

# CNCおよびPDMDAACを下層として作製したフラーレン混合系薄膜の表面特性と光電気化学反応

由利春樹\*・日野和之\*<sup>†</sup>

\*愛知教育大学教育学部 愛知県刈谷市井ヶ谷町広沢1 (〒448-8542)

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: khino@aucecc.aichi-edu.ac.jp

(2023年2月21日受付, 2023年6月26日受理)

## 要 旨

ステアリン酸、フラーレン-ステアリン酸混合系、硫酸化フラーレンのLB薄膜を作製した。これらアニオン性分子とハイブリッド膜を作製するために、カチオン性高分子のうち、剛性をもつCNC-Cationicと柔性をもつPDMDAACを組み合わせた。膜厚測定では、水層に高分子を加えることで基板表面の平滑性が失われることがわかった。一方、硫酸化フラーレンを用いた場合には、フラーレン骨格同士で二次元的集合が生じるとともに、硫酸基部分は均一に基板に吸着していることが予想された。電気化学測定において、ITO基板の表面反応に由来する光電流密度の増加が確認できた。この増加は、未転写のITO基板の場合と比較して硫酸化フラーレン/Milli-Q水では約30倍、ステアリン酸/CNCでは約3倍であり、電子移動の促進におけるこれらの物質の優位性が示された。一方で、硫酸化フラーレン/CNCでは約10倍に留まる。フラーレンの電子受容性を活かすためには、その分散の仕方や積層の順序が重要となることが明らかとなった。

キーワード：硫酸化フラーレン、CNC、LB膜、光電気化学反応、電子受容性

## 1. 緒 言

フラーレン (C<sub>60</sub>) は分子全体に共役系が広がり、球状骨格をもった分子であるため、優れた電子受容性を示す<sup>1)</sup>。しかし、強いπ-π相互作用により凝集体を形成し<sup>2)</sup>、その特性の発現が阻害されてしまう。凝集性を克服するアプローチとしては、脂肪酸などの両親媒性分子にフラーレンを混合させる手法と<sup>3-7)</sup>、疎水性のフラーレンに親水基を導入して両親媒性分子とする手法がある<sup>8-12)</sup>。いずれも、フラーレンを含む薄膜の作製によって二次元的なフラーレンの分散を試みている。当研究室では、水層にNaOHを加えて、酸解離を促進し、親水性を上げることで滴下試料の水面への吸着を高める手法について検討してきたが、ほかの添加物については検討していなかった。

そこで、アニオン性滴下分子との相互作用や高分子による薄膜への新たな特性の付与などを期待して、以下の二種類のカチオン性高分子を新たに導入した。

Cellulose nanocrystals (CNCs) は、高いアスペクト比、5~50 nmの直径、100~500 nmの長さをもつ結晶性の高分子である<sup>13-15)</sup>。ここで用いたCNC-Cationicはセルロースのヒドロキシ基の一部を第四級アンモニウム基に置換したカチオン性CNCである。

次に用いたPoly-dimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) は、カチオン性高分子電解質である<sup>16,17)</sup>。これらは、CNCが結晶性で剛性であるのに対してPDMDAACは非結晶性で柔性であるなど、高分子としての特性が異なっている。

本研究では、膜転写の最適条件が確立されているステアリ

ン酸、フラーレン-ステアリン酸混合系、*N*-(6-hydroxyhexyl) fulleropyrrolidine-*O*-sulfonic acid (sulfated fullerene, 硫酸化フラーレン) を滴下試料として (Fig. 1), 水層にMilli-Q水, NaOHaq, CNCaq, PDMDAACaqをそれぞれ使用し (Fig. 2), π-A等温曲線の測定, Langmuir-Brodgett (LB) 膜の膜厚測定お

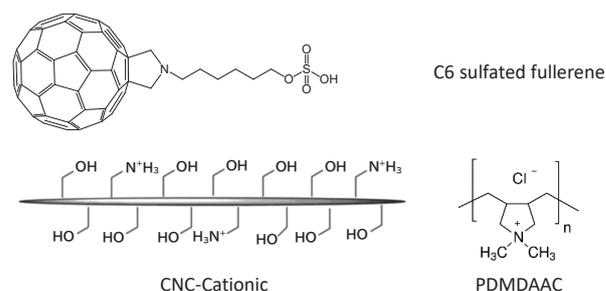


Fig. 1 Structural formulas of C6 sulfated fullerene, CNC-Cationic and PDMDAAC.

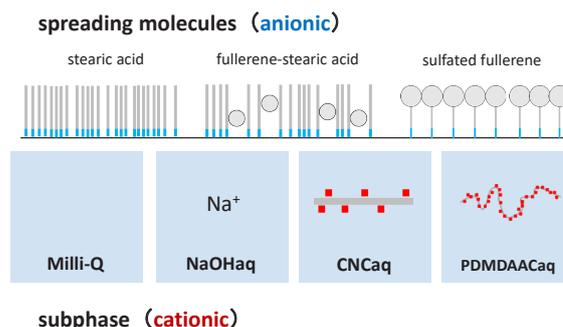


Fig. 2 A schematic of the spreading molecules and the subphases.

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/