

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Macaraig, Lea, Cristina, De, Jesus (マカライグ、レア、クリステイ、デ、ヘス)
論文題目	Studies on Surface Modified Metal Oxides Nanofibers and Thin-Films for Solar Energy Conversion and Storage (太陽エネルギー変換及び貯蔵用表面修飾金属酸化物ナノファイバー及び薄膜に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、チタン酸ストロンチウム、酸化インジウム、酸化亜鉛及びチタン酸リチウムの4つの金属酸化物に関して、それぞれのナノファイバーや薄膜の階層的な形態制御、助触媒担持、ドーピング、有機単分子膜固定化を検討し、水素発生用光触媒、有機薄膜太陽電池、リチウム2次電池への応用を図り、それらの素子機能の高性能化に反映する材料設計を論じ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と貯蔵のシステムとして、水素発生用光触媒、太陽電池及び二次電池を開発する意義と、素子を構成する金属酸化物材料に関して、ナノサイズ一次元構造の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、水熱合成法と電界紡糸法で作製した酸化チタンナノファイバーに、水酸化ストロンチウムを反応させ、チタン酸ストロンチウムナノファイバーを調製した。この方法で作製すると、未反応の酸化チタンが残存したチタン酸ストロンチウムとの複合ナノファイバーが得られることが判明した。水からの水素発生に関する可視光領域での光触媒活性は、市販のチタン酸ストロンチウムナノ粒子と対比して6倍高活性であり、この触媒活性は、光触媒のTi/Sr組成比、比表面積、結晶子サイズ、多孔質構造に相関することを明らかにした。</p> <p>第3章では、ポリビニルピロリドン、アセチルアセトン、チタニウムブトキシド、酢酸ストロンチウムを酢酸に溶かした混合物を原料として電界紡糸を行った。単一成分のチタン酸ストロンチウムナノファイバーが得られ、電界紡糸後に700℃で焼成した場合に、最も高い水素発生光触媒活性を提示した。これは、前章で作製したナノファイバーと対比して、Ti/Sr組成比、比表面積、結晶子サイズ、多孔質構造に関して光触媒作用発現に有利な材料が作製できたことに基づくことを示した。</p> <p>第4章では、第3章で作製したチタン酸ストロンチウムナノファイバーへの助触媒担持及びドーピングを実施した。電界紡糸後にコバルトを助触媒として5%担持させると、担持前と比べてその水素発生速度が1.5倍増大した。ただし、助触媒を担持した場合は、光触媒反応後に賦活化する必要があることが判明した。電界紡糸と同時に銀5%をチタン酸ストロンチウムナノファイバーにドーピングさせた場合は、水素発生速度が7倍増大し、反応後に光触媒を賦活化することなく繰り返し使用できることがわかった。</p> <p>第5章においては、ガラス透明導電膜の酸化インジウム薄膜表面に、フェニルトリクロロシラン、フェニルホスホン酸、安息香酸、シアノ安息香酸、4-(チオフェン-2-イル)安息香酸、2-ナフトエ酸、1-ピレンカルボン酸を、それぞれ単分子膜として固定化したときのホール移動度</p>			

を比較し、これらの表面修飾酸化インジウム薄膜にポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)／ポリ(スチレンスルホン酸)をホール輸送層、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)と[6,6]-フェニル-C61-ブタン酸メチルエステルの混合物をバルクヘテロ接合の活性層として積層した有機薄膜太陽電池を作製し、光電変換特性を評価した。高いホール移動度で酸化インジウム薄膜界面での電荷注入効率が高く、かつ、表面の疎水性が大きい場合に、高い短絡電流密度が得られることを示した。また、固定化した有機単分子の双極子モーメントが酸化インジウム側に向いている方が、界面双極子効果により開放電圧を高めることがわかった。

第6章では、酸化亜鉛のナノ薄膜、ナノファイバー、ナノロッドで構成された階層構造を作り、この酸化亜鉛をアクセプター、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)をドナーとしたハイブリッド型有機薄膜太陽電池を組み立て、光電変換特性を評価した。階層構造が複雑になるにつれて、電荷分離サイトとなるドナーとアクセプターの界面が増大し、短絡電流密度が増大して変換効率が向上した。ただし、マット状になったファイバーが厚すぎると、整流特性の低下に伴う開放電圧の減少により、変換効率が低下することを明らかにした。

第7章では、電界紡糸チタン酸リチウムナノファイバーを作製し、リチウムイオン電池の負極材料に利用し、その充放電特性を評価した。低レートの0.2 Cでは、ナノファイバーの電流密度 164 A h kg^{-1} に対して市販のチタン酸リチウムナノ粒子で 173 A h kg^{-1} であり、ほぼ同等の充放電特性であった。高レートの30 Cでは、ナノ粒子と対比してナノファイバーの大きい比表面積と小さな結晶子サイズに起因する優位な Li^+ 移動が反映し、ナノ粒子の電流密度 17 A h kg^{-1} よりも高い容量 37 A h kg^{-1} がナノファイバーで得られることを示した。

第8章は結論であり、第2章から第7章までの研究成果を総括して、結論と将来の展望について述べた。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、4つの金属酸化物であるチタン酸ストロンチウム、酸化インジウム、酸化亜鉛及びチタン酸リチウムに関して、それぞれのナノファイバーや薄膜を種々の条件で作製し、水素発生用光触媒、有機薄膜太陽電池、リチウム2次電池への応用を研究した成果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. ポリビニルピロリドンとチタニウムブトキシド及び酢酸ストロンチウムを酢酸に溶かしてアセチルアセトンを添加した混合溶液の電界紡糸条件を最適化し、直径 200～300 nm の均質なチタン酸ストロンチウムナノファイバーを得ることに成功した。
2. 上記チタン酸ストロンチウムに、コバルトを助触媒として担持させたり、銀をドーピングしたりすると、水からの水素発生に関して、担持やドーピングをしていない場合よりも7倍から15倍高い光触媒活性 $1.2\sim 2.5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ が得られることを示した。
3. 光触媒のTi/Sr組成比が1に近いこと、比表面積が $20\sim 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上であること、結晶子サイズが 20～25 nm であること及び多孔質構造であることが、上記水素発生の触媒活性発現に有利であることを明らかにした。
4. 酸化インジウム薄膜表面に有機単分子膜を修飾すると、固定化有機分子の双極子モーメントが酸化インジウム側に向いている方が、界面双極子効果により開放電圧を高め、表面修飾により表面の疎水性が大きくなる場合に、高いホール移動度で酸化インジウム薄膜界面での電荷注入効率が高くなり、高い短絡電流密度が得られることを示した。
5. 酸化亜鉛ナノファイバーの表面にナノロッドを導入した階層構造は、この酸化亜鉛をアクセプター、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)をドナーとしたハイブリッド型有機薄膜太陽電池において、電荷分離サイトとなるドナー/アクセプター界面の増大による短絡電流密度の倍増と開放電圧の3倍増により変換効率が向上することを示した。
6. 電界紡糸チタン酸リチウムナノファイバーをリチウム2次電池の負極に用いると、高レートの場合にナノ粒子の2倍以上の放電密度が得られることを提示した。

以上、本論文で得られた光エネルギー変換と貯蔵に優れたナノ材料の設計に関する知見は、水素発生用光触媒や太陽電池あるいはリチウム2次電池のみならず、他の光触媒反応や、電荷輸送および収集用の透明導電膜代替材料、あるいは光学フィルターや波長変換材料等として、他の様々な高機能素子の開発に大いに反映し得るものである。

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25年8月19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25年12月24日以降

