

## 審査の結果の要旨

氏名 小松 真

再生可能エネルギーの利用拡大は、低炭素社会の実現に向けて重要な課題であり、なかでも太陽光発電の普及を進めるために太陽電池の低コスト化が求められている。このため様々なタイプの次世代太陽電池が研究されており、特に色素増感太陽電池(DSSC)は安価な構成材料と平易なプロセスで製造可能であることから低コスト低環境負荷太陽電池として期待されている。この DSSC の実用化に向けては高効率化が重要な課題となっており、とりわけ光吸収波長域を拡張するための増感色素の研究が重要である。本論文は、これまで報告された増感色素の中でも高い光電変換効率を与えるものが、電子供与性部位と電子受容性部位を分子内に持つドナー・アクセプター型構造であることに着目している。その上で、ドナー・アクセプター型構造の有機色素の中でも、電子供与性部位と電子受容性部位を $\pi$ 共役鎖でつなぐことで分子軌道が分子全体に非局在化したものをプッシュプル型有機色素と定義し、このプッシュプル型有機色素が示す高いモル吸光係数と長波長化した吸収を利用しようとしている。本論文は、プッシュプル型有機色素を用いた DSSC を検討することで、高い長波長感度を与える増感色素の設計指針を得ることを目的とし、六つの章で構成されている。

第一章では、本研究の背景や意義について述べられている。ドナー・アクセプター型の有機色素では、光吸収波長域を拡張するために $\pi$ 共役鎖の伸長が検討されてきたが、DSSC で高い長波長感度を与えるドナー・アクセプター型有機色素はまだ見出されていない。そのため、吸収の長波長化に向けた増感色素の新たな設計指針を得ることは重要な意味を持つ。そこで本研究では、 $\pi$ 共役鎖の長さではなく構造に着目し、プッシュプル型有機色素を用いた DSSC を検討することが述べられている。

第二章では、ベンゾキノイド構造を $\pi$ 共役鎖として用いたプッシュプル型有機色素について述べられている。高い共平面性により分子軌道の非局在化が期待できるこの色素を実際に合成し、従来の $\pi$ 共役鎖を用いたドナー・アクセプター型有機色素より $\pi$ 共役鎖長が短くても吸収帯が長波長側に現れることが明らかにされている。この色素を用いた DSSC は、半導体電極や電解液組成を検討することで近赤外領域における光電変換を示すようになったことから、プッシュプル型有機色素が DSSC の長波長感度向上に有用であると述べられている。

第三章では、チエニルメチンを $\pi$ 共役鎖として有する有機色素のメチン基の位置に

よる特性の違いが示されている。同じ電子供与性部位と電子受容性部位を持ち $\pi$ 共役鎖長の等しい構造異性体を合成し比較することで、プッシュプル型有機色素では、メチン基の位置の違いにより吸収帯が100nm以上も長波長化し、モル吸光係数も大きくなることを見出されている。これは、DSSCの長波長感度にも反映されている。さらに、色素の会合を抑制するための共吸着剤の検討とDSSCの開放電圧向上のための電解液組成の検討により光電変換効率を改善し、 $\pi$ 共役鎖長が等しくても構造の違いだけでDSSCの長波長感度の向上と高効率化が可能であることが示されている。

第四章では、プッシュプル型有機色素を用いたDSSCの置換基依存性に関して検討されている。電子供与性部位のジアルキルアミノ基のアルキル鎖長が長くなるとTwisted intramolecular charge transfer (TICT)状態の寿命が長くなることが示され、これは分子内回転の抑制によるものとして説明されている。これを反映して、アルキル鎖が長い色素を用いたDSSCの光電変換特性が向上し、さらに共吸着剤と電解液組成の検討により、6.4%の光電変換効率を得られたことが示されている。このように、動的過程の制御による特性改善が実現されている。

第五章では、プッシュプル型有機色素の電子受容性部位であるロダニンが酸化チタン上へ直接吸着することを見出し、カルボキシル基を含まない電子受容性部位もDSSCへ応用可能であることが示されている。電子受容性の強いロダニンを用いた色素が、従来の色素より長波長側に吸収帯を示すため有用であることが述べられている。

第六章では、以上の研究結果が総括されている。

以上、本研究では、DSSCの長波長感度向上に向けてプッシュプル型有機色素を提示し、その有効性を明らかにしたことから、近赤外光電変換の高効率化へのブレイクスルーを与えている。また、本研究で得られた知見は、プッシュプル型有機色素に限らずDSSCの長波長感度向上に向けた様々な増感色素の分子設計においても有用な指針を与えるものであるといえる。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。