

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220801

研究課題名(和文)光電荷分離の基礎学理構築と新展開

研究課題名(英文)Quest for Fundamental Principles in Photoinduced Charge Separation and Their Application

研究代表者

今堀 博 (IMAHORI, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90243261

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 171,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光電荷分離状態を高効率で利用できる学理を確立し、有機太陽電池などの太陽エネルギー変換系の高効率化、および細胞機能制御へと展開していくことを狙った。すなわち、電子ドナー・電子アクセプター界面において、相互作用の指標である電子カップリングを強い状態から弱い状態へと連続的に変化させることで、励起錯体形成と電荷分離状態生成および電荷分離寿命とその生成収率の関係を系統的に明らかにできた。それによって、今まで系ごとに違った“光電荷分離状態”に関する統一した学理を構築する端緒が得られた。

研究成果の概要(英文)：Our comprehensive researches revealed that the linker structures in the porphyrin-nanocarbon covalent composites have a large impact on their optical and photophysical properties. Specifically, moderate length-spacers between donor and acceptor were found to be essential to produce a long-lived charge-separated state efficiently. Fast decay of photoinduced charge-transfer states (i.e., exciplex state) to the ground state was observed in not only simple donor-acceptor linked systems, but also more complex dye-semiconducting electrode interface for dye-sensitized solar cells and donor-acceptor mixed interface for organic thin film solar cells. Integrated views and interpretation on the undesirable unique phenomena have been developed to give us a universal guideline on efficient photoinduced charge separation.

研究分野：有機化学、光化学

キーワード：光電荷分離 色素増感太陽電池 有機薄膜太陽電池 ポルフィリン フラーレン カーボンナノチューブ グラフェン 膜電位

1. 研究開始当初の背景

人工光合成の研究はエネルギー、環境問題の観点から近年非常に注目を集めている。本分野では過去 20 年間に於いて大きな進展がみられた。たとえば、様々なドナー(D)-アクセプター(A)連結分子が合成され、光合成におけるエネルギー・電子移動の制御因子の解明、光合成過程の人工的な再現が行われた。研究代表者は人工光合成の分野の発展において顕著な貢献を行ってきた。すなわち、フラレンを用いた D-A 連結系において光電荷分離の加速、電荷再結合の抑制効果を見出し、フラレンの小さな再配列エネルギーに起因することを初めて証明した (*Chem. Phys. Lett.* **1996**, 263, 545; *Adv. Mater.* **1997**, 9, 537)。これによりドナー・フラレン連結系において、多段階電子移動を経て長寿命電荷分離状態を生成することが可能となり、天然系に匹敵する光電荷分離を人工的に再現することができた (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6617)。このブレイクスルーにより、研究代表者は数々の世界記録を人工光合成分野で打ち立てた。たとえば、金属電極上にドナー・フラレン連結分子の自己組織化単分子膜を形成し、光合成類似の高効率エネルギー移動・電子移動・光電流発生を行うことに成功した (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 100)。研究代表者はさらに本系を展開し、半導体電極上にドナーであるポルフィリンとアクセプターであるフラレンを自己組織化した超分子型太陽電池を作製することにも成功した (*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1216)。また、これらの概念はポルフィリン色素増感太陽電池の高効率化への新規な提案にも活かされている (*Acc. Chem. Res.* **2009**, 127, 1216)。

一方、光電荷分離の有機太陽電池、ソーラ・フューエル (solar fuel) などのデバイス、生体系などの他分野へ応用を図る上で、D-A間相互作用が強い系で光電荷分離から生成した“光電荷分離状態”の一部がその初期過程において頻りに失われてしまうことが深刻な問題として認知されつつある。この失活過程は今まで異なった系で個別に説明されてきたが、研究代表者らは共通する機構が作用していることを提案している (*J. Phys. Chem. C* (Feature Article), **2013**, 117, 3195)。以上のような研究背景から、その問題解決は高性能な人工光合成材料だけでなく、より複雑なソーラ・フューエル、有機太陽電池、生体系への波及効

果が大きいと考えられ、本研究内容を提案するに至った。

2. 研究の目的

本提案のねらいは光電荷分離状態を 100% の高効率で利用できる学理を確立し、ソーラ・フューエル、有機太陽電池などの太陽エネルギー変換系の高効率化、および細胞機能制御へと展開していくことである。a) D-A 連結系ではポルフィリン・ナノカーボン、b) ソーラ・フューエル、色素増感太陽電池、バルクヘテロ接合 (bulk heterojunction) 太陽電池系ではそれぞれルテニウム触媒・ポルフィリン、酸化チタン (TiO₂)・ポルフィリン、フラレン・共役ポリマー界面、c) 光電荷分離・細胞系では D-A 連結分子・細胞膜界面を用いることにした。具体的には次の項目を検討した。(1) 単純な D-A 連結分子において、架橋部位を工夫することで系統的に分離距離を変化させ (電子的相互作用を変化)、高効率な光電荷分離状態生成の学理を解明する (光電荷分離モデル系)。(2) ソーラ・フューエル、色素増感太陽電池、バルクヘテロ接合太陽電池への展開を指向し、より複雑な D-A 界面で電子的相互作用を系統的に変化させることで、光電荷分離状態の高効率利用のための学理を構築する (太陽エネルギー変換系)。(3) 光電荷分離状態の異分野への応用として、生きた細胞の機能制御を目指す (光電荷分離・細胞融合系)。

3. 研究の方法

(1) D-A 連結分子系

梅山准教授、東野助教らが連結分子を合成、精製、単離し、ナノ秒過渡吸収測定装置を用いて、溶液中での光電荷分離特性を評価した。また、溶液中のフェムト秒、ピコ秒時間分解過渡吸収測定をタンペレ工科大学 Nikolai Tkachenko 教授、時間分解電子スピン共鳴分光測定を神戸大学小堀康博教授、理論的な電子移動特性評価を東京大学山下晃一教授との共同研究で行った。研究代表者である今堀は研究全般にわたり討議を行い、研究を取りまとめた。

(2) 有機太陽電池、人工光合成系

梅山准教授、高野助教、東野助教らがドナー・アクセプター分子、増感色素、あるいは D-A 連結分子を合成、精製、単離し、太陽電池特性、光電荷分離界面構造 (または膜構造) を評価した。また、人工光合成系に関してはスウェーデン王立工科大学 Licheng Sun 教授から水酸化ルテニウム触媒の供与を受けた。また、溶液中の時間分解過渡吸収測定をウプサラ大学 Leif Hammerström 教授、時間分解電子スピン共鳴分光測定を神戸大学小堀康博教授と共同で行った。有機薄膜の時間過渡吸収測定はルンド大学 Villy Sundström 教授、ケンブリッジ大学 Richard Friend 教授のグループと共同で行った。研究代表者である今堀は研

究全般にわたり討議を行い、研究を取りまとめた。

(3) 光電荷分離細胞工学

村上准教授、高野助教らがドナー・アクセプター連結分子を合成し、ナノ秒過渡吸収測定装置を用いて、水溶液中および人工ミセル中での光電荷分離特性を評価した。また、水溶液中のフェムト秒、ピコ秒時間分解過渡吸収測定をタンペレ工科大学 Tkachenko 教授のグループと共同で行った。光電荷分離分子を生きた細胞の細胞膜に導入した後の膜中への局在化の電子顕微鏡による直接観察は当初京都大学 John Heuser 教授のグループと行っていた。しかし、分子が小さすぎるために局在化の証拠を得ることができなかった。そこで、光誘起電子移動によりポルフィリンの蛍光が消光されているが、非常に微弱な蛍光を検出できる高感度共焦点レーザー走査型顕微鏡を用いて、膜中への光電荷分離分子の局在化を確認した。光電荷分離分子を生きた細胞の細胞膜に導入した後の光照射下での膜電位、電流測定を京都大学森泰生教授のグループと行った。また、光電荷分離分子を神経細胞の細胞膜に導入した後の光照射下での膜電位測定を京都大学見学美根子教授のグループと行った。研究代表者である今堀は研究全般にわたり討議を行い、研究を取りまとめた。

4. 研究成果

(1) D-A 連結分子系

特に顕著な研究成果として、(i) ポルフィリン・フラレン連結分子において系統的に電子的相互作用を変化させることで、高効率な光電荷分離状態生成の学理を初めて解明できた。(ii) 単層カーボンナノチューブ (SWNT) 側壁上に光機能性分子 (ピレン) の二量体を選択的に形成する手法を確立し、二量化によりピレン二量体から SWNT 励起状態へ光励起電子移動が起こることを見出した。

(2) 有機太陽電池、人工光合成系

特に顕著な研究成果として、(i) ポリマー・フラレン連結分子において系統的に電子的相互作用を変化させることで、一分子中における光電荷分離状態構造と電子移動特性の学理を初めて解明した。(ii) [60] フラレン二付加体で生じる位置異性体の付加位置と有機薄膜太陽電池特性との相関を解明した。[70] フラレン一付加体で生じる位置異性体の付加位置と有機薄膜太陽電池特性との相関を解明した。(iii) 色素増感太陽電池において酸化チタン電極に強く吸着する新規吸着基を開発し、太陽電池特性の長期耐久性を実現した。(iv) ポルフィリンを光増感剤、ルテニウム錯体を水酸化触媒とする連結分子を酸化チタン電極に薄膜化した光電気化学セルを作製し、類似系の中で最高レベルの光水酸化触媒性能を

実現したこと、が挙げられる。

(3) 光電荷分離細胞工学

特に顕著な研究成果として、(i) ドナー・アクセプター連結分子の分子構造と置換基効果を系統的に検討し、高い脱分極を達成できるドナー・アクセプター連結分子の分子設計指針を得た。また、神経細胞の脱分極による発火に成功し、近赤外光二光子励起により脱分極を実現した。(ii) 人工細胞膜中で、光電荷分離状態生成効率の最高値を達成できた、ことが挙げられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 54 件)

- 1) Phosphole-Thiophene Hybrid: a Dual Role of Dithieno[3,4-b:3',4'-d]phosphole as Electron Acceptor and Electron Donor, T. Higashino, K. Ishida, T. Satoh, Y. Matano, H. Imahori, *J. Org. Chem.*, **83**, 3397-3402 (2018).
- 2) Formation and Photodynamic Behavior of Transition Metal Dichalcogenide Nanosheet-Fullerene Inorganic-Organic Nanohybrids on Semiconducting Electrodes, J. Baek, T. Umeyama, W. Choi, Y. Tsutsui, H. Yamada, S. Seki, H. Imahori, *Chem. Eur. J.*, **24**, 1561-1572 (2018).
- 3) Unique Cohesive Nature of the β_{\square} -Isomer of [70]PCBM Fullerene on Structures and Photovoltaic Performances of Bulk Heterojunction Films with PffBT4T-2OD Polymers, T. Umeyama, K. Igarashi, D. Sakamaki, S. Seki, H. Imahori, *Chem. Commun.*, **54**, 405-408 (2018).
- 4) Optical Control of Mitochondrial Reductive Reactions in Living Cells Using an Electron Donor-Acceptor Linked Molecule, Y. Takano, R. Munechika, V. P. Biju, H. Harashima, H. Imahori, Y. Yamada, *Nanoscale*, **9**, 18690-18698 (2017).
- 5) Photoinduced Electron Transfer Reaction in Mitochondria for Spatiotemporal Selective Photo-Oxidation of Lipids by Donor/Acceptor Linked Molecules, Y. Takano, E. Hanai, H. Imahori, *Nanoscale*, **9**, 17909-17913 (2017).
- 6) Photovoltaic Properties and Long-Term Durability of Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Silicon-Based Anchoring Groups, T. Higashino, S. Nimura, K. Sugiura, Y. Kurumisawa, Y. Tsuji, H. Imahori, *ACS Omega*, **2**, 6958-6967 (2017).
- 7) Regioisomer Effects of [70]PCBM on Film Structures and Photovoltaic Properties of Composite Films with a Crystalline Conjugated Polymer P3HT, T. Umeyama, S. Shibata, T. Miyata, K. Igarashi, T. Koganezawa, H. Imahori, *RSC Advance*, **7**, 45697-45704 (2017).
- 8) A Hydroxamic Acid Anchoring Group for Durable Dye-Sensitized Solar Cells Incorporating

- a Cobalt Redox Shuttle, T. Higashino, Y. Kurumisawa, N. Cai, Y. Fujimori, Y. Tsuji, S. Nimura, D. Packwood, J. Park, H. Imahori, *ChemSusChem*, **10**, 3347-3351 (2017).
- 9) DNA Nanotechnology-Based Composite-Type Gold Nanoparticle-Immunostimulatory DNA Hydrogel for Tumor Photothermal Immunotherapy, T. Yata, Y. Takahashi, M. Tan, H. Nakatsuji, S. Ohtsuki, T. Murakami, H. Imahori, Y. Umeki, T. Shiomi, Y. Takakura, M. Nishikawa, *Biomaterials*, **146**, 136-145 (2017)
- 10) Strategy to Attain Remarkably High Photoinduced Charge-Separation Yield of Donor-Acceptor Linked Molecules in Biological Environment via Modulating Their Cationic Moieties, N. Cai, Y. Takano, T. Numata, R. Inoue, Y. Mori, T. Murakami, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 17457-17465 (2017).
- 11) Surface Chemistry for Cytosolic Gene Delivery and Photothermal Transgene Expression by Gold Nanorods, H. Nakatsuji, K. K. Galbraith, J. Kurisu, H. Imahori, T. Murakami, M. Kengaku, *Sci. Rep.*, **7**, 4694 (2017).
- 12) Long-Range Observation of Exciplex Formation and Decay Mediated by One-Dimensional Bridges, J. Baek, T. Umeyama, K. Stranius, H. Yamada, N. V. Tkachenko, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 13952-13961 (2016).
- 13) Hexaphyrin as a Potential Theranostic Dye for Photothermal Therapy and ¹⁹F Magnetic Resonance Imaging, T. Higashino, H. Nakatsuji, R. Fukuda, H. Okamoto, H. Imai, T. Matsuda, H. Tochio, M. Shirakawa, N. V. Tkachenko, M. Hashida, T. Murakami, H. Imahori, *ChemBioChem*, **18**, 951-959 (2017).
- 14) Unsymmetrically Substituted Donor- π -Acceptor-Type 5,15-Diazaporphyrin Sensitizers: Synthesis, Optical and Photovoltaic Properties, S. Omomo, Y. Tsuji, K. Sugiura, T. Higashino, H. Nakano, H. Imahori, Y. Matano, *ChemPlusChem*, **82**, 695-704 (2017).
- 15) Thiophene-fused Dithiaoctaphyrins: π -System Switching between Cross-Conjugated and Macrocyclic π -Networks, T. Higashino, A. Kumagai, H. Imahori, *Chem. Commun.*, **37**, 5091-5094 (2017).
- 16) A Ruthenium Complex-Porphyrin-Fullerene-Linked Molecular Pentad as an Integrative Photosynthetic Model, M. Yamamoto, J. Föhlinger, J. Petersson, L. Hammarström, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 3329-3333 (2017).
- 17) Surface Functionalization of High Free-Volume Polymers as a Route to Efficient Hydrogen Separation Membranes, B. Ghalei, Y. Kinoshita, K. Wakimoto, K. Sakurai, S. Mathew, Y. Yue, H. Kusuda, H. Imahori, E. Sivaniah, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4686-4694 (2017).
- 18) Structural Effects on Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency of Zn Porphyrin Dyes on the Low Index Planes of TO₂, R. Ide, Y. Fujimori, Y. Tsuji, T. Higashino, H. Imahori, H. Ishikawa, A. Imanishi, K. Fukui, M. Nakamura, N. Hoshi, *ACS Omega*, **2**, 128-135 (2017).
- 19) Occurrence of Photoinduced Charge Separation by the Modulation of Electronic Coupling between Pyrene Dimer and Chemically Converted Graphene, T. Umeyama, J. Baek, J. Mihara, N. V. Tkachenko, H. Imahori, *Chem. Commun.*, **53**, 1025-1028 (2017).
- 20) Regioisomer Effects of [70]Fullerene Mono-adduct Acceptors in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells, T. Umeyama, T. Miyata, A. C. Jakowetz, S. Shibata, K. Kurotobi, T. Higashino, T. Koganezawa, M. Tsujimoto, S. Gélinas, W. Matsuda, S. Seki, R. H. Friend, H. Imahori, *Chem. Sci.*, **8**, 181-188 (2017).
- 21) Analysis of Sputtering Damage on *I-V* Curves for Perovskite Solar Cells and Simulation with Reversed Diode Model, H. Kanda, A. Uzum, A. K. Baranwal, T. A. Nirmal Peiris, T. Umeyama, H. Imahori, H. Segawa, T. Miyasaka, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 28441-28447 (2016).
- 22) Remarkable Dependence of Exciplex Decay Rate on Through-Space Separation Distance Between Porphyrin and Chemically Converted Graphene, T. Umeyama, T. Hanaoka, J. Baek, T. Higashino, F. Abou-Chahine, N. V. Tkachenko, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 28337-28344 (2016).
- 23) Interface Optoelectronics Engineering for Mechanical-Stacked Tandem Solar Cells Based on Perovskite and Silicon, H. Kanda, A. Uzum, H. Nishino, T. Umeyama, H. Imahori, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 33553-33561 (2016).
- 24) Visible Light-Driven Water Oxidation with a Subporphyrin Sensitizer and a Water Oxidation Catalyst, M. Yamamoto, Y. Nishizawa, P. Chábera, F. Li, T. Pascher, V. Sundström, L. Sun, H. Imahori, *Chem. Commun.*, **52**, 13702-13705 (2016).
- 25) Fusing Porphyrins and Phospholes: Synthesis and Analysis of a Phosphorus-Containing Porphyrin, T. Higashino, T. Yamada, T. Sakurai, S. Seki, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12311-12315 (2016).
- 26) Blend Films of Amorphous Conjugated Polymer and Thermal Precursor Fullerene: Effects of Annealing Temperatures on Film Structures and Photovoltaic Properties, T. Umeyama, S. Shibata, H. Imahori, *RSC Adv.*, **6**, 83758-83766 (2016)
- 27) A New Class of Epitaxial Porphyrin Metal-Organic Framework Thin Films with Extremely High Photocarrier Generation Efficiency: Promising Materials for All-Solid-

- State Solar Cell, J. Liu, W. Zhou, J. Liu, Y. Fujimori, T. Higashino, H. Imahori, X. Jiang, J. Zhao, T. Sakurai, Y. Hattori, W. Matsuda, S. Seki, S. K. Garlapati, S. Dasgupta, E. Redel, L. Sun, C. Wöll, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12739-12747 (2016).
- 28) Molecular Location Sensing Approach by Anisotropic Magnetism of an Endohedral Metallofullerene, Y. Takano, R. Tashita, M. Suzuki, S. Nagase, H. Imahori, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8000-8006 (2016).
- 29) Geometries, Electronic Couplings and Hole Dissociation Dynamics of Photoinduced Electron-Hole Pairs in Polyhexylthiophene-Fullerene Dyads Rigidly Linked by Oligophenylenes, T. Miura, R. Tao, S. Shibata, T. Umeyama, T. Tachikawa, H. Imahori, Y. Kobori, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5879-5885 (2016).
- 30) Optical Control of Neuronal Firing via Photoinduced Electron Transfer in Donor-Acceptor Conjugates, Y. Takano, T. Numata, K. Fujishima, K. Miyake, K. Nakao, W. D. Grove, R. Inoue, M. Kengaku, S. Sakaki, Y. Mori, T. Murakami, H. Imahori, *Chem. Sci.*, **7**, 3331-3337 (2016).
- 31) Probing the Dipolar Coupling in a Hetero-spin Endohedral Fullerene-Phthalocyanine Dyad, S. Zhou, M. Yamamoto, G. Briggs, H. Imahori, K. Porfyrakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 1313-1319 (2016).
- 32) Visible Light-Driven Water Oxidation Using a Covalently-Linked Molecular Catalyst- Sensitizer Dyad Assembled on a TiO₂ Electrode, M. Yamamoto, L. Wang, F. Li, T. Fukushima, K. Tanaka, L. Sun H. Imahori, *Chem. Sci.*, **7**, 1430-1439 (2016).
- 33) Remarkable Dependence of the Final Charge Separation Efficiency on the Donor-Acceptor Interaction in Photoinduced Electron Transfer, T. Higashino, T. Yamada, M. Yamamoto, A. Furube, N. V. Tkachenko, T. Miura, Y. Kobori, R. Jono, K. Yamashita, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 629-633 (2016).
- 34) Nature-Inspired Tree-Like TiO₂ Architecture: A 3D Platform for the Assembly of CdS and Reduced Graphene Oxide for Photoelectrochemical Processes, P. Pathak, S. Gupta, K. Grosulak, H. Imahori, V. Subramanian, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7543-7553 (2015).
- 35) Single cis-2 Regioisomer of Ethylene-Tethered Indene-Fullerene Adduct as an Electron-Acceptor in Polymer Solar Cells, R. Tao, T. Umeyama, T. Higashino, T. Koganezawa, H. Imahori, *Chem. Commun.*, **51**, 8233-8236 (2015).
- 36) Molecular Interactions on Single-Walled Carbon Nanotubes Revealed by High-Resolution Transmission Microscopy, T. Umeyama, J. Baek, Y. Sato, K. Suenaga, F. Abou-Chahine, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *Nat. Commun.*, **6**, 7732-1-9 (2015).
- 37) Synthesis and Photophysical Properties of Two-Diazaporphyrin-Porphyrin Hetero Dimers in Polar and Nonpolar Solutions, F. Abou-Chahine, D. Fujii, H. Imahori, H. Nakano, N. V. Tkachenko, Y. Matano, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 7328-7337 (2015).
- 38) Tropolone as a High-Performance Robust Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells, T. Higashino, Y. Fujimori, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Ito, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9052-9056 (2015).
- 39) Synthesis and Isolation of cis-2 Regiospecific Ethylene-Tethered Indene Dimer-Fullerene C₆₀ and C₇₀ Adducts for Polymer Solar Cell Applications, R. Tao, T. Umeyama, T. Higashino, T. Koganezawa, H. Imahori, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 16676-16685 (2015).
- 40) Hybrid [5]Radialenes with Bispyrroloheteroles: New Electron-Donating Units, T. Higashino, H. Imahori, *Chem. Eur. J.*, **21**, 13375-13381 (2015).
- 41) Effects of Immersion Solvent on Photovoltaic and Photophysical Properties of Porphyrin-Sensitized Solar Cells, H. Hayashi, T. Higashino, Y. Kinjo, Y. Fujimori, K. Kurotobi, P. Chabera, V. Sundström, S. Isoda, H. Imahori, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 18689-18696 (2015).
- 42) Thermosensitive Ion Channel Activation in Single Neuronal Cells by Using Surface-Engineered Plasmonic Nanoparticles, H. Nakatsuji, T. Numata, N. Morone, S. Kaneko, Y. Mori, H. Imahori, T. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 11725-11729 (2015).
- 43) Porphyrins as Excellent Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments and Insights, T. Higashino, H. Imahori, *Dalton Trans. (Perspectives)*, **44**, 448-463 (2015).
- 44) Polymer-Assisted Construction of Mesoporous TiO₂ Layer for Improving Perovskite Solar Cell Performance, Y. Yue, T. Umeyama, Y. Kohara, H. Kashio, M. Itoh, S. Ito, E. Sivaniah, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 22847-22854 (2015).
- 45) Photothermal Ablation of Tumor Cells Using a Single-Walled Carbon Nanotube-Peptide Composite, Y. Hashida, H. Tanaka, S. Zhou, S. Kawakami, F. Yamashita, T. Murakami, T. Umeyama, H. Imahori, M. Hashida, *J. Control. Release*, **173**, 59-66 (2014).
- 46) Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Diazaporphyrin-Fullerene Dyad, M. Yamamoto, Y. Takano, Y. Matano, K. Stranius, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 1808-1820 (2014).
- 47) Covalently Linked 5,15-Diazaporphyrin Dimers: Promising Scaffolds for a Highly Conjugated Azaporphyrin π -System, Y. Matano, D. Fujii, T. Shibano,

