

研究報告書

「シート状高分子を用いた光エネルギー変換材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 江東林

1. 研究のねらい

本研究では、シート状高分子が提供する特異な空間構造に着眼し、共有結合を用いて π 電子系色素ユニットの高度な空間配列制御を通じて、可視・赤外幅広い領域にわたって効率的な光捕集が可能な超高密度アンテナ分子を人工的に構築することを目指す。ならびにこのような手法で『方向性を持たせた高速励起エネルギー伝達』を実現し、『巨大な内部表面を介した効率的な電荷分離』、そして『二相連続性から生まれた電子・ホール独立輸送経路の確保』などの過程が連鎖して働く革新的な光エネルギー変換材料の創製を狙う。

シート状高分子は規則正しいポア構造を有する二次元高分子で、積層することにより一次元チャンネルを有する多孔性有機骨格を形成する。本研究では、 π 電子系色素からなるシート状高分子を合成し、さらに、一次元チャンネル構造を活用することで、これまでにない新規な光機能材料を創出すると共に、新しい概念に基づいた光捕集・エネルギー変換システムの構築に挑む。

2. 研究成果

(1) 概要

地球に到達する太陽光は光子密度(約 1 kW m^{-2})が低く、可視光と近赤外線がそのエネルギーの 97%を占めている。太陽光エネルギーを利用する上で、いかに可視光と近赤外線を効率よく捕集することが重要である。一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換するには、吸収した光エネルギーを電子ドナー・アクセプターの界面において効率よく電荷分離し、かつ生じたキャリアを速やかに電極まで輸送可能な独立二相連続接合分子システムが理想的である。本研究では、これらの「光捕集」・「電荷分離」・「キャリア輸送」の各素過程に対して革新的な分子機構の確立を目指し、新しい分子設計に基づいた光機能性材料の開発を行ってきた。具体的に、分子設計に幾何学的な手法を導入し、独自の合成戦略により π 電子系シート状高分子を開発し、原子・分子レベルでの構造制御を通じて、「光捕集」と「独立二相連続接合」をシームレスに統合した新しい概念での光エネルギー変換システムの構築に成功した。

(2) 詳細

1. 光捕集システムの構築: π 電子系シート状高分子の設計・合成と機能開拓

本研究では、幾何学的な設計手法を用いて、ナノメートル間隔で π 電子系ユニットを共有結合で連結し、二次元的に拡張した高分子シートを化学的に合成できることを発見した。さらに、二次元シートが積層することによって、 π 電子系ユニットを超高密度で集積化することができ、効率的な光捕集システムとして機能することを見いだした。本研究では、可視部に大きな吸収断面積を有するポルフィリンをビルディングブロックとして開発し、ポルフィリンシート状高分子が結晶性多孔材料として安定であることを明らかにした(図1A)。この手法を展開し、種々の金属ポルフィリンシート状高分子群を合成した(図1B)。さらに、近赤外部に極大吸収を有するフタロシアニンからなるシート状高分子を合成し、近赤外部における光吸収が著しく増大し、さらに長波長側にシフトしていることを明らかにした。

シート状高分子は、周期的な π カラム構造を有し、キャリア輸送経路が内蔵されている。フリーベースポルフィリンシート状高分子は $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という類のない高い移動度を示し、電荷が π カラム中を速やかに移動できることを実証した。ポルフィリンの中心金属種によって、ホール伝導や電子伝導、双方伝導(Ambipolar)などを制御してつくることができる。また、フタロシアニンの系では、ホール伝導と電子伝導を作り分けることができる(図1C, D)。 π 電子系シート状高分子は、周期的な π カラム構造、大きな光捕集能、高いキャリア移動度、及び優れた光伝導を兼備する新規な光・電子機能性材料として期待されている。

2. 電荷分離システムの構築: π 電子系ドナー・アクセプターシート状高分子の設計・合成と機能開拓

本研究では、電子ドナーとアクセプターをそれぞれ独立したカラム構造を周期的に連結して構築できる合成手法を開発した。X線構造解析により電子ドナーとアクセプターカラムはナノメートル間隔で交互に連結することにより、一つのカラムは等距離に位置する複数の他カラムで囲まれ、巨大なインタフェースを有する独立二相連続 p-n 接合を形成していることを明らかにした。この手法を展開することにより、効率的な電荷分離を可能とするシステムを見いだしている。

