 14に、IV 曲線を Figure 15にそれぞれ示した。なお、セルの作製に用いた電解液の I_2濃度と MPII 濃度は、MPN 溶媒ではそれぞれ0.1M、0.8M とし、EiPS、EMI-TCB および EMI-TFMS 溶媒ではそれぞれ0.2M、1.6M とした。

DSC のインピーダンススペクトルは3つの円弧成分からなる。10kHz 付近の第一円弧は対極における触媒反応、10～100Hz の第二円弧はヨウ素-色素-酸化チタン間の界面電荷移動、1Hz 以下の第三円弧は電解液中での電荷拡散に起因するインピーダンスにそれぞれ帰属される。同一濃度のレドックスカップルを含む EiPS、EMI-TCB、EMI-TFMS のインピーダンススペクトル比較において、溶媒粘度の上昇に伴った第三円弧の拡大および応答周波数の低周波側へのシフトがみられた。イオン液体2種においては測定周波数範囲内（下限値0.1Hz）で第三円弧の極大値が得られなかった。IV 特性においては、EiPS、EMI-TCB、EMI-TFMS と高粘度になるに従い短絡電流値は低下した。最も粘度の低い MPN においては、レドックスカップル濃度が半分であるにも関わらず、最も高い短絡電流値を示した。

インピーダンススペクトルにみられた応答周波数の低周波シフトは、電解液の粘度上昇によりレドックスカップルの拡散が抑制されたことを示唆しており、この拡散抑制が IV 特性における短絡電流値の低下を引き起こしたと考えられる。電解液の粘度は直列抵抗値やフィルファクターだけでなく、短絡電流値により大きな影響を与えており、

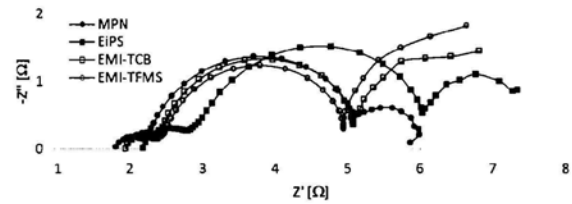

図14　各種電解液溶媒から作製したセルの交流インピーダンススペクトル

Figure.14　Impedance spectra of the devices containing electrolyte based on different solvents measured under 1 SUN at open-circuit voltage. The device with MPN as electrolyte solvent contained 0.1 M $I_2$and 0.8 M MPII (1-Methyl-3-propylimidazolium iodide), and the other devices contained 0.2 M I_2 and 1.6 M MPII.

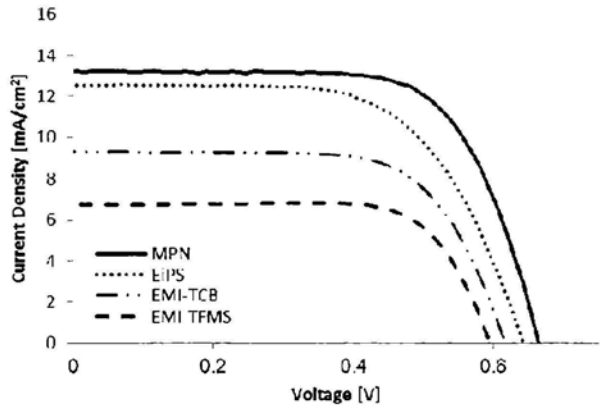

図15　各種電解液溶媒から作製したセルの IV 曲線

Figure.15　IV curves of the devices containing electrolyte based on different solvents measured under 100 mW/cm^2 (AM1.5). The device with MPN as electrolyte solvent contained 0.1 M I_2 and 0.8 M MPII, and the other devices contained 0.2 M I_2 and 1.6 M MPII.

発電性能に対する低粘度電解液の有効性が確認された。一方で実用化の観点では、発電性能だけでなく、封止の容易さ、化学的な安定性、生体への安全性、価格なども考慮すべき因子であり、これらをトータルで考えたバランスの良い電解液が望まれる。またインピーダンススペクトルでみられた電流応答性の遅さは、電荷移動の経路に液体が関与する DSC 特有のものと考えられ、IV 測定の条件設定時や MPPT などの自動電力制御回路の設計時には十分な検討が必要であることを示唆している。

3.4 触媒

DSC の対極では触媒表面での還元作用により、電極から電解液への電子の伝達が行われる。この還元触媒材料には通常白金が用いられる。実験室においてこの白金膜を形成するには比較的簡便なスパッタ法が利用されることが多く、この方法で十分な性能が得られることが知られている。しかしながらスパッタ成膜の方法はチャンバー内を真空引きする必要があるため、バッチ式の処理となってしまい、工業生産の観点では好ましくない。またセルの大面積化に伴い、直列集積や集電配線の構造をとる場合、白金膜にも所定のパターンを設ける必要が生じるため、白金膜形成法にもパターン対応性が求められる。

上記をふまえ、スクリーン印刷が可能な白金ペーストの開発を行った。基本的なペースト調整工程は、原料に塩化白金酸を用い、粘度調整剤などとともに溶剤中に溶解後、中和処理という流れで行った。一例として中和工程に用いるアルカリの種類の検討を以下に紹介する。

スパッタ成膜法を用いた場合、通常10nm 程度の膜厚で十分な変換効率が得られ、これは単位面積当たりの白金量としては約21 μ g/cm^{2}である。白金ペーストの調整においてもスパッタ成膜による白金量と同等以下の使用量となるよう設計した。

中和工程で用いるアルカリ中和剤として、アンモニア水を用いた場合はペーストが懸濁した（以下、懸濁ペーストとする）のに対し、水酸化リチウムを用いた場合は均質な溶解状態のペースト（以下、溶解ペーストとする）が得られた。双方のペーストを遠心分離処理にかけると、前者でのみ白沈が観察された（Figure 16）。

両ペーストをスクリーン印刷にてチタン基板上に塗布し、340℃で焼成したのちの対極表面 SEM 観察像を Figure 17に、この対極を用いて作製したセルの変換効率を Figure 18に示す。懸濁ペーストから作製した電極表面では白金粒子が3次元的な塊を形成するとともに、白金粒子が存在していない基板表面が大きく露出していた。一方、溶解ペーストから作製した電極表面では白金粒子が高密度かつ平坦に基板表面をほぼ完全に覆っていた。

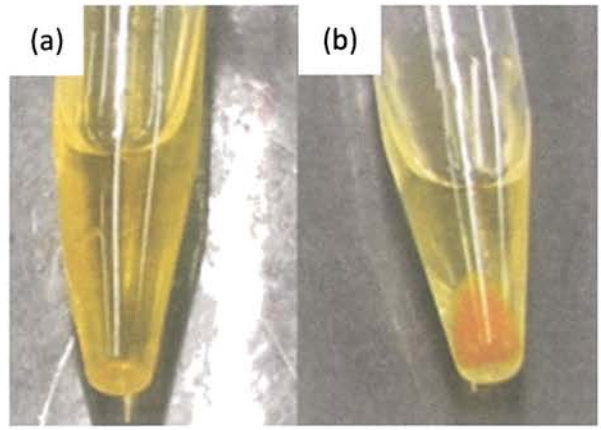

図16　溶解ペースト及び懸濁ペースト外観
Figure.16　Appearance of the dissolved paste (a) and suspended paste (b) after centrifugation (2,000rpm x 5min).

