

論文内容要旨 (和文)

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 Cheng Yu Hong



論文題目 Development of Lead-Free Perovskite for Light-Emitting Diodes
(環境調和型元素によるペロブスカイト発光材料の開発とLED応用)

ハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物は、優れた発光量子収率と高い色純度、安価な溶液プロセスを可能とし、次世代の太陽電池や発光デバイス材料として注目を集めている。ABX₃の化学式をもつハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物は、Aサイトに一価のカチオン、Bサイトに二価の鉛カチオン、Xサイトにハロゲンアニオンで構成されており、化学組成制御により全可視領域の発光波長を得ることが出来る。しかしながら、Bサイトの鉛は有毒元素であるため、産業化に向けて有毒元素を含まない非鉛ペロブスカイト発光材料の開発が求められる。本論文では、(1)環境調和型錫元素を用いた新規非鉛ペロブスカイト発光材料の開発、(2)結晶構造制御による新規非鉛発光材料の開発について述べる。

これまで、鉛代替元素として、鉛元素と近い電子配置およびイオン半径を有する錫元素を用いた金属元素置換が多く報告されてきた。また、層状ペロブスカイト化合物 (PEA₂SnI₄ (PEA= C₈H₁₂N)) などの構造制御により、優れた色純度および相安定性が達成されてきた。しかしながら、二価の錫カチオン (Sn²⁺) は、大気下で非常に不安定性であるため、Sn⁴⁺への酸化により発光特性が著しく低下する。本論文では、再結晶過程を経由した新規合成法を用いた構造欠陥および表面欠陥の少ない層状ペロブスカイト結晶の開発について述べる。また、構造欠陥および表面欠陥を抑制することで、錫カチオン (Sn²⁺) の酸化が大幅に抑制され、優れた色純度の発光スペクトルを確認した。さらに、これらの材料を用いてLEDを作製したところ、駆動電圧の低電圧化と外部量子効率の向上を達成した。

0次元構造を有するCs₃Cu₂I₅は、優れた光学特性を示すことから、新規非鉛発光材料として注目されている。また、長鎖アルキル配位子で被覆したコロイド構造の形成により、無極性溶媒中での優れた分散安定性を示し、インクジェット印刷などの量産化技術への応用が期待出来る。しかしながら、合成後の再沈殿精製過程で、洗浄溶媒の極性溶媒中でイオンや配位子脱離による欠陥が生じやすく、発光特性の低下や膜形態の悪化が課題である。本論文では、精製過程におけるイオン脱離を抑制するため、極性溶媒フリーな精製手法であるゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いた新規精製手法について述べる。GPC精製したCs₃Cu₂I₅は、不純物成分 (過剰な配位子や合成溶媒) の除去と欠陥形成が抑制されたことにより、優れた発光特性と薄膜形態を示すことを明らかにした。さらに、ポリメタクリル酸メチルとの高い混和性を示すことから、優れた安定性を有するカラーフィルターへの応用にも成功した。

以上より、再結晶過程を経由した新規合成手法により優れた構造安定性を有する層状非鉛ペロブスカイトの開発とLED素子への応用に成功した。また、GPC精製法を用いた0次元 Cs₃Cu₂I₅発光材料の開発およびポリメタクリル酸メチルを用いたカラーフィルターへの応用を実証した。

論文内容要旨 (英文)

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 Cheng Yu Hong論 文 題 目 Development of Lead-Free Perovskite for Light-Emitting Diodes

Lead metal halide perovskites (LHPs) are considered as a promising photovoltaic cell, light-emitting material, and photodetector in the next generation due to excellent optical properties and low manufacturing cost. Generally, LHPs can be defined by the formula ABX_3 , where A is a monovalent cation, B is bivalent Pb, and X is an ionic halide. However, lead metal is being a concern as a toxic element for the environment and humankind that hamper its overall application into the market. In this thesis, we will discuss the metal substitution in the typical LHPs structure. Unconventional LHP structures have also been demonstrated to explore more possibilities in developing lead-free emitting material.

The most popular substitution is Tin metal due to its similar electronic configuration and ionic radius to the lead. Especially the layered PEA_2SnI_4 has high carrier mobility and a narrow emission at 620 nm. However, Sn^{2+} ion is naturally unstable which the oxidized Sn^{4+} state in the structure results in numerous defects. In this study, a novel preparation was developed to suppress the oxidation path and to passivate the surface defects. We tried to recrystallize the product from precursors to obtain its micro-crystal. The micro-crystal has the natural stability, fewer structural defects, and the accurate chemical composition, therefore, the film prepared by this micro-crystal exhibits less defect density and higher color purity. In light-emitting diodes (LED), a lower turn-on voltage and higher external quantum efficiency were achieved. This original synthesis method may be generalized to synthesize other lead-free materials.

