JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	カップ積層型カーボンナノチューブを用いた超分子型光電変換システムの構築
Author(s)	羽曾部，卓
Citation	科学研究費補助金研究成果報告書：1-4
Issue Date	2009-06-10
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/8467
Rights	
Description	研究種目：若手研究（B），研究期間：2007～2008，課題番号：19710119，研究者番号：70418698，研究分野：超分子材料化学，科研費の分科・細目：マイクロ・ナノ科学 ・ マイクロ・ナノデバイス

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2007～2008
課題番号：19710119
研究課題名（和文）カップ積層型カーボンナノチューブを用いた超分子型光電変換システムの構築
研究課題名（英文）Construction of supramolecular photovoltaic systems composed of stacked-cup carbon nanotubes

研究代表者
羽曾部　卓（HASOBE TAKU）
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・講師
研究者番号：70418698

研究成果の概要:本研究では新規ナノカーボンマテリアル(カップ積層型カーボンナノチューブ等)の色素分子（ポルフィリン）との超分子組織化、それら光電変換システムへの適用、さらに光物性解明を大きな柱として研究展開を行った。電子顕微鏡等による超分子複合体構造解析、定常及び時間分解分光法による光誘起電子移動プロセスの解明、さらに可視光全体をカバーする光電変換特性など新規ナノカーボンマテリアルの新しい光電変換材料としての可能性を示した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
２００７年度	2,300,000	0	2,300,000
２００８年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総　計	3,400,000	330,000	3,730,000

研究分野：超分子材料化学
科研費の分科・細目：マイクロ・ナノ科学　・　マイクロ・ナノデバイス
キーワード：ナノカーボンマテリアル、ポルフィリン、光電変換、超分子集合体

１．研究開始当初の背景

近年、環境問題・エネルギー問題との関連から太陽エネルギーの有効利用が盛んに検討されている。無機系半導体太陽電池は実用化に到っているが、コスト面で問題点が多い。一方、有機系太陽電池も様々な系が開発されており、湿式型の色素増感型太陽電池（グレッツェルセル）及び固体型の高分子ポリマー等を用いた有機薄膜太陽電池が代表的である。しかし、いずれも効率・耐久性等の問題点が残されており、新しい手法・材料に基づいた太陽電池の開発が渇望されている。他方、フラーレン・カーボンナノチューブ(CNT)等のナノカーボンマテリアルは、その三次元的なπ共役性により優れた電子伝導特性を有しているため、電子デバイス等への応用が大いに期待されている。特に、近年、フラーレン・CNT を用いた電界効果トランジスタ(FET)は世界的に活発に検討がなされ、フラーレン・CNT ともに優れたキャリア移動特性を有することが報告されている。これら優れたキャリア輸送特性を有するナノカー

ボンマテリアルの太陽電池への応用も興味深い展開の一つである。

一方、一般的な同心円状のカーボンナノチューブと異なり、底の空いたコップを積み重ねた形状をしており、また内部に大きな中空構造を持っている直径が 20-50 nm 程度のカップ積層型カーボンナノチューブ(Stacked-Cup Carbon Nanotube: SCCNT)が遠藤らによって報告されている。この SCCNT の特異な構造により、他のナノカーボン材料とは異なる物理的･化学的な特性が現れており、その光物性及び光電変換材料としての適用は興味深い。また、SCCNT は従来の単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と比較して構造制御という観点から以下の２つの特徴を有する。

[1] ボールミル法によりチューブの長さを一定範囲に制御できること
[2] 個々のカップ構造がファンデルワールス力によって強く積層化(Stacked-Cup)してチューブ状を構成しており､SCCNT 間同士の相互作用によるバンドル化が起こりにくいこと

申請者はこの SCCNT の光電変換材料としての応用に着目し、酸化スズ透明電極上に SCCNT を薄膜化させ、I^-/I_3^-電解液存在下において、その光電気化学特性（光電流発生アクションスペクトル）について評価を行った。その結果､SCCNT を用いた系では最高 IPCE 値(光電流発生の外部量子収率）が 17%に達し、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の同様の系と比較して約二桁の向上、さらにフラーレンと比較しても４倍近く高いことが分かり、SCCNT は光電変換分子材料として非常に有用であることを初めて明らかにした。この結果は言い換えると、カップ積層型カーボンナノチューブの半導体特性がフラーレン・SWCNT と比較して優れているということを示し、有機太陽電池のみならず、他の電子デバイスへの応用が非常に有用であることを示している。

２．研究の目的

本研究ではこのようにカップ積層型カーボンナノチューブを中心としたナノカーボンマテリアルを用いた超分子光電変換材料の創製と光物性、光電変換特性評価を段階的に行っていく。

３．研究の方法

ここでは超分子組織化後の薄膜形成及び評価について詳細に述べる。ITO 電極等の半導体基板上に電気泳動法及びスピンコート法等を用いた薄膜化を行う。それらの定常分光特性（紫外可視吸収スペクトル・蛍光スペクトル）のみならず、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて表面観察を詳細に行う。また、有機薄膜上における時間分解レーザー分光測定も行い、溶液中における結果と比較して高効率光電変換特性に必要な条件検討を行うようにする。

光電変換特性に関する測定は、湿式（電解液を使用）および乾式（固体型）の両方のセルを作製する。湿式系においては、ITO 基板上に SnO_2 (TiO_2)等の半導体コロイド粒子を吸着させ、さらにその上に超分子集合体を積層させる。電解液として I^-/I_3^-のアセトニトリル等を用い、光電気化学系としての総合的な評価を行う。

４．研究成果

(1) 異なる鎖長を有するカップ積層型カーボンナノチューブ(SCCNT)における光電変換特性のチューブ長依存性

カップ積層型カーボンナノチューブはボールミル法によってチューブ長を制御したものを３種類準備した（0.2-1.0 μm: *S*-SCCNT, 1-5 μm: *M*-SCCNT, 5 μm 以上: *L*-SCCNT)。これらの構造特性については透過型電子顕微鏡(TEM)、光学顕微鏡、紫外可視吸収スペクトルを用いて明らかにした。電気泳動法による薄膜作製後、光電変換特性に関する評価は作用極に OTE/SnO_2/*S*-SCCNT、対極に白金、電解液に 0.5 M NaI 及び 0.01 M I_2 のアセトニトリル溶液を用いた湿式二極系、さらに参照極に飽和カロメル電極(SCE)を加えた湿式三極系を用いて系統的に比較を行った。湿式三極系を用いた場合、OTE/SnO_2/*S*-SCCNT の光電流発生の IPCE 値(光電流発生の外部量子効率）は最高２０%程度まで向上し、良好な光電変換特性が得られた。

(2) SCCNT とポルフィリンの超分子組織化と光電変換特性

一方、色素分子としてポルフィリン(H_2P)を導入し、*S*-SCCNT–H_2P の分子複合体をアセトニトリル／トルエン混合溶媒中で作製した。湿式３極系条件下における光電流発生のアクションスペクトル測定では IPCE は最高 32%まで向上し、SCCNT 及び H_2P のそれぞれ単一成分による薄膜電極の測定結果と比較して大幅な光電変換特性の向上が確認され、SCCNT–H_2P 複合体による共役効果が確認された。この共役効果蛍光寿命測定を行ったとこ

ろ、SCCNT–H_2P 複合体での光誘起電子移動を示す寿命成分が観測されたことから SCCNT–H_2P 複合体における良好な光電流観測は SCCNT–H_2P 複合体内での光誘起電子移動であると結論づけることが出来た。

(3) 新規ポルフィリン-カーボンナノホーン複合体の合成と光物性

近年、合成手法を用いたカーボンナノチューブと色素分子の組織化は数多く報告されているが、特徴的な構造を有するカーボンナノホーンはこれまでのところ報告例がほとんどない。ポルフィリン分子が共有結合により集合化したカーボンナノホーンを新規に合成し、まず、その光誘起電子移動について詳細に検討した。その結果、ポルフィリンの励起一重項状態からカーボンナノホーンへの良好な光誘起電子移動が蛍光寿命測定及びナノ秒過渡吸収スペクトル測定から観測された。さらに電気泳動法を用いて酸化スズ透明電極上に薄膜化を行い、光電気化学セルの構築・評価を行った。その結果、ポルフィリンーカーボンナノホーン複合体を修飾した薄膜電極の IPCE 値（光電流発生の外部量子効率）はそれぞれの単一構成分子による薄膜電極及びその単純和と比べて高い値を示しており、複合体内部における電荷分離プロセスが光電変換特性に大きな影響を与えていることを定量的に明らかにした。

(4) アクセプター分子が内包したポルフィリン棒状集合体の構造制御と光物性

まず、メソ位にピリジル基を有する亜鉛ポルフィリンとフラーレン C_{60} に界面活性剤として CTAB を用いてアセトニトリル/DMF 混合溶媒中で超分子集合化を行うことによりフラーレン C_{60} が内部包接されたポルフィリンナノロッドの合成・作製に成功した。また、時間分解分光測定から一重項励起状態を介した光誘起電子移動及び良好な光電変換特性（IPCE: 20%）が観測された。

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 8 件）

1. T. Hasobe, A. S. D. Sandanayaka, T. Wada, Y. Araki, Fullerene-Encapsulated Porphyrin Hexagonal Nanorods. An Anisotropic Donor-Acceptor Composite for Efficient Photoinduced Electron Transfer and Light Energy Conversion, *Chem. Commun.*, 3372-3374 (2008) 査読有り
2. G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, Characterization and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Thin Film Composed of Carbon Nanohorns Covalently Functionalized with Porphyrins, *J. Phys. Chem. C*, 112, 15735-15741 (2008) 査読有り
3. 羽曾部 卓, カーボンナノチューブの光電変換特性 ケミカルエンジニヤリング Vol. 53, No. 5, 13-23 (2008) 査読なし
4. T. Hasobe, H. Murata, P. V. Kamat, Photoelectrochemistry of Stacked-Cup Carbon Nanotube Films. Tube-Length Dependence and Charge Transfer with Excited Porphyrin, *J. Phys. Chem. C*, 111, 16626-16634 (2007)査読有り
5. T. Hasobe, H. Murata, S. Fukuzumi, P. V. Kamat, Porphyrin-Based Molecular Architectures for Light Energy Conversion, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 471, 39-51 (2007)査読有り
6. T. Hasobe, S. Fukuzumi, S. Hattori, P. V. Kamat, Shape- and Functionality-Controlled Organization of TiO_2-Porphyrin-C_{60} Assembly for Improved Performance of Photochemical Solar Cells, *Chem. Asian J.*, 2, 265-272 (2007) 査読有り
7. T. Hasobe, K. Saito, P. V. Kamat, V. Troiani, H. Qiu, N. Solladié, K. S. Kim, J. K. Park, D. Kim, F. D'Souza, S. Fukuzumi, Organic Solar Cells. Supramolecular Composites of Porphyrins and Fullerenes Organized by Polypeptide Structures as Light Harvesters, *J. Mater. Chem.*, 17, 4160-4170 (2007) 査読有り
8. 羽曾部 卓,フラーレン・カーボンナノチューブを用いた超分子型光電変換デバイスの開発,表面, Vol. 45, 1-10 (2007) 査読なし

〔学会発表〕（計 11 件）

1. 羽曾部 卓 光エネルギー変換を目指した超分子集合体の創製と応用 日本化学会第８９春季年会「第２３回若い世代の特別講演会」船橋 2009 年 3 月 29 日
2. T. Hasobe, Construction of

Porphyrin-Based Supramolecular Nanoassemblies for Optoelectronic Device Applications, Fifth Internationl Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5), Moscow, July 11, 2008

3. T. Hasobe, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, Construction of Fullerene-Encapsulated Porphyrin Nanorods for Light Energy Conversion (213th The Electrochemical Society [ECS] Center Meeting, Phoenix Convention Center, Phoenix, Arizona, Oral, May 20, 2008)

4. 羽曾部　卓　超分子太陽電池の創製　第１７回先端科学技術交流サロン　金沢 2007年11月30日,金沢ニューグランドホテル

5. 羽曾部　卓　ナノカーボンマテリアルを中心とした機能性超分子集合体の構築と光電変換システムへの展開（第２０回配位化合物の光化学討論会） 2007 年 8 月 7-9 日 神戸

6. T Hasobe, H. Murata, Organized Molecular Architectures Composed of Fullerene-Based Composites for Light Energy Conversion (Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies [EM-NANO], Nagano, Oral, June 19-22, 2007)

7. 羽曾部　卓　太陽エネルギー変換を目指した機能性超分子複合体の構築　ナノ光電変換材料セミナー　富士フイルム足柄研究所　2007年6月8日

8. T. Hasobe, H. Oki, H. Murata, Porphyrin Nanofibers Prepared in Solution Media (211th ECS Center Meeting, Chicago, USA, Oral, May 6-10, 2007)

9. T. Hasobe, S. Fukuzumi, P. V. Kamat, Solar Energy Conversion Properties of Carbon Nanotubes-Porphyrins Composite Assemblies (211th ECS Meeting, Chicago, USA, May 6-10, 2007)

６．研究組織

(1)研究代表者

羽曾部　卓 (HASOBE TAKU)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・講師
研究者番号：70418698

(2)研究分担者

(3)連携研究者