特集

分子性導体と電気化学

ここ数年、分子性導体に関連する研究は劇的展開をみせている。分子性導体を単なるパルク材料としてでなく、ナノ空間における電子状態の制御が可能な材料と見ることで、さまざまな可能性も広がりつつある。電極界面のナノ構造を制御すれば、量子効率が1に近い光電変換素子も実現できるかもしれないし、カーボンナノチューブの配線によるナノ電子デバイスも夢でなくなりつつある。また、FETを使うことで、思いもよらない分子が超電導体になることも報告されている。

本特集では、最近のこのような分子性導体を巡る劇的展開を4人の先生方にそれぞれのお立場からわかりやすく解説していただいた。最新の内容がまとめられており、応用の観点ばかりでなく基礎科学的観点からも十分読み応えのある内容になっている。本特集が、次世代の電気化学研究の一助になれば幸いである。

瀬川浩司（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻）

1 フラーレン誘導体修飾電極上の光電子移動

今堀 博，福住 俊一

1 はじめに

1985年のKroto, Smalleyらによる C_{60} の発見以来、フラーレンはその電子的、分光学的、構造的な特異性から注目を集めている。特にフラーレン薄膜は太陽電池、センサー、光伝導体など様々な応用が期待できることから、盛んに研究されてきた。膜作製法としては気相での蒸着、スピコート法、Langmuir-Blodgett (LB) 法、自己組織化法などが今までに検討されている。特にフラーレン自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers: SAM) の電極上への構築は分子レベルでの機能発現を目指している点でユニークであり、ナノ構造を持つ分子デバイスへの応用が期待される。一方、著者らはフラーレンの3次元アクセプター性に着目し、フラーレンを用いた人工光合成系の構築を目指している。そこで本解説ではフラーレン修飾電極の光電変換系への適用を著者らの研究成果を中心に紹介したい¹⁻⁴⁾。

2 金属電極上のフラーレン自己組織化単分子膜を用いた光電変換系

光合成は有機色素をタンパク質を用いて膜中に固定化する

ことで、光により開始される方向性を持った電子伝達を実現し、光・化学エネルギー変換を可能にしている。人工的に光合成を達成するためには、その条件を満足するように電極上に有機色素を配列・固定化する必要がある。筆者らはSAM法⁵⁾を用いて、代表的有機色素であるポルフィリンやフラーレンを電極上に共有結合 (S-Au または Si-O 結合) で修飾することを行ってきた。特にポルフィリン・フラーレン連結分子は光励起により高効率・長寿命の電荷分離状態を生成することが著者らの研究により明らかにされている¹⁻⁴⁾。そこでポルフィリン・フラーレン連結分子を金電極上に集合化させ、光電変換特性を調べた (Fig. 1)^{6,7)}。修飾金電極に対して対極に白金を用いた湿式2極系で電子キャリアーとしてメチルビオローゲン (MV^{2+}) を用いた場合、ポルフィリンのみの参照系に比べて約5倍のカソード電流が観測された。これは C_{60} が光電流発生に関与していることを示している。しかしながら量子収率 (吸収された光子数に対する流れた電子数の割合) は1%以下であり、満足のいく結果ではなかった。これは官能基としてスルフィド基を用いたため、吸着力が弱く高配向・高密度単分子膜が形成できなかったことが原因で

Fig. 1 Schematic view of photocurrent generation in self-assembled monolayers of porphyrin-fullerene dyads ($M = H_2, Zn$) on gold electrodes.

Fig. 2 Schematic view of photocurrent generation in self-assembled monolayers of fullerene on gold electrodes.

あると考えられる。

そこで、十分なスペーサー鎖長を持った C_{60} 自己組織化単分子膜を作製した (Fig. 2)^{8, 9)}。光電変換特性を湿式3極系で評価したところ、電子犠牲剤であるアスコルビン酸 (AsA) から C_{60} の励起 1, 3 重項状態に電子が渡され、生成した C_{60} ラジカルアニオンからさらに金電極に電子が注入されることでアノード電流が発生することがわかった。その量子収率は 7–10% となりポルフィリンのみの対応する参照系¹⁰⁾に比べて 2 桁程度の量子収率の向上が見られた。これは電子移動における C_{60} の小さな再配列エネルギー^{11–21)}のため電荷分離効率が向上したことによる。

そこで電荷分離効率および寿命の点でさらに優れたフェロセン-ポルフィリン- C_{60} (Fc-P- C_{60}) 連結分子に長鎖のアルカンチオールを導入し、この分子で表面を修飾した金電極の光電変換特性を検討した (Fig. 3)^{22, 23)}。その量子収率は最高で 25% に達し、今までに人工光合成膜および金属電極上の単分子膜で光誘起多段階電子移動を模倣した系の中では最も高い値を示した²⁴⁾。その光電流発生機構は以下のように考えられる。光励起により生成したポルフィリン励起 1 重項からまず C_{60} に電子が移動し、さらにフェロセン (Fc) からポルフィリンラジカルカチオン (P^{+}) へ電荷がシフトすることでフェリセニウムイオン (Fc^{+})・ C_{60} アニオンラジカル (C_{60}^{-}) の電荷分離状態が膜内で生成する。 C_{60}^{-} から電解質中の電子キャリアーである酸素および MV^{2+} に電子移動が起

Fig. 3 Schematic view of photocurrent generation in a self-assembled monolayer of a ferrocene-porphyrin-fullerene triad on a gold electrode.

こり、対極に電子が渡される一方、金電極から Fc^{+} に電子が供給され、初期状態を回復する。その結果、金電極から対極に単分子膜と電解質溶液を横切って電子は方向性を持って流れることになる。ここで問題となる点はポルフィリンの励起 1 重項状態が金電極により強く消光されることである。しかしながら、 C_{60} は小さな再配向エネルギーを持つために前向きの電子移動を加速し、逆電子移動を阻害する。従って、 C_{60} の関与した前向きの電子移動過程は金電極による失活過程や基底状態への逆電子移動過程に十分競争することができ、金属電極上でありながら高い量子収率を達成することができたと考えられる。

その他にも金属電極上でのフラーレン誘導体単分子膜による光電変換系の構築が報告されているが、紙面の都合上文献を上げるにとどめる^{25–27)}。

3 金属電極上の混合単分子膜

光合成はアンテナ系とよばれる光収穫系で太陽光を効率よく集め、そのエネルギーを失活することなく、高速に電荷分離系に移動させて電荷分離を行っている。そこで電荷分離分子に相当するフェロセン-ポルフィリン- C_{60} にアンテナ分子であるボロン色素 (B) を混合させた SAM を作製し、光電変換特性を評価した (Fig. 4)^{28, 29)}。混合膜中においてボロン色素に対するフェロセン-ポルフィリン- C_{60} 分子の割合が増えるにつれ、ボロン色素 (430 nm)、フェロセン-ポルフィリン- C_{60} 分子 (510 nm) に由来する光電流発生の量子収率は共に大きくなり、一定値に達した。一方、参照系であるポルフィリン・ボロン色素混合 SAM 系では定量的なエネルギー移動が観測された。従って、アンテナ分子・電荷分離分子混合系ではボロン色素からフェロセン-ポルフィリン- C_{60} 分子への 1 重項・1 重項エネルギー移動の効率が電荷分離分子の割合が増加するにつれて上昇し、ほぼ 100% までに達していることがわかった。実際、ボロン色素のみの系 (−0.2 V vs. Ag/AgCl, 30 mM MV^{2+} , 酸素飽和条件下) (量子収率: 1.6% (510 nm)) に比べて、混合系において最大約 30 倍の光電流発生効率の向上 (量子収率: 50% (510 nm); 混合比 B:Fc-P- C_{60} = 37:63) が観測された。すなわち、アンテナ分子・電荷分離分子混合系では光合成のアンテナ機能と電荷分離機能を電極上で人工的に共役できただけでなく、金属電

Fig. 4 Schematic view of photocurrent generation in mixed self-assembled monolayers of boron dipyrin (light-harvesting unit) and ferrocene-porphyrin- C_{60} triad (charge separation unit) on gold electrodes.

極上の単分子膜を用いた系として前述の量子収率の最高値を更新することにも成功した。しかしながら、IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency) 値は最高でも 1.6% であり、まだ満足できる結果ではない。従って、今後より光収穫機能の高い分子系を開発して、光エネルギー変換効率の向上を図る必要がある。一方、参照系であるポルフィリン・アルカンチオール混合 SAM 系では量子収率のポルフィリン濃度依存性は観測されなかった³⁰⁾。この結果はボロン色素・フェロセン-ポルフィリン- C_{60} 混合単分子膜系ではフェロセン-ポルフィリン- C_{60} 分子に由来する光電流発生時の量子収率の濃度依存性が観測されたことと対照的である。すなわち、膜中における発色団間の相互作用も分子の組み合わせによっては光電変換特性に影響を及ぼすことがわかった。

4 透明半導体電極上におけるフラーレン組織化 単分子膜を用いた光電変換系

金属電極による色素の励起状態の失活を抑制するために ITO 等の透明半導体電極上にフラーレン誘導体を組織化した光電変換系が報告されている。

Guldi らは ITO 電極上にフラーレン誘導体を逐次に積層させることで、新規な光電変換系を構築した (Fig. 5)³¹⁾。具体的には親水性の ITO 電極表面上にポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA クロリド)、ポリスチレン-4-スルホン酸ナトリウム (PSS) を順に吸着させる。この表面上にフルロピロリジウム塩またはルテニウム錯体- C_{60} 連結分子が静電相互作用を利用して組織化される。この手順を繰り返すことにより最大 20 層までフラーレン誘導体を積層することができた。またエリプソメトリー、吸収分光法により、この多層膜厚が積層手順の回数に従って、1 次比例して増加することがわかった。膜厚の増加と共に光電流値が増加することから、Guldi らは金電極上の単分子膜系に比較して大幅な光電変換特性の向上が実現できたとしている。しか

Fig. 5 Schematic view of photocurrent generation in composite nanostructured films with fulleropyrrolidinium ion on ITO electrodes.

Fig. 6 Schematic view of photocurrent generation in porphyrin-titanium oxide-fullerene assemblies on ITO electrodes.

しながら、フルロピロリジウム塩系で IPCE 値は最大 1.1% (375 nm 励起、積層数 10) であり、またルテニウム錯体- C_{60} 連結分子系に関する光電気化学特性は IPCE 値を含めて詳細に報告されていない。

山田らは ITO 電極上にフラーレン、ポルフィリンを逐次組織化した光電変換系の構築を報告している (Fig. 6)³²⁾。手順としてはまず、i) ITO 電極上に C_{60} アルカンチオールの単分子膜を作製する。ii) ITO 電極上への C_{60} アルカンチオール SAM 形成が不完全であることを補完するため、さらにカルボキシル基を末端に持つジスルフィドで C_{60} SAM 間を埋める。iii) カルボキシル基を持つテトラフェニルポルフィリンをチタニウムオキシドの配位結合を利用して、 C_{60} SAM 上に組織化する。犠牲剤としてトリエタノールアミン (TEA) 存在下に光電気化学特性を検討したところ、ポルフィリンのみやフラーレンのみの参照系に比較して、約 3 倍の光電流の増加が観測された。この結果から、著者らはポルフィリンの励起 1 重項状態から C_{60} へ分子間電子移動が起こり、生成した C_{60} ラジカルアニオンから ITO 電極に電子が注入され、光電流が発生していることを示唆した。しかしながら、光電流発生時の量子収率を含めた詳細な結果は報告されていない。

池田、新海らはフラーレンとカリックスアレンとのホスト・ゲスト相互作用を巧妙に利用したポルフィリン・フラーレン光電変換系を構築した (Fig. 7)³³⁾。まず、i) ITO 電極上に 2-メルカプトエタンスルホン酸を自己組織化させることで表面をアニオン性にする。ii) フラーレンとホモオキサカリックス [3] アレンとの 1:2 カプセル状錯体は両端がカチオン性であり、静電相互作用によりフラーレンが ITO 電極上に 1 層のみ積層される。iii) カチオン性のフラーレン単分子膜上にアニオン性のポルフィリンポリマーを積層させる。

Fig. 7 Schematic view of photocurrent generation in self-assembled multilayers of sodium 3-mercaptopropanesulfonate, cationic calixarene-fullerene 2:1 complex, and anionic porphyrin polymer on ITO electrodes.

アスコルビン酸を犠牲剤にして光電変換特性を評価したところ、光電流発生量子収率は亜鉛ポルフィリン系 ($M=Zn$) で 21% (430 nm 励起)、フリーベース系 ($M=H_2$) では 14% (420 nm 励起) となった。しかしながら、IPCE 値に換算すると 0.50%, 0.24% であり、集光機能の向上が今後の課題であろう。

Kamat らは光捕集能の向上を目指して、フラレン誘導体クラスターの半導体電極上への組織化および光電変換系の構築を試みた³⁴⁻³⁶。非極性溶媒に溶解させたフラレン誘導体は極性溶媒中に急激に混合させることにより、直径数百ナノメートルのフラレンクラスターを形成する。このクラスターは電析により酸化スズや酸化チタン電極上に積層させることが可能である。 C_{60} ・アニリン連結分子クラスターを酸化スズ電極上に電析させた修飾電極、アセトニトリル中のドナーとして I_3^-/I^- を用いた光電変換系では IPCE 値が最大 3.8% と良好な結果となった。

そこで著者らは Kamat の手法をポルフィリン・ C_{60} 連結分子に適用してみることにした³⁷。まずトルエン・アセトニトリル混合溶媒中に調製したポルフィリン・ C_{60} 連結分子クラスターを酸化スズ電極に電析させた。予想通り、電極上の吸光度は対応する金電極上の単分子膜系に比較して約 20-40 倍向上し、光捕集能は大幅に改善された。しかしながら、Kamat らと同一条件下で光電変換特性を評価したところ、IPCE 値は最高で 0.3-0.5% 程度であった。用いたポルフィリン・ C_{60} 連結分子が極性溶媒中でほぼ 100% の効率で光電荷分離することを考慮すると、光電変換機能の向上には連結分子内で生成した電荷分離状態から電子とホールを別々の電極に流すような方向性を持った分子集合体形成が必須であることがわかった。

その他にも、フラレン誘導体を ITO 電極上に単分子膜化し、光電変換機能を評価を行っている例があるが、文献を上げるにとどめる³⁸。

Fig. 8 Schematic view of photocurrent generation in nanostructured thin films of C_{60} -aniline dyad clusters on SnO_2 electrodes.

5 今後の課題

以上、フラレン誘導体修飾電極の光電変換系を概観した。これらのシステムは現在のところエネルギー変換効率の点で無機系太陽電池に及ばない。しかしながら一方で、フラレン・ポリマー混合系を用いるとエネルギー変換効率が 2-3% に達することが報告されている³⁹⁻⁴¹。これらのフラレン・ポリマー混合系でも光電変換機能の向上には生成した電荷分離の再結合を阻害するようなナノメートルサイズの電子、ホールの輸送経路の構築が必要であることが提唱されている。今後、分子レベルでの精密な設計・構築に基づいて各過程の最適化が実現できれば、無機系太陽電池に匹敵する性能を有し、安価な有機太陽電池を供給することも夢ではないだろう。

文 献

- 1) H. Imahori and Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **9**, 537 (1997).
- 2) Y. Sakata, H. Imahori, H. Tsue, S. Higashida, T. Akiyama, E. Yoshizawa, M. Aoki, K. Yamada, K. Hagiwara, S. Taniguchi, and T. Okada, *Pure Appl. Chem.*, **69**, 1951 (1997).
- 3) H. Imahori and Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445.
- 4) S. Fukuzumi and H. Imahori, *Electron Transfer in Chemistry*, (Ed. V. Balzani), Vol. 2, Wiley-VCH, New York, NY, p.927 (2001).
- 5) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press (1991).
- 6) T. Akiyama, H. Imahori, A. Ajavakom, and Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 907.
- 7) H. Imahori, S. Ozawa, K. Ushida, M. Takahashi, T. Azuma, A. Ajavakom, T. Akiyama, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, and Y. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 485 (1999).
- 8) H. Imahori, T. Azuma, S. Ozawa, H. Yamada, K. Ushida, A. Ajavakom, H. Norieda, and Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 557.
- 9) H. Imahori, T. Azuma, A. Ajavakom, H. Norieda, H.

