

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 15 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22655065

研究課題名（和文）有機ケイ素ポリマーとカーボンナノチューブのハイブリッド化と配向集積

研究課題名（英文） Hybridization of organosilicon polymers and carbon nanotube and integration of the aligned hybrid

研究代表者

大下 浄治 (OHSITA JOJI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90201376

研究成果の概要（和文）：

ピレン、オリゴチオフェンなどの種々の π 電子系と有機ケイ素ユニットの繰り返し配列を持つ有機ケイ素ポリマーとカーボンナノチューブのハイブリッド材料を合成することに成功した。得られたハイブリッド材料は、近赤外スペクトルなどで分光学的に解析した。ケイ素-ケイ素結合を有するハイブリッド材料を光反応条件下で酸化チタン表面に集積・固定化することにも成功し、得られたハイブリッド-修飾酸化チタン電極の色素増感太陽電池への応用を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Organosilicon polymers that bear an alternating arrangement of an organosilicon unit and a π -electron system, such as pyrene and oligothiophene, were hybridized with carbon nanotube was performed to form hybrid materials that were characterized spectroscopic analyses, including NIR spectroscopy. The hybrids with Si-Si bonds were successfully attached to the surface of titanium oxide and the applications of the hybrid-attached titanium oxide were demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	0	1,400,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	510,000	3,610,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：ハイブリッド材料，ナノチューブ，有機ケイ素ポリマー，有機電子デバイス，有機薄膜

1. 研究開始当初の背景

有機-無機ハイブリッド材料は、それぞれの長所を複合的に活かした材料として、盛ん

に研究されている。特に、機能性の有機 π 電子系ユニットの無機材料への固定化は新しい電子材料への展開が可能であるため、興味

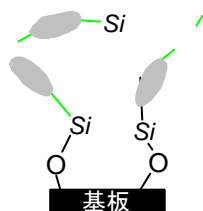
が持たれている。一方、カーボンナノチューブは、新しい電子材料として注目されているが、そのプロセス性の低さから、潜在的な性能を100%引き出すことは、困難である。

我々は、これまで有機ケイ素ポリマーの合成と機能に関する研究を行ってきたが、最近TiO₂電極をジシラン-オリゴチオフエン交互ポリマーの溶液に浸して紫外光照射するか(下図)、エトキシシラン-オリゴチオフエン交互ポリマーの溶液と加熱すると、電極表面にポリマーを固定化できることを見出した(J. Ohshita, 他7名, Chem. Lett., 37, 316-317 (2008)など)。さらに、このようにして得られたポリマー修飾したTiO₂電極が色素増感太陽電池に応用できることも明らかにした。本研究は、これらの成果を基に計画されたものである。

2. 研究の目的

本研究は、以上の知見を基に、カーボンナノチューブを含有する有機-無機ハイブリッドの新規合成法に関する検討を以下の点に絞って行う。

- ・独自に合成したケイ素ポリマーを利用して、カーボンナノチューブを機能性π電子系ユニットとともに無機酸化物やプラスチック基板表面に固定化し、ハイブリッド化する新手法の確立



- ・上記ハイブリッド材料を利用してカーボンナノチューブを基板上に配向集積させる手法の開発
- ・上記ハイブリッド材料からのケイ素ポリマーの除去により、カーボンナノチューブのみを基板上に残して集積化する技術の開発
- ・得られたハイブリッド材料の有機電子材料への応用

3. 研究の方法

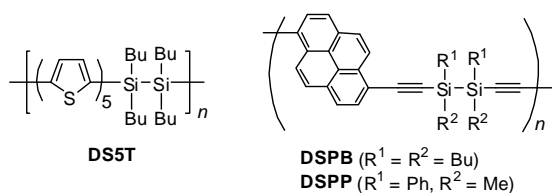
上記の目的を達成するために、当初計画で、次のように、検討を進めることとした。

- ・有機ケイ素ポリマーとカーボンナノチューブのハイブリッドの合成法の確立
- ・上記ハイブリッドの無機酸化物、水酸基を含むプラスチック表面への固定化法の確立
- ・基板上に配向集積したカーボンナノチューブの作成
- ・基盤に固定化した有機ケイ素ポリマーとカーボンナノチューブのハイブリッドからのポリマーの除去の検討

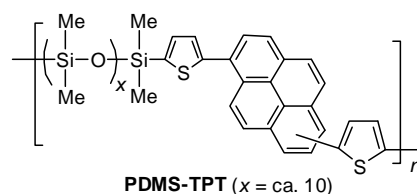
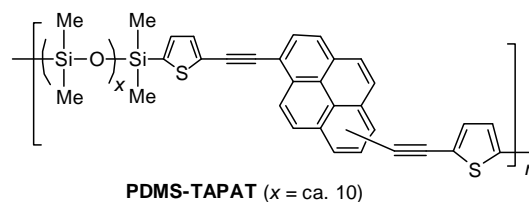
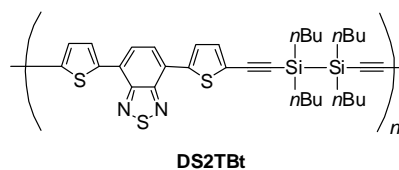
- ・上記で得られたハイブリッド材料の物性と機能の評価

4. 研究成果

まず、有機ケイ素ポリマーとして、下に示すようなオリゴチオフエンあるいはジエチニルピレンとケイ素-ケイ素結合の繰り返し配列を持つポリマーを合成し、単層カーボンナノチューブ(SWNT)とのハイブリッド形成を検討した。SWNT存在下で、ポリマー合成反応を行うか、ポリマーを合成した後、SWNTとボールミル中で混合したのち、溶媒で抽出することによって、有機溶媒に可溶性ポリマー-SWNTのハイブリッドを得ることができた。



他に、π電子系として、D-A型のジチエニルベンゾチアジアゾールを含むポリマーとピレンとシロキサン鎖を含むポリマーを新規に合成し、SWNTとのハイブリッドをボールミルを用いて合成した。



ハイブリッドの形成は、SEM、NIR、元素分析などで確認した。図1は、PDMS-TAPATとPDMS-TPTのNIRスペクトルの例で、1000nm前後の吸収バンドから、非凝集のSWNTが含有されていることが分かる。また、蛍光スペクトルでは、ハイブリッド化することによ

て、ポリマー由来の蛍光量子収率が低下しており、光励起したポリマーから近傍に存在する SWNT にエネルギーまたは電子移動が起こったことを示している。おそらく、SWNT にポリマーの π 電子系部分が疎水的な相互作用によって巻きついてハイブリッド化し、SWNT 同士の相互作用を阻害するとともに、有機溶媒に可溶になっていると考えられる。ボールミルを用いた際の合成収率を表 1 に示す。これらのハイブリッドのうちのいくつかは、凝集力が強いいため、ハイブリッド溶液を一度濃縮・乾固すると、再溶解しなかった

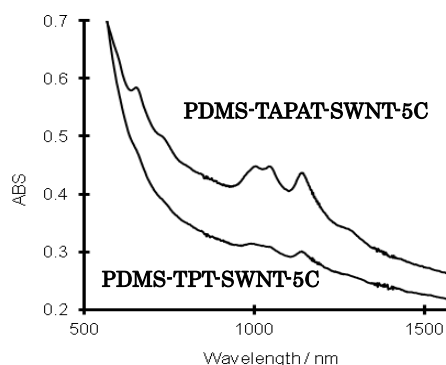


図 1 PDMS-TAPAT と PDMS-TPT を 5wt% の SWNT と混合することで得られたハイブリッドのクロロホルム中の NIR スペクトル

続いて、ハイブリッドの無機酸化物等への固定化について検討した。ケイ素-ケイ素結合を含むハイブリッド材料のクロロホルム溶液に、酸化チタン膜を浸漬し、400 nm 以上の波長の光を照射するか、ケイ素-アセチレンの結合があるポリマーは、熱反応 (40°C) によって、酸化チタン上に集積・固定化できた。

表 1 ポリマー-SWNT ハイブリッドの合成

polymer amt/mg	SWNT /wt% ^{a,b}	hybrid (yield/mg) ^c
26	5	DSPB-5C (21)
25	10	DSPB-10C (14)
26	5	DS5T-5C (17)
25	5	DS2TBt-5C (-) ^d
25	5	PDMS-TAPAT-5C (24)
25	7	PDMS-TAPAT-7C (25)
25	10	PDMS-TAPAT-10C (23)
25	5	PDMS-TPT-5C (20)
25	7	PDMS-TPT-7C (25)
25	10	PDMS-TPT-10C (25)

^aWt% of SWNT based on polymer weight.
^bSWNT: 0.7-1.3 nm ϕ . ^cYield was determined by evaporation of a portion of the hybrid solution.
^dYield not determined.

ハイブリッドは、PVA フィルム上にも光反応によって固定化できた。図 2 に示すように、ハイブリッド (DS5T-5C) で修飾した PVA フィルムは、ハイブリッド由来の着色を示し、NIR スペクトル (図 3) でも、SWNT 由来のピークを確認した。しかし、NIR のピークは非常に強度が低く、固定化率も低いものと判断した。

配向集積のために、このハイブリッド修飾 PVA フィルムを延伸したところ、均一の着色を保ったままで、ポリマーを 1 方向に延ばすことができた。NIR の吸収が小さく、明確な解析はできなかったが、SWNT の配向が達成されたと考えている。



図 2 DS5T-5C を光反応で固定化した PVA フィルムの写真。着色はハイブリッドに由来する

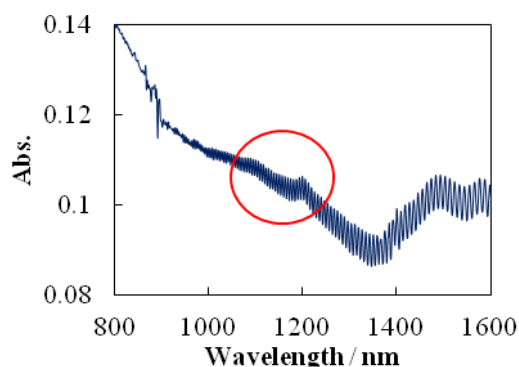


図 3 DS5T-5C を光反応で固定化した PVA フィルムの NIR スペクトル

ハイブリッド修飾膜から、ポリマーを溶解除去することを目的として、同様の光反応で作製したポリマー修飾-酸化チタンを Bu₄NF 溶液で処理したところ、ポリマーがほぼ完全に溶解除去できることが分かった。今後、ハイブリッド-酸化チタン、あるいは PVA 膜にも適用していく予定である。シロキサン系のポリマーをベースとした SWNT とのハイブリッドは、その他のものに比べて、溶解性が高いので、スピコートによる PVA 上での薄膜形成と延伸による配向を検討したが、スピコート膜の均一性が悪く、延伸配向は検討できなかった。

ポリマー-SWNT のハイブリッドを光または熱反応で固定化した酸化チタンを用いて、色素増感太陽電池 (FTO/polymer-attached

TiO₂/I⁻·I₃⁻ in AN/Pt) を作製し、性能を評価した。結果を表2に示す。同様のセルをSWNT不存在下で作製した結果と比べると、ほぼ同程度か、かなりの向上が見られた。DS5T-5Cを用いた場合に、最高で0.39%の光電変換効率を達成したが、これは、DS5Tを用いたものに比べて、3.5倍高いものになった(図4)。主な原因は、電流密度の向上で、SWNTのキャリア輸送能の影響と考えている。

以上、我々は、有機ケイ素ポリマーとSWNTのハイブリッド化による可溶性材料の合成に成功し、酸化チタン膜およびPVA膜の表面にこれらの材料を集積・固定化することに成功した。固定化膜の配向延伸も行った。さらに、ハイブリッド材料を集積・固定化した酸化チタン膜が色素増感太陽電池に応用できること、SWNTの効果によってセル効率が向上できる場合があることを明らかにした。これらは、カーボンナノチューブを用いた材料設計の面で重要な知見と考えられる。

今後、この知見を活かして、新規な有機-カーボンナノチューブ機能性薄膜の開発研究につなげたいと考え、引き続き検討を行っている。

表2 色素増感太陽電池への応用

	Method ^{a)}	PCE ^{b)} / %
DST2Bt	A	0.25
DST2Bt	B	0.17
DST2Bt-5C	A	0.20
DST2Bt-5C	B	0.18
DS5T	A	0.11
DS5T-5C	A	0.39

a) A: Photochemical modification, B: thermal modification. b) Power conversion efficiency

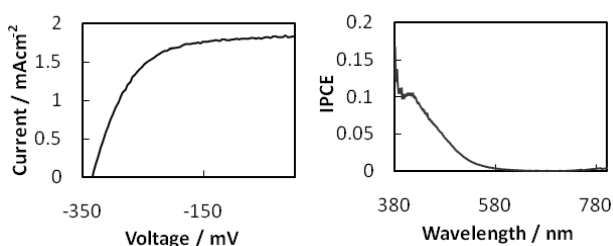


図4 DS5T-5Cを用いたセルの性能評価。(左) J-Vカーブ、(右) IPCE スペクトル

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4件)

1. D. Tanaka, J. Ohshita, Y. Ooyama, T. Mizumo, Y. Harima, Synthesis of

disilanylne polymers with donor-acceptor-type π -conjugated units and applications to dye-sensitized solar cells, *J. Organomet. Chem.* 719 巻, 2012 年, pp30-35. 査読有

DOI:doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.08.019

2. Z. Lu, J. Ohshita, D. Tanaka, T. Mizumo, Y. Fujita, Y. Kunugi, Preparation, hybrid formation with single-walled carbon nanotube, and film morphology of pyrene-containing polysiloxanes, *Composite Interfaces*, 19 巻, 2012 年, pp573-581. 査読有

DOI:10.1080/15685543.2012.762866

3. 大下浄治, ケイ素-オリゴチオフェンからなる機能性高分子材料の開発と無機酸化物とのハイブリッド化, ネットワークポリマー, 32 巻, 2011 年, pp276-282. 招待論文, 査読無

4. J. Ohshita, D. Tanaka, J. Matsukawa, T. Mizumo, H. Yoshida, Y. Ooyama, Y. Harima, Hybridization of Carbon Nanotubes with Si- π Polymers and Attachment of Resulting Hybrids to TiO₂ Surface, *Chem. Lett.*, 40 巻, 2011 年, pp87-89. 査読有

DOI:10.1246/cl.2011.87

[学会発表] (計10件)

1. Daiki Tanaka, Joji Ohshita, Yousuke Ooyama, Yutaka Harima, Synthesis of New Donor-Acceptor Organosilicon Polymers and Application to Dye Sensitized Solar Cells, 4th Asian Silicon Symposium, 21-24 Oct 2012, Tsukuba.
2. J. Ohshita, Formation of Hybrid Materials of Si- π Alternate Polymers with Carbon Nanotube and Their Applications to Dye-Sensitized Solar Cells, 17th Malaysian Chemical Congress (招待講演), 15-17 Oct 2012, Kuala Lumpur, Malaysia.
3. Daiki Tanaka, Junya Matsukawa, Tomonobu Mizumo, Yousuke Ooyama, Joji Ohshita, Yutaka Harima, Solubilization of Single Walled Carbon Nanotube with Organosilicon Polymers and Application to Dye Sensitized Solar Cells, International Union of Materials Research Societies - International Conference of Electronic Materials 2012, 23-28 Sep 2012, Yokohama.
4. 田中大樹, 大下浄治, 大山陽介, 播磨 裕,

森原 靖, 伊澤隆文, 杉岡 尚, ドナーア
クセプター構造を有する新規有機ケイ
素ポリマーの合成と有機太陽電池への
応用, 第 60 回高分子討論会, 9 月 28-30
日 2011 年, 岡山.

5. J. Ohshita, Formation of Hybrid Materials by the Reactions of Si- π Alternate Polymers with Inorganic Oxides, Pacifichem 2010 (招待講演), 19 Dec 2010, Waikiki, USA.
6. D. Tanaka, Junya Matsukawa, Tomonobu Mizumo, Joji Ohshita, Yoshihito Kunugi, Solubilization of Single Walled Carbon Nanotube and Attachment on Inorganic Oxide Surface, Pacifichem 2010, 19 Dec 2010, Waikiki, USA.
7. 田中大樹, 松川純也, 水雲智信, 大下浄治, σ - π 交互ポリマーと単層カーボンナノチューブの複合化と無機酸化物表面への固定, 第 14 回ケイ素化学協会シンポジウム, 11 月 19 日 2010 年, 湯河原
8. J. Ohshita, Preparation of Organic-Inorganic Hybrids from Si- π Alternate Polymers, 3rd Asian Silicon Symposium (招待講演), 19 Oct 2010, 杭州, 中国
9. 大下浄治, 有機ケイ素ポリマーの光反応によるハイブリッド材料の合成, 第 59 回高分子討論会 (依頼講演), 9 月 16 日 2010 年, 札幌
10. Daiki Tanaka, Junya Matsukawa, Tomonobu Mizumo, Joji Ohshita, Yoshihito Kunugi, Solubilization of Single Walled Carbon Nanotube and Attachment on Inorganic Oxide Surface, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 7 July 2010, Kyoto

[その他]

ホームページ等

http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgmtrls/Ohshita_Group/Ohshita_Group-Home.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大下 浄治 (OHSHITA JOJI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号 : 90291376

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

功刀 義人 (KUNUGI YOSHIHITO)

東海大学・工学部・教授

研究者番号 : 90243518