

論文内容要旨 (和文)

平成25年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 有機デバイス分野

氏 名 河 田 総



論 文 題 目 一重項分裂を示す非縮合多環系材料の創出と有機薄膜太陽電池への応用

ひとつの光子から複数の励起子を生成する多重励起子生成(Multi Exciton Generation: MEG)という現象が太陽電池開発に新たな展開を与えている。照射される光子のエネルギーを熱として失活することなく電荷へ変換することで素子効率を向上させると考えられている。有機材料におけるMEGは一重項分裂(Singlet Fission: SF)と呼ばれ、ひとつの一重項励起子がふたつの三重項励起子へ変換される。SFを示すためには、励起エネルギーに関する条件と分子パッキングに関する条件の両方を満たさなければならない。さらに、それらSF条件に加えて、有機薄膜太陽電池(Organic Photovoltaic device: OPVs)に応用するためにはOPV材料としての特性が求められる。すなわち、可視域における強い吸収、適切な最高占有分子軌道(HOMO)および最低非占有分子軌道(LUMO)の準位、高い電荷移動度、素子作製に十分な熱・化学的安定性である。そのため、これまでOPVデバイス中でSFの発現が示された材料はアセン類とその誘導体に限られていた。本論文では非縮合多環系SF材料としてフルオレン末端を有するチエノキノイド化合物を提案し、5種類の材料に関して、合成・物性評価・SF特性評価・OPVデバイス応用を行った。

SFを示すためのエネルギー条件とは、最低励起一重項準位が最低励起三重項準位の2倍よりも高いエネルギーを有する($E(S_1) > 2 \times E(T_1)$)ことであり、ひとつの一重項でふたつの三重項のエネルギーをまかなうことを意味している。しかしながら、通常の有機分子における三重項準位は一重項準位の2/3程度であり、三重項準位を低下させる分子設計が求められた。チエノキノイド化合物は基底状態でキノイド-ピラジカル共鳴構造が存在するため、ピラジカル性の寄与による三重項準位の抑制を期待した。また、キノイド構造の二重結合末端には、電荷移動度と安定性の向上、電子ドナー的性質の付与を目的にフルオレンを採用した。具体的には、キノイド中心にチオフェンを有する2,5-Bis(fluorene-9-ylidene)-2,5-dihydrothiophene (ThBF)、チエノチオフェンを有する2,5-Bis(fluorene-9-ylidene)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene (TThBF)、ピチオフェンを有する5,5'-Bis(fluorene-9-ylidene)-5,5'-dihydro-2,2'-bithiophene (BThBF)の3種を合成した。

熱・光学・電気化学的物性評価を行った。3種のチエノキノイド化合物においてキノイド長の拡大による分解温度の低下、吸収波長の長波長化、イオン化ポテンシャルの浅化がみられた。しかしながら、いずれも化合物においても350 °C以上の分解温度、可視域に 10^4 L/mol·cm以上の吸収ピーク、5.4 eV以下のイオン化ポテンシャルが示され、OPVのドナー材料として応用可能な物性が達成された。

SF特性評価として、単結晶X線解析による分子パッキング評価と量子化学計算によるエネルギー準位の算出を行った。単結晶X線解析ではいずれの化合物においても3.7 Å以下の密なパッキングが観測され、キノイド長を拡大するほど分子がスリップしてスタックすることも示された。単結晶中のクラスター構造を用いた量子化学計算より、いずれの化合物においても $E(S_1) > 2 \times E(T_1)$ のエネルギー条件

を満たすことが示唆され、キノイド長の拡大による励起エネルギーの低下も示された。

チエノキノイド化合物をドナー材料として使用し、アクセプター材料としてフルーレン C_{60} とペリレンジイミド誘導体PDIF-CN₂を使用してOPVデバイスを作製した。 C_{60} と組み合わせたデバイスでは良好な電流-電圧特性が得られ、合成したチエノキノイド化合物がOPVのドナー材料として十分に機能することを示した。OPVデバイス内でのSFの発現は、デバイスの光電流磁場依存性測定を用いて判定した。PDIF-CN₂との組み合わせでは、印加磁場の増加にともなう光電流の低下が観測された。これはゼーマン分裂によるSF速度の低下を示しており、これらの化合物におけるSFの発現を証明している。一方、 C_{60} との組み合わせでは、印加磁場の増加にともなう光電流の増加が観測された。これはチエノキノイド化合物と C_{60} との間で形成される電荷移動状態のエネルギー(E_{CT})よりもチエノキノイド化合物の $E(T_1)$ が低いため、SFが励起子失活過程として働いているためと考えられる。以上のように光電流の磁場挙動およびアクセプター材料のLUMO準位依存性から、これら3種のチエノキノイド化合物のSF特性が証明された。非縮合多環系材料を用いたOPVデバイス中でのSFの発現を実証した。

チエノキノイド化合物を用いたOPVデバイスの高効率化に向けて、 C_{60} との組み合わせにおいても電荷分離できるようなエネルギー準位の調整が求められる。しかし、HOMO準位と $E(T_1)$ の個別制御は一般に困難である。そこで、TThBFを主骨格として、チエノチオフェンコアに2つメトキシ基を導入した2,5-Bis(fluorene-9-ylidene)-2,5-dihydro-3,6-dimethoxythieno[3,2-*b*]thiophene (MOTThBF)とフルオレン末端にメトキシ基を4つ導入した2,5-Bis(3,6-dimethoxyfluorene-9-ylidene)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene (TThMOBF)を新たに合成し、置換基効果によるエネルギー準位の変化を系統的に検証した。

物性評価の結果、どちらの化合物においても無置換のTThBFと比べて、熱耐性の低下、吸収の長波長化、イオン化ポテンシャルの浅化が観測された。特に、MOTThBFにおいては370 °Cに吸熱ピークを有することが示され、二重結合の開裂が示唆される。一方、TThMOBFにおいては分解温度の低下は15 °C程度に抑えられ、蒸着法による成膜が可能であった。また、イオン化ポテンシャルにおいては導入したメトキシ基の数に応じて0.1 eV毎の浅化がみられた。

単分子の量子化学計算からはどちらの化合物においてもSFのエネルギー条件を満たすことが示唆された。しかし、TThBF, TThMOBFがほぼ同じ $E(T_1)$ を示したのに対し、MOTThBFは比較的低い値を示した。このとき、メトキシ基の立体障害により二重結合周りのねじれ角が増加しており、ピラジカル性が促進されたことで三重項準位が低下したと考えられる。一方、HOMO準位に関しては実測したイオン化ポテンシャルと良好な一致がみられた。

MOTThBFは塗布法、TThMOBFは蒸着法にてOPVデバイスを作製し、光電流の磁場依存性を検証した。アクセプターにはPC₆₀BMと C_{60} をそれぞれ使用した。MOTThBFデバイスにおいては、整流性の低下と磁場挙動の不安定化が観測された。MOTThBFの分解によるトラップサイトの生成が原因と考えられる。一方、TThMOBFデバイスにおいては良好な電流-電圧曲線が得られ、さらに印加磁場の増加にともない光電流が低下する挙動がみられた。これはTThMOBFにおけるSFの発現と C_{60} との界面での三重項励起子の電荷分離を証明している。メトキシ基をフルオレン末端に導入することで、 $E(T_1)$ を維持したままHOMO準位のみを浅化させるエネルギー準位の個別制御を達成した。

以上のように、本論文ではチエノキノイド化合物のデバイス中でのSF特性を実証し、非縮合多環系骨格を有するSF材料を創出した。また、そのチエノキノイド骨格を用いて $E(T_1)$ とHOMO準位の個別制御を達成し、非縮合多環系骨格に対する化学修飾の可能性を示した。これはアセン類には達成し得ない大きな利点である。今後、任意かつ詳細なエネルギー準位の制御によりデバイスの高効率化が期待できる。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 28 年 2 月 16 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 夫 勇 進

副査 城 戸 淳 二

副査 笹 部 久 宏

副査

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

Table with 4 columns: 論文申請者, 論文題目, 学位論文審査結果, 論文公聴会, 最終試験結果. Row 1: 有機材料工学専攻・有機デバイス分野 氏名 河田 総. Row 2: 一重項分裂を示す非縮合多環系材料の創出と有機薄膜太陽電池への応用. Row 3: 合格, 論文審査年月日 平成28年2月10日~平成28年2月15日. Row 4: 平成28年2月15日, 場 所 工学部11号館2階 大会議室. Row 5: 合格, 最終試験年月日 平成28年2月15日.

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

有機薄膜太陽電池(OPV)の飛躍的な高効率化に向けて、ひとつの一重項励起子からふたつの三重項励起子を生成する一重項分裂(SF)という現象が注目されている。SFを示すためには、三重項エネルギーの2倍以上の一重項エネルギーが必要であり、かつ分子同士が近接していなければならない。そのためOPV素子中でSFの発現が証明されている材料は、縮合多環系材料に限られていた。本論文では、非縮合多環系骨格を有するSF性材料としてフルオレン末端を有するチエノキノイド化合物分子設計・合成し、熱・光・電子物性、SF特性を評価し、OPV素子へと応用した。チエノキノイド化合物は、ピラジカル共鳴構造の寄与による三重項準位の抑制が期待される。また、フルオレン末端には、電荷移動度と安定性の向上、電子ドナー的性質の付与が期待される。

いずれも化合物も可視域に10^4 L/mol・cm以上の強い吸収、5.3 eV以下のイオン化ポテンシャルを示し、OPVでのドナー材料として有用な特性を有している。一方、チエノキノイド部位への置換基の導入は熱耐久性の低下を招き、示差熱分析および量子化学計算の結果より、二重結合の開裂による分解が示唆された。置換基の導入によるフルオレン基とのねじれ角の増加が原因と考えられる。

単結晶X線解析により分子パッキングを評価し、量子化学計算によりエネルギー準位の算出、光電流磁場依存性測定により励起子ダイナミクスを解析した。単結晶X線解析ではいずれの化合物においても3.7 Å以下の密なパッキングが観測された。単結晶中のクラスター構造を用いた量子化学計算より、固体状態においてもSFのエネルギー条件を満たすことを明らかにしている。また、フルオレン末端に置換基を導入した場合、励起三重項準位を維持したまま最高占有分子軌道準位の調節が可能であることを示している。これは、今後のSF系OPV材料開発に向けた重要な知見と考えられる。OPV素子の光電流磁場依存性測定では、印加磁場の増加にともなう光電流の低下が観測された。これはゼーマン分裂によるSF速度の低下を示しており、これら分子のSF特性の発現を証明している。以上の検証より、非縮合多環系材料であるフルオレン置換チエノキノイド化合物のOPV素子中でのSF特性発現を実証した。

本研究では、従来アセン系縮合多環系材料とは全く異なる分子設計から新たなSF性材料の開発に成功している。これら材料を用いたOPV素子の光電変換効率は最大1%であり、低効率に留まっている。今後の展開として、SF材料と量子ドット材料の併用やタンデム素子の作製などが提案された。

審査は、本論文の内容・口頭発表・質疑応答により行った。また、本論文の内容は申請者を筆頭著者とした査読付国際誌2報に掲載済みであり、山形大学が定める学位論文審査基準を満たしている。以上より、合格と判定した。

最終試験の結果の要旨

最終試験では、論文内容に関する口頭発表と質疑応答を行った。詳細な実験・計算結果、今後の分子設計、有機薄膜太陽電池および一重項分裂の将来性などについて議論が行われたが、いずれの質問に対しても適切に回答がなされた。本論文では、有機構造化学に基づいて分子設計からデバイス作製まで一貫した研究が行われており、今後の一重項分裂材料に関する研究の発展にも寄与できると考えられる。博士の学位を授与するに十分な知識・能力を有していると判断し、合格と判定した。