

(論文内容の要旨)

本論文は、アレイ化した金属酸化物一次元ナノ構造体の作製と、高分子ドナー／アクセプターからなるバルクヘテロ接合型有機薄膜を複合化したハイブリッド太陽電池のセル特性を論じた結果をまとめたもので、水熱合成法と液相析出法、およびラテックスビーズを鋳型とした泳動電着法による酸化亜鉛と酸化チタンからなる一次元ナノアレイを作製する条件の最適化、ならびに有機色素を表面に吸着させることにより光増感機能を賦与した金属酸化物ナノ材料の表面改質、およびバルクヘテロ接合型有機薄膜との複合化で得られたハイブリッド素子のセル特性評価を行っており、7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ならびにバルクヘテロ接合の有機薄膜太陽電池開発の意義と、それら2種類の有機太陽電池の特徴を組合せた有機無機ハイブリッド太陽電池開発を行う重要性と可能性を述べると共に、電子輸送層となる金属酸化物が一次元ナノ構造を形成することによる電荷輸送特性に関する優位性を挙げて、本論文の背景と目的を明確化している。

第2章では、水熱合成法により作製した酸化亜鉛ナノロッドアレイは、結晶性の高い直径 80-100 nm、長さ 350-400 nm のピラー状ナノ構造体であり、その表面に Ru 色素の N719 を吸着させた後、ドナーとなるポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) と電子アクセプターとなるフラーレン誘導体の [6,6]-フェニル-C₆₁-ブタン酸メチルエステル (PCBM) を混合して成膜したバルクヘテロ接合型の有機薄膜を塗布したハイブリッドセルを構築すると、N719 を導入していない系と比較して 1.5 倍に増大した短絡電流密度 8.9 mA/cm² と 1.7 倍に向上した変換効率 2.0% が得られている。

第3章では、上記酸化亜鉛ナノロッドアレイを鋳型として、液相析出法により、長さ 650 nm、内径 50 nm、外径 100 nm の酸化チタンナノチューブアレイの作製に成功すると共に、N719 を導入した P3HT-PCBM バルクヘテロ接合との複合セル構築で、短絡電流密度 (5.2 倍) と開放電圧 (6 倍) の増大を実現している。

第4章では、Ru 色素 N719 のほかに、インドリン色素 D149、クマリン色素 NKX-2677 を酸化チタンナノチューブアレイの表面に吸着させた場合、いずれの色素を用いても、短絡電流密度と開放電圧の増大が見られているが、それぞれの外部量子収率を測定すると、色素自身のモル吸光係数の大小が反映した光増感作用、すなわち、光捕集特性の増大に基づく光電流発生効率の向上を確認している。

第5章では、酸化亜鉛ナノロッドアレイの表面にインドリン色素 D149 を吸着させており、最も高い短絡電流密度 9.6-9.9 mA/cm² が得られ、最大の変換効率 2.7% を達成している。

第6章では、ポリスチレンラテックスビーズを鋳型とした泳動電着による酸化亜鉛ナノカリフラワーを作製し、D149 を導入した P3HT-PCBM との複合セルを構築し、ロッド長依

存のセル特性改善方法（最大で 1.9 倍）を実現した。

第 7 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、水熱合成法と液相析出法、およびポリスチレンラテックスビーズを鋳型とした泳動電着法による酸化亜鉛と酸化チタンからなる一次元ナノアレイを作製する条件の最適化により、配向性ならびに単位面積当りのロッドやチューブの密度、およびロッド長やチューブ長あるいは長さや形状の均質度の制御を実現した。さらに、これらの一次元金属酸化物ナノ材料の表面改質を経て光捕集部位および電子輸送層として用いた有機・無機ハイブリッド太陽電池の開発は、従来の色素増感太陽電池とバルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池のそれぞれの機能を融合させた応用性の高い内容であり、多様な増感作用を示す種類の豊富な有機色素との組合せによる広波長領域のタンデム化など、今後の新しい太陽光エネルギー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、金属酸化物一次元ナノアレイの作製と、高分子ドナー／アクセプターからなるバルクヘテロ接合型有機薄膜を複合化したハイブリッド太陽電池のセル特性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。

1. 水熱合成法により作製した酸化亜鉛は、結晶性の高い直径 80-100 nm、長さ 350-400 nm のナノロッドのアレイであり、その表面に Ru 色素を吸着させた後、ポリ-(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) とフラーレン誘導体 (PCBM) を混合して成膜したハイブリッドセルは、色素を導入していない系と比較して 1.5 倍に増大した短絡電流密度と 1.7 倍に向上した変換効率 2.0% が得られている。
2. 酸化亜鉛ナノロッドアレイを鋳型として、液相析出法により、長さ 650 nm、内径 50 nm、外径 100 nm の酸化チタンナノチューブアレイの作製に成功すると共に、Ru 色素を導入した P3HT-PCBM バルクヘテロ接合との複合セル構築で、短絡電流密度 (5.2 倍) と開放電圧 (6 倍) の増大を実現している。
3. Ru 色素のほかに、インドリン色素、クマリン色素を酸化チタンナノチューブアレイあるいは酸化亜鉛ナノロッドアレイの表面に吸着させた場合、いずれの色素を用いても、短絡電流密度と開放電圧の増大が見られているが、それぞれの外部量子収率を測定すると、色素自身のモル吸光係数の大小を反映した光増感作用を確認している。
4. ポリスチレンラテックスビーズを鋳型とした泳動電着による酸化亜鉛ナノカリフラワーを作製し、インドリン色素を導入した P3HT-PCBM との複合セルを構築し、ロッド長依存のセル特性改善方法 (最大で 1.9 倍) を実現している。
5. 一次元金属酸化物ナノ材料の表面改質を経て光捕集部位および電子輸送層として用いた有機・無機ハイブリッド太陽電池の開発は、従来の色素増感太陽電池とバルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池のそれぞれの機能を融合させた応用性の高い内容であり、多様な増感作用を示す種類の豊富な有機色素との組合せによる広波長領域のタンデム化など、今後の新しい太陽光エネルギー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 10 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。