

研 究 報 告 書

「超分子集合体に基づく太陽電池の創製」

研究期間：平成18年10月～平成23年3月

研究者：羽曾部 卓

1. 研究のねらい

近年、有機色素はエレクトロニクス分野における半導体材料としての利用に大きな期待が高まっているが、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いる。従って、超分子化学的手法の基盤である化学結合を巧みに使い分けることにより、単一または複数の構成分子による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、逆に巨視的な積み上げも可能となる。このような超分子的戦略は太陽光発電等の光電変換駆動に必須な機能である光吸収・電荷分離・キャリア電荷移動に適した集合体作製にも応用できる。本研究ではこれら光電変換機能を効果的に機能発現する分子集合体を新たに合成し、その特性評価を行った。

2. 研究成果

A. 有機色素ナノ粒子のサイズ制御と励起子拡散特性

一般に、有機薄膜における励起子拡散やキャリア移動特性は薄膜中の微小グレインの構造に大きく依存すると考えられている。特に、グレイン内部とその境界部では拡散(もしくは移動)特性が異なり、多層膜で得られる従来測定法での結果は両者の異なる挙動が混ざったものであると考えられる。従って、一つのグレイン内部を純粋に評価したものとは言い難い。一方、結晶性が同じでサイズのみ異なる孤立したグレイン集合体を系統的に作製できれば、粒子内部のみの励起子やキャリアの挙動を基本的に評価することができる。そこで、同一の結晶性でありながらサイズのみ異なる直径数十～数百ナノメートルのポルフィリンナノ粒子を界面活性剤含有の良/貧溶媒中で選択的に作製することに成功し(Fig. 2)、その光消滅過程(一重項-一重項: γ_S 及び三重項-三重項消滅過程: γ_T)を時間分解分光法により速度論的議論を行った。その結果、励起子消滅過程の粒子サイズ依存性について初めて定量的に示した(γ_T : $3.9\text{--}6.5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$)。このような励起子拡散挙動のサイズ依存性という知見は有機系デバイス構築にむけた基礎物性として重要な意義があると考えられる。

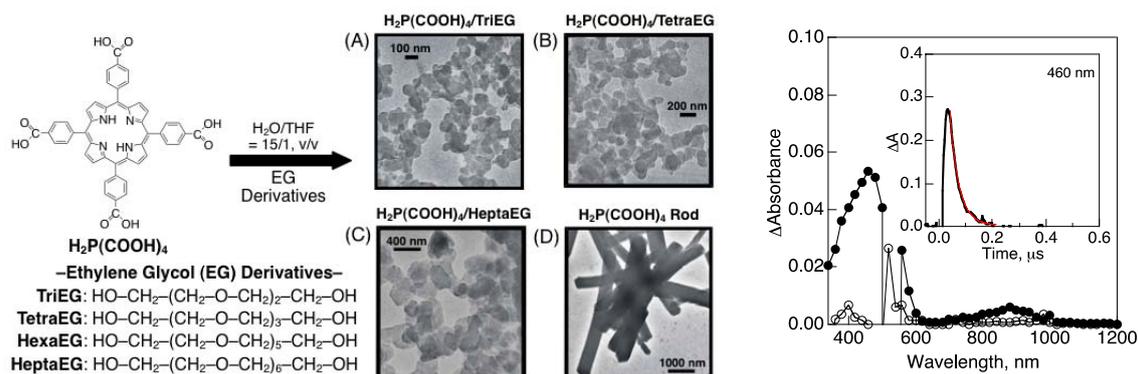


図1 【左】鎖長の異なるエチレングリコール(EG)を利用したポルフィリンナノ粒子の作製 (A) $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4/\text{TriEG}$ ナノ粒子, (B) $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4/\text{TetraEG}$ ナノ粒子, (C) $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4/\text{HeptaEG}$ ナノ粒子, (D) $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4$ ロッド (EGなし) 【右】 $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4/\text{TriEG}$ ナノ粒子の混合溶媒 ($\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, 15/1, v/v) 中アルゴン雰囲気下におけるナノ秒過渡吸収スペクトル 励起波長: 532 nm (ca. 3 mJ/pulse): 0.1 μs (●) 及び 1.0 μs (○) 挿入図: 460 nmにおける経時変化 [$\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4$] = 0.05 mM

B 超音波照射法を用いたポルフィリンナノロッドの構築

本研究課題では次に、新しい分子結晶の作製方法として超音波照射を用いた手法の開発を行っている。本超音波照射法では従来法と比較して、① 結晶核を容易に形成、② 短時間での均一な分散結晶を作製可能 などの特徴が挙げられる。本研究ではポルフィリン環における置換基配置が結晶形成に与える影響を系統的に検討するために、図2に示すようなポルフィリン環のメソ5,10,15,20位に3,5-*di-tert*-butylphenyl基を系統的に配置したポルフィリン2種類を準備した。

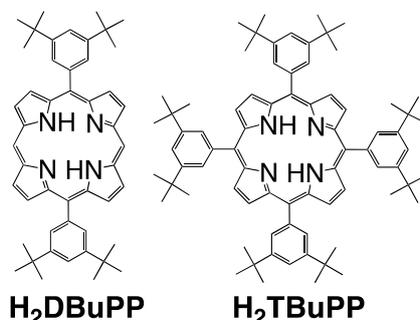


図2 本研究で用いるポルフィリン誘導体

ポルフィリン集合体の作製はまず、0.35 mMポルフィリンのアセトニトリル/トルエン(v/v = 9 : 1) 混合溶液を準備する。次に、独自にセットアップした超音波照射装置で定温条件下、超音波照射(45 kHz)を行うことにより簡便に作製可能となる。図3は透過型電子顕微鏡(TEM)による集合体構造を示す。ポルフィリン環メソ5,15位のみには置換基を有するH₂PDBuPP集合体では直径360 ± 130 nm、長さ5.02 ± 1.94 μmの異方性の高いナノロッドを無数に確認できる(図3A)。より長い棒状集合体を構築するために上記の超音波照射後、6日間放置・結晶化させて光学顕微鏡にて観察を行った(図3B)。その結果、直径:890 ± 270 nm、長さ:27.2 ± 6.9 μm のより長いファイバー構造が確認された。図2Aのナノロッドと比較すると、幅方向(約2倍)に対して長さ方向(約6倍)に大幅に結晶成長していることが分かった。一方、ポルフィリン環のメソ5,10,15,20位に置換基を有する場合は対照的に、異方性の小さい四角型結晶を多数観測することができた(図3C)。これらの結果から基本ユニットであるポルフィリン環のメソ位における置換基配置が結晶形成に大きな影響を与えることが分かった。

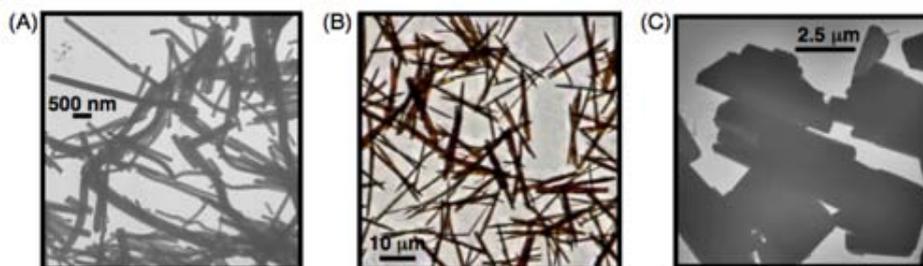


図3 (A) H₂DBuPP ナノロッドのTEM画像、(B) H₂DBuPP ファイバーの光学顕微鏡画像、(C) H₂TBuPP 集合体の TEM画像

また、H₂PDBuPPナノロッドの吸収スペクトルを測定したところ、H₂PDBuPP単量体と比較して非常に幅広い吸収特性を有していることが分かった。この結果はX線構造回折結果を踏まえ、ポルフィリン環同士の強い相互作用が原因として考えられる。この幅広い吸収特性が実際に光電変換

において有用かどうか検討するために、図4Aに示すように酸化スズ透明電極(OTE)上にポルフィリンナノロッドを集積化し、湿式光電変換セル(湿式二極系)で光電流発生作用スペクトル測定を行った。その結果、通常のポルフィリン単量体とは明らかに異なる可視光全域に渡る幅広い光応答が観測され、さらに励起スペクトルと良い一致を示した(図4B)。また、光電流発生時の外部量子収率(IPCE)の最高値は460 nmにおいて約5.5%となった。以上、超音波照射法を用いて作製したポルフィリンナノロッドを光電変換セルにおける光活性層として用いることにより光電流応答性を可視光全域に広域化することに成功した。

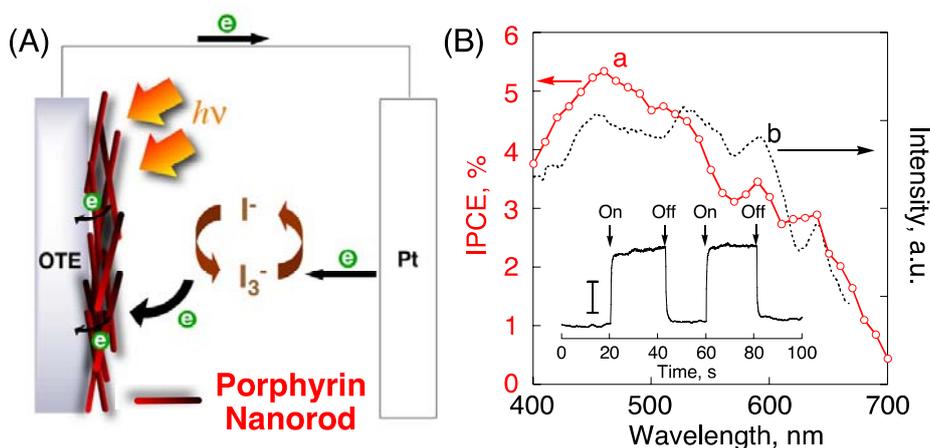


図4 (A) 湿式型光電気化学セルの概略 (B) (a) AM1.5疑似太陽光照射下(42 mW cm⁻²)におけるポルフィリンナノロッド電極の光電流発生作用スペクトル 電解液:0.5 M LiI 及び0.01 Mのアセトニトリル溶液 (b) 蛍光励起スペクトル(観測波長: 710 nm) 挿入図は光電流応答(短絡電流)であり、基準棒は50 μA cm⁻²を表す。

C ドナー層とアクセプター層が層分離・共役した棒状ナノロッドの構築

前項で示したような棒状ナノロッド集合体の内部に電子アクセプター分子の集合体を筒状に内包できれば、一つのロッド内部にP/N接合界面を形成でき、光捕集・電荷分離・キャリア移動という一連の光電変換プロセスの系統的駆動が可能となる。そこで、新たにアクセプター分子として幅広く利用されているフラーレンに着目し、フラーレン分子集合体層が内層、ポルフィリン集合体層が外層というフラーレン内包型ポルフィリンナノロッドの作製に取り組んだ。フラーレン内包ポルフィリンナノロッドの作製は図5のような手順で行った。まず、ピリジル基を有する亜鉛ポルフィリン ZnP(Py)₄とフラーレンのDMF溶液に、界面活性剤(セチルトリメチルアンモニウムブロマイド: 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、ZnP(Py)₄とフラーレンの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となる。注入直後においてZnP(Py)₄及びフラーレンそれぞれの形状の異なる分子集合体が多数観測された(図5A)。ZnP(Py)₄集合体では薄片集合体が観測されるのに対して、フラーレン集合体では粒子状集合体が多数観測された。この時、フラーレンナノ粒子の粒子サイズと置換基配置の関連について動的散乱測定(DLS)を用いて調べた結果、表1のようになった。無置換基のC₆₀およびC₇₀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C₆₀Ph(Ph:phenyl基)及びC₆₀t Bu(*t* Bu:3,5-di-*tert*-butylphenyl基)ではそれぞれ約60及び80 nmとなり、置換基の嵩高さ増大に伴い、粒子サイズが大幅に大きくなることが分かった。この集合体形成は最終的に数分間溶液中で攪拌することによりZnP(Py)₄とフラーレンから構成されるナノロッドとなる[図5B 及び C: fullerene-ZnP(Py)₄ rod]。ナノロッドのサイズはフラーレンナノ粒子のサイズ増加に伴い、系統的に大きくなる(表1)。

