

氏名	いしばし けんいち 石橋 健一
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成20年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)電気・通信工学専攻
学位論文題目	陽極酸化を用いた酸化チタンナノチューブの作製とその応用に関する研究
指導教員	東北大学教授 庭野 道夫 教授
論文審査委員	主査 東北大学教授 庭野 道夫 東北大学教授 畠山 力三 東北大学教授 石山 和志

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

昨今、化石燃料に頼らないエネルギー源としての太陽電池に注目が集まっている。なかでも作製の簡便さから、色素増感太陽電池の実用化に対する期待が高まっている。しかしながら、現時点では色素増感太陽電池の変換効率はシリコン太陽電池に比べ低く、実用化に向けて特性向上が求められている。

本研究では、DSSC の特性向上策の一つとして、光エネルギーの吸収効率が大きく、生成電荷の散乱が抑制できる酸化チタンナノチューブの活用を提案した(図 1)。酸化チタンナノチューブ作製には、過塩素酸溶液中における金属チタンの陽極酸化により簡便かつ高速に作製できることを示した。さらにその孔径制御が可能であることを示し DSSC の電極材料としての有用性を実験的に初めて示した。

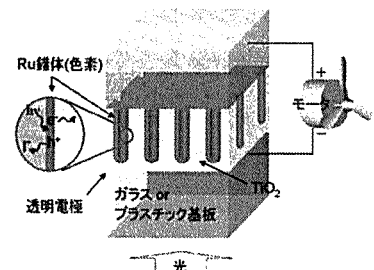


図1 ナノチューブを用いた色素増感太陽電池の模式図

また、色素増感太陽電池の最適化には、その構造の違いによる特性の違いを解析する必要がある。しかしながら、これまでの解析手法では精確に安定した解析を行なうことが困難であった。そこで、簡便かつ精確な新規太陽電池解析法の提案を行なった。

### 第2章 陽極酸化による酸化チタンナノチューブの作製

2章では金属チタンの陽極酸化による酸化チタンナノチューブの作製方法について示した。電解液に過塩素酸を用いることで、5分間で長さが10 μmを超える酸化チタンナノチューブが形成できることを見出した。この成長速度はこれまでの陽極酸化での成長レートに比べ10倍の高速化に成功した。

しかしながら、過塩素酸水溶液では高い成長レートを達成出来た反面、面内に均一な酸化チタンナノチューブの成長ができないという問題があった(図 2-a,b)。そこで、不均一な成長の原因について検討を行なった。その結果、この不均一なナノチューブの成長は、基板表面のラフネスが大ききところで成長していることを発見した。そこで、基板表面を電解研磨によって、平坦にした基板を用いた陽極酸化を行なった。その結果、ラフネスの大きな基板では成長した従来の条件では酸化チタンナノチューブが成長できないことを発見した(図 2-c)。一般に、陽極酸化によるナノチューブの成長には Field-assisted dissolution と oxidation の平衡が必要とされている。平坦な基板において、成長に必要な電界強度を得るために、印加電圧を上げる必要があるが、印加電圧を上げても、基板上の電界強度が若干不均一になったところからナノチューブが成長してしまい過塩素酸水溶液では均一な成長が難しいことを見出した。これらの結果は、高いナノチューブの成長速度を得られる過塩素酸水溶



図 2 0.1M 過塩素酸水溶液にて印加電圧 15V にて陽極酸化した後の SEM 像,A)酸化チタンナノチューブの断面,B)電解研磨をしていない Ti 基板における陽極酸化後の表面,C)電解研磨した Ti 基板における陽極酸化後の基板表面

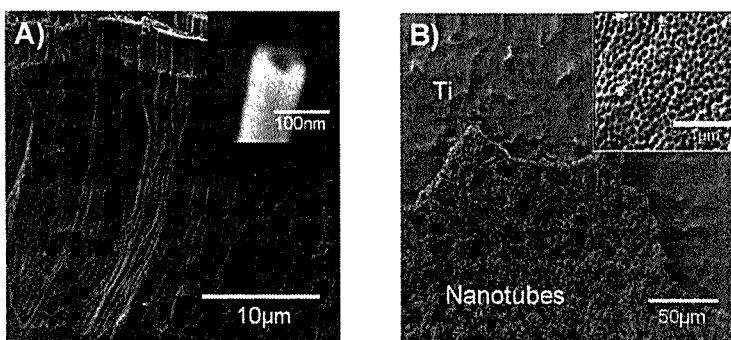


図 3 過塩素酸水溶液:エタノール=1:15 を用いて印加電圧 40V にて作製した酸化チタンナノチューブの SEM 像,A)酸化チタンナノチューブの断面,B)陽極酸化後の Ti 基板表面

