論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士(工学)	氏名	安達 洋平
学位授与の要件	学位規則第4条第1・2項該当		

論 文 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)

論文審查担当者

主 査 教授 大下浄治 印

審査委員 教授 塩野毅 印

審査委員 教授 池田 篤志 印

審查委員 准教授 大山 陽介 印

〔論文審査の要旨〕

本論文は、色素増感太陽電池(DSSC)の増感色素として14族元素架橋ビチオフェンユニットを導入した新しい有機色素を合成し、その物性や太陽電池特性をまとめたものであった。 DSSCの増感色素の中でも、ドナー(D) $-\pi$ -アクセプター(A)型の有機色素は、安価・可視領域での強い吸収などの優れた利点があり、盛んに研究が行われている。著者はドナーをSi-Si 架橋ビチオフェン(DSBT)とするD-A型共役系ポリマーや、 π スペーサー部にGe架橋ビチオフェン(DTG)を導入したD- π -A- π -A型有機色素を合成し、その物性や太陽電池特性を研究した成果の報告を行った。

第1章では、DSBTを主骨格とする π 共役系ポリマーについて報告された。過去に、Si-Si と π 系の σ - π 共役ポリマーの光反応性を利用し、 π 系を TiO2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た。しかし、この系では光照射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 $0.1\sim0.4\%$ 程度の低い値であった。これを改善する 試みとして、筆者は DSBT を用いていた。DSBT のポリマーは Si-Si 結合が主鎖に含まれな 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が軽減することを明らかに していた。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 TiO2 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%という値であった。これは前述の σ - π 共役ポリマーを用いた DSSC のもの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と明らかにな

った。

第2章では、DTGを π スペーサーとするD- π -A- π -A型色素を合成し、その太陽電池特性を報告していた。色素の主な分子設計は、骨格をD- π -A- π -A型とすることで近赤外領域での光電変換を可能にすること、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を緩和することであった。合成した色素は溶液中で600nm付近に強い吸収を持ち、D- π -A- π -A型の骨格が効果的にHOMO-LUMOギャップを小さくしたと考えられた。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、近赤外領域においても光電変換が可能であると明らかにしていた。

第3章では、第2章で合成した色素の改良を行い、その光電変換特性が報告された。分子設計は、ドナー上に疎水性のヘキシロキシ基を導入し、電荷再結合を抑え、開放電圧を改善するものであった。また、 $A-\pi-A$ 部位の平面性を低下させることで色素のLUMO準位を上げ、電子注入のドライビングフォースを増加させる試みも行われた。改良した色素は改善前のものと比べ開放電圧、短絡電流値共に増加し、最大変換効率は6.09%であった。この結果から、DTGを含む $D-\pi-A-\pi-A$ 型色素が高効率増感色素の新しい一骨格であると評価できる。

以上,審査の結果,本論文の著者は博士(工学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考:審査の要旨は、1,500字以内とする。