

ロールプレス法を用いたフレキシブル色素増感太陽電池 (1) 平面プレス法との性能比較

Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated by Roll Press Method (1) Comparison of Roll Press Method and Flat Press Method

柴山 直之^{*1,2}
Naoyuki SHIBAYAMA

渡邊 直哉^{*1}
Naoya WATANABE

小澤 弘宜^{*3}
Hironobu OZAWA

荒川 裕則^{*4}
Hironori ARAKAWA

Abstract

Study on the plastic-substrate dye-sensitized solar cell (F-DSC) fabricated by the roll press method was investigated in terms of applied pressure, roll rotation rate, TiO₂ film thickness and cell size. Efficiency (η) of F-DSC fabricated by the roll press under 120 MPa was almost the same as that fabricated by the flat press, $\eta=5.6\%$ for a small F-DSC (0.25 cm²). With increasing TiO₂ film thickness over 6 μm , η became inferior to the flat press because of low dye adsorption. However, the roll press method was superior to the flat press method in fabrication of large-sized F-DSCs. $\eta=5.5\%$ was obtained by the roll press method but $\eta=3.2\%$ was obtained by the flat press method under 120 MPa for F-DSC with 6.5 cm². In conclusion, the roll press method proved an essential method for industrial mass production of F-DSC with a low cost.

キーワード : フレキシブル色素増感太陽電池、プラスチック基板、ロールプレス法作製

Key Words : Flexible dye-sensitized solar cell, Plastic-substrate, Fabrication by roll press method

1. はじめに

色素増感太陽電池(DSC)は変換効率が比較的高く、簡便な製造装置を用いて安価に作製できるため、次世代太陽電池の一つとして期待されている。⁽¹⁾⁽²⁾特に、透明な導電性プラスチック・フィルムを光電極基板に用いた場合、ガラス基板と比べ、軽量・フレキシブルな DSC の作製が可能になる。更に、製造方法にロール・ツー・ロール (Roll to Roll) プロセスを用いることで、低コストでの大量生産が可能となる。しかし、基板にフィルムを用いるフレキシブル色素増感太陽電池 (F-DSC) は、一般的にガラス基板を用いた DSC よりも変換効率が低い。この理由は、TiO₂ 光電極の作製方法が異なるためである。ガラス基板 DSC の場合、TiO₂ 光電極の形成に 500°C 以上の高温焼成を行う。これにより、TiO₂ 光電極に良好な電子伝導経路が形成され、高い変換効率を達成することができる。これに対して、フィルム基板は、その耐熱性が低いため高温焼成を行うことができない。そのため、F-DSC に用いる

TiO₂ 光電極の作製には、高温焼成法以外の方法が検討されてきた。⁽³⁾⁻⁽¹¹⁾例えば宮坂らは、有機バインダーを含まない TiO₂ ナノ粒子ペーストをフィルム基板に塗布後、低温 (~130°C) で乾燥させ TiO₂ 光電極を形成し、これを用いた F-DSC で疑似太陽光照射下 (1sun)、変換効率 5.8% を達成した。⁽³⁾その他、プレス法⁽⁴⁾⁽⁷⁾、電気泳動析出法⁽⁸⁾、CVD 法⁽⁹⁾、スプレー法⁽¹⁰⁾、パルスレーザ堆積法⁽¹¹⁾、転写法⁽¹²⁾などが報告されている。中でもプレス法は、常温で TiO₂ 光電極を作製でき興味深い。Hagfeldt らはこの方法を用いて作製した F-DSC で、微弱光(0.1 sun)照射下で、変換効率 5.5%を達成した。^{(4) Y. B. Cheng らは、冷間等方圧加工(cold isostatic pressing)法を用いて、F-DSC を作製し、変換効率 7.5%を達成した。⁽⁵⁾}

我々は、これまでに室温平面プレス法を用い、光閉じ込め効果の高い TiO₂ 光電極を作製し F-DSC の現在の最高性能である 8.1%を達成している。⁽⁶⁾⁽⁷⁾しかし、平面プレス法はバッチ方式であり、F-DSC の実用化の観点からは生産性が低い。

そこで、本研究では、室温で連続生産が可能なロールプレス法を用いて F-DSC を作製し、その特徴や、平面プレス法 F-DSC との違いを明らかにすることを目的とした。これまでロールプレス法で作製した F-DSC の研究は報告されていない。また、検討結果から、ロールプレス法は、平面プレス法に比べて、大面積の F-DSC の作製において高い変換効率を得られ、実用化に有利な方法であることが明らかとなった。

*1 東京理科大学総合化学研究科大学院生

*2 凸版印刷株式会社総合研究所

*3 東京理科大学工学部助教

*4 東京理科大学工学部教授

(〒162-0826 東京都新宿区市ヶ谷船河原町 12-1)

e-mail:h.arakawa@ci.kagu.tus.ac.jp

(原稿受付：2014年1月7日)

1. 実験

2.1. TiO₂ ペーストの作製

TiO₂ ペーストに用いる平均粒子径 20 nm と 100nm の TiO₂ ナノ粒子は文献に従い合成した。⁽⁶⁾ 作製した TiO₂ の粒子径は走査型電子顕微鏡(SEM)と X 線回折 (XRD) を用いて決定した。次に、作製した 20 nm と 100 nm の TiO₂ ナノ粒子を重量比 7 : 3 で混合し、TiO₂ 濃度が 10 wt% の水溶媒を用いた TiO₂ ペーストを作製した。⁽⁷⁾

2.2. TiO₂ 光電極の作製

作製した TiO₂ ペーストを、UV-オゾン処理を施した ITO-PEN フィルム (凸版印刷社製、基板抵抗 15Ω) 上にドクターブレード法を用いて、所定の膜厚に塗布し、室温で乾燥させた。次に、TiO₂ 光電極を 5mm 角または 10mm x 65mm (6.5cm²) の矩形に成型後、平面プレス機 (東洋精機製 Mini Test Press-10) またはロールプレス機 (富士産機製 FSK-059) を用いて加圧処理を行い、TiO₂ 光電極を作製した。また、ロールプレス法では、ロール間距離 (クリアランス) とロールの回転速度の影響を検討した。プレス圧力の測定にはプレスケール (富士フィルム社製) を用いた。

2.3. 色素増感太陽電池の作製とその評価

用いた増感色素 4,4'-dicarboxyl-2,2'-bipyridyl ruthenium dithiocyanate tetra butyl ammonim salt (N719) は文献に従って合成した。⁽¹²⁾ 色素溶液はアセトニトリル : t-ブタノール = 1:1(v/v) の混合溶媒に N719 (5 × 10⁻⁴ mol/L) を溶解させることにより作製した。加圧処理した TiO₂ 光電極を UV-オゾン処理後、色素溶液に入れ 24 時間浸漬を行うことで、増感色素の TiO₂ 光電極への担持を行った。5mm 角 (0.25cm²) F-DSC の対極には Pt をスパッタした FTO ガラスを用い、矩形 (6.5 cm²) F-DSC の対極には Pt をスパッタした Ti 箔を用いた。TiO₂ 光電極と対極は膜厚 30 μm のスペーサーフィルムを挟んで固定し、両極間に電解液を注入した。電解液は、0.05 mol/L-I₂ 0.10 mol/L-LiI, 0.60 mol/L-1,2-dimethyl-3- propyl imidazolium iodide (DMPImI), 0.50 mol/L-tert-butyl pyridine (TBP) を含むアセトニトリル溶液である。太陽電池性能の測定には、ソーラーシミュレーター (YSS-150A, Yamashita Denso Co.Ltd.) を用いた。照射光量は Si フォトダイオード (BS-520 Bunkokeiki Co.Ltd.) により AM1.5, 100 mW/cm² (1sun) に校正した。I-V 特性はソースメーター (R6246 Advantest Co. Ltd.) を用いた。また、面積校正には、マイクロスコープ (VHX-200 Keyence Co. Ltd.) を用いた。F-DSC の物性測定法として、X 線回折 (XRD)、査型電子顕微鏡 (SEM)、比表面積細孔分布測定 (BET)、電気化学的抵抗解析 (EIS)、原子力間顕微鏡 (AFM) 等を用いた。

2. 結果と考察

3.1. 加圧方法の違いが性能に及ぼす影響

平面プレス法とロールプレス法の模式図を Fig. 1、Fig. 2 に

示す。平面プレス法では、面状に圧力が加わる。そのため、加圧する TiO₂ 光電極の面積の増加に応じて、加圧能力の高い装置を用いる必要がある。さらに全面を均一に加圧するため高い平面性を確保する必要もある。

一方、ロールプレス法では、ロールとロールに挟まれていく場所に対して線状に圧力を加えることができる。つまり、TiO₂ 光電極の面積が増加しても、同じ能力の加圧装置で全面を均一に加圧することができる。また、TiO₂ 光電極に加わる圧力は、ロール回転速度とクリアランスに依存する。

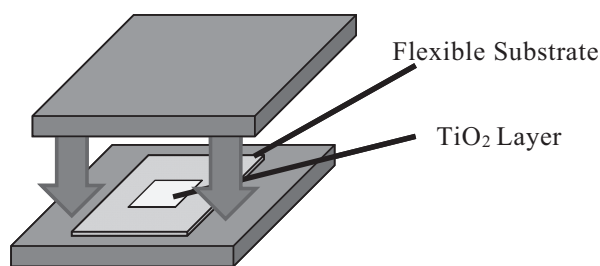


Fig. 1. Diagram of F-DSC fabrication by flat press method

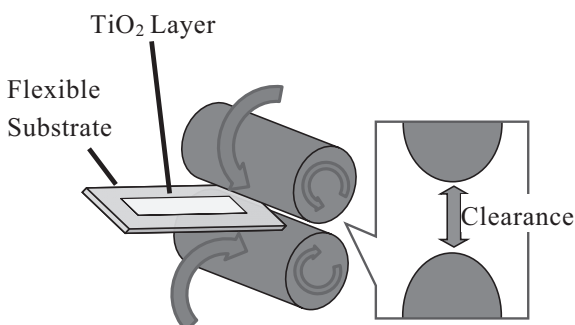


Fig. 2. Diagram of F-DSC fabrication by roll press method

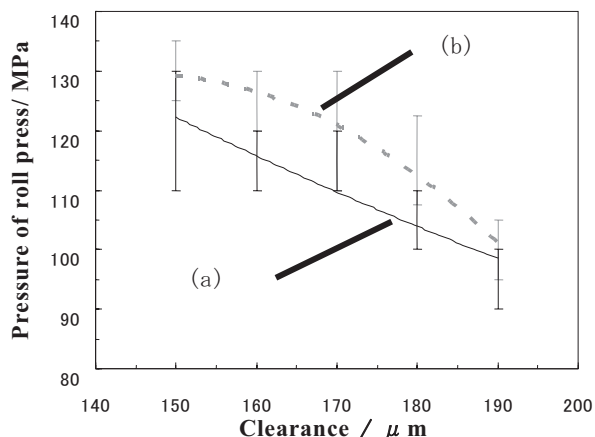


Fig. 3. Relation between pressure of roll press and clearance (a) Roll rotation rate: 1 rpm, (b) Roll rotation rate: 3 rpm

ロールプレスのロール回転速度とクリアランスが TiO₂ 光

電極に加わる圧力に及ぼす影響を Fig. 3 に示す。ロールの回転速度が 1 rpm の時は、クリアランスの減少に伴い、ロール

Table 1 Influence of roll press conditions on cell performances of flexible-substrate dye-sensitized solar cells

Rotation rate [rpm]	Clearance [μm]	Pressure [Mpa]	TiO ₂ film thickness after press [μm]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency [%]
1	190	90-100	4.0	8.7	0.77	0.67	4.4
1	180	100-110	4.0	9.3	0.75	0.67	4.6
1	170	110-120	4.0	9.2	0.75	0.67	4.6
1	160	110-120	4.0	9.3	0.77	0.70	5.0
1	150	110-130	4.0	10.4	0.76	0.71	5.6
3	190	90-100	4.0	9.9	0.74	0.67	4.9
3	180	100-115	4.0	9.7	0.78	0.71	5.3
3	170	100-120	4.0	9.0	0.70	0.67	4.2
3	160	115-125	4.0	9.9	0.74	0.67	4.9
3	150	120-130	4.0	10.7	0.76	0.69	5.6

Electrolyte: 0.05 M-I₂, 0.6M-DMPImI,0.5M-TBP, 0.1M-Li in acetonitrile solvent, Dye : N719, Cell area: 0.25 cm² (Open cell), Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW / cm²

プレス圧がほぼ比例して増加した。一方、回転速度が 3 rpm の時は、クリアランスの減少に伴い、ロールプレス圧は増加するものの、一次の比例関係ではなかった。

次に、ロールの回転速度とクリアランスが F-DSC の変換効率に与える影響を検討した。TiO₂ 光電極の膜厚は変換効率に影響を与えるため、加圧後の TiO₂ 光電極の膜厚が 4.0 μm となるようクリアランスを調整した。これらの検討結果を Table.1 に示す。この結果から、ロールの回転速度が 1 rpm の場合、ロールプレス圧力の増加 (クリアランスの減少) により開放電圧(Voc)に大きな変化はなかったが、短絡電流(Jsc)は 8.7 mA/cm² から 10.4 mA/cm² へと顕著に増加し、ff も 0.67 から 0.71 へと増加した。結果として変換効率は、4.4% から 5.6% へと大きく向上した。一方、ロールの回転速度が 3 rpm の場合は、クリアランスを減少させ、圧力を増加させたものの、圧力と Jsc、Voc、FF の間に明確な相関は無く、変換効率にも傾向が見られなかった。その原因として、回転速度が速いため TiO₂ 光電極に均一に圧力が加わらなかったことや、TiO₂ 光電極の一部に亀裂が観察されたことから早い回転速度により TiO₂ 光電極の内部亀裂や基板からの剥離などが考えられた。

回転速度の違いが F-DSC の物性に及ぼす影響を明らかにするために、電気化学的抵抗解析 (EIS) を検討した。EIS は、色素増感太陽電池の性能を解析する方法として有効な手法である。⁽¹⁴⁾ Fig. 4 に示す等価回路が提唱され、これに対応する代表的な Nyquist プロットが得られる。⁽¹³⁾

等価回路は、基板中の抵抗(R_h)、光電極と対極中のバルク抵抗(R₁)とキャパシタンス(CPE_{Pt/electrolyte})、色素担持 TiO₂

光電極中の界面抵抗(R₂)とキャパシタンス(CPE_{dye/TiO2/electrolyte})、電解液中の拡散抵抗(W_{diff} または R₃)で構成される。⁽¹⁵⁾ 得られる Nyquist プロットは、抵抗成分の電池構成部分ごとの分布を示し、直線の R_h に続き三つの半円(R₁, R₂, R₃)で現される(Fig. 5)。DSC の各構造と EIS 測定から得られる抵抗成分の関係を Fig. 6 に示す。

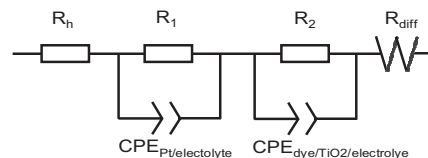


Fig. 4. An equivalent circuit model of DSC

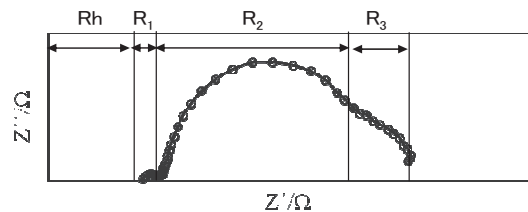


Fig. 5. A typical Nyquist plot obtained from EIS of DSC

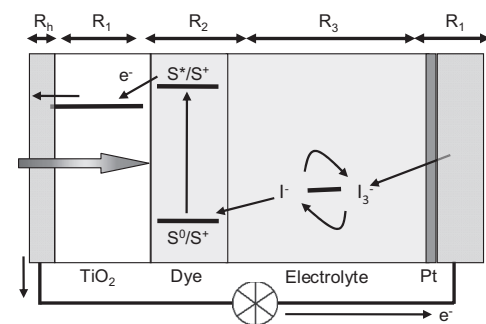


Fig. 6. Components of DSC and their resistivities

ロールの回転速度が 1 rpm と 3 rpm の場合の F-DSC の EIS 測定結果を Fig. 7 と Fig. 8 に示す。Fig. 7 より、ロールの回転速度が 1 rpm の場合は、ロールプレス圧力の増加（クリアランスの減少）により R_1 抵抗と R_2 抵抗が減少した。電解液中の拡散抵抗 R_3 には大きな変化が無かった。 R_1 抵抗は、TiO₂ 光電極と対極のバルク抵抗と対極/電解液界面の抵抗を示している。今回の測定では対極は同一であるため対極のバルク抵抗には変化が無く、ロールプレス圧の増加により、TiO₂ 光電極のバルク抵抗が低下したと考えられる。つまり、TiO₂ 光電極を構成する TiO₂ ナノ粒子間の結着性がプレス圧力の増加により改善したと考えられる。次に、 R_2 抵抗は TiO₂ 電極/増感色素/電解液界面の抵抗を示している。 R_2 抵抗の低下は、TiO₂ 光電極の内部(バルク)抵抗が減少することにより電荷移動が促進され、それに伴い TiO₂ 光電極表面と電解液の界面抵抗(電子の漏れなど)も低下したと推定される。すなわち、回転速度が 1 rpm の場合、ロールプレス圧の増加により TiO₂ 光電極のバルク抵抗および界面抵抗が低下したため Jsc が増加し、その結果として変換効率が向上したと考えられる。

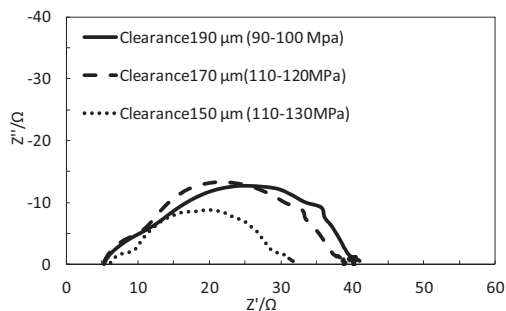


Fig. 7. Nyquist plots of F-DSCs fabricated under 1 rpm

一方、ロールの回転速度が 3 rpm では、ロールプレス圧力を増加させても、Nyquist plot には圧力との相関性や R_1 や R_2 の大きな減少は観察されなかった。特に R_1 の値が回転速度 1rpm の場合に比べて 2 倍以上大きく、これら TiO₂ 光電極内のバルク抵抗が大きいことを示しており、速い回転速度により TiO₂ 光電極内や基板との間に亀裂や剥離が存在することが想定される。また Fig. 7 と Fig. 8 を比較してわかるように全抵抗も回転速度が 3rpm の場合が大きいことがわかる。EIS 測定の結果から、回転速度の速い 3 rpm のロールプレスでは、均一で安定的な TiO₂ 光電極を再現性良く作製することは難しいことが示唆され、ロールプレスの回転速度は 1 rpm が好ましいことが分かった。

次に、比較のため、平面プレス法で F-DSC を作製した。その結果を Table. 2 に示す。また、平面プレス法を用いて作製した F-DSC の EIS 測定結果を Fig. 9 に示す。Table. 2

から、ロールの回転速度が 1 rpm の場合と同様に、TiO₂ 光電極に加える圧力の増加に伴って、Voc に変化は無いが、Jsc は 8.7 mA/cm² から 10.4 mA/cm² へ、FF は 0.67 から 0.71 へと増加し、変換効率は 4.4% から 5.6% に向上した。

また Fig. 9 の EIS の結果から、加圧に伴い R_1 抵抗と R_2 抵抗が共に低下し、この結果は、ロールプレスの 1 rpm の際の傾向と一致した。このことから、ロールの回転速度が 1 rpm で作製した F-DSC は、平面プレスで作製した F-DSC と同様の性能が得られることが明らかとなった。

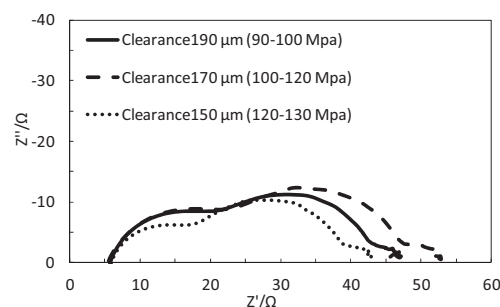


Fig. 8. Nyquist plots of F-DSCs fabricated under 3 rpm

Table 2 Performances of F-DSCs fabricated by flat press

Pressure [Mpa]	Jsc mA/cm ²	Voc [V]	FF [-]	Efficiency [%]
93	8.7	0.77	0.67	4.4
100	9.3	0.75	0.67	4.7
107	9.2	0.75	0.67	4.6
114	9.3	0.77	0.70	5.0
121	10.4	0.76	0.71	5.6

Electrolyte: The same electrolyte of Table 1, Cell area: 0.25 cm², Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW / cm²

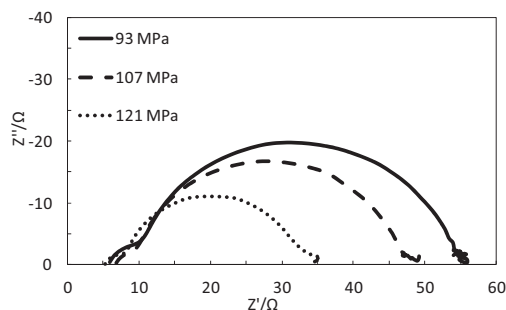


Fig. 9. Nyquist plots of F-DSCs fabricated by flat press

3. 2. TiO₂ 電極の膜厚が性能に与える影響

ロールプレス法を用いて作製した TiO₂ 光電極は、膜厚約 10 μm まで作製することができ、それ以上の

膜厚では TiO₂ 膜が基板から剥離した。Table 3 には

Table 3 Influence of TiO₂ film thickness of photoelectrode on solar cell performances of F-DSC

Press method	TiO ₂ film thickness [μm]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency [%]	Dye adsorbed × 10 ⁻⁸ [mol/cm ²]
Flat press method	4	9.3	0.75	0.67	4.7	2.0
	6	11.9	0.74	0.73	6.4	4.0
	8	13.4	0.75	0.72	7.2	6.5
	10	13.5	0.74	0.74	7.4	8.0
Roll press method	4	9.3	0.75	0.67	4.7	2.8
	6	11.7	0.75	0.68	5.8	3.3
	8	13.0	0.73	0.69	6.6	5.2
	10	13.0	0.73	0.68	6.5	6.1

Electrolyte: I₂: 0.05 M, DMPImI: 0.6 M, TBP: 0.5 M, LiI: 0.1 M in acetonitrile solvent, Dye : N719, Cell area: 0.25 cm²

(Open cell), Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/FTO/Glass, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW / cm²

TiO₂ 光電極の TiO₂ 膜厚が性能に及ぼす結果を示す。平面プレス法およびロールプレス法を用いて作製した F-DSC の性能は、いずれにおいても TiO₂ の膜厚が増加するにつれて、Jsc が増加し、Voc と FF は大きく変化しないため、性能は向上した。しかし、膜厚 8 μm 以上では Jsc が飽和したため、変換効率も飽和した。これは、TiO₂ 光電極の膜厚増加によって色素吸着量が増加するが、色素による入射光の吸収飽和と、膜厚の増加による TiO₂ 光電極中の電荷移動抵抗の増大が原因と考えられる。

ロールプレス法により作製した F-DSC は、膜厚が厚くなると、平面プレス法に比較して変換効率が低かった。これはロールプレス法で色素吸着量が低いことが一因であると考えられる。色素吸着量は、TiO₂ 光電極の表面積に依存するので、二つのプレス法を用いて作製した TiO₂ 光電極を ITO-PEN フィルム基板から剥ぎ取り、BET 表面積を測定した。その結果、ロールプレス法で作製した TiO₂ 光電極の表面積は 41.0 m²/g、平面プレス法では、表面積は 45.6 m²/g であった。ロールプレス法で作製した TiO₂ 光電極の方が平面プレス法で作製した TiO₂ 光電極よりも約 10% 表面積が小さく、色素吸着量が少ないことが変換効率が低くなった一因と考えられる。

3.3. TiO₂ 光電極の表面形状の差

平面プレス法とロールプレス法で作製した TiO₂ 光電極の表面を SEM と AFM を用いて観察した。その結果をそれぞれ Fig. 10 と Fig.11 に示す。平面プレス法で作製した TiO₂ 光電極の表面では、全面にランダムな凹凸起伏を持

っており、多孔質構造が確認できた。

一方、ロールプレス法の場合は、平面プレス法を用いて作製した TiO₂ 光電極よりも緻密であり規則的かつ均一な波状凹凸面を持っており、ロールプレスの処理方向に対して平行に波の山と谷の痕跡が存在していることが明らかとなった。ロールプレス法の場合、表面が緻密なため、膜厚が厚くなると TiO₂ 光電極全体への色素溶液の浸透が悪くなり、結果として膜厚が 6 μm 以上の厚い場合に色素吸着量が低下し、色素吸着状態が不均一になり、ff が大きく低下することも変換効率が低下した一因と考えられた。

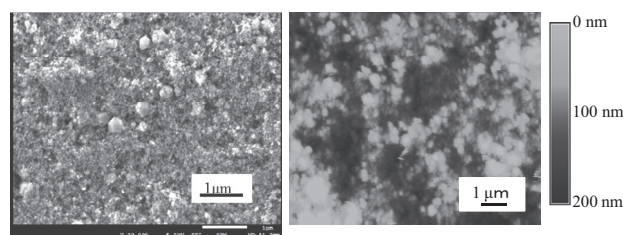


Fig. 10. SEM (left) and AFM (right) images of TiO₂ photoelectrode fabricated by flat press method

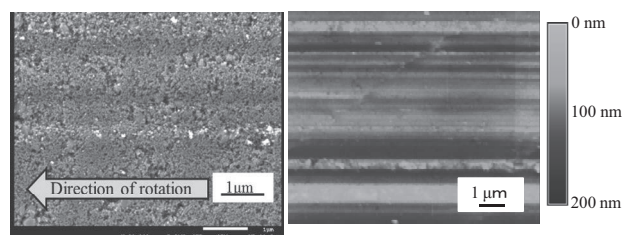


Fig. 11. SEM (left) and AFM (right) images of TiO₂ photoelectrode fabricated by roll press method

