

博士学位論文審査要旨

2015年2月17日

論文題目： 電気泳動法による色素増感型太陽電池の高光電変換効率化に関する研究

学位申請者： 川上 亮

審査委員：

主 査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 吉門 進三

副 査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 森 康維

副 査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 大谷 直毅

要 旨：

現在、次世代の太陽電池として色素増感太陽電池 (DSSC) が注目されているが、実用性の観点から光電変換効率の向上が求められている。DSSC の負極として一般的に用いられる酸化チタン (TiO_2) 微粒子薄膜は、現在主にスキージ法により成膜されているが、大面積基板への均一膜厚塗布や膜構造の制御が困難である。特に膜構造の制御は光電変換効率の向上に不可欠である。

本論文は、DSSC に一般的に用いられている市販の TiO_2 粒子 (P25) および光電変換率が比較的高いとされる TiO_2 ナノ粒子について、薄膜作製および増感色素の吸着に電気泳動法を使用することを提案し、DSSC の光電変換効率の向上を目指して研究を行い、得られた成果を生かすことで、DSSC の光電変換効率のさらなる向上、さらには量産性の大幅な向上の可能性を示したものである。本論文は全 13 章で構成される。

第 1 章では、本研究の背景、DSSC の実用化における研究課題について述べ、本研究の必要性について述べている。

第 2 章では、本研究で用いる TiO_2 ナノ粒子の合成方法、評価方法について述べている。

第 3 章では、電気泳動に用いられるコロイドの分散媒とクラック発生との相関関係を明らかにしている。

第 4 章および第 5 章では、 TiO_2 ナノ粒子の泳動時の粒子速度が薄膜の膜質に及ぼす影響を検証した結果を述べている。粒子速度の制御法として、第 4 章では泳動電流密度、第 5 章では粒子濃度を種々変化させ、薄膜の作製および評価をおこなっている。泳動電界強度を可能な限り小さくすることにより発生するクラックが減少し、また粒子間の電子伝導性の向上により薄膜の抵抗値は減少し、DSSC の短絡電流密度が増加し、光電変換効率が増加することを明らかにしている。

第 6 章では、コロイドの温度が TiO_2 ナノ粒子の分散性に及ぼす影響を検証した結果を述べている。コロイドの温度が 0°C 付近で TiO_2 ナノ粒子の電位は最も大きくなり、堆積した TiO_2 ナノ粒子薄膜に発生するクラックが大幅に減少することを明らかにしている。また製膜可能な温度の下限値が存在し、粒子移動速度を小さくすることによりその下限値はさらに低くすることが可能であることも明らかにしている。

第 7 章では、電気泳動法により増感色素吸着を行った結果を述べている。現在、色素増感太陽電池の TiO_2 薄膜等の電極材料ナノ多孔質構造内壁への色素吸着法として、浸漬法が一般的であるが、吸着時間が長いという欠点がある。一方、一般的に用いられる色素 N719 は分散媒中で負に帯電するので、電気泳動を使用すると、色素の濃度勾配による拡散に加えて電界による駆動力により、従来の浸漬法と比較して三百分の一程度の時間で色素が薄膜内部（入射光側）まで吸着さ

れ、浸漬と同程度の DSSC の光電変換効率が得られることを明らかにしている。

第 8 章では、 TiO_2 ナノ粒子を遠心分離により分級し、種々の粒子径の TiO_2 ナノ粒子を用いて、電気泳動法により薄膜を作製し評価を行なった結果を述べている。2 次粒子径が小さくなるにしたがい、同一の泳動条件で薄膜の膜厚が増加し、加えて薄膜の透明性が高くなることを明らかにしている。また、1 次粒子に近い粒子を用いて作製された薄膜は TiO_2 ナノ粒子が自己組織化によるものと思われる比較的均一なポアサイズをもつ膜構造をもつことを示している。この薄膜を用いて作製された DSSC は、他のサイズと比較して発電効率が 2~3 倍程度向上することを示している。

第 9 章では、 TiO_2 ナノ粒子で構成される薄膜の場合、成膜可能な膜厚上限値が約 $1\mu\text{m}$ と小さく、また可視光透過係数が大きいために光捕集効率が低くなる問題点を指摘している。

第 10 章では、第 9 章で指摘した問題点を解決するため、粒径が TiO_2 ナノ粒子より 4 倍程度の大きく、電気泳動で堆積した膜厚の上限値が TiO_2 ナノ粒子より 5~10 程度大きい P25 粒子を骨格とする複合薄膜を作製し、成膜可能な膜厚上限値が増加し、さらに粒径の大きい P25 粒子の光散乱効果により光の膜内への閉じ込め効果により、入射光の光捕集効率が高くなり、結果として DSSC の光電変換効率が向上することを明らかにしている。

第 11 章では、第 10 章で述べた複合薄膜よりさらに光捕集効率を改善するために、P25 と TiO_2 ナノ粒子の 2 種類の粒子を用い、それらの混合比率を変化することにより、入射光側では TiO_2 ナノ粒子の混合比率が高くすることで透明度が高く比表面積も大きい薄膜が形成され、深さ方向に平均粒径が大きくなり光の透過係数が小さくなる傾斜構造膜の作製に成功している。これにより入射光は薄膜内部に侵入し色素に吸収されるとともに膜内部に侵入した光は P25 粒子によって散乱されることで高い光捕集効率が得られ、その結果 DSSC の光電変換効率が向上することを明らかにしている。また、平均粒径の傾斜の程度についての現象論的な理論を展開している。

第 12 章では、 TiO_2 薄膜と対向電極（正極）との接触を防ぎ、かつ光捕集効率も向上させるために、入射光の反射層および電気的な絶縁層として機能する膜を粒径の大きい TiO_2 粒子（平均粒径：約 $1\mu\text{m}$ ）を電気泳動法により堆積している。この TiO_2 粒子には色素がほとんど吸着せず、セパレータとして機能するとともに電解液による光吸収の抑制されるために広い波長領域で光捕集効率が向上し、結果として DSSC の光電変換効率が向上することを明らかにしている。

第 13 章では、本研究成果をまとめている。

以上述べてきたように、本論文の研究は電気泳動法を用いることにより TiO_2 粒子の成膜および増感色素吸着が色素増感型太陽電池の量産性の向上に大きく寄与することに加えて TiO_2 粒子薄膜の構造制御より光変換効率を大幅に改善できる可能性があることを明らかにしたものであり、将来にわたり色素増感型太陽電池を作製する明確な指針を与えるものであるので、学術的にも工学的にも高く評価される。よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2015年2月17日

論文題目： 電気泳動法による色素増感型太陽電池の高光電変換効率化に関する研究

学位申請者： 川上 亮

審査委員：

主 査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 吉門 進三

副 査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 森 康維

副 査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 大谷 直毅

要 旨：

本論文の提出者は、本学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士課程（前期課程）を2012年3月に修了後、2012年4月に博士課程（後期課程）に入学し、現在在籍中である。

本論文の主たる内容は、Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 122, No. 6, pp. 436-442 (2014)、Solar Energy Materials & Solar Cells (SOLMAT), Vol. 102, pp. 2-7 (2012)、J. Australian Ceramic Society, Vol. 48, pp. 236-243 (2012)、Key Engineering Materials, Vol. 566, pp. 199-203 (2013)、Vol. 485, pp. 165-168 (2011) に掲載され十分な評価を受けている。

2015年1月31日午後1時30分より約2時間にわたり提出論文に関する博士論文公聴会が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに公聴会終了後、審査委員により論文に関する諸問題につき口頭試験を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。また、国際学会で英語により9件の講演を行っており、語学試験にも合格していることから英語の十分な学力を有すると認められる。以上のことから、本論文提出者の専門分野に関する学力ならびに語学力は十分なものであると確認できた。よって、総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目：電気泳動法による色素増感型太陽電池の高光電変換効率化に関する研究
氏名：川上 亮

要 旨：

次世代の太陽電池として酸化物半導体である酸化チタン(TiO_2)を電極とした色素増感太陽電池が現在注目されている。原材料となる TiO_2 は地殻中に大量に存在することから安価であり、また製造が簡易なためコストダウンが見込まれ、数ある太陽電池の中で色素増感太陽電池の位置づけはコストパフォーマンスに優れることであり、いかに発電効率の優れた色素増感太陽電池を安価に簡単に大量生産ができるかが今後実用に向けて実現すべき課題である。

本研究では製膜方法として電気泳動法を用いており、 TiO_2 薄膜の実用量産をするにあたって求められる要素として、製膜速度が速い点、膜厚の制御が容易である点、大面積の基板への製膜が可能である点が挙げられるが、以上の要求に対して非常に有効手段である。現在主流となっている塗布法においても生産性は優れているが、薄膜の形成可能な基板形状には限りがある。特に色素増感太陽電池は低照度下での発電効率に優れ屋内での利用が考えられ、インテリアとして用いられることが想定されているため、任意形状の基板に薄膜を形成する必要があるが、電気泳動法では簡単に実現することができる。また、酸化チタン材料として分子鋳型法により合成される TiO_2 ナノ粒子(平均粒径：5 nm)を用いるが、一般的に光触媒や色素増感太陽電池の電極材料として用いられる P25 微粒子(平均粒径；20 nm)と比較して粒子径が小さいため、比表面積が高く、透明度の高い薄膜が形成される。さらに、粒子が一次元状に繋がり、粒子同士が原子レベルで接合される oriented attachment と呼ばれる機構を形成しているため、電子の拡散距離を比較的長くすることができる。従って、光触媒および色素増感太陽電池の電極材料に適していると考えられる。しかしながら、ウェットプロセスである電気泳動法は膜の密度が低い場合、乾燥時の収縮が大きいため厚膜化が困難となる。これを解決するため分散媒中の粒子の挙動を明らかにし、製膜条件の最適化を行った。それを踏まえた上で、電子の拡散距離および光捕集効率の改善に注目して、色素増感型太陽電池の電力変換効率の向上を目指した。従って、本論文は色素増感太陽電池の実用化および量産化に向けた要素技術として電気泳動現象を応用した製膜技術および色素吸着技術に関する研究成果をまとめたものである。なお、本論文は全 13 章で構成される。

第 1 章の序論では、 TiO_2 の特徴およびその応用分野ならびに色素増感太陽電池の実用化における研究課題について述べ、本研究の動機について述べた。

第 2 章では、実験原理ならびに評価方法について述べた

第 3 章では、堆積する薄膜を高密度化させる目的で分散媒の選定を行った。というのは、厚膜化を実現させるためには薄膜をより高密度にする必要があるが、これは TiO_2 ナノ粒子コロイドの分散性を向上させ、コロイド中で凝集粒子の形成を抑制し、なおかつナノサイズに分散した粒子を集積することにより実現可能であるからである。ゼータ (ζ) 電位と発生するクラックとの相関関係を明らかにし、 ζ 電位が大きくなるにつれて薄膜に発生するクラックは小さくなる傾向があり、分散媒にエタノールを用いた時ゼータ電位は最も大きくなり、薄膜の高密度化によりクラックレスになることを明らかにした。

第 4 章および第 5 章では、粒子の泳動速度を変化させた場合、薄膜の膜質への影響が調査された。本研究に用いられた TiO_2 ナノ粒子は 1 次元状連鎖による自己組織化する性質を有している。したがって、粒子同士の結晶界面の接合を促進させるためには、粒子の泳動速度を遅くして粒子同士の接合に要する時間的余裕をもたせることにより達成可能であると推測された。粒子速度の

制御法として、第4章では泳動電流密度、第5章では粒子濃度を種々変化させることを採用し、薄膜を作製および評価をおこなった。薄膜の付着力を維持するための下限値はあるものの、泳動電界強度を可能な限り小さくするにしたいが、薄膜の抵抗値は減少し、発生するクラックが減少することを明らかにした。また色素増感太陽電池に応用したところ、短絡電流密度が増加した。この結果は、薄膜の電子伝導性の向上によることが推測され、電気泳動により粒子の結晶レベルでの接合が可能であることが示唆された。

第6章では、電気泳動により薄膜を作製する時のコロイドの分散性を制御する目的でコロイドの温度を変化させた。温度を変化させると分散媒の誘電率と粘性係数が変化するため、コロイド粒子の ζ 電位も温度にも依存して変化する。電気泳動の薄膜形成においてコロイドの分散性が高い場合、浸透圧が強くなるため、粒子には基板から脱離する方向へ力が働く。したがって、コロイドの分散性を向上させると、薄膜は高密度になるが、一方、分散性が向上し浸透圧が大きくなるため付着力が低下する。以上より、電気泳動により薄膜を作製する場合、最適な分散状態が存在すること、また温度制御により分散状態が制御できることを明らかにした。

