

人工光合成への挑戦

—光合成の仕組みをまねて、エネルギー変換を目指す—

ナノ構造体を用いた光合成型エネルギー変換系の構築

「変換と制御」領域 今堀 博

要 旨

ポルフィリン（ドナー）とフラローレン（アクセプター）は光合成類似の光電子移動を起こすことを見いだした。この組み合わせを用いると、光合成反応中心の光機能を人工的に再現できる。さらに自己組織化を用いて、電極上に光電変換系をボトムアップ式に組み立てると、光電変換特性を大幅に向上できることがわかった。

1. 研究のねらい

現在の物質文明は有限資源である石油・石炭などの化石燃料を大量消費することで維持されている。一方、その結果として地球温暖化・大気汚染などの環境問題および化石燃料に替わる代替エネルギーの開発が21世紀に解決されなければならない課題として顕在化している。以上の2つの課題を解決するためには低コストかつクリーンな代替エネルギーの開発が急務である。太陽エネルギーは事実上無尽蔵であり、環境に負担をかけない点でも代替エネルギーとして最も有力な候補である。その観点から、太陽電池の研究は古くから行われてきた。アモルファスシリコンを代表とするシリコン系太陽電池は既に実用化の時代に入っている。しかしながら、高コスト、資源的制約から、その民生用の普及はあまり進んでいないのが現状である。一方、有機太陽電池は、軽量性、彩色性、柔軟性などが特徴であり、低コストで高いエネルギー変換効率が達成できれば、急速に実用化できる可能性を秘めている。実用化が有望視されている有機太陽電池としては、色素増感太陽電池とバルクヘテロ型太陽電池が挙げられる。いずれの系も光捕集、電荷分離、そして生成したホールと電子の電極への輸送の制御が、高いエネルギー変換効率を達成するためには重要である。従って、電極界面におけるドナー・アクセプター分子の配列制御とその光ダイナミクス、および光電気化学特性の相関を解明することが、単に分子集合体における光化学の基礎情報を与えるだけでなく、分子修飾太陽電池を構築する上で重要な知見を与えるものと期待される。演者らは自己組織化を利用して、ドナー・アクセプター分子を電極上に集積化し、その構造と光電気化学特性の関係を明らかにしてきた。本講演では演者が提唱してきたポルフィリンおよびフラロー

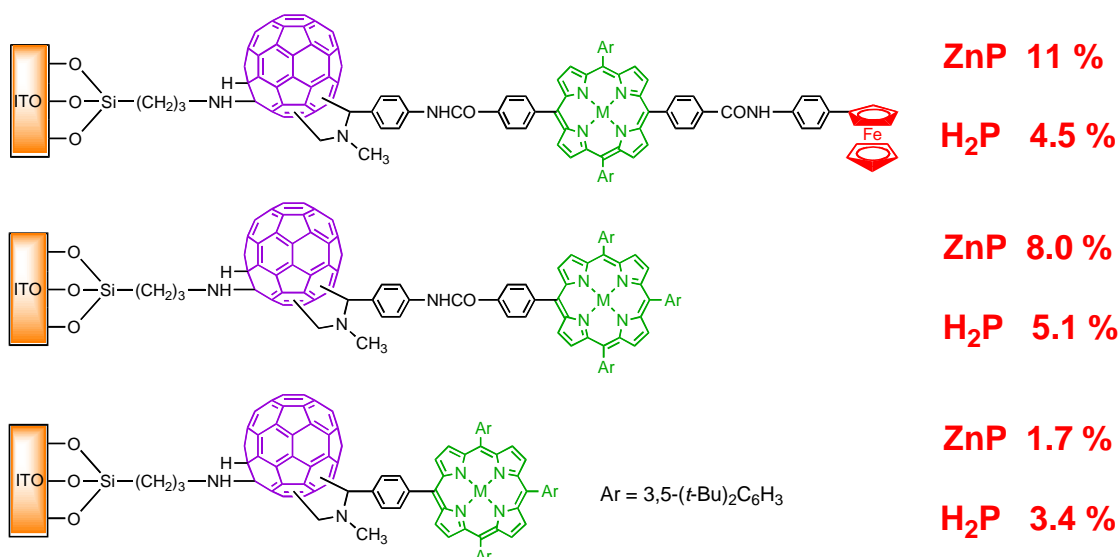
レンを構成分子とした光電変換系の構築についてさきがけ研究で得られた成果を紹介したい。

2. 研究の成果

2. 1. ポルフィリン・フラーレン連結分子で化学修飾された ITO 電極を用いた光電変換系

演者らはポルフィリン・フラーレン連結分子を自己組織化単分子膜法 (SAM) を用いて金電極上に単分子膜化することで、高効率光電変換系の構築に成功している。しかしながら、上記の系は単分子膜であるために光の吸収効率が低く、その結果として外部量子収率 (IPCE 値) は最高で 1-2% 程度と満足いくものでない。また、色素の励起状態が金電極によって消光されるという問題点も存在する。そこでポルフィリンの励起状態の失活の起こらない ITO 電極上に種々のスペーサーを有するポルフィリン・フラーレン連結分子を化学修飾し、その膜構造と光電変換特性との相関を検討した。その結果、ポルフィリン・フラーレン連結分子は比較的高密度に ITO 電極上に充填できることがわかった。また、その光電流発生 of 内部量子収率は溶液中での連結分子の電荷分離寿命および電荷分離効率と密接な関係にあることを解明できた。光電流発生 of 内部量子収率はフェロセン・亜鉛ポルフィリン・フラーレン系で最高 11% に達し、ITO 電極をドナー・アクセプター連結分子で化学修飾した系としては最も高い性能を示した。光電変換 of 内部量子収率 of 最高値が金電極 of 最高値 (50%)

光電流発生 of 量子収率 of 比較



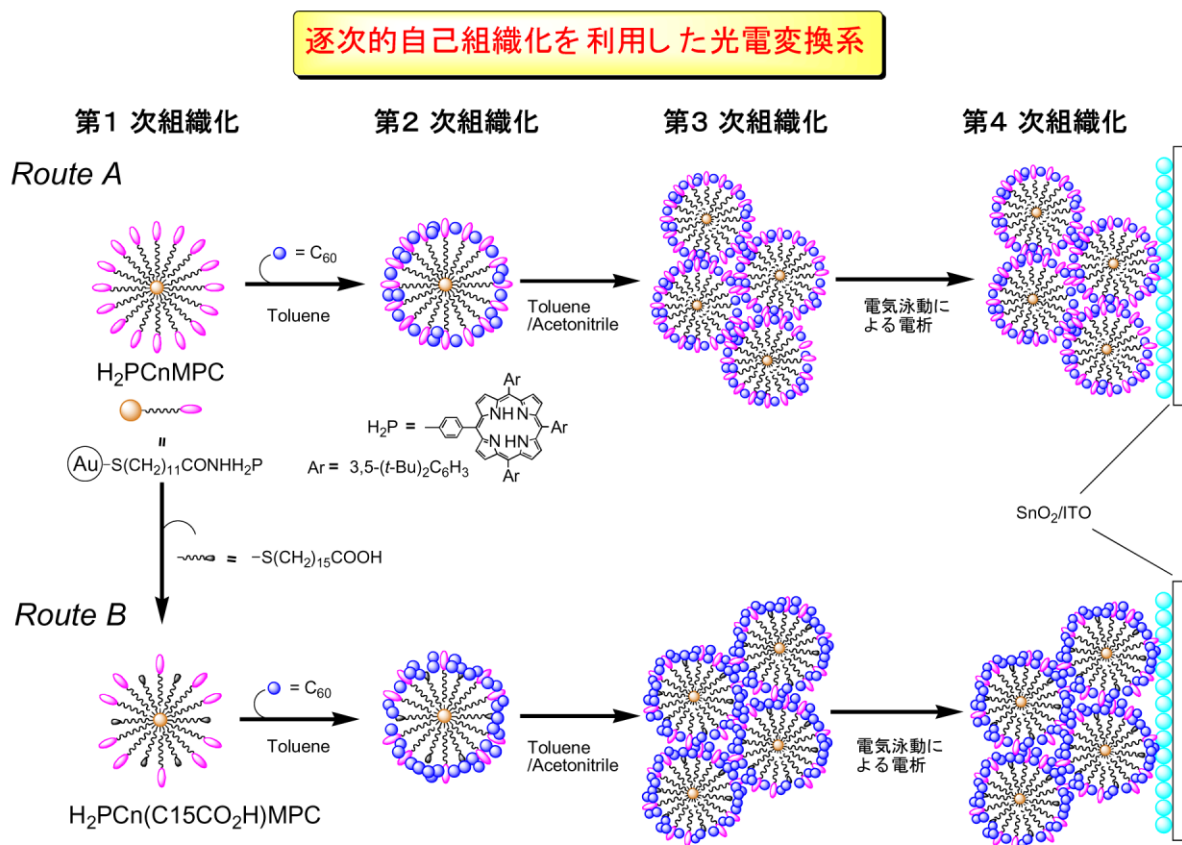
ITO電極系は金電極系よりも光電流発生 of 効率が低い

Working Electrode: SAMs, Counter Electrode: Pt Reference Electrode: Ag/AgCl (sat. KCl)
 Ar-Saturated 0.1 M Na₂SO₄aq Solution containing 50 mM Ascorbic Acid
 Bias +0.15 V vs Ag/AgCl (sat. KCl); λ = 430 ± 5.0 nm (500 μW cm⁻²)

よりも低い値にとどまった理由として、ITO 電極上ではシラン化試剤が重合することで多層化しており、その結果電極との電子のやり取りを遅くしていることが考えられる。

2. 2. ポルフィリン修飾金属クラスターの作製と光電変換系への適用

電極上での光捕集特性を向上させる材料として、演者らはポルフィリンが3次元的に金属微粒子上に自己組織化したポルフィリン金ナノコロイドを初めて合成した。その結果、3次元SAM系であるポルフィリン金コロイドが金電極上の2次元ポルフィリンSAM系に比べて金属表面による励起状態の失活を抑制し、しかも光吸収能の増強効果を示すことを見出した。また、大きな表面積であることから、単分子膜系と比較して、光捕集効率が向上することがわかった。そこで、ポルフィリン修飾金コロイドとフラーレンを半導体電極上へ逐次組織化することにより、新規な有機太陽電池を構築した（ルート A）。すなわち、まずポルフィリンアルカンチオールを金ナノコロイド上に集積化する（第1次組織化）。ポルフィリン修飾

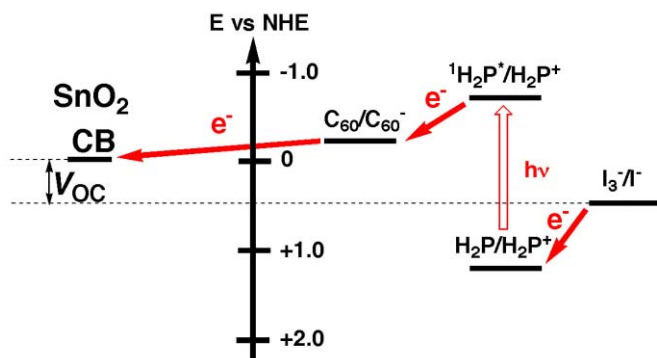
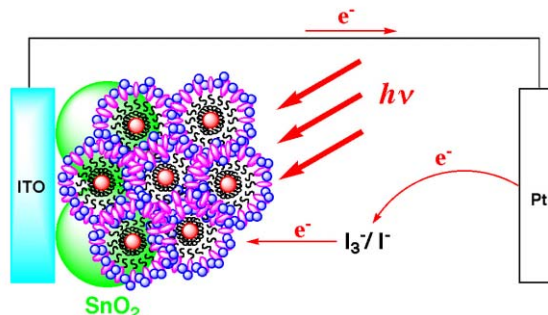
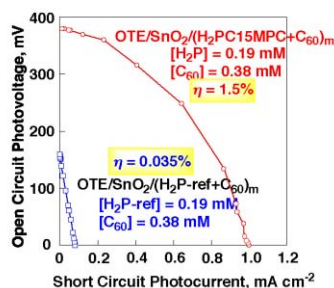


金コロイドはポルフィリン間に十分な隙間があり、かつポルフィリンはフラーレンと π - π 相互作用により、錯体形成を行うことが知られている。そこで、ポルフィリン修飾金コロイドとフラーレンの混合トルエン溶液を貧溶媒であるアセトニトリルに急速に注入すると、ポ

ルフィリン修飾金コロイドはポルフィリン間にフラーレンを取り込みながら（第2次組織化）、さらに大きなコロイドをトルエン/アセトニトリル混合溶液中で形成する（第3次組織化）。さらにこのトルエン/アセトニトリル混合溶液に酸化スズ微粒子修飾 ITO 電極と未修飾 ITO 電極を挿入し、一定時間高い電圧（200–500 V, 数分間）を電極間に印加することで、酸化スズ微粒子修飾 ITO 電極上にポルフィリン修飾金コロイド/フラーレンコロイドは電析される（第4次組織化）。この修飾電極を用いて、色素増感型の光電変換系を構築すると、そのエネルギー変換効率は最高で 1.5%（0.5 M NaI, 0.01 M I₂ アセトニトリル溶液, λ > 400 nm, 11.2 mW cm⁻², FF = 0.43, V_{OC} = 0.38 V, I_{SC} = 1.0 mA cm⁻²）に達することがわかった。この変換効率はポルフィリン参照化合物とフラーレンを同様の手法で組織化した光電変換系の値に比べて、4–5 倍高い。本系はバルクヘテロ型太陽電池と色素増感太陽電池の両者の特性を持ち、酸化スズ微粒子表面が多層膜で被覆されているという特徴を持つ。以上の結果から、逐次的にドナー、アクセプター分子を電極上に高次集積化できれば、高い光電変換特性が得られる可能性があることがわかった。

ポルフィリン修飾金クラスターとフラーレンの半導体電極上への逐次組織化による光電変換

V_{oc} = 0.38 V
 I_{sc} = 1.0 mA cm⁻²
 FF = 0.43
 η = 1.5 %
 W_{in} = 11.2 mW cm⁻²



- 色素増感型とバルクヘテロ型両方の特性を持つ新規有機太陽電池を開発
- 酸化物半導体微粒子上に多層膜を形成
- 1-2%の高いエネルギー変換効率を達成

また、ポルフィリン修飾金属クラスター上に交換反応によりアクセプターを取り込む空間を導入することで、光電変換効率を向上させることを試みた（ルート B）。取り込み空間を

導入しなかった参照系と比較して、光電変換特性が約 1.5 倍向上したことから、本コンセプトの有用性が確認できた。実用化には IPCE 値、フィルファクター (*FF*)、短絡電流値、開放電圧のさらなる改善が必要であり、今後電荷分離した電子とホール輸送ナノ経路を巧みに構築することにより、電荷再結合を抑制し、高い変換効率が得られると期待している。そのためには、複雑、高価な装置などを必要としない自己組織化法をよりうまく用いた今回の手法および系は有望である。

3. 今後の展開

今回開発した方法は現段階では、無機系太陽電池と比較した場合、経済性、変換効率とも十分とは言えない。しかしながら、有機分子を利用した有機太陽電池に対する新規なアプローチとして、実用化の潜在能力を秘めていると期待している。柔軟性、携帯性、着色性などの特性を持つ有機太陽電池は安価で高効率のエネルギー変換が達成できれば、ノートパソコンや携帯電話の充電電池、ビルのガラス面、服飾への適用など様々な用途が考えられ、新規な市場が期待できる。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・軽量・ユビキタス性などの長所を有した有機太陽電池を供給することも想定できる。そのためには有機化学を駆使した分子工学が鍵を握ることになると予想される。

謝 辞

本研究は、グループメンバーの森幸恵博士、堀田弘樹博士、現在の研究室スタッフである俣野善博助教授、梅山有和助手、及び大阪大学坂田祥光名誉教授、大阪大学福住俊一教授、東北大学伊藤攻教授、北海道大学山崎巖教授、大阪大学岡田正名誉教授、広島大学大坪徹夫教授、愛媛大学山田容子助教授、米国ノートルダム大学 P. V. Kamat 教授、米国ヒューストン大学 K. D. Kadish 教授、ドイツエルラーゲン大学 D. M. Guldi 教授、フィンランドタンペレ工科大学 H. Lemmetyinen 教授、Nikolai V. Tkachenko 教授、韓国ヨンセイ大学 D. Kim 教授、オーストラリアシドニー大学 M. J. Crossley 教授らと共同で研究を進めたものであり、心から感謝致します。また、合志領域代表を始めとするアドバイザーの先生方及び領域事務所の方々に深く感謝致します。

研究成果リスト

主な発表論文（原著論文）

- 1) Large Photocurrent Generation of Gold Electrodes Modified with [60]Fullerene-linked Oligothiophenes Bearing a Tripodal Rigid Anchor, D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, **H. Imahori**, S. Fukuzumi, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 532-533 (2002).
- 2) Linkage Dependent Charge Separation and Charge Recombination in Porphyrin-Pyromellitimide-Fullerene Triads, **H. Imahori**, K. Tamaki, Y. Araki, T. Hasobe, O. Ito, A. Shimomura, S. Kundu, T. Okada, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2803-2814 (2002).
- 3) Uphill Photooxidation of NADH Analogues by Hexyl Viologen Catalyzed by Zinc Porphyrin-Linked Fullerenes, S. Fukuzumi, **H. Imahori**, K. Okamoto, H. Yamada, M. Fujitsuka, O. Ito, and D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1903-1908 (2002).
- 4) Stepwise Charge Separation and Charge Recombination in Ferrocene-*meso,meso*-Linked Porphyrin Dimer-Fullerene Tetrad, **H. Imahori**, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5165-5174 (2002).
- 5) Hydrogen-Bonding Dynamics in Photoinduced Electron Transfer in a Ferrocene-Quinone Linked Dyad with a Rigid Amide Spacer, S. Fukuzumi, Y. Yoshida, **H. Imahori**, Y. Araki, and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6794-6995 (2002).
- 6) Thermal Intramolecular Electron Transfer in a Ferrocene-Naphthoquinone Linked Dyad Promoted by Metal Ions, S. Fukuzumi, K. Okamoto, and **H. Imahori**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 620-622 (2002).
- 7) Enhancement of Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified Chemically with Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyads, H. Yamada, **H. Imahori**, Y. Nishimura, I. Yamazaki, and S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **14**, 892-895 (2002).
- 8) Comparison of Reorganization Energies for Intra- and Inter-molecular Electron Transfer, **H. Imahori**, H. Yamada, D. M. Guldi, Y. Endo, A. Shimomura, S. Kundu, K. Yamada, T. Okada, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2344-2347 (2002).
- 9) Exciplex-Like Intermediate States in Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads, T. J. Kesti, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, H. Yamada, **H. Imahori**, S. Fukuzumi, and

- H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8067-8077 (2002).
- 10) Significant Enhancement of Electron Transfer Reduction of NAD⁺ Analogs by Complexation with Scandium Ion and the Detection of the Radical Intermediate-Scandium Ion Complex, S. Fukuzumi, O. Inada, N. Satoh, T. Suenobu, and **H. Imahori**, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9181-9188 (2002).
 - 11) A Negative Temperature Dependence of the Electron Self-Exchange Rates of Zinc Porphyrin π Radical Cations, S. Fukuzumi, Y. Endo, and **H. Imahori**, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10974-10975 (2002).
 - 12) Direct Observation of Intramolecular Electron Transfer from Excess Electrons in a σ -Conjugated Main Chain to a Porphyrin Side Chain in Polysilanes Having a Tetraphenylporphyrin Side Chain by the Pulse Radiolysis Technique, Y. Matsui, K. Nishida, S. Seki, Y. Yoshida, S. Tagawa, K. Yamada, **H. Imahori**, and Y. Sakata, *Organometallics*, **21**, 5144-5147 (2002).
 - 13) Small Reorganization Energy of Intramolecular Electron Transfer in Fullerene-Based Dyads with Short Linkage, K. Ohkubo, **H. Imahori**, J. Shao, Z. Ou, K. M. Kadish, Y. Chen, G. Zheng, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10991-10998 (2002).
 - 14) Effects of Hydrogen Bonding on Metal Ion-Promoted Intramolecular Electron Transfer and Photoinduced Electron Transfer in a Ferrocene-Quinone Dyad with a Rigid Amide Spacer, S. Fukuzumi, K. Okamoto, Y. Yoshida, **H. Imahori**, Y. Araki, and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1007-1013 (2003).
 - 15) Formation of a Supramolecular Porphyrin-Spacer-Acceptor Ternary Complex and Intra-Complex Electron Transfer, J. Otsuki, M. Takatsuki, M. Kaneko, H. Miwa, T. Takido, M. Seno, K. Okamoto, **H. Imahori**, M. Fujitsuka, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 379-385 (2003).
 - 16) Enhancement of Light-Harvesting and Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified with *meso,meso*-Linked Porphyrin Oligomers, T. Hasobe, **H. Imahori**, H. Yamada, T. Sato, and S. Fukuzumi, *Nano Lett.*, **3**, 409-412 (2003).
 - 17) Driving Force Dependence of Intermolecular Electron-Transfer Reactions of Fullerenes, S. Fukuzumi, K. Ohkubo, **H. Imahori**, and D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, **9**, 1585-1593 (2003).
 - 18) Long-Lived Charge-Separated State Produced by Photoinduced Electron Transfer in a Zinc

- Imidazoporphyrin-C₆₀ Dyad, Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. A. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, **H. Imahori**, and S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **5**, 2719-2721 (2003).
- 19) Strong Inhibition of Singlet Oxygen Sensitization in Pyridylferrocene-Perfluorinated Zinc Porphyrin Supramolecular Complexes, Y. Kashiwagi, **H. Imahori**, Y. Araki, O. Ito, K. Yamada, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5515-5522 (2003).
- 20) Metal Ion-Promoted Intramolecular Electron Transfer in Ferrocene-Naphthoquinone Linked Dyad. Continuous Change in Driving Force and Reorganization Energy with Metal Ion Concentration, K. Okamoto, **H. Imahori**, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7014-7021 (2003).
- 21) Photovoltaic Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrins and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO and Gold Surfaces, H. Yamada, **H. Imahori**, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9129-9139 (2003).
- 22) Ultrafast Photodynamics of Exciplex Formation and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads Linked at Close Proximity, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Sonoda, K. Ohkubo, T. Sato, **H. Imahori**, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8834-8844 (2003).
- 23) Novel Photocatalytic Function of Porphyrin-Modified Gold Nanoclusters in Comparison with the Reference Porphyrin Compound, S. Fukuzumi, Y. Endo, Y. Kashiwagi, Y. Araki, O. Ito, and **H. Imahori**, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11979-11986 (2003).
- 24) Light Energy Conversion Using Molecular Nanoclusters. Porphyrin and C₆₀ Cluster Films for Efficient Photocurrent Generation, T. Hasobe, **H. Imahori**, S. Fukuzumi, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12105-12112 (2003).
- 25) Quaternary Self-Organization of Porphyrin and Fullerene Units by Clusterization with Gold Nanoparticles on SnO₂ Electrodes for Organic Solar Cells, T. Hasobe, **H. Imahori**, S. Fukuzumi, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14962-14963 (2003).
- 26) Effects of Metal Ions on Photoinduced Electron Transfer in Zinc Porphyrin-Naphthalenediimide Linked Systems, K. Okamoto, Y. Mori, H. Yamada, **H. Imahori**, and S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 474-483 (2004).
- 27) Structure and Photophysical Properties of Porphyrin-Modified Metal Nanoclusters with Different Chain Length, **H. Imahori**, Y. Kashiwagi, Y. Endo, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, *Langmuir*, **20**, 73-81 (2004).

- 28) Ultra-Long Lived Charge-Separated State in Zinc Chlorin-C₆₀ Dyad Produced by One-Step Photoinduced Electron Transfer, K. Ohkubo, J. Shao, Z. Ou, Karl M. Kadish, G. Li, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, **H. Imahori**, and S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 853-856 (2004).
- 29) A Novel Molecular Tetrad that Allows the Highly Efficient Energy Storage (1.1 eV) for 1.6 s, D.M. Guldi, **H. Imahori**, K. Tamaki, Y. Kashiwagi, H. Yamada, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 541-548 (2004).
- 30) Substituent Effects of Porphyrin Monolayers on the Structure and Photoelectrochemical Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrin on ITO Electrode, **H. Imahori**, K. Hosomizu, Y. Mori, T. Sato, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Ishii, H. Hotta, and Y. Matano. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5018-5025 (2004).
- 31) Porphyrin-Fullerene Linked Systems as Artificial Photosynthetic Mimics, **H. Imahori**, *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 1425-1433 (2004).
- 32) Giant Multiporphyrin Arrays as Artificial Light-Harvesting Antennas, **H. Imahori**, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6130-6143 (2004).
- 33) Seconds Lasting Charge-Separated State Generated in Ferrocene-*meso,meso*-Linked Porphyrin Trimer-Fullerene Pentad with an Extremely High Quantum Yield, **H. Imahori**, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, and S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 3184-3196 (2004).
- 34) Porphyrin and Fullerene-Based Molecular Photovoltaics, **H. Imahori** and S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 525-536 (2004).
- 35) Supramolecular Photovoltaic Cells of Porphyrin Dendrimers and Fullerene, T. Hasobe, Y. Kashiwagi, M. Absalom, K. Hosomizu, M. J. Crossley, **H. Imahori**, P. V. Kamat, and S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **16**, 975-979 (2004).
- 36) Supramolecular Photovoltaic Cells Based on Composite Molecular Nanoclusters: Dendritic Porphyrin and, Porphyrin Dimer and C₆₀, and Porphyrin-C₆₀ Dyad, T. Hasobe, P. V. Kamat, M. A. Absalom, Y. Kashiwagi, J. Sly, M. J. Crossley, K. Hosomizu, **H. Imahori**, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 12865-12872 (2004).
- 37) Hydrogen Bonding Effect on Photocurrent Generation in Porphyrin-Fullerene Photoelectrochemical Devices, **H. Imahori**, J.-C. Liu, K. Hosomizu, T. Sato, Y. Mori, H. Hotta, Y. Matano, Y. Araki, O. Ito, N. Maruyama, and S. Fujita, *Chem. Commun.*, **2004**, 2066-2067.

- 38) Photoelectrochemical Properties of Supramolecular Composite of Fullerene Nanoclusters and 9-Mesityl-10-carboxymethylacridinium Ion on SnO₂, T. Hasobe, S. Hattori, H. Kotani, K. Ohkubo, K. Hosomizu, **H. Imahori**, P. V. Kamat, and S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **6**, 3103-3106 (2004).
- 39) Vectorial Multistep Electron Transfer in Self-Assembled Monolayers of Ferrocene-Porphyrin-Fullerene Triads and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO Electrode, **H. Imahori**, M. Kimura, K. Hosomizu, T. Sato, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 5111-5122 (2004).
- 40) Photovoltaic Cells using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles, T. Hasobe, **H. Imahori**, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), in press.

主な学会発表（招待・依頼講演のみ）

- 1) 3次元ナノ階層構造を目指した人工光合成材料の開発, **今堀 博**, 日本化学会第80回春季年会特別企画「光機能界面の学理と技術--思い通りの光機能界面をめざして--」、東京、2002年3月27日。
- 2) Photoinduced Stepwise Charge Separation and Charge Recombination in Porphyrin-Fullerene Linked Triads and Tetrads, **H. Imahori**, T. Hasobe, S. Fukuzumi, Y. Araki, and O. Ito, 201th Annual Meeting of the Electrochemical Society, Philadelphia, May 12-17, 2002.
- 3) Nanostructured Light-Harvesting and Photocurrent Generation Systems, **H. Imahori**, H. Yamada, Y. Kashiwagi, Y. Endo, S. Fukuzumi, and T. Hanada, 201th Annual Meeting of the Electrochemical Society, Philadelphia, May 12-17, 2002.
- 4) Photoinduced Energy and Electron Transfer in Artificial Photosynthetic Systems, **H. Imahori**, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanine (ICPP2), Kyoto, Japan, June 30-July 5, 2002.
- 5) Artificial Photosynthetic Antenna and Reaction Center, **H. Imahori**, 6th International Porphyrin-Heme Symposium, Tokyo, Japan, July 6-7, 2002.
- 6) Second Generation Artificial Photosynthesis, **H. Imahori**, Gordon Research Conference-Organic Structures and Properties, Japan, July 28-August 2, 2002.
- 7) Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Linked Arrays, **H. Imahori**, 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-14),

August 4-9, 2002.

- 8) 人工光合成をめざした再配列エネルギー制御, **今堀 博**, "再配向エネルギーと光エネルギー変換"多元研ミニシンポジウム, 仙台, 2002年11月6日.
- 9) 有機・無機複合系を利用した人工光合成, **今堀 博**, 複合系の光化学と光機能セミナー, 筑波, 2003年1月27日.
- 10) 人工光合成系構築をめざした有機化学戦略, **今堀 博**, 有機合成のニュートレンド2003, 大阪, 2003年2月13日.
- 11) Photoinduced Electron Transfer in Ferrocene-Porphyrin Oligomer-Fullerene Systems, **H. Imahori**, Y. Kashiwagi, H. Yamada, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, France, April 27-May 2, 2003.
- 12) Porphyrin and Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Materials for Photovoltaics, **H. Imahori**, European Materials Research Society (E-MRS) 2003 Spring Meeting, Strasbourg, France, June 10-13, 2003.
- 13) 人工光合成を目指した光機能性有機材料の創製, **今堀 博**, 情報科学用有機材料第142委員会A部会, B部会合同研究会, 東京, 2003年7月18日.
- 14) Porphyrin and Fullerene as a Novel Donor-Acceptor Couple in Photoinduced Electron Transfer, **H. Imahori**, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara, July 26-31, 2003.
- 15) Porphyrin and Fullerene-Based Photovoltaic Devices, **H. Imahori**, The 6th AIST International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM2003), October 29-31, 2003.
- 16) 人工光合成-光合成モデルから有機太陽電池まで, **今堀 博**, 研究最前線講演会(日本化学会近畿支部主催), 京都, 2004年5月6日.
- 17) 人工光合成のナノサイエンス・ナノテクノロジー, **今堀 博**, 第3回高分子ナノテクノロジー研究会講座, 東京, 2004年6月9日.
- 18) 自己組織化を用いた光電変換系の構築, **今堀 博**, 日本化学会関東支部講演会「光が活躍する最近の機能材料」, 東京, 2004年6月11日.
- 19) Porphyrins and Fullerenes as Nanostructured Artificial Photosynthetic Components, **H. Imahori**, The 3rd International Symposium on Radical Ion Reactivity (ISRIR), June 20-24, 2004.
- 20) Self-Assembled Monolayers of Porphyrins on ITO Electrodes and Metal Nanoclusters as Artificial Photosynthetic Systems, **H. Imahori**, Y. Kashiwagi, T. Hasobe, S. Fukuzumi, Y.

Araki, O. Ito, 3rd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanine (ICPP3), New Orleans, USA, July 11-July 16, 2004.

- 21) 人工光合成系構築への実験的アプローチ, 今堀 博, 分子科学研究所研究会「分子機能の物理化学」, 岡崎, 2004年7月22日.
- 22) 自己組織化を利用した光電変換デバイス, 今堀 博, 錯体化学討論会シンポジウム「錯体化学と光化学・光生物学との接点」, 熊本, 2004年9月23日.
- 23) ナノ構造を制御した人工光合成デバイス, 今堀 博, 表面科学講演大会, 東京, 2004年11月8-10日.

出願特許

- 1) 自己組織化を利用した光電変換系 (今堀 博) 特願 2004-263705

受賞

- 1) 2002年7月 SPP (The Society of Porphyrins and Phthalocyanines) -JPP (The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines) Young Investigator Award in Porphyrin Chemistry at the Second International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP2)
- 2) 2004年11月光化学協会賞