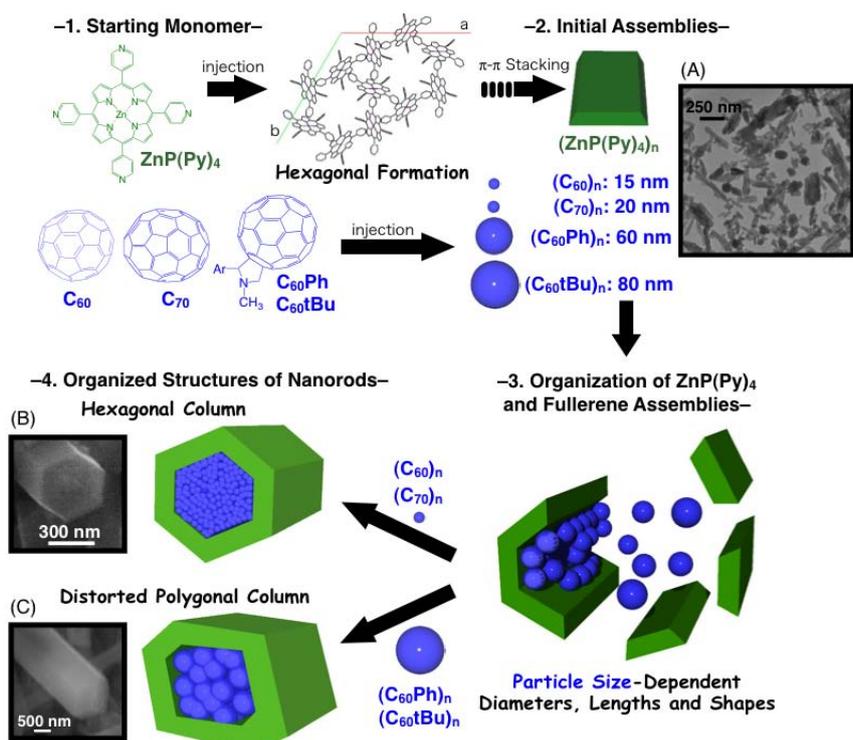


図5 フラーレンナノ粒子によって集合体形成されるポルフィリンナノロッドの概略。界面活性剤CTABは省略している。TEM図(A) C₆₀tBu 及び ZnP(Py)₄ の混合集合体(1分後)、(B) 六角柱型C₆₀-ZnP(Py)₄ rod、(C) 多角柱型C₆₀tBu-ZnP(Py)₄ rod

表1 ZnP(Py)₄ tube, C₆₀-ZnP(Py)₄ rod, C₇₀-ZnP(Py)₄ rod, C₆₀Ph-ZnP(Py)₄ rod, C₆₀tBu-ZnP(Py)₄ rod 及び対応するフルーレンナノ粒子のサイズ解析結果

Nanorod/Nanotube	Rod length ・ μm ^a	Rod outside Diameter (nm) ^a	Fullerene particle diameter (nm) ^b
ZnP(Py) ₄ tube	2.13 ± 0.27	540 ± 30	-
C ₆₀ -ZnP(Py) ₄ rod	4.12 ± 0.94	490 ± 90	15
C ₇₀ -ZnP(Py) ₄ rod	4.50 ± 0.71	480 ± 40	20
C ₆₀ Ph-ZnP(Py) ₄ rod	6.45 ± 1.71	700 ± 160	60
C ₆₀ tBu-ZnP(Py) ₄ rod	7.82 ± 2.07	940 ± 240	80

^a SEMIによる解析 ^bDLSによる平均粒径

次に、棒状分子集合体の光電変換特性を評価するために、上述と同様に酸化スズ透明電極基板上(O₂E/SnO₂)に、電気泳動法により棒状集合体薄膜化させた。その後、ナノロッド集合体が被覆した透明電極(O₂E/SnO₂)[作用極]、白金[対極]及びI⁻/I₃⁻溶液[電解質溶液]を用いた図6Aと同様の湿式2極系による光電変換セルを構築した。実際の光電流発生時の外部量子効率(IPCE)の作用スペクトル評価を行ったところ、図6Aに示すようにfullerene-ZnP(Py)₄ rodはいずれもフルーレンの内包していないZnP(Py)₄ tube(最高IPCE: ~5%)と比較して高いIPCE値と幅広い光応答が観測された。特に、C₆₀Ph-ZnP(Py)₄の系が最も高く、最高IPCE 35%まで向上した。次に、光電変

換効率 (η) を算出するために、図6Bに示すように電流-電圧曲線の測定を行った。疑似太陽光照射下(AM1.5)の入射光量 $I_{in} = 20 \text{ mW cm}^{-2}$ において測定を行ったところ、図6Bのような曲線が得られ、光電変換効率 $\eta = 0.6\%$ と算出することができた。フラーレンを内包していない ZnP(Py)_4 tube ($\eta = 0.03\%$) と比較すると、約20倍の特性改善が達成されたことになる。

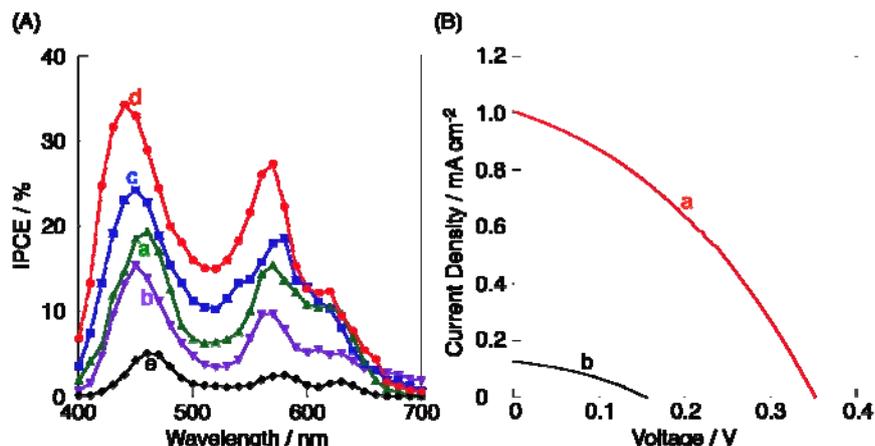


図6. (A) 光電流発生作用スペクトル(a) OTE/SnO₂/C₆₀-ZnP(Py)₄ electrode, (b) OTE/SnO₂/C₇₀-ZnP(Py)₄ electrode, (c) OTE/SnO₂/C₆₀Ph-ZnP(Py)₄ electrode, (d) OTE/SnO₂/C₆₀tBu-ZnP(Py)₄ electrode and (e) OTE/SnO₂/ZnP(Py)₄ electrode. 電解液: 0.5 M LiI 及び 0.01 M のアセトニトリル溶液 (B) I - V 曲線, AM 1.5 条件下で入射光量: 20 mW/cm², 電解液: 0.5 M LiI 及び 0.01 M のアセトニトリル溶液

また、蛍光寿命及びナノ秒過渡吸収スペクトルからロッド内部での光誘起電子移動過程を評価した。その結果、ロッドサイズの増加につれて、電荷分離及び電荷再結合の両過程ともに系統的に速度定数が小さくなるという結果が得られた。光電変換特性評価の結果から、ロッドサイズが大きい系 [C₆₀Ph-ZnP(Py)₄ rod 及び C₆₀tBu-ZnP(Py)₄ rod] において高い特性が得られていることから本系において電荷再結合プロセスの制御が光電変換特性の向上に寄与したと考えられる。以上の結果から光電流発生メカニズムは次のようになる。まず、ZnP(Py)₄ の励起一重項状態 (¹ZnP*/ZnP*⁺ = -1.0 V vs NHE) から C₆₀ (C₆₀/C₆₀^{•-} = -0.2 V vs NHE) への電子移動が起こる。さらに、C₆₀^{•-} から酸化スズ透明電極の伝導体 (CB) へ電子注入が起こる。一方、ZnP の酸化体 (ZnP/ZnP*⁺ = 1.0 V vs NHE) は電解液中のヨウ化物イオン (I⁻/I₃⁻) によって電子移動還元を受けて、最終的に光電変換が達成される。

