

1. 強誘電性液晶におけるバルク光起電力効果と分極誘起電界発光

拡張 π 電子共役強誘電性液晶は、分極電界と伝導キャリアが相互作用することによりユニークな電子機能を示すことを見出している。自発分極によって生じる内部電界によって光発電ができるバルク光起電力効果（図 1(a)）と内部電界によってキャリア注入が促進され、マイクロメートルレベルの厚膜が低電圧で電界発光する分極誘起電界発光である（図 1(b)）。これらの現象は、通常の p-n

接合を利用した太陽電池や電界発光素子と異なり、同一の陰極と陽極を用いた対称型素子で実現でき、ポーリング電圧の極性を反転させることにより、素子の極性を反転させることが可能である。分極誘起電界発光においては、極性

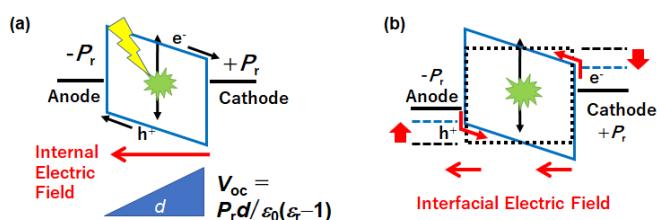


図 1 拡張 π 電子共役強誘電性液晶における、(a) バルク光起電力効果と (b) 分極誘起電界発光

反転の際に分子が回転するため、電界発光の偏光面を回転することができる。当研究室は世界で初めてこれらの現象を見出したが、これらの現象と分子構造、分子の凝集構造との関係は十分に解明されていない。また、光起電力効果のエネルギー変換効率は 1% に満たず、通常の有機半導体を用いたバルクヘテロ接合型薄膜太陽電池に比べて低い。そこで、本研究課題では、バルク光起電力効果発現に必要なとされる分子構造・分子凝集構造の解明、分光感度の長波長化、分極状態の安定化を検討した。

2. 強誘電性と分子構造・分子凝集構造の相関

本論文では、同一の π 電子共役系を有するジアステレオマーを合成し（図 2(a)）、これらの化合物の液晶性と電子物性を比較した。二つのジアステレオマーのうち、化合物 (S, S)-1 が強誘電性で、分極誘起電界発光とバルク光起電力効果を示した。化合物 (S, R)-2 の液晶相ではクロモフォアが層法線に対して平行であるのに対して、化合物 (S, S)-1 は液晶相においてクロモフォアが層法線に対して 45 度傾く（図 2(b)）。一軸配向した試料では偏光電界発光がみられ、ポーリング電圧の極性を反転させると、偏光面が 90 度回転する（図 2(c)）。白色光を照射すると光起電力が発生し開放電圧は 1 V を超える（図 2(d)）。これらの結果は、キラルな分子が傾き、相の対称性が破れて分極が発生することを示しており、今後の分子設計の指針がえられた。これらの成果は、日本化学会欧文誌 (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* IF = 5.12) に掲載され、優秀論文に選出された。また、研究に関するイラストが Inside Cover にも採択されている（図 3）。

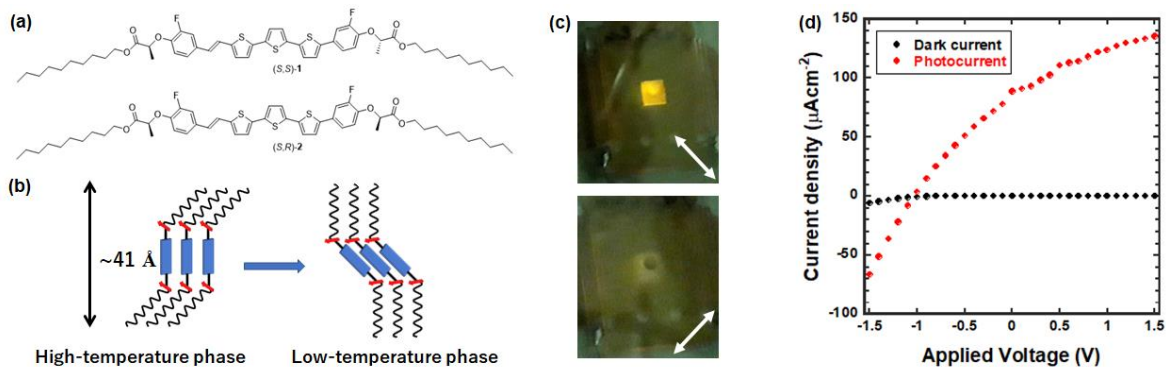


図 2 (a) 本研究で合成したジアステレオマーの分子構造 (b) 化合物(S,S)-1 の分子凝集構造の模式図 (c) 化合物(S,S)-1 の偏光電界発光 (d) 化合物(S,S)-1 の液晶相での電流-電圧特性 (白色光 20 mWcm⁻²)

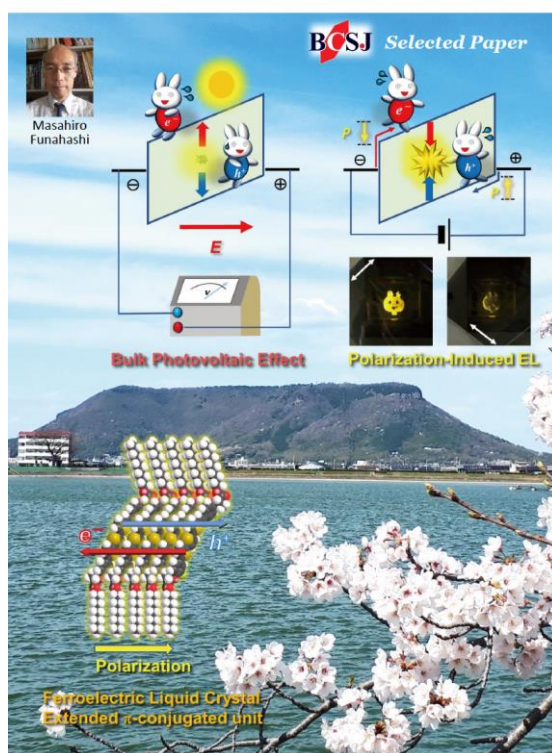


図 3 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **96**, 247-256 (2023). の Inside Cover

2. π 電子共役系の拡張

クインケチオフェン部位を導入した強誘電性液晶2を合成した (図4)。化合物2は150°C以下でキラルスメクティックC相を、97°C以下で高次のスメクティック相を示した。直流電界を印加しながら冷却することにより分極した高次のスメクティック相が生成した (図5(a))。π共

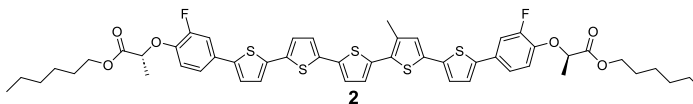


図 4 クインケチオフェン誘導体 2 の分子構造

役系の拡張により、ターチオフェン誘導体の500nmから吸収端は580 nmまでレッドシフトした。フラーレン誘導体を添加すると光起電力効果が増強され、 V_{oc} は0.72 V、エネルギー変換効率は0.5 %に達した。分光感度は600 nm付近まで拡大した (図5 (b) (c))。 (投稿中)。

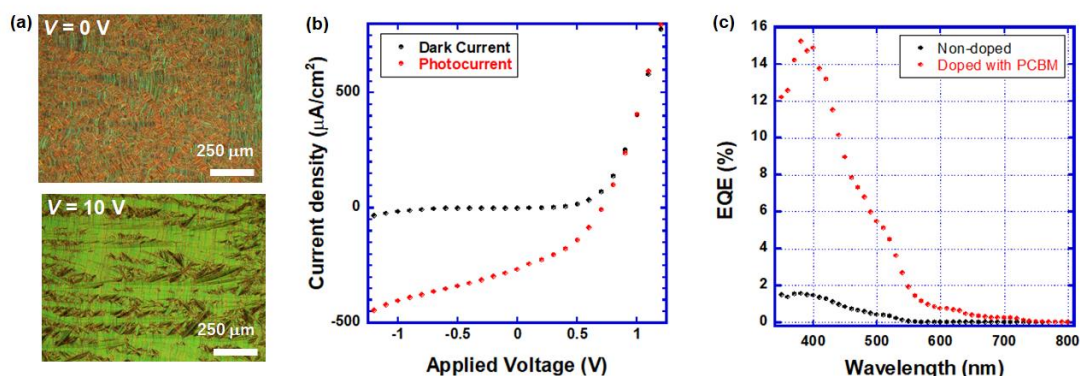


図5(a) 化合物2の70°Cでの偏光顕微鏡写真 (b) 化合物2の70°Cでの電流電圧特性 (c) 化合物2/PCBM混合物の光電流スペクトル

3. 分極緩和の抑制とフィルファクターの向上

分極率の向上を狙い、強誘電性高分子であるポリ乳酸のユニット構造である乳酸ダイマーを側鎖に導入したターチオフェン誘導体を合成した。この化合物は室温で高次のスメクティック相を示した。分子は層法線に対して約45度傾いている。熱刺激電流により、高次のスメクティック相での分極を測定したところ、 $3 \mu\text{Ccm}^{-2}$ という値が得られた。これは、通常のキラルスメクティックC相を示す強誘電性液晶としては非常に高い値であった。この化合物はフラーレンをドーピングしない試料でも良好な光起電力効果を示した。 V_{oc} は1.0 V、フィルファクターは0.74に向上した。また、 V_{oc} 、および、短絡電流は1か月放置しても低下せず、安定性が大幅に向上した。乳酸を二量化することにより、側鎖の運動性を抑制できたものと考えられる (投稿準備中)。



競輪の保持事業：本サイトは、JKAのご支援（競輪補助事業）により作成しました。

<https://jka-cycle.jp>