

氏 名	キティヤナン アタボン KITIYANAN ATHAPOL
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 129 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	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	Dye-sensitized Solar Cells Using Nanostructured TiO ₂ -based Binary Metal Oxides (チタニア系複合金属酸化物ナノ材料を用いた色素増感太陽電池の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 川 暹 教 授 八 尾 健 教 授 萩 原 理 加

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、色素増感太陽電池の高効率化を目指して、酸化チタン半導体電極に、異種金属元素を微量添加することにより二元系の固溶体を合成し、電極構造の変化ならびに光電変換特性の変化について詳細に検討を行うとともに、レーザー励起電流法 (LBIC 法) により、色素増感太陽電池デバイス中の欠陥構造を非接触・非破壊で高精度に検出する方法について検討したものであり、7 章からなっている。

第 1 章は序論で、これまでのエネルギー材料の開発と利用について現状を記述するとともに、太陽電池を初めとする分野への展開において必要とされる機能を論じ、関連する研究について紹介している。更に、本論文の構成を示している。

第 2 章では、ゾルゲル法を用いた TiO₂-ZrO₂ 2 元系固溶体の合成と材料としての特性の評価について述べている。アルコキシド前駆体の界面活性剤を鋳型とするゾルゲル法を用いて、単一構造のチタニアおよびジルコニア、および種々のモル比でジルコニアを含む TiO₂-ZrO₂ 2 元系酸化物を合成した。生成物は異なる温度で焼成し、窒素吸着孔径分布、X 線回折 (XRD)、示差熱分析 (TG-DTA)、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) および拡散反射紫外-可視スペクトルにより同定を行った。これらの結果より、ZrO₂ の添加により表面積、結晶相およびバンドギャップといった太陽電池のパラメーターを変化できることを明らかにしている。

第 3 章では、得られた TiO₂-ZrO₂ 2 元系固溶体を用いて高効率色素増感太陽電池の電極を作成し、特性評価を行った結果について述べている。導電性基盤に TiO₂-ZrO₂ 2 元系固溶体をコートし電極として使用した結果、多くの TiO₂-ZrO₂ 2 元系について単一 TiO₂ よりも高い変換効率が得られた。最も優れたデバイスでは、開放電圧が 4 %, 短絡電流が 11% 増加し、ZrO₂ を添加していない場合に比べ 17% 変換効率が改善されることを確認している。

第 4 章では、複合酸化物光電極として TiO₂-GeO₂ 2 元系固溶体が有効であると述べている。ZrO₂ 添加以外の可能性を検討するため、TiO₂-GeO₂ 二元系について同様に固溶体を作製し色素増感太陽電池への適用を試みた結果、5~10% の GeO₂ の添加の場合に変換効率の向上が観察されることを確認した。これが固溶体化による粒径の微細化に対応して色素吸着量が増加することにより特性が改善されるものと推定している。これにより、Zr 系のみならずさまざまな元素置換が色素増感太陽電池の効率改善に有効であることを示した。

第 5 章では、ZrO₂, GeO₂ 以外の微量添加物が色素増感太陽電池の TiO₂ 光電極に及ぼす影響について述べている。チタンアルコキシドと各種金属 (Nb, Hf, Sn および Ce) 酸化物前駆体混合物を用い、界面活性剤を鋳型として用いたゾルゲル反応により複合ゲルを調製した。これより、TiO₂ ベース複合電極を作成し、ルテニウム色素を増感剤とする色素増感太陽電池の性能に及ぼす影響を調べた。種々の元素との固溶体化について X 線光電子分光法 (XPS 法) を用いて詳細に検討した結果、表面欠陥構造と開放電圧に相関関係があることを見出し、構造中の Ti³⁺ が増加するに伴い、開放電圧が低下することを推定している。

第 6 章では、色素増感太陽電池素子の特性を 2 次元的に評価できる新たな手法について述べている。レーザー励起電流法

(LBIC 法)により、色素増感太陽電池デバイス中の欠陥構造を非接触・非破壊で高精度に検出することに成功している。本方法により、素子の経時的な変化が長時間にわたり評価可能であり、寿命試験の加速化に応用できることを示した。

第7章では、以上の各章の総括と今後の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代太陽電池の一つとして期待される色素増感太陽電池の高効率化に向けて、チタニア半導体電極に、異種金属元素を微量添加することによる複合電極の新たな調製方法を提案し、その光電変換特性の制御可能性および素子の高効率化について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 二元系において、 ZrO_2 の微量添加が、高変換効率を得るのに望ましい TiO_2 アナターゼ相の熱安定性を高めることを見出し、5mol%添加により相変態温度が 800°C 以上となることを明らかにした。さらに ZrO_2 の添加が、メソポーラス材料の高表面積化および半導体バンドギャップの広幅化に寄与していることを示した。
2. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 二元系複合電極を用いた色素増感太陽電池デバイスを作製し、電極特性を詳細に検討した結果、開放電圧、短絡電流ともに改善され、 ZrO_2 を添加していない系に比べ光電変換効率が17%改善されることを明らかにした。
3. $\text{TiO}_2\text{-GeO}_2$ 二元系についても同様に固溶体を作製し色素増感太陽電池への適用を試みた結果、5～10%の GeO_2 の添加により特性が20%改善されることを明らかにし、固溶体化による微細化に対応した色素吸着量の増加を示唆した。
4. 以上から得られた結果を体系化し、より効果的な微量添加元素を見出すために、種々の元素との固溶体化について X 線光電子分光法 (XPS 法) を用いて詳細に検討した結果、表面欠陥構造と開放電圧に相関関係があることを見出し、構造中の Ti^{3+} が増加するに伴い、開放電圧が低下することを明らかにした。
5. 素子性能の向上に必要となる2次元評価手法として、レーザー励起電流法 (LBIC 法) による、色素増感太陽電池デバイス中の欠陥構造の非接触・非破壊検出手法の確立に成功し、加速化した寿命試験を実現した。

これらの研究は、色素増感太陽電池など有機太陽電池の光電極の汎用性の高い新規製造法を提案し、その高度化手法についての大きな可能性を示したものであり、エネルギー科学分野に大きく貢献するものである。

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18年1月31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。