

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620108

研究課題名(和文) 湿式トランジスタを指向した有機ゲル接合素子の創出

研究課題名(英文) Development of Organic Gel Junction Devices for Electrochemical Transistors

研究代表者

小柳津 研一 (OYAIZU, Kenichi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90277822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：電子交換反応に基づく高い電荷輸送性を有する高密度レドックスポリマーを新規な導電物質と捉え、大流速電荷輸送、ヘテロ界面による整流特性の発現など、特徴ある湿式導電現象へと拡張した。特に、電荷輸送性が平衡電位の関数として表せることを手がかりとして、平衡電位の制御電圧をゲート電圧とする斬新なレドックストランジスタを試作し動作実証した。交換速度定数に基づく電荷拡散係数と拡散層厚みから予測可能な電流密度、交差反応を規定する電位ギャップなど、有機分子の設計自由度と化学反応に基づく高い輸送選択性を駆使し、分子レベルの界面構築も取り入れながら、全有機かつ湿式(電気化学)デバイスによる交流信号増幅を達成した。

研究成果の概要(英文)：High-density redox polymers with excellent charge-transport properties, based on electron self-exchange reactions in polymer layers, were employed to develop characteristic electrochemical devices for large flux charge transport and rectification at interfaces of dissimilar polymers. Capability of modulating the charge-transport properties as a function of equilibrated potentials gave rise to redox conduction properties determined by applied voltage of a gate electrode, which allowed fabrication of redox transistors. AC current amplification was accomplished with electrochemical circuits containing the redox transistor, by tuning diffusion currents based on rate constants for the exchange reaction and thickness of diffusion layers, potential gaps that dominated cross reaction at polymer/polymer heterojunctions, and molecular design of the electrochemical interfaces.

研究分野：高分子化学

キーワード：電子交換反応 電荷輸送 整流 湿式トランジスタ 有機デバイス ゲル接合 高密度レドックスポリマー 交差反応

1. 研究開始当初の背景

本研究は、高密度レドックスポリマーが形成する膜内の電子移動と、それにとまうイオン輸送現象の解明により、有機湿式デバイスの具体化に不可欠なヘテロ接合界面を構築するとともに、異なるポリマー間の界面における交差反応により発現する整流性を拡張し、これまで類例のないレドックストランジスタによる増幅効果を引き出すことを目的とした。

神経細胞の情報伝達を担う平衡電位の伝播など、光合成や代謝に関わる広い意味での生体内レドックス反応が発現する様々な機能は、電位伝播や電荷輸送の方向性を制御する分子システムにより成立している。一方、集積回路や太陽電池などを構成するダイオードやトランジスタなどの電気素子は、半導体の格子欠陥や接合界面での電荷注入に基づくドーピングなど固体物理に立脚しており、レドックス反応に基づくデバイスは燃料電池、色素増感太陽電池、二次電池などエネルギー変換に関連した電気化学セルに限られている。分子レベルでの整流性の発現や信号増幅は電気素子の高性能化に寄与すると期待されるが、レドックスによるマクロな電流取り出しの方法論が確立されていないため具体的検討に至っていない。

これに対し、研究代表者らは高密度レドックスポリマーにおける大きなレドックス容量の実証に基づき、軽量かつ成型性に優れた有機材料の特徴を活かした高エネルギー密度と、高速電子移動に由来するパワー密度を併せ持つ、類例のない有機二次電池を実現してきた。このようなポリマーを、従来のレドックス伝導に関する検討やトランジスタへの応用でネックとなっていた低輸送性を解決しうる鍵物質として保有していることが、本研究を開始するに当たっての背景にあった。

2. 研究の目的

キノン類などの可逆2電子席や、ニトロキシドに代表される1電子レドックスを示す安定ラジカル種をペンダント置換基として繰返し単位当りに有する非共役系ポリマーを斬新な導電物質と捉え、高密度レドックスポリマーと称しているこれらのポリマーを用いた多様な電気化学素子を試作・動作実証し、分子レベルでの電荷輸送制御に関する基礎知見を確立することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

全有機かつ湿式(電気化学)デバイスによる交流信号増幅の実現を目指して、下記の計画に沿って推進した。(i) 有機湿式ダイオードやトランジスタの特性発現に適した電位をもつ一連の高密度レドックスポリマーを合成し、電子交換に基づく導電物質としての基本的性質を明らかにする。(ii) これらの接合界面における交差反応を介した整流特性と、

平衡電位の制御に基づくトランジスタ特性を、実デバイスを試作して実証する。(iii) 固体/ポリマーおよびポリマー/ポリマー接合界面の微細構造を制御し、拡散層厚みとの相関を解明する。(iv) レドックス電位による閾値電圧の制御、平衡電位の関数としての電荷拡散係数の描像を経て、斬新な湿式デバイスとして具体化する。

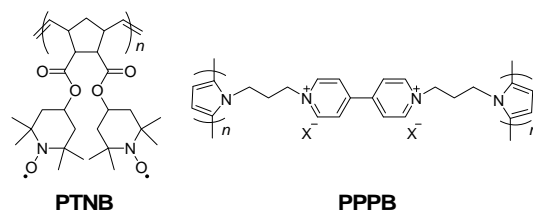
4. 研究成果

(1) 高密度レドックスポリマーの設計と合成：2電子レドックス席(キノン類)および1電子席(ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシルなど安定ラジカル種)を側鎖として繰返しユニット当り高密度に有するポリマーを合成し、積層膜に適した高重合度と適度な溶解性を両立させた構造を絞り込んだ。電極表面での可逆的な電子授受に基づき、ポリマー固体中で密集したレドックス席への効率高い電荷伝搬を実証した。特に、類例の少ない高密度n型ポリマーの具体例を拡張し、整流素子に必要な電位で電子授受を行うポリマー層を創出した。

(2) 電子交換に基づく導電現象の確立：拡散勾配に沿った電荷輸送の支配因子と考えられる物質移動過程を解明し、膜内の自己電子交換反応とポリマー界面での交差反応に関わる基礎知見を確立した。

(3) 交差反応を介した整流素子の試作：レドックス電位が異なる2種の高密度ポリマーを用いた積層素子を作製し、濃度勾配に駆動される電荷輸送にヘテロ接合を導入して異方性をもたせた設計により、接合面での交差反応に基づく整流性が発現することを明らかにした。整流性を示さないポリマー単層膜と比較することにより、電位差と閾値の相関を解明した。これらを基に、閾値を分子設計でき、集電体を選ばず、反応の方向が電位差に支配され逆バイアス印加時の残余電流がゼロに近い画期的な整流素子を創出した。

具体的には、エッチングしたITO基板上にポリ(TEMPO置換ノルボルネン)(PTNB)をスピンコート成膜し、Pt箔を貼り合わせた単層素子を作製した。次に、ITO基板上にピオロゲン含有ポリピロール誘導体(PPPB)を電解重合により成膜し、さらにPTNBをスピンコート成膜して両ポリマーを積層させ、Pt箔を貼り合わせて積層素子を作製した。



PTNBは中性TEMPOラジカルからカチオンを与える酸化還元を示すp型ポリマー($E^f = +0.8 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$)であるのに対し、PPPBは中性からアニオンを与えるn型の反応($E^f =$

-0.4, -0.9 V (vs. Ag/AgCl)) を示した。PTNB 単層素子は膜厚に依存した定常的な拡散電流を与えた一方、積層素子では両ポリマーの電位差に相当する+1.2 および+1.7 V 付近で段階的に拡散電流が生起し、逆バイアスでは電流が認められず、電位差を駆動力とした交差反応に基づく整流効果が観測された。

(4) 電位制御に基づくトランジスタ特性の実証：交換反応による輸送電荷の流束は、交換速度とキャリア濃度の積で表され、酸化・還元体が同数となる電位 E^f において最大になることを3極素子で明らかにし、電極電位をゲート電圧 (V_G) とするトランジスタ特性 (ドレイン電流 I_D の V_G 依存性) を導出した。高密度レドックスポリマー中の電荷拡散が高速で行われることに基づき、 V_G に素早く追従して I_D が応答する、従来にない湿式トランジスタを創出した。 E^f 近傍で I_D 変化が最大となることに基づき、交流を増幅応答できることも明らかにした。

一例として、ビスアジド誘導体と PTNB をスピコート成膜し、UV 照射することで得られた光架橋ポリマー単層素子 (Fig. 1) での結果を示す。

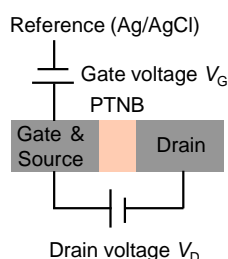


Fig. 1 PTNB 単層素子からなるレドックストランジスタの電極構成。

一方の電極をゲート兼ソース電極、他方をドレイン電極として、両極の電位により導電性を制御した。 V_G を固定した際のソース-ドレイン間電圧 (V_D) と I_D の相関 (Fig. 2) から、 V_G による I_D 制御を可能とするトランジスタ特性が示された。また、 V_D を固定した際の V_G に対する I_D の応答は、 E^f 付近で最大となることから、メディエーションに基づく導電機構が確かめられた。

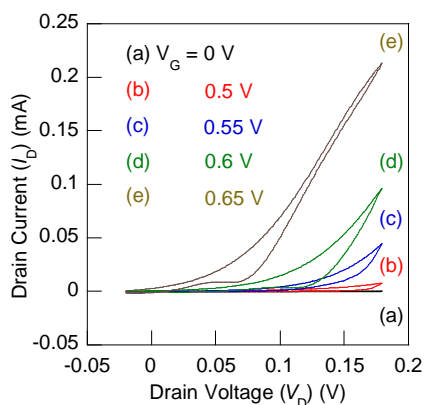


Fig. 2 ゲート電圧 (V_G) を変化させた際の電流-電圧 (I_D - V_D) 特性. 電解液 = 0.1 M TBAClO₄/AN.

5 . 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 20 件)

1. K. Sato, T. Yamasaki, T. Mizuma, K. Oyaizu, H. Nishide, Dynamic Switching of Ionic Conductivity by Cooperative Interaction of Polyviologen and Liquid Crystals for Efficient Charge Storage, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 4, 2016, pp. 3249-3252. DOI: 10.1039/c6ta00320f.
2. J. Xiang, K. Sato, H. Tokue, K. Oyaizu, C.-L. Ho, H. Nishide, W.-Y. Wong, M. Wei, Synthesis and Charge-discharge Properties of Organometallic Copolymers of Ferrocene and Triphenylamine as Cathode Active Materials for Organic-battery Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 2016, 2016, pp. 1030-1035. DOI: 10.1002/ejic.201501169.
3. Y. Sasada, S. J. Langford, K. Oyaizu, H. Nishide, Poly(norbornyl-NDIs) as a Potential Cathode-active Material in Rechargeable Charge Storage Devices, *RSC Adv.*, 査読有, Vol. 6, 2016, pp. 42911-42916. DOI: 10.1039/C6RA06103F.
4. Z. Meng, K. Sato, T. Sukegawa, K. Oyaizu, C.-L. Ho, J. Xiang, Y.-H. Feng, Y. H. Lo, H. Nishide, W.-Y. Wong, Metallopolyyne Polymers with Ferrocenyl Pendant Ligands as Cathode-active Materials for Organic Battery Application, *J. Organomet. Chem.*, 査読有, Vol. 812, 2016, pp. 51-55. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.11.019.
5. M. Suzuka, N. Hayashi, T. Sekiguchi, K. Sumioka, M. Takata, N. Hayo, H. Ikeda, K. Oyaizu, H. Nishide, A Quasi-solid State DSSC with 10.1% Efficiency through Molecular Design of the Charge-Separation and -Transport, *Sci. Rep.*, 査読有, 2016, in press.
6. M. Suzuka, S. Hara, T. Sekiguchi, K. Oyaizu, H. Nishide, Kinetic Control of Electron Transfer at Doped Zinc Oxide/redox-active Molecule Interface for Photocurrent Rectification, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 44, 2015, pp. 41-43. DOI: 10.1246/cl.140872.
7. T. Sukegawa, K. Sato, K. Oyaizu, H. Nishide, Efficient Charge Transport of a Radical Polyether/SWCNT Composite Electrode for an Organic Radical Battery with High Charge-storage Density, *RSC Adv.*, 査読有, Vol. 5, 2015, pp. 15448-15452. DOI: 10.1039/c4ra15949g.
8. K. Oyaizu, H. Tatsuhiro, H. Nishide, Facile Charge Transport and Storage by a TEMPO-populated Redox Mediating Polymer Integrated with Polyaniline as Electrical Conducting Path, *Polym. J.*, 査読有, Vol. 47, 2015, pp. 212-219.

- DOI: 10.1038/pj.2014.124.
9. H. Maruo, K. Oyaizu, H. Nishide, Electrochemical Formation of a Polyviologen-ZnO Composite with an Efficient Charging Capability, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 44, 2015, pp. 393-395. DOI: 10.1246/cl.141125.
 10. T. Kawai, K. Oyaizu, H. Nishide, High-density and Robust Charge Storage with Poly(anthraquinone-substituted norbornene) for Organic Electrode-active Materials in Polymer-Air Secondary Batteries, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 48, 2015, pp. 2429-2434. DOI: 10.1021/ma502396r.
 11. Y. Nishikami, T. Konishi, R. Omoda, Y. Aihara, K. Oyaizu, H. Nishide, Oxygen-enriched Electrolytes Based on Perfluorochemicals for High-capacity Lithium-oxygen Battery, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 3, 2015, pp. 10845-10850. DOI: 10.1039/c5ta02219c.
 12. K. Sato, T. Sukegawa, K. Oyaizu, H. Nishide, Synthesis of Poly(TEMPO-substituted Glycidyl Ether) by Utilizing *t*-BuOK/18-crown-6 for an Organic Cathode-active Material, *Macromol. Symp.*, 査読有, Vol. 351, 2015, pp. 90-96. DOI: 10.1002/masy.201300224.
 13. K. Takahashi, K. Korolev, K. Tsuji, K. Oyaizu, H. Nishide, E. Bryuzgin, A. Navrotsky, I. Novakov, Facile Grafting-onto-preparation of Block Copolymers of TEMPO and Glycidyl Methacrylates on an Oxide Substrate as an Electrode-active Layer, *Polymer*, 査読有, Vol. 68, 2015, pp. 310-314. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.02.043.
 14. M. Suzuka, S. Hara, T. Sekiguchi, K. Oyaizu, H. Nishide, Polyviologen as the Charge-storage Electrode of an Aqueous Electrolyte- and Organic-based Dye-sensitized Solar Cell, *Polymer*, 査読有, Vol. 68, 2015, pp. 353-357. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.02.044.
 15. T. Sukegawa, H. Omata, I. Masuko, K. Oyaizu, H. Nishide, Anionic Polymerization of 4-Methacryloyloxy-TEMPO Using an MMA-capped Initiator, *ACS Macro Lett.*, 査読有, Vol. 3, 2014, pp. 240-243. DOI: 10.1021/mz400644y.
 16. R. Kato, F. Kato, K. Oyaizu, H. Nishide, Redox-active Hydroxy-TEMPO Radical Immobilized in Nafion Layer for an Aqueous Electrolyte-based and Dye-sensitized Solar Cell, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 43, 2014, pp. 480-482. DOI: 10.1246/cl.131120.
 17. H. Tokue, K. Oyaizu, T. Sukegawa, H. Nishide, TEMPO/viologen Electrochemical Heterojunction for Diffusion Controlled Redox Mediation: A Highly Rectifying Bilyer-sandwiched Device Based on Cross Reaction at Interface between Dissimilar Redox Polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, Vol. 6, 2014, pp. 4043-4049. DOI: 10.1021/am405527y.
 18. K. Oyaizu, H. Ikeda, N. Hayo, F. Kato, H. Nishide, Ionic Liquid-inspired Redox Shuttles: Properties of a Ferrocenylimidazolium Salt as an Efficient Mediator for Dye-sensitized Solar Cell, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 43, 2014, pp. 1134-1136. DOI: 10.1246/cl.140276.
 19. Y. Sasada, F. Kato, K. Oyaizu, H. Nishide, In-situ Polymerization of Thiophene Derivatives Using a Gas-phase Oxidant to Form a Hole-transporting Layer in Dye-sensitized Solar Cell, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, Vol. 27, 2014, pp. 347-350.
 20. T. Sukegawa, I. Masuko, K. Oyaizu, H. Nishide, Expanding the Dimensionality of Polymers Populated with Organic Robust Radicals Toward Flow Cell Application: Synthesis of TEMPO-crowded Bottlebrush Polymers Using Anionic Polymerization and ROMP, *Macromolecules* (ACS Editors' Choice), 査読有, Vol. 47, 2014, pp. 8611-8617. DOI: 10.1021/ma501632t.
- 〔学会発表〕(計2件)
1. 小柳津研一, ラジカル電池・太陽電池(招待講演), 電気化学会東北支部第7回みちのく電気化学セミナー, 第45回セミコンファレンス, 第27回東北若手の会, 2014年11月28日, 仙台.
 2. 小柳津研一, 電荷輸送性レドックスポリマーによるエネルギー変換(特定テーマ特別発表), 第63回高分子討論会, 2014年9月25日, 長崎.
- 〔図書〕(計1件)
1. 西出宏之, 小柳津研一, 高分子ラジカル電池, スピン化学が拓く分子磁性の新展開, CSJ カレントレビュー, 化学同人, 2014, 第5章, pp. 79-85.
- 〔産業財産権〕
出願状況(計0件)
取得状況(計0件)
- 〔その他〕
特になし
6. 研究組織

(1)研究代表者
小柳津 研一 (OYAIZU, Kenichi)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：90277822

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし