

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 7 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350058

研究課題名(和文) POSS核 dendリマー設計による分子オーダーで相分離した機能性固体材料の開拓

研究課題名(英文) Development of Functional Solid-state Materials having Molecular-Ordered Phase-Separated Nanostructures by Designing of POSS-Core Dendrimers

研究代表者

中 建介 (Naka, Kensuke)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授

研究者番号：70227718

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子レベルの剛直なシリカ成分であるかご型シルセスキオキサン(POSS)の周囲に有機分岐鎖とその末端に積層もしくは凝集により高機能電子・光学特性が発現する機能性ユニットとしてイオン性液体ユニットまたは共役系ユニットを導入した革新的概念のPOSS核 dendリマーを合成した。これらを塗布するだけで、分子オーダーの微細な領域に置けるイオン性液体ネットワーク構造が形成し、高イオン伝導性および電気伝導性を発現する固体材料や共役系ユニット同士の非共有結合性相互作用を駆動力とした単一成分透明自立膜の創出に成功した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized imidazolium-terminated POSS-core poly(amidoamine)-dendrimers and found that domains similar to a imidazolium-typed ionic liquid formed in the cast films of the dendrimers. They showed high ionic and electronic conductivities. We also synthesized POSS-core dendrimers bearing -conjugated units on their terminal groups formed thermoplastic transparent free-standing films depending upon their spacer length at room temperature. These findings suggest that the POSS-core dendrimers are ideal candidates for the construction of ordered nano-sized network architectures for solid-state materials.

研究分野：高分子合成

キーワード：ナノ材料 自己組織化 超分子化学 分子性固体 有機導体

### 1. 研究開始当初の背景

ブロック共重合体を用いた自己組織化によるミクロ相分離を利用することで、10 nm オーダーに迫る微細な領域に置けるデザイン可能な高機能材料が生み出される。しかし、さらなる高機能化を目指した一桁低い1 nm オーダーの分子レベルでの高次構造制御は困難であり、新たな概念のブレークスルーが必要である。 dendリマーは、すでにそれ自身が共有結合によって三次元的に秩序化した高分子であり、これを単に配列させるだけで分子内・分子間空間が規則的に並んだ超構造体が自己組織化に依らず容易に構築できると期待できる。しかし、一般的な dendリマーは低世代ではその三次元構造が維持できず、 dendリマー構造を最大限に発揮させた材料は得られていない。

研究代表者はかご型シルセスキオキサン (POSS) を核とした dendリマーは周囲の有機分岐鎖部位は適度な運動性を有するものの、末端基のもぐり込みが通常の dendリマーよりも抑制され、低世代であっても球状構造を維持した理想的な dendリマー形態であるという知見を得ていた。そこで、本材料は界面構造をも自在に設計でき、かつこれまでの限界を越える1 nm オーダーの微細な領域における分子オーダー相分離構造がデザイン可能なこれまでにない概念の固体材料への展開も狙い得るという着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究は、分子レベルの剛直なシリカ成分であるかご型シルセスキオキサン (POSS) の周囲に有機分岐鎖とその末端に積層もしくは凝集により高機能電子・光学特性が発現する機能性ユニットを導入した POSS 核 dendリマーを合成し、自己組織化を主たる駆動力とせず、単にこれを配列させるだけで、剛直なシリカ成分により有機成分の空間的構造が保持され、末端基間の相互作用を駆動力として分子レベルの三次元的機能性ネットワークが構築させる。これより、これまでのブロック共重合体を用いた自己組織化によるミクロ相分離構造材料の限界を越える1 nm オーダーの微細な領域に置ける相分離構造の自在デザイン可能な革新的概念の機能性有機無機ハイブリッド dendリマー型固体材料創出を目的とする。

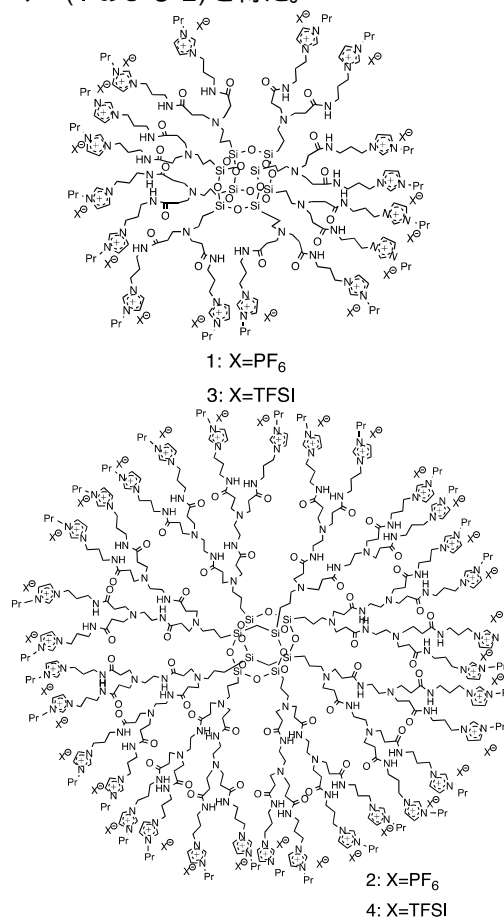
### 3. 研究の方法

POSS 核 dendリマー設計により1 nm オーダーの分子レベルの周期構造を形成させた革新的概念の有機無機ハイブリッド dendリマー型固体材料という新たな分野を確立するために、末端基にイオン伝導経路となるイミダゾリウム塩を有する POSS 核 dendリマーを設計合成し、熱特性およびイオン伝導性評価による構造最適化を行う。さらに、高性能電子

光学特性が発現する結晶性固体を分子レベルで形成させるために、イミダゾリウムカチオン末端 POSS 核 dendリマーへのアニオン交換法による機能分子ユニット導入法を確立し、有機共役分子であるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 混合原子価状態積層体を形成させた導電材料と、電子・光学機能が期待できる共役系ユニットを末端に用いた検討を行い、その結果のフィードバックと依頼測定または共同研究によるナノ構造評価により、目標に向けた適切な骨格の分子設計を行う。結晶性固体形成が効果的に達成できない場合でも、凝集状態を達成する事で高機能機電子/光学機能が発現できる分子設計を行う。

### 4. 研究成果

1) 末端基にイオン伝導経路となるイオン液体成分である *N*-プロピルイミダゾリウム臭素塩を末端に有する第1世代および第2世代ポリアミドアミン型 POSS 核 dendリマーを合成した。これらの対アニオンを PF<sub>6</sub><sup>-</sup>ヘイオン交換することで対応する POSS 核 dendリマー(1および2)を得た。



1 および 2 のみで構成される固体膜の広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行ったところ、散乱ベクトル ( $q$ ) = 15 nm<sup>-1</sup> 付近のハローピークとともに 10 nm<sup>-1</sup> 付近に小さなハローピークが観測された。これはイオン性液体であるブチルメチルイミダゾリウム PF<sub>6</sub> 塩の結果と類似しており、POSS 核 dendリマー固体膜中

にブチルメチルイミダゾリウム PF<sub>6</sub> 塩類似のドメインが存在することが示唆された。この  $q$  の値から面間隔 ( $d$ ) を求めることができる。測定温度を変化させて  $d$  の値の温度依存性を評価したところ、温度依存性が明確に屈折していることがわかった (図 1)。この屈折点の温度はガラス転移温度に一致していることから POSS 核 dendリマー固体膜中の主としてイミダゾリウム PF<sub>6</sub> 塩で構成される構造のガラス転移に起因した変化であると考えられる。

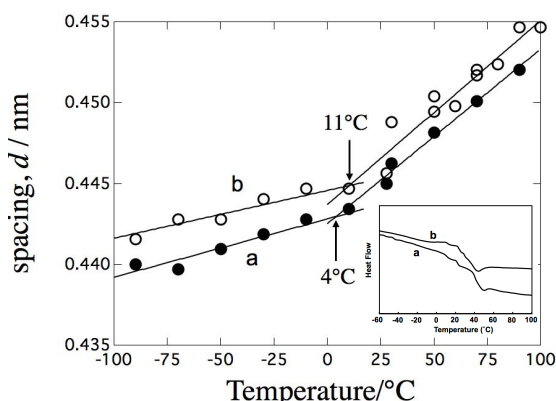


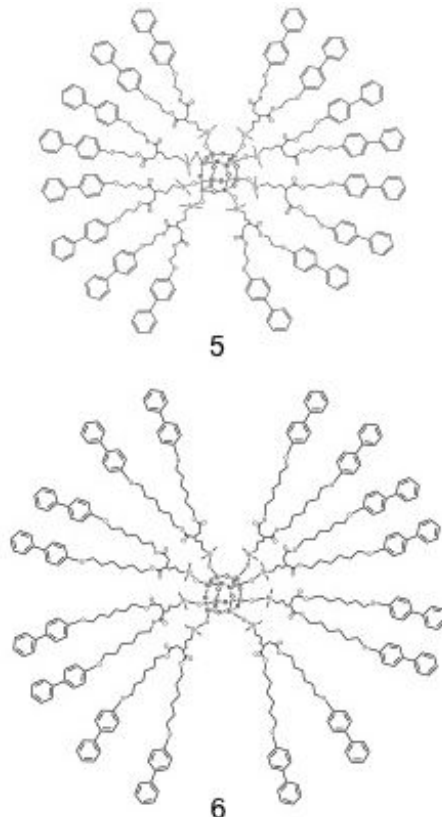
図 1 . 1 (a)および 2 (b)にける面間隔 ( $d$ )の温度依存変化および DSC 曲線

イミダゾリウム塩末端 POSS 核 dendリマーはリチウムイオン二次電池の電解質として利用できる。そこで、dendリマー水溶液に過剰のリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (LiTFSI) 水溶液を加え、生成する沈殿を蒸留水で数回洗浄することで対アニオンを TFSI に交換した第 1 世代および第 2 世代イミダゾリウム塩末端 POSS 核 dendリマー (3 および 4) を合成した。単独および塩として LiTFSI を種々の含量比で混合させた固体材料の熱特性評価を行なった。その結果、3 および 4 とも LiTFSI を添加したほうが無添加のものよりガラス転移温度 ( $T_g$ ) が低くなることがわかった。次にこれらのサンプルに関して、インピーダンスアナライザーを用いて周波数を 0.1Hz から 1 MHz の範囲で変化させ、温度範囲は 30 から 60 でイオン伝導度測定を行った。その結果、LiTFSI を含有させた有機無機ハイブリッド dendリマーのイオン伝導度は 30 で  $10^{-5}$  S/cm レベルを示し、LiTFSI 含有量が低く、dendリマーの世代数が低いほどイオン伝導度が高くなる事がわかった。

実用化された全固体高分子電解質と比較して本材料は、イオン伝導性は室温で  $10^{-5}$  S  $cm^{-1}$  レベルであり、実用化レベルである  $10^{-4}$  S  $cm^{-1}$  よりやや劣るものの電極との界面抵抗は同等レベルであることがわかった。良好な界面抵抗を達成できたのは POSS 核 dendリマーの理想的球状構造により電極との電荷交換

に關与するイオン液体周期的ネットワークが効果的に直接電極界面に配置される構造であるためであると考えられる。剛直なシリカ成分により有機分岐鎖とシェル層の空間的構造が保持され、分子レベルで熱運動性の大きな三次元的イオン伝導経路が構築されることから、リチウムイオン輸送速度の高いネットワーク機構 (イオンチャンネル) が分子レベルで規則配列した従来にないコンセプトの固体電解質を提供するものと期待できる。

2) ポリアミドアミン型 POSS 核 dendリマーの合成には数週間要することと導入可能な末端基構造の制約の解消を目的とした新たな POSS 核 dendリマー合成法の検討を行った。その結果、オクタキス (ジメチルシロキサン) オクタシルセスキオキサンを出発原料としたアリルコハク酸とのヒドロシリル化の後、開環および縮合反応によるポリエステル型 POSS 核 dendリマーの開発に成功した。



この手法を用いてオクタキス (ジメチルシロキシ) オクタシルセスキオキサンとアリルコハク酸無水物とのヒドロシリル化の後、ビフェノキシエタノールまたはビフェノキシヘキサノールを用いて開環および縮合反応させることで 5 および 6 をそれぞれ合成した。5 および 6 の同定は <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si-NMR および MALDI TOF/MAS により行い末端基の定量的な導入をそれぞれ確認した。得られた 5 および 6 をアセトンに溶解しシリコンウエハ上にキャストし 80 において熱アニリングを行った。5 は剥離することで室温で自立膜が得られるこ

とがわかった。これに対し、長鎖アルキルスペーサーを有する **6** では室温においてロウ状固体であった。これらのX線回折(XRD)測定において **5** ではアモルファス状態を示唆するブロードな回折ピークが2つ観測された。低角度領域におけるピークはPOSSに由来する回折であり、高角度領域におけるピークはビフェニル基および側鎖に由来する回折である。一方、**6** では結晶化を示唆するシャープな回折が観測された。低角度領域におけるシャープなピークより **6** はラメラ構造を形成しており、また高角度領域におけるシャープなピークよりビフェニル基のスタッキングが示唆された。示差走査熱量計(DSC)測定の結果より **6** のガラス転移点( $T_g$ )は15 であるのに対して、**5** の $T_g$ は24 と上昇した。また、測定範囲において **6** のみ40 に融点に由来する吸熱ピークが観測された。これらの結果より長鎖アルキルスペーサーを有する **6** ではビフェニル基の結晶化が生じたため白濁し、短鎖アルキルスペーサーを有する **5** ではOS骨格によりビフェニル基の結晶化が抑制されたため透明性が発現したと考える。

POSSを核として、柔軟な有機鎖を修飾したPOSS核 dendrimer は、POSS骨格により誘起された特徴的な dendrimer 構造によって側鎖間の動きが抑制され末端基が dendrimer 表面に多く分布した球状構造を有している。この球状分子を単に配列させるだけで末端部位が相互に隣接したネットワーク構造を形成されることが期待できる。本研究において - 相互作用が可能なビフェニル基を末端に導入したPOSS核 dendrimer が非共有結合性相互作用を駆動力として単一成分透明自立膜が得られることを初めて見いだした。

3) オクタキス(ジメチルシロキシ)オクタシルセスキオキサノールとアリルコハク酸無水物とのヒドロシリル化を行った後、2-プロモエタノール、次いで1-メチルイミダゾールを反応させることでイミダゾリウム臭素塩末端エステル型 POSS 核 dendrimer (**7**) を合成した。次いで **7** の末端基に対して1.5 当量のテトラシアノキノジメタン (TCNQ) アニオンラジカルリチウム塩 (LiTCNQ) を水溶液中で滴下し、アニオン交換することで対イオンをテトラシアノキノジメタン (TCNQ) アニオンラジカルに変換したポリエステル型イミダゾリウム塩末端POSS核 dendrimer (**8**) を得た。次に、**8** のアセトニトリル中に中性のTCNQをTCNQアニオンラジカルに対して種々のモル比で添加し、ガラス基板上にキャストすることで塗布膜を得た。この塗布膜の導電率は走査型電子顕微鏡 観察による膜厚測定および四端子法による表面抵抗率の値から算出した。**8** のみをキャストした場合では導電率が  $10^{-6}$

S/cm 以下であったが中性のTCNQを加えることで導電率の著しい向上がみられ、TCNQアニオンラジカルに対するTCNQ添加モル比が1:1の場合では1.2 S/cmと最も高い導電率を示した。また、これらの塗布膜の紫外可視近赤外吸収スペクトル測定結果、中性のTCNQを添加して得られる塗布膜はいずれも、中性のTCNQ無添加の **8** のみをキャストした場合には見られなかった2000 nm付近にTCNQ同士の混合原子価積層状態に由来するブロードな吸収が観測された。

この結果より、簡便な塗布法で1.2 S/cmと高い導電率を示す固体膜が得られることが示された。剛直なシリカ成分により機能性末端ユニットの空間的構造が保持されることで末端ユニットが効果的に固体膜表面に露出するとともに、分子レベルで集合構造が制御された三次元ネットワークを構築できたためである。

## 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8件)

Irie, Y.; Naka, K. Syntheses of Biphenyl-Terminated Polyhedral Oligomeric Octasilicate-Core Dendrimers and Their Single Component Optical Transparent Free-Standing Thermoplastic Films, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 査読有、(2015), **53**, 1437-1443. doi:10.1002/pola.27583.

Nakamura, S.; Naka, K. Bendable, Free-Standing Calcite Thin Films, 査読有、*Langmuir* (2015), **31**, 2014-2018. doi.org/10.1021/la504075p.

Ogi, K.; Miyauchi, S.; Naka, K. Amphiphilic POSS-Core Dendrons for Optically Transparent Thermoplastic Films with Tunable Wettability, *Polym. J.* 査読有、(2015), **47**, 259-266. doi:10.1038/pj.2014.119.

Nakamura, S.; Naka, K. Size-Controlled Vaterite Composite Particles with POSS-Core Dendrimer for Fabrication of Calcite Thin Films by Phase Transition, *Langmuir*, 査読有、(2013), **29**, 15888-15897. doi:10.1021/la403193e.

Naka, K.; Shinke, R.; Yamada, M.; Belkada, F.; Aijo, Y.; Irie, Y. Shankar, S. R.; Smaran, K. S.; Matsumi, N.; Tomita, S.; Sakurai, S. Synthesis of Imidazolium Salt-Terminated Poly(amidoamine)-Typed POSS-Core Dendrimers and Their Solution and Bulk Properties, *Polym. J.* 査読有、(2014), **46**, 42-51. doi:10.1038/pj.2013.60.

Irie, Y.; Naka, K. Synthesis of imidazole-terminated hyperbranched polymers with POSS-branching points and their pH responsive and coordination properties, *J. Polym.*

Sci., Part A: Polym. Chem. 査読有、(2013), **51**, 2695-2701.

doi: 10.1002/pola.26664

Hayakawa, K.; Tsuji, Y.; Naka, K. Effect of tertiary aliphatic amines on self-assembly of TCNQ in mixed-valence state, Composite Interfaces, 査読有、(2013), **20**, 1-14.

doi:10.1080/15685543.2013.762889.

Naka, K.; Masuoka, S.; Shinke, R.; Yamada, M. Synthesis of first and second generation imidazole-terminated POSS-core dendrimers and their pH responsive and coordination properties, 査読有、Polym. J. (2012), **44**, 353-359.

doi:10.1038/pj.2011.145

〔学会発表〕(計32件)

1) Irie, Y.; Naka, K. Emission properties of single component free-standing transparent films based on carbazole-terminated polyhedral octasilicate-core dendrimers, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月28日、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉)

2) 山中貴大、入江康行、井本裕顕、中 建介、ドナー・アクセプター基を末端に有するかご型オクタシリケート核デンドリマーの合成、日本化学会第95春季年会, 2015年3月28日、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉)

3) Naka, K.; Araki, H.; Irie, Y.; Maegawa, T. Synthesis of POSS-based materials and their application (招待講演), IITG-KIT Joint Symposium on Biobased Materials, 2015年1月20日、Guwahati, India

4) Irie, Y.; Naka, K. Single component self-standing films based on carbazole terminated octasilicate-core dendrimers, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), 2014年12月2-5日、つくば国際会議場(つくば)

5) 入江康行、中 建介、カルバゾール基末端オクタシリケート核デンドリマーを用いた単一成分自立透明膜の作製、第33回無機高分子研究討論会、2014年11月13日、東京理科大学神楽坂キャンパス(東京)

6) 入江康行、中 建介、ビフェニル基を末端に有する有機-無機ハイブリッド型デンドリマーを用いた単一成分自立透明膜の作製、第58回日本学術会議材料工学連合講演会、2014年10月27日、京都テルサ(京都)

7) 宮内 咲奈、中村 志穂、中 建介、アニオン性末端 POSS 核デンドリマー バテライト複合微粒子の相転移を用いた高分子 カルサイトナノ複合自立薄膜の作製、第63回高分子学会討論会、2014年9月26日、長崎大学(長崎)

8) 入江康行、中 建介、イミダゾリウム塩末端かご型オクタシリケート核デンドリマーを用いた単一成分固体電解質の開発、第63回高分子学会討論会、2014年9月24日、長崎大学

(長崎)

9) Naka, K. Organic-Inorganic Hybrid Polymers: Synthesis and Function (招待講演), The 12<sup>th</sup> Japan-Vietnam Joint Symposium, 2014年9月17日、Can Tho University, Vietnam

10) 宮内咲奈、尾木公一、中 建介、両親媒性 POSS 核デンドロン透明膜の作製とその表面特性、第60回高分子研究発表会(神戸)2014年7月24日、兵庫県民会館(神戸)

11) 宮内咲奈、尾木公一、中 建介、水素結合性末端 POSS 核デンドロンを用いた単一成分透明膜の作製、第63回高分子学会年次大会、2014年5月30日、名古屋国際会議場(名古屋)

12) 入江康行、中 建介、カルバゾール基末端かご型オクタシリケート核デンドリマーからなる単一成分透明自立膜の作製、第63回高分子学会年次大会、2014年5月30日、名古屋国際会議場(名古屋)

13) 中 建介、POSS を基盤とした単一成分有機無機ハイブリッド材料の創出(招待講演)、14-1 精密ネットワークポリマー研究会、2014年4月18日、東工大(横浜)

14) 宮内咲奈、中 建介、両親媒性 POSS 核デンドロン透明膜の作製、日本化学会第94春季年会、2014年3月29日、名古屋大学(名古屋)

15) 入江康行、藤永浩明、岩崎 仁、中 建介、イミダゾリウム塩末端かご型オクタシリケート核デンドリマーを用いた色素増感太陽電池用固体電解質の開発、日本化学会第94春季年会、2014年3月29日、名古屋大学(名古屋)

16) Naka, K.; Araki, H.; Irie, Y. Synthesis of POSS-Based Compounds and Their Application (招待講演), The 13<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference (PPC13), 2013年11月20日、Kaohsiung, Taiwan

17) 中村志穂、中 建介、POSS 核デンドリマー バテライト複合微粒子の相転移を用いたカルサイト薄膜の作製、第32回無機高分子研究討論会 2013年11月7日、東京理科大学(東京)

18) 入江康行、中 建介、混合原子価 TCNQ を導入した POSS 核デンドリマーによる導電性固体膜の開発、第32回無機高分子研究討論会 2013年11月7日、東京理科大学(東京)

19) 入江康行、中 建介、ビフェニル基を末端に有する POSS 核デンドリマーを用いた単一成分自立透明膜の作製、第62回高分子討論会、2013年9月13日、金沢大学(金沢)

20) 入江康行、駒田めぐみ、西野 孝、中 建介、イミダゾリウム塩末端ポリエステル型 POSS 核デンドリマーを用いた単一成分固体電解質の開発、第62回高分子討論会、2013年9月11日、金沢大学(金沢)

21) 中村志穂、中 建介、粒径制御された POSS 核デンドリマー バテライト複合微粒子の相転移を用いたカルサイト薄膜の作製、第62回高分子討論会、2013年9月11日、金沢大

学(金沢)

22) 安本勇太、中 建介、アミド架橋プロペラ型 POSS 誘導体の合成と特性、第 62 回高分子年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会議場(京都)

23) 中村志穂、中 建介、アニオン性末端 POSS 核 dendリマー 炭酸カルシウム複合微粒子を用いた交互積層法による高分子複合多層膜の作製、第 62 回高分子年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会議場(京都)

24) 入江康行、駒田めぐみ、西野 孝、中 建介、TCNQ アニオンラジカル導入 POSS 核 dendリマーの特性評価、第 62 回高分子年次大会、2013 年 5 月 29 日、京都国際会議場(京都)

25) 入江康行、中 建介、イミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩末端エステル型 POSS 核 dendリマーを用いたリチウムイオン伝導性材料の開発、第 62 回高分子年次大会、2013 年 5 月 30 日、京都国際会議場(京都)

26) 入江康行、中 建介、リチウムイオン伝導性エステル型 POSS 核 dendリマー固体電解質の開発、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大(滋賀)

27) 入江康行、中 建介、POSS 核 dendリマー型固体伝導材料の開発、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日、名古屋工業大(名古屋)

28) 入江康行、中 建介、新規エステル型 POSS 核 dendリマーの合成と機能化、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29 日、横浜国際会議場(横浜)

29) Naka, K.; Shinke, R.; Yamada, M.; Irie Y. Preparation of Imidazolium Cation Terminated POSS-Core Dendrimers and Their Application, 1<sup>st</sup> JAIST International Symposium on Ionics Materials(招待講演), 2013年3月14日、北陸先端大学(石川)

30) Naka, K. Preparation of Functionalized POSS-Core Dendrimers and Their Application, The Second Japan-Korea Joint Symposium on Polymer Nanohybrid Materials(招待講演) 2012年8月6日、京都工芸繊維大学(京都)

31) Naka, K. Synthesis of POSS-based Compounds and Their Application "Advances in Organic/Inorganic Hybrid Materials" US-Japan Workshop(招待講演) 2012年5月17日、University of Michigan, Michigan USA

32) 中 建介、有機無機ハイブリッド高分子の合成と機能、第 61 回高分子学会年次大会(招待講演) 2012 年 5 月 29 日、横浜国際会議場(横浜)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cis.kit.ac.jp/~kenaka/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中 建介 (NAKA, Kensuke)

京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・教授

研究者番号: 70227718

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: