

氏名（本籍）	しば やま なお ゆき 柴 山 直 之（兵庫県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 861 号
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	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 の作成に関する研究

論文審査委員	（主査）教授 荒川 裕則
	教授 中井 泉 教授 工藤 昭彦
	准教授 田中 優実 教授 谷内 利明

## 論文内容の要旨

無尽蔵な太陽エネルギーの利用技術を確認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認させ、人類が太陽エネルギーを有効利用できるようなになれば、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、TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 光電極を用いた共増感型 DSC を作製した。検討の結果、TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 層においても、高温焼結法で作製した TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sup>2</sup>) 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 光電極が作製できることが分かった。TiO<sub>2</sub> 光電極の膜厚が 4 μm、面積が 0.25 cm<sup>2</sup> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 光電極においては、TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 光電極を均一に加圧できるためである。面積が 6.5 cm<sup>2</sup> 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。平面プレス法で使用してきた水溶媒を用いた TiO<sub>2</sub> ペーストを用いて TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> ペーストで、印刷、乾燥、ロールプレス、UV-O<sub>3</sub> 処理を行うことにより、従来の水を溶媒とした TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 膜厚は 10 μm 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 μm のサブモジュール用 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 μm の膜厚を有する TiO<sub>2</sub> 光電極を作製することができた。TiO<sub>2</sub> 層の作製の際に、両端の盛り上がりを押さえ、均一な TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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。

## 論文審査の結果の要旨

化学系太陽電池の一つである色素増感太陽電池 (DSC) は、チタニアや色素、電解液成分など安価で資源的制約のない材料を使用すること、製造プロセスが Si 太陽電池に代表される従来型太陽電池の製造法のように高真空・高温製造装置を使用する必要がない省エネルギープロセスで製造できることから、安価で高性能な次世代型太陽電池として注目されている。特に、DSC は微弱光下で従来の太陽電池よりも高い変換効率が得られるため、屋内使用のセンサー用電源や建物の北壁面等に設置する軽量の太陽電池としても期待され、軽量・フレキシブルなプラスチック基板型 DSC の開発が望まれている。しかし、プラスチックを基板とする DSC は、ガラス基板型と比べ TiO<sub>2</sub> 光電極の高温焼結ができないことから、性能が低く高性能化手法の開発が必要である。また実用化のための生産プロセス技術の開発は未踏領域であり、その技術の確立が期待されている。

本論文は、軽量・フレキシブルなプラスチック基板型 DSC の高性能化の新しい手法の開発と、ロールプレス法を用いたプラスチック基板型 DSC の実用生産のための連続生産プロセス技術の開発に関するものであり、全 7 章で構成されている。

第 1 章“序論”では、まず DSC の作動原理と材料を含めた研究開発状況について述べ、次に軽量・フレキシブルなプラスチック基板型 DSC モジュールの高性能化の指針に必要な項目や考え方について述

べ、最後に本研究の目的を述べている。

第2章 “Bronsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを用いたガラス基板共増感型 DSC の作製” では、ガラス基板型  $\text{TiO}_2$  光電極の表面吸着サイトに着目した、新たな共増感手法を提案し、その開発に成功している。すなわち、アンカー基としてカルボキシル基を有する Black dye と、新たにアンカー基としてピリジン基を有する有機色素 NI5、YNI-2 の両方を用いて共増感型 DSC を作製し、高性能化に世界で初めて成功している。すなわち Bronsted 酸吸着サイトと Lewis 酸吸着サイトを各々使用することにより、色素が互いに競争吸着することなく、性能が向上することを明らかにしている。

第3章 “Bronsted 酸サイトと Lewis 酸サイトを用いたプラスチック基板共増感型 DSC の作製” では、第2章で開発した新規な共増感法を、非焼結型の  $\text{TiO}_2$  光電極を持つプラスチック基板型 DSC に適用しても、共増感効果が発現することを明らかにしている。さらに、最適な共増感効果を発揮するためには、まずカルボキシルアンカーを持つ Black dye を先に吸着させ、次にピリジンアンカーを持つ有機色素 (NI5 と YNI-2) を吸着させることが重要であり、有機色素の吸着時間を最適に制御することにより両色素の会合を抑制し、高性能化が可能であることを見出している。これらの結果、現在論文で報告されているフレキシブル DSC の性能として世界最高性能値である変換効率 8.3% (AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>) を達成している。

第4章 “ロールプレス法を用いて作製したプラスチック基板 DSC の性能” では、従来の平面プレスと新規のロールプレスの特徴を整理し、ロールプレス法が、平面プレス法よりも  $\text{TiO}_2$  光電極を均一に加圧できること、そのため大面積セルの高性能化にロールプレスが優れていることを明らかにしている。これらのことから、ロールプレス法はプラスチック基板 DSC のための安価な連続生産が可能な工業的生産法として欠かせない技術であることを示している。

第5章 “ロールプレス法を用いて作製したプラスチック基板 DSC サブモジュールの作製” 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ている。まず、大きなせん断応力が発生する大面積ロールプレスを行っても、基板から剥がれない  $\text{TiO}_2$  光電極作製のための新たな  $\text{TiO}_2$  ペースト作製法を開発している。さらに、高性能化のために必要な保護層付き Ag 集電配線の開発に取り組み、ヨウ素腐食に対して耐久性のあるフレキシブル DSC 用 Ag 集電配線を開発し、ミニセルと同等の変換効率を実現できることを明らかにした。

第6章 “ロールプレス法を用いて作製したプラスチック基板 DSC サブモジュール

ールの高性能化”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ている。すなわち、TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 光電極の厚膜化に成功し、さらに Ag 集電配線の低抵抗化、共増感の適用で、5cm 角プラスチック基板 DSC サブモジュールでは世界最高性能クラスの変換効率 5.5%を達成し、高速で連続製造可能なプロセスで作製することを実現した。これらの成果は、プラスチック基板 DSC の実用化に欠かせない技術と知見である。

第7章“総括”では得られた研究成果を総括している。

以上述べたように、本論文では将来実用化されると考えられる軽量・フレキシブルなプラスチック基板型色素増感太陽電池の高性能化と実用生産プロセスの確立に極めて重要な科学的かつ基礎的知見と、工学的かつ実用的知見を得ており、色素増感太陽電池の発展に大きく貢献するものであり、学位（博士）論文として十分価値のあるものと認める。