

# 博士論文審査報告書

## 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

2010年 2月

レドックス活性な有機分子は導電材料などとしての適用が幅広く検討されており、有機エレクトロニクスを支える新たな物質群として期待されている。これら分子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位印加による生成、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まなうと理解されている。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、それにとまな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複合機能の発現などに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 においては、レドックスによる電荷輸送媒体としてヨウ素が用いられているが、光電変換効率をより高めるため、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、アリー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のが現状である。

このような背景のもと、新しい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を力点とし、有機電子デバイスへの適用を指向した成果を議論し、とりまとめたのが本論文である。特に、ラジカルの酸化還元が一電子のみの移動からなる迅速な反応であること、電子スピンを有することからその電荷輸送において磁氣的機能付加が可能なことに着目した点は独創的であり、ラジカル分子を電子デバイスへ適用する一つの指針となりうる成果である。

以下、各章の要点および評価を述べる。

第 1 章では、申請者が本論文で用いている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要領よく述べられている。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ており、特に申請者が主に適用するデバイスである DSSC、OLED およびスピン分極素子について力点を置いた構成となっている。

第 2 章では、室温大気下で安定に取り扱い可能なテトラメチルピペリジン-1-オキシル(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た DSSC について、その考え方と評価結果がまとめられている。DSSC の出力電圧に相当する開放電圧の向上を目指し、用いた色素分子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合成し、それらラジカル分子の酸化還元電位と作製された DSSC の開放電圧の相関について議論されている。TEMPO 分子の 4 位へ電子求引基を導入することにより酸化還元電位は貴に

移動し、それら分子を電荷輸送媒体とした DSSC では、その酸化還元電位のシフトにともない開放電圧も増加することを明らかにしている。一方、短絡電流値は減少する相殺関係も認め、色素還元過程における電荷注入の改善が必要と問題提起している。この結果は、色素と TEMPO 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、発電特性が損なわれた知見からも考察されており、DSSC の特性向上への課題を明確にした成果と言える。また、ラジカルポリマーのゲルを電荷輸送媒体として試験もしており、電解液蒸散の回避を示唆した点は波及するところが大きい。

第 3 章では、電圧上昇と電流減少の相殺関係の解決を目指す一つの方法論として、より高い反応活性をもつニトロキシドラジカル誘導体であるアザアダマンタンオキシル(AZA)に着目した実験結果をまとめている。短絡電流値 5 mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧で 0.86 V、変換効率 3.2 %を達成し、TEMPO 電解液を用いた DSSC の性能と比較し 2 倍近い発電特性の向上に成功している。0.8 V を超えた開放電圧は既報と比較して最高値であり、変換効率も同条件下で作製した Grätzel 型 DSSC のその 2 倍近い値である。AZA の特性評価では、電気化学計測、ESR 分光、反応抵抗のインピーダンス解析から集電極との電子授受速度および自己電子交換反応速度が AZA 分子で極めて大きいことが実証され、この高い反応活性が DSSC 特性の著しい向上につながったことを明らかにしている。高出力 DSSC 作製の一つの指針として極めて意義深い。

第 4 章は、ラジカル分子が色素の蛍光を消光できることを起点として、ラジカルポリマーと色素分子から光増感電極をはじめて作製し、その基礎的な性能、データから全有機型の DSSC の可能性を提案した内容である。ラジカルポリマーのゲル、色素分子および電荷輸送媒体すべてが純有機材料から構成されており、p および n 型のラジカルポリマーのもつ特徴を活かした光電変換素子である。インドリン系色素と 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)、ポリアルキルピオローゲンおよび p 型の TEMPO 電荷輸送媒体の溶液からなる全有機型 DSSC は、p と n 型物質の酸化還元電位差に相当する開放電圧である約 1 V を観測しているが、これは次世代の発電デバイスとしての可能性を拓くものである。また、ゲル層が n 型から p 型ラジカルポリマーであるポリ(TEMPO アクリルアミド)へと変更されたいわば逆の構成の光電変換素子も作製しており、一般性ある実験結果を得ている。これらは全て有機化合物から成る太陽電池の可能性を切り拓く成果と言える。

第 5 章では、ホール輸送性のラジカルポリマーを新しく合成し、OLED のホール注入および輸送層としてそれらの性能を検討している。バンドギャップ広い高分子主鎖としてポリフェニレンビニレン誘導体に着目し、溶媒溶解性があり湿式法で成膜可能となるようアルキル置換された構造を分子設計している。二つのホルミル基をもつモノマーおよびビストリフェニルホスホメチル二臭化ベンゼンをそれぞれ数ステップで収率高く合成し、Wittig 反応にて重縮合し、前駆体ポリマーを得て構造を同定した後、脱保護および化学酸

化を経てニトロキシドラジカルポリマーへと効率よく誘導している。電気化学測定および分光学的特性を適切に議論した後、ラジカルポリマーから成る単層素子を作製して、高い電荷輸送性を実証している。さらにラジカルポリマーをホール注入・輸送層として作製した OLED では輝度  $500 \text{ cd/m}^2$  の発光に成功している。新しいホール注入・輸送材料としての有機高分子の一つの要件を明らかとした意義深い成果である。

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について、非磁性電極を用いたラジカル単層素子の磁気抵抗効果の発現より踏み込んだ知見をまとめている。まずスピン量子数の異なるラジカル分子をそれぞれ設計、合成しており、構造同定および電子状態はしっかりと捉えられている。モノラジカル分子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一方、三重項ダイラジカル分子から成る素子で外部磁場印加にともなう抵抗値の減少を観測し、いわゆる負の磁気抵抗効果を純有機アモルファス薄膜においてはじめて達成している。ラジカル分子による電荷輸送においてその電子スピン状態との相関を実証し、有機スピントロニクスへの応用展開を提案しており極めて高く評価できる。

第 7 章では、申請者らが取り組んだラジカル分子を有機電子デバイスへ適用し、可能性を明らかとした本研究をもとに、有機機能材料としての将来展望をまとめている。

以上述べてきたように、本論文は酸化還元活性なラジカル分子を新たに合成し、各種有機電子デバイスへ展開する要件と指針をまとめたもので、機能高分子材料の化学において新しくかつ重要な知見と言える。特に、次世代の光電変換デバイスの提示につながるラジカル分子から成る有機太陽電池、電荷輸送と磁気特性の複合物性の実証は、有機電子デバイスの新たな領域を開拓する結果と評価できる。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2010 年 2 月

審査員 (主査) 早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学) 西出 宏之  
早稲田大学 教授 博士(工学)早稲田大学 本間 敬之  
早稲田大学 准教授 博士(工学)早稲田大学 小柳津 研一  
Massachusetts大学 教授 Ph.D. (New York州立大学)

Kenneth R. Carter