

学位論文の要旨

氏名	郭世栄
学位論文題目	電界紡糸透明導電酸化ナノファイバの色素増感太陽電池への応用

電界紡糸法を用いることで、透明導電酸化物 (TCO) のナノファイバ (NFs) からなる不織布状のシートを作製できる。これらのシートは将来のフレキシブルな電子デバイスの実現に向けて有望な導電性材料である。本論文ではまず、その作製方法およびコーティングによる表面修飾の方法をまとめた。また、ナノ構造を持つ色素増感太陽電池 (DSSC) の光電極にこの TCO-NFsシートを応用することで、ナノエレクトロニクスへの応用上の利点と問題点を明らかにした。

第1章は序章であり、本研究の背景として電界紡糸法を用いた成膜技術とその応用の現状について紹介し、研究目的について述べた。

第2章では、TCOであるニオブドープ酸化チタン (TNO) およびスズドープ酸化インジウム (ITO) のナノファイバ膜の電界紡糸法 (エレクトロスピンニング法) を用いた作製方法について述べた。TNO-NFs膜については、ナノ粒子間の結合を強め機械的強度を増すための方策として、一度作製したTNO-NFs (一次NFs) を超音波振動によって切断し、さらにそれを再度「二次NFs」として紡糸するという全く新しい方法について紹介した。また、より抵抗が小さいITO-NFsの作製方法と、ナノファイバ表面からの漏れ電流を抑制するために表面をコーティングする数種の方法について述べた。紡糸と同時に表面を別物質でコーティングするコア・シース型 ITO/TiO₂-NFsの成膜方法についても詳述した。

第3章では、TCO-NFsシートを取り入れた挿入型DSSCの光電極の一連の作製方法について述べた。まず、TCO/ガラス基板上に電界紡糸法を用いてTNO, ITOナノファイバ成膜を行い、粘度を制御して調製したTiO₂ナノ粒子ペーストを滴下して自然浸透によりTiO₂ナノ粒子をナノファイバ膜中に浸透させ、TiO₂ナノ粒子/TCOナノファイバの混合膜を作製した。その後、色素吸着、電解液封入、白金対極の接着を行い、DSSCのセルを作製した。

第4章では、DSSCのセルの評価方法について述べた。疑似太陽光照射下でのI-V測定のみでなく、光励起キャリアの動特性を調べるために行ったパルス光応答測定、交流インピーダンス測定 of 原理および実際について述べた。

第5章では、TNO-NFsシートをDSSCへ応用した結果について述べた。一次および二次TNO-NFsを用いた挿入型DSSCについてI-V測定、パルス光応答測定、交流インピーダンス測定などを行い、従来型のDSSCの発電特性と比較することでナノファイバの効果を検証した。その結果、1次、2次TNO-NFsともに通常型に比べ、20%以上の変換効率の向上が確認された。さらに、パルス光応答測定、交流インピーダンス測定の結果に基づいて、ナノファイバの形状、光電極の構造などの観点から理論的解析を行い、NFsのネットワークが光励起キャリアの導電路として機能することを示した。

第6章では、ITO-NFsシートをDSSCへ応用した結果について述べた。TNO-NFsは異方性の大きなTiのd軌道とOのp軌道の重なりが小さいことから粒界抵抗が大きく、光励起キャリアの移動特性に影響することが懸念される。一方、ITOでは等方的なInのs軌道が伝導に寄与していて粒界抵抗が小さいと期待され、実際作製したITO-NFsシートのシート抵抗が十分小さいことが確認できた。しかしながら、ITO-NFsシートを用いて作製した挿入型DSSCでは、小さい抵抗のゆえ、NFs表面からの漏れ電流が発生し、それが発電特性を低下させることが分かった。漏れ電流を抑制するため、パルスレーザー蒸着法、超音波霧化法、ディップコーティング法を用いて表面のTNOとTiO₂膜のコーティングを行い、その効果を評価した。その結果、ディップコーティング法によるTiO₂膜のコーティングが最も有効であることが確認されたが、従来型DSSCに対して大幅な向上は実現できなかった。これは、NFsシートが薄く、NFsネットワークの高導電性を十分活かせていないためであると考えた。この問題を解決するため、NFsシートを何層も重ねる再接着法を試したが、挿入型DSSC中で十分な厚さを保ちながら効率を向上させることは出来なかった。ITO-NFsからの漏れ電流の発生、膜厚の不足などの問題を解決するため、コア・シース型ITO/TiO₂-NFsシートを作製し、DSSC電極への応用についても検証した。

第7章では、本研究で得られた結果を総括するとともに、NFsシートをナノエレクトロニクスやフレキシブルデバイスへ応用する際における課題についても述べた。

Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Application of electrospun transparent conductive oxide nanofibers
to dye-sensitized solar cells

Name: Shirong Guo

Nonwoven sheets of nanofibers (NFs) of transparent conducting oxide (TCO) materials can be obtained with the electrospinning method. Such conductive sheet is a promising material for the realization of flexible electronics in the future. In this thesis, the methods of NFs-sheet fabrication and their surface coating were summarized. Furthermore, the advantages and the problems were revealed in the application of conductive NFs sheets to nano-electronics applying the sheet to the nano-structured photoelectrodes of dye-sensitized solar cells (DSSCs).

