

卒業論文

単層CNTを用いた色素増感太陽電池の試作

1-43 ページ 完

平成 23 年 2 月 4 日提出

指導教員 丸山茂夫教授

90199 佃 勇佑

目次

第一章 序論.....	3
1.1 単層CNT	4
1.2 単層CNTの構造.....	5
1.3 単層CNTの合成.....	7
1.4 色素増感太陽電池	8
1.5 色素増感太陽電池の構造	9
1.6 色素増感太陽電池の作動原理	10
1.7 研究の目的.....	12
第二章 実験方法.....	13
2.1 単層CNT合成	14
2.1.1 ディップコート法.....	14
2.1.2 アルコールCVD法.....	15
2.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察.....	17
2.3 色素増感太陽電池の作製	18
2.3.1 セル作製	18
2.3.2 真空蒸着法.....	19
2.3.3 単層CNT膜の転写	20
2.4 色素増感太陽電池の測定と評価	21
2.4.1 色素増感太陽電池の測定	21
2.4.2 評価方法	23
第三章 結果と考察.....	25
3.1 CNT/FTOセルとPt/FTOセル	26
3.2 CNT/Au/Cr/Siセル.....	28
3.3 CNT/Au/Ti/Siセル.....	31
3.4 CNT/Ag-Paste/FTOセルとCNT/Ag-Paste/Cu/Siセル	33
3.5 考察.....	36
第四章 結論.....	37
4.1 結論.....	38
4.2 今後の課題	39
謝辞	40
参考文献	41

第一章 序論

1.1 単層 CNT

炭素の同素体として、 sp^2 結合により六角形の蜂の巣上に並んだ 2 次元のグラフェンシートが平行に積み重なったグラファイト、 sp^3 結合により正四面体状に並んだダイヤモンドが古くから知られている。1985 年、これらに加えフラーレン(C_{60})と呼ばれるサッカーボール型の分子が Smalley らにより発見され注目を浴びた。1991 年に Iijima がアーク放電によるフラーレンの合成の際、カーボンナノチューブ(Carbon nanotube, CNT)を発見した[1]。CNTはグラフェンシートを円筒状に巻いた構造をしており、1層のものを単層カーボンナノチューブ(単層CNT)、2層以上のものを多層カーボンナノチューブ(多層CNT, multi-walled carbon nanotube)と呼ぶ。これらの図をFig. 1.1に示す。Iijimaが最初に発見したものは多層CNTで、その2年後に単層CNTを発見した[2]。

単層CNTは直径約0.4~3 nm、長さ数 μm ~数cmと非常に細長い。単層CNTは炭素繊維や多層CNTにはない特異な性質を持つ。具体的にはグラフェンシートの巻き方によって電気伝導性が金属や半導体になることや、熱伝導率と機械的強度が非常に高いといった性質があり、そのような優れた性質を利用した工学素子、走査型プローブ顕微鏡の短針、高強度材料、熱伝導素子、導電性複合材料などの他、太陽電池、燃料電池などのエネルギーデバイスへの応用研究が活発に行われている。

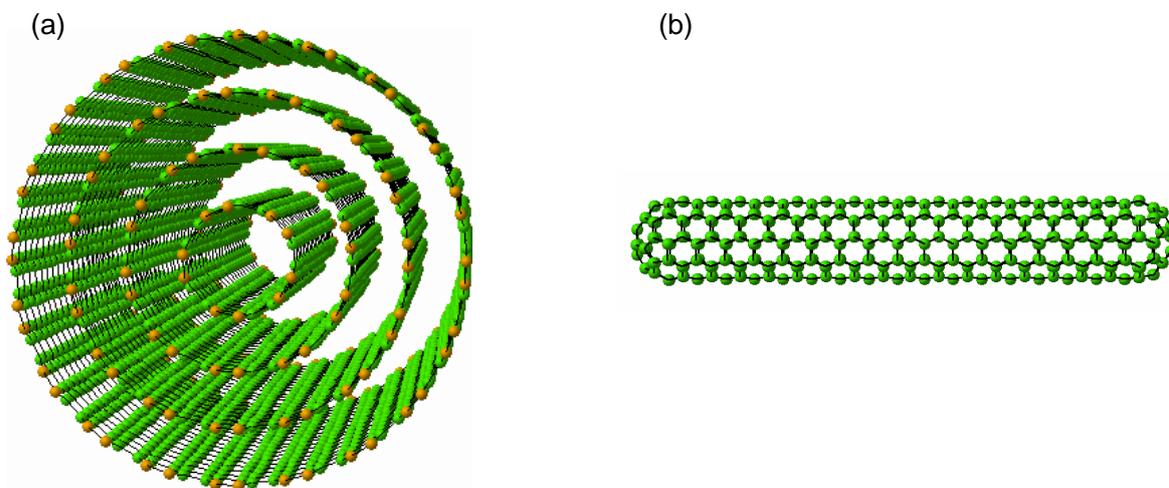


Fig. 1.1 (a)多層CNT. (b)単層CNT.

1.2 単層 CNT の構造

単層CNTの構造は、チューブの軸に垂直に円周面を一周するカイラルベクトル \mathbf{C}_h によって一意的に決定する。 \mathbf{C}_h は、2次元六方格子の基本並進ベクトル

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a_{c-c}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c}\right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a_{c-c}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c}\right)$$

により

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$$

と表現される。ただし、 a_{c-c} はC-C結合間距離(=1.42 nm)であり、 n, m はともに整数である。

ここで得られた単層CNTのカイラリティを (n, m) と表す。例えば Fig. 1.2 は(10,5)の単層CNTの展開図である。

このときチューブ直径 d_t 、カイラル角 θ (グラフェンシート of 螺旋の角)、軸方向の基本ベクトルである格子ベクトル \mathbf{T} は炭素原子間の距離 a_{c-c} を用いると、

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6}\right)$$

$$\mathbf{T} = \frac{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2}{d_R}$$

と表せる。ここで d_R は n と m の最大公約数を d として、

$$d_R = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is multiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not multiple of } 3d \end{cases}$$

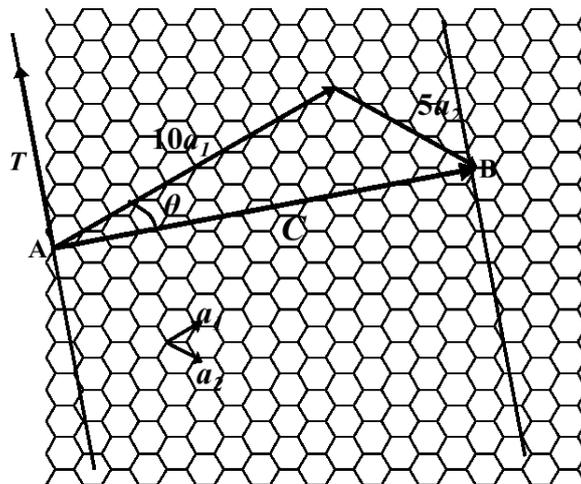


Fig. 1.2 単層 CNT の展開図.

と定義する. カイラルベクトル \mathbf{C}_h と格子ベクトル \mathbf{T} で囲まれる単層 CNT の 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子数 $2N$ は,

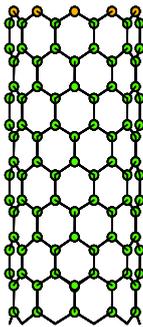
$$2N = 2 \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}$$

となる.

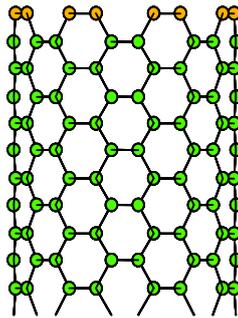
カイラリティが $(n, 0)$ ($\theta=0^\circ$) の時ジグザグ型(zigzag), (n, n) ($\theta=30^\circ$) の時, アームチェア型 (armchair), その他の場合をカイラル型(chiral)と呼ぶ. Fig. 1.3 に 3 つのカイラリティの異なる単層カーボンナノチューブの構造を示す.

また, 単層 CNT の電気伝導性について, (n, m) において $n-m$ が 3 の倍数であるときは金属的特性を示し, $n-m$ が 3 の倍数でないときは半導体的特性を示す.

(a) zigzag $(n,0)$
 $(10, 0)$



(b) armchair (n,n)
 $(8, 8)$



(c) chiral (n,m)
 $(10, 5)$

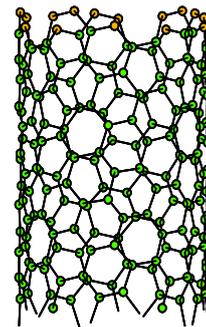


Fig. 1.3 各カイラルベクトルをもつ単層 CNT.

1.3 単層 CNT の合成

単層 CNT の合成方法として、アーク放電法、レーザーオープン法、CVD 法が主に挙げられる。

- ・ アーク放電法

アーク放電法[3]は元々フラーレンの合成法としても知られている。アーク放電法では 10 kPa 前後のヘリウムガスで満たされた容器中でグラファイト電極間にアーク放電を行い、グラファイトを昇華させる方法である。陰極の先端に結晶性に優れた高品質の単層 CNT が生成される。しかし同時に多層 CNT などの不純物が含まれ、またコストが高くスケールアップも難しいことから、工業化は困難である。

- ・ レーザーオープン法

レーザーオープン法[4]では、触媒として Co や Ni などの金属を混ぜたグラファイトをレーザーで加熱することで蒸発させ、電気炉の出口付近に付着したススの中に単層 CNT を得る。収率が約 60 % と高いが、大量生産には適していない。

- ・ 化学気相蒸着法

化学気相蒸着法(Chemical vapor deposition, CVD)では、鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中に留め、そこに炭化水素の原料ガスと Ar, H₂等のキャリアガスの混合ガスを流すことで、原料ガスを触媒と反応させて単層CNTを合成する。アルコールを炭素源として利用するアルコールCVD法[5]では、600~800 °Cという比較的低い温度での合成が可能であり、また基板に触媒を高密度に担持させることで単層CNTを基板に対して垂直に配向させることができる[6, 7]。アルコールCVD法はアーク放電法やレーザーオープン法と比較してスケールアップが容易で、かつ低コストの合成法である。