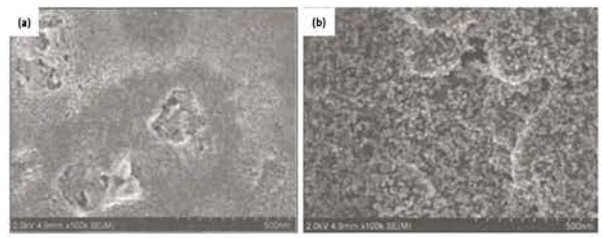

図17　溶解ペースト及び懸濁ペーストにて作製された白金表面の SEM 観察像
Figure.17　SEM image of the surface of Pt catalyst made from the dissolved paste (a) and the suspended paste (b) on Ti substrate.

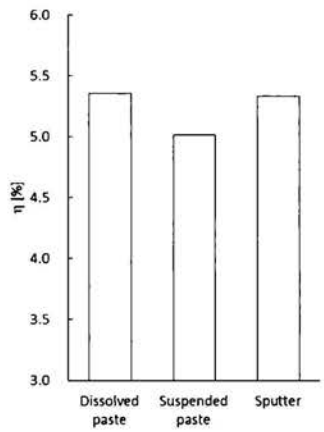

図18　各種白金作製法におけるセルの変換効率
Figure.18　Conversion efficiency of the devices with Pt catalyst made by different methods.

画像解析により求めた表面被覆率は、懸濁ペースト品で77.6%、溶解ペースト品で99.5%であった。それぞれの電極を使用したセルの発電性能においては、溶解ペースト品はスパッタ品と同等の変換

表2　封止材の物性と電解液封止性能
Table2　Property and performance of the sealants for electrolyte sealing.

	Sealant		
	A	B	C
Viscosity (2rpm) [Pa·s]	127	267	315
Viscosity (20rpm) [Pa·s]	34	98	172
T-Peel strength (85°C) [N/10mm]	1.15	0.50	0.78
MPN permeability (90°C) [g/m^2·24h]	114	32	44
Weight loss of test-cell with MPN Electrolyte [%]	24.7	7.8	7.9
Weight loss of test-cell with EiPS Electrolyte [%]	–	–	0.5

The weight loss of test-cell was measured after 1,000 h at 85 °C. Electrolyte used for the weight loss test contained I_2, and 1-Methyl-3-propylimidazolium iodide dissolved in each solvent.

効率を示したのに対し、懸濁ペーストでは0.4ポイント程度低い値を示した。なお、ペースト中白金濃度とペースト塗布量から算出した白金量は両ペーストともに16 μg/cm^{2}であった。

同等量の白金が塗布されているにも関わらず懸濁ペーストで表面被覆率が低いのは、中和工程で生じた粒子状の白金前駆体塩が基板上で金属白金化する際、3次元的な海綿構造を形成したためと考えられる。溶解ペーストでは均質な白金前駆体分布にもとづく同時多核発生により金属化したため、均質で平坦な膜が得られている。白金表面積の点では海綿構造のほうが有利であるはずがむしろ低い性能を示したことから、DSC の還元触媒としては、触媒表面積よりも基板導電層と触媒層との接触面積のほうが性能に対して与える影響が大きいと推察される。溶解白金ペーストにより、生産性の高いスクリーン印刷に対応でき、かつ高価な白金の使用量を削減できたことは DSC の生産技術上大きな意味を持つ。

3.5　封止材

太陽電池の一般的な使用形態は屋外設置であり、その設置期間も長期に渡るため、太陽電池は最も過酷な耐久性を要求される電気デバイスの一つであるといえる。DSC は液体内包型のデバイスであるため、十分な耐久性を得るためには電解液封止性の確保が第一の課題となる。そこでニチバン株式会社と共同で新たな DSC 用封止材の開発に取り組んだ。開発にあたっては DSC の実用化を念頭に置き、電解液の封止性能だけでなく、工業プロセスへの適合性を重視し、UV 硬化型ペーストの検討を行った。UV 硬化型のペースト状封止材は、ホットメルト型、熱硬化型封止材などと比較し、スクリーン印刷にて任意のパターンが形成可能であり、かつ加熱不要で硬化時間が短いなどの利点を有している。

UV 硬化型封止材ペーストは通常、原料モノマー、重合開始剤、充填材、粘度調整剤などから構成される。粘度、密着性、電解液漏洩量などを評価しながら、それぞれの構成材料の種類や量の検討を行った。一例として Table 2に検討過程における3種類の封止材の性能を示す。なお重量減少評価用のセルは、重量変化の比較を容易にするため、通常の発電性能評価用セルとは異なる構造とし、電解液と封止材の接する面積を大きく設計した。

Table 2より、封止材 A は T-Peel 強度が高く、良好な基板接着性を示したものの MPN 透過度が高く、高温保存時のセルの重量減少率が大きかった。封止材 B では MPN 透過度やセルの重量減少率は大幅に抑えることができたものの、T-Peel 強度の低下に加え、印刷時の糸引きなどの問題が発生した。さらに組成の最適化を進めた結果、封止材 C では封止性を損なわず、印刷性が改善するとともに、高い T-Peel 強度が得られた。また、電解液溶媒に EiPS を使用することにより、この重量減少率はさらに抑制できることが確認された。

