

《様式B》

研究テーマ 「 ナノ空間を活用した蓄エネルギー材料の開発 」

研究責任者 所属機関名 名古屋大学 大学院工学研究科

官職又は役職 准教授

氏 名 小山 剛史 メールアドレス koyama@nuap.nagoya-u.ac.jp

(平成 27 年度募集) 第 28 回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

キャリアドーピングされ、かつ折れ曲がりのない共役系高分子を合成するため、カーボンナノチューブ内でのハロゲン化オリゴチオフェンの縮合反応を試みた。この反応により、共役系高分子であるポリチオフェンが合成されるだけでなく、高い電気陰性度をもつハロゲンが生成することにより、高分子の化学的なキャリアドーピングが期待できる。具体的には、一次元的にチオフェンの重合が進む部位（チオフェン環 2 位と 5 位）がハロゲン置換されたハロゲン化オリゴチオフェンとして、5,5"-ジブromo-2,2':5,2"-ターチオフェン（図 1；以下、Br₂-3T と表記する）を前駆体として用い、単層カーボンナノチューブ（以下、SWNT と表記する）内での縮合反応について調べた。

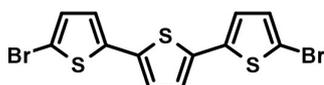


図 1 Br₂-3T の構造

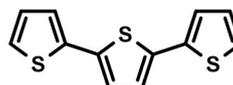


図 2 3T の構造

気相反応法を用いて SWNT へ前駆体 Br₂-3T を内包させ、その後、より高温に加熱することによって縮合反応を起こした。得られた試料のラマン散乱スペクトル測定から、 α -セキシチオフェン（6T）あるいはその Br 置換体（Br₂-6T）の生成が示唆された。光吸収スペクトル測定から、6T（Br₂-6T）分子の生成が支持され、さらにこの分子がイオン（一価カチオン）化していることが示唆された。ハロゲン置換されていない 3T（図 2）を用いて作製された試料との比較から、このイオン化には、縮合反応によって生じた Br がドーパントとして関与している可能性が示された。

本研究によって、加熱のみによって単一種類の分子からキャリアドーピングされた共役系高分子を SWNT 内に合成できることが示唆された。この合成法およびその生成物は高分子科学に高いインパクトをもたらすことが予想される。我々は、本研究について既に学会などにおいて発表し[1,2]、学術論文としても発表した[3]。

2. 実施内容および成果の説明

(1) 背景と目的

キャリアドーピングされた導電性高分子は高い電気伝導性を示す。構造のやわらかさもあり、キャリアドーピングされた導電性高分子はフレキシブルな透明電極材料として応用が期待されている。主鎖上の π 電子が導電性高分子の伝導を担っており、 π 共役が発達しているほど、主鎖上の一次元伝導性が高い。そのため、主鎖の折れ曲がりやねじれが抑制されていることが伝導の面から好ましい。しかしながら、高分子が自由に動ける状態におかれていると、熱力学的な観点から、直線的でねじれない構造は安定ではない。これを解決するために、一次元的な囲いの中で導電性高分子を合成することが注目されている。これまでに、代表的な導電性高分子であるポリチオフェンの合成について、一次元的な囲いを用いた報告がある。

例えば、かさ高い官能基をチオフェン前駆体に結合し、縮合させる方法がある[4]。この方法では、官能基に包まれるようにして、チオフェン前駆体が一次元的かつ隣り合うチオフェン環が同一平面内に並ぶように、縮合反応が進む。さらに、 FeCl_3 を用いた化学ドーピングによって、ポリチオフェンのキャリアドーピングが示されている[4]。一方、SWNT内で6Tを一次元的に熱縮合させる方法も報告されている[5]。(SWNT内でのペリレンの縮合によるクアテリレン[6]やグラフェンナノリボン[7]の合成なども行われており、SWNTを用いた内包分子の一次元的縮合は広く行われるようになってきている。)この報告では、イオン液体を用いた電気化学ドーピングによって、SWNT越しでもポリチオフェンのキャリアドーピングが起こることが示唆されている[5]。

さて、上記の一次元的な囲いを用いたポリチオフェンの一次元的な合成例では、ポリチオフェンのキャリアドーピングのために、化学あるいは電気化学ドーピングが必要である。これに対し、合成と同時に自発的にキャリアドーピングが起こることが可能であれば、ドーピング操作を省くことができるため、手間および費用の面で低コストである。

本研究では、一種類の前駆体分子とカーボンナノチューブを用い、加熱のみによって、キャリアドーピングされた導電性高分子の合成を試みる。この目的を達成するため、縮合によってポリチオフェンおよびハロゲンが生成するハロゲン化オリゴチオフェンに注目した[1-3]。ハロゲンは高い電気陰性度をもつため、高分子の化学ドーピングが期待される。実際、ハロゲンによるポリチオフェンの正キャリアドーピング(カチオン化)が知られている[8]。本研究では、一次元的にチオフェンの縮合が起こる部位(チオフェン環2位と5位)がハロゲン置換されたハロゲン化オリゴチオフェンとして、図1の構造をもつ $\text{Br}_2\text{-3T}$ を用い、SWNT内での縮合反応を試みた。

(2) 実験

試料作製の手順は次の通りである。平均直径 1.0 nm の SWNT の薄膜を吸引ろ過法により作製し、石英基板上に転写した。この SWNT 薄膜/石英基板を Br₂-3T 粉末とともにガラス管に真空封じし (10⁻⁵ Torr)、電気炉内で 160°C に加熱した。加熱後、SWNT 薄膜/石英基板を取り出し、トルエンを用いて SWNT 外および基板上に付着した余剰の Br₂-3T 分子を除去した。続いて、SWNT 中の Br₂-3T 分子の縮合反応を起こすため、上の SWNT 薄膜/石英基板をガラス管に真空封じし (10⁻⁵ Torr)、電気炉内で 265°C に加熱した。比較試料として、Br 置換されていない 3T (図 2) の粉末を用いた試料も作製した。

(3) 結果と考察

得られた試料のラマン散乱スペクトル測定から、チオフェン環の C=C の対称、逆対称伸縮モードに帰属されるピークが、それぞれ 1462 cm⁻¹ と 1506 cm⁻¹ に位置する結果が得られた。これらのピーク位置は、6T において対応する振動モードの振動数 (それぞれ 1460 cm⁻¹ と 1507 cm⁻¹[9]) と近く、6T (Br₂-6T) 分子の生成が示唆された。さらに、信号強度としては弱いですが、より重合度の高いチオフェン多量体のラマンピークも観測されており、6T より長くチオフェン環が縮合した分子の生成も示唆された。

光吸収スペクトル測定から、SWNT の吸収に加え、2.6 eV に新たな吸収帯が現れる結果が得られた。この吸収帯は、Br₂-3T の吸収 (3.2 eV) より低エネルギーに位置しており、縮合反応に伴うπ共役の拡張による遷移エネルギーの低下によって説明される。実際、SWNT との相互作用による低エネルギーシフト[10,11]を考慮すると、2.6 eV の吸収帯は 6T の吸収帯 (2.8 eV) と一致する。この結果は、6T (Br₂-6T) 分子の生成を支持する。光吸収スペクトルにおけるさらに重要な特徴は、近赤外光領域のおよそ 0.7 eV および 1.5 eV に吸収帯が出現することである。これらの吸収帯のエネルギー位置は、6T の一価カチオンの吸収ピーク (~0.9 eV と ~1.6 eV[12]) とおおよそ一致するため、生成した 6T (Br₂-6T) 分子がイオン化していることが示唆される。一方、3T を用いて作製された比較試料には、近赤外光領域に吸収帯が観測されなかった。これらの結果から、Br₂-3T を用いて作製された試料における 6T (Br₂-6T) 分子のイオン化には、縮合反応によって生じた Br がドーパントとして関与している可能性が示された。

(4) まとめ

本研究では、加熱のみによって単一種類の分子からキャリアドーパされた共役系高分子を SWNT 内に合成できることが示唆された。しかしながら、光吸収スペクトルから見積もられるキャリアドーピングレベルは数%である。この原因として、ドーパントとしてはたらく Br が SWNT から抜け出ていることがあげられる (データは省略)。共

役系高分子に高い伝導性を付与するためには、SWNT 内に保持されるドーパントが多いことが望ましい。そのため、より重いハロゲン元素であるヨウ素に注目し、ヨウ素置換されたハロゲン化オリゴチオフエンを用いた合成について、今後研究を進めていきたい。

謝辞

本研究は、佐々木淳、岸田英夫、安坂幸師、齋藤弥八、吉田幸大、齋藤軍治、各氏との共同研究です。ここに記して感謝を申し上げます。

REFERENCES

- [1] M. Sasaki, T. Koyama, H. Kishida, Y. Yoshida, and G. Saito, The 50th FNTG General Symposium, 3P-24 (2016).
- [2] 佐々木淳, 小山 剛史, 岸田英夫, 吉田幸大, 齋藤軍治, 第7回分子アーキテクトニクス研究会, T12 (2016).
- [3] M. Sasaki, T. Koyama, H. Kishida, K. Asaka, Y. Saito, Y. Yoshida, and G. Saito, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1702 (2017).
- [4] Y. Ie, A. Han, T. Otsubo, and Y. Aso, *Chem. Commun.* 2009, 3020.
- [5] K. Miyaura, Y. Miyata, R. Kitaura, and H. Shinohara, The 45th FNTG General Symposium, 1-12 (2013).
- [6] T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida, and A. Nakamura, *J. Phys. Chem. C* **118**, 21671 (2014).
- [7] A. V. Talyzin, I. V. Anoshkin, A. V. Krasheninnikov, R. M. Nieminen, A. G. Nasibulin, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, *Nano Lett.* **11**, 4352 (2011).
- [8] Y. Cao, D. Guo, M. Pang, and R. Qian, *Synth. Met.* **18**, 189 (1987).
- [9] Y. Furukawa, M. Akimoto, and I. Harada, *Synth. Met.* **18**, 151 (1987).
- [10] K. Yanagi, K. Iakoubovskii, H. Matsui, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Miyata, Y. Maniwa, S. Kazaoui, N. Minami, and H. Kataura, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4992 (2007).
- [11] K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, *Adv. Mater.* **18**, 437 (2006).
- [12] G. Horowitz, A. Yassar, and H. J. von Bardeleben, *Synth. Met.* **62**, 245 (1994).