1.4 色素増感太陽電池

太陽電池は光起電力を利用して太陽光のエネルギーを電力に変換する装置である。地球温暖化の原因となる二酸化炭素や有害な排気ガスを出さない、クリーンで持続可能な発電装置として注目されており、多くの技術開発がなされている。しかし、他の発電方法に比べ製造コストが高いため、普及が滞っている。そのためより低コストで高効率な電池技術の開発が望まれている。

太陽電池はシリコン系太陽電池、化合物系太陽電池、有機物系太陽電池に大別される。1991年にGrätzelは、チタニア(TiO_2)に色素を吸着させた光電極とPt対極からなる色素増感太陽電池を発明した[8]。色素増感太陽電池は有機物系太陽電池に分類され、従来のシリコン太陽電池より優れている点がある。コストの面では、出力が変動する発電方法の電気を、標準として定められた条件で発電される電力をワット数で表すワットピーク(watt peak、 Wp :単位)を用いて表すと、現在のシリコン系の太陽電池の製造コストが140~170円/ Wp であるのに対し、産総研の試算によると、色素増感太陽電池を年間100MW生産すると84円/ Wp となるという結果が出ている[9]。また、色素増感太陽電池の原材料であるチタニアやRu色素やヨウ素化合物等は、シリコン太陽電池より資源的な制約が少ない。さらに、色素増感太陽電池は形状の自由度も高く、酸化物半導体と色素の組み合わせにより、目的や用途に合わせた多種多様な色素増感太陽電池が作製できる。このように色素増感太陽電池は多くの利点を持つために、近年盛んに研究されている。

1.5 色素増感太陽電池の構造

色素増感太陽電池は半導体の光電極，増感色素，酸化還元（レドックス）対を含む電解液，そして対極からなる。

光電極にはフッ素ドープ酸化スズ(FTO)膜をコーティングした導電性ガラスに半導体であるチタニアを塗布し焼結したものが用いられる。チタニアは焼結することでナノ多孔質構造を取るため，電極面積に比べ非常に大きな表面積を得ることができる。チタニアはバンドギャップが広く，太陽光のうち紫外線領域にしか吸収帯を持たないため，可視光領域に吸収帯を持つ増感色素を表面に吸着する。

増感色素にはRu錯体を用いられる。Ru錯体はシアニンやクロロフィルといった有機色素と比較して可視光領域での吸収帯が広い上，光励起の寿命が長く，励起電子が半導体へ注入された後に生じる酸化種が安定であるという特徴を持つ。

光電極と対極間の電子のやり取りを担う電解質には，拡散速度が速く酸化還元電位が低いものとして， I_3^- が使われることが多い。溶媒にはアセトニトリルのような非プロトン性溶媒が用いられる。

対極には，酸化還元反応に対する触媒能が高く，安定であり，導電性が高いことが求められ，Ptが用いられている。

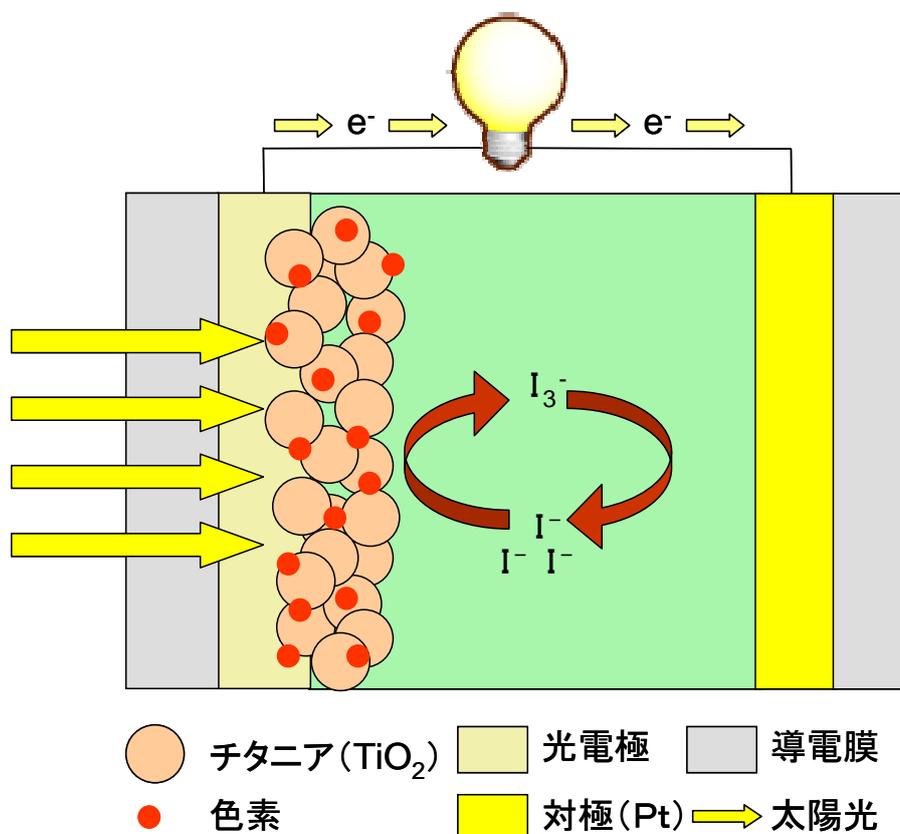


Fig. 1.5 色素増感太陽電池の構造.

1.6 色素増感太陽電池の作動原理

Fig. 1.6 にGrätzelセルの作動原理とエネルギーダイアグラムを示す[9, 10]. FTO基板を透過し入射した太陽光はチタニア表面に化学吸着された増感色素に吸収される. 光吸収により増感色素は基底状態からMLCT(Metal to ligand charge transfer)遷移により励起状態になり, 励起状態の増感色素の電子はチタニアの伝導帯に注入され, Ru錯体色素は酸化される. この時増感色素からチタニアへ電子が効率的に注入されるためには, 色素の励起エネルギー準位が半導体の伝導帯のエネルギー準位よりも小さい必要がある. チタニア層に注入された電子はチタニア結晶内を拡散し, FTO基板, 外部回路を通過して対極へと移動する. 一方で酸化された色素はレドックス対のI⁻から電子を受け取り基底状態へ還元される. I⁻は酸化されI₃⁻になり拡散により対極へと移動する. I₃⁻は対極において電子を受け取り, I⁻に戻る. 以上が一周のサイクルとなり電池として動作する.

また実際のセルにおいては, これらの順反応過程だけではなく, いくつかの逆反応が生じる可能性がある. まずは, 励起された増感色素の電子がチタニアの伝導帯に注入される前に, 色素の励起状態の緩和, あるいは基底状態の失活が起こることが考えられる. またチタニア層に注入された電子がチタニア層内を移動し, FTO基板との界面を移動する過程において, 色素酸化体あるいはI₃⁻と電子との再結合を起こす, もしくはFTO基板上を移動する電子とI₃⁻と再結合なども起こす, といったことが考えられる.

以上からわかる通り, 電池としての光電変換効率を向上のためには, 太陽光の吸収効率や, 励起効率の高い色素の開発とともに, これら諸反応の反応速度を制御するための材料および構造の開発が重要な課題となっている.

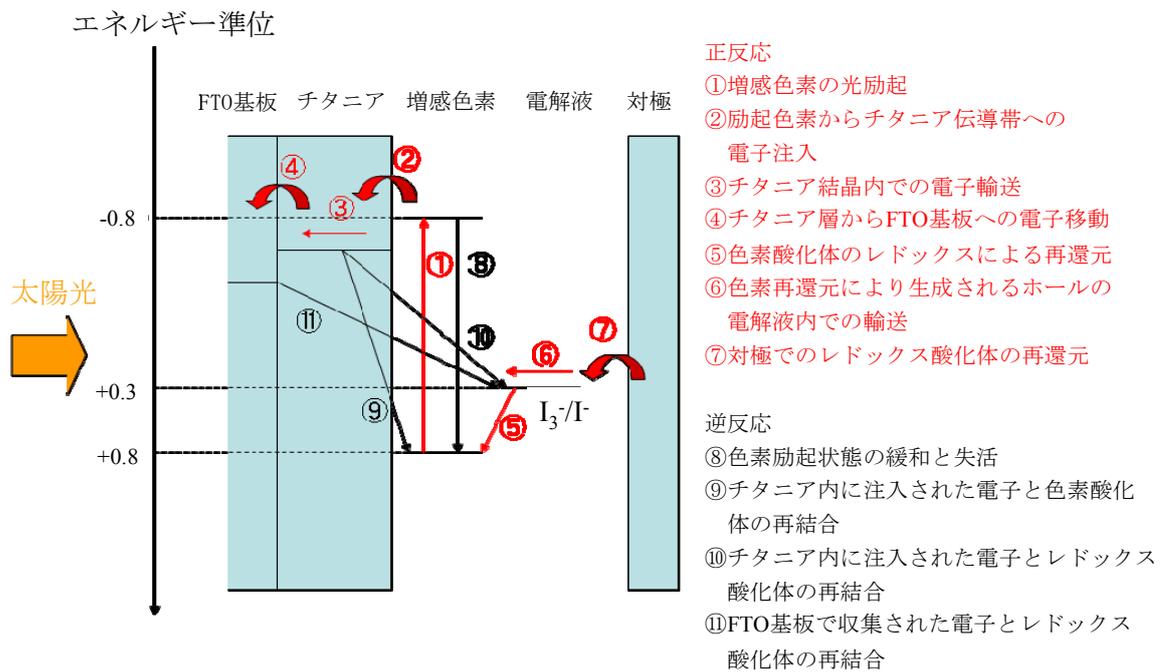


Fig. 1.6 色素増感太陽電池の作動原理とエネルギーダイアグラム.

1.7 研究の目的

色素増感太陽電池の対極は、回路から受け取った電子を電解液に受け渡すことで $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ の還元反応が起こす触媒としての役割を果たしている。一般的な色素増感太陽電池ではPtをFTOなどの基板上にスパッタしたものが使われている。これは、Ptの導電性の高さ、酸化還元反応に対する触媒能の高さによるものである。しかし、Ptは貴金属であるため資源的制約があり、市場価格も安定していない。また、基板に蒸着されたPtが電解液に溶解して光電極に付着し、セルの性能を低下させるという報告もなされている[11]。こうした理由からPtの代替材料が模索されている。

そこで、本研究では垂直配向単層CNT膜を対極材料として応用することを考える。垂直配向単層CNTはバンドルサイズが数10 nmと小さいためバルクの比表面積が大きく、配向性によりチューブ軸方向の導電性が大きいと考えられ、Ptの代替材料としての役割を果たすのではないかと考えられる。そこで、垂直配向単層CNT膜を対極として用いることで色素増感太陽電池の高効率化と低コスト化を目的とし、その試作と評価を行う。

第二章 実験方法

2.1 単層 CNT 合成

本研究ではアルコール CVD 法[5]を用いる。基盤に担持する触媒としては Co-Mo 二元触媒を用いた。触媒の担持方法には蒸着、スピンドコート法、ディップコート法などがあるが、本研究ではディップコート法を用いた。

2.1.1 ディップコート法

ディップコート法[12]は触媒となる金属の溶液中に基板を浸すことで、基板の表面に触媒を担持する方法である。ディップコート法は他の担持方法と比べて装置が簡易で、容易に触媒を均一に塗布することができるという特徴を持つ。ディップコート法の手順を以下に示す。

- 1) 酢酸モリブデン(II)0.009 g と酢酸コバルト(II)四水和物 0.0169 g を量り取る。
- 2) エタノール 40 g を二つのビーカーに量りとり、1)をそれぞれに加え、60 分間超音波攪拌する。
- 3) 基板を大気中にて 5 分間 500 °C で加熱して基板表面の表面吸着物を取り除き、室温で 3 分間冷ます。
- 4) 基板を 2)で調整した酢酸モリブデン(II)溶液に 4 分間浸し、4 cm/min の一定速度で引き上げる。
- 5) 引き上げた基板を大気中にて 5 分間 400 °C で加熱し、触媒金属を焼結酸化させる。
- 6) 基板を 3 分間冷まし、2)で調整した酢酸コバルト(II)四水和物溶液に 4 分間浸し、4 cm/min の一定速度で引き上げる。
- 7) 引き上げた基板を大気中にて 15 分間 400 °C で加熱し、触媒金属を焼結酸化させる。

Fig. 2.1 にディップコート法の概念図を、Table 2.1 に実験に使用した薬品名および製品名を示す。

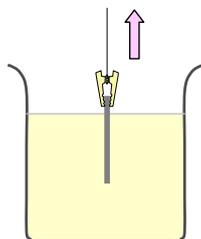


Fig. 2.1 ディップコート法.

Table 2.1 ディップコート法に使用した薬品名および製品名

薬品名および製品名	形式	製造元
酢酸モリブデン(II)ダイマー	$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	和光純薬工業
酢酸コバルト(II)四水和物	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業
エタノール(95.5%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	和光純薬工業
50ml ビーカー	46×61 (mm)	SIBATA
電子天秤	GR-202	エー・アンド・デイ
バスソニケーター	3510J-DTH	大和科学
合成Si基板	25×25×0.5(mm)	SUMCO

2.1.2 アルコール CVD 法

以下にアルコール CVD 法の実験手順を示す。

- 1) チャンバ内に触媒を担持した基板を封入する。
- 2) 管内を排気し真空にした後, Ar ガスを 5 分間 50 sccm で流すことでチャンバ開放時に付着した不純物を取り除く。
- 3) メインバルブを閉じ Ar/H₂ ガスの流量を 300 sccm にセットし, ニードルバルブの調節により管内圧力を 40 kPa にして還元雰囲気にする。
- 4) 30 分かけて 800 °C まで昇温し, その後管内温度の安定化のため 10 分間保持する。
- 5) Ar/H₂ の供給を止め, 真空排気する。
- 6) エタノールを 450 sccm で 5 分間流し, CVD 合成を行う。
- 7) エタノールの供給を止め, 加熱を停止し, Ar を 50 sccm で流しながら室温付近まで冷却する。
- 8) Ar を大気圧で封入して大気開放を行い, 基板を取り出す。

本実験で用いた CVD 装置の図を Fig. 2.2 に, 装置に用いた部品を Table 2.2 に示す。

ガス流量は, マスフローコントローラによって制御し, チャンバに取り付けられたマノメータにより管内の圧力を測定する。原料ガスであるエタノールは, ホットバスで加熱し, 流量をエタノール用のマスフローコントローラで制御して石英管内へと導入する。管内の圧力制御には, バタフライバルブを用いる。

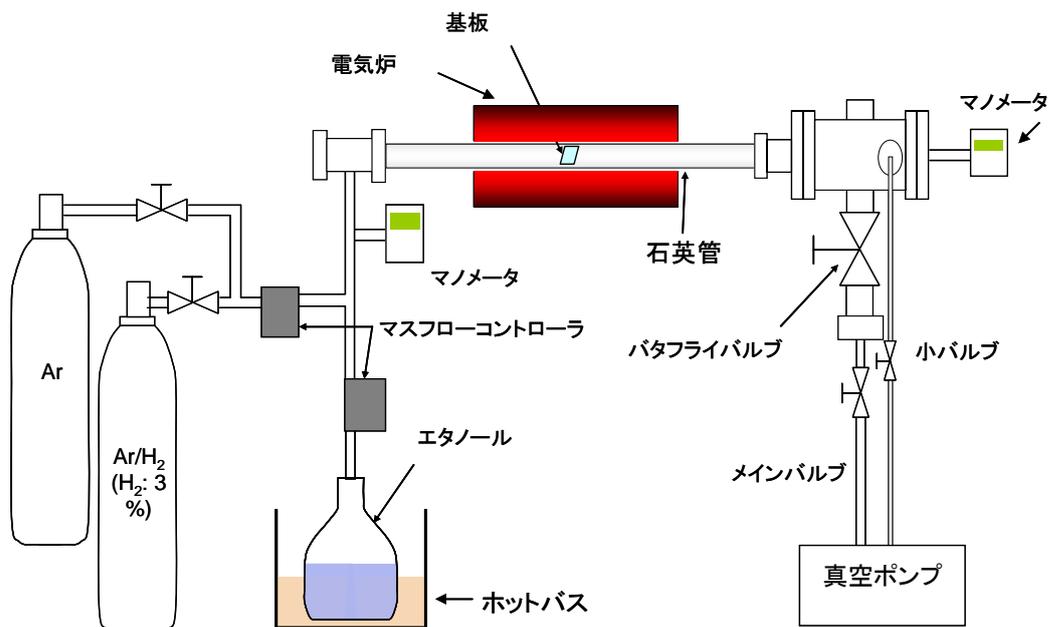


Fig. 2.2 CVD 装置.

Table 2.2 アルコール CVD 法に用いた部品名および薬品名

部品名および薬品名	形式	製造元
石英ガラス管	φ30(外径)×1000 mm	東芝セラミック
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC-W	アサヒ理化製作所
電気炉用熱伝対	TYPE K Class 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調整計	KP1000	チノー
サイリスタレギュレータ	JB-2020	チノー
マスフローコントローラ (Ar/H ₂ ,Ar兼用)	SEC-E40	HORIBA STEC
マスフローコントローラ(エタノール用)	SEC-8440LS	HORIBA STEC
制御ユニット	PAC-D2	HORIBA STEC
オイルフリー真空ポンプ	DVS-321(CE仕様)	ULVAC
フォアライントップ (粉塵トラップ)	OFI-200V	ULVAC
キャパシタンスマンメータ	CCMT-100A	ULVAC
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	ULVAC
エタノール (99.5%)	99.5%, 有機合成用	和光純薬工業
Ar/H ₂ (3% H ₂)	H ₂ , 3%(balanceAr)	高千穂化学工業
Ar	Ar	高千穂化学工業

2.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

電子線を試料に照射すると、電子のエネルギーの大半が熱として失われる。しかし一部の電子は試料の構成原子を励起、電離させ、試料から飛び出す。走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)ではこれらの発生信号のうち、主に試料表面の 10 nm 以内に発生した二次電子を検知して用いる。二次電子を用いた観察の特徴としては、

- ・ 低電圧、低電流でも二次電子の発生効率が高いため、試料へのダメージを抑えられる
- ・ 焦点深度が深い（立体的な構造の観察が可能）
- ・ 空間分解能が高い

といったことが挙げられる。

試料の表面付近で発生した二次電子が真空中に飛び出し、検出器によって発生した電界により集められ像を作る。SEM 像のコントラスト、つまり二次電子の発生量は、入射電子の入射角、表面形状および試料の構成原子の平均原子番号の違いによって決まる。一般に平らな面よりも凹凸面の方が、また原子番号が大きいほうが二次電子の発生量は多い。

加速電流を上げていくと二次電子発生量は単調増加するが、入射電子の進入深度が深くなるために表面で検出される二次電子量は減少し、さらに試料へのダメージも大きくなる。

Fig. 2.3 に SEM の概要を、Table 2.3 に用いた装置名を示す。

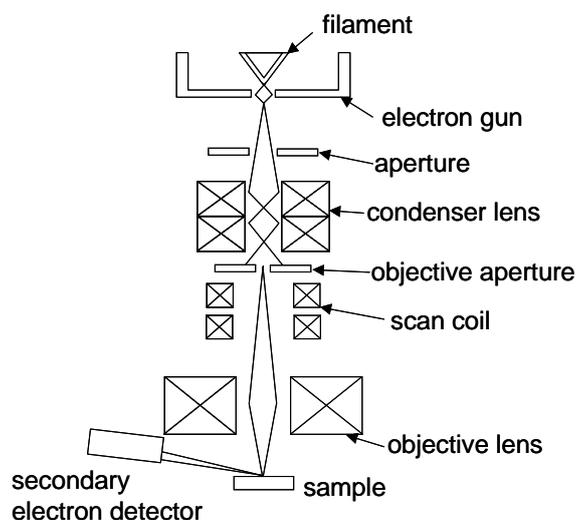


Fig. 2.3 走査型電子顕微鏡.

