

論文題目

プラスチック基板を用いた軽量・フレキシブル色素増感太陽電池の高性能化とサブモジュールの作製に関する研究

論文要旨

無尽蔵な太陽エネルギーの利用技術を確立するための研究が世界中で幅広く行われている。太陽エネルギーを利用した光電変換技術を確立させ、人類が太陽エネルギーを有効利用できるようになれば、現在、地球規模で課題となっているエネルギー資源の枯渇、地球温暖化、環境汚染等の課題を解決することが可能である。

色素増感太陽電池(以下 DSC とする)は、酸化チタン上に担持させた増感色素が幅広い波長の光を吸収し、近赤外領域までの光電変換が可能であり、アモルファスシリコン太陽電池を上回る効率が達成されている。さらに、生産コストが安価であることから、次世代の太陽電池として期待されている。特に、プラスチック基板を用いたフレキシブル DSC は、軽量・フレキシブル性を特徴として有しており、かつ、ロールツーロールプロセスで生産可能であることから低コストの太陽電池として期待されており、電子機器の補助電源として検討が始まっている。しかし、実用化のためには、更なる変換効率の向上とサブモジュールの作製プロセスの確立が必要である。

そのため、本研究においては、プラスチック基板を用いたフレキシブル DSC の高効率化のため、近年高効率化の方法として注目されている複数の増感色素を用いた共増感 DSC の増感色素の選択指針を明確化すると共に、フレキシブル DSC への新規共増感法の展開を試み、フレキシブル DSC の高性能化を試みた。また、実用化の際の生産プロセスを念頭に置き、面積の大きいフレキシブル DSC サブモジュールの作製法の研究とその高効率化のために、ロールプレス法、Ag 集電配線、TiO₂ 光電極の膜厚最適化、増感色素の検討を行った。

本論文は全 7 章で構成されている。第 1 章“序論”では、DSC の作動原理と材料を含めた開発状況や開発指針に関して詳細に説明し、後半では DSC およびフレキシブル DSC サブモジュールの高性能化の指針のために必要な概要について示した。また、本研究の目的を示した。

第 2 章では、共増感型 DSC の増感色素の選択指針を TiO₂ の表面吸着サイトに着目し、世界で初めて増感色素の選択指針を明確化した。ここでは、アンカー基としてカルボキシル

基を有する Black dye とアンカー基としてピリジン基を有する有機色素 NI5、YNI-2 を用いて高温焼結法によりガラス基板上に作製した TiO_2 光電極を用いた共増感型 DSC を作製した。検討の結果、 TiO_2 上に Black dye を吸着させた電極に NI5 と YNI-2 を吸着させた際に、Black dye の吸着量は変化せずに、NI5 と YNI-2 は吸着することを確認した。これは、アンカー基としてカルボキシル基を持つ Black dye とアンカー基としてピリジン基を持つ NI5、YNI-2 は TiO_2 上の異なる吸着サイト(Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイト)に吸着している証拠である。Black dye のみを用いた DSC と比較して、Black dye と NI5 を共増感させた DSC では、変換効率を 9.5%から 10.0%へと改善した。本章ではこれまで高性能な共増感型 DSC では使用されていなかった、 TiO_2 表面の Lewis 酸サイトに選択的に吸着する増感色素を用いた共増感型 DSC を初めて作製し、この方法が共増感型 DSC を作製する上で、非常に効果的に変換効率を向上できることを初めて証明した。

第3章では、第2章で見出した共増感法をプラスチック基板を用いたフレキシブル DSC に適用するために、Black dye とアンカー基としてピリジン基を持つ色素(NI5 と YNI-2)を共増感させてプラスチック基板を用いたフレキシブル DSC を作製した。Black dye と NI5 または YNI-2 は平面プレス法で作製した TiO_2 層においても、高温焼結法で作製した TiO_2 層と同様に、吸着サイトに対して選択的に吸着することを確認した。LHE と ATR-IR スペクトルの結果から、Black dye が先に吸着している TiO_2 表面に対してアンカー基としてピリジン基を持つ色素は、 TiO_2 表面の Lewis 酸サイトに対して、選択的に吸着することが確認できた。一方で、アンカー基としてピリジン基を持つ色素の浸漬時間が 30 分以上では、Black dye が脱離することが LHE スペクトルから確認できた。変換効率は、アンカー基としてピリジン基を持つ色素の浸漬時間が 30 分間までは向上した。一方で、浸漬時間が 60 分間では変換効率が減少した。この現象を確認するために電荷移動解析を行い、アンカー基としてピリジン基を持つ色素の界面に及ぼす影響を検討した。その結果、色素間の会合と TiO_2 表面の被覆率が変換効率に影響を与えることを見出し、Black dye とアンカー基としてピリジン基を持つ色素の比率に変換効率が依存することが分かった。また、平面プレス法で作製可能な最も厚い膜厚である膜厚 15 μm の TiO_2 光電極を用い、Black dye と NI5 を最適な比率で用いた結果、変換効率 8.3% (AM 1.5, 100 mW/cm^2)を達成した。この結果は、現在論文で報告されているフレキシブル DSC の性能として、最も高い値である。

第4章では、フレキシブル DSC の大面積化を検討するために、プレス法の検討を行った。ここでは、平面プレス法とロールプレス法を用い TiO_2 光電極を作製し、加圧方法の違いがフレキシブル DSC の性能に与える影響を検討した。ロールの回転速度は 3 rpm よりも 1 rpm の方が均一で、変換効率の再現性の良い TiO_2 光電極が作製できることが分かった。 TiO_2 光電極の膜厚が 4 μm 、面積が 0.25 cm^2 の場合は、ロールプレス法は平面プレス法と同等程

度の性能が確認され、変換効率 5.6%を得た。 TiO_2 光電極の膜厚が 6 μm より厚い場合は、ロールプレス法を用いて作製した TiO_2 光電極においては、 TiO_2 光電極の表面が緻密になり、増感色素の吸着量が減少したために、平面プレス法を用いて作製した TiO_2 光電極よりも変換効率が劣った。一方で、面積を拡大したフレキシブル DSC を作製した際には、ロールプレス法を用いた方が平面プレス法を用いるよりも高い変換効率を得ることができた。これは、ロールプレス法を用いた場合は、平面プレス法よりも TiO_2 光電極を均一に加圧できるためである。面積が 6.5 cm^2 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として、工業的に確立されており、フレキシブル DSC の実用化のためには欠かせない技術であることを明らかにした。

第 5 章では、実用生産を視野に入れ、全工程をスクリーン印刷法とロールプレス法で構成されるフレキシブル DSC サブモジュールの作製法について検討した。平面プレス法で使ってきた水溶媒を用いた TiO_2 ペーストを用いて TiO_2 層をスクリーン印刷することは困難であることが判明し、スクリーン印刷法に適した粘度を持つ TiO_2 ペーストの開発を行った。その結果、水溶媒の代わりに 1-ヘキサノールを溶媒とした TiO_2 ペーストで、印刷、乾燥、ロールプレス、UV- O_3 処理を行うことにより、従来の水を溶媒とした TiO_2 ペーストを用いたフレキシブル DSC とほぼ同等の性能を得ることができた。すなわち、変換効率を維持しつつ、スクリーン印刷が可能な TiO_2 ペーストを開発することができた。次に、ITO-PEN 基板に印刷可能な保護層付き Ag 集電配線の開発を検討した。その結果、保護層にエポキシ樹脂を使用することが、耐久性のあるフレキシブル DSC 用 Ag 集電配線を作製することに好ましいことを見出した。また、アクリル樹脂やポリイミド樹脂を保護層に用いた Ag 集電配線の劣化原因を例に検討し、保護層に存在するピンホールが原因で、電解質溶液が Ag 集電配線内に進入し、Ag と電解液中のヨウ素 (I^-) が反応し AgI を形成し、析出または電解質溶液中へ溶出することを明らかにした。これらの検討結果を踏まえて、5 cm 角のフレキシブル DSC サブモジュールを作製し、変換効率 3.5%を得た。Ag 集電配線を形成することで、変換効率は倍増させることに成功した。しかし、5 mm 角セルの性能に比べ、まだ劣ることが明らかとなった。Ag 集電配線の抵抗低減など、今後の検討すべき課題が残されていることが明らかとなった。一方で、フレキシブル DSC サブモジュールの TiO_2 光電極や Ag 集電配線の全行程をスクリーン印刷とロールプレス法を用いて行い、フレキシブル DSC サブモジュールを高速で製造できるプロセス技術を確立することができた。これらは、フレキシブル DSC の実用化のためには欠かせない技術であることを明らかにした。

第 6 章では、第 5 章で確立した工業化が可能なプロセス技術により作製されるプラスチック基板 DSC サブモジュールの高性能化を検討した。3-メチルプロピオニトリルを電解液溶媒に用いたフレキシブル色素増感太陽電池の TiO_2 光電極の膜厚を検討した結果、N719 増

感色素を用いた場合、最も変換効率の高い TiO_2 膜厚は $10\ \mu\text{m}$ であることを明らかにした。この結果を踏まえて、膜厚が $10\ \mu\text{m}$ のサブモジュール用 TiO_2 光電極の作製を検討した。スクリーンメッシュ刷版を用いたスクリーン印刷法の場合は、ロールプレス時に基板から TiO_2 層が剥離した。一方で、メタルマスク刷版を用いたスクリーン印刷法の場合は、目標の $10\ \mu\text{m}$ の膜厚を有する TiO_2 光電極を作製することができた。 TiO_2 層の作製の際に、両端の盛り上がりを押さえ、均一な TiO_2 層を作製する必要があることを明らかにした。さらに、高性能なフレキシブル DSC サブモジュールの作製に必要な Ag 集電配線の形成には、Ag 層の体積抵抗率の低減が FF と Voc の改善につながることを見出した。さらに、増感色素に Black dye と NI5 を用いることで、フレキシブル DSC サブモジュールの変換効率としては 5.4% を達成した。結論として、 TiO_2 光電極をメタルマスクを用いたスクリーン印刷法により作製することで TiO_2 光電極を厚膜化し、また、Ag 集電配線の低抵抗化を図った。さらに、長波長領域までの光を有効利用した結果、世界最高性能を持つ基板にプラスチックを用いたフレキシブル DSC サブモジュールを、高速で製造可能なプロセスで作製できた。この結果から、プラスチック基板を用いたフレキシブル DSC サブモジュールの実用化に欠かせない技術と知見を得た。

第 7 章“総括”では各章で得られた成果から本研究を総括し、今後の展開について述べた。