

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708013

研究課題名(和文) 電位勾配転写に基づく機能性高分子材料創出

研究課題名(英文) Development of Functional Polymeric Materials by Using Potential Gradients

研究代表者

稲木 信介 (Inagi, Shinsuke)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：70456268

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、バイポーラ電気化学の織りなす自在な電位分布を利用した種々の傾斜表面修飾、材料合成について検討した結果、傾斜ポリマーブラシや局所的電解めっき、導電性高分子ファイバー成長、パターニング応用といった多くの興味深い成果をあげることができた。さらに、交流バイポーラ電解法という新しい方法論を確立することに成功した。所期の目的を十分に達成するとともに、当初予想していなかった発見から新しい方向に研究を発展させることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, a variety of functional materials and surfaces such as gradient polymer brushes, site-selectively modified beads, conducting polymer fibers, and conducting polymer capacitors, were successfully developed by using potential gradients generated on wireless bipolar electrodes, which are driven by an external electric field in a low concentration of supporting electrolytes. Alternating current (AC) voltage application was found to be effective to prepare conducting polymer fibers in this bipolar electrode system. This bipolar methodology would be a powerful tool for fabricating functional materials relating to redox chemistry.

研究分野：化学

キーワード：バイポーラ電気化学 高分子材料 ポリマーブラシ 傾斜材料 リビング重合 導電性高分子 パターニング 電解重合

1. 研究開始当初の背景

有機分子の電極電子移動を鍵ステップとする有機合成法は「有機電解合成」として古くから知られ、電子を試薬とした酸化還元プロセスであることから、グリーンケミストリーの一翼を担っている。我々は有機電解合成の概念に立脚した導電性高分子の電気化学的分子変換（高分子反応）に成功し、高分子電解反応として発展させている。その後、バイポーラ電極という、ワイヤレスでありながら電極様に振る舞い、さらに陽・陰極同時に有する不思議な電極に出会い、高分子電解反応と融合した研究を展開した。これまでに、様々な電極配置によって、発現するバイポーラ電極上の電位分布を自在に制御できることを見出している。この技術を用い、バイポーラ電極上に固定化した導電性高分子のドーピング（電子移動および対イオンの導入）ならびに後続化学反応を傾斜的に行うことに成功し、また、ワイヤレスな電極上の導電性高分子の局所的なパターンニング法を提案した。このように、電極表面での有機・高分子の電子移動および分子変換に着目し、さらにはその電位勾配の転写利用に至るまで、基礎学術的な知見を深めてきた。

2. 研究の目的

本研究課題では、電気化学的な有機分子変換技術を基軸とし、バイポーラ電気化学が織りなす自在な傾斜反応場を転写した多彩な分子表面、有機・高分子材料の開発とその応用までを目的とした。

3. 研究の方法

具体的には以下の3つの検討課題を設定し、実施した。

(1) 傾斜ポリマーブラシの開発

バイポーラ電極上の電位勾配を転写し、新しい表面修飾法やポリマーブラシの創出を目指した。傾斜的に発生させた触媒濃度を活用した表面グラフト重合により得られる画期的傾斜ポリマーブラシは機能性表面としての応用展開が見込まれる。

(2) 導電性微粒子の局所的表面修飾とビルディングブロック化

導電性微粒子をバイポーラ電極化することで局所的表面修飾（官能基化）を行った。この二官能性モノマー（ビルディングブロック）をポリマー化、高次集積化し、微粒子のワイヤー・ネットワークを自在に構築する。ナノ配線技術への応用が期待できる。

(3) バイポーラパターンニングの実現とデバイス応用

バイポーラ電気化学の原理を活かし、高分子膜のパターンニング合成へと応用した。電解重合により導電性高分子膜の微細パターンニングに挑戦することで、コンデンサなどのエネルギーデバイスの微細化・高性能化を目指した。