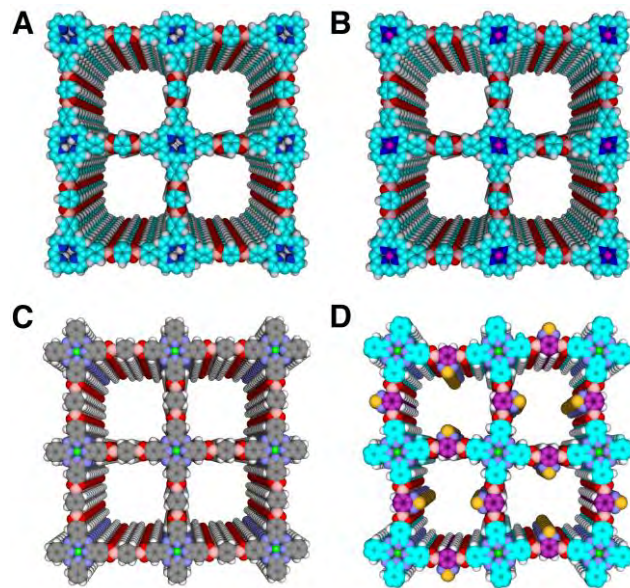


図1. 光捕集 π 電子系シート状高分子の積層構造。(A、B) ポルフィリン。(C、D) フタロシアニン。

電子ドナーとアクセプターからなるシート状高分子は、ホールと電子を輸送することができる(図2A)。このことは、周期的に連結されているドナーとアクセプターカラムがキャリアパスの役割を担っていることを示唆している。時間分解過渡吸収スペクトル測定から、

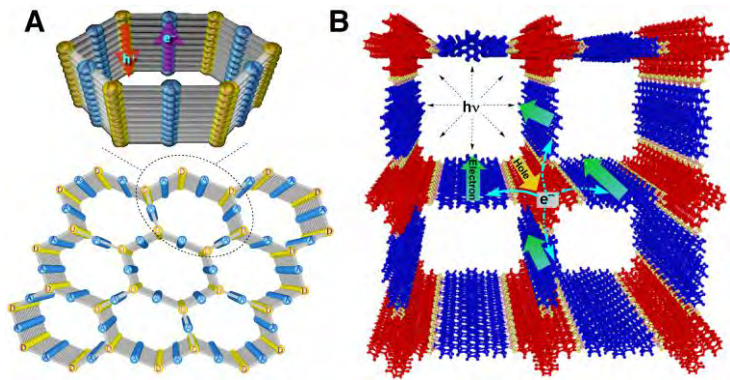


図2. ドナー・アクセプターシート状高分子。(A) キャリアの輸送パス。(B) 光捕集・電子移動・電荷分離の諸過程。

フタロシアニンとナフタレンジイミドからなるシート状高分子は、光吸収から電子移動、電荷分離までの諸過程が 1.4 ps という極めて短いタイムスケールで完了し、「超高速」電荷分離が可能であることを明らかになった(図2B)。生じたキャリアは π カラム中を移動することで逆電子移動反応が抑制され、電荷分離状態を数マイクロ秒オーダーで長く保つことを可能とした。

3. 光エネルギー変換システムの構築: 光捕集と独立二相連続p-n接合を統合した分子システムの設計・合成と機能開拓

本研究では、シート状高分子を用いて、光捕集と独立二相連続p-n接合構造を統合した分子仕組みの構築が可能であることを明らかにした。電子ドナー・アクセプターとしてポルフィリンとフタロシアニンを用い、ポルフィリンとフタロシアニンからなるシート状高分子の合成手法を開発し、種々の金属ポルフィリンや金属フタロシアニンに展開できることを見いだしている。また、連結ユニットによりチャンネルサイズを制御して高分子を構築することができる(図3A, B)。ポルフィリン-フタロシアニンシート状高分子は可視光から近赤外部(1350 nm)まで幅広い波長領域の太陽光を効率よく捕集できる。さらに、本研究では、分子骨格とチャンネル構造の補完的な利用を可能とする手法を見いだしている。すなわち、分子骨格には電子ドナー、チャンネルには物理吸着(図3C)あるいは表面エンジニアリング(図3D)によってアクセプター(フラーレン誘導体)を導入し、光捕集と独立二相連続p-n接合構造を統合した分子システムの構築を可能とした。補完的な分子システムを用いて、バルク状態での太陽電を組み立て、エネルギー変換効率が約1%であることを明らかにした。シート状高分子ならではの機能を発現させる

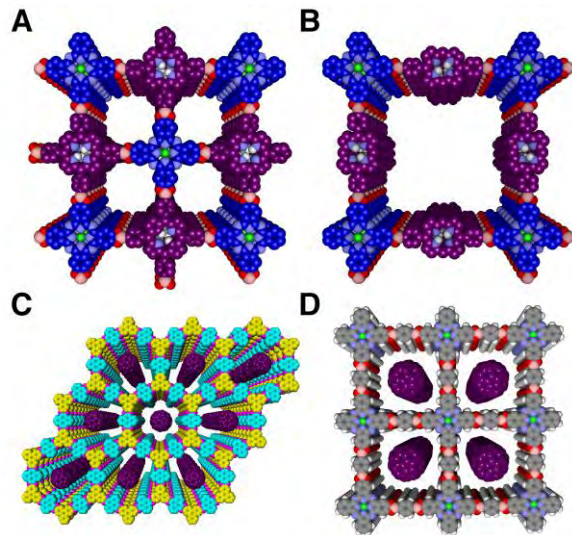


図3. 光エネルギー変換分子システムの構築。(A, B) ポルフィリンとフタロシアニンからなる分子システム。(C, D) 分子骨格とチャンネルを補完的に利用できる分子システム。

エネルギー変換効率が約1%であることを明らかにした。シート状高分子ならではの機能を発現させる

ため、本研究では、透明電極にシート状高分子の薄膜を成長させる手法を開発し、独立二相連続p-n接合を用いた太陽電池の構築原理を確立した。この手法を展開し、様々なシート状高分子から薄膜太陽電池を作成できることを見だし、エネルギー変換効率のさらなる向上が期待される。

以上のように、本研究では、シート状高分子の設計・合成・構造制御・機能開拓をもとに、「光捕集」・「電荷分離」・「キャリア輸送」などの諸過程に対して新しい分子仕組みを開発し、光捕集と独立二相連続 p-n 接合をシームレスに統合した光エネルギー変換システムの構築を可能とした。

3. 今後の展開

本研究では、 π 電子系ユニットを組み込んだシート状高分子の合成法を確立した。また、シート状高分子における光・電子・ホールの相互作用及びその制御を通じて、機能開拓の新しいモチーフとして、シート状高分子を用いた光エネルギー変換の可能性を示した。これらの知見をもとに、合成法の開拓、構造の設計、機能の開拓、デバイスの作成という「分子科学」と「物性物理」のシームレスな融合により、「シート状高分子」という新しい科学領域で、美しい構造に秘められている可能性に挑戦していくことを願う。

4. 自己評価

以上のように、シート状高分子の分子設計と合成開拓をベースに、 π 電子系構造を精密に制御することを通じて、新しい光・電子機能を開拓した。特に、これまでになかった π 電子系シート状高分子を用いた光電変換の新しい分子仕組みを確立した。これらのシート状高分子の合成と物性解明は、分子科学・物質科学に新しいモチーフを提供することができた。

5. 研究総括の見解

本研究では、シート状高分子が提供する特異な空間構造に着眼し、幅広い波長領域にわたって効率的な光捕集が可能なアンテナ分子の人工的な構築により、「方向性を持たせた高速励起エネルギー伝達」を実現し、「巨大な内部表面を介した効率的な電荷分離」、そして「二相連続性から生まれた電子・ホールの独立輸送経路の確保」などの過程が連鎖して働く革新的な光エネルギー変換材料の創製を目指している。

