氏名・(本籍)	川野　美延　（　宮崎県　）
学位の種類	博　士（　工　学　）
学位記番号	生工博甲第２４９号
学位授与の日付	平成２８年３月２５日
学位授与の条件	学位規則第４条第１項該当
学位論文題目	ナノポア中のレドックスカップルの拡散挙動解析と それを応用した色素増感太陽電池の高効率化
論文審査委員会	委員長　教　授　西田　治男
	〃　内藤　正路
	〃　石黒　　博
	〃　春山　哲也
	〃　平木場浩二

学　位　論　文　内　容　の　要　旨

色素増感太陽電池（DSSC）は製造プロセスが容易であり、低コスト太陽電池として注目を集めている。現在の光電変換効率はアモルファスシリコン太陽電池と同等以上の13%の報告がなされているが、シリコン結晶太陽電池には及ばない。より一層の効率向上が必要であった。

DSSC は、作用電極と対極の間を電解液中の電解質が拡散し、電子を受け渡すことで発電を行っている。その際、電子が酸化半導体ナノポア内で半導体表面から電解質に移動する電荷再結合が起こることで電圧の低下が引き起こされ、光電変換効率の低下に繋がる。酸化物半導体の細孔内における電解質の拡散挙動を把握することは色素増感太陽電池の高効率化に非常に重要な研究である。発表者は、これまでにスクアリル色素を用いてチタニアナノポア壁に吸着させた色素構造によってチタニア細孔間のアセトニトリル溶液中を拡散するヨウ素電解質の拡散状態が異なる事や、ヨウ素の拡散と解放電圧（Voc）に相関性がある事を報告してきた。今回さらに詳細な知見を得ることを目的としてスクアリル以外の骨格を持った様々な色素を用いて、色素修飾された TiO_2ナノポア内での電解質と色素の相互作用を電解質の拡散速度測定によって調べ、それが色素増感太陽電池の Voc に及ぼす影響の検討を目的として研究を行った。近年ヨウ素の代わりにコバルト錯体を電解質として用いる色素増感太陽電池が報告され、高効率を達成している。そこでコバルト電解質がチタニアナノポア内を拡散する挙動を測定し、色素構造及び電解質の拡散速度が太陽電池特性に及ぼす影響に関しても合わせて調査している。また、コバルト電解液は電解質の分子サイズが大きく、ヨウ素電解液に比べ拡散速度が遅くなるため再結合の可能性が高くなる。そこでナノポーラスチタニアをスペーサとし

てもちいて電解液層の厚さを薄くする太陽電池が検討されている。本研究では上記の電解質の拡散速度の結果を用いてナノポーラススペーサに色素を修飾した太陽電池構造の提案を行っている。

第１章は、序論として研究背景、研究目的について述べている。

第２章は、基本的な DSSC の構造、構成部材、メカニズムに関して説明している。

第３章は、太陽電池の測定方法、拡散係数測定装置に関する理論と概要、分光光度計に関する概要、ナノポア内の見かけの拡散係数の関係式等について説明している。

第４章は、色素増感太陽電池のサンプル作成方法と拡散係数測定に用いたチタニアナノポーラスシートの作製方法に関して、使用した色素の構造と特徴について、拡散係数測定の実験条件について述べている。

第５章では、チタニアナノポア内における電解液の拡散速度と Voc の関係を議論している。ヨウ素電解液を用いた DSSC の太陽電池特性と、I_3-のチタニアナノポア内の拡散係数の実験結果を報告している。ヨウ素電解液を用いた DSSC において，Voc の傾向は拡散速度で説明は出来なかったが色素構造の嵩高さおよびイオンとの吸着部位の位置によって説明している。コバルト電解液を用いた DSSC の太陽電池特性と、Co_{3+}のチタニアナノポア内の拡散係数は良い相関を示しており、Voc の傾向をナノポア内拡散速度と色素構造によって説明している。

第６章は、ナノポーラススペーサに色素を修飾した DSSC の提案をしている。ナノポーラススペーサのチタニアに色素修飾を行った DSSC のほうが裸のチタニアの場合より Voc、Jsc ともに優れていたことを報告している。

第７章ではナノポーラス層に酸化錫、電解液にヨウ素を用いた DSSC（SnO_2-I-DSSC）の太陽電池特性と、I_3-のチタニアナノポア内の拡散係数測定の実験結果を述べている。SnO_2-I-DSSC の Voc は拡散係数によっては説明できなかったが、色素の HOMO 準位によって説明できたことを報告している。

結論として、ナノポアの中のレドックスカップルの拡散速度を上げるためには、イオンと相互作用しない長鎖アルキル基を有する有機物でナノポア壁を覆うことが有効であること、およびイオンと相互作用する場合にはチタニア表面から距離が離れたところに相互作用部位を置くことが必要であると述べている。

以上のように、ナノポア内の電解質拡散挙動と Voc の相関性を明らかにした本研究は太陽電池効率の向上のための電荷分離界面の設計指針提案に非常に有意義であると述べている。

学 位 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文に関し、調査委員からレドックスシャトルの拡散機構、相互作用機構、実験条件などについて質問がなされたが、いずれも著者から満足（明確）な回答が得られた。

　また、公聴会においても、多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。
以上により、論文調査及び最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士（工学）の学位に十分値するものであると判断した。