Table 2.3 SEM の詳細

製品名	形式	製造元
走査型電子顕微鏡	S-4800	日立ハイテクノロジーズ

2.3 色素増感太陽電池の作製

2.3.1 セル作製

光電極の透明電極にはフッ素ドープ酸化スズ(Fluorine doped tin oxide, FTO)膜をコーティングした導電性ガラス(以下FTO基板, 12.5 mm×25 mm×1.1 mm)を用いる。基板にチタニアを塗布する方法としてはスクリーン印刷法, スピンコート法, スキージ法等があるが, 本実験ではスキージ法を用いた。スキージ法の手順は以下のようになっている。まず基板の上部, 左右のふちにメンディングテープ(厚さ 40 μm)による溝を作る。チタニアペーストを上部のふちに数滴滴下し, 爪楊枝で引き伸ばすことで均一な膜を作る。常温で 5 分間乾燥させた後テープを剥がし, 150 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間焼結する。常温まで冷ました後, チタニア膜の面積が 0.5 cm^2 になるように余分なチタニア膜を爪楊枝で削り取る。作製したチタニア膜のSEM像をFig. 2.4 に示す。

次に Ru 錯体色素 7 mg をエタノール 20 ml に加え, 約 30 分間超音波分散装置にて攪拌することで色素溶液を作る。色素溶液をシャーレに移し, チタニア膜を塗布した FTO 基板を沈め, 12~24 時間暗所で放置することで色素を吸着させる。

対極はそれぞれ以下のように作製した。

- ・ CNT/FTO 対極 : FTO 基板に単層 CNT 膜を転写した。
- ・ Pt//FTO 対極 : FTO 基板に Pt 30 nm をスパッタした。
- ・ CNT/Au/Cr/Si 対極 : シリコン基板に Cr 10 nm と Au 100 nm を蒸着して単層 CNT 膜を転写した。
- ・ CNT/Au/Ti/Si 対極 : シリコン基板に Ti 30 nm と Au 100 nm を蒸着して単層 CNT 膜を転写した。
- ・ CNT/Ag-Paste/FTO 対極 : FTO 基板に銀ペーストを塗布して単層 CNT 膜を転写した。
- ・ CNT/Ag-Paste/Cu/Si 対極 : シリコン基板に Cu 30 nm を蒸着し, 銀ペーストを塗布して単層 CNT 膜を転写した。

蒸着と単層 CNT 膜の転写の方法については次項で述べる。

以上のように作製した光電極と対極を少しずらして対向させ, 光電極のチタニア層の周囲にスペーサーとしてメンディングテープを挟み, ヨウ素ヨウ化リチウム電解液を約 50 μm 滴下し, 空気が入らないように光電極と対極を合わせることでセルを作製し, 左右にクリップで挟むことで電極を密着させ, 電解液の漏れ出しを防ぐ。Fig. 2.4にセル作製の概要を, Table 2.4に用いた器具名と薬品名を示す。

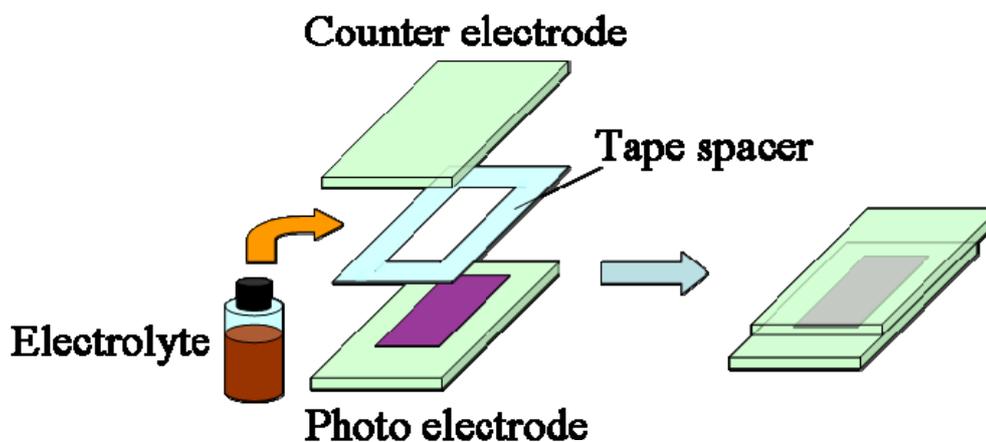


Fig. 2.4 色素増感太陽電池セル作製.

Table 2.4 色素増感太陽電池の作製に用いた器具名と薬品名

器具名および薬品名	形式	製造元
イオンビームスパッタ	PECS model 682	日本電子
透明導電性基板	A11DU80	AGCファブリテック
低温製膜用酸化チタンペースト	PECC-01-06	ペクセルテクノロジー
ヨウ素レドックス電解液	PECE-K01	ペクセルテクノロジー
増感色素	[RuL2(NCS)2]:2TBA	ALDRICH
Siウエハー(100)片面研磨	100φ×0.525t 酸化膜厚50 nm	高純度科学研究所
Scotchメンディングテープ	810-1-18	3M
銀ペースト	シルベストP-255	応研商事株式会社

2.3.2 真空蒸着法

真空蒸着法とは、蒸着装置内を真空に引き、試料を乗せたタングステンボートに電流を流し、その抵抗熱によって試料を気化させ基板に付着させることによって薄膜を生成する方法である。真空蒸着法の手順を以下に示す。

- 1) 基板を大気中にて500 °Cで5分間加熱する。
- 2) 天板に基板を貼り付け、試料をタングステンボート上に置く
- 3) 装置内を真空に引き、通電加熱により試料を加熱し、蒸着量が0.02 nm/sで安定したらシャッターを引き、試料が目的の膜厚になるまで蒸着する。
- 4) 窒素を大気圧で封入して大気開放を行う。
- 5) その上にさらに蒸着する場合、試料とタングステンボートを取り替えて操作を繰り返す。

Table 2.5に使用した部品名および試料名を示す。

Table 2.5 真空蒸着法に用いた部品名および試料名

部品名および試料名	形式	製造元
小型真空蒸発装置	VPC-260F	ULVAC
抵抗加熱蒸発電源	PSE-150M	ULVAC
水晶発振式製膜コントローラ	CRTM-6000	ULVAC
電離真空計	GI-TL3	ULVAC
ピラニ真空計	GP-1G	ULVAC
空冷式油拡散ポンプ	DPF-200	ULVAC
油回転真空ポンプ	G-100D	ULVAC
タングステンスタンダードポート	SV-210W	ニラコ
Cr粒	CR-090010	ニラコ
Cu線	φ0.50 mm 99.999 %	ニラコ
Au線	φ0.50 mm 99.95 %	ニラコ
Ti線	φ1.0 mm 99.9 %	NewMet

2.3.3 単層CNT膜の転写

シリコン基板上に生成した単層CNTを対極材料に用いるために、本研究で開発された温水による単層CNTの剥離、転写の手法[13]を用いる。手順を以下に示す。

- 1) 蒸留水を60℃に加熱する。
- 2) 単層CNTが生成した基板をピンセットで垂直につかみ、60℃の蒸留水にゆっくりと沈めていくと、単層CNT膜が剥がれて蒸留水の水面に浮かぶ。
- 3) FTO基板やAu/Cr基板等で単層CNT膜をすくう。

Fig. 2.5に単層CNT膜転写の概要を示す。

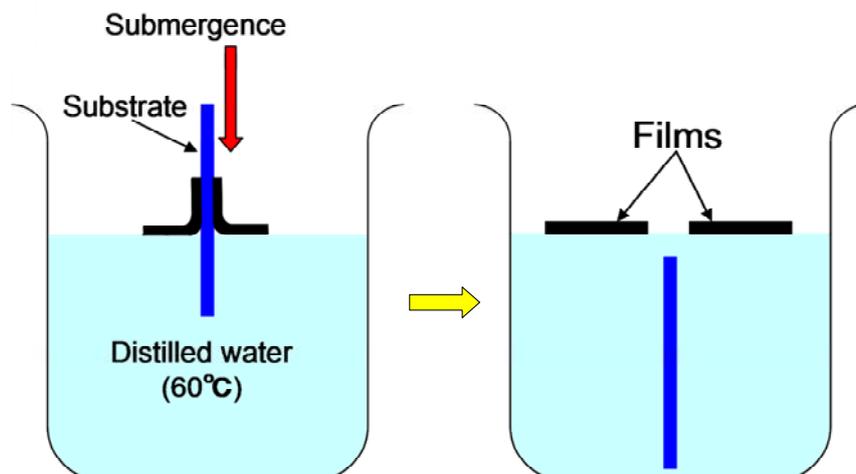


Fig. 2.5 単層CNT膜の転写.

2.4 色素増感太陽電池の測定と評価

2.4.1 色素増感太陽電池の測定

作成したセルの評価[10]として、擬似太陽光照射時のI-V特性を計測した。擬似太陽光としては、キセノンランプを光源としたソーラーシミュレータを用いた。光の照射強度は、太陽光の波長領域に広い吸収特性（0.9～2.5 μm ）を持つサーモパイルにより測定し、セル表面で $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ となるようランプの出力を調節し、光電極側から照射を行った。

I-V特性は、半導体パラメータアナライザを用いた四端子法により測定した。四端子法による測定の利点として、電流と電圧を別々の回路で測定することで、電流計の内部抵抗やセルのリード線の抵抗、端子とセルの接触抵抗などによる電圧降下の影響を取り除き、二端子法と比較して高精度の測定が行える点が挙げられる。Fig. 2.6 に測定回路の模式図を示す。計測の際には、セルに対して付加電源を通して電流を掃引させ、I-V特性を測定した。なお、電流密度の算出の際のセルの面積には、チタニア膜の表面積である 0.5 cm^2 を用いた。Table 2.6 に使用した器具および薬品を示す。

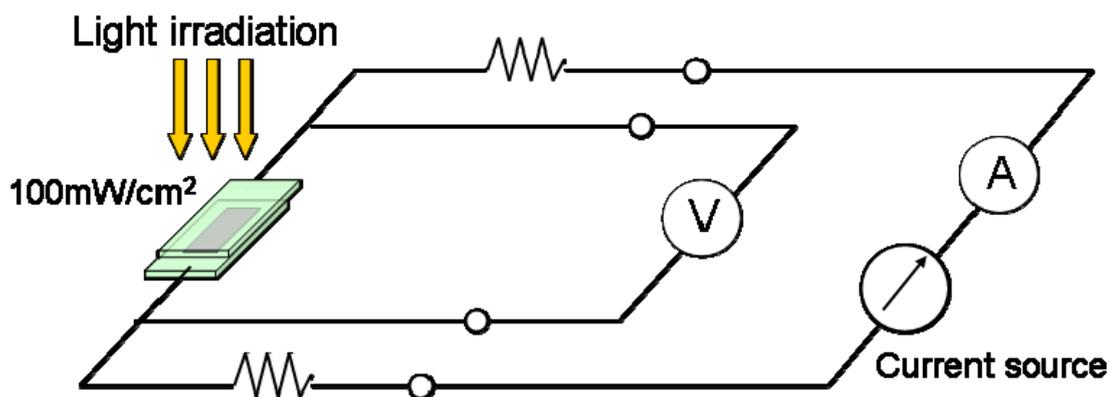


Fig. 2.6 四端子法の回路図.