以上の検討により、実用化に適した高い生産性と太陽電池に求められる耐久性を両立させた新規の封止材を得ることができた。

4．大面積セルの作製と基礎特性

発電メカニズムの解析、各要素材料の開発、変換効率の向上といった基礎的な研究は、一般的には5×5mm^{2}以下の小さなセルで行われることが多

い。しかしながらDSCを実用化するためには大面積のセルが必須であり、小さなセルで得られた性能を損なうことなく大面積化させる技術が必要である。

セルを大面積化させる際、単純に半導体層面積を大きくすると、透明導電膜の直列抵抗の増加により極端なフィルファクターの低下を招き、変換効率が大幅に低下してしまう。この直列抵抗による出力損失は電流値の二乗と抵抗値の積であらわされる。つまり出力損失をおさえるには、電流値を下げるか、抵抗値を下げるかの二つの方向性が考えられる。ある一定の面積において電流値を下げるためには、1つのセルを複数の単位セルに分割し直列接続させる方法が考えられる。この方法は同一面積でより高い電圧値が得られるというメリットがある一方、セル構造が複雑化し、製造工数が増加するというデメリットがある。そこで、製造プロセスへの適用のしやすさを重視して直列集積型構造を避け、基板抵抗値を下げる方向性でセルの大面積化の検討を行った。

通常、DSCに用いられる透明導電膜のシート抵抗値は概ね10～20Ω／□程度である。セルの大面積化に際しては、透明導電膜の上に抵抗値の低い集電配線を設け、面内の基板抵抗を下げることとした。配線パターン設計においては以下のようなシミュレーションを行った。

Figure 19に用いたシミュレーションのモデル図を示す。半導体層、集電配線は12×12cm^{2}の透明

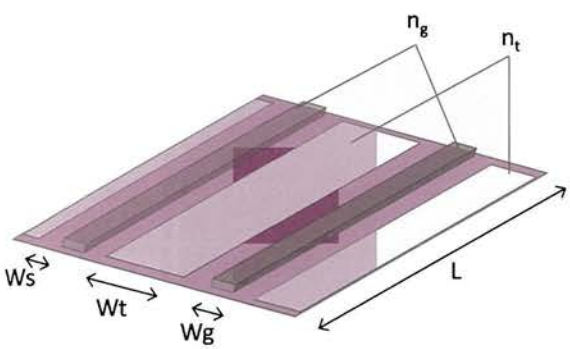

図19　12×12cm^{2}セルにおける半導体層幅の最適化モデル

Figure.19　TiO_2 width optimization model in 12 x 12 cm^2 cell.

導電膜上へ並列に複数配列した構造とし、集電配線は幅が一定で、その両端で外部へ集電することとした。半導体層、集電配線それぞれの単一列の幅をWtcm、Wgcm、またそれぞれの列数をnt、ngとして、次式で仮定する出力損失試算に基づき各層の最適パターン（幅、列数）の決定を行った。

$$P = P_i - P_{loss} = P_i - P_{loss1} - P_{loss2} - P_{loss3} \quad \cdots式(1)$$

$$P_i = J_0 V_0 W_t n_t L \quad \cdots式(2)$$

$$P_{loss1} = 2n_t \cdot \int_0^{\frac{W_t}{2}} (J_0 Lx)^2 \frac{R_s}{L} \cdot dx = \frac{1}{12} J_0^2 W_t^3 n_t L R_s \quad \cdots式(3)$$

$$P_{loss2} = \frac{1}{2} J_0^2 W_t^2 W_s n_t L R_s \quad \cdots式(4)$$

$$P_{loss3} = 2 \cdot \int_0^{\frac{L}{2}} (J_0 W_t n_t y)^2 \frac{\rho}{h W_g n_g} \cdot dy = \frac{1}{12} J_0^2 W_t^2 n_t^2 L^3 \frac{\rho}{h W_g n_g} \quad \cdots式(5)$$

ここでP_iは損失を考慮しない理想出力、P_{loss1}は半導体層直下の透明導電膜の抵抗損失、P_{loss2}は半導体層と集電配線間の透明導電膜の抵抗損失、P_{loss3}は集電配線の抵抗損失を表す。最適パターンは、理想出力から各抵抗損失を差し引いた出力Pが最大となる点であると定義した。また、各パラメータは以下の通りとし、上記の式に各値を代入することで半導体層幅Wtと出力Pの関係を得た。

J_0：短絡電流密度 [A/cm^2]

V_0：開放電圧 [V]

L：半導体層、集電配線長さ [cm]

Ws：半導体、集電配線間距離 [cm]

Rs：透明導電膜シート抵抗値 [Ω/cm^2]

ρ：集電配線抵抗率 [Ω・cm]

h：集電配線高さ [cm]

Figure 20に、集電配線幅Wgを0.035cmと設定した場合の半導体層幅Wtと出力Pの関係を示す。P_i、P_{loss}ともにWtの増加に伴い階段状の増加傾向を示す。階段状となるのは、面内に配する列数（整数値）の影響であり、個々の極大値以外では面積ロスが生じるためである。この増加傾向の差から、出力PはWtが0.8cmから1.5cmの範囲で最大値を示すことが確認され、このモデルにおける最適パターンは集電配線列数にして8から9列であることがわかった。これは、Wtが狭い領域では集電配線等の非発電面積による有効面積ロスの影響が大き

く、Wt が広い領域では抵抗損失、特に半導体層直下の透明導電膜の抵抗損失 P_{loss1} の影響が大きくなるためと推測される。

以上のシミュレーションを集電配線パターンの設計指針とし、大面積セルの作製方法を検討した。セルの構造設計、工程設計については、将来的に量産対応可能であることを念頭に、材料点数をおさえ、材料ロスの少ない設計を重視した。Figure 21 にこれまで開発してきた大面積セルの一部を示す。(a)、(b)、(c) は作用極に透明導電膜付ガラス、対極に金属チタン板を用いて、高性能、高耐久を目指した大面積セルであり、(d) は両極に透明導電膜付ガラス基板を用いたシースルーな大面積セルである。これらのセルはいずれも、酸化チタン、集電配線、触媒、封止材などほとんどすべての材料をスクリーン印刷により形成したものである。

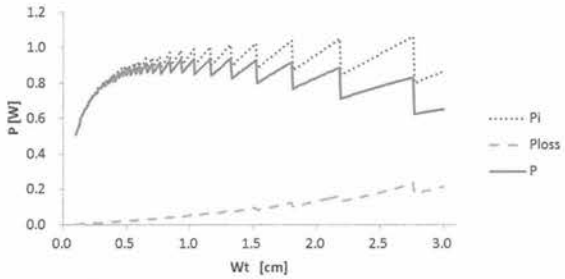

図20　12×12cm²セルにおける半導体層幅に対する出力シミュレーション結果
Figure.20　Output power simulation for TiO_2 width in 12 x 12 cm² cell.

