

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 29 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550146

研究課題名(和文) ナノ構造制御による多環縮合系パイ共役の高密度化と高電子伝導性材料への展開

研究課題名(英文) Nano structure based polycyclic pi electron conjugated materials

研究代表者

岸岡 真也 (Kishioka, Shinya)

群馬大学・教育学部・准教授

研究者番号：30324007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：電解重合により生成する導電性高分子は多環縮合系パイ共役構造をとることが期待される。その配列が線形にかつ高密度化した場合に予想されるような優れた物性の実現に近づけるために(i)電解重合に用いる電極材料の品質向上(ii)電解重合に用いる単量体の構造についての検討(iii)電解重合生成物の構造と形態の評価の検討を行った。

研究成果の概要(英文)：Conducting polymers constructed by electrochemical reactions are expected to show further noble properties with long-conjugated structures. To access such superior characteristics the following points were investigated: (i) evaporating system for the electrode substrate using electrode reactions, (ii) monomer materials for the electropolymerization and (iii) structure and morphology estimations of electropolymerized products.

研究分野：化学

キーワード：電気化学 表面・界面 電解重合

## 1. 研究開始当初の背景

ピロール、チオフェン、アニリンなどの誘導体のような芳香環を持つ有機化合物の電極反応での電解重合により生成する導電性高分子は、多環縮合系パイ共役構造をとることが期待される。しかしながら従来の研究では生成物の形態を適切に制御することは容易ではなく、例えばその配列が線形にかつ高密度化した場合に予想されるような優れた物性が実現されているとは一般的にはいい難い状況であった。

## 2. 研究の目的

電解重合により生成する導電性高分子化合物が本来持ちうるような物性を発揮するような状態の実現に近づけるための方策として、(i) 単結晶電極の使用による電解重合に用いる電極材料の品質向上 (ii) 電解重合に用いる芳香族有機化合物の単量体 (モノマー) の構造についての検討 (iii) 電解重合生成物の構造と形態の評価方法の検討 を行うことを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (i) 電極についての検討

へき開したマイカ上に真空蒸着した金薄膜は基板加熱などの製膜条件や製膜後のアニール処理などの条件を整えることで大部分が(111)配向した原子平滑面を有するステップテラス構造を示すことが知られている。申請者はカンタル線を巻いて自作した基板加熱ユニットを真空チャンバー内に設置することにより実現してきたが、自作の基板加熱ユニットは十数回の使用でカンタル線の断線が起こるといった耐久性についての問題点があり、カンタル線を巻きなおすなどの再生を行う必要があった。自作の基板加熱ユニットを市販の基板加熱ユニットに置き換えることで長期にわたり安定に Au(111)電極を作製することを試みた。

### (ii) 電解重合のモノマーに関する検討

アニリン誘導体は強酸性水溶液中で電極反応により酸化的に重合して導電性高分子であるポリアニリンを生成する。特にアミノ基の隣接部位(オルト位)に第二のアミノ基を持つ芳香族ジアミン類はラダー構造を持つ伝導性ポリマーを生成することが既に知られており、単結晶電極上での電解重合を行うことで多環縮合系パイ共役構造をとることが期待される。本課題では、電解重合のための単量体として一つの分子の中に既にラダー構造を有し、更に電解重合可能な隣接する二つのアミノ基を持つ 2,3-ジアミノフェナジンに着目することとした。

### (iii) 電解重合生成物の構造と形態の評価

X線光電子分光法(XPS)および走査プローブ顕微鏡(SPM)観察により、生成したポリマーの構造と表面観察を試みた。

## 4. 研究成果

### (i) 電極についての検討

真空蒸着用チャンバー内に設置した自作の基板加熱ユニットは耐久性が低く、十数回の使用で断線し再生する必要があった。自作基板加熱ユニットを市販の基板加熱ユニットに置き換えることで長期にわたり安定に真空蒸着装置が作動するようになり Au(111)電極を作製することが可能となった。

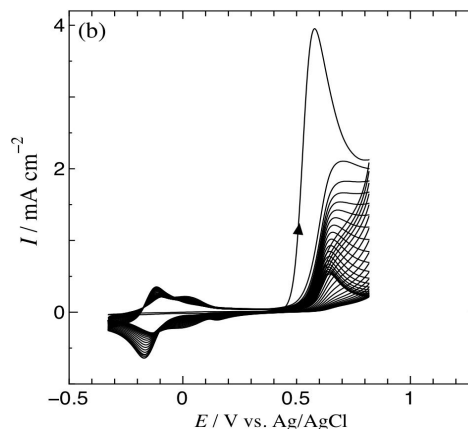


図1 10 mM oPD の 0.1 M 硫酸水溶液中での Au(111)での多重掃引ボルタモグラム。

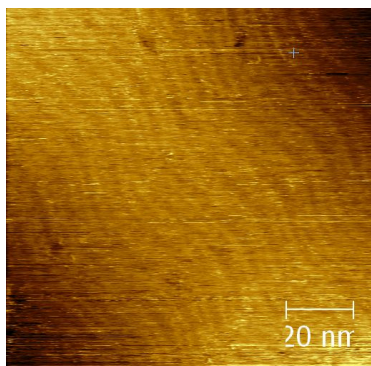


図2 Au(111)のSTM像.

(ii)電解重合のモノマーに関する検討

o-フェニレンジアミン(oPD)のAu(111)での電極反応を検討したところ、従来、一般的に用いられてきた炭素系の電極や金多結晶の場合とは全く異なり、極めて明瞭な酸化ピークを現れることを見出した(図1)。またAu(111)上で多重掃引を行い作製した電解重合生成物は従来見出されている電解重合による高分子薄膜よりも、酸素還元反応に対して著しい触媒活性を示すことが明らかとなった。また2,3-ジアミノフェナジン(図1)以外でもoPDの類縁体として更に三番目の官能基として水酸基、メチル基、ニトロ基を持つモノマーについてのAu(111)上での酸化還元挙動および電解重合生成物の酸素との反応性について検討を行った。

(iii)電解重合生成物の構造と形態の評価

Au(111)電極上で多重掃引を行うことで作製した電解重合生成物の構造をXPS測定から評価したところ、分子間での結合の形成の増加を示す結果が得られた。SPMでの表面観察については、現有装置でのSTMとしての感度向上を試み、(i)で作製したAu(111)表面の大気中でのヘリングボーン構造を短時間ではあるが観察することに成功した(図2)。Au(111)表面での電解重合生成物の観察については、STMでの測定では一般的に大気中での観察では高バイアス低トンネル電流の条件を満たすことが必要であり、溶液

中でのEC-STM測定や高分解能FM-AFMの適用など今後も継続して検討を続ける必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文](計4件)(全て査読あり)

1. Shin-ya Kishioka, Redox properties of 2,3-diaminophenazine and its electropolymerized product in aqueous and acetonitrile solutions, *Electrochemistry*, 81, 343-346 (2013).

2. Shin-ya Kishioka, Redox properties and catalytic activity for oxygen reduction reaction of electropolymerized aromatic diamines, *ECS Transactions*, 50(36), 57-62 (2013).

3. Shinya Kishioka, William R. Heineman, Electrochemical liquid phase deposition, *Thin Solid Films*, 548C, 349-353 (2013).

4. Shinya Kishioka, Highly Oriented Gold Electrode with Optical Transparency Fabricated by Template-stripped Technique, *Analytical Sciences*, 30, 431-434 (2014).

[学会発表](計6件)

1. 岸岡真也, 大園裕也, 亀倉優祐, 渡邊庄元, ジアミノフェナジン及びその電解重合生成物の酸化還元特性 電気化学会第79回大会 アクトシティ浜松 2012年3月31日(土)

2. Shinya Kishioka, Redox properties and catalytic activity for oxygen reduction reaction of

electro-polymerized aromatic diamines 222nd  
ECS Meeting - Honolulu, Hawaii 2012 10  
October Wednesday

3. 岸岡真也, 大園裕也, 亀倉優祐, 渡邊庄元, 芳香族ジアミンの電解重合とその酸素還元反応特性 電気化学会80周年記念大会 東北大学川内キャンパス 2013年3月29日(金)

4. 岸岡真也, 大園裕也, 渡邊庄元, 芳香族ジアミン類のAu(111)での電極反応と酸素還元反応への応用 2013年電気化学会秋季大会 東京工業大学大岡山キャンパス 2013年9月27日(金)

5. 岸岡真也, 大園裕也, 渡邊庄元, 松本 太, 高田 伶子, 鈴木 優季子, 芳香族ジアミン類のAu(111)での電解重合:構造と酸素還元触媒反応 電気化学会第81回大会 関西大学 2014年3月29日(土)

6. 岸岡真也, 大園裕也, 渡邊庄元, 松本 太, 高田 伶子, 鈴木 優季子, 芳香族ジアミン類縁体のAu(111)での電解重合:構造と酸素還元触媒反応 2014年電気化学会秋季大会 北海道大学高等教育推進機構  
2014年9月27日(土)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

岸岡真也 (Shinya Kishioka)  
群馬大学・教育学部・准教授  
研究者番号: 30324007

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし