

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288037

研究課題名(和文) リチウムイオン内包フラレンの超分子錯体を用いた近赤外応答性光電変換系の開発

研究課題名(英文) Development of near-IR responsible photoelectric systems using lithium encapsulated fullerene supramolecules

研究代表者

大久保 敬(OHKUBIO, KEI)

大阪大学・未来戦略機構・招へい教授

研究者番号：00379140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン内包フラレン(Li+@C60)がカチオン性分子であるという特徴も利用し、アニオン性ポルフィリン類縁体を用いて、電子ドナー・アクセプター超分子錯体の作成を行い、その光電変換系の構築を行った。電子供与体は、ポルフィリン、クロリン、バクテリオクロリン、フタロシアニンを合成し使用した。作成した超分子錯体を用いて色素増感太陽電池を作製し光電変換特性の評価を行った。その結果、フタロシアニン・Li+@C60超分子錯体において、700nmの波長において光応答性を示す太陽電池を作製することに成功した。またポルフィリン誘導体の場合においてもC60に比べ顕著な光電変換特性の優位性が認められた。

研究成果の概要(英文)：Lithium-ion-encapsulated fullerene (Li+@C60) could form strong supramolecular binding with various anionic electron donors via electrostatic interactions. Li+@C60 can also form strong supramolecular π -complexes with various electron donors such as cyclic porphyrin dimers, corannulene, and crown-ether-fused monopyrrolo-tetrathiafulvalenes. Photoinduced electron-transfer from electron donors to Li+@C60 afforded long-lived charge-separated states of supramolecular complexes between electron donors and Li+@C60. A photoelectrochemical solar cell composed of supramolecular nanoclusters of Li+@C60 and zinc sulfonated meso-tetraphenylporphyrin exhibits significant enhancement in the photoelectrochemical performance as compared with the reference system containing only a single component.

研究分野：電子移動化学

キーワード：色素増感型太陽電池 フラレン 超分子 電荷分離 電子移動 光反応 人工光合成 高速レーザー分光

1. 研究開始当初の背景

天然の光合成反応中心では1秒もの長寿命電荷分離状態が生成し、光エネルギーが化学エネルギーへと変換されている。これまでこの電荷分離状態の長寿命化を目指して、数多くの電子ドナー・アクセプター連結分子が開発されてきた。フラーレン (C_{60}) は、60個の等価な炭素上に高度に非局在化した三次元 π 共役系を有するために、電子移動の前後での構造変化および溶媒和変化が小さく、優れた電子受容特性を有している。そのためフラーレンを電子受容体として用いたドナー・アクセプター電荷分離システムの構築に関する研究が活発に行われてきた。その中でも、吸光特性に優れているポルフィリン類との組み合わせは数多く検討されており、それらを組み合わせたドナー・アクセプター連結分子、あるいは超分子系の電荷分離状態の評価・長寿命化について数多くの報告がある。しかし、その多くは電荷分離状態から C_{60} の三重項励起状態へ逆電子移動してしまうので、電荷分離状態のエネルギーを安定化させるために、より電子受容性に優れたフラーレンが必要である。篠原・青柳らによって、リチウムイオンをフラーレンケージ内に内包した $Li^+@C_{60}$ が報告され (Aoyagi, S. et al. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 678)、電子受容性が C_{60} に比べて非常に優れていることを見いだされている。一方我々は、芳香族性電子供与体 (ジメトキシベンゼン) から $Li^+@C_{60}$ への電子移動速度定数が C_{60} に比べ 390 倍大きくなっていることを報告した (*J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8942)。またカチオンである $Li^+@C_{60}$ がアニオン性ポルフィリンと強い静電的相互作用により、超分子形成定数約 $10^5 M^{-1}$ の安定な超分子を形成することをこれまでの研究で明らかにした (*Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4314)。この超分子内電荷分離の寿命は 300 マイクロ秒であり、これまでに報告されたモノマーポルフィリン/フラーレンの中では最も長寿命であることも分かった。また、この超分子をクラスター化し電気泳動により透明電極/ SnO_2 電極上に吸着させ太陽電池の作製を行った。その結果、450 nm の IPCE 値が 77%、光電変換効率 2.1% であり、同じ条件で作製した C_{60} の超分子における値 (0.03%) に比べ 70 倍の高い光電変換特性を示すことを見いだした (*Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4474)。 $Li^+@C_{60}$ を用いた光電変換系の報告はこの1例のみであり、ポルフィリン誘導体をはじめとする光増感剤は数多くあることから、今後さらなる高効率の超分子太陽電池の開発が期待される。

2. 研究の目的

電子移動特性に優れたポルフィリン誘導体とフラーレンの組み合わせを用いて多くの光電変換系が数多く試験されてきたが、ポルフィリンの吸収極大は 400-450 nm のソー

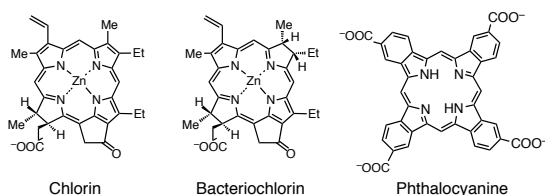
レー帯と呼ばれる部分で 500 nm 以降の近赤外域の吸収帯は非常に弱く、光電変換は可視光励起に限られる。そこで吸収効率を増大させるために、ポルフィリンを集積化または多量体を合成するなどの研究例はあるが、近赤外吸収色素を用いた有機太陽電池の固有は非常に少なく、効率の良いものは報告されていない。そこで近赤外域に強い吸収帯を有する色素増感剤として、ポルフィリン類縁体であるフタロシアニン、クロリン、バクテリオクロリン等が挙げられるが、近赤外光の低エネルギー励起ではフラーレンに効率よく電子を与えることが困難である。この問題は、優れた電子受容性を有する $Li^+@C_{60}$ を用いることで解決できると考えられる。さらに $Li^+@C_{60}$ がカチオン性分子であるという特徴も利用し、アニオン性ポルフィリン類縁体を用いて、電子ドナー・アクセプター超分子錯体の作成を行い、その光電変換系の構築を行った。この超分子錯体は、それぞれの陽イオンと陰イオンの組み合わせであるので強いイオンの相互作用と、広く拡がった二次元および三次元 π 電子系から π - π 相互作用の2重の効果で非常に強い超分子錯体の形成が期待される。この超分子の光電子移動ダイナミクスを評価するとともに、得られる光電荷分離状態の検出、寿命測定を行う。 $Li^+@C_{60}$ は C_{60} に比べ電子受容性が著しく良いことが知られているので、これまでに電子移動が不可能であった、ポルフィノイド/フラーレン超分子系においても、 $Li^+@C_{60}$ を使用することで光電荷分離状態を生成させることが可能になる。さらにこの超分子錯体をクラスター化し、電極上に電着・集積化させることによって、色素増感型太陽電池の作製を行う。最終的には光電変換特性を評価し、デバイス応用まで行うことを本研究の目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

$Li^+@C_{60}$ は市販品を利用した。またカチオン性 $Li^+@C_{60}$ の電子供与体となるアニオン性のポルフィリン、クロリン、バクテリオクロリン、フタロシアニンの合成を行った。

4. 研究成果

本研究で最初の候補にしたのは下記3種類で、いずれも、アニオン性置換基を有しており、カチオン性 $Li^+@C_{60}$ とはイオン相互作用によって強く結合することを狙った。



スキーム 1 本研究で用いたアニオン性光増感剤 (電子供与体)

クロリンとバクテリオクロリンは既報の方法に従ってスピルリナから抽出し合成した。フタロシアニンについても論文記載の方法に従って合成した。フタロシアニン誘導体の合成はスペイン・ミグエルフェルナンデス大のA. Sastre-Santos教授の協力を得て進め、目的物を得た。中心金属は、励起状態の特性に優れた亜鉛体、フリーベースを使用した。

色素増感太陽電池の作製・評価は下記に従って行った。デバイスの模式図を図1に示す。超分子錯体を高濃度で含むベンゾニトリル溶液をアセトニトリルなどの貧溶媒にシリンジで注入し、超分子クラスターを形成した。このクラスターを電気泳動法で透明電極上に電着し色素担持電極を作製した。クラスターの物性評価は透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定や動的光散乱 (DLS) 測定で行った。次に、疑似太陽光照射装置などを用いて、光電変換特性について詳細に調べた。IPCE やエネルギー変換効率などを太陽電池の基礎的な物理化学パラメーターを決定する。超分子クラスター中の光電荷分離の検出はナノ秒レーザーフラッシュ拡散反射式時間分解過渡吸収測定および時間分解ESR測定で行った。

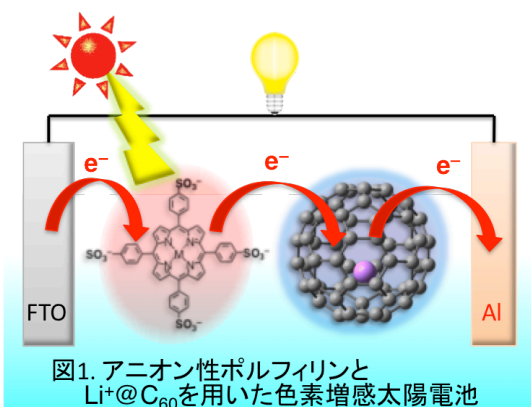


図1. アニオン性ポルフィリンとLi⁺@C₆₀を用いた色素増感太陽電池

種々検討を行った結果、フタロシアニン・リチウムイオン内包フラーレン超分子錯体において、700nmの波長において光応答性を示す色素増感型太陽電池を作製することに成功した。

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105件)

① Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Laser-Induced Hydrogen Evolution from Benzene and Water Using Metal Free Single-Walled Carbon Nanotubes with High Quantum Yields, Chem. Sci. 2015, 6, 666-674. DOI: 10.1039/c4sc02269f

② Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Singlet Oxygen Generation from Li⁺@C₆₀ Nano-Aggregates Dispersed by Laser Irradiation in Aqueous Solution,

Chem. Commun. 2015, 51, 8082-8085. DOI: 10.1039/c5cc01885d

③ Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Metal-free Hydrogen Evolution with Nanoparticles Derived from Pyrene via Two-photon Ionization Induced by Laser Irradiation, Chem. Commun. 2015, 51, 11515-11518. DOI: 10.1039/c5cc03501e

④ Fukuzumi, S.; Ohkubo, K., Organic Synthetic Transformations using Organic Dyes as Photoredox Catalysts, Org. Biomol. Chem. 2014, 12, 6059-6071. DOI: 10.1039/c4ob00843j

⑤ Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Iizuka, R.; Kawashima, Y.; Nakamura, K.; Sato, S.; Kono, H.; Fukuzumi, S.; Isobe, H., Photoinduced Electron Transfer in a Dynamic Supramolecular System with Curved π -structures, Org. Lett. 2014, 16, 3352-3355. DOI: 10.1021/ol501381x

⑥ Supur, M.; Kawashima, Y.; Larsen, K. R.; Ohkubo, K.; Jeppesen, J. O.; Fukuzumi, S., Robust Inclusion Complexes of Crown-ether-fused Tetrathiafulvalenes with Li⁺@C₆₀ Affording Efficient Photodriven Charge Separation, Chem.-Eur. J. 2014, 20, 13976-13983. DOI: 10.1002/chem.201402449

⑦ Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Okada, H.; Matsuo, Y.; Fukuzumi, S., Supramolecular Formation of Li⁺@PCBM Fullerene with Sulfonated Porphyrins and Long-Lived Charge-Separation, ChemPhysChem 2014, 15, 3782-3790. DOI: 10.1002/cphc.201402512

⑧ Yamada, M.; Ohkubo, K.; Shionoya, M.; Fukuzumi, S., Photoinduced Electron Transfer in a Charge-Transfer Complex Formed between Corannulene and Li⁺@C₆₀ by Concave-Convex π - π Interactions, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 13240-13248. DOI: 10.1021/ja505391x

⑨ Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Mase, K.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S., Photoelectrochemical Properties of Supramolecular Composites of an Anionic Zinc Chlorin and Li⁺@C₆₀ on SnO₂, J. Porphyrins Phthalocyanines 2014, 18, 982-990. DOI: 10.1142/S1088424614500825

⑩ Supur, M.; Kawashima, Y.; Ma, Y.-X.; Ohkubo, K.; Chen, C.-F.; Fukuzumi, S., Long-Lived Charge Separation in a Rigid Pentiptycene Bis(crown ether)-Li⁺@C₆₀ Host-Guest Complex, Chem. Commun. 2014, 50, 15796-15798. DOI: 10.1039/c4cc07795d

⑪ Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Blas-Ferrando, V. M.; Sakai, H.; Font-Sanchis, E.; Ortís, J.; Fernández-Lázaro, F.; Hasobe, T.; Sastre-Santos, Á.; Fukuzumi, S., Near-Infrared Photoelectrochemical

Conversion via Photoinduced Charge Separation in Supramolecular Complexes of Anionic Phthalocyanines with Li^+C_{60} , *J. Phys. Chem. B* 2015, 119, 7690–7697. DOI: 10.1021/jp5123163

⑫ Davis, C. M.; Ohkubo, K.; Lammer, A. D.; Kim, D. S.; Kawashima, Y.; Sessler, J. L.; Fukuzumi, S., Photoinduced Electron Transfer in a Supramolecular Triad Produced by Porphyrin Anion-Induced Electron Transfer from Tetrathiafulvalene Calix[4]pyrrole to Li^+C_{60} , *Chem. Commun.* 2015, 51, 6757–6760. DOI: 10.1039/c5cc03061g

⑬ Supur, M.; Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S. Graphene Oxide- Li^+C_{60} Donor-Acceptor Composite for Photoenergy Conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 15732–15738. DOI: 10.1039/c5cp01403d

⑭ Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Matsuno, T.; Kamata, S.; Nakamura, K.; Kono, H.; Sato, S.; Fukuzumi, S.; Isobe, H., Modulation of Energy Conversion Processes in Carbonaceous Molecular Bearings, *Chem. Asian J.* 2015, 10, 2404–2410. DOI: 10.1002/asia.201500673

⑮ Ohkubo, K.; Hasegawa, T.; Rein, R.; Solladié, N.; Fukuzumi, S., Multiple Photosynthetic Reaction Centres of Porphyrinic Polypeptide- Li^+C_{60} Supramolecular Complexes, *Chem. Commun.* 2015, 51, 17517–17520. DOI: 10.1039/C5CC07203D

⑯ Hasegawa, T.; Ohkubo, K.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tohnai, N.; Fukuzumi, S., Photoinduced electron transfer in porous organic salt crystals impregnated with fullerenes, *Chem. Commun.* 2016, 52, 7928–7931. DOI: 10.1039/c6cc02377k

⑰ Kamimura, T.; Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Ozaki, S.; Sakaguchi, K.; Fukuzumi, S.; Tani, F., Long-Lived Photoinduced Charge Separation in Inclusion Complexes Composed of a Phenothiazine-Bridged Cyclic Porphyrin Dimer and Fullerenes, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 25634–25650. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09147

⑱ Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S., Efficient Charge Separation in Li^+C_{60} Supramolecular Complexes with Electron Donors, *Chem. Asian J.* 2015, 10, 44–54. DOI: 10.1002/asia.201403075

⑲ Ueno, H.; Aoyagi, S.; Yamazaki, Y.; Ohkubo, K.; Ikuma, N.; Okada, H.; Kato, T.; Matsuo, Y.; Fukuzumi, S.; Kokubo, K., Electrochemical Reduction of Cationic Li^+C_{60} to Neutral $\text{Li}^+\text{C}_{60}^{\cdot-}$: Isolation and Characterisation of Endohedral

[60]Fulleride, *Chem. Sci.* 2016, 7, 5770–5774. DOI: 10.1039/c6sc01209d
(他 8 6 件)

[その他]
ホームページ等
<http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/mlset010/ohkubo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 敬 (OHKUBO, Kei)

大阪大学未来戦略機構・招へい教授

研究者番号：00379140