

電界紡糸透明導電酸化物ナノファイバの 色素増感太陽電池への応用

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

鹿児島大学大学院 理工学研究科
博士後期課程 物質生産科学専攻

郭 世栄

2016 年 12 月

概 要

電界紡糸法（エレクトロスピンニング法）は、繊維直径が数十～数百ナノメートルという超極細のナノファイバを、比較的簡単な装置で作製できることから、関連する研究が盛んに行われるようになり、この方法によって生み出されたナノファイバは多くの分野において優れた性能を発揮し、革新的な新製品を生み出すと期待されている。我々はナノファイバの有望な用途の一つとして電子デバイスにおける電子輸送路としての役割に注目した。特に拡散長が短い系において、導電性の電界紡糸ナノファイバのネットワークをナノスケールオーダーの集電極として用いることが出来れば、効率的な電子輸送によってエネルギー損失の低減が期待されるとともに、拡散長の短い物質の利用を促進することができ、新しいデバイスの創出につながる。

我々は、電界紡糸ナノファイバを色素増感太陽電池（DSSC）に応用することによってその可能性を検証することを試みた。色素増感太陽電池はSi系の太陽電池に比べてエネルギー変換効率が低いものの、ガラス基板の代わりに軽量、フレキシブルな基板を使うことができれば、用途が広がり普及を促進できるものと期待される。DSSCの変換効率の低下要因の一つとして、 TiO_2 多孔膜中のキャリア移動によるエネルギー損失が挙げられる。これまで、 TiO_2 多孔膜中に透明導電基板上に電界紡糸法を用いて作製したニオブドープ酸化チタン（Nb doped TiO_2 ; TNO）ナノファイバの不織布のネットワーク中に TiO_2 ナノ粒子を挿入した光電極の構造を持つ「挿入型」DSSCを作製し、TNOナノファイバが集電極の役割をし、色素から発生した光励起キャリアの輸送経路中の粒界抵抗を減らし、キャリア移動度が向上することを見出した。

そこで、本研究ではまずTNOナノファイバについて、ナノファイバの形状変化が「挿入型」DSSCにもたらす影響を調べるため、TNOナノファイバ（1次TNOナノファイバ）と、そのTNOナノファイバを含む溶液で電界紡糸した直径が大きく、結晶性が改善されたTNOナノファイバ（2次TNOナノファイバ）を用いて「挿入型」DSSCを作製し評価を行った。その結果、1次、2次TNOナノファイバの「挿入型」DSSCで、いずれもナノファイバを混合していない「通常型」に比べエネルギー変換効率 η の20%以上の向上が確認された。その主な原因は、短絡電流密度 J_{sc} の向上によるものである。これは、TNO-NFsのネットワークが低エネルギー損失でキャリアの収集及び輸送に効果的であることを表している。しかし、興味深いことは、より大きい直径と改善された結晶性を持つ2次TNOナ

ノファイバは1次 TNO ナノファイバに比べ電子寿命 τ_e が3倍に改善されたものの、 η の更なる向上は実現できなかった。これは、2次 TNO ナノファイバの大きい直径のため NFs ネットワークが疎となり、キャリアの収集率が低下したことと、2次 TNO-NFs は相対的に空間充填率が大きいため、TNO-NFs と TiO_2 ナノ粒子の混合層では TiO_2 ナノ粒子の占有体積が減少し、色素吸着量が少なくなったことも原因の一つだと予想される。

また、ナノファイバ膜の抵抗が「挿入型」DSSC にもたらす影響を詳しく調べるため、電界紡糸法を用いてスズドープ酸化インジウム (Sn doped In_2O_3 ; ITO) のナノファイバの不織布を作製し、百 Ω オーダーの抵抗を持つナノファイバ膜が得られた。この ITO ナノファイバ膜を用いて「挿入型」DSSC を作製し評価を行った。その結果、ITO ナノファイバの「挿入型」DSSC では J_{sc} は通常型と同程度であったが、小さい抵抗のため発生した電解液への漏れ電流により開放端電圧 V_{oc} とフィルファクター FF が低下し、エネルギー変換効率 η が大幅に低下した。この漏れ電流を抑制するため、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法による表面の TNO 膜コーティングとディップコーティング法、超音波霧化法による表面の TiO_2 膜コーティングを行った。それぞれの効果を確かめたところ、10 mM の TiCl_4 エタノール溶液を用いたディップコーティング法による TiO_2 膜の表面コーティングが最も有効的であり、これにより短絡電流密度 J_{sc} が10%向上し、開放端電圧 V_{oc} とフィルファクター FF が大きく改善され、エネルギー変換効率 η が6%程度向上した。しかし、 TiO_2 膜で表面コーティングした ITO ナノファイバでも、電子寿命 τ_e が通常型より長くできなかったことから、漏れ電流の完全な抑制は実現できなかったと考えられる。このことから、抵抗が小さいナノファイバネットワークを集電極として用いる場合は、漏れ電流の発生をどれほど抑制するかが、DSSC の性能向上を果たす最も重要な鍵の一つであることがわかった。

本研究では以上のように、電解液に満たされた多孔質層中での1D ナノ構造を持つ透明ナノファイバのキャリア移動に及ぼす効果について報告した。これらの研究成果は DSSC だけでなく、様々な複合構造を持つデバイスにおいて励起キャリアの効率的な収集を行う場合に応用できる。これまで拡散長が短くて用いることができなかった材料をナノファイバネットワークによって活用できるようになることで、新しいデバイスの創出への道を拓くことができるものと期待できる。

目次

第 1 章	序論	4
1.1	研究の背景	4
1.1.1	電界紡糸法	5
1.1.2	DSSC の原理	9
1.1.3	DSSC を構成する各部分の研究動向	10
1.1.4	DSSC の等価回路	13
1.1.5	TiO ₂ 多孔膜中の電荷移動抵抗	15
1.2	本研究の目的	18
第 2 章	電界紡糸法による TCO-NFs の成膜	21
2.1	電界紡糸法による TNO-NFs の成膜	21
2.1.1	スピンコート法による TNO 層の成膜	21
2.1.2	1 次 TNO-NFs の原料液の調製	21
2.1.3	2 次 TNO-NFs の原料液の調製	22
2.1.4	1 次, 2 次 TNO-NFs の成膜	23
2.2	電界紡糸法による ITO-NFs の成膜	23
2.2.1	ITO-NFs の原料液の調製	23
2.2.2	ITO-NFs の成膜	24
2.3	ITO-NFs の表面コーティング	25
2.3.1	PLD 法による TNO コーティング	26
2.3.2	ディップコーティング法による TiO ₂ コーティング	28
2.3.3	超音波霧化法による TiO ₂ コーティング	29
第 3 章	挿入型電極の作製	30
3.1	TiO ₂ ナノ粒子ペースト	30
3.2	TiO ₂ ナノ粒子ペーストの TCO-NFs への挿入	32
3.3	増感色素の吸着	35
3.4	DSSC の組み立て	35

第 4 章	評価方法	37
4.1	作用電極薄膜の表面及び断面構造の評価	37
4.2	光電気化学測定	37
4.2.1	J - V 測定	37
4.2.2	パルス光応答測定	39
4.2.3	電気化学インピーダンス	41
第 5 章	TNO-NFs の混入効果	43
5.1	PEG 混合量による変化	43
5.2	2 次 TNO-NFs の形状変化	45
5.3	1 次, 2 次 TNO-NFs 膜の表面及び断面構造の評価	48
5.4	J - V 特性	51
5.5	パルス光応答特性 - 光電流応答	53
5.6	パルス光応答特性 - 光電位応答	55
5.7	電気化学インピーダンス	57
第 6 章	ITO-NFs の混入効果	60
6.1	ITO-NFs の表面形状	60
6.2	ITO-NFs のシート抵抗と基板との接続	63
6.3	ITO-NFs の組成分析と結晶性の評価	65
6.4	PLD 法を用いた表面 TNO コーティングの評価	67
6.4.1	ナノファイバの構造	67
6.4.2	J - V 特性	68
6.4.3	パルス光応答特性 - 光電流応答	70
6.4.4	パルス光応答特性 - 光電位応答	73
6.4.5	電気化学インピーダンス	76
6.5	溶液法を用いた表面 TiO_2 コーティングの評価	78
6.5.1	コーティング後の表面構造	78
6.5.2	ディップコーティング浸漬回数の J - V 特性への影響	80
6.5.3	J - V 特性	81
6.5.4	パルス光応答特性	84

6.5.5 電気化学インピーダンス	87
6.6 再接着法による ITO-NFs の膜厚増大の試み	89
第 7 章 総括	95
謝 辞	100
参考文献	101

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

ナノエレクトロニクスとは、 10^{-9} 乗メートルのサイズ、つまり分子や原子のレベルまで微細化された電子材料、デバイス、システムに関する技術で、従来のエレクトロニクスのパフォーマンスを格段に向上させることから、21 世紀の産業や社会を支える基幹技術として期待されている。その中、電界紡糸法（エレクトロスピンニング法）は容易に直径が髪の毛の $1/1000$ 程度のナノメートル（nm）オーダーの極細繊維（ナノファイバ）を作製できることから、有望なナノエレクトロニクス技術の一つとして優れた性能を発揮し革新的な新製品を生み出すと注目されている。電界紡糸法を用いることで無機、有機の様々なナノファイバが作製できる。これらナノファイバの応用も盛んに行われ、エンジンフィルタ・有害化学物質除去フィルタとして用いることにより、省エネや環境技術へ寄与し、また、IT 分野では、電極材や電子ペーパーへの応用、医療分野ではナノファイバの伸縮性、柔軟性を活かした血管や神経などの再生医療用材料への応用などが期待されている。

一方、「東日本大震災」と同時に発生した福島第一原発事故以来、原発反対の風潮とともにクリーンな再生可能エネルギーのブームが世界各地から起きている。再生可能な自然エネルギーの利用として、地球上に無尽蔵に降り注ぐ太陽光を利用して発電を行う太陽電池の研究が盛んに行われている。現在、太陽電池市場で、シリコン系太陽電池は発電効率が 12~18 % と高く、耐用年数も 30 年と優れ、全世界の太陽光発電量の約 80~90 % を占めているが、製造コストが高く、既存の発電システムに比べ発電コストが約 2 倍程度になってしまうことから、製造コストを減らす研究がなされている [1]。その中、ナノポーラス TiO_2 半導体電極、増感色素及び電解質からなる新しい色素増感太陽電池（Dye Sensitized Solar Cell ; DSSC）が世界中で注目を浴びている [2]。DSSC は、材料が安価であることと作製に大掛かりな設備を必要としないことから低コストであるという利点がある。

本研究では、電界紡糸法を用いて作製した透明導電性ナノファイバに注目し、そのナノファイバ不織布の透明かつ導電性を持つ機能を維持しつつ、大きい比表面積と特殊な 3D ネットワーク構造等の特性を活かして、DSSC の光電変換電極へ取り入れることで、その光励起キャリアの集電極としての役割を検証し、将来的には透明導電ナノファイバ不織布を透明導電ガラス基板の代わりに用いて、フレキシブルかつ高性能である色素増感太陽電池の実現させることを目指した。

1.1.1 電界紡糸法

電界紡糸法（エレクトロスピンニング法）は、1930 年代に報告された紡糸方法であるが、近年、ナノテクノロジーの台頭とともに、ナノファイバ（Nano Fibers; NFs）を比較的簡単な装置で作製できることから、多くの研究が盛んに行われるようになった [3]。NFs とは、その繊維直径が数十～数百ナノメートルという超極細の繊維のことで、多くの分野において優れた性能を発揮し、革新的な新製品を生み出すと期待されている。

図 1.1 に電界紡糸法の原理図を示す。高分子を含む原料液を入れたノズルとコレクターの間に、高電圧を印加することで、ノズルの先端に溜まった液滴表面にプラスの電荷が集まり互いに反発する。この時、ノズル先端の液滴は次第に Taylor cone と呼ばれる円錐形状を作り、電荷の反発力が液滴の臨界表面張力を超えた時、円錐の先端からコレクターに向かって溶液が螺旋状を描きながら噴射される。ノズルからコレクターに飛んでいく間に溶液は互いに静電的に反発しあって、NFs が分裂し微細化、延伸することで表面積が急速に増大し、溶媒が揮発して NFs とその積層膜を形成する。

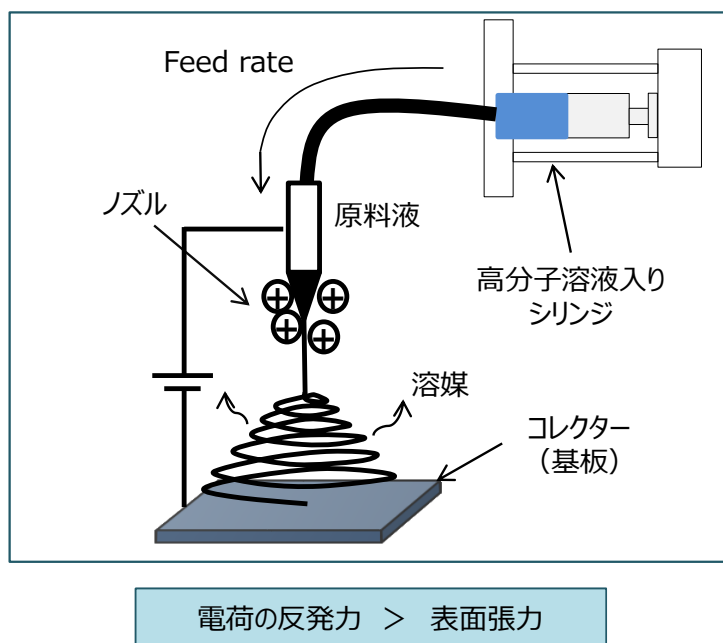


図 1.1 電界紡糸法の原理.

電界紡糸法は、他の NFs 作製技術に比べ以下の特徴を持つ [3,4]。

1. 通常、数 kV 以上の電圧を用いるが、その電流は小さいため、エネルギー消費量が少ない。
2. NFs の不織布が直接作製できる。NFs を 2 次元的に形成し、一度紡糸した後に改めて加工する必要がない。
3. 室温でも紡糸可能で、熱に不安定な化合物を含んだ溶液でも紡糸が可能。
4. 幅広い材料に応用が可能。合成高分子、天然高分子ではもちろん、無機化合物においても NFs の形成が報告されている。

NFs は他のナノ材料の形態と比較して大きな表面積対体積比（比表面積）、表面機能の柔軟性、および優れた機械的特性（例えば、剛性と引張強度）などのいくつかの独特な性能を持つため、最も効率的な 1 次元ナノ構造材料の一つといえる。

NFs にすることで得られる効果として、(1) 超比表面積効果、(2) 超微小サイズ効果、(3) 超分子配列効果などがあげられる [5]。超比表面積効果とはファイバの直径をナノオーダーにすることで、単位重量当たりの全表面積が大きくなることである。したがって、ファイバ表面上の官能基が多くなり、非常に多くの分子や微粒子などと反応しやすくなる。超微小サイズ効果とは、ナノサイズとすることで、流体力学特性や光学特性に変化がみられることを指す。具体的には、NFs は光の波長より直径が小さいことから、光の乱反射が低減され透過性が高まる性質などがある。超分子配列効果とは、ファイバ内部の高分子が規則正しくまっすぐに並ぶことにより、電気的特性、力学的特性、熱的特性の向上が得られる効果である。また、NFs の不織布は NFs 繊維が密に絡まってネットワークを作っており、ファイバの間々に空隙が多く存在し、超多孔性効果も持つ。このようにナノスケールにすることで、優れた効果により高性能化や新たな機能の追加を促すことが分かる。

電界紡糸法を用いて無機ナノファイバの作製も行われていて、 TiO_2 [6, 7], WO_3 [8, 9] や ITO [10, 11] などの材料をナノファイバにすることで、本来から持つ機能に加えて優れた機能を追加するための研究が幅広く行われている。NFs の上記のような特徴を活かして、透明導電材料を NFs 化することにより、その応用分野が大幅に広がることが期待され、様々な構造を持つ透明導電 NFs の各分野への応用に関する研究成果が発表されている。光触媒への応用として、Z. Zhang ら [12] は、p 型 NiO /n 型 ZnO のヘテロ接合をもつ NFs を電界紡糸法を用いて作製し、光照射下で汚染物質（色素）の分解を行った結果、光生成電子と正孔を分離を促進し、高い光触媒活性とよいサイクル特性を持ち、フィルターとしても回

収性がよいことを示した。高感度ガスセンサーへの応用として、Jin-Ah. Park ら [13] は電界紡糸法とパルスレーザー蒸着法を用いて表面に SnO_2 のナノ粒子が付着されたハイブリッド構造を持つ ZnO -NFs を作製し、それを NO_2 ガスの検出に応用したところ、小さな SnO_2 結晶子は NO_2 の吸着面積を広げ表面反応を促進し、また SnO_2 と ZnO の間の界面障壁が低いため、電荷移動が速やかに行われ、その相乗効果により NO_2 の検知性能が向上したことを報告した。エネルギー貯蔵装置への応用として、H.Park ら [14] は、 SnO_2 ナノ粒子を中空 TiO_2 -NFs の内壁に閉じ込めた $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 芯鞘 NFs (コア・シース型) を電界紡糸法で作製し、エネルギー密度かつ容量が改善されることを示した。F.R. Li ら [15] は、電界紡糸法を用いて中空の TiO_2 ナノファイバを作製し、その後、 ZnO ナノ粒子を混合して複合光電極膜を作製し、DSSC の性能の向上を目指した。彼らは異なる TiO_2 -NFs/ ZnO ナノ粒子の重量比で太陽電池の性能上への影響を調べた結果、中空の TiO_2 -NFs の混合により変換効率が通常の ZnO 電極より 62 % 向上し、最高 4.59 % の変換効率が達成できることを報告している。

電界紡糸法で得られる NFs の直径は数十 ~ 数百 nm のであり、図 1.2 (a) に示すように人間の髪の毛よりもはるかに細かい。さらに上述したように、表面処理法とコア・シース法などを用いることで、様々な構造を持つ NFs を実現できるため、無機・有機の様々な材料を組み合わせることによって、バルク材料では実現できなかった新しい機能を付加することで、新たなデバイスを創造することができるものと期待される。

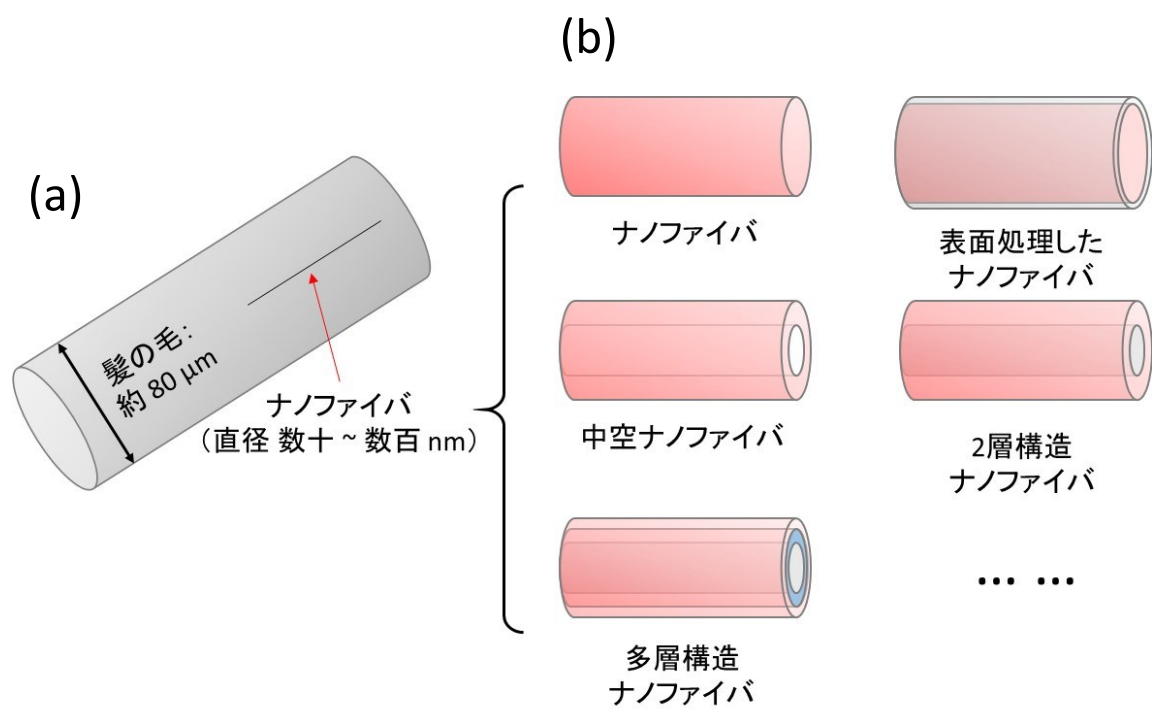


図 1.2 (a) NFs の太さの人間の髪の毛との比較と, (b) 電界紡糸法によって実現可能な NFs の様々な構造.

1.1.2 DSSC の原理

色素増感太陽電池 (Dye Sensitized Solar Cell ; DSSC) は、1991 年に Grätzel 教授等が提案したシリコン半導体を使わない電気化学的なセル構造を持つ非常にシンプルな太陽電池である [16]。単一色素を用いる場合の理論最高効率 は 33 % と言われているが、複数の色素をうまく組み合わせれば更なる性能向上が見込まれる [17,18]。しかし、現在の色素増感太陽電池は発電効率が他の太陽電池に比べ低く、電解液の漏れによるセルの耐久性の低下等の問題点がある [19,20]。

図 1.3 に DSSC の構造および発電システムの概略図を示す。DSSC の基本的な構造は透明導電性基板、半導体多孔膜 (光電極) , 色素, 電荷輸送材 (電解質, 溶媒) , 対極などから構成されている。作用電極と対極により電解質を挟み込む構造になっていて、作用電極としては、透明導電膜を付けた基板にナノサイズの TiO_2 粒子をペースト状にして塗布し、450 ~ 500 °C 程度で焼結したものを用いる。 TiO_2 多孔膜の厚みは 10 μm 程度で、多数のナノサイズの空孔を有するため、実効表面積は見かけの基板面積の 10 倍以上に達する。この空孔の内面にカルボキシル基を有する Ru 錯体色素を担持すると、カルボキシル基により色素は TiO_2 粒子表面に化学的に結合する。対極には透明導電膜に白金を蒸着したものが用いられる。両極間には、電解質としてヨウ素とヨウ素イオンのレドックス系を溶媒に溶解した電解液が充填される。

DSSC の発電メカニズムは次のようである。酸化物半導体電極は TiO_2 ナノ粒子が積層された多孔膜構造であり、色素 (Ru 色素, 有機色素など) が化学結合を通して TiO_2 ナノ粒子の表面に担持されている。光が照射されると色素から電子が励起され、励起電子は酸化物半導体電極 (TiO_2 多孔膜) へ注入される。このような化学結合を通じた電子注入は非常に速く進行され、その電子注入速度はフェムト・ピコ秒のオーダーであると報告されている [21]。その後、光励起電子は TiO_2 多孔膜を通して透明導電層へ流れる。 TiO_2 多孔膜中の電子移動過程は、電子が半導体内の結晶の歪みおよび不純物などによる欠陥が作るトラップ準位をホッピングしながら拡散していくというホッピング伝導モデルが多く知られている [16]。その後、外部回路を経由して対極まで流れてきた電子は電界液中のヨウ化物イオン (I_3^-) を還元し、還元されたヨウ化物イオン (3I^-) が酸化状態の色素に電子を与える。このようなサイクルを繰り返すことで発電が行われており、この反応を正反応過程と呼んでいる。

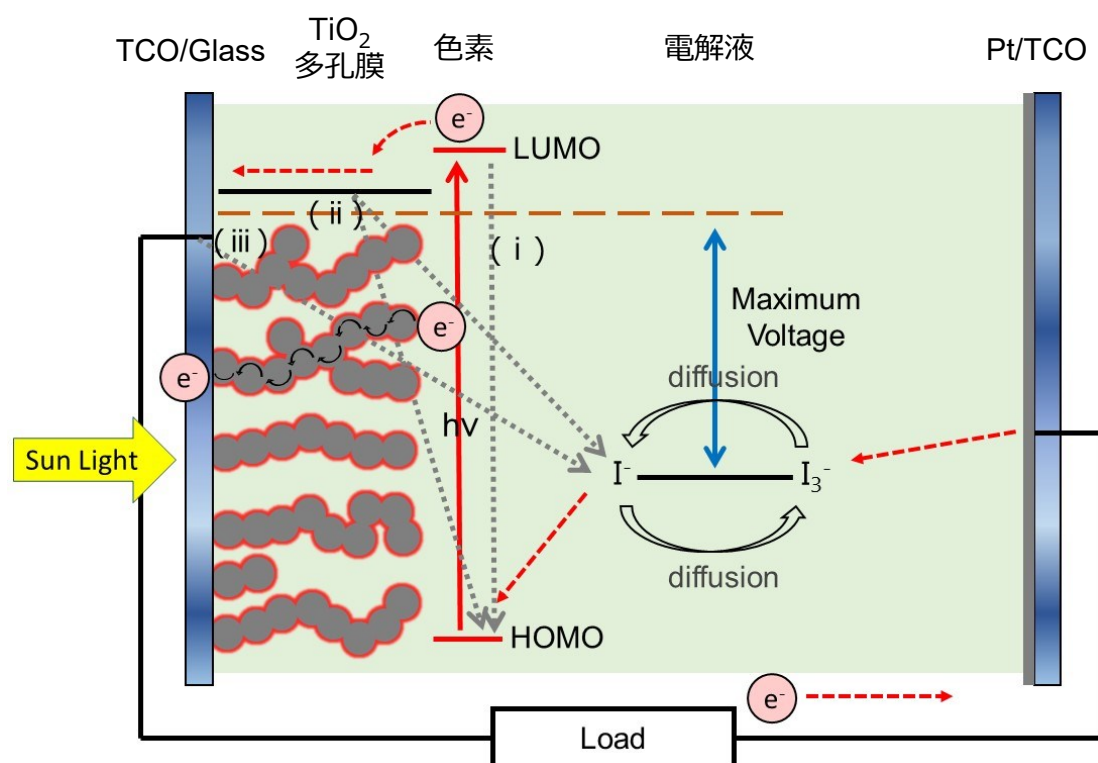


図 1.3 色素増感太陽電池の発電システムの概略図 [22].

しかし、実際の DSSC の作用極では、図 1.3 に示した以下のような逆反応過程も存在する。(i) 励起した色素が電子を酸化物半導体に注入する前に緩和・失活する反応。(ii) 酸化物半導体中の電子が酸化状態の色素やヨウ化物イオンを還元する過程。(iii) 透明導電電極で収集された電子がヨウ化物イオンを還元する過程。その中でも、(ii) (iii) の逆反応過程が要因となり、励起電子を失うことで DSSC の特性を低下させてしまう [16,17]。したがって、DSSC の光電変換効率を向上させるためには、以上の逆反応をいかに抑えて光励起電子の収集率を向上させるかが、重要な課題になっている。

1.1.3 DSSC を構成する各部分の研究動向

以下では、DSSC を構成する各部分の研究動向について簡単に説明する。

(1) 透明導電性基板

透明導電性基板はガラス、プラスチック基板などの上に透明で電気をよく通すワイドギャップ半導体からなる透明導電層を成膜したものである。DSSC の場合は主に

FTO（フッ素ドープ酸化スズ）導電性ガラス基板が用いられる。ワイドギャップ半導体は、ギャップ幅が紫外光領域に相当するため可視光をほとんど吸収せず、キャリア密度が $\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ と金属より低いためプラズマ振動により光を反射することもない。フレキシブル DSSC を作製するためにはプラスチック基板がよく用いられるが、その場合は主に ITO（スズドープ酸化インジウム）透明導電膜が使用されている。ITO 基板は FTO よりも抵抗率が低い、製品によっては光電極成膜後に高温焼成することで抵抗率が上昇してしまうことと、インジウムが高価であることから主に低温成膜用フレキシブル DSSC に使用されている。

(2) 光電極

これまでの研究から、アナターゼ型 TiO_2 が他の n 型酸化物半導体に比べ、光電極としての性能が優れていることが分かっている。非 TiO_2 光電極として、 ZnO , SnO , Nb_2O_5 , 複合酸化物半導体が検討されているが、 TiO_2 光電極には及ばない [17]。また、光吸収率の改善、漏れ電流の抑制、導電性向上などの課題が残され、様々な研究が行われている。光吸収率を改善するため、 TiO_2 ナノ粒子とサブミクロンオーダーの粒子を混合した電極を作製する [23] ことや、 TiO_2 多孔質電極の上層に光散乱と反射を目的としたサブミクロンオーダーの粒子を添加することで、基板から入射する光を TiO_2 色素担持層に閉じ込める研究 [24, 25] などが行われている。漏れ電流対策としては、光励起キャリアの TiO_2 多孔膜中で電解質との再結合を抑えるため、 TiO_2 多孔膜の表面修飾 [26] や、FTO 基板からの漏れ電流を抑制するための FTO 膜表面の TiO_2 バッファ層 [27–29] や Nb ドープ TiO_2 バッファ層 [30–33] などの表面処理が施されたりしている。

TiO_2 多孔膜は多結晶の無数の TiO_2 ナノ粒子から成膜されていて、その粒界で光励起キャリアが散乱されたり再結合したりしてエネルギー損失が起こる。 TiO_2 多孔膜中の光励起キャリアの導電率を向上させるため、ナノチューブ [34–36], ナノロッド [37, 38], ナノワイヤー [39, 40] やナノファイバ [10, 41, 42] のような異方性を持つ一次元ナノ構造を用いて、光励起キャリアの効果的な電荷輸送を実現する取り組みも行われている。

(3) 増感色素

光電極を構成する TiO_2 のエネルギーギャップは 3.2 eV であり、波長がおおよそ 387 nm の紫外光領域に対応する。その為、太陽光の広帯域の光を吸収するため、その表面に可視光を吸収できる色素を担持させる必要がある。現在、主に N719 や Black Dye のような Ru 系色素が用いられ、最も高い性能を実現している。これらの色素はカルボキシル基などの官能基を持っており、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) と TiO_2 表面の水酸基 ($-\text{OH}$) を脱水反応により化学結合させることで、 TiO_2 表面への色素吸着が行われている。色素から TiO_2 の導電帯への電子注入速度は色素の励起状態から基底状態への電子緩和より早く、また、電解液から酸化された色素への還元反応速度が TiO_2 へ注入された電子と色素の間で直接再結合する反応よりも非常に早いことが重要となる [22]。

色素の高性能化には、広帯域の光を吸収できる色素やモル吸光係数の大きい色素が望まれるが、光吸収が赤外領域まで延びると色素の HOMO-LUMO を TiO_2 電極の伝導帯とヨウ素の酸化還元電位にあわせることが難しくなる。Ru などの金属を使用しないメタルフリーの有機色素も多く報告されている。有機色素は Ru 系の色素に比べて、高いモル吸光係数を持つものがあり、Ru 系色素よりも TiO_2 半導体電極を薄くすることができる。

(4) 電解液

電解液は溶媒、 I^-/I_3^- の酸化還元対と様々な添加剤などで構成されている。水溶媒だと色素の寿命が影響を受けるため、通常は有機溶媒が用いられる。溶媒の粘度はヨウ素イオンの拡散速度と関係していて粘度が低いことが求められているが、低粘度のアセトニトリルなどの場合、長期間使用すると電解液が蒸発し電池性能の低下してしまう問題がある。また、電解液は TiO_2 多孔膜中に満たされていて、 TiO_2 結晶界面に吸着し、 TiO_2 中の電子拡散及び、電子寿命を含めた太陽電池特性に大きな影響を及ぼす。そのため、DMP II (1-propyl-2,3 dimethylimidazolium iodide) や tert-butyl pyridine (tBP) などの添加剤も用いられる。また、DSSC の耐久性・安全性のため、電解質の擬固体・固体化の研究 [43,44] などが盛んに行われている。

(5) 対極

対極としては一般に作用電極と同様の透明導電性ガラス基板 (FTO, ITO) 上に白金を熱処理や真空蒸着、スパッタリングなどの手法によって付着処理したものが使われている。白金対極の表面と電解質の接触面積を大きくし活性を高める研究 [45] や、コスト削減のため白金の代わりにカーボンなどの代替材料を用いた研究 [46] が行われている。

1.1.4 DSSC の等価回路

DSSC の光照射時の定常発電状態での等価回路を図 1.4 に示す。このように、DSSC は定電流源、並列ダイオード、直列抵抗 (R_s)、並列抵抗 (R_{sh}) の組み合わせで表記される。また、図 1.5 に図 1.4 の DSSC の等価回路の各成分と実際のセル構造との対応を示す。

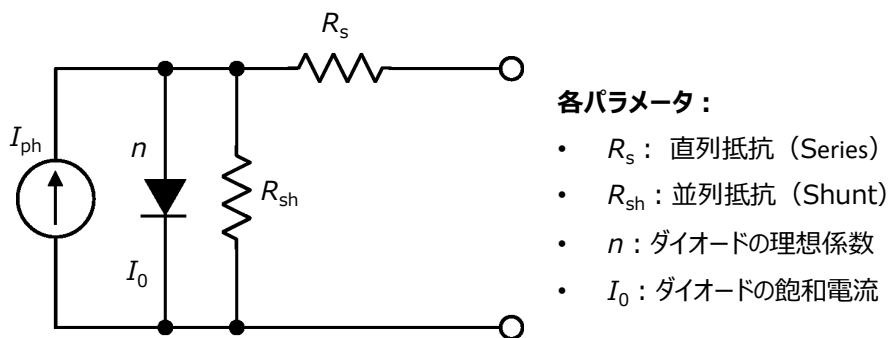


図 1.4 DSSC の光照射時の定常発電状態での等価回路 [47].

図 1.5 の R_0 は TCO 導電性基板の抵抗、 R_1 は I^-/I_3^- のネルンスト拡散による抵抗、 R_2 は TiO_2 光電極中の色素/ TiO_2 /電解液の界面における電荷移動による抵抗、 R_3 が Pt/TCO 対極表面と電解液の界面における電荷移動による抵抗をそれぞれ表している。図 1.4 の DSSC 等価回路と照らし合わせると、 R_0 , R_1 , R_3 が直列抵抗 R_s に相当し、 R_2 とダイオードの抵抗値が並列抵抗 R_{sh} に相当する [48]。理想の状態では、直列抵抗 R_s はゼロに、並列抵抗 R_{sh} は無限大になるが、実際の DSSC セルにおいては、それぞれの抵抗値が直接 DSSC のパフォーマンスに影響を及ぼすようになる。

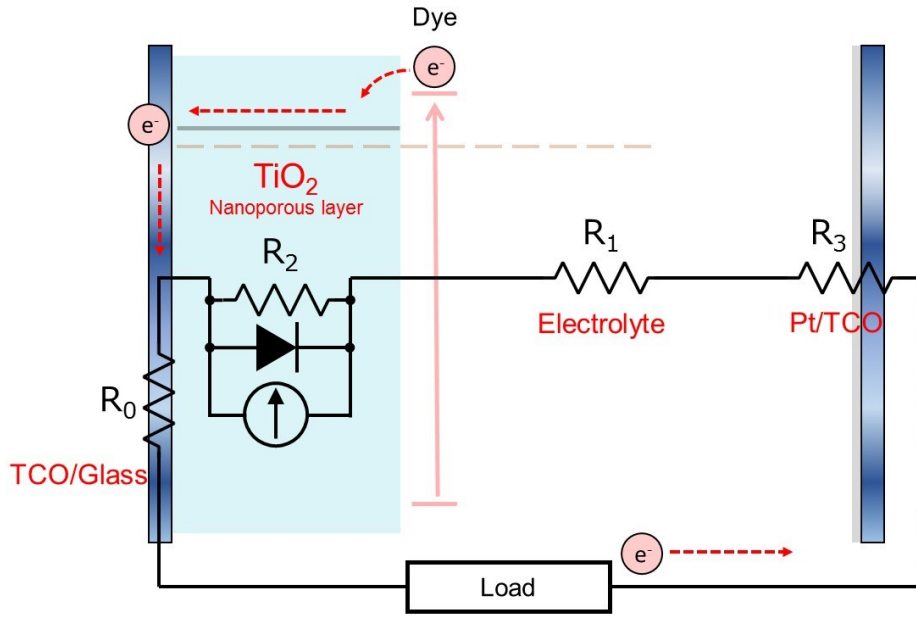


図 1.5 図 1.4 の DSSC の等価回路の各成分と実際のセル構造との対応 [49].

図 1.4 の等価回路に基づいた J - V 特性は以下の式で与えられる。

$$J = J_{ph} - J_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V + R_s J)}{nkT} \right] - 1 \right\} - \frac{V - R_s J}{R_{sh}} \quad (1.1)$$

ここで、 R_s は直列抵抗、 R_{sh} は並列抵抗、 J_{ph} は光電変換によって生ずる電流密度、 J_0 はダイオードの飽和電流密度、 n はダイオードの理想因子、 q は電子の電荷、 k は Boltzmann 定数、 T は測定温度である。 q 、 k 、 T は定数であり、 R_s 、 R_{sh} 、 J_{ph} 、 J_0 、 n はセルごとに固有の値を持っていて、直接 DSSC セルの J - V 曲線に影響を及ぼす。

実際の通常型 DSSC セルから得られた各パラメータを基準とし、 R_s 、 R_{sh} 、 J_{ph} 、 J_0 、 n を、それぞれ変化させ (1.1) 式を用いて得られた J - V 曲線を図 1.6 に示す。理想値は、直列抵抗 R_s は 0、並列抵抗 R_{sh} は ∞ であるが、 R_s の増加および R_{sh} の減少は、 FF の低下をもたらす。また、 J_{ph} は J_{sc} と等しく、ダイオードと関連するパラメータ n 、 J_0 値が低下すると、 V_{oc} が低下していることがわかる。

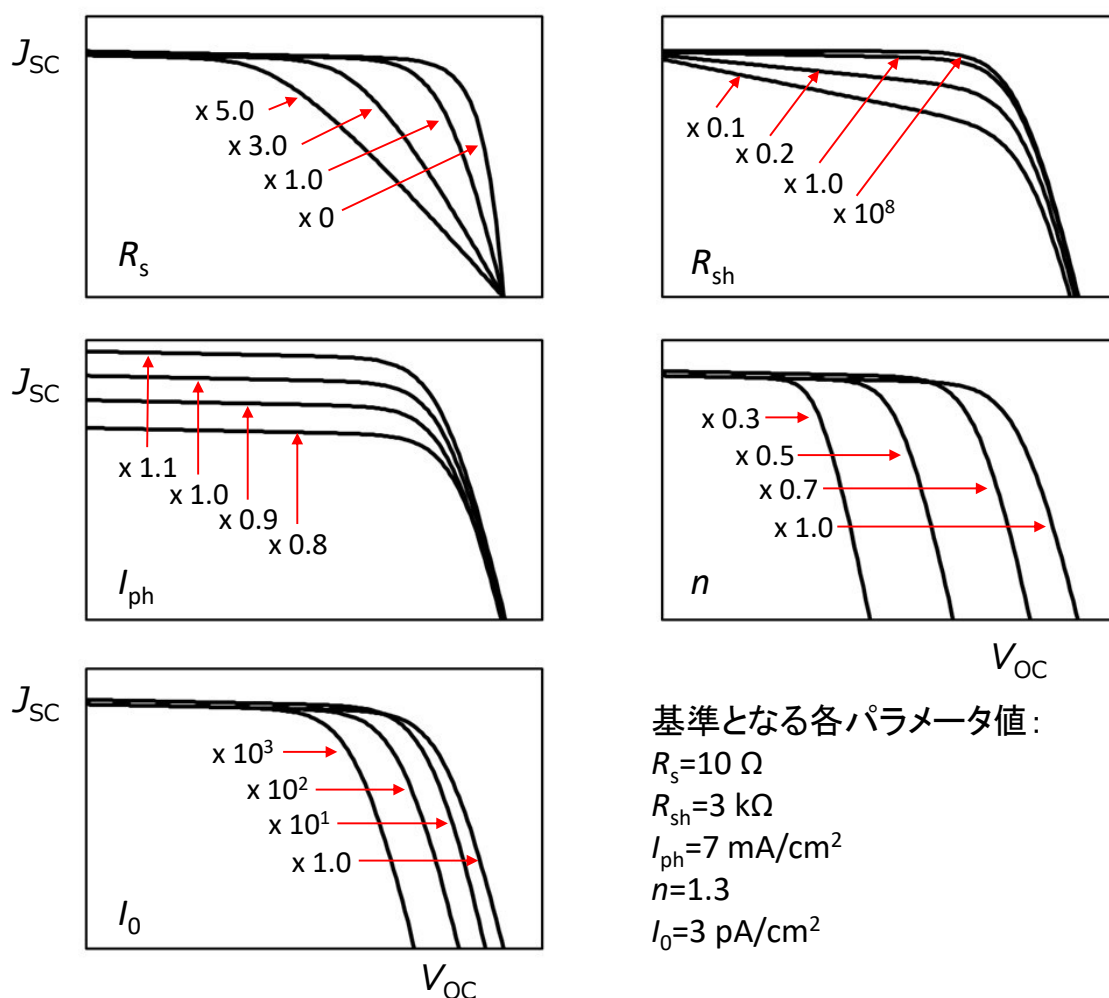


図 1.6 各パラメータの J - V 曲線に及ぼす影響.

1.1.5 TiO_2 多孔膜中の電荷移動抵抗

図 1.5 の R_2 を TiO_2 多孔膜中の粒界抵抗と並列抵抗を用いて模式化したものを図 1.7 に示す。図 1.7 からわかるように、電子の多孔膜中での移動過程における抵抗は、粒界抵抗および再結合抵抗の和として現れ、これは図 1.4 の等価回路で並列抵抗 R_{sh} として反映される。等価回路の光電流式から DSSC セルの高いパフォーマンスを得るためには、並列抵抗 R_{sh} を無限大に近づけたほうが良い。そうするためには、粒界抵抗はゼロに、再結合抵抗は無限大にするほうが望ましい。

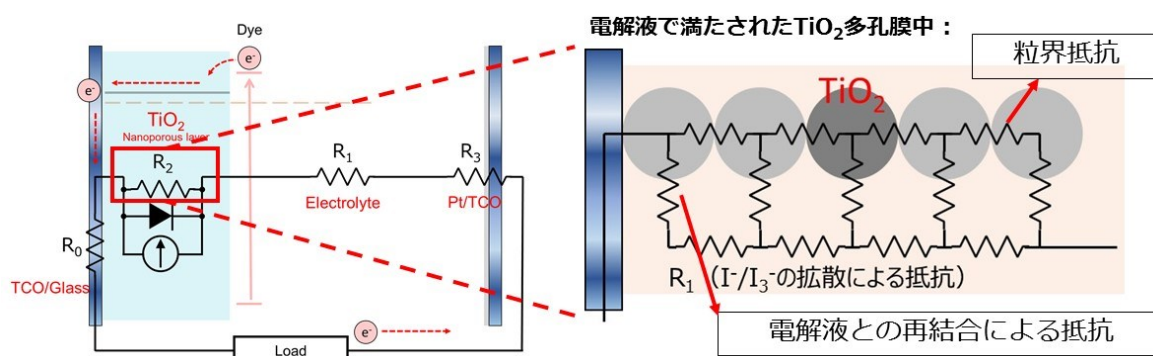


図 1.7 TiO_2 多孔膜中での電荷移動過程の模式図. 粒界抵抗および電解液との再結合を表す抵抗を DSSC の等価回路へ反映させた. [49]

TiO_2 多孔膜中の粒界抵抗を減らすために、まずその発生原因から見てみる。前節で述べたように、光電極である TiO_2 多孔膜は無数の多結晶の TiO_2 ナノ粒子から成膜されている。図 1.8 (a) (b) に TiO_2 多孔膜中と一次元ナノ構造中の光励起電子の移動経路をそれぞれ示す。

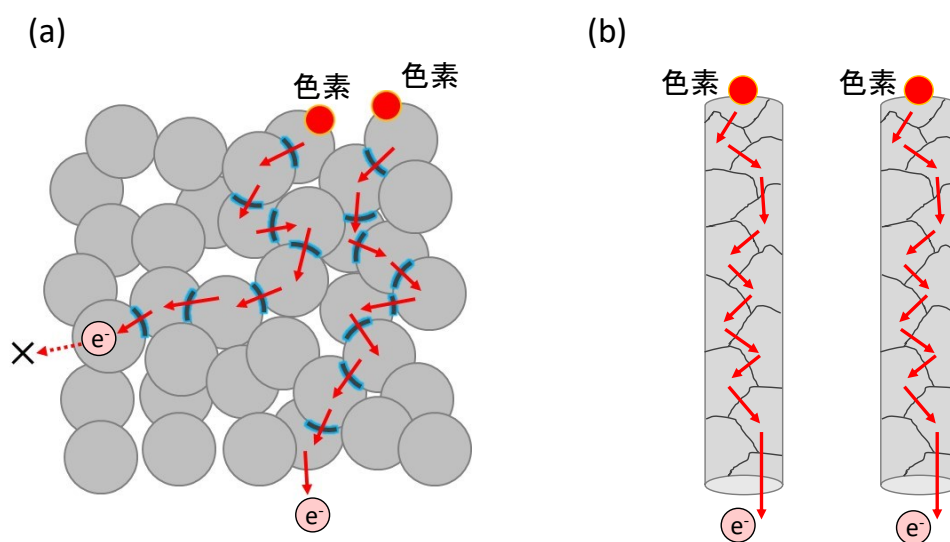


図 1.8 (a) TiO_2 多孔膜中と (b) 一次元ナノ構造中の光励起電子の移動経路. [50]

TiO₂ ナノ粒子間には粒界 (Grain Boundary; GB) が存在する。粒界はそれを通る電子の輸送を妨害するため、電子が多数キャリアである n 型金属酸化物の場合、粒界は欠陥とみなされる。電子が粒界の局在化状態に閉じ込められることで、粒界は負に帯電することになる。こうなると粒界の近傍ではバンドベンディングが形成され、粒界への電子の拡散が妨げられ、少数キャリアである正孔が粒界に引き付けられることで、粒界付近では電子と正孔の再結合確率が増加してしまう。図 1.8 (a) の TiO₂ 多孔膜では TiO₂ ナノ粒子のランダムな配列により、光励起電子の移動経路もランダムとなり、より多くの粒界を励起電子が通過することになる。

それに対し、図 1.8 (b) の一次元ナノ構造では、多くの場合、多結晶のナノ粒子が結合された構造であるが、ナノ粒子間の結合は多孔膜の場合に比べ、強固であると推測される。一次元ナノ構造では、表面上の酸素欠損が低減され、より良好な n 型半導体として働くことができるため、良好な電子輸送特性を有すると期待される [50,51]。また、一次元ナノ構造に表面コーティングを施すことで、再結合抵抗の改善も期待できる。

1.2 本研究の目的

本研究では、電界紡糸法を用いて透明導電酸化物 (Transparent Conducting Oxide; TCO) の NFs からなる不織布状のシートを作製し、作製した TCO-NFs 不織布を DSSC の多孔膜構造を持つ TiO_2 光電極に取り入れることで、その光電極における電荷移動特性の改善に果たす役割を明らかにすることを目指した。

本研究では、一次元ナノ構造を持つ TCO-NFs の材料として、Nb ドープ TiO_2 (TNO) [52–54] と Sn ドープ In_2O_3 (ITO) [55] を用いて、NFs 不織布を作製した。TNO はアナターゼ型 TiO_2 に Nb をドープすることにより、キャリア密度が増加し導電性が向上することが知られている [56]。 TiO_2 にドープした Nb は非常に浅い不純物準位を形成するため、透明性が維持でき、また、TNO 中のキャリアはほとんど温度依存性を示さず、縮退半導体としての特徴を表す [57]。TNO は化学的にも安定であり、材料費も安価であることから、これまでの Sn ドープ In_2O_3 (ITO) や F ドープ SnO_2 (FTO) の代わりの TCO 膜になることが期待される。また、TNO は同じ結晶構造を持つ TiO_2 多孔膜層との界面でホモ接合を形成することで界面抵抗の減少が予想されるため、DSSC の作用極に用いることで集電極として機能することが期待できる。

ITO の母材である In_2O_3 は 3.75 eV のワイドバンドギャップを持つ半導体であり、バンドギャップ近傍のバンドに関しては、 In^{3+} 原子の 5s 軌道が伝導帯を、 O^{2-} 原子の 2p 軌道が価電子帯を形成していると推定されている [58]。 In_2O_3 は不純物として 5～10 %の Sn をドープすることにより Sn が結晶格子中の 3 価の In イオンの格子点に 4 価の Sn イオンが置き換わり、Sn が 5s 電子を 1 個放出しドナー準位を形成することにより、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア密度を安定して得ることができる。そのため、Sn ドープ In_2O_3 は、ほかの透明導電性材料と比較して可視光域での高透過率と低抵抗率の特性が最も優れていることから、現時点で TCO 材料の中では最も幅広く応用されている [59,60]。ITO は最もポピュラーな TCO 材料であり、容易に TNO より抵抗の低い膜が得られる。

通常の DSSC 電極では図 1.9 (a) のように、基板上に単なる多孔質 TiO_2 膜が積層されている構造であるが、図 1.9 (b) のように直接基板上に接続された NFs がネットワーク状に多孔質 TiO_2 膜中に存在することで、 TiO_2 多孔膜中の光励起キャリアを効率的に収集することができるものと期待できる [61,62]。このような構造を「挿入型 DSSC」と名づけた。本研究では、主に電界紡糸 TCO-NFs 膜を用いて「挿入型 DSSC」を作製した。

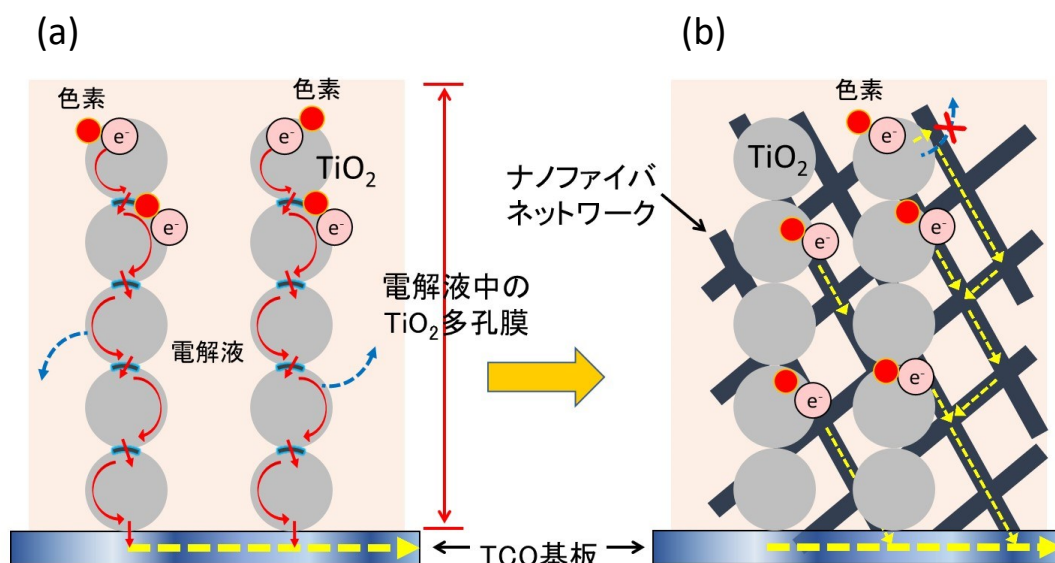


図 1.9 DSSC の電極構造, (a) 「通常型」と (b) 「挿入型」.

本研究では、TCO-NFs 不織布を用いた「挿入型 DSSC」に対して、特に以下の 2 点について調べた。

(1) TNO-NFs の混入効果

これまで、電界紡糸法を用いて作製した TNO-NFs 不織布を多孔質 TiO₂ 膜中の集電極として用いることで、光励起キャリアの電荷輸送経路を確保し、変換効率が向上できることが知られている [63–68]。使用した TNO-NFs 自身もナノ粒子で構成されていて、粒界抵抗が大きいと予想される。そのため、本研究では TNO-NFs を構成するナノ粒子間の結合を強め機械的強度を増すため、図 1.10 に示したように、一度作製した TNO-NFs (1 次 NFs) を超音波振動によって切断し、さらにそれを再度「2 次 NFs」として紡糸するという全く新しい方法を試みた。1 次 TNO-NFs の弱い結合を切断し、TTIP で再結合させることにより、粒界抵抗が減少すると期待できる。作製した TNO-NFs の形状、結晶構造が及ぼす影響について調べた。TNO-NFs の表面形状は FE-SEM、細部構造は TEM を用いて観察し、結晶構造を調べるために、XRD 測定を行った。作製した DSSC セルの発電特性を擬似太陽光下での J - V 測定で、時間過渡特性をパルス光応答測定、インピーダンス特性を交流インピーダンス測定で評価した。

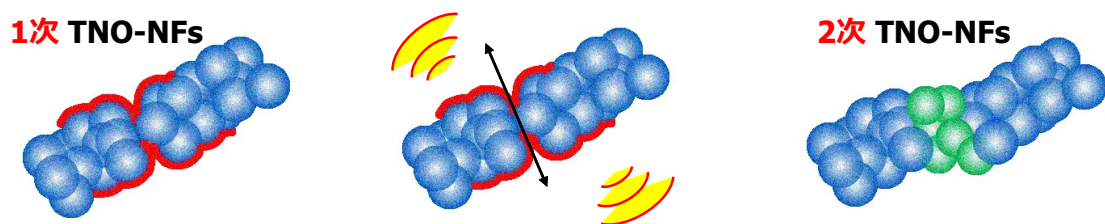


図 1.10 1 次 TNO-NFs を切断して作製した 2 次 TNO-NFs の構造.

(2) ITO-NFs の混入効果

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ため、より抵抗の小さい ITO-NFs 膜を作製した。また、NFs 表面からの漏れ電流を抑制するため、ITO-NFs 表面にパルスレーザー蒸着 (PLD) 法による TNO 膜コーティングとディップコーティング法、超音波霧化法による TiO_2 膜コーティングを試みた。ITO-NFs の表面形状は FE-SEM で観察し、組成分析は EDX 測定、結晶性の評価は XRD 測定を行った。作製した DSSC セルの発電特性を擬似太陽光下での J - V 測定で、時間過渡特性をパルス光応答測定、インピーダンス特性を交流インピーダンス測定で評価した。

第 2 章 電界紡糸法による TCO-NFs の成膜

2.1 電界紡糸法による TNO-NFs の成膜

2.1.1 スピンコート法による TNO 層の成膜

DSSC の FTO-電解液界面で、FTO に収集された電子がヨウ化物イオンを還元する逆電子反応が、DSSC の変換効率を低下させる原因の一つであり、この逆電子反応を抑制することが変換効率の向上につながると報告されている [30, 31, 69–72]。そこで本研究では、TNO-NFs を用いた場合に限り、FTO 面にスピンコート法を用いて薄い TNO 透明導電層を成膜した。スピンコートとは平滑な基材を高速回転させることにより遠心力で均一な薄膜を生成する作製法である。原料溶液には、Ti、Nb の塩化物溶液を用いた [73]。

まず TiCl_4 溶液（和光純薬, 純度 16.0～17.0 %）とエタノール（和光純薬, 純度 99.5 %）を Ti 濃度が 0.15 M になるように、また、 NbCl_5 （和光純薬, 純度 95.0 %）とエタノールを Nb 濃度が 0.15 M になるようにそれぞれ混合したものを、外気にふれない状態でスターラーで 2 時間攪拌し、調整した。これらの溶液を Nb を 6 at% 含むように混合し、さらに 2 時間攪拌し、外気にふれない状態でホットプレート上に置き、50 °C で 20 時間還流したものを TNO 前駆体溶液とした。

FTO/ソーダライムガラス基板（20 × 30 mm²）のマスキングで露出させた 20 × 20 mm² の部分に TNO 前駆体溶液を滴下し、マニュアルスピナー（ABLE 製, ASS-301）を用いて 2500 rpm で 1 分間スピンコートした。そのあと、ホットプレート上で 250 °C で 30 分間仮焼成、ひきつづき 500 °C で 1 時間本焼成を行った。

2.1.2 1 次 TNO-NFs の原料液の調製

電界紡糸法を用いることで、数多くのポリマーを繊維状にすることが可能だが、このポリマーの分子量が低いと NFs 化は困難である。それは、NFs の形成にはポリマー分子どうしが溶液中で絡み合う必要があるからであり、NFs 化には一般的に、重量平均分子量が 10 万以上が必要であると言われている [3]。

そこで、本研究の TNO-NFs の作製においては、ポリマー材料に、ポリビニルピロリドン（PVP ; 和光純薬, $M_w \approx 360,000$ ）をエタノールに 0.03 g/ml の濃度に溶解させ用いた。次に、 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ （TTIP; 和光純薬, 純度 95 %）を Ti 濃度が 0.15 M になるよう、ま

た $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Nb エトキシド; 和光純薬, 純度 99.9 %) を Nb 濃度が 0.15 M になるようにそれぞれエタノールに混合した。これらの溶液を Nb が 6 at% になるよう混合し、外気にふれない状態でスターラーで 2 時間攪拌したものを 1 次 TNO-NFs の原料液とした。

2.1.3 2 次 TNO-NFs の原料液の調製

1 次 TNO-NFs をアルミホイル (三菱アルミニウム製) 上に 4 時間成膜した後、電気炉の中で 250 °C で 30 分間仮焼成、ひきつづき 500 °C で 2 時間本焼成を行った。図 2.1 のように焼成後の 1 次 TNO-NFs のシートをスクリー管瓶 (アズワン製, 30 ml) にかき集め、エタノール 4 ml 中に分散させ、30 分間超音波洗浄器 (IUCHI 製, US-1, 38 kHz) を用いて超音波照射を行った。そうすると、NFs 中の強度が弱い部分が切断され、細かい短冊状になった NFs の懸濁液が得られる。

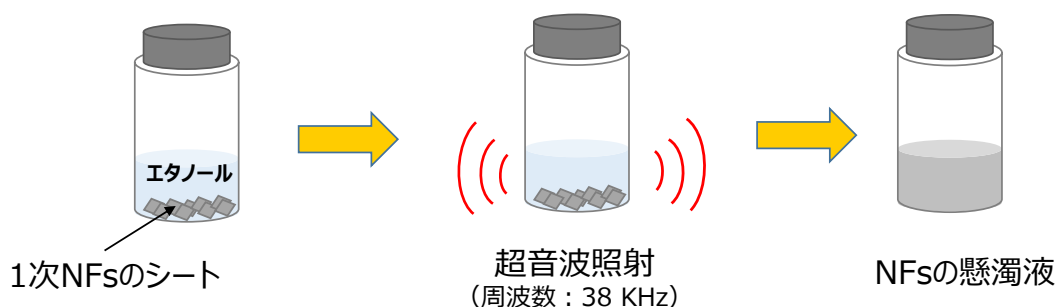


図 2.1 TNO-NFs の懸濁液の作製方法.

この切断された 1 次 TNO-NFs の懸濁液中に PVP ($M_w \approx 360,000$) を濃度 0.01 g/ml になるように混合し溶解させた。その後、破断された短い 1 次 TNO-NFs を再結合させるため、TTIP と Nb エトキシドの混合液を 0.1 ml 滴下して、2h 攪拌した。Nb は 1 次 TNO-NFs と同様に 6 at% になるようにした。こうして作製したものを 2 次 TNO-NFs の原料液とした。

2.1.4 1次, 2次 TNO-NFs の成膜

1次 TNO-NFs の成膜は、電界紡糸装置（MECC 製, NANON-05）を用いて、印加電圧を 15 kV、原料溶液の供給量である Feed rate を 1.0 ml/h で行った。はじめに、原料溶液を 5 ml のシリンジに充填し、NFs 紡糸装置内のスピナレットに設置し電圧を加えた。スピナレットはチューブレススピナレットを用い、コレクターまでの高さを 150 mm に設定した。コレクターにはプレートコレクタを用いた。シリンジ先端には、27G の注射針（TERUMO 製, NN-2719S）の先端部分を直角に切り、残ったバリを紙やすりで平らにしたものを取り付けて用いた。紡糸後の NFs は、電気炉の中で 250 °C で 30 分間仮焼成、ひきつづき 500 °C で 2 時間本焼成を行った。

2次 TNO-NFs の成膜は、2次 TNO-NFs の原料液を用いて、1次 TNO-NFs と同じ条件で、FTO 基板上に再度電界紡糸し、焼成を行った。比較のため、溶液中に TTIP と Nb エトキシドを添加しない 2次 TNO-NFs も作製した。

2.2 電界紡糸法による ITO-NFs の成膜

2.2.1 ITO-NFs の原料液の調製

ITO-NFs の作製に原料液は In と Sn のイソプロポキシド化合物と塩化物の 2 種類の原料を用いた。イソプロポキシドを原料とする場合の原料液の調製割合を表 2.1 に示す。まず、In と Sn のイソプロポキシドとポリビニルピロリドン（PVP; 和光純薬, $M_w \approx 360000$ ）をイソプロピルアルコール（和光純薬, 純度 99.7 %）に溶解させ用いた。次に、Indium(III)isopropoxide（シグマアルドリッチ, 濃度 5 w/v%）と Tin(IV)isopropoxide（シグマアルドリッチ, 濃度 10 w/v%）が質量比 9 : 1 となるようにそれぞれイソプロピルアルコールに混合した。また、加水分解を抑制し、スピニングを安定させるために酢酸（和光純薬, 99.7 %）を加え、これらの溶液をアルゴン雰囲気中で混合し、外気にふれない状態でスターラーで PVP が溶けるまで攪拌したものを ITO-NFs 原料液とした。（In, Sn）と PVP の量が ITO-NFs の形状への影響を調べるため、量をそれぞれ変化させて作製した。原料液は空気中の水分と反応し、非常に沈殿物を生成しやすいので、作製の際はグローブボックスを用い、湿度が 20 % 以下のアルゴン雰囲気中で作製を行った。

表 2.1 イソプロポキシドを原料とする ITO-NFs 原料液の調製割合.

原料名	分量 1	分量 2	分量 3
Tin(IV)isopropoxide	0.02 ml	0.02 ml	0.03 ml
Indium(III)isopropoxide	0.36 ml	0.36 ml	0.54 ml
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	0.03 g	0.05 g	0.05 g
Isopropyl alcohol	0.32 ml	0.32 ml	0.13 ml
CH ₃ COOH	0.3 ml	0.3 ml	0.3 ml

塩化物を原料としたときの ITO-NFs の原料液の作製手順を図 2.2 に示す [10]。InCl₃・4H₂O (Sigma-Aldrich 製, 純度 97 %) と SnCl₄・5H₂O (Sigma-Aldrich 製, 純度 98 %) をエタノールと質量比 1 : 1 で混合して溶液 A を作製した。In : Sn のモル比は 3 : 17 に固定した。溶液 B は PVP (和光純薬, Mw ≒ 1,300,000)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF; 和光純薬, 純度 99 %) とエタノールを PVP : DMF : ethanol=1 : 4 : 2 の質量比で混合し、PVP を溶解させ調製したものである。その後、溶液 A : 溶液 B : DMF : H₂O = 1 : 2 : 0.8 : 0.2 の質量比で混合し、外気にふれない状態でスターラーで 2 時間攪拌したものを ITO-NFs の原料液とした。

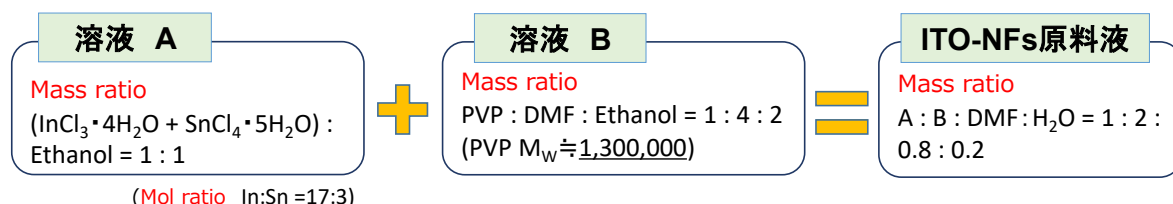


図 2.2 塩化物を含有する ITO-NFs の原料液の作製手順.

2.2.2 ITO-NFs の成膜

いずれの原料を用いた場合も、電界紡糸装置を用いて印加電圧を 15 kV、Feed rate を 0.6 ml/h、コレクターまでの高さを 150 mm と設定し、紡糸を行った。原料溶液を 27G の注射針を装着した 5 ml のシリンジに充填し、NFs 紡糸装置内のスピナレットに設置し電圧を加えた。コレクターにはプレートコレクターを用い、TCO 基板上に紡糸した。紡糸後の NFs は、電気炉の中で 250 °C で 30 分間仮焼成、ひきつづき 450 °C で 1 時間本焼成を行った。

2.3 ITO-NFs の表面コーティング

NFs を取り入れた「挿入型」DSSC 電極では、光励起電子が TiO_2 から NFs へ流れると NFs は負の電荷を持つことになり、NFs の周りに満たされている電解液中のカチオン種をその表面に引き付け、NFs 表面に吸着した電解液のカチオン種と NFs 表面に束縛された電子により電気二重層を形成し電場遮蔽効果をもたらすため、実際の NFs 中の電子の流れは拡散過程とみなされる [74]。図 2.3 に示しているように、ITO-NFs は TNO-NFs よりキャリア密度が高く伝導性が高い反面、電子の束縛力が弱く電解液中の I_3^- に酸化されやすくなり、表面から電解液へ漏れ電流が発生しやすくなる。この漏れ電流の発生を抑制するため、ITO-NFs 表面に異種の金属酸化物の薄い膜のコーティングを行った。

本研究では、ITO-NFs 表面に TNO もしくは TiO_2 の層を、パルスレーザー蒸着法、ディップコーティング法と超音波霧化法を用いてコーティングした。

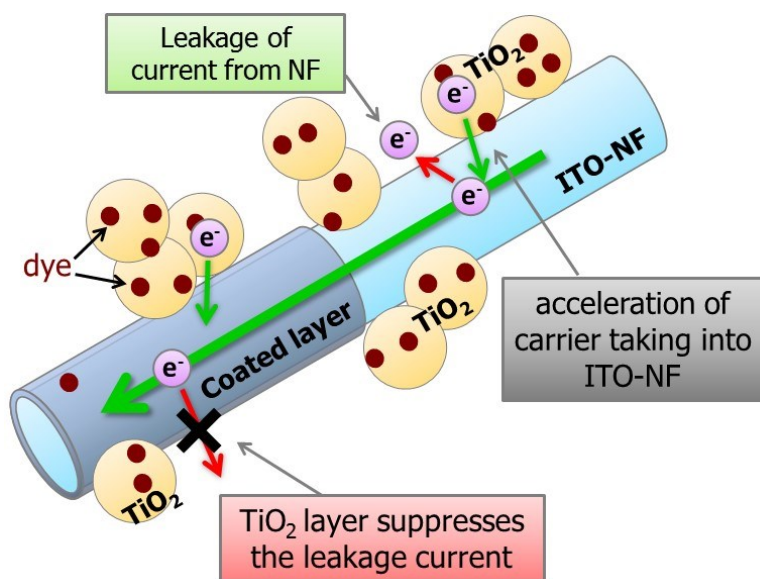


図 2.3 ITO-NFs 表面からの漏れ電流の発生とコーティング膜の役割を表す模式図.

2.3.1 PLD 法による TNO コーティング

本研究で用いたパルスレーザー蒸着 (PLD) 装置の概略図を図 2.4 に示す。PLD 装置は、光源としてのレーザーとレンズ等の集光光学系、チャンバー、真空排気系と各種計測器類で構成されている。本研究で用いた Nb:YAG レーザー装置 (Spectra-Physics 社, GCR-130-10) は基本波発振波長 1064 nm、パルス発振周波数は 10 Hz である。ターゲットからプラズマを放出させる十分なエネルギーを得るために 2 倍高調波の 532 nm のパルス光をレンズでターゲットに集光し、エネルギー密度 $2.80 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{pulse}$ で照射した。レーザー光をターゲットの一部に連続して照射すると、ターゲットが破損するので、ターゲットホルダーは回転式とした。排気系にはロータリーポンプ (ULVAC, GVD-100A) とターボ分子ポンプ (ULVAC, YTP150-SA) を用いて、チャンバー内の雰囲気圧力を $6.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ に保つようにした。

TNO のターゲットは焼結法により作製した。アナターゼ型 TiO_2 の粉末 (和光純薬, 99.9 %) と Nb_2O_5 粉末 (和光純薬, 99.9 %) を原料として、電子天秤を用い $\pm 0.001 \text{ g}$ の精度で Nb が 6 at% 含まれるように $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 混合粉末を 1.1 g 得る。これらの粉末を攪拌・粉砕するために、めのう乳鉢を用いて 10 分間混合した。この作業を 5 回繰り返して得られた混合粉末を $\phi 30 \text{ mm}$ の圧縮成形器に入れ、 400 kgf/cm^2 で 30 分間加圧した。圧縮成形後、ターゲットを硬化させるために、アルミナ板の上に置き、電気炉で焼結を行った。 TiO_2 はアナターゼからルチルに 600°C 付近で転移し始めるため、焼結条件を 450°C , 24 時間とした。

電界紡糸法で作製した ITO-NFs の表面をこの PLD 法を用いて TNO 層でコーティングした。TCO 基板上に紡糸した ITO-NFs を焼成したあと、TNO のターゲットと TCO 基板を平行になるように 6.0 cm 離して設置し、レーザーのエネルギー密度を $2.80 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{pulse}$ に固定して真空中で 7 分間蒸着を行った。

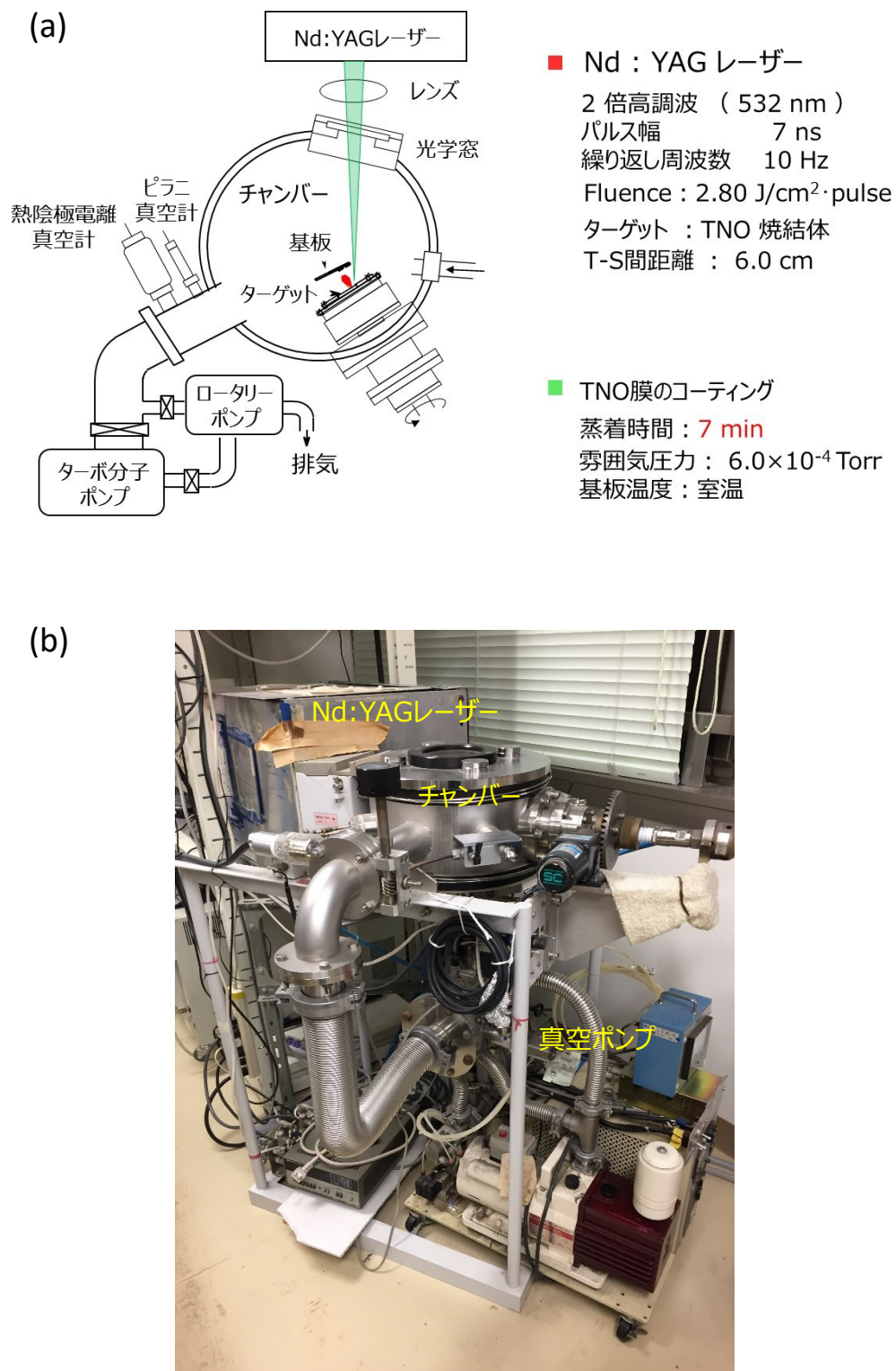


図 2.4 パルスレーザー蒸着法 (PLD 法) に用いた (a) レーザー蒸着装置の概略図, (b) 装置の写真.

2.3.2 ディップコーティング法による TiO_2 コーティング

最も簡便なコーティングの手法として原料液に NFs 薄膜電極を浸したあと焼成するディップコーティング法を試みた。ディップコーティング法の概略図を図 2.5 に示す。ITO-NFs は機械強度が低く変形しやすい性質を持つため、水の表面張力により千切れたり、変形により基板から剥離したりする [61]。そのため、最もポピュラー的な TiCl_4 の水溶液によるディップコーティング法 [26, 28] が ITO-NFs の場合には適用できない。

ITO-NFs へ与えるダメージを緩和させるため、水より表面張力が小さいエタノール溶液を用いた。濃度が 10, 40 mM の TiCl_4 のエタノール溶液を作製し、ディップコーティング法の原料溶液とした。ディップコーティングは図 2.5 のように液中に浸漬、引上の動作を繰り返しながら行った。その後、電気炉の中で $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分間仮焼成、ひきつづき $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 1 時間本焼成を行った。

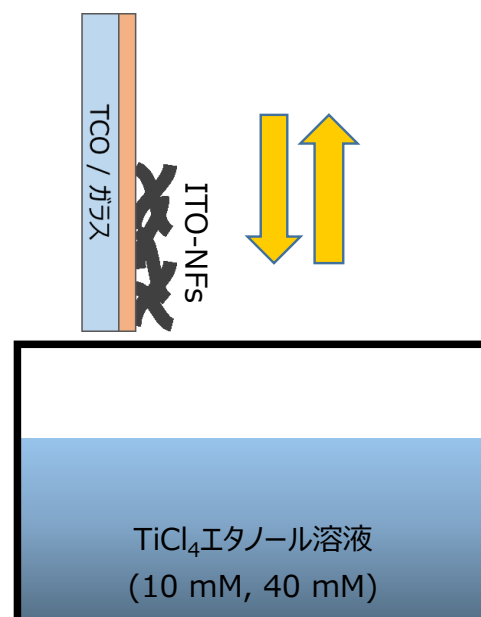


図 2.5 ディップコーティング法の概略図.

2.3.3 超音波霧化法による TiO_2 コーティング

NFs の表面を薄く均一なコーティング膜でおおうため、細かな霧化粒子を用いて機械強度が弱い ITO-NFs の表面をコーティングし、できる限り ITO-NFs へのダメージを緩和させる目的で、超音波霧化法を試した。本研究で用いた超音波霧化法の概略図を図 2.6 (a) に示す。超音波霧化法には、超音波霧化ユニット（本田電子製, HM-2412, 発振周波数 2.4 MHz）を用いて図 2.6 (b) のような装置を組み立てた。超音波霧化ユニットは超音波を液体に照射し、液体分子を振動させることで、細かな霧化粒子径（水の場合：中心粒径約 $3\ \mu\text{m}$ ）が得られる。原料液には濃度 40 mM の TiCl_4 （和光純薬, 純度 16.0~17.0 %）水溶液を用いた。

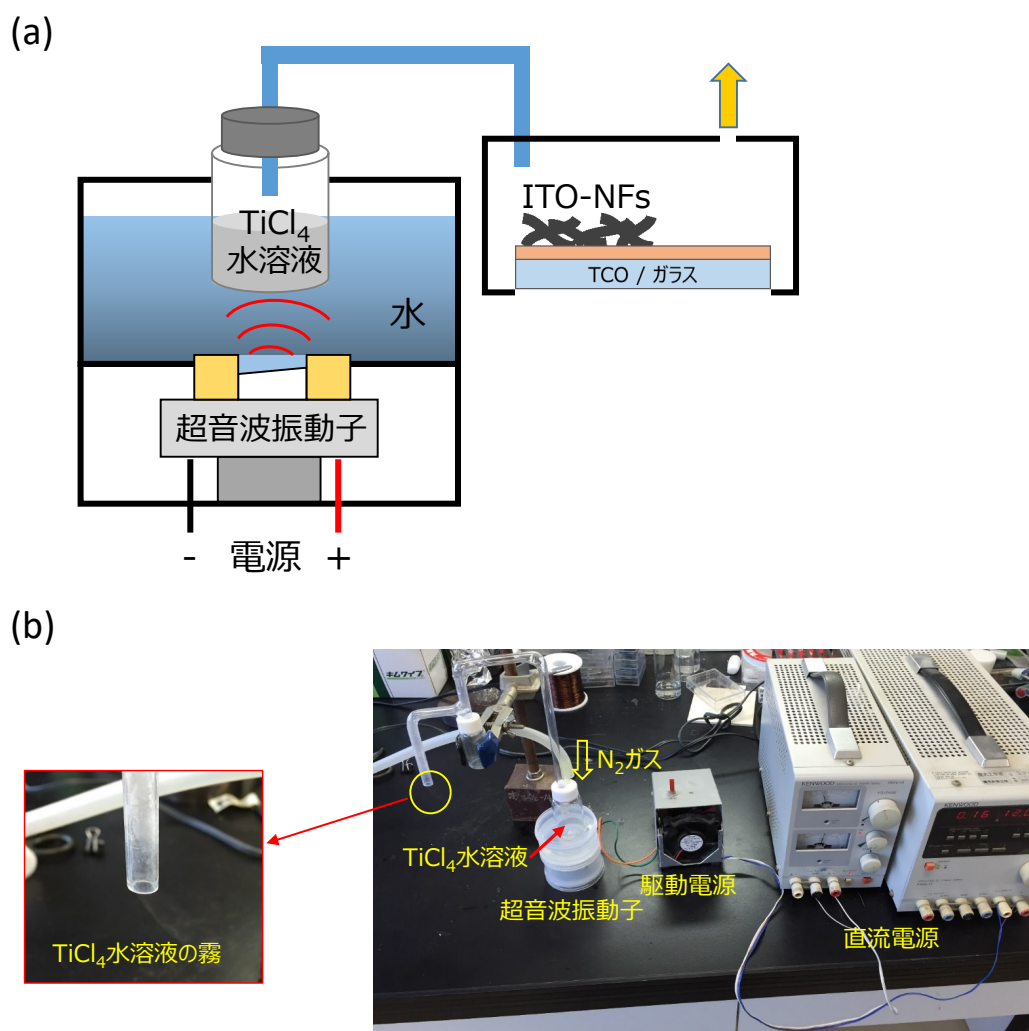


図 2.6 超音波霧化法の (a) 概略図, (b) 実際の装置の写真.

第 3 章 挿入型電極の作製

3.1 TiO₂ ナノ粒子ペースト

TiO₂ ペーストの調製法には様々な方法 [75–78] があるが、本研究では、平均粒径 20 nm の P25 微粒子粉末をベースとしたペーストと既製の平均粒径が 18 nm の HPW-18NR（日揮触媒化成）ペーストを用いた。

挿入型 DSSC の作製のためにまず、各成分の割合を変化させることができる P25 ペーストを調製した。P25 ペーストの調製割合 [79] を表 3.1 に示す。ペーストは TiO₂ 微粒子粉末（日本エアロジル社製，Degussa P25; 平均粒径 20 nm）、アセチルアセトン、Triton X-100（蒸留水で 20 % に希釈したもの）、ポリエチレングリコール（PEG）、チタンテトラプロポキシド（TTIP; 和光純薬, 純度 95 %）を混合し、スターラーにて 1 週間攪拌することで調製した。アセチルアセトンは微粒子同士を分散させる役割があり、Triton X-100 は界面活性剤であり微粒子と蒸留水を均一に混ぜ合わせることができる。PEG は多孔剤成分として混合する。PEG は熱を加えることで消滅するので空孔を形成し、TiO₂ 多孔膜の比表面積を増大させ、色素担持量の増加につながる。TTIP はチタンのアルコキシドで加水分解により TiO₂ を形成する液体であり、P25 ペーストに加えることで TiO₂ 微粒子同士の結合を強める役割がある [75, 80]。

表 3.1 P25 ペーストの調製割合.

原料名	分量
P25 微粒子粉末	1 g
蒸留水	3.2 ml
アセチルアセトン	0.16 ml
Triton X-100	0.55 ml
PEG	0~1 g
TTIP	0.2 ml

PEG には水溶液の増粘作用があり、溶液の粘度は PEG の溶解量の増加により増加する。そこで、PEG 量による P25 ペーストの粘度の変化をデジタル粘度計（ブルックフィールド社製 DVI-PRIME, スピンドル：CPE-52）を用い、室温下でスピンドルの回転速度 60 rpm で測定した。その結果を図 3.1 に示す。P25 ペーストの粘度は PEG 混合量の増加によって、単調に大きく変化することがわかった。そのため、本研究では PEG 混合量を変化させながら、NFs 層への浸透具合を調べた。

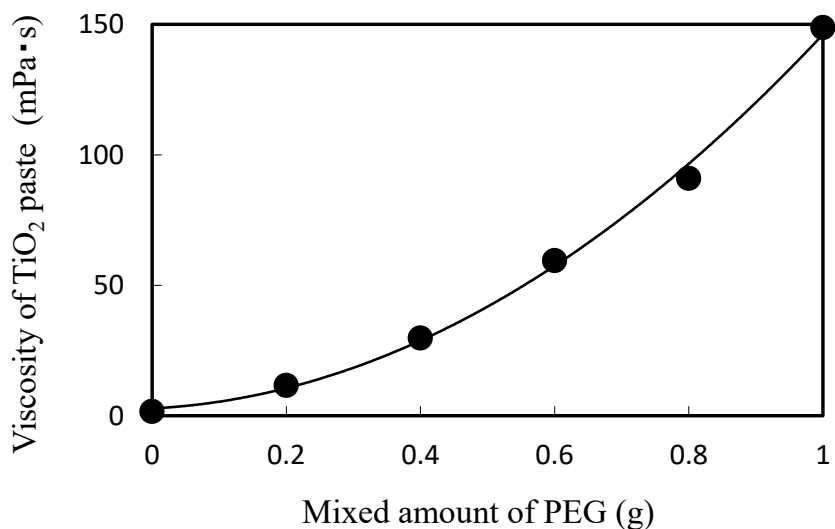


図 3.1 PEG 量による P25 ペーストの粘度の変化.

一方、HPW-18NR ペーストはナノ粒子の平均粒径が 18 nm であり、同じ膜厚で平均粒径 20 nm の P25 ナノ粒子より大きい表面積を持つことができ、色素担持量も増加する。しかし、HPW-18NR ペーストは粘度が高い（555.300 Pa·s）ためスキージによる成膜は容易であるが、TCO-NFs のネットワーク中へ浸透させることは難しい。そのため、HPW-18NR ペーストを使用する際には、温度を上昇させるとペースト中の粘度が低下することを利用して、ホットプレート上で 60 °C, 30 分間温めた状態で NFs のネットワーク中へ浸透させた。この方法を用いることで、スキージ法による成膜が容易になるとともに、TCO-NFs へペーストがうまく浸透することがわかったため、ITO-NFs を用いる場合は 18NR ペーストを使用し光電極を作製することにした。（第 6 章を参照）

3.2 TiO₂ ナノ粒子ペーストの TCO-NFs への挿入

基板として TNO-NFs には FTO/ソーダライムガラス (30 × 20 mm²) を、ITO-NFs には ITO/ソーダライムガラス (30 × 20 mm²) を用いた。はじめに、TCO 基板表面の不純物を取り除くためにアセトン→エタノール→蒸留水の順で 10 分間ずつ超音波洗浄を行った。洗浄後すぐに窒素ガスを吹きつけて表面を乾かしたのち、成膜を行った。

基板上に直接 NFs を成膜すると、焼成時に NFs の収縮によって NFs 膜が基板から浮いたり剥がれたりするため、NFs を基板に固着させるために図 3.2 に示した前駆体溶液 [10] を TNO-NFs と ITO-NFs に対してそれぞれ 2 種類準備し、あらかじめ TCO 基板上にスピコートしたのち NFs を成膜した。TNO-NFs については、固着液 1 は TNO-NFs 原料液をエタノールに 1 : 5 で溶解させたもので、固着液 2 は PVP をエタノールに溶解させたものである。ITO-NFs では、固着液 1 は ITO-NFs の原料液、DMF とエタノールを質量比 1 : 3 : 2 で溶解させたもので、固着液 2 は ITO-NFs 原料液作製の溶液 B、DMF とエタノールを質量比 1 : 4 : 22 で溶解させたものである。

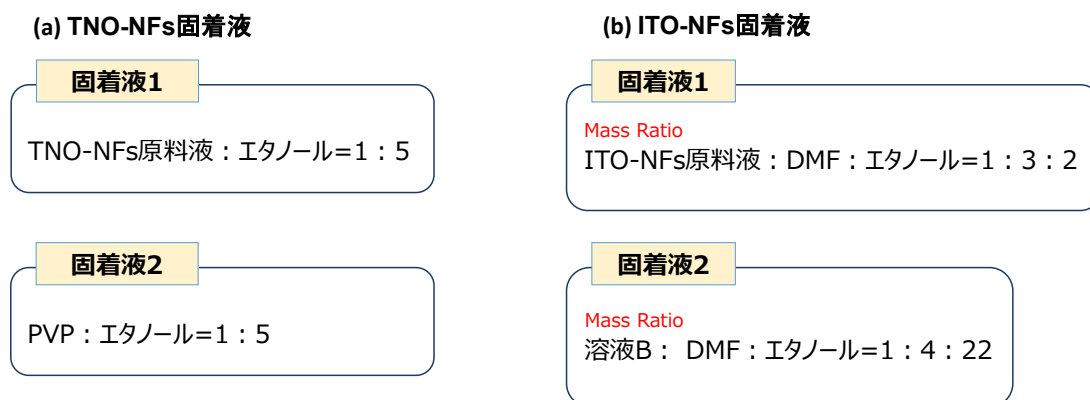


図 3.2 固着液の組成 : (a) TNO-NFs, (b) ITO-NFs.

まず、TCO 基板上に NFs 固着層をスピコート法を用いて成膜した。マスキングで 20 × 20 mm² に露出させた部分に固着液 1 を滴下し、マニュアルスピナ (ABLE 製, ASS-301) を用いて、2500 rpm で 1 分間スピコートした。その上に、固着液 2 を滴下し、1000 rpm で 10 秒間スピコートを行い固着層とした。固着層を成膜した TCO 基板を電界紡糸装置のプレートコレクターに置き、TNO もしくは ITO-NFs の原料溶液を用いて、40 秒間 NFs の成膜を行い、それぞれ 500 °C, 2h; 450 °C, 2h 焼成した。

挿入型 DSSC の作製手順を図 3.3 (b) に示す。比較として通常型 DSSC の作製手順は図 3.3 (a) に示している。焼成後の NFs 膜は、まずメンディングテープ（住友スリーエム, SCOTCH 810-3-24）で露出面積が $5 \times 5 \text{ mm}^2$ になるようにマスキングを行った。その後、 TiO_2 ペーストを NFs 膜上に滴下し、溶媒の蒸発を防止するためにカップをかぶせ、20 分間放置し自然浸透させた。それを端を水磨ぎペーパーシート（住友スリーエム, 粒度 # 400）とダイヤモンドペーストで研磨したスライドガラス（松浪硝子工業, S1214）を用い、スキージ法により薄く延ばした。スキージ法とは、調製したペーストを基板に均一に塗布する方法の一つであり、大がかりな装置を必要とせず容易に成膜が可能であることから、色素増感太陽電池の TiO_2 多孔膜 [81, 82] の成膜時に一般的に使用されている。

スキージ法で成膜したあと、 80°C のホットプレート上で 10 min 乾燥させた後テープを剥がし、 200°C で 5 min、 500°C で 35 min と段階的に昇温して焼成し、その後 60 min かけて自然冷却した。マスクテープを用いて成膜すると TiO_2 の縁が盛り上がっている可能性があるため、縁部分を削って約 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の面積にし、マイクロ스코プ（Hirox, KH-1300M）で拡大し正確な膜の面積を測定した。

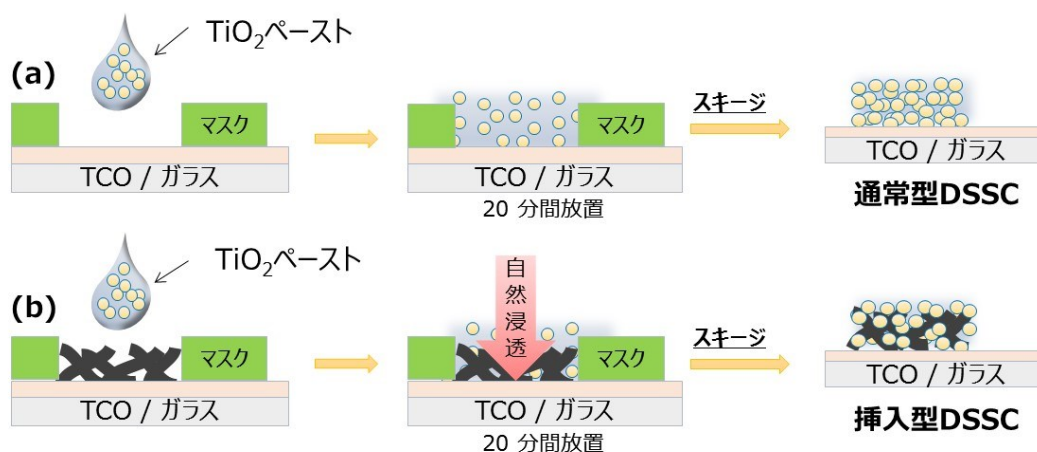


図 3.3 DSSC の作製手順: (a) 通常型, (b) 挿入型.

本研究で用いた DSSC 電極の構造を図 3.4 にまとめた。TNO-NFs の場合は FTO/ガラス基板上に TNO-NFs を挿入した P25 ナノ粒子多孔膜を作製した。その際、TNO-NFs と FTO の結合を強め、漏れ電流を抑制するため、FTO 基板の上に TNO バッファ層を成膜した。

ITO-NFs の場合は TNO バッファ層を用いると、ITO-NFs/TNO バッファ層の間にエネルギー障壁が形成され、光励起キャリアが ITO-NFs から TCO 基板への移動を妨害するおそれがあるため、TNO バッファ層は成膜せず、FTO/ガラス基板もしくは ITO/ガラス基板の上に ITO-NFs を挿入した 18NR ナノ多孔膜を作製した。ITO-NFs の場合 18NR ペーストを用いたのは、18NR ナノ粒子のより小さい粒径を有する特徴を生かして DSSC セルの性能向上を目指したためである。TNO コーティング膜 ITO-NFs の場合に平均粒径が 400 nm の反射層を用いた理由も DSSC セルの性能向上を図るためであった。TiO₂ コーティング膜 ITO-NFs の場合は ITO-NFs と FTO 基板との接続問題が懸念されたため、ITO-NFs と同材質の ITO 基板を用いることにした。

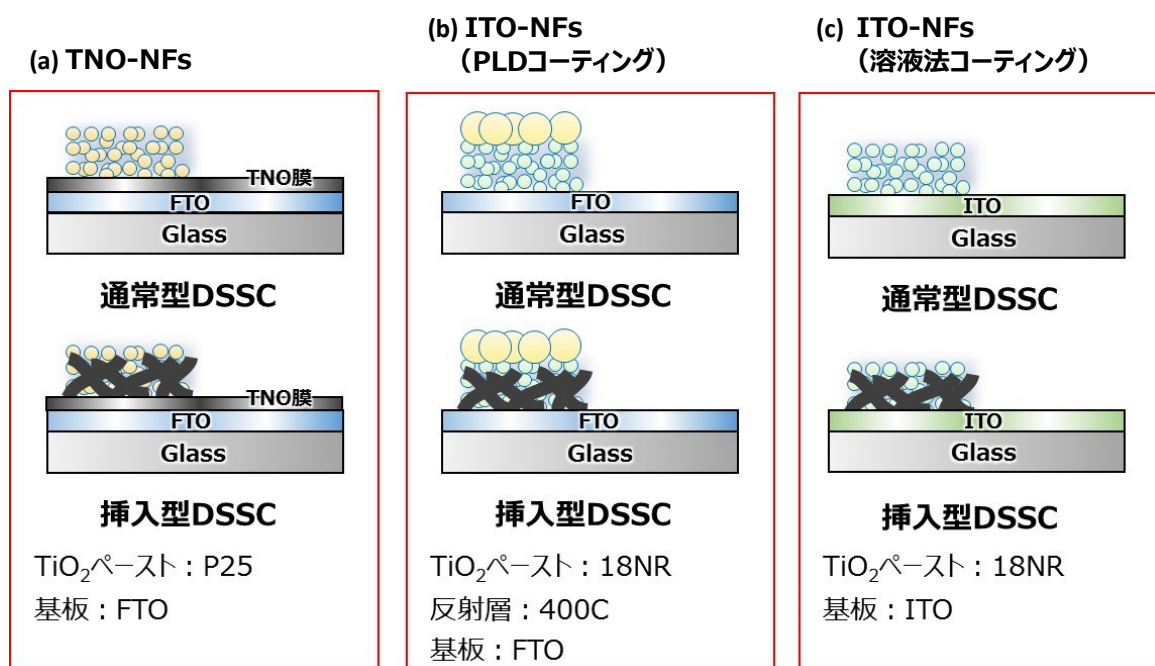


図 3.4 本研究で用いた DSSC 電極の構造 : (a) TNO-NFs, (b) ITO-NFs (PLD コーティング) , (c) ITO-NFs (溶液法コーティング) .

3.3 増感色素の吸着

作製した TiO_2 多孔膜電極を電気炉にて 120°C で温め表面に吸着している水分を除去した後、N719 色素 (Dyesol 製) を 0.3 mM に希釈したエタノール溶液の入ったプラスチック容器に入れ、 40°C に保たれた電気炉中に 20 時間放置することで色素吸着を行った [83]。電気炉中で色素を吸着させるのは、気温によって吸着量に差が出ないようにするためである。また、取り出した TiO_2 多孔質電極はアセトニトリル (和光純薬製, 99.5%) で軽く洗うことで、吸着せずに浮いている色素を取り除いた。

3.4 DSSC の組み立て

対極には、FTO/ソーダライムガラス基板に白金をスパッタしたものを用いた。白金対極を用いる理由として、

- i) 電解液の主成分であるヨウ化物からの腐食を抑える
- ii) FTO などの透明電極よりも抵抗が小さいので、変換効率が增加する
- iii) 作用極からの入射光を反射し再び作用極に光を当てることで光収集効率が增加するなどが挙げられる。

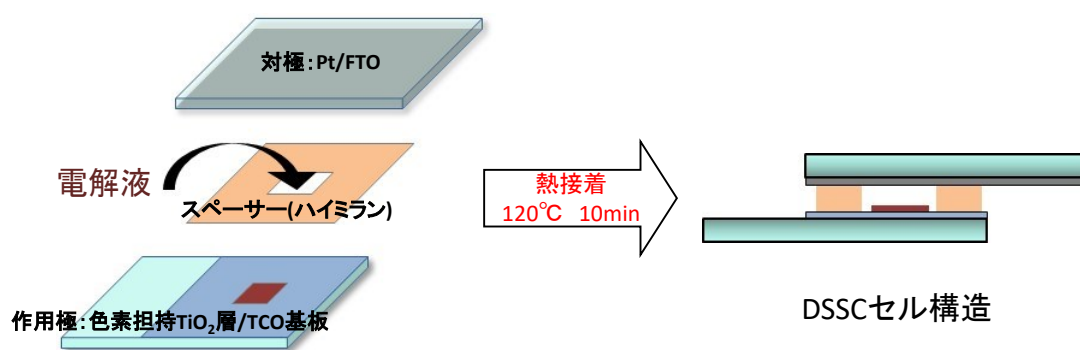


図 3.5 DSSC の作用極と対極の組み立て過程.

図 3.5 のように、まず、スペーサーとなるハイミラン（ペクセルテクノロジー社製）をシリコン樹脂を使って作用極側に接着させ自然乾燥させる。その後、ヨウ素電解液（Dyesol 製, EL-HSE）を滴下し白金対極をかぶせ、クリップにより作用極と白金対極をはさんだ状態で 120 °C にした電気炉に 10 分間加熱することで熱圧着させた。ハイミランは 100 °C 以上で溶けるため、冷却することで基板同士を接着させることができる。

第 4 章 評価方法

4.1 作用電極薄膜の表面及び断面構造の評価

作製した NFs や薄膜の表面形状及び膜厚を調べるために FE-SEM（日立製, SU-70）、NFs の細部構造を観察するために TEM（日本電子製, JEM-3010）を用いて観察した。TEM 用の試料は、Ni グリッドメッシュ（応研商事, 300 メッシュ, 径 3.0 mm 角孔）上に、電界紡糸法で NFs を紡糸したあと焼成して作製した。FE-SEM で電極断面を観察する際には、基板を薄膜ごとガラス切りで切断し切断面を観察した。

NFs の結晶構造を調べるために、X 線回折装置（PANalytical 製, X'Pert PRO MPD）を用いた。X 線発生源に Cu、フィルターに Ni を使用し、加速電圧 45 kV、放電電流 40 mA、スキャン速度 0.1412 deg/sec で測定を行った。また、薄膜中の Nb 含有量を調べるために FE-SEM（日立製, SU-70）で EDX を用いて、加速電圧 15 kV で定量分析を行った。

4.2 光電気化学測定

4.2.1 J - V 測定

J - V 測定は DSSC の性能を評価する最も重要で、基礎的な測定である。測定系の概略図を図 4.1 (a) に示す。電気化学測定システム（Hokuto Denko 製, HZ-5000）のサイクリックボクタンメトリーモードで測定を行った。擬似太陽光（分光計器社製, KP-3202, AM1.5, 100 mW/cm²）を照射することで発生する起電力とは逆極性の電圧を時間的に変化させながら印加した。測定より得られた曲線の例を図 4.1 (b) に示す。

図 4.1 (b) のような J - V 曲線から開放電圧 V_{oc} 及び短絡電流密度 J_{sc} を得ることができる。また、電流-電圧曲線よりフィルファクター FF を以下のように算出することができる。

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (4.1)$$

ここで J_{max} と V_{max} は最大出力 P_{max} を与える電流密度と電圧で、 FF より DSSC のエネルギー変換効率 η を光照射エネルギー W_{ph} を用いて以下のように算出することができる。

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{W_{ph}} \quad (4.2)$$

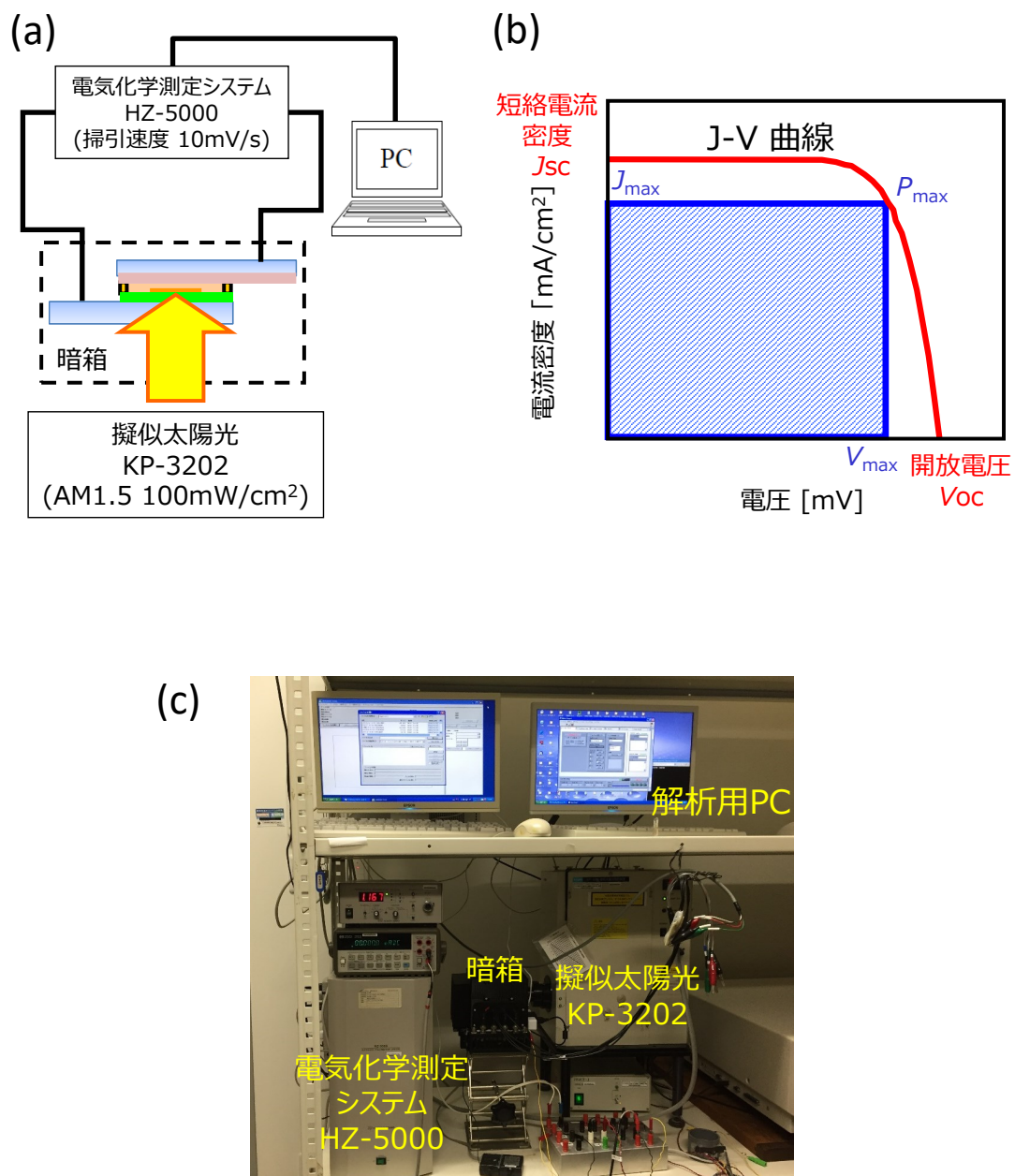


図 4.1 J - V 測定 of (a) 測定系の概略図, (b) J - V 曲線の例と (c) 装置の写真.

4.2.2 パルス光応答測定

作製した DSSC の光励起キャリアの寿命や、拡散の動的特性を調べるためにパルス光応答測定を行った [84–88]。測定装置の構成を図 4.2 に示す。Q スイッチ Nd:YAG パルスレーザー (Spectra Physics, GCR-130-10, 基本波波長 : 1064 nm) を非線形光学結晶を通して 2 倍高周波の波長 532 nm に変換し、直径 7 mm のレーザービームを球面平凹レンズ、球面平凸レンズと干渉フィルター (532 nm 通過) で広範囲 (直径 < 20 mm) に光強度が均一になるよう広げ、虹彩絞りで DSSC セル全体にレーザービームが当たるよう調整したのち、パルス幅 7 ns のレーザーパルスを 1 パルスだけ DSSC セルに照射した。照射光強度はパワーメーターで $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ に調整した。DSSC セルにバイアス光として LED 光を照射し電位を 400 mV 程度で安定させた。LED 光を照射することで、光励起キャリアで酸化チタンのトラッピングサイトを補償し、キャリア移動が阻害されることを防止した。

電位応答測定では直接 WE-CE 電極間の電位を Q スイッチ ON のタイミングで出るトリガーを使ってデジタルオシロスコープ (日本テクトロニクス, DPO 2012) で観察し、時間レンジを変えて各過程を時間分解して測定を行った。電流応答測定では、セルとデジタルオシロスコープの間にポテンシオスタット (北斗電工, HA-301, 時定数 $1 \mu\text{s}$) を挟み、バイアス光を照射した状態で WE-CE 間の電位を 400 mV に制御することで、等価的に負荷ゼロの状態を作って測定を行った。ポテンシオスタットが WE-CE 間に流した電流値の時間変化をデジタルオシロスコープで測定した。

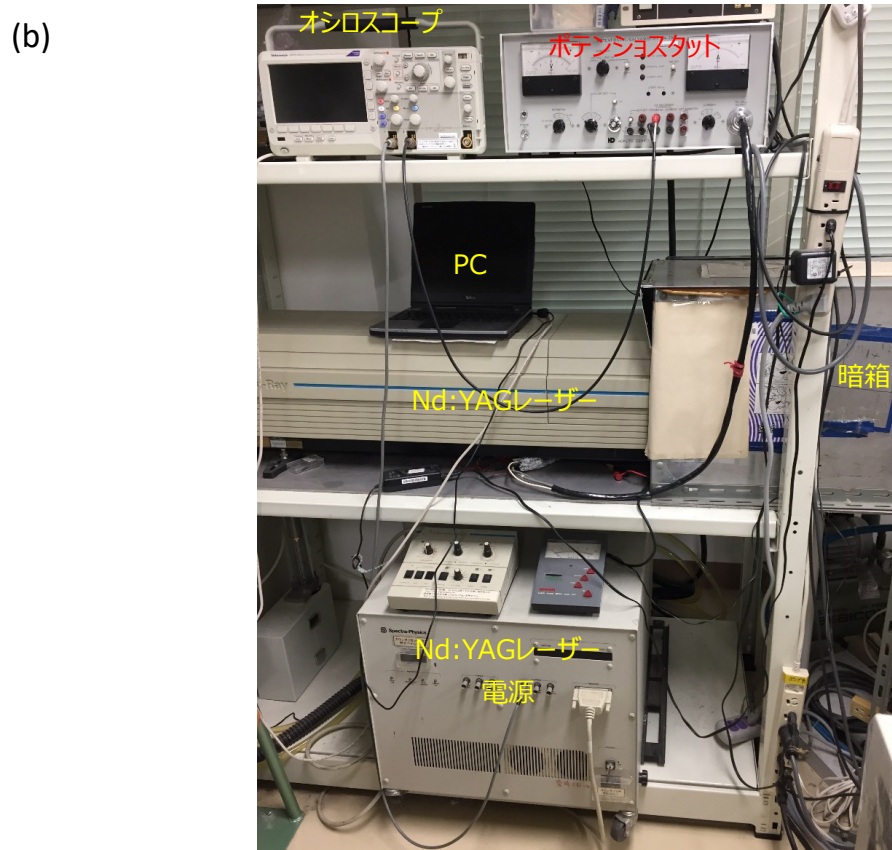
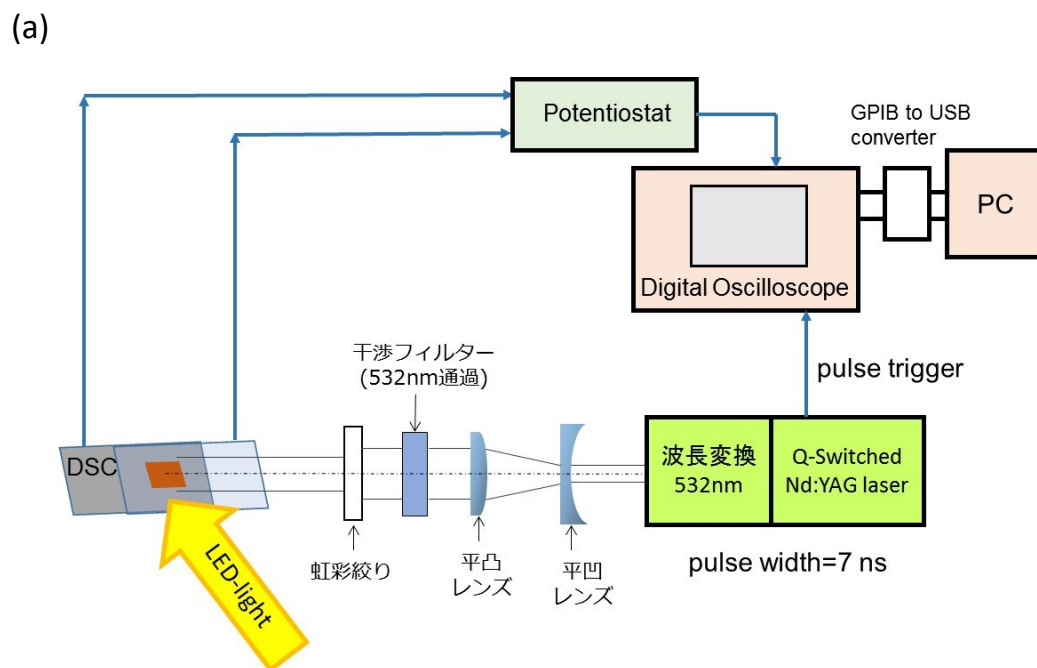


図 4.2 レーザーパルス光励起法の測定装置の (a) 構成図と (b) 装置の写真.

4.2.3 電気化学インピーダンス

定常発電状態での J - V 曲線には現れにくいですが、DSSC には固相、液相および固-液界面など大きく分けて 4 つのインピーダンス要素が存在する。それぞれ界面における遅い電極反応、化学反応及び拡散が、全て電子の流れの障害となり、これらが、交流電気回路中の抵抗やキャパシタ等に類似したものと考えることができる。4 つのインピーダンス要素が作用極の構造によってどのように変化するかを測定するために交流インピーダンス測定を行った。測定系の概略図を図 4.3 (a) に、DSSC の測定結果の例を図 4.3 (b) に、交流インピーダンス測定における DSSC の等価回路 [48] を図 4.3 (c) に示す。測定は電気化学アナライザー（プリンストンリサーチ, VersaSTAT 4）の Impedance モードで行った。電極に過電流が流れると電極が破壊される可能性があるため、擬似太陽光（三永電機, XES-40S1, AM 1.5, 100 mW/cm²）を照射し、発生した開放電圧 V_{oc} に周波数 0.1 Hz~20 kHz の 10 mV の交流電圧を重畳し、WE と CE の間に流れる交流電流からインピーダンスを求めた。

色素増感太陽電池内には大きく分けて 3 つのインピーダンス要素が存在する。1 つ目は対極に使用している白金と電解質の界面、2 つ目は作用電極に使用している酸化物半導体 (TiO₂) 内の酸化チタンナノ結晶同士の粒界と色素、及び電解質との界面、3 つ目は電解質の電極近傍での電子挙動によるインピーダンスである。電子の受け渡しが活発に行われている界面ではインピーダンスの抵抗成分が小さく、そうではない界面などではその成分は大きく現れると考えられる。

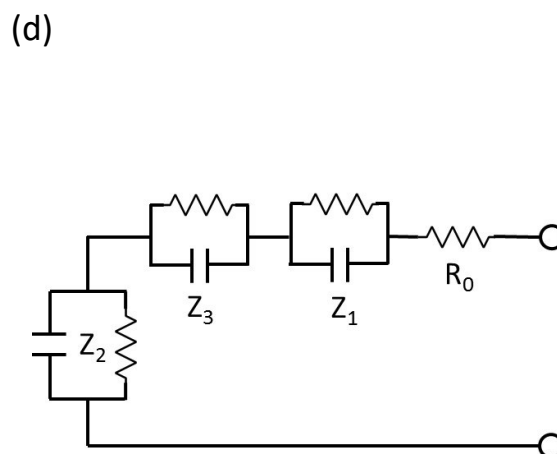
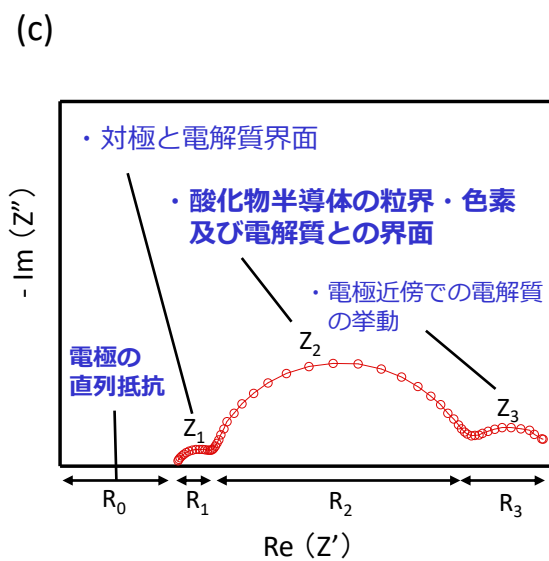
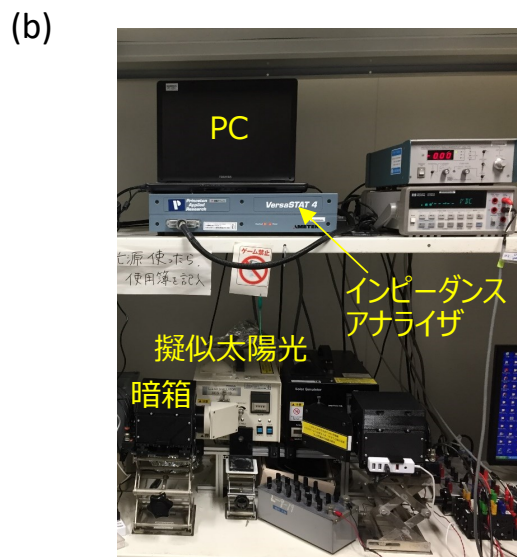
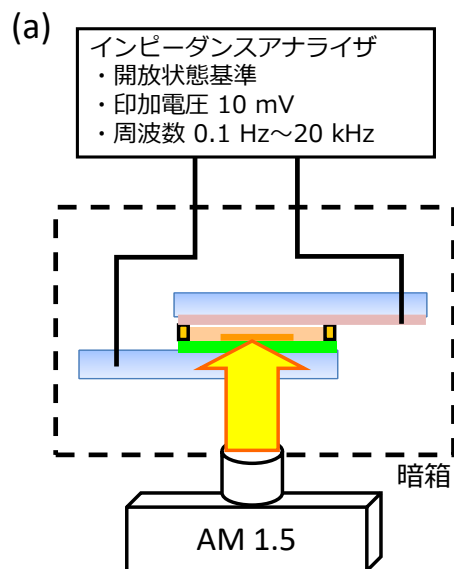


図 4.3 交流インピーダンス測定 of (a) 測定系の概略図, (b) 測定結果の例と (c) 等価回路.

第 5 章 TNO-NFs の混入効果

5.1 PEG 混合量による変化

多孔剤成分であるポリエチレングリコール（PEG）は、加熱により消滅し空孔を形成するため、多孔性の TiO_2 色素担持層の作製には欠かせないものである。

図 5.1 に PEG の混合量が異なる TiO_2 多孔膜の断面の SEM 画像を示す。断面 SEM 画像から、PEG の混合量が 1 g のとき、 TiO_2 膜で多数の空孔が確認でき、 TiO_2 ナノ粒子が個々に分離されている様子が見える。しかし、PEG の混合量が 0.5 g のときは空孔は確認できるが TiO_2 粒子密度が大きくなり、PEG の混合量が 0 g のときは空孔も少なく、 TiO_2 粒子の凝集が多く発生していた。

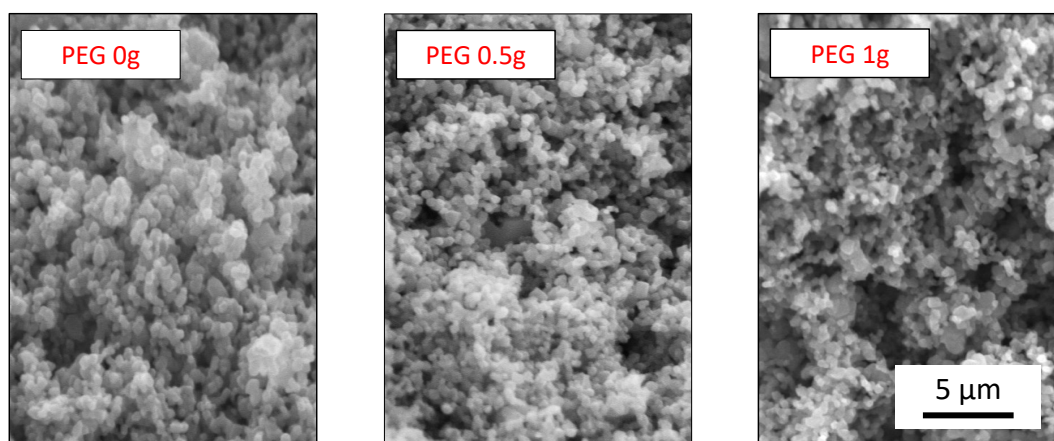


図 5.1 通常型 DSSC における PEG の混合量が異なる TiO_2 多孔膜の断面 SEM 画像。

PEG は多孔膜形成の役割のほか、PEG 水溶液の増粘作用もあることから、P25 ペーストを TCO-NFs のネットワーク中に挿入させるには、PEG の混合量を減らし P25 ペーストの粘度を下げる必要がある。まず、PEG の混合量による DSSC の発電特性変化を調べるため、PEG の混合量が 0.3~1 g の P25 ペーストを調製し、TCO-NFs を混入していない「通常型」の DSSC を作製した。

DSSC の擬似太陽光照射下での J - V 曲線から求めた短絡電流密度 J_{sc} 、開放端電圧 V_{oc} 、フィルファクター FF 、変換効率 η の PEG の混合量による変化を図 5.2 に示す。

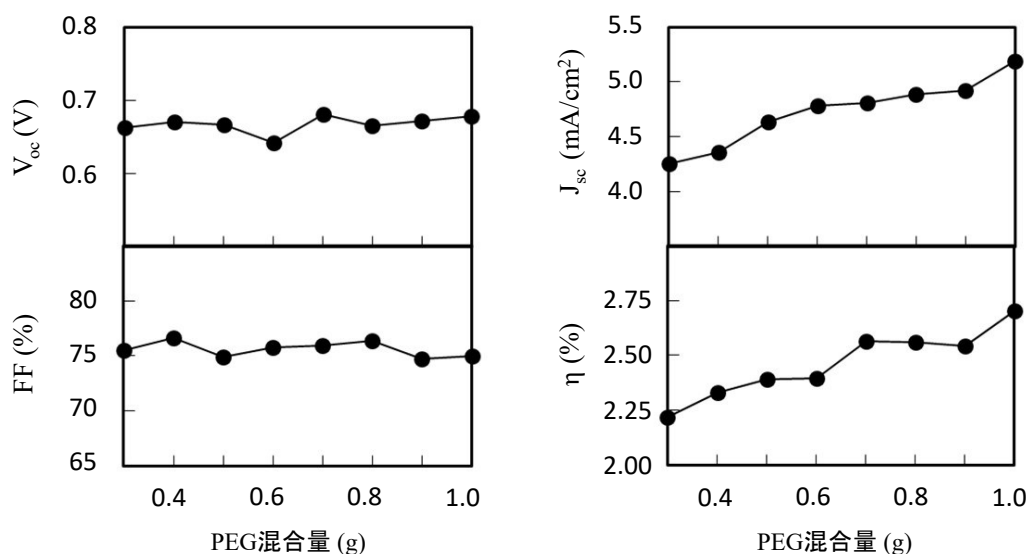


図 5.2 PEG の混合量が異なる通常型 DSSC の J - V 曲線より求めた (a) 開放端電圧 V_{oc} , (b) 短絡電流密度 J_{sc} , (c) フィルファクター FF , (d) 変換効率 η の PEG の混合量による変化.

J - V 測定の結果から、P25 ペーストの通常の PEG の混合量 1.0 g まで増量させたとき、 J_{sc} は PEG の混合量とともに増加し、その結果 η も同様に増加した。これは、PEG の混合量を増加させると TiO_2 多孔膜の空孔が多くなって、比表面積が増加し、 TiO_2 表面への色素担持量の増加によって吸光度が増大し、 J_{sc} が上がったためだと考えられる。それに対して V_{oc} と FF は PEG の混合量に対して大きな変化はなかった。

P25 ペーストの粘度が高いと、 μm オーダーの隙間を持つ TNO-NFs のネットワーク中への浸透力が落ちてしまう。そのため、PEG の混合量を変化させ、TCO-NFs へ浸透させて作製した膜の断面を FE-SEM (日立製, SU-70) 装置で観察した。図 5.3 に示した膜の断面 SEM 画像から、PEG 混合量が 1 g のときは粘度が高いため、 TiO_2 ナノ粒子が TNO-NFs 中に浸透できずに、NFs 膜を上から潰し、 TiO_2 ナノ粒子からなる色素担持層は FTO 基板から浮いていることが確認できた。逆に、PEG 混合量が 0.5 g のときは、 TiO_2 ナノ粒子が FTO 基板表面まで浸透でき、NFs と TiO_2 ナノ粒子が絡まった混合膜構造になっていることが確認できた。したがって、以降は PEG 混合量を 0.5 g にして挿入型 DSSC を作製することにした。

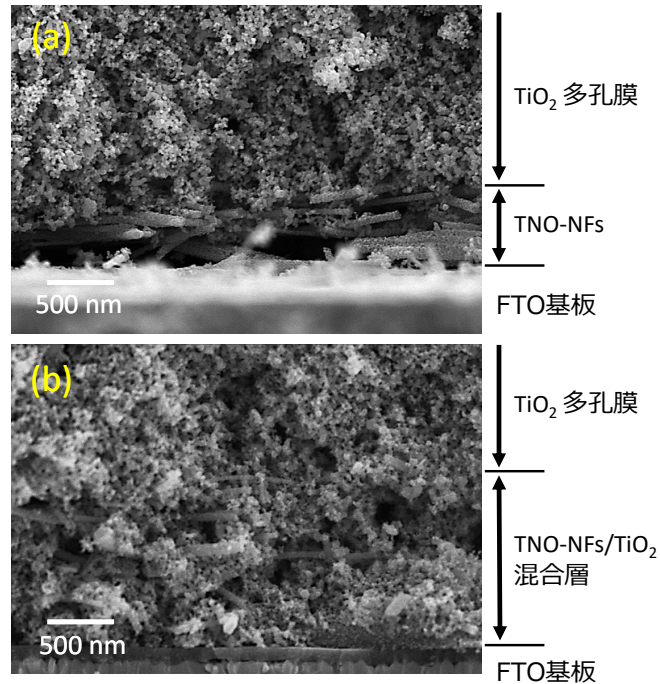


図 5.3 PEG の混合量が異なる TNO-NFs 挿入型電極の断面 SEM 画像. PEG 混合量 (a) 1 g と (b) 0.5 g.

5.2 2 次 TNO-NFs の形状変化

まず、1 次 TNO-NFs の切断と分散を試みた。1 次 TNO-NFs をアルミホイル上に成膜した後、電気炉の中で 250 °C で 30 分間仮焼成し、ひきつづき 500 °C で 2 時間本焼成を行った。焼成後の 1 次 TNO-NFs のシートをスクリー管瓶にかき集め、エタノール中に分散させ、スターラーで一晩攪拌したものと超音波振動を 30 min を印加したものをそれぞれ FTO 基板上に溶液を滴下して、溶媒を蒸発させ、SEM で NFs の状態を観察した。その SEM 画像を図 5.4 に示す。スターラーで一晩攪拌処理したものは、NFs シートの切れたところが見られるが、細かい破片に割れていて NFs シートのネットワーク構造はそのまま残っていた。一方、超音波振動処理したものは、NFs シートのネットワーク構造は壊れて NFs が一本一本に分かれ、平均長さ約 5 μm 程度で短く切れていることがわかる。そのため、NFs の切断方法としては超音波処理が適切であるとわかった。

次に、1 次 NFs が均一に分散され、2 次 NFs 作製に適した粘度を持つ原料液を得るために、添加する PVP 量を調整した。図 5.5 に PVP 量による 2 次 TNO-NFs の原料液の写真を示す。PVP を加えないときは 1 次 NFs の沈殿が見られるが、PVP 量の増加により原料

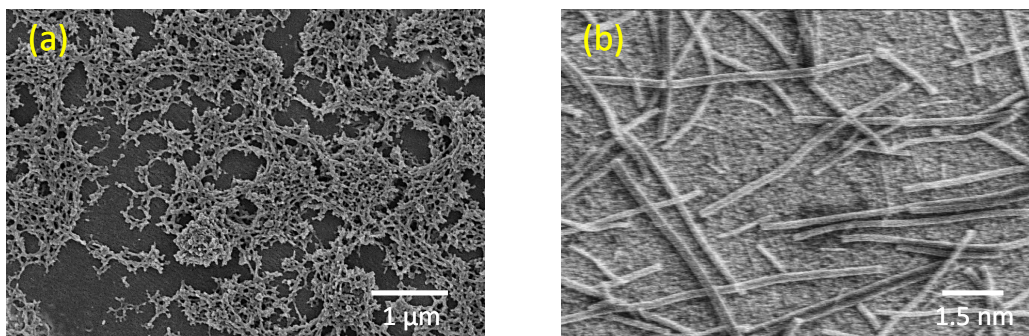


図 5.4 切断処理後の TNO-NFs の SEM 画像. (a) スターラー攪拌処理したものと (b) 超音波振動を印加したものの。

液の色が白くなり、PVP 量が 0.10 g/ml のときは、沈殿が見られず均一な溶液になっていることがわかる。これは、PVP 量の増加により溶液の粘度が増すことで、NFs の沈降速度が顕著に減少したためだと考えられる。しかし、これ以上に PVP 量が多すぎると粘度が高すぎて NFs の分散を妨げ、スピニングにも適さなくなるため、PVP 量は 0.10 g/ml に設定することにした。短い TNO-NFs を溶液中によく分散させるため、スターラーで一晩攪拌した。

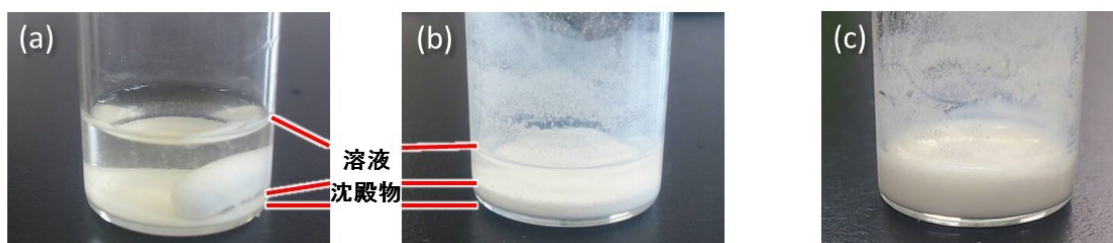


図 5.5 PVP 量による 2 次 TNO-NFs の原料液の状態. PVP (a) 0 g, (b) 0.05 g/ml, (c) 0.10 g/ml.

原料となる 1 次 TNO-NFs 膜の厚さを紡糸時間で変化させ、TTIP を添加しない 2 次 TNO-NFs (TTIP 無) と添加した 2 次 TNO-NFs (TTIP 有) の原料液を作製し、再度紡糸した。得られた 2 次 TNO-NFs の SEM 画像を図 5.6 に示す。原料液の作製の際、PVP 量は 0.10 g/ml とした。

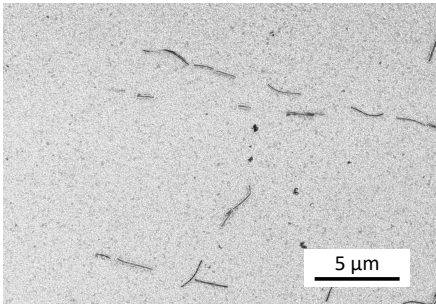
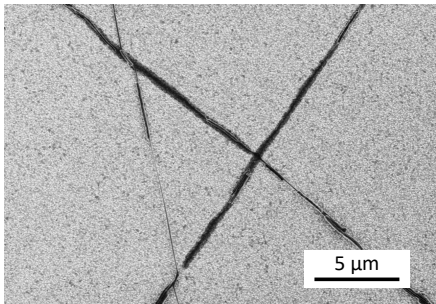
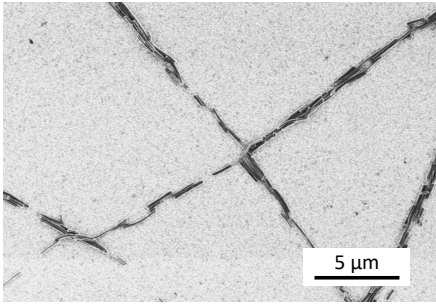
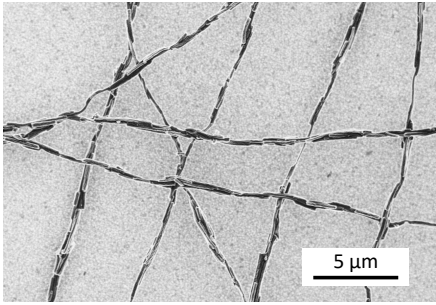
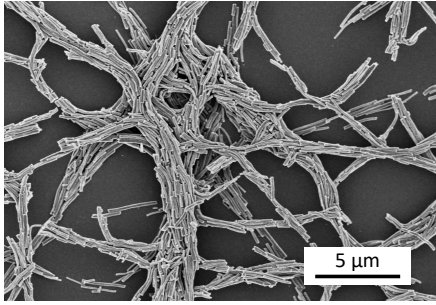
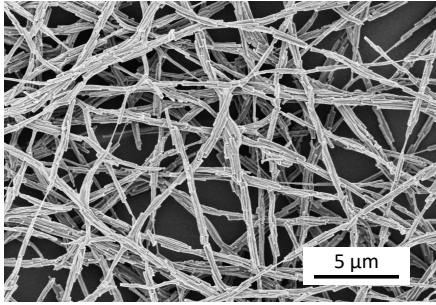
1 次 TNO-NFs 量	TTIP 無	TTIP 有
紡糸 20 分		
紡糸 40 分		
紡糸 60 分		

図 5.6 1 次 TNO-NFs の紡糸時間と TTIP の有無による 2 次 NFs の形状の変化.

紡糸時間の増加によって、1次 TNO-NFs 量の増加とともに2次 TNO-NFs のネットワークを形成する1次 TNO-NFs 同士の繋がりが改善されていき、紡糸時間60分では2次 NFs の直径が大きくなり、1次 TNO-NFs 同士が密に繋がっていることがわかる。しかし、TTIP 無の場合は成膜時間の増加につれ、1次 TNO-NFs が凝集して太くなっていることがわかる。これは、TTIP が添加されないと TNO-NFs 同士の接着作用がなく、長さ方向にずれやすくなり、短い1次 TNO-NFs 同士がファンデルワールス力による凝集を起こしやすくなったためだと考えられる。その結果、NFs のネットワークが破断していることがわかる。以上のことから、2次 TNO-NFs のネットワークを作製するには TTIP を混入する必要があることがわかった。

5.3 1次, 2次 TNO-NFs 膜の表面及び断面構造の評価

図 5.7 (a) (b) に1次, 2次 TNO-NFs 膜の表面及び挿入型 DSSC にしたときの TiO_2 多孔膜の断面を FE-SEM 装置で観察した SEM 画像を示す。

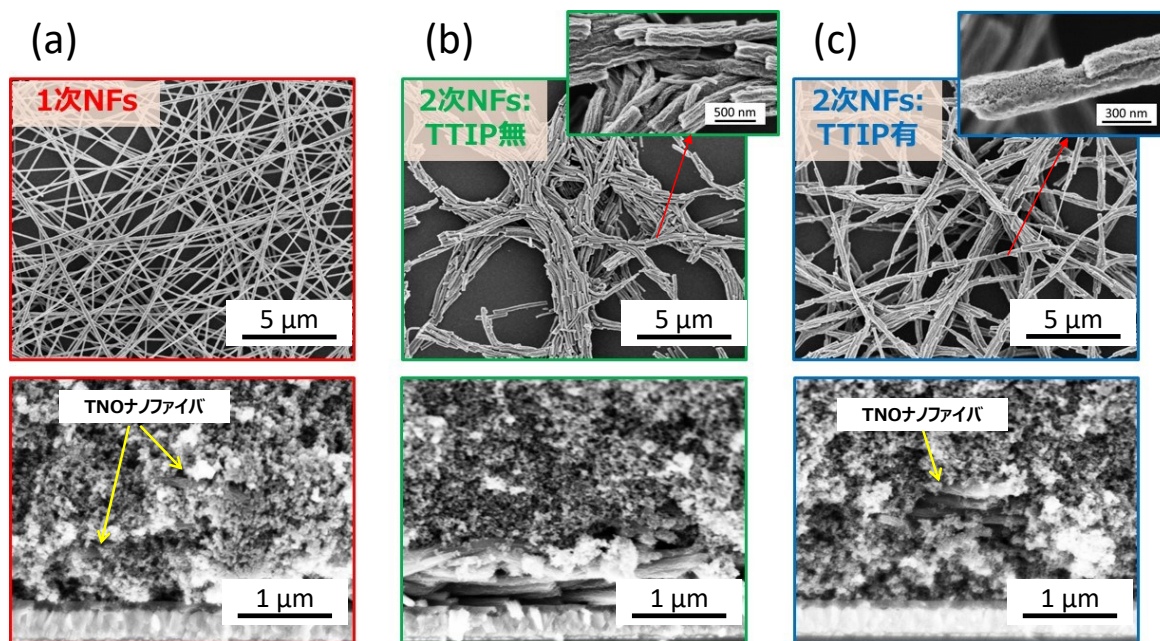


図 5.7 1次, 2次 TNO-NFs 膜の SEM 画像. (a) 1次 TNO-NFs, (b) TTIP 無の2次 TNO-NFs, (c) TTIP 有の2次 TNO-NFs.

1次, 2次 TNO-NFs 膜を用いて挿入型 DSSC にすると、図 5.7 (b) の NFs の密度が高い TTIP 無の 2次 TNO-NFs の場合は TiO_2 ナノ粒子層によって NFs 膜が押しつぶされているが、ほかの 2種類の TNO-NFs では上部から浸透した TiO_2 ナノ粒子が NFs 間のすき間を透って FTO 基板まで浸透していることが確認できる。そのため、TTIP 有の 2次 TNO-NFs の挿入型 DSSC の特性を 1次 TNO-NFs と比較することにした。ここで用いた NFs 膜の厚さは $1\ \mu\text{m}$ 程度であり、 TiO_2 多孔膜の平均膜厚 $6\ \mu\text{m}$ に比べ薄い。FTO 基板上に NFs 膜を厚く成膜すると、焼成時に生ずる膜の収縮によって膜の剥離が起こる。FTO 基板上に固着液を塗布し、その上に直接紡糸した場合、剥離現象が起きない NFs の厚さは $1\ \mu\text{m}$ 程度が限界であったため、ここでは、NFs 膜の厚さは $1\ \mu\text{m}$ とし、その効果を調べた。

図 5.8 に 1次, 2次 TNO-NFs 膜の構造の模式図を、表 5.1 に SEM 画像により計算した NFs の平均直径、TNO-NFs と FTO 基板の表面積比、膜厚 $1\ \mu\text{m}$ の TNO-NFs の空間充填率を示す。表面積比は NFs の直径と SEM 画像中の NFs のトータルの長さより計算した。1次 TNO-NFs 膜の表面積は FTO 基板の 1.7 倍、2次 TNO-NFs 膜は 1.6 倍であった。NFs の表面積比がそれほど大きくないのは、NFs の密度が小さく、空間充填率が 2次 TNO-NFs 膜で 14.2 %、1次 TNO-NFs 膜で 5.3 %しかないためである。また、2次 NFs の空間充填率が 1次 NFs の約 2.6 倍であるのは NFs の直径が太くなったことが主な要因である。

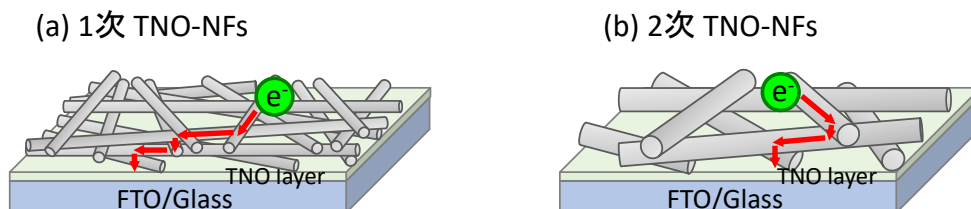


図 5.8 1次, 2次 TNO-NFs 膜の構造の模式図.

表 5.1 SEM 画像から計算した 1 次, 2 次 TNO-NFs の構造パラメータ.

	平均直径 (nm)	表面積比 (%)	空間充填率 (%)
1 次 TNO-NFs	126	170	5.3
2 次 TNO-NFs	360	160	14.2

電界紡糸法で作製した 1 次, 2 次 TNO-NFs の細部構造を TEM によって観察した。TEM 像と制限視野電子回折 (SAED) パターンを図 5.9 に示す。TEM 像からわかるように、NFs は直径 20 nm 程度の粒子から形成され、2 次 TNO-NFs は 1 次 NFs が緊密に再結合され、その表面が TTIP からできたナノ粒子で覆われていた。また SAED パターンから 1 次, 2 次 TNO-NFs とともに、結晶構造はアナターゼ型であり、ランダムな配向をしていることがわかる。1 次 TNO-NFs のリング状のハローパターンに比べ、2 次 NFs ではより鋭い回折スポットが見られることから、2 次 NFs は 2 回焼成過程を経ることで、1 次 NFs より結晶性が改善されたことが示唆される。

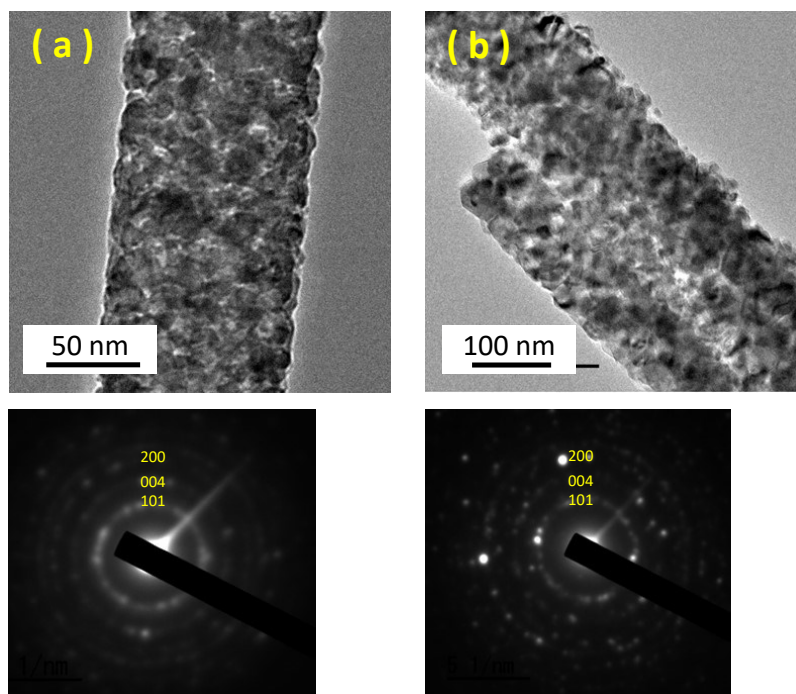


図 5.9 (a) 1 次と (b) 2 次 TNO-NFs の TEM 像及び SAED パターン.

1次, 2次 TNO-NFs 膜と TNO バッファ層/FTO 基板の X 線回折パターンを図 5.10 に示す。使用した TNO-NFs の試料は TNO バッファ層/FTO 基板上に成膜したため、リファレンスとして TNO バッファ層/FTO 基板も同時に測定した。どちらの NFs 膜も TiO_2 のアナターゼ型 101 回折ピークが確認できるが、NFs の密度が低く、ピーク強度が弱いため、1次, 2次 TNO-NFs の結晶性の比較は難しかった。

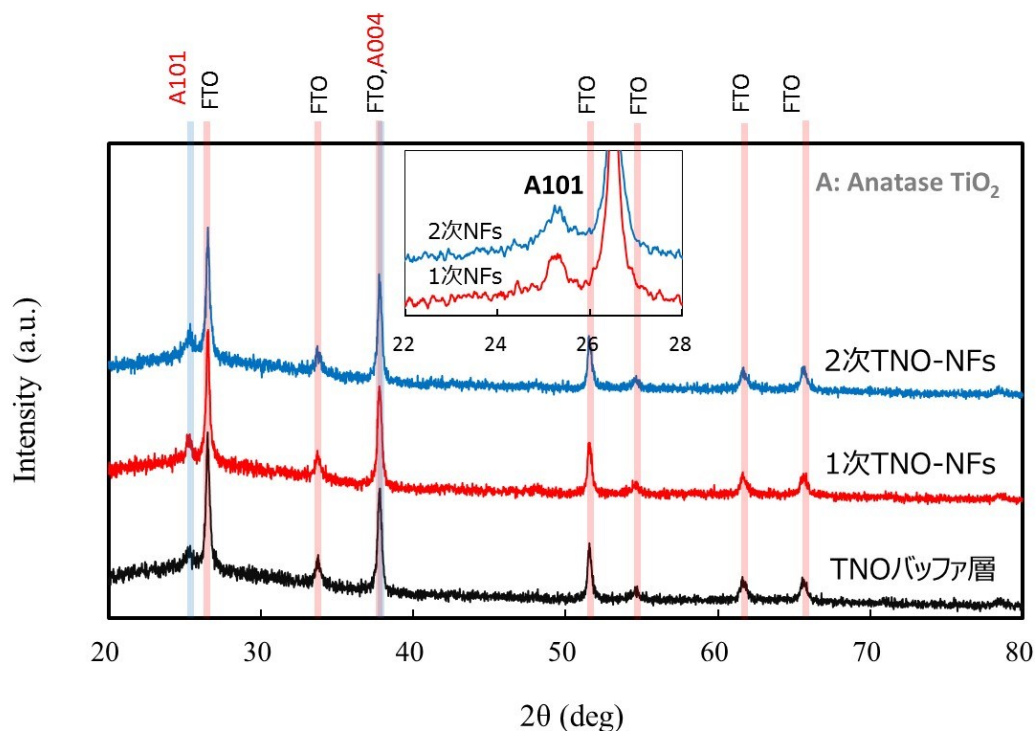


図 5.10 1次, 2次 TNO-NFs 膜と TNO バッファ層/FTO 基板の XRD 回折パターン。

5.4 J - V 特性

TNO-NFs の構造による DSSC の発電特性の変化を調べるため、1次, 2次 TNO-NFs を挿入した「挿入型」DSSC と挿入していない「通常型」DSSC を作製した。通常型, 1次, 2次 TNO-NFs の擬似太陽光照射下での DSSC の J - V 曲線を図 5.11 に示す。DSSC の擬似太陽光照射下での J - V 曲線から求めた短絡電流密度 J_{sc} 、開放端電圧 V_{oc} 、フィルファクター FF 、変換効率 η を表 5.2 にまとめた。

通常型に比べ、1次, 2次 TNO-NFs の挿入型 DSSC は、 J_{sc} がそれぞれ 31.3 %、28.6 %が上昇し、その結果 η がそれぞれ 29.3 %と 24.1 %が上昇した。その原因を調べるため、パルス光応答測定と交流インピーダンス測定を行った。

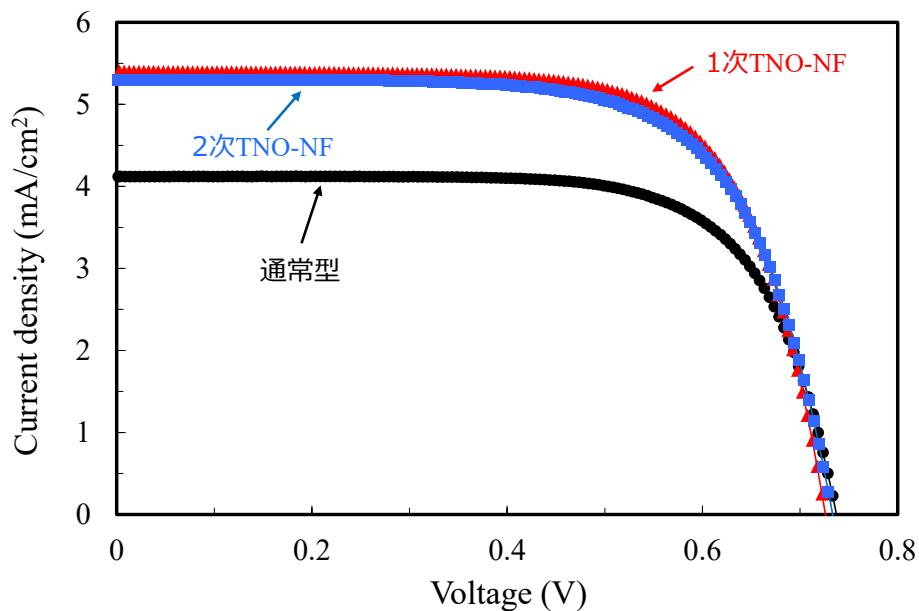


図 5.11 通常型, 1次, 2次 TNO-NFs の DSSC の擬似太陽光照射下での J - V 曲線.

表 5.2 通常型, 1次, 2次 TNO-NFs の DSSC の J - V 曲線から求めた各パラメータの値.

Name	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
通常型	0.74	4.12	71.0	2.15
1次 TNO-NFs	0.73	5.41	70.6	2.78
2次 TNO-NFs	0.73	5.30	68.9	2.67

5.5 パルス光応答特性 - 光電流応答

通常型, 1 次, 2 次 TNO-NFs の挿入型 DSSC のレーザーパルス光励起によるパルス光電流応答波形を図 5.12 (a) に示す。また、以下の式で求めた光励起キャリアの平均拡散速度 v_D を図 5.12 (b) に示す。

$$v_D = \frac{D}{t_D} \quad (5.1)$$

ここで D は色素担持 TiO_2 多孔質層の膜厚、 t_D は光励起キャリアが拡散に要した時間で、 10^{-3} s 以降での電流の減衰曲線の近似直線と時間軸の交点から求めた。パルス光によって励起された色素中のキャリアは、フェムト秒オーダーで TiO_2 ナノ粒子に直ちに注入される [21]。したがって、光電流が消失する時間 t_D は TiO_2 多孔膜の表面付近に注入された電子が、電位勾配に沿って TiO_2 多孔膜を通過した走行時間であると考えられる。

また、パルス光電流応答波形を時間積分し、励起電荷量 Q_{ph} を求め、以下の式から外部量子収率 EQE (External Quantum Efficiency) を求めた。

$$\text{EQE} = \frac{\text{光電流の電子数}}{\text{入射光の光子数}} \times 100 = \frac{Q_{ph}/e}{W_{ph}/h\nu} \times 100 \quad (\%) \quad (5.2)$$

ここで W_{ph} は波長 532 nm のレーザーパルス光の入射光エネルギーで、 $h\nu$ はレーザーパルス光の光子一個当たりのエネルギーである。

全体の時間領域において、TNO-NFs 挿入型の波形が通常型より大きい光電流値を持つことは、TNO-NFs ネットワークがキャリアコレクターの役割を果たしていることを示している。特に、 10^{-3} s 以下の時間領域において、1 次 TNO-NFs は他より大きい光電流値を持つ。この部分の光電流は膜全体の 1/5 を占める TNO-NFs と TiO_2 ナノ粒子の混合層で発生した光励起キャリアによるものとみなせるため、1 次 TNO-NFs は光励起キャリアに対してより高い収集効率を示していると考えられる。1 次 TNO-NFs が 2 次 TNO-NFs とほぼ同じ表面積を持っているものの、より密なネットワークを形成することで、TNO-NFs と TiO_2 ナノ粒子の混合層において、 TiO_2 ナノ粒子から 1 次 TNO-NFs への平均移動距離が短くなったため、その光励起キャリアの収集効率が向上したものと考えられる。また、2 次 TNO-NFs は空間充填率が大きいため、TNO-NFs と TiO_2 ナノ粒子の混合層では、 TiO_2 ナノ粒子の占有体積が減少し相対的に色素吸着量が少なくなったことも原因の一つだと予想される。しかし、2 次 TNO-NFs はより大きい直径をもち、結晶性も良いため、混合層の

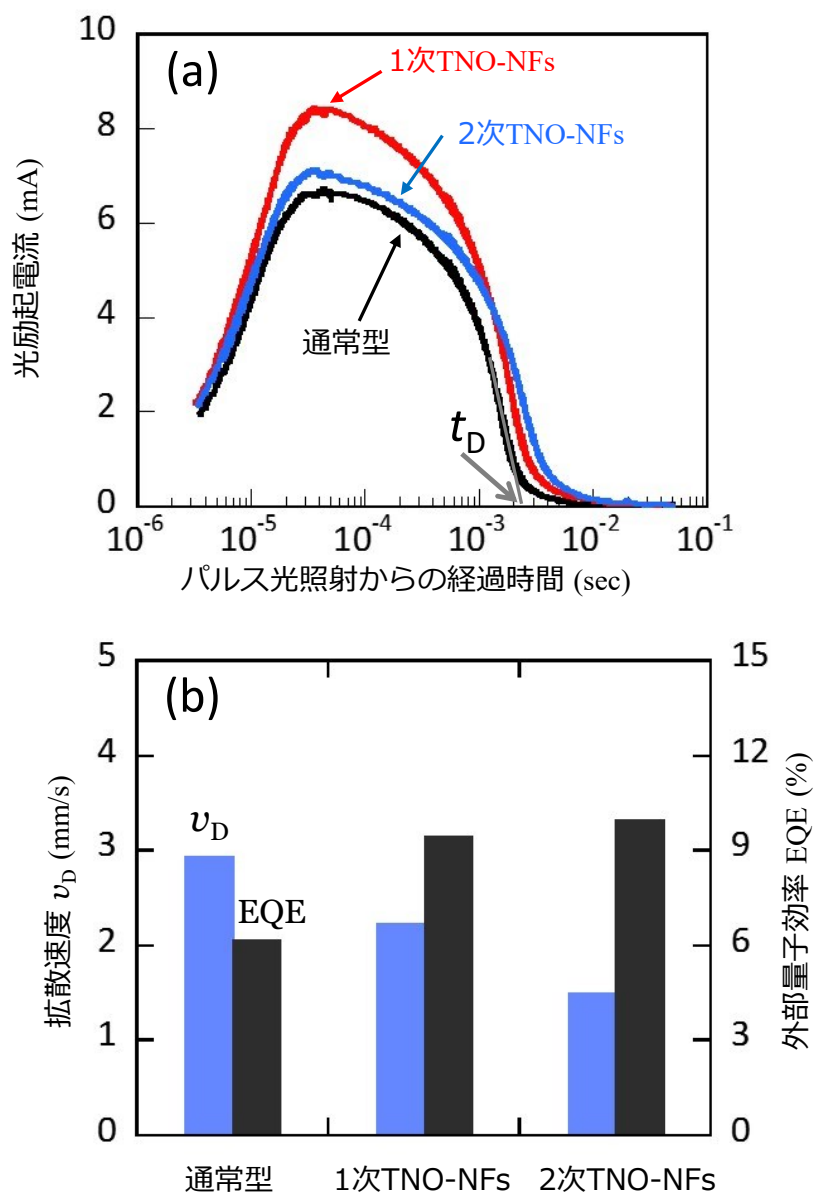


図 5.12 通常型, 1 次, 2 次 TNO-NFs の DSSC の (a) パルス光電流応答波形と (b) 平均拡散速度 v_D 外部量子収率 EQE の変化.

表面層から流れてきた光励起キャリアの再結合確率が減少することで、 10^{-3} s 以降では光電流値が 1 次 TNO-NFs より大きくなったと考えられる。

通常型, 1 次, 2 次 TNO-NFs の EQE の値は図 5.12 (b) のように、通常型に比べ、それぞれ 53.0 %と 60.6 %の上昇を示した。しかし、通常型に比べ 1 次, 2 次 TNO-NFs とともに拡散速度 v_D は低下した。その原因は、図 5.8 に示したように、NFs 膜は基板上に NFs のネットワークが 1 層 1 層積層された構造であるため、光励起キャリアは NFs のネットワークの 1 層 1 層の接点を通りながら FTO 基板へと流れる。そのため、光励起キャリアの実際の移動パスは通常型に比べ長くなることで、拡散速度が低下したと考えられる。また、より密度が高い 1 次 TNO-NFs ネットワークでは 1 層 1 層の NFs 同士の接点が多いため、電子の平均移動パスが相対的に短く、拡散速度の低下が小さかったものと予想される。しかしながら、TNO-NFs ネットワークはこのようにキャリアの移動パスが通常型より長くなるにも関わらず、低エネルギー損失でキャリア輸送に効果的であることが EQE 値の向上からわかった。

5.6 パルス光応答特性 - 光電位応答

通常型, 1 次, 2 次 TNO-NFs の挿入型 DSSC のレーザーパルス光励起によるパルス光電位応答波形を図 5.13 (a) に示す。開放状態の光起電力の増加は TiO_2 多孔膜および FTO における光励起キャリアの蓄積によるもので、光起電力の減少は光励起キャリアの再結合と電解質中のヨウ素イオンとの逆反応によるものとみなすことができる。このパルス光電位応答波形からはパルス光で励起された電子が DSSC 内で電解液中のヨウ素イオンなどと再結合するまでの時間、すなわち電子寿命 τ_e を知ることができる。図 5.13 (b) には、(a) の 0.8 s 以降の電位変化を $V \propto \exp(-t/\tau_e)$ でフィッティングさせることで求めた τ_e を示す。

図 5.13 (a) のように開放状態の電位応答は、通常型に比べ挿入型 DSSC の方が全体に若干小さくなった。これは TNO-NFs の挿入によりフェルミレベルが低下したことに起因すると考えられる [30,31]。応答曲線から計算した τ_e は、挿入型にすることによって通常型に比べ大きく改善されたことがわかる。このことから、光励起キャリアが TiO_2 多孔膜を通過して FTO 基板まで流れる際に、 TiO_2 ナノ粒子表面に発生する光励起キャリアと電解液中のヨウ素イオンとの再結合の確率が TNO-NFs の存在によって大きく下がったことがわかる。これは、TNO と TiO_2 ナノ粒子とのフェルミ準位の差により形成された内蔵電界によって、

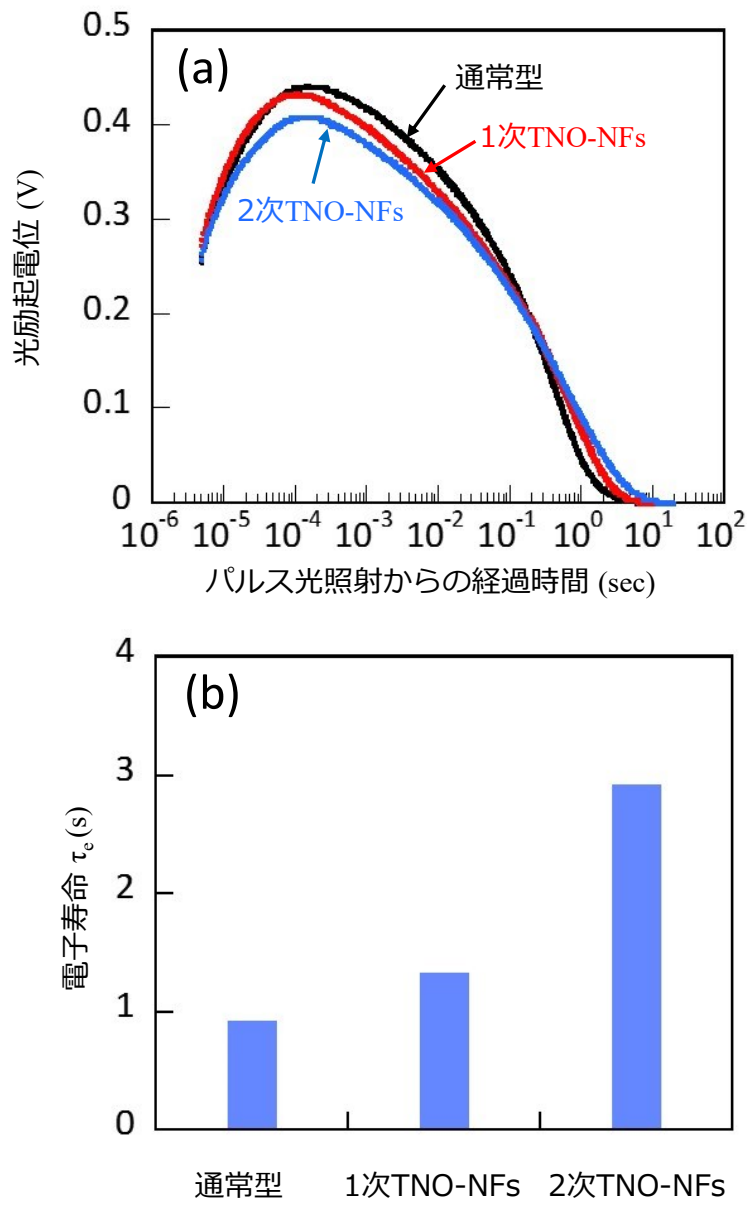


図 5.13 通常型, 1 次, 2 次 TNO-NFs の DSSC の (a) パルス光電位応答波形と (b) 平均電子寿命 τ_e の比較.

光励起キャリアがスムーズに TiO_2 ナノ粒子から TNO-NFs へ流れ込み、電気伝導性がよりよい TNO-NFs の中を通して基板まで流れることで、電解液中のヨウ素イオンとの再結合が抑制されたことに起因すると予想される。また、2次 TNO-NFs の場合、 τ_e は通常型の3倍にまで大幅に改善された。これは、(1) 1次 TNO-NFs に比べ2次 TNO-NFs の直径が大きく、厚さ 100 nm 程度と考えられる TiO_2 空乏層の厚さに近づくことにより内蔵電界が大きくなってより再結合の抑制が行われたことと、(2) 結晶性の改善より、2次 TNO-NFs 内のキャリア移動が促進されたことと、(3) 2次 TNO-NFs の結合に用いた TTIP が NFs 表面に薄い TiO_2 層を作り、TNO-NFs から電解液への漏れ電流が抑制されたことによるものだと考えられる。

このようにパルス光応答測定の結果から、TNO-NFs を取り入れることにより EQE と τ_e が向上し、TNO-NFs が集電極の役割を十分果たしていることがわかった。しかしながら、TNO-NFs ネットワークの厚さが TiO_2 多孔膜全体の 1/5 程度しかないため、その特徴を充分生かしているとは言えない。そこで、将来、多孔膜層の厚さ全体をカバーできる TNO-NFs の 3D ネットワークを実現し、NFs ネットワーク構造を最適化することができれば、キャリア輸送特性はさらに著しく改善されると期待できる。

5.7 電気化学インピーダンス

通常型, 1次, 2次 TNO-NFs の DSSC の電気化学インピーダンス成分の変化を調べるために交流インピーダンス測定を行った。図 5.14 に得られたインピーダンスプロットを示す。このプロットを図 5.14 の挿入図に示した等価回路でフィッティングし、各インピーダンス成分を求めた値を表 5.3 にまとめた。一般的に R_0 は作用電極の直列抵抗、 R_1 は対極-電解液間界面抵抗、 R_2 は作用極の酸化半導体の粒界と色素及び電解質との界面でのインピーダンス、 R_3 は電解液内のイオン拡散による抵抗 であると考えられている [89]。このうち CR 並列回路のインピーダンスプロットの軌跡は複素平面上で半円となるが、電極表面の不均一性や凹凸により半円がひずむことが知られていて、容量成分は CPE (Constant Phase Element) で置き換えることができる。

通常、多孔質 TiO_2 膜を用いた DSSC セルのインピーダンスプロットは図 4.3 (c) のような半円が 3 つ得られ、それぞれの半円の直径から $R_1 \sim R_3$ の成分を得ることができる。本研究では各 DSSC の電解液や対極は同じものを使用しているため、 R_1 、 R_3 はあまり変

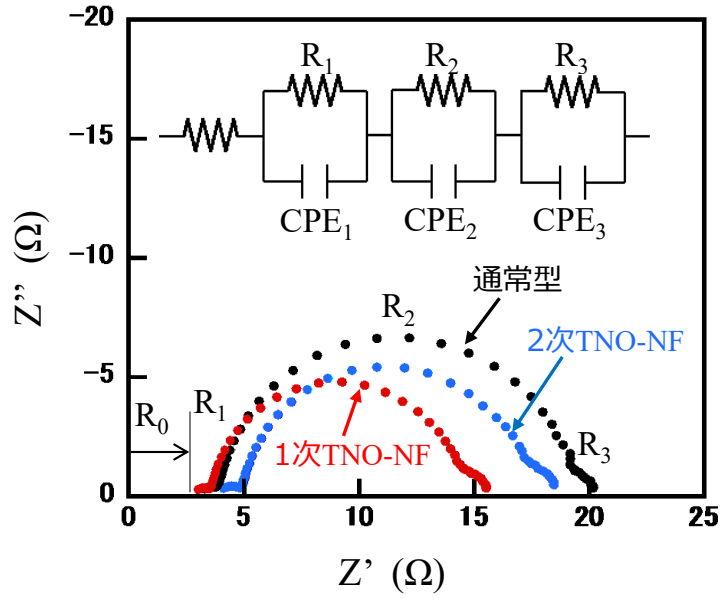


図 5.14 通常型,1 次, 2 次 TNO-NFs の DSSC の交流インピーダンス測定から得られたインピーダンスプロットと等価回路.

化がない。よって作用極構造に直接関係する R_0 、 R_2 を求め比較した。

最高周波数領域から 10 kHz の間での電荷移動に関連する抵抗値 R_0 は DSSC の直列抵抗であり、一般的には、主に TCO 基板のシート抵抗に起因する [89]。2 次 TNO-NFs の場合、 R_0 が他に比べ 23 % 程度増加した。TiO₂ に Nb を 1 ~ 10 at% ドープした TNO の場合、縮退半導体の性質を示し金属のような振舞いをする事で、粒界抵抗が減少する [53]。したがって、直径が大きくて結晶性の良い 2 次 TNO-NFs の場合、2 次 TNO-NFs と TNO バッファ層を介した FTO 基板との接続により、2 次 TNO-NFs の抵抗成分も部分的に R_0 に含まれることによって増加したものと考えられる。

1 ~ 100 Hz の周波数領域での電荷移動に関連する R_2 および CPE₂ は、TiO₂/色素/電解質界面における電荷輸送に起因する。開放状態の場合、 R_2 は光励起キャリアの電解液中への再結合する逆反応の速度を反映する [90]。各 DSSC の R_2 の測定値から、1 次, 2 次 TNO-NFs の挿入型が通常型に比べ小さいことがわかる。また、 R_2 値から計算した $k_{\text{eff, con}}$ の結果を表 5.3 に示す [91,92]。電子の再結合速度 k_{eff} は中央の半円の最大値 ω_{max} を与える周波数から求めた。1 次, 2 次 TNO-NFs の k_{eff} は通常型より小さく、パルス光電位応答測定から得られた電子寿命 τ_e の結果とよく一致している。光電極の膜厚全体での電荷輸送特

表 5.3 通常型, 1 次, 2 次 TNO-NFs の DSSC の交流インピーダンス測定から得られたインピーダンス成分とそれに関連したパラメータ.

Name	R_0 (Ω)	R_2 (Ω)	k_{eff} (s^{-1})	con $(\Omega \text{ cm s}^{-1})$
通常型	3.16	14.1	20.6	0.20
1 次 TNO-NFs	3.05	10.3	18.3	0.13
2 次 TNO-NFs	3.88	11.3	13.5	0.11

性と再結合率は次式で示す con で表される。

$$\text{con} = R_k L k_{\text{eff}} \quad (5.3)$$

ここで、 L は電極の膜厚、 R_k は TiO_2 /電解質界面における電子と電解液の再結合を含む電荷移動抵抗を表し、 $R_k = R_2$ である。con は、定常状態の電極中の電子密度 n_s に反比例するため、1 次, 2 次 TNO-NFs の挿入型がより大きな n_s 値を示していることは、パルス光応答測定で得られた EQE と電子寿命 τ_e の増加とよく一致している。

第 6 章 ITO-NFs の混入効果

6.1 ITO-NFs の表面形状

前章の TNO-NFs においては図 6.1 (a) のようにその母結晶の TiO_2 は Ti の 3d 軌道と O の 2p 軌道が重なることによって電子伝導が行われるが、TNO-NFs はナノ粒子の集合体であり、その粒界では軌道の重なりが小さくなることから粒界抵抗が大きいと懸念される。一方、ITO の母結晶である In_2O_3 では図 6.1 (b) のように In の 5s 軌道が等方的に広がっていて、5s 軌道同士の重なりが電子伝導に寄与しているため、粒界でもその重なりが保たれて、粒界抵抗の上昇を防ぐことが期待される。

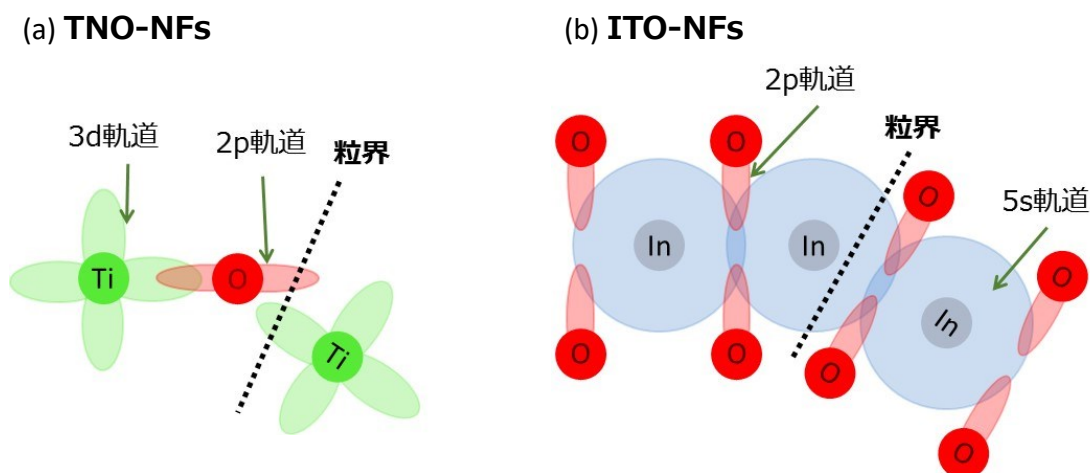


図 6.1 (a) TNO-NFs と (b) ITO-NFs の粒界での電子軌道の重なり。

ITO-NFs を作製するため、まず In, Sn のイソプロポキシドを用いて前駆体溶液を調製した。前駆体溶液の調製方法は第 2 章に示してある。前駆体溶液中の PVP と (In, Sn) イソプロポキシドの量による ITO-NFs の形状の変化を調べるため、PVP を 0.03 g/ml, 0.05 g/ml、(In, Sn) イソプロポキシドを 2.0 w/v%, 3.0 w/v% で電界紡糸法で作製した。紡糸した ITO-NFs の焼成前、焼成後の SEM 画像を図 6.2 にまとめた。このように、焼成後においても ITO-NFs の表面は滑らかで、粒界は認められなかったことから、TNO-NFs より粒界抵抗が低減されていることが期待される。

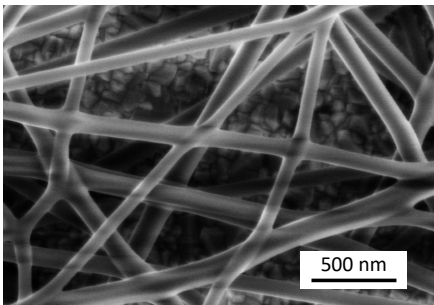
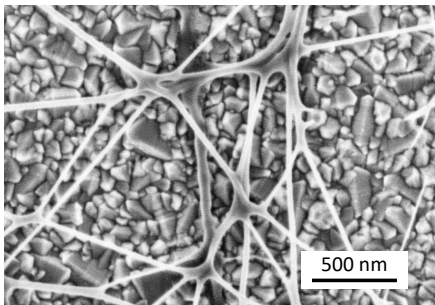
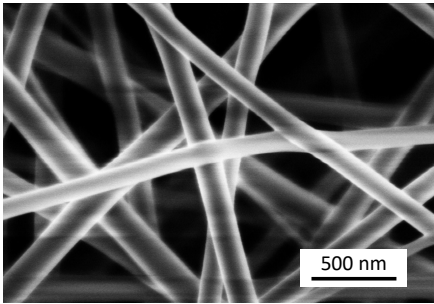
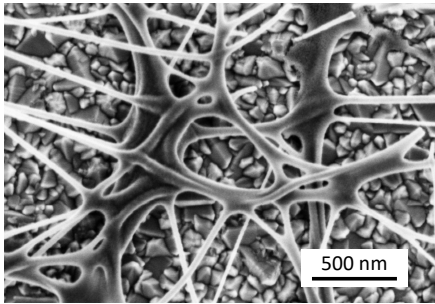
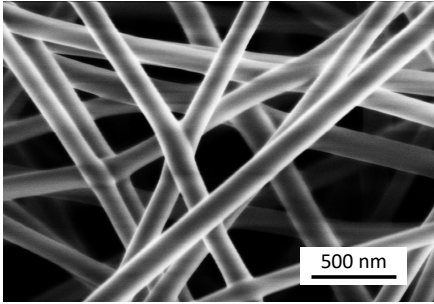
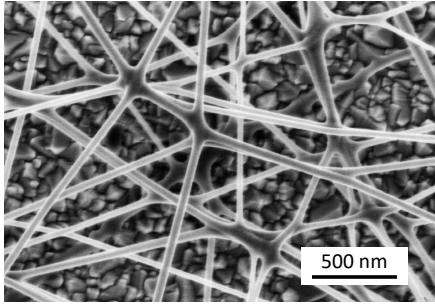
ITO-NFs	焼成前	焼成後
PVP 0.03 g/ml (In, Sn) 2.0 w/v%		
PVP 0.05 g/ml (In, Sn) 2.0 w/v%		
PVP 0.05 g/ml (In, Sn) 3.0 w/v%		

図 6.2 ITO-NFs の SEM 画像における PVP と (In, Sn) イソプロポキシドの量による形状の変化.

図6.2のSEM画像から計算したITO-NFsの直径の変化を図6.3に示す。図6.3から、PVP量の増加により焼成前のNFsの直径が大きくなることがわかる。電界紡糸法においてはNFsの線径 D は $B = (\text{溶液濃度}) \times (\text{ポリマーの固有粘度})$ で表されるベリーナンバーに対して $D = AB^C$ の関係式で表されることが知られている[4]。ここで、 A と C は定数である。したがって、線径は B の累乗で表されることとなり、PVP量の増加により溶液粘度が増し、直径が増加したと考えられる。また、(In, Sn)の量が2.0から3.0 w/v%に増加したとき、焼成前のNFsの直径はあまり変化しなかったことから、焼成前のNFsの直径は主に含有するポリマーの量による粘性と関係すると考えられる。一方、焼成後のITO-NFsの直径は、PVPの量及び(In, Sn)の量の増加とともに増加することがわかる。これより、原料液の粘性及び原料液中の(In, Sn)の量の増加によってNFs単位長さあたりの(In, Sn)の量が増加し、焼成後のITO-NFsの直径の増加につながったものだと考えられる。

しかし、最も太いPVP 0.05 g/ml、(In,Sn) 3.0 w/v%のときであっても、得られたITO-NFsの平均直径は50 nm程度であった。NFsの断面積が小さすぎると単位長さあたりの抵抗値が高いうえに機械強度が弱く、挿入型DSSCの作製に適切ではないことが考えられるため、ITO-NFsの直径を大きくするにはPVPと(In, Sn)の量を増やさなければならない。しかしながら、PVPの量をこれ以上増加させると溶液の粘度が増し、ノズル先端での液滴の表面張力が高くなりすぎてスピニングが不安定になる。一方、(In, Sn)の濃度を増やすとこれらのイソプロポキシドの反応性が高いため、加水分解反応によって溶液中に沈殿物が生成され、安定した原料液が得られにくい。

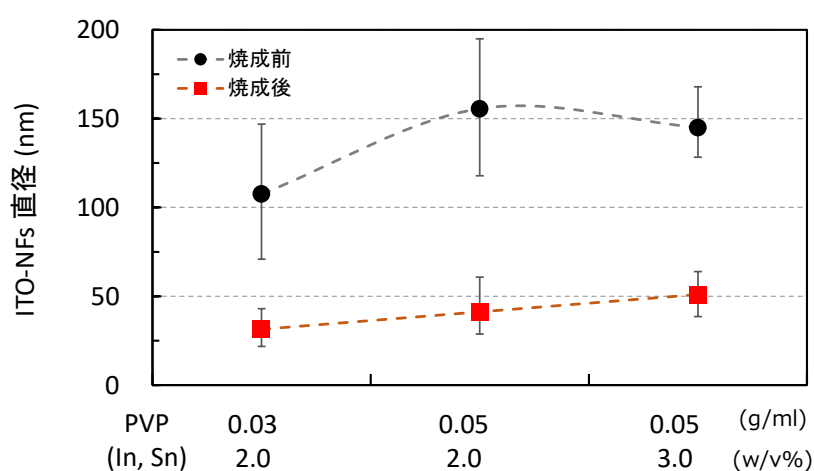


図 6.3 PVP 及び (In, Sn) の量による ITO-NFs の直径の変化.

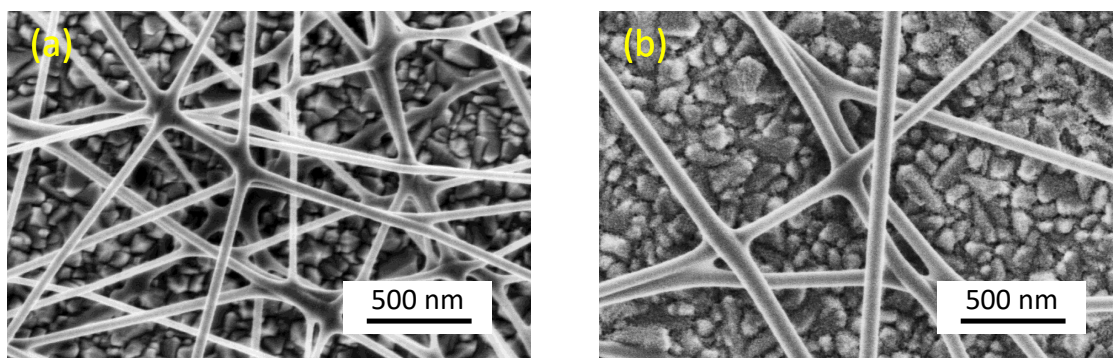


図 6.4 (In, Sn) の (a) イソプロポキシドと (b) 塩化物を用いて作製した ITO-NFs の SEM 画像.

以上の問題を解決するため、比較的安定している塩化物を含有した原料液を用いてスピニングを行った [10]。図 6.4 (a) (b) にそれぞれ (In, Sn) のイソプロポキシドと塩化物を用いて作製した ITO-NFs の SEM 画像を示す。(In, Sn) の塩化物を用いた場合、溶液とスピニングの安定性を保ちながら、NFs の直径は約 100 nm でより直径が大きい ITO-NFs が得られることがわかった。そのため、以下では (In, Sn) の塩化物を出発原料として ITO-NFs を作製し、DSSC へ応用することにした。

6.2 ITO-NFs のシート抵抗と基板との接続

ITO-NFs の 1 本 1 本の電気抵抗は NFs が細すぎて破断しやすいため、測定不能であった。そこで、ITO-NFs が配向した NFs 膜を作製し、電気抵抗の異方性の測定を試みた。図 6.5 (a) に配向膜の作製方法を、(b) に抵抗の測定結果を示した。まず、ガラス基板上にアースに接続したアルミテープを 1 cm 間隔で平行に貼り、その上に ITO-NFs を 5 min 間紡糸した。そうすると、ノズル先端の電荷が紡糸の最中にアルミテープに到達した NFs を通って放電するため、NFs は図 6.5 (a) のように 2 枚のアルミテープをまたぐように配向する。その後、アルミテープを剥がして 450 °C で 2 h 焼成した。焼成後の NFs 膜を面積が $1 \times 1 \text{ cm}^2$ になるように削り、膜の角の 4 点にドータイトで銅線を接着し、デジタルマルチメーター（東陽テクニカ, 114930）を使用して配向方向と垂直方向の抵抗値を測定した。配向方向で $400 \text{ } \Omega$ という比較的小さい抵抗値が得られたのに対し、垂直方向では $46 \text{ k}\Omega$ と大きな異方性を示した。

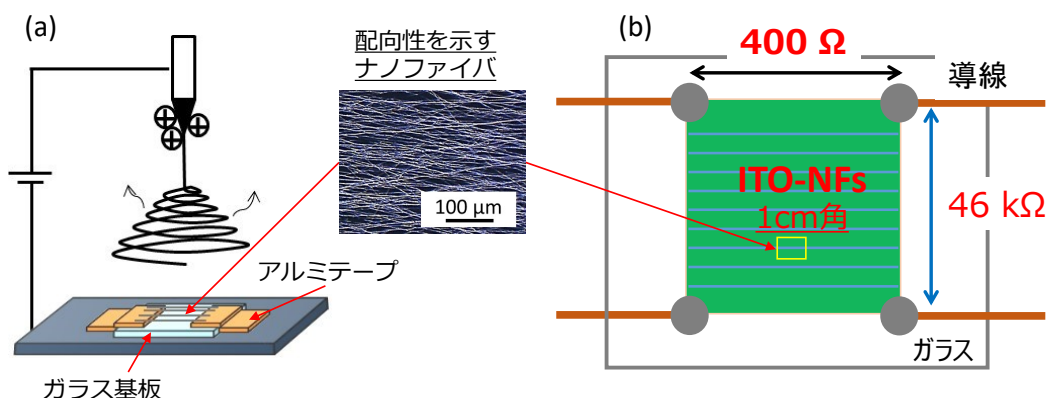


図 6.5 配向 ITO-NFs の (a) 成膜方法と (b) 電気抵抗の測定結果.

同じ方法でガラス基板上に 1 次, 2 次 TNO-NFs を成膜時間を 0.5 ~ 5 min と変化させて作製し、抵抗値を測定した。しかし、いずれの場合も、1 MΩ 以上であった。これは TNO の場合は NFs を構成する結晶粒がランダムな方向を向いていて粒界での Ti 3d 軌道と O 2p 軌道の接続が悪く、粒界抵抗が大きいためだと考えられる。以上の結果から、TNO-NFs より抵抗が小さい ITO-NFs 膜が得られ、それを DSSC の TiO₂ 多孔膜中の集電極として用いたとき、TNO-NFs より効果的であると期待できる。

ITO-NFs と FTO は異種の金属酸化物であり、その界面では仕事関数の差によりショットキーバリアが生ずるため、ITO-NFs と FTO および比較のために ITO-NFs と ITO 基板との間の I-V 曲線の測定を暗時で試みた。ただし、ITO-NFs は機械強度が弱く、直接端子を付けて測定することが困難であるため、ITO-NFs の原料液を FTO, ITO 基板上にスピコートにより成膜し、ITO/FTO と ITO/ITO の界面を測定した。マス킹した基板にスピコートにより 5000 rpm, 1 min 間成膜したあと、マス킹テープを剥がし 450 °C, 2h 焼成を行うことで ITO 薄膜を得た。図 6.6 (a) に示すように焼成後の基板と ITO 薄膜の表面に導線をドータイドで固定し、暗時で I-V 測定を行った。図 6.6 (b) のように FTO, ITO 基板のいずれの場合でもほぼオーミックの直線が得られ、直線の傾きから FTO 基板で 16.6 Ω, ITO 基板で 12.9 Ω を得た。抵抗値からわかるように、ITO 薄膜と FTO 基板の接触抵抗はやや大きかったが、いずれもオーミック接触で基板界面にショットキーバリアを生じないことがわかった。

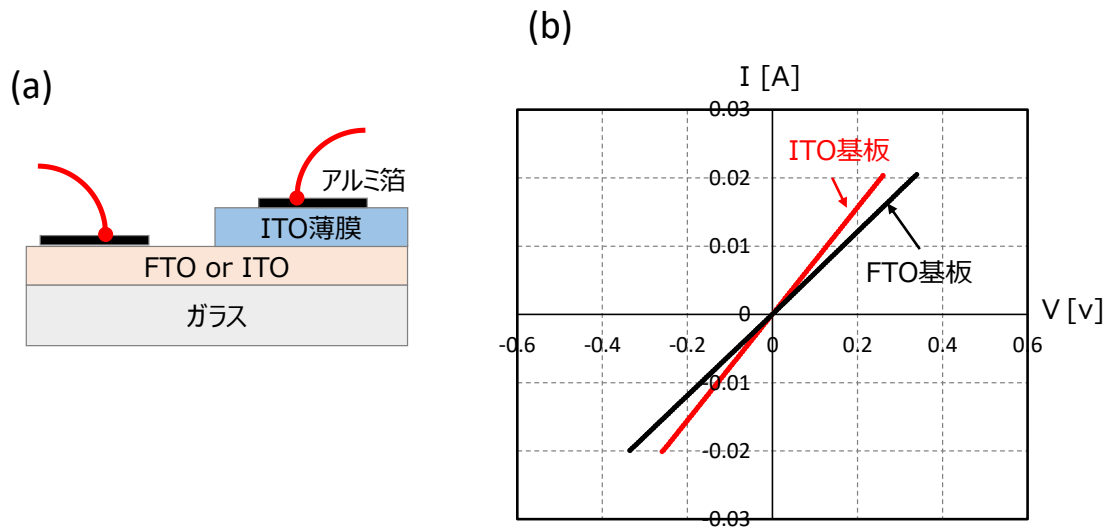


図 6.6 ITO/FTO 基板, ITO/ITO 基板での界面抵抗測定のための (a) 測定配置と (b) I-V 曲線.

6.3 ITO-NFs の組成分析と結晶性の評価

図 6.7 に FTO 基板上に作製した ITO-NFs 膜の XRD パターンを示す。ITO-NFs の回折ピークから、作製した ITO-NFs 膜は [222] 方向への配向が強い cubic 構造になっていることがわかった。

作製した ITO-NFs の In と Sn の組成比を調べるため、アルミニウム基板上に ITO-NFs を成膜し EDX により測定した。その結果、表 6.1 のように元素比で $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})=13.9\%$ であり、溶液中の仕込み比 15 % とほぼ一致していることがわかった。なお、表中の Al, S はアルミニウム基板によるものである。

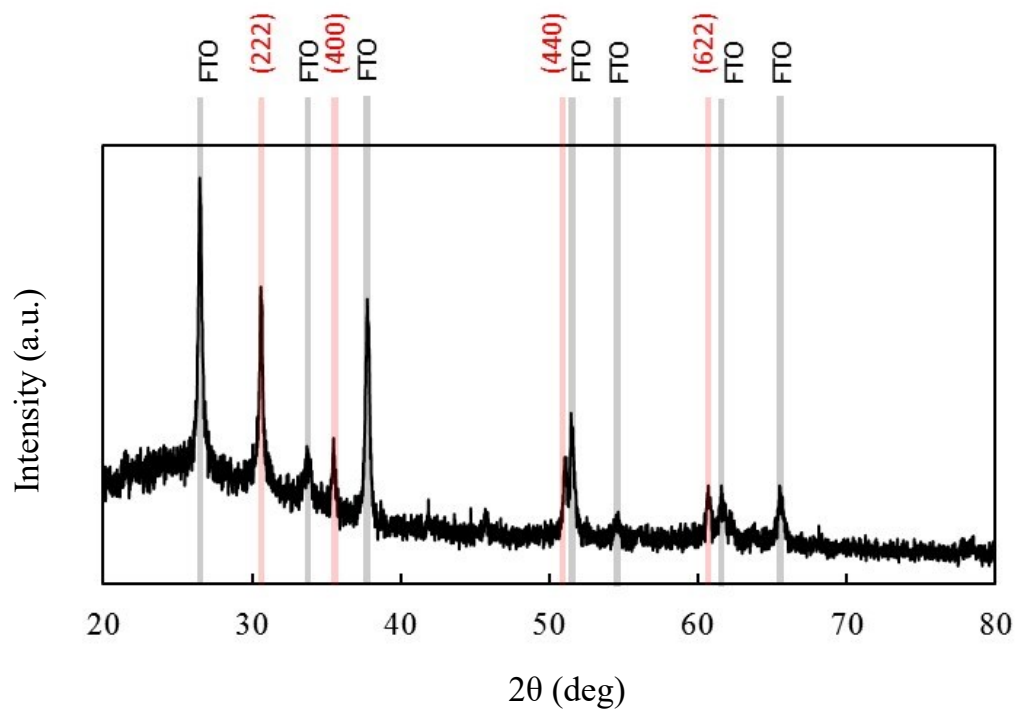


図 6.7 FTO 基板上に作製した ITO-NFs の XRD パターン. 指数は立方晶 ITO の面指数を示す.

表 6.1 作製した ITO-NFs の EDX による組成分析の結果.

元素	In	Sn	Al	S	O	Total
wt %	7.9	1.35	51.10	4.98	34.61	100.00
at %	1.62	0.26	44.12	3.62	50.38	100.00

6.4 PLD 法を用いた表面 TNO コーティングの評価

6.4.1 ナノファイバの構造

図 6.8 (a) ~ (c) にそれぞれ TNO-NFs, ITO-NFs, TNO 膜をコーティングした ITO-NFs の FTO 基板および TiO_2 ナノ粒子との予想されるエネルギーバンド接続図を示す。ITO-NFs 膜と FTO の間には、TNO-NFs の場合のように仕事関数の差によるエネルギー障壁が形成されないことがわかる。これは、FTO 表面を流れる光励起電子が ITO-NFs へ流れ戻る可能性があることを意味する。また、ITO-NFs は表面が完全に TiO_2 ナノ粒子により覆われているのではなく、 TiO_2 ナノ粒子膜の多孔性により電解液と直接接している部分があるため、抵抗が小さい ITO-NFs 中を流れている光励起電子は電解液中のカチオン種からの電氣的引力によって NFs の表面まで引き寄せられて電解液中に漏れ出す恐れがある。そのため、図 6.8 (c) のように、PLD 法を用いて TNO 膜を ITO-NFs 表面にコーティングすることで、TNO 膜と ITO-NFs の間にエネルギー障壁を形成し、電解液と接している ITO-NFs 表面からの漏れ電流の発生を抑制することを目指した。さらに、この PLD 法による TNO コーティング層はその厚さが厚すぎると、光励起電子が ITO-NFs まで伝達できず TNO コーティング層を流れていく恐れがあることと、NFs の直径が大きくなることにより NFs 膜の空間充填率が上昇することが懸念されたため、TNO コーティング層の厚さが NFs の直径の 10 % 程度を超えないようにした。

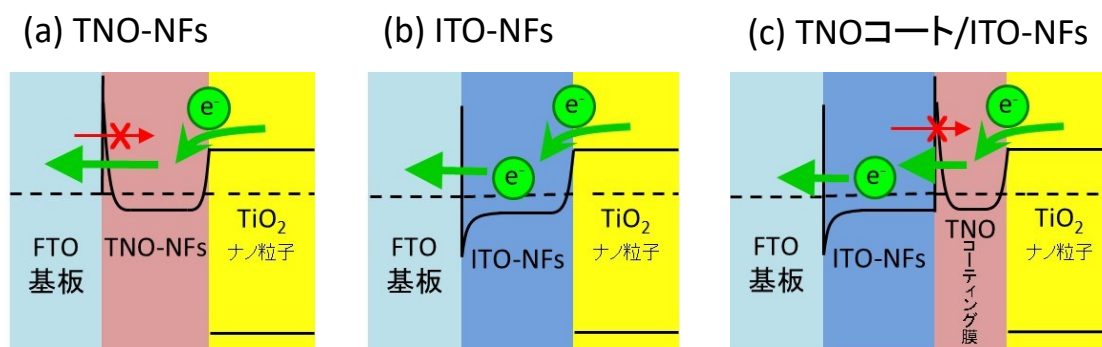


図 6.8 予想される FTO 基板、 TiO_2 ナノ粒子とのエネルギーバンドの接続図。

(a) TNO-NFs, (b) ITO-NFs, (c) TNO 膜をコーティングした ITO-NFs.

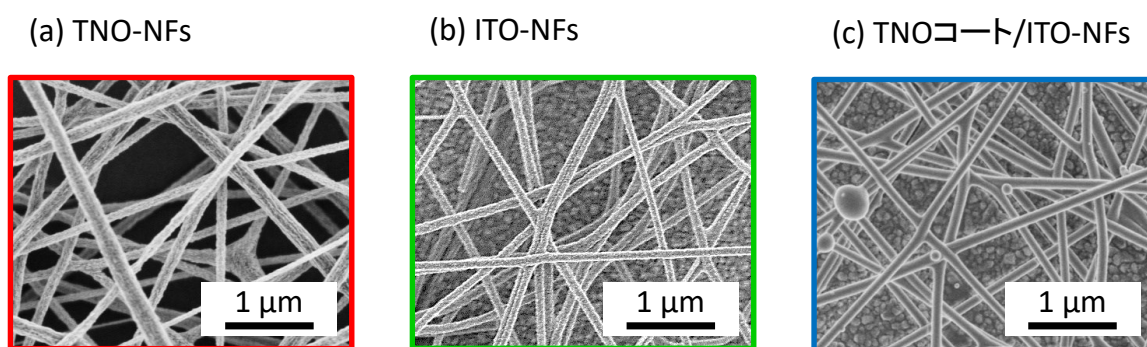


図 6.9 (a) TNO-NFs, (b) ITO-NFs, (c) TNO 膜をコーティングした ITO-NFs の SEM 画像.

図 6.9 (a) ~ (c) にそれぞれ TNO-NFs, ITO-NFs, TNO 膜をコーティングした ITO-NFs の SEM 画像を示す。図 6.9 (b) と (c) の比較から、PLD コーティングによって ITO-NFs の表面は滑らかな TNO 層により覆われていることがわかる。TNO コーティング層が滑らかに見えるのは、高温焼成過程を経ていないため、TNO 層が結晶化されず、アモルファスとなったためである。また、PLD コーティングによっても ITO-NFs の直径があまり変化していないことがわかる。平坦膜で計測した TNO 膜の成膜速度から、蒸着時間 5 分で厚さが 10 nm 程度の薄いコーティング膜が形成されていると考えられる。

6.4.2 J - V 特性

通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の擬似太陽光照射下での J - V 曲線を図 6.10 に示す。DSSC の擬似太陽光照射下での J - V 曲線から求めた短絡電流密度 J_{sc} 、開放端電圧 V_{oc} 、フィルファクター FF 、変換効率 η を表 6.2 に、それぞれの J - V パラメータの比較を図 6.11 に示す。

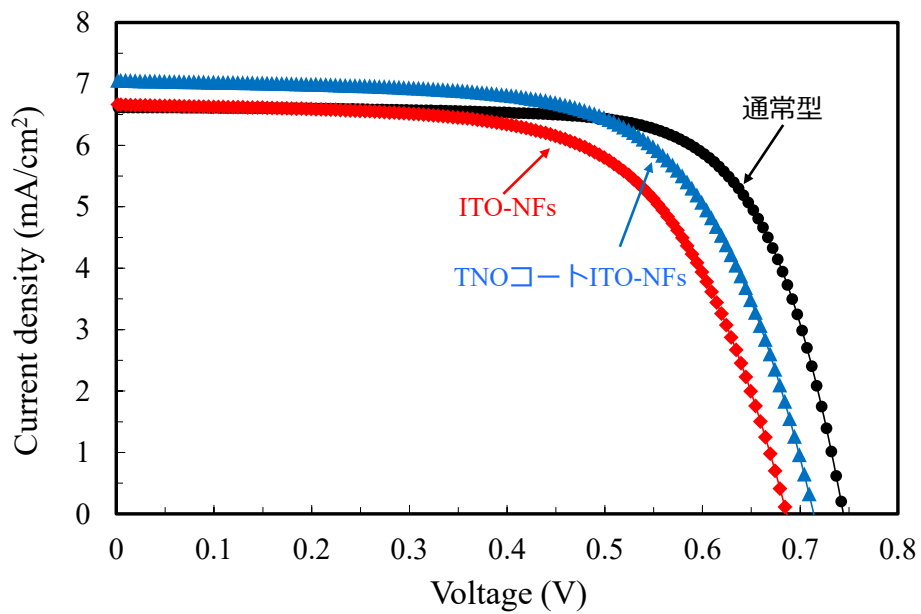


図 6.10 通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の擬似太陽光照射下での J - V 曲線.

表 6.2 通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の J - V 曲線から求めた各パラメータの値.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
通常型	0.74	6.62	71.9	3.53
ITO-NFs	0.69	6.67	64.0	2.93
TNO コート ITO-NFs	0.71	7.06	65.3	3.27

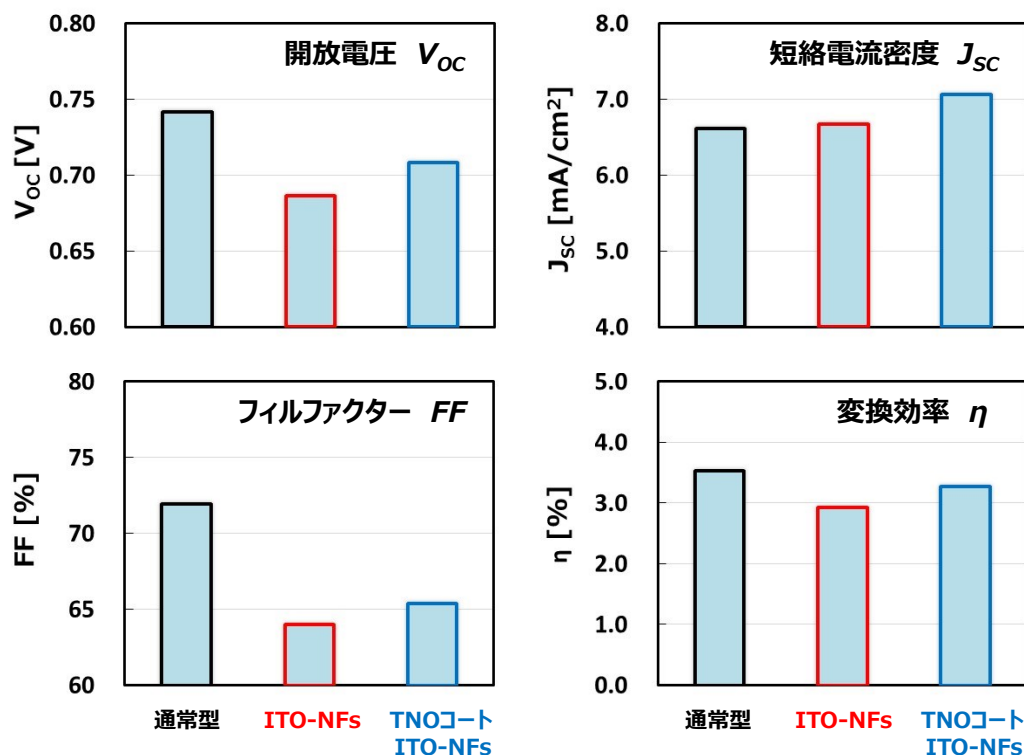


図 6.11 通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の J - V 曲線から求めた各パラメータの比較.

ITO-NFs の挿入型 DSSC では通常型に比べ、 V_{oc} が 6.8 %、 FF が 11 %減少したことにより、 η が 17 %が低下した。これは主に ITO-NFs 表面からの漏れ電流によるものと考えられる。TNO コート ITO-NFs の挿入型 DSSC では、 V_{oc} と FF の減少幅が改善され、また J_{sc} は通常型を 7 %上回る結果となり、漏れ電流が TNO コートによって低減されたものと思われる。しかし、 η は通常型に及ばず、7.4 %程度低下した。

6.4.3 パルス光応答特性 - 光電流応答

図 6.12 (a) に通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型のパルス光電流応答曲線を示す。図 6.12 (a) の t_D は光励起キャリアが拡散に要した時間で、 10^{-3} s 以降での電流の減衰曲線の近似直線と時間軸の交点から求めた。前章で述べたように、光電流が消失する時間 t_D は TiO_2 多孔膜の表面付近に注入された電子が、電位勾配に沿って TiO_2 多孔膜を通過した走行時間であると考えられる。また、パルス光電流応答波形を時間積分し、励起電荷量 Q_{ph} を求め、外部量子収率 EQE (External quantum efficiency) を求めた。

その結果を図 6.12 (b) に示す。

前章の TNO-NFs の場合、NFs 膜はネットワーク状に 1 層 1 層積層された構造であるため、光励起キャリアは NFs のネットワークの 1 層 1 層の接点を通りながら FTO 基板へと流れるため、光励起キャリアの実際の移動パスは通常型に比べ長くなり、拡散速度が低下する結果となった。しかし、図 6.12 (b) より拡散速度 v_D は、ITO-NFs による挿入型 DSSC では通常型よりも低下していないことがわかる。これは ITO-NFs は粒界が少なく、しかも In 5s 軌道がつながって粒界抵抗が小さいこと、また、TiO₂ のようなホッピング伝導が行われないことから、ITO 内での移動速度ははるかに速いと考えられるためである。しかし、TNO コート ITO-NFs では v_D が低下した。これは図 6.8 (c) のように ITO と TNO コート層の間にバリアが形成され、電子移動が妨げられていることが効いている可能性がある。これは、電極構造の反射層による影響だと考えられる。反射層がない場合、色素増感層 TiO₂ 膜では FTO 側から入射された光が膜厚方向によって指数関数で減衰していくため、光電流密度は NFs 膜が混合された FTO 側に近い下層が大きくなる。そのため、全体的な光電流の拡散速度は NFs の影響を受けやすくなると予想される。しかし、TiO₂ 膜の上層に反射層がある場合、入射された光が反射層により色素増感層 TiO₂ 膜に反射されることにより、膜厚方向に沿っての光電流密度の分布はより均一になるため、全体的な光電流の拡散速度は NFs の影響を受けにくくなり、NFs 膜の影響による v_D の低下効果は低減されたと考えられる。

また、全体の時間領域において、ITO-NFs と TNO コート ITO-NFs の挿入型が通常型より大きい光電流値を持つことは、ITO-NFs 膜のネットワーク構造がキャリアコレクターの役割を果たしたためだと考えられる。そのため、特に ITO-NFs の表面からの漏れ電流が抑制された TNO コート ITO-NFs では、通常型より EQE の値が 5 % 向上し、 J_{sc} が向上したものだと考えられる。

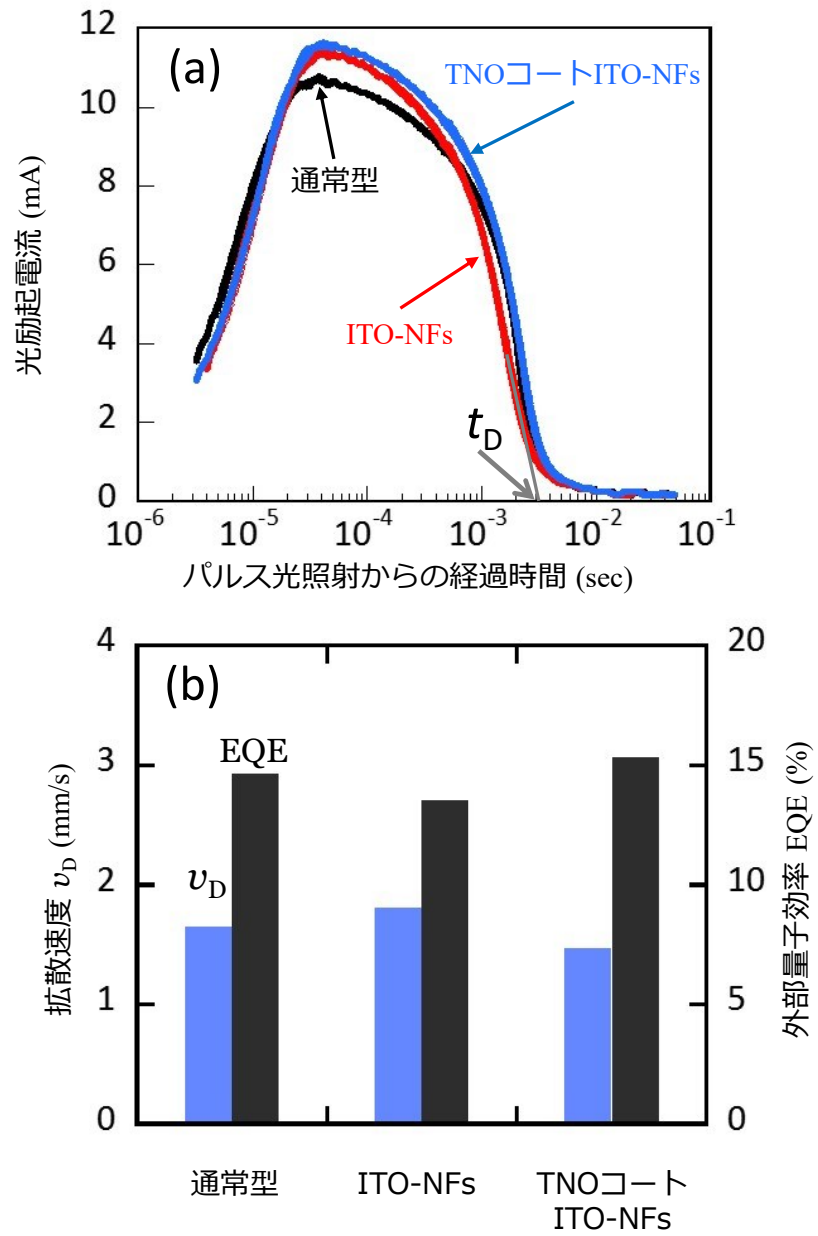


図 6.12 通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs の挿入型 DSSC の (a) パルス光電流応答曲線と (b) 平均拡散速度 v_D , 外部量子収率 EQE の比較.

6.4.4 パルス光応答特性 - 光電位応答

図 6.13 (a) にレーザーパルス光励起による通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の電位応答曲線を示す。パルス光を照射した後の開放状態の光起電力の増加は TiO_2 多孔膜および FTO における光励起キャリアの蓄積によるもので、光起電力の減少は光励起キャリアの再結合と電解質中のヨウ素イオンとの逆反応によるものとみなすことができる。図 6.13 (a) から ITO-NFs の曲線がピーク値に達した後、通常型に比べ急激に減少することがわかる。これは、基板側の TiO_2 多孔膜に蓄積された光励起キャリアが ITO-NFs に注入され始めてから起こる過程に相当すると考えられる。光励起キャリアはトラップ準位が多い TiO_2 ナノ粒子からなる多孔膜中に存在する場合に比べ、縮退半導体である ITO-NFs 中では移動度が大きく増し自由に動き回ることができるが、電解液中のカチオン種により ITO-NFs 表面に引き寄せられ、電解液に漏れやすくなる。そうすると、図 6.14 に示すように、蓄積されたキャリアがより早く消滅されて電極全体のフェルミレベルが下がり電位が降下すると考えられる。この ITO-NFs の表面からの漏れ電流の発生が V_{oc} の低下の主な要因だと予想される。一方、TNO コート ITO-NFs は図 6.8 で示したように、TNO コート層と ITO-NFs の間に形成されたエネルギー障壁により、この逆反応過程が抑制され、ITO-NFs のみの場合より、電位の降下がより緩やかになっていることがわかる。

図 6.13 (b) にパルス光電位応答波形から求めた光励起電子が DSSC 内で電解液中のヨウ素イオンなどと再結合するまでの時間である電子寿命 τ_e を示す。ITO-NFs の場合、 τ_e が通常型の 1/3 になるが、TNO コートすることで通常型の 1/2 程度に回復していることがわかる。このように、PLD 法で ITO-NFs 表面を TNO コートすることで漏れ電流を抑制し τ_e を改善する効果があったものの、その効果は限定的であった。その理由として、表面の TNO コート層も縮退半導体でキャリア密度が高いため、TNO 層からも漏れ電流が発生した可能性が挙げられる。また、PLD コーティング後の ITO-NFs 表面の SEM 画像を図 6.15 に示すように、明らかに手前の NFs の影になって、奥の NFs の表面がコーティングされていない部分があることがわかる。これは真空中での PLD 法ではプルームから放出された蒸発粒子の平均自由行程が長く、直線的に運動して NFs の表面に到達するためだと考えられる。そのため、SEM では観察できない NFs の裏側と基板側の NFs はコーティングできていない可能性が高いと予想される。このように ITO-NFs はコーティングされず露出している箇所が多く、これらの箇所から漏れ電流を十分に遮断できなかったと考えられる。

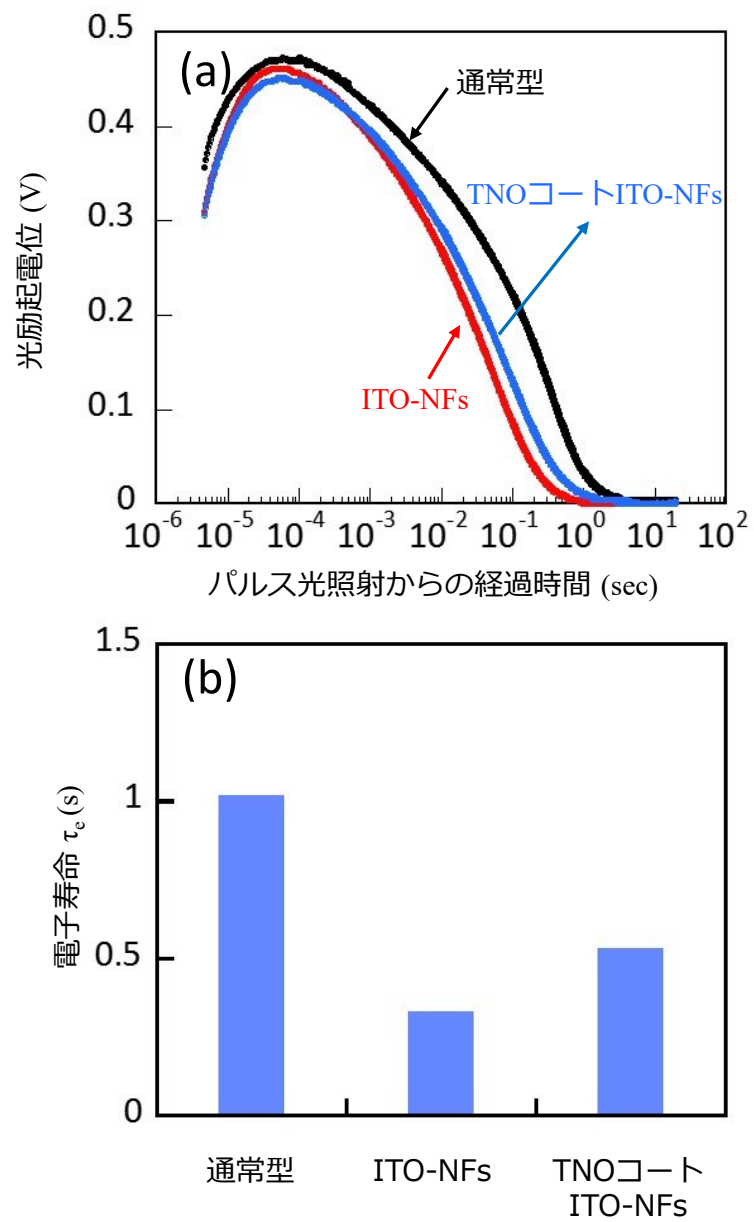


図 6.13 通常型と ITO, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の (a) パルス光電位応答曲線と (b) 電子寿命 τ_e の比較.

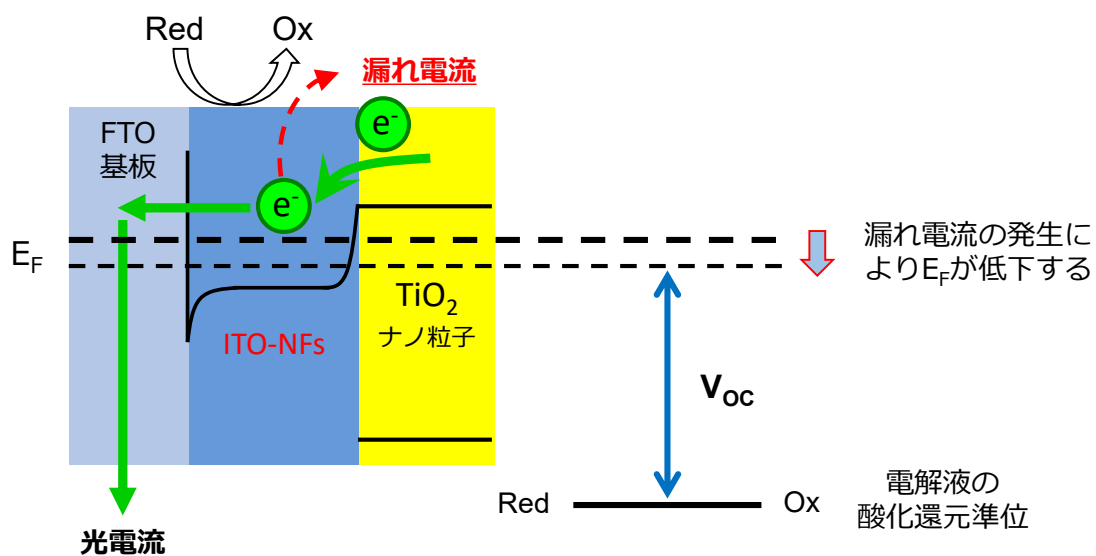


図 6.14 ITO-NFs から電解液への漏れ電流の発生による V_{oc} の低下.

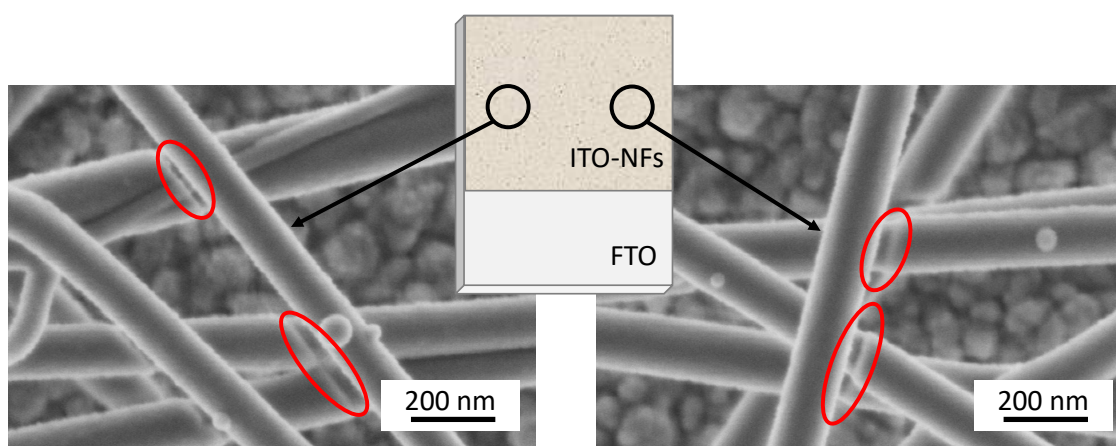


図 6.15 PLD 法により TNO で表面をコーティングした ITO-NFs の SEM 画像. 基板の中央から左右に少し離れた位置のものを示す.

6.4.5 電気化学インピーダンス

作製した通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の電気化学インピーダンスを調べるために交流インピーダンス測定を行った。図 6.16 (a) に得られたインピーダンスプロットを示す。このプロットを図 6.16 (a) の挿入図に示した等価回路でフィッティングし、求めた直列抵抗 R_0 と並列抵抗 R_2 の値を図 6.16 (b) に示す。前章と同様、各 DSSC の電解液や対極は同じものを使用しているため、 R_1 、 R_3 はあまり変化がなかった。よって R_0 、 R_2 を求め比較した。

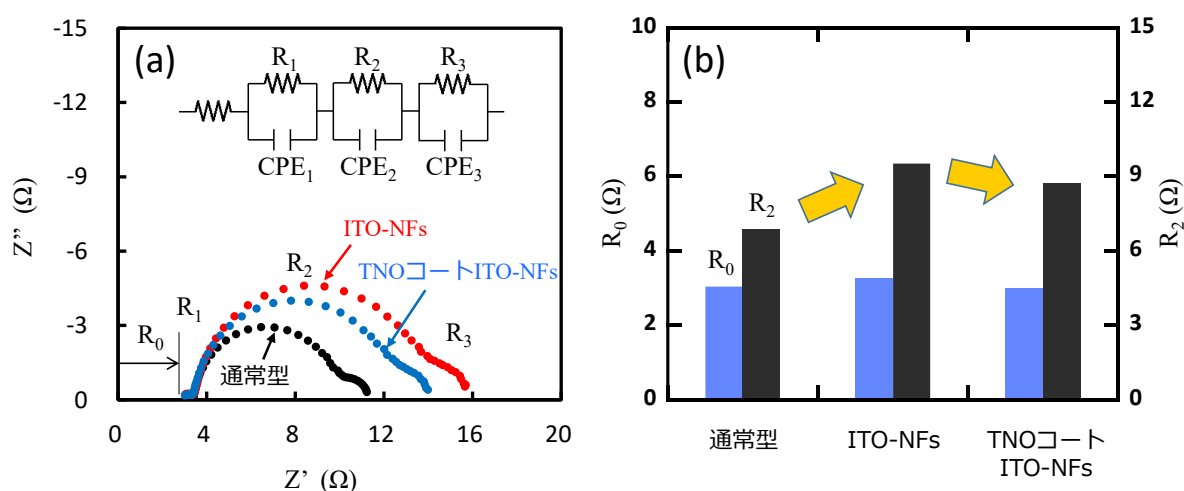


図 6.16 通常型と ITO-NFs, TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の交流インピーダンス測定から得られた (a) インピーダンスプロットと解析に用いた等価回路, (b) 直列抵抗 R_0 と並列抵抗 R_2 の比較.