3.4. 大面積セルの性能比較

実用化を想定し、F-DSC のセル面積を 5mm 角 (0.25cm²) から 10mm x 65mm (6.5cm²)へと増加させた場合の性能を検討した。結果を Table 4 に示す。平面プレス法では、面積の増加により、Jsc は 13.4 mA/cm² から 8.7 mA/cm² へと大きく低下した。Voc も 0.75 V から 0.68V へと低下し、FF は 0.72 から 0.52 へと大きく低下した。結果として変換効率は 7.2% から 3.2% へと大幅に低下した。これは、平面プレス法では、大きな面積に均一に 120MPa 程度の高い圧力を付与することが難しいため、TiO₂ 光電極内で圧カムラが生じ、変換効率が低下したためであると考えられる。

一方、ロールプレス法では、Jsc は 13.0 mA/cm² から 12.7 mA/cm² へ、Voc は 0.73 V から 0.66 V へとそれぞれ低下した。また、FF は 0.69 から 0.64 とわずかに減少するものの平面プレスを用いた場合と比べて、減少幅は少なかった。結果として、変換効率は 6.5% から 5.5% へとわずかに低下した。ロールプレス法では、面積が拡大した場合でも、線圧は一定であるため、大面積に均一に圧力を付与することができる。そのため、圧カムラが生じないため、変換効率を維持することができたと考えられる。ロールプレス法が大面積セルの作製に有効であることが明らかとなった。

Table 4 Influence of cell area on performances of F-DSCs fabricated by both flat press method and roll press method

Press method	area [cm ²]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	Efficiency [%]
Flat press method	0.25	13.4	0.75	0.72	7.2
	6.5	8.7	0.68	0.52	3.2
Roll press method	0.25	13.0	0.73	0.69	6.6
	6.5	12.7	0.66	0.64	5.5

Electrolyte: The same electrolyte of Table 1, (Sealed cell), TiO₂ film thickness: 8 μm, Photoelectrode substrate: ITO-PEN, Counter electrode: Pt/Ti, Measurement condition: AM 1.5, 100 mW / cm²

3. まとめ

平面プレス法とロールプレス法を用いて TiO₂ 光電極を作製し、加圧方法の違いが F-DSC の性能に与える影響を詳細に検討した。ロールの回転速度は 3rpm よりも 1rpm が、均一で再現性の良い TiO₂ 光電極が作製できることがわかった。5mm 角、4μm 程度の TiO₂ 光電極膜厚では、平面プレスと同等の性能が確認され、変換効率 5.6% が得られた。膜厚が 6 μm 以上の厚い場合、ロールプレス法では、TiO₂ 光電極表面が緻密になり、色素の吸着状態が悪くな

り、平面プレス法より性能が劣った。ロールプレス法を用いた F-DSC は大面積化の際、平面プレス法より高い性能を得ることができた。面積 6.5 cm² において、変換効率 5.5% を達成することができた。ロールプレス法は、低コストで大量生産可能な方法であり、F-DSC の実用化のためには欠かせない技術であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- 2) M. Grätzel, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 8.
- 3) T. Miyasaka and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1767.
- 4) (a) H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2001, **145**, 107; (b) H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S. E. Lindquist, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *Nano Lett.*, 2001, **1**, 97; (C) G. Boschloo, H. Lindstrom, E. Magnusson, A. Holmberg and A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2002, **148**, 11.
- 5) F. Huang, D. Chen, Q. Li, R. A. Caruso and Y. B. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 123102.
- 6) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2007, 4767.
- 7) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2010, **94**, 812.
- 8) T. Miyasaka, Y. Kijitori, T. N. Murakami, M. Kimura and Uegusa, *Chem. Lett.*, 2002, **31**, 1250.
- 9) T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima and T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 1076.
- 10) J. Halme, J. Saarinen, P. Lund, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 2283.
- 11) H. Pan, S. H. Ko, N. Misra and C. P. Grigoropoulos, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 071117.
- 12) M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda and G. Nelles, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 607.
- 13) Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6298.
- 14) L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui and R. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 213501.
- 15) T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, E68.