

(論文内容の要旨)

本論文は、光合成型高効率光エネルギー変換を目指した新規光機能性材料の創製と、その光電変換デバイスへの展開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。

序論では、光機能性材料の学問研究の基となる『光』について、我々人間社会と光の関わり、およびその性質について述べている。また、近年のエネルギー問題や、光エネルギー利用の手本となる光合成についても概略している。さらに光合成を模倣した人工光合成を紹介し、本研究の位置づけを述べている。

第一章では、紫外可視・近赤外光に高い光捕集能を有する環拡張型ポルフィリンを合成し、基礎物性および光ダイナミクスを詳細に検討している。その結果、共役系が拡張されるに従い、HOMO-LUMO ギャップの減少が観測されること、および励起状態の緩和過程も促進されることを明らかにしている。特に一連の環拡張ポルフィリンの光物性を初めて系統的に比較することに成功している。

第二章では、光捕集アンテナ系における光捕集能の向上を目指し、ポルフィリン修飾 CdSe ナノ微粒子を開発している。CdSe ナノ微粒子は可視部に強い吸収を持つため、半導体ナノ微粒子も光捕集部位として機能する。さらに、半導体ナノ微粒子が吸収したエネルギーを効率よくポルフィリン分子に移動できることを明らかにしている。また、本アンテナ系では、コアの CdSe ナノ微粒子のサイズ制御により、そのバンドギャップエネルギーを最適化でき、ポルフィリンの励起状態の失活抑制に成功している。この結果は、従来の金属ナノ微粒子を用いた系でポルフィリン励起状態が強く失活することと対照的である。

第三章では、フラーレン誘導体上の置換基を変化させることで、混合溶媒中でのフラーレンクラスター形成、クラスターを半導体電極上に泳動電着させた膜構造、光電気化学特性との相関を詳細に検討している。フラーレンクラスターから作製された薄膜の光電気化学特性は、フラーレンにかさ高い置換基を導入するにつれ低下することを見出している。この結果は、かさ高い置換基導入によるフラーレン分子間の距離が増加し、結果として電子ホッピングが阻害されたためと考えられる。

第四章では、ポルフィリン修飾金ナノ微粒子とフラーレンを用いた超分子型光電変換デバイスにおいて、3次元的に組織化されたポルフィリン間のホスト空間の大きさと光電気化学特性との関係を検討している。すなわち、ポルフィリンアルカンチオールをポルフィリンを持たないアルカンチオールと部分的に交換することで、フラーレンを取り込むホスト空孔の大きさを制御し、より高効率の光電変換デバイスの構築に成功している。これは、ホスト・ゲスト化学の観点からボトムアップ式にドナー・アクセプターを電極上に自己組織化し、光電変換効率向上を達成した点で重要である。

第五章では、逐次組織化光電変換デバイスの実用化を目指し、合成の煩雑なポルフィリン修飾金ナノ微粒子の代わりに、より合成の簡便なテトラフェニルポルフィリンを用いることを試みている。特にテトラフェニルポルフィリンのフェニル基上のメタ位にメトキシ基が導入された場合、外部量子収率が最高59%に達成することを見出している。この光電流発生効率も類似のポルフィリン・フラーレン超分子型光電変換デバイスの中で最も高い値である。

第六章では、ポルフィリン・フラーレン超分子型光電変換デバイスにおいて、ポルフィリンとフラーレンの錯形成能、膜形成能、キャリア移動度に対する置換基の効果を詳細に検討している。特に、電子とホール電荷の輸送を促進する分子レベルのナノハイウェイをドナー・アクセプター混合薄膜中で形成することで、光電変換効率の向上を達成できることを実験的に初めて証明している。

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。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、光合成型高効率光エネルギー変換を目指した新規光機能性材料の創製と、その光電変換デバイスへの展開を目標に研究した成果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. 紫外可視・近赤外光に高い光捕集能を有する環拡張型ポルフィリンの合成を行い、それらの詳細な光ダイナミクスを検討した。その結果、共役系が拡張されるに従い、励起状態の緩和過程が促進されることを明らかにした。
2. 新規光捕集アンテナ系として、ポルフィリン修飾半導体ナノ微粒子を作製した。光物性の検討の結果、半導体ナノ微粒子が吸収したエネルギーを効率よくポルフィリンに移動できることを明らかにした。また、従来の金属ナノ微粒子を用いた系とは対照的にポルフィリン励起状態の失活を抑制できることもわかった。
3. 泳動電着法によりフラーレン誘導体クラスター、ポルフィリン修飾金ナノ微粒子／フラーレン複合体クラスター、ポルフィリン／フラーレン複合体クラスターをそれぞれ酸化スズ半導体電極上に薄膜化した湿式光電気化学セルを作製した。分子設計により分子構造と膜構造、および光電気化学特性の相関を系統的に明らかにし、光機能性分子の組織化による光電変換デバイス設計に関して基礎的な知見を得ることができた。
4. バルクヘテロ接合太陽電池において、ドナー・アクセプター混合薄膜中での電子・ホール分離・輸送を促進するバイコンティニュアスなナノ構造が重要であることが提唱されている。本研究で、自己組織化によりドナー・アクセプターのバイコンティニュアスなナノ構造を電極上に作製することで、その構造の優位性を分子レベルで初めて実証することに成功した。

以上、本論文は、光合成型高効率光エネルギー変換を目指した新規光機能性材料の創製と光電変換デバイスへの展開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 21 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。