

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6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

研究成果の概要（和文）：

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、共重合体の親・疎水鎖の連結点に位置選択的に機能性分子を導入することにより、相分離界面に機能性分子を高配向集積化する手法を確立した。これにより、ポルフィリンをシリンダー界面に集積化し、植物の光合成の初期過程を担う、クロロフィルが環状または管状に配列した集光アンテナを模した構造体を、薄膜中に作製することに成功した。得られた薄膜においては、ナノシリンダー構造に伴って光電流の顕著な増大が確認され、効率的な光捕集・電荷分離が達成されていることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

The amphiphilic liquid crystalline diblock copolymer afforded a highly ordered cylindrical phase segregated nanostructure was used as a template for the site-specific arrangement of the functional molecules, which were regio-specifically introduced at the junction between a hydrophilic and a hydrophobic segments, at the phase segregation interface. The porphyrin units at the junction of diblock copolymer were accumulated at the cylindrical interface to give the circular and/or cylindrical porphyrin arrays similar to the chlorophyll arrays in the natural light harvesting antenna. The thin film of this copolymer generated larger photocurrent than that of the simple mixture of amphiphilic diblock copolymer without porphyrin unit with equal amount of ZnTPP.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2009年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

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. 研究開始当初の背景

天然の光合成反応中心には、クロロフィルが管状または環状に規則正しく配列した組織体が存在することが明らかにされており、

長寿命のエネルギー移動・電荷分離状態を生成させる鍵として注目されてきた。反応の素過程を理解するため、これまでに様々な超分子組織体が合成されてきたが、溶液中で特性

を評価するに留まっており、固体膜中に決められた位置に一定の距離を保って配置する手法が確立されておらず、これらをそのままデバイス化することは非常に困難であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、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固定することにより管状または環状に配列させ、同時に膜中でこれらを高配向集積化させることによって、集光アンテナ薄膜の作製法を確立することを目的とした。将来的には、生ずる長寿命励起子をエネルギー源として、シリンダー内を透過する物質を反応基質とする、立体的に規制されたナノサイズの空間を反応場とした基質選択的かつ立体選択的な物質変換反応への展開を目指す。

## 3. 研究の方法

これまでに我々は、側鎖に液晶メソゲンを有する両親媒性液晶ブロック共重合体を合成し、液晶の配向性を利用することで、薄膜中で極めて規則性の高いシリンダー型のマイクロ相分離構造を得ることに成功した。またこのポリエチレンオキシド (PEO) のシリンダードメインは最大  $3\mu\text{m}$  の膜厚を垂直に貫通しており、膜の深さ方向にも非常に規則的な構造を有している (図 1a)。このマイクロ相分離構造は以下の特徴を有している。

- 基板によらず、「塗って」「熱処理」するだけで、極めて高い再現性で高規則性のマイクロ相分離構造を与える。
- 極めて広い体積分率範囲でヘキサゴナルシリンダー型の相分離構造を与える。
- 側鎖に導入した液晶の配向に基づき、シリンダーの配向方向が制御される。
- 液晶部がスメクチックレイヤー構造を形成している。

ここで親・疎水ブロックの連結点 (赤丸) に着目すれば、界面に位置し、さらにスメクチックレイヤーに従って層状に配列しているものと考えられる。従って、この連結点にポルフィリンを位置選択的に導入すれば、ポルフィリンが環状または管状に配列した構造体を、一定の距離を保って整然と配置したナノチャンネルが、簡便に作成できものと考えられる (図 1b)。

本研究では、この両親媒性液晶ブロック共重合体を基に、親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した種々のブロック共重合体を設計・合成し、薄膜中において、ポルフィリンをシリンダー型の相分離界面に沿って位置選択的に集積化することを試みた。また、得られた薄膜の光エネルギー捕集・電荷分離能について、薄膜中でのポルフィリンユニッ

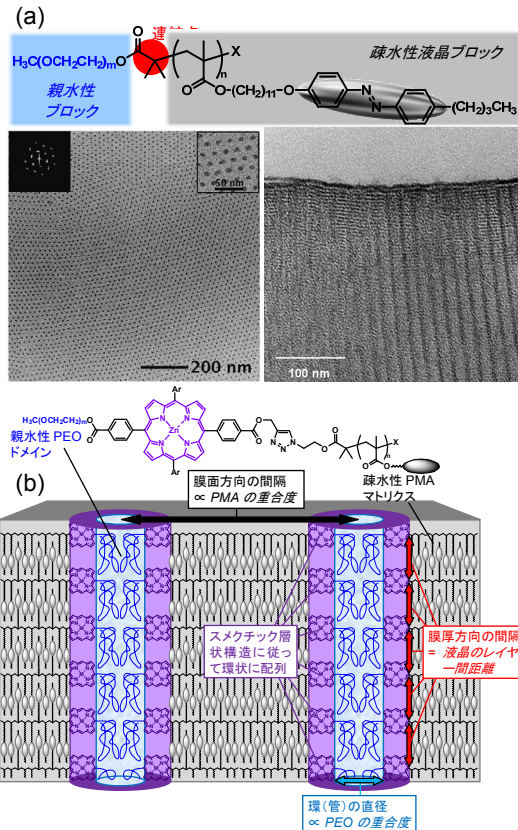


図 1 (a) 両親媒性液晶ブロック共重合体の高規則性マイクロ相分離薄膜(左)とその断面(右)の透過型電子顕微鏡像(PEO ドメインを RuO<sub>4</sub> により選択染色); (b) 親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した共重合体薄膜中での分子配列の模式図

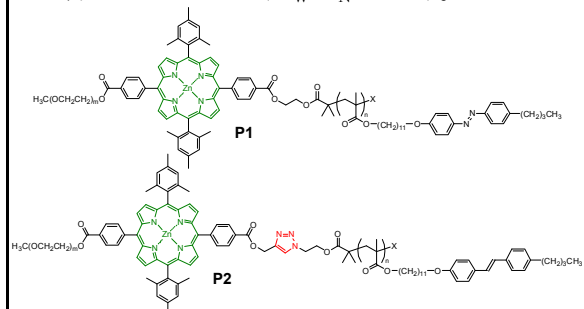
トの分光学的特性と、単極での光電流特性を評価した。

## 4. 研究成果

- 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の分子設計

### ① 直鎖状ブロック共重合体

ポリエチレンオキシド (PEO) の片末端に重合開始点を有するポルフィリンを導入したマクロ開始剤を合成し、これに液晶性モノマーを重合させる手法により、親・疎水ブロックの連結点にポルフィリンを直接導入した共重合体 **P1** を合成したが、ポルフィリンの触媒系への影響から、低分散性のポリマーが得られなかった ( $M_w/M_n = 1.68$ )。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、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が、規則性に乱れを生じた。そこで、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 **P2** を得た。得られたポリマーの薄膜を作製し、TEM によりナノ構造観察を行ったところ、規則性の高い垂直配向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、SETM-EDX 測定によって、相分離界面付近に亜鉛の偏在が確認されたことから、ポルフィリンが相分離界面に環状または管状に集積化されていることが示された (図 2)。

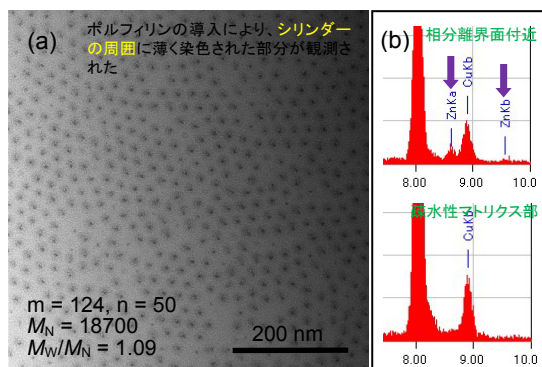


図 2 親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体 **P2** 薄膜の (a) TEM 像 (RuO<sub>4</sub> 染色) と、(b) 無染色薄膜の STEM-EDX 観察における、相分離界面および疎水性マトリクス部の EDX プロファイル

植物の光捕集アンテナを構成する各クロロフィル分子は、精密に配向方向を制御されて会合構造を形成していることから、より効率の高いアンテナ系を構築するためには、相分離界面においてポルフィリンそのものの配向方向をコントロールする必要があるが、**P2** ではポルフィリン環は主鎖周りに自由回転することができるため、配向方向制御が困難である。そこで、ポルフィリン環の直近にトリアゾール環を有するブロック共重合体 **P3** を合成し、トリアゾールのポルフィリンの中心金属 (Zn) への軸配位を通じた、配向方向の制御を試みた。薄膜の紫外可視吸収スペクトルにおいて、Soret 帯が 2 つに分裂して長波長シフトし、軸配位の生成が確認された。しかし、薄膜中でシリンダーの配向方向は基板に対して水平配向となり、単純な熱処理のみでは垂直配向の実現が困難であった。そこで種々の製膜条件を検討した結果、製膜溶液

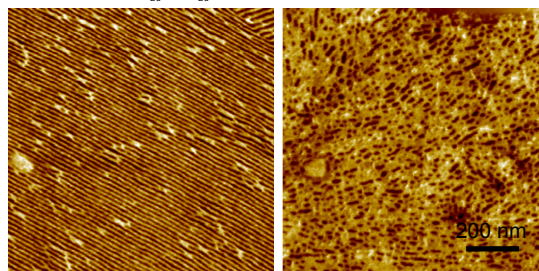
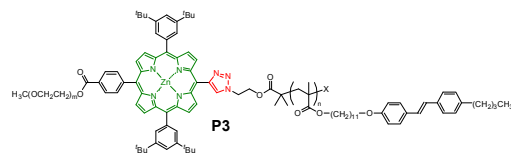


図 3 ポルフィリンの直近にトリアゾールを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体 **P3** 薄膜の AFM 位相像: (左) 添加物なし, (右) イミダゾールを添加 (ポリマーに対し 100 当量) し製膜後、熱処理したもの

にイミダゾールを添加することによって、一旦直近トリアゾール環のポルフィリンへの軸配位を阻害した上で製膜し、熱処理時に真空加熱する際にイミダゾールを除去することによって、改めてトリアゾール環を軸配位させる手法を採用することによって、垂直配向性が改善されることを見出した (図 3)。

## ② 星型ブロック共重合体

親水性と疎水性ブロックを各 2 本有する共重合体を用いれば、2 本の疎水性ブロックが同一のスメクチック層に取り込まれることから、ポルフィリンの配向方向をより精密に制御できるものと考えられる。ポルフィリン環の 5,15 位に親水鎖を、10,20 位に疎水鎖を各 2 本導入した場合、相分離界面に沿って配列するものと期待される。まず、親水鎖を 2 本導入したポルフィリンを合成し、これに Click 反応を通じて 2 本の疎水鎖を導入する経路により、**P4** を得た。得られたポリマーの薄膜を **P2** と同様の製膜条件で作製したとこ

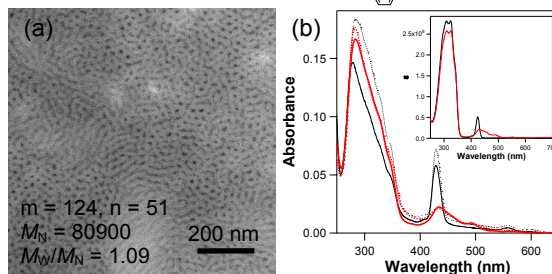
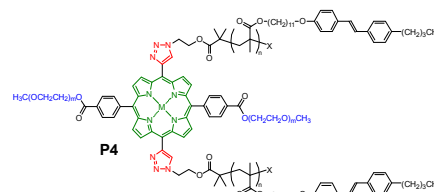


図 4 ポルフィリンを核とする星型ブロック共重合体 **P4** 薄膜の (a) TEM 像と、(b) 紫外可視吸収スペクトル (赤線): (破線) 熱処理前および (実線) 後の薄膜のスペクトル。P2 (黒線)。図中右上はクロロホルム溶液中のスペクトル。

る、シリンダー構造の形成は確認されたものの、配向方向が不均一なマルチドメイン構造が観測された (図 4a)。P4 では、 $10^{-5}$  M クロロベンゼン溶液中においても散乱が認められ、P2 よりも凝集性が高いことが示されており、今後、溶媒を含めた製膜条件の最適化が必要である。

P2 の薄膜では、420 nm 付近に亜鉛ポルフィリンのシャープな Soret 帯が観測された。溶液中および薄膜中での熱処理前後で波長のシフトや広幅化が認められず、ポルフィリンは会合体を形成していないことが示された。これに対して、P4 の薄膜では、420 nm より長波長側に Soret 帯が広幅化し、500 nm 付近に小さいながらピークを与えたことから、相分離界面においてポルフィリン環が J-会合体に近い会合体を形成していることが示唆された (図 4b)。

## (2) 薄膜の光電流応答

ITO 基板上に P2 および P4 の薄膜を作製し、光電流測定を行った。比較として、同じ重合度の親・疎水鎖からなるポルフィリンを持たないブロック共重合体 (PEO-Stb) と、これに P2 と同濃度の ZnTPP を混合して作製した薄膜についても測定を行った。照射光源としては、Xe ランプを光源とする分光照射装置を用い、ポルフィリンの Soret 帯に対応する 427 nm 単色光 ( $10 \text{ mW/cm}^2$ ) を照射した。薄膜と接触させる電解液として、電子受容体となるメチルピオロゲン (MV) を 10 mM 含む NaCl 水溶液を用い、対極に白金ワイヤ、参照極に Ag/AgCl を用いた 3 極式の構成で測定を行った。

図 5 に示したように、PEO-Stb では光電流は観測されず、これに ZnTPP を P2 と同じ濃度になるように加えたものでも、わずかな光電流応答しか観測されなかった。これに比べ P2 では顕著な光電流の増大が認められた。薄膜表面の AFM 観察により、これらの薄膜は、いずれも垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離構造を形成していることを確認してお

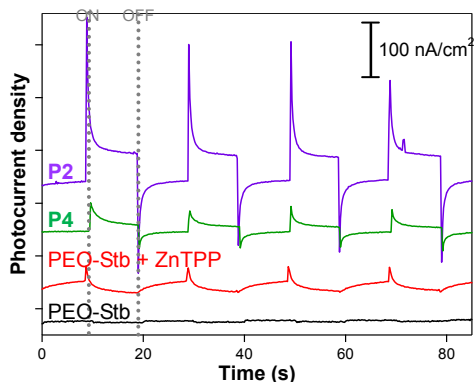


図 5 両親媒性液晶ブロック共重合体薄膜の光電流特性:(紫)P2; (緑)P4; P2 と同じ重合度の親疎水鎖からなるポルフィリンを持たないブロック共重合体 (黒)と、これに ZnTPP を添加したもの (赤)

り、薄膜内部での MV の拡散速度は同程度であるものと考えられることから、P2 においてポルフィリンを相分離界面にポルフィリンを位置選択的に集積化することによって、集光・電荷生成効率が向上したものと考えられる。薄膜表面の AFM 像によれば、P4 ではシリンダーの配向方向が完全に垂直に制御できておらず、その結果 P2 よりも低い光電流値を示したものと考えられる。今後、製膜条件を最適化することによって、完全垂直配向を実現できれば、シリンダー内部での MV の拡散速度が向上し、光電流特性が改善されるものと考えられる。

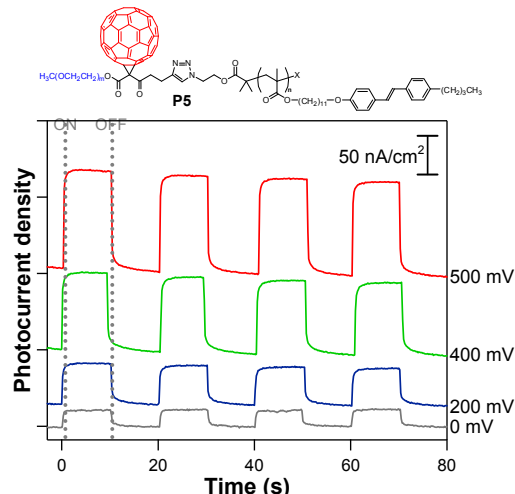


図 6 P2 と P5 の混合物によって界面に D-A ヘテロ接合を形成させた薄膜の光電流特性(バイアス電圧を変化させて測定したもの)

光電変換材料への展開を図るためには、高効率な電荷分離のために相分離界面にヘテロ接合を作成し、シリンダー部および疎水性マトリクス部に電荷輸送経路を構築する必要がある。相分離界面におけるヘテロ接合の作製法としては、ポルフィリンと同様にフラーレンのような電子受容体を連結点に導入したポリマーを合成し、これとポルフィリンを導入したポリマーを混合することによって、界面にバルクヘテロ型の D-A 接合を形成する方法が最も簡便である。そこで、連結点にマロン酸残基を介してフラーレンを導入した P5 を合成し、P2 と混合して ITO 基板上に薄膜を作製したところ、垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離構造を維持していることが判った。得られた薄膜の光電流応答を観測したところ、ポルフィリンのみを界面に集積化した P2 薄膜では、PEO ドメイン内での電子受容体 (MV) の拡散が律速となるため、図 5 に示したようなスパイク状の光電流応答を示したのに対して、P5 を用いて界面に選択的にフラーレンが導入されたことによって、効率的な電荷分離が達成され、図 6 に示したように定常的な光電流応答が観測された。

## (3) ナノ構造の固定化と自立膜化

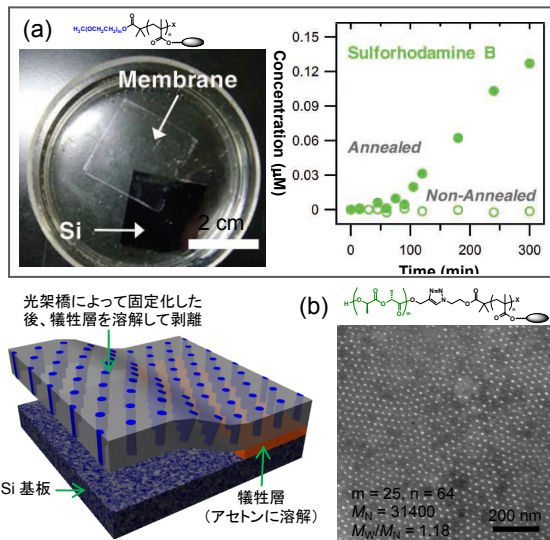


図 7 両親媒性液晶ブロック共重合体のナノ自立膜の作製:(a) PEO を親水部とするポリマーの自立膜と色素分子の透過特性, (b) ポリ乳酸を親水部とするポリマー薄膜の、ドメイン選択的加水分解により作製した自立多孔膜の TEM 像

液晶メソゲンであるスチルベンは、固体中で[2+2]光環化付加反応することが知られている。基板上に作成したブロック共重合体薄膜に紫外線 (> 365 nm) を照射したところ、ナノ構造が固定化され、溶媒に対して不溶となった。基板と薄膜の間に犠牲層を挿入した系では、犠牲層を溶出させることによって剥離し、ナノ自立膜を作成することに成功した。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 (図 7a)。

また、親水鎖を分解性のポリ乳酸に換えたブロック共重合体についても、Huisgen 環化付加反応による合成に成功し、薄膜中で PEO を親水鎖とした場合と同様にシリンダー型のマイクロ相分離構造を与えることを見出した。さらに得られた薄膜を炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液に浸漬することにより、親水部が穿孔され、ナノ多孔膜を作製できることが明らかとなった (図 7b)。

## 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 4 件)

- (1) S. Asaoka, T. Uekusa, H. Tokimori, M. Komura, T. Iyoda, T. Yamada, H. Yoshida. "Normally Oriented Cylindrical Nanostructures in Amphiphilic PEO-LC Diblock Copolymers Films." *Macromolecules*, 44, 7645-58 (2011). 査読あり

DOI: 10.1021/ma201119u

- (2) T. Yamamoto, T. Kimura, M. Komura, Y. Suzuki, T. Iyoda, S. Asaoka, H. Nakanishi. "Block Copolymer Permeable Membrane with Visualized High-Density Straight Channels of Poly(ethylene oxide)." *Adv. Funct. Mater.*, 21, 918-26 (2011). 査読あり  
DOI: 10.1002/adfm.201002069

- (3) 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  
DOI: 10.1246/cl.2008.272

- (4) 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 31 件)

- (1) 浅岡定幸. "Highly ordered porphyrin arrays accumulated on cylindrical phase segregation interface in liquid crystalline amphiphilic block copolymer thin film." 日本化学会第 92 回春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 慶應義塾大学
- (2) 秋元源祐, 浅岡定幸, 吉田博久 他. "光エネルギー変換を目指したポルフィリン高配向集積化薄膜の開発" 日本化学会第 92 回春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶應義塾大学
- (3) 浅岡定幸. "高配向集光アンテナ薄膜の作製" 分子系の複合電子機能 第 181 委員会 第 11 回研究会, 2011 年 7 月 15 日, 東京工業大学百年記念館
- (4) 青谷正嗣, 浅岡定幸, 吉田博久 他. "光エネルギー変換を目指したポルフィリン高配向集積化薄膜の開発" 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 25 日, 大阪国際会議場
- (5) M. Aotani, S. Asaoka, H. Yoshida et al. "Regiospecific Accumulation of Porphyrins at the Normally Oriented Cylindrical Microphase Segregation Interface in the Liquid Crystalline Amphiphilic Block Copolymer Film." *Pacificchem 2010*, 2010 年 12 月 18 日, Hawaii Convention Center (米国)

- (6) 浅岡定幸, 青谷正嗣, 吉田博久 他  
"垂直配向ナノシリンドラ構造薄膜材料の精密分子設計"  
第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2010 年 10 月 25 日, ハートピア京都
- (7) 青谷正嗣, 浅岡定幸, 吉田博久 他  
"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
- (8) 浅岡定幸, 吉田博久, 彌田智一 他  
"垂直配向ナノシリンドラ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
- (9) 青谷正嗣, 浅岡定幸, 吉田博久, 彌田智二 他  
"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"  
第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 26 日, パシフィコ横浜
- (10) 青谷正嗣, 浅岡定幸, 吉田博久, 彌田智二 他  
"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"  
第 90 回日本化学会春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 近畿大学
- (11) 山田駿介, 浅岡定幸, 吉田博久, 彌田智二 他  
"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 90 回日本化学会春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 近畿大学
- (12) 青谷正嗣, 浅岡定幸, 吉田博久, 彌田智二 他  
"ブロック共重合体のマイクロ相分離界面へのポルフィリンの位置選択的集積化"  
第 58 回高分子学会討論会, 2009 年 9 月 17 日, 熊本大学
- (13) 浅岡定幸, 吉田博久, 彌田智一 他  
"両親媒性液晶ブロック共重合体薄膜の相分離界面の分子修飾—ヒスチジン残基を有する相分離界面への亜鉛ポルフィリンの集積"  
第 89 回日本化学会年会, 2009 年 3 月 28 日, 日本大学船橋キャンパス
- (14) 田邊貴文, 浅岡定幸, 吉田博久, 彌田智二 他  
"高配向性マイクロ相分離構造のための液晶性ブロック共重合体の分子設計と分離材料への応用展開"  
第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 26 日, 大阪市立大学

[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, 国外

○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

## 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・工芸科学研究科・准教授

研究者番号: 5 0 3 3 6 5 2 5

### (2) 研究分担者 ( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

彌田 智一 (IYODA TOMOKAZU)

東京工業大学資源化学研究所・教授

研究者番号: 9 0 1 6 8 5 3 4

吉田 博久 (YOSHIDA HIROHISA)

首都大学東京・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 2 0 0 9 4 2 8 7