The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Organization of Porphyrin and Fullerene Units for Light Energy Conversion
Author(s)	羽曾部, 卓
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44954
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【109】

氏　　名	羽曾部（はそべ）　卓（たく）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　１８７６０　号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学　位　論　文　名	Organization of Porphyrin and Fullerene Units for Light Energy Conversion **（光エネルギー変換のためのポルフィリン-フラーレンの組織化）**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　福住　俊一 （副査） 教　授　金谷　茂則　　教　授　宮田　幹二　　教　授　柳田　祥三 教　授　横山　正明　　教　授　高井　義造　　教　授　青野　正和 教　授　伊東　一良

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、光エネルギー変換システム構築を行うためのポルフィリンとフラーレンの組織化についての研究をまとめたものであり、緒論、本論８章、結論からなっている。

緒論では、ポルフィリンとフラーレンの組み合わせとその組織化が光合成類似型エネルギー変換素子を開発する上で重要であることを述べ、本研究の目的、意義、その背景および概略をまとめている。

第一章では、置換基の異なる亜鉛ポルフィリンモノマーとメソ位で結合した亜鉛ポルフィリンダイマーを用いてポルフィリンの電子交換速度に関する検討を行い、ポルフィリンの組織化が電子移動に及ぼす効果についての基礎的知見を得ている。

第二章では、一連のドナー（ポルフィリン）、架橋分子（ピロメリットイミド）、アクセプター（フラーレン）連結３元系の逆電子移動過程の温度依存性について検討を行う。その結果、光合成初期課程の電子移動反応において重要な役割を果たしていると考えられる超交換相互作用による電子移動過程と段階的電子移動過程を連結部位により制御できることを示している。

第三章では、基盤上での光電変換素子の組織化に関する基礎的な知見を得るため、自己組織化単分子法（SAM 法）によりポルフィリンとアルカンチオールの混合 SAM を作製し、二つの構成分子の混合比の違いに伴う光電気化学特性の変化についての知見を得ている。

第四章では、ポルフィリンの励起状態の失活を大幅に抑えることがわかっている半導体の ITO に可視光領域内で効果的に光補集を行うことができるメソ位で連結したポルフィリンオリゴマーを修飾した系について検討する。ポルフィリンテトラマーではモノマーと比較して可視光領域内におけるアクションスペクトルの積分値の比較により一分子あたり 6.5 倍以上の光電変換機能があることを示す。

第五章では、単分子膜では光捕集能に限界があるため、ポルフィリンを極性－非極性混合溶媒を用いて分子クラスターを形成させ、それを電析により酸化スズ透明電極上に集合化する。その結果、可視光領域内において幅広くポルフィリンクラスターを介した光電流発生の観測を示す。

第六章では、ポルフィリンとフラーレンの混合クラスターを用いて酸化スズ電極上に電析するシステムについて検討する。これらの分子間電荷分離が光電流発生の増加に大きく寄与していることを見い出している。

第七章では、V字型のポルフィリンダイマーやポルウィリンアンドリアーを用いてポルフィリンとフラーレンの混合クラスターを作製し、酸化スズ電極上に修飾したシステムを構築する。分子クラスター形成の制御のみならず、光電変換特性も大幅に向上することを示す。

第八章は、ポルフィリンアルカンチオール修飾金コロイドとフラーレンを用いて混合クラスターを作製した結果をまとめる。フラーレンの添加濃度のみならず、アルカンチオールの鎖長に依存して光電変換特性も大きく向上がみられ、IPCE値最高54%、エネルギー変換効率1.5%を得ることができる。

結論では、以上の結果についての総括を記す。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ポルフィリンとフラーレンを用いた高効率光電変換システムを構築することを目的として、ポルフィリンとフラーレン分子の組織化及びその電子移動特性に関する研究をまとめたものであり、ポルフィリンとフラーレンの組織化を効果的に行うことにより、その光電変換特性を大幅に改善することに成功している。主な成果は次のように要約される。

(1)ポルフィリンを組織化した場合、その電子交換反応は非常に速い。

(2)ドナー（ポルフィリン）、架橋分子（ピロメリットイミド）、アクセプター（フラーレン）連結3元系の逆電子移動過程の温度依存性について検討し、光合成初期過程の電子移動反応において重要な役割を果たしていると考えられる超交換相互作用による電子移動過程と段階的電子移動過程を連結部位により制御できることを示す。

(3)基板上での光電変換素子の組織化に関する基礎的な知見を得るため、自己組織化単分子膜法（SAMs法）によりポルフィリンとアルカンチオールの混合SAMを作製した結果、二つの構成分子の混合比の違いに伴う光電流発生の量子収率の変化はない。

(4)ポルフィリンの励起状態の失活を抑えることができるITO半導体電極に、メソ位で連結したポルフィリンオリゴマーを修飾した系を作製して、光捕集能を向上させる。実際、ポルフィリンテトラマーではモノマーと比較して一分子あたり光電変換横能が6.5倍に向上する。

(5)さらに光捕集能を向上させるため、ポルフィリンを極性－非極性混合溶媒を用いて分子クラスターを形成させ、それを電析により酸化スズ透明電極上に集合化させる。その結果、幅広い可視光領域内で光電流発生が観測される。

(6)ポルフィリンとフラーレンの混合クラスターを酸化スズ電極上に電析により集合化させた結果、単一の構成分子のみのシステムと比較して大幅な光電流発生効率の向上が得られ、ポルフィリンとフラーレンの分子間電荷分離が光電流発生の増加に大きく寄与している。

(7)ポルフィリンとフラーレンの集合化の制御を行うため、特徴的な分子構造を持つポルフィリンデンドリマーを用いてポルフィリンとフラーレンの混合クラスターを作製し、それを酸化スズ電極上に集合化させた。その結果、分子クラスター形成の制御のみならず、光電変換特性も大幅に向上する。

(8)さらにより多くのポルフィリンとフラーレン分子の組織化を行うために、ポルフィリンアルカンチオール修飾金コロイドとフラーレンを用いて混合クラスターを作製し、それを酸化スズ電極上に修飾する。その結果、フラーレンの添加濃度のみならず、アルカンチオールの鎖長に依存して光電変換特性が大きく向上し、最高でIPCB値54%、エネルギー変換効率1.5%を達成した。

本研究では、ポルフィリン分子間の電子移動特性およびポルフィリンとフラーレンと連結した光合成反応中心モデル化合物の電子移動反応機構の基礎的研究から始まって、ポルフィリンおよびオリゴマー分子の電極上への自己組織化へと発展し、さらにクラスター化を利用してポルフィリンとフラーレンを電極上に高次に組織化することにより高効率光電変準システムを構築することができることを示している。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。