上記3課題は独立した切り口でありなが

ら共通する知見も多く、相乗効果が期待され、バイポーラ電気化学に立脚した多様な高分子材料開発を目指した。

4. 研究成果

(1) 傾斜ポリマーブラシの開発

これまでに、バイポーラ電極上で一価銅を傾斜的に発生させる、すなわち、一価銅の濃度勾配を表面に発現させることに成功しており、本研究では、原子移動ラジカル重合（ATRP）の重合触媒として用いた。ATRPにおける一価の銅と二価の銅の平衡を電気化学的に制御すれば重合速度を制御できることが知られているため、基板に固定化した重合開始剤から各種オレフィンモノマーの表面開始重合を行うことにより、一価銅触媒の濃度に応じて重合速度を制御することができ、その結果、ポリマーブラシの長さが傾斜的に異なる傾斜ポリマーブラシを得ることに成功した（図1）。傾斜ポリマーブラシは各種スペクトル、レーザー顕微鏡や触針式プロファイラーを用いた高さ解析により詳細に同定を行った。また、ポリマーブラシはリビング的に成長しており、一旦電解を停止した後に再度電解 ATRP を開始しても同様の成長速度が観測された。本手法は様々な汎用モノマーに適用可能であり、従来の電気化学的 ATRP 法では重合が困難であった非極性モノマーでもポリマーブラシが実現している。温度に応じて相転移を示すことが知られているポリイソプロピルアクリルアミドを用いた場合、室温ではポリマーブラシ部位が親水性であり、水滴を保持するのに対し、60 °C においてはポリマーブラシ部位は疎水性となり、撥水性を示すなど、スマート表面の作製にも成功した。また、バイポーラ電極上に様々な電位分布を発生させた場合もその分布をポリマーブラシの形状に転写することが可能であることを見出した。これら成果は *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に掲載され、Hot Paper としてハイライトされるとともに、表紙絵にも採択された。

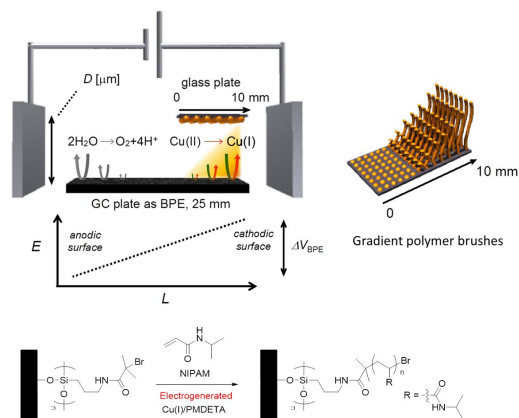


図1. バイポーラ電解法による傾斜ポリマーブラシの作製

(2) 導電性微粒子の局所的表面修飾とビルディングブロック化

バイポーラ電極の原理に従えば、導電体（微粒子、ワイヤー、板など）の両端において、陽極部位と陰極部位を発現させることができる。本研究では、金属イオンの電解析出（めっき）を利用してバイポーラ電極化した導電性微粒子を局所的に修飾することに成功した。

グラッシーカーボン(GC)微粒子(630-1000 μm)を1 mM H₂AuCl₄を含むアガロースゲル中に固定化し、外部直流電圧によりバイポーラ電極とした(図2(a))。陰極部位においてはAuCl₄⁻の還元による金の析出、陽極部位においては水の酸化による酸素発生が予想され、その閾値電位差は0.24 Vとなる。この原理に従い、バイポーラ電極にかかる電位差を変化させ、その時の微粒子の様子をSEM観察した。電位差が大きい場合(図2(b))、中心付近にまで金が析出しており、Janus型の修飾が行われたのに対し、電位差が1.0 Vの場合、より局所的な表面修飾に成功した(図2(c))。表面修飾後、外部電場の符号を逆にすれば、二官能的に微粒子を修飾することができると考えられ、駆動電極の極性を反転させ、同様の操作を行った(図2(d))。しかしながら、1回目のバイポーラ電解の操作中に、駆動電極からの酸素発生、熱によるゲルの溶解が認められ、2回目の電解においてバイポーラ電極を駆動するための電場を安定化させることが困難であった。図2(e),(f)のSEM像からも対称な二官能化が進行していないことが分かった。

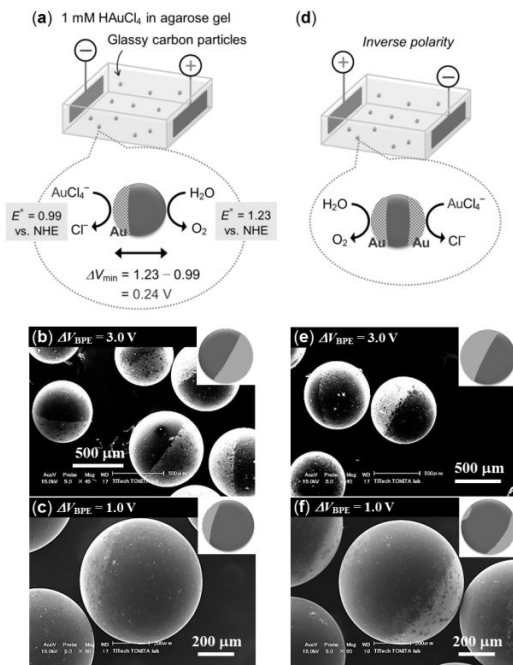


図2. バイポーラ電解法によるカーボン粒子の局所的表面修飾

次に、交流電場を用いた二官能化について同様に検討した。電場を高速で切替えることで、酸素バブル発生を抑制し、安定した電場印加が期待できる。その結果、鮮やかに二官能化されたGC微粒子を得た。また、印加電圧と電解時間により、修飾面積、密度を簡単に制御することができた。交流電解中、バイポーラ電極両端の電位差をモニターしたところ、直流電解時と異なり、ほぼ一定の電位差を印加し続けることができた。以上のように、交流バイポーラ電解では安定した電場を駆動することができ、これにより導電性微粒子に様々な金属元素を二官能的に修飾する手法を確立した。

これら知見を活かし、交流バイポーラ電解法に基づいた芳香族モノマーの電解重合について検討したところ、生成高分子は膜ではなく、ファイバーとして成長することを見出した。ガラス基板上にGC微粒子(600 μm)を静置し、3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)、ベンゾキノン(BQ)を含む電解液を用いて交流電圧を印加した(図3)。酸化反応はEDOTの電解重合、還元反応はBQからヒドロキノン(HQ)への還元を想定し、それぞれの電位からバイポーラ電極発現に必要な電位差(V_{min})を算出した。十分に大きな電位差が印加された場合、電解重合が進行し、導体両端からPEDOTが電場方向に沿ってファイバー状に成長した。さらにPEDOTファイバーは隣り合うGC微粒子同士を連結した。これは微粒子を異方的に導電性架橋する現象であり、微粒子を導電性高分子で架橋する技術として期待できる。本電解重合系におけるファイバー成長の理由として、交流電場の印加が考えられる。低電解質濃度条件下での電圧印加はバイポーラ電極を発現させながら、イオン種の泳動にも影響を与える。すなわち、バイポーラ電極化した金線末端でのEDOTの電解重合において、酸化により生じるモノマーおよびオリゴマーのカチオン種は金線末端から泳動の影響を受けて拡散しながら重合体が析出する。短い周期で極が反転する交流電圧を印加することで、ファイバー状にPEDOTが成長したと考えられる。これら成果はNat. Commun.誌に掲載され、東京工業大学よりプレスリリース、科学新聞掲載など注目された。

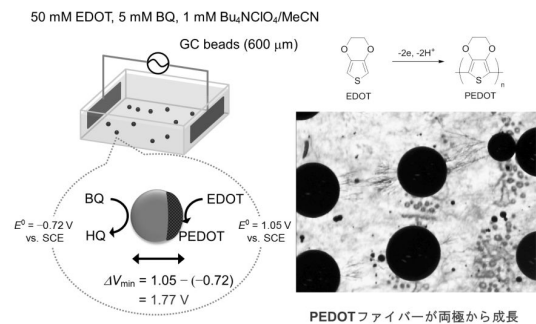


図3. 交流バイポーラ電解法によるPEDOTファイバーの形成

(3) バイポーラパターニングの実現とデバイス応用

これまでに実現している導電性高分子の局所的なパターニング法に基づき、バイポーラ電解法を用いてチオフェンなど芳香環モノマーの局所的電解重合を行った。バイポーラ電極として発現させる基板において、電位印加エリアは筒の形状・サイズで制御できるため、任意のエリアでパターニング重合が可能となる。実際に、約 1 mm 程度の正方形パターニングに成功し、パターニングされた基板を用い、超小型アルミ電解コンデンサ素子として特性評価したところ、従来品と遜色ないことが明らかとなり、さらなる小型化、また高い生産性に寄与するものと期待される。

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 32 件)

Y. Koizumi, N. Shida, M. Ohira, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, Electropolymerization on Wireless Electrodes towards Conducting Polymer Microfibre Networks, *Nat. Commun.*, 査読有, 7, 2016, 10404.

DOI: 10.1038/ncomms10404

N. Shida, F. Kitamura, T. Fuchigami, I. Tomita, S. Inagi, Signal-Amplified Analysis of Molecular Layers Made by Bipolar Electrochemistry, *ChemElectroChem*, 査読有, 3, 2016, 465-471.

DOI: 10.1002/celec.201500350

N. Shida, Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization from a Substrate Surface Manipulated by Bipolar Electrolysis: Fabrication of Gradient and Patterned Polymer Brushes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 54, 2015, 3922-3926.

DOI: 10.1002/anie.201412391

S. Inagi, T. Fuchigami, Electrochemical Post-functionalization of Conducting Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 査読有, 35, 2014, 854-867.

DOI: 10.1002/marc.201400023

Y. Koizumi, N. Shida, I. Tomita, S. Inagi, Bifunctional Modification of Conductive Particles by Iterative Bipolar Electrodeposition of Metals, *Chem. Lett.*, 査読有, 43, 2014, 1245-1247.

DOI: 10.1246/cl.140387

[学会発表](計 123 件)

S. Inagi, Electrosynthesis of

Functional Polymeric Materials, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2017 (Invited Lecture), Jeju International Convention Center, Jeju, Korea (2017)

S. Inagi, Y. Koizumi, M. Ohira, H. Nishiyama, I. Tomita, Electropolymerization of EDOT on Wireless Electrodes toward Polymer Microfiber Networks, 220th ECS Meeting, Hilton San Diego Bayfront, San Diego, USA (2016).

S. Inagi, N. Shida, Y. Koizumi, T. Fuchigami, I. Tomita, Synthesis of Fluoro-functionalized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivatives by Means of Bipolar Electrochemistry, 21st International Symposium on Fluorine Chemistry, (Invited Lecture), Politecnico di Milan, Como, Italy (2015).

N. Shida, T. Fuchigami, I. Tomita, S. Inagi, Fabrication of 3D Gradient of Polymer Brush via Bipolar Electrochemical Method, 225th ECS Meeting, Hilton Orlando Bonnet Creek Hotel, Orlando, USA (2014).

[図書](計 8 件)

S. Inagi, Electrochemistry of Conjugated Polymers: Synthesis, Properties and Reactions, Conjugated Objects: Developments, Synthesis, and Applications, A. Nagai and K. Takagi (eds.), Pan Stanford Publishing, Chapter 4, pp 91-111 (2017).

S. Inagi, Synthesis of Fluoro-functional Conjugated Polymers by Electrochemical Methods, Fluorinated Polymers: Volume 1: Synthesis, Properties, Processing and Simulation, B. Ameduri and H. Sawada (eds.), Royal Society of Chemistry, Chapter 6, pp.190-210 (2016).

稲木信介, 局所電位印加による元素ブロックデザインとネットワーク化, 元素ブロック高分子 - 有機・無機ハイブリッド材料の新概念 -, シーエムシー出版, pp.97-105 (2015)

S. Inagi, Electrosynthesis of Conducting Polymer, Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer, pp.801-803 (2014)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 導電性複合体の製造方法、導電性複合体

発明者：稲木信介、富田育義、小泉裕貴
権利者：東京工業大学
種類：特許
番号：特願2014-186908
出願年月日：2014年9月12日
国内外の別：国内

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.echem.titech.ac.jp/~inagi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲木 信介 (INAGI, Shinsuke)
東京工業大学・物質理工学院・准教授
研究者番号：70456268

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし