

研究課題別評価

1. 研究課題名 光電池を目指したエネルギー変換素子

2. 研究者氏名 池田 篤志

ポスドク研究員 小西 利史 (研究期間 2001年4月～2003年9月)

3. 研究の狙い：

現在、様々な研究者により有機化合物 (色素) を利用して光電池の低コスト化および高性能化が図られている。しかし、高機能化のためには化合物が複雑となり、低コスト化とは相容れないという問題を抱えている。そこで、我々は、超分子化学的手法を用いた膜作成の簡便化による低コスト化、ならびにホスト- ゲスト化学的手法による高性能化を目指し研究を行った。

4. 研究結果：

(1) ホストゲスト錯体形成を利用した未修飾 C_{60} の水溶化：

C_{60} を水溶化することができれば、材料として利用する上で非常に容易な取り扱いが可能となる。そこで、我々は水溶性カリックスアレーンを用いたホストゲスト化学的手法による C_{60} の水溶化を行った。-空孔とカチオン部位を有する水溶性カリックスアレーン誘導体は、水溶液中固体の C_{60} と搅拌することによりほぼ定量的に2:1錯体2を形成した。このため、精製することなく溶液をそのまま次の操作に用いることができた。可溶化された C_{60} は 1.0×10^{-3} (M) と比較的高濃度であった。

(2) 交互積層法を利用した光電変換素子の開発

(2-1) C_{60} 積層膜の作成：

アニオン性表面を有する電極を先に調製したカチオン性カプセル分子の水溶液に浸すと静電的相互作用により C_{60} の単分子膜が作製できた。この単層膜は表面がカチオン性となり、静電反発によってこれ以上カチオン性カプセル分子は積層されなくなる。 C_{60} の被覆量は、これまでの自己集合単分子膜 (SAM) 法による積層方法に比べ1.4倍も高い値であった。つまり、本手法は容易に C_{60} の高密度集積を可能とするものである。さらに、この膜に光を照射すると電流が発生し、その量子収率は10%であった。この値は、これまでのSAM法により積層された C_{60} 単分子膜の値(9.8%)とほぼ同等である。

(2-2) 交互積層法による多元系への展開：

魚崎ら及び坂田らにより、それぞれ一つの分子内に電子ドナー部位と電子アクセプター部位を1つあるいは複数有する2元系、3元系を構築することにより、光電変換における量子収率の向上が確認されている。この収率向上の理由として、長寿命の電荷分離状態の生成が考えられている。前記2-1で準備した C_{60} 単分子膜は、交互積層法により他の分子をさらに積層し多元系を構築することが可能である。実際に、アニオン性置換基を有するポルフィリンポリマーを静電相互作用により積層することに成功した。この2元系の膜では量子収率が15%となり C_{60} 単分子

膜の 1.5 倍の値を示すことがわかった。本手法は、合成及び膜作成の簡便化のみならず、多元系の構築をも容易にし、研究時間の短縮及びコストの削減に役立つものと予測される。また、 C_{60} およびポルフィリンをカプセル化することにより、これらの分子の光による劣化を抑えられる可能性があり、耐久性の向上が期待できる。

(2 - 3) 包接錯体形成によるポルフィリンの孤立化：

前記 2 - 2 の C_{60} -ポルフィリン 2元系では、 C_{60} 部位はカリックスアレーンにより包接されているが、ポルフィリン部位は疎水性相互作用あるいは - 相互作用により会合していた。この会合は光励起されたポルフィリンの自己失活、ならびに光吸収量の減少を導き、結果として量子効率の低下を招くと考えられる。そこで、ポルフィリン部位をフラーレン同様に孤立化させるため、ホスト分子としてトリメチル-β-シクロデキストリンを用いてポルフィリン誘導体をその空孔内に包接させた。交互積層法によりポルフィリン高分子-シクロデキストリン錯体を C_{60} 単分子膜に積層したところ、その錯体は膜上でもその構造が維持されていることが確認された。光電変換の量子収率を測定すると、シクロデキストリン非存在下では 15%であったが、存在下では 20%と約 1.3 倍に向上することがわかった。

(3) 高分子を色素担持体とする光電変換素子の開発：

電極上に色素を積層する方法として前記 2 - 2 で交互積層法を紹介したが、色素担持体として導電性高分子、もしくは高分子電解質を用いれば、色素の積層量の増大が望め、結果として光電流値の増加が見込まれると考え、検討を行った。

(3 - 1) 高分子電解質 Nafion の利用：

アニオン性の高分子電解質である Nafion を担持体として利用することにより ITO 電極上にテトラメチルピリジニウムポルフィリン (TMPyP) を固定化することを考えた。トリエタノールアミン溶液中、スピコート法により TMPyP を溶解させた Nafion-メタノール溶液で ITO 電極上を被覆した薄膜に光照射すると光電流が発生した。本手法では、操作の簡便性のみではなく、市販のカチオン性色素が利用できる点で優れていると考えられる。

(3 - 2) ポリチオフェンの利用：

チオフェンは電解重合する際にカチオン性の中間体を経るため、対アニオンを巻き込みながら重合が進行することが知られている。そこで、重合性モノマーとしてエチレンジオキシチオフェン (EDOT)、対アニオンとして C_{60} と 1:1 包接錯体を形成する p-スルホニルカリックス[8]アレーンを用いて電解重合を行ったところ、作用極として用いた ITO 電極上にフィルム状の薄膜が生成した。このとき、 C_{60} の被覆量は交互積層法の約 7.6 倍であることがわかった。ピオローゲン存在下、薄膜に光照射すると光電流の発生が確認され、その量子収率は 3.7% であった。本系は、非常に簡便な操作で薄膜を準備でき、しかも多量の未修飾 C_{60} を積層できる点で優れている。

(4) 低分子ゲル化剤を利用するイオンゲルの開発：

近年、イオン性液体はバッテリー、光化学電池、その他本系も含む湿式電気化学の電解質として注目されている。特にアンモニウムイオンやピリジニウムイオンのイオン性液体は、高い安定性

や導電性、さらに不揮発性であるという特性を持ち電解質として利用する上で優れた性質を有する。しかし、それらの取り扱いをより簡便にするためにはその流動性を低くする必要がある。その最も良い手法の一つとしてゲル化が挙げられる。これまでのイオン性液体のゲル化は高分子ゲルに限られてきたが、本研究ではより調製が容易な低分子ゲル化剤を利用したイオノゲルについて検討を行った。コレステロールを基体としたゲル化剤をイミダゾリウムイオンやピリジニウムイオンのイオン性液体中に添加すると熱安定性に優れた物理ゲルが形成された。低濃度においてはゾル状態とゲル状態を温度で制御できると共に、高濃度領域においては極めて安定なゲル状態を創成可能なことが明らかとなった。今後、成型が容易な電解質としての利用が期待される。

5. 自己評価：

今回、当初の目標であった光電変換素子として薄膜作成の“簡便化”と“性能向上”の両立をホストゲスト相互作用および静電相互作用という弱い相互作用を利用し解決することに成功した。この点では、満足のいく結果が得られたと考えている。残念ながら、もう一つの課題であったホストゲスト錯体の利用による“耐久性の向上”については限られた時間内に実験を行うことができなかった。この点は今後の課題として研究を続けていきたい。最終目標である有機太陽電池の実現には多くの課題が残されているが、一つ一つの問題を解決することにより実現できるものと期待する。

また、ホストゲスト錯体と光化学を結びつけた本研究テーマを遂行する上で光化学が専門であるポスドクの小西君の存在は、非常に大きなものであった。もし、本さがけ研究がポスドク参加型でなければ、今回のように実験は進まなかったかもしれない。私にとって、異分野への進出を容易にしてくれたのは、ポスドク参加型の制度のお蔭であったと深く感謝いたします。

6. 研究総括の見解：

本研究は有機化合物による光電変換素子実現を目指す試みである。この分野の研究は多方面で展開されており、探り尽くされている分野でもある。担当研究者は、超分子化学的手法その他比較的弱い相互作用を利用する素子構成法を提案し、高機能低コスト化を目指す提案をした。光電変換素子はエネルギー変換の重要な分野であり、あらゆる可能性を検討する必要がある。課題として採用したものである。素子構成法を数多く試み、従来の方法に比較しかなりの性能向上に成功している。光電変換素子の高性能化、低コスト化は一步一步進めざるを得ない状況にあり、成果はその積み重ねのワンステップとして評価される。

7. 主な論文等：

論文

1. A. Ikeda, T. Hatano, S. Shinkai, T. Akiyama, S. Yamada, Efficient Photocurrent Generation in Novel Self-Assembled Multilayers Comprised of [60]Fullerene-Cationic Homooxalix[3]arene Inclusion Complex and Anionic Porphyrin Polymer, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 3872 ~ 3877.
2. A. Ikeda, K. Sonoda, M. Ayabe, S. Ayabe, T. Nakajima, N. Kimizuka, S. Shinkai, Gelation of Ionic Liquids with a Low Molecular-Weight Gelator Showing T_{gel} above 100 ° C, Chem. Lett., 2001,

1154 ~ 1155.

3. A. Ikeda, M. Ayabe, S. Shinkai, A Novel Polymeric Nanowire with Porphyrin Compartments Constructed by a Pd(II)-Pyridine Interaction, *Chem. Lett.*, 2001, 1138 ~ 1139.
4. M. Ayabe, A. Ikeda, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, A novel [60]fullerene receptor with a Pd(II)-switched bisporphyrin cleft, *Chem. Commun.*, 2002, 1032 ~ 1033.
5. M. Ayabe, A. Ikeda, Y. Kubo, M. Takeuchi, S. Shinkai, A Dendritic Porphyrin Receptor for C₆₀ Which Features a Profound Positive Allosteric Effect, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 2790 ~ 2792.
6. T. Konishi, A. Ikeda, T. Kishida, B. S. Rasmussen, M. Fujitsuka, O. Ito, S. Shinkai, Photoinduced Electron Transfer between C₆₀-Pendant Calixarene and Captured Electron Donor: Improvement of Electron-Transfer Efficiency by Applying Host-Guest Chemistry, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 10254 ~ 10260.
7. T. Hatano, M. Takeuchi, A. Ikeda, S. Shinkai, Facile deposition of [60]fullerene on the electrode by electrochemical oxidative polymerization of thiophene, *Chem. Commun.*, 2003, 342 ~ 343.
8. A. Ikeda, T. Hatano, T. Konishi, J. Kikuchi, S. Shinkai, Host-Guest Complexation Effect of 2,3,6-tri-O-methyl- β -cyclodextrin on a C₆₀-porphyrin Light-to-Photocurrent Conversion System, *Tetrahedron*, 2003, 59, 3537 ~ 3540.
9. T. Konishi, A. Ikeda, M. Asai, T. Hatano, S. Shinkai, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Tsuchiya, J. Kikuchi, Improvement of Quantum Yields for Photoinduced Energy/Electron Transfer by Isolation of Self-Aggregative Zinc Tetraphenyl Porphyrin-Pendant Polymer Using Cyclodextrin-Inclusion in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 11261 ~ 11269.

総説

1. 池田篤志, ホスト-ゲスト錯体を利用する光電変換素子の開発, *高分子学会 高分子錯体アンニアルレビュー 2001*, 2002, 11 ~ 12.
2. 池田篤志, 交互積層法を利用する新規光電変換素子の開発, *化学工業*, 2002, 53, 497-500.
3. 池田篤志, ホスト-ゲスト包接錯体を利用する[60]フラーレンの水溶化とその応用研究, *オレオサイエンス*, 2003, 3, 29 ~ 34.

口頭発表

1. 波多野吏、池田篤志、新海征治、秋山 毅、山田 淳, カリックスアレーン - C₆₀ 錯体単分子膜を素子とする有機光電変換素子の開発, 日本化学会第79春季年会, 2001年3月28~31日.
2. 池田篤志、波多野吏、新海征治、秋山 毅、山田 淳, ホスト-ゲスト化学を利用した [60]フラーレンの水溶化とその応用研究, 日本化学会第80秋季年会, 2001年9月21日.
3. 池田篤志、波多野 吏、新海征治、秋山 毅、山田 淳, ホスト-ゲスト化学を利用したフラーレン - ポルフィリン 2分子膜の調整とその有機光電変換素子の開発, 第31回構造有機化学討論会, 2001年10月27日.
4. 綾部真嗣、池田篤志、新海征治, Pd - ピリジン相互作用を利用したポルフィリンカプセル分子及びナノチューブの構築, 第31回構造有機化学討論会, 2001年10月28日.

5. 小西利史、岸田高典、池田篤志、新海征治、藤塚 守、伊藤 攻、カリックスアレーンを消光剤部位として有する C₆₀ 誘導体の分子内光誘起電子移動, 第16回シクロファン研究会, 2001年11月16日.
6. 綾部真嗣、池田篤志、新海征治, Pd-ピリジン間の相互作用を利用するアロステリック分子認識場の構築, 第16回シクロファン研究会, 2001年11月16日.
7. 波多野 吏、池田篤志、新海征治, シクロデキストリンの包接によるポルフィリンの隔離とそれに伴う光電変換能の向上, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月29日.
8. 岸田高典、池田篤志、小西利史、藤塚 守、伊藤 攻、新海征治, カリックスアレーンを消光剤捕捉部位として有する[60]フラレン誘導体の分子内光誘起電子移動, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月29日.
9. 河野慎一郎、池田篤志、綾部真嗣、坂本茂、山口健太郎、新海征治, 電極上におけるポルフィリン多量体の構築, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月29日.
10. 小西利史、池田篤志、波多野 吏、朝井雅剛、藤塚 守、伊藤 攻、新海征治, アニオン性ポルフィリンポリマーの光化学的性質へのシクロデキストリン包接効果, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月29日.
11. 朝井雅剛、池田篤志、小西利史、藤塚 守、伊藤 攻、新海征治, シクロデキストリン誘導体を用いるイオン性液体および水中への[60]フラレンの可溶化とその物性評価, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日.
12. 藪田賢司、池田篤志、中嶋琢也、君塚信夫、新海征治, 低分子ゲル化剤を利用するイオノゲルの開発, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日.
13. 綾部真嗣、池田篤志、新海征治、坂本 茂、山口健太郎, ピリジン-Pd(II)相互作用を利用した自己集合型ポルフィリンポリマーの構築, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月28日.
14. 綾部真嗣、池田篤志、新海征治, Pd-ピリジン間の相互作用を利用するアロステリック系分子認識場の構築, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月29日.
15. T. Konishi, A. Ikeda, T. Kishida, B. S. Rasmussen, M. Fujitsuka, O. Ito and S. Shinkai, Photoinduced Electron Transfer between C₆₀-Pendant Calixarene and Captured Electron Donor: Improvement of Electron-Transfer Efficiency by Applying Host-Guest Chemistry, XXVII International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Utah, June 23 ? 27, 2002.
16. T. Konishi, A. Ikeda, T. Hatano, M. Asai, Y. Tsuchiya, J. Kikuchi, M. Fujitsuka, O. Ito, S. Shinkai, Improvement of Quantum Yields for Photoinduced Electron Transfer by Isolation of Aggregative Sensitizer using Cyclodextrin-Inclusion: Application to Water-soluble Porphyrin-Pendant Polymer, Gordon Research Conference on ORGANIC STRUCTURES and PROPERTIES, Hyogo, July 10, 2002.
17. 池田篤志、波多野 吏、小西利史、菊池純一、新海征治, ホストゲスト錯体を利用する高効率光電変換素子の開発, 第17回生体機能関連化学部会シンポジウム, 2002年9月25日.
18. 池田篤志、波多野 吏、河野慎一郎、岸田高典、菊池純一、新海征治, 交互積層法を利用する光電変換素子の開発, 日本化学会第82秋季年会, 2002年9月27日.
19. 小西利史、池田篤志、菊池純一、藤塚 守、伊藤 攻、新海征治, シクロデキストリンを用いた会合性色素の孤立化による光誘起電子移動の量子収率の向上 水溶性ポルフィリンポリマーへの適用, 2002年光化学討論会, 2002年9月11日.

20. 小西利史、池田篤志、土屋陽一、菊池純一、藤塚 守、伊藤 攻、新海征治, シクロデキストリン包接による自己会合性色素の隔離と光誘起電子移動の高収率化, 第17回シクロファン研究会, 2002年11月8日.
21. 池田篤志、小西利史、菊池純一、波多野 吏、新海征治, シクロデキストリン添加による光電変換素子の高効率化, 第17回シクロファン研究会, 2002年11月8日.
22. T. Konishi, A Ikeda, Y. Tsuchiya, T. Hatano, S Shinkai, M Fujitsuka, O Ito, J. Kikuchi, Improvement of Quantum Yields for Photoinduced Energy/Electron Transfer by Isolation of Self-Aggregative Zinc Porphyrin-Pendant Polymer using Cyclodextrin-Inclusion in Solution, the 203rd Meeting of the Electrochemical Society, Paris, April 27 ? May 2, 2003.

招待講演

1. A. Ikeda, Inclusion of C₆₀ in Calixarene-based Dimeric Capsules and their Applications, Mini-Symposium at POSTECH, Pohang, November 2, 2001.
2. A. Ikeda, T. Hatano, S. Shinkai, Efficient Photocurrent Generation in Novel Self-assembled Multilayers by Use of Electrostatic Alternate Adsorption, Second International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, July 3, 2002.
3. A. Ikeda, T. Hatano, S. Shinkai, Improvement of a Photocurrent Generator Using 2,3,6-Tri-O-Methyl- β -Cyclodextrin-Porphyrin Polymer Host-Guest Complex, XXVII International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Utah, June 23 ? 27, 2002.
4. 池田篤志, ホストゲスト包接錯体を利用するC₆₀の機能化, 九州大学 機能物質科学研究所研究集会「超分子集合体の創成と応用」, 2002年12月20日.
5. A. Ikeda, T. Hatano, T. Konishi J. Kikuchi, S. Shinkai, Host-Guest Complexation Effect on a C₆₀-Porphyrin Light-to-Photocurrent Conversion System, the 203rd Meeting of the Electrochemical Society, Paris, April 27 ? May 2, 2003.

特許

1. 特願2001-217576、池田篤志、新海征治、波多野 吏、フラーレンを含む薄膜から成る光電変換素子材料、科学技術振興事業団、2001年7月18日.
2. 特願2002-177863、池田篤志、新海征治、波多野 吏、ホストゲスト錯体を含有する光電変換素子用材料、科学技術振興事業団、2002年6月19日.
3. 特願2003-6514、池田篤志、新海征治、竹内正之、波多野 吏、フラーレン含有薄膜から成る光電変換素子用材料とその作製方法、科学技術振興事業団、2003年1月15日.
4. 特願 2003-032106、池田篤志、菊池純一、小谷晴夫、林 陽子、嶋崎隆章、ターゲット認識素子及びターゲット認識素子を利用したバイオセンサ、ローム株式会社、科学技術振興事業団、2003年2月10日.