

氏 名	ガムシンラバサティエン スパチャイ Ngamsinlapasathian Supachai
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第99号
学位授与の日付	平成16年9月24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	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	New Aspects of Dye - Sensitized Solar Cells Using Mesoporous Semiconductor Electrodes (色素増感太陽電池におけるメソ多孔性半導体電極に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 吉 川 暹 教授 八 尾 健 教授 片 桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、従来、色素増感太陽電池の光電極としてほとんど使われることのなかった、界面活性剤を鋳型として用いるゾルゲル法により調製されたメソ多孔性セラミックスを用いて色素増感太陽電池を創製すると共に、光電極の効率の向上に寄与する諸因子を明らかにし、その条件を最適化することにより、効率の上昇とともにセルの高度化を図ったものであり、全6章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。その中でまず、従来の太陽電池の特徴と、新エネルギーとしての課題について述べ、新たな概念に基づく次世代太陽電池としての色素増感太陽電池の構造と特徴を示している。次に、その構成要素である、セラミックスナノ微粒子電極、光増感色素、レドックス電解質、透明導電膜、対電極について、求められる機能と研究の現状について述べている。その中で、特に本研究の目的とする光電極の重要性を指摘し、求められる要件を明らかにするとともに、この論文において扱っている研究範囲を、章を追って総括的に説明している。

第2章においては、界面活性剤を鋳型として用いるチタニウムアルコキシドのゾルゲル反応により調製されたチタニアメソ多孔性材料(MP-TiO₂)の特性を、BET, TEM, SEM, XRD等により明らかにすると共に、これを色素増感太陽電池に適用することにより優れた光電特性が得られることを示した。本法によるゲルを450℃で焼成した材料は、7-15nmの粒径を持つアナタース結晶性を持ち、BET法による表面解析からIUPACタイプIV型のメソ多孔性を示し、6-9nmの均一性の高い細孔を有することを示した。

このMP-TiO₂材料から調製した光電極は、5ミクロン以下の比較的薄い膜厚で、5%程度の高い光電変換効率を有することを示した。しかし、本ゲルのみでは膜厚の大きな電極を得ることが困難であることから、P25を複合化することにより、厚い膜厚とすることが可能となり、2%混合した系では、変換効率を6%にすることができた。また、セルの開放電圧は、tert-ブチルピリジンの添加により著しく改善され、従来より、20%以上の変換効率の上昇が認められた。

第3章においては、界面活性剤を鋳型として用いるゾルゲル反応により調製されたチタニアメソ多孔性材料を用いたセルの最適化を図っている。まず、焼結温度の上昇が、効率の上昇に有効であることを明らかにした。しかし、焼結温度の上昇は、基板である透明電極の抵抗の上昇をきたすことが明らかとなり、特にこれが、フィルファクターの減少の理由であることを明らかにした。また、前章で得られたP25の添加効果を議論し、2層化することにより、更に光の効率的な利用が可能となることを明らかにした。以上のような改良により、従来5%であった効率を8%まで改良することに成功した。また、角は長後との光電変換特性の測定により、この材料が持つ薄膜領域での高い変換効率を明らかにした。

第4章においては、酸素雰囲気下での焼結過程でITO透明基板の抵抗が上昇し、これが効率の低下をきたしている問題を解決するために、ITOの上に酸化スズ膜を形成させることにより、透明電極の二層化を試み、熱に対する安定性の付与に成功した事について述べている。ITOの層の厚さによってシート抵抗値は、SnO₂の蒸着膜の厚さを125~1000Åまで変化させることにより、効率は、5%から6%まで上昇した。これは、主に、フィルファクターの改善効果によるものである。

ことを示した。

第5章においては、界面活性剤を鋳型として用いるゾルゲル反応により他の金属アルコキシドのメソ多孔性材料の調製が同様に可能であり、これを用いた色素増感太陽電池が構築できることを示した。これまで、チタニアと同様にバンドギャップの広い半導体材料である、 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 などの材料は高い結晶性を持ち、伝導帯がチタニアに近いことから、チタニア同様の光電特性が期待されてきたが、実際は効率があまり高くない。本研究で得られたメソ多孔体ではこれまでのものに比較すると高い効率が得られているものもあり、この手法の優位性が示された。

第6章は以上の各章の総括と今後の展望についてまとめられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、従来、色素増感太陽電池の光電極としてほとんど使われることのなかった、界面活性剤を鋳型として用いるゾルゲル法により調製されたメソ多孔性セラミックスを用いて色素増感太陽電池を創製し評価すると共に、その最大の課題である、光電極の高度化に関する研究を行い、色素による光吸収を起点とする電荷輸送の機構を理解し、多様な条件下における光電極の最適化を目的として行ったものであり、主な成果は次の通りである。

1. 界面活性剤により形成される分子集合体を鋳型として、金属アルコキシドをプリカーサーとするゾルゲル反応により得られたメソ多孔体を用いて色素増感太陽電池を創製し、その光電極機能を評価した。
2. 得られたチタニアメソ多孔性材料は穏和な条件下でのゲル調製にもかかわらず、高いアナタース結晶性を示し、高効率な光電極の構築が可能となった。特に、5ミクロン以下の薄膜領域でP25に比べて2倍程度の高い光電変換効率を示した。
3. 本光電極は薄膜でしか欠陥のない膜を形成できないという問題を有していることから、これに粒径の大きなP25を2—5%、添加することにより、 10μ 以上の膜厚の電極調製が可能となり、30%程度の効率の向上を達成した。
4. チタニア多孔性膜を多層化することにより、光の散乱効果を付与し、光の利用効率を上げることによって、従来よりも、20%程度、上昇させることに成功した。
5. チタニア電極の特性は、焼成条件によって大きく影響を受けるが、これが、ITO基板の抵抗の上昇によるものであることを明らかにするとともに、この問題を解決するために、ITO膜とチタニア層の間に SnO_2 層を導入した基板を調製し、これが加熱による高抵抗化の改善に有効であることを示した。
6. Nb_2O_5 、 ZnO 、 SnO_2 など異なった金属酸化物のプリカーサーを用いて、チタニアと同様に界面活性剤を鋳型として用いるゾルゲル反応によるメソ多孔性セラミックスを調製し、その諸特性を評価した。
7. これらの半導体を用いた色素増感太陽電池の光電極の挙動を調べ、色素量あたりのチタニアの優位性を示すとともに、 ZnO 光電極では従来に比較してはるかに高い変換効率を達成した。

以上の結果を要約すると、本論文は界面活性剤を鋳型とするゾルゲル法により調製したメソ多孔性材料の諸特性を明らかにすると共に、これが色素増感太陽電池の光電極として優れた特性を有することを示したものであり、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（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年7月13日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。