第7章では、電気泳動法による色素吸着を行った。現在、色素増感太陽電池のTiO₂薄膜等の電極材料ナノ多孔質構造内壁への色素吸着法として、浸漬法が一般的であるが、色素によっては、吸着時間を極めて長くする必要がある。本方法ではコロイド化する色素に対して、電気泳動を用い電界により色素を薄膜内部へ泳動することにより、短時間での薄膜深部までの色素吸着を実現することにより、電子・正孔対の生成量が増加し、色素増感太陽電池の発電効率が向上することを明らかにした。

第8章では、薄膜の密度の向上を目的として、合成されたTiO₂ナノ粒子を遠心分離法により分級し、それぞれのクラスの粒子径のTiO₂ナノ粒子を用いて、電気泳動法により薄膜を作製し評価を行なった。粒子径が小さくなるにしたいが、同一の泳動条件で薄膜の膜厚が厚くすることが可能になり、また薄膜の透明性が高くなることを明らかにした。また、最も粒子径の小さい粒子(1次粒子)を用いて作製された薄膜は、他の粒子径の粒子を用いた場合とは異なる特質的なスポンジ状の膜構造をもつことが明らかにされた。これは、1次粒子に近い均一な粒子径のTiO₂ナノ粒子が自己組織化したためであることが示唆された。このスポンジ状の膜構造は高密度でありながら非常に小さな空隙を有する多孔質薄膜となっていることが明らかにされた。この薄膜を用いて作製された色素増感太陽電池の特性は、他サイズと比較して発電効率が2~3倍程度向上した。以上より、1次粒子に近い粒子径をもつTiO₂ナノ粒子を用いて、電気泳動法により作製された薄膜は、色素増感太陽電池のキャリア発生層としての極めて有用であることが明らかにされた。

第9章では、TiO₂ナノ粒子で構成される薄膜の場合、作製可能な膜厚上限値が小さく、また透明度の高さから光路長が短くなり光捕集効率が低くなる問題点を明らかにした。第10章では、この問題を解決するため、光散乱体として粒径の大きいTiO₂微粒子P25を複合させて薄膜を作製した。P25微粒子が膜の骨格として役割を果たし、またその隙間を埋めるようにTiO₂ナノ粒子が分布しており密度の高い薄膜が作製された。これにより作製可能な膜厚上限値が増加し、さらに光散乱効果による光閉じ込め効果が発現することにより、高い光捕集効率が得られ、色素増感太陽電池の発電効率が向上することを明らかにした。

第11章では、さらに光捕集効率を改善させるために、粒径の異なる二種類のTiO₂を用い、膜の厚さ方向に複合比率を連続的に変化する粒径傾斜薄膜を電気泳動法により作製した。これは入射光側では透明度の高い薄膜が形成されているが、厚さ方向に従って粒径が大きい粒子の複合比率が大きくなるため透過度が厚さ方向に低くなる膜構造を持っている。そのため入射光は散乱されることなく薄膜内部に侵入し色素に吸収される。さらに膜内部に侵入した光は粒径の大きい粒子によって光散乱が生じるので光路長が増加し、反射による損失が抑えられたため非常に高い光捕集効率が得られ、色素増感太陽電池の発電効率の向上に寄与していることを明らかにした。

第12章では、対向電極との短絡防ぐことおよび光捕集効率を向上させる目的で、さらに粒径

が大きい TiO_2 粒子(平均粒径: $1 \mu\text{m}$)を反射層および絶縁層の構成粒子として TiO_2 薄膜上に電気泳動法により堆積させたところ、 TiO_2 の粒径の違いによってゼータ電位の極性が変化した。いずれもエタノール中で TiO_2 ナノ粒子および P25 微粒子は正に帯電したが、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の TiO_2 粒子は負に帯電した。そして増感色素溶液を用いて浸漬法により薄膜に色素を吸着させたとき、反射層には色素が全くつかなかった。ところで電気泳動の原理上、正あるいは負に帯電した粒子のみが集積される。また増感色素は溶媒となるエタノール中で負に帯電する。従って、クーロン力によって増感色素はエタノール中で正に帯電する TiO_2 ナノ粒子および P25 微粒子に対してはクーロン引力によって選択的に色素が吸着するが、負に帯電した TiO_2 粒子に対してはクーロン反発力によって色素吸着が阻害されたことが考えられる。この結果、電気泳動法により非常に簡単に反射層が形成できることが判明した。というのは反射層における光吸収は損失となるためである。そして、本方法で絶縁層を形成させることにより全波長領域で光捕集効率が向上し、また色素増感型太陽電池の発電効率が改善した。

第 13 章は第 3~12 章までの結論を示している。