



Title	Supramolecular Complexes of Lithium Ion-Encapsulated Fullerene for Photoinduced Charge Separation and Light-Energy Conversion
Author(s)	川島, 雄樹
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52154
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (川 島 雄 樹)	
論文題名	Supramolecular Complexes of Lithium Ion-Encapsulated Fullerene for Photoinduced Charge Separation and Light-Energy Conversion (リチウムイオン内包フラーレンを用いた超分子錯体の光誘起電荷分離と光エネルギー変換)
論文内容の要旨 現在、エネルギー源として広く用いられている化石燃料は燃焼時に二酸化炭素を排出するため、その温室効果ガスによる地球温暖化が問題となっている。また化石燃料も近い将来枯渇が懸念されるため、太陽電池の開発が盛んに行われている。その中でも特に製造コストの低い色素増感太陽電池は注目を集めている。色素増感太陽電池では電極上に担持された色素の励起状態もしくは電荷分離システムの電荷分離寿命が長ければ、効率的に電極への電子注入を行うことが出来、高いエネルギー変換効率を得ることができる。しかし色素はルテニウムのような希少金属が使用されているほか、励起状態の寿命は短いため、高価な金属を用いない電荷分離システムの構築が盛んに行われている。特に優れた電子受容性を持つフラーレンと光増感能をもつポルフィリノイドを共有結合で連結した電荷分離システムの構築について数多くの報告例がある。しかし、電荷分離状態からC_{60}の三重項励起状態へ逆電子移動する 경우가多く、逆電子移動を防ぐために電荷分離状態のエネルギーを三重項励起状態より低くするには、より電子受容性に優れたフラーレンが必要である。また長寿命電荷分離状態を得るには電子ドナーとアクセプターが空間的に離れた複雑な分子の合成が必要であった。本博士論文ではリチウムイオン内包フラーレン ($Li^+@C_{60}$) の電子受容性がC_{60}に比べて優れていることに着目し、様々な電子ドナーとのイオン間相互作用による超分子錯体の簡便な形成および超分子内での電荷分離について検討を行った。 第1章ではアニオンレセプターであるテトラチアフルバレンカリックスピロール (TTF-C4P) と$Li^+@C_{60}$を用いることによってカチオンとアニオンによって$Li^+@C_{60}$との電子移動を可逆的に精密制御することが出来る電荷分離システムの構築を行い、$Li^+@C_{60}$の基底状態での電子移動特性を明らかにした。第2章では様々な電子ドナーから三重項励起状態$Li^+@C_{60}$への電子移動速度を求め、$Li^+@C_{60}$がC_{60}に比べて優れた電子受容特性を持つことを明らかにした。また電子移動速度定数のドライビングフォース依存性から$Li^+@C_{60}$とC_{60}の再配列エネルギーをそれぞれ求め比較することにより、内包されたLi^+が$Li^+@C_{60}$のLUMOを歪ませ再配列エネルギーを増加させることを見いだした。第3章ではI_h対称フラーレン間の光誘起電子移動を観測し、電子移動速度定数のドライビングフォース依存性から再配列エネルギーを決定した。得られた再配列エネルギーと理論計算によって求められた値との比較も行った。第4－8と12章では$Li^+@C_{60}$と種々の電子ドナーの超分子形成と長寿命光誘起電荷分離について検討した。第4章では$Li^+@C_{60}$とアニオン性ポルフィリンであるH_2TPPS^4を組合せることにより、イオン間相互作用及びπ-π相互作用によって極性溶媒中でも安定な超分子が形成されることを見いだした。その電荷分離寿命は非共有結合のモノマーポルフィリン/フラーレン超分子系では最長寿命となる310マイクロ秒を得ることができた。その電荷分離状態のスピン状態はEPR測定により三重項であることが分かった。この$Li^+@C_{60}$を$Li^+@PCBM$に置き換えると、逆電子移動過程のエレクトロニックカップリング (V値) が小さくなり$Li^+@C_{60}$の場合よりも約2倍長寿命の電荷分離状態を得ることが出来た。(第5章) $Li^+@C_{60}$とアニオン性亜鉛クロリン ($ZnCh$)を用いた場合では、イオン間相互作用を介して超分子が形成され、その超分子内においても長寿命電荷分離状態が観測された。(第6章) アニオン性フリーベースフタロシアニンを電子ドナーとして用いた場合、その電荷分離寿命は1.0ミリ秒となり、アニオン性ポルフィリン/$Li^+@C_{60}$超分子の場合と比べ、約3倍長くなった。(第12章) いずれの場合も電荷分離状態のスピン状態が三重項であり電荷再結合過程のV値が小さかったためである。第9章ではアニオン性ポルフィリンとカチオン性ポルフィリン、第10章ではTTF-C4Pとアニオン性ポルフィリン、第11章では環状分子である[4]cyclo-2,8-chrysenylen ([4]CA) とC_{60}フラーレンで構成される超分子の形成とその超分子内での光誘起電子移動について詳細に検討した。第12－14章ではポルフィリノイド/$Li^+@C_{60}$超分子ナノクラスターを用いた色素増感太陽電池の作成と光電変換特性について検討した。$ZnTPPS^4/Li^+@C_{60}$超分子ナノクラスターを用いた色素増感太陽電池のエネルギー変換効率は2.1%であった。以前報告されていた、中性のポルフィリン・C_{60}で構成された同様の系の太陽電池のエネルギー変換効率に比べ約70倍の高い値を得ることに成功した。 本博士論文では、主にリチウムイオン内包フラーレンの電子移動特性について明らかにした。また、長寿命電荷分離状態が得られた$Li^+@C_{60}$超分子を色素増感太陽電池の作成に用いることにより、C_{60}フラーレンを用いた同様の系の約70倍のエネルギー変換効率を得ることができた。このような$Li^+@C_{60}$の優れた性質は様々な分野への応用が期待される。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (川 島 雄 樹)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	福住 俊一
	副 査	教授	金谷 茂則
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	高井 義造
	副 査	教授	渡部 平司
	副 査	教授	兼松 泰男
	副 査	准教授	藤内 謙光

論文審査の結果の要旨

本論文は、優れた電子受容性を有するリチウムイオン内包フラーレン ($\text{Li}^+\text{@C}_{60}$) がアニオン性電子ドナーとのイオン間相互作用によって容易に超分子電荷分離システムを構築出来ることに着目し、一連の研究成果をまとめたものである。その内容は以下のように要約される。

第1章ではアニオンレセプターである $\text{TTF}\cdot\text{C4P}$ と $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を用いてカチオンとアニオンにより $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ との電子移動を可逆的に精密制御することが出来る電荷分離システムの構築を行い、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の基底状態での電子移動特性を明らかにしている。第2章では様々な電子ドナーから三重項励起状態 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ への電子移動速度を求め、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ が優れた電子移動特性を持つことを明らかにしている。第3章では I_h 対称フラーレン間の光誘起電子移動を観測し、電子移動速度定数のドライビングフォース依存性から再配列エネルギーを決定している。

第4－8と12章では $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と電子ドナーの超分子形成と長寿命光誘起電荷分離について検討している。第4章では $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ とアニオン性ポルフィリンである $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$ を組合せることにより極性溶媒中でも安定な超分子が形成されることを見いだしている。その超分子の電荷分離寿命は非共有結合のモノマーポルフィリン／フラーレン超分子系では最長寿命となる $310\text{ }\mu\text{s}$ を得ることに成功している。この $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を $\text{Li}^+\text{@PCBM}$ に置き換えると、逆電子移動過程のエレクトロニックカップリング (V 値) が小さくなり $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の場合よりも約2倍長寿命の電荷分離状態を得ることが出来ている。(第5章) アニオン性亜鉛クロリン (ZnCh^-) を用いた場合は $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ との超分子形成はイオン間相互作用を介してのみであることを明らかにしている。(第6章) アニオン性フリーベースフタロシアニン ($\text{H}_2\text{Pc}\cdot\text{1}^{4-}$) を電子ドナーとして用いた場合、その電荷分離寿命は 1.0 ms となり、アニオン性ポルフィリン/ $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子の場合と比べ、約3倍長くなることを見いだしている。(第12章) 第9章ではアニオン性ポルフィリンとカチオン性ポルフィリン、第10章では $\text{TTF}\cdot\text{C4P}$ とアニオン性ポルフィリン、第11章では環状分子である $[4]\text{cyclo-2,8-chrysenylen}$ ($[4]\text{CA}$) と C_{60} フラーレンで構成される超分子の形成とその超分子内での光誘起電子移動について検討している。

第12－14章ではポルフィリノイド/ $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子ナノクラスターを用いた色素増感太陽電池の作成と光電変換特性について検討しており、 $\text{ZnTPPS}^{4-}/\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子ナノクラスターを用いた色素増感太陽電池ではエネルギー変換効率は $2.1\text{ }\%$ を得ている。以前報告されていた、中性のポルフィリン・ C_{60} で構成された同様の系の太陽電池のエネルギー変換効率は $0.03\text{ }\%$ であり、約70倍のエネルギー変換効率を得ることに成功している。

以上のように本博士論文では、リチウムイオン内包フラーレンを用いた超分子電荷分離システムの電子移動特性について明らかにし、またその応用として色素増感太陽電池を作成し高いエネルギー変換効率を得ることが出来ており高く評価できる。本博士論文で得られた知見は、新しいタイプの金属内包フラーレンの利用法と超分子電荷分離システムの開発につながる重要なものであると考えられ、博士論文として価値あるものと認める。