

氏名（本籍）	小松大輔（岐阜県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 344 号
学位授与日付	平成 20 年 3 月 25 日
専攻	環境エネルギーシステム専攻
学位論文題目	酸化亜鉛/色素ハイブリッド薄膜の電気化学析出機構に関する研究 (The electrodeposition mechanism of ZnO/dye hybrid film)
学位論文審査委員	(主査) 教授 箕浦秀樹 (副査) 教授 松居正樹 教授 守富寛 准教授 吉田司

## 論文内容の要旨

地球温暖化抑制のための切り札の一つとして、太陽光発電の普及が期待されている。そのため大きな課題は、太陽電池の低コスト化とされるが、既存のバルクシリコン結晶を用いる太陽電池に代わって、様々な次世代型太陽電池の開発が進められている。低コスト化を実現しうる高い可能性を有する太陽電池の代表が色素増感太陽電池である。

本研究は、常法に比べても格段に低環境負荷型手法と考えられる水溶液からの電析法を用いて色素増感太陽電池用酸化亜鉛負極を調製する研究において、その反応機構を解明することによって、本手法を制御性の高いものとする、ひいては太陽電池の高効率化のための方策を明らかにすることを目的として検討を行ったものである。

第 1 章では、本研究の学術的背景を述べている。

第 2 章では、硝酸亜鉛を含む電解液からの酸化亜鉛電析反応について分析している。回転ディスク電極を用いた電気化学分析の結果、この反応の電荷移動速度が非常に遅く完全に電荷移動律速であることを見出している。また、浴組成を変化させて測定した電位-電流曲線から、電解電流が亜鉛イオン濃度増加に伴い増大すること、それは飽和傾向を示し、Langmuir 型吸着等温線によってフィッティングすることが可能であることを見出し、電極表面に吸着した亜鉛イオンが硝酸イオン還元反応の電極触媒となるモデルを提案している。また硝酸イオンの還元を利用した酸化亜鉛電析の一般的な作製条件について、その速度定数を決定している。

第 3 章では、溶存酸素の電気化学還元反応を利用した酸化亜鉛/エオシン Y 色素複合薄膜の電気化学結晶成長について検討している。電解電位、エオシン Y の有無を変えての製膜実験より、定電位電解中、いずれの条件でもほぼ一定の速度でハイブリッド薄膜が析出することを見出している。エオシン Y を添加することで電析電流が増大し、エオシン Y の酸化亜鉛電析反応に対する触媒作用が確認された。電析電位は、電析速度を変化させることに加えて、エオシン Y の吸着速度を変えることを明らかにした。還元体エオシン Y の吸着速度は酸化体エオシン Y のその約 10 倍大きいかいことを見出している。またエオシン Y の吸着速度が増加すると

ハイブリッド薄膜が多孔質化することを示唆する結果も得ている。

第4章では、溶存酸素の電気化学還元反応についての解析を行っている。回転ディスク電極を用いて電解浴温度を変えながら電位電流曲線を測定し、酸素の拡散係数を決定し、そのアレニウスプロットより活性化エネルギーを決定している。さらに Pt 電極、F ドープ SnO<sub>2</sub> コート (FTO) ガラス電極上での電気化学酸素還元反応の速度定数も決定している。

第5章では、溶存酸素の電気化学還元反応を利用した酸化亜鉛電析についての解析を行っている。溶存酸素濃度、亜鉛イオン濃度を変えて電位-電流曲線を測定し、電解電流は酸素濃度増加に対して増加するものの、亜鉛イオン濃度増加に対しては減少し、その後一定の値に収束することを明らかにしている。これは亜鉛イオン存在下での酸素還元反応は一時的に生成する水酸化亜鉛によって阻害されており、亜鉛イオン濃度が低濃度の場合は水酸化亜鉛が電極を完全に覆わないために比較的酸素還元に近い電流が観測されるためであると考察している。また、酸素還元を利用した酸化亜鉛電析の一般的な電析条件において、その速度定数を決定した。

第6章では、エオシン Y の酸化亜鉛に対する吸着メカニズムについて述べている。エオシン Y の吸着メカニズムはその酸化還元状態によって異なり、酸化体では Langmuir 型吸着に従い、還元体では亜鉛イオンと錯体を形成し薄膜に吸着することを明らかにしている。酸化体エオシン Y の吸着安定度、還元体エオシン Y の亜鉛イオンとの錯安定度を決定している。またエオシン Y の還元反応挙動からエオシン Y の拡散係数を決定している。

第7章では、溶存酸素の電気化学還元反応を利用した酸化亜鉛/色素ハイブリッド薄膜の電気化学析出を解析している。ここではまずエオシン Y の酸化亜鉛電析に対する触媒作用が電位によって変化することを明らかにしている。これは、エオシン Y の酸化還元状態の違いによるものと考え、酸化体及び還元体エオシン Y それぞれの場合における触媒モデル提案し、触媒活性因子を決定している。

第8章は、前章で考察したエオシン Y 触媒モデルと実際にハイブリッド薄膜を作製した時の電流値とを比較し、このモデルによって電析電流が予測可能となることを明らかにしている。また電解液中のエオシン Y 濃度を変えてエオシン Y 吸着速度を測定し、6章で明らかにした吸着モデルによりその近似式を提案している。さらに、電析電流、エオシン Y 吸着速度のモデル式より計算される酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド薄膜の薄膜組成、薄膜中の酸化亜鉛とエオシン Y のモル比が実際に測定した薄膜組成とよく一致することを確認した。このことから薄膜構造を精密に制御することが可能になったことを結論している。

## 論文審査結果の要旨

地球温暖化抑制のための切り札の一つとして、太陽光発電の普及が期待されている中で、低コスト化につながる次世代型太陽電池の一つと考えられている色素増感太陽電池が大きな期待を集めている。特にプラスチックフィルム化を実現して、太陽電池の軽量化と低コスト化に結び付ける研究は、色素増感太陽電池を既存の太陽電池と差別化することにつながるため、その意義が大きいと考えられる。

従来の色素増感太陽電池においては、半導体材料としてもっぱら酸化チタンが使用されてきたが、本研究では、その酸化チタンに代わって、酸化亜鉛を用いている点が特徴の一つである。

これは、酸化亜鉛がそのエネルギー準位は酸化チタンとさほど差がないうえ、水溶液からの製膜が比較的容易で、プラスチックフィルム化に必要な低温製膜の可能性を有することに基いている。実際に、色素を添加した酸化亜鉛電解浴から比較的容易に色素担持酸化亜鉛薄膜を調製できることが明らかにされてきた。しかし、その膜の形成機構はたいへん複雑なものがあり、解明が急がれていた。そこで本研究は、その反応機構について詳細な解析を行って、それらを明らかにし、太陽電池の特性を決定することにつながる酸化亜鉛微細構造形成の制御性を確立することを目的としたものである。そもそも色素増感太陽電池は酸化チタン微粒子ペーストをコートするという言わばやや制御性を欠く方法に頼ってきていることを考えると、製膜の制御性確立の意義は大きい。

酸化亜鉛の電解析出は、硝酸イオンの電解還元反応または溶存酸素の電解還元反応を利用することで可能であるが、本研究ではそれらについて、回転ディスク電極装置を利用して速度論的な解析を行い、速度パラメーターを見積もって、反応機構モデルを提案した（第2章）。特に、溶存酸素の電解還元反応を利用する製膜の過程を詳細に明らかにしている（第4章、第5章）。

酸化亜鉛電解浴中にエオシン Y 色素を添加して電析を行うことによって、色素増感太陽電池用光電極にふさわしい微細構造を有する酸化亜鉛薄膜を形成させ得るが、そのエオシン Y の作用機構の解明が本研究のハイライトとも言える。特に、電位によってはエオシン Y 自身も電解還元を受けるが、こうして生成されたエオシン Y の還元体ともとの酸化体とでは、酸化亜鉛の製膜機構に大きな違いを生じることを明らかにしている。還元体では亜鉛イオンと錯体を形成し薄膜に吸着することを明らかにし、酸化体エオシン Y については、その吸着安定度、還元体エオシン Y の亜鉛イオンとの錯安定度を決定している（第6章）。そして、酸化体及び還元体エオシン Y それぞれの場合における触媒モデル提案し、触媒活性因子を決定している（第7章）。

以上の結果に基づき、エオシン Y 触媒モデルと実際にハイブリッド薄膜を作製した時の電流値とを比較し、このモデルによって電析電流が予測可能となることを明らかにしている。また電解液中のエオシン Y 濃度を変えてエオシン Y 吸着速度を測定し、吸着モデルによりその近似式を提案している。さらに、電析電流、エオシン Y 吸着速度のモデル式より計算される酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド薄膜の薄膜組成、薄膜中の酸化亜鉛とエオシン Y のモル比が実際に測定した薄膜組成とよく一致することを確認した。このことから薄膜構造を精密に制御することが可能になったことを結論している（第8章）。

以上の内容は、研究目的とした製膜の制御性をほぼ確立したものと考えることができ、博士論文として十分なものであると判断された。なお、実験データのかなりの部分がまだ投稿前であり、近いうちの投稿が期待される。

## 最終試験結果の要旨

2月18日14:00より、学位論文の内容全体にわたって40分間のプレゼンテーションを行った後、約40分間、質疑応答を行った。

質問は、酸化体、還元体エオシン Y の酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド薄膜形成への関与の仕方、酸化亜鉛の結晶構造と酸化亜鉛ナノワイヤー構造形成機構との関係、酸化亜鉛/エオシン Y ハイブリッド薄膜形成時における酸素の電解還元反応電子数など、反応機構に関するものに集中したが、発表者はほぼ的確に解答し、最終試験は合格と判断された。

このように本学位論文は、博士論文にふさわしい内容を含むものであると判断されたが、現段階では、研究結果の多くの部分が専門誌に未投稿にとどまっていることの問題点が指摘された。これについては、発表者より早急に投稿論文としてまとめあげるとの意志表明があった。