開発した大面積セルの基本性能として、変換効率と耐久性の評価結果をそれぞれ Figure 22、Figure 23に示す。評価に供したセルは Figure 21 (b) のタイプで色素は SK-1、電解液溶媒には MPN を用いたものである。産業技術総合研究所（以下、AIST とする）で測定した12×12cm²セルの出力は 771.8mW、変換効率はアパーチャ面積換算で 6.0%、有効面積換算で6.7%であった。この変換効

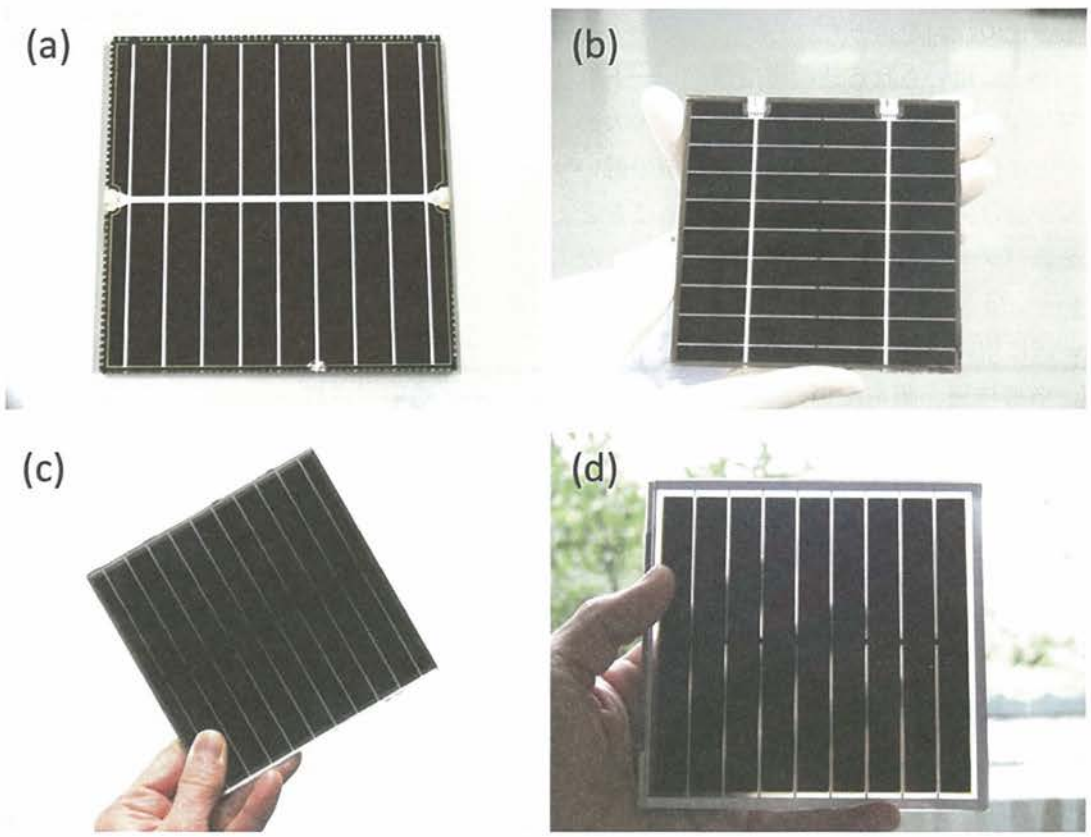

図21　島根県産業技術センターにてこれまでに作製した各種大面積 DSC セル外観
Figure.21　DSC large cells (12 x 12 cm²) of different grid pattern fabricated in (a)2007, (b)2008, (c)2009 and (d)2009. The cells of (a), (b) and (c) consisted of　a　FTO glass substrates as an anode and Ti substrate as a cathode while the cell (d) used a pair of FTO glass substrates as both electrode for see-through property.

率は色素や電解液といった材料の評価に用いた1×1cm^{2}のセルでの値と遜色のないものであり、シミュレーションによるパターン最適化により、大面積化に伴う出力損失が最小限に抑えられていることを示唆している。大面積セルの耐久性評価はシリコン系太陽電池の耐久性試験規格 JIS C 8938 および JIS C8990を参考にして行った。85℃の高温保存試験、温度サイクル試験、連続光照射試験、屋外暴露試験の結果をそれぞれ Figure 23. (a)、(b)、(c)、(d)に示す。いずれの試験においても開発した大面積セルは十分な耐久性を有していることが確認された。

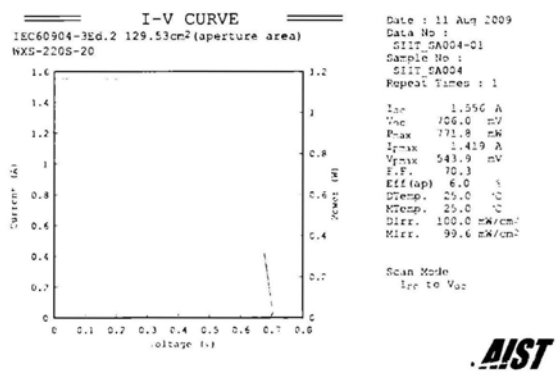

図22　12×12cm^{2}セルの光電変換特性
Figure.22　Photovoltaic performance of　12 x 12 cm^2 cell measured by AIST.

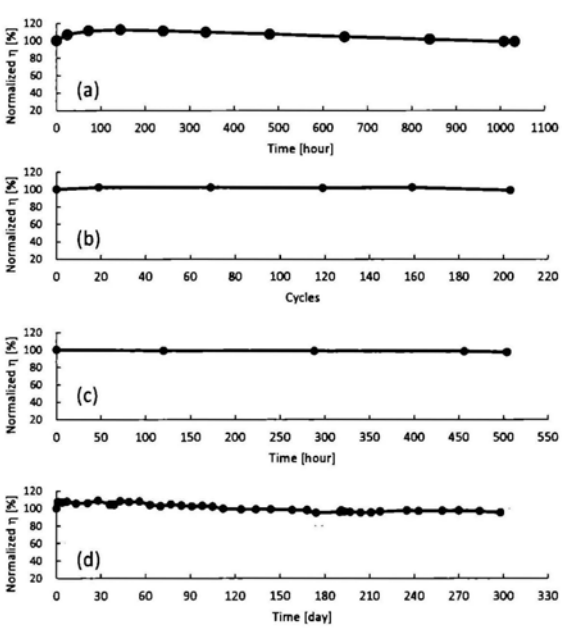

図23　各種耐久性試験結果
Figure.23　Results of durability tests. (a) Thermal aging test at 85°C. (b) Thermal cycling test (1 cycle: -40°C x 10min ←→85 °C x 10min). (c) The light soaking test under 100 mW/cm^2 (AM1.5) at 40°C. (d) The outdoor exposure test.

