

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	新規な1,3-ジチオール-2-イリデン誘導体の合成と色素増感太陽電池への応用
Title(English)	
著者(和文)	和田淳志
Author(English)	atsushi wada
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9830号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山下 敬郎,富田 育義,福島 孝典,山本 浩史,稲木 信介
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9830号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名：淳志	和田淳志		指導教員 (主)： 山下敬郎
Student's Name			指導教員 (副)：
			Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

有機色素と酸化チタン電極色素増感太陽電池(DSSCs)は、無尽蔵な太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーンかつ安価な光電変換デバイスである。DSSCsに関する多くの研究から、有機色素の化学構造と光電変換効率(η)の相関性が明らかにされてきたが、色素のエネルギー準位、酸化チタン上での配列・配向や色素分子間相互作用が短絡電流(J_{sc})、解放電圧(V_{oc})、光電変換効率(η)に及ぼす影響に関して未だ不明な点が多い。一方、1,3-ジチオール骨格は強い電子供与性をもち、様々な置換基の導入が可能であり分子設計の幅が広い。これらのことから DSSCs に応用できる 1,3-ジチオール骨格を有する D- π -A 型有機色素に関する知見は有用である。本博士論文では新規な 1,3-ジチオール骨格を有する D- π -A 型有機色素を開発し、電気化学特性、光学特性、光電変換特性を明らかにした結果をまとめるとともに、それらの関係について論じた。1 章では DSSCs の背景や歴史、デバイス構造や発電原理について述べている。報告されている有機色素や、1,3-ジチオールを有する D- π -A 型分子についても述べた。2 章では、1,3-ジチオール骨格を有する D- π -A 型色素の分子構造と光学および光電変換特性の関係について調べた結果について述べた。本章では 1,3-ジチオール骨格に隣接する部位への芳香環フェニル置換基を導入した D- π -A 型色素および π スペーサー部位に 9,9-ジブチル-9H-フルオレンを挿入した色素を合成し、酸化チタン表面での光吸収領域の違いや、それが光電変換特性に与える影響について論じた。電子受容部位-吸着部位としてはシアノアクリル酸を用いた。芳香環フェニル置換基の導入は H 会合体の形成によるものと考えられる光吸収スペクトルの短波長化を防ぎ、短絡電流値を向上させることを明らかにした。さらに開放電圧値が向上したことから、フェニル置換基の導入は酸化チタンから電解質溶液への逆電子移動を抑える効果がある事がわかった。 π スペーサー部位に 9,9-ジブチル-9H-フルオレンを用いることで、短絡電流値および開放電圧値の向上が可能である事を示した。3 章では電子供与性部位として 1,3-ジチオール部位、電子受容性、吸着部位としてピリジン骨格を有する色素および N-カルボキシメチルを付加させたピリジニウム骨格を有する色素を開発し、光学特性、電気化学特性、光電変換特性について述べた。ピリジニウム色素は臭素イオンまたはヨウ素イオンを対イオンとしたものを合成した。ピリジル色素はピリジニウム色素に比べ高い開放電圧値を示すことがわかった。ピリジニウム色素は、電子受容性の向上による光吸収スペクトルの長波長化および電荷注入性の向上による短絡電流値の向上が観測された。臭素イオンを対イオンとしたピリジニウム体色素は酸化チタン上での吸収スペクトルが溶液中に比べ短波長シフトするが、サイズの大きいヨウ素イオンを有する色素では短波長シフトしないことがわかった。臭素イオン、ヨウ素イオンを有するピリジニウム体色素の IPCE (外部量子効率) スペクトルは、臭素イオン・ピリジニウム体色素に比べ長波長領域に膨らんだものであり、最も高い短絡電流値、光電変換効率を示した。4 章では複数の色素を用いたカクテル型 DSSCs について述べた。カクテル型 DSSCs では、光吸収スペクトルの異なる色素を組み合わせる事で広い光領域をカバーできるデバイスの開発が期待できる一方、吸着量の低下や色素同士で電子の授受などによって効率が低下する可能性がある。カクテル型 DSSCs の光電変換効率の向上の報告は金属錯体色素-有機色素がほとんどであり、有機色素-有機色素にいる効率向上の例は極めて少ない。本章では 3 章で開発した光吸収スペクトルや吸着様式の違いの異なるピリジル色素とヨウ素イオンを対イオンとするピリジニウム色素に着目した。これら 2 種類の色素からなる DSSCs を評価したところ、変換効率の向上を観測することができた。色素吸着量の総量はピリジニウム色素のみの吸着量と同程度であった。IPCE スペクトルから、ピリジル-ピリジニウム色素のカクテル型 DSSCs は広い光電変換領域を有していることがわかった。5 章ではベンゼン環を縮環させたベンゾ-1,3-ジチオール骨格および 4,5 位にメチルチオ基を導入したメチルチオ-1,3-ジチオール骨格を有する D- π -A 型色素を合成し、光学特性、電気化学特性を比較した。電子受容部位-アンカー部位としてはシアノアクリル酸を用いた。メチルチオ-1,3-ジチオール色素はベンゾ-1,3-ジチオール色素に比べ、光吸収スペクトルが長波長化することからメチルチオ基の効果によって色素の HOMO-LUMO ギップが狭くなる事がわかった。最後に 6 章では 2 章から 5 章で得られた主要な知見をまとめ、本論文の総括とした。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	和田淳志		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	山下敬郎	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) using a nanocrystalline TiO_2 electrode have attracted much attention due to their possibilities for providing electricity with low cost and simple fabrication. Dyes strongly affect the power-conversion efficiency (PCE) through their important roles in light harvesting and electron injection. So far, various kinds of dyes, including metal complexes such as ruthenium complexes and zinc porphyrins, have been developed and applied to the DSSCs. The highest conversion efficiency of 12.3% has been achieved using a porphyrin dye. However, metal complexes are difficult to synthesize and they are also expensive. On the other hand, organic dyes without metals have received increasing attention due to the large molecular extinction coefficients and easy modification, in addition to their lower costs. Donor-(π -spacer)-acceptor (D- π -A)-type organic dyes have been designed to extend the absorption region, in which various arylamines, including triarylamine, carbazoles, phenothiazines, and indolines, have been used as electron-donating moieties. However, the number of dyes that do not use arylamine as the donor is limited. Therefore, it is still important to explore new materials for making progress in this field. 1,3-Dithiol-2-ylidene has a strong electron-donating property and has been used as a donor unit in donor-acceptor systems. D- π -A dyes containing a 1,3-dithiol-2-ylidene unit for DSSCs have not been fully developed. The author have prepared novel dyes containing these units and investigated the relationship between the structures of dyes and the DSSC performances.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).