Table 2.6 測定装置

部品名	形式	製造元
半導体パラメータアナライザ	4156C	Agilent Technologies
マニュアルプローバ	SE-6101	OmniPhysics
簡易型ソーラシミュレータ	96000	ORIEL
キセノンランプ光源	69907	ORIEL
エアマス1.5フィルタ	81094	ORIEL
レーザーパワーメータ	NOVA II	OPHIR
サーモパイル表面吸収ヘッド	3A-FS	OPHIR

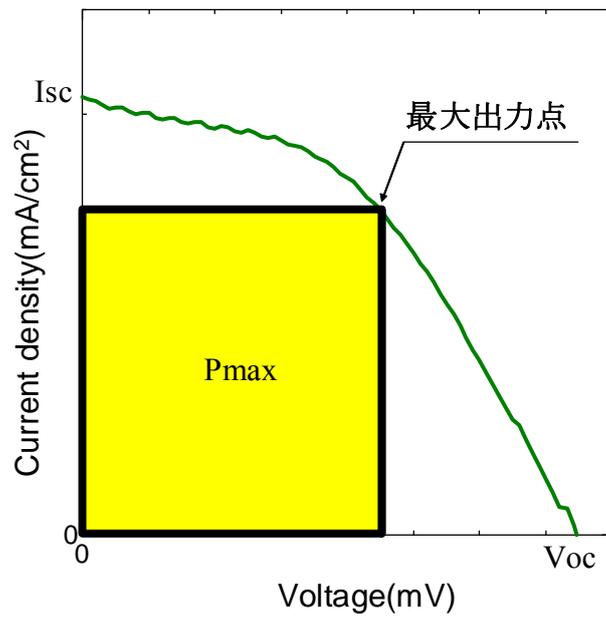


Fig. 2.7. I-V 特性曲線.

Fig. 2.7 は測定によって得られるI-V特性を示し、 V_{oc} [V]は開放電圧、 I_{sc} [mA/cm²]は短絡電流密度、 P_{max} は V と I の積の最大値、f.f.はフィルファクター(V_{oc} と I_{sc} の積に対する P_{max} の比)、 η [%]は光電変換効率をそれぞれ表す。

2.4.2 評価方法

色素増感型太陽電池の光電変換特性についてはいくつか理論モデルが提案されている[9]. 本研究ではセルの特性評価法として, pn 接合のダイオードモデルを用いた[14]. このモデルは, シリコン結晶型などの pn 接合型太陽電池の等価回路として知られている. このモデルにおいて, 近似パラメータは I-V 特性曲線のみから決定出来るため, 既存の I-V 特性曲線との比較が容易であり, 色素増感型太陽電池の評価法として用いる報告もなされている[15, 16]. 等価回路モデルを Fig. 2.7 に示す.

等価回路は, pn接合ダイオード, セル構成材料の抵抗である, 直列抵抗成分 R_s , リーク電流に起因する並列抵抗成分 R_{sh} , 光生成されたキャリアによる電流成分 I_{ph} から構成される. 動作電圧 V_j にバイアスされたダイオード電流 I_d は

$$I_d = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV_j}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

と表される. ここで, k はボルツマン定数, T は絶対温度, q は素電荷, n はダイオード因子, I_0 は逆方向飽和電流である.

リーク電流は

$$I_{sh} = \frac{V_j}{R_{sh}} \quad (2)$$

となり, 出力電流は

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh} \quad (3)$$

となる. 出力電圧は

$$V = V_j - I \cdot R_s \quad (4)$$

となり, この式を用いて式(1), 及び式(2)から V_j を消去し, 式(3)に代入すると,

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV + I \cdot R_s}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (5)$$

が得られる.

この式において R_s , R_{sh} , n , I_0 をパラメータとして測定されたI-V曲線をフィッティングすることでセルの特性を評価した.

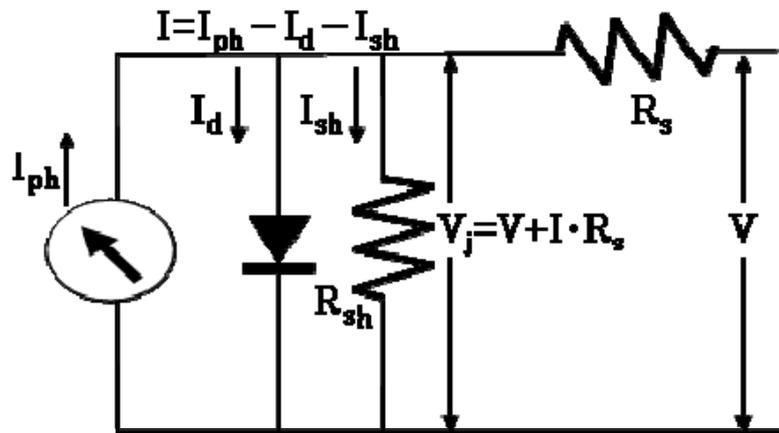


Fig. 2.7 色素増感太陽電池の等価回路モデル.

第三章 結果と考察

3.1 CNT/FTO セルと Pt/FTO セル

ディップコート法により Co-Mo 二元触媒をシリコン基板に担持し、アルコール CVD 法によって垂直配向単層 CNT を生成した. Fig. 3.1 に垂直配向単層 CNT 膜の断面の SEM 像を示す.

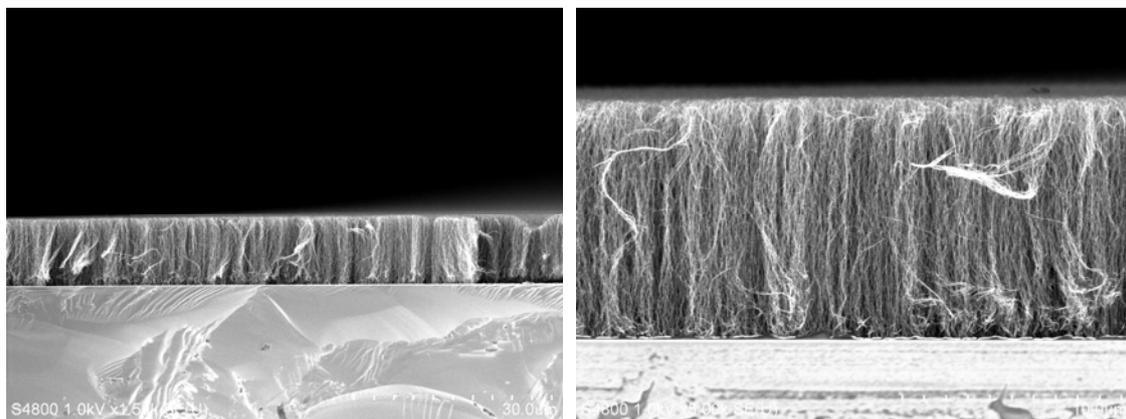


Fig. 3.1 垂直配向単層 CNT 膜の断面の SEM 像

これをFTO基板に転写したもの, またPtをFTO基板にスパッタしたものをそれぞれ対極に用いたセルを作製した. これらのI-V特性の測定結果のグラフをFig. 3.2 に示す. また, Table 3.1 に測定値から得られた開放電圧 V_{oc} [V], 短絡電流密度 I_{sc} [mA/cm²], フィルファクター f.f., 光電変換効率 η [%] の表を示す.

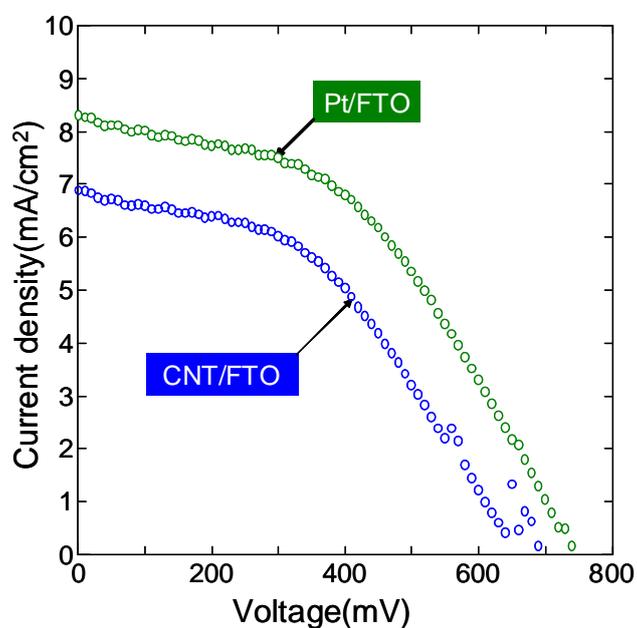


Fig. 3.2 CNT/FTO セルと Pt/FTO セルの I-V 特性.

Table 3.1 CNT/FTO セルと Pt/FTO セルの特性値.

	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]	f.f.	η [%]
Pt/FTO	0.74	8.32	0.45	2.78
CNT/FTO	0.69	6.9	0.42	2.01

得られたI-V特性を, 2.4.2 で述べたダイオードモデルの等価回路を用いて, フィットティングした. Fig. 3.3 にフィッティングカーブを示す. 実線はフィッティングカーブを, 点はI-V特性の測定値を表す. また, Table 3.2 に各フィッティングパラメータを示す. ここで, n はダイオード因子, I_0 [mA/cm²] は逆方向飽和電流, R_{sh} [k Ω cm²] は並列抵抗, R_s [Ω cm²] は直列抵抗を表す.

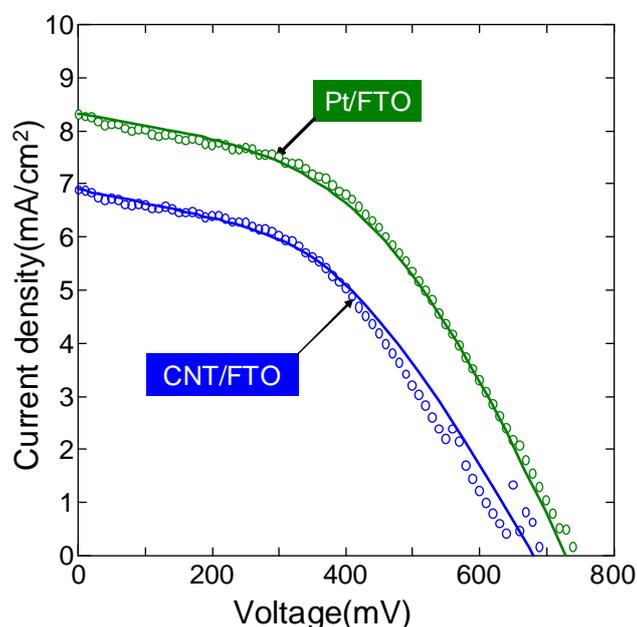


Fig. 3.3 CNT/FTO セルと Pt/FTO セルの I-V 特性のフィッティングカーブ.

Table 3.2 CNT/FTO セルと Pt/FTO セルのフィッティングパラメータ.

	n	I_0 [mA/cm ²]	R_{sh} [k Ω cm ²]	R_s [Ω cm ²]
Pt/FTO	3.77	3.56×10^{-3}	0.49	25.8
CNT/FTO	1.8	1.79×10^{-6}	0.34	38

以上のように, CNT/FTOセルの特性値は全ての値においてPt/FTOセルには及ばなかった. フィッティングパラメータより, CNT/FTO対極はPt/FTO対極よりも直列抵抗が大きいことが分かる. この原因として, 単層CNT膜と基板との接合が不安定であること等が挙げられる. 本研究で用いる単層CNT膜の転写方法では, 単層CNT膜と基板との密着性が低いと考えられる. さらにFTO基板は, 入射光を散乱させて実効的光入射量を増幅させる目的で, 表面に凹凸形状を持っている. こうした要因により接合の不安定性を引き起こし, 対極の内部抵抗の増加, 性能の低下を招いていると考えられる.

3.2 CNT/Au/Cr/Siセル

単層CNT膜と基板との接触抵抗増大の原因となっている界面の接合不安定性を改善するため、Auを基板として用いた。Fig. 3.4に示すように、基板を加熱することで垂直配向単層CNTの根元が溶融したAuの表層に侵入し、接合を安定させることを目的とした。また、AuとSiは加熱することで合金化してしまうため、Crを挟むことでそれを防いでいる。

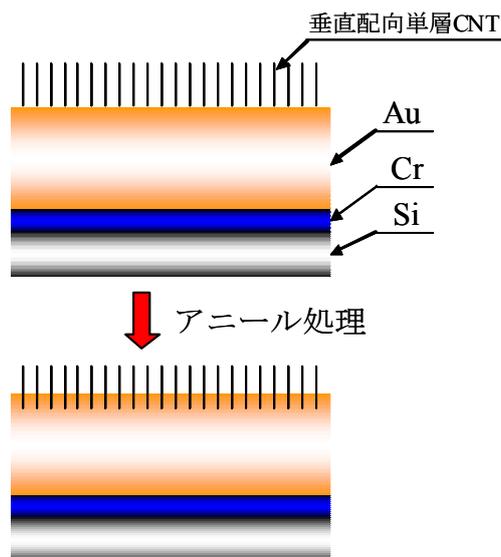


Fig. 3.4 CNT/Au/Cr/Si対極の概念図.

シリコン基板にCr 10 nmを蒸着し、さらにAu 100 nmを蒸着したものを2つ用意した。蒸着後500 °Cで5分間加熱し、常温で冷ましてから単層CNT膜を転写した。一方は500 °Cで10分間、もう一方は950 °Cで30分間アニール処理を行い、対極として用いて2種類のCNT/Au/Cr/Siセルを作製した。アニールにはCVD装置を用いて真空での加熱のみを行った。

測定したI-V特性をFig. 3.5に、セルの特性値をTable 3.3に示す。またCNT/Au/Cr/Siセル(500 °C)のフィッティングカーブをFig. 3.6に、フィッティングパラメータをTable 3.4に示す。

基板に単層CNT膜を転写した後、温水によって濡れた基板は即座に乾くが、この際に単層CNTの束が凝集してしまうという現象が稀に見られる。このとき単層CNT膜は垂直配向性を一部失ってしまい、対極としての十分な作用は期待できない。CNT/Au/Cr/Si(950 °C)対極作製の際にこの現象が起こってしまったため、CNT/Au/Cr/Si(950 °C)セルの性能は参考として載せてある。

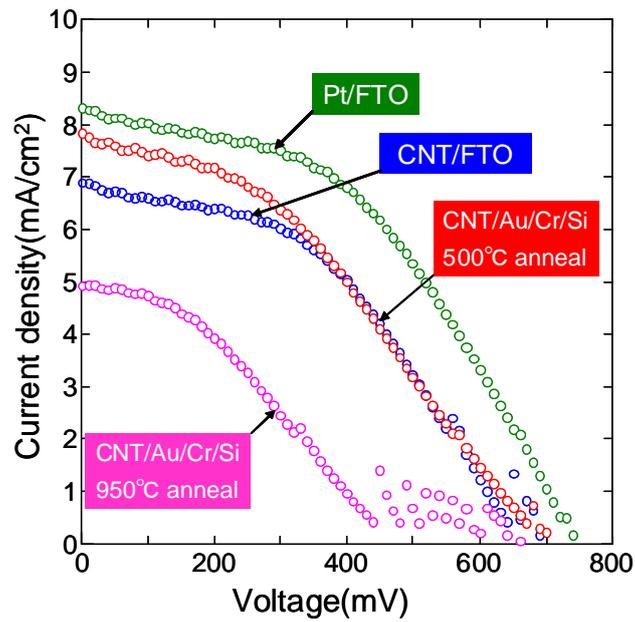


Fig. 3.5 CNT/Au/Cr/Si セルの I-V 特性.

Table 3.3 CNT/Au/Cr/Si セルの特性値.

	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]	f.f.	η [%]
Pt/FTO	0.74	8.32	0.45	2.78
CNT/FTO	0.69	6.9	0.42	2.01
CNT/Au/Cr/Si(500 °C)	0.69	7.85	0.42	2.03
CNT/Au/Cr/Si(950 °C)	0.67	4.95	0.25	0.82

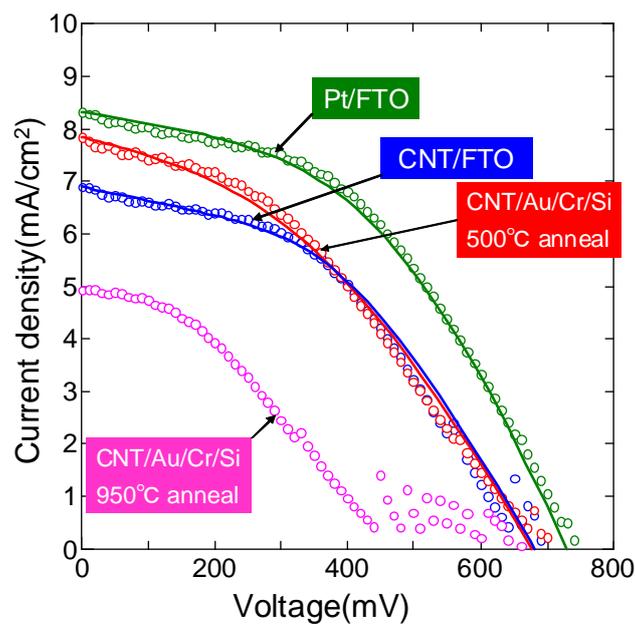


Fig. 3.6 CNT/Au/Cr/Si セル(500 °C)の I-V 特性のフィッティングカーブ.

Table 3.4 CNT/Au/Cr/Si セル(500 °C)のフィッティングパラメータ.

	n	I_0 [mA/cm ²]	R_{sh} [k Ω cm ²]	R_s [Ω cm ²]
Pt/FTO	3.77	3.56×10^{-3}	0.49	25.8
CNT/FTO	1.8	1.79×10^{-6}	0.34	38
CNT/Au/Cr/Si(500 °C)	3.58	3.78×10^{-3}	0.35	32.8

CNT/Au/Cr/Si(500 °C)セルは CNT/FTO セルより短絡電流密度と効率が大きかった。直流抵抗値が CNT/FTO セルより減少しており、単層 CNT 膜と基板の接合が改善されたと見られる。CNT/Au/Cr/Si(950 °C)セルについては、先に述べた単層 CNT 膜の凝集が原因で単層 CNT は垂直配向性を一部失っており、性能が低下していると考えられ、アニール処理の温度と時間についての単純比較はできない。

3.3 CNT/Au/Ti/Si セル

Crの代わりにTiを用いてCNT/Au/Ti/Siセルを作製した。シリコン基板にTi10 nmを蒸着し、さらにAu 100 nmを蒸着したものを2つ用意した。蒸着後500 °Cで5分間加熱し、常温で冷ましてから単層CNT膜を転写した。一方は500 °Cで10分間、もう一方は950 °Cで30分間アニール処理を行った。この際、950 °Cでアニールした基板はFig. 3.7のように白色膜が生成された。Tiが酸化しTiO₂となり、CVD装置内の残留水素により青色の3価のTiを含む酸化物を生成し、基板表面を覆ったと考えられる。単層CNT膜も覆われてしまったため、対極としては用いなかった。



Fig. 3.7 950 °Cでアニール処理したCNT/Au/Ti/Si基板。

500 °Cでアニール処理した基板のみを用いてCNT/Au/Ti/Siセルを作製した。測定したI-V特性をFig. 3.8に、セルの特性値をTable 3.5に示す。またフィッティングカーブをFig. 3.9に、フィッティングパラメータをTable 3.6に示す。

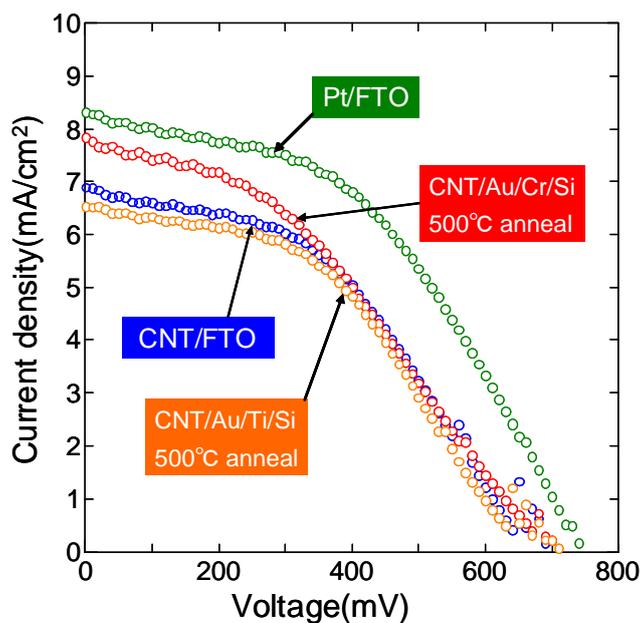


Fig. 3.8 CNT/Au/Ti/Si セルの I-V 特性。

Table 3.5 CNT/Au/Ti/Si セルの特性値.

	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]	f.f.	η [%]
Pt/FTO	0.74	8.32	0.45	2.78
CNT/FTO	0.69	6.9	0.42	2.01
CNT/Au/Cr/Si(500 °C)	0.69	7.85	0.42	2.03
CNT/Au/Ti/Si(500 °C)	0.72	6.53	0.41	1.94

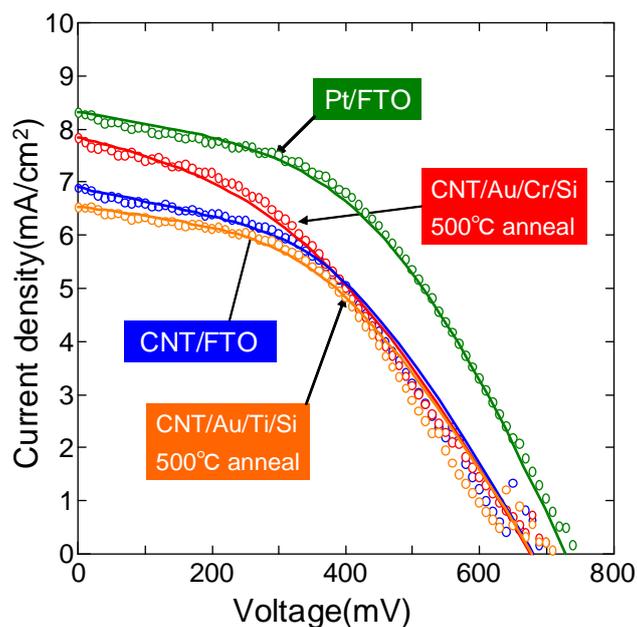


Fig. 3.9 CNT/Au/Ti/Si セルの I-V 特性のフィッティングカーブ.

Table 3.6 CNT/Au/Ti/Si セルのフィッティングパラメータ.

	n	I_0 [mA/cm ²]	R_{sh} [k Ω /cm ²]	R_s [Ω /cm ²]
Pt/FTO	3.77	3.56×10^{-3}	0.49	25.8
CNT/FTO	1.8	1.79×10^{-6}	0.34	38
CNT/Au/Cr/Si	3.58	3.78×10^{-3}	0.35	32.8
CNT/Au/Ti/Si	2.43	8.44×10^{-5}	0.32	37.1

CNT/Au/Ti/SiセルはCNT/Au/Cr/Siセル(500 °C)やCNT/FTOセルよりも性能が低く、直列抵抗も大きかった。Tiの酸化によりTiO₂の被膜が形成され、抵抗になったと考えられる。

3.4 CNT/Ag-Paste/FTO セルと CNT/Ag-Paste/Cu/Si セル

FTO 基板と Cu を 30nm 蒸着したシリコン基板の二つの基板のそれぞれに導電性接着剤である銀ペーストを塗布し、80 °C で 1 時間乾燥させた後、単層 CNT 膜を転写し、220 °C で 10 分間加熱した。これらに対極として用いて CNT/Ag-Paste/FTO セル、CNT/Ag-Paste/Cu/Si セルを作製した。測定した I-V 特性を Fig. 3.7 に、セルの特性値を Table 3.7 に示す。

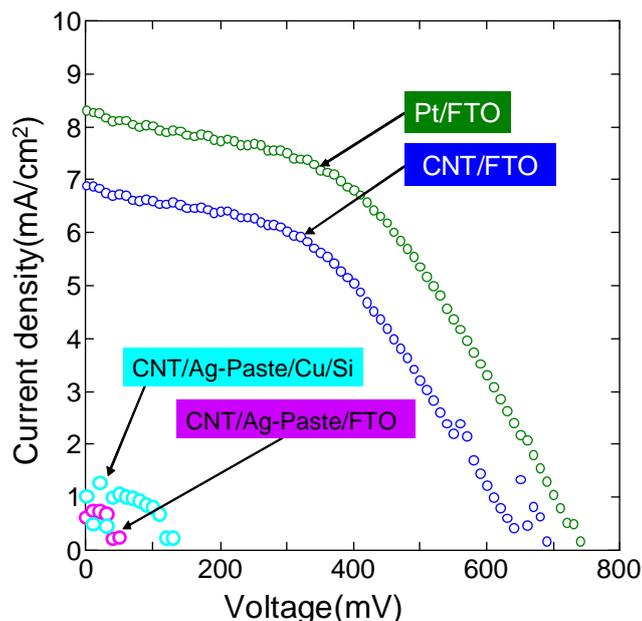


Fig 3.7 CNT/Ag-Paste/FTO セル，CNT/Ag-Paste/Cu/Si セルの I-V 特性.

Table 3.7 CNT/Ag-Paste/FTO セル，CNT/Ag-Paste/Cu/Si セルの特性値.

	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]	f.f.	η [%]
Pt/FTO	0.74	8.32	0.45	2.78
CNT/FTO	0.69	6.9	0.42	2.01
CNT/Ag-Paste/FTO	0.05	0.74	0.57	0.021
CNT/Ag-Paste/Cu/Si	0.13	1.28	0.49	0.081

CNT/Ag-Paste/FTO セル，CNT/Ag-Paste/Cu/Si セルともに極端に I_{sc} と V_{oc} の性能が低かった。単層 CNT 膜を転写する前に銀ペーストを乾燥させてしまったことで単層 CNT 膜と基板の接合が逆に悪化してしまったと考えられる。

次に、FTO 基板と Cu を 30nm 蒸着したシリコン基板に、同様に銀ペーストを塗布し、今度は直ちに単層 CNT 膜を転写した。その後常温で 10 分間乾燥させ、これらに対極として用いてもう一度 CNT/Ag-Paste/FTO セル，CNT/Ag-Paste/Cu/Si セルを作製した。測定した I-V 特性の乾燥を行った場合との比較を Fig. 3.8 に、Pt/FTO セル，CNT/FTO セルとの比較を Fig. 3.9 に示す。セルの特性値を Table 3.8 に示す。

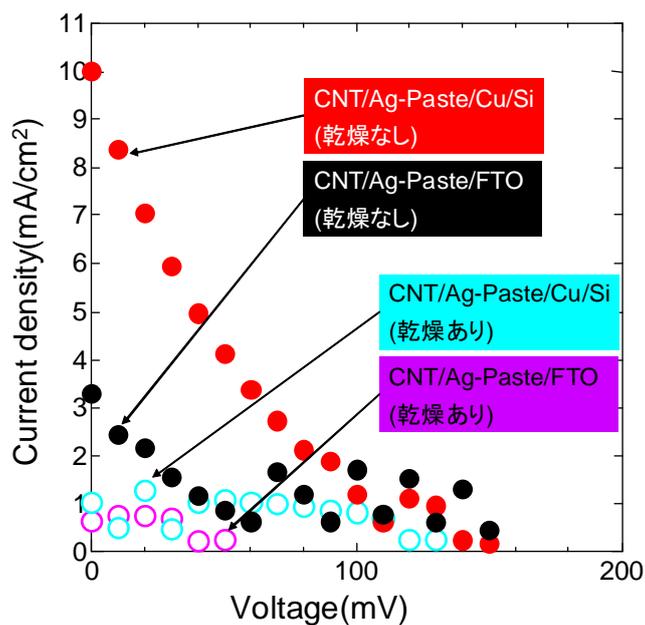


Fig. 3.8 CNT/Ag-Paste/FTO セル(乾燥なし), CNT/Ag-Paste/Cu/Si セル(乾燥なし)の I-V 特性の CNT/Ag-Paste/FTO セル(乾燥あり), CNT/Ag-Paste/Cu/Si セル(乾燥あり)との比較.

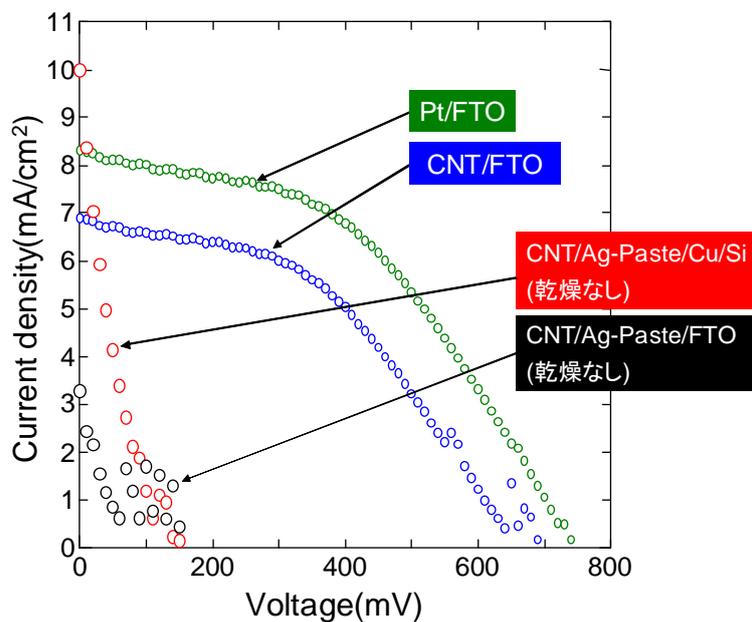


Fig. 3.9 CNT/Ag-Paste/FTO セル(乾燥なし), CNT/Ag-Paste/Cu/Si セル(乾燥なし)の I-V 特性の Pt/FTO セル, CNT/FTO セルとの比較.

Table. 3.8 CNT/Ag-Paste/FTO セル(乾燥なし), CNT/Ag-Paste/Cu/Si セル(乾燥なし)の特性値.

	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]	f.f.	η [%]
Pt/FTO	0.74	8.32	0.45	2.78
CNT/FTO	0.69	6.9	0.42	2.01
CNT/Ag-Paste/FTO(乾燥あり)	0.05	0.74	0.57	0.021
CNT/Ag-Paste/FTO(乾燥なし)	0.16	3.28	0.13	0.065
CNT/Ag-Paste/Cu/Si(乾燥あり)	0.13	1.28	0.49	0.081
CNT/Ag-Paste/Cu/Si(乾燥なし)	0.15	10.01	0.14	0.21

CNT/Ag-Paste/FTOセル, CNT/Ag-Paste/Cu/Siセルいずれも単層CNTの転写前に銀ペーストを乾燥させた場合と比較して, 性能には向上が見られた. CNT/Ag-Paste/Cu/SiセルはCNT/Ag-Paste/FTOセルより性能が高く, これは銀ペーストの銅基板との接続抵抗が著しく低いことが影響していると考えられる[17]. CNT/Ag-Paste/Cu/SiセルについてはPt/FTOセルを上回る短絡電流密度を示したものの, 開放電圧とフィルファクターは著しく低く, 効率はPt/FTOセルの10分の1以下に留まった. 開放電圧は酸化物半導体であるTiO₂のフェルミ準位と電解液であるRu錯体の酸化還元準位とのエネルギー差で固有に決定されるため, 対極材料には影響されないはずであるが, 電解液に銀が溶解してpHが増加し, 酸化還元準位が上昇してしまうことで開放電圧が減少したと考えることができる. また, I-V特性曲線が下に凸であったため, 2.4.2 で示したダイオードモデルで表すことができなかつたため, フィッティングは行わなかつた.

3.5 考察

3.2 で述べた、転写後に濡れた基板が乾く際の単層 CNT の束の凝集の他、単層 CNT 膜を温水中に剥離する際に膜が破れ、転写したときに隙間が生じるということがよく起きた。このように、基板上に隙間が生じてセルの実効的な面積が減少して性能が悪化することがあった。このように、対極の作製方法以外のパラメータを完全に固定できているとは言いがたい。そのため、より再現性のある転写方法を試す必要がある。

500 °C で 5 分間アニール処理した CNT/Au/Cr/Si セルの実験結果により、対極の基板に Au を用いることで接合が向上し、性能が向上することが分かった。できるだけ Au を高温にすることで接合がより改善すると考えられるが、他の材料との兼ね合いもあり Au の融点まで上げるというわけにはいかない。そのため、最適な温度や時間でのアニール条件が存在すると考えられる。

ハンダは融点が 200 °C 程度と低く、Cu に濡れやすいとされている。しかし本実験では Cu 蒸着基板上にハンダ線を乗せて加熱してすることで膜を作ろうとしたが、ハンダが濡れなかったため、Pb-Zn/Cu/Si 基板の作製はできなかった。

銀ペーストは液体のため単層 CNT 膜の根元と接合しやすいと考え、CNT/Ag-Paste/FTO セル、CNT/Ag-Paste/Cu/Si セルの作製を試みた。CNT/Ag-Paste/Cu/Si セルに関しては銀の電解液への溶解によって開放電圧と効率は低かったが、Table 3.10 のフィッティングパラメータから直流抵抗が小さいという結果が得られた。液体を用いて単層 CNT 膜の根元を固定することで接合を改善し、単層 CNT の形状と電気的特性を生かすという方向性は間違いではないと言える。

具体的には、導電性ポリマーを用いた単層 CNT 複合材を対極として用いることが考えられる。実際、産総研により多層 CNT の表面にイオン液体をコーティングし、導電性ポリマーと混合した三元系組成物を対極として用いることで Pt 対極を用いたセルに匹敵する効率を示したという報告もなされている[18]。

第四章 結論

4.1 結論

本研究では単層 CNT の形状と電気的特性を生かし、エネルギーデバイスへの応用として、垂直配向単層 CNT 膜を対極に用いた色素増感太陽電池を作製した。

Pt/FTO セルの効率 2.78 に対し、CNT/FTO セルの効率は 2.01 であった。CNT/FTO セルの直列抵抗が Pt/FTO セルより大きく、原因と考えられる単層 CNT 膜と基板との界面の接合不安定性の改善のため、基板に Au を用いてアニール処理を行うことで CNT/Au/Cr/Si セルを作製した。CNT/Au/Cr/Si セルは短絡電流密度と効率が CNT/FTO セルより若干大きかった。

導電性接着剤である銀ペーストを用いて CNT/Ag-Paste/Cu/Si セルを作製した。直列抵抗は減少し、短絡電流密度にも向上が見られたが、開放電圧が著しく下がった。これは銀が電解液に溶解したことが原因と考えられる。

4.2 今後の課題

- ・現在 I-V 特性の測定は約 2 秒間で行われる。より時間をかけて測定することでノイズを減少させ、フィッティングパラメータをより正確に求めてセルの評価を行う。
- ・より再現性が高く、基板への密着性が高い単層 CNT 膜転写方法を試す。
- ・CNT/Au/Cr/Si 対極作製の際の最適なアニール条件を見つける。
- ・導電性ポリマーを用いた単層 CNT 複合材を対極として用いたセルを作製する。

謝辞

丸山研究室に配属されてからの 1 年弱の間に、本当にたくさんの方の事を学ばせていただきました。まず丸山先生にはご多忙な中指導をしていただき大変感謝しています。

塩見先生が帰国される前に研究室を去ってしまうのがとても残念です。

千足さんにはいつもの的確なアドバイスをいただき、神のような存在でした。本当にお世話になりました。

ドクターと M2 の方はとても熱心に研究されていて、刺激になりました。しょっちゅう実験器具片付け忘れてすみませんでした、井ノ上さん。

僕の英語力不足のせいで留学生の方々とはあまりお話ができなくて残念です。英語がんばります。

山中さん、できの悪い後輩ですみませんでした。時に厳しく、時に優しく指導してくださったおかげで卒論を完成させることができました。本当にありがとうございました。

平松さんと旭さんはいつもパーティーの準備大変だったと思います。また、CVD 等の実験を教えていただき、感謝しています。堀さんと中村さんはいつも B4 のことを気にかけてくれていて、本当に頼りになりました。飛田さん、パソコンの設定とかありがとうございました。自然発生する堀さんとの漫才はいつ見ても面白かったです。野口さん、Lab. Trip とか飲み会とか楽しかったですね！小林さんは本当にフレンドリーで親しみやすかったです。

中間試問、院試、卒論と大きな山を乗り越えられたのは紛れもなく大河原、長谷川、K がいたからです。1 年間この 4 人でやって来れて本当に良かったです。ありがとう。長谷川と K はこれからの丸山研を担う者としてがんばってください。

僕は 4 月から研究室が変わってしまいます。丸山研を離れるのはとても寂しいのですが、丸山研で過ごした 1 年間は決して忘れません。本当に皆さんありがとうございました。

もし機械分子工学の単位を落としてしまった場合、4 月からもよろしくお願いします。K と一緒に院試がんばります。

参考文献

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, **354**, (1991), 56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, **363**, (1993), 603.
- [3] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature* **388**, (1997), 756.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science* **273**, (1996), 483.
- [5] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", *Chemical Physics Letters*, **360**, (2002), 229.
- [6] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", *Chemical Physics Letters*, **385**, (2004), 298.
- [7] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, "Growth Process of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chemical Physics Letters*, **403**, (2005), 320.
- [8] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, **353**, (1991), 737.
- [9] 荒川 裕則, "色素増感太陽電池", シーエムシー出版, (2007).
- [10] 大川 潤, "垂直配向 SWNT 膜の成長制御と色素増感太陽電池への応用", 東京大学修士論文, (2009).
- [11] E. Olsen, G. Hagen, S. E. Lindquist, "Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I₂", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **63**, (2000), 267.
- [12] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates", *Chemical Physics Letters*, **377**, (2003), 49.
- [13] Y. Murakami, S. Maruyama, "Detachment of vertically aligned single-walled carbon nanotube films from substrates and their re-attachment to arbitrary surfaces", *Chemical Physics Letters* **422**, (2006), 575.
- [14] 安永 均, 岡本 孝太郎, 森崎 弘, "半導体工学", 近代科学社, (1991).
- [15] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, T. Mitate, "Modeling of equivalent circuit for dye-sensitized solar cells", *Applied Physics Letters* **84**, (2004), 2433.
- [16] M. Murayama, T. Mori, "Equivalent Circuit Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell by Using One-Diode Model: Effect of Carboxylic Acid Treatment of TiO₂ Electrode",

Japanese Journal of Applied Physics **45**, (2006), 542.

[17] “スリーボンド テクニカルニュース” ,52 (1999).

<http://www.threebond.co.jp/ja/technical/technicalnews/pdf/tech52.pdf>

[18] L. Zhao, Y. Li, Z. Liu, H. Shimizu, “Carbon Nanotube-Conducting Polymer Core-Shell Hybrid Using an Imidazolium-Salt-Based Ionic Liquid As a Linker:Designed As a Potential Platinum Electrode Alternative Material for Large-Scale Solution Processing”, Chemistry of Materials, **21**, (2010), 5949.

以上

1-43 ページ 完

卒業論文

平成 23 年 2 月 4 日 提出

90199 佃 勇佑