

氏名	ふけ のぶひろ 福家 信洋
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博乙第165号
学位授与の日付	平成20年9月25日
学位授与の要件	学位規則第3条第4項該当
学位論文題目	バックコンタクト型色素増感太陽電池の開発とその動作機構に関する研究
審査委員	(主査)教授 播磨 弘 教授 吉本昌広 教授 野田 実

### 論文内容の要旨

本研究ではシリコン系太陽電池よりも低コストな次世代太陽電池として、透明導電膜基板を使用しない新しいバックコンタクト型色素増感太陽電池を考案した。さらにキャリア輸送解析を行って、新型太陽電池のキャリア輸送上の課題を明らかにした。その課題について改良を加え、当初7%程度であった光電変換効率を約9%程度まで向上させることができた。論文は序章、総括の章に加えて、以下の3つの主要な章によって構成される：

#### (1) 新しい色素増感太陽電池の構造と特徴

従来型の色素増感太陽電池は、ガラス基板に形成された透明導電膜上に色素吸着させた酸化チタン膜を形成し、白金膜を形成した対向電極との間隙に電解液を満たした構造であるのに対し、今回考案したバックコンタクト型色素増感太陽電池では、透明導電膜の無いガラス基板上に色素吸着酸化チタン膜を形成し、その上に電子収集用電極を形成させた構造である。試作品について光電変換効率を測定したところ、良好な特性を得た。

#### (2) 従来の色素増感太陽電池のキャリア輸送解析

動作機構がよく知られている従来構造の色素増感太陽電池を用いて、光照射下・開放状態で交流インピーダンス測定を行い、その内部抵抗の原因を明らかにするとともに、内部抵抗を低減し、光電変換効率を向上させる方法を考察した。次に、キャリア輸送過程の一つである色素から酸化チタンへの電子注入過程を過渡吸収測定法により調べ、従来の色素増感太陽電池では光電流と色素から酸化チタンへの電子注入量に強い相関があることを明らかにした。

#### (3) 新しい色素増感太陽電池のキャリア輸送解析

最初に、電解液に対して耐食性があり、また酸化チタンとの間でオーミック接合を形成するチタンが電子収集電極として最適材料であることを見出した。また、チタン電極と従来型色素増感太陽電池に用いられる透明導電膜との間で電子収集効率を比較するため、電極構造が単純な従来型色素増感太陽電池の透明導電膜をチタン電極で置き換えて、光照射下・開放状態で交流インピーダンス測定を行うとともに酸化チタン膜厚に対する光電流変化を調べた。その結果、チタン電極は従来型色素増感太陽電池の透明導電膜と同等の電子収集効率を有することを見出した。

次に、チタン電極の最適膜厚を求めた。膜厚を増加させると電極抵抗は低下する一方、電解液中の酸化還元種( $I_3^-$ )の輸送抵抗が増加することを明らかにした。さらに、これらの抵抗の和が最小となる膜厚を見出し、光電変換効率の向上を図った。また、今回考案したバックコンタクト

型色素増感太陽電池では、酸化チタン中の電子と再結合中心となる酸化還元種( $I_3^-$ )が同方向に移動するため、従来構造より再結合確率が増え、光電流が減少することが予想されるが、電子寿命を測定したところ、従来型と同程度であることが明らかになった。

さらに、バックコンタクト型と従来型の色素増感太陽電池において、光電流の酸化チタン膜厚依存性を評価した。その結果、膜厚の増加に対して、従来型では光電流が増加する一方で、バックコンタクト型では減少した。これは、電子の平均輸送距離の計算を行うことにより、酸化チタン中の電子輸送距離が、従来型よりバックコンタクト型の方が長くなるためであることが示唆された。そこで、光電流の改善が期待される四塩化チタン処理を行った結果、バックコンタクト型の光電流は大幅に増加する、一方で、従来型はほぼ変化がないことを見出した。また、電子拡散係数の測定を行うことにより、四塩化チタン処理が電子輸送特性を向上させたことを確認した。

最後に、高性能色素を用いて四塩化チタン処理効果の評価を行った。その結果、上述の結果と同様に、従来型と異なり光電流が向上することを見出した。そこで、光電流を決定する三要素である光吸収量、色素から酸化チタンへの電子注入量、酸化チタン膜中の電子輸送の観点から、四塩化チタン処理により光電流を向上させた要因について調べた結果、酸化チタン膜中の電子輸送特性の向上が最も大きな役割を果たしていることを見出した。最適化された電極構造と四塩化チタン処理を用いることにより、約9%の変換効率を得た。

以上をまとめると、透明導電膜付きガラス基板を用いない新規構造のバックコンタクト型色素増感太陽電池を考案し、基本性能の確認を行った。さらにキャリア輸送解析により課題点を明らかにし、チタン電極膜厚の最適化と四塩化チタン処理による電子輸送特性の改良により、7%程度であった光電変換効率を約9%程度まで向上させることが可能となった。

### 論文審査の結果の要旨

申請者は、今後、太陽電池の低コスト化が期待できる色素増感太陽電池に注目し、その高効率化と低コスト化が期待できる新しい色素増感太陽電池構造を考案し、そのキャリア輸送解析を行うことにより、該太陽電池の高性能化と更なる効率改善の見通しを明らかにしている。

論文において、新しい色素増感太陽電池の構造を示し、従来のそれと比較を行い、その長所を明らかにしている。さらに、新しい色素増感太陽電池の動作機構解析を行うために、従来の色素増感太陽電池を用いて、解析手法の確立を行った。その解析手法を用いて、電子やイオンの輸送解析を行うことにより、従来の色素増感太陽電池とは課題について詳細に議論している。これらの結果は学術的に非常に興味深く、今後の発展が期待される色素増感太陽電池の性能向上において非常に重要な知見である。

本論文は、以下に示すように、審査を経て掲載され、申請者が筆頭筆者である3篇の論文と投稿中の2篇の論文、さらに、共著論文2編をもとに構成されている。

- (1) N. Fukue, A. Fukui, Y. Chiba, R. Komiya, R. Yamanaka, and L. Han, "Back Contact Dye-Sensitized Solar Cells", *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, Vol.46, No. 18, pp.L420-L422 (2007).
- (2) L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fukue, A. Fukui, and R. Yamanaka, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal

- resistance", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.86, p.213501 (3 pages) (2005).
- (3) R. Katoh, A. Furube, M. Kasuya, N. Fuke, N. Koide, and L. Han, "Photoinduced electron injection in black dye sensitized nanocrystalline  $TiO_2$  films", *J. Mater. Chem.*, Vol.17, pp.3190-3196 (2007).
- (4) N. Fuke, A. Fukui, A. Islam, R. Komiya, R. Yamanaka, H. Harima, and L. Han, "Influence of  $TiO_2$ /electrode interface on electron transport properties in back contact dye-sensitized solar cells", submitted to *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*
- (5) N. Fuke, A. Fukui, R. Komiya, A. Islam, Y. Chiba, M. Yanagida, R. Yamanaka, and L. Han, "A new approach to low-cost dye-sensitized solar cells with back contact electrodes", *Chem. Mater.*, Vol.20, pp.4974-4979 (2008).
- (6) N. Fuke, A. Fukui, A. Islam, R. Komiya, R. Yamanaka, L. Han, and H. Harima, "Electron transport in back contact dye-sensitized solar cells", *J. Appl. Phys.*, in press.
- (7) N. Fuke, A. Islam, L. Han, R. Katoh, A. Furube, M. Kasuya, and H. Harima, "Influence of  $TiCl_4$  treatment of nanocrystalline  $TiO_2$  films on back contact dye-sensitized solar cells with black dye", submitted to *Appl. Phys. Express*.

以上、本論文では、色素増感太陽電池の新しい構造の可能性を示すとともに、詳細な動作機構解析を行っており、学術的価値が高いことを各審査委員が認めた。