

機関番号：12102
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20550105
 研究課題名（和文） 高分子半導体のヘテロ接合形成に基づく高効率光電気化学反応システムの構築
 研究課題名（英文） Development of photoelectrochemical reaction system constituted of polymer-based semiconductor heterojunction
 研究代表者
 神原 貴樹（KANBARA TAKAKI）
 筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・教授
 研究者番号：90204809

研究成果の概要（和文）：エネルギー準位の異なる高分子半導体の分子設計・合成を行い、光化学変換システムの構築を行った。その結果、p型高分子半導体のポリチオフェンでは光還元反応が、n型高分子半導体のポリキノキサリンでは光酸化反応が起こることを明らかにした。さらに、有機半導体を組み合わせた積層修飾電極では光カソード特性の増強が見られ、光電極機能の制御・向上を確認した。また、高分子半導体を合成する新たな重合法を見出し、特異的な光学特性を示す高分子半導体フィルムを調製した。

研究成果の概要（英文）：The photoelectrochemical properties of semiconducting polymers thin films on ITO electrodes were investigated in aqueous media. Photoirradiation of the p-type semiconducting polymer-coated electrode resulted in cathodic photocurrents in the presence of methyl benzoylformate, whereas the n-type semiconducting polymer-coated electrode generated stable anodic photocurrents in the presence of 2-mercaptoethanol. Formation of the bilayer film of the p- and n-type semiconducting polymers exhibited opposite photoelectrode characteristics at the polymer/water interface, and introduction of poly(3-hexylthiophene) layer improved photoelectrochemical response of phthalocyanine-modified electrode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子半導体、導電性高分子、光電気化学、エネルギー変換、ヘテロ接合

1. 研究開始当初の背景

(1) 本多・藤嶋効果が見出されて以来、これまで様々な無機半導体光触媒が開発されてきた。一方、ポリアセチレンやポリチオフェン等の導電性高分子は、本来導体というよりは半導体としての性質を示すことから、近年、有機EL素子やFET(電界効果型トランジスタ)、プリンタブル回路など、無機半導体

を高分子半導体に置き換えた次世代電子デバイスの研究が精力的に進められている。また、導電性高分子の光電変換素子(有機薄膜太陽電池など)への応用については多くの研究例がある。導電性高分子を用いた光触媒反応の例としては、ポリパラフェニレンを光励起することによる水の光還元水素発生反応や有機化合物の可視光還元反応などの研究

が阪大の柳田名誉教授らによって報告されている(機能材料, 1985, 5(10), 36など)。しかしながら、高分子半導体を光触媒として積極的に利用することを目的とした研究は未だ少ない。これは、無機半導体に比べて高分子半導体の光触媒活性と耐久性が劣るためと推測される。

(2) 高分子半導体は、可視光領域に吸収極大を持つものが多く、可視光を利用する光触媒の設計という点で有利である。また、軽量、加工性などの高分子の利点を持った高分子半導体材料の特徴は、薄膜化・積層膜の形成・大面積コーティング材料の開発などの点で有用である。しかし、これまで高分子半導体の光電気化学反応に関する系統立てた研究は少なく、特にn型半導体特性を示す高分子半導体に関する情報は非常に少ない。

2. 研究の目的

本研究は、エネルギー準位の異なるp型・n型高分子半導体の光電気化学特性を明らかにすると共に、高分子半導体の特徴・機能を活かした可視光電気化学反応システムを構築し、高分子半導体の新たな展開研究領域を開拓することを目的とした。そして、異種有機半導体を組み合わせたハイブリッド型高分子半導体フィルムを調製し、ヘテロ接合形成に基づく光エネルギー変換機能の効率化と新たな電気化学光触媒反応システムの開発を目標とした。

また、エネルギー準位の異なる各種高分子半導体をラインナップするため、新規の高分子半導体の分子設計と有機金属重縮合による合成並びに基礎物性評価を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 高分子半導体修飾電極の光電気化学応答評価

高分子半導体の光電気化学特性を評価するため、ITO透明電極上にp型、n型半導体特性を有する各種 π 共役高分子を被覆した修飾電極および電解セルを作成し、種々の基質に対する光電気化学応答性を調べた。

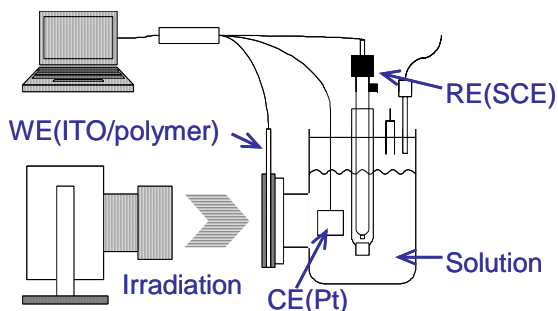


図1 光電気化学特性評価システムの概略図

(2) 高分子半導体の分子設計と合成

遷移金属錯体触媒を用いる有機金属重縮合法により、エネルギー準位の異なる各種高分子半導体の合成を行った。また、新たな高分子半導体を得るために、芳香族モノマーのC-H結合を直接官能基化する直接的アリール化反応による共役系高分子の合成について検討を行った。ここで得られた高分子半導体のうち、新規のポリマーについては、化学構造の同定とともに、光学的・電気化学的特性評価を行い、電気・光機能性高分子としての基礎物性を確認した。

4. 研究成果

(1) 高分子半導体修飾電極の光電気化学応答

p型高分子半導体として、poly(3-hexylthiophene) (P3HT)を、n型高分子半導体として poly(2,3-diethylquinoxaline-5,8-diyl) (PDEQx)を選択し、光電気化学特性の評価を行った。その結果、methyl-benzoylformate を還元基質として用いた時、P3HT修飾電極のみが光カソード応答を示すのに対し、2-mercaptoethanol を酸化基質として用いた場合には、PDEQx修飾電極のみが光アノード応答を示すことがわかった。

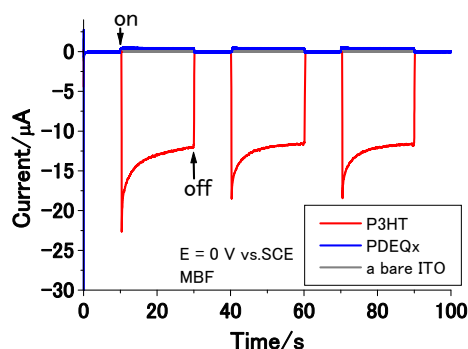


図2 methyl-benzoylformate を還元基質とした時の高分子半導体修飾電極の光カソード電流応答性

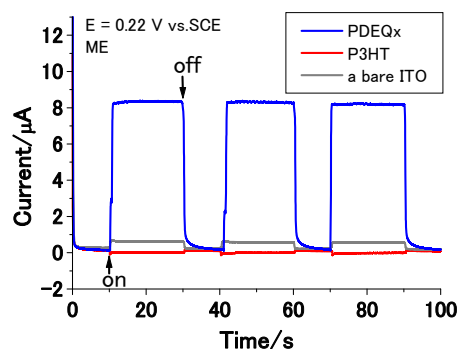


図3 2-mercaptoethanol を酸化基質とした時の高分子半導体修飾電極の光アノード電流応答性

それぞれの電解セルにおける作用スペクトルの測定は各ポリマーの光励起と良い相関を示しており、高分子半導体の可視光励起により電気化学反応が進行することが確認された。また、各ポリマーと基質の酸化還元電位に基づくエネルギーダイアグラムの比較からこれらの光電気化学応答特性は、半導体/溶液界面でのショットキー接合形成によって説明できるものと考察された。従って、異なるエネルギー準位の高分子半導体を用いることにより、対象反応物質に応じた光電極反応システムを構築できることが確認された。

(2) 積層有機半導体薄膜の光電気化学応答

異種高分子半導体及び有機半導体の積層薄膜を電極表面に形成した積層薄膜修飾電極を作成し、光電気化学特性の評価を行った。その結果、P3HTh/PDEQx 積層電極では、電極表面のP3HThの光応答性が逆転し、光アノード反応の挙動が確認された。これは、pn 接合界面で電荷分離が生じている事を示唆している。

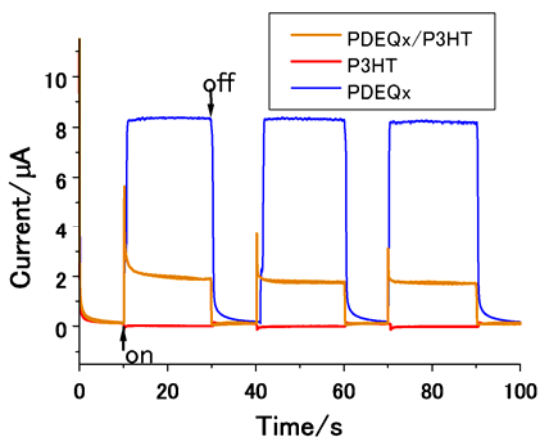


図4 2-mercaptoethanol を酸化基質とした時の P3HTh/PDEQx 積層修飾電極の光アノード電流応答性

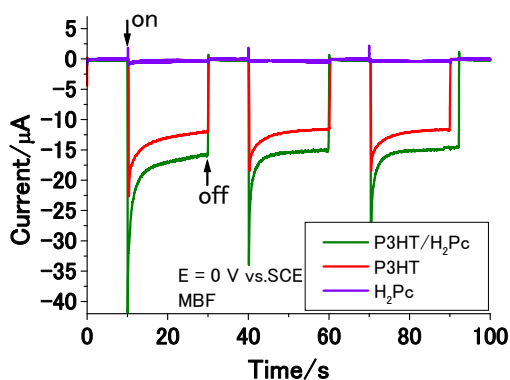


図5 methyl-benzoylformate を還元基質とした時の H₂Pc/P3HTh 積層修飾電極の光カソード電流応答性

一方、p 型有機半導体である phthalocyanine (H₂Pc) と P3HTh の積層電極では、H₂Pc 電極の光カソード特性が大きく向上した。これは、P3HTh の導入により、ITO 電極から H₂Pc への正孔注入効率が向上したためと考えられる。

(3) 新しい高分子半導体の合成

エネルギー準位の異なる多彩な高分子半導体を得るための新しい重合法として、芳香族化合物の直接的アリール化反応 (Direct arylation) を利用した共役系高分子の合成について検討した。

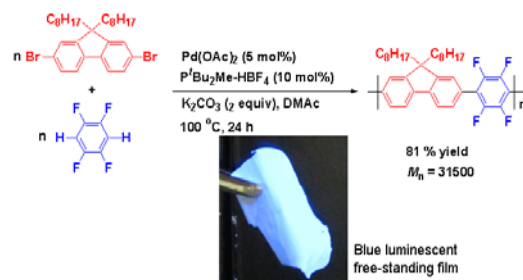


図6 直接的アリール化反応を利用した重合反応と UV 照射下におけるフィルムの発光

その結果、フルオロ基のような電子吸引性基の導入によって、モノマーの特定の C-H 結合の反応性を上げ、従来の合成法よりも高分子量の共役系ポリマーが収率良く得られることを見出した。また、得られたポリマーはフィルム状態で、青色の蛍光特性を示すことを確認した。

この合成法は、モノマーとして有機スズ化合物や有機ホウ素化合物などの事前調製を必要とせず、且つ副生成物の分離除去が容易となることから、環境調和性の高い高分子合成法として有用であると考えられる。

一方、Pd 錯体触媒を用いる C-N 結合生成反応を高分子合成法に展開し、アゾベンゼン色素を導入したポリアニリン類縁体の合成を行った。得られたポリマーは溶液状態、薄膜状態で赤色を呈するのに対し、厚膜状態で緑色の金属のような光沢を示すことを確認した。

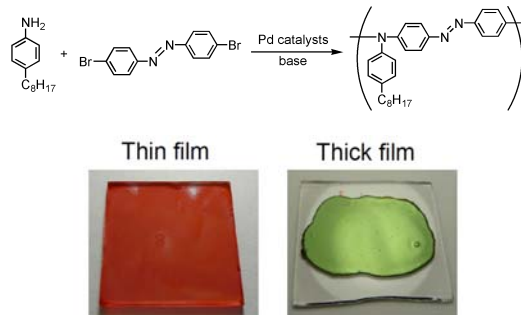


図7 C-N 結合生成反応を用いた重合反応により合成した光沢を示すフィルム

このポリマーは、高度な積層技術などは必要とせず、単純なキャストやコーティングによって金属調光沢を創り出すことができることから、製造コストの削減や環境負荷低減化の観点において新たな素材として期待できる。

5. 主な発表論文等

(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 8 件)

1. Photoelectrochemical response of poly(3-hexylthiophene) and poly(2,3-diethylquinoxaline-5,8-diyl) in aqueous media

Keisuke Saito, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *Synth. Met.* **2011**, in press. (査読有)

2. Polycondensation of Dibromofluorene Analogues with Tetrafluorobenzene via Direct Arylation

Wei Lu, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *Macromolecules*, **44**, 1252-1255 (2011). (査読有)

3. Synthesis and Metal-like Luster of Novel Polyaniline Analogs Containing Azobenzene Unit
Minoru Kukino, Junpei Kuwabara, Kiyoto Matsuishi, Takashi Fukuda, and Takaki Kanbara, *Chem. Lett.*, **39**, 1248-1250 (2010). (査読有)

4. Electrically Conductive Hydrogen-Bond-Based Supramolecular Polymer with Tetrathiafulvalene Moiety: Modulation of Electrical Conductivity and Flexibility of Film by External Stimulus

Seong Jib Choi, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *Chem. Asian J.*, **5**, 2154-5157 (2010). (査読有)

5. Solid-state structure and optical properties of highly fluorescent diketopyrrolopyrrole derivatives synthesized by cross-coupling reaction

Junpei Kuwabara, Takuya Yamagata, and Takaki Kanbara, *Tetrahedron*, **66**, 3736-3741 (2010). (査読有)

6. Synthesis of Highly Fluorescent Diketopyrrolopyrrole Derivative and Two-step Response of Fluorescence to Acid

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 1596-1599 (2010). (査読有)

7. Crystal Structure and Intramolecular Hydrogen

Bonding of a Substituted Diaminoquinoxaline

Junpei Kuwabara, Hironori Mori, and Takaki Kanbara, *Heterocycles*, **78**, 2601-2607 (2009). (査読有)

8. Regioregulated Syntheses of Poly(aminopyridine)s by Pd-catalyzed Amination Reaction

Junpei Kuwabara, Hironori Mori, Takuya Teratani, Munetaka Akita, Takaki Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 997-1001 (2009). (査読有)

[学会発表] (計 3 8 件)

1. H. Takahashi, T. Yamagata, J. Kuwabara, and T. Kanbara “Highly fluorescent diketopyrrolopyrrole derivatives and their responses to acids”, The 3rd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science 2011 (ISIMS-2011), EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, Japan, March 9, 2011.

2. T. Yamagata, J. Kuwabara, and T. Kanbara “Synthesis and electrochemical properties of diketopyrrolopyrrole having high electron accepting property”, The 3rd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science 2011 (ISIMS-2011), EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, Japan, March 9, 2011.

3. W. Lu, J. Kuwabara, and T. Kanbara “New Methodology of Polycondensation for Synthesis of π -conjugated Polymer by Direct Arylation”, The 3rd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science 2011 (ISIMS-2011), EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, Japan, March 9, 2011.

4. J. Kuwabara, M. Kukino, and T. Kanbara “Metal-like luster of polyaniline analogs having azobenzene units”, The 3rd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science 2011 (ISIMS-2011), EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, Japan, March 9, 2011.

5. K. Saito, J. Kuwabara, and T. Kanbara “Photocathode response of organic bilayer using polymer semiconductor”, 2011 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2011) with The 5th Polyscale Technology Workshop (PTW-5), Tokyo University of Science, Noda, Japan, March 8, 2011.

6. W. Lu, J. Kuwabara, and T. Kanbara “Polycondensation of Dibromofluorene

Analogues with Tetrafluorobenzene via Direct C-H Bond Activation”, 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (NMS-VI) & 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XX), Wuhan, China, October 11, 2010.

7. S. J. Choi, J. Kuwabara, and T. Kanbara “Hydrogen Bonding Polymer with TTF Moiety for Electrical Conductive Supramolecular Material”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, July 6, 2010.

8. J. Kuwabara, S. J. Choi, and T. Kanbara “Electrical Conductivity and Mechanical Property of Guanosine-Based Supramolecular Polymer with TTF Moiety”, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC 2010), Nara Prefectural Public Hall, Nara, Japan, June 7, 2010.

9. T. Kanbara and J. Kuwabara, “Molecular design of polyaniline analogues based on organometallic carbon-nitrogen bond formation”, International Symposium on Polymer Chemistry (PC 2010), Suzhou, China, June 4, 2010.

10. K. Saito, J. Kuwabara, and T. Kanbara “Photoelectrochemical response of p- and n-type polymer semiconductor electrodes”, The International Conference on Nanophotonics 2010, EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, Japan, June 1, 2010.

11. T. Yamagata, J. Kuwabara, and T. Kanbara “Substituent effect on the electronic and the luminescence properties of diketopyrrolopyrroles”, The 3rd Hsinchu-Tsukuba Joint Workshop on Nano and Bio-related Materials and Technologies, Hsinchu, Taiwan, April 2, 2010.

12. 盧葦、桑原純平、神原貴樹 「直接アリアル化反応を用いたジプロモフルオレン類縁体とテトラフルオロベンゼンの共重合」第 25 回高分子学会関東支部茨城地区の若手の会交流会、つくばセミナーハウス、つくば、2010 年 10 月 27 日。

13. 藤波洋平、盧葦、桑原純平、神原貴樹 「C-H 活性化を鍵とする新規重合法の開発」第 25 回高分子学会関東支部茨城地区の若手の会交流会、つくばセミナーハウス、つくば、2010 年 10 月 27 日。

14. 崔 星集、桑原純平、神原貴樹 「テトラチアフルバレン部位を導入した水素結合性超分子ポリマーのフィルム形成と導電性」第 21 回基礎有機化学討論会、名古屋大学、名古屋、2010 年 9 月 9 日。

15. 山縣拓也、桑原純平、神原貴樹 「ジケトピロピロール誘導体の固体および溶液状態における光学特性」日本化学会第 4 回関東支部大会、筑波大学、つくば、2010 年 8 月 30 日。

16. 齊藤圭介、桑原純平、神原貴樹 「共役高分子半導体薄膜における電極反応の光応答特性」日本化学会第 4 回関東支部大会、筑波大学、つくば、2010 年 8 月 30 日。

17. 久木野稔、桑原純平、神原貴樹 「アミノアズベンゼンを主鎖に有する共役系高分子の光学特性と電気化学特性」第 4 回日本化学会関東支部大会、筑波大学、つくば、2010 年 8 月 30 日。

18. 盧葦、桑原純平、神原貴樹 「C-H 活性化反応を用いたジプロモフルオレン類縁体とテトラフルオロベンゼンの共重合」日本化学会第 4 回関東支部大会、筑波大学、つくば、2010 年 8 月 30 日。

19. 齊藤圭介、桑原純平、神原貴樹 「高分子半導体電極における水相中での光電流発生」第 59 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、横浜、2010 年 5 月 27 日。

20. 久木野稔、桑原純平、神原貴樹 「アミノアズベンゼンを主鎖に有する共役系高分子の合成と光学特性」第 59 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、横浜、2010 年 5 月 27 日。

21. 崔 星集、桑原純平、神原貴樹 「テトラチアフルバレン部位を有する水素結合性超分子ポリマーの合成と物性の検討」第 59 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、横浜、2010 年 5 月 27 日。

22. J. Kuwabara, M. Kukino, and T. Kanbara ”Synthesis of functional polymer by Pd-catalyzed C-N coupling reaction”, Symposium on Creation of Functional Materials 2009, EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, December 3, 2009.

23. T. Yamagata, J. Kuwabara, and T. Kanbara “Synthesis of novel Diketopyrrolopyrrole derivative and its two step response of fluorescence to acid”, The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4),

Seaside Hotel Maiko Villa Kobe, Kobe, November 18, 2009.

24. S. J. Choi, J. Kuwabara, and T. Kanbara "Introduction of TTF moiety in 2-deoxyguanosine derivatives", The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4), Seaside Hotel Maiko Villa Kobe, Kobe, November 18, 2009.

25. J. Kuwabara, and T. Kanbara "Regioregulated Syntheses of Poly(aminopyridine)s by Pd-catalyzed Amination Reaction", The 1st FAPS Polymer Congress, Nagoya Congress Center, Nagoya, October 22, 2009.

26. M. Kukino, J. Kuwabara, and T. Kanbara "Development of novel conjugated polymers containing aminoazobenzene units", 2nd Tsukuba-Hsinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, October 10, 2009.

27. ○山縣拓也、桑原純平、神原貴樹 「ジケトピロピロールの電子・光学特性における置換基効果」日本化学会第 90 春季年会、近畿大学、大阪、2010 年 3 月 26 日。

28. 齊藤圭介、桑原純平、神原貴樹 「p 型および n 型高分子半導体修飾電極の光応答性評価」第 4 回ポリスケールテクノロジーワークショップ、東京理科大学野田キャンパス、野田、2010 年 3 月 5 日。

29. 神原貴樹 「有機金属化学を基礎とする n 型導電性高分子の設計と機能開発」第三回連携ミニ研究会 プログラム-XAFS と機能性物質-、筑波大学、つくば、2009 年 12 月 21 日。

30. 齊藤圭介、桑原純平、神原貴樹 「水相中における p および n 型 π 共役高分子の光電極特性」第 18 回ポリマー材料フォーラム (PMF)、タワーホール船堀、東京、2009 年 11 月 27 日。

31. 久木野稔、桑原純平、神原貴樹 「アミノアゾベンゼンを主鎖に有する新規共役系高分子の開発」第 18 回ポリマー材料フォーラム (PMF)、タワーホール船堀、東京、2009 年 11 月 27 日。

32. 桑原純平 「光に関連した機能性分子の開発」第 24 回高分子学会関東支部 茨城地区若手の会、つくばセミナーハウス、つくば、2009 年 10 月 30 日。

33. 山縣拓也、桑原純平、神原貴樹 「ジケトピロピロール誘導体の酸による発光特性制御」第 20 回 基礎有機化学討論会、群馬大学、群馬、2009 年 9 月 28 日。

34. T. Yamagata, J. Kuwabara and T. Kanbara "New synthetic approach to diketopyrrolopyrrole derivatives and their luminescence properties, Second International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, March 9, 2009.

35. K. Saito, J. Kuwabara, and T. Kanbara "Photoinduced anodic reaction on bilayer of π -conjugated polymer film", Second International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), EPOCHAL Tsukuba, Tsukuba, March 9, 2009.

36. T. Kanbara "Molecular Design of π -Conjugated n-Type Electrically Conducting Polymers by Organometallic Polycondensation", 2009 TIMS-NTHU Joint Symposium, Taiwan, January 20, 2009.

37. 桑原純平、神原貴樹 「遷移金属触媒による炭素-窒素結合形成反応を用いた重縮合反応」第 57 回高分子討論会、大阪市立大学、大阪、2008 年 9 月 25 日。

38. 桑原純平、森洋紀、神原貴樹、山本隆一 「遷移金属錯体触媒によるアミド化を利用したポリアミドの合成」第 57 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、横浜、2008 年 5 月 29 日。

[その他]

ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kanbara_lab/index.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神原 貴樹 (KANBARA Takaki)

筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・教授

研究者番号：90204809

(2) 研究分担者

桑原 純平 (KUWABARA Junpei)

筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・助教

研究者番号：70466655