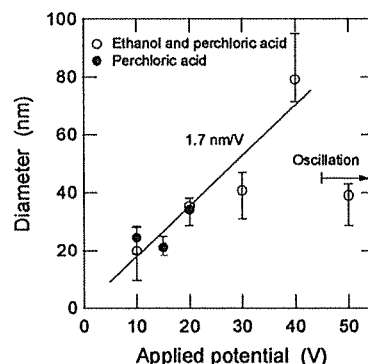


図 4 酸化チタンナノチューブの孔径の印加電圧依存性

液を用いた陽極酸化では、基板表面でのラフネスがその成長の重要な要素であることを示した。

続いて、過塩素酸電解液にエタノールを添加することにより、高い成長速度を維持し、面内に均一な酸化チタンナノチューブの成長を達成することに成功した(図 3)。また、過塩素酸とエタノールの混合液にて陽極酸化電圧を制御することにより、そのナノチューブ径を印加電圧に対して直線的に変化させられることを示した(図 4)。

これらの結果は理想的な構造の DSSC に応用するに当たり、必要とされる高い成長レート、面内に均一な成長、孔径の制御の条件を十分満たすものであり、新規構造 DSSC の作製手法として陽極酸化が適していることを示している。

### 第 3 章 色素増感太陽電池の解析方法と諸特性の新規導出

3章では、多くの太陽電池に適用可能な条件のもと、解析的手法とフィッティングを併用することにより、実験結果に一致した解析結果を得る手法を提案した。

太陽電池の電氣的諸特性は図 5 に示す等価回路を用いた手法が一般的であった。そしてその解析は、大きく分けて 2 つの手法で解析されてきた。1 つは、並列抵抗を無限大と仮定し解析的に解く方法。そのほかにはフィッティングにより電流電圧特性を再現する方法が知られている。しかしながら、前者は仮定の成立条件が厳しく、ごく一部の太陽電池でしか適用できず、

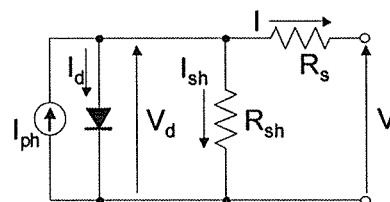


図 5 シングルダイオードモデル

後者は、初期条件がフィッティングの結果に強く影響する問題がある。さらに、太陽電池の電圧電流特性は直列抵抗、並列抵抗、ダイオードの理想定数と3つのパラメータが相互に影響しあっているため、実験結果に近い電流電圧特性を再現できるパラメータの組み合わせは複数存在する。そのため、導出したパラメータが実験結果を再現し、一意的に解析できる手法が必要となる。

そこで、提案手法は図5に示すシングルダイオードモデルを用いた。この等価回路は式1と表せられ、

$$I = I_{ph} - I_0 \left[ \exp \left\{ \frac{q(V + R_s I)}{nk_B T} \right\} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (1)$$

式1を式2、式3が成立条件のもと式変形することにより、式4を導出することが出来る。

$$\exp \left\{ - \frac{q(V_{oc} - R_s I_{sc})}{nk_B T} \right\} \ll 1 \quad (2)$$

$$\delta \equiv \frac{(R_s - R_{s0})(I_{sc} - I) + (n - n_0)k_B T / q}{V - R_{s0}(I_{sc} - I) - n_0 k_B T / q} \ll 1 \quad (3)$$

$$- \frac{dV}{dI} = \frac{nk_B T / q}{I_{sc} - I - \{V - R_s(I_{sc} - I) - nk_B T / q\} / R_{sh}} + R_s \quad (4)$$

ここで、式4は右辺の第1項の分母に $R_s, n$ があるため、このままでは解析が出来ないため、分母の $R_s, n$ をそれぞれ $R_{s0}, n_0$ とおくことにより、式5を導出することができる。この式5の左辺をY軸、右辺第1項の分母をX軸に用いたグラフのY切片と傾きから $R_s, n$ をそれぞれ求めることを可能とした。

$$- \frac{dV}{dI} = \frac{nk_B T / q}{I_{sc} - I - \{V - R_{s0}(I_{sc} - I) - n_0 k_B T / q\} / R_{sh}} + R \quad (5)$$

図6に $R_{sh}, R_s, n$ の導出のプロトコルを示す。まず $R_{sh}$ は $V=0$ における $-dV/dI$ の傾きの逆数から導出する。続いて、式5から $R_s, n$ の導出を行なう。式5右辺第1項の $R_{s0}, n_0=0$ とおくことにより、概算の $R_s, n$ を得る。続いて、導出した $R_s, n$ が、 $R_s=R_{s0}, n=n_0, \delta \ll 1$ を満たしているかを判断し、否であれば、導出した $R_s, n$ を $R_{s0}, n_0$ に代入し、同様の操作を繰り返すことにより、 $R_s=R_{s0}, n=n_0, \delta \ll 1$ の成立まで繰り返す。以上の手順にて、 $R_s, n$ を導出することが可能となる。

本章では、シングルダイオードモデルを図6に示すプロトコルに則り解析することにより、精確、安定的かつ早い収束で $R_s, n$ を導出することが可能とした。

#### 第4章 酸化チタンナノチューブの色素増感太陽電池への応用

第4章では、酸化チタンナノチューブを用いて作製した色素増感太陽電池の特性評価を行っている。比較のために、酸化チタンナノチューブ、酸化チタン粉末を色素増感太陽電池の粉末電極材料として用いた。比較のため、酸化チタン以外はすべて同一条件にて作製した。測定にはソーラーシミュレータ(AM.1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)を用いて測定を行った。

その結果を図7に示す。酸化チタンナノチューブの短絡電流が酸化チタン粉末に比べ少ないことが見てわかる。一般に色素増感太陽電池の短絡電流量はチタン基板表面への色素の吸着量を反映して

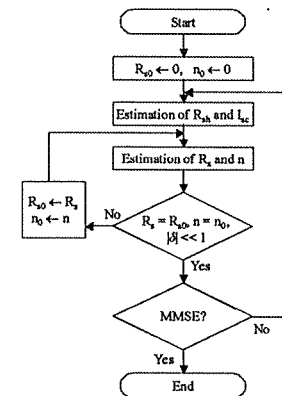


図6 太陽電池特性の解析手順

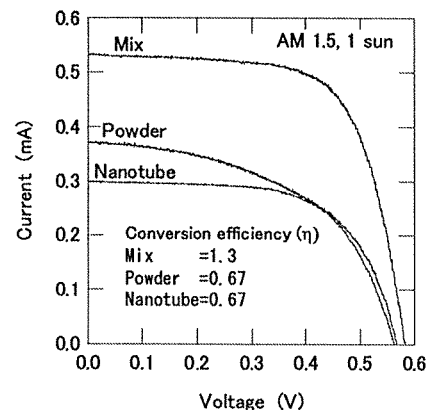


図7 DSSC の出力特性の比較



# 論文審査結果の要旨

昨今、化石燃料に頼らないエネルギー源としての太陽電池が注目され、なかでも簡便に作製できる色素増感太陽電池 (Dye-sensitized solar cells, DSSC) の実用化に対する期待が高まっている。しかしながら、現時点では DSSC の変換効率はシリコン太陽電池に比べ低く、実用化に向けた特性向上が求められている。著者は、DSSC の特性向上策の一つとして、酸化チタン電極構造の最適化に注目し、光エネルギー吸収効率が大きく、生成電荷の散乱を抑制できる酸化チタンナノチューブの活用を提案した。そして、酸化チタンナノチューブが、金属チタンの陽極酸化により簡便に作製でき、その形状制御も可能であること、また、DSSC の電極材料として有用であることを実験的に初めて示した。本論文は、その研究成果を取りまとめたもので、全文 5 章より成る。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、チタン金属基板の陽極酸化による酸化チタンナノチューブの作製方法について述べている。電解液に過塩素酸を用いることで、従来法に比べ 10 倍の速度で酸化チタンナノチューブが形成できることを見出した。また、過塩素酸電解液にエタノールを添加することによって、基板面内に均一に酸化チタンナノチューブを成長させる新しい手法を見出した。さらに、ナノチューブ径を陽極印加電圧の大きさにより制御できることを示した。これらは DSSC 用ナノチューブ型酸化チタン電極を形成する上で有用な知見である。

第 3 章では、太陽電池の特性を解析する新しい手法を提案している。太陽電池の電氣的諸特性を電流電圧特性の測定結果から導出する手法は様々提案されているが、従来の解析手法では精度よく諸特性を導出することが困難であった。著者は、電流電圧特性の測定結果から作図とフィッティングの併用により太陽電池の諸特性を正確に導き出す新しい解析手法を提案し、この手法が太陽電池の特性を改善する上において極めて有用であることを示した。

第 4 章では、酸化チタンナノチューブを用いて作製した DSSC の特性評価を行っている。第 2 章で示した方法により成長させた酸化チタンナノチューブを電極材料として用いた DSSC と酸化チタン粉末を用いた従来型の DSSC の出力特性を比較し、酸化チタンナノチューブを用いることにより従来型よりその出力特性が大幅に向上することを見出した。この知見は、DSSC の特性を向上させる上で有用な知見である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、新規の酸化チタンナノチューブ作製方法を提案し、その酸化チタンナノチューブを用いることにより DSSC の特性が向上することを示した。また、新しい太陽電池特性解析法を提案し、これまでにない正確な特性解析が可能になることを示した。これらの成果は今後の DSSC の開発において極めて有用であり、電気電子材料工学、太陽電池工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。