Chapter 1 gives a general introduction. The electrospinning technology and its application, the necessity and the purpose of this study were described.

In Chapter 2, synthetic method of NFs films of TCO such as niobium-doped titanium oxide (TNO) and tin-doped indium oxide (ITO) by electrospinning was described. For TNO-NFs, to increase the mechanical strength of NFs by strengthen the inter-connections of constituent nanoparticles in NFs, prepared NFs (primary NFs) were ultrasonically broken, and electrospun again to make 'secondary NFs'. Furthermore, the preparation method of ITO-NFs with smaller resistance than TNO-NFs was described. Several coating methods of NFs were also described to suppress leak current from the NFs surface together with the core-sheath type ITO/TiO₂-NFs in which coating layer surrounds NFs simultaneously with the formation of NFs.

In Chapter 3, the preparation procedure of 'insertion type' photoelectrode of DSSC incorporating TCO-NFs sheet was described. First, TNO or ITO NFs sheet was prepared on TCO/glass substrate by electrospinning. Next, the composite layer with mixed structure of TiO₂ nanoparticles and TCO-NFs was prepared by dropping viscosity-controlled paste of TiO₂ nanoparticles paste on NFs film to penetrate naturally into the network of NFs in the film. The DSSCs were fabricated by a commonly used way with the electrolyte solution and the counter electrode of TCO/glass covered by a platinum layer with a conventional sputtering method.

In Chapter 4, the experimental methods were described for the evaluation of photovoltaic properties of DSSCs. Not only the conventional I-V measurements under the illumination of simulated sunlight, but also time-transient analysis after pulse-light irradiation and electrochemical impedance spectroscopy were described to examine the mobility of the photoexcited carriers.

In Chapter 5, the results of the application of TNO-NFs sheets to the photoelectrode in DSSC were described. To examine the effect of NFs in the photoelectrode, the insertion type DSSCs using primary and secondary TNO-NFs sheets were tested by I-V measurements, time-transient analysis and electrochemical impedance spectroscopy, and compared with the normal type DSSCs. As a result, comparing with normal type DSSCs, the efficiency of insertion type showed an increase of more than 20 %. Furthermore, it was shown that the NFs network acts as a pathway of photoexcited carriers from the experimental results of time-transient analysis and electrochemical impedance spectroscopy, and the discussion based on the morphology of NFs and the structure of photoelectrode.

In Chapter 6, the results of the application of ITO-NFs sheets to the photoelectrode in DSSC were described. There is apprehension for TNO that the mobility of photoexcited carriers is reduced by the existence of grain boundaries among nanoparticles in NFs, since the overlap of the anisotropic p-orbitals of oxygen atoms and the d-orbitals of titanium atoms is small. In the case of ITO, the overlap of isotropic s-orbitals of indium atoms contributes to the electrical conductance, and the resistance at grain boundaries is expected to be reduced. It was confirmed that the prepared ITO-NFs had sufficiently small sheet resistance for the application to DSSCs. However, the performance of DSSCs in which ITO-NFs were used for conductive pathways was lowered by the leak current because of the low resistance of ITO-NFs. To suppress the leak current from ITO-NFs, the surface of NFs was coated by thin TiO₂ layer using pulsed laser deposition, ultrasonic atomization and dip coating, and the effect of coating was examined. As a result, dip coating was found to be most effective to the improvement of the performance. However, the improvement from the normal-type DSSCs was not as large as expected. The reason is in the insufficient thickness of ITO-NFs sheet, and its large conductivity was not fully utilized in the photoelectrode. To increase the thickness of NFs sheet, the insertion type electrodes were prepared by stacking several ITO-NFs sheets. However, it was difficult to improve the photovoltaic properties keeping sufficient thickness of NFs sheet in the insertion type electrodes. To solve the problems of small thickness and the leak current from ITO-NFs, the core-sheath type ITO/TiO₂-NFs sheet was prepared, and the application to DSSC electrodes was examined.

In Chapter 7, the results obtained in this study were summarized together with the problems remained in the application of NFs sheets to the nano-electronics and flexible devices.