5．開発した DSC の特徴と応用に向けた検討

5.1　サンプル温度、照射光強度、照射角度依存性

DSC は、シリコンを中心とした既存の太陽電池とは材料的にも構造的にも異なっているため、各種環境因子に対する発電応答の傾向も異なることが予想される。したがって標準的な測定条件での発電性能は、必ずしも DSC の実使用環境における発電性能を代表するものではないと考えられる。新しい太陽電池技術である DSC の応用製品を開発し、用途開拓を行っていくためには、環境因子と発電応答の傾向を正しく把握することが重要である。

基礎的な環境因子としてサンプル温度、照射光強度、照射角度に対する各種太陽電池の発電性能を比較した（Figure 24）。既報[9),11),12)]で詳述した通り、DSC の各種環境因子と変換効率の関係について、シリコン太陽電池と比較して、

(1) 温度が上昇した場合の変換効率の低下が小さい
(2) 照射光強度が低下した場合の変換効率の低下が小さい
(3) 照射角度が浅くなった場合の変換効率の低下が小さい

という傾向が見いだされた。

Figure 25は、多結晶シリコン太陽電池モジュール（以下、p-Si とする）と DSC モジュールを屋外にて連続稼働させ、一日あたり日射量に対する発電量の比をプロットしたものである（両太陽電池の出力は定格出力にて規格化）。Figure 24より見いだされた基礎的環境因子と変換効率の傾向を反映し、季節や天候の影響で日射量の少ない日ほど DSC の p-Si に対する相対的な発電量は増加する傾向となった。

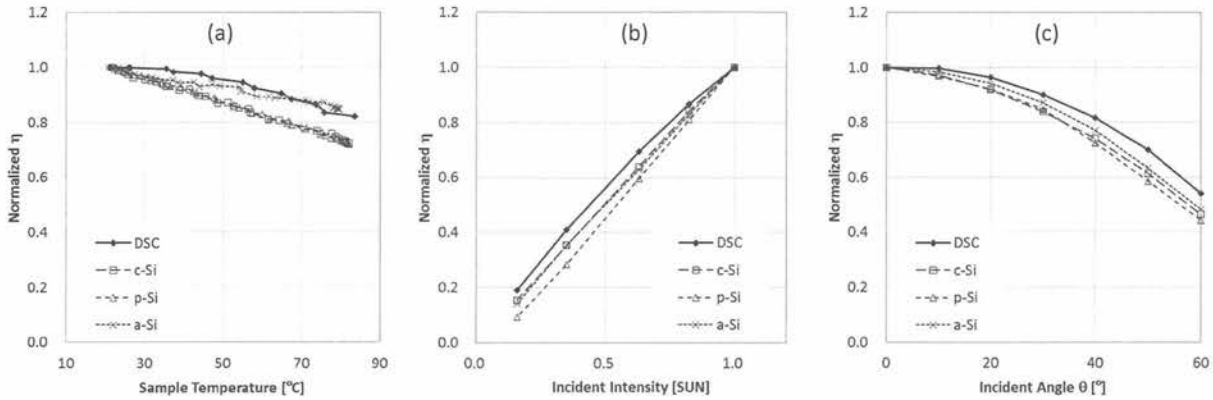

図24　各種太陽電池のサンプル温度、照射光強度、入射角依存性
Figure.24　Dependencies of energy conversion efficiency on sample temperature(a), incident intensity (b) and incident angle (c). DSC: Dye-sensitized, c-Si: Monocrystalline silicon, p-Si:　Polycrystalline silicon, a-Si: Amorphous silicon.

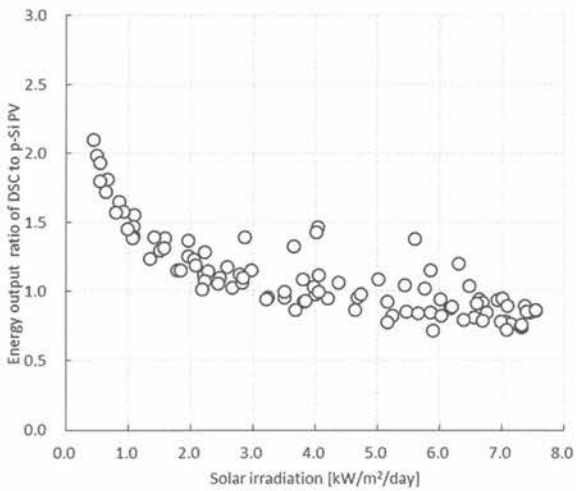

図25　1日あたりの日射量に対する DSC と多結晶シリコンの発電量比の関係
Figure.25　Relationship between energy output ratio of DSC to p-Si and solar irradiation. The calculated ratios were based on 2 devices of rated equal power.

5.2　両面受光と設置方位依存性

DSC は構造上、シースルー型とするのは容易である。太陽電池をシースルーにすることで意匠的な付加価値を持たせられるのに加え、作用極および対極のどちらの方向から入射した光に対しても発電することが可能になる（Figure 26）。既報[12]の通り、両面受光型の太陽電池を南向きに垂直設置した場合、裏面への散乱光入射により片面受光型と比較して1割程度総発電量が増加した。さらに東向きに垂直設置すると、正午ではなく午前と午後に発電ピークが得られるようになり、南向き垂直設置のものと比較して2割程度増の発電量が得られた。両面受光型のシースルーDSC は、東～南～西のいずれに向けて設置しても極端な発電量ロスを生じないため、フェンスや道路の防音壁など様々な方位への垂直設置が想定される用途において、設置自由度の優位性を持つことが分かる。

5.3　DSC の出力制御

通常、シリコン太陽電池を屋外で使用する場合、天候や季節の変動に伴う最大出力点の変化に対応するため、最大出力点追従（以下、MPPT とする）制御回路を使用して出力制御を行う。MPPT 制御とは、電力値をモニタしながら動作電圧を変調し、常に最大出力点を追従しようとする動的な制御である。DSC では、未だ実環境中でのデータ蓄積が乏しく、出力制御方式に関し十分な議論が行われているとはいえない。そこで DSC の屋外での電圧-電力特性を評価するとともに、出力制御方式に関する検討を行った。

Figure 27に、屋外に設置した DSC の日射強度毎の電圧-電力特性を示す。日射強度の低下に伴い、最大出力点での動作電圧（以下、Vpm とする）は高電圧側にシフトした。また0.06kW/m^{2}という極低日射強度においても高い Vpm を維持していることが分かる。

