

平成 21 年 5 月 24 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17380107
 研究課題名（和文） セルロース系光応答性電子輸送超分子材料の分子設計とその利用開発
 研究課題名（英文） Molecular design of cellulose-based photocurrent generation materials and their utilization
 研究代表者
 中坪文明 (Fumiaki Nakatsubo)
 京都大学・大学院農学研究科・教授
 研究者番号：10027170

研究成果の概要：

セルロースに、天然の光合成システムで用いられている分子の化学構造、および自己組織化できる化学構造を導入した誘導体を合成した。次いで、その誘導体を自己組織化により単分子膜を形成させ、その膜を積層させることで超分子材料を調製した。その超分子材料の光電気化学的性質を調べたところ、光応答性電子輸送機能（言い換えれば、光電変換機能）を示した。今後、バイオマス材料をベースとした太陽電池への応用が大いに期待される。なお、本研究の成果は、世界初の光電変換機セルロース系材料の開発例である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	3,900,000	0	3,900,000
2006 年度	3,700,000	0	3,700,000
2007 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2008 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
総計	15,000,000	2,220,000	17,220,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林産科学・木質工学

キーワード：セルロース、光電変換、太陽電池、人工光合成、LB 膜

1. 研究開始当初の背景

近年、資源問題、環境問題の顕在化から、循環型社会の構築が強く叫ばれ、バイオマスの利用に大きな関心が集まっている。セルロースは、バイオマスの中で最も大量に生産される成分であり、また一方、非常に精緻な化学構造を有する化合物でもある。したがって、セルロースの利用法の開発は、極めて重要である。しかしながら、現状のセルロースの利用は、十分であるとは言えず、特に、セルロースの精緻な化学構造を利用した高付加価値型の利用は、これまであまり知られてい

なかつた。

一方、最近、クリーンエネルギー（特に、太陽電池）の開発も大きな焦点となっている。しかしながら、これまで、バイオマス材料をベースとした太陽電池の研究例も皆無であった。

2. 研究の目的

最終目標として、太陽電池、燃料電池、有機 EL 素子の開発を念頭に、セルロースの精緻な化学構造の利用、および天然の光合成システムの模倣（言い換えれば、人工光合成系

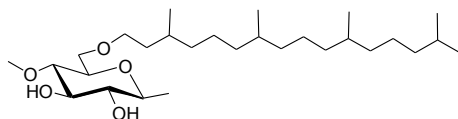
の構築)により、光応答性電子輸送機能を有したセルロース系超分子材料の基礎研究、および開発を行う。

3. 研究の方法

天然の光合成システムは、原理的には、電子受容体 (acceptor : A 分子)、光増感体 (sensitizer : S 分子)、電子供与体 (donor : D 分子) から構成される。光エネルギー変換のキーポイントは、光捕集、高効率な多段階電子移動、電荷分離状態の長寿命化などであるが、そのためには、ASD 各分子の 3 次元的配列の制御が非常に重要である。そこで、セルロース誘導体の LB 膜による ASD 各分子の固定化、および配列を行い、光応答性電子輸送機能材料の構築を行うこととした。実際の方法として、2 通りの方式を検討した。

(1) アルキルセルロース誘導体の LB 膜に ASD 各分子を埋め込む方法

なお、アルキルセルロースとしては、S 分子の代表格であるクロロフィルの疎水構造に倣い、6-O-ジヒドロフィチルセルロース (DHPC) を選択した。



(2) ASD 各分子の機能を有した役割分担型セルロース誘導体の LB 膜による方法

具的には、S 分子であるポルフィリン、および自己組織能のあるアルキル基を各々、セルロースの特定の水酸基に導入した誘導体について検討した。

4. 研究成果

(1) アルキルセルロース誘導体の LB 膜に ASD 各分子を埋め込む方法

① DHPC の合成

当研究室のセルロース合成で用いられているオルトエステル誘導体(1)から、開環重合により 5 段階の反応で DHPC を合成した。

② DHPC の LB 膜の調製とその特性

DHPC は、6-O-stearylcellulose と比較して、より安定な単分子膜を形成し、 30mNm^{-1} で基板に転写可能で Y 型の LB 膜を形成した。

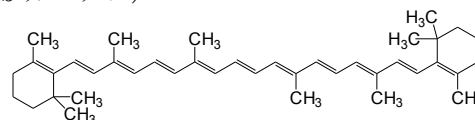
③ DHPC の混合 LB 膜の調製と電気化学特性

DHPC は、各々、クロロフィル (S 分子)、 β -カロテン、ジヒドロフィチル基を有するフェロセン (D 分子)、ジヒドロフィチル基を有するプラストキノン (A 分子) と安定な LB 膜を形成した。

DHPC と β -カロテンの混合 LB 膜では、高効率な電荷輸送に有利な分子ワイヤーとして作用することが明らかになった。

DHPC とクロロフィルの混合 LB 膜は、可視光照射の on-off に対して応答性の良いアノード電流を発生した。(内部量子収率: 0.27%) また、DHPC とジヒドロフィチル基を有するポルフィリン (S 分子) の混合 LB 膜を検討したところ、S 分子の含有率が低いほど内部量子収率が向上することが判明し、0.79% まで向上した。この結果は、ポルフィリン分子の凝集を回避することが、量子収率の向上に重要であることを示唆した。

(β -カロテン)

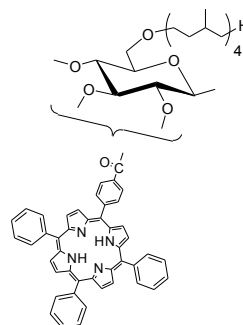


次いで、DHPC と上述の ASD 分子、および β -カロテンを種々の組み合わせで混合 LB 膜を作成したが、内部量子収率は改善されなかった。

(2) ASD 各分子の機能を有した役割分担型セルロース誘導体の LB 膜による方法

① 2,3 位水酸基にポルフィリン分子を導入したセルロース誘導体の LB 膜の調製と電気化学的特性

DHPC の 2,3 位水酸基にポルフィリン分子を導入した誘導体 (PorDHPC:ポルフィリンの置換度=0.63) を合成し、その LB 膜を調製し、その光電変換特性を調べたところ、量子収率が 1.29% を示した。この結果は、世界で初めて、光応答性電子輸送機能を有したセルロース系超分子材料 (言い換えれば、光電変換機能セルロース誘導体) を得たことを意味した。



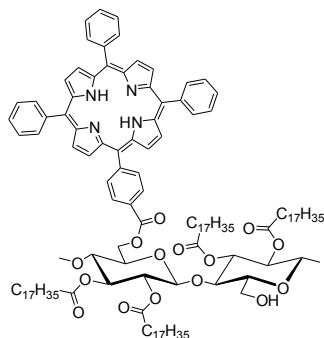
② 6 位水酸基にポルフィリン分子を導入したセルロース誘導体の LB 膜の調製と電気化学的特性

セルロースの 6 位水酸基にポルフィリン分子を導入した誘導体 (PorCS:ポルフィリンの置換度=0.64) を合成し、その LB 膜を調製し、その光電変換特性を調べたところ、量子収率が 1.60% まで向上した。この結果、および①の結果は、ポルフィリンをセルロースの特定の水酸基への導入することにより、セルロース鎖に沿って、特定の間隔でポルフィリンを配列させることができ、結果として、ポ

ルフィリンの凝集を回避できたことによると考えられる。言い方を換えれば、ポルフィリンをセルロースの精緻な化学構造をうまく利用して、配列できたことを意味する。

次いで、内部量子収率の向上を図るため、PorCS のアルキル置換基の種類、ポルフィリンの中心金属の種類などを検討し、アルキル置換基としてミリスチル基、中心金属としてパラジウム最適であることが判明した。

また、PorCS (S 分子) とフラーレン (D 分子) の混合 LB 膜は、内部量子収率で 12.5% まで向上した。この結果は、外部量子収率の観点からすると、現在の光電流測定実験で報告されている最高値にほぼ匹敵する値であった。



③6 位水酸基にフタロシアニン、あるいはフラーレンを導入したセルロース誘導体の合成

さらなる量子収率の向上のために、ポルフィリンの代わりにフタロシアニン分子をセルロースに導入した誘導体 (S 分子)、およびフラーレンを導入した誘導体 (D 分子) の合成に成功した。現在、これらの誘導体を用いた LB 膜の光電変換機能について検討中である。

本研究により、国内外で初めて、光応答性電子輸送機能 (光電変換機能) を有するセルロース誘導体の開発に成功し、バイオマス成分ベースの太陽電池の実用化への道が開かれた。2008 年度で本科研費は終了であるが、今後、さらに実用化に向けて、研究を進展させることが肝要であると思われる。また、太陽電池と技術的に共通性の高い有機 EL 素子、燃料電池などへの研究展開も非常に興味深い。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- 1) K.Sakakibara, S.Ifuku, Y.Tsujii, H.Kamitakahara, T.Takano, F.Nakatsubo; Langmuir-Blodgett films of a novel cellulose derivative with dihydrophytyl group: The ability to anchor β -carotens molecules,

Biomacromolecules, 査読有, 7, 2006, 1960-1967.

- 2) K.Sakakibara H.Kamitakahara, T.Takano, F.Nakatsubo; Redox-active cellulose Langmuir-Blodgett films containing β -carotene as a molecular wire, *Biomacromolecules*, 査読有, 8, 2007, 1657-1664.
- 3) K.Sakakibara, Y.Ogawa, F.Nakatsubo; First cellulose Langmuir-Blodgett films photocurrent generation system, *Molecular Rapid Communications*, 査読有, 28, 2007, 1270-1275.
- 4) 中坪文明、榊原圭太; 光電変換セルロースの役割分担機能化, *Cellulose Communications*, 査読無, 14, 2007, 149-153.
- 5) K.Sakakibara, F.Nakatsubo; Effect of fullerene on photocurrent performance of 6-O-porphyrin-2,3-di-O-stearoylcellulose Langmuir-Blodgett films, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 査読有, 209, 2008, 1274-1281.
- 6) K.Sakakibara, F.Nakatsubo; Fabrication of anodic photocurrent generation system by use of 6-O-dihydrophytylcellulose as a matrix or a scaffold of porphyrins, *Cellulose*, 査読有, 15, 2008, 825-835.

[学会発表] (計 11 件)

- 1) Sakakibara, S.Ifuku, H.Kamitakahara, T.Takano, F.Nakatsubo; Langmuir-Blodgett films from novel regioselectively substituted cellulose derivatives, IAWPS 2005, 2005/11/29, Yokohama
- 2) 榊原圭太、上高原浩、高野俊幸、中坪文明、辻井敬亘: 6-O-ジヒドロフィチルセルロースにより構成された混合 Langmuir-Blodgett 膜の調製とキャラクターゼーション、セルロース学会第 13 回年次大会、2006/07/13、東京
- 3) K.Sakakibara, Y.Tsujii, T.Takano, H.Kamitakahara, F.Nakatsubo; Towards the fabrication of photocurrent generation systems with cellulose matrix by the Langmuir-Blodgett technique, 233rd ACS National meeting, 2007/03/25, Chicago
- 4) 榊原圭太、上高原浩、高野俊幸、中坪文明: 光電変換セルロース LB 膜(1)、セルロース学会第 14 回年次大会、2007/07/19、静岡

- 5) K.Sakakibara, H.Kamitakahara,
T.Takano, F.Nakatsubo; Cellulose
Langmuir-Blodgett films towards
photocurrent systems, 2nd
International Cellulose Conference
2007, 2007/10/23, Tokyo
- 6) K.Sakakibara, Y.Ogawa,
H.Kamitakahara, T.Takano,
F.Nakatsubo; Anodic photocurrent
generation from cellulosic thin films,
European-Japanese Workshop on
Cellulose and functional
polysaccharides 2007, 2007/10/31,
Kyoto
- 7) 中坪文明; セルロースの高機能化戦略、
第 2 回多糖の未来シンポジウム、
2007/11/02、名古屋
- 8) K.Sakakibara, F.Nakatsubo;
Enhancement of photocurrent
generation from cellulose
Langmuir-Blodgett films containing
porphyrin moieties: the effect of central
metals in the porphyrin ring and
fullerene, 235th ACS National meeting,
2008/04/06, New Orleans
- 9) F.Nakatsubo, K.Sakakibara; Anodic
photocurrent generation of cellulose
LB films , 235th ACS National meeting,
2008/04/06, New Orleans
- 10) 榎原圭太、小川泰弘、上高原浩、高野俊
幸、中坪文明 : セルロース系光電変換機
能膜の調製とその性質、セルロース学会
第 15 回年次大会、2008/7/11、京都
- 11) K.Sakakibara, Y.Ogawa,
H.Kamitakahara, T.Takano,
F.Nakatsubo; Cellulose-based
photocurrent system, 10th European
Workshop on Lignocellulosics and Pulp,
2008/08/27, Stockholm

(3) 連携研究者

辻井 敬亘
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号 : 00217308

上高原 浩
京都大学・大学院農学研究科・助教
研究者番号 : 10293911

池田 篤治
京都大学・大学院農学研究科・教授
研究者番号 : 40026422

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)
未公開

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中坪 文明
京都大学・大学院農学研究科・教授
研究者番号 : 10027170

(2) 研究分担者

高野 俊幸
京都大学・大学院農学研究科・准教授
研究者番号 : 50335303