

## 審査の結果の要旨

氏 名 木 下 卓 巳

太陽光発電は、わが国において再生可能エネルギーの利用拡大を図る上で重要であり、その導入をさらに進めるためには発電の低コスト化が必要となるため、様々な次世代太陽電池の研究が進められてきた。なかでも、色素増感太陽電池(DSSC)をはじめとする有機系太陽電池は、次世代太陽電池の一つとして期待されているが、既存の有機系太陽電池の光吸収波長は可視光領域に限られており、太陽光に多く含まれる近赤外光を有効に利用できていないため無機系太陽電池に対し低い光電変換効率に留まっている。本論文は、近赤外領域において光電変換効率の高い DSSC を実現する目的で、色素の基底一重項(S)から励起三重項(T)へ直接遷移するスピン禁制遷移(S-T 遷移)を利用し、高効率光電変換が可能な DSSC の構築を行った結果を纏めたもので、以下の八章からなる。

第一章では、本研究の背景と DSSC の研究の現状を示し、増感色素の吸収波長域を長波長化する際の課題を明らかにし、本研究で取り組む新たな分子設計の指針について述べている。

第二章では、アゾピリジン配位 Ru ポルフィリンを、新たに DSSC の増感色素として用いて近赤外光電変換を検討し、1100 nm に及ぶ近赤外光電変換に成功したことが述べられている。また、増感色素分子の非対称化により電子移動の方向制御を行い、DSSC の光電変換効率が向上できたことが述べられている。

第三章では、ビスアゾピリジン配位 Ru 錯体とイミノピリジン Ru 錯体について検討し、一部の立体構造のイミノピリジン Ru 錯体が近赤外領域に強い S-T 遷移を示すことが見出されている。また、その S-T 遷移を利用し約 1050 nm まで広がる近赤外光電変換が可能な DSSC を実現したことが述べられている。

第四章では、Ru 錯体の配位子の  $\pi$  共役系の大きさを系統的に変化させ、スピン交換エネルギーを制御できることが述べられている。なかでも、共役系を拡張した Ru 錯体では、スピン禁制遷移の振動子強度を飛躍的に向上できることが述べられている。

第五章では、第四章の結果に基づいて、強いスピン禁制遷移を示す増感色素として  $\pi$  共役系の大きなターピリジル配位子を有するホスフィン配位 Ru 錯体を合成し、これを用いた DSSC の近赤外光電変換を検討している。その結果、既存の DSSC に比べ、分

光感度を低下させることなく光電変換波長域を 100nm 以上長波長化させることに成功したことが述べられている。ここではさらに、有機系太陽電池のなかではこれまでで最も高い短絡電流密度が得られ、一般的な無機系太陽電池に匹敵する電流密度が得られたことが述べられている。

第六章では、重原子効果によって大きなスピン軌道相互作用を示す Os 錯体に対し、発色団を導入することによりスピン禁制遷移の強度を 5 割程度向上させ、これを用いた DSSC の光電変換特性については 5 倍程度まで向上できたことが述べられている。

第七章では、既存の可視光吸収色素と本研究で合成した Ru 錯体を用いてタンデム型 DSSC を構築し、従来より高い 11.4% の光エネルギー変換効率を達成したことが述べられている。

第八章では、本研究で行った DSSC の広帯域化に関する結果をまとめ、今後の展望について述べられている。

以上のように、本論文は広帯域色素増感太陽電池の実現に向けて、励起状態のスピン制御というこれまでに無い視点に基づいた分子設計により高性能の DSSC を実現したもので、次世代太陽電池の開発に大きな意義をもたらすばかりでなく、当該分野の色素分子設計に対し新しい考え方を提供するものであり、その学術的意義は大きい。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として相応しいものであると審査委員会は認め、合格と判定する。