

蛍光性部位を有する TTF 複合分子の光機能性

(阪府大院理¹・阪府大院工²・分子研³・総研大⁴・東大院新領域⁵・JST-CREST⁶) ○藤原秀紀¹・林定快¹・笹部圭祐¹・辻本啓次郎¹・中澄博行²・古川貢^{3,4}・中村敏和^{3,4}・内田隆介⁵・松崎弘幸⁵・岡本博^{5,6}

【序】我々はこれまで、伝導性と光機能性が融合した新しい機能性物質の開発を目指し、ベンゾチアゾールやフルオレンなどの強い蛍光性を有する光応答性部位を、TTF 誘導体に導入した複合分子の開発を行い、その各種機能性などについて検討を行ってきた。今回、ベンゾチアゾール(BTA)を付加させた TTF 複合分子 1 の単結晶試料について、顕微反射吸収分光測定や光伝導測定、時間分解発光分光測定などの各種光物性測定を行ったので、その詳細について報告する。また、カルボキシル基を有する誘導体 2, 3 を用いた色素増感太陽電池の作製を行い、その太陽電池特性の測定を行ったので、あわせて報告する。

【結果と考察】ドナー分子 1 の単結晶試料は、塩化メチレン/エタノールから再結晶することにより作製した。図 1 に示すように、分子 1 は結晶中において a 軸に沿って head-to-head 型で分子横方向に 1 次元の配列を形成している。EDT-TTF 部位間には硫黄原子同士の接触がいくつか存在し、その方向の重なり積分値を計算すると、EDT-TTF の HOMO 間は 7.4×10^{-3} 、BTA 部位の LUMO 間は 0.2×10^{-3} であった。よって、この単結晶の a 軸方向には伝導パスが存在すると考えられる。この単結晶試料に対し、コールドフィルターで赤外部をカットした白色光 (0.3 W/cm^2) を照射すると、照射前の $\sigma = 0.7 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ から照射中の $\sigma = 2.6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ へと伝導度の急激な増加が見られ、光電流の発生が観測された。この単結晶試料に対し、顕微反射吸収分光測定および、光伝導測定を行った。

入射光の偏光の向きを分子の積層軸である a 軸に対し垂直にした場合の室温における反射率を顕微反射分光測定し、K-K 変換により求めた吸収スペクトルを図 2 に示す。3.5 eV 付近の大きな吸収は BTA 部位による分子内遷移であり、2.2 eV 付近の吸収は CT 遷移によるものだと考えられる。これらの遷移を光励起した場合の挙動を詳しく調べるため、ストリークカメラを用

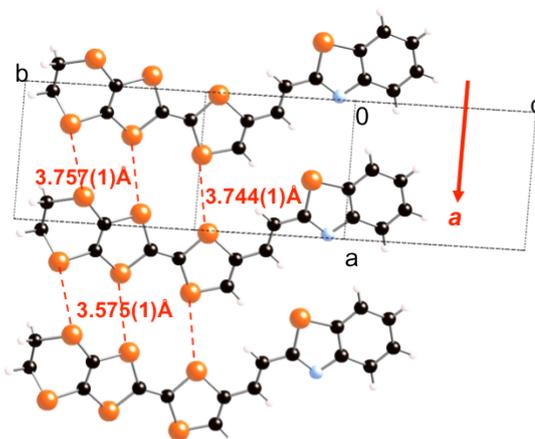
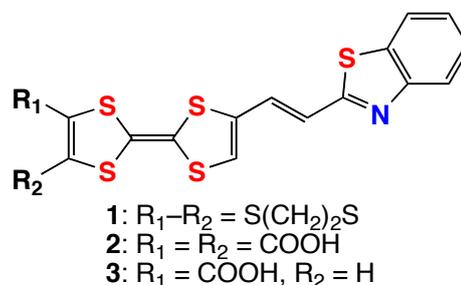


図 1 分子 1 の配列様式

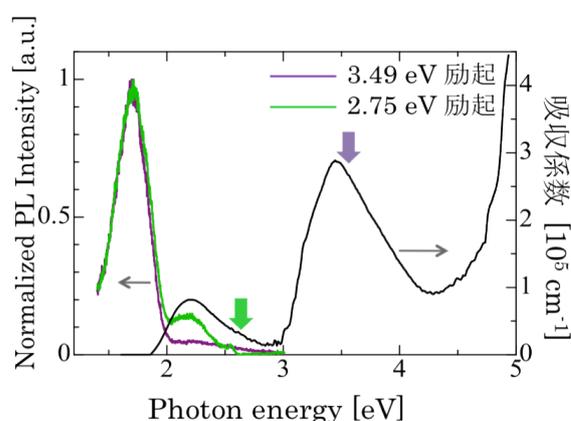


図 2 分子 1 の単結晶試料の吸収スペクトルと発光スペクトル ($E \perp a$ 軸)

いた時間分解発光測定を行った。まず CT 遷移を励起した場合 (2.75 eV)、2.2 eV 付近の弱いピークと、1.8 eV 付近の強いピークが見られた。2.2 eV 付近のピークは吸収スペクトルの CT 遷移のピーク位置と一致する。このことから、1.8 eV 付近の強いピークは、励起後、格子緩和によって緩和した CT 状態からの発光であり、2.2 eV 付近の弱いピークは格子緩和をしない CT 状態からの発光であると考えられる。次に、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合 (3.49 eV)、CT 遷移を励起した場合と同様の 2 つの構造が見られた。よって、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合においても、非常に早く CT 状態が生成されることがわかった。これら 2 つの励起を比べると、CT 遷移を励起した場合に比べて、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合の方が、格子緩和した CT 状態からの発光の割合が大きく、格子緩和した状態に転換しやすいことが判った。

Xe ランプおよびレーザー光を励起光源とし、a 軸方向の 2 端子間 (端子間距離: 150 μm) に 100 V を印加しながら、光励起時に端子間に流れる電流値を測定した。図 3 にその光伝導度の励起光波長依存性を示す。吸収スペクトルと比較すると、光伝導は CT 遷移を励起した場合には生じるが、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合には著しく減少しているのが判る。発光測定で見られたように、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合には、生成した CT 状態が格子緩和する割合が大きいため、その結果、積層方向のトランスファーエネルギーが減少して、キャリアの移動が阻害されたのではないかと考えられる。

一方、色素増感太陽電池(DSSC)への応用のために、カルボキシル基を有する誘導体 2, 3 の合成を行い、それらの分子を色素として用いた色素増感太陽電池の動作の検討を行った。DMSO 中における UV-Vis 吸収スペクトルを測定した所、分子 2, 3 共に、480 nm 付近を中心としたブロードな CT 吸収帯を示した。分子 2, 3 を DMF に溶解させた溶液を用いて、色素増感太陽電池の作製を行った。FTO 導電性ガラス基板にスクリーン印刷法により酸化チタン電極を作製し、分子 2, 3 を吸着後、電解質には $\text{I}_2/\text{LiI}/\text{DMPII}$ を用い、白金対極電極を重ね、AM1.5, 100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射下での特性を測定した所、どちらの分子においても太陽電池特性が観測された。その IPCE スペクトルを図 4 に示す。両分子とも CT 吸収を中心とする比較的低い吸光度を有する領域において、光電変換特性が見られた。分子 2 と 3 を比較すると、カルボキシル基を 2 つ置換した分子 2 の方が、より高い量子効率を示し、 $V_{\text{oc}} = 0.22 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 1.42 \text{ mA}$, $\text{ff} = 0.51$ であり、その量子効率は 0.16% 程度であった。

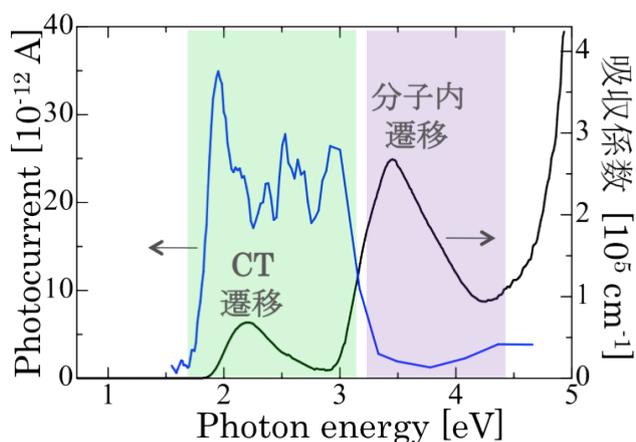


図 3 分子 1 の単結晶試料の吸収スペクトルと光伝導度スペクトル

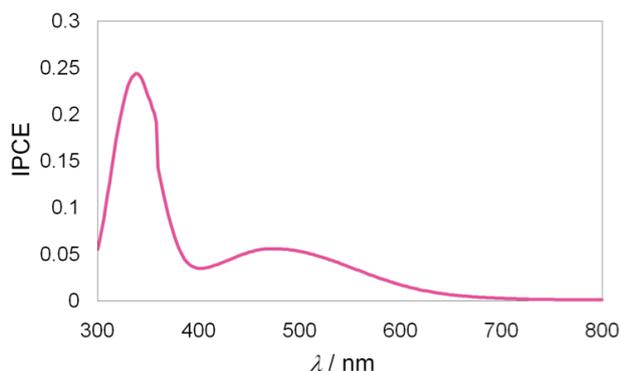


図 4 分子 2 を用いた DSSC の IPCE スペクトル