D その他の系

ポルフィリンに対してのアクセプター材料としてカーボンナノチューブやグラフェンを導入した D/A 集合体における電荷分離挙動や光電変換特性、多環芳香族炭化水素を用いた有機色素薄膜パターニング手法の提案等を行い、いずれの場合も超分子組織化により光電変換機能の向上に効果があることを確認できた。

3. 今後の展開

本研究では合成化学・超分子化学的手法を効果的に用いることにより光電変換機能が発現可能な階層的分子集合体を構築することができた。今後はより光電変換機能が発現しやすい分子集合体を設計・合成するだけでなく、配向性の高い積層膜を構築することにより光電変換特性の向上を考えていく必要がある。また、励起子拡散、電荷分離及びキャリア移動過程についてはより定量的な評価・比較が必要となるはずである。本研究で取り上げた光吸収及び励起子拡散、電荷分離、キャリア移動といった各機能は他の電子デバイスにおける機能発現においても必須なプロセスであり、本手法は有機エレクトロニクス全般へと展開可能であると自負している。

4. 自己評価

本研究では超分子化学的手法を用いることにより、‘光電変換機能を有する分子集合体’という従来にない新たな概念の提唱を行い、本戦略が光電変換特性向上に有用であることを明らかにした。薄膜や集合体を形成する基本ユニット分子の化学構造が同じでも、集積化の手法を変えるだけで光電変換機能や実際の光電変換効率を劇的に向上できることを定量的に示した。分子集合体設計の最適化や積層手法の改良など高効率化・実用化への課題はまだ多いものの、本合成戦略の有用性そのものは示すことができたのではないかと考えている。

5. 研究総括の見解

有機色素類のナノ集合体の微細構造や形状を制御する超分子集合体の手法は、太陽電池などの有機エレクトロニクスに利用する半導体材料を設計する有力な手段である。羽曾部研究者は単一または複数の構成分子による集合体を分子レベルで精密に構造制御し、更に巨視的なレベルでの構造形成も可能となるような超分子的戦略を構築し、その結果を太陽電池の高性能化に反映させることを目標に研究を実施した。有機色素ナノ粒子のサイズを制御、超音波照射によるポルフィリンナノロッドの構築、ドナー層とアクセプター層を層分離した構造を持つ棒状ナノロッドの構築などの成果をあげた。これらを光電変換系に組み込み、励起子拡散、電荷分離過程、キャリア移動過程を調べ、光電変換効率向上の指針を提示したが、光電変換効率の大幅な向上を実証するには至っていない。

今後、本研究で確立した超分子集合体の作製手法をより高度化して、太陽電池の性能を大幅に向上するための実践的な実験研究が展開されることを期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1.	Hasobe, T.; Rabbani, M. G.; Sandanayaka, A. S. D.; Sakai, H.; Murakami, T.: Synthesis and aggregate formation of triphenylene core-centered porphyrin hexamers. <i>Chem. Commun.</i> 2010 , <i>46</i> , 889-891.
2.	Maligaspe, E.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T.; Ito, O.; D'Souza, F.: Sensitive Efficiency of Photoinduced Electron Transfer to Band Gaps of Semiconductive Single-Walled Carbon Nanotubes with Supramolecularly Attached Zinc Porphyrin Bearing Pyrene Glues. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010 , <i>132</i> , 8158-8164.
3.	Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Wada, T.; Hasobe, T.: Structural and Photophysical Properties of Self-Assembled Porphyrin Nanoassemblies Organized by Ethylene Glycol Derivatives. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2008 , <i>112</i> , 19209-19216.
4.	Hasobe, T.; Sandanayaka, A. S. D.; Wada, T.; Araki, Y.: Fullerene-encapsulated porphyrin hexagonal nanorods. An anisotropic donor-acceptor composite for efficient photoinduced electron transfer and light energy conversion. <i>Chem. Commun.</i> 2008 , 3372-3374.
5.	Hasobe, T.; Oki, H.; Sandanayaka, A. S. D.; Murata, H.: Sonication-assisted supramolecular nanorods of meso-diaryl-substituted porphyrins. <i>Chem. Commun.</i> 2008 , 724-726.

(2)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

受賞

2009年3月	PCCP Prize 2009 for Outstanding Achievement of Young Scientists in Physical Chemistry and Chemical Physics (イギリス王立化学会)
2010年4月	平成22年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞 (文部科学省)