

## 論文の内容の要旨

論文題目 エチニル連結型ポルフィリンアレイを用いた色素増感太陽電池  
(Dye-Sensitized Solar Cells using Ethynyl-linked Porphyrin Arrays)

氏 名 濱村 朋史

色素増感太陽電池(DSSC)は、低コスト化が可能な次世代型太陽電池として期待されているが、実用化に向けてはさらなるエネルギー変換効率の向上が課題である。こうした中で、近年、ポルフィリン系増感色素を用いた DSSC で比較的高いエネルギー変換効率が報告されたが、これらの増感色素の吸収は可視域に留まっており、その光捕集域を拡張できれば、一層のエネルギー変換効率向上が期待される。本研究では、ポルフィリン系増感色素の光吸収領域拡張を目指し、エチニル連結型ポルフィリンアレイの DSSC への応用を行った。本論文は、以下の5章から成る。

第一章では、序論として本研究の背景や意義について述べている。まず、DSSC のエネルギー変換効率向上に向けて開発されている様々な新規増感色素の特徴について説明している。なかでも、現在報告されている中で最も高い光電変換効率を与えているポルフィリン系増感色素の更なる高効率化に向けて、吸収領域を拡張するための共役系の拡張について述べている。このうち環拡張型や縮環型は、平面性が高いため吸収帯の大幅な長波長化が望めるが、有機溶媒への溶解性が低く、励起状態の寿命が短くなる。一方、複数のポルフィリンを連結したポルフィリンアレイは溶解性が比較的高くなるが、メゾ-メゾ直結型では隣接するポルフィリン環が直交するため長波長化の効果が小さい。エチニル連結型は、連結数の増加に伴い吸収が広帯域化すると共に、溶液中で複数の回転異性体が存在することが特徴である。本研究では、これらの特徴を踏まえ、吸収領域拡張の観点からエチニル連結型ポルフィリンアレイに着目した。特に DSSC の光電変換領域の長波長化に向けてトライマーを検討することとした。また、溶液中で複数の回転異性体となるエチニル連結型ポルフィリンアレイの構造が、多孔質酸化チタン上での吸収特性や光電変換特性に与える影響について解明できれば、吸収領域拡張に向け共役系を拡張した色素設計への展開や配向制御による電荷分離効率改善への応用に繋がることが期待されるため、この点について考察した。

第二章では、エチニル連結ポルフィリントライマーが増感色素として機能するかどうかについて、エネルギーレベルが異なるトライマーを比較しつつ検討した。検討対象として、アクセプターとなる中央のポルフィリンに吸着アンカーをもち、この中央のポルフィリンの中心金属が異なる2種類のエチニル連結ポルフィリントライマー(**Aryl-Zn-FbA-Zn**、**Aryl-Zn-ZnA-Zn**)を合成した。これらのトライマーは、溶液中で吸収端を850 nm付近に示し、近赤外領域で強い吸収を示した。さらに、酸化還元電位からエネルギーレベルを見積もったところ、ヨウ素レドックスおよび酸化チタンとの電子授受に必要な条件を満たしていた。これらのトライマーを用いたDSSCは共に、約900 nmからの光電変換を示したが、**Aryl-Zn-ZnA-Zn**の外部量子効率(IPCE)は、**Aryl-Zn-FbA-Zn**に比べて約3倍高くなり、エネルギーレベルの違いを反映する結果となった。セル作製条件の最適化に向けて共吸着剤を添加したところ、**Aryl-Zn-ZnA-Zn**の外部量子効率は約3倍向上し、酸化チタン上での色素の凝集抑制が重要であることがわかった。しかし、IPCEは780nmで23%に留まり、色素吸着量の増加も重要である。このように、エチニル連結ポルフィリントライマーはDSSC用増感色素として機能することがわかったが、光捕集効率と電荷分離効率に課題が残った。

第三章では、吸着アンカーの導入位置や数が異なる3種類のトライマー(**Alkyl-Zn-ZnA-Zn**、**Alkyl-ZnA-Zn-ZnA**、**Alkyl-ZnA-ZnA-ZnA**)を合成し、酸化チタン上での吸着挙動および光電変換特性について検討した。すべてのポルフィリン環に吸着アンカーをもつトライマー(**Alkyl-ZnA-ZnA-ZnA**)の励起状態の酸化電位は、他のトライマーに比べて正側に位置し、電子注入を行う上でエネルギー的には不利であることがわかった。酸化チタン上での各色素のQ帯吸収は、電極浸漬時間の増大に伴い短波長化し、酸化チタン上で凝集体を形成していることが示された。長時間浸漬後には、中央のポルフィリン環にのみ吸着アンカーをもつ**Alkyl-Zn-ZnA-Zn**の吸光度が、**Alkyl-ZnA-ZnA-ZnA**に比べて小さくなり、吸着色素量の減少を示した。これは、吸着アンカーの導入位置の違いで酸化チタン上における一分子あたりの占有面積に差が生じたためだと考えられる。これらのトライマーは酸化チタン上での回転異性体分布に差を生じていたことから、回転異性体の影響を示す結果である。色素溶液への浸漬時間が異なる酸化チタン電極を用いたセルの外部量子効率を比較したところ、色素凝集の影響が小さい短時間浸漬でも**Alkyl-ZnA-ZnA-ZnA**が高い値を示した。短時間浸漬では光捕集効率に顕著な差は見られないことから、外部量子効率の違いは電荷分離効率の違いを表しており、分子構造に起因する可能性、すなわち吸着アンカーの数が増えたことで電子注入効率が向上した可能性が示唆された。このように、第三章では吸着アンカーとなるフェニルカルボン酸の導入位置を変えることで、酸化チタン上での回転異性体比率を制御すると共に、色素吸着量を増やして光捕集効率を改善できることがわかった。

第四章では、短軸または長軸に吸着アンカーをもつ2種類のトライマー(**Alkyl-Zn-Zn-ZnA**、**Alkyl-Zn-ZnA-Zn**)を比較検討した。長軸吸着の**Alkyl-Zn-Zn-ZnA**では、酸化チタン電極の色素溶液への浸漬時間増大に伴い吸収が増加したが、特にQ帯の短波長側に現れた吸収ピークの比率が増加したことから、酸化チタン上で色素がH会合体を形成していることが示

唆された。一方、外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は浸漬時間の増加に伴い低下し、形成された H 会合体が光電変換に悪影響を与えていることがわかった。短軸吸着の **Alkyl-Zn-ZnA-Zn** の場合、電極浸漬時間が増大しても、一定時間以降は吸収が増加せず、色素吸着量が飽和することがわかった。この場合も浸漬時間の増大に伴い外部量子効率は低下し、会合体形成の影響が現れた。会合体形成を抑制するため浸漬溶液に共吸着剤を添加したところ、各色素共に短絡電流密度が大幅に増加した。また、共吸着剤添加によって、短軸吸着の **Alkyl-Zn-ZnA-Zn** の開放電圧が大幅に向上した。**Alkyl-Zn-ZnA-Zn** 単体では酸化チタン表面を十分に被覆できず電荷再結合の影響が顕著であるため、共吸着剤による酸化チタン表面の被覆効果が大きく現れたと考えられる。一方、**Alkyl-Zn-Zn-ZnA** では酸化チタン表面の被覆が良好であることを示している。さらに、吸着アンカーの導入が色素の電子状態に与える影響について検討するため、DFT 計算で得られた最低空軌道 (LUMO) の分布を比較したところ、長軸吸着の **Alkyl-Zn-Zn-ZnA** では、フェニルカルボン酸と結合したポルフィリン環の炭素上に LUMO が大きく分布しているのに対し、短軸吸着の **Alkyl-Zn-ZnA-Zn** では、この炭素上が LUMO の節となっていることがわかった。長軸吸着のものは酸化チタンとの軌道の重なりが大きくなり電子注入において有利であると考えられる。このように、長軸吸着の **Alkyl-Zn-Zn-ZnA** は、短軸吸着の **Alkyl-Zn-ZnA-Zn** に比べて色素吸着量を多くでき、外部量子効率も高い値を示すことがわかった。また、電子注入に関して、酸化チタンとの距離だけでなく電子状態も考慮する必要があることがわかった。さらにセル作製条件の最適化により **Alkyl-Zn-Zn-ZnA** の近赤外領域(800nm $\sim$ )における外部量子効率は 47%と、既報のポルフィリン系増感色素に比べ最も高い値を示し、エネルギー変換効率は 2.9%に達した。

第五章では、本研究の結果の総括をした。DSSC用増感色素の高効率化には、光捕集効率と電荷分離効率の向上が必要である。第三章で述べたように、吸着アンカーの導入位置を変えて酸化チタン上で平面型の回転異性体比率を増加させたり、第四章で述べたように酸化チタンへの色素の吸着方向を制御したりすることで、酸化チタン上で色素一分子当たりの占有面積を減少させる手法は、色素吸着量を増加させることができ、光捕集効率向上の観点から有効である。第三章ではすべてのポルフィリン環に吸着アンカーをもつものが最も高い外部量子効率を示し、電荷分離効率に関して酸化チタンとポルフィリンの距離が重要な要因である可能性も考えられた一方、第四章では酸化チタンから遠いポルフィリンをもつ長軸吸着のトライマーがより高い外部量子効率を示した。後者の結果はLUMOの分布によって説明され、色素の電子状態を考慮しつつ吸着アンカーを適切に導入することが重要であることが具体的に示された。本論文で得た知見は、吸収領域拡張に向けて共役系を拡張した分子を増感色素として応用する際の、構造制御に向けた設計指針を与えるものとなっている。