

論文内容要旨 (和文)

2019 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 吉田 慶太



論文題目 鎖末端に官能基を有する半導体高分子の合成とPbS量子ドット含有有機-無機ハイブリッド太陽電池材料への応用

本学位論文研究では、半導体高分子と無機半導体材料である量子ドット(QDs)との直接配位による有機-無機ハイブリッド材料の開発を目的とし、半導体高分子の鎖末端官能基化、硫黄鉛量子ドット(PbS-QD)とのハイブリッド化、光学特性、モルフォロジー評価、および太陽電池特性の評価を系統的に行った。特に、半導体高分子の鎖末端官能基化、ハイブリッド化における配位子交換、および光学特性に焦点を当てた。本質的に半導体高分子が持つ大気安定性、有機溶媒に対する良好な溶解性、および光・電子特性をQDsに付与させることで、分散性の高い新規PbS-QD含有有機-無機ハイブリッド材料の開発を行った。

第一章では、半導体ナノ粒子のQDsや半導体高分子とのハイブリッド化に関する国内外の研究動向を概観し、本学位論文研究の意義、位置づけ、および新規性について論じた。

第二章では、低分子配位子に焦点を当て、PbS-QDの簡便な合成法の提案および配位子の化学構造の最適化を行った。実際に、ホットインジェクション法により得られたオレイン酸配位子を持つPbS-QD (PbS-OA) とチオール基を有する γ -システイン、*N*-アセチル γ -システイン、または3-メルカプトプロピオン酸の水溶性低分子化合物とを用いて2層系溶媒中で配位子交換を行なった。その結果、起用する配位子によって配位子交換の反応性と得られたQDsの分散性が全く異なることが分かった。また、様々な官能基を有する低分子芳香族化合物を用いた配位子交換反応を行った結果、チオール基を有する芳香族化合物を用いた場合のみ反応の進行が確認された。以上より、PbS-QDの合成において、配位子交換における反応条件や配位子の官能基が与える影響について明らかにした。

第三章では、p型半導体高分子の完全頭尾結合型ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を配位子に有するPbS-QDからなる新規有機-無機ハイブリッド材料の合成を行った。鎖末端にチオール基を有するP3HT (P3HT-SH) とPbS-OAとの配位子交換を行うことで、半導体高分子-QDsのハイブリッド材料(P3HT-SH:PbS-QD)の合成に初めて成功した。得られたP3HT-SH:PbS-QD (70:30, w:w)は、大気下で8ヶ月経過した後も有機溶媒に良好な分散性を示した。この分散性は一度乾固したサンプルを用いても再現され、QDsの分散性向上における π 共役高分子による表面被覆の有用性を示した。また、P3HT-SH:PbS-QD (70:30, w:w)とナフタレンジイミド骨格を持つn型半導体高分子(N2200)とからなるブレンド薄膜をバルクヘテロ接合(BHJ)型の光電変換層とする有機-無機ハイブリッド太陽電池を作製・評価したところ、P3HT:N2200ブレンド薄膜を用いた場合と比較して、エネルギー変換効率(PCE)値が約1.7倍向上することが明らかとなった。

第四章では、AA型モノマーとBB型モノマーとを用いた一般的なMigita-Kosugi-Stilleカップリング重縮合法により合成されるn型半導体ポリマーとPbS-QDとのハイブリッド化を行うことで、より汎用性の高い有機-無機ハイブリッド材料の開発を目指した。n型半導体高分子のナフタレンジイミド骨格含有ポリマー (PNDI) の重合および鎖末端官能基化反応の条件検討を行うことで、目的の鎖末端にチオール基を有するPNDI (PNDI-SH) の合成に成功した。次いで、PNDI-SHとPbS-OAとの配位子交換反応により、n型半導体高分子とPbS-QDとからなる新規