高周波数領域での電荷移動を表す直列抵抗 R_0 は DSSC のオーム抵抗であり、一般的には主に TCO 基板のシート抵抗に起因する。ITO-NFs の挿入型は通常型に比べ、 R_0 が 6.2 %程度増加したことがわかる。前章の TNO-NFs の場合、2 次 TNO-NFs と TNO バッファ層を介した FTO 基板との接続により、2 次 TNO-NFs の抵抗成分も部分的に R_0 の結果に反映されることにより、 R_0 が増加したと考察したが、ITO-NFs の場合も同じ理由により、 R_0 が増加したと考えられる。2 次 TNO-NFs が 23 %程度増加したのに対しその増加幅が小さいのは、ITO-NFs 膜と FTO 基板との異種金属酸化物の間の接触抵抗により、ITO-NFs 膜と FTO 間のキャリア移動が一部阻害されたためだと考えられる (6.5 節を参考)。

1 ~ 100 Hz の周波数領域での電荷移動特性を表す R_2 および CPE_2 は TiO_2 /色素/電解質界面における電荷輸送に起因する。開放状態の場合、並列抵抗 R_2 は光励起キャリアの電解液中への再結合速度に関係する [90]。光電極と電解液の再結合率速度が速いと光励起キャリアの損失が大きくなり光電流は減少するため、 R_2 が大きくなる。そのため、 R_2 の比較から、再結合率の大小を推測できる。ITO-NFs の挿入型は通常型に比べ、 R_2 が 38.6 %、TNO コート ITO-NFs の挿入型は 27.0 % 増加したことから、ITO-NFs の表面からの漏れ電流が生じたが、TNO 層のコーティングにより、漏れ電流が一部改善されていることがわかる。しかし、前節の τ_e の結果と同様、TNO コーティング膜の不十分さと ITO-NFs の高いキャリア密度のため、その効果は限定的であったことがわかる。

6.5 溶液法を用いた表面 TiO_2 コーティングの評価

6.5.1 コーティング後の表面構造

前節の PLD コーティングでは ITO-NFs の全表面をコーティングすることは不可能であったので、超音波霧化法とディップコーティングの溶液を用いた 2 つの方法を試みた。また、6.4 節でコーティング膜に用いた TNO は縮退半導体であり、キャリア密度が高く TNO 膜から漏れ電流が発生する可能性があるため、溶液法による ITO-NFs の表面コーティングには TiO_2 を用いた。 TiO_2 膜は TiO_2 多孔膜との間にエネルギー障壁を形成することなく、また、 TiO_2 膜は TNO 膜よりキャリア密度が低いため、その表面からの漏れ電流の発生も抑制できると期待される。超音波霧化法では 40 mM の TiCl_4 の水溶液を用い、ディップコーティング法では 10 mM と 40 mM の TiCl_4 のエタノール溶液を用いた。そのぞれコーティングを行い、500 °C、1 時間焼成したあとの SEM 画像を図 6.17 に示す。

超音波霧化法では、水の表面張力を緩和させるため TiCl_4 の水溶液を細かい霧状にして ITO-NFs 表面に付着させたが、SEM 画像から ITO-NFs が途中で切れていることがわかる。ディップコーティング法で 40 mM の濃い TiCl_4 エタノール溶液を用いた場合、ITO-NFs が厚い TiO_2 膜中にうもれていることがわかる。一方、10 mM の薄い TiCl_4 エタノール溶液を用いた場合は、ITO-NFs の切れたところもなくネットワーク構造が保たれていることが確認できる。そのため、10 mM の TiCl_4 エタノール溶液を用いたディップコーティング法について、さらに浸漬回数を変えてコーティング層の厚さを変化させたときの発電特性への影響を詳しく調べることにした。

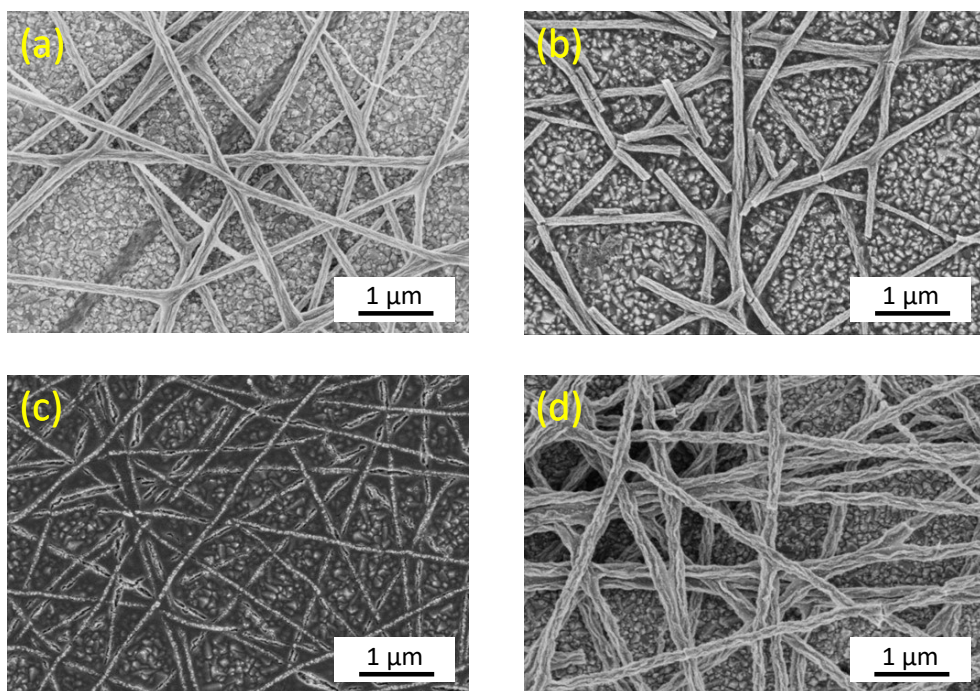


図 6.17 溶液法を用いてコーティングを行い焼成した ITO-NFs の SEM 画像.
 (a) コーティング前, (b) 超音波霧化法 (40 mM TiCl_4 水溶液), (c)
 ディップコーティング法 (40 mM TiCl_4 エタノール溶液), (d) ディップ
 コーティング法 (10 mM TiCl_4 エタノール溶液) .

6.5.2 ディップコーティング浸漬回数の J - V 特性への影響

ディップコーティング法において 10 mM の TiCl_4 エタノール溶液への、浸漬回数によって ITO-NFs のコーティング層の厚さを変化させたときの発電特性への影響を調べた。浸漬回数を 0~20 回まで変化させ焼成したあと挿入型 DSSC を作製し、 J - V 測定を行った。擬似太陽光照射下での J - V 曲線から求めた各パラメータの変化を図 6.18 に示す。

この結果から、浸漬回数が 10 回のとき η が一番高いことがわかる。それ以上で発電性能が低下したのは、浸漬回数が多すぎると ITO-NFs への負荷が積み重なり NFs の切断などが発生したものと考えられる。逆に、浸漬回数が 10 回より少ないときはコーティング層の厚さと均一性が不十分であるため、漏れ電流の発生により V_{oc} と FF が低かったものと考えられる。そのため、浸漬回数が 10 回程度が最も適切であると判断した。

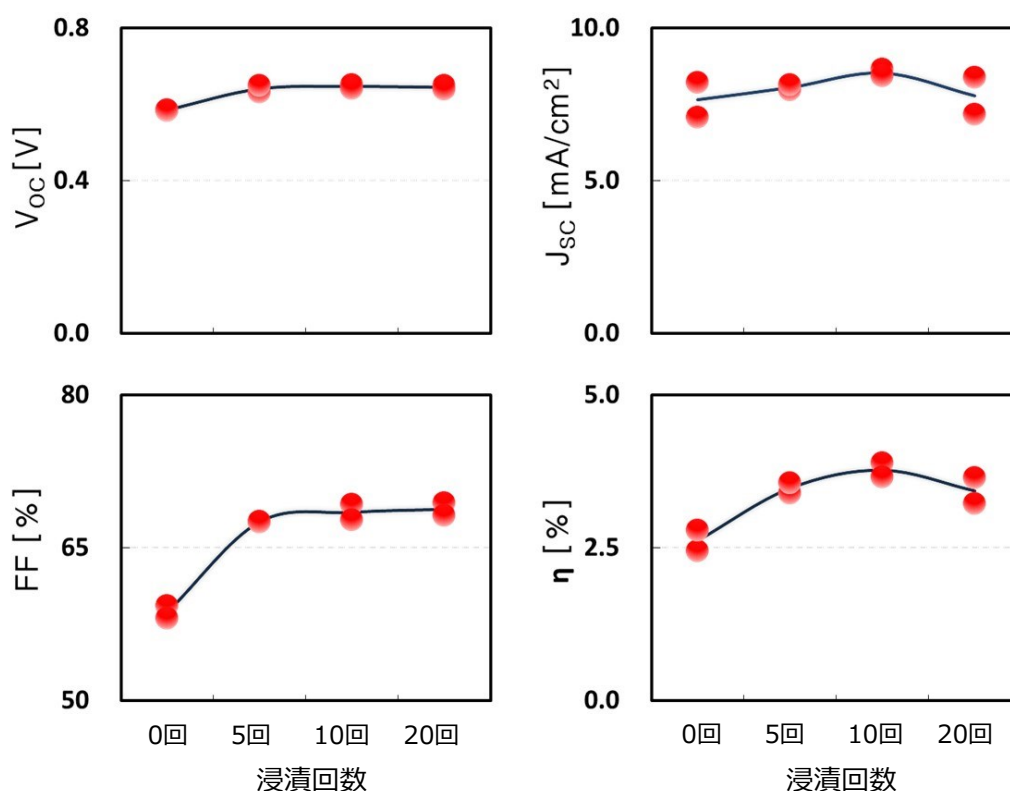


図 6.18 ITO-NFs のディップコーティング法における擬似太陽光照射下での J - V 曲線から求めた各パラメータの浸漬回数による変化.

6.5.3 J - V 特性

ディップコーティング法による TiO_2 コートの効果を評価するため、通常型とコーティングなし ITO-NFs を用いた挿入型、ディップコーティング ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC の J - V 特性を比較した。それらの電極の構造を図 6.19 に示す。(a) 通常型, (b) ITO-NFs 膜に TiO_2 ナノ粒子ペーストを自然浸透させたあと焼成した挿入型, (c) ITO-NFs を 10 mM の TiCl_4 エタノール溶液に 10 回浸漬した ITO-NFs (Dip ITO-NFs) を用いた挿入型, (d) は (b) を 10 mM の TiCl_4 エタノール溶液に 10 回浸漬し膜全体をコーティングをしたもの (All Dip) である。

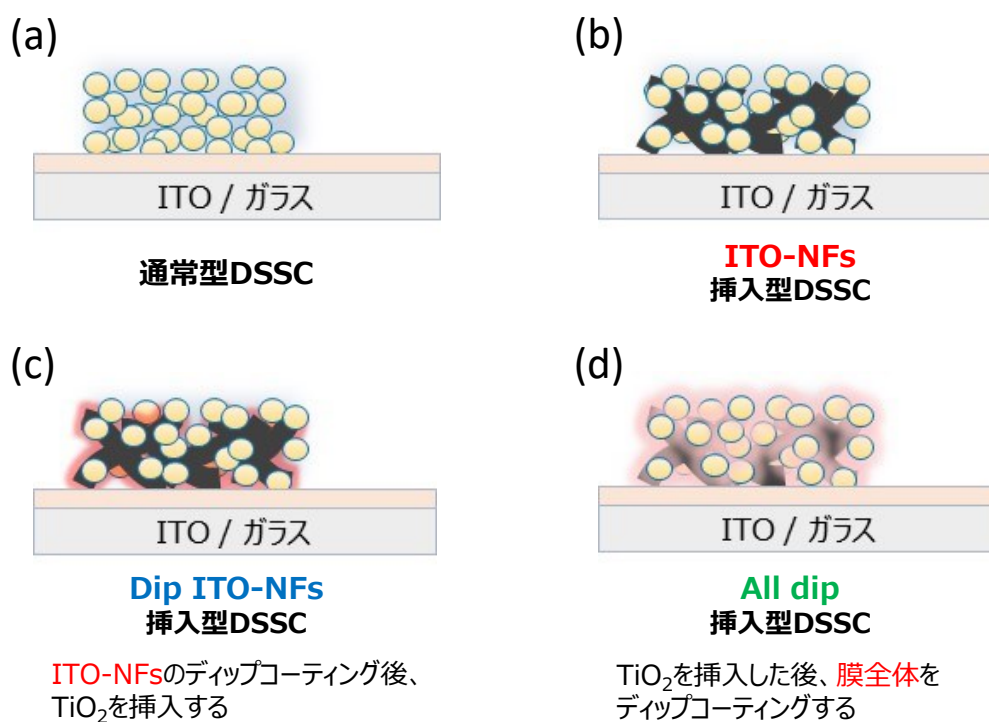


図 6.19 比較した DSSC 光電極の構造. (a) 通常型, (b) ITO-NFs を用いた挿入型, (c) ディップコーティングした ITO-NFs を用いた挿入型 (Dip ITO-NFs), (d) (b) の全体をディップコーティングした挿入型 (All Dip).

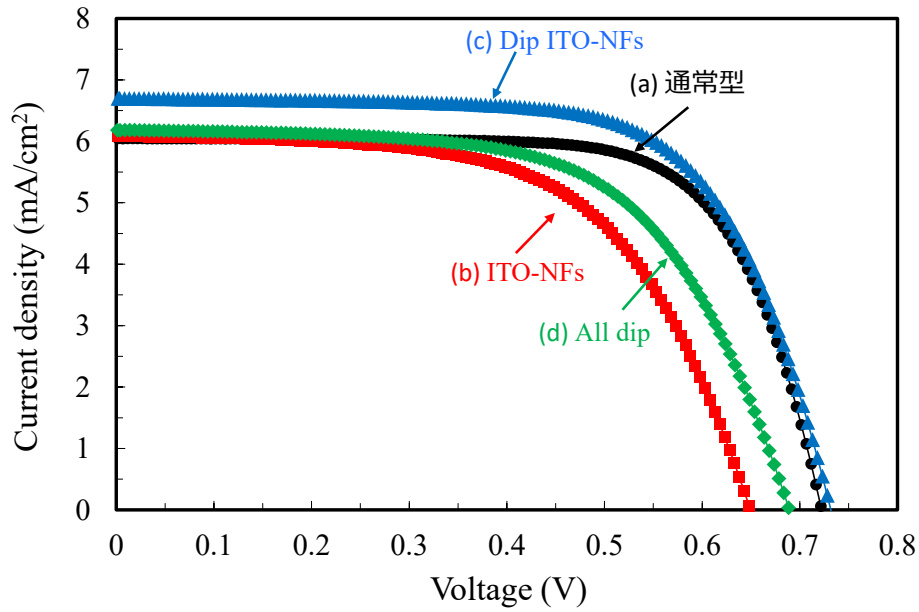


図 6.20 擬似太陽光照射下での J - V 曲線. (a) 通常型, (b) ITO-NFs を用いた挿入型, (c) ディップコーティングした ITO-NFs を用いた挿入型 (Dip ITO-NFs), (d) (b) の全体をディップコーティングした挿入型 (All Dip) の.

図 6.20 にそれぞれの DSSC の擬似太陽光照射下での J - V 曲線を、表 6.3 に求めた各パラメータの値を、図 6.21 に各パラメータの比較を示す。その結果、Dip ITO-NFs 挿入型 DSSC で V_{oc} が通常型と同程度に、 FF が通常型の 96 %に回復し、 J_{sc} は通常型より 10.7 %上昇することにより、 η が 6.8 %向上する結果となった。All Dip 挿入型 DSSC は V_{oc} が通常型の 96 %、 FF が通常型の 87 %に減少したため、 J_{sc} は通常型より 2.1 %上昇したが、 η は 15.2 %低下した。これは、All Dip の場合、 $TiCl_4$ エタノール溶液が緻密な TiO_2 多孔膜中に十分に浸透して ITO-NFs と TiO_2 多孔膜表面をコーティングできず、ITO-NFs の表面が電解液に露出してしまったためだと考えられる。その結果、All Dip は Dip ITO-NFs よりむしろ表面コーティングを行わなかった ITO-NFs に近い発電特性となった。

表 6.3 J - V 曲線から求めた各パラメータの値. (a) 通常型, (b) ITO-NFs を用いた挿入型, (c) ディップコーティングした ITO-NFs を用いた挿入型 (Dip ITO-NFs), (d) (b) の全体をディップコーティングした挿入型 (All Dip) .

	V_{oc}	J_{sc}	FF	η
	(V)	(mA/cm ²)	(%)	(%)
(a) 通常型	0.72	6.05	71.0	3.10
(b) ITO-NFs	0.65	6.09	60.0	2.37
(c) Dip ITO-NFs	0.73	6.70	67.9	3.31
(d) All Dip	0.69	6.18	61.7	2.63

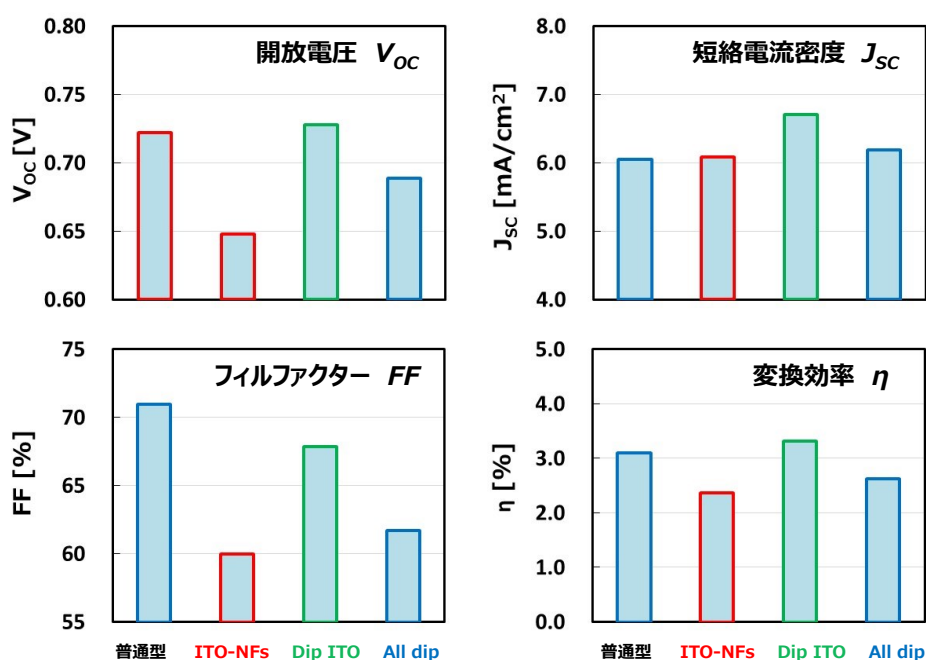


図 6.21 擬似太陽光照射下での J - V 曲線から求めた各パラメータの比較. (a) 通常型, (b) ITO-NFs を用いた挿入型, (c) ディップコーティングした ITO-NFs を用いた挿入型 (Dip ITO-NFs), (d) (b) 全体をディップコーティングした挿入型 (All Dip) .

6.5.4 パルス光応答特性

図 6.22 (a) , (b) に通常型とコーティングしていない ITO-NFs を用いた挿入型, ディップコーティングした ITO-NFs の挿入型 (Dip ITO-NFs) の各電極に対して得られたパルス光電流応答曲線と平均拡散速度 v_D , 外部量子収率 EQE の比較を示す。図 6.22 (a) の 10^{-3} s 以降での電流の減衰曲線の近似直線と時間軸の交点から光励起キャリアが拡散に要した時間 v_D を求め、パルス光電流応答波形を時間積分して得られた励起電荷量 Q_{ph} から、外部量子収率 EQE (External quantum efficiency) を求めた。ディップコートなし ITO-NFs と TiO_2 コート ITO-NFs では電流応答波形のピーク値は通常型低いものの、EQE は通常型と同程度で TiO_2 コート ITO-NFs は通常型より 12.8 % 向上し、 J_{sc} が 10 % 以上向上したことでよく一致する。その向上率は PLD コーティングによるものより大きいことから、ディップコーティング法によって ITO-NFs の表面が完全にコーティングされたことによって NFs 表面からの漏れ電流が抑制されたものと考えられる。

図 6.23 (a) , (b) に通常型とコーティングしていない ITO-NFs を用いた挿入型, ディップコーティングした ITO-NFs の挿入型 (Dip ITO-NFs) DSSC のレーザーパルス光励起によるパルス光電位応答曲線とそれから求めた電子寿命 τ_e の比較を示す。電位応答曲線はコーティングなしでは通常型に比べ急激に減衰したものの、ディップコートによってその減衰が遅くなり、 τ_e は通常型の約 80 % まで改善できた。これは、PLD コーティングによって得られた回復率約 50 % より優れていることがわかる。

以上の EQE および τ_e の結果から、10 mM の $TiCl_4$ エタノール溶液を用いて 10 回浸漬したディップコーティングによって、ITO-NFs の表面に TiO_2 の緻密層を形成することができ、表面からの漏れ電流の発生を有効的に抑制できたと考えられる。

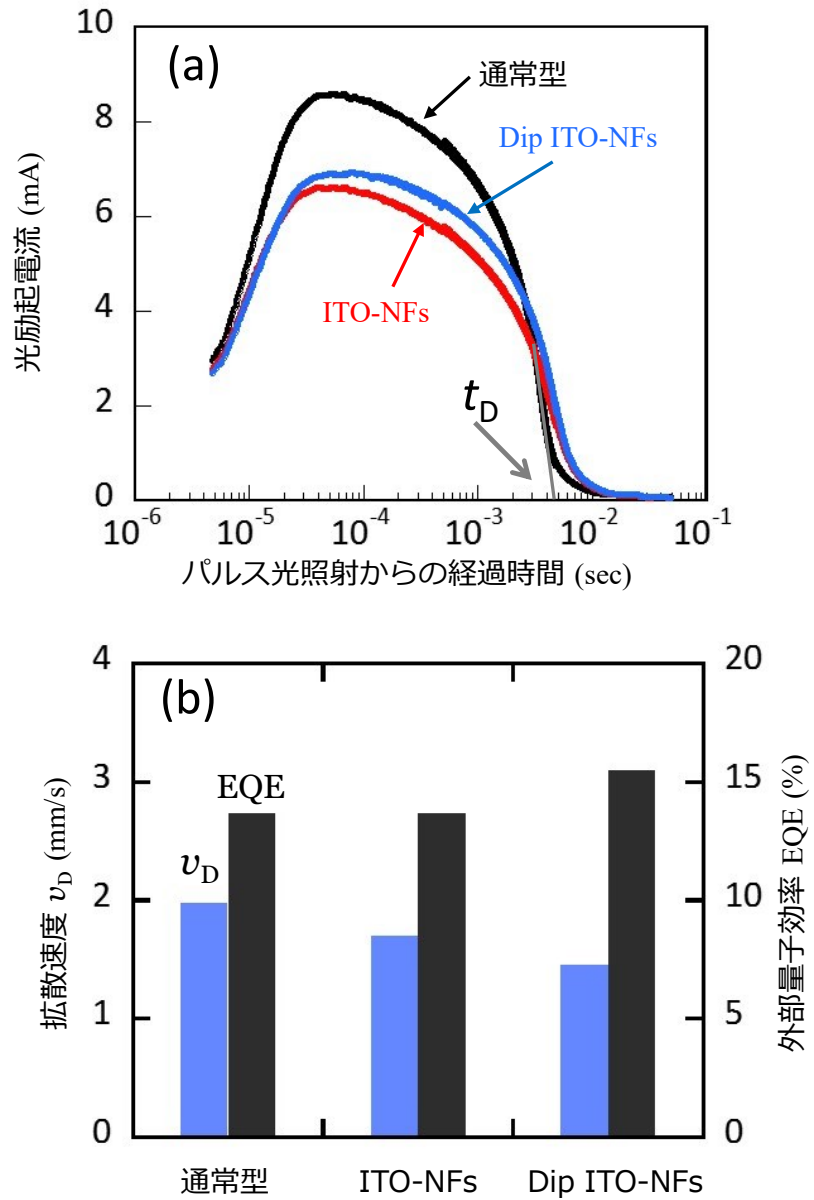


図 6.22 通常型とコーティングしていない ITO-NFs を用いた挿入型、ディップコーティングした ITO-NFs の挿入型 (Dip ITO-NFs) DSSC の (a) パルス光電流応答曲線と (b) 平均拡散速度 v_D , 外部量子収率 EQE の比較.

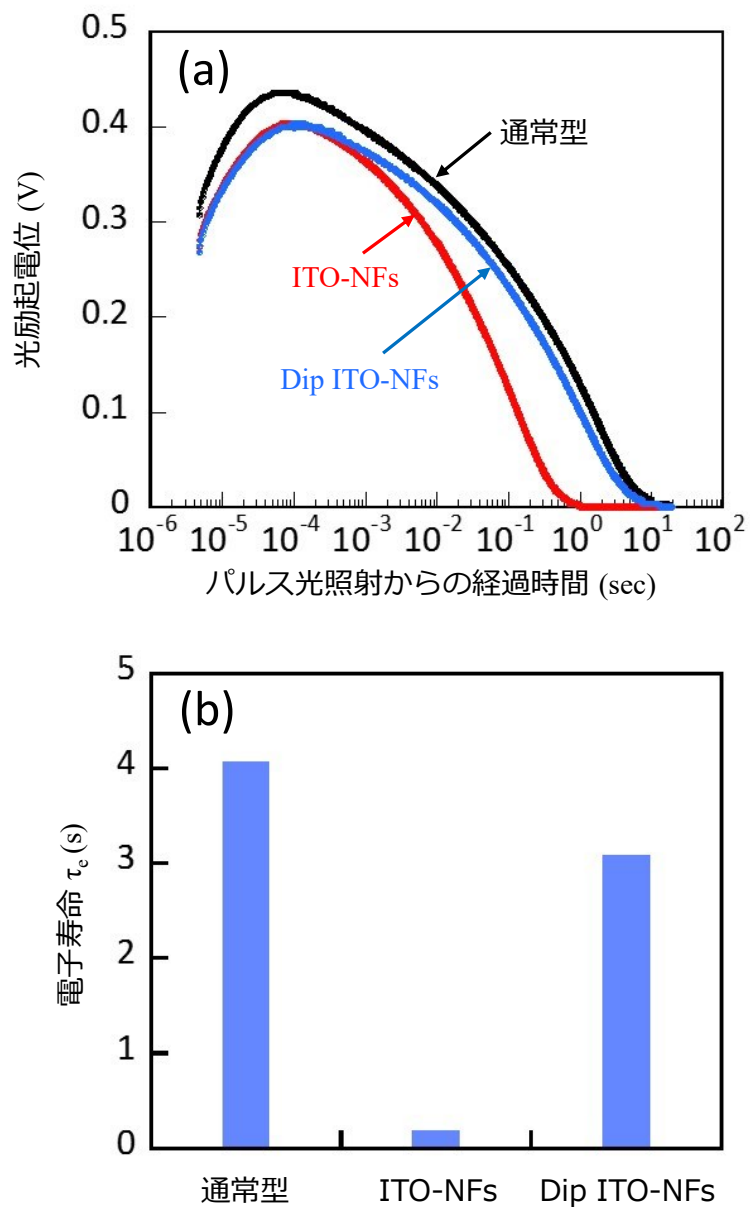


図 6.23 通常型とコーティングしていない ITO-NFs を用いた挿入型, ディップコーティングした ITO-NFs の挿入型 (Dip ITO-NFs) DSSC の (a) パルス光電位応答曲線と (b) 平均電子寿命 τ_e の比較.

6.5.5 電気化学インピーダンス

通常型とコーティングしていないITO-NFsを用いた挿入型、ディップコーティングしたITO-NFsの挿入型（Dip ITO-NFs）DSSCの電気化学インピーダンス成分を比較するために交流インピーダンス測定を行った。図6.24（a），（b）に得られたインピーダンスプロットと求めた R_0 、 R_2 の値をそれぞれ示す。

高周波数領域での電荷移動を表す R_0 は、コートなしの場合は通常型に比べ、36.2%増加した。これは、6.4.5節のFTO基板のときと同様、ITO/ガラス基板を用いると、ITO-NFs膜とITO基板の電気的な接続がより良くなり、ITO-NFs膜の抵抗の一部が R_0 に含まれるようになったためであると考えられる。Dip ITO-NFsの場合も、 R_0 が通常型に比べ37.2%増加したため、ITO-NFsの表面コーティングは R_0 にほとんど影響しないことが確認された。

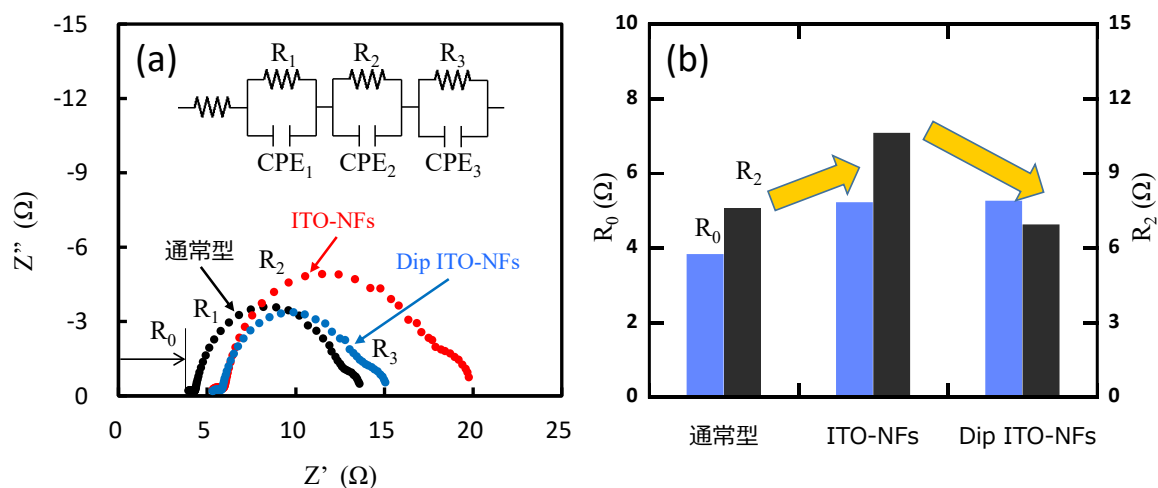


図 6.24 通常型とコーティングしていないITO-NFsを用いた挿入型、ディップコーティングしたITO-NFsの挿入型（Dip ITO-NFs）DSSCの交流インピーダンス測定から得られた（a）インピーダンスプロットと（b）直列抵抗 R_0 と並列抵抗 R_2 の比較。

1 ~ 100 Hz の周波数領域での電荷移動特性を表す R_2 および CPE_2 は TiO_2 /色素/電解質界面における電荷輸送に起因する。そのうち、並列抵抗 R_2 はコートなし ITO-NFs の場合は通常型に比べ 39.6 % 程度増加したが、Dip ITO-NFs では通常型に比べ 8.8 % 程度減少した。この結果から、EQE および τ_e の結果と同様 TiO_2 コーティングにより NFs 表面からの漏れ電流が大部抑制されたことがわかる。

6.6 再接着法による ITO-NFs の膜厚増大の試み

ディップコーティング法による TiO_2 層のコーティングが ITO-NFs からの漏れ電流の対策として最も有効であることが確認されたが、TNO-NFs の場合のようには通常型からの大幅な向上は実現できなかった。その一つの原因として、NFs 膜の厚さが $1\ \mu\text{m}$ 程度であり、光の吸収率と光励起キャリアの拡散長の観点から最も効率が良いと言われている $20\ \mu\text{m}$ の TiO_2 多孔膜の膜厚に比べ非常に薄いことが挙げられる。この NFs 膜のネットワーク構造のキャリアコレクターとしての機能を十分発揮させるためには、NFs のネットワークが TiO_2 多孔膜の全体に挿入されていることが望ましい。もし、光電極中の電子の拡散長を超える範囲まで NFs 膜のネットワークが存在できれば、基板まで到達できずに途中で失活していた光励起電子を収集することができるため、発電性能のさらなる向上が期待できる。

そこで、図 6.25 のようにまず TiO_2 ペーストをスキージするために使用するマスキングテープの枚数を 1 ～ 3 枚まで変化させて、厚さの異なる TiO_2 多孔膜層を作製した。マスキングテープの厚さから TiO_2 多孔膜の 1 層の膜厚がおおよそ $5\ \mu\text{m}$ 程度と予想される。

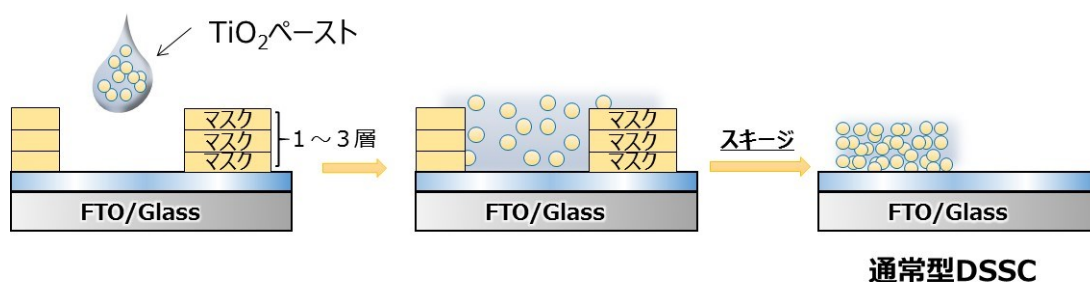


図 6.25 膜厚の異なる TiO_2 多孔膜の作製方法. マスキングテープを 1 ～ 3 層と変化させ、膜厚を変化させた.

通常型 DSSC の擬似太陽光照射下での J - V 曲線から求めた各パラメータの層数による変化を図 6.26 に示す。図 6.26 からわかるように、 J_{sc} は 2 層（ $10\ \mu\text{m}$ ）で飽和したことから、本研究で作製している通常型 DSSC の電子拡散長は $10\ \mu\text{m}$ 程度であると予想される。そのため、NFs 膜の厚さが現段階は $1\ \mu\text{m}$ 程度であるが、それを $10\ \mu\text{m}$ 以上に厚くすることが望ましい。

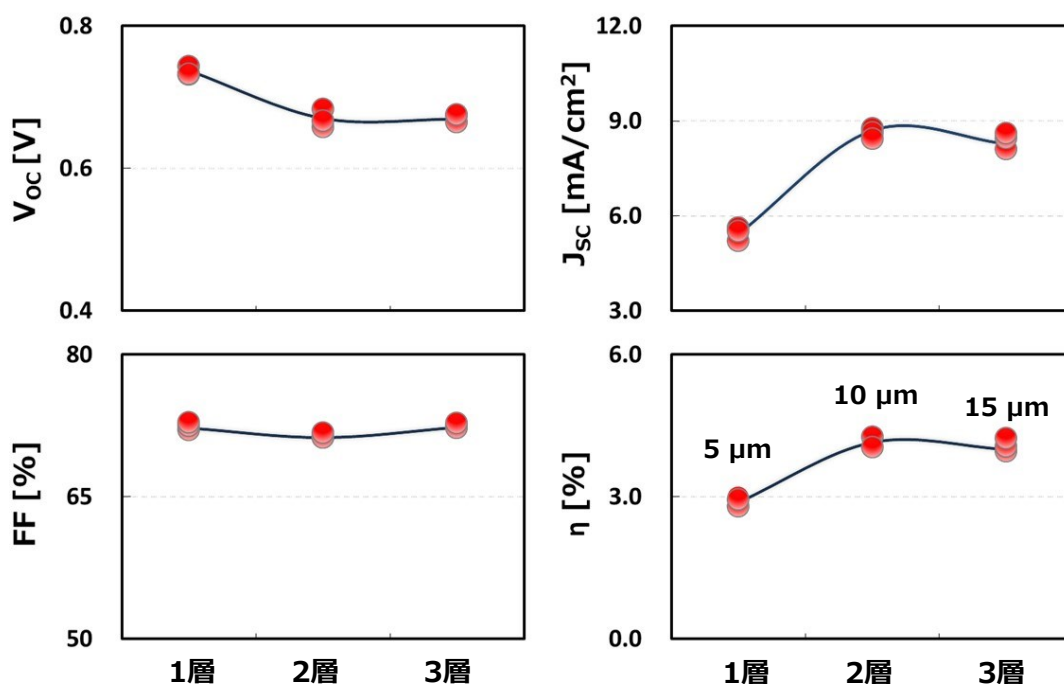


図 6.26 通常型 DSSC の J - V 測定による各パラメータの TiO₂ 多孔膜の層数による変化. 1 層は約 5 μ m に相当する.

図 6.27 に成膜時間を変化させて FTO 基板上に成膜した ITO-NFs の焼成前後の写真を示す。このように成膜時間が 2 分以上の場合はほとんどの膜が収縮によって基板から剥離していることがわかる。図 6.28 に成膜時間が 1, 2, 3 分の ITO-NFs 膜の SEM 画像を示す。2, 3 分のものは、図 6.28 のように ITO-NFs 膜は基板から剥離するとともに粒状のものが ITO-NFs の表面に多く付着していることがわかる。また、成膜時間が長いほど、ITO-NFs 膜の凝集発生の程度が増し、粒子状のものが多くなることもわかる。

NFs 表面に付着している粒の正体を調べるため、FTO 基板上に成膜した成膜時間が 2 分、3 分の ITO-NFs 膜について XRD 測定を行った。図 6.29 にその結果を示す。FTO 基板のピークのほか、Cubic ITO のピークしか確認できなく、また、付着している粒の量の増加とともに ITO のピークが大きくなることから、この粒状のものは ITO からなるものであると予想される。

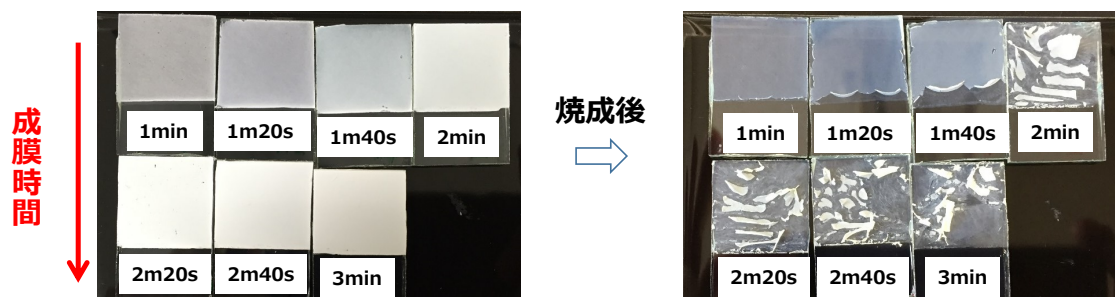


図 6.27 成膜時間を変化させて FTO 基板上に成膜した ITO-NFs 膜の焼成前後の写真. 膜サイズは $20 \times 20 \text{ mm}^2$.

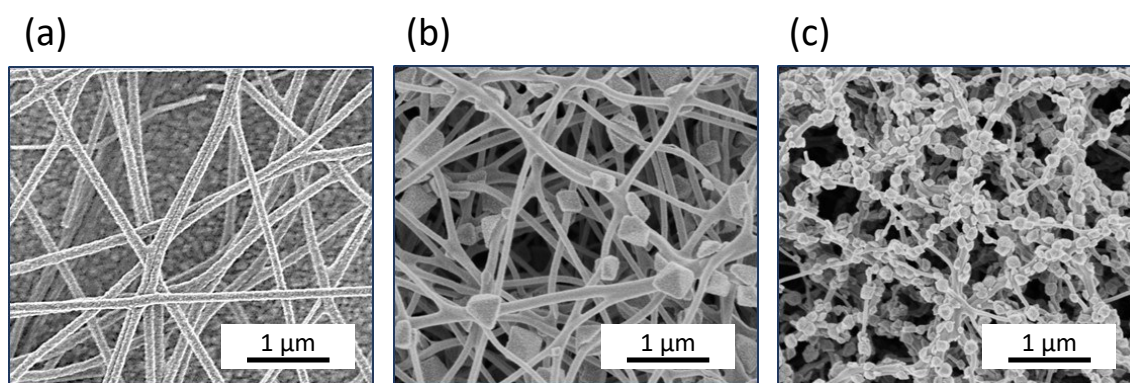


図 6.28 成膜時間を変化させて FTO 基板上に成膜した ITO-NFs 膜の SEM 画像, (a) 1 分, (b) 2 分, (c) 3 分.

この現象は ITO-NFs の膜厚とともに程度が増していつている。電界紡糸後に得られた複合 PVP/ITO-NFs は焼成過程でポリマーが分解・蒸発し、ITO が結晶化するため熱収縮によって基板から剥離しようとする。この剥離しようする応力は NFs 膜の厚さに比例するため、成膜時間が長いほど剥離の程度が大きくなる。また、剥離しやすいものほど ITO の原料が凝集して結晶化しやすいものと考えられる。

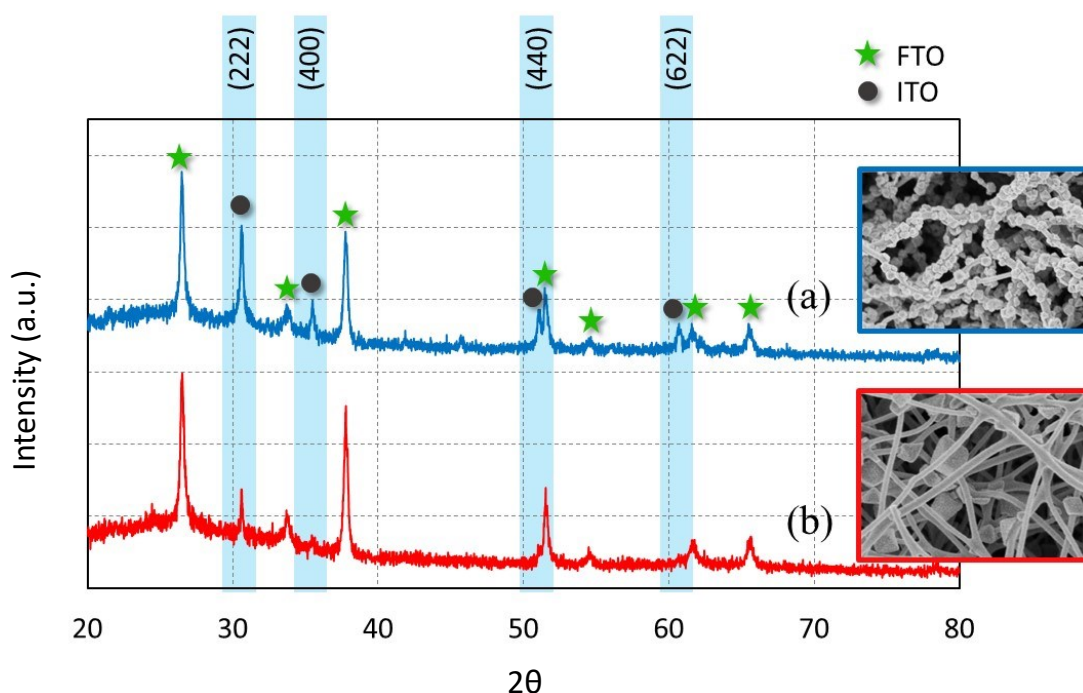


図 6.29 成膜時間を変化させて FTO 基板上に成膜した ITO-NFs 膜の XRD パターン. (a) 3 分, (b) 2 分.

この剥離して膜が凝集する現象を抑制するため、基板上にあらかじめ PVP の NFs を下地として成膜し、その上に ITO-NFs を成膜して焼成を行った。図 6.30 にその成膜手順と焼成後に得られた ITO-NFs の SEM 画像を示す。図 6.30 の SEM 画像から、ITO-NFs の表面に粒状のものが全く付着していないことが確認できる。これは PVP-NFs を下地にするこ
とで、上層の ITO-NFs が結晶化によって収縮する際、PVP-NFs の下地がある程度の基板への接着力を提供することで、上層の ITO-NFs が自由に収縮することができず、ITO-NFs 膜の凝集現象を抑制することができるためだと考えられる。

PVP-NFs を下地にして作製した ITO-NFs シートをピンセットでつまんで FTO 基板上に載せエタノールを垂らすと、ITO-NFs シートは FTO 基板上に付着できる。エタノールが蒸発すると、ITO-NFs はファンデルワールス力で FTO 基板に接着される。この方法を「再接着法」と呼ぶことにする。

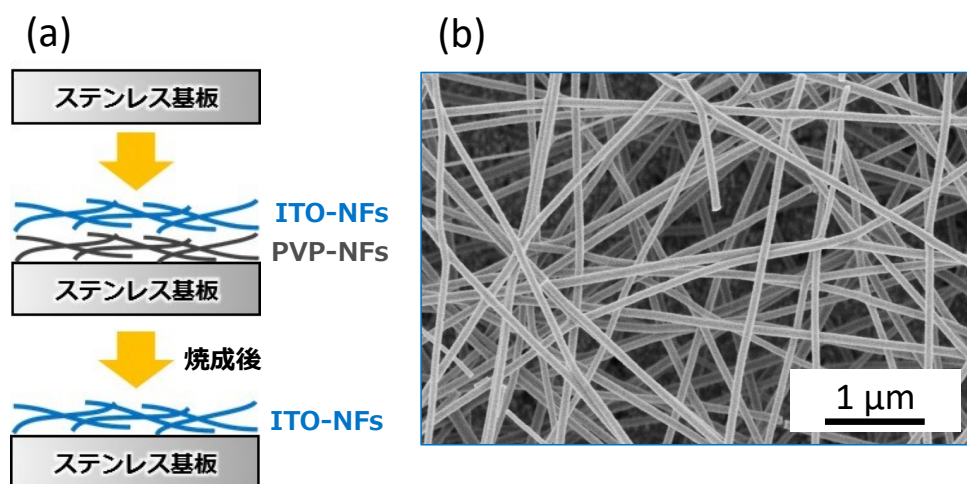


図 6.30 PVP-NFs を下地にして作製した ITO-NFs の (a) 成膜手順と (b) 焼成後に得られた ITO-NFs の SEM 画像.

PVP-NFs を下地にすることで、基板上に直接紡糸する時より厚い ITO-NFs 膜が得られ、また、得られた ITO-NFs シートを再接着法で何層か重ねていけば理想の膜厚の ITO-NFs が得られると考えられる。しかし、再接着法により重ねた ITO-NFs シートの間は強固な接合が得られず、3 枚以上重ねると上部のシートは剥離することがたびたびあった。

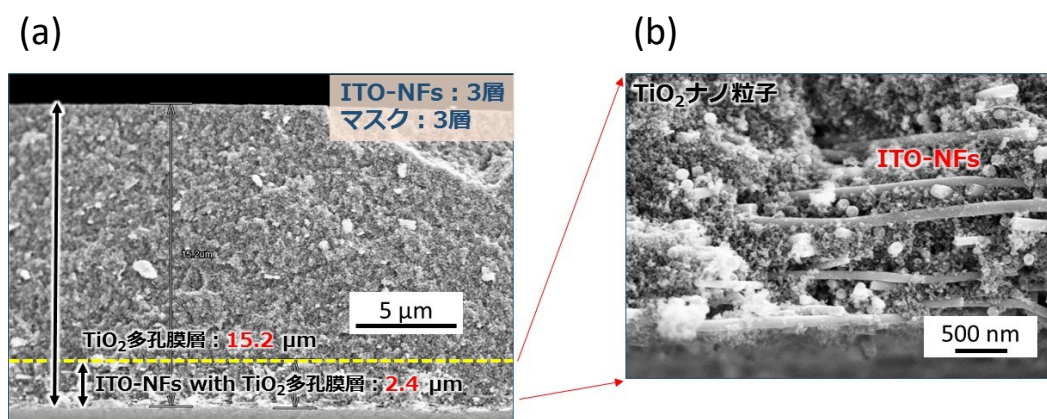


図 6.31 再接着法によって 2 枚の ITO-NFs 膜を重ねて作製した挿入型 DSSC の (a) 断面 SEM 画像と (b) ITO-NFs 部分の拡大図.

図 6.31 に再接着法により 2 枚の ITO-NFs 膜を重ねて作製した膜を用いた挿入型 DSSC の断面 SEM 画像を示す。図 6.31 から ITO-NFs 層の厚さがこれまでの $1\ \mu\text{m}$ から $2.4\ \mu\text{m}$ ま で増加させることができたことがわかる。しかしながら、ITO-NFs 膜を 3 枚以上重ねると 剥離しやすくなり、この方法ではこれ以上に厚くさせることはできなかった。

第 7 章 総括

近年、ナノテクノロジーの発展とともに、電界紡糸法（エレクトロスピンニング法）が比較的簡単な装置で直径が数十～数百 nm の超極細のナノファイバ（NFs）を作製できることから注目されることになり、関連する研究が盛んに行われている。電界紡糸法により作製された NFs は多くの分野において優れた性能を発揮し、革新的な新製品を生み出すと期待されている。本研究では、NFs の有望な用途の一つとして電子デバイスにおけるキャリア輸送路としての役割に注目し、電界紡糸法を用いて透明導電性をもつ酸化物半導体の NFs 膜を作製して色素増感太陽電池（DSSC）の多孔質 TiO_2 の光電極に取り入れることで、光励起キャリアの移動時におけるエネルギー損失を低減し、DSSC の発電特性を改善することを目的とした。

本研究では、電界紡糸法により Nb ドープ TiO_2 （TNO）と Sn ドープ In_2O_3 （ITO）の 2 種類の TCO-NFs を作製し、それを DSSC の多孔質 TiO_2 層中に取り入れた「挿入型」DSSC を作製し、「通常型」DSSC と比較することで、TCO-NFs の光励起キャリアの集電極としての効果を調べた。

(1) TNO-NFs の混入効果

TNO-NFs 膜は電気抵抗が大きい、多孔質 TiO_2 層と同じく母材がアナターゼ型 TiO_2 であり、多孔膜の TiO_2 ナノ粒子とホモ接合を形成し、その界面では伝導帯の曲がりによる電荷引き込み効果が見られる。本研究では、通常の TNO-NFs（1 次 TNO-NFs）膜と、1 次 TNO-NFs を含む溶液を用いて再度紡糸し、直径が大きく結晶性が改善された TNO-NFs（2 次 TNO-NFs）膜を作製し、これらを取り入れた挿入型 DSSC の発電特性に及ぼす影響を調べた。その結果、通常型に比べ、1 次、2 次 TNO-NFs の挿入型 DSSC は、開放端電圧 V_{oc} とフィルファクター FF はほぼ同程度であったが、短絡電流密度 J_{sc} がそれぞれ 31.3 %、28.6 %が上昇し、エネルギー変換効率 η がそれぞれ 29.3 %と 24.1 %が上昇した。

パルス光電位応答測定から得られた電子寿命 τ_e は、TNO-NFs の挿入型では通常型に比べ大きく改善されたことがわかった。これは、光励起キャリアが TiO_2 多孔膜を通過して FTO 基板まで流れる際に、TNO と TiO_2 ナノ粒子とのフェルミ準位の差により形成された内蔵電界によって光励起キャリアが TiO_2 ナノ粒子から TNO-NFs

へ引き込まれ、電気伝導性がよりよい TNO-NFs の中を通して基板まで流れることで、TiO₂ ナノ粒子表面に発生する光励起キャリアと電解液中のヨウ素イオンとの再結合の確率が、TNO-NFs の存在によって大きく下がったことに起因すると予想される。また、電気化学インピーダンス測定から得られたインピーダンスプロットの 1 ～ 100 Hz の周波数領域での TiO₂/色素/電解質界面における電荷輸送に起因する R_2 は、TNO-NFs の挿入型では通常型に比べ小さいことがわかった。各 DSSC の R_2 の測定値は、光励起キャリアの電解液中への再結合する逆反応の速度を反映し、 τ_e の結果とよく一致した。

しかし、電流応答曲線から得られた拡散速度 v_D は挿入型では低下した。これは、NFs 膜は基板上に NFs のネットワークが 1 層 1 層積層された構造であるため、光励起キャリアは NFs のネットワークの 1 層 1 層の接点を通りながら FTO 基板へと流れることとなり、その実際の移動パスが通常型に比べ長くなったためだと考えられる。以上のことから、TNO-NFs ネットワークはキャリアの移動パスが通常型より長くなるにも関わらず、低エネルギー損失でキャリア輸送に効果的であることがわかった。

さらに、パルス光電流応答曲線の全体の時間領域において、TNO-NFs 挿入型の波形が通常型より大きい光電流値を持つことがわかった。このことは、外部量子効率 EQE が向上し、その結果 J_{sc} が向上したことで、TNO-NFs ネットワークがキャリア収集の役割を果たしていることを示している。応答曲線の 10^{-3} s 以下の時間領域の光電流は膜全体の 1/5 を占める TNO-NFs と TiO₂ ナノ粒子の混合層で発生した光励起キャリアによるものとみなせ、1 次 TNO-NFs では他より大きい光電流値を持ったことから、光励起キャリアに対してより高い収集効率を示していると考えられる。これは、1 次 TNO-NFs が 2 次 TNO-NFs とほぼ同じ表面積を持っているにもかかわらず、TNO-NFs と TiO₂ ナノ粒子の混合層においてより密なネットワークを形成することで、TiO₂ ナノ粒子から 1 次 TNO-NFs への平均移動距離が短くなり、光励起キャリアの収集効率が向上したものと考えられる。また、2 次 TNO-NFs は相対的に空間充填率が大きいため、TNO-NFs と TiO₂ ナノ粒子の混合層では TiO₂ ナノ粒子の占有体積が減少し、色素吸着量が少なくなったことも原因の一つだと予想される。しかし、2 次 TNO-NFs はより大きい直径を持ち結晶性も良いため、混合層の表面層から流れてきた光励起キャリアの再結合確率が減少することで、応答曲線の 10^{-3} s 以降では光電流値が 1 次 TNO-NFs より大きくなったと考えられる。以上のことから、

TNO-NFs ネットワークは効果的なキャリア収集の役割を果たしていて、その収集効率はネットワークの密度および NFs の直径、結晶性に関係していることがわかった。

(2) ITO-NFs の混入効果

TNO-NFs においてはその母結晶の TiO_2 は Ti の 3d 軌道と O の 2p 軌道が重なることによって電子伝導が行われるが、TNO-NFs はナノ粒子の集合体であり、その粒界では軌道の重なりが小さくなることから粒界抵抗が大きいと懸念される。一方、ITO の母結晶である In_2O_3 では In の 5s 軌道が等方的に広がっていて、5s 軌道同士の重なりが電子伝導に寄与しているため、粒界でもその重なりによって粒界抵抗の上昇を防ぐことが期待される。そのため、電界紡糸法を用いて百 Ω オーダーの抵抗値をもつ ITO-NFs 膜を作製し、これを取り入れた挿入型 DSSC の発電特性に及ぼす影響を調べた。

その結果、ITO-NFs の挿入型 DSSC は J_{sc} は通常型と同程度であったが、 V_{oc} と FF が低下し、 η が 15 %以上低下した。パルス光電位応答測定により得られた τ_e が低下したことと、交流インピーダンス測定により得られた R_2 が上昇したことから、 V_{oc} と FF の低下は ITO-NFs 膜の小さい抵抗のため発生した電解液中への漏れ電流によるものと考えられる。漏れ電流が発生すると蓄積されたキャリアがより早く消滅されて電極のフェルミレベルが下がり電位が降下し、 V_{oc} が低下すると考えられる。また、漏れ電流の発生により電極中のキャリア密度が低くなり多孔膜中の界面抵抗 R_2 が上昇することで、 FF が低下したものと考えられる。

この漏れ電流を抑制するため、ITO-NFs 表面にパルスレーザー蒸着 (PLD) 法による TNO 膜コーティングとディップコーティング法、超音波霧化法による TiO_2 膜コーティングを試みた。PLD 法によって得られた TNO コート ITO-NFs を用いた挿入型 DSSC では、 V_{oc} と FF の減少幅を抑えることができ、 J_{sc} が通常型より 7 %上回る結果となったが、全体の性能は通常型に及ばず、 η が 7.4 %程度低下した。これは、真空中での PLD 法ではプルームから放出された蒸発粒子の平均自由過程が長く、直線的に運動して NFs の表面に到達するため、手前の NFs の影になって奥の NFs の表面がコーティングされず電解液中に露出した部分からの漏れ電流を遮断できなかったためだと考えられる。また、表面にコーティングされた TNO 膜は縮退半導体でキャリア密度が高いため、TNO コート膜からの漏れ電流が発生した可能性も挙げられる。

PLD 法による表面の TNO 膜コーティングの結果から、ITO-NFs の表面コーティングには表面を漏れなくコーティングさせることおよびコート膜のキャリア密度がより低いことが必要となることがわかったため、溶液法による ITO-NFs 表面の TiO_2 膜によるコーティングを試みた。しかし、ITO-NFs は機械強度が低く変形しやすい性質を持つため、コーティング溶液の表面張力が大きいと NFs が千切れたり変形により基板から剥離したりする。そこで、ITO-NFs へ与えるダメージを緩和させるため、 TiCl_4 のエタノール溶液を用いたディップコーティング法と TiCl_4 の水溶液を細かい霧状にした超音波霧化法を用いて、表面の TiO_2 膜コーティングを行った。

その結果、 TiCl_4 の水溶液の超音波霧化法では、コーティング溶液を細かい霧状にしたにもかかわらず、ITO-NFs が途中で切れていることがわかった。一方、ディップコーティング法では濃度が 10 mM の TiCl_4 エタノール溶液を用いた場合、ITO-NFs の構造がそのまま保たれていることがわかり、 J - V 測定からディップコーティングの浸漬回数が 10 回のとき、そのコーティング効果が最も有効的であることがわかった。10 mM の TiCl_4 エタノール溶液の浸漬回数が 10 回のディップコーティング法を用いた TiO_2 コート ITO-NFs の挿入型 DSSC を作製し、コートなし ITO-NFs と通常型 DSSC との比較を行った。その結果、 J_{sc} が 10 % 向上し、 V_{oc} と FF が大きく改善されて η が 6 % 程度向上した。また、 τ_e の改善、 R_2 の低下と EQE の向上が見られたことから、ディップコーティング法による TiO_2 膜の表面コーティングによって ITO-NFs の漏れ電流の発生を抑制でき、その結果 J_{sc} が向上したことが考えられる。

しかしながら、ITO-NFs のキャリア収集効果があるにもかかわらず、 TiO_2 コート ITO-NFs でも τ_e が通常型より大きくならなかったことから、漏れ電流の完全な抑制は実現できず、 η の更なる向上ができなかったと考えられる。このことから、今後、抵抗が小さい ITO-NFs 膜を集電極として用いる場合は、漏れ電流の発生をどれほど抑制するかが、DSSC の性能向上を果たす最も重要な鍵の一つである。また、NFs 膜を直接透明導電基板に接続させた挿入型 DSSC の場合、NFs 膜の抵抗が小さいほど基板との接続によって DSSC の直列抵抗が上昇することで、 FF の低下をもたらす可能性があるため、NFs 膜のさらなる低抵抗が必要である。

NFs 膜は厚くすると焼成時の熱収縮によって基板から剥離しやすくなるため、TNO-NFs, ITO-NFs のいずれの場合も最大の NFs 膜の厚さが 1 μm であり、 TiO_2 電極の膜

厚の1/5程度しか届かなかった。そのため、NFsのネットワークをDSSCの光電極の厚さ全体に形成させるため、ITO-NFs膜の厚さを増やすための試みを行った。電界紡糸時間を長くして基板上に厚いNFs膜を作製したあと、基板から剥離したITO-NFsをエタノールで再接着する方法を試みたところ、 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ まで厚くすることが可能になったがまだ十分とは言えないため、今後の改良が必要である。

以上のように、TNO-NFsのネットワークは多孔質 TiO_2 層中で光励起キャリアに対して効果的な収集、漏れ電流の抑制、低エネルギー損失輸送の役割を果たしていることがわかった。現在TNO-NFsは $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さしかないが、 TiO_2 多孔膜全体をカバーできる3Dネットワークを実現し、最適なNFsネットワーク構造によってキャリアの移動パスを短くすることができれば、キャリア輸送特性のさらなる向上が期待できる。一方、ITO-NFsではTNO-NFsより小さい抵抗が得られたが、NFs中の電荷密度が大きいため表面から電解液中に漏れ電流が発生していることがわかった。この漏れ電流の発生を抑制するため表面のコーティングを行ったところ、キャリア密度が低い緻密な膜で表面コーティングを行うことで、漏れ電流が抑えられ、光励起キャリアに対しての収集および輸送のメリットを引き出せることがわかった。したがって、コア・シース構造を持ったNFsを電界紡糸法で作成することなどによって、ITO-NFsの表面を完全にコーティングすることで、キャリア輸送特性が著しく改善されることが期待できる。

本研究では、主に電解液に満たされた多孔質層中での1Dナノ構造を持つ透明導電NFsのキャリア移動に及ぼす効果について報告した。この研究成果は、DSSCだけでなく透明導電NFsと多孔質層、電解液およびこれらの混合構造において発生した励起キャリアの収集が必要とされる事例にも応用できる。例えば、(1) ガラス基板の代わりにプラスチックフィルムを用いたフレキシブルDSSCの作製における透明導電膜としてのNFs膜の応用、(2) 光感応ナノ粒子と蓄電材料のNFsを混合した蓄電池の開発、(3) 液相もしくは気相で使用するNFsセンサーの開発などが挙げられる。また、これまで拡散長が短くて用いることができなかった材料をナノファイバネットワークによって活用できるようになることで、新しいデバイスの創出への道を拓くことができるものと期待できる。

謝 辞

本研究の実施と本論文のまとめにあたり、主査として日頃より終始丁寧なご助言を賜り、熱心なご指導をいただいた堀江雄二准教授に深く感謝いたします。堀江雄二准教授には当時社会人で日本語も未熟だった外国人である筆者の入学希望をご許可いただき、研究生から修士、博士課程まで5年半の間、温かく見守っていただき、本当にお世話になりました。

副指導教官の白楽善則教授、奥田哲治准教授、九州工業大学の寺井慶和准教授には、論文のまとめ方、研究の方向性などについてご指導ご討論をいただき有り難うございました。同研究室の野見山輝明助教には、研究者としての在り方や実験方法、設備の操作要領などについて終始ご指導いただき、また、日常の議論を通じて多くの知識や示唆をいただいたことに深く感謝いたします。共同研究者としてご協力をいただいた出口誠氏、大坂和博氏、青木佳祐氏、今田慎二氏、矢野弘樹氏、的場浩樹氏に感謝いたします。同級生の大坂和博氏、吉田智仁氏、鍵山明典氏、谷口尚仁氏、富永大貴氏には、日本での留學生活の定着するまで多大なお力添えいただき有り難うございました。自然科学教育研究支援センターの機器分析施設の久保臣悟さんにはFE-SEMの使用に関して便宜を図っていただき、十川三臣さんにはTEMのご指導をいただき感謝いたします。また、共に研究に励み、切磋琢磨し合えた研究室の皆様には、研究のみならず、私生活においてもお世話になりました。

博士課程において、鹿児島県私費外国人留学生奨学金および公益財団法人ロータリー米山記念奨学会の奨学金援助をいただき深くご感謝いたします。国際ロータリー第2730地区の野井倉洋豪先生はじめ鹿児島東南ロータリークラブの皆様には、奨学金援助のみならずたくさんの貴重な体験をさせていただき、厚くお礼申し上げます。

本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費補助金 23360042, JP16K04901 の助成を受けたものです。

最後に、経済的にも精神的にも支えてくれた家族に感謝いたします。ありがとうございます。

参 考 文 献

- [1] 小長井誠, 山口真史, 近藤道雄 : 「太陽電池の基礎と応用」 (培風館) 15-16, 12 (2010) 53-55.
- [2] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*. 353 (1991) 737-740.
- [3] 三好孝則 : 「エレクトロスピンニング法によるナノファイバー -光触媒ナノファイバーの開発-」 (繊維と工業) 64, 2 (2008) 60-63.
- [4] 山下義裕 : 「エレクトロスピンニング最前線」 (繊維社, 2007).
- [5] 本宮達也 : 「図解 よくわかるナノファイバー」 (日刊工業新聞社, 2006).
- [6] D. Li and Y. Xia, *Nano Lett.* 3, 4 (2003) 555-560.
- [7] S.M. Jo, M.Y. Song, Y.R. Ahn, C.R. Park and D.Y. Kim, *J. Macromol. Sci. A* 42 (2005) 1529-1540.
- [8] H.S. Shim, J.W. Kim, Y.-E. Sung and W.B. Kim, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*. 93 (2009) 2062-2068.
- [9] T.-A. Nguyen, T.-S. Jun, M. Rashid and Y.S. Kim, *Mat. Lett.* 65 (2011) 2823-2825.
- [10] F. Iskandar, A.B. Suryamas, M. Kawabe, M.M. Munir, K. Okuyama, T. Tarao and T. Nishitani, *J. Appl. Phys.* 49 (2010) 010213-1-3.
- [11] M.M. Munir, F. Iskandar, K.M. Yun, K. Okuyama and M. Abdullah, *Nanotech.* 19 (2008) 145603.
- [12] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang and Y. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 2915-2923.
- [13] J.-A. Park, J. Moon, S.J. Lee, S.H. Kim, H.Y. Chu and T. Zyung, *Sens. Actuator B: Chem.* 145 (2010) 592-595.

- [14] H. Park, T. Song, H. Han, A. Devadoss, J. Yuh, C. Choi and U. Paik, *Elect. Chem. Comm.* 22 (2012) 81-84.
- [15] F.R. Li, G.C. Wang, Y. Jiao, J.Y. Li and S.H. Xie, *J. Alloys. Compounds.* 611 (2014) 19-23.
- [16] 荒川裕則：「色素増感太陽電池」(シーエムシー出版, 2001).
- [17] 荒川裕則：「色素増感太陽電池の最新技術Ⅱ」(シーエムシー出版, 2007).
- [18] N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2338-2345.
- [19] 村山正樹, 井上幸司：「色素増感太陽電池の長期耐久性試験」(三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告) 31 (2007) 50-55.
- [20] 関口隆史, 神戸伸吾, 谷道彦, 北垣智弘, 高濱孝一：「室内用色素増感太陽電池の耐久性向上」(*パナソニック電工技報*) 56 (2008) 87-92.
- [21] B. Wenger, M. Grätzel and J.E. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12150-12151.
- [22] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841-6851.
- [23] Z.S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima and H. Arakawa, *Coordination. Chem. Rev.* 248 (2004) 1381-1389.
- [24] J. Yu, Q. Li and Z. Shu, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 6293-6298.
- [25] M.-K. Son, H. Seo, S.-K. Kim, N.-Y. Hong, B.-M. Kim, S. Park, K. Prabakar and H.-J. Kim, *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012) 480929.
- [26] L. Vesce, R. Riccitelli, G. Soscia, T.M. Brown, A. Di Carlo and A. Reale, *J. Non-Cryst. Solids.* 356 (2010) 1958-1961.
- [27] A.A. Ashkarran and M.R. Mohammadizadeh, *Mat. Res. Bull.* 43 (2008) 522-530.
- [28] H.S. Choi, C.W. Nahm, J.M. Kim, J.H. Moon, S.H. Nam, D.-R. Jung and B.W. Park, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 737-741.
- [29] J. Shi, J. Liang, S. Peng, W. Xu, J. Pei and J. Chen, *Solid State Sci.* 11 (2009) 433-438.

- [30] S. Lee, J.H. Noh, H.S. Han, D.K. Yim, D.H. Kim, J.-K. Lee, J.Y. Kim, H.S. Jung and K.S. Hong, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6878-6882.
- [31] J.H. Noh, S. Lee, J.Y. Kim, J.-K. Lee, H.S. Han, C.M. Cho, I.S. Cho, H.S. Jung and K.S. Hong, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1083-1087.
- [32] S. Parthiban, K.S. Anuratha, S. Arunprabakaran, S. Abinesh and N. Lakshminarasimhan, *Ceram. Int.* 41 (2015) 205-209.
- [33] Y. Horie, K. Daizaka, H. Mukae, S. Guo and T. Nomiyama, *Electrochim. Acta.* 187 (2016) 348-357.
- [34] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese and C.A. Grimes, *Nano Lett.* 6 (2005) 215-218.
- [35] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar and C.A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2011-2075.
- [36] X.D. Li, D.W. Zhang, Z. Sun, Y.W. Chen and S.M. Huang, *Microelectronics. J.* 40 (2009) 108-114.
- [37] S. Pavasupree, S. Ngamsinlapasathian, M. Nakajima, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 184 (2006) 163-169.
- [38] M.Y. Song, Y.R. Ahn, S.M. Jo, D.Y. Kim and J.-P. Ahn, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 113113.
- [39] B. Tan and Y. Wu, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 15932-15938.
- [40] T. Beppu, S. Yamaguchi and S. Hayase, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 4307-4311.
- [41] K. Onozuka, B. Ding, Y. Tsuge, T. Naka, M. Yamazaki, S. Sugi, S. Ohno, M. Yoshikawa and S. Shiratori, *Nanotech.* 17 (2006) 1026-1031.
- [42] I.-D. Kim, J.-M. Hong, B.H. Lee, D.Y. Kim, E.-K. Jeon, D.K. Choi and D.J. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 163109.

- [43] I. Chung, B. Lee, J. He, Robert P.H. Chang and M.G. Kanatzidis, *Nature*. 485 (2012) 486-490.
- [44] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nature*. 499 (2013) 316-319.
- [45] V.-D. Dao, S.-H. Kim, H.-S. Choi, J.-H. Kim, H.-O. Park and J.-K. Lee, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 25529-25534.
- [46] M.X. Wu, X. Lin, Y.D. Wang, L. Wang, W. Guo, D.D. Qi, X.J. Peng, A. Hagfeldt, M. Grätzel and T.L. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3419-3428.
- [47] M. Belarbi, A. Benyoucef and B. Benyoucef, *Adv. Energy: Int. J.* 1 (2014) 1-8.
- [48] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam and T. Mitate, *C. R. Chimie*. 9 (2006) 645-651.
- [49] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo and A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 87 (2005) 117-131.
- [50] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose and S. Ramakrishna, *Mater. Sci. Eng. R* 63 (2009) 81-99.
- [51] K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner and A.J. Frank, *NanoLett.* 7 (2007) 69-74.
- [52] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 252101-1-3.
- [53] Y. Furubayashi, N. Yamada, Y. Hirose, Y. Yamamoto, M. Otani, T. Hitosugi, T. Shimada and T. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 093705-1-5.
- [54] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 212106-1-3.
- [55] 神谷利夫：「透明導電膜の技術 改訂3版」 (オーム社, 2014).
- [56] 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也：「アナターゼ型 TiO_2 系透明導電体の新展開」 (*表面科学*) 29 (2008) 25-30.

- [57] 一杉太郎：「ガラス上における Nb ドープ二酸化チタン薄膜の透明導電性」.
- [58] J.C.C. Fan and JB. Goodenough, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3524.
- [59] G. Frank and H. Kostlin, Appl. Phys. A27 (1982) 197.
- [60] K. Utsumi and H. Iigusa, TOSOH Res. Tech. Rev. 47 (2003) 11.
- [61] 郭世栄：「電界紡糸法で作製した Nb:TiO₂ ナノファイバの色素増感太陽電池への混入の効果」 修士論文 (鹿児島大学大学院, 2014).
- [62] 今田慎二：「TiO₂ ナノ粒子を挿入した Nb:TiO₂ ナノファイバ膜を用いた色素増感太陽電池の作製と評価」 修士論文 (鹿児島大学大学院, 2015).
- [63] Y. Horie, T. Watanabe, M. Deguchi, D. Asakura and T. Nomiya, Electrochim. Acta. 105 (2013) 394-402.
- [64] Y. Horie, T. Watanabe, M. Deguchi and T. Nomiya, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 39[1] (2014) 19-22.
- [65] 堀江雄二, 渡部朝光, 出口誠, 郭世栄, 野見山輝明: レーザー学会 第 418 回研究会報告 RTM-12-33 (2012) 7-12.
- [66] Y. Horie, M. Deguchi, S. Guo, K. Aoki and T. Nomiya, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 05FB01-1-6.
- [67] 渡部朝光：「エレクトロスピンニング法で作製した Nb:TiO₂ ナノファイバの色素増感太陽電池への応用」 修士論文 (鹿児島大学大学院, 2012).
- [68] 出口誠：「電界紡糸 Nb:TiO₂ ナノファイバ改質による色素増感太陽電池の発電特性への影響」 修士論文 (鹿児島大学大学院, 2013).
- [69] S. Ito, K. Ishikawa, C.J. Wen, S. Yoshida and T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73 (2000) 2609-2614.
- [70] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Pechy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S.M. Zakeeruddin, A. Kay, M.K. Nazeeruddin and M. Grätzel, Chem. Commun. 34 (2005) 4351-4353.

- [71] P.J. Cameron and L.M. Peter, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 7392-7398.
- [72] 朝倉大介：「ゾルゲル法で作製した Nb:TiO₂ 透明導電膜の色素増感太陽電池への応用」
修士論文 (鹿児島大学大学院, 2011).
- [73] 高橋佳渡：「ゾルゲル法で作製した Nb:TiO₂ 薄膜の色素増感太陽電池への応用」卒業
論文 (鹿児島大学電気電子工学科, 2010).
- [74] J. Van de Lagemaat, N.-G. Park and A.J. Frank, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 2044-
2052.
- [75] D. Zhang, T. Yoshida, K. Furuta and H. Miura, J. Photochem. Photobiol. A : Chem.
164 (2004) 159-166.
- [76] S. Hao, J. Wu, L. Fan, Y. Huang, J. Lin and Y. Wei, Sol. Energy. 76 (2004) 745-750.
- [77] B. Van de Zanden and A. Goossens, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7171-7178.
- [78] S. Ito, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 76
(2003) 3-13.
- [79] 森本秀信：「二酸化チタン多孔膜とポリアニリンの複合電極の紫外光照射による傾斜構
造の形成」卒業論文 (鹿児島大学電気電子工学科, 2008).
- [80] D. Gutierrez-Tauste, I. Zumeta, E. Vigil, M.A. Hernandez-Fenollosa, X. Domenech
and J.A. Ayllon, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 175 (2005) 165-171.
- [81] 野坂義男, 野坂篤子：「入門光触媒」 (東京図書, 2004).
- [82] 橋本和仁, 藤島昭：「入門光触媒のすべて -抗菌・防汚・空気浄化のために-」 (シーエ
ムシー, 1998).
- [83] J.-K. Kim, H.W. Seo, M.-K. Son, I.Y. Shin, J.T. Hong and H.-J. Kim, Curr. Appl.
Phys. 10 (2010) S418-S421.
- [84] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson and M. Grätzel, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8720-
8726.

- [85] N.W. Duffy, L.M. Peter, R.M.G. Rajapakse and K.G.U. Wijayantha, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 658-662.
- [86] S. Kambe, S. Nakade, Y. Wada, T. Kitamura and S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 723-728.
- [87] S. Nakade, T. Kanzaki, Y. Wada and S. Yanagida, *Langmuir*. 21 (2005) 10803-10807.
- [88] 窪田真伍：「短パルスレーザ光励起による光蓄電過程の時間分解解析」卒業論文 (鹿児島大学電気電子工学科, 2009).
- [89] L. Han, N. Koide, Y. Chiba and T. Mitate, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2433-2435.
- [90] T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E68-E73.
- [91] V. Dhas, S. Muduli, S. Agarkar, A. Rana, B. Hannoyer, R. Banerjee and S. Ogale, *Sol. Energy*. 85 (2011) 1213-1219.
- [92] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata and S. Isoda, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13872-13880.