

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550207

研究課題名(和文)光機能化グラフェンの開発

研究課題名(英文)Development of Photofunctional Graphenes

研究代表者

梅山 有和 (Umeyama, Tomokazu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30378806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラファイトが単層にまで剥離された構造を有するグラフェンは、二次元に広がった共役系を有する厚さ1 nm程度のナノカーボン材料であり、優れた機械的・電子的特性を示すことから、現在活発に研究が行われている。本研究では、グラファイトを酸化して一層一層にまで剥離された酸化グラフェンを還元することで得られる、化学変換グラフェンに着目し、それに対して共有結合によりポルフィリンやピレンなどの色素分子を連結した光機能化グラフェンを創出した。また、グラフェン平面上にフラーレンなどの機能性材料を集積した新規複合材料を創出した。

研究成果の概要(英文)：Graphene, a material having a two-dimensional atomic layer consisting of sp²-hybridized carbon, has attracted intense interests in recent years owing to the unique structure and electronic and optical properties. The functionalization of graphenes with large aromatic molecules is expected to modulate the electronic and optical properties of graphenes by the interactions between the two components in the ground and excited states. In this study, we prepared chemically-converted graphene (CCG) covalently functionalized with porphyrins or pyrenes with a rigid phenylene or oligophenylene spacer and investigated the optical and photophysical properties in detail. In addition, we also fabricated noncovalently-bound binary nanocarbon composite films of fullerene-CCG and ternary composite films of fullerene-carbon nanotubes-CCG on semiconducting electrodes.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子 グラフェン 化学修飾 ポルフィリン フラーレン

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) に代表されるナノカーボン材料は、ナノメートルのレベルで炭素骨格構造が 0 次元および 1 次元に制御されており、これまでの炭素材料とは異なる新規な機能を発現するため、今日活発に研究が行われているナノ材料群である。報告者は研究開始時までに、それらの電子的、光学的、構造的特徴を活かした様々なナノカーボン複合材料を、有機合成的・超分子化学的手法により創出し、光電変換デバイスに応用してきた (T. Umeyama et al., *Energy Environ. Sci. (Perspective)* **2008**, *1*, 120; *J. Phys. Chem. C (Perspective)* **2009**, *113*, 9029. など)。特に、CNT にポルフィリンを共有結合で連結した材料を開発し、ポルフィリンと CNT の励起状態での相互作用を詳細に解明した。さらに、バンドル化の抑制により CNT 同士の相互作用による自己失活が抑えられ、その光電変換効率が向上することを初めて系統的に示した (T. Umeyama et al., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11484.)。

一方、グラファイトが単層にまで剥離された構造を有するグラフェンは、二次元に広がった π 共役系を有する厚さ 1 nm 程度のナノカーボン材料であり、優れた機械的・電子的特性を示すことから、最近まで活発に研究が行われている。特に、室温でシリコンより 10~100 倍高い電子移動度を発現するため、透明電極材料や光電変換デバイスの光活性層材料として注目を集めている。さらに、フラーレンや CNT と比較して、安価かつ大量に作製できることが、デバイス材料への応用において大きな魅力の一つである。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、グラファイトを酸化して一層一層にまで剥離された酸化グラフェン (GO) を還元することで得られる、化学変換グラフェン (Chemically Converted Graphene, CCG) に着目し、それに対して共有結合によりポルフィリンやピレンなどの色素分子を連結した光機能化グラフェンを創出することを目的とした。また、走査型プローブ顕微鏡や電子顕微鏡などによりその構造を同定し、さらに、時間分解分光法による光ダイナミクスの検討など、本材料に関する基礎学理の構築を行った上で、光電変換デバイス光活性層としての応用を試みることにした。

(2) グラフェンは特異な単原子二次元構造を有しており、その平面上に他の機能性材料を集積することで新規複合材料を形成できると期待される。本研究では、我々が研究開始時までに既に開発していた貧溶媒注入法により、フラーレン-グラフェンおよびフラーレン-ナノチューブ-グラフェンの二元および三元ナノカーボン複合体を作製することを目的とした。また、電子顕微鏡などによりその構造を同定し、光電変換デバイス光活性層としての応用を試みることにした。

3. 研究の方法

(1) 図 1 に示す手法により、ヨードフェニル基が連結したグラフェン (CCG-PhI) およびポルフィリン修飾 CCG (CCG-ZnP) を得た。これを用いて、光ダイナミクス評価や、酸化スズ半導体電極上に薄膜化した時の光電流発生の作用スペクトルを湿式三極系で測定した。

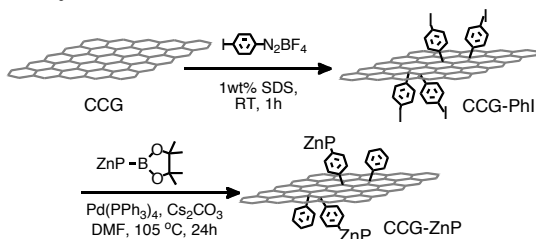


図 1. CCG-PhI および CCG-ZnP の合成

(2) 図 1 と同様な二段階修飾法により、CCG に長さの異なる直線状で剛直なオリゴフェニレンスパーサーを介してポルフィリンを共有結合させた複合体 (CCG-Ph_n-ZnP, n=1-5, 図 2) を合成し、それぞれについて構造の同定と光物性の評価を行った。

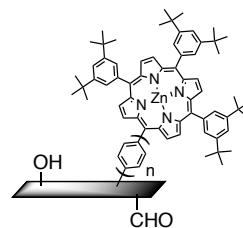


図 2. CCG-Ph_n-ZnP (n=1-5) の構造

(3) GO をヒドラジンにより還元した CCG に対し、ピレニル基を有するジアゾニウム化合物を用いて、1 ステップでピレンを CCG に連結した複合材料 (CCG-Py) を合成し (図 3)、その構造および基礎的光物性に関する検討を行った。

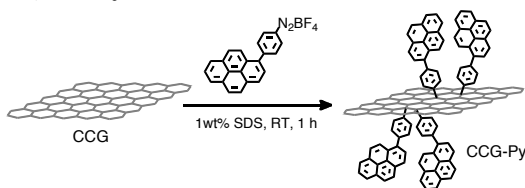


図 3. CCG-Py の合成

(4) 3,5- (ジ-*tert*-ブチル)フェニル基をアリール付加反応により修飾した可溶性の化学変換グラフェン (f-CCG) を合成した。さらに、i) f-CCG と C₆₀ の *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) 混合溶液への貧溶媒 (アセトニトリル) の注入、ii) FTO/SnO₂ 電極上への泳動電着、による二段階手法 (図 4) により、C₆₀-f-CCG 複合膜で修飾された電極 FTO/SnO₂/(C₆₀+f-CCG)_m を得た。また、i) C₇₀、末端アルキル化単層カーボンナノチューブ (f-SWNT) の貧溶媒注入法によるクラスター化、ii) f-CCG 溶液の添加、iii) FTO/SnO₂ 電

極上への泳動電着、による三段階手法 (図 5) により、 $(C_{70}+f\text{-SWNT}+f\text{-CCG})_m$ で修飾された酸化スズ電極を得た。さらに、それぞれについて構造の同定と光電気化学特性の評価を行った。

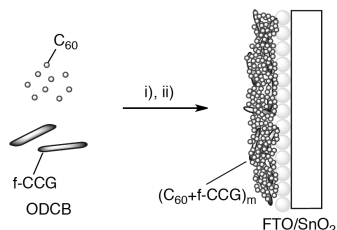


図 4. $\text{FTO}/\text{SnO}_2/(\text{C}_{60}+f\text{-CCG})_m$ の作製。i) アセトニトリル注入、ii) 泳動電着。

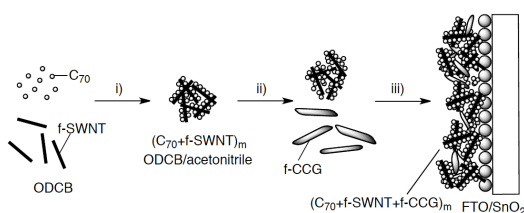


図 5. $\text{FTO}/\text{SnO}_2/(\text{C}_{70}+f\text{-SWNT}+f\text{-CCG})_m$ の作製。i) アセトニトリル注入、iii) f-CCG 添加、iii) 泳動電着。

4. 研究成果

(1) CCG-ZnP に対して 420 nm の励起光を用いた過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、得られたデータは 2 つの減衰成分によりフィットされた (図 6)。0.3 ps の短い寿命を有し、可視領域に負のシグナルを示す成分が見られたが、CCG-PhI の過渡吸収スペクトルにも同様なシグナルが見られることから、これは CCG 部位の基底状態のブリーチングに由来すると考えられる。さらに、560 nm と 600 nm に下に凸のピークを有し、可視領域全体に正のシグナルを示す成分が観察された。これはエキシプレックスに帰属できる。つまり、CCG-ZnP のポルフィリン部位の励起によりエキシプレックスが形成され、38 ps の時定数でそれが減衰することが示唆された。

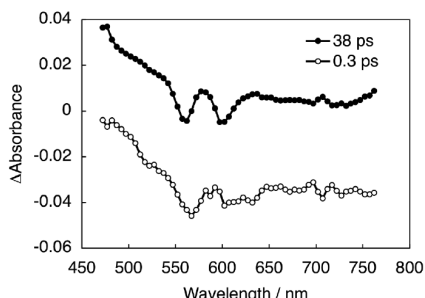


図 6. CCG-ZnP の過渡吸収成分スペクトル (DMF 中、励起波長 420 nm)

一方、光電流発生作用の作用スペクトルにおいて、CCG-ZnP の吸収スペクトルに確認されるポルフィリン由来の光電流応答は観測されなかった。つまり、ポルフィリン励起状態からの電子移動あるいはエネルギー移動によ

り開始される光電流発生は起きず、CCG の直接励起のみによって光電流が発生していることがわかり、これは上の過渡吸収スペクトルの結果を支持するものである。

(2) CCG-Ph_n-ZnP (n=1-5) の吸収スペクトルはグラフェン、スペーサー、ポルフィリン部位の吸収を足しあわせた波形となった。また、複合体の発光スペクトルを測定したところ、複合体のポルフィリン由来の定常蛍光強度はスペーサーの長さ依存してそれぞれ異なることがわかった (図 7)。これは、ポルフィリン-グラフェン間の距離が変化すると共に両者の励起状態での相互作用が変化し、それぞれの複合体が異なる消光挙動を起こすためであると考えられる。つまり、CCG-Ph₁-ZnP ではエキシプレックス形成を経由した失活が起こることが既に明らかになっているが、スペーサー距離が長くなるにつれ、ポルフィリン分子の CCG に対する傾き角も変化している可能性があり、その結果、エネルギー・電子移動など他の失活過程が複雑に競争していると考えられる。

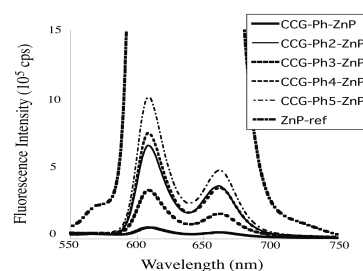


図 7. CCG-Ph_n-ZnP (n=1-5) およびポルフィリン参照化合物 (ZnP-ref) の発光スペクトル (DMF 中)

(3) CCG-Py、CCG-PhI およびピレン参照化合物 (Py-ref、1-phenylpyrene) の DMF 溶液中での紫外-可視吸収スペクトルを測定した結果を図 8 に示す。CCG-Py では Py-ref と比較してピレン部位由来の吸収が著しくブロード化し、長波長シフトしていることがわかる。また、CCG-Py において、CCG 由来とピレン由来の積分吸収強度の比から、CCG-Py では 400 個のグラフェン炭素に 1 つのピレンが連結していると見積もられた。さらに、CCG-Py のスペクトルでは、CCG-PhI や Py-ref には見られない吸収帯が 450 nm にショルダーとして観測された。これは、ピレン同士が CCG 上で隣接した位置で連結され、二分子会合状態を取っていることを示唆している。一方、第 2 章と同様に、CCG-PhI とボリル基を有するピレン化合物の Suzuki カップリング反応により得られるピレン修飾 CCG では、450 nm 付近の吸収帯は観測されなかった。カップリング反応の収率が低い (~10%) ことから、ピレンが CCG 上で隣接しないためと考えられる。

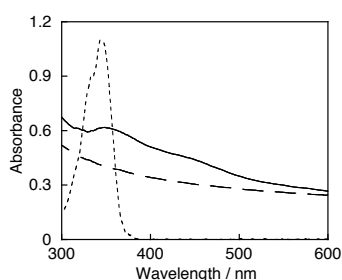


図 8. CCG-Py (solid line)、CCG-PhI (dashed line)、Py-ref (dotted line)の紫外-可視吸収スペクトル (DMF 中)

(4) 走査型電子顕微鏡で $\text{FTO}/\text{SnO}_2/(\text{C}_{60}+\text{f-CCG})_m$ の膜構造を観察したところ、球状の C_{60} 単成分クラスターが密に充填された構造に加え、f-CCG 上に C_{60} クラスターが凝集している構造が確認された。また、 $\text{FTO}/\text{SnO}_2/(\text{C}_{60}+\text{f-CCG})_m$ を作用極として用い、湿式三極系で測定した光電流作用スペクトルでは、 $\text{C}_{60}:\text{f-CCG} = 1:0.4$ (w/w)の時に最大で 6.0% (400 nm) の外部量子収率を示した。これは、 C_{60} 単成分クラスターを用いた系 (5.1%) よりも有意に高くなっている。 C_{60} クラスターとグラフェンの相互作用により、酸化スズ電極への電子輸送の効率が向上したためと考えられる。一方、 $\text{FTO}/\text{SnO}_2/(\text{C}_{70}+\text{f-SWNT}+\text{f-CCG})_m$ の光電変換特性評価を行ったところ、f-CCG の添加により光電流発生効率が低下することがわかった。これは、f-CCG が複合膜中で f-SWNT- C_{70} クラスターによる多孔性ネットワーク構造の形成を阻害するためと考えられる。

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 28 件)

- ① T. Umeyama, J. Baek, N. Tezuka, K. Morita, and H. Imahori, "Incorporation of Graphene to Fullerene Clusters and Fullerene-Nanotube Composites and Their Photoelectrochemical Properties", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, M3001-M3007 (2013). DOI: 10.1149/2.001310jss.
- ② T. Umeyama, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, "Photofunctional Hybrid Nanocarbon Materials", **117**, 3195-3209 (2013). DOI: 10.1021/jp309149s.
- ③ T. Umeyama, J. Mihara, N. Tezuka, Y. Matano, K. Stranius, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, K. Noda, K. Matsushige, T. Shishido, Z. Liu, K. Hirose-Takai, K. Suenaga, and H. Imahori, "Preparation and Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Covalently Fixed Porphyrin-Chemically Converted Graphene Composite", *Chem. Eur. J.*, **18**, 4250-4257 (2012). DOI:

10.1002/chem.201103843.

- ④ H. Hayashi, I. Lightcap, M. Tsujimoto, M. Takano, T. Umeyama, P. V. Kamat, and H. Imahori, "Electron Transfer Cascade by Organic/Inorganic Ternary Composites of Porphyrin, Zinc Oxide Nanoparticle, and Reduced Graphene Oxide on Tin Oxide Electrode that Exhibits Efficient Photocurrent Generation", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7684-7687 (2011). DOI: 10.1021/ja201813n.

[学会発表] (計 33 件)

- ① T. Umeyama, "Hybrid Nanocarbon Materials", JAIST International Symposium on Functional Polymer (Invited), December 13, 2013, JAIST, Komatsu.
- ② T. Umeyama, "Development of Nanocarbon Materials for Solar Energy Conversion", The Second International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials (PASEC-2) (Invited), June 8 - 13, 2013, Kyoto University, Kyoto.
- ③ 梅山有和、「グラフェンの有機太陽電池への応用」、炭素材料学会 第 8 回スキルアップセミナー、2012 年 9 月 4 日、連合会館 (東京)
- ④ T. Umeyama, "Composite Materials of Nanocarbons with Conjugated Polymers and Chromophores for Photoelectrochemical Devices", International Symposium on Advanced Polymeric Materials 2012 (ISAPM 2012) (Invited), July 9 - 12, 2012, Sunway Resort Hotel & Spa, Selangor, Malaysia.
- ⑤ 梅山有和、「光電変換機能を目指したナノカーボン複合材料の開発」、ニューダイヤモンドフォーラム平成 24 年度第 1 回研究会、2012 年 6 月 15 日、東京大学駒場 II キャンパス (東京)
- ⑥ T. Umeyama, and H. Imahori, "Photoelectrochemical Devices Based on Composite Materials of Fullerene-Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes with Conjugated Polymer and Chromophore", Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2012), June 11 - 12, 2012, Hotel Rubura Ohzan, Nagoya.
- ⑦ 梅山有和、「有機太陽電池を指向したナノカーボン複合材料作製技術」、平成 23 年度産学官連携推進会議 若手研究者による科学・技術説明会、2011 年 9 月 21-22 日、東京国際フォーラム (東京)
- ⑧ T. Umeyama, and H. Imahori, "Photocurrent Generation by Semiconducting Electrodes Modified with Nanocarbon Materials and Porphyrins",

The 14th Asian Chemical Congress
(14ACC) (Invited), September 5 – 8, 2011,
Queen Sirikit National Convention Center,
Bangkok, Thailand.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_05/umeyama.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅山 有和 (UMEYAMA TOMOKAZU)

京都大学大学院工学研究科 准教授

研究者番号：30378806