

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655094

研究課題名(和文) 液晶性グラフェン半導体エラストマーの開発

研究課題名(英文) Development of Liquid-Crystalline Graphene-Based Semiconducting Elastomers

研究代表者

吉尾 正史 (Yoshio, Masafumi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60345098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：高配向性熱分解グラファイト上にシリカ微粒子のポリビニルアルコール水溶液をコーティングした。酸素プラズマエッチングにより柱状グラファイト結晶が得られた。これを過マンガン酸カリウムと硫酸と反応し、剥離することでグラフェンオキシドディスクを合成した。分子末端にアミノ基を有する重合性液晶分子とグラフェンオキシドとの反応により、有機溶媒に可溶でネマチック液晶相を発現する表面修飾化グラフェンオキシドが得られた。光ラジカル開始剤を混合し、紫外線重合することで自立性フィルムが得られた。しかし、架橋密度が高いため伸縮性を示すエラストマーを構築することはできなかった。

研究成果の概要(英文)：Silica particles stabilized by poly(vinyl alcohol) in water was spin-coated on highly orientated pyrolytic graphite. The oxygen-plasma etching of the graphite resulted in the formation of graphite pillars. The reaction of the pillars with  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and subsequent exfoliation allowed to produce graphene oxide disks. The surface of graphene oxide disks was chemically modified by polymerizable liquid-crystalline molecules with amine groups so that the modified graphene oxide could be soluble in organic solvents and exhibit nematic and smectic liquid-crystalline phases. The resulting modified graphene oxides containing Irgacure 651 as a photoradical initiator were polymerized by UV irradiation, which led to the formation of free-standing films. However, due to the high degree of crosslinking of each graphene oxide disks, semiconductive elastomers that can change the conductivities by mechanical force have not yet been developed.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

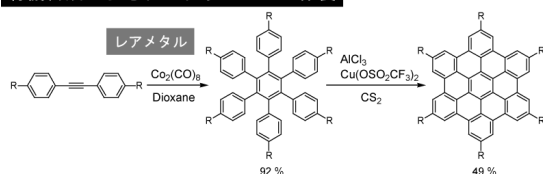
キーワード：自己組織化 超分子化学 構造・機能材料 ナノ材料 電子・電気材料

### 1. 研究開始当初の背景

電子機能性を有する有機・高分子材料の構築において、有機高分子/グラフェン複合体の作製や表面修飾化グラフェンの合成が大きな注目を集めている。もし、機械的応力にตอบสนองして電気伝導性が変化するグラフェンエラストマーを開発することができれば、人工皮膚・筋肉などとしての応用が期待できる。近年、グラフェンを用いた導電材料の開発に関する研究が活発化してきているが、現在までのところ伸縮自在なグラフェン半導体エラストマーを構築した例は報告されていない。

高い導電性を示すグラフェンエラストマーの構築において、グラフェンの共役平面をマクロスコピックスケールで配列制御することは重要な課題の一つである。この課題に取り組むアプローチの一つとして、グラフェンの骨格となる共役分子の有機合成が挙げられる。例えば、共役平面のエッジにアルキル鎖を導入したヘキサベンゾコロネンは、自己組織的に分子が一次元にスタックしてサーモトロピックカラムナール液晶相を発現し、カラム軸に沿って高速に電荷を輸送する。しかしながら、有機合成によるナノグラフェンの作製には、希少金属触媒の使用および多段階の反応と精製が不可欠である(図1上)。もし、グラファイト結晶表面にナノスケールのマスクを作製し、酸素プラズマによりグラファイトをエッチングすることができれば(図1下)共役分子を合成するための環境低負荷な新しい手法になると考えられる。

#### 有機合成によるナノグラフェンの作製



#### 本研究におけるナノグラフェンの作製法

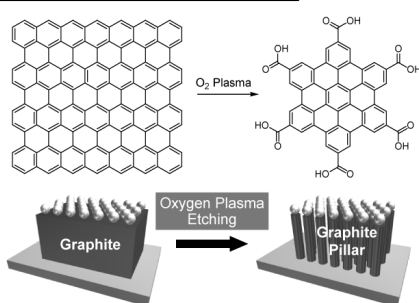


図1 ナノグラフェンの作製：レアメタルを利用する有機合成反応(上)および本研究で提案するグラファイトの酸素プラズマエッチング(下)

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、液晶秩序構造を有するグラフェンからなる半導体エラストマーを創製することである。エラストマーを伸縮することにより、グラフェン間の距離を可逆的に変えることができれば、電荷輸送特性の制御が可能となり、新しいエレクトロニクス素材として幅広い分野での活用が期待できる。グラフェンに液晶秩序形成能を付与するために、グラファイトの酸素プラズマエッチングによる形状制御および剥離によるグラフェンディスクの創製を試みる。また、グラフェンのエッジや表面を化学修飾することにより、サーモトロピック液晶化を目指す。さらに、このようにして得られる修飾化グラフェンの応力刺激による電荷輸送応答について調べることを目的とする。

### 3. 研究の方法

高配向性グラファイト結晶の薄膜表面へシリカなどの無機微粒子を配列し、酸素プラズマを照射してエッチングすることにより、グラファイト柱を作製する。これを超音波剥離してグラフェンディスクを得る。また、グラファイト柱を酸化することにより、グラフェンオキシドディスクを合成する。エッジがカルボキシル基置換されたグラフェンディスクおよびエポキシ基を有するグラフェンオキシドディスクとアミンとの反応により、液晶材料へと誘導する。特に、化学修飾するアミンに重合性基を導入することで、紫外線重合によるエラストマー化を行う。このようにして得られる高分子フィルム化したグラフェンおよびグラフェンオキシドの電気伝導性を評価する。

### 4. 研究成果

高配向性グラファイト結晶を両面粘着テープで剥離し、ガラス基板に接着し、厚さ数十ミクロンのグラファイト薄膜を得た。シリカ微粒子を分散したポリビニルアルコール水溶液をグラファイト薄膜表面上にスピコートし、シリカ微粒子のマスクを作製した。真空下で酸素プラズマを照射してエッチングすることにより、グラファイト柱を作製することができた(図2)。基板をN-メチルピロリドン(NMP)中に浸漬し、超音波剥離することで、グラフェンディスクのNMP溶液を得た。また、グラファイト柱を改良 Hummers法に従って過マンガン酸カリウム、硝酸ナトリウム、硫酸を用いて酸化することによりグラフェンオキシドディスクを合成した。



図2 シリカ微粒子を配列させた高配向性グラファイト結晶の酸素プラズマエッチングにより作製されたグラファイト柱の走査型電子顕微鏡像

グラフェンディスクの赤外吸収スペクトル測定の結果、カルボキシル基の存在が示唆された。グラファイトの酸素プラズマエッチングにより、グラフェンエッジにカルボキシル基が導入されたものと考えられる。そこで、縮合剤 EDC と DMAP を用いて、種々の長鎖脂肪酸族アミンとカルボキシル化グラフェンディスクとのアミド化反応を行った。溶媒に全く溶けない黒色固体が得られた。赤外吸収スペクトル測定では、アミド基に由来する吸収バンドが見られた。このような固体について偏光顕微鏡観察を行った。しかしながら、サーモトロピック液晶性は観察されなかった。

次にグラフェンオキシドディスクの表面化学修飾によるサーモトロピック液晶化について検討した。分子末端にアミノ基およびアクリレート基を有する棒状液晶分子を設計・合成した。グラフェンオキシドの NMP 溶液にアミノ基を有するメソゲン分子を反応させることにより、溶媒に可溶性茶褐色固体を得た。グラフェンオキシド表面に存在するエポキシ基へのアミノ基の開環付加反応により、液晶基が表面グラフト化されたと考えられる。このようなグラフェンオキシド誘導体は、偏光顕微鏡観察下でネマチック液晶相およびスメクチック液晶相と思われる複屈折が見られた。

表面修飾化グラフェンオキシドの NMP 溶液に光ラジカル重合開始剤 (Irgacure 651) を溶解し、シリコン基板上にスピコートし、高真空下で乾燥することにより薄膜を作製した。高圧水銀ランプを用いて紫外線重合を行った。光照射後のシリコン基板を水中に浸漬することで、薄膜の剥離を行った。自立性を有するフィルムが得られた。金を真空蒸着したフィルムに対し、インピーダンスアナライザーおよびソースメジャーユニットを用いて、電気伝導性を評価した。電子伝導性およびイオン伝導性を示すことが分かった。次に、引張り応力に対するフィルムの変形について定性的に調べた。しかしながら、作製し

たフィルムではゴムのような伸縮性は見られず、期待したようなエラストマーとしては機能しないことが分かった。グラフェンオキシドディスクに導入するメソゲン基の種類や導入率を制御することで、今後、半導体エラストマーが得られると期待できる。

本研究では、グラファイト結晶薄膜を酸素プラズマエッチングして剥離する新しいアプローチにより、形状を制御したグラフェンおよびグラフェンオキシドを作製することができた。さらに、酸化グラフェンの表面への液晶性分子のグラフト化によりサーモトロピック液晶化する新しい手法の開拓を行った。導入するメソゲン基および重合基を最適化することで、機械的刺激に応答する半導体エラストマーの構築が期待される。

#### 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 0 件)  
該当なし

〔学会発表〕(計 6 件)

吉尾正史、液晶分子自己組織化による機能材料の開発、日本化学研究所、2014 年 3 月 25 日、神奈川

Masafumi Yoshio, Design of Electric Field-Responsive Liquid Crystals and Nanofibers toward Organic Electronics, The 1<sup>st</sup> International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, 2013 年 12 月 3 日、東京

吉尾正史、液晶を活用する相分離構造形成と配向制御による機能材料創製、日本液晶学会、2013 年 10 月 31 日、東京

吉尾正史、機能性液晶ゲルの開発と展開、日本液晶学会 化学・材料フォーラム講演会、2012 年 12 月 7 日、愛知

吉尾正史、電荷輸送性超分子集合体の構築と配向制御、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、愛知

吉尾正史、液晶分子の自己組織化によるイオン伝導チャンネルの構築、高分子学会第 6 回超分子若手懇談会、2012 年 7 月 6 日、神奈川

〔図書〕(計 4 件)

Masafumi Yoshio and Takashi Kato, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Handbook of Liquid Crystals 2<sup>nd</sup> Edition,

2014, Vol.8, pp. 727-749

吉尾正史 他、丸善、イオン液体の科学：  
新世代液体への挑戦、2013、第 3 章、  
pp.244-253

吉尾正史 他、共立出版、最先端材料 One  
Point 3 自己組織化と機能材料（高分子学  
会編集）液晶、2012、第 2 章 2.2 節、pp. 21-31

吉尾正史 他、共立出版、最先端材料 One  
Point 3 自己組織化と機能材料（高分子学  
会編集）イオン、2012、第 3 章 3.3 節、  
pp. 89-95

〔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：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://kato.t.u-tokyo.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

吉尾 正史 (YOSHIO, Masafumi)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：60345098

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし