

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 川 脇 徳 久

金 (Au) や銀 (Ag) などの貴金属ナノ粒子は、外部から入射した光と金属中の自由電子が強く相互作用することで、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) という性質を示す。可視光域の光を吸収・散乱し、粒子近傍に強い局在電場 (近接場光) を発生するため、ナノ領域に光の回折限界を超えて光を集める技術として注目を集めてきた。なかでも、LSPR による太陽電池の特性向上は近年特に注目されているが、系統的な研究はほとんど行われていない。

現在、最も普及している結晶シリコン太陽電池の変換効率は理論的な限界に近付き、より低コストで高効率な次世代太陽電池が求められている。そこで、安価な化学プロセスによって作製でき、効率改善の余地が大きい色素増感太陽電池や量子ドット太陽電池に着目し、金属ナノ粒子の増強効果について検証した。

1 章では、まず、光電気化学の基礎と光触媒反応、太陽電池の現状について述べた。さらに、金属ナノ粒子の LSPR に関する原理とそれらを複合した材料の応用についてまとめた。最後に、本研究の目的について述べた。

2 章では、金ナノ粒子を色素増感太陽電池へ導入し、色素増感太陽電池の光電流の増強について、粒子-色素分子間距離の効果について検証した。金ナノ粒子担持色素増感太陽電池は、金ナノ粒子の LSPR 波長域において光電流の向上が確認された。また、粒子-色素分子間距離が約 10 nm で最大約 3.3 倍の増強係数が得られ、さらに距離が近づくと、色素から金属ナノ粒子へのエネルギー移動などの効果によって光電流が低下することがわかった。距離が近すぎると増強効果が弱まる現象を、色素増感光電流の増強において、初めて観測した。

3 章では、色素増感太陽電池の光電流増強における、金属ナノ粒子サイズと密度の効果について検討した。直径 15–150 nm の金ナノ粒子を用いて光電流増強係数の粒子サイズ依存性を検討したところ、100 nm の粒子が最も増強に適していることがわかり、

約 5.4 倍の増強係数が得られた。さらに、金ナノ粒子の吸着密度を増やすことで、カップリングの効果などによって光電流増強が起こる波長域がより長波長側にシフトすることから、色素の光吸収が少ない長波長での光電流増強に有利であることがわかった。

4 章では、量子ドット増感光電流の **LSPR** による増強について検討した。2 章での検討と同様に、光電流増強係数に対する金属ナノ粒子-量子ドット間距離の効果について調べると、量子ドットが金属ナノ粒子に近づくにつれ、光電流の増強係数が大きくなり、さらに近づくとも増強が減衰した。このとき、量子ドットのサイズが小さいほど、増強に最適な金属ナノ粒子-量子ドット間距離が小さくなり、そのときの増強係数は大きくなることがわかった。金属ナノ粒子の **LSPR** による量子ドット増感光電流増強には、サイズの小さな量子ドットの方が適していることを初めて明らかにした。

次に、突起状金ナノ粒子を用いて、可視から近赤外領域での光電流増強波長域の制御を試みた。電析で作製した突起状金ナノ粒子の場合、光電流増強係数は長波長側にかけるとほぼ単調に増加し、波長 1300 nm では約 4 倍の光電流増強が見られた。粒子形状を原子間力顕微鏡(AFM)により観察すると、電析時間が長いほど粒子の突起が大きく、それによって増強が起こる波長域が長波長側にシフトしたと結論した。これらのことから、粒子形状を変化させることで、可視・近赤外領域において光電流増強波長域を制御できることが明らかとなった。

5 章では、立方体状の銀ナノ粒子（銀ナノキューブ）を全固体量子ドット太陽電池へ導入した。2-4 章では、金属ナノ粒子による光電流増強に対する様々な因子による効果を明らかにするために、光吸収層が薄く、二次元的な光電極を用いて検討を行ってきた。その結果として様々な新しい知見が得られたものの、その効率は低いものであった。そこで本章では、これまでに得られた知見も踏まえ、比較的高効率な **ZnO** ナノワイヤ/**PbS** 量子ドット固体太陽電池に、銀ナノキューブを導入し、光電変換特性の銀ナノキューブ導入位置や導入量依存性について検討した。銀ナノキューブの導入位置をナノワイヤから遠くしていくと、量子ドットによって吸収できなかった光を銀ナノキューブが量子ドットに伝える効果などにより、エネルギー変換効率が向上することがわかった。さらに、銀ナノキューブの位置が対極に近づきすぎると光電流増強が減衰することから、銀ナノキューブの最適な導入位置があることがわかった。さらに、銀ナノキューブ導入量依存性を検討した結果、銀ナノキューブの総断面積がセル面積の 2.4%のときに最大となって、さらに導入量を増やすと、増強係数が減衰することがわかった。擬似太陽光照射下でのエネルギー変換効率は、ナノキューブがない場合の約 1.3 倍となり最大で 6.03%の変換効率が得られた。

6 章では、本研究のまとめと、将来展望について述べた。本研究では、太陽電池の光

電流増強における、金属ナノ粒子-色素分子間距離距離、粒子サイズ、粒子密度、金属ナノ粒子-量子ドット間距離距離、量子ドットサイズ、金属ナノ粒子形状の効果に関する新たな知見を得た。また、すでに高い効率を示す全固体量子ドット太陽電池において、エネルギー変換効率をさらに向上できることを明らかにした。

今後の展望としては、近赤外域でのさらなる光電流増強のほか、可視・紫外域における量子ドットの多励起子生成効率の **LSPR** による増強により、従来の変換効率を上回る太陽電池が開発できるはずである。さらに、本研究で得られた知見は、様々なタイプの太陽電池や光触媒、蛍光増強や、表面増強ラマン散乱などの研究にも、重要な指針を与えると期待される。

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。