

## (論文内容の要旨)

本論文は、高効率化を目指して色素分子の設計・合成に取り組み、分子構造と酸化チタン表面上における分子配列および光電池特性の相関関係の解明ならび光電変換デバイスの構築を行ったものであり、全三章および序論、結論から構成されている。

序論では、光エネルギーを利用することの利点および太陽電池の原理に関して紹介している。さらに、色素増感太陽電池の原理・特性についてもまとめ、本研究の位置づけを述べている。

第一章では、硫黄あるいは酸素をヘテロ原子としてスペーサー部位に含む新規亜鉛ポルフィリン誘導体を合成し、スペーサー部位の構造が、ポルフィリンの酸化チタン表面上における膜構造ならびに光電気化学特性に及ぼす効果について検討している。その結果、スペーサー部位に含まれるヘテロ原子(硫黄原子 vs 酸素原子)の種類ならびに吸着部位の置換位置(4位 vs 5位)を変化させると、酸化チタン電極に吸着する色素量ならびに光電変換特性が大きく影響を受けることを明らかにした。セル性能は、スペーサー部位に硫黄原子を含まれ、吸着部位の置換位置は5位のポルフィリン誘導体が一番高い性能を示すことを見いだした。以上の結果は、ポルフィリンのスペーサー部位の硫黄原子と酸化チタン表面間の直接の相互作用を介した電子移動によることを提唱した。

第二章では、キノキサリン部位をポルフィリンに縮環することで分子の対称性を低下させながら、 $\pi$ 系を拡張した新規色素を合成している。その結果、ポルフィリンの吸収帯はブロード化すると共に長波長シフトすることを見いだした。この挙動は、LUMO軌道のエネルギー準位の相対的な低下によるHOMO-LUMO軌道間のエネルギーギャップの減少で説明できる。また、吸着部位の数と位置が酸化チタン電極上における膜構造並びに光電変換特性に与える影響についても検討を行った結果、ポルフィリンとしては最高レベルの変換効率を達成することに成功した。

第三章では、嵩高い置換基をフタロシアニン骨格に導入することで、会合を抑制することが期待できる新規フタロシアニンを設計・合成した。フリーベース体の場合、励起

一重項状態のエネルギーレベルが酸化チタンの伝導帯のエネルギーレベルより低い  
ため、光電変換特性は発現しないが、亜鉛体では逆となり、光電変換特性が発現する  
ことを見いだした。最適条件下で変換効率は 0.57%、最大 IPCE 値は近赤外領域で 4.9%  
となった。一方、会合抑制剤としてよく用いられるコール酸を添加してもセル性能に  
変化がないことを明らかにした。すなわち、嵩高い置換基をフタロシアニン骨格に  
導入することで酸化チタン電極上に吸着した状態でのフタロシアニン同士の会合を  
抑制し、セル性能を向上できる分子設計指針を確立することに成功した。

結論では、本論文で得られた成果について要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、高効率化を目指して色素分子の設計・合成を行い、分子構造と酸化チタン表面上における分子配列および光電池特性の相関関係についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. スペーサー部位に硫黄原子が含まれる場合、表面上に吸着する色素量の増加ならびに太陽電池の性能向上を見いだした。硫黄原子と酸化チタン表面間に直接の相互作用があるため、新たな電子移動経路が構築され、結果としてセル性能が向上することを提唱した。
2. キノキサリン部位の縮環によって、より幅広い領域に吸収帯を持つ新規ポルフィリンを開発した。また、縮環により LUMO 軌道のエネルギー準位が相対的に低下し、エネルギーギャップが小さくなった結果、ポルフィリンの吸収帯はブロード化および長波長シフトすることを明らかにした。さらに、吸着部位の数が電子移動過程ならびに太陽電池の性能に与える影響についても考察し、高効率化のために重要な分子設計の指針を得ることができた。以上により、ポルフィリン系色素としては最高レベルの変換効率を達成した。
3. 嵩高い置換基の導入により会合体の形成が抑制された新規フタロシアニン誘導体を開発した。フリーベース体では、励起一重項状態のエネルギーレベルが酸化チタンの伝導帯のエネルギーレベルより低いため、光電変換特性は発現しないが、亜鉛体では逆となり、光電変換特性が発現することを明らかにした。また、近赤外領域で顕著な光電流発生を達成しており、近赤外領域の太陽光を有効に活用できる色素であることを実証した。

以上、本論文は、様々な特性をもつ増感色素を開発することで、分子構造と酸化チタン表面上における分子配列および光電池特性の相関関係の詳細および光電変換デバイスの構築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20年8月26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、合格と認めた。