



# 岐阜大学機関リポジトリ

## Gifu University Institutional Repository

Title	Studies on electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells( 内容の要旨 (Summary) )
Author(s)	Subbian, Karuppuchamy
Report No.(Doctoral Degree)	博士(工学) 甲第168号
Issue Date	2002-03-25
Type	博士論文
Version	
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/1889">http://hdl.handle.net/20.500.12099/1889</a>

この資料の著作権は、各資料の著者・学協会・出版社等に帰属します。

氏名（本籍） Subbian Karuppuchamy（インド）  
学位の種類 博士（工学）  
学位記号番号 甲 第 168 号  
学位授与年月日 平成14年 3月25日  
専攻 物質工学専攻  
学位論文題目 Studies on electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells  
(酸化物半導体薄膜の電析と色素増感太陽電池への応用に関する研究)  
学位論文審査委員 (主査) 教授 箕 浦 秀 樹  
(副査) 教授 高 橋 康 隆 教授 松 居 正 樹  
助教授 杉 浦 隆

## 論文内容の要旨

本論文は、次世代型太陽電池として注目されている色素増感太陽電池の低価格化を念頭において、電解析出（電析）を利用した新規作製法の開発を試みたものである。

まず第1章では、色素増感太陽電池の研究開発の歴史を概観し、現段階での問題点を指摘している。すなわち、この太陽電池の占める位置をいっそう確固たるものにするためには、低温プロセスの開発が必要であると、本研究の意義を明らかにした。

第2章では、色素増感太陽電池用半導体として最も有望とされている  $\text{TiO}_2$  薄膜を電解により作製する可能性を検討した。すなわち、 $\text{TiOSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KNO}_3$  を含む酸性溶液中で  $-1.1\text{V}(\text{vs.SCE})$  にて電解することにより前駆体としてのゲル膜を得、それを  $290^\circ\text{C}$  以上の比較的低温で熱処理を行うことにより、太陽電池用光電極に適合する多孔性アナターゼ膜になることを見出している。

第2章の結果に基づき、第3章では、得られた  $\text{TiO}_2$  を用いて、通常用いられる N3 色素を担持して、増感光電流を測定し、照射単色光に対する光電流の変換効率 (IPCE) として 37%、吸収単色光に対する光電流の変換効率 (APCE) として 62% を得、太陽電池として有効に使用し得る可能性を指摘している。

第4章から第6章までは、 $\text{TiO}_2$  と並んで有望と考えられる  $\text{ZnO}$  に対象酸化物を移し、それを電析により作製することを試みている。具体的には、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中におけるカソード電解により  $\text{ZnO}$  を透明導電性ガラス上に析出させるものであるが、電析浴中に色素を添加しておき、電析と同時に担持させる試みである。

まず第4章では、 $\text{TiO}_2$  用に用いられて N3 色素を検討し、熱処理なしで 24% の IPCE 値を得、電析法の持つ可能性を明らかにした。

第5章では、今まで検討例のないリボフラビン系色素を扱い、これも電析浴中に添加して一段階

電析によりそれを担持した ZnO 薄膜が得られることを確認し、増感作用を示すことを見出した。

第 6 章では、ペリレン系色素を用いて同様の検討を行った。この場合にも、一段階電析によりそれを担持した ZnO 薄膜が析出することを見出している。この場合には、エネルギー位置からすると ZnO 上では本来的には色素増感作用が起こらないことが予想されるにもかかわらず、実際にはそれが起こることを確認したが、その原因は、色素吸着による ZnO のエネルギー位置の大きなシフトであることを結論した。

最後にこれらの検討結果をまとめているが、次世代型太陽電池として注目を集めている色素増感太陽電池を、従来法とは全く異なり、格段に低環境負荷型プロセッシングにより作製する手法を提案した意義を強調している。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、次世代型太陽電池として注目されている色素増感太陽電池の低価格化を念頭において、電解析出（電析）を利用した新規作製法の開発を試みたものである。

まず、色素増感太陽電池用半導体として最も有望とされている TiO<sub>2</sub> 薄膜を電解により作製する可能性を検討した結果、TiOSO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、KNO<sub>3</sub>を含む酸性溶液中で -1.1V(vs.SCE)にて電解することにより前駆体としてのゲル膜を得、それを 290℃以上の比較的低温で熱処理を行うことにより、太陽電池用光電極に適合する多孔性アナターゼ膜になることを見出している(第 2 章)。

このようにして得られた TiO<sub>2</sub>を用いて、通常用いられる N3 色素を担持して、増感光電流を測定し、照射単色光に対する光電流の変換効率 (IPCE) として 37%、吸収単色光に対する光電流の変換効率 (APCE) として 62%を得、太陽電池として有効に使用し得る可能性を指摘している (第 3 章)。

次に、TiO<sub>2</sub>と並んで有望と考えられる ZnO に対象酸化物を移し、それを電析により作製することを試みている。具体的には、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液中におけるカソード電解により ZnO を透明導電性ガラス上に析出させるものであるが、電析浴中に色素を添加しておき、電析と同時に担持させる試みである。これは新規性に富むものであり、まず手始めに TiO<sub>2</sub>用に用いられて N3 色素を検討し、熱処理なしで 24%の IPCE 値を得ている (第 4 章)。

N3 に引き続いて、リボフラビン系色素 (第 5 章)、ペリレン系色素 (第 6 章) をそれぞれ溶解させた Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液中にてカソード電解することにより、それらの色素が担持された多孔性 ZnO 薄膜を熱処理なしで得られることを見出している。特にペリレン系については、エネルギー位置からすると ZnO 上では本来的には色素増感作用が起こらないはずにもかかわらずそれが起こったことに対して、色素吸着による ZnO のエネルギー位置の大きなシフトを見出したが、このことは今後の材料探索の上で価値のあることと考えられる。

以上のように、本研究は、次世代型太陽電池として注目を集めている色素増感太陽電池を、従来法とは全く異なって、格段に低環境負荷型プロセッシングにより作製しようとする意図で検討を行ったものであり、独創的な内容を多く含んでいる。予備的な段階の実験結果にとどまっている点は見られるものの、今後の発展が大いに期待できるものと予想され、博士論文にふさわしい内容であることを確認した。

## 最終試験結果の要旨

1月28日に1時間余にわたって最終試験を実施した。

プレゼンテーションにおいては、論文の内容を手際よく講演し、20分程度の質問を受けた。それらの質問の中では、ペリレン系色素の場合のエネルギーに関する検討に関して、予備審査の際に指摘された検討項目について依然としてややあいまいな点があったものの、あとはほぼ明快に答えることができた。

以上のことから、最終試験には合格と判定された。