

TCNI をドナーとする新規有機 CT 結晶の合成

Synthesis of novel organic CT crystal employing TCNI as a donor

○安原大智¹, 松井 淳¹, 吉田 司¹ (ROEL, 山形大¹)

○Taichi Yasuhara, Jun Matsui and Tsukasa Yoshida (ROEL, Yamagata University)

E-mail:yoshidat@yz.yamagata-u.ac.jp

1. 目的

色素増感太陽電池、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は電荷分離のために必然的に大きな電圧損失を生じる。我々は、有機電荷移動錯体結晶を単一吸収層として用いる太陽電池を実現することで、有機太陽電池の高電圧化を目指している。本研究では、1,3-bis(dicyanomethylidene)indan (TCNI)と 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride (MV)から成る新規 CT 錯体結晶の創出を試みた。

2. 実験

TCNI と MV の 1:1(モル比)混合エタノール溶液から溶媒を室温でゆっくり蒸発させることで混合結晶を得た。UV-Vis 吸収スペクトルと XRD パターンを測定した。TCNI と MV の HOMO-LUMO 準位をサイクリックボルタンメトリーにより評価した。

3. 結果および考察

TCNI は極性が低い溶媒中では無色の TCNIH₂ であるが、極性溶媒中では脱プロトン化し、5員環の π 共役システムが広がるため青色の TCNIH⁻ アニオンになる (Fig. 1)。TCNI と MV の混合結晶は光沢のある黒色であり、エタノール溶液から再結晶化した TCNI 粉末には見られない光吸収を近赤外領域に示した (Fig. 2, 3)。また、TCNI にも MV にも帰属されない XRD パターンを示したことから、新たな有機塩が形成した。

TCNIH⁻ の酸化(疑可逆)と還元(可逆)反応は +0.95 と -1.05 V (vs. SCE) に観察され、それぞれ HOMO と LUMO に対応する。TCNIH⁻ エタノール溶液の吸収と蛍光スペクトルより、光学的な HOMO-LUMO ギャップは約 2 eV と推定された。また CV 測定から見積もられる MV²⁺ の LUMO は -0.686 V (vs. SCE) である。これらより、TCNIH⁻ と MV²⁺ 混合系についてエネルギーダイアグラムを描くと Fig. 4 のようになる。TCNIH⁻ の HOMO と MV²⁺ の LUMO の差は 1.64 eV となることから、CT 遷移に基づく光吸収は 756 nm に現れると期待され、混合塩について観察された近赤外領域の光吸収によく一致している。すなわち、TCNIH⁻ と MV²⁺ は有機塩を形成し、前者がドナー、後者がアクセプターとなる CT 吸収材料となることがわかった。

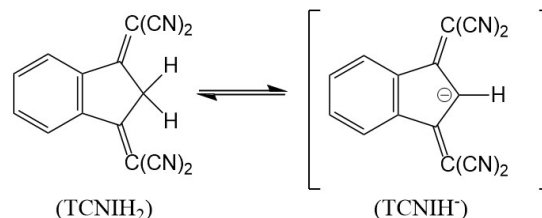


Fig. 1 Structures of TCNIH₂ and TCNIH⁻

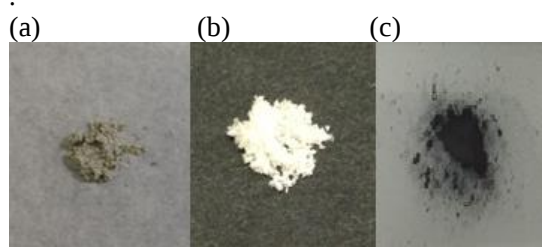


Fig. 2 Images of (a) TCNI, (b) MV and (c) TCNI:MV=1:1 mixed powders recrystallized from their ethanolic solutions.

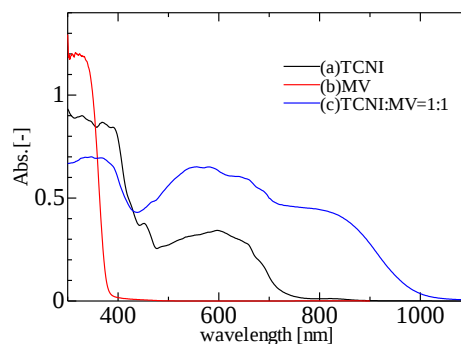


Fig. 3 Diffuse reflection spectra of (a), (b) and (c) of the samples as in Fig. 2.

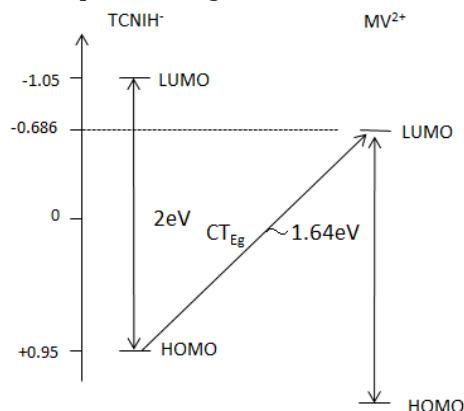


Fig. 4 Energy diagram for the TCNIH⁻/MV²⁺ system.