

Title	Development of Novel Fullerene Derivatives for Photoelectric Conversion and Elucidation of Factors Affecting the Device Performance
Author(s)	三木江, 翼
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/52138">https://hdl.handle.net/11094/52138</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 三木江 翼 )

論文題名

Development of Novel Fullerene Derivatives for Photoelectric Conversion and Elucidation of Factors Affecting the Device Performance  
(光電変換機能を志向した新規フラーレン誘導体の開発と性能支配因子の解明)

## 論文内容の要旨

本論文は、有機薄膜太陽電池 (OPV) の光電変換効率 (PCE) 向上を目的として、代表的なn型半導体であるフラーレン誘導体の置換基とエネルギー準位の観点から2つの異なるアプローチを提案したものであり、緒言、本論5章、および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的について論述した。

第1章では、5-7員環を有する新規スピロ (チオ) アセタール基に注目し、可溶性フラーレンSAF<sub>n</sub>、STAF<sub>n</sub> (n = 5-7) を設計・合成した。ドナーとして共役高分子であるP3HTを用いてバルクヘテロジャンクション (BHJ) 型素子性能を評価したところ、7員環を有するスピロアセタール化フラーレンは、標準材料であるPCBMと同等の4.04%のPCEを示した。溶解度、表面エネルギー、空間電荷制限電流 (SCLC) 移動度、暗電流解析を基にデバイス性能支配因子を検討した結果、PCEは移動度のバランスにより決定されることを明らかにした。

第2章では、SAF<sub>n</sub>へ置換基を導入することで、*exo/endo* 2種類の立体異性体が存在することを明らかにした。このようなキラ中心のない立体異性体は、フラーレン誘導体において初めての例である。これらは、電気化学的にはほぼ同様の性質を有しているが、一方で、そのパッキング性に起因して、溶解度と電子移動度において大きな差が観測された。そして、これら誘導体の光電変換特性評価を行ったところ、*exo*体は*endo*体よりも高いPCEを示した。このように、フラーレン誘導体の立体構造が素子性能へ及ぼす影響を明らかにした。

第3章では、ローバンドギャップポリマー (LBP) への応用を目的として、フラーレン核へ酸素原子を直接導入した低いLUMO準位を有するスピロ-1,3-ジオキソラノフラーレン (SDOF<sub>n</sub>) を設計・合成した。その結果、順構造では4.43%、逆構造では5.39%の高いPCEを示し、LBPに適用可能であることを実証した。

第4章では、共役系縮小による高いLUMO準位と適切な溶解度を兼ね備えた、ヘテロビス付加フラーレンを設計した。その結果、フラーレンヘインデノ基と5員環スピロアセタール基を導入したSICBAでは、4.43%の高いPCEが得られた。

第5章では、フラーレンのLUMO準位が置換基の付加により上昇することに着目し、フラーレン多付加体のエネルギー準位をチューニングすることで、p/n型双方にフラーレン誘導体を用いる全フラーレン太陽電池の実現可能性を検討した。p型半導体としてペンタアリアル5重付加フラーレンを応用し、蛍光・過渡吸収分光・TRMC法を用いて光学物性を調べた結果、PCEは低いものの (0.0071%)、全フラーレンOPVのコンセプトを実証した。

総括では、本研究で得られた主要な成果とその意義をまとめた。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 三 木 江 翼 )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 関 修平
	副 査	教授 安蘇 芳雄
	副 査	教授 真嶋 哲朗
	副 査	教授 明石 満
	副 査	教授 井上 佳久
	副 査	教授 生越 専介
	副 査	教授 神戸 宣明
	副 査	教授 茶谷 直人
	副 査	教授 三浦 雅博
	副 査	教授 安田 誠

## 論文審査の結果の要旨

高い電子受容性と輸送性、深い最低空分子軌道 (LUMO) 準位を兼ね備えるフラレン誘導体が、これまで高効率な有機太陽電池 (OPV) 材料として用いられる。さまざまな化学修飾を施したフラレン誘導体の報告のなかで、多くのドナー材料と高い適合性を示す [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) のみが過去20年間に渡って中心的な役割を占め続けている。これは、溶解性・高分子との適度な相溶性・電子移動度 ( $\mu_e$ )・高いLUMO準位の両立という厳しい条件が、この材料に課せられるためである。したがって、PCBMの代替となる新規フラレン誘導体の開発と併せて、OPVの動作原理の正確な理解と更なる性能向上の一端を担う研究が必要とされてきた。

本論文は、OPVのPCE向上を目的とした研究ならびに全フラレンOPVの実現を試行した研究による5章で構成されている。第1~4章では柔軟かつコンパクトな置換基であるスピロ (チオ) アセタール基に着目し、第5章では、フラレンの球状骨格と置換基の付加数によるエネルギー準位制御に着目したBHJ型全フラレンOPVの開発について議論している。

第1章では、5-7員環を有する新規スピロアセタールおよびチオアセタール化フラレン (SAF<sub>n</sub>・STAF<sub>n</sub>) を設計・合成し、光電変換特性の系統的研究を行った結果、スピロ (チオ) アセタール環はOPVのn型半導体として適した骨格であることを実証した。さらに素子性能は、薄膜中のホールと電子の移動度のバランス ( $\mu_e/\mu_h$ ) によって支配されることを指摘した。第2章では、アセタール環の有用性を活かし、スピロアセタール化フラレンへ置換基を導入することにより得られる二種類の異性体 (*exo*-, *endo*-Me(Ph)SAF<sub>6</sub>) をOPVに適用し、溶解度とパッキングの性質の違いが光電変換特性に影響を及ぼすことを明確にした。第3章では、低いLUMO準位を有するフラレン誘導体 (SDF<sub>n</sub>) を設計し、LBPを用いたOPVへ適用可能であることを示した。第4章では、溶解性の低い5員環を有するスピロアセタール化フラレン (SAF<sub>5</sub>) とそのシクロヘキサノン前駆体を基本骨格にし、ヘテロピス付加フラレンを設計した。その結果、 $\pi$ 共役縮小に起因して高いV<sub>oc</sub> (0.8V) が得られ、SICMAは、標準材料であるPCBMを凌駕する最高4.43%のPCEを達成している。第5章では、ドナーとしてペンタアリアル5重付加フラレン (PAF) を使い、さまざまな分光特性評価ののち、効率は低いものの (0.0071%)、BHJ型全フラレンOPVが作動することを実証したと述べている。

上記のように本論文は、一貫してOPVのn型半導体として最適なフラレンを置換基導入の手法により設計・合成している。さらに、エネルギー準位の制御をもとに、フラレンをドナーに用いたBHJ型全フラレンOPVを提案している。本研究は、これまでLUMO準位の設計以外に明確な設計指針が無かったOPVのフラレン誘導体において、高性能な材料を得るための新しい知見と設計指針を提供するものである。もって博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。