K. Furukawa, T. Higashino, H. Nakano, H. Imahori, *Chem. Eur. J.*, **20**, 3342-3349 (2014).

48) Phosphole and Benzodithiophene-Based Copolymers: Synthesis and Application to Organic Photovoltaics, Y. Matano, H. Ohkubo, T. Miyata, Y. Watanabe, T. Umeyama, H. Imahori, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1620-1624 (2014).

49) Mobility of Holes in Oligo- and Polyfluorenes of Defined Lengths, M. J. Bird, O. G. Reid, A. R. Cook, S. Asaoka, Y. Shibano, H. Imahori, G. Rumbles, J. R. Miller, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 6100-6109 (2014).

50) Preparation of Immunostimulatory Single-Walled Carbon Nanotube/cpG DNA Complexes and Evaluation of Their Potential in Cancer Immunotherapy, S. Zhou, Y. Hashida, S. Kawakami, J. Mihara, T. Umeyama, H. Imahori, T. Murakami, F. Yamashita, M. Hashida, *Inter. J. Pharm.*, **471**, 214-223 (2014).

51) A Unique Architecture Based on 1D Semiconductor, Reduced Graphene Oxide, and Chalcogenide with Multifunctional Properties, B. Mukherjee, S. Gupta, A. Peterson, H. Imahori, A. Manivannan, V. Subramanian, *Chem. Eur. J.*, **20**, 10456-10465 (2014).

52) Mesoscopic Metal Nanoparticles Doubly Functionalized with Natural and Engineered Lipidic Dispersants for Therapeutics, T. Murakami, H. Nakatsuji, N. Morone, J. E. Heuser, F. Ishidate, M. Hashida, H. Imahori, *ACS Nano*, **8**, 7370-7376 (2014).

53) Effects of Alkyl Chain Length and Substituent Pattern of Fullerene Bis-adducts on Film Structures and Photovoltaic Properties of Bulk Heterojunction Solar Cells, R. Tao, T. Umeyama, K. Kurotobi, H. Imahori, *ACS Appl. Mater. Interface*, **6**, 17313-17322 (2014).

54) Design and Control of Organic Semiconductors and Their Nanostructures for Polymer-Fullerene-Based Photovoltaic Devices, T. Umeyama, H. Imahori, *J. Mater. Chem. A* (Feature Article), **2**, 11545-11560 (2014).

〔学会発表〕(計6件)

1) Photoinduced Electron Transfer in Donor-Acceptor Conjugates, H. Imahori, 8th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, September 20-22, 2017. 基調講演

2) Charge Separation and Transport in Donor-Acceptor Nanostructures and Interfaces, H. Imahori, International Conference on Organized

Molecular Films (ICOMF16), Helsinki, Finland, July 25-29, 2016. 基調講演

3) Photoinduced Electron Transfer for Optoelectronic Applications, H. Imahori, 8th International Conference on Molecular Electronics (ElecMol2016), Paris, France, August 22-26, 2016. 基調講演

4) Photofunctional Hybrid Nanocarbon Materials for Solar Energy Conversion, H. Imahori, Pacificchem 2015, Hawaii, USA, December 15-20, 2015. 基調講演

5) Molecular Engineering for Photoinduced Charge Separation and Its Applications, H. Imahori, KVA-JSPS Seminar Series, KTH Royal Institute of Technology, Uppsala University, Chalmers University of Technology, Lund University, Sweden, October 11-22, 2015.

6) Tailoring Organic Materials for Solar Energy Conversion, H. Imahori, The Second International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials (PASEC-2), Kyoto University, July 8-12, 2013. 基調講演

〔図書〕(計0件)

特になし。

〔産業財産権〕

特になし。

〔その他〕

ホームページ等

http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/%7Emoleng_05/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今堀 博 (IMAHORI, Hiroshi)

京都大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号 : 90243261

(2) 研究分担者

梅山 有和 (UMEYAMA, Tomokazu)

高野 勇太 (TAKANO, Yuta)

村上 達也 (MURAKAMI, Tatsuya)