

氏名	イソル カトリ ISHWOR KHATRI
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第830号
学位授与の日付	平成24年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	CARBON NANOTUBES TOWARDS SOLAR CELL APPLICATION (太陽電池応用に向けたカーボンナノチューブの研究)

論文審査委員	主査	教授	曾我哲夫
		教授	川崎晋司
		准教授	林靖彦

論文内容の要旨

Development of cheap and clean energy resources as an alternative to fossil fuels has become one of the most important tasks assigned to modern science and technology in the 21st century. A solution to the energy crisis is to tap the energy from sunlight. However, solar cells fabricated to date (mostly silicon based) are very expensive to use on a commercial basis. The cost reduction of solar cell and establishment of environmentally friendly production process are very important for widespread use of photovoltaic (PV) technology. Silicon and compound semiconductor-based devices are dominating solar technology. However, the cost of these solar cells is much high to reach for daily life. So, low cost and high efficiency solar cells are yet to be realized for their commercialization. In the search for alternative material, carbon materials are expected to be useful for future PV technology. It is a remarkable element that exists in a variety of forms ranging from insulator/semiconducting diamond to metallic/semi-metallic graphene, conducting/semiconducting fullerenes and carbon nanotubes (CNTs). During my studies, I worked on the synthesis, purification and application of carbon nanotubes to organic and dye sensitized solar cells. CNTs types, defects, alignments are very important to exploit unique properties for advanced device fabrication. Gas flow, catalyst preparation technique,

optimized parameters, positions of substrates are major factors that affect the quality and type of the CNTs during growth process. It is interesting to fabricate various optoelectronic devices from them. In the race of CNTs synthesis, we introduced "ultrasonic spray pyrolysis" for the synthesis of different carbon nanomaterials including single walled carbon nanotubes (SWCNTs), multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), carbon nanofiber (CNFs) and carbon nanowalls (CNWs). The advantages of this process are: (a) no need of expensive devices (b) absence of vacuum creation (c) absence of reducing agent (d) ease of scaling into an industrial scale process (e) simple and easy to handle.

The system was also analyzed on zeolite supporting material for the growth of CNTs. This study suggested that in the absence of reducing agent and reducing carbon source, nanopores of zeolite particles and catalyst concentration play crucial roles for the formation of SWCNTs. The growth mechanism of CNTs was analyzed.

In another work, pure SWCNTs were obtained on desired substrates at low temperature by placing the substrates downstream of the tube. SWCNTs were collected on fluorine doped tin oxide (FTO) and indium doped tin oxide (ITO) substrates. Light transmission of FTO substrate reduced after SWCNT formation but it was improved by ozone treatment.

As-grown MWCNTs were purified and functionalized in acid solution to add functional groups on the surface of MWCNTs. Functional groups help to disperse CNTs in organic solvent. Poly (3-octylthiophene (P3OT)/n-Si heterojunction solar cell were prepared with and without CNTs. Incorporation of both SWCNTs and functionalized MWCNTs enhance photovoltaic properties of the device, which was believed due to the better carrier separation and efficient transfer of electrons and holes. It is due to that the work function of SWCNTs and functionalized MWCNTs are closer to the conduction band and valance band of P3OT, which signifies possible electron and hole transportation, respectively. The photovoltaic characteristics of the device under illumination (A.M. 1.5, 100 mW/cm²) reveal an open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.44V and short circuit current density (J_{sc}) of 6.16 mA/cm². According calculation, energy conversion efficiency (η) and fill factor (FF) were found to be 36%, and 0.98%, respectively.

Finally, solid-state dye sensitized solar cells were fabricated using conjugated polymer [poly (3-hexylthiophene) (P3HT)] as hole transport material from hot plate lamination. The performance of the device improved by the incorporation of MWCNTs in P3HT solution. It is expected that excited dye molecules inject electron into the conduction band of TiO₂ layer, whereas P3HT and MWCNTs provide efficient hole transportation.

論文審査結果の要旨

有機系薄膜太陽電池は安価で高効率な次世代型太陽電池として期待されている。しかし、現在は変換効率や耐久性の点で無機系太陽電池より劣っているために高効率化が望まれており、カーボン系材料とのハイブリッド化が注目されている。本論文は有機系太陽電池の高効率化に向けてカーボンナノチューブの合成とその適用について論じたものである。

第1章は序論であり、太陽電池に用いられるカーボン材料について現状を述べている。

第2章はエタノールを原料に用い、超音波スプレー熱分解法によって合成したカーボンナノチューブについて論じている。シリコン基板をCoとMoを含む溶液にディップコートした後にカーボンナノチューブを合成したところ、ディップ時間が長いと多層カーボンナノチューブであるが、ディップ時間を短くすると単層カーボンナノチューブが得られることを明らかにした。また、FeとCoを触媒としてゼオライト上にカーボンナノチューブを合成し、FeとCoの比率、窒素の流量等のパラメータにより合成されるカーボンナノチューブの形状は大きく変わることを示し、カーボンナノチューブの合成メカニズムについても論じている。さらに、合成されるカーボンナノチューブは設置する基板の位置に依存し、電気炉の中央付近では多層カーボンナノチューブであるが下流の出口付近に設置すると単層カーボンナノチューブとなることを示し、その違いについても論じている。

第3章はカーボンナノチューブを添加した有機薄膜太陽電池の現状について述べた後、カーボンナノチューブを添加した有機薄膜太陽電池の作製と添加効果について論じている。超音波スプレー熱分解法によって合成した多層カーボンナノチューブを精製して酸処理を行うことにより、FT-IRによって官能化が行われていることを明らかにした。さらに、(P3OT+単層カーボンナノチューブ+官能化した多層カーボンナノチューブ)/Si構造の有機太陽電池を作製し、カーボンナノチューブを含まないP3OT/Si構造の有機太陽電池と比較して性能は大幅に向上し、変換効率0.98%が得られることを示し、変換効率の向上の理由についても論じている。

第4章はラミネーションによって作製した固体型色素増感太陽電池について論じている。PET/ITO/PEDOT:PSSとP3HT/色素付きTiO₂/FTO/Glassをラミネーションで作製した固体型色素増感太陽電池において、P3HTに官能化した多層カーボンナノチューブを添加することにより太陽電池の短絡電流が向上することを示し、高性能化の理由についても論じている。

第5章は本研究で得られたまとめと今後の展望を述べている。

以上のように本論文はカーボンナノチューブの導入による有機系薄膜太陽電池の効率向上のための基礎的研究を行い学術的な知見が得られており、将来太陽光発電の普及に重要となる有機系薄膜太陽電池の高効率化の基礎技術としての価値は高い。以上より、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があると認める。