

氏 名	ほし かわ とよ ひさ 星 川 豊 久
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2665 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Evaluation of Charge Transfers and Photoelectrochemical Properties of Dye-Sensitized Solar Cells by Impedance Spectroscopy (色素増感太陽電池の光電気化学特性と電荷移動過程の交流インピーダンス 法による解析)
論文調査委員	(主 査) 教 授 江 口 浩 一 教 授 垣 内 隆 教 授 井 上 正 志

論 文 内 容 の 要 旨

色素増感太陽電池が発表されて以来、この電池に関する研究が精力的に行われている。しかしながら、現状においてその変換効率はほとんど向上していない。この要因として、この電池が多くの電荷移動過程を経て発電を実現していることが挙げられ、性能向上および新規電池材料開発のためにも、電池性能に影響を与える電荷移動過程を評価する方法が求められている。交流インピーダンス法はこれに応える手段の一つであり、各電荷移動に起因する抵抗成分を各電気化学界面に特有な周波数毎に分離できる。本論文は、交流インピーダンス法により色素増感太陽電池の電荷移動過程を解析し、太陽電池発電性能を決定する各インピーダンス成分を分離することによって、光電気化学特性との関係を明らかにしたものであって、5章から成っている。

第1章は、色素増感太陽電池に対してインピーダンス測定を行い、得られたインピーダンス成分を太陽電池における各電荷移動過程へ帰属した。酸化チタンを電極とした太陽電池に対する交流インピーダンス測定の結果、この電池にはオーミックな抵抗成分 (R_0) と、円弧として現れる4種類の電荷移動に起因するインピーダンス成分 (ω_1 - ω_4) が存在することを明らかにし、これらが導電性膜等における抵抗成分 (R_0) と、白金と電解質の界面 (ω_1)、半導体電極内 (ω_2)、半導体と電解質の界面 (ω_3) における電子移動、および電解質中の I_3^- の拡散 (ω_4) から構成されることを示した。また、色素を吸着させていない酸化チタン電極、あるいは酸化ニオブを電極として用いた場合も同様のインピーダンスが得られることを示した。

第2章は、色素増感太陽電池の酸化チタン電極についての調製及び実験条件を変えて電流-電圧測定およびインピーダンス測定を行い、各インピーダンス成分が電池の光電気化学特性に与える影響を検討している。 R_0 は透明導電膜の抵抗を含み、この低減によりフィルファクターが向上すること、 ω_2 成分は不十分な電極焼成温度、粗大な粒子の電極を用いた場合に出現し、光電流の低下をもたらす。更に、 ω_3 成分は得られる光電流量と強く関係した重要な成分であり、より多くの光電流を得るためにはこの抵抗成分を小さくする必要があることを明らかにした。

第3章は、色素増感太陽電池を構成する電解質の組成、粘度を変えて電流-電圧測定およびインピーダンス測定を行い、各インピーダンス成分と光電気化学特性の関係を検討している。電解質中の Li^+ は、高い光電流をもたらす一方、開回路電圧を低下させた。これに4-*tert*-ブチルピリジンを追加すると起電力は向上した。また、 I_3^- 濃度を増すにつれて ω_3 成分の抵抗が小さくなるにもかかわらず起電力、光電流は減少し、更に ω_4 成分の特性周波数は大きくなった。これらの結果は、酸化チタンと I_3^- による電荷の再結合の抑制が電池性能向上において有効であることを示しており、この界面における電荷移動が電池性能に大きく影響する。電解質の粘度の上昇は ω_4 成分を増大させ、 I_3^- の拡散が光電流を制限するような粘度では光電流の低下への寄与が見られた。

第4章は色素増感太陽電池に参照極を導入してインピーダンス測定を試みている。参照極を導入する空間を確保するためにガラス容器を用いた電池およびシリコンシート製スペーサーを用いた電池を作製した。両方の系ともに ω_4 成分の確認

は困難となったが、電池全体のインピーダンスでは判別が困難であった半導体電極側と対極側に起因するインピーダンスをそれぞれ分離し評価できた。対極の Pt 量を減少させた時、 ω_1 成分の増大と開回路状態における大きな電圧降下を確認した。また、電極と電解質の界面、および酸化チタン中の電子移動に関わるインピーダンスの電解質組成による変化を明確にした。

第5章では、新しい電極材料として、シリカ修飾酸化チタンを色素増感太陽電池の電極として用いインピーダンス測定よりその適用性を検討している。シリカの酸化チタンへの添加は、電極への色素吸着量の増加をもたらす一方で、電極内における電子移動を妨げることがわかった。そこで、酸化チタンゾルとの混合電極を作製したところ、この問題を改善することができた。この実験を通じて、交流インピーダンス法が色素増感太陽電池の光電気化学特性に関わる抵抗要因の解析評価法として優れていることが示された。

論文審査の結果の要旨

色素増感太陽電池は将来における低コスト光電変換素子として期待されている。本論文は、色素増感太陽電池の電荷移動過程を交流インピーダンス法により測定し、得られた各インピーダンス成分と光電気化学特性との関係を明らかにすることにより、交流インピーダンス法の色素増感太陽電池における抵抗要因の解析手段としての有効性を明確にしたものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

(1)色素増感太陽電池に対する交流インピーダンス測定から、この電池にはオーミックな抵抗成分 (R_0) と、円弧として現れる電荷移動に起因した4種類のインピーダンス成分 (ω_1 - ω_4) が存在し、これらはそれぞれ導電性膜内等における抵抗成分 (R_0) と、Pt と電解質の界面 (ω_1)、半導体電極内 (ω_2)、半導体と電解質の界面 (ω_3) における電子移動、および電解質中の I_3^- の拡散 (ω_4) から構成されることを明らかにした。

(2)各インピーダンス成分が電池の光電気化学特性に与える影響を、電極焼成温度、電解質の濃度および粘度等の条件を変えた電池に対する電流-電圧およびインピーダンス測定から検討した。その結果、全体的なインピーダンスの増大はフィルファクターの低下をもたらすこと、これに加えて ω_1 成分の増大は開回路状態における電圧降下を、 ω_2 成分の出現は光電流の低下を、 ω_3 成分の増大および早い特性周波数は光電流の低下をもたらすことを明らかにした。また、 I_3^- の拡散が光電流を制限するような条件では、 ω_4 成分も光電流の低下に寄与することを示した。

(3)色素増感太陽電池において、参照極の設置方法およびその形状を提案した。また、参照極を導入してインピーダンス測定を実施し、従来の電池全体のインピーダンスでは重複により判別が困難であった半導体電極側と対極側に起因するインピーダンスをそれぞれ分離し評価することに成功した。

(4)シリカ修飾酸化チタンを電極に用いた色素増感太陽電池に対するインピーダンス測定結果に基づき、この材料の電極としての問題点を明確にし、改善を図った。そして、交流インピーダンス法が色素増感太陽電池の抵抗要因の解析評価法として優れていることを示した。

以上、本論文は、色素増感太陽電池の光電気化学特性に影響を与える電荷移動過程を明らかにすることにより、この電池の性能向上を図る上での重要な指針を与えるもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年2月1日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。