

京都大学	博士（工学）	氏名	徐華君
論文題目	Near-IR Dye Sensitization of Polymer Solar Cells (高分子太陽電池の近赤外色素増感)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>高分子薄膜太陽電池の高効率化のためには、捕集できる太陽光の波長帯を可視域のみならず近赤外域にまで拡張し、有効に利用することが求められる。近年盛んに開発されている狭バンドギャップ共役高分子は長波長の太陽光を捕集するには有効であるが、フラーレン等の電子アクセプター材料と共役高分子を混合して成膜した2元ブレンド素子では、幅広い太陽光スペクトルを効率良く捕集することができない。この問題を克服する方法として、高分子薄膜太陽電池に近赤外色素を導入した3元ブレンド素子が近年注目されるようになってきた。本論文は、嵩高い軸配位子を有する種々の近赤外色素を新たに設計・合成し、色素の光増感特性や界面偏在特性を増感色素の分子構造の観点から解析することにより、優れた光増感特性を発現するために求められる分子構造的な要件を研究した成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究に至る歴史的な背景と目的、および本研究に関連する高分子太陽電池における3元ブレンド薄膜色素増感の現状、ならびに本研究の概要について述べている。</p> <p>第2章では、異なるアルキル鎖長をもつ種々の軸配位子を導入したシリコンフタロシアニン色素を用いて、色素の嵩高さと光電変換特性の関係を検討している。電子ドナー材料としてポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)、電子アクセプター材料としてフラーレン誘導体(PCBM)からなるブレンド素子に色素を導入して増感効果を検討したところ、軸配位子のアルキル鎖がエチル基やプロピル基では、色素平面環の重なりを防ぐ効果が限定的なために色素の凝集を招き、また逆に、オクタデシル基のような長鎖では分子間距離の増大を招くために電荷輸送効率を低下させることを示した。以上の結果より、フタロシアニンの平面環を適度に覆うアルキル鎖長であるブチル基、ヘキシル基を有する軸配位子が最も適切な大きさであることを明らかにした。</p> <p>第3章では、増感色素の導入が太陽電池素子の開放電圧<math>V_{oc}</math>にどのような影響を及ぼすかを明らかにするため、電子ドナー材料としてP3HT、電子アクセプター材料としてLUMO準位の異なる2種のフラーレン誘導体(PCBMとICBA)からなる高分子薄膜太陽電池の<math>V_{oc}</math>を、ヘキシル基をもつシリコンフタロシアニン色素(SiPc6)の導入量を系統的に変えて検討している。その結果、P3HT/PCBM/SiPc6ならびにP3HT/ICBA/SiPc6の3元ブレンド素子では、最も浅いHOMO準位と最も深いLUMO準位からなる界面が再結合中心を担い、<math>V_{oc}</math>を決定づけていることを明らかにした。一方、P3HT/PCBM/ICBAの3元ブレンド素子では、PCBMとICBAの混合比率に応じて<math>V_{oc}</math>が変化することから、両者が半導体アロイを形成していることを示した。</p> <p>第4章では、直鎖アルキル基やベンジル基など極性の異なる軸配位子をフタロシアニン色素に導</p>			

入することにより、表面エネルギーが系統的に異なる色素群 (BuSiPc6, SiPc6, SiPcBz) を合成した。これらの色素を P3HT とポリスチレン (PS) からなるブレンド膜に導入し、色素の偏在位置を AFM 測定により観測した。その結果、表面エネルギーが最も低い色素である BuSiPc6 (BuSiPc6 < P3HT < PS) は P3HT 相に、中間の表面エネルギーをもつ色素である SiPc6 (P3HT < SiPc6 < PS) は P3HT と PS の界面に、最も大きな表面エネルギーをもつ色素である SiPcBz (P3HT < PS < SiPcBz) は PS 相に偏在することを明らかにした。これらの偏在位置は、各々の表面エネルギーから算出される濡れ係数に基づく予測位置と一致した。したがって、表面エネルギーの観点から軸配位子を適切に設計して色素に導入することにより、ブレンド膜の任意の位置に色素を偏在させることが可能であることを示した。

第 5 章では、第 4 章での知見に基づいて、表面エネルギーが異なるヘキシル基とベンジル基を軸配位子として、フタロシアニン平面環の異なる側に各々導入したヘテロ構造をもつ色素分子 SiPcBz6 を合成した。表面エネルギーが低いヘキシル基は P3HT と、表面エネルギーが大きいベンジル基は PCBM と親和性が良いため、P3HT/PCBM ブレンド膜において界面活性剤のような特性を色素にもたせることができると考えた。平面環の両側にヘキシル基、また両側にベンジル基を導入した対称構造の軸配位子を有する色素分子 (SiPc6, SiPcBz) と比較すると、ヘテロ構造色素は 30 wt% もの高濃度まで凝集することなく導入でき、その結果、素子特性が大きく向上することが分った。これは色素凝集を防ぎつつ界面偏在能がより高い性質を色素に付与できたためと考えられる。対称軸配位子を有する色素では増感による効率向上が 17% であったのに対し、ヘテロ構造色素では色素の高濃度導入により 30% 近く変換効率を向上させることに成功した。

第 6 章では、電子ドナー材料として P3HT を、電子アクセプター材料としてフラーレン誘導体に代えて共役高分子 (N2200) を用いた高分子 - 高分子ブレンド薄膜太陽電池に対して、さらに近赤外域に大きな吸収帯を有するシリコンナフタロシアニン (SiNc) を導入した 3 元ブレンド素子を作製し、光捕集帯域をより広範囲にすることを目指した。また、高分子ブレンド太陽電池に対する光増感効果と色素の分子構造との関係を明らかにするため、鎖長の異なる軸配位子を導入したシリコンナフタロシアニン (SiNc6, SiNc10) を合成した。色素吸収帯のピーク位置を解析することにより、高分子ブレンド膜内における色素の分散位置を検討したところ、鎖長の短い SiNc6 では、15 wt% 以上になると P3HT および N2200 の両ドメインから排斥され凝集傾向を示すのに対して、鎖長の長い SiNc10 は高濃度まで P3HT/PCBM 界面領域ならびに P3HT ドメイン内に均一に分散する傾向があることが分かった。この結果は、鎖長の長い SiNc10 は低い表面エネルギーをもつため P3HT と親和性が高いことに起因すると考えられる。その結果、SiNc10 の導入によって 70% もの変換効率の向上を実現した。

最後に、高分子薄膜太陽電池の色素増感効果について、色素の分子構造の観点から研究した本論文全体の成果を要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、嵩高い軸配位子をもつ種々の近赤外光吸収色素を新たに合成し、高分子薄膜太陽電池におけるこれらの色素の界面偏在特性や光増感機能を、分子構造と表面エネルギーの観点から研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のように要約される。

- (1) 種々のアルキル鎖長をもつ軸配位子を導入したシリコンフタロシアニン色素を合成し、色素の嵩高さと光電変換素子特性の関係を検討した。その結果、軸配位子としてエチル基やプロピル基では色素の凝集を招き、オクタデシル基のような長鎖では分子間距離の増大を招いて電荷輸送効率を低下させることを示した。ブチル基やヘキシル基を有する軸配位子が、色素の凝集を抑制し、かつ電荷輸送を阻害しない最適なサイズであることを明らかにした。
- (2) 太陽電池の開放電圧  $V_{oc}$  に対する色素導入効果を明らかにするため、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)とLUMO準位の異なる2種のフラーレン誘導体(PCBMとICBA)からなる3元ブレンド素子を作製し、色素濃度依存性を系統的に調べた。その結果、色素を含む素子では、最も浅いHOMO準位と最も深いLUMO準位からなる界面が電荷再結合中心となり $V_{oc}$ を決定づけていることを示した。一方、P3HT/PCBM/ICBAブレンド素子では、PCBMとICBAが混合比率に応じて半導体アロイを形成していることを明らかにした。
- (3) 極性の異なる軸配位子をシリコンフタロシアニン色素に導入することにより、表面エネルギーが系統的に異なる色素群を合成した。これらをP3HTとポリスチレンからなるブレンド膜に導入し、膜中での色素の偏在位置をAFMにより明らかにした。その結果は表面エネルギーから求められる濡れ係数による予測と一致し、軸配位子の適切な設計により、ブレンド膜の任意の相に色素を導入できることを示した。
- (4) 異なる軸配位子を対極にもつヘテロ構造フタロシアニン色素を合成し、同じ軸配位子を有する対称構造の色素と、濃度効果ならびに増感効果を比較した。ヘテロ構造色素では、凝集を抑制しつつ高濃度まで高い界面偏在能を維持できることが分かり、エネルギー変換効率を約30%も向上させることに成功した。これにより、電子ドナー相、電子アクセプター相に両親媒性をもつヘテロな軸配位子を分子設計すると高濃度の色素を界面に導入でき、高い光電変換効率を実現できることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、次世代の環境・エネルギー問題を解決するための有望な科学技術の一つと考えられる高分子薄膜太陽電池において、広波長帯域での光捕集と高効率化を色素増感により実現するために必要な要素を、色素分子の構造設計により明らかにした研究であり、学術上、實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26年2月21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。