

京都大学	博士 (工学)	氏名	林 宏暢
論文題目	Self-Assembling Organic-Inorganic Materials for Molecular Photovoltaic Devices (分子光電変換デバイスを指向した自己組織化有機・無機材料)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、高効率光エネルギー変換の実現を目指した自己組織化有機・無機材料の開発についてまとめたものであって、全七章および序論・結論からなっている。</p> <p>序論では、近年のエネルギー問題や環境問題を背景に、有機化合物を材料として光エネルギーを電気エネルギーに効率良く変換する有機太陽電池ならびに光電変換素子の重要性について述べている。また、その中で、色素増感太陽電池や人工光合成型有機太陽電池が特に有望であることを紹介し、高い光電変換効率を達成するために目指すべき方向性について論じている。</p> <p>第一章では、5, 10, 15, 20-テトラフェニル亜鉛ポルフィリンを用いて、メソ位のフェニル基上の置換基や酸化チタンへの吸着条件が、色素増感太陽電池のセル性能に与える影響を系統的に検討している。その結果、セル性能はポルフィリン環部位と酸化チタン表面とのリンカーの長さ、ポルフィリン環周囲の嵩高さ、浸漬溶媒・浸漬時間に強く依存することを明らかにした。さらに、プロトン性溶媒を浸漬溶媒として用い、短い浸漬時間の場合にセル性能が向上することを見いだしている。</p> <p>第二章では、時間分解過渡吸収測定を用いて、ポルフィリン修飾酸化チタン電極が示す電子移動ダイナミクスを検討している。各ポルフィリン修飾酸化チタン電極の光捕集能のばらつきを考慮に入れると、ポルフィリン色素の浸漬時間が短い場合では、ポルフィリン励起1重項状態から酸化チタン電極の伝導帯への電子注入により生成したポルフィリンラジカルカチオンの長寿命成分比とセル性能との間に良好な相関関係があることを見いだしている。一方、浸漬時間が長い場合では、電子注入効率が減少するため、セル性能が低下することを明らかにしている。さらに、ポルフィリンは酸化チタン電極上で大きな傾き角を持って吸着・充填しており、傾き角が大きいため電子移動は結合を介して起こるよりも、空間を介して起こっていることを提案している。</p> <p>第三章では、和周波発生分光法および時間分解過渡吸収測定を用いて、ポルフィリンを用いた色素増感太陽電池における電子移動ダイナミクス、酸化チタン上でのポルフィリンの吸着構造、セル性能を系統的に検討し、その相関を解明することに成功している。また、浸漬溶媒として用いたメタノールがポルフィリンとともに酸化チタン上に共吸着し、これがポルフィリンの吸着構造、電子移動ダイナミクス、セル性能に影響を与えることを見いだしている。</p>			

第四章では、ポルフィリン・フラーレンからなる非晶複合膜の分子レベルでの混合状態構造解析を報告している。固体核磁気共鳴分光法を用いて高効率な光電変換特性を示すポルフィリン・フラーレン複合膜中で会合状態解析を行ったところ、両分子は複合膜中で規則正しい配列を形成していることがわかり、光電変換における効率的な電子・ホール輸送経路を裏付けることに成功している。

第五章では、酸化亜鉛ナノロッド電極・酸化亜鉛ナノ粒子電極を用いて、ポルフィリン・フラーレン修飾酸化亜鉛電極を作製し、その電極構造と光電変換特性との相関解明を行っている。修飾電極作製の際、酸化亜鉛ナノロッド電極をあらかじめフラーレン単分子膜で被覆することで、分離した電子とホールの電荷再結合を抑制し、光電変換特性を向上できることを見いだしている。また、酸化亜鉛電極構造の表面形状がポルフィリン・フラーレン複合体薄膜形成および光電変換特性に大きな影響を与えることを明らかにしている。

第六章では、ポルフィリン、酸化亜鉛ナノ粒子、部分還元酸化グラフェンを用いて、多段階電子移動を示す複合体を酸化スズ電極上にボトムアップ式に組織化し、その光電変換特性を評価している。電子移動過程が多段階になるにつれ光電変換特性が向上することを見だし、電極上での有機・無機材料の階層構造形成が光電変換特性向上に有効な手法であることを実証している。

第七章では、液晶を利用してドナー・アクセプター分子の配向制御を行っている。ドナーとして一次元状カラム構造を形成するフタロシアニンに、共有結合を介してアクセプターであるフラーレンを連結した分子の合成に成功している。また、この連結分子がフタロシアニンのカラム構造に沿ってフラーレンが螺旋状に連続して巻き付いた構造をとることを明らかにしている。さらに、熱アニール処理した連結分子の移動度を過渡光電流測定法および時間分解マイクロ波吸収伝導度測定法により評価し、最高レベルのアンバイポーラー特性を示すことを見いだしている。以上により、連結分子の液晶構造と電荷輸送特性との詳細な相関関係を解明することに成功している。

最後に結論において、本論文で得られた成果について要約している。

氏名

林 宏暢

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高効率光エネルギー変換の実現を目指した自己組織化有機・無機材料の開発についてまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

1. 色素としてポルフィリンを用いた色素増感太陽電池において、ポルフィリンの置換基や浸漬時間・浸漬溶媒などの実験条件が、酸化チタン上でのポルフィリンの吸着構造、電子移動ダイナミクス、および太陽電池性能に与える影響を系統的に検討し、その相関を解明することに成功している。

2. 固体核磁気共鳴分光法を用いて、通常の方法では表面観察法や分光学的手法で定量的に評価することが難しい非晶状態のポルフィリン・フラーレン複合膜の構造解析を行っている。その結果、ポルフィリン・フラーレンの化学量論的構造や電荷移動状態を明らかにし、膜中での分子集合体構造と光電変換特性との相関解明に成功している。

3. 酸化亜鉛ナノロッド電極・酸化亜鉛ナノ粒子電極を用いて、電極構造がポルフィリン・フラーレン複合体の光電変換特性に与える効果について検討している。修飾電極作製の際、酸化亜鉛ナノロッド電極をフラーレン単分子膜であらかじめ被覆することで電荷再結合過程を抑制し、光電変換特性を向上できることを見いだしている。また、酸化亜鉛電極の表面形状がポルフィリン・フラーレン複合体薄膜形成および光電変換特性に大きな影響を与えることを明らかにしている。

4. ポルフィリン、酸化亜鉛ナノ粒子、部分還元酸化グラフェンを用いて、多段階電子移動を示す複合体を酸化スズ電極上にボトムアップ式に組織化し、その光電変換特性を評価している。電子移動過程が多段階になるにつれ光電変換特性が向上することを見だし、電極上での有機・無機材料の階層構造形成が光電変換特性向上に有効な手法であることを実証している。

5. 液晶を利用してドナー・アクセプター分子の配列制御を行っている。ドナーとして一次元状カラム構造を形成することが知られているフタロシアニンに、共有結合を介してアクセプターであるフラーレンを連結した分子の合成に成功している。また、この連結分子がフタロシアニンのカラム構造に沿ってフラーレンが螺旋状に連続して巻き付いた構造をとることを明らかにしている。さらに、熱アニール処理した連結分子の移動度を測定した結果、最高レベルのアンパイポラー特性を示すことを見だし、連結分子の液晶構造と電荷輸送特性との相関を解明することに成功している。

以上、本論文は、高効率光エネルギー変換の実現を目指した自己組織化有機・無機材料の開発について述べており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。