これまでに、 π 電子系色素からなるシート状高分子を合成し、一次元チャンネル構造を活用することで、これまでにない新規な光機能材料を創出するとともに、新しい概念に基づいた光捕集・エネルギー変換システムの構築に挑戦し、シート状高分子設計・合成・構造制御・機能開拓をもとに、「光捕集」・「電荷分離」・「キャリア輸送」などの諸過程に対して新しい分子仕組みを開発した。また、Angewante、JACS等のインパクトファクターの高いJournalに論文掲載されており、十分な研究成果が得られている。具体的には、ドナーとアクセプターから成るシート状高分子の作製に成功し、独立2層連続pn接合を持つ1%効率の太陽電池まで作製することに成功している。変換効率は約1%であるが、移動度も高く、また電荷分離状態の寿命も長いことからさらなる性能の向上が期待される。ナノレベルで光生成した電子、ホールを別々に輸送できる機能を持っており、界面や高分子間の粒界なしに太陽電池を作製できれば、本質的に高い効率が得られる可能性があり、是非、挑戦して欲しい。今後、デバイス創製のグル

ープと組んで、分子設計・材料調整・素子性能の一体的な比較研究が展開されることを期待する。

6. 主な研究成果リスト

1. 光捕集システムの構築: π 電子系シート状高分子の設計・合成と機能開拓

D. Jiang *et. al. Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1979–1981.

D. Jiang *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2618–2622.

D. Jiang *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1289–1293.

D. Jiang *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14510–14513.

D. Jiang *et. al. Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8952–8954.

2. 電荷分離システムの構築: π 電子系ドナー・アクセプターシート状高分子の設計・合成と機能開拓

D. Jiang *et. al. Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3026–3031.

D. Jiang *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2017–2021.

3. 光エネルギー変換システムの構築: 光捕集と独立二相連続p-n接合を統合した分子システムの設計・合成と機能開拓

D. Jiang *et. al. Nat. Commun.* **2011**, *2*:536 doi: 10.1038/ncomms1542.

D. Jiang *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, DOI:10.1002/anie.201300256

D. Jiang *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 546–549.

(1) 論文(原著論文)発表

1. Atsushi Nagai, Xiong Chen, Xiao Feng, Xuesong Ding, Zhaoqi Guo, and Donglin Jiang, A Squaraine-Linked Covalent Organic Framework, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, DOI:10.1002/anie.201300256
2. Shangbin Jin, Xuesong Ding, Xiao Feng, Mustafa Supur, Ko Furukawa, Seiya Takahashi, Matthew Addicoat, Mohamed E. El-Khouly, Toshikazu Nakamura, Stephan Irle, Shunichi Fukuzumi, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang, Charge Dynamics in a Donor-Acceptor Covalent Organic Framework with Periodically Ordered Bicontinuous Heterojunctions, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, *52*, 2017–2021.
3. Xiong Chen, Matthew Addicoat, Stephan Irle, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang, Control Crystallinity and Porosity of Covalent Organic Frameworks through Managing Interlayer Interactions Based on Self-Complementary π -Electronic Force, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135*, 546–549.
4. Xiao Feng, Yuping Dong, and Donglin Jiang, Star-Shaped Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks, *CrystEngComm.* 2013, *15*, 1508–1511.
5. Xuesong Ding, Xiao Feng, Akinori Saeki, Shu Seki, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang, Conducting metallophthalocyanine 2D covalent organic frameworks: The role of central metals in controlling π -electronic functions, *Chem. Commun.* 2012, *48*, 8952–8954.
6. Xiao Feng, Long Chen, Yoshihito Honsho, Oraphan Saengsawang, Lili Liu, Lu Wang, Akinori

<p>Saeki, Stephan Irle, Shu Seki, Yuping Dong, and Donglin Jiang, An Ambipolar Covalent Organic Framework with Self-Sorted and Periodic Electron Donor-Acceptor Ordering, <i>Adv. Mater.</i> 2012, 24, 3026–3031.</p>
<p>7. Xiao Feng, Lili Liu, Yoshihito Honsho, Akinori Saeki, Shu Seki, Stephan Irle, Yuping Dong, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang, High-Rate Charge Carrier Transport in Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching from Hole to Electron, and to Ambipolar, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2012, 51, 2618–2622.</p>
<p>8. Atsushi Nagai, Zhaoqi Guo, Xiao Feng, Shangbin Jin, Xiong Chen, Xuesong Ding, and Donglin Jiang, Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks, <i>Nature Communications</i> 2011, 2:536 doi: 10.1038/ncomms1542.</p>
<p>9. Xuesong Ding, Long Chen, Yoshihito Honsho, Xiao Feng, Oraphan Saengsawang, Jingdong Guo, Akinori Saeki, Shu Seki, Stefan Irle, Shigeru Nagase, Parasuk Vudhichai, and Donglin Jiang, An n-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011, 133, 14510–14513.</p>
<p>10. Xiao Feng, Long Chen, Yuping Dong, and Donglin Jiang, Porphyrin-based Two-dimensional Covalent Organic Frameworks: Synchronized Synthetic Control of Macroscopic Structures and Pore Parameters, <i>Chem. Commun.</i> 2011, 47, 1979–1981.</p>
<p>11. Xuesong Ding, Jia Guo, Xiao Feng, Yoshihito Honsho, Jingdong Guo, Shu Seki, Phornphimon Maitarad, Akinori Saeki, Shigeru Nagase, and Donglin Jiang, Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks That Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2011, 50, 1289–1293.</p>

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. Donglin Jiang, Molecular Design and Functions of Two-dimensional Conjugated Macromolecules, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Changchun, July 25–28 (2010)
2. Donglin Jiang, Design and Functions of Two-dimensional Conjugated Macromolecules, Xiangshan Science Conference on Functional Supramolecular Systems, Beijing, October 27–29 (2010)
3. Donglin Jiang, Design and Functions of Two-dimensional Porous Macromolecules, Beijing-Guangzhou-Hongkong Symposium on Polymer, Guangzhou, January 3–6 (2011)
4. Donglin Jiang, Design and Functions of Two-dimensional Macromolecules and Organic Frameworks, FAPS-PC2011, Beijing, May 8–12 (2011)
5. Donglin Jiang, Two-dimensional Macromolecules: Design, Precise Synthesis, and Applications, 2011 National Polymer Symposium of China, Dalian, September 24–28 (2011)
6. Donglin Jiang, Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing, October 6–10(2011)

7. Donglin Jiang, Design and Precise Synthesis of π -Electronic Two-Dimensional Macromolecules, The 10th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F- π -10), Beijing, October 13-17 (2011)
8. Donglin Jiang, Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks, The 244th ACS National Meeting, Philadelphia, August 19-23 (2012)

総説

1. Xiao Feng, Xuesong Ding, and Donglin Jiang, Covalent Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 6010-6022.
2. 江東林*, 永井篤志, 二次元高分子の合成戦略 - 分子骨格とポアの完全制御を目指して, *化学*, 2012, 67(5), 66-67.

書籍

1. Donglin Jiang, Xuesong Ding, Jia Guo, Two-Dimensional Semiconductive π -Electronic Frameworks, Chapter 8 In *Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 2011.

プレスリリース・新聞報道

1. Jan 28, 2013, 日刊工業新聞
2. Jan 16, 2013, 分子科学研究所プレスリリース
3. May 16, 2012, 日経産業新聞
4. May 14, 2012, 日刊工業新聞
5. May 14, 2012, 日刊化学新聞
6. December 2, 2011, 科学新聞
7. November 30, 2011, 日刊工業新聞
8. November 28, 2011, Nanotech Japan
9. November 24, 2011, 日経産業新聞
10. November 21, 2011, 日刊工業新聞
11. November 17, 2011, 日経バイオテクonline
12. November 16, 2011, 化学工業日報
13. November 16, 2011, 分子科学研究所とJSTの共同プレスリリース
14. September 20, 2011, DIME
15. September 15, 2011, DWV-Mitteilungen

16. September 1, 2011, SpectroscopyNOW
17. August 23, 2011, Physorg.com
18. August 22, 2011, Green Car Congress
19. August 22, 2011, Nano Werk
20. August 1, 2011, 日刊工業新聞
21. July 29, 2010, 科学新聞
22. August 1, 2011, 日刊工業新聞