

学位論文の審査結果の要旨

本論文は次世代の太陽電池として注目されている色素増感型太陽電池の新規な作用電極として作製された色素分散チタニア電極について、光誘起電子移動及び光電変換特性に関する研究成果がまとめられている。色素とチタニアとの表面錯体形成と電気化学的相互作用に着目した系統的な実験結果に基づき、電極の特性が学術的に議論されている。

最初に、種々のキサンテン色素を分散したチタニアゲルを作製し、色素-チタニアの錯体形成に及ぼす水蒸気処理の影響について述べている。紫外-可視吸収とFTIRスペクトル分析により水蒸気処理による色素-チタニアの錯体形成を明らかにしている。電流-電圧曲線と光電流スペクトルの分析の結果、水蒸気処理によりチタニアゲルが結晶化するとともに、色素がカルボキシレート及びフェノレート基を介してチタニア表面のチタン原子と結合することで錯体を形成し、光電流及び開放電圧が著しく増加することを明らかにしている。

上記の結論を裏付けるために、定常状態及び時間分解蛍光スペクトル分析により、色素分散チタニアの光電変換効率に大きく関与する光誘起電子移動過程について、色素-チタニア錯体形成による影響を調べている。水蒸気処理を施した色素分散チタニアでは、色素からチタニアへの電子注入により著しい蛍光消光が観察されている。水蒸気処理時間に伴い励起直後の蛍光強度が明らかに減少し、相対電子注入効率が増加したことを示している。電子注入効率の増加は、光電変換効率の向上に寄与する。色素-チタニア錯体の形成は、色素分散チタニアを用いた電極の光電変換の素過程であるチタニアの伝導帯への電子注入に大きく寄与すると結論している。

さらに、色素-チタニア錯体形成によるチタニアの伝導帯電位の変化に着目している。光照射下でのサイクリックボルタンメトリにより光電流オンセット電位を解析し、色素の濃度によるチタニアの伝導帯電位の変化を調べ、この変化と開放電圧の変化との関係についても議論している。色素-チタニア錯体の量の増加に伴い、色素の負電荷によりチタニアの伝導帯電位が負にシフトすることを示している。また、FTIR分析の結果より、色素分散チタニアでは、系に添加されている硝酸イオンの吸着よりも色素-チタニア錯体形成の方が伝導帯電位のシフトに及ぼす効果は大きいことを示している。これは、色素のカルボキシレート基およびフェノレート基を介した色素とチタニアとの間の強い相互作用によるものであることを新たに提案している。

最後に、色素-チタニア錯体形成によるチタニアの伝導帯電位の変化を基に、色素-チタニア傾斜組成をもつ色素分散チタニアを用いた電極の光電変換特性について議論している。色素とチタニアの組成を調整することでチタニアの伝導帯を制御し、注入された電子のより効率的な移動が期待される伝導帯が階段構造を持つ電極の作製を試みている。その結果、予想した階段構造の伝導帯が形成され、この構造が電子輸送の駆動力となり、さらに逆電子移

動を阻害することにより電子輸送性が向上することを示している。

色素分散チタニアにおける色素-チタニア錯体形成は色素からチタニアへの電子移動だけでなく、チタニアの伝導帯電位の変化にも大きく影響を与えると結論している。また、色素分散チタニアでは、色素及びチタニア組成を調整することによってチタニアの伝導帯電位を制御でき、色素分散チタニアを用いた色素-チタニア傾斜組成電極により、電子輸送効率を向上させることができることを明らかにしている。

以上の成果は学術的新規性が高く、光物理化学に関する研究及び工業に貢献すると判断される。また、本論文は審査付き学術論文3編（うち2編は申請者が第一著者）に基づいてまとめられており、講座の審査基準の目安を満たしている。

以上のことから、本論文は学位論文として十分な価値をもつものと認める。

公表主要論文名

- Rudi Agus Setiawan, Hiromasa Nishikiori, Nobuaki Tanaka, and Tsuneo Fujii,
“Photoelectric Conversion Properties of Compositionally Graded Dye-Titania Electrode”
Chemistry Letters, Vol. 42, No. 11, 1391-1393 (2013)
- Rudi Agus Setiawan, Hiromasa Nishikiori, Yohei Uesugi, Kyohei Miyashita, Mostafa A. El-Sayed, and Tsuneo Fujii,
“Electron Transfer Process in Fluorescein-Dispersing Titania Gel Films Observed by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy”
Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117, No. 20, 10308-10314 (2013)
- Hiromasa Nishikiori, Yohei Uesugi, Shohei Takami, Rudi Agus Setiawan, Tsuneo Fujii, Wei Qian, and Mostafa A. El-Sayed,
“Influence of Steam Treatment on Dye-Titania Complex Formation and Photoelectric Conversion Property of Dye-Doped Titania Gel”
Journal of Physical Chemistry C, Vol. 115, No. 6, 2880-2887 (2011)