Recently, low dimensional metal halide (unlike typical LHP structures) consisted of large organic or inorganic monovalent exhibits versatile optical properties. A meal such as Mn, Cu, and Sb has received intensive attention in the light-emitting sector. In particular, $Cs_3Cu_2I_5$ has a bright blue emission that can be synthesized by varieties of methods; nanocrystals obtained via the hot injection method can use as ink for printing and anti-counterfeiting applications. However, $Cs_3Cu_2I_5$ is sensitive to polar solvent during the traditional purification process. In this study, the uniform nanocrystals were synthesized and purified by designed gel permeation chromatography. PMMA composited films have also been demonstrated for the color filter application.

Overall, we have studied the most used Tin-metal substitution and developed a new preparation method to suppress the oxidation state. Besides, zero dimensional-based copper metal halide has also been studied. The designed GPC purification can be used to explore more potential lead-free materials through varieties of synthesis methods.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨



工学部 理化学 研究科長 殿

令和4年 2月 10日

課程博士論文審査委員会

主査 城戸 淳二 印
 副査 笹部 久宏 印
 副査 横山 大輔 印
 副査 千葉 貴之 印
 副査 山門 陵平 印
 副査 増原 陽人 印



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。

有機材料システム専攻 記

論文申請者	有機材料工学専攻・有機発光分野		氏名	Cheng Yu Hong
論文題目	Development of Lead-Free Perovskite for Light-Emitting Diodes (環境調和型元素によるペロブスカイト発光材料の開発とLED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28日～ 令和4年 2月4日	
論文公聴会	令和4年 2月 4日	場 所	工学部 11号館 2F 未来ホール	
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和4年 2月 4日	

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

全5章から構成される博士学位論文の審査を行なった。本論文は、(1) 環境調和型元素のスズを用いた非鉛ペロブスカイト発光材料の開発、(2) 銅元素による非鉛ナノ結晶における構造の制御について述べた。再結晶過程を経由する二段階合成手法を新たに開発し、層状非鉛ペロブスカイトにおける結晶構造の安定性向上とLED応用に成功した。また、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いた銅元素を用いた0次元性 Cs₃Cu₂I₅ ナノ結晶の精製とポリメタクリル酸メチル混合膜によるカラーフィルター応用を検証した。内訳および審査結果を下記に示す。

第1章では、太陽電池や発光ダイオード (LED) 材料として用いられているハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物の概要や合成・精製手法を示した。現状の問題点を明らかにし、非鉛ペロブスカイト発光材料の意義を述べた。第2章では、環境調和型の元素を用いた非鉛ペロブスカイト発光材料とデバイスの現状と課題を明らかにした。第3章では、優れた色純度および相安定性を有する層状ペロブスカイトの PEAA₂SnI₄ (PEA: フェニルエチルアミン) の新規合成手法の確立とLED応用について述べた。スズの酸化 (Sn²⁺→Sn⁴⁺) を抑制するため、準安定構造を経由する二段階合成を用いることで、酸化したスズ (Sn⁴⁺) の比率が減少し、それに伴い優れた発光量子収率と色純度の向上 (半値幅 26nm) を示した。さらに、これらの材料を用いてLEDを作製したところ、駆動電圧の低電圧化と外部量子効率の向上を達成した。第4章では、優れた発光量子収率や高い結晶安定性を有する0次元性 Cs₃Cu₂I₅ を合成し、極性溶媒フリーで精製可能なGPCにより、過剰な配位子や合成溶媒などの不純物成分を除去することで、優れた発光特性や薄膜形成が可能であることを明らかにした。さらに、ポリメタクリル酸メチルとの高い混和性を示すことから、耐水・耐熱性に優れたポリマー混合膜の応用にも成功した。第5章では、第1章から4章までを総括し、将来の低次元非鉛ペロブスカイト発光材料の展望を述べている。

本研究の成果は、2報の学術論文に掲載され、国際会議発表3件によって公表されており、当該専攻の審査基準を満たしている。以上を総合的に判断し、研究成果および論文内容ともに独自性があり、工学的貢献が十分に認められることから、合格と判断した。なお本論文は、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ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、主査および副査の6名が同席した学位論文に関する英語で45分の口頭発表、ならびに45分の質疑応答を実施し最終試験とした。学位論文の内容は、研究背景から目的、実験成果から結論に至るまでの論理展開とそれに伴う研究結果が明確に説明されていた。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分にあり、また、発表内容が独創的、具体的かつ本質的であることから、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し、合格と判定した。