

学 位 論 文 概 要

題目 Development of New D-A Type Conjugated Systems with Si- and Ge-Bridged Bithiophenes and Applications to DSSCs

(Si・Ge-架橋ビチオフェンを含む新しいD-A型共役系の開発とDSSCへの応用)

氏 名 安 達 洋 平

色素増感太陽電池(DSSC)は、安価で環境調和型の次世代太陽光発電システムとして期待される光電変換素子である。DSSC は一般に、FTO 基板の上に TiO_2 ナノ粒子を焼結し、その表面を増感色素で化学的に修飾した電極を、電解質溶液を介して白金対極で挟み込んだ構造を持つ。セルの性能は増感色素の構造に大きく依存し、世界中の研究機関で色素骨格の改良が盛んに行われてきた。増感色素の中でも、ドナー(D)- π -アクセプター(A)型有機色素は、安価・可視領域の強い吸収などの優れた利点を持ち、有望である。

14 族元素架橋ビチオフェンである、ジチエノシロール(DTS)、ジチエノゲルモール(DTG)、ジシラノビチオフェン(DSBT)といった骨格は、高い平面性やドナー性を持ち、有機薄膜太陽電池を始めとする種々の有機電子デバイス材料のビルディングユニットとして応用が数多く検討されている。本論文では、この骨格の持つ特異な反応性や構造的特徴を生かした D-A 型ポリマー及び D- π -A 型有機色素を合成し、その物性や太陽電池特性について記述した。

Chapter 1 では、DSBT を主骨格とする π 共役系ポリマーの合成と、DSSC への応用について記述した。過去に、 π 系と結合する Si-Si 結合の光反応性を生かし、Si-Si と π 系の σ - π 共役ポリマーの溶液に TiO_2 電極を浸した状態で光照射することで、 π 系を TiO_2 表面に安定な Si-O-Ti 結合を介して固定する手法が報告されている。Si-O-Ti 結合を介した π 系の固定化は、DSSC セルの寿命を改善する手法として新しいものではあったが、光照射による Si-Si 結合の開裂に伴い共役系が分断し、吸収が短波長化するため、変換効率は 0.1~0.4%程度の低い値であった。これを改善する試みとして、本研究では DSBT 骨格を用いた。DSBT の π 共役ポリマーは吸収が 400-650nm 程度と十分長波長な領域にあり、また、Si-Si 結合は主鎖に含まれない形で存在するため、Si-O-Ti 結合の形成に伴う吸収の短波長化も軽減した。DSBT のホモポリマーやアジン環とのコポリマーを光照射等によって TiO_2 電極表面に固定化し、それを DSSC の電極として用いたところ、最大で変換効率は 0.89%という値が得られた。これは前述の σ - π 共役ポリマーを用いた DSSC の検討例より高い値であった。以上の結果から、DSBT ポリマーを増感色素として用いることで、可視光領域の効率的な光電変換と、安定な Si-O-Ti 結合を利用したセルの長寿命化が両立できる可能性があることが明らかになった。

Chapter 2 では、DTG を π スペーサーとする D- π 1-A1- π 2-A2 型色素を合成し、その太陽電池特性を報告した。色素骨格を D- π 1-A1- π 2-A2 型とすることで近赤外領域での光電変換を可能にし、DTG を π スペーサーとすることで、長い Ge-C 結合が分子間の相互作用を抑え、 TiO_2 表面における色素凝集の緩和を期待した。合成した色素は D- π 1-A1- π 2-A2 型の骨格が効果的に共役を拡張し、600 nm 付近に強い吸収を示した。また、色素の吸収は TiO_2 表面と溶液中で概ね同様のスペクトルが得られ、DTG が効果的に色素凝集を緩和していることが示唆された。これらの色素を DSSC へ応用したところ、光電変換領域は 400~950nm と極めて広範囲であり、近赤外領域における光電変換が可能であると明らかになった。

Chapter 3 では、前述の色素の改良を行い、その光電変換特性について記述した。ドナー上に疎水性のヘキシロキシ基を導入することで電荷再結合を抑え、開放電圧の改善を試みた。また、A1- π 2-A2 部位の平面性を低下させることで色素の LUMO 準位を上げ、電子注入効率の改善を試みた。色素は骨格の改良により開放電圧、短絡電流値共に増加し、最大変換効率は 5.20%まで向上した。また、電解質に 4-*tert*-butylpyridine を添加したところ、開放電圧が大きく向上し、最大で 6.09%という変換効率が得られた。

以上の結果から、14 族架橋ビチオフェンユニットは DSSC の増感色素の骨格として十分な機能性を有していると結論付けている。DSBT ポリマーは光照射等により TiO_2 表面に吸着し、増感作用を示した。DTG は色素凝集を抑える効果を示唆し、DTG を含む D- π 1-A1- π 2-A2 型色素は最大で 6.02%の変換効率を示した。