

氏名(本籍・生年月日) Rudi Agus Setiawan (インドネシア 昭和59年
8月15日)

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 甲第609号

学位授与の日付 平成26年3月20日

学位授与の要件 信州大学学位規程 第5条第1項該当

学位論文題目 Influence of dye-titania complex formation on
photoelectric conversion properties of the dye-dispersing titania
(色素分散チタニアの光電変換特性に及ぼす色素-チタニア錯体形成の
影響)

論文審査委員 主査 准教授 錦織 広昌 教授 三島 彰司
教授 手島 勝弥 准教授 田中 伸明
教授 松岡 雅也 (大阪府立大学)

論文内容の要旨

本論文は色素増感型太陽電池の作用電極における光誘起電子移動及び光電変換特性に関する研究成果をまとめたものである。従来の色素増感型太陽電池と異なり、ゾルーゲル法を用いて色素をチタニアに分散させた電極（以後色素分散チタニアとする）を作製し、色素とチタニアとの相互作用に着目して研究を行った。色素分散チタニア電極において色素はチタニア表面との錯体を形成し、その錯体種はチタニアへの光誘起電子移動に大きく寄与する可能性がある。色素分散チタニアの結晶化を促進するために水蒸気処理を行い、色素-チタニア錯体の形成が光電変換特性に及ぼす影響を分光及び電気化学測定により明らかにすることが本研究の目的である。

第1章では、色素増感型太陽電池と色素分散チタニア電極の背景を述べ、本研究の位置づけを示した。本研究の目的を明らかにし、本論文の概要をまとめた。

第2章では、種々のキサンテン色素を分散したチタニアを作製し、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た。紫外-可視吸収とFTIRスペクトル分析により水蒸気処理時間による色素-チタニアの錯体形成を議論し、電流-電圧(I-V)曲線と光電流スペクトルの分析により、錯体形成による電子移動及び光電変換効率の変化について検討した。水蒸気処理により色素とチタニアとの相互作用が増強され、チタニア表面における色素-チタニア錯体形成が促進された。これは、高活性の水蒸気がチタン種の加水分解を促進し、反応性を高めたためである。錯体種はキサンテン色素がカルボキシル及び水酸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形成されるため、それらの酸解離定数(pK_a)の値により錯体形成能が異なる。水蒸気処理により、チタニアの結晶化だけでなく、色素-チタニア錯体形成も促進され、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た。

第3章では、第2章の結論を裏付けるために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、定常状態及び時間分解蛍光スペクトル分析により色素-チタニア錯体形成による影響を調べた。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た。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た。電子注入効率の増加は、光電変換効率の向上に寄与する。第2章と3章の結果に基づいて、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おいて重要な役割を果たしている結論付けた。

第4章では、色素-チタニアの錯体形成によるチタニアの伝導帯電位の変化に着目した。光電流オンセット電位の解析により色素の濃度によるチタニアの伝導帯電位の変化を調べた。チタニアを電子励起させるために340 nmの単色光を照射しながらサイクリックボルタンメトリを行った。チタニアの伝導帯電位の変化による開放電圧の変化についても議論した。色素-チタニアの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がわかった。また、FTIR分析の結果より、色素分散チタニアでは、前駆体ゾルに硝酸を加えているため、色素-チタニアの錯体種の他に、硝酸イオンもチタニアの表面に存在することが確認された。硝酸イオンもまた、チタニアの伝導帯電位を負にシフトさせる一つの要因であった。しかし、チタニアの伝導帯電位のシフトに及ぼす効果は硝酸イオンの吸着よりも色素-チタニア錯体形成の効果の方が大きいことがわかった。これは色素のカルボキシレート基を介して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と考察した。

第5章では、色素-チタニア傾斜組成を持つ色素分散チタニアを用いた電極(WE-C)の光電変換特性について議論した。色素-チタニア傾斜組成電極とは、ゾルーゲル法を用いて色素-チタニアの錯体の量が異なる薄膜を段階的に積層して作製した電極のことである。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た。WE-Cの光電変換効率は通常の電極(WE-N)より高かった。WE-CのIPCEの値、開放電圧、フィルファクタ、および量子効率をWE-N電極に比べて、それぞれ25%、13%、50%、及び85%高い値であった。これは、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したためと結論付けた。

最後に、第6章では前章までの内容を総括し、色素分散チタニアにおける色素-チタニア錯体形成が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た。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た。