

令和元年6月11日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05715

研究課題名(和文) 界面分子エピタキシャルによる近赤外光電変換デバイスの創成

研究課題名(英文) Construction of NIR photocurrent conversion devices by using surface molecular epitaxy

研究代表者

金井塚 勝彦 (KANAIZUKA, Katsuhiko)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：50457438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本プロジェクトでは、申請者らがこれまでに報告してきた可視光に吸収をもつ界面分子エピタキシャルデバイスの構築技術を基盤として、研究開発の進んでいない近赤外に吸収をもつ分子デバイス構築のための分子技術を確認することを目的として研究を遂行した。本研究では、可視光領域に強い吸収をもつ平面性フタロシアニン誘導体に着目し、そのフタロシアニンが基板上で相互作用を発現しながら積層することで、積層の度合いに応じて、近赤外領域に吸収帯が大きく動くことを見出した。作製したデバイスは近赤外光照射により電流を発生することも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、配向を制御した拡張共役分子のボトムアッププロセスにより、既存の可視光吸収分子同士の電子相互作用を強く発現できるため、近赤外領域までの吸収帯大幅シフトが期待できる。さらに、配向制御された分子デバイスは高効率な電子・ホール移動も期待できる。そのため、本技術の確立により、簡便かつ再現良く、安定かつ高効率で発電するシースルー太陽電池創出に繋げ、エネルギー問題解決に貢献する産業基盤技術へと発展させたい。

研究成果の概要(英文)：The design of an electrode surface with nanoarchitectures composed of functional molecules via a convenient fabrication method has been a key research topic regarding the development of chemical devices. In order to construct uniform films or nanoarchitectures of functional molecules on substrates, a layer-by-layer molecular fabrication method, a spin-coating method, and electropolymerization have been widely used to date. By using these methods, not only homogeneous but also heterogeneous films can be easily constructed.

We have conveniently constructed PNs via wet-process epitaxial growth on a substrate. The number of phthalocyanines on a substrate can be easily controlled by the period of immersion time. The mixed structure of PNs and PCBM shows a stable cathodic photocurrent, and the efficiency of photocurrent generation was controlled via a change in the number of phthalocyanine derivatives.

研究分野：無機化学

キーワード：界面 近赤外 機能性分子 金属錯体 光電流 結晶 配向

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

## 1. 研究開始当初の背景

### ～太陽光利用の現状～

サステナブル社会の実現には、枯渇資源利用からの脱却＝再生可能エネルギー安定供給システムの創出が重要な課題である。再生可能エネルギーの創出はすでに様々な角度からプロジェクトが展開されており、太陽光発電（蓄電）、燃料電池、熱電、バイオエタノールなどが挙げられる。その中で無尽蔵に降り注ぐエネルギー利用の観点から、申請者は太陽光利用に着目した研究を遂行している。太陽光利用では、例えば、物質変換や光電変換に関するプロジェクトが精力的に推進されているが、そのほとんどは“可視光”をターゲットとする研究である。

### ～近赤外光利用の課題～

これらの実験系では、金属錯体や半導体ナノ微粒子が光吸収材料として多く利用されている。これらの材料では、HOMO-LUMO やバンドギャップに相当する波長のエネルギーを吸収するため、紫外から可視光領域の光が利用される。例えば、実用化されているシリコン太陽電池では吸収端はシリコンのバンドギャップ（約 1.2 eV）になるため、1000 nm よりも長波長側の光は吸収できない。

また、比較的長波長域の光を吸収する分子として知られる  $\pi$  共役系分子の場合には、共役拡張に伴い吸収波長はレッドシフトすることが分かっているが、単純な塗布や蒸着によるアモルファス膜しか報告されておらず（図 1 上）、分子同士の電子的相互作用が弱いため吸収シフトは不十分であり、また電子移動がランダム拡散のため、高効率発電には至っていない。

