

氏名(本籍)	GALHENAGE ASHA SEWVANDI (スリランカ)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第113号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位授与の年月日	平成27年9月30日
学位論文題目	Interface and Structural Engineering of Dye-Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells for High Efficiencies
論文審査委員	(主査)馮 旗 (副査)田中 康弘 (副査)楠瀬 尚史

論文内容の要旨

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs) have attracted great interest of the researchers due to their low-cost potentials on converting solar power to electrical power. However, DSSCs suffer from low efficiencies and lots of studies have been reported on dye molecular engineering but limited studies on interface engineering. On the other hand, PSCs as a novel generation of solar cells have competitive efficiencies to market available Si-solar cells, but its mysterious working mechanism severely hampers further improvements of the materials and device structures for the future developments.

In the present dissertation, dye sensitized solar cells performances are enhanced by engineering interface between nanocrystalline TiO_2 electrode and dye as well as improving dispersion ability of TiO_2 nanoparticles. The silane adsorption can enhance the back electron transfer resistance and electron lifetime (τ) in the TiO_2 electrode. In-depth studies are carried out on the silanes molecular structures and adsorption processes. On the other hand, the loss of photo-generated electrons due to strong intermolecular interactions of the metal-free organic dyes is minimized by controlling dye coverage on the TiO_2 electrode. The effective optimum dye coverage depends on the dye sensitizer and TiO_2 properties. The aggregation of the nanocrystalline TiO_2 in the TiO_2 paste is overcome by organic molecular modification to the TiO_2 nanoparticles. DSSCs are fabricated using the modified TiO_2 and cell performances are reduced due to the light transmittance through the TiO_2 film. This effect also minimize by using a scattering layer on the TiO_2 film. A detailed structural analysis and ferroelectric

investigation on the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite used in PSCs are performed to understand the working mechanism of the PSCs. Ferroelectric semiconducting behavior of the material is uncovered and a clear charge transfer mechanism is defined. This dissertation is composed of six chapters as follows:

In Chapter I, a brief introduction about the evolution of solar cells followed by general introductions to the DSSCs and PSCs including device structures, working mechanisms, materials properties, characterization techniques, and equivalent circuit models are given. In addition to those, ferroelectricity and ferroelectric solar cells (FESCs) are also discussed. On the basis of the research background, the purpose and significance of this study are clarified.

In Chapter II, Modifications to the TiO_2 electrode, fabricated using $\{010\}$ -faceted TiO_2 nanoparticles with six different kinds of silanes to decrease the electron recombination on the TiO_2 surface are described. The effect of alkyl chain length of hydrocarbon silanes and fluorocarbon silanes on adsorption parameters, including surface coverage and adsorption constant, recombination resistance, and photovoltaic performances are systematically investigated. In-depth studies on silanization processes are also carried out to minimize the dye desorption during silanization and to optimize the DSSC performance by optimizing the silanization process.

In Chapter III, interplay between dye coverage and photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells based on metal-free organic dyes is discussed using adsorption isotherms, photovoltaic measurements, and impedance analyses. Commercially available P25 and laboratory synthesized $\{010\}$ -faceted TiO_2 nanoparticles are used in mesoporous electrodes and MK-2 organic dye is used as a sensitizer. At the optimum coverage: high-light harvesting, low-dark current and minimum dye-dye intermolecular interactions lead to high performances.

In Chapter IV, organic molecular modifications on TiO_2 nanoparticles to improve the dispersion ability of TiO_2 paste are mentioned. Two kinds of organic molecules—ethylene glycol and acetylacetone—and commercially available P25- TiO_2 nanoparticles are solvothermally reacted to adsorb the organic molecules on TiO_2 nanoparticles surfaces. Furthermore, effects of TiO_2 nanoparticles surface modification on photovoltaic performances of DSSCs are investigated.

In Chapter V, detailed structural analyses and ferroelectric investigations of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite used in PSCs are performed to find the doubtful ferroelectric contribution to the carrier transfer mechanism in the PSC. For the first time, ferroelectric semiconducting behavior of the material is uncovered and its synergistic effect promotes the charge transfer mechanism. Comprehensive elucidations on the

charge transfer mechanisms, effects of device architectures, energy band bending during forward and backward ferroelectric polarizations, and strategies to fabricate high-performance solar cells are discussed.

In Chapter VI, a summary of this study is given. Importance of the study for the future developments in solar cells is also provided.

審査結果の要旨

本学位論文は、色素増感太陽電池の高性能化のために界面と構造エンジニアリング技術による電極界面制御および電極界面における電荷移動メカニズムの解明を行った。さらにペロブスカイト太陽電池に用いる金属ハロゲンペロブスカイト化合物の結晶構造と強誘電特性を調べ、ペロブスカイト太陽電池における強誘電特性電荷分離効果とそのメカニズムについて、研究を行った。本論文は6章から構成され、各章の概要は次の通りである。

第1章では、太陽電池の研究開発動向、色素増感太陽電池およびペロブスカイト太陽電池の特徴、作動原理、これまでの研究開発の概要について述べた後、本研究の目的と当研究分野における位置づけを明確にした。

第2章では、有機シランによる色素増感太陽電池の TiO_2 多孔性電極表面を修飾し、 TiO_2 多孔性電極と電解質との界面における光電子とホールとの再結合を抑え、太陽電池性能を向上させる効果とメカニズムについて述べた。有機シラン修飾により TiO_2 多孔性電極の表面が電解質溶液から隔離され、界面における電荷再結合を大きく減少し、太陽電池の性能を向上できることを明らかにした。

第3章では、低コストの有機色素を用いた色素増感太陽電池の高性能化のため、 TiO_2 多孔性電極表面における色素の吸着挙動と太陽電池の性能との関係を調べた。 TiO_2 表面の色素被覆率は太陽電池の性能を大きく影響することを見出した。色素被覆率が低い場合、光の吸収率が低く、短絡電流値が低く、電荷の再結合が起こりやすいのでエネルギー変換率が低い。一方、色素被覆率が非常に高い場合、色素分子間の相互作用による光電子の失活が起こり、短絡電流値が逆減少する。すなわち、最適な色素被覆率が存在し、その値は約 80% であることがわかった。

第4章では、 TiO_2 ナノ粒子をアセチルアセトンやエチレングリコール溶媒中でソルボサーマル処理し、これらの有機分子を TiO_2 ナノ粒子表面に吸着させ、表面エネルギーを減少させ、高分散 TiO_2 ナノ粒子ペーストを作製する手法について述べた。有機分子の表面吸着により TiO_2 ナノ粒子の分散性が向上し、高密度の TiO_2 多孔性電極を作製でき、色素増感太陽電池の性能向上に供与することを明らかにした。

第5章では、最近注目されているペロブスカイト太陽電池の電荷分離メカニズムを解明するため、光吸収層となる $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの結晶構造解析および強誘電特性評価を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトは強誘電性半導体であること

を始めて発見した。ペロブスカイト太陽電池は高性能を示すが、これまでの太陽電池とかなり異なる挙動を示し、メカニズムに謎が多い。強誘電性半導体はこれまでの半導体材料と異なり、効率よく電荷分離でき、太陽電池の高性能の要因である。このような強誘電太陽電池の作動メカニズムを提案し、このメカニズムでペロブスカイト太陽電池における多くの謎を説明できることがわかった。

第6章では、本研究の結果と結論についてまとめ、今後の展望について述べた。

以上のように、本学位論文は、表面制御による色素増感太陽電池の性能向上方法の開発、表面制御のメカニズム、電荷移動メカニズム、さらにペロブスカイト太陽電池に関しては結晶構造解析と強誘電性評価による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの強誘電性半導体特性の解明、強誘電性による電荷分離促進効果の解明等、基礎学問に新たな知見を加えた。特に色素増感太陽電池の TiO_2 多孔性電極表面と電解質溶液との界面を有機シラン修飾により太陽電池の性能を大きく向上できることを示した。有機色素の TiO_2 表面の被覆率と太陽電池の性能との相関性の解明は色素太陽電池製造過程における色素濃度や吸着条件の制御に極めて重要な結果である。また、ペロブスカイト太陽電池における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 光吸収層の強誘電性による電荷分離メカニズムの解明は、今後の高性能ペロブスカイト太陽電池開発の指針となっている。以上のことから本研究は太陽電池の開発および当研究分野の発展に貢献し価値のあるものと評価できる。

本学位論文では、研究の着想から手法の選定、特性評価、応用への検討等の一連の研究が論理的にまとめられている。その主な研究内容は、アメリカ化学会の論文誌 ACS Applied Materials & Interfaces (Impact factor: 6.72) と J. Physical Chemistry C

(Impact factor: 4.77) に筆頭著者論文2編が発表され、その価値とオリジナル性は国際的にも認められている。以上のことから、本学位審査委員会は博士学位論文に値するものと評価した。

最終試験の結果の要旨

平成27年7月31日に本学位論文の公聴会において約50分口頭発表し、その後約40分質疑応答を行った。公聴会后、本人に対し最終試験を行った。

口頭発表において申請者は、①研究背景と研究目的、②有機シランによる色素増感太陽電池の TiO_2 多孔性電極表面修飾による太陽電池性能向上に関する結果、③有機色素の吸着挙動と太陽電池の性能との関係に関する結果、④ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの結晶構造解析および強誘電特性評価に関する結果および強誘電太陽電池作動メカニズム、さらにこれらの結果に関する解釈および結論を見出すプロセスについて説明を行った。

また、質疑応答では、

- ① 色素増感太陽電池のシラン表面処理ではフッ素シランが最も高い性能を示した理由。
- ② ペロブスカイト太陽電池が湿気に弱い欠点の解決法。

- ③ 相転移によるペロブスカイト太陽電池のI-Vヒステリシスの可能性。
- ④ 色素増感太陽電池のシラン表面処理プロセスで、高い性能が得られるプロセス条件の理由。
- ⑤ 色素増感太陽電池とペロブスカイト太陽電池と比べもっとも優れるのは何か。
- ⑥ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの結晶構造に超格子構造が現れる理由。
- ⑦ イオン移動と強誘電挙動の内、主にペロブスカイト太陽電池のI-Vヒステリシスに影響するのは何か。
- ⑧ 鉛フリーペロブスカイト材料の開発の可能性。
- ⑨ MK-2色素の分子構造のHOMOとLUMOの部分の役割と理由。
- ⑩ 色素の TiO_2 表面での被覆率の計算方法。

等多岐にわたる質問があった。申請者はこれら質問に対して実験結果や文献報告の結果に基づいて自身の見解を述べ、適切に回答した。

最終試験においては、審査委員から口頭発表と学位論文に関する質疑を行い、研究内容の確認を行った。申請者はこれらの質問にも適切に回答した。

以上の公聴会及び最終試験における研究内容説明および質疑応答から、申請者は研究テーマの設定、課題解決の手法の選択、問題解決の知識と技能に加え、研究結果をまとめ、説明する能力があり、博士学位に値する知識と能力を備えていると本学位審査委員会は判断し、最終試験を合格と評価した。