

(論文内容の要旨)

本論文は、色素増感太陽電池を構築する上で重要な役割を果たす金属酸化物の電極に関して、酸化亜鉛や酸化チタンからなる一次元ナノ構造体を作製し、光電変換特性を高めるために重要な因子となる光電流発生量の増大や電極内での電子輸送特性と構造との相関を論じた結果をまとめたもので、3～5ミクロンの長さで高密度の酸化亜鉛ナノロッドアレイおよび酸化チタンナノチューブアレイを作製し、結晶性や金属酸化物表面への有機色素の吸着を調べると共に、色素増感太陽電池用電極として応用し、電極内を移動する電子の拡散定数及び電子寿命に関して光強度変調光電流分光法 (IMPS) と光強度変調光起電力分光法 (IMVS) により計測し、セル特性評価と併せて評価しており、6章からなっている。

第1章は序論で、色素増感太陽電池開発を展開させる意義の重要性と将来性を述べると共に、ナノ構造を有する金属酸化物材料を利用した色素増感太陽電池用電極の開発に焦点を絞り、従来のナノ微粒子からなる多孔質電極と比較してナノサイズの一次元構造をアレイ化させた場合の優位性を列挙して、本論文の背景と目的を明確化した。

第2章では、作製した酸化亜鉛ナノロッドの表面に Ru 色素を吸着させた色素増感太陽電池を構築し、IMPS と IMVS により、電極内を輸送する電子の拡散定数及び電子寿命を計測すると、ナノロッドアレイはナノ微粒子よりも電子トラップサイトが浅く、酸化亜鉛に注入された電子は、外部回路に速やかに輸送されることを明らかにした。

第3章では、Ru 色素の代わりにインドリン色素を用いた展開を行い、酸化亜鉛電極内を輸送する電子の寿命はインドリン色素と Ru 色素で同程度であったものの、拡散距離に関してはインドリン色素の方がやや長く、電荷注入効率に優れていることを見出した。

第4章では、酸化亜鉛ナノロッドをテンプレートとして酸化チタンの液相析出を行い、酸化チタンナノチューブアレイを作製し、さらに 450 °C での焼成により、アナターゼ結晶相の比率を増大させることに成功している。酸化チタンの表面に Ru 色素を吸着させた色素増感太陽電池を構築し、市販の酸化チタンナノ微粒子 (P25) の系とその光電変換特性を比較したところ、電極内を輸送する電子の寿命はナノチューブの方がナノ微粒子の5倍長く、サイクリックボルタンメトリー測定から注入電荷密度を求めると、ナノチューブの方がナノ微粒子よりも電荷注入特性に優れていることを明らかにしている。

第5章では、酸化チタンナノチューブの表面に四塩化チタン処理を施し、酸化チタンの微細な凹凸を付与した電極を用いた色素増感太陽電池を構築している。電極の表面積増大に基づき N719 色素吸着量が四塩化チタン未処理の場合と比較して2ないし3倍増加し、短絡電流密度と変換効率の倍増に成功した。電極内を輸送する電子の寿命は四塩化チタン処理により5倍長くなり、電子拡散距離は未処理の場合より伸びることを明らかにした。

第6章では、結論としてこれらの研究の意義を論じた。本研究では、環境調和性に優れた酸化亜鉛および酸化チタンを用いた一次元ナノアレイの作製を行い、色素増感太陽電池

用電極として応用し、市販のナノ微粒子材料と対比して優れた電荷注入効率と電子輸送特性を得ることに成功した。とりわけ第5章で得られた表面加工を施した酸化チタンナノチューブアレイ電極については、4ミクロンという比較的短いチューブ長の電極であるにもかかわらず、市販の酸化チタンナノ微粒子 P25 よりも優れたセル特性を発現させることに成功し、1次元ナノ構造をもった電極の電子輸送特性増幅を考える上で大変興味深い結果を示している。これらの高比表面積と高結晶性を兼ね備えた一次元ナノアレイ材料を作製する手法は、高い汎用性を有しており、色素増感太陽電池用電極のみならず、他の様々な金属酸化物材料による電子輸送にも応用が可能であり、さらには電荷輸送材料としての用途のみならず、光触媒やフォトニクス材料をはじめとする種々のナノデバイス・量子デバイスへの応用と展開も期待される。すなわち、次世代のエネルギー科学基盤技術を構築する上で、光電変換系を軸とした新しいエネルギー変換・利用システム開発に大きく貢献できるものと期待される。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、色素増感太陽電池を構築する上で重要な役割を果たす金属酸化物の電極に関して、光電変換特性を高めるために重要な因子となる光電流発生量の増大や電極内での電子輸送特性と一次元ナノ構造との相関を研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。本研究では、酸化亜鉛や酸化チタンからなる一次元ナノアレイを作製し、色素増感太陽電池用電極として応用している。

1. 水熱合成法により作製した酸化亜鉛ナノアレイは、結晶性の高い厚さ3～5ミクロンのロッドが高密度に基板上に形成しており、市販の酸化亜鉛ナノ微粒子に比べて表面積が小さいので色素の吸着量は少ないものの、電極内での電子移動に関しては、ナノ微粒子よりもナノロッドを用いる方が欠陥に電子が捕捉されることなくすみやかに輸送されることを見出した。さらに、Ru色素よりも酸化亜鉛表面に吸着することの比較的容易なインドリン色素を使用する方が光捕集性に優れており、光電流発生量の増大や電極内での電子輸送特性効率の改善を実現した。
2. 上記酸化亜鉛ナノアレイをテンプレートとして液相析出法により作製した酸化チタンナノチューブアレイは、450℃の焼成を経てアナターゼの結晶相が観測されるものの、結晶性は酸化亜鉛ほど高くなくアモルファスであった。電極内での電子輸送特性に関して同程度の結晶サイズのナノ微粒子 P25 との対比により、ナノ微粒子とナノチューブの拡散定数は同程度であるのに対して電子寿命はチューブを用いる方が2倍長く、電荷注入特性に優れていることを見出した。
3. 酸化チタンナノチューブ表面に四塩化チタン処理を施し、微細な凹凸の酸化チタンを吸着させた電極を用いると、結晶相は保持したままで色素の吸着量を2ないし3倍まで増大できることを見出し、界面での電解質と電極との不要な接触が低減された効果も加わり、未処理の場合と比較して電子寿命が最大で5倍長くできた。
4. これらの一次元ナノアレイ材料を作製する手法は、高い汎用性を有しており、色素増感太陽電池用電極のみならず、他の様々な金属酸化物材料による電子輸送にも応用が可能であり、さらには電荷輸送材料としての用途のみならず、光触媒やフォトニクス材料をはじめとする種々のナノデバイス・量子デバイスへの応用と展開も期待される。すなわち、光電変換系を軸とした新しいエネルギー変換・利用システム開発に大きく貢献できるものと期待される。

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21年8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。