

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03527

研究課題名(和文) 光合成の動作機構を応用した光電変換デバイスの創製

研究課題名(英文) Development of photovoltaic devices inspired by basic mechanism in photosynthesis

研究代表者

浅岡 定幸 (Asaoka, Sadayuki)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：50336525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体は、基板に対して完全垂直配向したシリンダー型のミクロ相分離構造を与える。薄膜のGI-SAXSとSTEM-EDS測定により、ポルフィリンは相分離界面に沿って環状に配列しており、疎水性マトリクス部のスメクチックレイヤー間隔に一致した距離を保って多層集積化した特異な構造を形成していることが判った。ポルフィリンが環状に配列した構造体のサイズは、光合成中心の光捕集アンテナ複合体に近い。そこで光電変換デバイスへの応用を目指し、ポルフィリンの配向方向と相対距離の制御による光捕集能の向上と、疎水性マトリクス部への電子輸送経路の導入を試みた。

研究成果の概要(英文)：The amphiphilic liquid-crystalline diblock copolymer having a zinc porphyrin at the junction between hydrophilic and hydrophobic segments affords normally oriented cylindrical phase-segregated nanostructure in the thin film. The GI-SAXS and STEM-EDS measurements elucidates that the zinc porphyrins form circular arrays which are arranged along the cylindrical phase-segregated interface in the regular distance of the smectic layer in the hydrophobic liquid-crystalline matrix. To develop the photovoltaic devices based on this unique porphyrin array, we studied about the control of relative orientation and distance between porphyrins in the array as well as the introduction of electron transport pathway in the hydrophobic matrix domain in the thin film.

研究分野：有機合成化学

キーワード：ナノ機能材料

1. 研究開始当初の背景

植物の光合成反応は、極めて高効率かつ洗練された光エネルギー変換システムの一つである。人工的に作られた有機系の太陽電池や光触媒では到達し難い高い変換効率は、①励起子生成と集中を効率よく行うアンテナ色素系と、②反応中心における電荷分離によって生成した電荷を、再結合させることなく電位勾配に従って一方向に輸送する電子伝達系によって支えられている。

親水性のポリエチレンオキシド (PEO) と側鎖に液晶部を有する疎水性のポリメタクリル酸エステルから成る両親媒性液晶ブロック共重合体 (lBC) は、基板に対して完全垂直配向したシリンダー型のマイクロ相分離構造を形成する。この親・疎水鎖の連結点に亜鉛ポルフィリンを一分子導入したブロック共重合体 (ZnP-lBC) を用いることによって、円筒形の相分離界面に沿って亜鉛ポルフィリンを位置選択的に集積化することができる。このポルフィリンを環状または管状に集積化した構造は、光合成細菌の光捕集アンテナに見られる LH1、LH2 やクロソームといったクロフィル集積構造体に形状、サイズともに酷似しており、高効率な光捕集能の発現が期待される。そこで、ITO 電極上に薄膜を作成し、ヨウ素電解液中に浸漬して可視光を照射したところ、PEO シリンダードメインを通じて電荷キャリアであるヨウ素が供給されることによって、数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度と比較的大きな光電流が観測された。このことから、ZnP-lBC 薄膜中のポルフィリン環状集積構造を光捕集アンテナとし、シリンダードメインを電荷伝達経路とする光電変換デバイスが作製できる可能性が示唆された。

2. 研究の目的

本研究は、以上の lBC をテンプレートとする高規則性ナノ構造作製法をベースとして、植物の光捕集複合体の動作原理に倣った、光捕集部と電荷分離・輸送部が空間的に独立し、互いに協働する、これまでにない動作原理に基づいた光エネルギー変換デバイスの創製を目指すものである。本研究期間においては、「光捕集アンテナ」と、精密に設計された電位勾配をもつ「電子伝達系」の概念をそれぞれ採り入れた光電変換デバイスの作製を進め、これらを複合化する前段階の技術基盤の確立を目指す。

3. 研究の方法

(1) ZnP-lBC の構造解明と最適化

ZnP-lBC 薄膜中での亜鉛ポルフィリンの存在位置は未だ正確には特定されていないため、GI-SAXS と STEM-EDS による構造解明を試みた。また、疎水性液晶鎖の側鎖長を短縮することによって、相分離界面におけるポルフィリン密度を増大させ、エネルギー移動効率の向上を目指した。

(2) ポルフィリンの相対配置の固定化

従来の ZnP-lBC では、各亜鉛ポルフィリンは主鎖周りに自由回転することができるため、薄膜中でランダムに配向しているものと考えられる。天然の光捕集アンテナではクロフィルの相対配置は厳密に固定されていることから、高効率な光捕集アンテナを構築するためには、ポルフィリンの相対位置を制御する必要があるものと考えられる。そこで本研究では、①軸配位を通じた二量体形成によってポルフィリンの相対配置を固定化する手法と、②親・疎水鎖を各 2 本導入した星形ブロック共重合体を用いることで、相分離界面に対してポルフィリンを固定化する手法を検討した。

(3) 電子伝達系の設計

従来の ZnP-lBC では、疎水性マトリクス部は絶縁体であるため、光電変換には全く寄与していない。この部分を電子輸送経路として利用することができれば、ホール輸送経路となるシリンダー部とは空間的に独立しているため、光合成中心にみられるような再結合を低減した理想的な電子伝達系が構築できるものと期待される。そこで本研究では、疎水鎖の側鎖液晶部に n 型半導体特性を有するペリレンジイミドを導入し、マトリクス部への電子輸送経路の導入を目指した。

4. 研究成果

(1) ZnP-lBC の構造解明と最適化

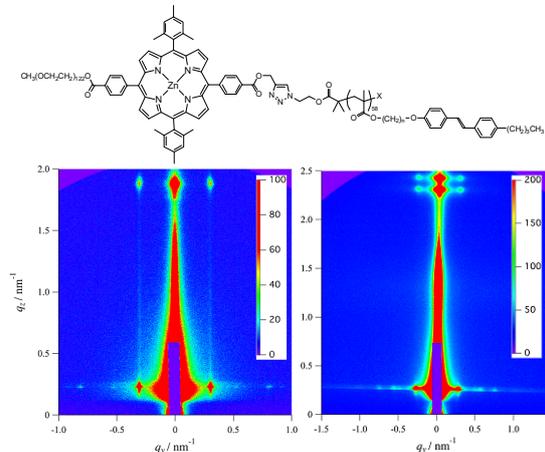


図 1 ZnP-lBC 薄膜の GI-SAXS プロファイル: 側鎖リンカーの炭素数 n = 11 (左), 6 (右)

ZnP-lBC 薄膜の GI-SAXS プロファイルを図 1 に示した。面外方向に観測される液晶のスメクチック層状構造に帰属されるピークの両側に、面内方向に観測されるヘキサゴナルシリンダー構造の 1 次ピークに対応する位置に特徴的なピークが観測された。これらのピークはポルフィリンを持たない lBC では観測されなかったことから、亜鉛ポルフィリン由来のピークであり、ポルフィリンがシリンダーの位置でスメクチック層間距離に一致する距離を保って層状に配列しているこ

とを示唆するものである。側鎖リンカー長を変化（炭素数 11, 6）させた 2 種類の ZnP- ℓ BC 薄膜の GI-SAXS プロファイルにおいて、いずれもスメクチック層状構造に帰属される面外ピークの両側にこれらのピークが観測されたことから、スメクチック層間距離に一致してポルフィリンの層間距離が変化していることが判る。

実空間において薄膜中の亜鉛ポルフィリンの存在位置を特定するため、薄膜の STEM 像において EDS による点分析を試みた。シリンダー内部、相分離界面、疎水性マトリクス部における各 EDS プロファイルを図 2 に示す。薄膜中の亜鉛濃度が低いためシグナル強度が非常に小さいため正確な定量は困難であるものの、Si のピークで規格化した Zn ピーク強度比はそれぞれ 1 : 7.9 : 3.3 であり、相分離界面の亜鉛濃度が最も高いことから、ZnP- ℓ BC の分子構造を考慮しても亜鉛ポルフィリンは相分離界面に位置選択的に集積化されているものと考えられる。

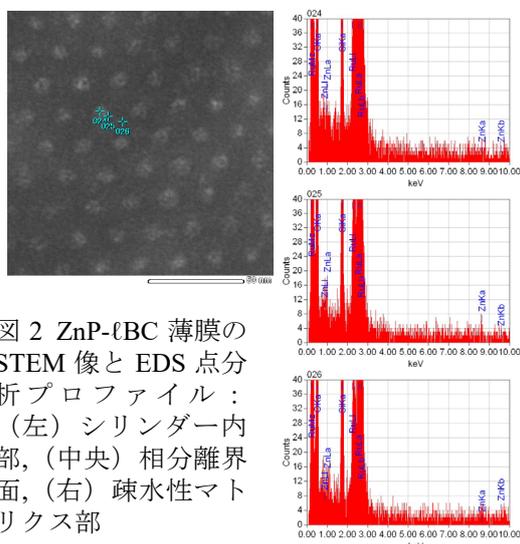


図 2 ZnP- ℓ BC 薄膜の STEM 像と EDS 点分析プロファイル：(左) シリンダー内部、(中央) 相分離界面、(右) 疎水性マトリクス部

以上の結果から、ZnP- ℓ BC 薄膜中において、亜鉛ポルフィリンは相分離界面に沿って単に管状に配列しているのではなく、一旦環状に配列した構造体を形成した上で、スメクチック層間距離に一致した距離を保って多層集積化されていることが明らかとなった。

膜厚方向のエネルギー移動効率をポルフィリン環状構造体間の層間距離に依存することから、側鎖リンカー長を短縮することによって、その効率を向上させることができるものと期待される。薄膜の蛍光量子収率は、リンカーの炭素数が 11 のもので 1.01%、6 のもので 0.53% であり、蛍光寿命は主に長短二成分から成っており、炭素数 11 のもの (1020, 370 ps) に比べ 6 のものではやや短寿命化 (940, 320 ps) する傾向が認められたことから、エネルギー移動効率は向上していることが示唆された。このことから、側鎖リンカー長の短縮によって光電変換効率の向上が期待されたが、ヨウ素電解液中での光電流値は寧ろ低下し、光の ON-OFF に対する追従性も緩慢

となった (図 3)。両 ZnP- ℓ BC で PEO 鎖の重合度は同じであるため、スメクチック層間距離が短縮された結果、シリンダードメイン内部の自由体積が低下したことにより、ヨウ素の拡散が阻害されたものと考えられる。従って、親・疎水鎖の重合度を含めた ZnP- ℓ BC の設計の最適化が必要であることが判った。

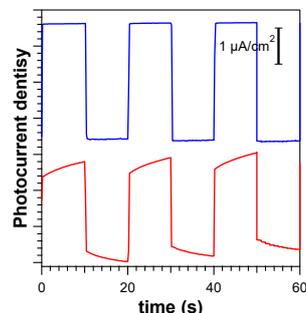


図 3 ZnP- ℓ BC 薄膜のヨウ素電解液中での光電流応答：n = 11 (青), 6 (赤)

(2) ポルフィリンの相対配置の固定化

① 軸配位を通じた二量体の形成

大須賀らは、メソ位に 1,2,3-トリアゾールを導入した二分子の亜鉛ポルフィリンが、互いに軸配位することによってスリップスタックした二量体を形成することを報告している (A. Osuka et al., *Org. Lett.*, 10, 549 (2008))。そこで亜鉛ポルフィリンの 5 位にトリアゾール環を有する二種類の ZnP- ℓ BC (**P1**, **P2**) を合成し、併せて 10,20 位の芳香環の立体障害によるスタッキング構造 (距離) のファインチューニングを試みた。

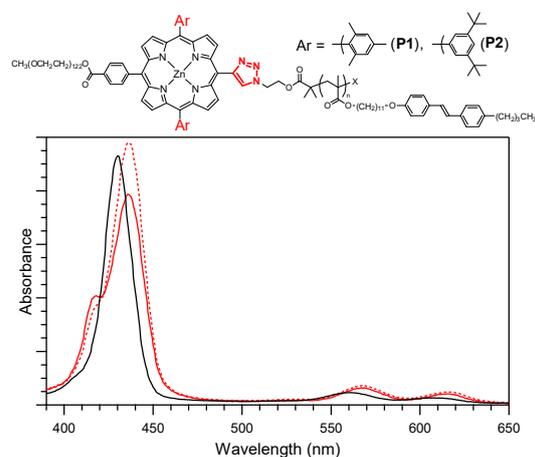


図 4 軸配位を持つ亜鉛ポルフィリンを導入した **P2** の吸収スペクトル：クロロホルム溶液中 (黒線), 熱処理前 (赤破線)・後 (赤実線) の薄膜

吸収スペクトルにおいて、**P1**, **P2** ともに溶液中では単峰性の Soret 帯が観測されたのに対して、**P1** は薄膜中において長波長シフトした主ピークに対して短波長側に肩を持った Soret 帯を与えた。一方 **P2** では、溶液中のピークに比べ長・短波長側に明確に分裂した二峰性のピークを与えたことから、亜鉛ポルフィリンが軸配位によって互いにスリップ

タックした二量体が形成されていることが判った (図 4)。P1 の 10,20 位の芳香環は *o* 位に置換基を持ったためポルフィリンに対する二面角が P2 に比べて大きくなるため、立体障害によって二量体の形成が弱く、不完全なユニットが混在するものと考えられる。これらの二量体形成は熱処理を通じて進行することも確認した。

薄膜中では ZnP-lBC と同様に蛍光量子収率が顕著に減少し、ZnP-lBC よりも多くの短寿命成分を含んでいることが判った。薄膜中には二量体を形成しているものと単独で存在するポルフィリンが混在しており、これらの間でエネルギー移動が起こるため、全体の配向がランダムで均一化されている ZnP-lBC よりも複雑な消光経路を有しているものと考えられる。

ヨウ素電解液中での光電流値は $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であり、ZnP-lBC よりも若干低下した。多孔質 TiO_2 に P1, P2 を吸着させた電極を用いた色素増感太陽電池を試作したところ、変換効率はそれぞれ 0.41, 0.58% となり、ZnP-lBC よりも低い値に留まった。また、IPCE スペクトルにおいて Soret 帯に分裂は観測されず、溶液中でのスペクトルに近い単峰性のピークを示したことから、薄膜中で全てのポルフィリンが二量体を形成しているわけではなく、孤立して存在している部分があり、光電変換については主にこの部分の寄与によるものであることが判った。励起スペクトルは吸収スペクトルに一致していることから、二量体を形成している部分がトラップサイトとなっており、発光によってロスを生じているものと考えられる。天然の光捕集アンテナでは均一な会合体が一定の距離に固定された構造を有していることから、トラップサイトを生じさせないためには、このような均質な構造の実現が不可欠であり、欠陥のある不完全な会合体の形成は却って光電変換効率を低下させることが明らかとなった。

② 星形ブロック共重合体

亜鉛ポルフィリンの 5,15 位に親水鎖を 10,20 位に疎水性液晶鎖を導入した星形ブロック共重合体では、親・疎水鎖がそれぞれシリンダーおよびマトリクス部に選択的に取り込まれることにより、相分離界面に対して亜鉛ポルフィリンが平行に固定化されるものと期待される。そこで本研究では、5,15 位にフェニル基を介してエステル残基として PEO 鎖を導入し、10,20 位にトリアゾール環を介して疎水性液晶鎖を導入した星形ブロック共重合体 P3 の合成を試みた。

吸収スペクトルにおいて P3 は溶液中、薄膜中に関わらず 400~500 nm に渡って広幅化した Soret 帯を示し、希薄溶液中においても複雑な会合体を形成していることが明らかとなった (図 5 左)。直鎖型の ZnP-lBC と比べて著しく発光効率が低下しており、時間分

解測定において非常に短寿命な成分の寄与が大きいことから、強力な会合体の形成に伴って消光のパスが形成されていることが示唆された。

P3 の薄膜を作製し、表面のモルフォロジーを原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察したところ、規則性が大きく乱れたドットパターンが観測された (図 5 右)。P3 では、親疎水鎖を各二つずつ持つことによる凝集のしやすさに加えて、軸配位子を二つ持つことで亜鉛ポルフィリンがより複雑な会合体を形成し、マイクロ相分離構造の規則性が大きく乱れてしまったためと考えられる。

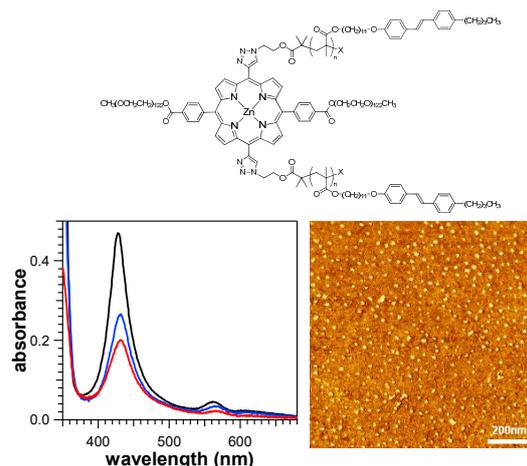


図 5 星形ブロック共重合体 P3 の吸収スペクトル (左) と薄膜表面の AFM 位相像 (右) : クロロホルム溶液中 (黒), 熱処理前 (青)・後 (赤線) の薄膜

また、分光測定に用いた溶液を一晩放置したところ、溶液が脱色され、溶質として一旦は溶解していた P3 がすべて沈殿として沈降する現象が観測された。このことから非常に凝集しやすい性質を有しており、分光測定よりもさらに高濃度である製膜溶液中では確実に強い会合体を形成しているものと考えられる。規則性の高い垂直配向したシリンダー型のマイクロ相分離構造を形成させるためには、熱処理時の (降温過程での) 液晶の配向を駆動力とするブロック共重合体の再配列を阻害しないことが鍵であるため、製膜溶液中での P3 の強力な会合体の形成は製膜直後の初期構造を「望ましくない形」に固定化してしまう可能性がある。従って、星形ブロック共重合体を用いて完全垂直配向シリンダー型マイクロ相分離構造を形成するためには、亜鉛ポルフィリン間の会合をある程度まで弱め、その強度を相分離構造の形成を阻害しない程度に適切に制御する必要があるものと考えられる。

(3) 電子伝達系の設計

疎水鎖の側鎖液晶部に換えて、代表的な n 型半導体であるペリレンジイミド (PDI) の導入を試みた。アルキルリンカーを介して PDI を導入したポリマーは融点が非常に高い

ことから、これを PEO 鎖の分解温度以下に抑える必要がある。そこで PDI のイミド置換基として、一方に燕尾型のアルキル鎖を、他方にジシロキサンユニットを有する直鎖アルキル鎖を導入したモノマーを設計し、PEO マクロ開始剤を用いた原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法により両親媒性ブロック共重合体 **P4a** を合成した。

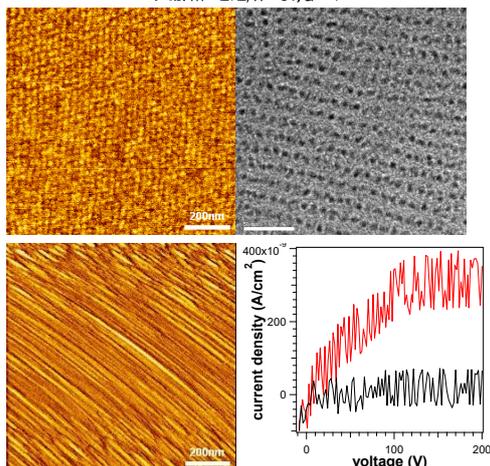
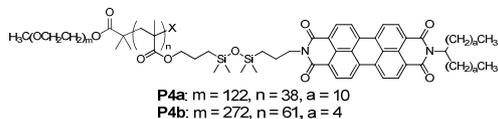


図 6 側鎖に PDI を有する ℓ BC 薄膜のナノ構造と OFET 特性：(上) **P4a** 薄膜の AFM 位相像 (左) と TEM 像 (右)，(下) **P4b** 薄膜の AFM 位相像 (左) と FET デバイスの I-V 特性 (右：ゲート電圧 200 V, 熱処理前 (黒)・後 (赤線))

モノマーではヘキサゴナルカラムナ相を呈したのに対して、ブロック共重合体 **P4a** では光学異方性の変化は観測されたものの、明確な液晶相を示さなかった。薄膜を作製し、AFM によって表面を観察したところ、規則正しく六方に配列した、平均 26 nm の間隔を有するドットパターンが観察された (図 6 左上)。薄膜内部のナノ構造を観測するために、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、規則性の高いドットパターンが観察されたが、ドット間距離は AFM 像のそれとは異なり、平均 13 nm であった (図 6 右上)。このことから、bcc パッキングしたスフィア構造を形成していることが明らかとなった。従来型のアゾベンゼン類を液晶メソゲンとする ℓ BC では、0.1 を下回る領域から 0.5 付近までの異例に広い範囲でシリンダー型のマイクロ相分離構造を与えることを報告している (*Macromolecules*, 47, 1777 (2014)) が、これは液晶メソゲン間の強い相互作用によって、高いボンド配向を実現しているためである。**P4a** では明確な液晶相が観測されなかったことから、従来型のようなシリンダー相の異常な拡張は起こらず、通常の AB タイプのジブロック共重合体の Flory-Huggins の相図に従い、親水鎖の重量分率は 0.12 であることから、

スフィア型の相分離構造を与えたものと考えられる。

そこで親水鎖の重量分率を増加させるために、燕尾型アルキル鎖を短縮するとともに PEO 鎖の重合度を 122 から 272 量体に変更した **P4b** を合成した。薄膜表面の AFM 像によれば、直線的なライン状のモルフォロジーが観測されたことから、基板に対して水平に配列したシリンダー型のマイクロ相分離構造を形成しているものと考えられる (図 6 左下)。親水鎖の重量分率は 0.19 であり、これ以上の重量分率範囲ではシリンダー型のマイクロ相分離構造を与えることが判った。しかし、シリンダーの配向方向は均一ではなく、斜めに配列した部分も観測され、明確な液晶相を示さない本ポリマーでは配向方向の制御は従来型の ℓ BC に比べ困難であることも明らかとなった。

P4b 薄膜の移動度を評価するために、ボトムコンタクト-ボトムゲート型の電界効果トランジスタを試作した (図 6 右下)。熱処理前の薄膜ではソース-ドレイン間に電流は観測されなかったが、熱処理後の薄膜では微弱ながら電流が観測され、n 型半導体特性を示すことが判った。しかし飽和領域から算出された移動度は、 $2.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に低い値に留まった。薄膜の広角 X 線散乱測定において $2\theta = 13^\circ$ 付近に明確なピークが観測されたことから、PDI は平均 6.7 Å の距離でスタッキングしていることが判った。この値は両イミド置換基として燕尾型のアルキル鎖を持つ PDI について報告されている面間距離よりも大きく、ポリマー側鎖として導入したことによってスタッキングに不利なコンフォメーションに固定化されたためか、或いはリンカー上に導入したジシロキサンユニットの立体障害のためにスタッキングが阻害されているものと考えられ、その結果、PDI 間でのホッピングによる電子移動度が低下したものと考えられる。

一般に太陽電池では FET デバイスで求められる程の高い移動度は要求されないものの、現状の **P4b** の移動度は太陽電池で要求されるレベルに遥かに及ばない。従来型の ℓ BC のようなスメクチック相を示す液晶性半導体は p 型での報告例が多く、特に高次のスメクチック E 相を示すものでは、無機半導体に迫る程の高い移動度を持つものも報告されている。今後はこれら p 型半導体の導入についても検討する必要があるものと考えられる。

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 0 件)

〔学会発表〕 (計 27 件)

(1) 武久純也, 秋元源祐, 浅岡定幸, 「高規則

性相分離界面を利用したポルフィリンの合状態制御法の開発」, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年

- (2) 池田知弘, 高橋満春, 浅岡定幸, 「ポルフィリンを核とする星形両親媒性液晶ブロック共重合体の合成」, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年
- (3) 岡崎凌平, 小林明莉, 谷尾吉祥, 土久岡高志, 浅岡定幸, 「垂直配向シリンドー型相分離界面に沿って配列したポルフィリン環状構造体アレイにおける励起エネルギー移動特性の評価」, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年
- (4) 有元薫平, 辻村彩希, 浅岡定幸, 「ペリレンジイミドを側鎖に導入した両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造」, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年
- (5) 武久純也, 秋元源祐, 浅岡定幸, 「ポルフィリン環状集積薄膜における軸配位を通じた精密配向方向制御法の開発」, 第 65 回高分子討論会, 2016 年
- (6) 谷尾吉祥, 小林明莉, 土久岡高志, 野口三紀子, 和泉篤士, 前田治彦, 浅岡定幸, 「光機能性金属錯体を高密度集積化した垂直配向一次元メソチャンネルを有する薄膜材料の開発」, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年
- (7) S. Asaoka, A. Kobayashi, Y. Tanio, T. Tokuoka, M. Aotani, “Development of dye-sensitized solar cell based on circularly arranged porphyrin array thin film”, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015
- (8) 浅岡定幸, 「高配向ナノ相分離構造の精密設計と光機能材料への展開」, 精密ネットワークポリマー研究会, 2015 年

他 19 件

〔図書〕 (計 2 件)

- (1) 浅岡定幸, S&T 出版, 「近赤外・紫外線波長変換と光吸収増大による太陽電池の高効率化技術」, 2015 年, pp.155-165
- (2) 浅岡定幸, シーエムシー出版, 「太陽光と光電変換機能 異分野融合から生まれる次世代太陽電池」, 2015 年, pp.161-170

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 多孔質構造体、超微粒子捕捉用フィルタ、及び多孔質構造体の製造方法
発明者: 櫻井伸一, 浅岡定幸, 吹田茂生, 丸山則彦
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2017-095761

出願年月日: 2017 年 5 月 12 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅岡 定幸 (Asaoka, Sadayuki)
京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授
研究者番号: 50336525

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()