

(論文内容の要旨)

本論文は、金属酸化物や導電性高分子からなる一次元ナノファイバーを電界紡糸法により作製し、光電変換素子を構築する際の電荷輸送材料への応用を論じた結果をまとめたもので、ナノファイバーを精緻に形成するための最適紡糸条件を検討した後、それら一次元材料を色素増感太陽電池用の電極や水素製造用の光触媒、および有機薄膜太陽電池用のドナーとして用いると、得られた材料の形状や結晶性の特徴が光電変換特性の増大に効果的に反映することを見出しており、8章からなっている。

第1章は序論で、太陽光エネルギーを効果的に活用する光電変換システムとして色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池、および水素製造用の光触媒を開発する意義と、素子を構成する材料に関して、ナノサイズの一次元構造をとる優位性、ならびに光化学的に安定かつ加工法が比較的容易で柔軟性に富む金属酸化物の酸化チタンや導電性高分子であるポリフェニレンビニレンを利用する利点を列挙して、本論文の背景と目的を明確化した。

第2章では、ポリ(ビニルピロリドン)(PVP)の電界紡糸に関して、溶媒、PVPの分子量、濃度、印加電圧、電極間距離等の条件の違いが及ぼすファイバーの形状やサイズへの影響を精査することにより、直径200 nmから1.5 μm の範囲でファイバーを作り分ける条件を見出すことに成功している。

第3章では、上記紡糸過程にチタニウム(IV)ブトキシドのゾル-ゲルプロセスを加えることにより、直径260-355 nmの酸化チタンナノファイバーの作製を行い、450°Cでの焼成で高純度アナターゼ結晶相のナノフィブリルが束状に集まった繊維の構築を実現している。

第4章では、フッ素ドーパ酸化スズ(FTO)ガラス透明電極上に15 μm の厚みで成膜した酸化チタンナノ微粒子の表面に、電界紡糸法により厚さ250 nmの酸化チタンファイバーを塗布した電極を作製し、色素増感太陽電池を構築した結果、光閉じ込め効果により8.14%の変換効率と、540 nmで85%の外部量子収率を実現している。

一方、メタノールを犠牲剤とする水の酸化による水素発生用光触媒に上記酸化チタンナノファイバーを適用すると、最大54 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ という高い効率で水素発生が可能であることを明らかにしている。

第5章では、ポリ(フェニレンビニレン)(MEH-PPV)とPVPを混合させた溶液の電界紡糸に関して、溶媒組成、PVP濃度、印加電圧、ノズルとコレクター間の距離、ギ酸ピリジニウム有機塩添加効果等の作製条件を検討し、ファイバーの太さを直径43 nmから1.7 μm の範囲で制御できる条件を見出すと共に、ソックスレー抽出でPVPのみを選択的に溶解除去した高純度かつリボン状のMEH-PPVナノファイバー作製に成功している。

第6章では、前章で作製した MEH-PPV ナノファイバーを活性層に導入したバルクヘテロ接合の有機薄膜太陽電池を組み立て、PPV とフラーレン誘導体 PCBM を組合せた有機薄膜太陽電池においては比較的高めの開放電圧 0.8 V を実現できた。

第7章では、一次元ファイバー状素子構造のコア（芯）に金属ワイヤーを使用し、その外殻に電子輸送層、活性層、および対極となる金属の各層を段階的に薄膜積層化した太陽電池構築を検討し、Al 電極と酸化チタン電子輸送層、ポリ-(3-ヘキシルチオフェン) および PCBM からなる活性層、および対極としての Au の組合せにより、セルの組み立てが可能であることを見出した。

第8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、電界紡糸法を中心とした金属酸化物や導電性高分子からなるナノ構造材料の一次元形態制御法を開発し、色素増感太陽電池用電極や水素製造用光触媒、および有機薄膜太陽電池用ドナー成分として応用し、微粒子や平面ヘテロ接合等の一次元ナノ構造ではない他の材料に比べて高い光電変換能を得ることに成功した。特に第4章で得られた酸化チタンナノファイバーについては、一次元構造をもった結晶性の高いナノ材料で色素増感太陽電池と光触媒のいずれの場合においても高い光電変換特性を実現しており、構造機能相関を考える上で大変興味深い結果を示している。以上のように目視できるほどに一次元に連続して伸びた高い結晶性のナノファイバーを作製する手法は、高い汎用性を有しており、酸化チタンや MEH-PPV のみならず、他の様々な機能性有機・無機複合材料への応用が可能であり、エネルギー利用・変換に関わる新素子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、光電変換素子構築用の電荷輸送材料として、金属酸化物や導電性高分子からなる一次元ナノファイバーを作製し、有機太陽電池および光触媒水素発生への利用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. 電界紡糸法によるポリ（ビニルピロリドン）（PVP）ファイバーの作製に関して、溶媒、PVP の分子量、濃度、印加電圧、電極間距離等の条件とファイバーの形状やサイズとの相関を調べ、直径 200 nm から 1.5 μm の範囲でファイバーを作り分けることに成功している。
2. 上記紡糸過程にチタニウム（IV）ブトキシドのゾル-ゲルプロセスを加えることにより、直径 260-355 nm の酸化チタンナノファイバーの作製を行い、450°C での焼成で高純度アナターゼ結晶相のナノフィブリルが束状に集まった繊維の構築を実現した。
3. 色素増感太陽電池の電極の一部に、厚さ 250 nm の電界紡糸酸化チタンファイバーを塗布すると、光閉じ込め効果により 8.14%の変換効率と、540 nm で 85%の外部量子収率を実現した。また、メタノールを犠牲剤とする水の酸化による水素発生用光触媒に、この電界紡糸酸化チタンナノファイバーを適用すると、最大 54 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ という高い効率で水素発生が可能であることを明らかにしている。
4. ポリ（フェニレンビニレン）（MEH-PPV）と PVP の混合溶液からの電界紡糸条件を検討し、ファイバーの太さを直径 43 nm から 1.7 μm の範囲で作り分けることに成功し、ソックスレー抽出で PVP のみを選択的に除去したりボン状の高純度 MEH-PPV ナノファイバーを得ている。
5. 作製した MEH-PPV ナノファイバーを活性層に導入したバルクヘテロ接合の有機薄膜太陽電池を組み立て、PPV とフラーレン誘導体 PCBM を組合せた有機薄膜太陽電池においては比較的高めの開放電圧 0.8 V を実現している。
6. 一次元ファイバー状太陽電池構築に関して、Al/酸化チタン/ポリ（3-ヘキシルチオフェン）および PCBM/Au の組合せで発電可能であることを見出している。
7. ナノファイバーを精緻に形成するための最適紡糸条件を検討した後、それら一次元材料の形状や結晶性の特徴が光電変換特性の増大に効果的に反映することを見出しており、他の様々な機能性有機・無機複合材料への応用が可能であり、エネルギー利用・変換に関わる新素子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。