

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Ruankhma, Pipat (ルアンカム、ピパット)
論文題目	Studies on Morphological Effects and Surface Modification of Nanostructured Zinc Oxide for Hybrid Organic/Inorganic Photovoltaics (複合有機/無機光電変換用酸化亜鉛ナノ構造体の形状効果及び表面修飾に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、基板に対して鉛直方向に配向が揃った酸化亜鉛ナノロッドに関して、酸化亜鉛へのリチウム挿入、有機色素あるいは自己会合性有機単分子層の酸化亜鉛表面への修飾、および酸化亜鉛ナノ構造体の階層構造の調整を検討し、これらの酸化亜鉛ナノ構造体の複合有機/無機光電変換素子への応用を図り、光電変換特性の評価と改良に関する多くの有益な知見が得られた結果をまとめたもので、8章から構成されている。</p> <p>第1章は序論で、太陽光エネルギー変換システムとして、複合有機/無機光電変換素子を開発する意義と、素子を構成する金属酸化物材料に関して、ナノサイズの一次元構造を設計して導電性ポリマーとのヘテロ接合を構築する優位性と利点を列挙し、本論文の背景と目的を論じた。</p> <p>第2章では、酸化亜鉛ナノ構造体の調製、複合有機/無機光電変換素子の作製、およびそれら材料の同定と素子の評価方法について論述した。</p> <p>第3章では、リチウムイオンを酸化亜鉛前駆体溶液に添加し、水熱合成法でリチウムを挿入した酸化亜鉛ナノロッドを作製した。酸化亜鉛へのリチウムの挿入により、酸化亜鉛の導電帯が真空準位の方にシフトして界面エネルギーギャップが大きくなり、開放電圧を増大させることが可能となった。</p> <p>第4章では、クマリン、インドリン、スクアリリウム、ルテニウムビスピリジンの4種の異なる色素を酸化亜鉛の表面に修飾し、複合有機/無機光電変換素子へ応用した。その結果、スクアリリウムを修飾した場合に導電性ポリマーのポリ(3-ヘキシルチオフェン)からの励起子生成効率が改善すると共に色素自身の光吸収による光電流発生も加算されて、短絡電流密度が効果的に増大した。さらに、インドリンを修飾した場合は、界面における双極子モーメントの効果により、界面エネルギーギャップの増大と漏れ電流の抑制により、開放電圧が高くなった。</p> <p>第5章においては、双極子の向きと大きさの異なる5種の安息香酸誘導体を用いて自己会合性有機単分子層を酸化亜鉛表面に形成させた。その結果、表面に固定化された有機分子の双極子モーメントと開放電圧との間に線形相関が見られ、前章で示した界面双極子モーメント効果により、確かに界面エネルギーギャップの増大と漏れ電流の抑制により、開放電圧を高めたと考えられる。</p> <p>第6章では、酸化亜鉛のナノ粒子とナノロッドを対比して、複合有機/無機光電変換素子に用いた場合に、導電性ポリマーのポリ(3-ヘキシルチオフェン)が酸化亜鉛と接触してナノ構造体とナノ構造体の隙間に浸透する度合いと光電変換特性を評価した。その結果、ナノロッド</p>			

間の隙間にはポリマーは深く浸透するものの、ナノ粒子間の隙間には浸透し難いことがわかった。さらに酸化亜鉛表面に有機色素を修飾すると、濡れ性の変化によってポリマーとの接触特性は改善されるものの、ポリマーの浸透を促進せずに、むしろ立体的に阻害することがわかり、それらの浸透する度合いの差異が光電変換特性に反映することを示した。

第7章では、前章の結果を踏まえて、酸化亜鉛のナノ粒子のみ、ナノロッドのみ、ナノ粒子とナノロッドの組合せという形態を階層的に変えた場合の光電変換特性を評価した。ポリマー浸透の度合いは、ナノ粒子の利用と色素の表面修飾により不完全にはなるものの、ポリマーと酸化亜鉛との界面が顕著に増大することと、ナノロッドの一次元構造由来の、いわゆるナノ粒子と対比して粒界抵抗の少ない、電荷移動の優位性が加算された変換効率の向上を実現した。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、基板に対して鉛直方向に配向が揃った酸化亜鉛ナノロッドに関して、酸化亜鉛へのリチウム挿入、有機色素あるいは自己会合性有機単分子層の酸化亜鉛表面への修飾、および酸化亜鉛ナノ構造体の階層構造の調整を検討し、これらの酸化亜鉛ナノ構造体の複合有機/無機光電変換素子への応用を図り、光電変換特性の評価と改良に関する多くの有益な知見が得られた結果をまとめたものであり、主な内容は以下のとおりである。

1. 酸化亜鉛へのリチウムの挿入により、酸化亜鉛の導電帯が真空準位の方にシフトして界面エネルギーギャップが大きくなり、開放電圧が増大した。
2. スクアリリウムを酸化亜鉛ナノロッド表面に修飾し、導電性ポリマーのポリ(3-ヘキシルチオフェン)からの励起子生成効率が改善すると共に色素自身の光吸収による光電流発生も加算されて、短絡電流密度が増大した。
3. インドリンを酸化亜鉛ナノロッド表面に修飾すると、開放電圧が増大した。表面に固定化された5種の安息香酸誘導体の双極子モーメントと開放電圧との間に線形相関が見られ、界面双極子モーメント効果により、界面エネルギーギャップの増大と漏れ電流の抑制により、開放電圧を高めると考えられる。
4. 酸化亜鉛のナノロッド間の隙間にはポリマーは深く浸透するものの、ナノ粒子間の隙間には浸透し難く、さらに酸化亜鉛表面に有機色素を修飾すると、濡れ性の変化によってポリマーとの接触特性は改善されるものの、ポリマーの浸透は促進されず、むしろ立体的に阻害され、ポリマーの浸透する度合いの差異が光電変換特性に反映した。
5. 酸化亜鉛のナノ粒子のみ、ナノロッドのみ、ナノ粒子とナノロッドの組合せという形態を階層的に変えた場合、ポリマーと酸化亜鉛との界面が顕著に増大することと、ナノロッドの一次元構造由来の粒界抵抗の少ないことが加算された変換効率の向上を示した。

以上、本論文では、基板に対して鉛直方向に配向が揃った酸化亜鉛ナノロッドに関して、材料の特性を理解した形態制御を通して、複合有機/無機光電変換素子の電荷輸送機構の解明および光電変換効率を向上させ得る要因を明らかにしたもので、光電変換に関わる材料設計と素子構築の学術領域に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年1月24日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：平成26年6月24日以降