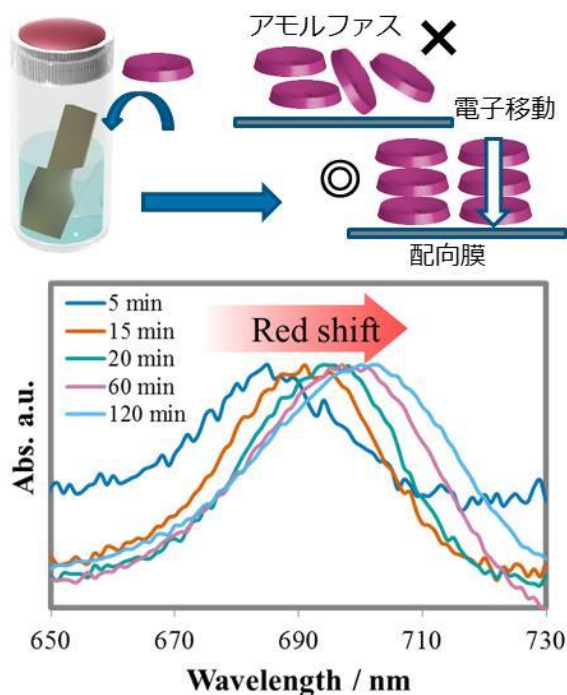


図 1. 高配向分子デバイス構築法と電子輸送能（上）と Si-Pc 分子の化学連結に伴う吸収シフト

～これまでの研究成果から本研究の着手するに至った経緯～

### ～これまでの研究成果から本研究の着手するに至った経緯～

申請者も“可視光”領域の光電変換に関する“増強”や“蓄電”，“配向膜”に関するプロジェクトを遂行してきた。その中でフタロシアニン系分子の配向をコントロールした簡易的な実験系において、以下のような興味深い知見が得られた。電極上で分子配向を精密に制御しながらアキシアル方向に連結することで、分子間電子的相互作用が強くなり発現し、“赤色～近赤外領域”に大きな吸収が現れた（図 1 下）。これらの研究成果を基盤として、長波長に吸収をもつ錯体系に展開し、高配向膜構築のための分子技術を確認できれば、将来的に、近赤外域の光を効率良く電流に変換できる＝シースルー太陽電池の創成が実現できる、という発想に至った。

## 2. 研究の目的

溶液内において、 $\pi$ - $\pi$  相互作用を発現しやすい巨大な  $\pi$  共役系分子においては、その吸収スペクトルは高濃度領域において大幅なレッドシフトが知られている。一方で、電極上で分子を精密に配列させ、その吸収帯を自在にかつ、近赤外領域までシフトさせた分子デバイスの構築およびその機能に関する報告例は少ない。そこで、本研究では、界面分子接合技術の確立と近赤外光電変換デバイスの構築を目的として研究を遂行することにした。図 2 左には  $\pi$  共役系分子（ポルフィリンおよびフタロシアニン、ナフタロシアニン骨格）の分子構造と吸収スペクトル

ル（それぞれ赤，緑，黄色）を示す． $\pi$ 共役系の拡張に伴い，吸収スペクトルが長波長側へ移動していることがわかる．また，これらの分子は比較的平面であるため，座布団を積み重ねるように，分子同士を電極上で重ねることも可能となる．そのため，図2右に示すように，これらの分子をアレンジし，電極上での集積化挙動ならびにその機能について調査することとした．

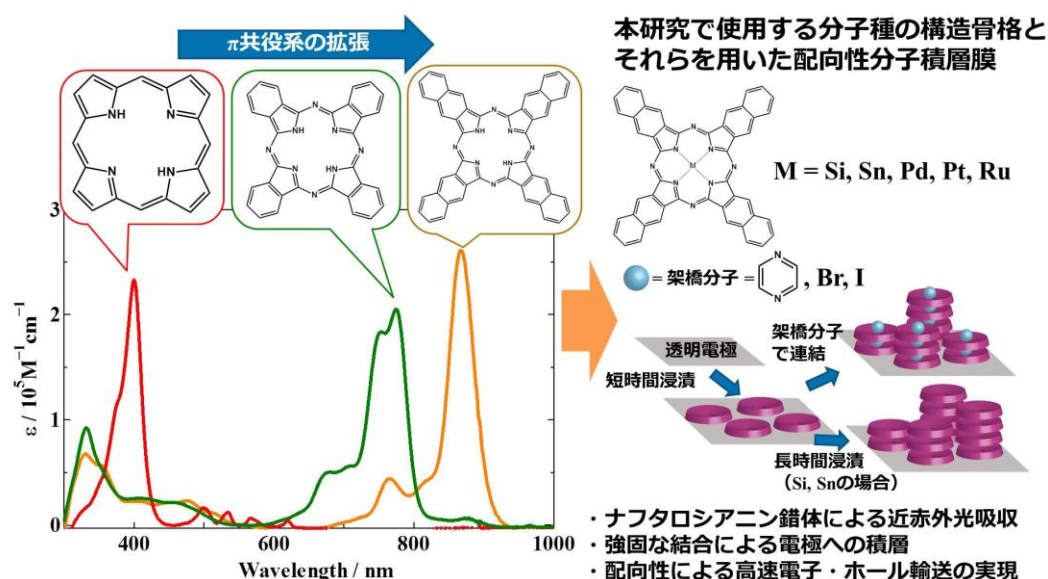


図2.  $\pi$ 共役分子の吸収スペクトルとエピタキシャル成長分子素子の構築

### 3. 研究の方法

本研究で用いた分子の構造式を図3に示す．近赤外領域の光吸収にはオクタブトキシナフトロシアニン(OBNPc)を採用し，電子移動のメカニズムを把握するためにフラーレンおよびピレンを採用した．これらの分子を電極上で組み合わせた混合膜を構築し，光電変換について評価する．

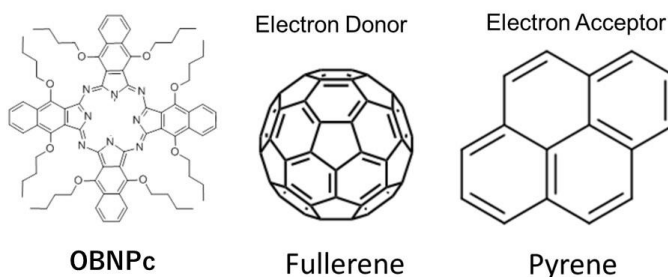


図3. 本研究で使用した分子の構造式.

### 4. 研究成果

薄膜の吸収スペクトルを図4に示す．OBNPcのみの吸収スペクトルは約900nmに吸収極大を持ち，ピレンを混合した膜はブルーシフト，一方，フラーレンを混合した膜はレッドシフトすることがわかった．なお，溶液中においては，スペクトルの変化は観測されなかった．これらの結果から，薄膜においては，OBNPcとピレン，OBNPcとフラーレンが相互作用したためと考えられる．

また，これらの吸収スペクトルは，OBNPcのみ膜とOBNPcにピレンを混合した膜に

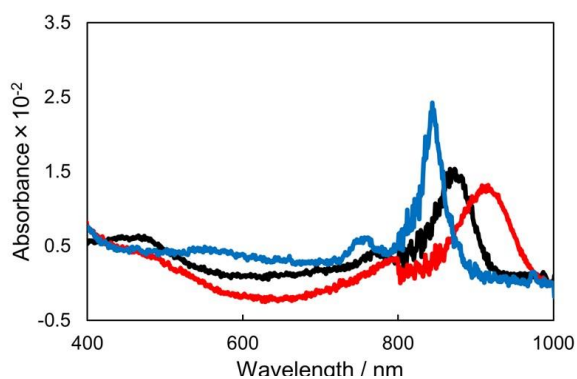


図4. 薄膜の吸収スペクトル．OBNPc（黒），OBNPcとフラーレンの混合（赤），OBNPcとピレンの混合（青）.

については、時間経過とともに吸光度が減少することがわかった。これは空気中の酸素が膜の安定性に大きく関わっているのではないかと推察される。

続いて、これらの膜の光電流挙動について硫酸ナトリウム水溶液中で評価を行った。参照電極は Ag/AgCl、対極は白金線、作用極は分子を固定した透明電極(ITO)を用いた。光電流量の波長依存性を測定(光電流アクションスペクトル)した結果、OBNPcの吸収スペクトルと類似していることから、光電流はOBNPcの光吸収がトリガーとなって発生していることがわかった。図5に作製した3種類の薄膜についての光電流応答結果を示す。図5aにOBNPcとピレンを混合して作製した薄膜の光電流応答結果を示す。照射により安定したカソード電流を観測した。

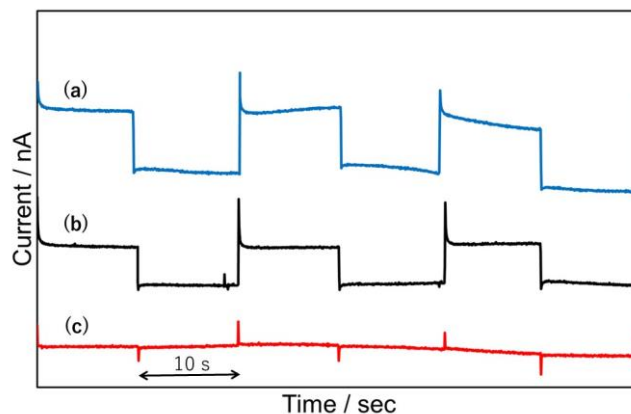


図5. ITO上に作製した薄膜へ照射した際の電流変化. OBNPc (黒、b), OBNPcとフラレーンの混合(赤、a), OBNPcとピレンの混合(青、c).

同様に、OBNPc薄膜の光電流応答についても、安定したカソード電流を観測した(図5b)。両者の薄膜では、電極上に存在するOBNPcの濃度は同じであるため、電流量の差はOBNPc膜のLUMOのエネルギー準位の影響を受けていると考えられる。一方、OBNPcとフラレーンを混合して作製した薄膜の光電流応答結果を図5cに示す。照射によりわずかなスパイク電流が観測された。これはフラレーンを混合した際のOBNPc膜のLUMOのエネルギー準位が変化し、電子伝達が起こらなかったためと考えられる。これまでの結果を総合して考えると、酸素が電子アクセプターとして作用していることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

Wisely designed phthalocyanine derivative for convenient molecular fabrication on a substrate.

W. Harada, M. Hirahara, T. Togashi, M. Ishizaki, M. Kurihara, M. Haga, K. Kanaizuka. Langmuir 34, 1321-1326 (2018).

〔学会発表〕(計 1件)

「Construction of naphthalocyanine molecular spin-coated films by adding fullerene」  
佐々木泰河、石崎 学、富樫 貴成、栗原 正人、金井塚 勝彦  
平成30年度化学系学協会東北大会、2018年9月21日、秋田

〔その他〕

ホームページ等

[http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000436\\_ja.html](http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000436_ja.html)