

# 博士論文概要

## 論文題目

Charge-Transporting Nitroxide Radicals and  
Their Application to Organic Electronic Devices

電荷輸送性ニトロキシドラジカル分子の  
有機電子デバイスへの応用

申請者

Fumiaki	Kato
加藤	文昭

応用化学専攻 高分子化学研究

2009年 12月

レドックス活性な有機分子は、酸化防止剤、光安定剤、有機化合物の酸化反応触媒、センサー、導電材料などに用いられている。導電材料などへの応用における電荷輸送機構は、中性ラジカルまたは荷電ラジカルの電圧印加による生成、自己電子交換反応の繰り返しによる電荷の伝播によるものと考えられる。さらに、溶液中においては物理拡散、アモルファス薄膜中では電荷のホッピングによる拡散をとみなすと理解されている。ここ数年、色素増感太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell: DSSC)や有機薄膜太陽電池、有機発光ダイオード(Organic Light Emitting Diode: OLED)、有機メモリーなどの有機電子デバイスの研究および実用化が盛んになされており、それにともない電荷輸送を担うレドックス活性な有機分子に対し、より高い電荷輸送能や耐久性などの要求が高まっている。Grätzelらの提示したDSSCは有力な次世代の光電変換デバイスの一つとして期待されている。Grätzel型DSSCにおいてレドックスによる電荷輸送媒体として主にヨウ素が用いられているが、色素との電位のミスマッチから新しい電荷輸送媒体の創出が求められている。また、次世代のディスプレイおよび照明として期待されるOLEDなどにおける電荷輸送では、アリアルアミン分子を中心に一部実用化されているものの、その電荷輸送過程での電子スピンについての考慮はなく、いわゆる無機磁性材料におけるスピントロニクスへの展開と類似した試みは全くなされていない。

本論文はこのような背景のもと、新しい電荷輸送材料の創製およびそれらを用いた有機電子デバイスへの展開を目標とし、電荷輸送を担う分子としてレドックス活性かつ室温大気下で容易に取扱可能なニトロキシドラジカルに着目した。これまで研究対象とされてきた電荷輸送性有機分子はいずれも中性状態で閉殻電子構造を有するのに対し、ラジカル分子は中性状態で半占有軌道上に不対電子を有する開殻電子構造をもち、その一電子酸化状態である閉殻カチオンと不対電子の交換が電荷輸送過程となり得ると申請者は着想した。ラジカル分子のレドックスによる電荷輸送能を機能の基として抱え、ラジカル分子の分子設計により反応電位や反応速度を制御して、電荷輸送能自身や電極などとの界面での反応性向上、また不対電子に由来する有機磁性から発現される電子スピン物性、スピン分極電流などの新しい現象の観測に挑戦した。また、溶液、ゲルおよび薄膜など種々の状態での電荷輸送を活用して、DSSCやスピン整流素子などの電子デバイスへのラジカル分子の応用可能性を議論した。

本論文は7章から構成されており、1章は序論、2および3章では2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド(TEMPO)およびその誘導体の溶液状態での電荷輸送能に着目し、ヨウ素に代わる電荷輸送媒体としてDSSCへ適用した。4章では、ラジカル分子を高分子へ拡張しゲル状態での電荷輸送に着目するとともに、光励起した色素を再生可能なn型ないしp型ポリマーと組み合わせた光応答性のゲル電極を作製し、全有機型DSSCへ挑戦した。5および6章では、ポリアリー

ルアミンおよびニトロキシドラジカルを置換したポリフェニレンビニレンを合成し、そのホール注入・輸送特性からアモルファス薄膜での電荷輸送能を評価した。また、電荷輸送能の磁場依存性を観測し純有機アモルファス薄膜での磁気抵抗効果を実現した。7章では以上の成果を取りまとめ、将来展望について述べた。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本論文で扱うラジカル分子について、その位置づけおよびレドックス活性種としての動作機構について簡潔に述べた。また、現在広く研究されている有機電子デバイスを研究背景とともに概説し、それに用いられるポリマーをはじめとする有機材料について分子設計と理論的背景および最近の研究動向について未解決点とあわせ言及した。本研究の対象となる有機電子デバイスについては、DSSCおよびOLEDを中心に取り纏め、磁気抵抗素子のようなスピン分極素子についても概説した。

第2章では、TEMPOおよび酸化還元電位の異なる誘導体を電荷輸送体として適用したDSSCについて記述した。特に本章では、出力電圧に相当する開放電圧向上を目指し、色素の酸化還元電位により近い電位をもつラジカル誘導体を用いて、酸化還元電位と開放電圧の相関について議論した。TEMPOの4位への電子求引基の導入により酸化還元電位は貴にシフトし、これら誘導体を電荷輸送媒体としたDSSCでは、酸化還元電位のシフトにともない開放電圧が上昇したものの、短絡電流値は減少するトレードオフの関係を示した。また、色素と誘導体の電位差が0.2 V以下となると色素再生能が低下し、発電特性が著しく低下した。TEMPO誘導体のDSSCへの適用可能性を示すとともに、ヨウ素と比較しより高い酸化還元電位をもつラジカルを用いることで、色素の酸化還元電位とのミスマッチが解消され開放電圧が増加するという特性向上への指針を示した。また、ラジカルポリマーのゲルを電荷輸送媒体とし、電解液を擬固体化することで電解液の蒸散が抑制可能となることや、ヨウ素で問題とされている電極金属の腐食がニトロキシドラジカルでは生起しないことも実証した。

第3章では、より高い反応活性をもつニトロキシドラジカル誘導体2-アザアダマンタン-N-オキシル(AZA)を電荷輸送体として選択した。DSSCにおいて反応性高いAZAにより色素再生能を向上させ、発電特性、特に短絡電流値の増大を目的とした。TEMPOと比較し一桁高い電極反応速度( $10^0$ 桁 cm/s)、20倍の触媒活性をもつAZAを用いたDSSCでは、短絡電流値  $5 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧で  $0.86 \text{ V}$ 、変換効率  $3.2 \%$ を達成しTEMPO電解液を用いた場合と比較し約1.6倍の発電特性を示した。また、インピーダンスによる反応抵抗解析から、電極反応抵抗および逆電子移動の低下が示され、電荷輸送媒体の反応性向上による高い色素再生能をはじめて明らかにした。

第4章では、ラジカル分子が色素の蛍光を消光することに着目、色素励起電子を授受しアニオンへと還元されるn型ポリマーないし光酸化された色素カチオン

を還元する p 型ポリマーを用いた光増感電極を作製、それぞれ p および n 型電荷輸送媒体と組み合わせ、全有機型 DSSC の創出を目指した。光吸収・電荷分離を担う色素と電子授与体となる n 型ないし電子供与体となる p 型のラジカルポリマーの組み合わせを、蛍光消光実験より選定し素子作製に供した。インドリン有機色素(D131)、n 型ラジカルポリマーであるポリ(ガルビノキシスチレン)および溶液系 p 型電荷輸送媒体として TEMPO 電解液(アセトニトリル)から成る全有機型 DSSC は、ポリ(ガルビノキシスチレン)と TEMPO の酸化還元電位差に相当する開放電圧(約 1 V)を示した。一方で短絡電流値は  $\mu\text{A}$  桁と低くとどまり、ゲル膜の電荷輸送能向上および比表面積の増大の必要性が示唆された。また、D131 と p 型ラジカルポリマーである TEMPO 置換ポリアクリルアミドおよび溶液系 n 型電荷輸送媒体としてメチルビオロゲン水電解液を用いた全有機型 DSSC は、開放電圧が約 0.6 V、短絡電流値は  $\mu\text{A}$  桁であった。重金属や高温、高真空の作製工程を必要としない全有機型 DSSC をはじめて作製し、その発電能を実証した。

第 5 章では、ホール輸送性ラジカル分子のポリ{4-[*N-t*-ブチル-*N*-(*t*-ブチルジメチルシリロキシ)アミノ]トリフェニルアミン-*alt*-5-ヘキシロキシ-1,3-フェニレンビニレン}を合成し、OLED のホール注入・輸送層として応用した。ニトロキシドラジカルと同様に室温大気下で安定に取り扱い可能なポリアリールアミニウムカチオンラジカルも合成し、評価した。合成したポリマーは、UV-可視吸収、蛍光スペクトル、各種電気化学測定から電子状態を明らかにした。ニトロキシドラジカルを置換したポリフェニレンビニレンをホール注入・輸送層、アルミノキノリンを発光層とした OLED では  $500 \text{ cd/m}^2$  の発光を示し、ラジカル分子が OLED におけるホール注入・輸送層として有用に作動していることを示した。

第 6 章では、ラジカルの持つ不対電子、およびそのスピン多重度と電荷輸送能の相関を明らかにするため、非磁性電極であるインジウム錫酸化物半導体(ITO)と金を用いた素子を作成し、極低温磁場下での単層素子の抵抗値変化を測定、磁気抵抗効果の発現を目指した。スピン量子数  $1/2$  の *N*, *N*-ビス(4-メトシキフェニル)-*N*-4-(*N'*-*t*-ブチル-*N'*-オキシアミノ)フェニルアミン(モノラジカル)および  $2/2$  の *N*-{4-(*N'*-*t*-ブチル-*N'*-オキシアミノ)フェニル}-*N*-(4-メトシキフェニル)-4-(1-オキシル-3-オキシド-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリン-2-イル)フェニルアミン(ダイラジカル)をそれぞれ合成し、電子状態を明らかにした。モノラジカルの単層素子では、抵抗値の磁場依存性は認められなかったが、三重項ダイラジカルから成る素子では外部磁場印加にともない抵抗値が減少する負の磁気抵抗効果を示した。純有機強磁性ラジカル分子のアモルファス状態での電荷輸送において、その電子スピン状態の直接的な影響を実証しラジカル分子の有機スピントロニクスへの応用可能性を示した。

第 7 章では、ラジカル分子を種々の有機電子デバイスへ応用し、そのそれぞれの応用可能性を明らかとした本研究を基に、その将来展望について言及した。