

## 論文の要旨

## 題目 Development of Organic Photovoltaic and Fluorescent Materials Based on Characteristics of Silicon and Tin Elements

(ケイ素およびスズ元素の特長を活かした有機太陽電池および発光材料の開発)

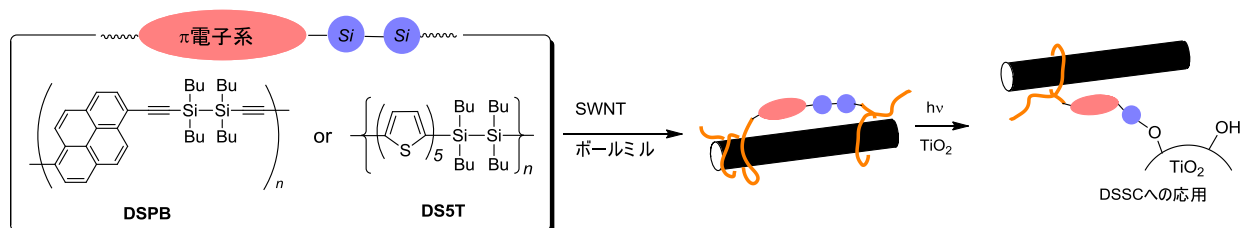
氏名 田中 大樹

## General Introduction

ケイ素やゲルマニウム、スズなどの後周期 14 族元素を含む $\pi$ 共役系は、14 族元素置換基の $\sigma$ 軌道と $\pi$ 軌道間の相互作用による共役の伸長 ( $\sigma$ - $\pi$ 共役) や、 $\sigma^*$ 軌道と $\pi^*$ 軌道の相互作用による LUMO レベルの低下 ( $\sigma^*$ - $\pi^*$ 共役)、光反応性を示すことが報告されており、これらの電子的・化学的特長を活かした有機半導体材料や有機-無機ハイブリッド材料の開発が行われている。一方、有機半導体素子は、軽量・柔軟で安価に製造可能であることから盛んに研究されている。特に近年、再生可能エネルギーへの関心の高まりから、有機材料を活性材料として利用した光電変換素子である色素増感太陽電池 (DSSCs) やバルクヘテロ接合 (BHJ) 太陽電池に注目が集まっている。これらの素子に用いられる有機材料は、長波長領域に幅広い吸収帯を持つことや、素子内で有効に機能するために HOMO と LUMO のエネルギーレベルがある条件を満たすことが求められている。また、DSSC においては、有機材料を無機酸化物表面に固定するための官能基を持たせる必要がある。このような観点から、本論文では、後周期 14 族元素の中でもケイ素とスズに着目し、これらの電子的・化学的特長を活かした機能性材料の開発を目的とし、ケイ素またはスズ置換有機化合物の合成、それらの機能の調査、有機半導体素子への応用を行った。

Chapter 1. Hybridization of Carbon Nanotubes with Si- $\pi$  Polymers and Attachment of Resulting Hybrids to TiO<sub>2</sub> Surface

$\pi$ 電子系と Si-Si 結合の繰り返しからなる有機ケイ素ポリマーは、酸化チタン存在下で光照射することで、酸化チタン表面の Ti-OH 基と光励起された Si-Si 結合が反応し、化学的に安定な Si-O-Ti 結合を形成してポリマーが固定されることが知られている。また、このポリマー修飾酸化チタンは DSSC の光電極として応用が可能であり、Si-O-Ti 結合の安定性に由来する耐久性に優れる DSSC 素子の開発につながる結果として期待できる。一方、単層カーボンナノチューブ (SWNT) は優れた電気的・熱的性質を有する炭素材料であるが、不溶不融であるため加工性に乏しく、応用上の障害の一つになっている。SWNT を可溶化するための研究は数多くなされており、その中でも多環芳香族系有機化合物と SWNT の相互作用を利用した可溶化法は、SWNT と有機化合物の性質を併せ持つハイブリッド材料の創出が期待できる手法である。そこで、SWNT を可溶化するための有機材料としてオリゴチオフェンまたはピレンからなる $\pi$ 電子系と Si-Si 結合からなる有機ケイ素ポリマー (それぞれ **DS5T**, **DSPB**) を採用し、SWNT とのハイブリッド材料を調製した (下図)。

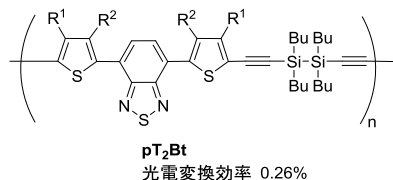


ボールミルを用いてポリマーと SWNT を物理的に混合することで、有機溶媒に可溶なポリマー

/SWNTハイブリッドが得られ、NIR-UV スペクトル測定およびSEM 観察からハイブリッド中に SWNT が存在することが確認できた。また、ポリマー/SWNT ハイブリッドの蛍光スペクトル測定では、ポリマー単体のものより蛍光強度が減少しており、光励起されたポリマーから SWNT へのエネルギー移動または電子移動による消光が起こることも確認された。さらに、Si-Si 結合の光反応性を利用して、**DS5T**/SWNT ハイブリッド (**T2M-5**) を酸化チタン表面に固定し、**T2M-5** 修飾酸化チタンを合成した。これを DSSC に応用すると、SWNT の優れた電子輸送特性に起因すると思われる光電流の増加が起こり、**DS5T** 修飾酸化チタン電極を用いた DSSC (0.11%) より 3 倍以上高い光電変換効率 (0.39%) を示した。

## Chapter 2. Synthesis of Disilanylene Polymers with Donor-Acceptor-Type $\pi$ -Conjugated Units and Applications to Dye-Sensitized Solar Cells

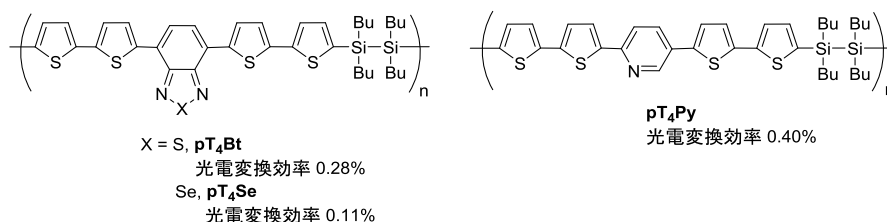
**DS5T** の DSSC 増感色素への応用が以前報告されているが、 $\pi$ 電子系が単純なオリゴチオフェンであるため短波長領域に光吸収を示し光電流が小さいために光電変換効率はあまり高いものではなかった。そのため、光電変換効率向上のためにより長波長領域に幅広い光吸収を示す有機ケイ素ポリマーを設計する必要がある。長波長領域に光吸収を有する有機化合物の設計指針として、電子豊富なドナーと電子不足なアクセプターを組み合わせたドナー-アクセプター (D-A) 型構造を採用するというものがある。D-A 型構造にすることで、ドナーとアクセプターの相互作用によりバンドギャップが減少して長波長領域に吸収を持つだけでなく、各ユニットの組み合わせを種々検討することで電子状態の制御が容易になる特長を有している。そこで、ドナーとして電子豊富な芳香環であるチオフェン、アクセプターとして強い電子求引性を有するベンゾチアジアゾールを持つ D-A 型  $\pi$ 電子系と Si-Si 結合からなる新規 D-A 型有機ケイ素ポリマー **pT<sub>2</sub>Bt** を合成し、DSSC への応用を行った (下図)。



UV スペクトル測定から、**pT<sub>2</sub>Bt** の吸収極大波長は **DS5T** より大きく長波長シフトし、ブロードな吸収帯を示すことが明らかになり、D-A 構造導入の効果がはっきりと表れていた。また、光反応により **pT<sub>2</sub>Bt** を酸化チタンに固定し、DSSC に応用すると光吸収の長波長シフト・ブロード化の効果により光電流が大きく増加し、それにともない光電変換効率が向上することが明らかになった。

## Chapter 3. Synthesis of Donor-Acceptor Type New Organosilicon Polymers and Their Applications to Dye-Sensitized Solar Cells

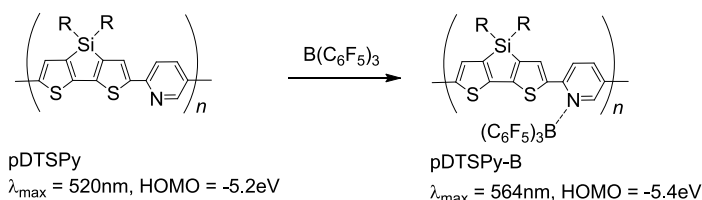
Chapter 2 において、有機ケイ素ポリマーの  $\pi$ 電子系に D-A 型構造を導入することで DSSC の高性能化に成功したため、さらに長波長領域に吸収帯を有する D-A 型有機ケイ素ポリマーの合成と応用に取り組んだ。すなわち、ドナーとしてビチオフェン、アクセプターとしてベンゾカルコゲナジアゾールまたはピリジンを含み、共役系がさらに拡張した D-A 型拡張  $\pi$ 電子系有機ケイ素ポリマー **pT<sub>4</sub>Bt**, **pT<sub>4</sub>Se**, **pT<sub>4</sub>Py** を設計・合成した (下図)。



これらのポリマーの吸収極大波長は、**pT4Bt**, **pT4Se** については共役系拡張の効果により、Chapter 2 で述べた **pT2Bt** の吸収よりさらに長波長シフトしていることが明らかになった。一方、**pT4Py** ではピリジンの電子求引性があまり強くないことと共役系の平面性が若干低いことから、**DS5T** と同程度の吸収極大波長を示した。また、これらのポリマーを DSSC に応用すると **pT4Py** の光電流が最も大きく、光電変換効率も最高の値を示した。ピリジンは無機酸化物表面に吸着することから、**pT4Py** においては、光反応による Si-O-Ti 結合形成とピリジンユニットによる吸着が同時に起こり、酸化チタンへ効率的に電子注入がなされたため光電流増加に由来する変換効率向上が達成されたと考えられる。

#### Chapter 4. Synthesis and Optical and Photovoltaic Properties of DithienosiloleDithienylpyridine and Dithienosilole-Pyridine Alternate Polymers and Polymer-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Complexes

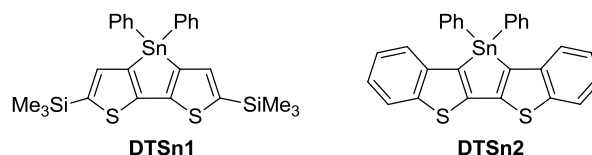
バルクヘテロ接合 (BHJ) 太陽電池は、共役系ポリマーとフラーレン誘導体の混合物薄膜を活性層とする有機太陽電池であり、BHJ 太陽電池材料には光電流増加のため可視光領域での幅広い光吸収を持ち、素子の起電力向上のためポリマーの HOMO エネルギー準位が低いことが求められている。この要求を満たすために用いられるポリマーの基本骨格の一つとして、ビチオフェンのβ,β'-位をケイ素で架橋したジチエノシロール (DTS) がある。DTS は架橋構造による共役の拡張だけでなく、HOMO レベルが比較的低いことから高起電力太陽電池材料の骨格に広く用いられている。また、π電子系に Lewis 塩基性ユニットであるピリジン窒素が存在すると、Lewis 酸との錯形成により電子状態が変化し、低バンドギャップ化、HOMO レベル低下が同時に起こることも報告されている。これらの知見から、HOMO レベルが低い DTS とピリジンからなる有機ケイ素ポリマー **pDTSPy** を合成し、さらに Lewis 酸として働く有機ホウ素化合物との錯体 **pDTSPy-B** を調製し高起電力太陽電池材料としての展開を検討した (下図)。



期待通り、**pDTSPy** は、錯形成により吸収帯の長波長シフト・ブロード化をおこし、同時に HOMO レベルの低下を示した。また、**pDTSPy** と **pDTSPy-B** を BHJ 太陽電池に応用すると、錯形成による HOMO レベルの低下に対応して、**pDTSPy-B** の方が高い起電力を示した。

#### Chapter 5. Synthesis, Optical Properties, and Crystal Structure of Dithienostannole

ビチオフェンをヘテロ元素で架橋した骨格であるジチエノメタロールは、架橋元素の特長に基づく様々な機能を発現するため、機能性材料の骨格として興味を持たれる構造である。14 族元素では、ケイ素、ゲルマニウムのジチエノメタロールである DTS、DTG については合成・物性・機能が報告されているのに対して、スズ架橋体であるジチエノスタノール (DTSn) については合成のみ報告されている。そこで、DTSn の特性を明らかにすることを目的で、下図に示す DTSn を合成して発光機能の評価を行った。



モデル化合物の DFT 計算から、架橋元素が異なるにもかかわらず、DTSn の電子状態はケイ素およ

びゲルマニウム類縁体である DTS や DTG とほぼ同じであることが予想された。また、DTSn の UV および蛍光スペクトルの極大波長は DTS、DTG とほぼ同じ値を示し、DFT 計算の予想を支持する結果となった。しかし、**DTSn1** の発光挙動はこれまでの DTS、DTG および **DTSn2** と大きく異なり、溶液・固体いずれの状態でも強い蛍光を示す DTS、DTG および **DTSn2** とは対照的に、**DTSn1** は結晶状態でのみ蛍光を示す結晶化誘起増強蛍光 (CIEE) を示した。**DTSn1** は、結晶状態でスズ上のフェニル基が分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用により固定されていることが X 線結晶構造解析から明らかになり、これが CIEE 特性を発現した理由であると考えられる。

## Summary

以上の研究から、Chapter 1 では、光反応性を示す有機ケイ素ポリマーと SWNT をハイブリッド化することで、SWNT を可溶化するだけでなく、光反応によりハイブリッドを酸化チタン表面に固定して、ハイブリッド修飾酸化チタンを調製することが可能であった。また、ハイブリッド修飾酸化チタンを DSSC に応用すると、SWNT の電子的性質を反映して光電流が増加し、DSSC を高性能化することに成功した。また Chapter 2、3 において、有機ケイ素ポリマーの $\pi$ 共役系を種々検討することで DSSC の高性能化が可能であることを示した。この結果は、耐久性に優れる DSSC 素子の開発につながる知見であると考えている。Chapter 4 では、DTS の電子的特長と、ピリジン-ホウ素の錯形成を利用した HOMO レベルの低いポリマー材料を合成し、高起電力 BHJ 太陽電池材料の分子設計指針の一つを与える結果が得られた。Chapter 5 では、新規スズ架橋ピチオフェン誘導体の合成・物性評価を行い、CIEE 特性を示すことを明らかにし、その原因について考察した。CIEE は報告例の少ない珍しい現象であり、チオフェン系化合物では本研究が初めての報告例である。

これらの結果は、機能性材料開発におけるケイ素やスズ元素の特長の活用が、高機能性材料の創出・新機能の発現に非常に有用な手法であることを示すものである。