

## 自己評価報告書

平成 23 年 5 月 1 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ～ 2011

課題番号：20310056

研究課題名(和文) 人工ポルフィリンアンテナ薄膜による光電変換デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of photovoltaic devices based on highly ordered porphyrin array film as artificial light harvesting antenna

研究代表者

浅岡 定幸 (ASAOKA SADAYUKI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：50336525

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料、ナノバイオ、高分子合成

## 1. 研究計画の概要

側鎖に液晶部位を有する両親媒性ブロック共重合体薄膜の高規則性のシリンダー型マイクロ相分離構造を「骨格」として、その相分離界面にポルフィリンを環状に配列させることにより、環状ポルフィリンアレイの高配向集積化を行う。得られた薄膜の疎水性マトリックスと親水性シリンダードメインにそれぞれ電荷輸送経路を確立し、ポルフィリン環状アレイの長寿命励起（エネルギー移動）状態に基づく、人工光合成デバイスの創製を目指す。

## 2. 研究の進捗状況

## (1) 親-疎水性ブロックの接点へのポルフィリンユニットの導入法の確立

原子移動ラジカル重合（ATRP）法による合成経路ではポルフィリンの触媒系への影響から低分散性のブロック共重合体を得られなかったことから、疎水性液晶鎖を別途 ATRP 法によって合成し、ポリエチレンオキシド（PEO）鎖を導入したポルフィリンと Huisgen

環化付加反応によって連結する経路を新たに開発し、低分散性 ( $M_w/M_n < 1.2$ ) の親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを有する両親媒性液晶ブロック共重合体の合成に成功した。このポリマーをシリコン基板上にスピコートして作成した薄膜を熱処理することによって得られた薄膜を透過型電子顕微鏡（TEM）によって観察したところ、規則性の良いシリンダー型のマイクロ相分離構造の形成が確認された。また、ポルフィリンの存在位置を示すシリンダーの周囲に薄く染色された部位が認められた。

## (2) 製膜法の検討

薄膜の光電変換特性を正確に評価するためには、薄膜中のナノ構造が安定に再現性よく形成される必要がある。親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入したポリマーは、ポルフィリンを持たないポリマーに比べ凝集性が高く、紫外可視吸収スペクトルを用いた散乱測定によって、臨界ミセル濃度は  $10^{-5}$  M 程度であることが明らかとなった。そこでクロロベンゼン中に  $10^{-5}$  M 濃度で十分に溶解させた後、2wt%まで濃縮して製膜溶液を調製し、これを基板上にスピコートしたところ、熱処理後の薄膜においてシリンダードメインの規則性が大幅に改善され、再現性よく完全垂直配向が達成できることを見出した。

## (3) 薄膜の光電流応答

ITO 基板上に薄膜を作製し、単極での光電流測定を行ったところ、ポルフィリンを持たないブロック共重合体と ZnTPP を単純にブレンドした薄膜に比べ、顕著な光電流の増大が確認された。

## (4) ナノ構造の固定化と自立膜化

犠牲層の上にスチルベンをメソゲンとする両親媒性液晶ブロック共重合体薄膜を作成し、照射により固定化した後に、犠牲層を溶出させることによって、ナノ自立膜の作成に成功した。シリンダー部を形成する PEO はマイクロ相分離構造の閉じ込め効果により、常温で液体状態であることから、低分子化合物を透過するナノフィルターとして機能することを明らかとした。

## 3. 現在までの達成度

## ②おおむね順調に進展している。

すでに単極での光電流応答を確認してお

り、電子受容体の導入についても現段階ではほぼ目処がついている。今後電極を含めた電池構造の設計について検討する必要があるが、当初目的としていた最も簡単な構成の光電変換デバイスについては、本年度内に作製できるものと考えている。

また、研究の副次的な成果として、ナノ自立膜化を達成しており、これを利用した光-物質変換膜への応用展開についても、今後期待される。

#### 4. 今後の研究の推進方策

##### (1) 相分離界面への電子受容体の導入

電子受容体としてフラーレンまたはペリレンジイミドを連結点に導入した共重合体を、ポルフィリンと同様 Huisgen 反応による合成法を確立する。ポルフィリンを連結点に導入した共重合体と混合することによって、相分離界面にヘテロ接合の導入を行う。また各ポリマーを積層することにより、マイクロ相分離構造のエピタキシャル成長の可能性について検討する。

##### (2) 光電変換デバイスの作製

単極での光電流特性を基に、側鎖長および親・疎水鎖の重合度、ポルフィリン周りの構造の最適化を行う。またこの共重合体を、電子受容体を導入した共重合体または酸化物半導体 (SnO<sub>2</sub>) と複合化させ、簡単な構造の光電変換デバイスを作成し、光電変換特性を評価する。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) A. Mori, J. Shikuma, M. Kinoshita, T. Ikeda, M. Misaki, Y. Ueda, M. Komura, S. Asaoka, T. Iyoda.

"Controlled homeotropic and homogeneous orientations for nanoscale phase-separated domain of light-emitting amphiphilic block copolymer bearing a 2,5-diarylthiazole moiety."

*Chem. Lett.*, 37, 272-3 (2008). 査読あり

- (2) 浅岡定幸, 彌田智一.

「ブロック共重合体薄膜のナノ相分離構造と精密分子設計」

*未来材料*, 8, 8-13 (2008). 査読なし

[学会発表] (計 13 件)

- (1) M. Aotani, S. Yamada, M. Komura, T. Iyoda, S. Asaoka

"Regiospecific Accumulation of Porphyrins at the Normally Oriented Cylindrical Microphase Segregation Interface in the

Liquid Crystalline Amphiphilic Block Copolymer Film."

Pacificchem 2010, Dec. 18<sup>th</sup> 2010, Hawaii Convention Center.

- (2) 浅岡定幸, 青谷正嗣, 泉谷佑, 山田駿介, 小村元憲, 彌田智一

「垂直配向ナノシリンドラー構造薄膜材料の精密分子設計」

第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 17 日, 北海道大学

- (3) 青谷正嗣, 山田駿介, 小村元憲, 彌田智一, 浅岡定幸

「マイクロ相分離界面を利用したポルフィリンの環状集積化法の開発」

第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 17 日, 北海道大学

- (4) 山田駿介, 青谷正嗣, 小村元憲, 彌田智一, 浅岡定幸

「ポルフィリンを核とする両親媒性液晶ブロック共重合体のナノ相分離構造」

第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜

[図書] (計 1 件)

- (1) S. Asaoka, T. Iyoda.

"Recent Progress in Plastic Solar Cells: Control of Morphology at Heterojunction Interface."

in K. Ariga, H. S. Nalwa, editors. *Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*. Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers; 2009. p. 197-228.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 自立性高分子薄膜

発明者: 彌田智一, 山本崇史, 浅岡定幸, 泉谷佑

権利者: 東京工業大学, 京都工芸繊維大学

種類: 特開

番号: 2010-274359

出願年月日: 2009 年 5 月 26 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: ミクロ相分離構造膜、及びその製造方法

発明者: 彌田智一, 浅岡定幸, 鈴木幸光, 中西治通, 松本信一, 有川英一

権利者: 東京工業大学, トヨタ自動車株式会社

種類: 特許

番号: 4403238

取得年月日: 2009 年 11 月 13 日

国内外の別: 国内