

研究報告書

「光捕集アンテナ構造を組み込んだ光合成型光電変換デバイスの創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 浅岡 定幸

1. 研究のねらい

植物の光合成反応では、励起子生成と輸送を効率よく行うアンテナ色素系、電荷分離を司る反応中心、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が、それぞれ空間的に分離して存在し、協働することによって高い光電変換効率を実現している。有機薄膜太陽電池の光電変換層において、このように各機能を分担させることができれば、材料設計の自由度は飛躍的に高まるものと期待されるが、これを実現するためには、それぞれの機能を担う機能性分子を薄膜内の空間において、相対的な位置と距離、方向を決めて正確に配置する手法の開発が必須となる。

さきがけ研究者らはこれまでに、両親媒性液晶ブロック共重合体を用いて、基板上に塗って熱処理するだけで、薄膜を垂直に貫通した高規則性シリンダー型のマイクロ相分離構造薄膜を、大面積に高い再現性で作製する手法を確立している。さらに、この相分離界面をテンプレートとして、緑色光合成細菌の光捕集複合体に見られるような、色素分子が環状または管状に集積化した構造を、一段階で簡便に作製する手法を確立している。本研究ではこの色素構造体を基に、光捕集部と電荷分離・輸送部を構築し、互いに協働させることによって、緑色光合成細菌の光捕集複合体の構造と機能を人工系で再現した光電変換デバイスの作製を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

両親媒性ブロック共重合体の親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入することによって、相分離界面に位置選択的にポルフィリンを環状(または管状)に配列させることができる(図1)。ポルフィリン周りの分子構造と、スメクチック層状構造によって規定される膜厚方向の環状構造間の距離を最適化することによって、ポルフィリン間での励起エネルギー移動時定数は 4.6 ps まで向上した。紅色光合成細菌の LH2 などの天然の光捕集アンテナに比べれば未だ1桁程度遅いものの、それに迫る高速な励起エネルギー移動経路がマイクロ相分離薄膜中に形成されていることが明らかとなった。またポルフィリンの直近に 1,2,3-トリアゾールを導入することによって、中心垂鉛への軸配位を通じてポルフィリン環がスリップスタックした会合体を形成させ、エネルギー移動速度を向上させることに成功した。

ヨウ素電解液中で、透明導電膜であるITO基板上に製膜したマイクロ相分離薄膜の光電流応答を測定し、膜厚依存性を調べたところ、200nm以上の範囲まで膜厚に対して光電流量が単調増加する傾向が認められた。このことは、薄膜全体で集光された励起エネルギーが電荷分離サイトとなる電極表面付近のポルフィリンまで移動していることを示しており、薄膜中にポルフィリンを環状集積化した構造体が光捕集アンテナとしての役割を果たしていることを示唆している。また、一般的な色素増感太陽電池の作製法に基づいて、多孔質酸化チタン(TiO₂)を

塗布した基板をブロック共重合体の溶液に浸漬・吸着させた電極を用いてデバイスを作製し、I-V 特性を評価したところ 1.35%の変換効率を示し、熱処理によるナノ構造の規則性の向上に伴って2~4倍程度まで変換効率が向上することが判った。

シリンダードメインとマトリクスドメインに電荷輸送経路を導入する手法を検討した。親水鎖のポリエチレンオキシド(PEO)から成るシリンダー部のイオンまたは低分子の選択透過性を利用することで、ドメイン選択的なポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)やポリピロールの電解重合、酸化亜鉛の導入に成功した。また、疎水鎖の側鎖液晶メソゲンに燕尾型の置換基を有するペリレンジイミド(PDI)を導入したブロック共重合体を合成し、マイクロ相分離構造の形成について検討した。側鎖リンカー部にジシロキサンユニットを導入することで等方相転移点を熱処理可能な温度域まで低下させ、体積分率の観点から疎水鎖の重合度を適正化することによって、垂直

配向シリンダー型のマイクロ相分離構造の形成に成功した。分光学的測定から、PDI は強くスタックしており、ホッピングによる電荷輸送に適した分子配列を有していることが示唆された。

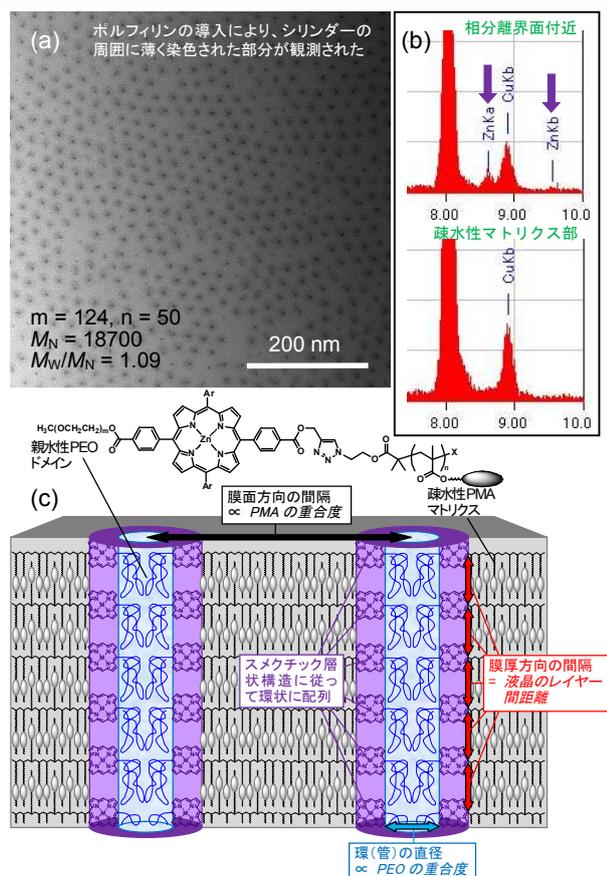


図 1 親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体のマイクロ相分離薄膜: (a) 薄膜のTEM像(RuO₄染色), (b) 無染色薄膜のSTEM-EDX観察における、相分離界面および疎水性マトリクス部のEDXプロファイル, (c) 薄膜中での分子配列の模式図

(2) 詳細

研究テーマ A 「ブロック共重合体の分子構造の最適化」

相分離界面に集積化されたポルフィリン間での高効率励起エネルギー移動を達成するために、ポルフィリン周りの分子構造およびブロック共重合体の重合度、側鎖長について最適化を行った。

本研究のブロック共重合体の疎水性液晶鎖は、薄膜中で基板に対してメソゲンが垂直に配向したスメクチック液晶相を示す。疎水鎖の側鎖リンカー部の長さを変化させれば、層間距離が変化するため、シリンダー界面に集積化されたポルフィリン間の相対距離を制御することができる。リンカー部の炭素数が5以上の範囲では、炭素数の減少に伴って層間距離は3.7から2.8nmまで直線的に減少した。ポルフィリンからの発光に関して時間分解蛍光測定を行ったところ、ポルフィリン周りの分子構造に変化はないことから、溶液中ではリンカー長に関わりなく一成分で同じ2.3 nsの蛍光寿命を与えたのに対して、薄膜中では新たに1.1 nsと300 ps程

度まで短寿命化した 2 成分が現れ、リンカー長の減少に伴ってこれらの成分の寄与が増大することが判った。このことは、ポルフィリンがシリンダー界面に環状に近い形で集積化されていることを裏付けるものであり、これら 2 つの成分はそれぞれ環状構造内部、およびシリンダーに沿って並んだ環状構造間での励起エネルギー移動に基づくものと考えられる。

ポルフィリンと親・疎水鎖の連結部をエステル基からエーテル基に変更したところ、溶液中ではほとんど変化が見られなかったのに対して、薄膜中では 2 つの寿命成分とも顕著な短寿命化が観測された。エステル基からエーテル基に単純化することによってポルフィリンの配列の乱れが低減され、エネルギー移動効率が向上したものと考えられる。さらに、親・疎水鎖ともにエーテル基で連結した共重合体について側鎖長を短縮したところ、短寿命成分から推算されるエネルギー移動時定数は 4.6 ps まで向上した。紅色光合成細菌の LH2 などの天然の光捕集アンテナに比べれば未だ 1 桁程度遅いものの、それに迫る高速な励起エネルギー移動経路がマイクロ相分離薄膜中に形成されていることが明らかとなった。

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、軸配位により精密に配向方向を制御されて会合構造を形成している。上述の共重合体では、いずれもポルフィリンユニットは主鎖に対して単結合周りに自由回転できることから、配向方向を精密に制御することは困難である。さらに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会合状態と配向方向をコントロールする必要がある。そこで、1,2,3-トリアゾールをポルフィリンの直近に導入した共重合体を Click 反応により合成した。紫外可視吸収スペクトルにおいて、マイクロ相分離構造形成に伴って Soret 帯の分裂が確認され、中心亜鉛への軸配位によるスリップスタック構造の形成が示唆された。溶液中での蛍光寿命は僅かに短寿命化するものの一成分であるのに対して、薄膜中では二成分となり、相分離構造の形成に伴って長短両寿命成分とも顕著な短寿命化が観測された。短寿命成分から算出される時定数は 179 ps に達し、軸配位を持たない共重合体に対して約 2.5 倍に向上した。

研究テーマ B 「膜外アンテナを模した光捕集アンテナ薄膜の作製とデバイス化」

ITO 基板上にポルフィリンを連結点に導入した直鎖状ブロック共重合体の薄膜を作製し、ヨウ素/アセトニトリル電解液中で光電流応答を測定したところ、数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の光電流応答が観測された。光電流の膜厚依存性を調べたところ、200nm 以上の範囲まで膜厚に対して光電流量が単調増加する傾向が認められた(図 2)。膜厚方向のポルフィリン環状構造間の距離は 3.7nm であり、電子がホッピングによって伝導するのは困難であることから、励起エネルギーが電極表面付近のポルフィリンまで移動した後に、シリンダー内部を拡散してきたヨウ素との間で電荷分離したものと考えられ、ポルフィリンを相分離界面に高密度集積化した構造が集光アンテナとして機能していることが示唆された。

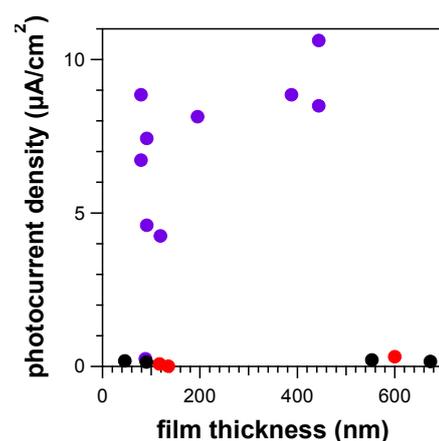


図 2 光電流値の膜厚依存性: 428 nm 単色光照射 ($2.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 1 M LiI, 26 mM $\text{I}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液中, -500 mV vs Ag/AgCl. 連結点にポルフィリンを有する BCP (紫), ポルフィリンを持たない BCP (黒) と ZnTPP とのブレンド (赤) 薄膜

ヨウ素電解液中で有意な光電流応答が確認されたことから、一般的な色素増感太陽電池の作製法に基づいて、多孔質 TiO₂ を塗布した基板をブロック共重合体の溶液に浸漬・吸着させた電極を用いてデバイスを作製した。I-V 特性を評価したところ 1.35% の変換効率を示し、熱処理によるナノ構造の規則性の向上に伴って 2~4 倍程度まで変換効率が向上することが判った(図 3)。浸漬した溶液の濃度が非常に薄いため、表面に吸着した色素量は少ないものと考えられる。各シリンダーは独立した電池系とみなすことができるため、疎水鎖の重合度を低減することによってシリンダー間距離を短縮し、液晶側鎖を短縮することによって薄膜中のポルフィリン密度を増加させ、さらに膜厚を厚くすることによって集光に寄与するポルフィリンユニットの数を増加させることができれば、さらに変換効率が向上するものと期待される。

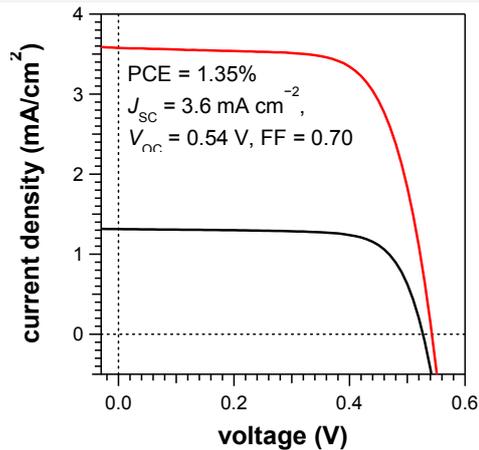


図 3 ポルフィリンを有する BCP を色素層に用いた色素増感太陽電池の I-V 特性 熱処理前(黒)および後(赤)の薄膜

研究テーマ C 「構造明確な電荷輸送経路を持つ光電変換層の作製」

初期のブロック共重合体では、親水性シリンダー部分と疎水性液晶マトリクス部分は絶縁体であるため光電変換機能に寄与しないことから、これらのドメインを電荷輸送経路として利用する手法の開発を行った。

親水鎖の PEO は、ナノスケールの空間に閉じ込められることによって融点が低下するため、常温で液体状態であることから、シリンダードメインを通じてイオンや低分子を透過することができる。ITO 基板上に相分離薄膜を作製し、これを作用極として 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)やピロールを定電流電解したところ、シリンダードメインで選択的に重合し、PEDOT またはポリピロールのナノピラーが生成することを確認した(図 4a)。

相分離薄膜をジエチル亜鉛/トルエン溶液に浸漬した後、気相中の水分と反応させることによって、シリンダードメインに酸化亜鉛を選択的にドーピングできることを見出した(図 4b)。また、ジエチル亜鉛溶液に薄膜を翳すことによって、気相中でドーピングすることもできる。前者の溶液法では薄膜表面側から、後者の気相法では基板側からドーピングされることから、順型と逆型のデバイスを作製する際に適したドーピング法を選択できる。また、親水性のオリゴエチレンオキシドを導入したポルフィリンやフラレンのような低分子や、水溶

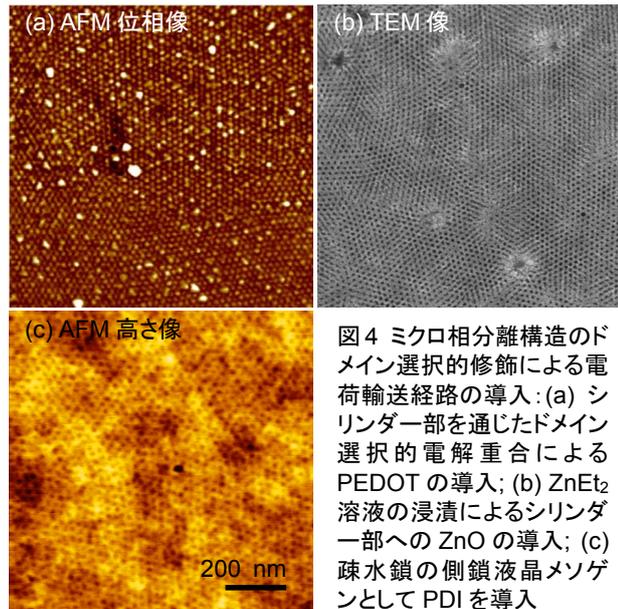


図 4 ミクロ相分離構造のドメイン選択的修飾による電荷輸送経路の導入: (a) シリンダー部を通じたドメイン選択的電解重合による PEDOT の導入; (b) ZnEt₂ 溶液の浸漬によるシリンダー部への ZnO の導入; (c) 疎水鎖の側鎖液晶メソゲンとして PDI を導入

性のスルホン酸側鎖を有するポリフェニレンビニレン(PPV)やPEDOT:PSSなどの共役高分子を単純にブレンドし、混合製膜することによっても、選択的にシリンダードメインに導入できることも確認した。これらの薄膜ではいずれも明確な蛍光消光が観測されたことから、シリンダードメインに導入した電子供与体や電子受容体との間で効率よく電荷分離が起こることが示唆された。

一方、疎水性ドメインについては、液晶メソゲンとして半導体液晶分子を導入することによって、電荷輸送能の付与を試みた。長鎖の燕尾型のアルキル基を導入した PDI を、アルキル基を介して側鎖に導入した疎水鎖は、200℃以下でサーモトロピック液晶相を示さなかったため、リンカー部にジシロキサンユニットを導入したところ、熱処理可能な温度域まで液晶相転移点が低下することを見出した。ペリレンジイミドを導入したモノマーユニットは分子量が大きいため、疎水鎖の体積分率の観点から従来型のものに比べ低い重合度に抑える必要がある。疎水鎖の重合度について検討したところ、46 量体以下のものでは非常に高い規則性で六方に配列したドットパターンが観測されたことから、疎水鎖の体積分率を低減することによって、容易に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を形成できることが明らかとなった(図 4c)。薄膜の紫外可視吸収スペクトルにおいて 0-1 バンドの吸光度が相対的に増大したこと、さらに蛍光スペクトルにおいて強いエキシマー発光が観測されたことから、PDI が強くスタックした構造体が形成されていることが示唆され、ホッピングによる電荷輸送に適した分子配列を取っていることが判った。

以上のように、シリンダードメインとマトリクスドメインに電荷輸送経路を導入する手法として幾つかの方法を確立しつつある。現在これらの方法を応用し、有機薄膜太陽電池デバイスの作製を検討している。

研究テーマ D「塗布法によるペロブスカイト太陽電池の作製」

本研究領域に参画する研究者は、研究総括の指導の下、平成 25 年度より、さきがけ成果結集プロジェクト「ペロブスカイトを用いた高効率有機-無機ハイブリッド太陽電池の創製と機構解明」に取り組んだ。ペロブスカイト型太陽電池は、新たな高効率太陽電池として平成 25 年に大きく注目され、高効率化の機構解明が急務となっており、本研究領域で特別に取り組んだ。

ペロブスカイト太陽電池を安定的に自作する基盤を確立するため、既報の太陽電池デバイスの作製法に基づき、梅山研究者と連携して再現実験を行った。コンパクト層、ポーラス層、ペロブスカイト層それぞれについて詳細な製膜条件を検討した結果、水分の影響が最も大きいことを突き止め、安定的に 10%以上の変換効率を与えるデバイスを作製する方法を確立した。併せて、マイクロ相分離構造を有する正孔輸送層の作製に取り組み、トリフェニルアミンを疎水鎖の側鎖に導入した両親媒性ブロック共重合体を合成し、マイクロ相分離構造の発現を確認した。

3. 今後の展開

完全垂直配向したシリンダー型のマイクロ相分離界面をテンプレートとして、ポルフィリンを高密度集積化し、光捕集アンテナに適した環状構造を形成させる手法については一定の成果が得られており、励起エネルギー移動速度を向上させる方向性についても多くの知見が得られ

た。ポルフィリンの環状配列については、同様の金属錯体において亜鉛を重金属に置換することによって、斜入射小角 X 線散乱の回折パターンから環状構造体がスメクチックレイヤー間距離と一致した間隔をもって配列している根拠を得つつあり、本研究のターゲットである紅色光合成細菌の光捕集アンテナを模倣した構造が形成されていることを近々に実証できるものと考えている。

また、予備的に作製した色素増感太陽電池において有意な変換効率を示したことから、さきがけ研究で提案した光捕集アンテナ薄膜が光電変換デバイスとして展開できる可能性が示された。今後、膜厚を含めたデバイス構造を最適化することによって、変換効率の向上を目指す予定である。電解液を用いない有機薄膜太陽電池系として提案した、膜外にアンテナ構造を有するデバイスや、構造明確な電荷輸送経路を持つ光電変換層を有するデバイスについては、構造形成に成功した段階であり、得られる変換効率については未知数である。すでにデバイス化のための研究環境はほぼ整っており、今後デバイスとしての構造最適化を進める予定である。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

光捕集アンテナ構造を作製する技術、シリンダー部とマトリクス部に電荷輸送経路を構築する技術など、デバイス化に向けた要素技術は整いつつあるが、実際にデバイスを作製する部分に関しては、予備的に作製した色素増感太陽電池で有意な変換効率を得られた程度で、当初の研究目的を達成できていないのが現状である。今後、研究期間内に完了できなかった色素増感系と有機薄膜系のデバイス作製について研究を継続し、光合成細菌の光捕集機構に倣った新奇な光電変換デバイスの開発を進めてゆく予定である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. H. Higashiura, J. R. Miller, S. Asaoka, "Synthesis of amphiphilic block copolymers composed of hydrophobic poly(3-decylthiophene) and hydrophilic poly(ethylene oxide) segments." *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 37, 413-6 (2012).
2. T. Tanaka, T. Yorisue, H. Hanahata, M. Komura, H. Yoshida, S. Asaoka, "Polystyrene-polysiloxane diblock copolymer having liquid crystalline side chains." *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 37, 417-20 (2012).
3. H. Komiyama, R. Sakai, S. Hadano, S. Asaoka, K. Kamata, T. Iyoda, M. Komura, T. Yamada,

H. Yoshida. "Enormously Wide Range Cylinder Phase of Liquid Crystalline PEO-*b*-PMA(Az) Block Copolymer." *Macromolecules*, 47, 1777-82 (2014).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 浅岡定幸, 「高配向ナノ相分離構造の精密分子設計と光機能材料への展開」, 1BIL08, 第23回ポリマー材料フォーラム, 奈良, 2014年11月6日.
2. 浅岡定幸, 青谷正嗣, 山田駿介, 秋元源祐, 大隣雅俊, 渡邊祐樹, 小村元憲, 吉田博久, 「高配向ナノ相分離構造の精密分子設計と光機能性材料への展開」, 3I10, 第61回高分子討論会, 名古屋, 2012年9月21日.
3. S. Asaoka, M. Aotani, S. Yamada, G. Akimoto, M. Otonari, Y. Watanabe, M. Komura, H. Yoshida, "Regiospecific Accumulation of Organic Pigments in Highly Ordered Phase Segregated Nanostructure", The 5th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, Kusatsu, Japan, 2012. 6. 23.
4. S. Asaoka, M. Aotani, S. Yamada, G. Akimoto, M. Takahashi, T. Tokuoka, "Highly ordered porphyrin arrays accumulated on cylindrical phase segregation interface in liquid crystalline amphiphilic block copolymer thin film", 9th SPSJ International Polymer Conference, Kobe, Japan, 2012. 12. 12.