

機関番号：32612

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21710104

研究課題名（和文） フラーレンが内包されたポルフィリン棒状集合体の構造制御と光電変換への応用

研究課題名（英文） Construction and Photovoltaic Properties of Fullerene-Encapsulated Porphyrin Nanorods

研究代表者

羽會部 卓 (HASOBE TAKU)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：70418698

研究成果の概要（和文）：本研究では真空蒸着やスピコート等の従来のトップダウン的な分子集合体・薄膜作製法とは異なり、分子レベルからのボトムアップ型の集合体構築に焦点を当て、ドナー分子であるポルフィリン層が外層、アクセプター分子であるフルーレン誘導体が内層というフルーレン内包型ポルフィリンナノロッドの構築を行った。その結果、光電変換機能の系統的発現が観測され、実際に高い光電変換特性が観測された。

研究成果の概要（英文）：Construction of functional molecular assemblies with well-defined shapes and structures are of great interest because of a variety of applications such as optoelectronics. In particular, unidirectionally bar-shaped nanostructures of porphyrins also have potentials for fabrication of nanoscale materials. In this report, we report preparation and photophysical property of supramolecular porphyrin nanorods structurally controlled by encapsulated fullerene derivatives. Scanning electron microscopy (SEM), steady-state and time-resolved spectroscopy, and photovoltaic measurement are systematically performed.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ポルフィリン・ナノロッド・分子集合体・光電変換

## 1. 研究開始当初の背景

有機分子の半導体材料としての有用性は近年幅広く認識されており、有機太陽電池・光電変換セルをはじめとする有機系デバイスへの研究展開が盛んに行われている。有機分子は元来ナノメートルサイズ程度の個々

に特有な化学構造を有しており、合成化学・超分子化学的アプローチのベースとなる共有結合と非共有結合を巧みに使い分けることによって、単一または複数の構成分子による分子集合体を分子レベルで精密に構造制御できるだけでなく、逆にマクロスコピック

に積み上げていくことも可能である。このような超分子的組織化は光電変換駆動に必須な機能である光吸収及びキャリア生成・移動に適した分子集合体作製にも応用できる。近年の有機エレクトロニクス分野の急速な発展と連動して有機太陽電池・光電変換セルの活性層適用を目指した分子設計・合成例は数多くあるものの、実際の光電変換プロセスを考慮した分子集合体設計・合成例は国内外を含めて未だ数少ない。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では合成化学・超分子化学的手法を用いて光電変換駆動に必須な機能である光吸収及びキャリア生成・移動に適した分子集合体を作製し、光電変換特性の高効率化を目指す。具体的に、光捕集及び電子ドナー分子(D)としてポルフィリン色素、電子アクセプター分子(A)として各種フラレン誘導を用いる。これらの構成分子を用いて、ポルフィリン層が外側、フラレン層が内側のD/A層が層分離・共役した従来にはない新規な光電変換材料の創製及び特性評価を行う。

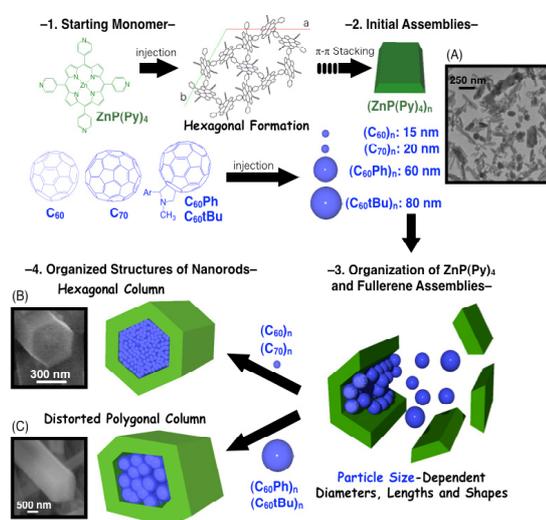
## 3. 研究の方法

ここでは超分子組織化後の薄膜形成及び評価について詳細に述べる。FTO電極等の半導体基板に電気泳動法及びスピコート法等を用いた薄膜化を行う。それらの定常分光特性(紫外可視吸収スペクトル・蛍光スペクトル)のみならず、SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて表面観察を詳細に行う。また、有機薄膜上における時間分解レーザー分光測定も行い、溶液中における結果と比較して高効率光電変換特性に必要な条件検討を行うようにする。

光電変換特性に関する測定は、湿式(電解液を使用)および乾式(固体型)の両方のセルを作製する。湿式系においては、FTO基板上に $\text{SnO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ )等の半導体コロイド粒子を吸着させ、さらにその上に超分子集合体を積層させる。電解液として $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ のアセトニトリル等を用い、光電気化学系としての総合的な評価を行う。

## 4. 研究成果

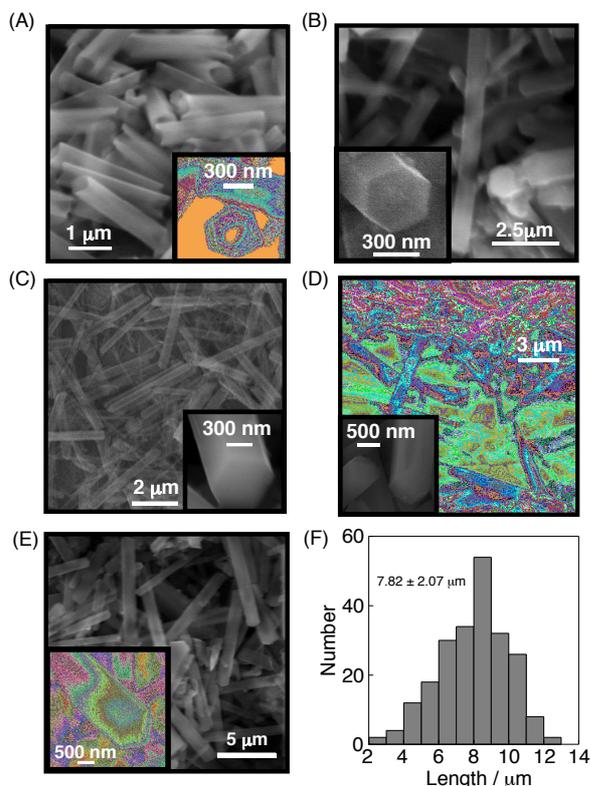
フラレン内包ポルフィリンナノロッドの作製はFigure 1のような手順で行った。まず、 $\text{ZnP}(\text{Py})_4$ とフラレンのDMF溶液に、0.2 mMの界面活性剤(cetyltrimethyl ammonium bromide: CTAB)を含む7.5倍体積量のアセトニトリルを注入する。この時、 $\text{ZnP}(\text{Py})_4$ とフラレンのDMF/アセトニトリル中(2/15, v/v)での最終的な濃度はそれぞれ0.03 mM及び0.02 mMである。注入直後、 $\text{ZnP}(\text{Py})_4$ 及び $\text{C}_{60}$ それぞれの形状の異なる分子集合体が観測された(Figure 1A)。



**Figure 1.** An illustration of fullerene nanoparticle-promoted organization of  $\text{ZnP}(\text{Py})_4$  nanorods in this study. CTAB is omitted for clarity. The electron micrographs show (A) immediate formations of  $\text{C}_{60}\text{tBu}$  and  $\text{ZnP}(\text{Py})_4$  composites (1 min) after injection, (B) hexagonal  $\text{C}_{60}$ - $\text{ZnP}(\text{Py})_4$  rod, and (C) distorted polygonal  $\text{C}_{60}\text{tBu}$ - $\text{ZnP}(\text{Py})_4$  rod.

$\text{ZnP}(\text{Py})_4$ 集合体では薄片集合体(flake assembly)が観測されるのに対して、フラレン集合体では、球状集合体(nanoparticle)が観測された。この時、動的光散乱測定から置換基を持たない $\text{C}_{60}$ および $\text{C}_{70}$ の場合、平均粒子径が15-20 nm程度であるのに対して、置換基を有する $\text{C}_{60}\text{Ph}$ 及び $\text{C}_{60}\text{tBu}$ ではそれぞれ約60及び80 nmとなり置換基の高さ増大に伴い粒子サイズが大幅

に大きくなることが分かった。このように  $\text{ZnP(Py)}_4$  及びフラーレンそれぞれの集合体形成が観測される要因として  $\text{ZnP(Py)}_4$  集合体は主に配位結合により集合体形成されるのに対し、 $\text{C}_{60}$  集合体では  $\pi$ - $\pi$  相互作用による組織化であるため結合力の差が要因として考えられる。この集合体形成は最終的に  $\text{ZnP(Py)}_4$  とフラーレンから構成されるナノロッドとなる [Figure 1B and C: fullerene-(ZnP)<sub>4</sub> rod]。



**Figure 2.** SEM images of (A)  $\text{ZnP(Py)}_4$  tube, (B)  $\text{C}_{60}$ - $\text{ZnP(Py)}_4$  rod, (C)  $\text{C}_{70}$ - $\text{ZnP(Py)}_4$  rod (D)  $\text{C}_{60}\text{Ph}$ - $\text{ZnP(Py)}_4$  rod, (E)  $\text{C}_{60}\text{tBu}$ - $\text{ZnP(Py)}_4$  rod. (F) The length distribution of  $\text{C}_{60}\text{tBu}$ - $\text{ZnP(Py)}_4$  rod.

これらのナノロッド集合体形成についてより詳細に検討するために、走査型電子顕微鏡により比較を行った。Figure 2A のフラーレンを内包していないポルフィリンナノチューブでは内部が空洞のナノチューブ構造が多数観測される (直径:  $540 \pm 30$  nm・長さ:  $2.13 \pm 0.27$  μm)。一方、Figure 2B 及

びCのそれぞれ  $\text{C}_{60}$  及び  $\text{C}_{70}$  が内包されたナノチューブではともに六角柱構造を有しており、直径: 500 nm及び長さ 4 μm 程度となる。さらに、 $\text{C}_{60}\text{Ph}$  及び  $\text{C}_{60}\text{tBu}$  が内包された場合、断面構造が六角柱構造ではなく、直径・長さともにより大きな歪んだ多角柱構造となる (Figure 2D-F)。このフラーレン集合体の内包によるナノロッドの段階的な構造及びサイズ変化は前述したアセトニトリル (貧溶媒) 注入直後のフラーレンナノ粒子の有無及び粒子サイズに依存していると考えられる。

最終的にこれらナノロッドを電気泳動法により FTO 透明電極上に薄膜化し、湿式型光電変換セルの構築を行った。各種ナノロッドの光電変換特性評価を光電流発生外部量子効率 (IPCE) 及び光電変換効率を用いて評価した。その結果、 $\text{C}_{60}\text{Ph}$ - $\text{ZnP(Py)}_4$  rod において IPCE: 35%、光電変換効率最高約 0.7% という結果が得られた。この結果はフラーレンを内包していないポルフィリンナノチューブの参照系と比較して約 20 倍という大幅な改善が達成された。

一方で、棒状の炭素材料であるカーボンナノチューブを用いた分子複合体の構築と電子移動及び光電変換機能の各特性評価を行った。まず、バンドギャップ特性が異なる単層カーボンナノチューブ [(7, 6)-SWCNT or (6, 5)-SWCNT] にポルフィリン色素を修飾した分子集合体の構築を行った。透過型電子顕微鏡による構造評価及び紫外可視吸収・蛍光スペクトルによる定常分光測定により集合体形成を確認した。次に、光誘起電荷分離過程の評価を行った。蛍光寿命測定及びナノ秒過渡吸収スペクトル測定により電子移動 ( $k_{\text{cs}}$ ) 及び電荷再結合過程 ( $k_{\text{CR}}$ ) の速度定数を算出し、その電子移動効率比  $k_{\text{cs}}/k_{\text{CR}}$  を比較したところ、(7, 6)-SWCNT の方が高い値を示すことが分かった。また、電子移動効率比が光電変換特性にも影響を与えることを明らかにした。これらの研究成果はカーボンナノチューブの電子移動におけるバンドギャップ依存性を示す最初の報告例となった。さらに、

カーボンナノホーンとポルフィリン色素が超分子組織化された分子集合体を構築し、その構造、光誘起電子移動及び光電変換特性の評価を系統的に行った。この場合も光電気化学セルによる光電変換特性評価では光電流発生 of 外部量子効率 (IPCE) は十分な値ではないが、カーボンナノチューブの光機能化において新たな分子集積手法を確立した。

#### 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 5 件)

- (1) M. Vizuete, M. Gómez-Escalonilla, J. Fierro, A. Sandanayaka, T. Hasobe, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, F. Langa, Supramolecular Assemblies of Carbon Nanohorns and Porphyrin for Photoinduced Electron Transfer Process, *Chem. Eur. J.*, 16, 10752-10763 (2010) 査読有り
- (2) E. Maligaspe, A. Sandanayaka, T. Hasobe, O. Ito, F. D'Souza, Sensitive Efficiency of Photoinduced Electron Transfer to Band Gaps of Semi-Conductive SWNTs with Supramolecularly Attached Zinc Porphyrin bearing Pyrene Glues, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 8158-8164 (2010) 査読有り
- (3) A. S. D. Sandanayaka, T. Murakami, T. Hasobe, Preparation and Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Supramolecular Porphyrin Nanorods Structurally Controlled by Encapsulated-Fullerene Derivatives, *J. Phys. Chem. C* 113, 18369-18378 (2009) 査読有り
- (4) G. Mountrichas, A. S. D. Sandanayaka, S. P. Economopoulos, S. Pispas, O. Ito, T. Hasobe, N. Tagmatarchis,

Photoinduced Electron Transfer in Aqueous Carbon Nanotubes/Block Copolymer/CdS Hybrids: Application in the Construction of Photoelectrochemical Cells. *J. Mater. Chem.*, 19, 8990-8998 (2009) 査読有り

- (5) 羽會部 卓, 光電変換機能がプログラムされた分子組織体の創製と応用 化学と工業 Vol. 62, No. 12, 1265-1267 (2009) 査読無し

[学会発表] (計 5 件)

- (1) T. Hasobe Construction of Functional Molecular Architectures for Optoelectronics [Third International Symposium for Young Organic Chemists (Third ISYOC)] 2011年3月4日 物質材料研究機構 (つくば市)
- (2) 羽會部 卓 光電変換をめざした分子集合体の構築 (錯体化学セミナー) 2009年12月11日 近畿大学 (東大阪市)
- (3) 羽會部 卓 光電変換機能がプログラムされた分子集合体の構築 (生物物質科学セミナー) 2009年11月13日 北陸先端科学技術大学院大学 (能美市)
- (4) 羽會部 卓, Atula Sandanayaka 内包されたフラーレン誘導体によるポルフィリンナノロッドの構造制御と光物性評価 (第20回基礎有機化学討論会) 2009年9月30日 群馬大学 (桐生市)
- (5) 羽會部 卓 光電変換をめざした機能性超分子集合体の構築 (第102回生物有機化学草津セミナー) 2009年5月8日 立命館大学 (草津市)

#### 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
羽會部 卓 (HASOBE TAKU)  
慶應義塾大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 70418698
- (2) 研究分担者  
該当なし
- (3) 連携研究者  
該当なし