

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：平成19年～20年

課題番号：19350068

研究課題名(和文) ドナー・アクセプター界面構造の制御と光機能化

研究課題名(英文) Control and Photofunctionalization of Donor-Acceptor Interfaces

研究代表者 今堀 博

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・教授

研究者番号：90243261

研究成果の概要：近年、有機分子の特性を生かしたデバイスの開発が盛んになってきている。本研究では、有機太陽電池に焦点を絞り、その高性能化のための基礎的知見を得ることを目的とした。実際に種々の電子供与体、電子受容体分子を電極上に組織化し、光機能発現を目指すことを行った。特に電子供与体と電子受容体分子の分子ブラシを電極に垂直方向に逐次成長させ、その膜構造および光電池特性の関係を初めて明らかにすることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
20年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機太陽電池、ポルフィリン、フラレン

1. 研究開始当初の背景

近年、有機分子の特性を生かしたデバイスの開発が盛んになってきている。従来、有機分子の不安定性から、実用化が疑問視されていた有機 EL も高い性能を示すようになってきている。それに刺激され、有機太陽電池や有機トランジスターの研究も活発になってきた。しかしながら、これらの研究分野で従来行なわれてきた研究手法では、飛躍的な性能向上の実現に対して、限界にさしかかっていると思われる。さらなる高性能化には、有機分子を電極上などの界面に集合化した場合の特性を、化学・物理の両面から詳細に解

析・評価し、その結果を目的の系にフィードバックしながら、改善を図ることが重要である。すなわち、化学・物理の両分野の知識に基づいて、合目的な分子設計を行ない、単分子から、バルクに至るまでの各階層段階の物性を、化学・物理の両分野の知識・技術を用いて、理解する必要がある。特に、有機分子と金属、有機分子と半導体などの界面の研究では、このような手法は有効であると考えられる。以上のような研究背景の下で、本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、有機太陽電池に焦点を絞り、その高性能化のための基礎的知見を得ることを目的とした。構造の明確なポルフィリンなどのドナー、フラレーンなどのアクセプターが相互に入り組んだバルクヘテロ界面を電極上に構築し、その分子構造、膜構造、光電気化学特性の相関を解明することを行なった。

3. 研究の方法

本研究では、ポルフィリン、およびフラレーンの分子構造を系統的に変化させることで種々のバルクヘテロ界面を電極上に構築し、その分子構造、膜構造、光電気化学特性の相関を解明することを行なった。特にポルフィリン、フラレーン上に種々の置換基を導入することで、より高効率に電子・ホールを輸送できるナノ経路の構築に取り組んだ。また、そのような構造を電極の垂直方向に形成することを試みた。このような組織化には、種々の分子間相互作用(水素結合、 π - π 相互作用、ファンデル・ワールス力、疎液相互作用、配位結合)を駆使した。

4. 研究成果

テトラフェニルポルフィリン(TPP)のメソ位のフェニル基に系統的に置換基を導入し、それらのポルフィリンと C_{60} を逐次組織化した光電変換系を構築し、その光電流発生(IPCE) 値を同一条件下で比較した。その結果、3,5 位上にメトキシ基を導入することで最高 IPCE 値 60% が達成できることがわかった。これはポルフィリンを前もって組織化した、分子組織体を合成することなしに、単純な分子複合系で高い光電変換特性が得られることを意味する。電極上で光電荷分離は錯形成したポルフィリンと C_{60} 内で超高速に起こり、分離したホールはポルフィリンの1次元鎖を、電子は C_{60} の2次元平面を伝達することで高い光電変換特性が発現されていると考えられる。今までバルクヘテロ接合太陽電池で、電子とホールを高効率で輸送するナノ経路の構築が重要であることが提唱されてきたが、実験的に証明はされていなかった。本成果は光電変換特性と分子配列の相関を分子レベルで初めて明らかにしたものであり、今後の分子太陽電池の開発に貴重な知見を与えるものである。また、光電池として望ましいバイコンティニュアスな構造を電極に垂直方向に形成することは未だ困難であった。そこで電子供与体、電子受容体分子ブラシを電極に垂直方向に逐次成長させたバイコンティニュアスな膜構造を分子レベルで形成し、その膜構造および光電池特性の関係を初めて系統的に検討した。その結果、ある程度ポルフィリンブラシの長さを長くする

と、ポルフィリンブラシ同士が会合する傾向が顕著となり、フラレーン分子をポルフィリンブラシ間に挿入することが困難になることがわかった。この傾向と一致して、光電池特性も変化した。

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 10 件)

- 1) Supramolecular Donor-Acceptor Heterojunctions by Vectorial Stepwise Assembly of Porphyrins and Coordination-Bonded Fullerene Arrays for Photocurrent Generation, A. Kira, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, J.-K. Park, D. Kim, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3198-3200 (2009). 査読有
- 2) Photodynamics of Charge Separation and Recombination in Solid Alternating Films of Phthalocyanine or Phthalocyanine-Fullerene Dyad and Perylene Dicarboximide, H. Lehtivuori, T. Kumpulainen, M. Hietala, A. Efimov, H. Lemmetyinen, A. Kira, H. Imahori, N. V. Tkachenko, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1984-1992 (2009). 査読有
- 3) Substituent Effects of Porphyrins on Structures and Photophysical Properties of Amphiphilic Porphyrin Aggregates, K. Hosomizu, M. Oodoi, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16517-16524 (2008). 査読有
- 4) Carbon Nanotube-Modified Electrodes for Solar Energy Conversion, T. Umeyama, H. Imahori, *Energy Environ. Sci. (Perspective)*, **1**, 120-133 (2008). 査読有
- 5) Naphthyl-Fused π -Elongated Porphyrins for Dye-Sensitized TiO_2 Cells, S. Hayashi,

M. Tanaka, H. Hayashi, S. Eu, T. Umeyama, Y. Matano, Y. Araki, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15576-15585 (2008). 査読有

6) Synthesis of Sterically Hindered Phthalocyanines and Their Applications to Dye-Sensitized Solar Cells, S. Eu, T. Katoh, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Dalton Trans.*, 5476-5483 (2008). 査読有

7) Tunable Soret band Splitting of Amphiphilic Porphyrin by Surface Pressure, G. Miguel, K. Hosomizu, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, M. T. Martín-Romero, L. Camacho, *ChemPhysChem*, **9**, 1511-1513 (2008). 査読有

8) Photoinduced Electron Transfer in Langmuir-Blodgett Monolayers of Double-Linked Phthalocyanine-Fullerene Dyad, H. Lehtivuori, T. Kumpulainen, A. Efimov, H. Lemmetyinen, A. Kira, H. Imahori, N. Tkachenko, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9896-9902 (2008). 査読有

9) Clusterization, Electrophoretic Deposition, and Photoelectrochemical Properties of Fullerene-Functionalized Carbon Nanotube Composites, T. Umeyama, N. Tezuka, M. Fujita, S. Hayashi, N. Kadota, Y. Matano, H. Imahori, *Chem. Eur. J.*, **14**, 4875-4885 (2008). 査読有

10) *meso*-3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl Substituted Expanded Porphyrins: Synthesis, Characterization, and Optical, Electrochemical, and Photophysical Properties, S. Kang, H. Hayashi, T. Umeyama, Y. Matano, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *Chem. Asian. J.*, **3**, 2065-2074 (2008). 査読有

[学会発表] (計 16 件)

- 1) Creation of Fullerene- and Carbon Nanotube-Based Artificial Photosynthetic Systems, H. Imahori, The 36th Fullerene-Nanotube General Symposium, Nagoya, March 4, 2009.
- 2) 新規パイ電子共役化合物の創製と有機太陽電池への展開, 今堀 博, SOREST シンポジウム(2), フレキシブルデバイス/マテリアルの未来像, SOREST 横断デバイス物性研究会, コクヨホール, 品川, 東京, 2009年2月12日.
- 3) Rational Design of Nanostructured Donor-Acceptor Interfaces for Solar Energy Conversion, H. Imahori, Texas Photovoltaic Symposium, Austin, Texas, USA, January 30, 2009.
- 4) Novel Nanoarchitecture on Electrodes for Solar Energy Conversion, H. Imahori, International Symposium on Solar Cells and Solar Fuels, Dalian, China, December 11, 2008.
- 5) Improvement of Light-Harvesting Properties and Interfacial Electron transfer for Efficient Solar Energy Conversion, H. Imahori, IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008 (NMDC2008), Kyoto University Clock Tower Centennial Hall, October 22, 2008.
- 6) Chemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Applications to Photoelectrochemical Devices, H. Imahori, 211th Meeting of The Electrochemical Society, Hawaii, USA, October 13, 2008.
- 7) 人工光合成系の最先端の動向と展望, 今堀 博, 第47回工業物理化学講習会—

- 環境調和エネルギー変換技術の動向と展望一, 九州大学伊都キャンパス産学連携交流センター, 2008年10月3日.
- 8) Energy Transfer in Artificial Photosynthetic Systems, H. Imahori, 2008 Japan-US Nanophotonics Seminar, Miyazaki, September 24, 2008.
 - 9) Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes, H. Imahori, 17th International Materials Research Conference 2008 (IMRC2008), Cancun, Mexico, August 19, 2008.
 - 10) Self-Organization of Porphyrins and Carbon Nanostructures for Organic Solar Cells, H. Imahori, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS17), Sydney, Australia, July 30, 2008.
 - 11) Efficient Photocurrent Generation by Porphyrin-Modified Electrodes, H. Imahori, Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Moscow, Russia, July 7, 2008.
 - 12) Photoinduced Energy Transfer and Charge Separation in Donor-Acceptor Linked Systems, H. Imahori, 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON' 08), Kyoto, June 26, 2008.
 - 13) Design of Functional p Systems for Solar Energy Conversion, H. Imahori, 2nd International Conference on Functional Materials and Devices 2008 (ICFMD2008), Kuala Lumpur, Malaysia, June 18, 2008.
 - 14) Porphyrin-Modified Titanium Dioxide

- Electrodes for Solar Energy Conversion, H. Imahori, 210th Meeting of The Electrochemical Society, Phoenix, USA, May 22, 2008.
- 15) Photocurrent Generation in Hydrogen-Bonded Porphyrin and Fullerene Systems, H. Imahori, 210th Meeting of The Electrochemical Society, Phoenix, USA, May 19, 2008.
 - 16) 人工光合成から太陽電池へ, 今堀 博, 科学技術政策研究所シンポジウム「未来社会への挑戦-ナイスステップな研究者2007からのメッセージ」, 文部科学省講堂, 2008年4月11日.

[図書] (計 2 件)

- 1) カーボンナノチューブの光機能化, 梅山有和, 今堀 博 (分担), 有機薄膜太陽電池の最新技術 II, CMC, pp 131-139 (2009).
- 2) Self-Assembly for Photoinduced Energy and Electron Transfer, H. Imahori and T. Umeyama, Bottom-up Nanofabrication, ed by K. Ariga and H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Chapter 13, pp347-373. (2009).

[その他]

6. 研究組織
- (1) 研究代表者
今堀 博 (IMAHORI HIROSHI)
京都大学・物質-細胞統合システム拠点・教授
研究者番号 : 90243261
- (2) 研究分担者
梅山 有和 (UMEYAMA TOMOKAZU)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号 : 30378806