

論文内容の要旨

博士論文題目

高分子電解質を色素マトリックスとして用いる光電変換素子の開発

氏名 土屋 陽一

近年、植物の光合成を模倣した光電変換素子が活発に研究されている。より高い効率で光電変換を行うために、ポテンシャルの配向を意識して電子ドナーやアクセプターを色素に共有結合で連結させた系が数多く報告されている。一方、電子のドナーやアクセプターを、静電的相互作用を利用した交互積層法によって非共有結合的に電極上に積層する簡便な手法を用いても効率のよい光電変換が可能であることが最近見出されているが、交互積層法は低分子量のイオン性化合物を電極上へ安定に担持させることは困難であるという制約がある。本研究では低分子量のイオン性色素を光電変換素子の材料として直接用いることを目的として、高分子電解質を色素マトリックスとして用いる高効率な光電変換素子の簡便な構築法について検討を行い、以下の知見を得た。

まず、イオン性の低分子量色素を電極上に安定に固定するために、イオン集積効果に優れた高分子電解質である Nafion に着目し、スピンコート法を用いて電極上に形成される高分子電解質の薄膜中に色素を担持させた色素修飾電極を作製した。カチオン性ポルフィリンであるテトラキス(4-メチルピリジニウム)ポルフィリン (TMPyP) を電極上の Nafion 膜に担持させたところ、3.4%の量子収率で光電変換が可能であり、これまでに報告されているポルフィリン誘導体を共有結合的に化学修飾した電極の最高値と同等の値が得られた。本系の膜厚は約 50 nm であり、従来の化学修飾電極と比較して非常に厚い膜であるにもかかわらず、効率のよい光電変換が可能であった。膜厚を変化させて光電流測定を行った結果、TMPyP の励起一重項状態と電子犠牲試薬の反応によって TMPyP のアニオンラジカルが生成し、電子移動によって電極に電子を有効に供与することで光電流が発生していることを見出した。しかし、膜厚を増加させたり、膜中の TMPyP 密度を上げることによって電極上の色素積層量を単に増加させるだけでは、光電流値が飽和してしまうため、より大きな光電流を発生できないことも明らかになった。

そこで、より大きな光電流を発生させるために、色素増感作用を有する二酸化チタン微粒子を膜中に分散させて色素を吸着させた結果、二酸化チタンを添加しない系に比べて約 10 倍の光電流が発生することを見出した。光電流の電位依存性を評価したところ、電極電位に依存せずに一定の電流が流れる電位領域が見られたことから、ポルフィリンが直接電極と電子授受を行っているのではなく、二酸化チタンを介して電極に電子を供与していることが明らかになった。また、二酸化チタン存在下においては膜厚を変化させて色素積層量を増加させると、それに伴って光電流が飽和することなく増加することを見出した。

以上のように、本研究においては、高分子電解質を色素の担体として用いることで低分子量のイオン性色素を用いて高効率な光電変換素子を構築でき、また、膜中に二酸化チタン微粒子を添加することで素子の性能を飛躍的に向上できることを明らかにした。

論文審査結果の要旨

氏名	土屋 陽一
----	-------

太陽光エネルギーを人工的に別のエネルギーとして取り出す、いわゆる人工光合成の研究は、エネルギー枯渇問題などとの関連から極めて重要な位置づけにある。その中でも光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子の開発は、太陽電池としてのみならず、センサーなど様々な応用の可能性を秘めている。しかし、これまでに報告されている研究の多くは、高い光電変換能を有する素子を構築するために精密に設計された有機色素を用い、配向性の高い有機薄膜を用いるために、化合物の合成に多くのコストと手間を必要とした。

本論文では、市販の低分子量イオン性色素を光電変換素子の材料として用いた場合にも、高分子電解質の持つイオン集積効果を活用することで、有効な光電変換素子を簡便に構築可能であることを提唱し、それを以下の具体的成果により実証している。

- (1) アニオン性高分子電解質である Nafion の薄膜をスピコート法によって電極上に作製することで、カチオン性ポルフィリンであるテトラキス(4-メチルピリジニウム)ポルフィリン (TMPyP) を安定に担持することが可能であり、さらにこの色素修飾電極に光照射を行うことで大きな光電流が発生することを見出した。また、このような簡便な手法を用いても、これまでに報告されているポルフィリン誘導体を共有結合的に修飾した電極から得られる量子収率の最大値と同等の値が得られることを示した。
- (2) 電極上の Nafion 膜の膜厚を変化させて詳細な検討を行うことで、この光電変換素子は、光照射によって生じる TMPyP の励起一重項状態と電子犠牲試薬との反応によって TMPyP のアニオンラジカルが生成し、電子移動によって電極に電子が有効に供与されることで光電流が発生していることを明らかにした。
- (3) 電極上の Nafion 膜の厚さや膜中の TMPyP の密度を高めることによって電極上の TMPyP の積層量を増加させるだけでは、より大きな光電流を得ることは困難であるが、この系に二酸化チタン微粒子を分散させることで TMPyP の積層量にほぼ比例して大きな光電流が得られることを見出した。また、二酸化チタン表面上から離れた位置に存在する TMPyP が素子の光電変換能を向上させるという興味深い現象も明らかにした。

以上のように、本研究において申請者は、高分子電解質を低分子量のイオン性色素の担体として用いる高効率な光電変換素子の簡便な構築法を新たに提案し、それを実証するとともに光電変換の機構を明確に示した。また、二酸化チタン微粒子を高分子電解質膜中に分散させることによって、焼結を行うことなく、素子の光電変換能を飛躍的に向上できることを初めて見出した。これらの成果は、学術的及び技術的に貢献するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。