

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 伊藤省吾

昨今エネルギー変換法の一つとして色素増感湿式太陽電池が注目され、コロイド状の単分散ナノ粒子を基材とした TiO<sub>2</sub> 多孔質膜で疑似太陽光に対する光電変換効率ほぼ 10%が達成されている。本論文は、TiO<sub>2</sub> 多孔質膜の構造を工夫することによる光電変換効率の向上を述べたもので、計六章より成る。

第1章は序論で、研究の背景と目的を述べている。従来の電極は 10~20 nm 径の TiO<sub>2</sub> 粒子を焼結させて得た電極であったが、膜のポアがきわめて小さいため溶存種の拡散が律速になり、短絡光電流を抑えると予測された。そこで、大きな表面積を維持しつつ溶存種が拡散しやすい TiO<sub>2</sub> 膜（メソ・マクロポーラス膜）の作製が望ましいと結論している。

第2章では、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を凝集させた新規なサブマイクロ径二次粒子の調製について述べている。Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, 2-プロパノール, 純水の混合物を 235 °C, 12 時間の水熱処理後、濃硝酸を加えて加熱し、乾燥ののち水に分散させ安定なコロイドを得ている。このコロイド溶液は、界面活性剤や高分子などの分散剤を加えなくても TiO<sub>2</sub> 粒子が会合せず安定に保たれ、TiO<sub>2</sub> は径約 10 nm のアナターゼ型結晶粒子、それが凝集した二次粒子の径は約 100 nm であると確かめている。

第3章では熱重量質量分析法, 光散乱法, 赤外分光測定による TiO<sub>2</sub> コロイド粒子のキャラクタリゼーションを述べている。その結果, 硝酸処理した TiO<sub>2</sub> の表面には以後の乾燥処理にもかかわらず硝酸が吸着しており, その解離によって TiO<sub>2</sub> 表面が正に帯電するため, 安定なコロイドとして水に分散するものと推定している。また TiO<sub>2</sub> 合成時に用いた試薬由来の炭素原子は 350 °C, 窒素原子は 450 °C で除去できることを確認している。

第4章には, メソポアとマクロポアを併せ持つ TiO<sub>2</sub> 多孔質膜の作製について述べている。水にきわめて安定に分散する TiO<sub>2</sub> 二次粒子に水とポリマーを加えてゾルとし, 基板上にコートしたのち 450~550 °C で焼結することにより得たメソ・マ

クロポーラス膜は、SEM 観察の結果から、約 10 nm 径の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子と、それらが集合した二次粒子から形成されたことを確認している。また、ナノ粒子間にメソポアが形成されていること、さらに二次粒子がマクロポアを形成していることを明らかにしている。

第 5 章では、メソ・マクロポーラス  $\text{TiO}_2$  薄膜を電極とした色素増感湿式太陽電池の特性を述べている。前章で作製したメソ・マクロポーラス  $\text{TiO}_2$  薄膜電極にルテニウム色素を吸着させ、擬似太陽光照射下での光電特性と、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) および開放起電力 ( $V_{oc}$ ) を指標とする光電変換効率を測定したところ、 $J_{sc}$  はメソ・マクロポア膜の値が最大、 $V_{oc}$  はメソポア膜が最大だった。 $J_{sc}$  の改善はマクロポアの効果と推測している。 $V_{oc}$  の改善が思わしくないのは、基板付近のマクロポアによりむき出しとなった  $\text{SnO}_2$  電極から電解液への逆電子移動が原因だと推測し、このマクロポアを塞げば変換効率の向上が図れると予測して、 $\text{TiO}_2$  のごく薄い膜をコートしたのちにメソ・マクロポーラス膜を乗せた電極で色素増感電流を実測したところ、 $V_{oc}$  はメソポーラス膜とほぼ同様の値となり、 $J_{sc}$  がさらに増大することを確かめている。以上の結果により、メソ・マクロポーラス  $\text{TiO}_2$  薄膜電極が色素増感湿式太陽電池に好適であると結論している。

第 6 章は本論文の総括であり、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が凝集した二次粒子を調製と、それを用いたメソ・マクロポーラス  $\text{TiO}_2$  多孔質膜の有用性を強調している。

以上要するに本研究は、新規な  $\text{TiO}_2$  多孔質薄膜の作製法を考案し、色素増感湿式太陽電池の構築におけるその有用性を実証したものであり、光電気化学、光エネルギー変換の分野で意義が大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。