

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350103

研究課題名(和文)無機/有機ナノハイブリッド太陽電池のワンポット合成

研究課題名(英文)One-pot synthesis of inorganic / organic nano-hybrid solar cells

研究代表者

吉田 司(Yoshida, Tsukasa)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90273127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：塩化亜鉛と酸素、ローダミンBを含む混合水溶液からのカソード電析により、酸化亜鉛とローダミンBがナノスケールで相互貫入した特異的な三次元ナノ構造複合体が得られる現象を見出した。この複合体は太陽電池活性層としての機能を示し、ハイブリッド太陽電池をワンポットから自己組織的に製造出来る可能性を示した。反応の電気化学分析、生成物の構造観察と組成分析、計算シミュレーションの結果を統合し、ローダミンBが活性化因子、酸化亜鉛が抑制因子として作用する反応拡散系で説明される、世界初のナノスケールチューリングパターンであることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Unique 3-dimensional nanostructure comprising of interpenetrating networks of zinc oxide and rhodamine B was obtained by cathodic electrodeposition from a mixed solution containing zinc chloride, oxygen and rhodamine B. The resulting hybrid thin film exhibit a function as an active layer for solar cells, indicating the possibility to realize a manufacturing process of hybrid solar cells based on automatic self-assembly from one-pot. Through electrochemical analysis of the relevant reactions, structure and compositional analysis of the product, and mathematical simulation, the hybrid nanostructure was found to be the world's first example of nano-scale Turing pattern that is explained by reaction-diffusion mechanism in which rhodamine B and zinc oxide act as activator and inhibitor, respectively.

研究分野：電気化学

キーワード：酸化亜鉛 増感 チオシアン酸銅 ナノ構造 ハイブリッド 自己組織化 太陽電池 Turingパターン 色素

1. 研究開始当初の背景

希少毒性元素等を用いず、安価で高速な製造法が適用出来る有機系太陽電池は、将来の再生可能エネルギーの大規模導入に向けて、制約の無い供給を可能とする次世代太陽光発電システムとして期待され、盛んな研究が繰り広げられてきた。

我々は、溶液からの化合物半導体薄膜の電解析出、特に酸化亜鉛薄膜電析において、特定の有機色素分子を共存させることで、高結晶性でありながら多彩なナノ構造を有した無機/有機ハイブリッド薄膜を得る手法を見出し、これを色素増感太陽電池の光アノードとなる多孔質電極に用いる研究開発を展開してきた。安価で大面積化が容易なだけでなく、低温プロセスであるために、通常色素増感太陽電池に用いられる導電ガラス基板だけでなく、導電性フィルム等にも適用可能なため、デバイスの軽量化やフレキシブル化にも有利となる。

一方上記手法は、種々の無機/有機ハイブリッド系に展開可能であり、色素増感太陽電池とは異なるデバイスへも応用が可能と期待される。研究開始当初において、複合化する色素にローダミン B (RB) を用いることで、ZnO と RB がナノスケールで相分離した特異なゼブラ模様状の ZnO/RB ハイブリッド薄膜が得られる現象が見出された。この規則的なナノ構造は、バルクヘテロ接合(BHJ)型有機太陽電池の理想的ナノ構造であり、これをそのまま発電層に用いることが出来れば、極めて簡便な手法、すなわち原料を全て含む溶液からの自己組織化により、ハイブリッド太陽電池をワンポット合成出来るのではないかとこの発想を得るに至った。

2. 研究の目的

本研究においては、上記 ZnO/RB ハイブリッド薄膜について、その形成原理と構造制御手法を明らかにすることを目指した。観察される形態の特徴から、これが反応拡散モデルによって説明される、いわゆるチューリングパターンであることが推測されたことから、RB の電気化学的挙動の実験的評価、プロダクトの分析、反応拡散モデルシミュレーションなどを統合して、これがナノスケールでのチューリングパターン形成であることを突き止めると共に、それを支配する因子を明らかにすることで、この複合薄膜材料形成を工業的にも応用可能なものとするための学術基礎を構築することが目標である。また、同様な原理に基づくハイブリッド薄膜系を探索する研究や、得られた材料の太陽電池機能評価にも取り組んだ。

3. 研究の方法

浴温を 70°C に保った酸素飽和された 5 mM ZnCl₂ 水溶液に対して、RB を数十から 200 μM 程度添加した電解液中、F ドープ SnO₂ 膜付ガラスを基板として、-1.0 V (vs. Ag/AgCl) 前

後の電位で一定時間カソード電解し、ハイブリッド膜を得た。回転電極 (RDE) 型電解装置 (500 rpm) 又はガラスフィルターから酸素の微細気泡を噴射するバブルバス型電解装置を用いて、強制的且つ均一な物質輸送制御を施した。得られた膜について、その構造観察、組成分析、結晶学的評価、光学的評価を行った。RB の酸化還元挙動を電気化学測定及び吸収スペクトル変化のその場測定により調べた。反応拡散機構によるチューリングパターンシミュレーションを、大阪大学近藤滋研究室提供の RD Simulator (<http://www.fbs.osaka-u.ac.jp/labs/skondo/>) を用いて行い、実験結果と対比することで、ハイブリッドナノ構造の形成モデルを構築した。

4. 研究成果

典型的には図 1 に示す様な特異的な ZnO/RB ナノハイブリッド薄膜が得られる。白く見える部分が ZnO、黒く見える部分が RB で、30-50 nm 程度の厚みのひだ状構造で、完全に相分離されている。半球状の頂部を持つ突出した部分は個々の結晶子であり、このカーテンウォール状構造が単一の ZnO 結晶から成ることが TEM 等による観察から明らかになっている。

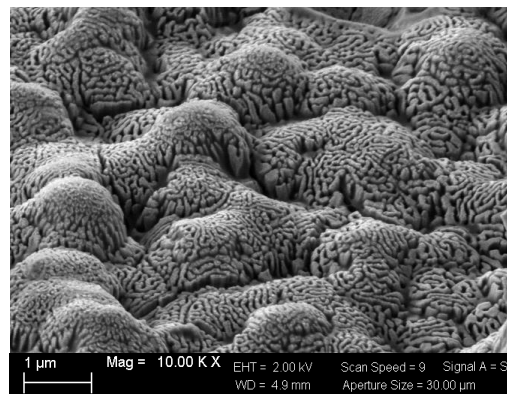


図 1 ZnO/RB ハイブリッド薄膜の SEM 写真

しかしながら、ZnCl(OH) と思われる板状結晶が ZnO/RB ナノ複合体と共に析出する問題を研究当初から抱えていた。物質輸送の均一化に有利であり、確立された理論に基づく解析も容易な RDE 装置を電析に用いたが、所望のナノ構造を再現良く得ることが困難で、実験条件の見直しをしつつ、関連の分析を進めた。当初 ZnO 形成に関わるのは、電解液に溶存する分子状酸素であると考えており、電解中にはガス噴射管を電解液に浅く差し込み、電解液バルク中に酸素気泡が極力入らない様にしていたが、逆にこれを深く挿入し、電解液を酸素気泡で満たした状態にした時に所望のナノ構造が得られやすい事に気付いた。良く観察すると、ガス噴射管を浅く挿し込んだとしても、酸素の微細気泡は電解液中に拡散しており、なかなか浮上消滅しないことが分かった。電解液表面にも微細な気泡が蓄積し、一見して石鹼水の様な状態になる。そこで、RB 水溶液の表面張力を調べたところ、純水に

対して1割以上これが低下し、RBが高い界面活性を有することが分かった。ハイブリッド薄膜電析におけるリファレンス色素となっているエオシン Y(EY)は全く界面活性を示さず、酸素気泡はすぐに消滅するのと対照的で、電極表面、さらには電析される膜の表面は常に酸素気泡に曝されることになる。

上記の観察から、ナノ構造形成に酸素気泡が関わっていることが推察されたため、反応装置を大幅に見直し、セル底部に配したガラスフィルターから酸素バブルを噴射し、その気泡中に電極を垂直配置することで電極表面を常時酸素微細気泡に曝すバブルバス型電解装置を作製し、実験に用いたところ、ZnO/RBの特異的ナノ構造が極めて再現良く得られる様になり、ZnCl(OH)の析出も一切見られなくなる大きな改善を見た。

RBの酸化還元挙動の電気化学分析及びその場吸収スペクトル測定による評価から、複合体形成においてRB分子は還元されており、その還元体が亜鉛イオンと錯体を形成することが分かった。RB共存下では薄膜電析時の電解電流がRB分子の還元では説明出来ないほど大幅に(1.5から2倍)増大し、ZnOの析出を促進する作用を示す。すなわち、析出したRB還元体と亜鉛イオンの錯体が酸素気泡と接触反応し、ZnOを形成しつつ、RBの酸化体を再生する触媒反応サイクルが存在すると結論された(図2)。RBはZnO形成の活性化因子として作用し、自己凝集性のために自身の析出も促進する。一方ZnOは酸素の直接的な電解還元による析出に加え、上記触媒作用によっても形成するが、膜表面では溶解再析出を繰り返し、RBとは相分離する。ここでRBとZnO(Zn^{2+} と OH^-)の拡散係数は後者が1桁大きく、ZnOは膜表面でより速く拡散するため、RBドメインの成長を抑制する抑制因子として作用する。これら作用をチューリングパターン形成のRDモデルにまとめると、図2に示した模式図の通りになり、反応拡散

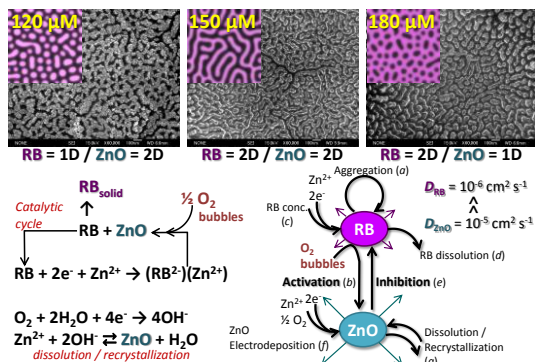


図2 ZnO/RBナノチューリングパターン発現機構のまとめ。[RB] = 120, 150, 180 μ Mとしたバブルバス電解装置から得られたZnO/RB膜のSEM写真と、RD Simulatorにおいて、活性化因子にかかる係数をおよそ2割増大(180 μ M)又は減少(120 μ M)させた時に得られるチューリングパターンとの対比。RB還元体と亜鉛イオンの錯体が酸素気泡と反応することによる触媒的ZnO形成経路と、RBを活性化因子、ZnOを抑制因子としたRDモデル。

機構を良く満たしていることが分かる。

近藤研究室が提供するRDシミュレータを用い、ゼブラ模様を与える初期パラメータに対して、活性化因子の作用に対応するa-dのパラメータを、実験条件に合わせて約2割増減させて計算すると、実験で得られるZnO/RBナノ構造に極めて良く一致するチューリングパターンが得られることが分かった(図2)。個々の実験条件と計算パラメータの厳密な紐付けは今後の課題であるが、これらの検討から、電析によって得られるZnO/RBナノ構造形成原理は、反応拡散機構で説明されると考えて間違い無く、ナノスケールでのチューリングパターンとして、我々の知る限り世界初の発見である。

三次元ナノチューリングパターンの形態を精密に把握するため、JFEテクノリサーチ(株)の協力により、薄膜試料をFIB加工しつつ、その断面を連続的に観察し、PC上で三次元データを構築する、3D FIB-SEM観察にも成功した(図3)。断面画像から一旦三次元データを構築すれば、膜を水平方向にカットした断面の形状を表示して、成長に伴う形態変化を追跡できるようになる。それによれば、チューリングパターンは析出初期に出来上がり、その後は膜成長に伴う構造変化はほとんど無く、ZnOカーテンウォールの厚みやその空隙(=RBドメインの厚み)は一定している。RD機構によるパターン形成は、物質濃度の濃淡周期を反映したものであり、一定の反応条件下においては、その周期は一定の定在波を生じる。そのため、厚さ方向で構造変化が無いことは、極めて妥当と言える。

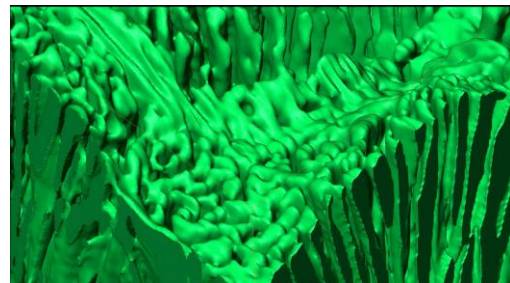


図3 ZnO/RBナノチューリング構造の3D FIB-SEMポリゴン画像

この他、効率は極めて低いものの、ZnO/RBハイブリッド膜を発電層とするデバイスが太陽電池機能を有することを確認し、太陽電池ワンポット合成への可能性に含みを残す成果を得た。しかし、それ以上にナノ領域でもチューリングパターンが形成し得ることを確認したことは、本研究最大の成果であり、生命の発現起源にも迫る重要な知見と考えている。今後は、この発現原理をより詳細に調べ、把握することで、学術的な基盤を確かなものとしつつ、工業的利用に向けた模索を進める計画である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計18件)

- 1) M. Rudolph et al. (2/4), "Improvement of Light Harvesting by Addition of a Long-Wavelength

- Absorber in Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO and Indoline dyes”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1298–1311 (2015) (査読有) .
- 2) E. Portenkirchner et al. (9/10), “Using the Alkynyl-Substituted Rhenium(I) Complex (4,4'-Bisphenyl-Ethynyl-2,2'-Bipyridyl)Re(CO)₃Cl as Catalyst for CO₂ Reduction-Synthesis, Characterization, and Application”, *Electrocatal.*, **6**, 185-197 (2015) (査読有) .
 - 3) M. Matsui et al. (8/10), Performance of new single rhodanine indoline dyes in zinc oxide dye-sensitized solar cell”, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, **128**, 313-319 (2014) (査読有) .
 - 4) T. Yane et al. (7/7), “Fabrication of flexible solar cell by screen printing of zinc oxide nano-particulate paste onto transparent conductive films”, *Toso Kogaku*, **49**, 82-91 (2014) (査読有) .
 - 5) T. Iwamoto et al. (8/8), “Electrodeposition of Nanostructured CuSCN / Rhodamine B Hybrid Thin Film and Its Dye-Sensitized Photocathodic Property”, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 16581-16590 (2014) (査読有) .
 - 6) K. Ichinose et al. (4/4), “Control of nanostructure and crystallographic orientation in electrodeposited ZnO thin films via structure directing agents”, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D195-D201 (2014) (査読有) .
 - 7) Y. Ogawa et al. (6/6), “Substrate oriented nanorod scaffolds in polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells”, *Chem. Phys. Chem.*, **15**, 1070-1075 (2014) (査読有) .
 - 8) K. Manseki et al. (6/6), “Mg-doped TiO₂ nanorods improving open-circuit voltages of ammonium lead halide perovskite solar cells”, *RSC Adv.*, **4**, 9652-9655 (2014) (査読有) .
 - 9) Asdim et al. (4/4), “Microwave synthesis of size-controllable SnO₂ nanocrystals for dye-sensitized solar cells”, *New J. Chem.*, **38**, 598-603 (2014) (査読有) .
 - 10) M. Rudolph et al. (2/3), “Influence of indoline dye and coadsorbate molecules on photovoltaic performance and recombination in dye-sensitized solar cells based on electrodeposited ZnO”, *J. Electroanal. Chem.*, **709**, 10-18, (2013) (査読有) .
 - 11) J. Fujii et al. (6/6), “Field Electron Emission from Carbon Nanotube/ZnO Composite Films Prepared by Electrodeposition”, *Jap. J. Appl. Phys.*, **52**, 091801-091805 (2013) (査読有) .
 - 12) K. Manseki et al. (5/5), “Size-controlled synthesis of anisotropic TiO₂ single nanocrystals using microwave irradiation and their application for dye-sensitized solar cells”, *Dalton Trans.*, **42**, 3295-3299 (2013) (査読有) .
 - 13) T. Yane et al. (6/6), “Development of Electrodeposition System Employing 8 Rotating Disc Electrodes for Highly Reproducible Synthesis of Zinc Oxide Thin Films”, *Electrochemistry*, **80**, 891-897 (2012) (査読有) .
 - 14) D. Sydorov et al. (4/5), “Electrochemically assembled planar hybrid poly(3-methylthiophene)/ZnO nanostructured composites,” *Electrochim. Acta.* **81**, 83-89 (2012) (査読有) .
 - 15) Asdim et al. (5/5), “Aggregation Behavior of Differently Substituted Ru(II)-complex Dyes as Sensitizers for Electrodeposited ZnO Solar Cells”, *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, **242**, 67-71 (2012) (査読有) .
 - 16) 屋根 剛, 吉田司, 「スクリーン印刷法による色素増感酸化亜鉛太陽電池の作製」, *塗装工学*, **47**, 110-118 (2012) (査読有) .
 - 17) M. Matsui et al. (6/8), “N-(2-Alkoxyphenyl)-substituted double rhodanine indoline dyes for zinc oxide dye-sensitized solar cell”, *Tetrahedron*, **68**, 4286 - 4291 (2012) (査読有) .
 - 18) K. Funabiki et al. (9/11), “Design of NIR-Absorbing Simple Asymmetric Squaraine Dyes Carrying Indoline Moieties for Use in Dye-Sensitized Solar Cells with Pt-Free Electrodes”, *Org. Lett.*, **14**, 1246-1249 (2012) (査読有) .
- [学会発表] (計 61 件)
- 1) T. Yoshida et al., “ZnO/Rhodamine B Labyrinth-Electrochemical Evolution of Turing Pattern in Nano Scale-“, BioEL 2015 International Winterschool on Bioelectronics, Kirchberg in Tirol, Feb. 28 – Mar. 7, 2015.
 - 2) Y. Ogawa et al. (5/5), “ZnO/Rhodamine B nano-Turing pattern by electrochemical self-assembly”, Advanced Next Generation Energy Leadership 2015 Kick-Off Symposium, Yamagata University, Yonezawa, Japan, Jan. 28-29, 2015
 - 3) M. Yoshizaki, T. Yoshida, “Electrochemical fabrication of ZnO/CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells”, Advanced Next Generation Energy Leadership 2015 Kick-Off Symposium, Yamagata University, Yonezawa, Japan, Jan. 28-29, 2015.
 - 4) H. Sun, T. Yoshida, “Microwave-assisted hydrothermal crystallization of structure-controlled ZnO nanoparticles and their applications to organic solar cells”, Advanced Next Generation Energy Leadership 2015 Kick-Off Symposium, Yamagata University, Yonezawa, Jan. 28-29, 2015.
 - 5) H. Kurotaki et al. (4/4), “Mesoporous ZnO/TiO₂ core-shell electrode by combination of screen-printing and atomic layer deposition for dye-sensitized solar cells”, Advanced Next Generation Energy Leadership 2015 Kick-Off Symposium, Yamagata University, Yonezawa, Jan. 28-29, 2015.
 - 6) T. Yoshida et al., “New Concepts for Organic Solar Cells towards 20% Efficiency”, The 15th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-15), Nagoya University, Nagoya, Jan. 23-26, 2015. (invited)
 - 7) T. Yoshida, “New concepts for Organic Solar Cells towards 20% Efficiency”, International conference on sustainable energy resources, materials and technologies (ISERMAT-2015), Department of Mechanical Engineering, SSN College of Engineering, Chennai, Jan. 8-9, 2015. (invited)
 - 8) 吉田司ら, 「酸化亜鉛型色素増感太陽電池の高効率化」, 2014 年電気化学秋季大会, 北海道大学, 札幌, 2014 年 9 月 27-28 日.
 - 9) 吉崎政雄, 吉田司, 「電解製膜法を用いたペロブスカイト太陽電池の作製」, 2014 年電気化学秋季大会, 北海道大学, 札幌, 2014 年 9 月 27-28 日.
 - 10) 田村淳ら(5/5), 「Mg ドープ異方性酸化チタンナノ結晶による色素増感太陽電池の光電極設計」, 2014 年電気化学秋季大会, 北海道大学, 札幌, 2014 年 9 月 27-28 日.
 - 11) 吉崎政雄, 吉田司, 「電解製膜法による有機無機ペロブスカイト太陽電池の作製と評価」, 平成 26 年度化学系学協会東北大会, 山形大学工学部, 米沢, 2014 年 9 月 20-21 日.

- 12) 黒滝隼人ら(4/4),「酸化亜鉛多孔質膜の表面改質による色素増感太陽電池の高電圧化の検討」,平成26年度化学系学協会東北大会,山形大学工学部,米沢,2014年9月20-21日.
- 13) 孫鶴ら(3/3),“Microwave Synthesis of ZnO Nano Crystals for Dye-sensitized Solar Cells”,平成26年度化学系学協会東北大会,山形大学工学部,米沢,2014年9月20-21日.
- 14) 小川優太ら(7/7),「CuSCN ナノロッドの電析析出と有機太陽電池への応用」,平成26年度化学系学協会東北大会,山形大学工学部,米沢,2014年9月20-21日.
- 15) H. Sun et al. (3/3),“Microwave Synthesis of ZnO Nano Crystals for Dye-sensitized Solar Cells”, The 65th Annual Meeting of the international Society of Electrochemistry, Lausanne, Aug. 31- Sep.5, 2014.
- 16) Y. Ogawa et al. (6/6),“Substrate oriented nanorod scaffolds in polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells”, the 65th Annual Meeting of the international Society of Electrochemistry, Lausanne, Aug. 31- Sep. 5, 2014.
- 17) L. Sun et al. (6/6),“High voltage ZnO solar cell sensitized with D35 and employing Co redox couple”, the 65th Annual Meeting of the international Society of Electrochemistry, Lausanne, Aug. 31- Sep. 5, 2014.
- 18) T. Yoshida et al.,“Structure controlled rapid crystallization of TiO₂ nanoparticles for mesoscopic solar cells”, the 65th Annual Meeting of the international Society of Electrochemistry, Lausanne, Aug. 31- Sep. 5, 2014.
- 19) 吉崎政雄, 吉田司,「ナノ構造酸化亜鉛電析膜を用いた色素増感太陽電池電子」,情報通信学会,山形大学工学部,米沢2014年4月17日.
- 20) 小川優太, 吉田司,「CuSCN ナノロッドの電析析出と有機太陽電池への応用」,電子情報通信学会,山形大学工学部,米沢,2014年4月17日.
- 21) 黒滝隼人ら(4/4),「多孔質酸化亜鉛膜の酸化チタン ALD による色素増感太陽電池の高効率化」,電子情報通信学会,山形大学工学部,米沢,2014年4月17日.
- 22) 藤島環ら(5/5),「FTO/Nafion/CNT/ CoPc 立体触媒電極を用いた炭酸ガスの電気化学的還元」,電子情報通信学会,山形大学工学部,米沢,2014年4月17日.
- 23) H. Sun et al. (3/3),“Microwave Synthesis of ZnO Nano Crystals for Dye-sensitized Solar Cells”, 電子情報通信学会,山形大学工学部,米沢,2014年4月17日.
- 24) H. Sun et al. (3/3),“Microwave Synthesis of ZnO Nano Crystals for Dye-sensitized Solar Cells”, 電気化学会第81回大会,関西大学,吹田,2014年3月29-31日.
- 25) 小川優太ら(3/6),“Electrodeposition of CuSCN nanorod and its application for organic solar cells”, 電気化学会第81回大会,関西大学,吹田,2014年3月29-31日.
- 26) Asdim et al. (4/4),“Microwave-assisted growth control of SnO₂ nanocrystals for improved quantum efficiency of dye-sensitized solar cells”, 電気化学会第81回大会,関西大学,吹田,2014年3月29-31日.
- 27) T. Yoshida et al.,“ZnO / Rhodamine B Labyrinth - Electrochemical Evolution of Turing Pattern in Nano Scale”, The 14th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-14), Hotel Associa Takayama Resort, Takayama, Jan. 24-27, 2014. (invited)
- 28) H. Sun, T. Yoshida, “Microwave Synthesis of ZnO Nano Crystals for Dye-sensitized Solar Cells”, The 14th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-14), Hotel Associa Takayama Resort, Takayama, Jan. 24-27, 2014.
- 29) T. Fujishima et al. (5/5),“Electrochemical reduction of carbon dioxide by FTO/Nafion/CNT/CoPc 3D catalytic electrode”, The 14th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-14), Hotel Associa Takayama Resort, Takayama, Jan. 24-27, 2014.
- 30) 小川優太ら(3/3),「ZnOおよびCuSCNナノロッドの電析と有機薄膜太陽電池への応用」,第68回応用物理学会東北支部,山形大学工学部,米沢,2013年12月5日.
- 31) 黒滝隼人ら(7/7),「酸化亜鉛多孔質電極のスクリーン印刷によるフィルム型色素増感太陽電池」,第68回応用物理学会東北支部,山形大学工学部,米沢,2013年12月5日.
- 32) 吉崎政雄, 吉田司,「ペロブスカイト型有機/無機化合物の電気化学的製膜」,第68回応用物理学会東北支部大会,山形大学工学部,米沢,2013年12月5日.
- 33) 藤島環ら(5/5),「FTO/Nafion/CNT/ CoPc立体触媒電極による炭酸ガスの電気化学的還元」,第68回応用物理学会東北支部大会,山形大学工学部,米沢,2013年12月5日.
- 34) 孫鶴, 吉田司,“Microwave Synthesis of ZnO Nano Crystals for Dye-sensitized Solar Cells”, 第68回応用物理学会東北支部大会,山形大学工学部,米沢,2013年12月5日.
- 35) T. Yoshida, “Inorganic Nanostructures for Organic Solar Cells”, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Tohoku University, Sep. 28-30, 2013. (invited)
- 36) 藤島環ら(5/5),「ITO/Nafion/CNT/CoPc 修飾電極を用いた炭酸ガスの電気化学的還元」,2013年電気化学秋季大会,東京工業大学大岡山キャンパス,東京,2013年9月28日.
- 37) Asdim et al. (4/4),“Microwave Synthesis of Size-Controllable SnO₂ Nanocrystals for Dye-Sensitized Solar Cells”, 2013年電気化学秋季大会,東京工業大学大岡山キャンパス,東京,2013年9月27日.
- 38) 季明ら(3/4),「有機色素とコバルト錯体レドックス対を用いた色素増感酸化亜鉛太陽電池の評価」,2013年電気化学秋季大会,東京工業大学大岡山キャンパス,東京,2013年9月27日.
- 39) T. Yoshida et al.,“Inorganic Nanostructures for Organic Solar Cells”, Solar Energy for World Peace, Istanbul Convention Center, Aug. 17-19, 2013.
- 40) T. Chiba et al. (4/4),“High Voltage Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Employing ZnO Photoelectrode Sensitized with D35 Dye in Co Redox Couple”, Solar Energy for World Peace, Istanbul Convention Center, Aug. 17-19, 2013.
- 41) H. Sun, T. Yoshida, “Structure and Size Controlled Nanocrystalline ZnO by Microwave Assisted Hydrothermal Reaction and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)”, Solar Energy for World Peace, Istanbul Convention Center, Aug. 17-19, 2013.
- 42) 小川優太ら(3/5),「p-CuSCNナノ構造の電気化学的創成と有機太陽電池への応用」,電気化学会創立第80周年記念大会,東北大学,仙台,2013年3月29日~31日.

- 43) 黒滝隼人ら(5/5),「多孔質酸化亜鉛の低温製膜による色素増感対陽電池の研究開発」,電気化学会創立第80周年記念大会,東北大学,仙台,2013年3月29日~31日.
- 44) 吉田司,「有機太陽電池研究開発の現状と展望~有機太陽電池のためのナノ構造無機材料の開発」,株式会社ケミクレア講演会,ケミクレア研究開発センター),いわき,2013年3月21日.
- 45) J. Fujii et al. (6/6), "Field Electron Emission from Carbon Nanotube/ZnO Composite Films Prepared by Electrodeposition", Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Fukuoka International Congress Center, Mar. 17-19, 2013.
- 46) 吉田司,「色素増感太陽電池と太陽光発電の技術動向について」,村山地域地球温暖化対策協議会,村山総合支庁,山形,2013年3月6日.
- 47) T. Yoshida, "Synthesis of Inorganic Nanostructures for Organic Solar Cell Applications", International Conference on the Evaluation & Standardization of Organic Photovoltaics, ホテルルーセント高宮,2013年1月28日.
- 48) 吉田司,「酸化亜鉛の低温製膜を軸としたフィルム系太陽電池の研究開発」,本格研究ワークショップIN熊本,KKRホテル熊本,熊本,2013年1月15日.
- 49) 吉田司,「有機太陽電池に用いるナノ構造無機化合物電極材料の合成」,第二回有機太陽電池ワークショップ,しいのき迎賓館,金沢,2013年1月10~12日.
- 50) 吉田司,「有機太陽電池は救世主たり得るのか?」,第11回英弘シンポジウム,如水会館,東京,2012年11月1日.
- 51) K. Manseki et al. (6/6), "Rapid synthesis of high performance TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells employing microwave and supercritical water." Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, Oct. 8-12, 2012.
- 52) L. Sun et al. (4/4), "Electrochemically Self-Assembled ZnO/Rhodamine Dye Hybrid 2D-Nanostructure towards One-Pot Synthesis of Solar Cells", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, Oct. 8-12, 2012.
- 53) T. Yoshida, "Nanostructured inorganic/organic hybrid thin films for solar cell applications". International Workshop on Green Photonics at NAIST, Nara Institute of Science and Technology, Graduate School of Materials Science, Nara, 3 Oct. 2012. (invited)
- 54) 吉田司,「無機/有機ナノハイブリッド薄膜の自己組織化電析と太陽電池への対応」,平成24年度化学系学協会東北大会,秋田大学手形キャンパス,秋田,2012年9月16日.
- 55) 吉田司,「ナノ構造酸化亜鉛電極の電解合成と有機太陽電池への応用」,平成24年度資源・素材関係学協会合同秋季大会,秋田大学手形キャンパス,秋田,2012年9月11日.
- 56) 吉田司,「軽量低価格フィルム太陽電池の研究開発」,第26回イノベーションデザインラボ,六本木ヒルズ森タワー,東京,2012年8月22日.
- 57) 吉田司,「酸化亜鉛の低温製膜を主軸とした有機系太陽電池の研究開発」,第一回有機太陽電池ワークショップ,山形大学,米沢,2012年4月21日.
- 58) 小嶋晴彦ら(8/9),「P型半導体の高分子材料と低分子色素を用いた酸化亜鉛逆型有機薄膜

- 太陽電池」,第一回有機太陽電池ワークショップ,山形大学工学部,米沢,2012年4月21日.
- 59) L. Sun et al. (5/5), "Electrodeposition of p-CuSCN nanorod and its dye-sensitized photocathodic property", 第一回有機太陽電池ワークショップ,山形大学工学部,米沢,2012年4月20日.
- 60) L. Sun et al. (4/4), "Electrochemically Self-Assembled ZnO/Rhodamine Hybrid 2D-Nanostructure towards One-Pot Synthesis of Solar Cells", 第一回有機太陽電池ワークショップ,山形大学工学部,米沢,2012年4月20日.
- 61) 萬関一広ら(6/6),「チタン酸コロイドのナノ集積構造形成を利用する酸化チタン微粒子の高速水熱合成と色素増感太陽電池への応用」,第一回有機太陽電池ワークショップ,山形大学米沢キャンパス,米沢,2012年4月20日.

〔図書〕(計 1 件)

- 1) T. Yoshida, et al. "Dye-sensitized solar cell fabrication by screen printing of ZnO nanoparticles and their dissolution/recrystallization in warm water", *Trends in Advanced Sensitized and Organic Solar Cells*, CNC Publishing Co., Chap. 9, pp120-129, (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

- 1) 名称:酸化亜鉛多孔体及びその製造方法
発明者:吉田司、一瀬圭吾
権利者:国立大学法人山形大学
種類:特許権
番号:特願 2012-195745
出願年月日:2012/9/6
国内外の別:国内
- 2) 名称:酸化スズナノ微粒子の製造方法
発明者:吉田司、孫麗娜、アスディム
権利者:国立大学山形大学
種類:特許権
番号:特願 2012-283076
出願年月日:2012/12/26
国内外の別:国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://yoshidalab.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 司 (YOSHIDA, Tsukasa)
山形大学理工学研究科・教授
研究者番号:90273127

(2)研究分担者

()
研究者番号:

(3)連携研究者

()
研究者番号: