

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750219

研究課題名(和文) 巨視的配向およびヘリシティを制御したヘリカルグラファイトの創成と機能発現

研究課題名(英文) Preparation of helicity controlled graphites with macroscopically aligned morphology and their functional properties

研究代表者

松下 哲士 (Matsushita, Satoshi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90589186

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、らせん状共役ポリマーを前駆体とし、巨視的配向およびヘリシティを制御したヘリカルグラファイトを創成した。主たる研究成果は次の通りである。

まず、(1)キラルネマチック液晶から成る不斉反応場のヘリカルセンスやらせんピッチ、配向状態を変化させることで、ねじれの度合いや巻きの向き、巨視的配向を制御したヘリカル共役ポリマーを合成した。次に、(2)それらを炭素化前駆体として、巨視的配向やヘリシティを制御したヘリカルグラファイトを調製した。また、(3)自己集積化によりウィスカー構造を形成する芳香族共役ポリマーを前駆体として、巨視的配向グラファイトウィスカーを調製した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized helical aliphatic and aromatic conjugated polymer films such as helical polyacetylene (PA) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) films in a chiral nematic liquid crystal (N^{*}-LC) as an asymmetric reaction field. The helical conjugated polymer films were then carbonized and subsequently graphitized, yielding helical carbon and graphite films, respectively. The screw direction, degree of twist, and macroscopic alignment of the helical graphite film were well controlled by changing the sense and pitch of the helix, and the orientation of the asymmetric LC field. Furthermore, macroscopically aligned graphite whiskers were prepared from self-assembled aromatic conjugated polymers of poly(meta-phenylene) derivatives as carbonization and graphitization precursors.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：液晶 共役ポリマー らせん構造 形態制御 グラファイト

1. 研究開始当初の背景

炭素材料は軽量でさまざまな物性を示し、その性能や機能から現在では工業的に不可欠な材料であるが、その微細構造制御は基本的に難しい。本研究者らは、ヘリカルポリアセチレンを前駆体とし、その形態をそのまま保持し、高効率に炭素化する「形態保持炭素化法」を開発した。同法により、成形が極めて困難なグラファイトへの階層的らせん構造の付与に成功している。また、ねじれの度合いや巻きの向き、巨視的配向を制御したヘリカルポリアセチレンを炭素化前駆体として、階層性を制御したヘリカルグラファイトを調製している。

この新規炭素化法を利用し、ヘリカル共役ポリマーの巨視的配向構造やヘリシティがそのまま保持された炭素化物ができれば、その異方的な構造やスパイラル形態、グラファイトの導電性から、新規の電気・磁氣的性質をもつ空気安定な炭素材料の構築が期待される。

2. 研究の目的

本課題では、巨視的配向やヘリシティを制御したヘリカル共役ポリマーを前駆体とし、その形態保持炭素化およびグラファイト化による形態制御ヘリカルグラファイトの創成を目的とする。まず、キラルネマチック液晶を不斉反応場として重合を行うことで、ヘリシティや巨視的配向を制御したヘリカル共役ポリマーを合成する。次に、合成したヘリカル共役ポリマーを炭素化およびグラファイト化することにより、その形状と形態をそのまま保持したヘリカルグラファイトの創成を目指す。また、生成したヘリカルグラファイトの機能物性の発現を試みる。

3. 研究の方法

(1) フェニルシクロヘキシル系ネマチック液晶および軸性キラルピナフチル誘導体を合成する。(2) キラルドーパントおよびチーグラー・ナツタ触媒をネマチック液晶に添加することで不斉液晶反応場を構築する。(3) 液晶流動法により巨視的配向ヘリカルポリアセチレンフィルムを合成する。(4) ポリアセチレンフィルムの光学的または電氣的異方性を評価することにより、配向の度合いを見積もる。(5) 合成したヘリカルポリアセチレンフィルムの形態保持炭素化およびグラファイト化により、巨視的配向ヘリカルグラファイトフィルムを得る。(6) 添加するキラルドーパントの量や種類、旋光性を選択することにより、巻きの向きやねじれの度合いが制御されたグラファイトフィルムを得る。(7) ポリアセチレンのような脂肪族共役ポリマーのみならず、ポリエチレンジオキシチオフェンやポリメタフェニレンのような芳香族共役ポリマーを炭素化前駆体として同様に形態が保持されたグラファイト化物を得る。

4. 研究成果

(1) **巨視的配向およびヘリシティを制御したヘリカルグラファイトの創成:** ヘリカルセンズやらせんピッチ、配向状態を変化させたキラルネマチック液晶をアセチレン重合の反応場として用いることで、巻きの向きやねじれの度合い、巨視的配向を制御したヘリカルポリアセチレンフィルムを合成した。合成したヘリカルポリアセチレンフィルムにヨウ素ドープ処理を施した上で 800 °C で炭素化、2600 °C でグラファイト化することにより、ヘリカルグラファイトフィルムにおけるファイリル形態の巨視的配向およびヘリシティ制御を可能とした (図 1)。

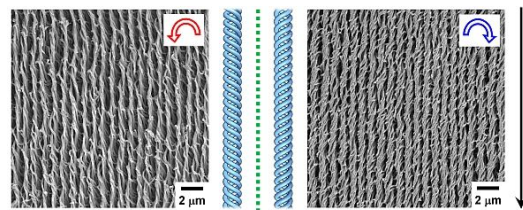


図1 巨視的配向およびヘリシティを制御したヘリカルグラファイトフィルムの走査型電子顕微鏡写真

(2) **芳香族共役ポリマーを前駆体とするヘリカルグラファイトの創成:** キラルネマチック液晶を反応場とする 3,4-エチレンジオキシチオフェン二量体の不斉電気化学重合により、ヘリカルポリエチレンジオキシチオフェンフィルムを合成した。電気化学的に酸化状態のヘリカルポリエチレンジオキシチオフェンフィルムを炭素化およびグラファイト化の前駆体ポリマーとして用いることにより、ヘリカルグラファイトフィルムを創成した (図 2)。

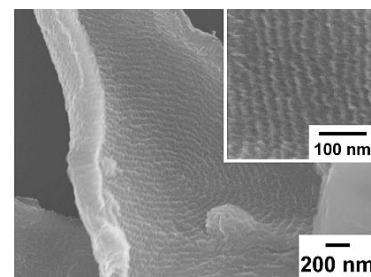


図2 ヘリカルポリエチレンジオキシチオフェンフィルムを前駆体として調製したヘリカルグラファイトフィルムの走査型電子顕微鏡写真

(3) **巨視的配向グラファイトウィスカーの創成:** 自己集積化によりウィスカー形態を形成するポリメタフェニレン誘導体を脱ハロゲン化重縮合により合成し、このポリマーウィスカーを前駆体とする炭素化およびグラファイト化により、グラファイトウィスカーを調製した。次に、配向基板上でポリメタフェニレン誘導体を自己組織化させることにより巨視的配向ポリマーウィスカーを調製し、同様に熱処理することで、一様に配向したグラファイトウィスカーの創成に成功した。

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7件)

- 1) S. Matsushita, B. Yan, S. Yamamoto, Y. S. Jeong, K. Akagi, Helical Carbon and Graphite Films Prepared from Helical Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Synthesized by Electrochemical Polymerization in Chiral Nematic Liquid Crystals, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 1659–1663 (2014) DOI: 10.1002/anie.201308462. 査読有
- 2) K. Bi, A. Weathers, S. Matsushita, M. T. Pettes, M. Goh, K. Akagi, L. Shi, Iodine Doping Effects on the Lattice Thermal Conductivity of Oxidized Polyacetylene Nanofibers, *J. Appl. Phys.*, **114**, 1943302-1–194302-6 (2013) DOI: 10.1063/1.4831945. 査読有
- 3) S. Matsushita, Y. S. Jeong, K. Akagi, Electrochromism-Driven Linearly and Circularly Polarised Dichroism of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivatives with Chirality and Liquid Crystallinity, *Chem. Commun.*, **49**, 1883–1890 (2013) DOI: 10.1039/C2CC37116B. 査読有
- 4) B. A. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, Lyotropic Chiral Nematic Liquid Crystalline Aliphatic Conjugated Polymers Based on Disubstituted Polyacetylene Derivatives that Exhibit High Dissymmetry Factors in Circularly Polarized Luminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19795–19807 (2012) DOI: 10.1021/ja3086565. 査読有
- 5) P. E. Gusakov, A. V. Andrianov, A. N. Aleshin, S. Matsushita, K. Akagi, Electrical and Optical Properties of Doped Helical Polyacetylene Graphite Films in Terahertz Frequency Range, *Synth. Met.*, **162**, 1846–1851 (2012) DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.08.004. 査読有
- 6) 松下哲土、京谷陸征、赤木和夫、“ヘリカルグラファイト”、炭素、炭素材料学会、No. 258, 201–209 (2013) DOI: 10.7209/tanso.2013.201. [*Carbon*, **63**, **597** (2013), DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.014] 査読有
- 7) 松下哲土、赤木和夫、“ヘリカルグラファイト誕生-花炭に学ぶヘリカルポリアセチレンからの構築-”、化学、化学同人、Vol. 67, No. 8, 29–33 (2012) (**Front Cover**) 査読無

[学会発表](計26件)

- 内、国際学会発表6件、国内学会発表20件
- 1) 堀川大夢、松下哲土、赤木和夫、自発垂直配向ネマチック液晶を重合場とするポリアセチレンフィルムの合成、第63回高分子討論会、2014年9月24日–26日、長崎大学文教キャンパス(長崎県)
 - 2) 京谷陸征、松下哲土、赤木和夫、綿布の化

学的固相炭素化と生成した炭化織物の導電性と力学物性、平成26年度繊維学会年次大会、2014年6月11日、タワーホール船堀(東京都)

3) 京谷陸征、藤野謙一、後藤至誠、松下哲土、赤木和夫、木材パルプからの紙の化学的固相炭素化と生成した機能性炭化紙の構造物性、平成26年度繊維学会年次大会、2014年6月11日、タワーホール船堀(東京都)

4) 松下哲土、閻柏如、山本晋資、鄭龍洙、赤木和夫、Helical Carbon and Graphite Films Prepared from Helical Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Synthesized by Electrochemical Polymerization in Chiral Nematic Liquid Crystals, 第63回高分子学会年次大会、2014年5月28日、名古屋国際会議場(愛知県)

5) 陶頌、閻柏如、松下哲土、赤木和夫、Carbonization of Helical Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films that are Electrochemically Doped with Alkylsulfonic Acid, 第63回高分子学会年次大会、2014年5月28日、名古屋国際会議場(愛知県)

6) 京谷陸征、木村伸一、松下哲土、赤木和夫、セルロース系材料の脱水反応による効率的な化学的固相炭素化と炭素化物の構造、第40回炭素材料学会年会、2013年12月4日、京都教育文化センター(京都府)

7) 京谷陸征、松下哲土、赤木和夫、セルロースの化学的固相炭素化法による新規な導電性炭素シートの開発、第22回高分子材料フォーラム、2013年11月29日、タワーホール船堀(東京都)

8) C. Tao, B. Yan, S. Matsushita, K. Akagi, Carbonization of PEDOT Films that are Electrochemically Doped with Alkylsulfonic Acid, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals, Jeju, Korea, November 29, 2013.

9) B. Yan, S. Matsushita, K. Suda, K. Akagi, Macroscopically Aligned Carbon Whiskers Prepared from Self-Assembled Aromatic π -Conjugated Polymers as Carbonization Precursors, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals, Jeju, Korea, November 29, 2013.

10) S. Matsushita, B. Yan, S. Yamamoto, Y. S. Jeong, K. Akagi, Helical Carbon and Graphite Films Prepared from Helical PEDOT Films Synthesized through Electrochemical Polymerization in Chiral Nematic Liquid Crystals, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals, Jeju, Korea, November 29, 2013.

11) 閻柏如、松下哲土、須田清、赤木和夫、Macroscopically Aligned Carbon Whiskers Prepared from Self-Assembled Aromatic π -Conjugated Polymers as Carbonization Precursors, 第62回高分子討論会、2013年9月11日、金沢大学角間キャンパス(石川県)

12) ベネディクトサンホセアルセナ、松下哲土、赤木和夫、ライオトロピックキラルネマ

チック液晶性二置換ポリアセチレン誘導体の合成と円偏光発光特性、2013年日本液晶学会討論会、2013年9月10日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府)

13) 京谷陸征、松下哲士、赤木和夫、セルロース系クロスの化学的固相炭素化と炭素化クロスの構造物性、平成25年度繊維学会年次大会、2013年6月14日、タワーホール船堀(東京都)

14) 京谷陸征、松下哲士、赤木和夫、化学的固相炭素化セルロースクロスの物性と燃料電池電極機能、第62回高分子学会年次大会、2013年5月30日、京都国際会館(京都府)

15) ベネディクトサンホセアルセナ、松下哲士、赤木和夫、Lyotropic Chiral Nematic Liquid Crystalline Aliphatic Conjugated Polymers Based on Disubstituted Polyacetylene Derivatives That Exhibit High Dissymmetry Factors in Circularly Polarized Luminescence、第62回高分子学会年次大会、2013年5月29日、京都国際会館(京都府)

16) 京谷陸征、木村伸一、平谷和久、松下哲士、赤木和夫、セルロース系材料の高炭素化収率を示す新規な化学的固相炭素化方法、第39回炭素材料学会年会、2012年11月28日、長野市生涯学習センター(長野県)

17) B. Yan, S. Matsushita, K. Suda, K. Akagi, Carbon Whiskers Prepared from Self-Assembled Poly(*meta*-phenylene) Derivatives as Carbonization Precursors and Their Macroscopic Alignment, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals, Wanju, Korea, November 23, 2012.

18) S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, Hierarchically Controlled Helical Graphite Films Prepared from Helical π -Conjugated Polymers as Carbonization Precursors, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals, Wanju, Korea, November 22, 2012. (Invited Talk)

19) 京谷陸征、木村伸一、岡田達弘、松下哲士、赤木和夫、セルロース系物質から高機能性シート状炭化物の生成と電池電極への応用、第21回高分子材料フォーラム、2012年11月2日、北九州国際会議場・西日本総合展示場(福岡県)

20) 鈴木紳司、ベネディクトサンホセアルセナ、松下哲士、赤木和夫、ポリパラフェニレンエチレン誘導体の凝集状態でのキラリティ反転と円偏光発光、第61回高分子討論会、2012年9月20日、名古屋工業大学(愛知県)

21) 閻柏如、松下哲士、須田清、赤木和夫、Carbon Whiskers Prepared from Self-Assembled Aromatic Conjugated Polymers as Carbonization Precursors and Their Macroscopic Alignment、第61回高分子討論会、2012年9月20日、名古屋工業大学(愛知県)

22) P. E. Gusakov, A. V. Andrianov, A. N. Aleshin, S. Matsushita, K. Akagi, Electrical and Optical Characterization of Doped Helical

Polyacetylene Graphite Films by THz Time-Domain Spectroscopy, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2012), Atlanta, America, July 8-13, 2012.

23) 京谷陸征、木村伸一、松下哲士、赤木和夫、紙の触媒を用いた高炭化収率形態保持炭素化と機能性炭素材料、平成24年度繊維学会年次大会、2012年6月7日、タワーホール船堀(東京都)

24) 鈴木紳司、ベネディクトサンホセアルセナ、松下哲士、赤木和夫、Synthesis and Properties of Poly(*para*-phenyleneethynylene) (PPE) Derivatives with Chiral Substituents in Side Chains、第61回高分子学会年次大会、2012年5月30日、パシフィコ横浜(神奈川県)

25) 閻柏如、松下哲士、須田清、赤木和夫、Carbon Whiskers Prepared from Self-Assembled Poly(*meta*-phenylene) Derivatives as Carbonization Precursors、第61回高分子学会年次大会、2012年5月29日、パシフィコ横浜(神奈川県)

26) 京谷陸征、松下哲士、赤木和夫、ポリアセチレンのヘリカルナノファイバーの炭素化によるヘリカルグラファイトの構造、公益社団法人日本顕微鏡学会第68回学術講演会、2012年5月15日、つくば国際会議場(茨城県)

〔図書〕(計1件)

1) 渡辺和誉、松下哲士、赤木和夫、“導電性高分子を活用した研究開発テーマの発掘”、曲がる、伸びるデバイスを実現する技術シーズからの研究開発テーマの発掘、「技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘」、技術情報協会、第8章、第3節、295-300(2013)

〔その他〕(計2件)

1) 特記事項
化学雑誌「化学」の2012年67巻8号の表紙に、「ヘリカルグラファイト誕生-花炭に学ぶヘリカルポリアセチレンからの構築-」のタイトルで同誌に掲載された解説(化学、67, No. 8, 29-33, 2012)の概要を示す絵が採用された。

2) ホームページ等

<http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/research.html#papers>

http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/akagi_hp-english/research.html#papers

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松下 哲士 (MATSUSHITA, SATOSHI)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90589186

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者
該当なし