- Yamada, and Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7233 (1999).
- 10) H. Imahori, H. Norieda, Y. Nishimura, I. Yamazaki, K. Higuchi, N. Kato, T. Motohiro, H. Yamada, K. Tamaki, M. Arimura, and Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1253 (2000).
 - 11) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, and Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 545 (1996).
 - 12) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11771 (1996).
 - 13) H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, and Y. Sakata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2626 (1997).
 - 14) C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6535 (2000).
 - 15) N. V. Tkachenko, C. Guenther, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, H. Lemmetyinen, and S. Fukuzumi, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 344 (2000).
 - 16) H. Imahori, K. Tamaki, H. Yamada, K. Yamada, Y. Sakata, Y. Nishimura, I. Yamazaki, M. Fujitsuka, and O. Ito, *Carbon*, **38**, 1599 (2000).
 - 17) H. Imahori, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, K. Tamaki, H. Lemmetyinen, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1750 (2001).
 - 18) H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2607 (2001).
 - 19) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).
 - 20) V. Vehmanen, N. V. Tkachenko, H. Imahori, S. Fukuzumi, and H. Lemmetyinen, *Spectrochim. Acta, Part A*, **57**, 2229 (2001).
 - 21) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori, J. Shao, Z. Ou, G. Zheng, Y. Chen, R. K. Pandey, D. Suresh, M. Fujitsuka, O. Ito, and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10676 (2001).
 - 22) H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, and Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 1165.
 - 23) H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, and Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2099 (2000).
 - 24) K. Uosaki, T. Kondo, X.-Q. Zhang, and M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8367 (1997).
 - 25) D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 532.
 - 26) T. Hatano, A. Ikeda, T. Akiyama, S. Yamada, M. Sano, Y. Kanekiyo, and S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 909.
 - 27) S. Zhang, D. Dong, L. Gan, Z. Liu, and C. Huang, *New. J. Chem.*, **25**, 606 (2001).
 - 28) H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 100 (2001).
 - 29) H. Imahori and S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **13**, 1197 (2001).
 - 30) H. Imahori, T. Hasobe, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, and S. Fukuzumi, *Langmuir*, **17**, 4925 (2001).
 - 31) C. Luo, D. M. Guldi, M. Maggini, E. Menna, S. Mondini, N. A. Kotov, and M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3905 (2000).
 - 32) T. Akiyama, A. Miyazaki, M. Sutoh, I. Ichinose, T. Kunitake, and S. Yamada, *Colloids and Surfaces A*, **169**, 137 (2000).
 - 33) A. Ikeda, T. Hatano, S. Shinkai, T. Akiyama, and S. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4855 (2001).
 - 34) K. G. Thomas, V. Biju, D. M. Guldi, P. V. Kamat, and M. V. George, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8864 (1999).
 - 35) P. V. Kamat, S. Barazzouk, K. G. Thomas, and S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4014 (2000).
 - 36) P. V. Kamat, S. Barazzouk, S. Hotchandani, and K. G. Thomas, *Chem. Eur. J.*, **6**, 3914 (2000).
 - 37) H. Imahori, T. Hasobe, H. Yamada, P. V. Kamat, S. Barazzouk, M. Fujitsuka, O. Ito, and S. Fukuzumi, *Chem. Lett.*, **2001**, 784.
 - 38) Y. Shi, W. Zhang, L. Gan, C. Huang, H. Luo, and N. Li, *Thin Solid Films*, **352**, 218 (1999).
 - 39) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Science*, **258**, 1474 (1992).
 - 40) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Func. Mater.*, **11**, 15 (2001).
 - 41) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).

●著者プロフィール

氏名：今堀 博 Hiroshi IMAHORI
 所属：京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・CREST (〒606-8501 京都市左京区吉田本町 2-1)
 役職：教授
 趣味：読書

氏名：福住 俊一 Shunichi FUKUZUMI
 所属：大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻・CREST (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)
 役職：教授
 趣味：絵画