Fugure 27より、各種制御方式にて得られる出力のシミュレーションを行った（Figure 28）。出力制御方式は、MPPT 方式、定電圧方式、定抵抗方式

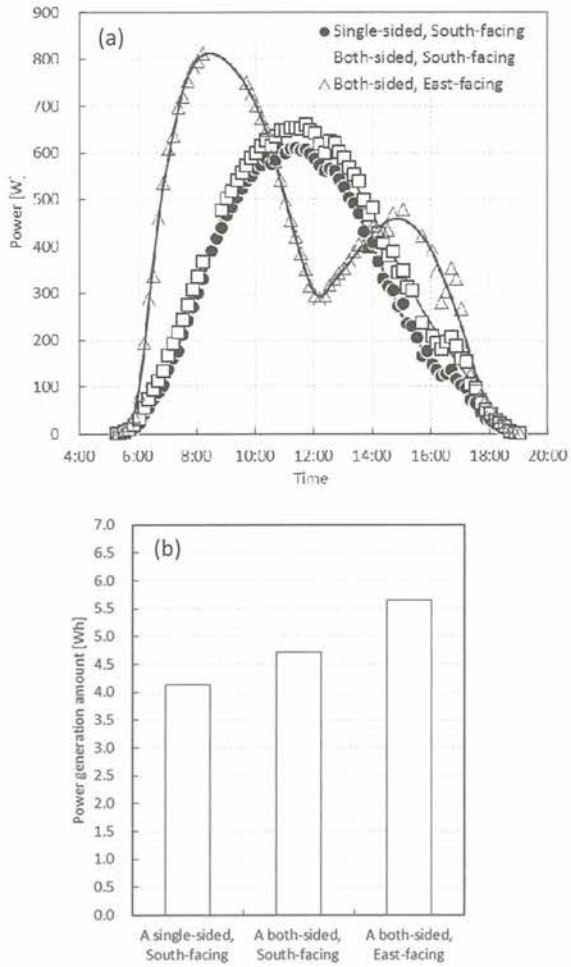

図26　南及び東向きにおける両面受光型 DSC の1日の出力変化と積算発電量

Figure.26　Output power changes throughout a day (a) and total output (b) of combination of 2 types of devices (single-sided light receiving and both-sided light receiving) and 2 different direction (south-facing and east-facing). All devices were installed vertically to the ground.

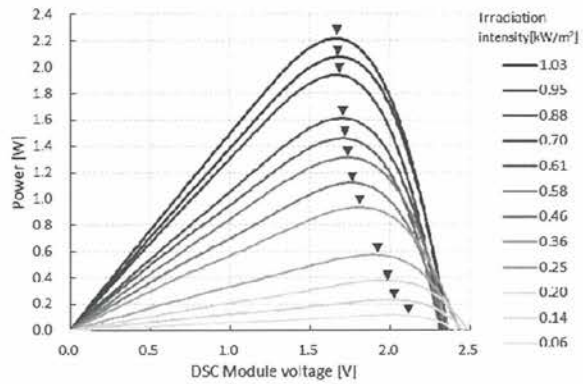

図27　各種日射強度における DSC の PV 曲線

Figure.27　Power-Voltage curves in different irradiation intensities measured for DSC modules installed outdoors. Triangle markers on each curve represent a maximum power point.

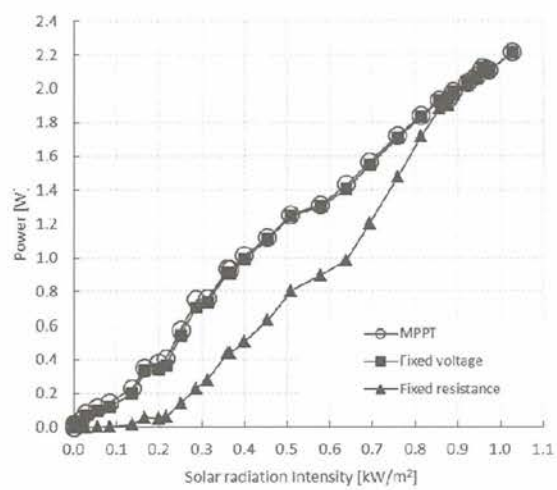

図28　各制御方式にて得られる日射強度に対する出力のシミュレーション結果

Figure.28　Power output versus solar irradiation intensity in DSC module with different power controlling methods

の3種とした。定電圧方式と定抵抗方式で採用した電圧値および抵抗値は、Figure 27にて日射強度が最大時の電圧-出力特性より導出した。Figure 28より、定抵抗方式では0.9kW/m^{2}を超える高日射強度下では MPPT 方式と同等の出力を示すが、それ以下の日射強度域では大きく出力が低下し、約0.2kW/m^{2}以下ではほとんど出力を得ることができなかった。一方、定電圧方式では全日射量域において、MPPT 制御に近い出力が得られた。これは DSC の低日射強度での高い Vpm 維持性に起因するものと考えられる。

MPPT 制御は、天候の変化などにより大きく発電特性が変動する屋外環境下でも多くの電力を得ることができる優れた制御方式ではあるものの、制御方式が複雑でシステムコストが高価になる。また MPPT 制御回路を動作するための電力も必要とする。DSC は Vpm の維持性が高いことから、より安価で省電力の定電圧方式が適用できる可能性がある。特に室内や半屋外といった小規模から中規模の発電形態においては定電圧方式の利用価値が高いと考えられる。

5.4　DSC の意匠性

DSC は発電特性以外に、意匠性の面でも多くの

表3　各種酸化チタン膜の粒径、光学特性、光電変換特性
Table3　properties of TiO_2 layer and photovoltaic performance. The optical properties were measured for TiO_2 layer with SK-1 on FTO glass substrate.

	Particle size		Optical properties		Photovoltaic parameters	
	Primary [nm]	Secondary [nm]	Transmittance [%]	Haze [%]	η [%]	Isc [mA]
Type A	15-30	76.9	7.4	5.2	4.8	10.8
Type B	15-30	251.2	6.7	15.6	4.7	10.8
Type C	15-30	442.0	1.7	50.7	4.8	10.8

特長を有しており、従来にはない新しい分野での太陽電池利用が可能である。DSC に付与可能な意匠としては、(1)透光性材料のみでセルを構成したシースルー化、(2)複数色素を利用した多色化、(3)スクリーン印刷を活かしたパターン（図柄）化などが挙げられる。

スクリーン印刷による一般的なパターン形成法としては、場所ごとに酸化チタン層の膜厚を変え色調に濃淡を付与したり、酸化チタン粒子の一次粒径を変調し光の透過性に階調を付与したりする方法が知られている。しかしながら、これらの方法で作製したセルは形成パターンごとに電流値がばらつき、各々のセルを直列接続して集積化した際、最も電流値の低いセルに全体が律速され変換効率が低下するという問題があった。そこで意匠性の付加と、均一な電流値を実現するためにペースト中の酸化チタン粒子の二次粒径制御に関する検討を行った。

酸化チタンの一次粒子には、堺化学製酸化チタン粉体 SSP-M（粒径15～30nm）を用いた。分散条件を変えることで、ペースト中の酸化チタン二次粒径を約77nm から440nm まで変調させた。作製したペーストをスクリーン印刷により FTO 膜付きガラス基板に塗布し、焼成することで多孔質酸化チタン膜を得た。焼成した酸化チタン多孔質膜に色素 SK-1を坦持吸着させ、可視光透過率とヘイズ率の測定を行った。

Table3に作製した酸化チタンペーストの粒径と、色素吸着後の酸化チタン膜の光学的特性を示す。Table3より二次粒径の変調域内で、色素を吸着した酸化チタン多孔質膜の可視光透過率とヘイズ率が制御できていた。また色素吸着前後の酸化チタン膜の外観写真を Figure29に示す。透過率が高くヘイズ率の低い TypeA は背景の視認性が良く、逆に透過率が低くヘイズ率の高い Type C は背景の視認性が悪いことが分かる。

次にそれぞれの酸化チタンペーストを用いて DSC セルを作製し、発電特性の評価を行った。Table3に発電特性評価より得られた光電変換効率と短絡電流値を示す。Table3より、透過率の異なる酸化チタン膜を用いているにも関わらず、DSC セルの光電変換効率、短絡電流値は共に、ほぼ同等の値が得られていた。

DSC への意匠性を付加する手法として、ペースト中の酸化チタン粒子の二次粒径を変調させる方法を考案した。本手法によれば、二次粒径の変調制御の範囲内で、意匠性を付加させつつ、均一な発電特性を得ることができ、意匠の異なるセルを直列接続した際の出力損失を回避することができる。

DSC においては3.1で述べた複数色素による多色化に加え、シースルー化、パターン化などの様々な意匠要素を発電面に組み込むことが可能である。意匠性に優れる DSC は従来の屋根置き型の利用形態だけでなく、採光窓、カーポート屋根、セ

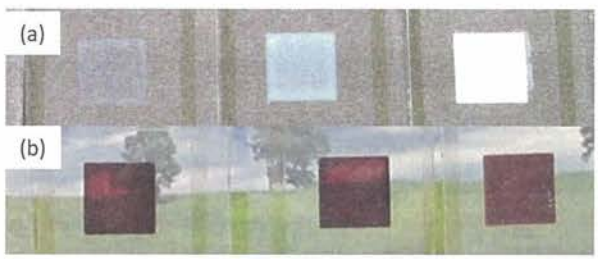

図29　各種酸化チタン膜の色素吸着前後の外観
Figure.29　Appearance of TiO_2 layers without dye (a)　and with dye, SK-1 (b). Each TiO_2 layer consisted of TiO2 nanoparticle, Type A (left), Type B (center), and Type C (right), respectively.

ンサ、モバイル機器など人の目に触れやすい用途への適応性も高いといえる。近年、センサネットワークなどの電源として環境発電（エネルギーハーベスティング）の注目が高まっており、意匠性を活かしたDSCの利用も検討され始めている。

6．おわりに

島根県産業技術センターでは次世代の太陽電池技術と目されてきた色素増感太陽電池の実用化、応用製品開発を主眼とした研究開発を進めてきた中で、色素、酸化チタン、電解液、触媒、封止材といった材料の開発から、セル、モジュールの製造プロセス、太陽電池応用に向けた各種発電傾向の評価、さらには応用製品の開発まで幅広く取り組んできた。開発した材料のうち色素と封止材は、それぞれ神戸天然物化学㈱、ニチバン㈱により製品化がなされた。また2009年、それまでに開発した技術を日本写真印刷㈱に移転し、2012年には同

図30　DSC用いたオフグリッド照明器具「AKARIE」
Figure.30　DSC-embedded off-grid illumination device, "AKARIE", produced by Nissha Printing Co., Ltd.

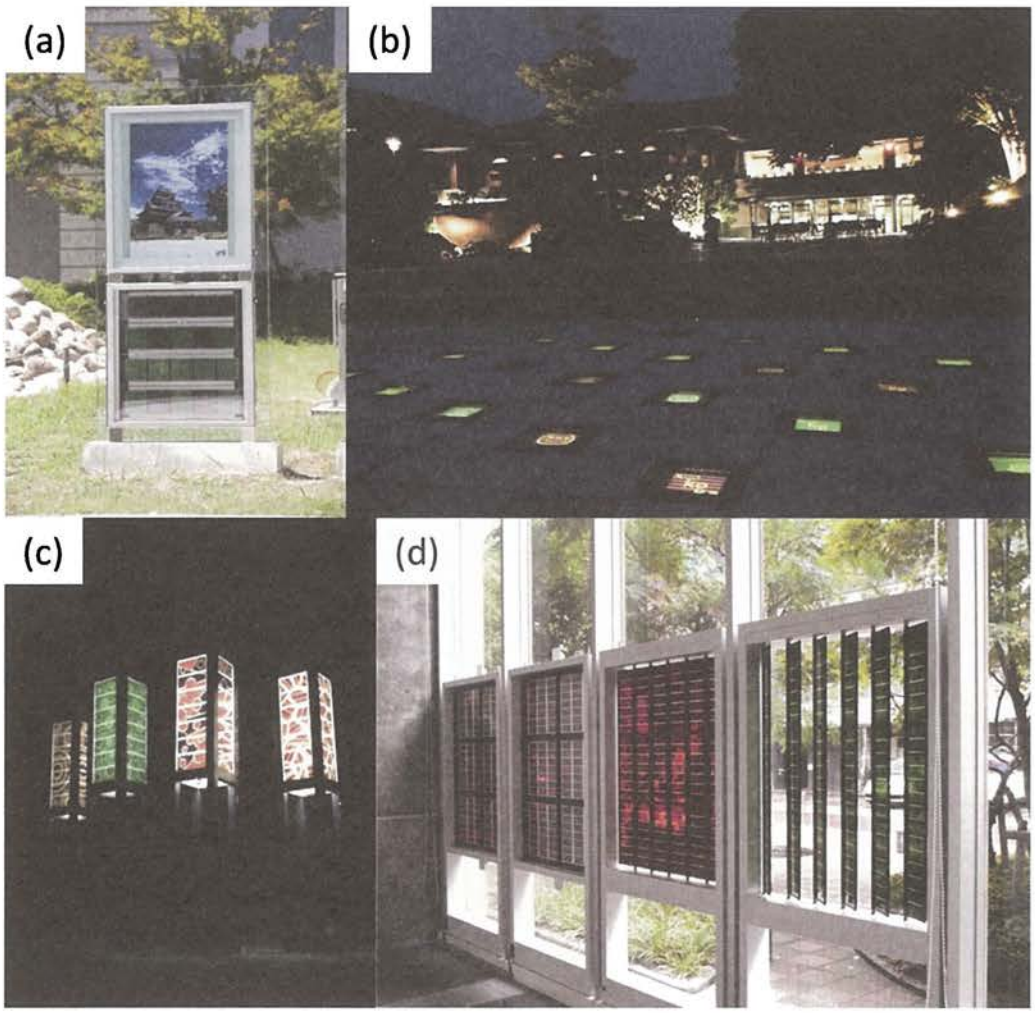

図31　実証試験中のDSCサンプル外観
Figure.31　DSC installed for the field test in Shimane Institute for Industrial Technology (a), Kyoto International Community House (b) and Shibaura Institute of Technology (c)(d), supported by New Energy and Technology Development Organization.

社より国内初のDSC応用製品「AKARIE」が発表された（Figure 30）。現在は同社とともに、NEDOの助成事業である「有機系太陽電池実用化先導技術開発」に取り組みながら、DSCの製品展開、量産化にむけてさらなる開発を進めている（Figure 31）。

DSCは新しい太陽電池技術であり、従来の太陽電池とは異なる様々な発電特性を有している。この特長を活かし、さらに意匠性を太陽電池の新たな付加価値とすることで、DSCがこれまでにない太陽電池の利用分野を開拓していくことが期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり、以下の企業、研究機関の関係各位の皆様方に多大なご協力、ご支援を賜りました。神戸天然物化学株式会社、カーリットホールディングス株式会社、ニチバン株式会社、産業技術総合研究所太陽光発電工学研究センター、レジノカラー工業株式会社、日本写真印刷株式会社（敬称略、順不同）。末筆ながらお礼申し上げます。

本報告の一部は、総務省自治行政局「平成22年度「緑の分権改革」推進事業」および独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「有機系太陽電池実用化先導技術開発」の援助を受けて行われたものです。

参考文献

1) K.Yoshino, X.H.Yin, S.Morita, T.Kawai, A.A.Zakhidov, Chem. Express **7**(1922)817.
2) S.Morita, A.A.Zakhidov, K.Yoshino, Solid State Commun.,**82**(1992)249.
3) K.Yoshino, K.Tada, A.Fujii, Esther M. Conwell and A.A.Zakhidov, IEEE Trans. on Electron Devices,**44**(1997)1315~1324.
4) B. O'Regan and M. Grätzel, Nature, **353** (1991) 737-740.
5) M.K. Nazeeruddin, F.D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., **127**(48) (2005) 16835-16847.
6) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi and M. Grätzel, Nat. Mater., **2**(2003) 402.
7) K. Jiang, N. Masaki, J. Xia, S. Noda and S. Yanagida, Chem. Commun., (2006) 2460-2462.
8) C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover and M. Grätzel, J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 3157-3171.
9) S. Noda, K. Nagano, E.Inoue, T. Egi, T. Nakashima, N. Imawaka, M. Kanayama, S. Iwata, K. Toshima, K. Nakada, K. Yoshino, Synthetic Metals 159 (2009) 2355.
10) K. Yanada, K. Chiba, Y. Yamaguchi and H. Yamamoto, Electrochemistry, **79**, No. 3 (2011) 163-167.
11) N. Imawaka, M. Kanayama, S. Iwata, N. Nishimoto, K. Matsubayashi, H. Furuta, T.Nakashima, K. Nagano, S. Noda and K. Yoshino. J. Soc. Elect. Mat. Eng., **20** (2011) 185-190.
12) N. Imawaka, M. Kanayama, S. Iwata, N. Nishimoto, K. Matsubayashi, T. Nakashima, K. Nagano, S. Noda and K. Yoshino, Material Integration, **25**, No. 08,09 (2012) 35-40.

（2014年9月10日受理）

今若　直人

1997年九州大学薬学部製薬化学科卒、1999年九州大学大学院薬学研究科（製薬化学専攻）修士課程修了、1999年島根県産業技術センター入庁。

金山　真宏

2000年広島大学工学部第三類（化学系）卒、2002年広島大学大学院工学研究科（移動現象工学専攻）修士課程修了、2002年三菱樹脂（株）入社、2005年島根県産業技術センター入庁。

岩田　史郎

2002年山口大学工学部電気電子工学科卒、2007年山口大学大学院（物質工学専攻）博士課程修了、2007年島根県産業技術センター入庁。

松林　和彦

2002年島根大学総合理工学部物質化学科卒、2011年島根大学大学院総合理工学研究科（マテリアル創成工学専攻）博士後期課程修了、2009年島根県産業技術センター入庁。

古田　裕子

1999年広島大学理学部化学科卒、1999年㈱住化分析センター入社、2009年島根県産業技術センター入庁。

柴川　晋一郎

2002年大阪電気通信大学工学部電子工学科卒、2004年大阪電気通信大学大学院工学研究科（総合電子工学専攻）修士課程修了、2004年京セミ㈱入社、2011年島根県産業技術センター入庁。

坂本　留美

1996年京都工芸繊維大学応用生物学科卒、1998年神戸大学大学院　教育学研究科（理科教育専攻）修了、2000年神戸大学大学院医学研究科（医科学専攻）終了、2000年より関西先端研究センター（KARC 現未来 ICT 研究所）生物情報グループ勤務、2011年島根県産業技術センター入庁。

兒玉　由貴子

2003年奈良女子大学理学部生物科学科卒、2005年奈良女子大学人間文化研究科（生物科学科専攻）修士課程修了、2011年島根県産業技術センター入庁。

吉野　勝美

1964年大阪大学工学部電気工学科卒、1964年大阪大学大学院工学研究科（電気工学専攻）修士課程修了、1969年大阪大学大学院工学研究科（電気工学専攻）博士課程終了、同年より大阪大学勤務、1988年大阪大学工学部電子工学科教授、2005年大阪大学名誉教授、現在島根県産業技術センター所長。