

京都大学	博士 (工 学)	氏名	吉良 愛子
論文題目	Nanostructured Hybrid Electrodes for Organic Photovoltaic Devices (有機光電変換素子を目指したナノ構造を有するハイブリッド電極の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、高効率有機光電変換素子を目指したナノ構造を有する有機ハイブリッド電極の作製および光電変換特性について述べたものであり、全六章および序論、結論からなっている。</p> <p>序論では、近年のエネルギーや資源に関する問題点について議論し、有機化合物を材料として、太陽エネルギーを電気エネルギーに高効率変換する技術の重要性について述べている。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、本研究の位置づけを明らかにしている。</p> <p>第一章では、新規アンカー基としてホスホールを有するオリゴチオフェンの合成とその光電気化学特性について述べている。色素増感太陽電池において増感色素と酸化チタンとの結合部位であるアンカー基は、色素から酸化チタン伝導帯への電子注入効率を大きく左右するため、その最適化が必要とされている。本研究で合成したホスホールを有するオリゴチオフェンを用いた太陽電池は、代表的なルテニウム系色素である N719 を用いた太陽電池に匹敵する光電流発生効率を達成し、ホスホールが新規アンカー基として有望であることを実証した。</p> <p>第二章では、二種類の新規キノキサリン縮環ポルフィリンの合成と光学、電気化学、光電池特性について報告している。ポルフィリンの <math>\beta</math> 位でキノキサリンが縮環したポルフィリンは、高いセル性能を示すことがわかっており、本研究では、キノキサリン部位における <math>\pi</math> 共役系の拡張、およびキノキサリンの縮環位置に着目した分子設計を行った。その結果、キノキサリン部位の構造は、フロンティア分子軌道の電子分布、ポルフィリン励起一重項状態の寿命、酸化チタン表面での分子配向、並びに光電池特性に大きな影響を与えることを見出した。上記の結果は、高効率ポルフィリン増感色素を開発するにあたり、重要な基礎的知見を与えるものである。</p> <p>第三章では、酸化スズ電極上にフタロシアニンをドナー分子として、ペリレンジイミドをアクセプター分子として、これらの複合クラスターを泳動電着法によって修飾し、その光電変換特性を初めて評価した。また、分子構造、クラスター構造、電極の表面構造、光電気化学特性の相関を明らかにした。</p> <p>第四章では、水素結合および <math>\pi</math>-<math>\pi</math> 相互作用を利用してポルフィリン・フラレーンを酸化スズ電極上に組織化し、その光電気化学特性を評価した。膜構造の評価により、ポルフィリン・フラレーンは <math>\pi</math>-<math>\pi</math> 相互作用と水素結合により電子・正孔の輸送経路となるネットワーク構造を形成していることが示唆された。さらに、光電変換特性を評価したところ、水素結合を形成していない参照系と比較して光電流発生効率が大幅に向上することを見出した。以上より、水素結合による電極上へのドナー・アクセプター分子の組織化は、光電変換特性の向上に有効な手法であることを示せた。</p>			

第五章では、酸化チタン電極上でポルフィリン・フラーレンを水素結合により組織化させた光電変換素子の開発について記述している。酸化チタンは酸化スズと比較して、ヨウ素に対してより負の伝導帯電位をもつため、開放電圧の向上が期待できる。そこで、フラーレンを、還元電位が酸化チタンの伝導帯よりもマイナス側になるように、かつ水素結合を形成できるように分子設計を行った。すなわち、酸化チタン電極上でポルフィリン励起状態からフラーレン、還元されたフラーレンから酸化チタン伝導帯へと逐次的電子移動が期待できる。参照系を用いた詳細な実験により、この系においても、ポルフィリン・フラーレンは水素結合によりお互いに入り組んだネットワーク構造を形成していることがわかった。また、その結果、水素結合を形成していない参照系と比較して、光電流発生効率が向上することを確認できた。さらに、予想通り、酸化チタンを用いた場合の開放電圧は、酸化スズ電極を用いた場合の開放電圧よりも高く、結果として、エネルギー変換効率が大きく向上した。

第六章では、配位結合を利用してバイコンティニアスなポルフィリン・フラーレン配列を半導体電極に対して垂直方向に構築した。そして、ポルフィリン層数に対する膜構造および光電変換効率の相関を初めて詳細に検討した。また、電極の垂直方向にバイコンティニアスなドナー・アクセプター配列を形成させた系で最も高い光電流発生効率を達成できた。

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	吉良 愛子
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高効率有機光電変換素子を目指したナノ構造を有する有機ハイブリッド電極の作製および光電変換特性を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. 色素増感太陽電池において、増感色素は酸化チタンとの結合部位であるアンカー基と光捕集を担う  $\pi$  共役系分子から構成されている。そこで、高性能化を目指して新規アンカー基および、新規ポルフィリン色素の開発を行った。新規アンカー基としてホスホールを有するオリゴチオフェン、新規ポルフィリン色素として、ベンゾキノキサリンが 2,3 位で縮環したポルフィリン、シアノキノキサリンが 6,7 位で縮環したポルフィリンをそれぞれ合成した。分子構造と光学特性、電気化学特性、光電池特性の相関を解明し、高効率色素増感太陽電池を設計するにあたり重要な基礎的知見を得た。
2. 酸化スズ電極上にフタロシアニンやフタロシアニン・ペリレンジイミド複合クラスターを泳動電着法によって修飾し、その光電変換特性を初めて評価した。また、分子構造、クラスター構造、電極の表面構造、光電気化学特性の相関を明らかにした。
3. 半導体電極上でポルフィリン・フラーレンを水素結合により組織化させた光電変換素子の開発を行った。膜構造の考察より、ポルフィリン・フラーレンは水素結合によりお互いに入り組んだネットワーク構造を形成することを実証した。さらに、光電変換特性評価を行った結果、上記のネットワーク構造に基づく電子・正孔輸送経路の構築により、光電流発生効率が向上することを見出した。
4. 配位結合を利用してバイコンティニユアスなポルフィリン・フラーレン配列を半導体電極に対して垂直方向に構築し、ポルフィリン層数に対する膜構造と光電気化学特性との相関を初めて詳細に明らかにした。また、電極の垂直方向にバイコンティニユアスドナー・アクセプター配列を形成させた系で最も高い光電流発生効率を達成した。

以上、本論文は、高効率有機光電変換素子を目指したナノ構造を有する有機ハイブリッド電極の作製および光電変換特性について述べており、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 22 年 3 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認められた。