有機-無機ハイブリッド材料 (PNDI-SH:PbS-QD) の合成に成功した。PNDI-SH:PbS-QD (70:30, w:w) の有機溶媒への分散性を評価したところ、大気中で8ヶ月後も沈殿や劣化が見られず、極めて良好な分散性と大気安定性を示した。これは、第三章のP3HT系と同様に、PNDIによるQDs表面の被覆効果によるものと推定される。高効率p型半導体高分子材料のPBDB-TとPNDI-SH:PbS-QD (70:30, w:w) とのブレンド薄膜を用いたBHJ型有機-無機ハイブリッド太陽電池を作製・評価したところ、同等の分子量を持つPNDIを用いた場合と比較して、約1.3倍のPCE値の向上が達成された。

第五章では、本学位論文研究で得られた知見と成果について総括した。

以上、これまで低分子配位子とQDsとのハイブリッド材料分野で課題となっていた有機溶媒への分散性と光・電子特性のトレードオフの関係を解消する可能性のある新たな有機-無機ハイブリッド材料の開発に成功した。また、多様な半導体高分子材料に応用可能な汎用性の高い Migita-Kosugi-Stilleカップリング重縮合法に基づく π 共役高分子の鎖末端チオール化とPbS-QDへのハイブリッド化に関する方法論を提案した意義は大きい。本研究で得られた成果は、有機-無機ハイブリッド太陽電池材料の設計指針の確立に迫るものである。今後、半導体高分子合成、QDs合成、およびハイブリッド化における材料選択と条件最適化とにより、さらに高効率なエレクトロニクス材料の開発が期待される。

論文内容要旨 (英文)

2019年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 吉田 慶太



論 文 題 目 Synthesis of Chain-End-Functionalized Semiconducting Polymers and Its Application to Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Lead Sulfide Quantum Dots

In this thesis research, organic-inorganic hybrid materials are developed by direct coordination of semiconducting polymers with lead sulfide quantum dots (PbS-QD).

In Chapter 1, the research trends are reviewed on the hybridization of semiconductor nanoparticles of quantum dots (QDs) and semiconductor polymers. Significance and novelty of this dissertation research are also described.

In Chapter 2, a facile synthesis method of PbS-QD was developed by optimizing the chemical structure of the small molecular ligands. In fact, the ligand exchange was carried out in a bilayer solution system using PbS-QD with oleic acid ligand (PbS-OA), obtained by hot injection method, and water-soluble low-molecular-weight compounds of L-cysteine, N-acetyl-L-cysteine, or 3-mercaptopropionic acid with thiol groups. As a result, it was found that the reactivity of the ligand exchange and the dispersibility of the obtained QDs were completely different depending on the ligand used and the reaction proceeded only when aromatic compounds with thiol groups were used.

In Chapter 3, a novel organic-inorganic hybrid material consisting of PbS-QD with a p-type semiconducting polymer, head-to-tail regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as a ligand, was synthesized. By ligand exchange between thiol-chain-end-functionalized P3HT (P3HT-SH) and PbS-OA, I succeeded in synthesizing a hybrid material of semiconducting polymers and QDs (P3HT-SH:PbS-QD) for the first time. The obtained

P3HT-SH:PbS-QD (70:30, w:w) showed good dispersibility in organic solvents even after 8 months in air. Organic-inorganic hybrid solar cells were also fabricated and evaluated using a blend thin film of P3HT-SH:PbS-QD (70:30, w:w) and an n-type semiconducting polymer (N2200) with a naphthalene diimide backbone as a bulk heterojunction (BHJ) type photovoltaic layer. It was found that the power conversion efficiency (PCE) value was improved by approximately 1.7 times compared to the case using P3HT:N2200 blend thin film.

In Chapter 4, I aimed to develop more versatile organic-inorganic hybrid materials by hybridizing PbS-QDs with n-type semiconducting polymers synthesized by the general Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation using AA- and BB-type monomers. The polymerization and chain-end functionalization of n-type semiconducting polymer containing a naphthalene diimide backbone (PNDI) were investigated, and thiol-chain-end-functionalized PNDI (PNDI-SH) was successfully synthesized. The dispersibility of PNDI-SH:PbS-QD (70:30, w:w) in organic solvents was evaluated and no precipitation or degradation was observed even after 8 months in air, indicating its excellent dispersibility and atmospheric stability. This is presumably due to the coating of PNDI on the surface of QDs, as in the P3HT system described in Chapter 3. BHJ-type organic-inorganic hybrid solar cells were fabricated and evaluated using a blend of PBDB-T, which is a highly efficient p-type semiconductor polymer material, and PNDI-SH:PbS-QD (70:30, w:w).

Chapter 5 summarizes the findings and results obtained in this dissertation research.

In summary, I have succeeded in developing new organic-inorganic hybrid materials that have a potential to cancel the trade-off between dispersibility in organic solvents and optical and electronic properties, which has been a big issue in the field of hybrid materials of small molecular ligands and QDs. It is also significant that I proposed a methodology for the chain-end-functionalization of π -conjugated polymers based on the Migita-Kosugi-Stille coupling polycondensation and their hybridization to PbS-QD, which is highly versatile and can be applied to various semiconducting polymers. The results obtained in this study will help to establish the design strategies for organic-inorganic hybrid solar cell materials. Further development of highly efficient electronic materials is expected through material selections/developments and optimization of conditions in the synthesis of semiconducting polymers, QDs, and hybridization.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4 年 1 月 31 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 東原 知哉

副査 川口 正剛

副査 森 秀晴



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

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 吉田 慶太		
論文題目	鎖末端に官能基を有する半導体高分子の合成と PbS 量子ドット含有有機-無機ハイブリッド太陽電池材料への応用		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 4 年 1 月 19 日～ 令和 4 年 1 月 31 日
論文公聴会	令和 4 年 1 月 31 日	場 所	工学部 2 号館 301 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 4 年 1 月 31 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、無機半導体材料の硫化鉛-量子ドット (PbS-QD) と有機分子または π 共役高分子とのハイブリッド化および太陽電池への応用について記述されていた。具体的には、 π 共役高分子を PbS-QD の表面に被覆させることで、分散性、大気安定性、及び太陽電池特性の向上を果たした新規含 PbS-QD 有機-無機ハイブリッド材料の創成に成功していた。

第 1 章「緒言」では、半導体ナノ粒子からなる各種 QD や半導体高分子とのハイブリッド化に関する国内外の研究動向を概観し、本学位論文研究の意義、位置づけ、および新規性について明確に記述されていた。

第 2 章では、チオール基やカルボニル基などを有する低分子配位子を用いてオレイン酸配位 PbS-QD との配位子交換反応の最適化が行われた。実際に、水溶性配位子を表面被覆させることにより、水系溶媒に分散可能な PbS-QD 材料の開発に成功していた。また、配位子の官能基が配位子交換反応に与える影響について記述されていた。

第 3 章では AB 型モノマーから誘導される鎖末端にチオール基を有するポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT-SH) と PbS-QD とのハイブリッド材料の開発について記述されていた。さらに、ハイブリッド材料の構造解析、物性評価、および太陽電池特性の評価について記述されていた。

第 4 章では AA 型モノマーと BB 型モノマーとを用いた一般的な Migita-Kosugi-Stille カップリング重縮合法により合成される n 型半導体ポリマーと PbS-QD とのハイブリッド化を行うことで、より汎用性の高い有機-無機ハイブリッド材料の開発に成功していた。実際に、n 型半導体高分子のナフタレンジイミド骨格含有ポリマー (PNDI) の鎖末端官能基化反応により、鎖末端にチオール基を有する PNDI (PNDI-SH) の合成に初めて成功した。PNDI-SH と PbS-QD とのハイブリッド化により、分散性、大気安定性、及び太陽電池デバイス特性の向上が達成されていた。

第 5 章では、結論と将来展望について明確に述べられていた。

本論文の研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。本論文に関連する成果は、査読付き学術雑誌に 2 報 (内、筆頭著者 2 報) に掲載されている。以上、本学位論文審査の結果、合格と判定した。

本論文について、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文公聴会後に、質疑応答 30 分により実施した。発表は論理的かつ明確に構成されており、質疑に関して的確な応答がなされた。以上より、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断されたため合格と判定した。