

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：26402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810120

研究課題名(和文) 界面反応活性種の電気化学制御に基づく精密重合反応と機能性有機薄膜材料への展開

研究課題名(英文) Precise polymerization controlled by electrochemical switching of surface reactive species toward a functional organic thin-film material

研究代表者

大谷 政孝(OHTANI, Masataka)

高知工科大学・工学部・助教

研究者番号：20585004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、正負両方向の電気化学反応を利用した高分子複合薄膜作成法の確立を目指した。具体的には、還元条件の電気化学ATRP法で得られる高分子と酸化的条件で得られる高分子を、電気化学的に切り替えてワンポットで合成した。この方法で得られる薄膜は、基板の上にそれぞれの高分子が高密度に敷き詰められており、ナノレベルで異種接合界面を形成している。また、電気的刺激のオン・オフで重合の開始・停止を容易に制御することができるため、任意の膜厚で高分子複合薄膜を簡便に作成することが可能となった。一連の成果には、異種類の高分子鎖を簡便かつ機能的に基板上へ配置する新たな手法としてさらなる発展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, a new synthetic methodology based on an electrochemical reaction has been developed for fabricating a polymer-composite film. Specifically, two different kinds of a polymer were synthesized in one-pot reaction process including the simple switching process by applying an oxidative and reductive electrochemical stimuli. As a result, each polymer in the obtained film has been laid at a high density on a substrate, which form a hetero-junction interface at the nano level. Moreover, since the simple on-off operation of the electrochemical reaction enable to the control of the starting and stopping of the polymerization, it allows the easy fabrication of a polymer composite thin film in any thickness. This investigation opens the new perspectives for arranging the different types of polymer chains to functionally on the substrate.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：高分子合成 電気化学 表面開始重合 異種界面接合 有機界面 酸化還元反応

1. 研究開始当初の背景

有機高分子材料を基盤とする薄膜デバイスにおいて、その集積構造の精密な設計・構築は、分子本来の特性と並びデバイス性能を左右する決定的な要因となる。特に、近年活発に研究開発されている有機材料を光活性層として用いた有機薄膜太陽電池においては、光捕集・電荷分離過程の効率化とともに、ドナー・アクセプター界面構造の高密度化と配向を制御する手法の開発が極めて重要である。従来、電子ドナーと電子アクセプターのような2種類の分子の組み合わせを薄膜化する際には、溶液中で分子間相互作用を利用して超分子複合体を形成し、塗布あるいは電着等で基板上へ固定化する方法がとられてきた。申請者はこれまでに、種々のナノ炭素材料を電子ドナー性あるいは電子アクセプター性分子と組み合わせた複合体を構築し、その光ダイナミクス・光電変換特性を評価してきた。これらの場合では、炭素材料の構造異方性を鋳型として反映した複合体が得られ、薄膜中において効率のよい電気伝導経路が形成される。しかしながら、溶液塗布あるいは電着等で作成した薄膜中の複合体の配向はランダムであり、薄膜全体での規則構造を精密に制御することは難しかった。そこで、あらかじめ準備した複合体を基板上に“並べる”のではなく、基板上へ直接分子を“規則正しく順番に組み上げる”方法に着目した。

電解重合反応は、ポリチオフェンなどの高分子半導体の均一な薄膜を、電極基板上へ簡便に作成する方法の一つである。塗布法などと比較して、高分子の合成と薄膜作成を1段階の工程で行える点で非常に有用である。しかし、酸化重合によって得られるポリチオフェン等の薄膜は、ランダムな配向の非晶質ポリマーである。そのため基板上での配向を制御して生長させるためには、エッチングなどの多段階の基板表面処理で鋳型構造を作成し、表面の細孔や凹凸形状を利用して配向生長させる方法が主に行われてきた。また、異なる性質の高分子との複合化にはさらに多段階の煩雑な操作が必要となる。そのため、簡便な操作で配向生長と複合化が可能な、新たな薄膜作成法の開発は実用上必要不可欠である。そこで申請者は、還元側の電気化学反応で別の反応活性種を生成させて高分子鋳型を構築し、酸化側の電解重合と交互に切り替えることで別々の高分子鎖を同一基板上へ配向生長させる方法を考えた。

注目したのは電気化学的に制御された原子移動ラジカル重合 (eATRP) である (Matyjaszewski, K *et al. Science* **2011**, 332, 81-84.)。この反応では、重合の鍵となる Cu(I) 種の生成・失活を、電気化学還元 (重合 ON)・酸化 (重合 OFF) で制御することができる。一方、種々の開始剤を基板修飾して行う表面開始重合反応は、基板表面から垂直に高密度で配列したポリマーブラシを与えることで知られているが、任意の膜厚・重合度でその

反応過程を精密に制御することは難しかった。そこで、eATRP の電気化学反応を表面開始重合に取り入れれば、還元的な反応制御で緻密な高分子鋳型の構築が可能となると考えられる。

相反する電気化学的性質を持った酸化・還元重合反応を利用し、電気化学的にそれぞれの反応活性種の生成・失活を電極基板上で精密に制御することができれば、これまで不可能であった性質の異なる2種類の高分子鎖を同一基板上に均一かつ高密度に配向生長させることが可能になると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、電気化学的に反応活性種の ON/OFF をスイッチすることで、異なる2種類の性質の高分子鎖を同一基板上で生長させる精密重合反応の開発を目的とした (図1)。

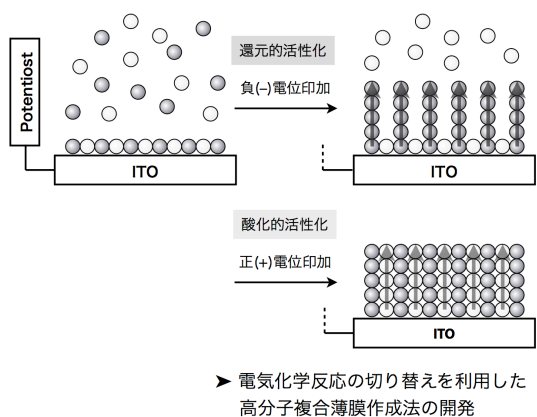


図1. 研究の概略図

3. 研究の方法

研究の第1段階としては電気化学還元を利用した表面開始 ATRP について詳細に検討した。シランカップリング反応を用いて、電極表面に重合反応の起点となるマクロモノマーを修飾した。活性種の生成・失活と重合速度・重合度の関係は、電気化学的な見地から系統的に検討した。また、使用するシランカップリング剤の組み合わせ・比率を変えることで、電極表面に生長する高分子薄膜の膜厚・高分子鎖の密度の制御を試みた。

研究の第2段階では、2種類の反応活性種の生成を電気化学的にスイッチすることで、高分子複合薄膜の作成を試みた。種々の電気化学条件・モノマーの構造を検討し、異なる高分子鎖のワンポット反応での交互重合について検討した。

4. 研究成果

(1) 電気化学還元反応を利用した表面開始重合反応における電極表面状態の制御

はじめに、電気化学的な表面開始 ATRP (図2a) において重要な反応起点となるマクロ開始剤の電極表面修飾法について、詳細に検討

した。ITO 電極表面に対し、任意の混合比で混ぜ合わせたシランカップリング剤（例：3-アミノプロピルトリメトキシシランとトリメトキシ(1H,1H,2H,2H-ノナフルオロヘキシル)シラン)のメタノール溶液(0.1 mol/L, 100  $\mu$ L)を塗布し、80  $^{\circ}$ Cで加熱することで電極表面にシランカップリング剤を修飾した。次に、電極表面に導入されたアミノ基に対し、 $\alpha$ -ブロモイソブチリルブロミドを作用させることでATRPマクロ開始剤を導入した(図2b)。このようにして得られた電極を用い、電気化学的 ATRP による表面開始重合を行った。一例として、モノマーにジメチルアクリルアミド(DMA)、触媒として臭化銅(II)(0.05 mol/L)、配位子としてトリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミンを含むアセトニトリル:水(2:1)混合溶液に対し、0 V から-1 V までの電位掃引を行った。その結果、電位掃引の回数(総時間)に応じて、表面に成長する高分子鎖の長さを制御することに成功した。また、導入するマクロ開始剤の被覆率に応じて電極表面に生長する高分子の密度を制御することができた。

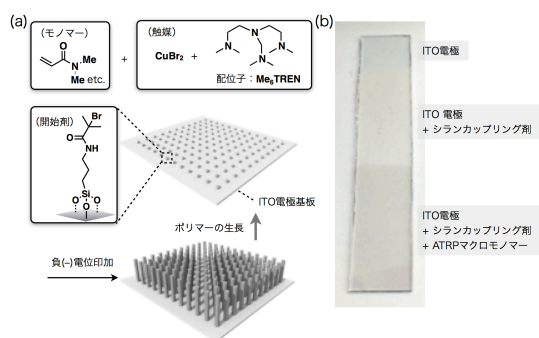


図2. (a)電気化学表面開始 ATRP の概略図

## (2) 電気化学的な界面活性種の制御による交互表面重合法の開発

上述の電気化学的表面開始 ATRP の知見を基に、電解酸化重合と組み合わせることで異なる種類の高分子をワンポットで同一電極上へ重合する、新たな複合薄膜の作成法を検討した。上述の電解液に加えて、電解酸化重合するモノマーとしてピロロール(0.1 mol/L)を加え、1.5 V から-1 V までの正負両方向への電位掃引を連続的に行った(図3 a, b)。その結果、還元側・酸化側両方で重合反応が同時に進行し、電極上へ薄膜が生成した(図3 c)。得られた薄膜は、一般的な電解酸化重合で得られるポリピロロール薄膜(図3 d)と比較して、極めて均質な薄膜を形成しており、酸化還元双方で生長した高分子を含む複合薄膜であった。このことは、電気化学的 ATRP で逐次的に生長する DMA ポリマー鎖がランダムな電解酸化重合を抑制する鑄型となったことを示唆している。

本手法は、従来その性質上別々に研究されてきた電気化学的な高分子重合法を、同一電極上の酸化側・還元側で同時に制御する全く新しい手法であり、国内外に類似した研究は報告されていない。一連の成果は、電気化学的な制御により異なる性質を持った高分子をワンポットで簡便に複合薄膜化する新しい方法論として、さらなる応用が期待されるものである。

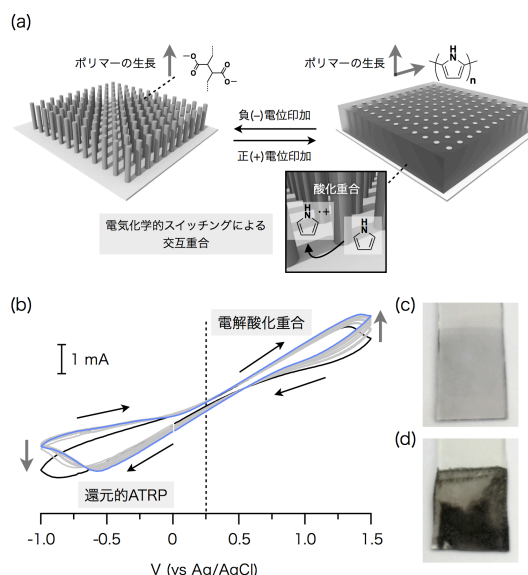


図3. (a)電気化学的制御による交互表面重合の概略図；(b)サイクリックボルタモグラム；(c)本手法で得られた PDMA-ポリピロロール複合薄膜；(d)一般的な電解酸化重合法で得られたポリピロロール薄膜

## 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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.kochi-tech.ac.jp/kut/about\\_KUT/faculty\\_members/prof/ohtani-masataka.html](http://www.kochi-tech.ac.jp/kut/about_KUT/faculty_members/prof/ohtani-masataka.html)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

大谷 政孝 (OHTANI MASATAKA)

高知工科大学・工学部・助教

研究者番号：20585004

### (2)研究分担者

該当なし

### (3)連携研究者

該当なし