

Title	Studies on Control of Backbone Orientation and Molecular Design of Copolymer Bearing Isoindigo Pigment for Organic Photovoltaics
Author(s)	井出, 茉里奈
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61771
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (井出 茉里奈)	
論文題名	Studies on Control of Backbone Orientation and Molecular Design of Copolymer Bearing Isoindigo Pigment for Organic Photovoltaics (有機太陽電池を志向したイソインディゴ色素を有する共重合体の主鎖配向制御と分子設計に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本論文は、有機薄膜太陽電池(OPV)の材料設計指針を提案するものであり、分子構造の改良により例の少ない近赤外吸収を示す高分子材料の展開を述べており、1章(緒言)、2~4章(本論)、5章(総括)で構成される。</p> <p>第1章の緒言では、本研究の背景、実際に研究されている類似化合物や先行研究例を紹介した。さらに、分子構造の制御に重要と考えられる要素を抽出し、例を交えてまとめた。</p> <p>第2章では、実際に合成したチエノイソインディゴ(TIDG)共重合体の基礎物性について報告した。青色色素のインディゴの構造異性体・イソインディゴから着想を得て、より広い吸収領域をカバーするため、強い電子受容性を持つチオフェン環を導入した新しい分子のTIDGを設計した。近赤外領域に光吸収を持ち、かつ最高占有分子軌道(HOMO)の深い低バンドギャップ共重合体を用いることで、短絡電流密度(J_{sc})と開放電圧(V_{oc})の増大を狙った。密度汎関数理論(DFT)計算で得られたTIDG基の平面性の高さ、及び高分子薄膜の結晶性と正孔移動度について言及した。</p> <p>第3章では、2章にて合成したTIDG共重合体のOPV素子特性を評価し、膜中での電荷再結合過程と素子パラメータについて解析した。併せてTIDG共重合体の近赤外領域の吸収と外部量子効率、過渡吸収分光法を組み合わせることで電荷ダイナミクスについて議論した。近赤外領域に吸収を持つTIDG共重合体は、その励起子寿命の短さから電荷分離過程と競合し、発電に寄与していないと判明したため、TIDGの特性を活かしつつも新しい分子設計が必要であると結論付けた。</p> <p>第4章では、TIDG共重合体で見出された問題の解決を目指し、新規色素・ベンゾチエノイソインディゴ(BTIDG)共重合体の設計・合成と物性評価について述べた。DFT計算から予測した分子軌道の広がりエネルギー準位、さらに側鎖と Spacer による溶解性の制御を元に、4種類のBTIDG共重合体を設計・合成した。共重合体のπ平面のサイズ調整による配向制御によってOPVに有利な配向を実現し、TIDG共重合体と比較してPCEを向上させることに成功した。さらに、配向の割合と空間電荷制限電流(SCLC)法による正孔移動度との関連を議論した。</p> <p>第5章では、TIDG共重合体、及びBTIDG共重合体について、分子設計の観点から総括を述べており、新規色素の合成から共重合体の基礎物性・太陽電池特性までを包括的にまとめた。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (井 出 茉 里 奈)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 准教授 佐伯 昭紀
	副 査 教授 三浦 雅博
	副 査 教授 茶谷 直人
	副 査 教授 木田 敏之
	副 査 教授 安田 誠
	副 査 教授 神戸 宣明
	副 査 教授 生越 専介
	副 査 教授 芝田 育也
	副 査 教授 真嶋 哲朗
	副 査 教授 安蘇 芳雄

論文審査の結果の要旨

本論文は、天然色素インディゴの構造異性体であるイソインディゴ類縁体の設計と、それをビルディングブロックとした新規 π 共役高分子の合成、および有機薄膜太陽電池素子への応用と基礎物性評価に関する研究をまとめたものである。イソインディゴのベンゼン環をチオフェン環に置換することで極めて強い電子受容性と高い π 共役平面性が得られ、例の少ない近赤外吸収高分子を実現した。太陽電池素子の評価では、通常の電流・電圧評価と外部量子収率測定に加え、過渡吸収分光法や時間分解マイクロ波伝導度法を用いて励起子および電荷キャリアダイナミクスを直接観測し、基礎光物性を検討している。また、2次元微小角X線回折(2D-GIXRD)による基板上的薄膜測定を基に高分子主鎖の π スタック配向を評価し、太陽電池変換効率や基板に垂直方向への電荷移動度との関係を議論している。得られた主な結果を次に示す。

- (1) 電子受容性基チエノイソインディゴ (TIDG) の合成ルートを開発し、3種類の電子供与性基との交互共重合体を新規に設計・合成した。従来のイソインディゴ (IDG) 共重合体と比べて吸収極大は長波長シフトし、太陽光スペクトルを広くカバーできる近赤外吸収共重合体の合成に成功した。
- (2) TIDG 共重合体 P1-P3 とフラーレン誘導體 (PCBM) のバルクヘテロジャンクション (BHJ) 混合膜の光電変換機能を、時間分解マイクロ波伝導度法を用いて評価した。その結果を基に太陽電池素子を作製・評価し、P3 で最高光電変換効率 (PCE) 1.4% を得た。光強度依存性評価から、P1 と P3 ではバルク電荷再結合の寄与が大きい一方で、P2 ではその寄与がほとんどないと分かった。しかし、P2 は TIDG 共重合体の中で最も低い電流値を示し、近赤外領域の外部量子収率スペクトル低下が観測された。過渡吸収分光測定から、P2 の一重項励起子の寿命が P1, P3 や他の一般的な共役高分子と比較して極端に短く、励起子失活と電荷分離過程が競合していることが判明した。
- (3) TIDG 共重合体で得られた知見を元に、IDG と TIDG を組み合わせた非対称ベンゾチエノイソインディゴ (BTIDG) 基を合成し、弱電子供与体との共重合体を合成した。溶解度・エネルギー準位 (バンドギャップ)・分子骨格 (チオフェンスペーサー) を複合的に最適設計した結果、太陽電池素子の PCE を 4.2% に向上させることに成功した。2D-GIXRD における結晶構造解析で求めた Face-on 配向度と PCE および基板垂直方向のホール移動度に関係があることを示した。

以上のように、強電子受容性基であるチエノイソインディゴを基盤とした新規 π 共役高分子を設計・合成し、太陽電池性能と光電子物性や膜物性を研究することで、エネルギー準位・化学構造・高分子主鎖配向・膜形態が素子性能に与える効果を明らかにするとともに、新たな機能性高分子材料の開発に向けた設計指針を提案した。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。