

液晶中電解重合法による
導電性高分子の機能的ナノ/マイクロ構造の作製

江口 直人

2020年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

液晶中電解重合法による
導電性高分子の機能的ナノ/マイクロ構造の作製

江口 直人

物性・分子工学専攻

目 次

第 1 章 序論	
1.1. 共役系高分子	1
1.2. 共役系高分子の合成法	2
1.3. 電解重合法	2
1.4. 液晶	3
1.5. 目的	3
1.6. 参考文献	4
第 2 章 化学-電気化学的ダブルステップ重合法を用いた電気-キロプティカル効果を示す ポリピロールフィルムの作製	
2.1. はじめに	6
2.2. 実験方法	7
2.2.1. 試薬	7
2.2.1. 電解重合	7
2.2.1. 測定装置	8
2.3. 結果と考察	9
2.3.1. 表面モルフォロジー	9
2.3.2. サイクリックボルタンメトリー	11
2.3.3. UV-vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトル	12
2.3.4. エレクトロクロミック特性	12
2.3.5. キロプティカルスイッチング特性	15
2.4. 結論	16
2.5. 参考文献	16
第 3 章 Hydroxypropyl cellulose をテンプレートとして用いた液晶中電解重合法	
3.1. はじめに	20
3.1.1. キロプティカル材料	20
3.1.2. 実験方法	21
3.1.2.1. 試薬	21
3.1.2.2. 電解重合	21
3.1.2.3. 測定装置	22
3.1.3. 結果と考察	22
3.1.3.1. サイクリックボルタンメトリー	22
3.1.3.2. 表面モルフォロジー	23
3.1.3.3. UV-vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトル	25
3.1.3.4. エレクトロクロミック特性	27
3.1.3.5. 楕円率のスイッチング特性	30
3.1.3.6. 電子スピン共鳴	31
3.1.4. 結論	34
3.1.5. 参考文献	34

3.2.1. 表面ナノ構造	38
3.2.2. 実験方法	38
3.2.2.1. 試薬	38
3.2.2.2. 電解重合	39
3.2.2.3. 測定装置	39
3.2.3. 結果と考察	40
3.2.3.1. 光学顕微鏡観察	40
3.2.3.2. 表面モルフォロジー	41
3.2.3.3. エレクトロクロミック特性	48
3.2.3.4. ドット構造体の HPC 濃度依存性	51
3.2.3.5. 回折格子	52
3.2.3.6. 金コーティング	58
3.2.4. 結論	61
3.2.5. 参考文献	61
第 4 章 磁場配向コレステリック液晶中電解重合法による一次元回折格子の作製	
4.1. はじめに	65
4.2. 実験方法	66
4.2.1. 試薬	66
4.2.2. 電解重合	66
4.2.3. 測定装置	69
4.3. 結果と考察	69
4.3.1. 赤外線吸収スペクトル	69
4.3.2. 表面モルフォロジー	70
4.3.3. 直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル	71
4.3.4. 回折格子	73
4.3.5. 銀コーティング	77
4.4. 結論	80
4.5. 参考文献	81
第 5 章 <i>m</i> -cresol で 2 次ドーピングを行ったポリアニリン溶液のヒドロキシプロピルセルロース添加による液晶化および配向フィルムへの試み	
5.1. はじめに	83
5.2. 実験方法	83
5.2.1. 試薬	83
5.2.2. ポリアニリンの合成	83
5.2.3. ポリアニリン液晶溶液のフィルム化	84
5.2.4. 測定装置	84
5.3. 結果と考察	84
5.3.1. 偏光顕微鏡観察	84
5.3.2. 直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル	85

5.3.3. X線回折	87
5.4. 結論	89
5.5. 参考文献	89
第6章 総括	90
謝辞	91

第1章 序論

1.1. 共役系高分子

共役系高分子（導電性高分子）とは単結合と二重結合が交互に並んでいる高分子のことであり、代表的なものに polyacetylene、polythiophene、polypyrrole、polyaniline、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) などがある (Figure 1)。

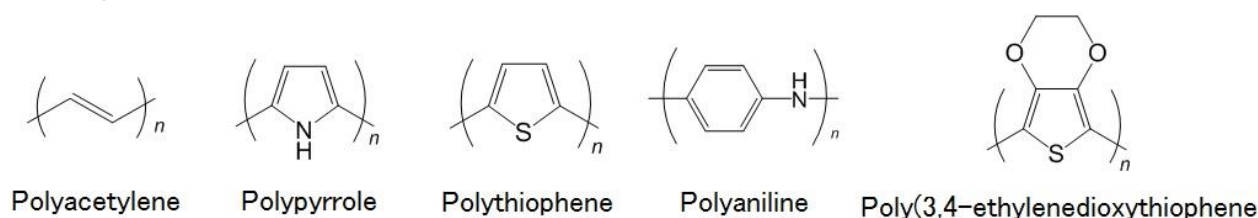


Figure 1. 代表的な導電性高分子

1977年にHideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heegerらによって導電性ポリアセチレンの報告がなされて以来、¹ これまでに導電性高分子に関して多くの研究がなされてきた。半導体の性質を利用した有機太陽電池²や有機発光素子³、有機トランジスタ⁴をはじめ、導電性と半導体性の可逆性を利用したセンシング材料⁵やエレクトロクロミック素子⁶、また、体積変化を利用したアクチュエーター⁷の研究もなされている。

共役系高分子における導電性の発現には、 π 電子が重要な役割を担っている。二重結合の π 結合に関与している p 軌道上の電子は比較的弱い結合によって構成されているが、この状態ではすべての π 電子は結合に使われているため電子は自由に動くことはできず、電気伝導度は絶縁体もしくは半導体の領域にある。

そのため、共役系高分子に導電性を付与するためにはドーピングとよばれる操作が必要となる。ドーピングとは、共役系高分子に電子を受け取りやすいアクセプター、もしくは電子を与えやすいドナーを添加することで操作のことである。ドーピングには試薬を利用した化学ドーピングと、電気化学的ドーピングがある。電気化学的ドーピングとは、共役系高分子を電極上に成膜し、電解質を含む電解液中で電圧を印加することで行うドーピングのことである。電気化学的ドーピングでは、通電量を測定することでドーピングレベルを簡便に追跡、制御可能である。

ドーピングによって共役系高分子から電子を引き抜く（酸化）、あるいは電子が供給（還元）されると、共役系高分子の電子状態が変化する。電子状態が変化すると、導電率、色、体積といった物性が変化する。例えば、電気化学的な酸化・還元に伴う色変化はエレクトロクロミズムとよばれ、表示素子やスマートウィンドウへと応用されている。このように、共役系高分子はドーピングを行うことで様々な物性値を可逆的に調整することが可能である。

中性状態の共役系高分子から1電子酸化した場合は不対電子（ラジカル）と正電荷（カチオン）がペアとして存在する (Figure 2)。この不対電子と正電荷、構造変化が一体となったものを正ポーラロンとよび、高分子鎖上に局在している。このポーラロンが移動することによって電気が流れる。⁸ そのため、共役系高分子上にポーラロンが存在しているかどうか、導電率や光学的性質を決定する。

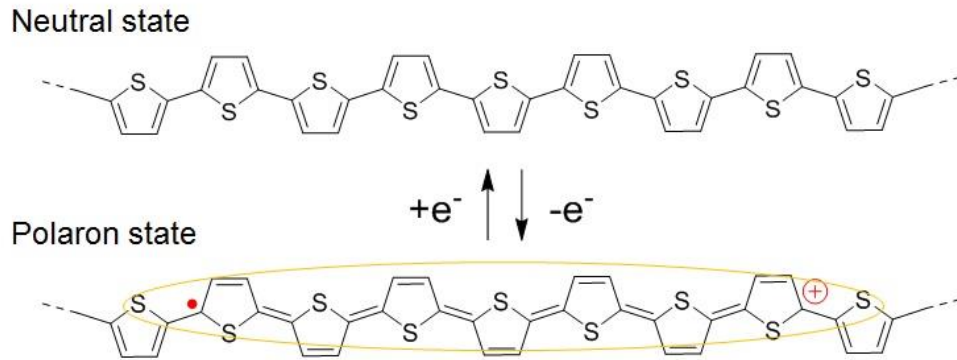


Figure 2. Polythiophene の中性状態および1電子酸化によるポーラロン状態

1.2. 共役系高分子の合成法

一般的に共役系高分子は、化学重合法、電解重合法、界面重合法、化学気相成長法などを用いて合成される。化学重合法は酸化剤や触媒を利用した重合法であり、近年では立体規則性や分子量、分子量分布を制御可能な手法も報告されており、複雑な分子構造の重合が可能である。通常、アモルファス状態で得られる。

電解重合法は電極を用いて電気化学的にモノマーを酸化、あるいは還元して重合を行う方法である。重合の進行とともに共役系高分子が電極表面上に析出し、フィルム状態で得ることができる。触媒等を用いる必要がないため、共役系高分子への不純物の混入もほとんどない。

1.3. 電解重合法

電解重合法とは、溶媒に導電性高分子のモノマーと支持塩を加え、電気を流すことで重合する方法です。共役系高分子は一般的には不溶・不融であるために成膜が困難であるが、この方法では簡便にフィルム状の共役系高分子を得ることができる。重合の反応メカニズムとしては、次のような過程で進行していると考えられている。⁹ まず、モノマーが陽極表面上で電子を引き抜かれ、ラジカルが生じる。次に、生じたラジカル種同士がカップリングし、二量体のジカチオンとなる。次に、2つのプロトンが脱離し、中性状態の二量体となる。その後、再び電子が引き抜かれてラジカル種となり、別のラジカル種とカップリングし三量体、四量体、と成長していき、最終的にポリマーとなる。Figure 3に pyrrole の場合の重合過程メカニズムを示す。

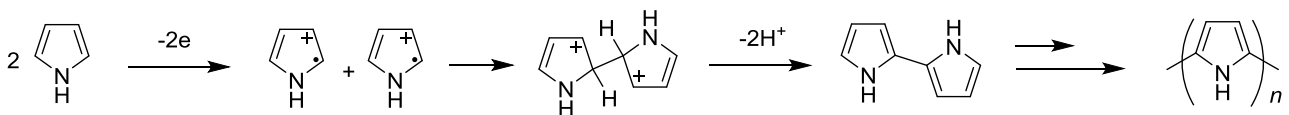


Figure 3. Pyrrole の電解重合における重合過程メカニズム

電解重合法においては、共役系高分子の表面モルフォロジー、分子配列、結晶性といった高次構造の制御が難しいという課題がある。そこで、共役系高分子の高次構造を制御するためにテンプレートを用いる等の様々なアプローチが報告されている。

1.4. 液晶

一般的に、物質は気体・液体・固体の3つの状態に分けられる。液体は流動性をもつが、位置秩序性はもたない。一方、固体は流動性をもたないが位置秩序性を有している。しかし、いくつかの物質は液体のような流動性と結晶のような位置秩序性の特性を併せ持つ。このような物質、もしくは状態のものを液晶とよぶ。今日までに多くの液晶材料が開発され、分子構造、分子配列などによって分類されている。また、温度によって相が変化するサーモトロピック液晶と、溶液の濃度によって相が変化するリオトロピック液晶がある。液晶分子の分子構造としては棒状、円盤状、屈曲状、扇状などが知られている。

Figure 4 に代表的な液晶相であるネマチック相、コレステリック相、スメクチック相の分子秩序の模式図を示す。ネマチック相は、分子の位置秩序性は有していないが、分子の長軸方向に配向している状態である。ネマチック相は液晶相の中でも最も単純な分子配列をしており、流動性も高い。コレステリック相は、分子の配向方向が一定の周期でねじれた構造を有している状態である。ネマチック相の特殊な場合に分類されることもあり、キラルネマチック相ともよばれる。ネマチック相にキラル物質を少量添加することでも発現する。スメクチック相は分子の長軸方向の配向だけでなく、分子の重心位置が層状構造となっている状態である。層内での分子配列などにより、いくつかの相に分類される。一般的に、スメクチック相の流動性はネマチック相やコレステリック相と比べると低い。

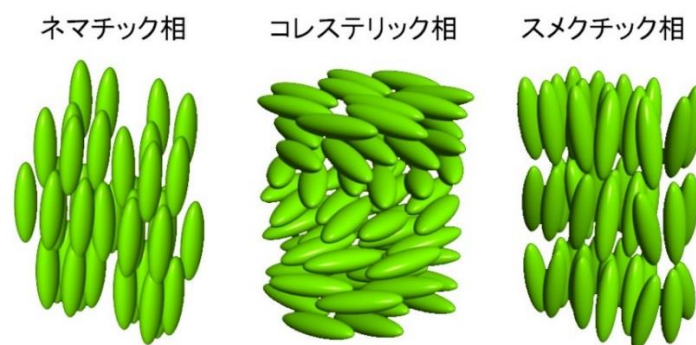


Figure 4. 代表的な液晶相の分子秩序性

液晶分子は異方性と流動性を併せもつため、電場や磁場といった外場に応答する性質をもつ。そのため、これらを利用して液晶分子を配向させることが可能となる。

また、液晶の異方性と流動性を併せもつた性質は、異方性溶媒としても用いることができる。例えば、液晶中でポリアセチレンフィルムを合成することにより、配向方向の電気伝導度が向上することが報告されている。¹⁰他にも、通常の溶媒の代わりに液晶を溶媒として用いることで共役系高分子の微細構造を制御し、新たな機能を付与できることが報告されている。¹¹⁻¹³液晶を電解液の溶媒として用いた場合、液晶がもつ構造を共役系高分子に転写することが可能である。

1.5. 目的

共役系高分子は単に導電性だけでなく、発光性、蛍光性、エレクトロクロミック特性といった、従来の有機高分子では持ち得なかった特異的な電子および光学的な性質を有する。このような性質を利用して様々な電子材料への応用がなされている。共役系高分子は、新規分子構造の作製や重合度の調整とい

った分子スケールでの設計により、電子・光学的特性の調整が可能である。こうした分子スケールでの設計に加えて、配向性や結晶性、高次構造といったナノ/マイクロメートルスケールでの形状や表面構造の形態制御を適切に行うことで、共役系高分子の導電率などの性質が向上することが知られている。しかし、一般的に共役系高分子は不溶・不融であるため重合後の加工成形は難しい。従って、重合の過程で微細構造制御を行うことが望ましい。電解重合法は重合と同時に共役系高分子が電極表面にフィルム状態で析出するため、簡便な重合方法として知られている。電解重合法における微細構造の制御方法として様々なテンプレートを用いた研究が多くなされているが、その中でも液晶を用いた場合、他のテンプレートでは作製できない特異的な表面構造を作製することができる。

本研究では共役系高分子の高次構造の制御を目指して、液晶、特にらせん秩序を有するコレステリック液晶をテンプレートとして用いて種々の共役系高分子の合成を行った。

第2章では、配向が難しいとされる無置換のモノマーを、オリゴマー化した後に電解重合を行う連続ダブルステップ重合法を用いて重合した。第3章では、これまでほとんど報告例がなかった、高分子系液晶をテンプレートとして用いて電解重合を行い、光学活性を有する共役系高分子フィルムおよび表面に微細なドット状構造を有する共役系高分子フィルムを作製した。第4章では、磁場を用いてコレステリック液晶を配向させ、そこで電解重合を行うことで表面の凹凸構造が1方向に並んだ共役系高分子フィルムを作製し、1次元回折格子として機能することを示した。第5章では、共役系高分子を溶解させた溶液に hydroxypropyl cellulose を添加することで液晶状態にし、ざり応力をかけることで配向フィルムの作製を行った。

1.6. 参考文献

- (1) Shirakawa, H.; J. Louis, E.; G. MacDiarmid, A.; K. Chiang, C.; J. Heeger, A. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 0 (16), 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- (2) Zhang, F.; Johansson, M.; Andersson, M. R.; Hummelen, J. C.; Inganäs, O. Polymer Photovoltaic Cells with Conducting Polymer Anodes. *Advanced Materials* **2002**, 14 (9), 662–665. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020503\)14:9<662::AID-ADMA662>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020503)14:9<662::AID-ADMA662>3.0.CO;2-N).
- (3) Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. Flexible Light-Emitting Diodes Made from Soluble Conducting Polymers. *Nature* **1992**, 357 (6378), 477–479. <https://doi.org/10.1038/357477a0>.
- (4) Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **2000**, 290 (5499), 2123–2126. <https://doi.org/10.1126/science.290.5499.2123>.
- (5) Janata, J.; Josowicz, M. Conducting Polymers in Electronic Chemical Sensors. *Nature Mater* **2003**, 2 (1), 19–24. <https://doi.org/10.1038/nmat768>.
- (6) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (1), 268–320. <https://doi.org/10.1021/cr900129a>.
- (7) Jager, E. W. H.; Smela, E.; Inganäs, O. Microfabricating Conjugated Polymer Actuators. *Science*

- 2000**, *290*(5496), 1540–1545. <https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1540>.
- (8) Johansson, Å.; Stafström, S. Polaron Dynamics in a System of Coupled Conjugated Polymer Chains. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*(16), 3602–3605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3602>.
- (9) Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F. Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *149* (1), 101–113. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80561-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80561-0).
- (10) Araya, K.; Mukoh, A.; Narahara, T.; Shirakawa, H. Synthesis of Highly-Oriented Polyacetylene Film in a Liquid Crystal Solvent. *Synthetic Metals* **1986**, *14* (3), 199–206. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(86\)90184-0](https://doi.org/10.1016/0379-6779(86)90184-0).
- (11) Chang, W.-S.; Link, S.; Yethiraj, A.; Barbara, P. F. Single Molecule Spectroscopy of Conjugated Polymer Chains in an Electric Field-Aligned Liquid Crystal. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (2), 448–453. <https://doi.org/10.1021/jp076345m>.
- (12) Hulvat, J. F.; Stupp, S. I. Liquid-Crystal Templating of Conducting Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (7), 778–781. <https://doi.org/10.1002/anie.200390206>.
- (13) Kawabata, K.; Takeguchi, M.; Goto, H. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2078–2091. <https://doi.org/10.1021/ma400302j>.

第2章

化学-電気化学的ダブルステップ重合法を用いた電気-キロプティカル効果を示す ポリピロールフィルムの作製

2.1. はじめに

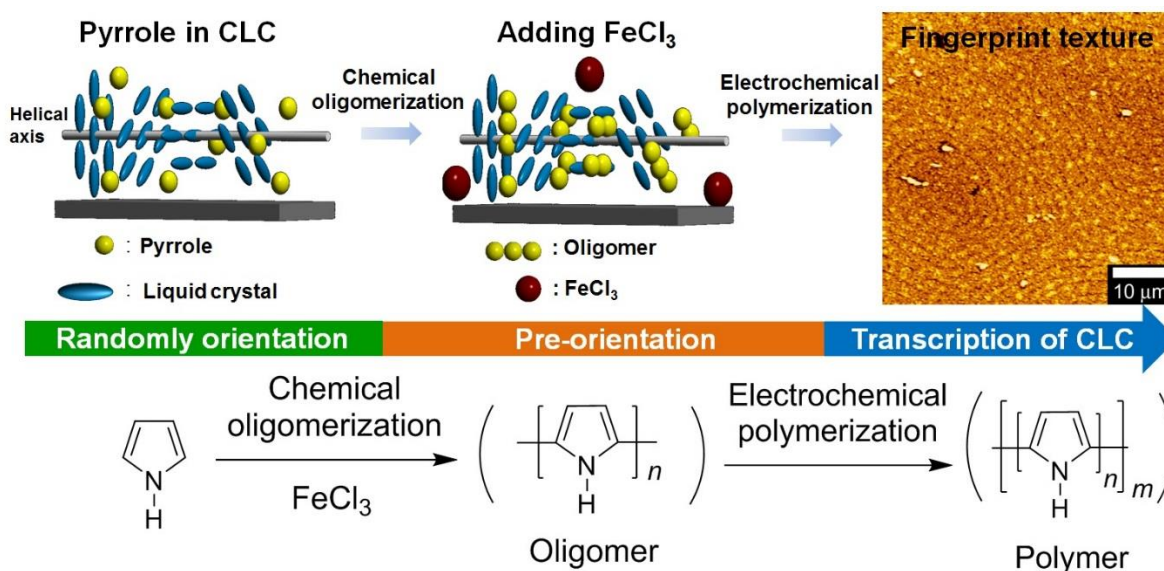
スイッチング可能なキロプティカル材料はデータ保存、センサー、光学スイッチ、ディスプレイなどの分野で非常に興味を持たれている。キロプティカル材料のスイッチングは pH、熱、光、電気といった外場によって可逆的に調整可能である。¹⁻⁴ フォトクロミズムや光異性化によって引き起こされるキロプティカルスイッチに関する研究は多く報告されているが^{5,6}、エレクトロクロミズムに基づいた電気によって引き起こされるキロプティカルスイッチは、エレクトロニクスやフォトニクス分野での応用の可能性があるにも関わらず、ほとんど報告がない。^{7,8} エレクトロクロミズムを示す様々な材料の中でも、共役系高分子は溶液プロセスによるフィルム化、早い応答速度、一つの材料で多数の色を示す等の性質を有することから、魅力的な材料の一つである。⁹⁻¹² Reynolds らはポリチオフェン誘導体やポリピロール誘導体を用いてエレクトロクロミックデバイスを作製している。¹³⁻¹⁶ また、近年では光学活性を有する共役系高分子を用いたキラルセンサーも盛んに研究されている。¹⁷⁻²²

光学活性を有する共役系高分子を作製する方法としては、共役系高分子の側鎖へのキラル置換基の導入やキラル溶媒中での重合などが知られている。²³⁻³¹ Kotaro Araya らはネマチック液晶中でのアセチレンの重合を報告している。³² その後、Goto がコレステリック液晶中での共役系高分子の不斉重合を開発し、らせん高分子を合成した。³³ 先行研究で、コレステリック液晶からなるキラル反応場中でアキラルなモノマーを合成することによって光学活性なポリマーの合成が報告されている。³⁴⁻³⁸ この手法を用いることで、アキラルなモノマーから光学活性な共役系高分子をフィルム状態で得ることが可能となる。しかし、光学活性な polypyrrole はセンサーやバッテリー、スーパーキャパシタやドラッグデリバリーシステムなどへ応用の可能性があるにも関わらず、その報告例はほとんどなかった。³⁹⁻⁴² したがって、光学活性な polypyrrole を合成することは挑戦的な課題であるといえる。

先行研究で、液晶の構造をポリマーに転写するためには、重合前に、液晶中のモノマーが事前に配向(=プレ配向)することが重要であることが明らかとなった。^{36,43} さらに、剛直かつ構造が直線的なモノマーが液晶中でプレ配向しやすい傾向がある。しかしながら、pyrrole や 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) といったモノマーは分子構造が直線状ではないためプレ配向しづらい。そのため、2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (bisEDOT) や 2,2',5',2''-ter(3,4-ethylenedioxythiophene) (terEDOT) (それぞれ EDOT の二量体および三量体) といった直線的な形状のモノマーを使用して液晶中電解重合を行ったところ、液晶の構造が転写されることがわかっている。

本研究では、無置換の pyrrole から光学活性な polypyrrole を作製する新規な手法として、pyrrole のオリゴマー化とその後のコレステリック液晶中での電解重合を組み合わせた「化学-電気化学的ダブルステップ重合」を開発した。まず、電解重合前の pyrrole に酸化剤として FeCl₃ を添加することで、pyrrole のオリゴマーを得る。このオリゴマー化した pyrrole は pyrrole の単量体と比べて直線状の構造であるため、コレステリック液晶中で液晶分子に沿ってプレ配向する。その後、電解重合を行うことでコレステリック液晶のらせん構造がポリマーに転写される。この方法を用いることで、pyrrole のような非直線的

な構造のモノマーでもコレステリック液晶のキラリティをポリマーに転写することが可能となる (Scheme 1)。このように作製した polypyrrole フィルムは電気によって変化する光学活性を示した。今回開発した手法は、pyrrole 以外の非直線的な構造のモノマーからキロプティカルな共役系高分子を作製するための新たな手法となり得る。



Scheme 1. 化学-電気化学的ダブルステップ重合の概念図

2.2. 実験方法

2.2.1. 試薬

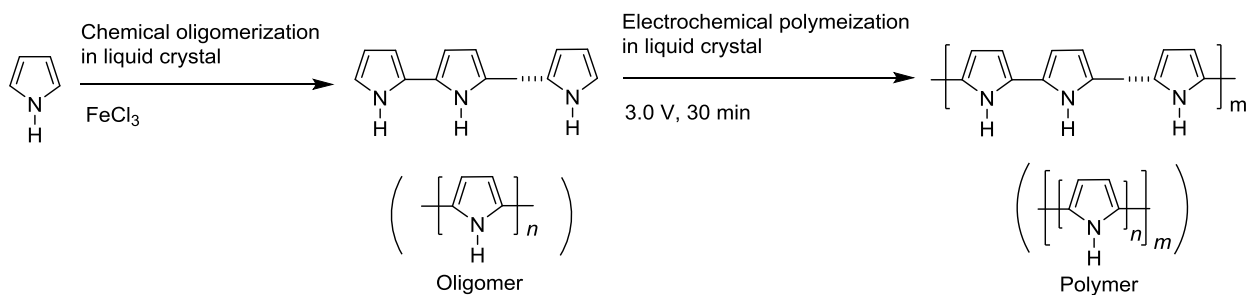
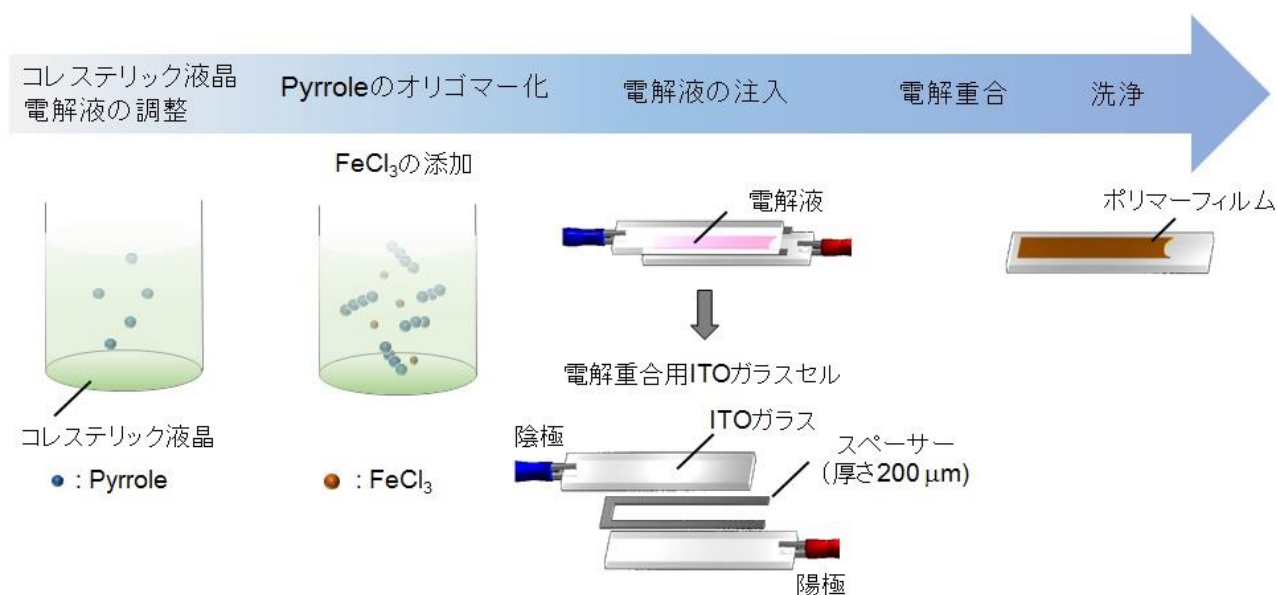
4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB), cholesteryl oleyl carbonate (COC), tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), pyrrole は東京化成工業株式会社から購入した。Iron (III) chloride (FeCl_3) は富士フィルム和光純薬工業株式会社から購入した。Hexane, tetrahydrofuran (THF), acetonitrile (ACN) はナカライテスク株式会社から購入した。各試薬は特に記載のない限り、そのまま使用した。Indium tin oxide (ITO) ガラスはフルウチ化学から購入した。

2.2.2. 電解重合

コレステリック液晶は、ネマチック液晶である 5CB にキラリインデューサーとして COC を少量添加することで作製した。作製したコレステリック液晶に pyrrole および TBAP を添加し、液晶電解液を調整した。次に、pyrrole のオリゴマー化を行う為に、 FeCl_3 を添加した。 FeCl_3 添加後、液晶一等方相転移温度以上まで加熱して等方相にした後、よく攪拌した。各試薬の組成は Table 1 にまとめた。電解液は 2 枚の ITO ガラスと polytetrafluoroethylene (厚さ 200 μm) を用いて作製したセルに注入した。その後、3.0 V の直流電圧を 30 分間印加して電解重合を行った。Polypyrrole (PPy) フィルムは陽極側の ITO 電極上に得られた。電解重合後、ヘキサンおよび THF を用いて、残った 5CB, TBAP, 未反応の pyrrole を洗浄し、純粋な PPy フィルム PPy/ FeCl_3 を得た (Figure 1)。

Table 1. 電解液の組成

Entry	5CB ¹ (mg)	COC ² (mg)	Pyrrole (mg)	FeCl ₃ (mg)
Ch-FeCl ₃	200.0	15.3	0.24	0.60

¹ 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl² Cholesteryl oleyl carbonate**Scheme 2.** コレステリック液晶中でのピロールのオリゴマー化および電解重合を組み合わせた連化学-電気化学的ダブルステップ重合**Figure 1.** 実験方法の模式図

2.2.3. 測定装置

偏光顕微鏡 (POM) 観察は ECLIPS LV 100 high-resolution polarizing microscope (Nikon) を用いて行った。原子間力顕微鏡 (AFM) による観察は、S-image (Hitachi) を用いて DFM モードで測定した。走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察は、JSM-7000F (JEOL) を用いて行った。UV-vis 吸収スペクトルは V-630 (Jasco) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 400 nm/min, データ間隔 0.5 nm, バンド幅 1.0 nm の条件で行った。円偏光二色性 (CD) スペクトルは J-720 (Jasco) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 1000 nm/min, データ間隔 1.0 nm, バンド幅 1.0 nm, レスポンス 0.25 sec の

条件で行った。電気化学的測定は μ AUTOLAB TYPE III (ECO Chemie) を用いて行った。電解液は、ACN に TBAP を 0.1 M となるように調整した溶液を用いた。すべての測定の電位は Ag/AgNO₃ 参照電極を基準とした。対向電極は白金ワイヤーを用いた。

2.3. 結果と考察

2.3.1. 表面モルフォロジー

表面モルフォロジーを観察するために、得られた PPy/FeCl₃ に関して POM および SEM による表面観察を行った。Figure 2 に電解液の、Figure 3 に PPy/FeCl₃ の偏光顕微鏡写真を示す。ポリマーフィルムの表面にはコレステリック液晶特有の指紋状模様が見られ、電解液として用いた液晶の構造が polypyrrole フィルムに転写されていることが確認された。また、SEM による表面観察からも、表面に指紋状の凹凸が形成されていることが確認された (Figure 4)。



Figure 2. Pyrrole, TBAP, FeCl₃ を含んだコレステリック液晶電解液の偏光顕微鏡写真

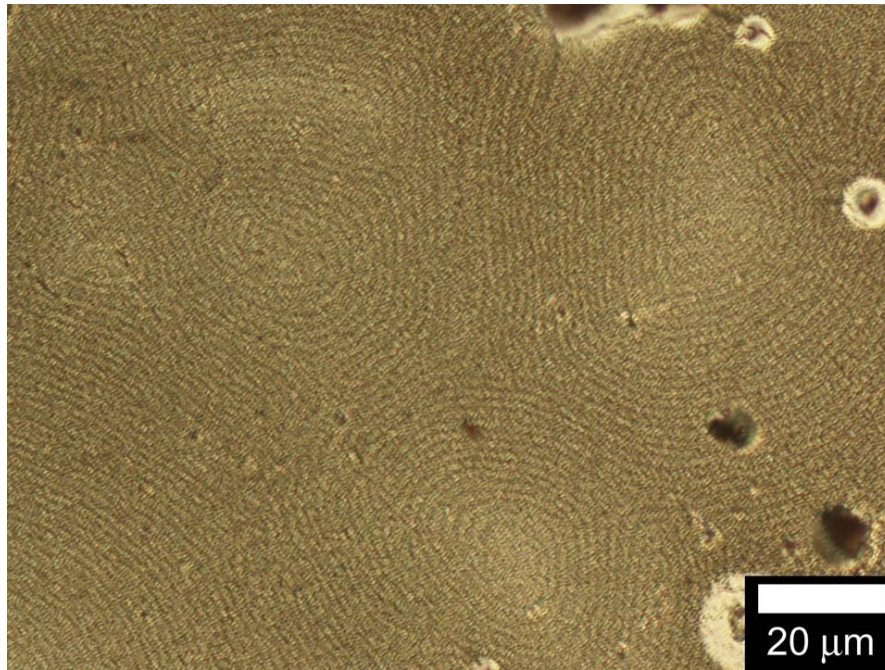


Figure 3. PPy/FeCl₃ フィルムの偏光顕微鏡写真

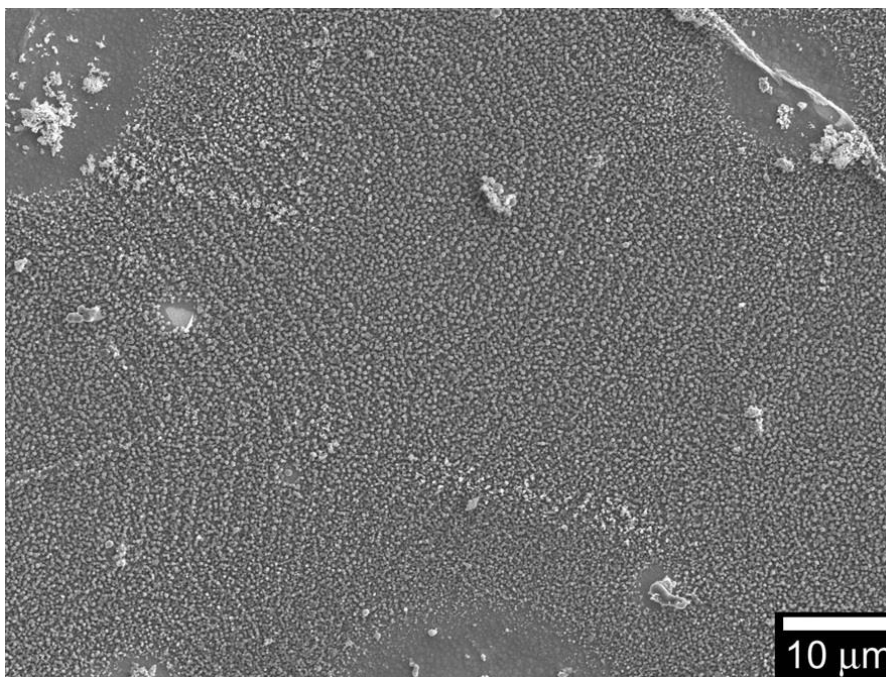


Figure 4. PPy/FeCl₃ フィルムの走査型電子顕微鏡写真

PPy/FeCl₃ の AFM 観察の結果を Figure 5 に示す。Figure 5a のピンク色の線に沿った断面図を Figure 5b,i に、緑色の線に沿った断面図を Figure 5b,ii に示す。Figure 5a の赤および青の矢印は、Figure 5b,i の赤および青の矢印にそれぞれ対応する。断面図の高さ方向の解析から、指紋状構造の高さはおよそ 300 nm であることがわかった。

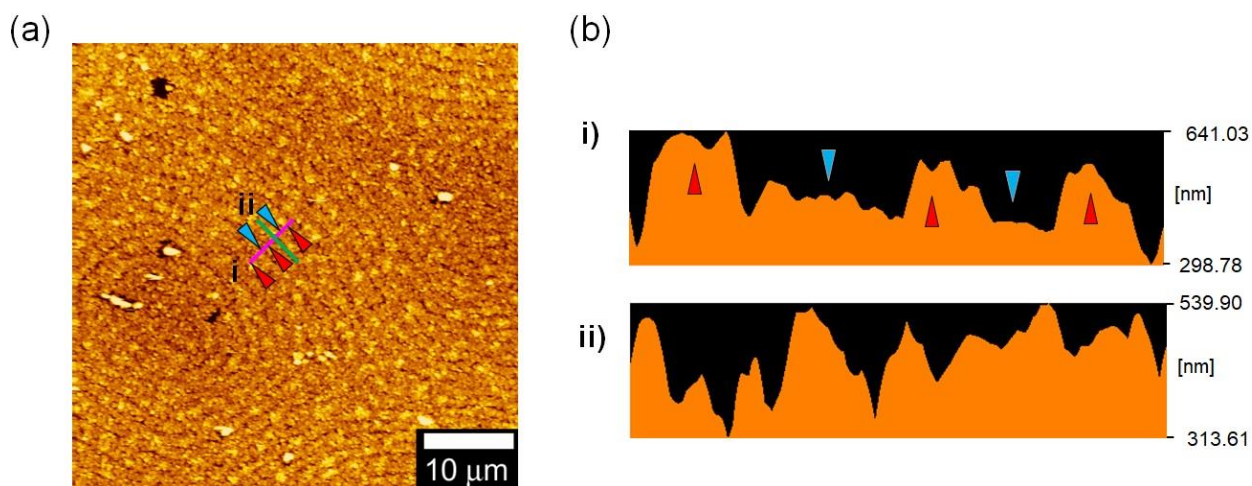


Figure 5. PPy/FeCl₃ フィルムの原子間力顕微鏡写真

POM、SEM および AFM を用いた表面観察の結果から、オリゴマー化した pyrrole が液晶分子に沿ってプレ配向し、その後電解重合を行うことでコレステリック液晶のらせん構造がポリマーに転写されたことが示唆された。

2.3.2. サイクリックボルタンメトリー

PPy/FeCl₃ のサイクリックボルタンメトリーの結果を Figure 6 に示す。サイクリックボルタンメトリーは 0.1 M TBAP のアセトニトリル溶液中で行った。PPy が電着した電極を作用電極、白金ワイヤーを対向電極、Ag/AgNO₃ を参照電極として用いた。掃引速度を 50 mV/s とした時のサイクリックボルタモグラムの結果から、一つの酸化ピークとそれに対応した一つの還元ピークが -0.14 V, -0.39 V にそれぞれ観測された。これらの酸化還元ピークは 1 電子酸化還元反応を示している。Figure 6b は掃引速度を 10 mV/s から 10 mV/s 刻みで 100 mV/s まで上げて測定したサイクリックボルタモグラムを示す。掃引速度が速くなるにつれて、酸化・還元電流値も上昇していることがわかる。

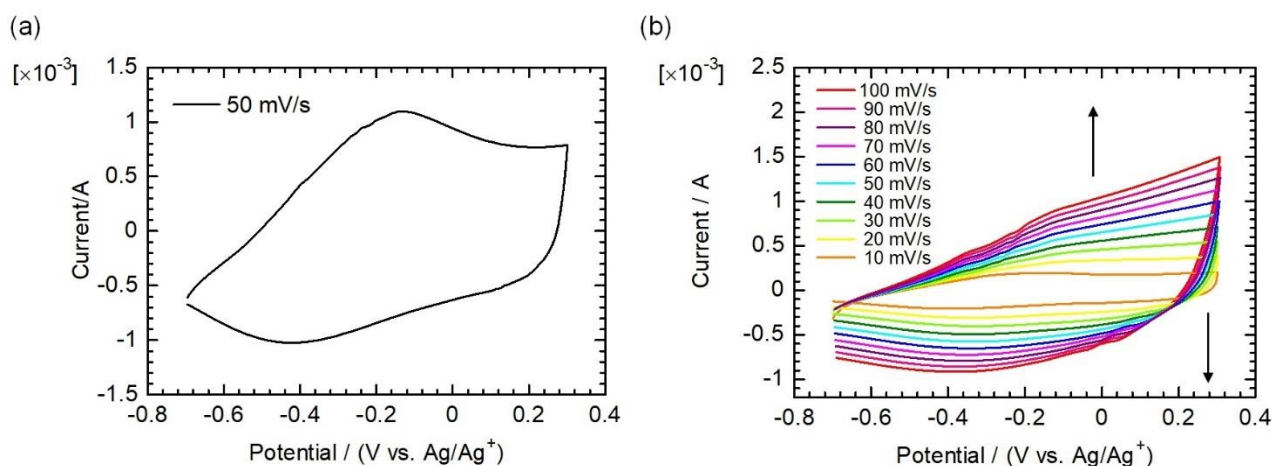


Figure 6. PPy/FeCl₃ フィルムのサイクリックボルタンメトリー。掃引速度 50 mV/s でのサイクリックボルタモグラム (a)。掃引速度 10–100 mV/s (b)。

2.3.3. UV-vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトル

0.1 M TBAP/ACN 溶液を電解液として用いて、電気化学的に酸化・還元を行いながら PPy/FeCl₃ フィルムの *in situ* UV-vis 吸収スペクトル測定および *in situ* CD スペクトル測定を行った。酸化状態の PPy/FeCl₃ の UV-vis 吸収スペクトル測定から、550 nm 以上の長波長側に主鎖のポーラロン (ラジカルカチオン) もしくはバイポーラロン (ジカチオン) に由来する吸収バンドがみられた。還元状態の PPy/FeCl₃ の UV-vis 吸収スペクトル測定からは、390 nm に主鎖の π - π^* 遷移に由来する吸収バンドが観測された。

PPy/FeCl₃ の酸化状態と還元状態の CD スペクトルを Figure 7 (上) に示す。電気化学的な酸化に伴って、396 nm におけるピークは減少し、長波長側は増加している。

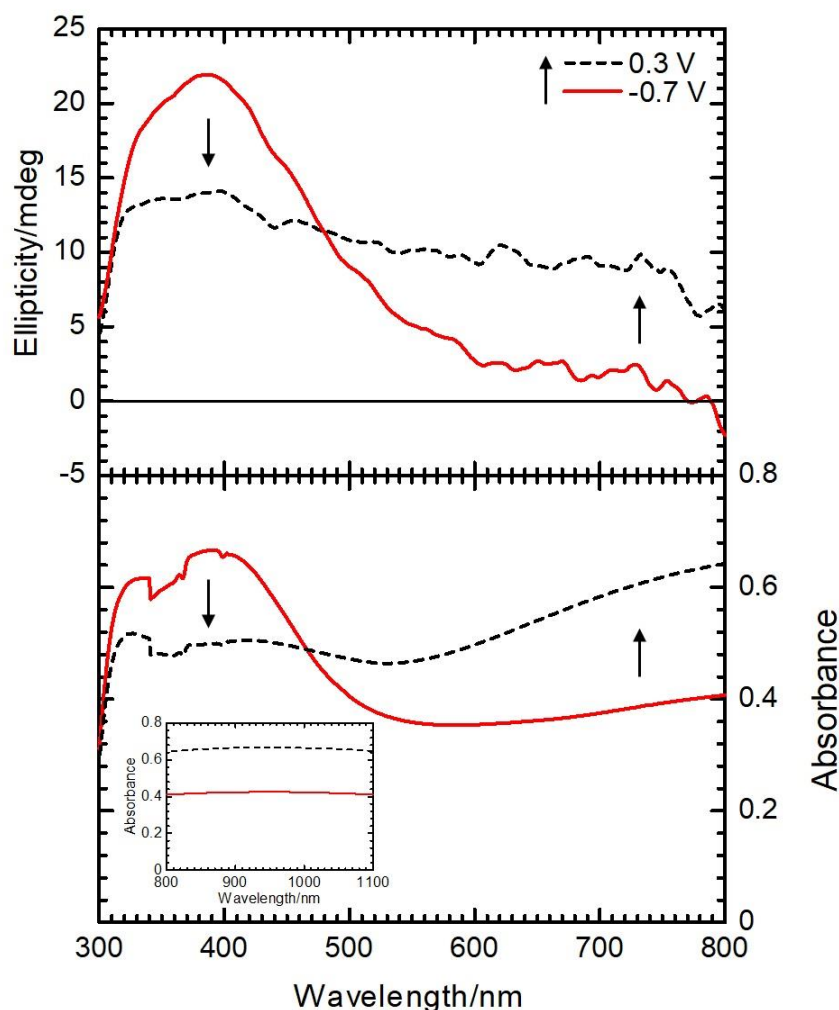


Figure 7. PPy/FeCl₃ フィルムの CD スペクトル (上) および UV-vis 吸収スペクトル (下)。挿入図は 800 – 1100 nm までの UV-vis 吸収スペクトル。

2.3.4. エレクトロクロミック特性

PPy/FeCl₃ フィルムのエレクトロクロミック特性を評価するために、ポテンショスタットを用いて各種測定を行った。PPy/FeCl₃ フィルムの色は、Figure 8 に示すように還元状態では黄色、酸化状態では黒色

を呈した。

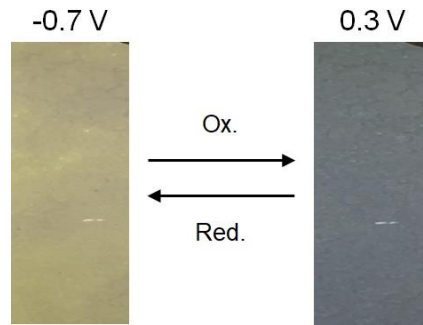


Figure 8. PPy/FeCl₃ フィルムの還元状態 (-0.7 V) と酸化状態 (0.3 V) での色

今回作製した PPy/FeCl₃ フィルムのエレクトロクロミック特性を評価するために、電気化学的な酸化・還元に伴う 918 nm での透過率の変化を測定した。フィルムには、ポテンショスタットを用いて Figure 9a に示す方形波を -0.7 V から 0.3 V の間で印加した。それぞれの電位での保持時間は 10 秒とした。測定時間に対して電流値をプロットしたものを Figure 9b に示す。また、394 nm および 918 nm での透過率の変化をプロットしたグラフを Figure 9c, d に示す。

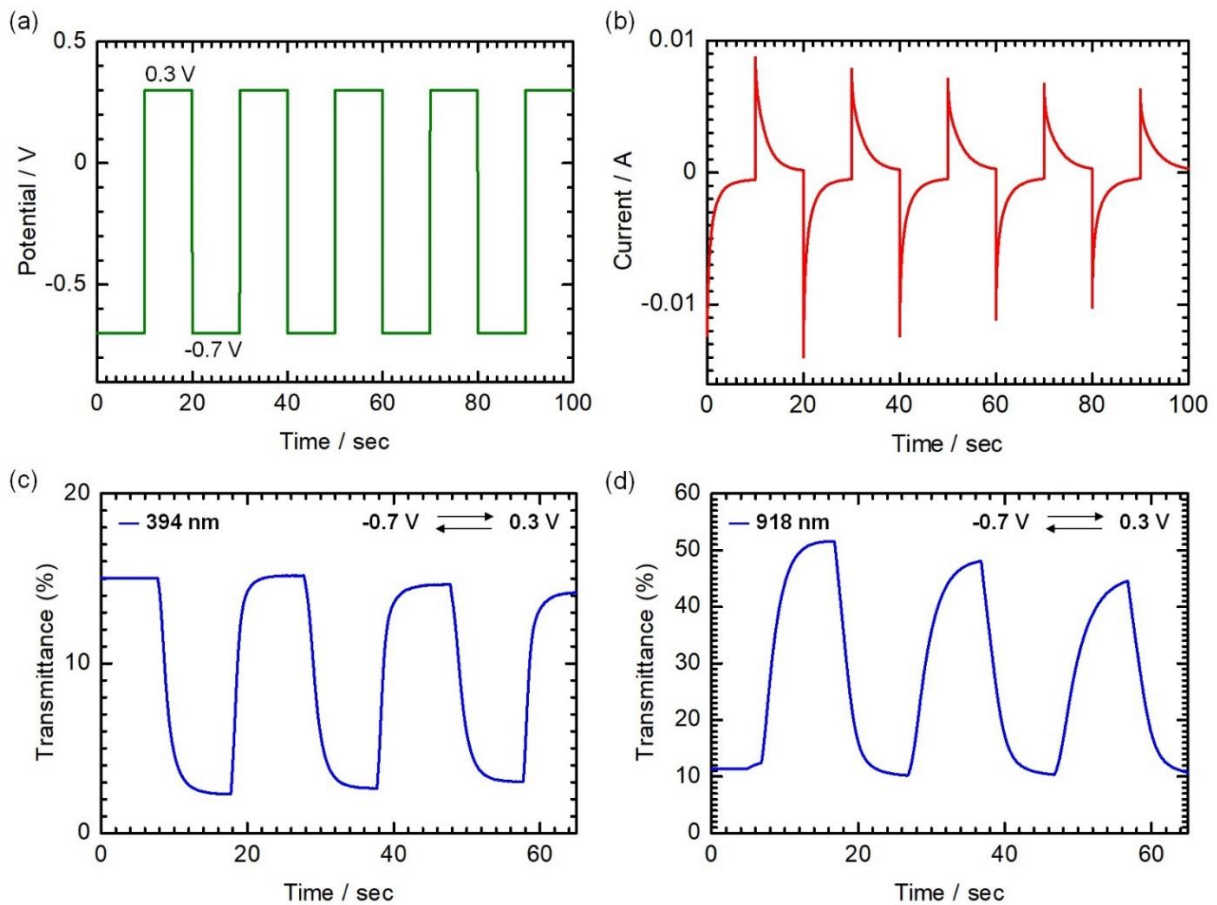


Figure 9. PPy/FeCl₃ フィルムのエレクトロクロミック特性。印加電圧の変化 (a)。電荷量の変化 (b)。394 nm での透過率の変化 (c) および 918 nm での透過率の変化 (d)。

Figure 10a に、Figure 9d の 1 サイクル目の透過率の変化を拡大したグラフを示す。酸化状態と還元状態で、透過率 (ΔT) が 90% 変化するのに要する時間はそれぞれ 4.3 秒および 3.9 秒であった。ここで、着色効率 (η) はエレクトロクロミック材料の指標の一つである。 η ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$) は以下の式を用いて計算することができる。

$$\eta = \Delta \text{OD} / Q_d = (\log T_{\text{ox}} / T_{\text{red}}) Q_d \quad (1)$$

ここで、 ΔOD は吸光度の差、 Q_d は注入もしくは放出された電荷の量、 T_{ox} および T_{red} は酸化状態から還元状態もしくは還元状態から酸化状態に要する時間である。 Q_d はクロノアンペロメトリーを用いて測定した。Figure 10b に、酸化状態と還元状態での PPy/FeCl₃ の電荷量を示す。還元状態から酸化状態への電荷量は 6.63 mC/cm² で、酸化状態から還元状態での電荷量は 7.60 mC/cm² であった。Table 2 に PPy/FeCl₃ のエレクトロクロミック特性をまとめた。

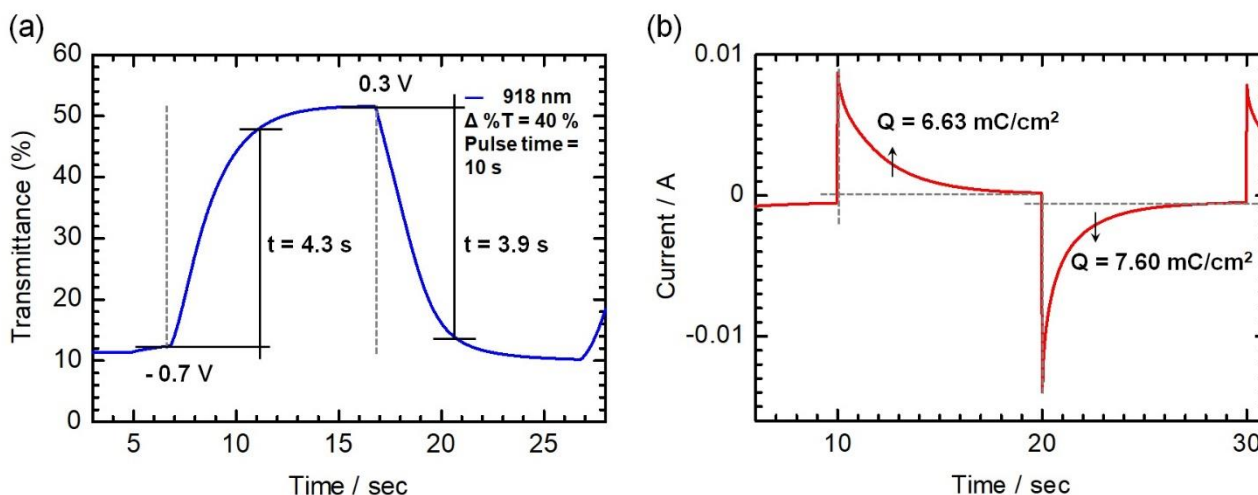


Figure 10. PPy/FeCl₃ フィルムの 918 nm での応答速度 (a)。PPy/FeCl₃ フィルムの電荷量の変化 (b)。

Table 2. PPy/FeCl₃ のエレクトロクロミック特性

Polymer	λ_{max} (nm)	$\Delta\%T$	Response time ^a		ΔOD^b	Charge/discharge	Color efficiency
			t_{ox} (s)	t_{red} (s)		amount	
						Q^c (mC/cm ²)	η^d (cm ² /C)
PPy/FeCl ₃	918	40	4.3	3.9	0.70	6.63/7.60	99.4

^a Time for 90% of the full-transmittance change.

^b Optical density (ΔOD) = $\log [T_{\text{reduced}}/T_{\text{oxidized}}]$, where T_{reduced} and T_{oxidized} are the maximum transmittance in the oxidized and reduced states.

^c Q = charge and discharged value, determined from chronoamperometry.

^d Color efficiency (CE) = $\Delta \text{OD}/Q$.

2.3.5. キロプティカルスイッチング特性

Figure 11 は 396 nm での -0.7 V と 0.3 V で電位をスイッチングさせた時の PPy/FeCl₃ フィルムの *in situ* CD スペクトルの楕円率の値をプロットしたグラフである。396 nm での PPy/FeCl₃ フィルムの光学活性は、酸化状態と還元状態で交互に変化した。このキロプティカル特性は、酸化状態と還元状態でのポリマー主鎖の構造の変化および吸収の変化の両方によると考えられる。電気化学的な酸化によって PPy の構造は還元状態のベンゼノイド構造からキノイド構造へと変化する (Figure 12)。キノイド構造はベンゼノイド構造よりもより剛直で直線的な構造となっている。したがって、PPy の 3 次元キラル会合体は電気化学的な酸化還元過程によって構造が変化し、それに伴って CD スペクトルの楕円率も変化したと考えられる。

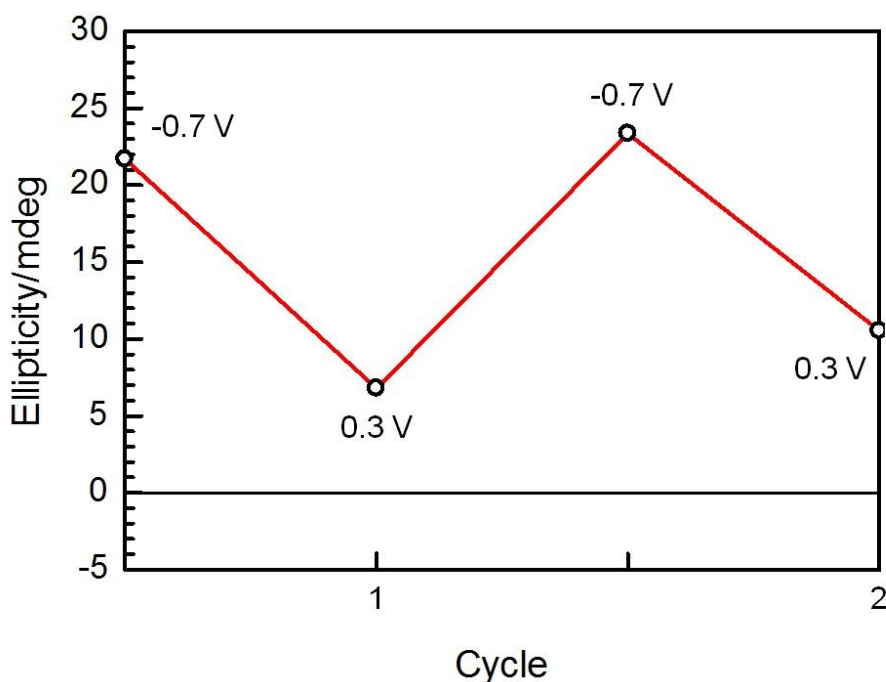
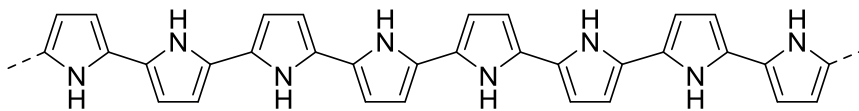


Figure 11. PPy/FeCl₃ フィルムの 396 nm での酸化状態と還元状態の楕円率の変化

Benzenoid structure



Quinoid structure

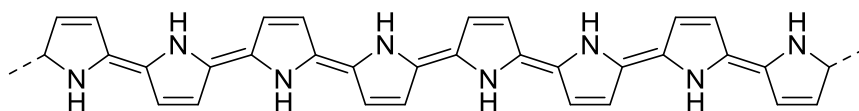


Figure 12. Polypyrrole のベンゼノイド構造およびキノイド構造。

2.4. 結論

コレステリック液晶中での化学オリゴマー化と電解重合を組み合わせた化学-電気化学的ダブルステップ重合法を用いて、無置換の pyrrole から光学活性な polypyrrole フィルムを作製することに成功した。すなわち、電解重合を行う前に微量の酸化剤を pyrrole 含有電解液に添加し、pyrrole をオリゴマー化させることで、モノマーのプレ配向を行った。その後、電解重合を行うことでオリゴマーの重合を行った。POM、SEM および SEM を用いた表面観察からは、作製したポリマーフィルムの表面に指紋状模様が形成されていることが確認された。これは、最初のオリゴマー化の段階で直線的な構造の pyrrole オリゴマーが生成され、これが液晶分子に沿って並ぶことによって電解液として用いたコレステリック液晶のらせん構造がポリマーフィルムに転写されたためである。したがって、この化学-電気化学的ダブルステップ重合法はコレステリック液晶の構造をポリマーフィルムに転写する有効な手法であるといえる。PPy/FeCl₃ フィルムの光学コントラストは約 40% であり、還元状態から酸化状態への反応速度は 4.3 秒、着色効率 は 99.4 cm²/C であった。また、電気化学的な酸化還元によって PPy/FeCl₃ フィルムの光学活性は変化したことから、電気-光学的活性を示した。396 nm での酸化状態と還元状態での PPy/FeCl₃ の楕円率は繰り返し特性を示した。本手法を用いることで、非直線上の単純な構造のアキラルなモノマーからでも光学活性な共役系高分子を作製することが可能となった。

2.5. 参考文献

- (1) Miao, W.; Wang, S.; Liu, M. Reversible Quadruple Switching with Optical, Chiroptical, Helicity, and Macropattern in Self-Assembled Spiropyran Gels. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701368. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701368>.
- (2) Haridas, V.; Sadanandan, S.; Dhawan, S.; Mishra, R.; Jain, I.; Goel, G.; Hu, Y.; Patel, S. Synthetic Minimalistic Tryptophan Zippers as a Chiroptical Switch. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (7), 1661–1669. <https://doi.org/10.1039/C6OB02617F>.
- (3) Pietropaolo, A.; Wang, Y.; Nakano, T. Predicting the Switchable Screw Sense in Fluorene-Based Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (9), 2688–2692. <https://doi.org/10.1002/anie.201411313>.
- (4) Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M. Chiroptical Molecular Switches. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1789–1816. <https://doi.org/10.1021/cr9900228>.
- (5) Delden, R. A. van; Mecca, T.; Rosini, C.; Feringa, B. L. A Chiroptical Molecular Switch with Distinct Chiral and Photochromic Entities and Its Application in Optical Switching of a Cholesteric Liquid Crystal. *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10* (1), 61–70. <https://doi.org/10.1002/chem.200305276>.
- (6) Iwasaki, T.; Kato, T.; Kobayashi, Y.; Abe, J. A Chiral BINOL-Bridged Imidazole Dimer Possessing Sub-Millisecond Fast Photochromism. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (56), 7481–7484. <https://doi.org/10.1039/C4CC02710H>.
- (7) Tsuboi, A.; Nakamura, K.; Kobayashi, N. Chromatic Control of Multicolor Electrochromic Device with Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by Voltage-Step Method. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *145*, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.07.034>.
- (8) Zhou, J.; Wei, Y.; Luo, G.; Zheng, J.; Xu, C. Electrochromic Properties of Vertically Aligned Ni-Doped WO₃ Nanostructure Films and Their Application in Complementary Electrochromic Devices. *J. Mater. Chem. C*

- 2016, 4 (8), 1613–1622. <https://doi.org/10.1039/C5TC03750F>.
- (9) Kobayashi, N.; Miura, S.; Nishimura, M.; Urano, H. Organic Electrochromism for a New Color Electronic Paper. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92 (2), 136–139. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.02.027>.
- (10) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177 (1), 347–414. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00189-1).
- (11) Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, 2008.
- (12) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (1), 268–320. <https://doi.org/10.1021/cr900129a>.
- (13) Berridge, R.; Wright, S. P.; Skabara, P. J.; Dyer, A.; Steckler, T.; Argun, A. A.; Reynolds, J. R.; Harrington, R. W.; Clegg, W. Electrochromic Properties of a Fast Switching, Dual Colour Polythiophene Bearing Non-Planar Dithiinoquinoxaline Units. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (3), 225–231. <https://doi.org/10.1039/B613879A>.
- (14) Gaupp, C. L.; Welsh, D. M.; Rauh, R. D.; Reynolds, J. R. Composite Coloration Efficiency Measurements of Electrochromic Polymers Based on 3,4-Alkylenedioxythiophenes. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (9), 3964–3970. <https://doi.org/10.1021/cm020433w>.
- (15) Schottland, P.; Zong, K.; Gaupp, C. L.; Thompson, B. C.; Thomas, C. A.; Giurgiu, I.; Hickman, R.; Abboud, K. A.; Reynolds, J. R. Poly(3,4-Alkylenedioxyppyrole)s: Highly Stable Electronically Conducting and Electrochromic Polymers. *Macromolecules* **2000**, 33 (19), 7051–7061. <https://doi.org/10.1021/ma000490f>.
- (16) Sönmez, G.; Schwendeman, I.; Schottland, P.; Zong, K.; Reynolds, J. R. N-Substituted Poly(3,4-Propylenedioxyppyrole)s: High Gap and Low Redox Potential Switching Electroactive and Electrochromic Polymers. *Macromolecules* **2003**, 36 (3), 639–647. <https://doi.org/10.1021/ma021108x>.
- (17) Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. Helical Polymers: Synthesis, Structures, and Functions. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (11), 6102–6211. <https://doi.org/10.1021/cr900162q>.
- (18) Aoki, T.; Kaneko, T.; Teraguchi, M. Synthesis of Functional π -Conjugated Polymers from Aromatic Acetylenes. *Polymer* **2006**, 47 (14), 4867–4892. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.047>.
- (19) Yashima, E.; Maeda, K.; Furusho, Y. Single- and Double-Stranded Helical Polymers: Synthesis, Structures, and Functions. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (9), 1166–1180. <https://doi.org/10.1021/ar800091w>.
- (20) Zhao, Y.; Abdul Rahim, N. A.; Xia, Y.; Fujiki, M.; Song, B.; Zhang, Z.; Zhang, W.; Zhu, X. Supramolecular Chirality in Achiral Polyfluorene: Chiral Gelation, Memory of Chirality, and Chiral Sensing Property. *Macromolecules* **2016**, 49 (9), 3214–3221. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00376>.
- (21) Vandeleene, S.; Verswyvel, M.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. Synthesis, Chiroptical Behavior, and Sensing of Carboxylic Acid Functionalized Poly(Phenylene Ethynylene-Alt-Bithiophene)s. *Macromolecules* **2010**, 43 (18), 7412–7423. <https://doi.org/10.1021/ma101816z>.
- (22) Zhang, X.; Wang, C.; Wang, P.; Du, J.; Zhang, G.; Pu, L. Conjugated Polymer-Enhanced Enantioselectivity in Fluorescent Sensing. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (6), 3614–3620. <https://doi.org/10.1039/C6SC00266H>.
- (23) Lee, E.; Hammer, B.; Kim, J.-K.; Page, Z.; Emrick, T.; Hayward, R. C. Hierarchical Helical Assembly of Conjugated Poly(3-Hexylthiophene)-Block-Poly(3-Triethylene Glycol Thiophene) Diblock Copolymers. *J.*

Am. Chem. Soc. **2011**, *133* (27), 10390–10393. <https://doi.org/10.1021/ja2038547>.

- (24) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. Supramolecular Helical Systems: Helical Assemblies of Small Molecules, Foldamers, and Polymers with Chiral Amplification and Their Functions. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 13752–13990. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00354>.
- (25) Jin, Y.-J.; Seo, K.-U.; Choi, Y.-G.; Teraguchi, M.; Aoki, T.; Kwak, G. Annealing-Induced Circular Dichroism Enhancement in Luminescent Conjugated Polymers with an Intramolecular Stack Structure. *Macromolecules* **2017**, *50* (17), 6433–6438. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01283>.
- (26) Aoki, T.; Kaneko, T.; Maruyama, N.; Sumi, A.; Takahashi, M.; Sato, T.; Teraguchi, M. Helix-Sense-Selective Polymerization of Phenylacetylene Having Two Hydroxy Groups Using a Chiral Catalytic System. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (21), 6346–6347. <https://doi.org/10.1021/ja021233o>.
- (27) Yoshinaga, Y.; Yamamoto, T.; Suginome, M. Chirality-Switchable 2,2'-Bipyridine Ligands Attached to Helical Poly(Quinoxaline-2,3-Diyl)s for Copper-Catalyzed Asymmetric Cyclopropanation of Alkenes. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (7), 705–710. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00352>.
- (28) Wang, S.; Chen, J.; Feng, X.; Shi, G.; Zhang, J.; Wan, X. Conformation Shift Switches the Chiral Amplification of Helical Copoly(Phenylacetylene)s from Abnormal to Normal “Sergeants-and-Soldiers” Effect. *Macromolecules* **2017**, *50* (12), 4610–4615. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01028>.
- (29) Sato, T.; Aoki, T.; Teraguchi, M.; Kaneko, T.; Kim, S.-Y. Role of Chiral Amine Cocatalysts in the Helix-Sense-Selective Polymerization of a Phenylacetylene Using a Catalytic System. *Polymer* **2004**, *45* (24), 8109–8114. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.046>.
- (30) Kim, H.; Seo, K.-U.; Jin, Y.-J.; Lee, C.-L.; Teraguchi, M.; Kaneko, T.; Aoki, T.; Kwak, G. Highly Emissive, Optically Active Poly(Diphenylacetylene) Having a Bulky Chiral Side Group. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5* (5), 622–625. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00184>.
- (31) Kim, H.; Lee, D.; Lee, S.; Suzuki, N.; Fujiki, M.; Lee, C.-L.; Kwak, G. Optically Active Conjugated Polymer from Solvent Chirality Transfer Polymerization in Monoterpenes. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (18), 1471–1479. <https://doi.org/10.1002/marc.201300506>.
- (32) Araya, K.; Mukoh, A.; Narahara, T.; Shirakawa, H. Polymerization of Acetylene in Liquid Crystal Solvent. *Chem. Lett.* **1984**, *13* (7), 1141–1142. <https://doi.org/10.1246/cl.1984.1141>.
- (33) Goto, H. Asymmetric Polymerisation in Liquid Crystals and Resultant Electro-Chiroptical Effect: Structure Organising Polymerisation and Chiral Charge Carrier. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *54*, 012013. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/54/1/012013>.
- (34) Eguchi, N.; Kawabata, K.; Goto, H. Chiral-Electroactive Low-Bandgap Polymer Composite. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2017**, *05*, 1–10. <https://doi.org/10.4236/msce.2017.52001>.
- (35) Matsumura, A.; Fan, Y.; Goto, H. Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystalline Media: Effect of Isomeric Structures of Chiral Inducers Containing Bornyl Group. *Synth. Met.* **2015**, *202*, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.01.019>.
- (36) Kawabata, K.; Takeguchi, M.; Goto, H. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2078–2091. <https://doi.org/10.1021/ma400302j>.

- (37) Goto, H. Optically Active Electrochromism in Polyanilines. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2085–2090. <https://doi.org/10.1002/pola.21972>.
- (38) Goto, H. Electrochemical Polymerization of Pyrrole in Cholesteric Liquid Crystals: Morphology and Optical Properties. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1377–1387. <https://doi.org/10.1002/pola.21900>.
- (39) Razza, N.; Blanchet, B.; Lamberti, A.; Pirri, F. C.; Tulliani, J.-M.; Bozano, L. D.; Sangermano, M. UV-Printable and Flexible Humidity Sensors Based on Conducting/Insulating Semi-Interpenetrated Polymer Networks. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302* (10), 1700161. <https://doi.org/10.1002/mame.201700161>.
- (40) He, Q.; Rui, K.; Chen, C.; Yang, J.; Wen, Z. Interconnected CoFe₂O₄–Polypyrrole Nanotubes as Anode Materials for High Performance Sodium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (42), 36927–36935. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12503>.
- (41) Huang, Y.; Zhu, M.; Pei, Z.; Huang, Y.; Geng, H.; Zhi, C. Extremely Stable Polypyrrole Achieved via Molecular Ordering for Highly Flexible Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (3), 2435–2440. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11815>.
- (42) Chen, J.; Li, X.; Sun, Y.; Hu, Y.; Peng, Y.; Li, Y.; Yin, G.; Liu, H.; Xu, J.; Zhong, S. Synthesis of Size-Tunable Hollow Polypyrrole Nanostructures and Their Assembly into Folate-Targeting and PH-Responsive Anticancer Drug-Delivery Agents. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (68), 17279–17289. <https://doi.org/10.1002/chem.201702945>.
- (43) Goto, H. Vortex Fibril Structure and Chiroptical Electrochromic Effect of Optically Active Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT*) Prepared by Chiral Transcription Electrochemical Polymerisation in Cholesteric Liquid Crystal. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4914–4921. <https://doi.org/10.1039/b818993e>.

第3章

Hydroxypropyl cellulose をテンプレートとして用いた液晶中電解重合法

3.1. はじめに

Hydroxypropyl cellulose (HPC) は自然界に抱負に存在する cellulose の誘導体である。HPC は水や有機溶媒と適切な濃度でコレステリック液晶となることが知られている。コレステリック液晶はらせんピッチに対応した波長の光を選択的に反射する性質をもつため、ディスプレイや反射材、センサーといった光学材料やキラルテンプレートとしての研究も多くなされている¹⁻⁵。このように、HPC は高分子の液晶材料として環境に優しく、低コストのキラルテンプレートとして有用な材料と言える。

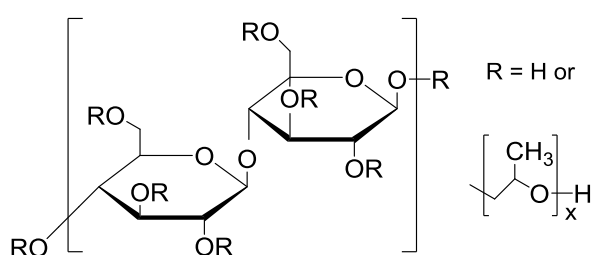


Figure 1. Hydroxypropyl cellulose の化学構造式

この HPC 液晶を電解液として様々なモノマーの電解重合を行った結果、主に以下の 2 種類のポリマーフィルムを得た。

①HPC 液晶のコレステリック相のらせん秩序を転写し、光学活性を有する共役系高分子

②表面にナノマイクロメートルスケールの凹凸構造を有する共役系高分子

そこで、①に関しては 3.1.1.、②に関しては 3.2.1. で詳しく報告する。

3.1.1. キロプティカル材料

キロプティカル特性のスイッチングの制御は、センサー、データ保存、光学ディスプレイ等への応用の可能性があることから、非常に注目されている。^{6,7} キロプティカルスイッチング材料は光照射、^{8,9} 熱、^{10,11} 添加物、^{12,13} 溶媒、¹⁴⁻¹⁶ ph、^{17,18} そして電子の酸化還元反応¹⁹⁻²¹ によって調整可能である。その中でも、酸化と還元によってキロプティカル特性を変化させる材料は、テレコミュニケーション、光学ディスプレイ、分子エレクトロニクスなどへの応用が期待されている。そのため、これまで多くの高分子系のキロプティカル材料が研究されてきた。²²⁻²⁷ 高分子材料においてキロプティカル材料を発現させる方法としてはキラル部位の導入、²⁸⁻³⁰ キラル環境下での合成、³¹⁻³³ キラルドーパントの添加およびキラル会合体の形成^{21,34} などがある。

キラル共役系高分子はキラル電極、円偏光発光、電気活性光学デバイスといった応用への期待から注目されている材料である。そのため、これまで polythiophene, poly(phenylacetylene), polyaniline, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)において電気-光学活性な共役系高分子が開発されてきた。^{1,21,35-39} 電解重合法は、共役系高分子をフィルム状態で得ることができる合成法の一つである。フィルム状態

の共役系高分子のキロプティカル特性の制御は、光学電子工学（オプトエレクトロニクス）デバイスへの応用の観点から重要である。一般的に、電解重合はモノマーと支持塩を含む電解液中で行われる。先行研究で、コレステリック液晶を電解液として用いて電解重合を行うことで、光学活性な共役系高分子を得る方法が報告されている。³⁹ 先行研究では主に、低分子系の液晶である 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB)とキラルインデューサーを用いてコレステリック液晶を調整し、これをテンプレートとして用いていた。これまでは低分子系の液晶をテンプレートとした電解重合が多く行われてきたが、高分子系の液晶をテンプレートとして光学活性な共役系高分子を合成するという報告例はほとんどなかった。高分子液晶はその高い粘性のために、低分子液晶と比べて構造欠陥が少なくなると期待される。

今回、2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophene)-*alt*-fluorene (E-Flu)および 1,3-di(2-thienyl)isothianaphthene (T-ITN)の 2 種類のモノマーを用いて HPC 液晶中で電解重合を行った結果、光学活性を有するポリマーフィルムを作製することができた。これは、HPC 液晶のらせん秩序が電解重合中にポリマーフィルムに転写されたためだと考えられる。

3.1.2 実験方法

3.1.2.1 試薬

2,2'-Bis(3,4-ethylenedioxythiophene)-*alt*-fluorene (E-Flu)および 1,3-di(2-thienyl)isothianaphthene (T-ITN)は以前研究室で合成されたものを使用した。Hydroxypropyl cellulose (HPC)は富士フィルム和光純薬工業株式会社から購入した。Tetrabutylammonium perchlorate (TBAP)は東京化成工業株式会社から購入した。N,N-dimethylformamide (DMF), acetone, acetonitrile (ACN) はナカライテスク株式会社から購入した。各試薬は特に記載のない限り、そのまま使用した。Indium tin oxide (ITO) ガラスはフルウチ化学から購入した。

3.1.2.2. 電解重合

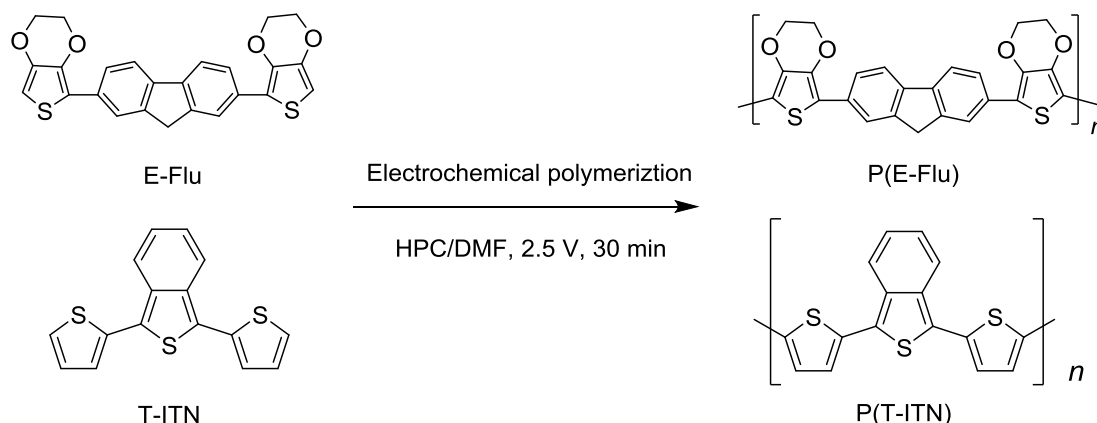
E-Flu, T-ITN および TBAP（支持塩）を DMF に溶解させた。その後、HPC を電解液に加え、HPC が完全に溶解して均一な溶液となるまで最低一週間静置した。電解液の組成は Table 1 にまとめた。調整した HPC/DMF 溶液は、HPC を適切な濃度に調整することで、室温でコレステリック液晶を示す。この液晶電解液を 1 cm × 5 cm にカットした ITO ガラス表面に塗り、200 μm の厚さのスペーサーを用いてもう一枚の ITO ガラスで挟むことで電解重合用セルを作製した。電解重合用セルを組み立てる際に液晶電解液に生じるズリ応力を除去するために、セル組み立て後、24 時間静置した。

次に、2.5 V の直流電圧を 30 分間印加し、電解重合を行った (Scheme 1)。電圧の印加後、時間経過とともに、次第に陽極表面上にポリマーがフィルム状態で析出してきた。重合後、電解重合用セルを蒸留水に浸し、HPC/DMF 電解液を除去した後、ポリマーフィルム表面を蒸留水およびアセトンを用いて残った HPC/DMF 液晶、未反応のモノマー、TBAP を洗浄した。

Table 1. 電解液の組成

Entry	Wt% ^a	HPC (mg)	DMF (μL)	TBAP (mg)	E-Flu (mg)	T-ITN (mg)
Poly(E-Flu)	64.0	700.8	400.0	6.0	8.0	-
Poly(T-ITN)	64.0	701.0	400.0	6.2	-	7.9

^a Mass ratio of HPC



Scheme 1. E-Flu および T-ITN の HPC/DMF 液晶電解液中での電解重合

3.1.2.3. 測定装置

偏光顕微鏡観察は ECLIPS LV 100 high-resolution polarizing microscope (Nikon) を用いて行った。原子間力顕微鏡による観察は、S-image (Hitachi) を用いて DFM モードで測定した。UV-vis 吸収スペクトルは V-630 (Jasco) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 400 nm/min, データ間隔 0.5 nm, バンド幅 1.0 nm の条件で行った。円偏光二色性 (CD) スペクトルは J-720 (Jasco) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 1000 nm/min, データ間隔 1.0 nm, バンド幅 1.0 nm, レスポンス 0.25 sec の条件で行った。電気化学的測定は μ AUTOLAB TYPE III (ECO Chemie) を用いて行った。電解液は、ACN に TBAP を 0.1 M となるように調整した溶液を用いた。すべての測定の電位は Ag/AgNO₃ 参照電極を基準とした。対向電極は白金ワイヤーを用いた。

3.1.3. 結果と考察

3.1.3.1. サイクリックボルタンメトリー

電気化学的特性の評価を行うために、Poly(E-Flu) および Poly(T-ITN) のサイクリックボルタンメトリーを行った (Figure 2a, b)。いずれのポリマーフィルムに関しても、掃引速度を 10 mV/s から 100 mV/s まで 10 mV/s 刻みで変化させながら測定を行った。掃引速度が 50 mV/s の時、Poly(E-Flu) のサイクリックボルタモグラムから、0.39 V および 0.15 V の時にそれぞれ酸化電流ピークおよび還元電流ピークが観測された。同様に、Poly(T-ITN) のサイクリックボルタモグラムから、0.56 V および 0.07 V の時にそれぞれ酸化電流ピークおよび還元電流ピークが観測された。いずれもピーク電流は一つであるため、1 電子酸化還元反応であることがわかる。すなわち、最初の酸化ピークが現れる電位でポリマーから電子の引き抜きが起こり、ポーラロンが生成していると考えられる。また、還元ピークが現れる電位ではポリマーに電子が供給され、ポーラロンが減少していっていると考えられる。掃引速度の平方根に対して酸化ピーク電流および還元ピーク電流の値をプロットしたグラフを Figure 2c および 2d に示す。グラフの傾きがほぼ直線であることから、酸化還元反応は電子授受が律速反応である。

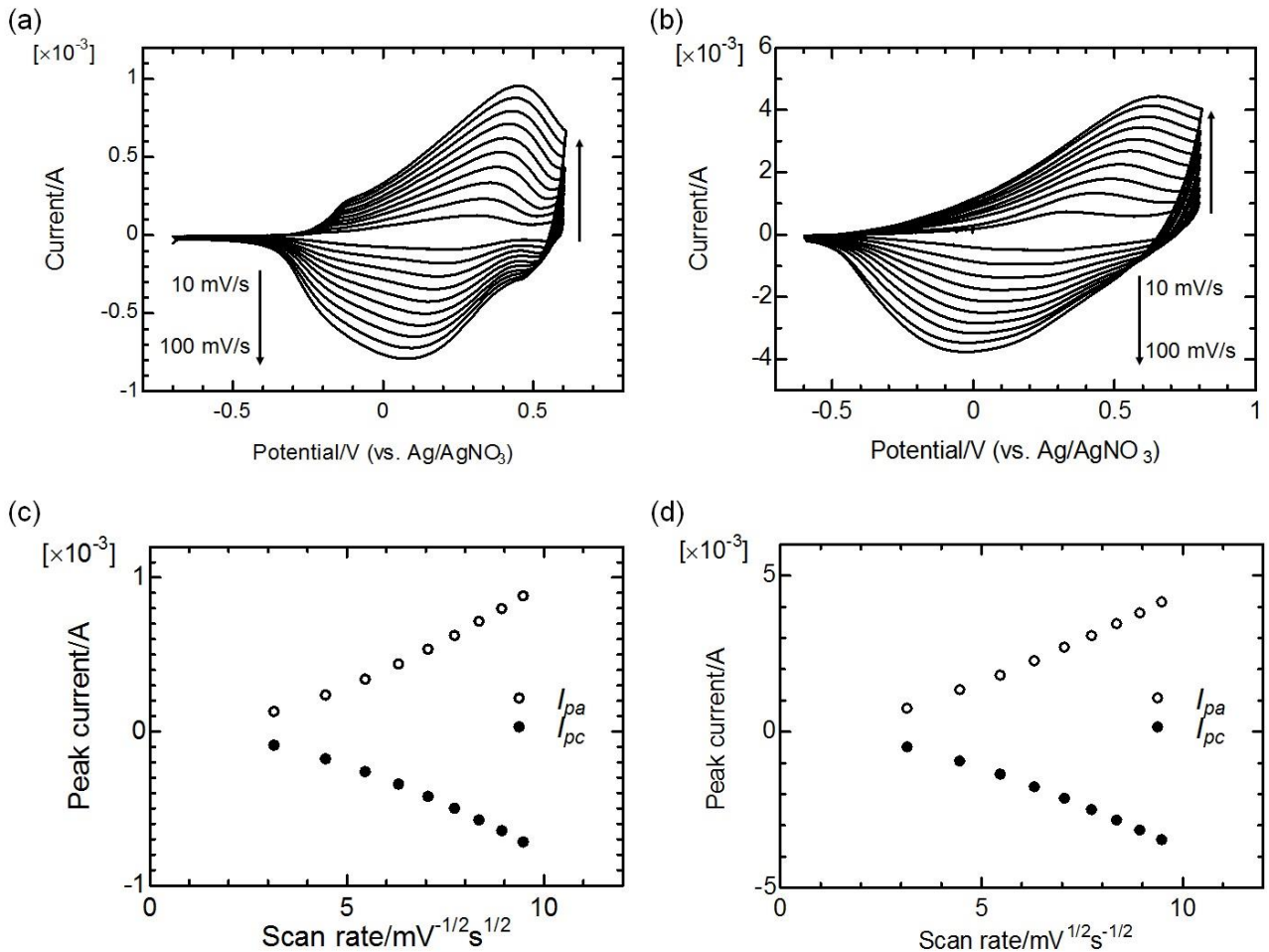


Figure 2. Poly(E-Flu)のサイクリックボルタモグラム(a)および Poly(T-ITN)のサイクリックボルタモグラム(b)。Poly(E-Flu)の酸化・還元ピーク電流を掃引速度の平方根に対してプロットしたグラフ(c)および Poly(T-ITN)の酸化・還元ピーク電流を掃引速度の平方根に対してプロットしたグラフ(d)。

3.1.3.2. 表面モルフォロジー

Poly(E-Flu)と Poly(T-ITN)に関して、酸化状態および還元状態での偏光顕微鏡観察を行った。ポリマーフィルムは電気化学的に酸化および還元を行った。Poly(E-Flu)の還元状態 (-0.7 V) および酸化状態 (0.6 V) とともに、指紋状模様が観察された。同様に、Poly(T-ITN)の還元状態 (-0.6 V) および酸化状態 (0.8 V) とともに、指紋状模様が観察された。これは、電解重合の過程で、電解液として用いた HPC 液晶のコレステリック相のらせん秩序が、ポリマーフィルムに転写されたためだと考えられる。

Figure 3 に、Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の AFM による表面観察の結果を示す。AFM 観察から、表面には指紋状模様に由来する凹凸が形成されていることがわかった。

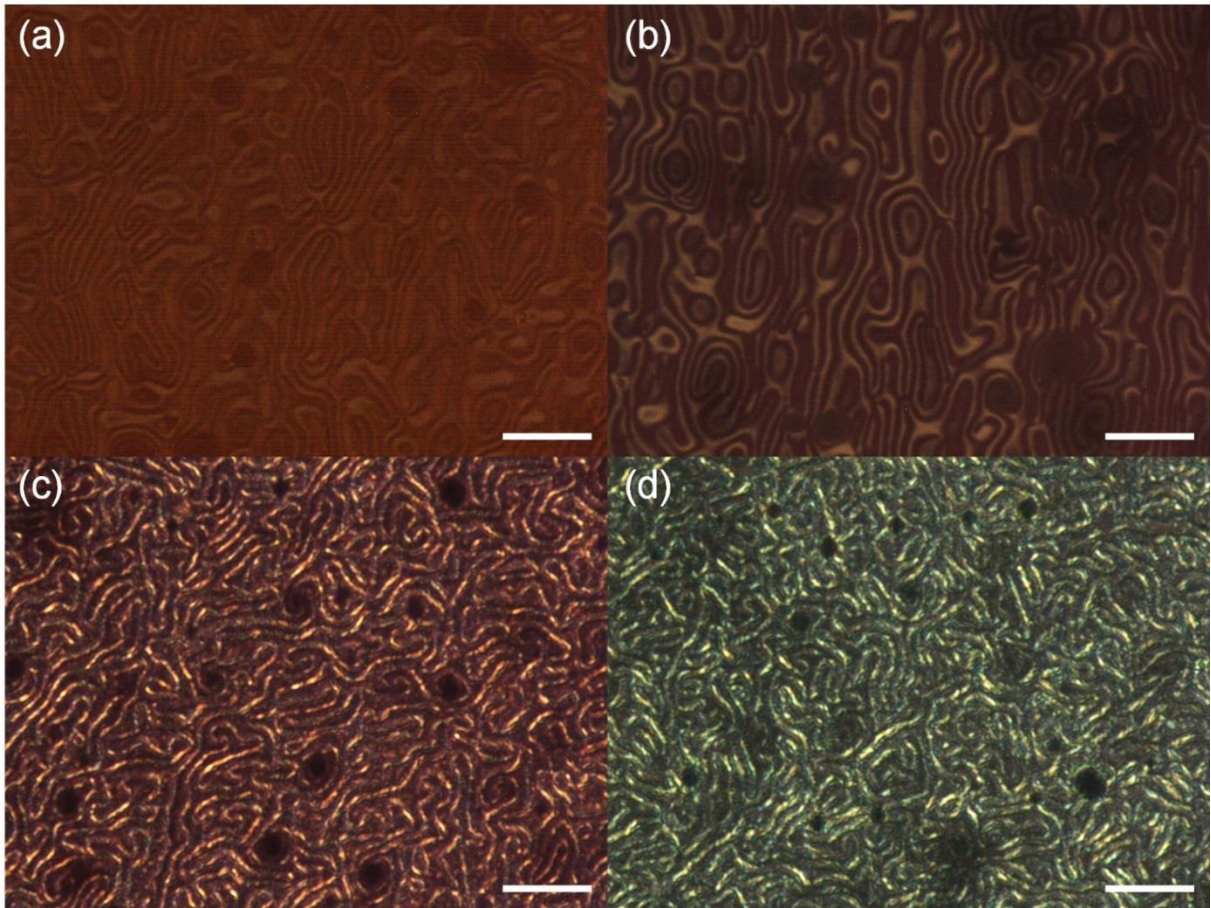


Figure 3. Poly(E-Flu)の還元状態 (a) および酸化状態 (b) での偏光顕微鏡写真。Poly(T-ITN)の還元状態 (c) および酸化状態 (d) での偏光顕微鏡写真。全てのスケールバーは 10 μm。

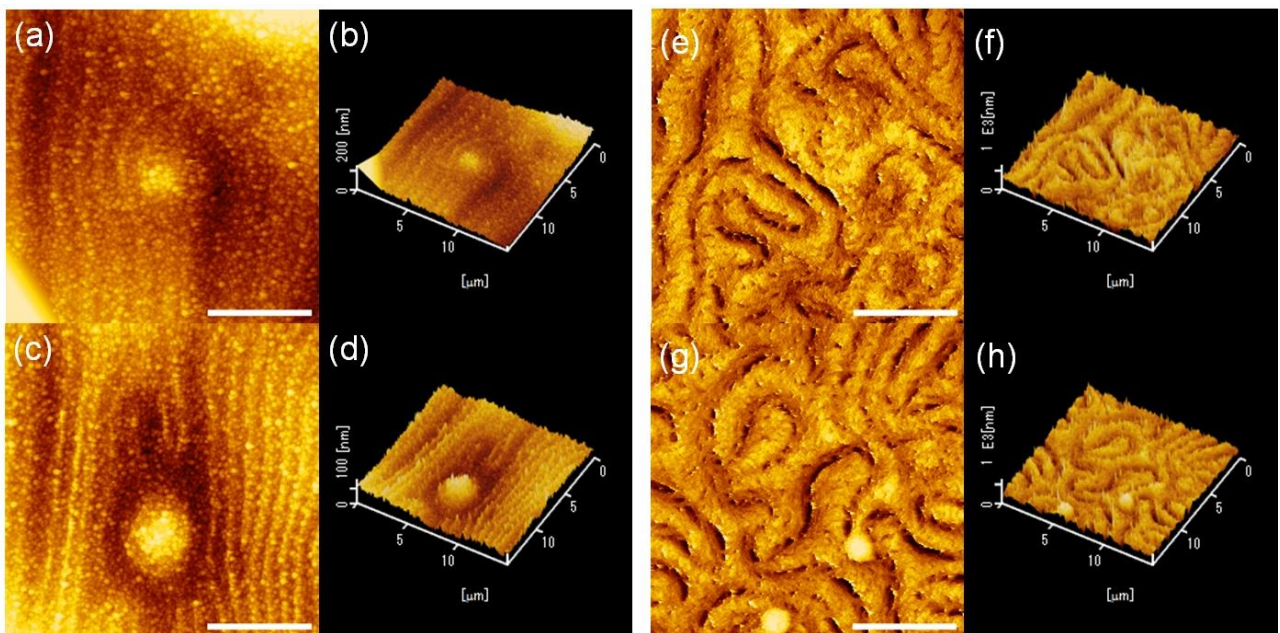


Figure 4. Poly(E-Flu)の酸化状態 (a, b) および還元状態 (c, d) での AFM 像および 3D 像。Poly(T-ITN)の酸化状態 (e, f) および還元状態 (g, h) での AFM 像および 3D 像。全てのスケールバーは 3 μm。

3.1.3.3. UV-vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトル

ポテンショスタットを用いてポリマーフィルムにかかる電位を変化させながら測定した Poly(E-Flu) および Poly(T-ITN)の *in situ* UV-vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトル測定の結果を Figure 5 に示す。Poly(E-Flu)に関しては-0.7 V から 0.6 V まで 0.1 V 刻みでポテンショスタットを用いて電位を変化させた。Poly(E-Flu)の還元状態 (-0.7 V) における 458 nm の吸収バンドは、ポリマー主鎖の π - π^* 遷移に由来する (Figure 5a)。この π - π^* 遷移に由来する吸収バンドは電気化学的な酸化に伴って減少し、599 nm に新たな吸収バンドがあらわれた。この新たな吸収バンドは、酸化によって高分子主鎖上に生成したラジカルカチオン (ポーラロン状態) に由来する。同様に、Poly(T-ITN)に関しては-0.6 V から 0.8 V まで 0.1 V 刻みで電位を変化させた (Figure 5b)。Poly(T-ITN)の還元状態 (-0.6 V) における 573 nm の吸収バンドは、ポリマー主鎖の π - π^* 遷移に由来する。この π - π^* 遷移に由来する吸収バンドは電気化学的な酸化に伴って減少し、970 nm に新たな吸収バンドがあらわれた。この新たな吸収バンドは、酸化によって高分子主鎖上に生成したラジカルカチオン (ポーラロン状態) に由来する。

In situ CD スペクトル測定の結果を Figure 5 の下に示す。Poly(E-Flu)フィルムは負の第 1 Cotton 効果と正の第 2 Cotton 効果を示した。Poly(E-Flu)の還元状態 (-0.7 V) と酸化状態 (0.6 V) における楕円率が 0 となる波長は 461 nm および 607 nm となった。これは、Poly(E-Flu)の UV-vis 吸収スペクトルの極大吸収波長とほぼ一致している。一方、Poly(T-ITN)は正の第 1 Cotton 効果と負の第 2 Cotton 効果を示した。Poly(T-ITN)の還元状態 (-0.6 V) における楕円率が 0 となる波長は 573 nm となった。これは、Poly(T-ITN)の UV-vis 吸収スペクトルの極大吸収波長と一致している。励起子カイラリティ法によれば、2 つの励起された発色団 (励起子) が相互作用すると、系の励起エネルギー準位が 2 つに分裂する (Davydov 分裂)。2 つに分裂した各エネルギー準位への遷移は、CD スペクトルにおいて、強度は等しいが符号の異なる Cotton 効果を示す。一方、UV-vis 吸収スペクトルでは 2 つの吸収帯が加算されたスペクトルを与える。もし、2 つの発色団の電気遷移モーメントが左巻き、すなわち負のキラリティであれば第 1 Cotton 効果は負で第 2 Cotton 効果は正となる。2 つの発色団の電気遷移モーメントが右巻き、すなわち正のキラリティであれば、第 1 Cotton 効果は正で第 2 Cotton 効果は負となる (Figure 6)。すなわち、励起子カイラリティ法を用いて発色団のねじれの向きを非経験的に決定することが可能である。今回 HPC 液晶中で合成した各ポリマーフィルムの CD スペクトルおよび UV-vis 吸収スペクトルはこの Davydov 分裂型の CD および UV-vis 吸収スペクトルを示している。したがって、HPC 液晶中では共役系高分子を合成した場合、HPC 液晶のコレスティック相のらせん秩序を反映して、高分子主鎖がらせん状の会合体を形成していることが示唆された。

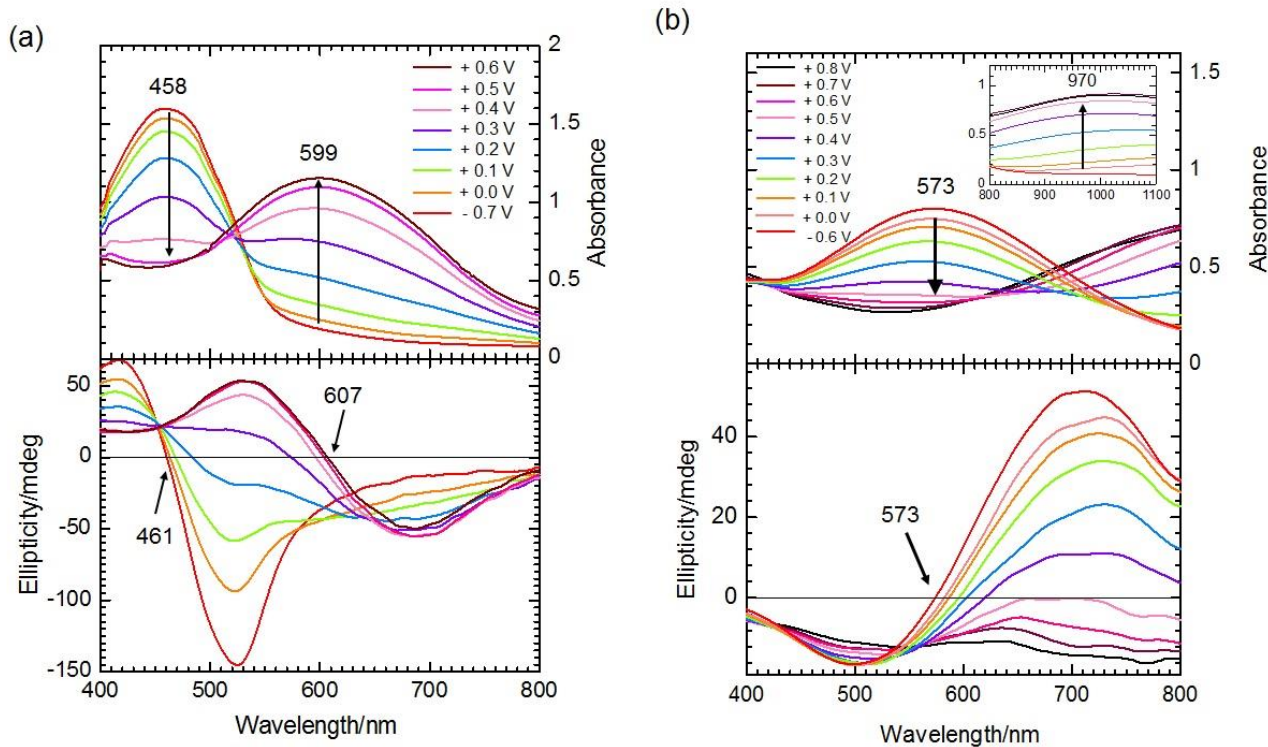


Figure 5. Poly(E-Flu)の in situ UV-vis 吸収スペクトル (a, above) および in situ CD スペクトル (a, below)。Poly(T-ITN)の in situ UV-vis 吸収スペクトル (b, above) および in situ CD スペクトル (b, below)。挿入図は 800-1100 nm の吸収スペクトルを示す。

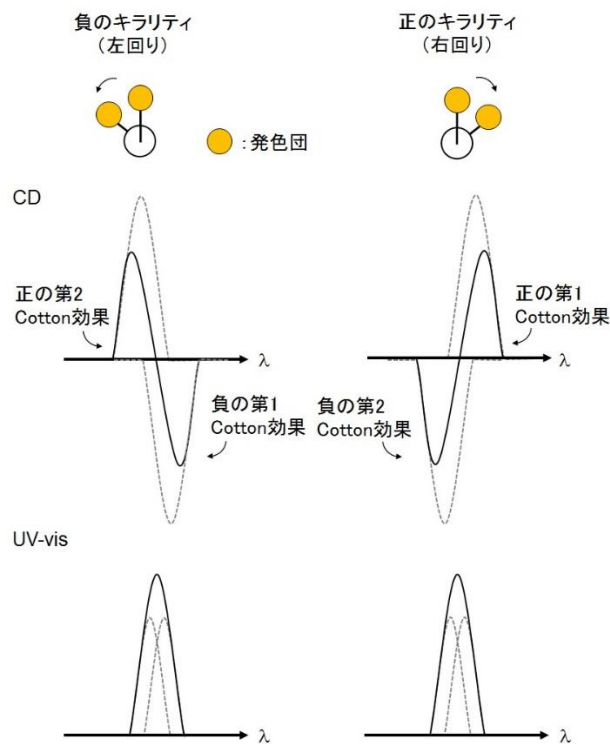


Figure 6. 励起子相互作用による Davydov 分裂型の CD スペクトルおよび UV-vis 吸収スペクトルの例

Table 2 に Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の光学的および電気化学的特性をまとめる。光学的なバンドギャップは UV-vis 吸収スペクトルの立ち上がり吸収波長から計算した。それぞれのポリマーフィルムの HOMO のエネルギー準位は CV における立ち上がりの酸化電位から見積もった。HOMO エネルギー準位を計算する際、フェロセンを用いて補正した。その結果、Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の HOMO エネルギー準位はそれぞれ-4.58 eV および-4.72 eV と計算された。LUMO のエネルギー準位は光学的バンドギャップおよび HOMO エネルギー準位から計算した。

Table 2. Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の光学的および電気化学的特性。

Polymer	UV-vis absorption (nm) ^a		Oxidation potential (V) ^b		Optical bandgap (eV) ^c	Energy level (eV) ^d	
	λ_{\max}	λ_{onset}	E_{onset}	$E_{1/2}$	E_g^{opt}	HOMO	LUMO
Poly(E-Flu)	458	563	-0.18	0.19	2.20	-4.58	-2.38
Poly(T-ITN)	573	790	-0.04	0.31	1.57	-4.72	-3.15

^a Maximum absorption and onset wavelength of the polymer films.

^b Oxidation potential estimated from cyclic voltammograms vs Ag/AgNO₃ in acetonitrile. $E_{1/2}$ = average potential of the redox couple peaks.

^c Optical bandgaps calculated from absorption edge of the polymer films. $E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$.

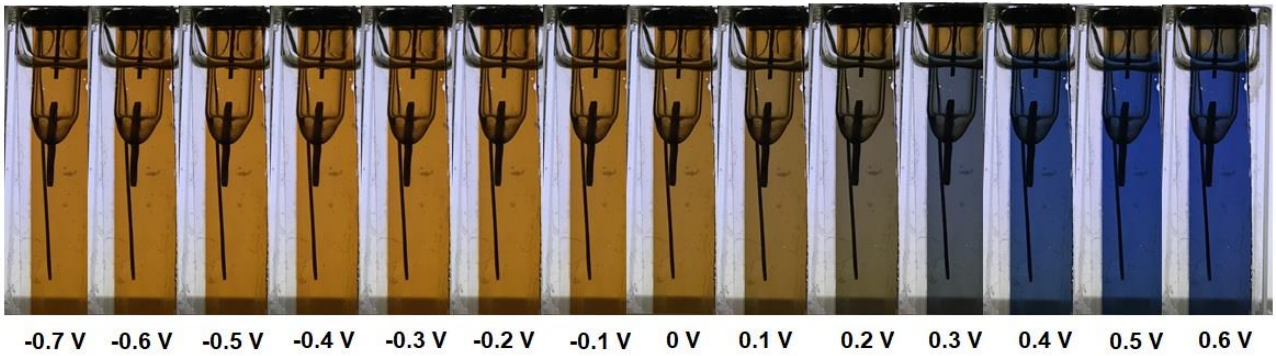
^d The HOMO levels were calculated from CV curves and were referenced to ferrocene (4.8 eV, onset = 0.04 V). $E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{onset}} + 0.04 - 0.48$; $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}}$.

3.1.3.4. エレクトロクロミック特性

Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)のエレクトロクロミック特性を評価するために、ポテンショスタットを用いてポリマーフィルムに印加する電位を変化させながら透過率測定を行った。Figure 7 にポリマーフィルムの色変化の結果を示す。Poly(E-Flu)は還元状態でオレンジ色、酸化状態で濃い青色を示した。一方、Poly(T-ITN)は還元状態で紫色、酸化状態で薄い水色を示した。

Figure 8 に Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の最初の 3 サイクルの印加電圧、電流値および透過率をそれぞれ示す。Poly(E-Flu)は-0.7 V と 0.6 V の間で、Poly(T-ITN)は-0.6 V と 0.8 V の間で電圧を印加した。透過率は、Poly(E-Flu)に関しては 630 nm、Poly(T-ITN)に関しては 970 nm で測定を行った。

(a) Poly(E-Flu)



(b) Poly(T-ITN)

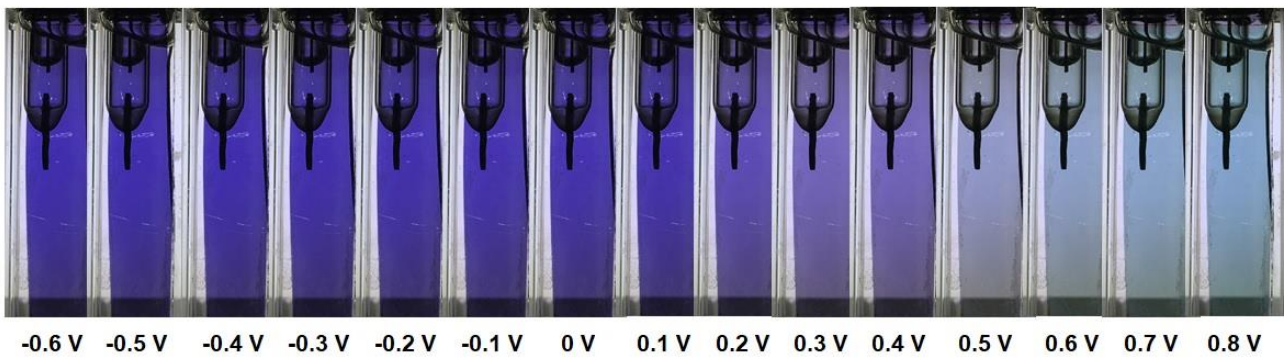


Figure 7. Poly(E-Flu) (a) および Poly(T-ITN) (b) フィルムの色変化

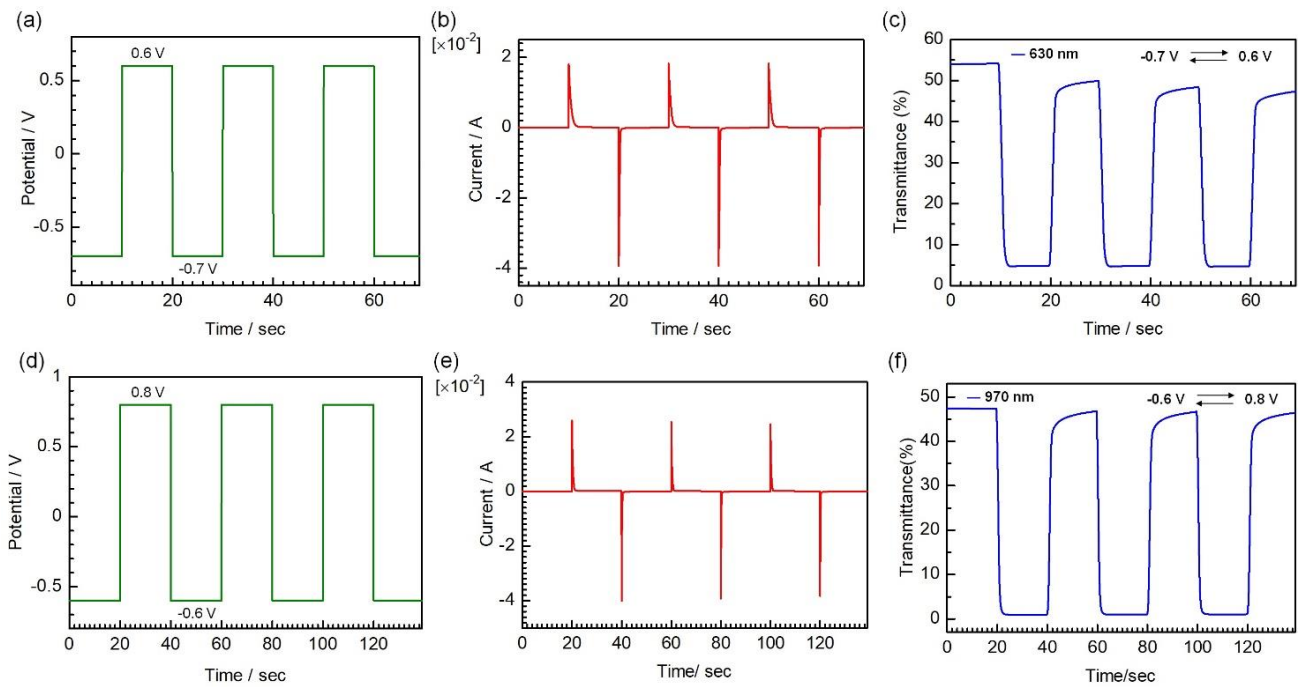


Figure 8. Poly(E-Flu)の最初の3サイクルの印加電圧 (a)、電流値 (b) および透過率 (c)。Poly(T-ITN)の最初の3サイクルの印加電圧 (d)、電流値 (e) および透過率 (f)。

Figure 9 に Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の最初の 1 サイクル目の透過率および電流値の拡大図を示す。Poly(E-Flu)の酸化状態と還元状態の透過率が 90%変化した時の光学コントラスト (ΔT) は、それぞれ 1.3 秒および 1.2 秒であった (Figure 9a)。一方、Poly(T-ITN)の酸化状態と還元状態の透過率が 90%変化した時の光学コントラスト (ΔT) は、それぞれ 2.4 秒および 1.4 秒であった (Figure 9c)。その他のエレクトロクロミック特性の値は Table 3 にまとめた。

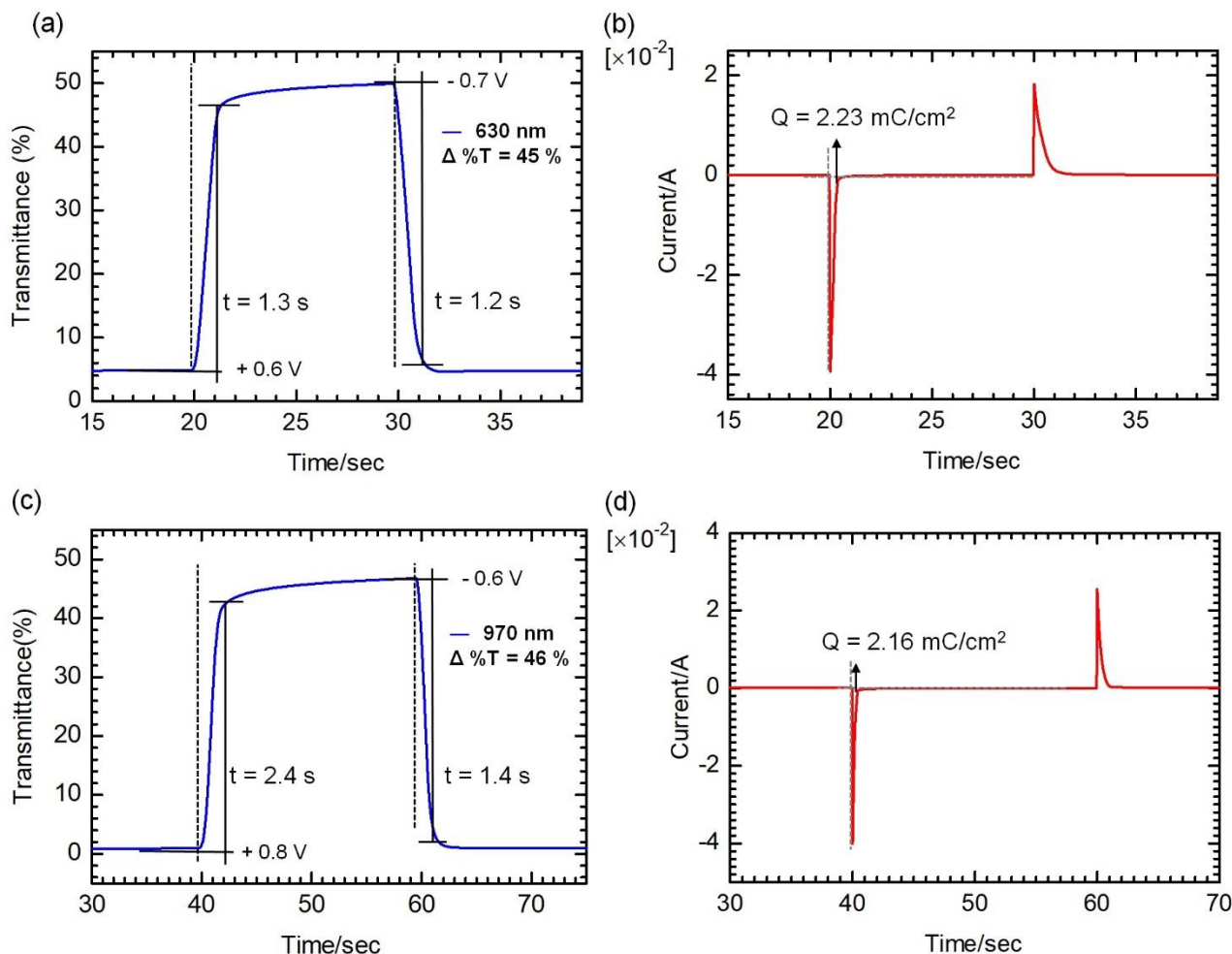


Figure 9. Poly(E-Flu)の 630 nm での最初の透過率変化 (a) および電流値 (b)。Poly(T-ITN)の 970 nm での最初の透過率変化 (c) および電流値 (d)。

Table 3. Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN) のエレクトロクロミック特性

Polymer	λ_{\max} (nm)	$\Delta\%T$	Response time ^a		ΔOD^b	Charge/discharge amount Q^c (mC/cm ²)	Color efficiency η^d (cm ² /C)
			t_{ox} (s)	t_{red} (s)			
Poly(E-Flu)	630	45	1.3	1.2	1.02	2.23	460
Poly(T-ITN)	970	46	2.4	1.4	1.71	2.16	792

^a Time for 90% of the full-transmittance change. ^b Optical density (ΔOD) = $\log [T_{\text{reduced}}/T_{\text{oxidized}}]$, where T_{reduced} and T_{oxidized} are the maximum transmittance in the oxidized and reduced states, respectively. ^c Q is charge and discharge amount, determined from chronoamperometry. ^d Coloration efficiency (CE) = $\Delta OD/Q$.

Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の耐久性を評価するために、サイクリックボルタンメトリーを用いて酸化状態と還元状態を 10 秒間のインターバルをあけて 50 サイクル繰り返し変化させた (Figure 10)。Poly(E-Flu)に関しては、光学コントラストは初期の 45%から 22%へ低下した。Poly(T-ITN)に関しては、光学コントラストは初期の 46%から 35%へと低下した。これはいずれも、酸化状態と還元状態を繰り返す中で、ポリマーの共役系部位のベンゼノイド構造とキノイド構造とが交互に変化してポリマー主鎖のねじれが引き起こされ、徐々にフィルムが劣化していくためだと考えられる。

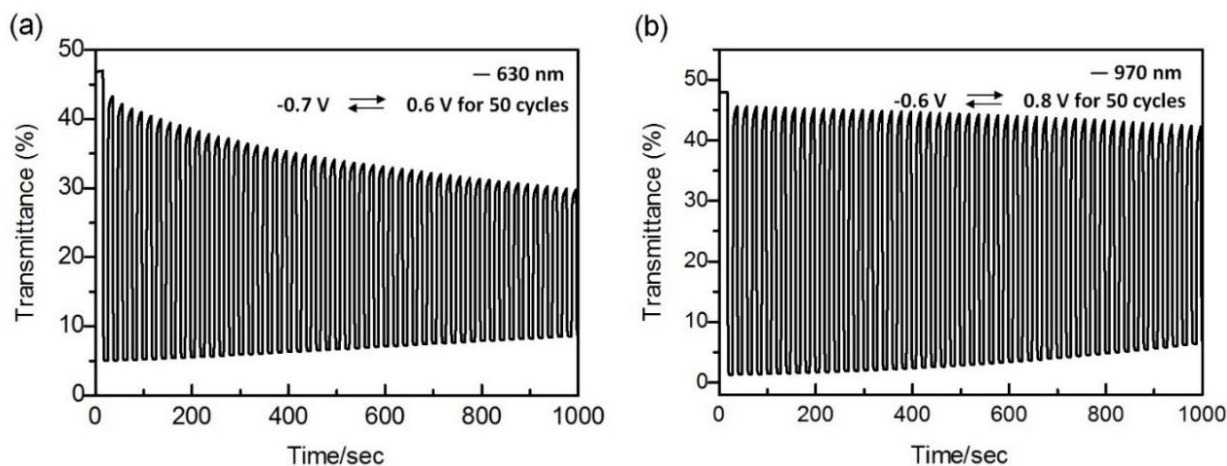


Figure 10. Poly(E-Flu) (a) および Poly(T-ITN) (b) の酸化状態と還元状態の繰り返し耐性

3.1.3.5. 楕円率のスイッチング特性

Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の電気的なキロプティカルスイッチング特性を調べるために、酸化状態と還元状態での楕円率の変化を追跡した。Poly(E-Flu)に関しては 520 nm, Poly(T-ITN)に関しては 702 nm での楕円率をそれぞれ測定した。ポリマーフィルムにはポテンショスタットを用いて方形波の電圧を印加し、その時の楕円率の時間変化を測定した。Poly(E-Flu)の場合、還元状態 (-0.7 V) では負、酸化状態 (0.6 V) では正の値を示した (Figure 11a)。Poly(T-ITN)の場合、還元状態 (-0.6 V) では正、酸化状態 (0.8 V) では負を示した (Figure 11b)。

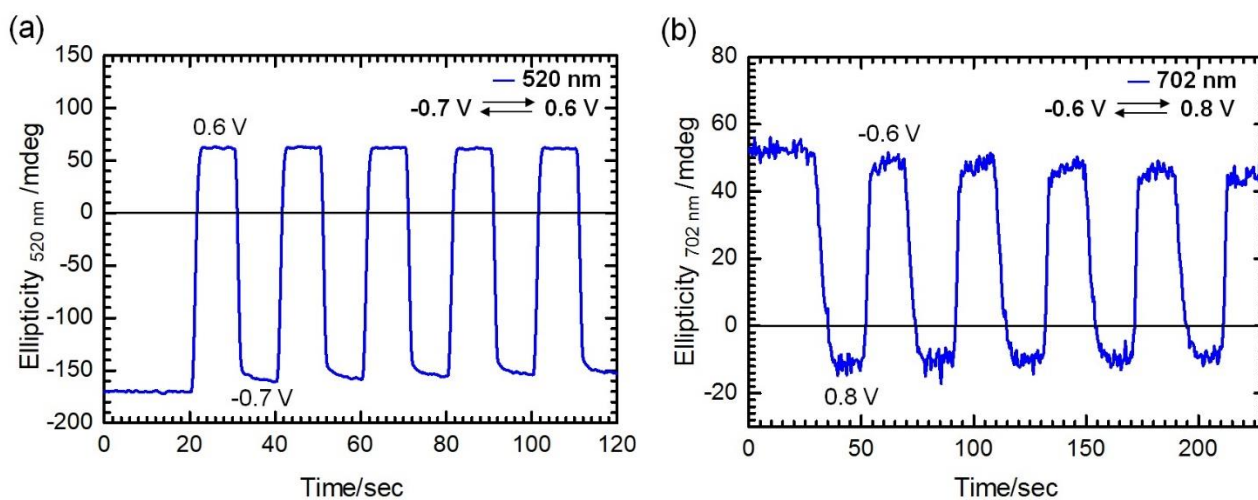


Figure 11. Poly(E-Flu) (a) および Poly(T-ITN) (b) の楕円率のスイッチング特性

それぞれのサイクルでの楕円率の酸化状態と還元状態での最大値と最小値をプロットしたグラフを Figure 12 に示す。Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)は電気化学的な酸化・還元反応に伴って、交互にスイッチングすることが明らかとなった。

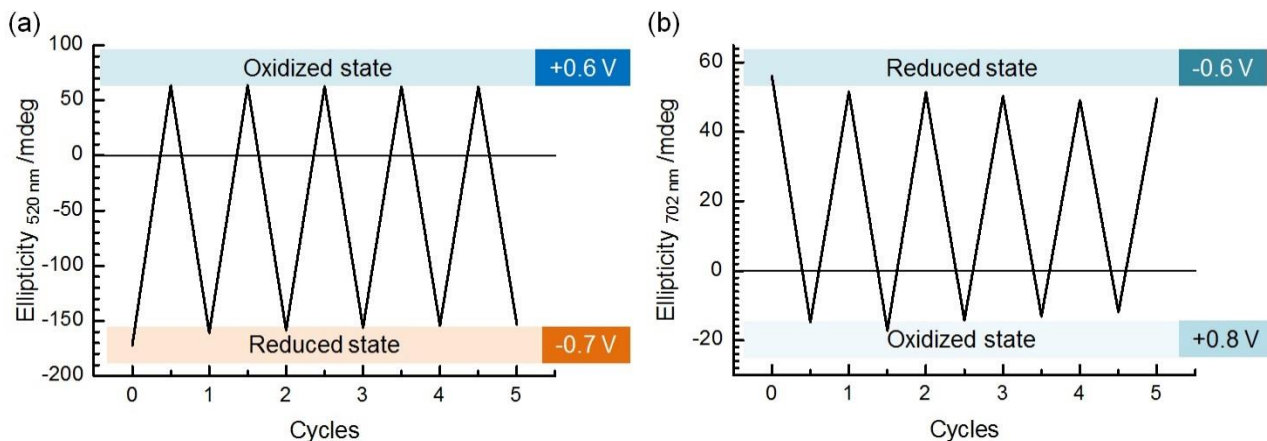


Figure 12. Poly(E-Flu) (a) および Poly(T-ITN) (b) の楕円率のスイッチング特性

3.1.3.6. 電子スピン共鳴

Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)の電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行った。一般的に、中性状態の共役系高分子から酸化によって電子を1つ引き抜くと、ラジカルとカチオンのペアが共役系主鎖に生成される (Figure 13)。このラジカルとカチオンのペアをポーラロンとよび、これが導電性を担う。ポーラロン状態の共役系高分子にはラジカルが存在しているため、ESR 測定を行うことで共役系高分子のポーラロンの有無を確認できる。

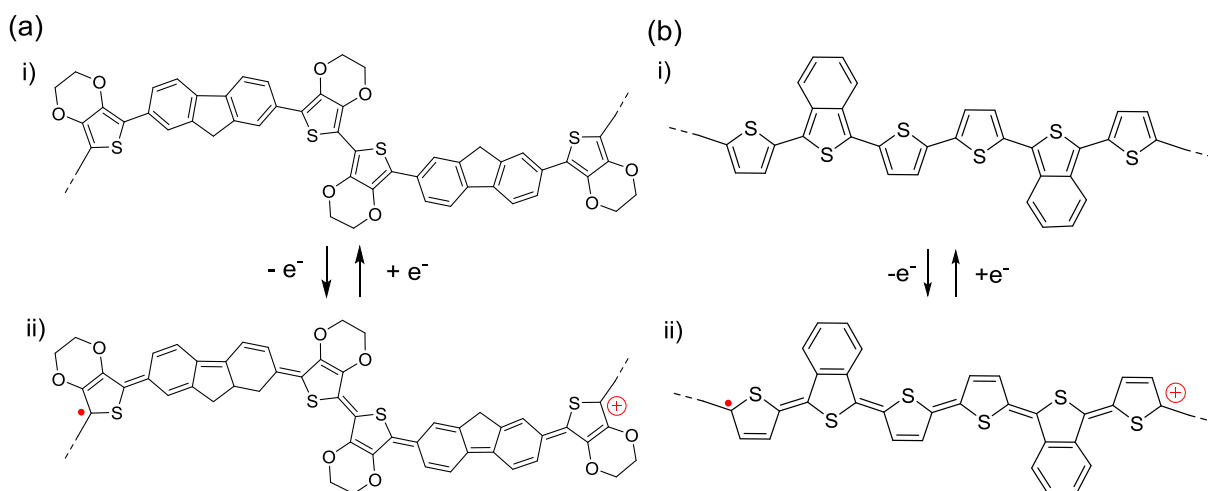


Figure 13. Poly(E-Flu)の還元状態と酸化状態の化学構造式 (a) および Poly(T-ITN) (b) の還元状態と酸化状態の化学構造式

Figure 14 に Poly(E-Flu)の酸化過程および還元過程の ESR スペクトルおよび Poly(T-ITN)の酸化過程および還元過程の ESR スペクトルを示す。酸化と還元は、ポテンシオスタットを用いて電気化学的に行った。いずれのポリマーも、酸化過程で ESR のシグナルが上昇し、還元過程で ESR のシグナルが減少する傾向が観測された。これは、酸化過程ではポリマー内にラジカルが発生し、ポーラロンが形成されていることを示しており、逆に還元過程ではラジカルが減少していき、それに伴ってポーラロンも減少していることを示す。

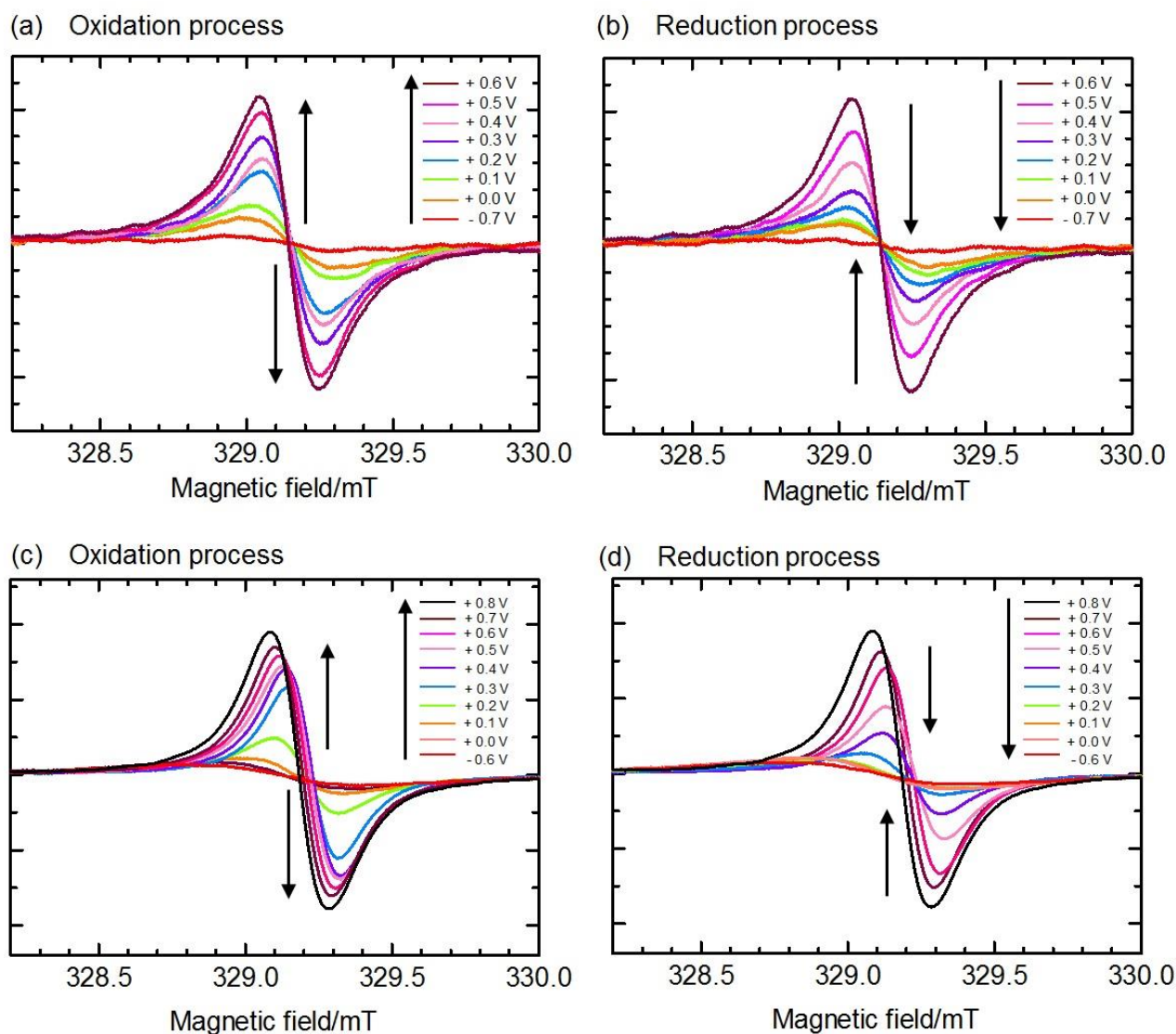


Figure 14. Poly(E-Flu)の酸化過程 (a) および還元過程 (b) の ESR スペクトル。Poly(T-ITN)の酸化過程 (c) および還元過程 (d) の ESR スペクトル。

Figure 15 に、各電位に対して g 値をプロットしたグラフを示す。Poly(E-Flu)の g 値は酸化状態、還元状態ともに約 2.0042 であったのに対して、Poly(T-ITN)の g 値は還元状態で 2.0050、酸化状態で 2.0043 であった。

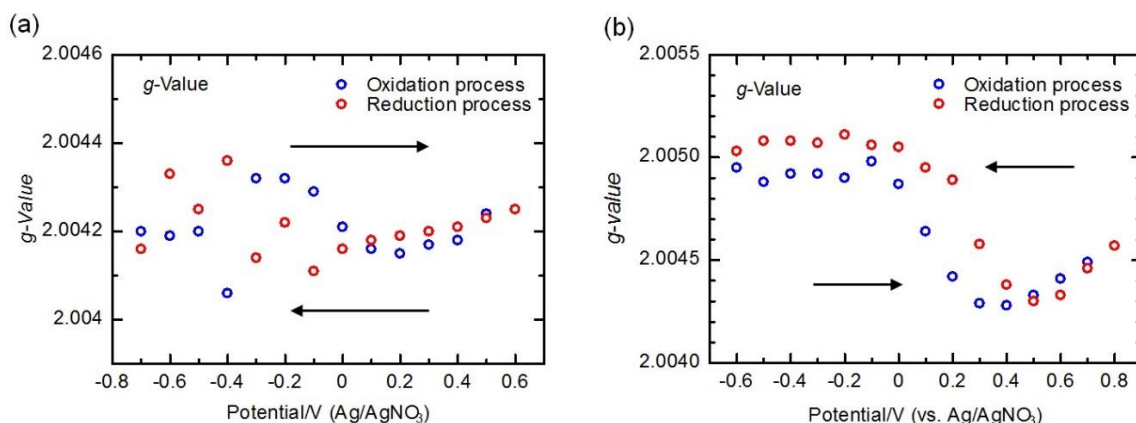


Figure 15. 電位に対して g 値をプロットしたグラフ。Poly(E-Flu) (a) および Poly(T-ITN) (b)。

Figure 16 に、Poly(E-Flu)の、印加電圧に対する 520 nm での楕円率の変化 (a, above) とその時の ESR スペクトルの強度 (a, below) をプロットしたグラフおよび Poly(T-ITN)の、印加電圧に対する 702 nm での楕円率の変化 (b, above) とその時の ESR スペクトルの強度をプロットしたグラフ (b, below) を示す。Poly(E-Flu)の場合は酸化過程で ESR の強度の増加、すなわちポーラロンの生成に伴って楕円率は負から正へと変化し、還元過程では ESR の強度の現象、すなわちポーラロンの減少に伴って楕円率は正から負へと変化した。Poly(T-ITN)の場合は酸化過程で ESR の強度の増加、すなわちポーラロンの生成に伴って楕円率は負から正へと変化し、還元過程では ESR の強度の現象、すなわちポーラロンの減少に伴って楕円率は正から負へと変化した。

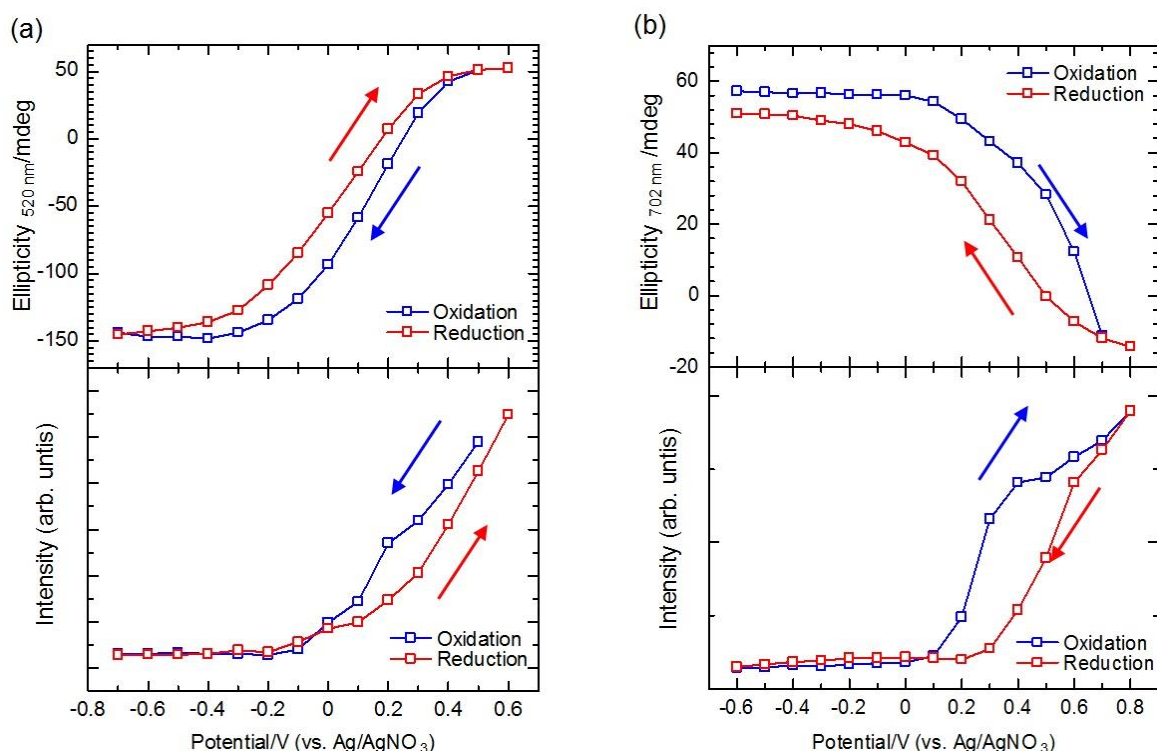


Figure 16. Poly(E-Flu)の、印加電圧に対する 520 nm での楕円率の変化とその時の ESR スペクトルの強度をプロットしたグラフ (a)。Poly(T-ITN)の、印加電圧に対する 702 nm での楕円率の変化とその時の ESR スペクトルの強度をプロットしたグラフ (b)。

3.1.4. 結論

HPC を用いた液晶電解液を用いて光学活性な共役系高分子 Poly(E-Flu)および Poly(T-ITN)を電解重合法により作製することに成功した。作製したポリマーフィルムの POM、AFM 測定からは、表面に指紋状模様が形成されていることがわかり、これは、鋳型として用いた HPC のコレステリック液晶のらせん構造を転写したためだと考えられる。In situ UV-vis 吸収スペクトルと CD スペクトル測定の結果から、作製したポリマーフィルムは良好なエレクトロクロミック特性および電氣的スイッチング特性を示した。ESR スペクトル測定からは、共役系高分子のポーラロンと楕円率との間に密接な関係があることが明らかとなった。本研究で示した、HPC 液晶を鋳型として用いた光学活性な共役系高分子の作製法は、アキラルなモノマーからキラルな高分子を簡便に合成する手法となり得る。

3.1.5. 参考文献

- (1) Wan, H.; Li, X.; Zhang, L.; Li, X.; Liu, P.; Jiang, Z.; Yu, Z.-Z. Rapidly Responsive and Flexible Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Composites as Multifunctional Rewritable Photonic Papers with Eco-Friendly Inks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 5918–5925. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19375>.
- (2) Giese, M.; Blusch, L. K.; Khan, M. K.; MacLachlan, M. J. Functional Materials from Cellulose - Derived Liquid - Crystal Templates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2888–2910. <https://doi.org/10.1002/anie.201407141>.
- (3) Revol, J.-F.; Godbout, L.; Dong, X.-M.; Gray, D. G.; Chanzy, H.; Maret, G. Chiral Nematic Suspensions of Cellulose Crystallites; Phase Separation and Magnetic Field Orientation. *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 127–134. <https://doi.org/10.1080/02678299408036525>.
- (4) Werbowyj, R. S.; Gray, D. G. Optical Properties of Hydroxypropyl Cellulose Liquid Crystals. I. Cholesteric Pitch and Polymer Concentration. *Macromolecules* **1984**, *17* (8), 1512–1520. <https://doi.org/10.1021/ma00138a016>.
- (5) Werbowyj, R. S.; Gray, D. G. Liquid Crystalline Structure In Aqueous Hydroxypropyl Cellulose Solutions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *34* (4), 97–103. <https://doi.org/10.1080/15421407608083894>.
- (6) Hembury, G. A.; Borovkov, V. V.; Inoue, Y. Chirality-Sensing Supramolecular Systems. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1–73. <https://doi.org/10.1021/cr050005k>.
- (7) Irie, M. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1685–1716. <https://doi.org/10.1021/cr980069d>.
- (8) Wang, L.; Yin, L.; Zhang, W.; Zhu, X.; Fujiki, M. Circularly Polarized Light with Sense and Wavelengths To Regulate Azobenzene Supramolecular Chirality in Optofluidic Medium. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (37), 13218–13226. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07626>.
- (9) Kim, J.; Lee, J.; Kim, W. Y.; Kim, H.; Lee, S.; Lee, H. C.; Lee, Y. S.; Seo, M.; Kim, S. Y. Induction and Control of Supramolecular Chirality by Light in Self-Assembled Helical Nanostructures. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6959. <https://doi.org/10.1038/ncomms7959>.
- (10) Maeda, K.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Kanoh, S.; Yashima, E. Static Memory of Enantiomeric Helices Induced in a Poly(Biphenylacetylene) by a Single Enantiomer Assisted by Temperature- and Solvent-Driven Helix Inversion. *Macromolecules* **2017**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01955>.

- (11) Tabei, J.; Nomura, R.; Sanda, F.; Masuda, T. Design of Helical Poly(N-Propargylamides) That Switch the Helix Sense with Thermal Stimuli. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1175–1179. <https://doi.org/10.1021/ma030501f>.
- (12) Kumar, M.; Drona Reddy, M.; Mishra, A.; J. George, S. The Molecular Recognition Controlled Stereomutation Cycle in a Dynamic Helical Assembly. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (39), 9938–9942. <https://doi.org/10.1039/C5OB01448D>.
- (13) Kumar, M.; Brocorens, P.; Tonnelé, C.; Beljonne, D.; Surin, M.; George, S. J. A Dynamic Supramolecular Polymer with Stimuli-Responsive Handedness for *in Situ* Probing of Enzymatic ATP Hydrolysis. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5793. <https://doi.org/10.1038/ncomms6793>.
- (14) Gillissen, M. A. J.; Koenigs, M. M. E.; Spiering, J. J. H.; Vekemans, J. A. J. M.; Palmans, A. R. A.; Voets, I. K.; Meijer, E. W. Triple Helix Formation in Amphiphilic Discotics: Demystifying Solvent Effects in Supramolecular Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *136*, 336–43. <https://doi.org/10.1021/ja4104183>.
- (15) Cantekin, S.; Nakano, Y.; Everts, J. C.; Schoot, P. van der; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A. A Stereoselectively Deuterated Supramolecular Motif to Probe the Role of Solvent during Self-Assembly Processes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3803–3805. <https://doi.org/10.1039/c2cc17284d>.
- (16) Khatri, C. A.; Pavlova, Y.; Green, M. M.; Morawetz, H. Chiral Solvation as a Means to Quantitatively Characterize Preferential Solvation of a Helical Polymer in Mixed Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6991–6995. <https://doi.org/10.1021/ja9709637>.
- (17) Pandeewar, M.; Govindaraju, T. Engineering Molecular Self-Assembly of Perylene Diimide through PH-Responsive Chiroptical Switching. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2016**, *1* (2), 202–207. <https://doi.org/10.1039/C6ME00012F>.
- (18) Frisch, H.; Unsleber, J. P.; Lüdeker, D.; Peterlechner, M.; Brunklaus, G.; Waller, M.; Besenius, P. PH-Switchable Ampholytic Supramolecular Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (38), 10097–10101. <https://doi.org/10.1002/anie.201303810>.
- (19) Canary, J. W. Redox -Triggered Chiroptical Molecular Switches. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 747–756. <https://doi.org/10.1039/b800412a>.
- (20) Zahn, S.; Canary, J. W. Redox - Switched Exciton - Coupled Circular Dichroism: A Novel Strategy for Binary Molecular Switching. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 305–307. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19980216\)37:3<305::aid-anie305>3.0.co;2-t](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19980216)37:3<305::aid-anie305>3.0.co;2-t).
- (21) Goto, H.; Yashima, E. Electron-Induced Switching of the Supramolecular Chirality of Optically Active Polythiophene Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7943–7949. <https://doi.org/10.1021/ja025900p>.
- (22) Canary, J. W.; Zahn, S. Electronic Control of Helical Chirality. *Trends Biotechnol.* **2001**, *19* (7), 251–255. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(01\)01664-X](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(01)01664-X).
- (23) Nishida, J.; Suzuki, T.; Ohkita, M.; Tsuji, T. A Redox Switch Based on Dihydro[5]Helicene: Drastic Chiroptical Response Induced by Reversible C–C Bond Making/Breaking upon Electron Transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (17), 3251–3254. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010903\)40:17<3251::AID-ANIE3251>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010903)40:17<3251::AID-ANIE3251>3.0.CO;2-P).
- (24) Zahn, S.; Canary, J. W. Electron-Induced Inversion of Helical Chirality in Copper Complexes of N,N-Dialkylmethionines. *Science* **2000**, *288*, 1404–1407. <https://doi.org/10.1126/science.288.5470.1404>.

- (25) Beer, G.; Niederal, C.; Grimme, S.; Daub, J. Redox Switches with Chiroptical Signal Expression Based on Binaphthyl Boron Dipyrromethene Conjugates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3252–3255. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000915\)39:18<3252::aid-anie3252>3.0.co;2-p](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3252::aid-anie3252>3.0.co;2-p).
- (26) Westermeier, C.; Gallmeier, H.-C.; Komma, M.; Daub, J. Bispyrene Based Chiroptical Molecular Redox Switch. *Chem. Commun.* **1999**, *0* (23), 2427–2428. <https://doi.org/10.1039/A907454F>.
- (27) Canary, J. W.; Allen, C. S.; Castagnetto, J. M.; Wang, Y. Conformationally Driven, Propeller-like Chirality in Labile Coordination Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (32), 8484–8485. <https://doi.org/10.1021/ja00137a032>.
- (28) Yamamoto, T.; Adachi, T.; Suginome, M. Complementary Induction of Right- and Left-Handed Helical Structures by the Positioning of Chiral Groups on the Monomer Units: Introduction of (–)-Menthol as Side Chains of Poly(Quinoxaline-2,3-Diyl)s. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 790–793. <https://doi.org/10.1021/mz4003326>.
- (29) Shah, P. N.; Min, J.; Kim, H.-J.; Park, S.-Y.; Lee, J.-S. Chiroptical Properties of Graft Copolymers Containing Chiral Poly(n-Hexyl Isocyanate) as a Side Chain. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7917–7925. <https://doi.org/10.1021/ma2019649>.
- (30) Vangheluwe, M.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. Influence of the Substitution Pattern on the Chiroptical Properties of Regioregular Poly(3-Alkoxythiophene)s. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1041–1044. <https://doi.org/10.1021/ma702262j>.
- (31) Pornputtkul, Y.; Kane-Maguire, L. A. P.; Wallace, G. G. Influence of Electrochemical Polymerization Temperature on the Chiroptical Properties of (+)-Camphorsulfonic Acid-Doped Polyaniline. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5604–5610. <https://doi.org/10.1021/ma052201z>.
- (32) Huang, J.; Egan, V. M.; Guo, H.; Yoon, J. - Y.; Briseno, A. L.; Rauda, I. E.; Garrell, R. L.; Knobler, C. M.; Zhou, F.; Kaner, R. B. Enantioselective Discrimination of D - and L - Phenylalanine by Chiral Polyaniline Thin Films. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1158–1161. <https://doi.org/10.1002/adma.200304835>.
- (33) Norris, I. D.; Kane-Maguire, L. A. P.; Wallace, G. G. Electrochemical Synthesis and Chiroptical Properties of Optically Active Poly(o-Methoxyaniline). *Macromolecules* **2000**, *33*, 3237–3243. <https://doi.org/10.1021/ma991339c>.
- (34) Liu, R.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.; Sanda, F. Synthesis and Chiroptical Properties of Hydroxyphenylglycine-Based Poly(m-Phenyleneethynylene-p-Phenyleneethynylene)s. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6115–6122. <https://doi.org/10.1021/ma900910k>.
- (35) Fukushima, T.; Kimura, H.; Tsuchihara, K. Color and Chiroptical Control of Poly(Phenylacetylene) Films with Chiral Hydroxyl Group. *Macromolecules* **2009**, *42* (22), 8619–8626. <https://doi.org/10.1021/ma901804x>.
- (36) Yuan, G.-L.; Kuramoto, N. Synthesis and Chiroptical Properties of Optically Active Poly(N-Alkylanilines) Doped and Intertwined with Dextran Sulfate in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 7939–7945. <https://doi.org/10.1021/ma030087j>.
- (37) Yang, Y.; Wan, M. Chiral Nanotubes of Polyaniline Synthesized by a Template-Free Method. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (4), 897–901. <https://doi.org/10.1039/B107384M>.
- (38) Goto, H.; Akagi, K. Optically Active Electrochromism of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Synthesized by

Electrochemical Polymerization in Lyotropic Liquid Crystal of Hydroxypropyl Cellulose/Water: Active Control of Optical Activity. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 255–262. <https://doi.org/10.1021/cm050755a>.

- (39) Kawabata, K.; Takeguchi, M.; Goto, H. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2078–2091. <https://doi.org/10.1021/ma400302j>.

3.2.1. 表面ナノ構造

制御されたナノ/マイクロ構造は超撥水、プラズモン共鳴、機械的接着、反射防止剤といった様々な応用があることから、機能的ナノ/マイクロメートルスケールの表面構造の作製は科学技術の観点からも非常に興味深いテーマである。⁴⁰⁻⁴³ 近年、 π -共役系高分子のナノ/マイクロ構造の作製および制御に関する研究が広く行われている。これは、 π -共役系高分子のナノ/マイクロ構造を制御することで太陽電池の変換効率やスーパーキャパシタ、熱電変換などの効率が向上することが報告されているからである。⁴⁴⁻⁵²

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) は導電性高分子の中でも高い導電率、空気中での化学的安定性、酸化状態での高い透明性といった優れた性質を有するため、最も注目されている導電性高分子材料の一つである。導電性高分子の合成方法としては化学重合法、電解重合法、界面重合法、化学気相蒸着法などがある。化学重合法の場合、球状、棒状、チューブ状、ファイバー上のナノ/マイクロ構造を作製できることが知られている。⁵³⁻⁵⁸ 例えば、Xinyu Zhang らは界面活性剤中で化学重合を行うことで、PEDOT ナノチューブを合成した。⁵⁹ その結果、ミクロンスケールの PEDOT ナノチューブを得ている。一方、Yinan Zhang らは超音波スプレー重合法という手法で PEDOT マイクロ球を合成した。このテンプレートをを用いない方法では、超音波で噴霧されたマイクロドロップ状の 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) と酸化剤を熱したチューブ状に通すことで、PEDOT マイクロ球を合成している。⁶⁰

電解重合法によって PEDOT の微細構造体を作製する手法も、数多く報告されている。⁶¹⁻⁶⁸ 例えば、Rui Xial らは多孔質アルミナをテンプレートとして用いて PEDOT ナノチューブを作製し、印加電圧、モノマー濃度、温度の影響を体系的に調査した。⁶⁹ また、David K. Taggart らはリソグラフィ技術によりパターン化したテンプレートをを用いることで、高いゼーベック係数と導電率を示す PEDOT のナノワイヤーを作製した。⁷⁰

電解重合法の一つの特徴として、共役系高分子を電極表面上にフィルム状態で直接得ることができる点が挙げられる。一般的に、共役系高分子はアルキル基を導入しない限り不溶・不融である。そのため、アルキル基を導入していない共役系高分子の場合、有機溶媒に溶解させてフィルム化することが困難である。しかし、溶解性を向上させるためにアルキル基を導入した場合、アルキル基を導入していないものと比べて導電率が低下してしまう傾向がある。しかし、電解重合法は無置換のモノマーから共役系高分子をフィルム状に直接合成できる。

今回、EDOT を電解重合する際のテンプレートとして hydroxypropyl cellulose (HPC) により調整したコレステリック液晶を用いた結果、得られた PEDOT フィルムの表面にナノ/マイクロメートルスケールのドット状の構造が形成されることがわかった。電解重合を用いてこのような構造を作製した例はこれまでになく、今回が初めての報告となる。また、今回作製したフィルムは回折格子としても機能することがわかった。

本研究で行った HPC 液晶をテンプレートとして用いる方法は、簡便に共役系高分子のナノ/マイクロメートル構造を作製する新たなアプローチとなり得る。

3.2.2. 実験方法

3.2.2.1. 試薬

3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) および tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) は東京化成工業株式

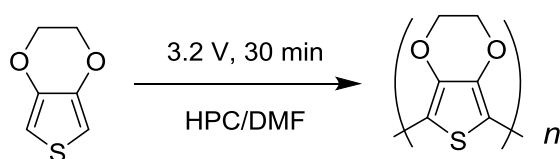
会社から購入した。Hydroxypropyl cellulose (HPC)は富士フィルム和光純薬工業株式会社から購入した。*N,N*-dimethylformamide (DMF), acetone, acetonitrile (ACN) はナカライテスク株式会社から購入した。各試薬は特に記載のない限り、そのまま使用した。Indium tin oxide (ITO) ガラスはフルウチ化学から購入した。

3.2.2.2. 電解重合

DMF に EDOT および TBAP を添加することで電解液を調整した。この電解液に、HPC を適切な濃度で添加することで HPC/DMF 液晶電解液を作製した。電解液の組成は Table 1 にまとめている。調整した HPC/DMF 電解液を ITO ガラス上に塗布し、もう一枚の ITO ガラスで挟んで電解重合用セルを作製した。この際、厚さ 200 μm の polytetrafluoroethylene のスペーサーを用いた。作製した電解重合用セルは、組み立ての際に液晶にかかる予力除去のために、24 時間静置した。その後、電解重合用セルに 3.2 V の電圧を 30 分間印加し、電解重合を行った (Scheme 2)。EDOT は陽極表面上で直接電子を引き抜かれることで酸化されて重合が進行し、ITO ガラス表面に PEDOT がフィルム状に析出してきた。重合後、電解重合用セルを蒸留水中に入れて解体した後、フィルム表面に残った HPC 液晶、未反応のモノマー、TBAP を蒸留水およびアセトンを用いてよく洗浄した。

Table 4. 電解液の組成

Entry	Wt% ^a	HPC (mg)	DMF (μL)	TBAP (mg)	EDOT (μL)
PEDOT_HPC_54	54.0	491.0	400.0	14.0	20.0
PEDOT_HPC_58	58.0	577.0	400.0	14.0	20.0
PEDOT_HPC_62	62.0	682.0	400.0	14.0	20.0
PEDOT_HPC_63	63.0	700.0	400.0	14.0	20.0
PEDOT_HPC_66	66.0	812.0	400.0	14.0	20.0



Scheme 2. Hydroxypropyl cellulose (HPC)/*N,N*-dimethylformamide (DMF) 液晶中での 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) の電解重合

3.2.2.3. 測定装置

偏光顕微鏡観察は ECLIPS LV 100 high-resolution polarizing microscope (Nikon) を用いて行った。原子間力顕微鏡による観察は、S-image (Hitachi) を用いて DFM モードで測定した。走査型電子顕微鏡による観察は、JSM-7000F (JEOL) を用いて行った。UV-vis 吸収スペクトルは V-630 (Jasco) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 400 nm/min, データ間隔 0.5 nm, バンド幅 1.0 nm の条件で行った。角度スキャン測定および反射スペクトルは ARMN-735 (JASCO) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 1000 nm/min, データ間隔 1 nm, バンド幅 5.0 nm の条件で行った。電気化学的測

定は μ AUTOLAB TYPE III (ECO Chemie)を用いて行った。電解液は、ACN に TBAP を 0.1 M となるように調整した溶液を用いた。すべての測定の電位は Ag/AgNO₃ 参照電極を基準とした。対向電極は白金ワイヤーを用いた。金コーティングは MSP-1 magnetron sputter (Vacuum Device)を用いて行った。金コーティングの厚さは Dektak 3ST (Ulvac)を用いて測定した。

3.2.3. 結果と考察

3.2.3.1. 光学顕微鏡観察

Figure 17 に EDOT を含む電解液の偏光顕微鏡写真を示す。電解液の光学模様はコレステリック液晶のポリゴナル模様 に似ており、これは以前の報告とよく一致している^{71,72}。鋭敏色板を用いた同じ領域の観察からは、A の領域では分子が円状に並び、B の領域では分子は放射状に並んでいることが示唆された (Figure 17b)。A および B の領域の模式図を Figure 17c, d に示す。

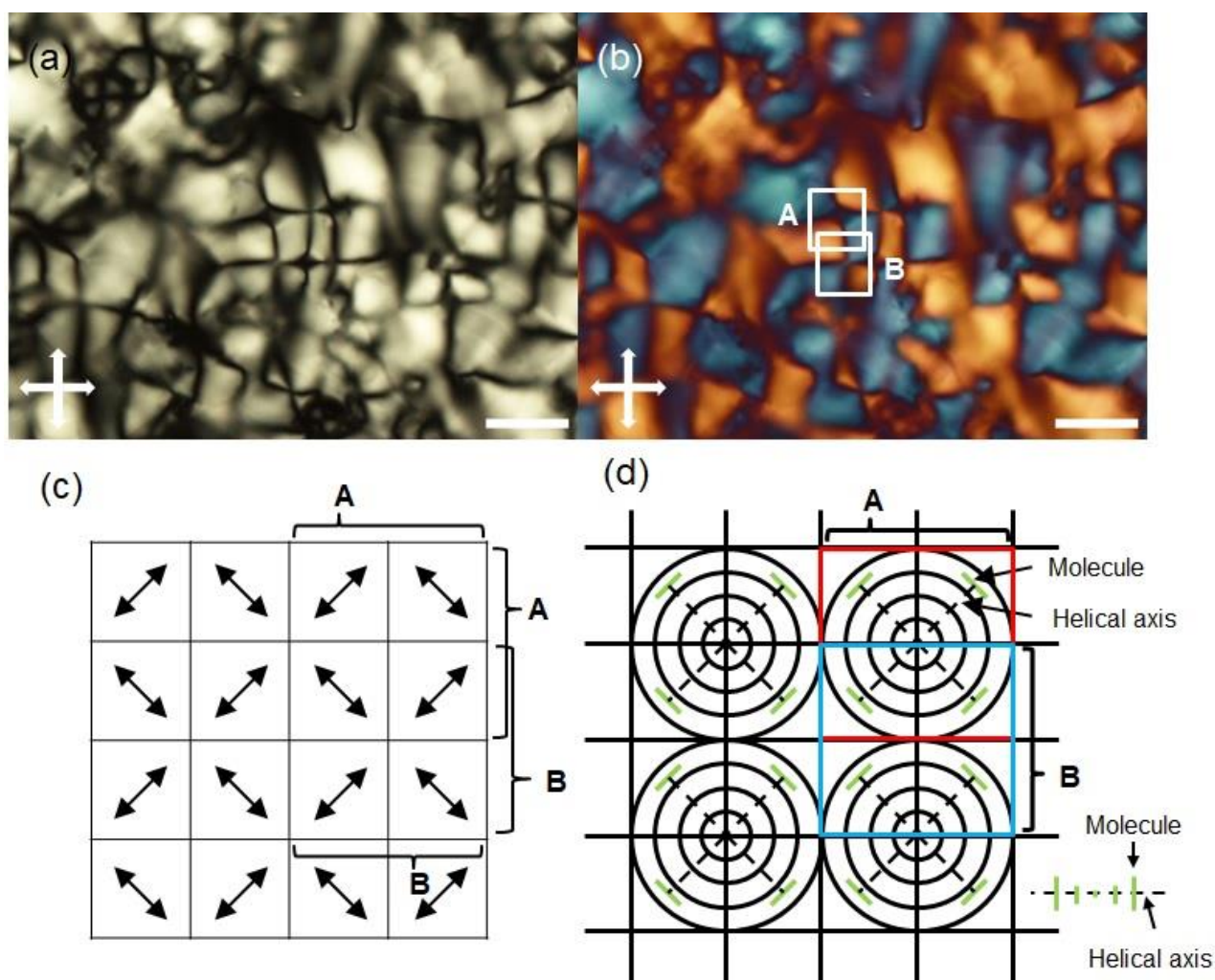


Figure 17. HPC/DMF 電解液の偏光顕微鏡写真 (a)。鋭敏色板を用いて撮影した偏光顕微鏡写真 (b)。全てのスケールバーは 50 μ m。Figure b の A および B の領域の模式図 (c)。矢印は分子の配向方向を示す。破線と緑色の線は、それぞれらせん軸と分子を示す (d)。

Figure 18a, bに PEDOT_HPC_63 の光学顕微鏡写真および偏光顕微鏡 (POM) 写真をそれぞれ示す。光学顕微鏡写真からは、大きさの揃った多数の黒丸がランダムに形成されていることがわかる。Figure 18b は、Figure 18a の同じ領域を撮影したものである。その結果、黒丸が形成されていた位置に十字の影が見られたことから、PEDOT が配向している可能性が示唆された。Figure 18c は今回作製した PEDOT_HPC フィルムの写真であり、PEDOT 特有の濃い紫色を呈している。Figure 18d は同じ PEDOT_HPC フィルムに白色光を入射し、特定の角度から撮影したものであり、構造色に由来する虹色の反射光がみられた。

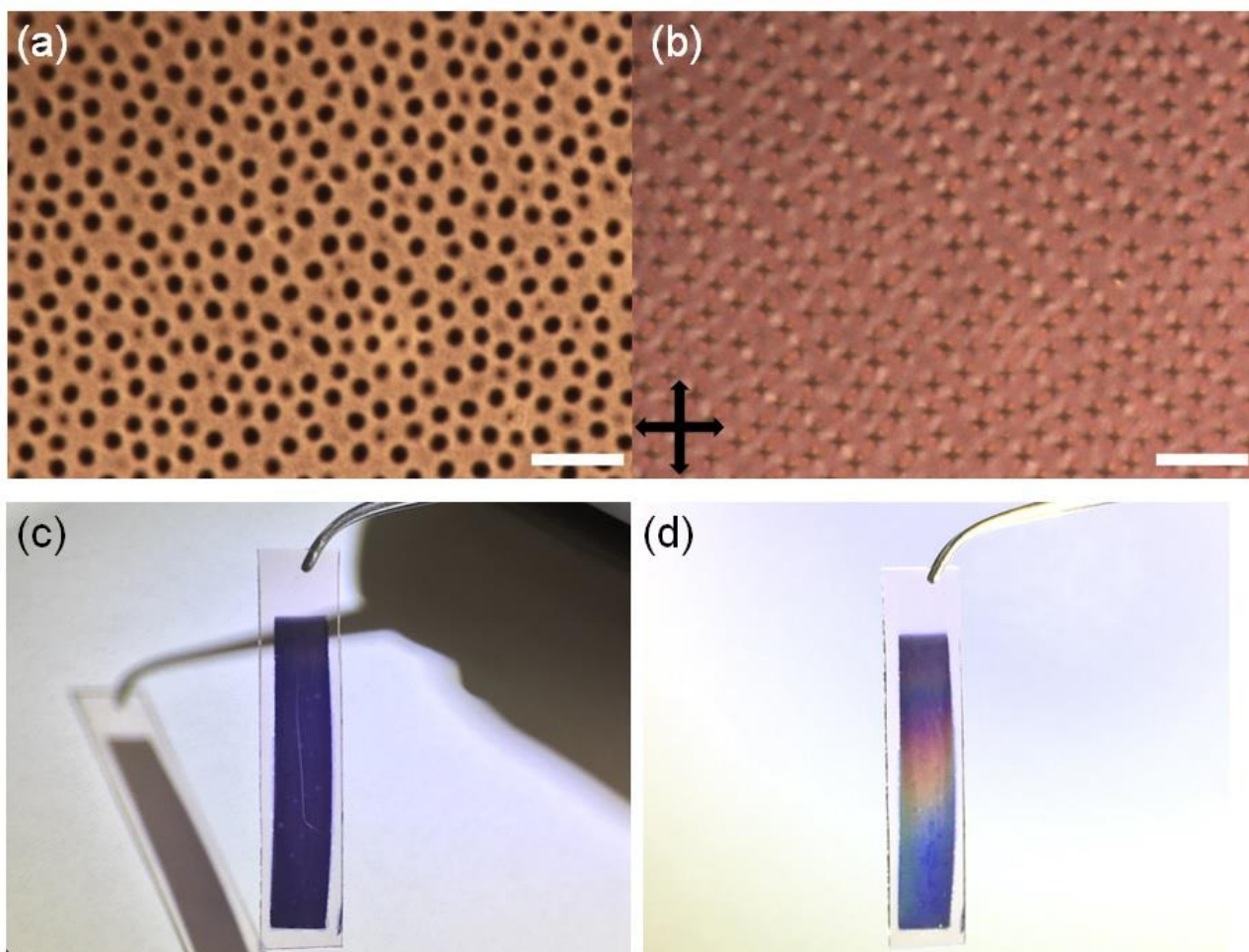


Figure 18. PEDOT_HPC_63 の光学顕微鏡写真 (a) および偏光顕微鏡写真 (b)。全てのスールバーは 10 μm 。PEDOT_HPC フィルムの写真 (c) および白色光下で虹色の構造色を示す PEDOT_HPC フィルムの写真 (d)。

3.2.3.2. 表面モルフォロジー

SEM および AFM を用いて、表面モルフォロジーの観察を行った。Figure 19a に PEDOT_HPC_63 の SEM 写真を示す。Figure 19b は 19a の拡大図である。SEM 写真からも、ポリマーフィルム表面に無数のドット状の構造が形成されていることが確認された。Figure 19c-h には AFM 観察の結果を示す。Figure 19f は一つのドット構造を観察した図である。Figure 19c, 19f の黒線の断面図を、Figure 19e, 19h にそれぞれ示す。断面図の解析から、ドット構造体の直径は約 1.2 μm 、高さは 270 nm であることがわかった。

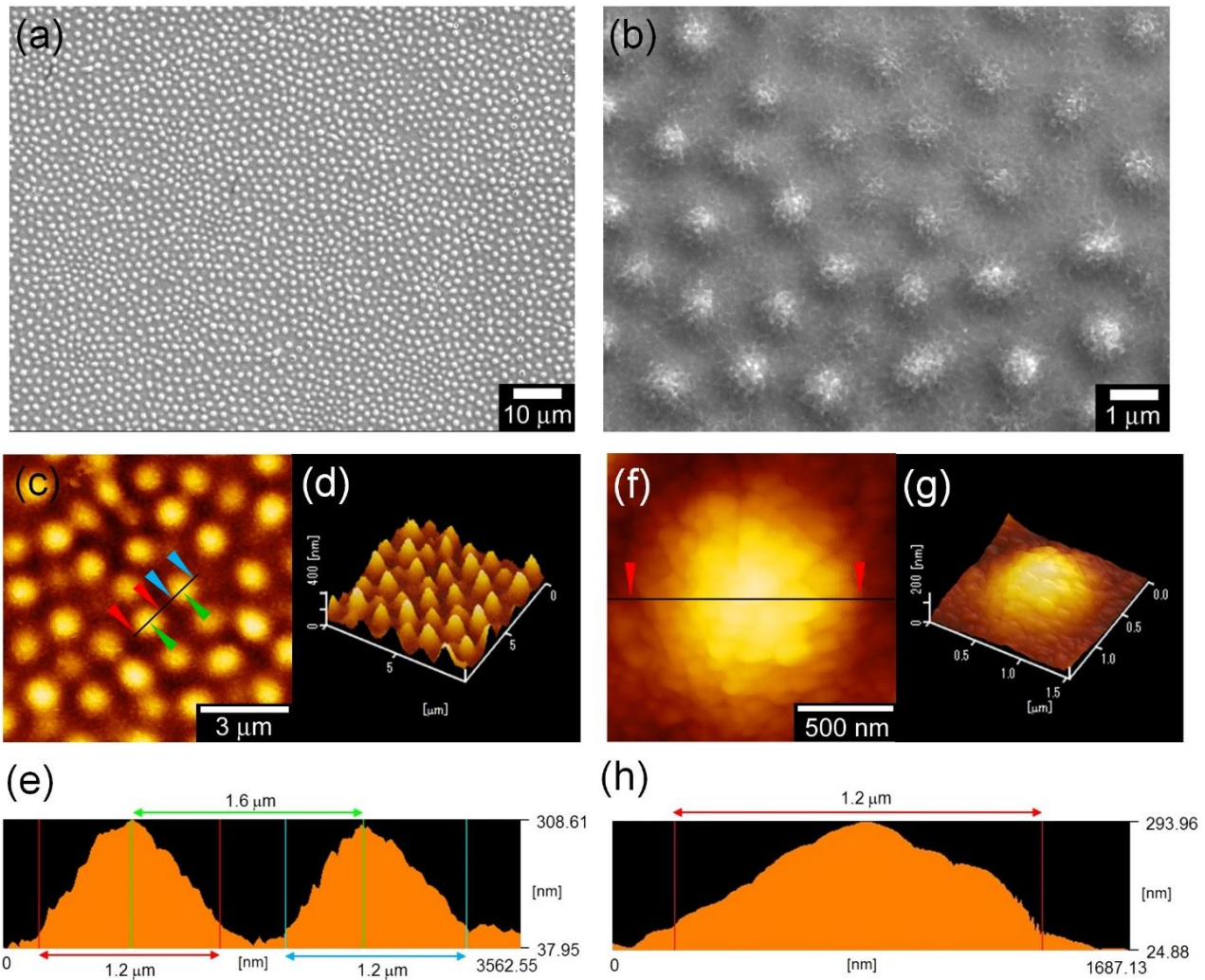


Figure 19. PEDOT_HPC_63 の走査型電子顕微鏡写真 (a)。b は a の拡大図。PEDOT_HPC_63 の原子間力顕微鏡写真 (c, f)。d, g はそれぞれ c, f の立体画像。e, h は c, f の黒線の断面図。

フィルムの断面図の AFM 写真を Figure 20a に示す。Figure 20a の水色の線の断面図の結果から、ドット構造はフィルムのおよそ上半分に形成されており、下半分は厚さがほぼ一定であることがわかった。

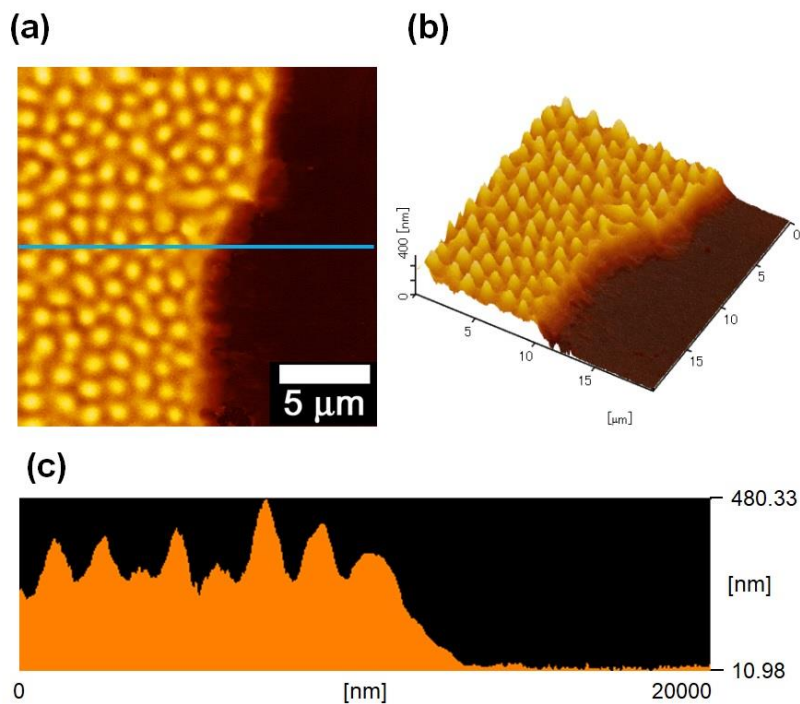


Figure 20. PEDOT_HPC フィルムの AFM 画像 (a)。同じ領域の 3 次元画像 (b)。a の水色の線での断面図 (c)。

HPC/DMF 液晶電解液の POM 観察から、ポリゴナル構造が形成されていることが示唆された。これは、HPC を用いて作製した液晶の先行研究での偏光顕微鏡観察の報告とよく一致している。⁷¹⁻⁷⁴ Bouligand らはそのようなポリゴナル構造のトポロジック的模式図に関して詳細に報告している (Figure 21)。⁷⁵ Rofouie らはコレステリック液晶が表面エネルギーの変化によってらせんピッチが変化し、周期的な凹凸構造を形成することを報告している。⁷⁶ さらに、Agez らはコレステリック液晶の表面に誘起された変形を観察し、反射光に関して報告している。⁷⁷

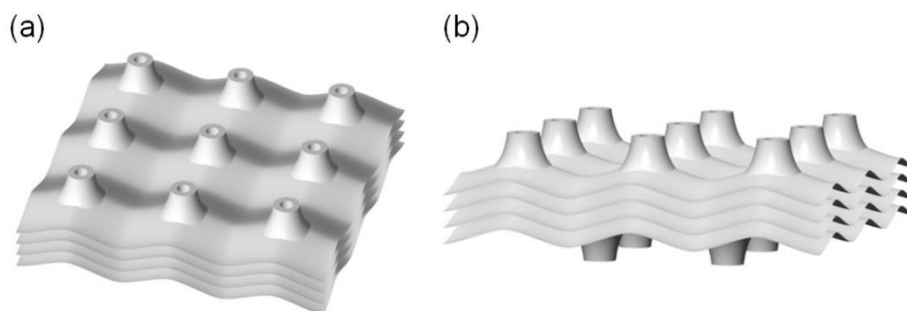


Figure 21. コレステリック相のポリゴナル構造の模式図。俯瞰図 (a) および側面図 (b)。

これらの報告を踏まえ、ドット構造の形成メカニズムに関して考察した。Figure 22 に電解重合前の HPC 分子の模式図を示す。電解重合前、HPC のコレステリック相のらせん軸は、ITO ガラスの電極基板に対して平行になっていることが POM 写真から示唆される。POM 写真で観察される明線と明線の幅は、コレステリック液晶の半ピッチに相当する。

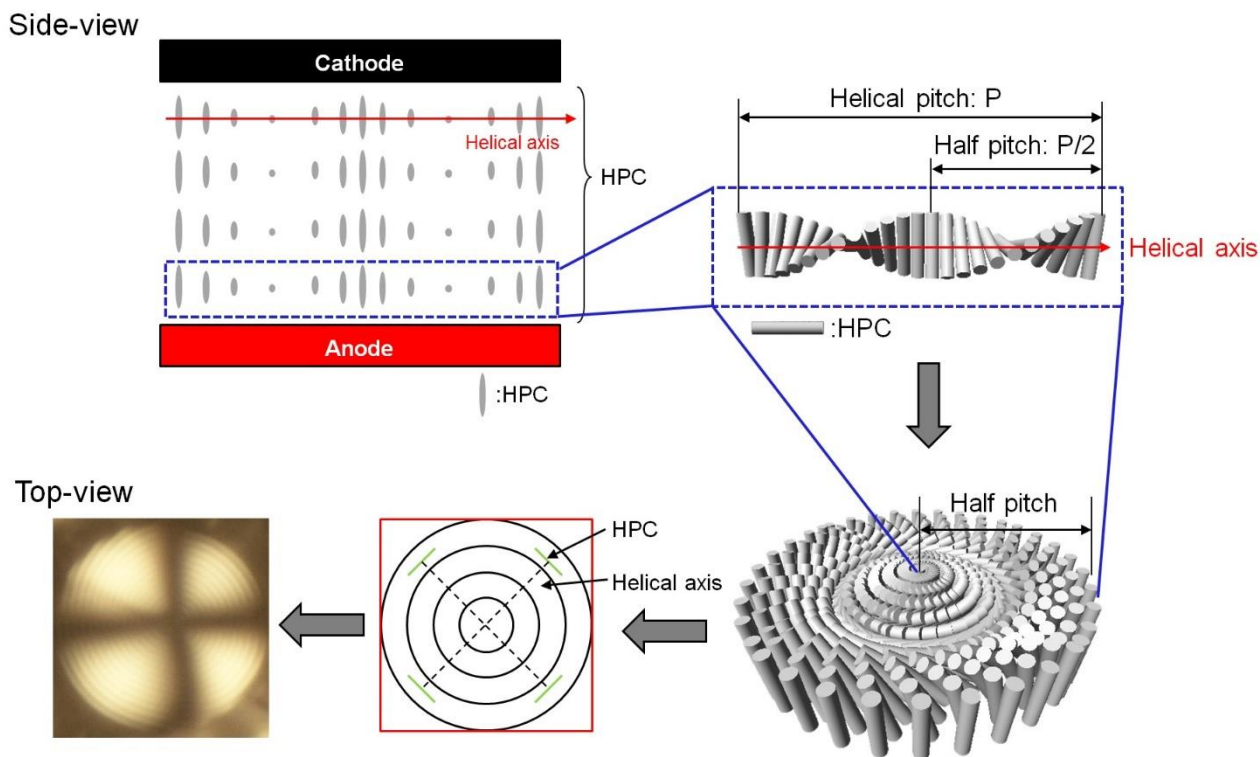


Figure 22. HPC 液晶分子が電解重合用セルの中で配列している様子を表した模式図。左下の Top-view の電解液の POM 写真中の明線と明線の間隔は、らせん構造の半ピッチに相当する。

電解重合を開始した初期の段階の PEDOT フィルムの表面の観察からは、PEDOT フィルムに指紋状模様が転写されていることが示された (Figure 23)。このことから、電解重合の初期の段階では HPC 分子は、らせん軸が基板に対して平行となるホメオトロピック配向となっていることが示唆された。

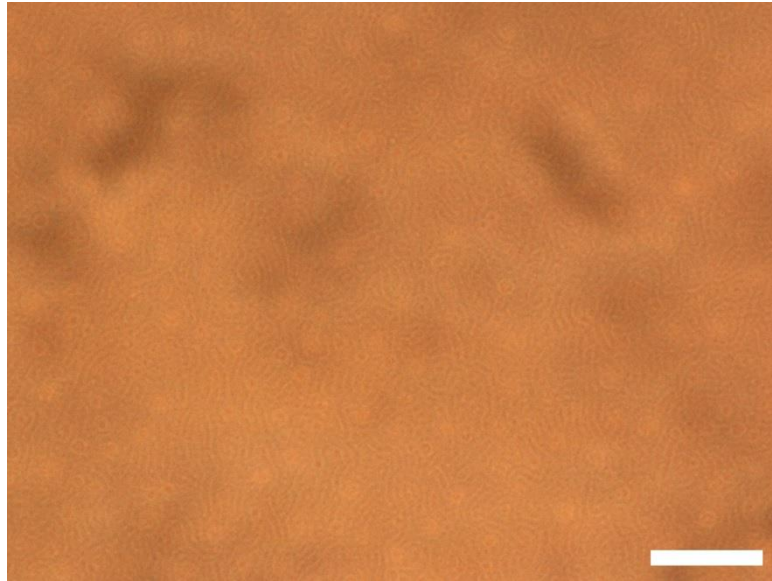


Figure 23. 電解重合時間 10 分間の PEDOT_HPC_66 の光学顕微鏡写真。スケールバーは 20 μm 。

Figure 24 は電解重合時間が 15 分間の時の PEDOT_HPC_66 の光学顕微鏡写真である。Figure 24a は形成され始めたドット構造、Figure 24b は指紋状模様を焦点を合わせて撮影した。Figure 24b は基板側に焦点を少し動かして撮影したため、Figure 24b のほうが基板側に近い。すなわち、指紋状模様の上にドット構造が形成されていることがわかる。このことから、電解重合の初期段階では指紋状模様が形成されるが、重合が進行して PEDOT の薄膜が基板の上に形成され始めると、ドット構造の核となるような構造が指紋状構造の上に形成されているということがわかった。

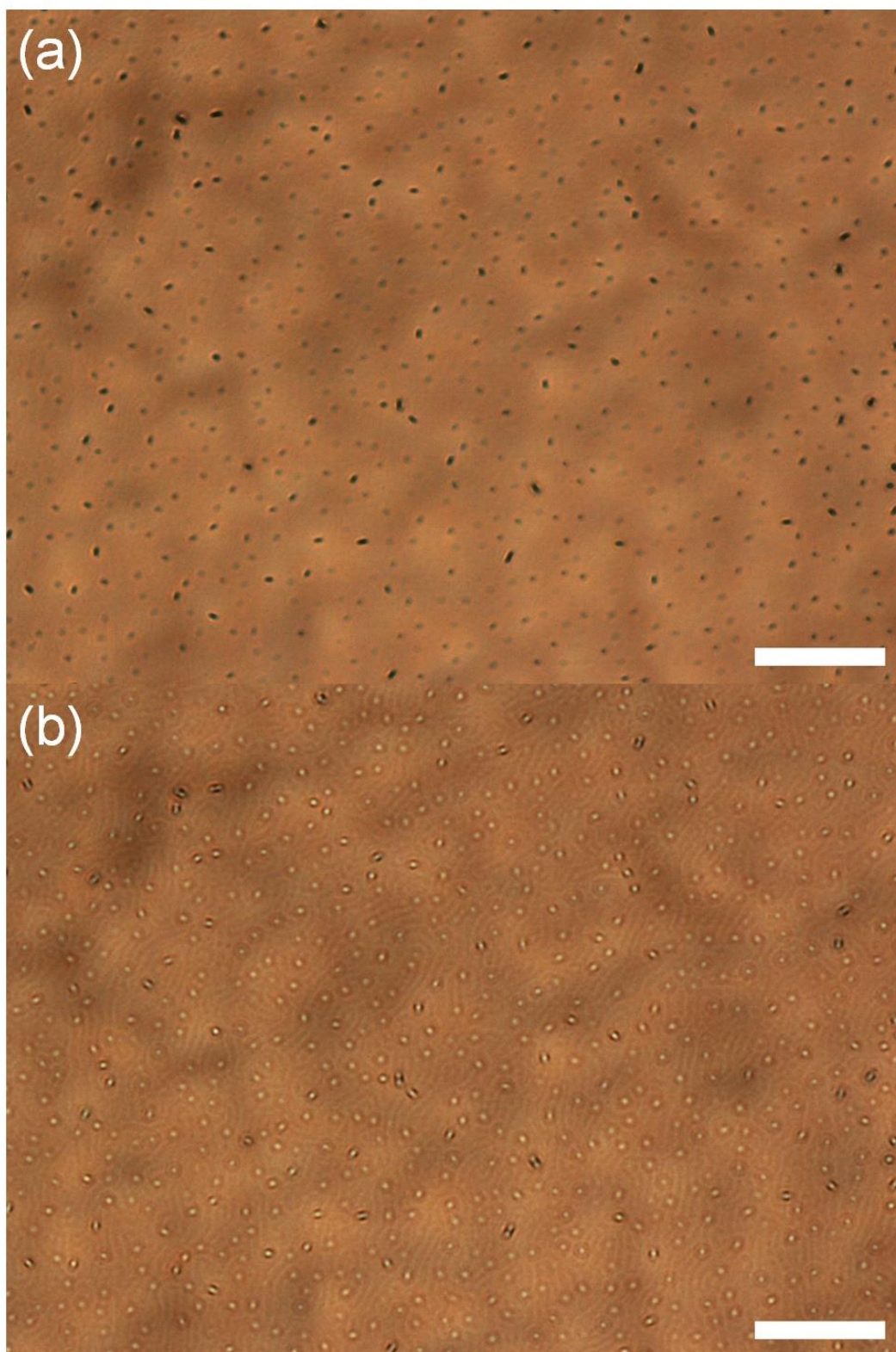


Figure 24. 電解重合時間 15 分間での PEDOT_HPC_66 の光学顕微鏡写真。a, b ともに同じ領域を撮影。a は形成されはじめたドット構造、b は指紋状模様 に焦点を合わせて撮影。全てのスケールバーは 20 μm 。

電解重合時間が 10 分 (a)、25 分 (b)、26 分 (c)、30 分 (d) の時の AFM による PEDOT_HPC_66 の写真を Figure 23 に示す。AFM 画像中の黒線の断面図は、それぞれの AFM 画像の下に示す。AFM による表面構造観察からも、重合の初期の段階では指紋状模様が形成されているが、重合が進行するに伴ってドット構造が形成され始め、時間とともに成長していることが明らかとなった。

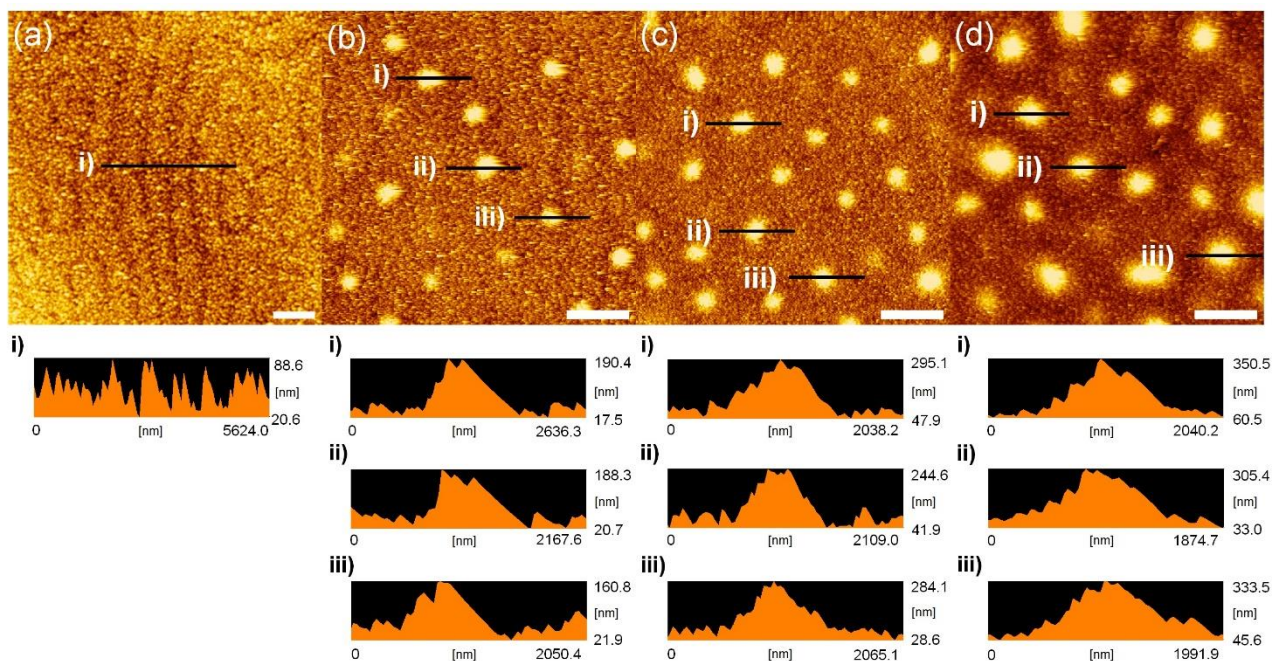


Figure 25. 電解重合時間が 10 分 (a)、25 分 (b)、26 分 (c)、30 分 (d) の時の PEDOT_HPC_66 の AFM 画像。各画像の黒線における断面図を、各画像の下に示す。全てのスールバーは 2 μm 。

これらの結果を踏まえて、HPC 液晶中での電解重合中にドット構造が形成されるメカニズムの模式図を Figure 26 に示す。電解重合前では、HPC 分子は 26a のような配向をしている。電解重合の初期段階では、PEDOT はコレステリック液晶の指紋状模様を転写しながら陽極側の ITO ガラス表面に薄いフィルム状として析出し始める。PEDOT が陽極上に析出し始めると、陽極側の表面エネルギーが変化すると考えられる。この時、陽極表面の HPC 分子の配列に変化が生じ、Figure 26c のような分子配列になる。このまま電解重合が進行すると、ドット構造の核のようなものが形成され始める。ドット構造の核は重合の進行とともに成長し、PEDOT フィルム一面にドット構造が形成される。つまり、基板近傍の HPC 分子の配列の乱れが、ドット構造形成の要因となっていると考えられる。このドット構造体同士の間隔は、電解液のらせん半ピッチよりも大きくなっている。

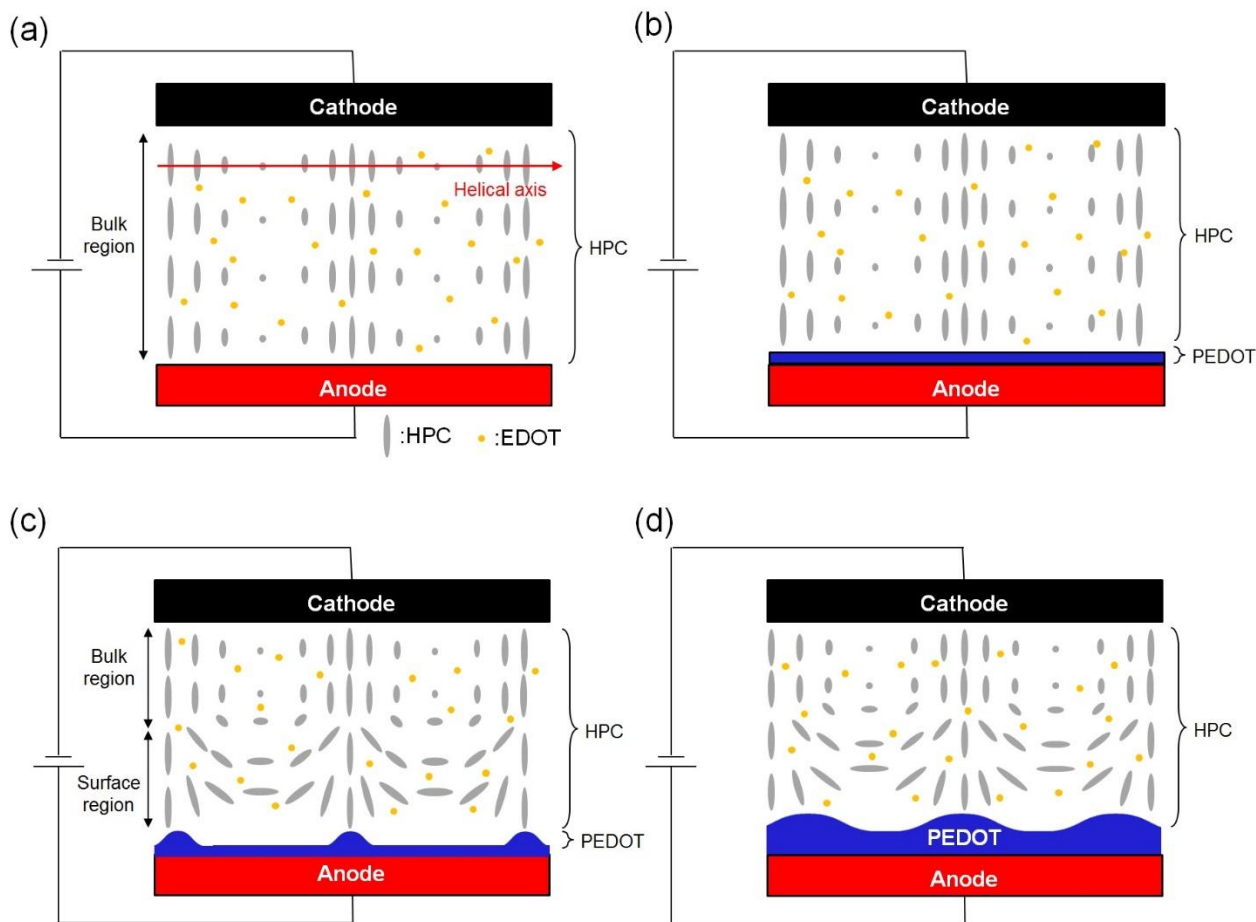


Figure 26. HPC/DMF 液晶電解液中での電解重合中に形成されるドット構造の予想形成メカニズム。灰色の楕円体は HPC 分子、黄色の円は EDOT を示す。電解重合前 (a)、電解重合の初期段階 (b)、電解重合の中間状態 (c)、および電解重合の最終段階 (d)。

3.2.3.3. エレクトロクロミック特性

PEDOT_HPC フィルムのエレクトロクロミック特性を、*in situ* UV-vis 吸収スペクトルから評価した。Figure 27 に PEDOT_HPC フィルムのサイクリックボルタモグラムを示す。酸化過程、還元過程ともにそれぞれ 1 つの酸化電流および還元電流が確認できる。したがって、1 電子酸化還元反応であることがわかる。

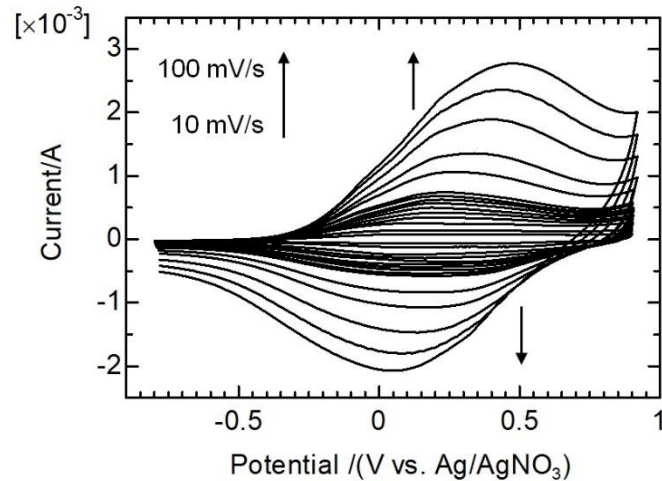


Figure 27. PEDOT_HPC フィルムのサイクリックボルタモグラム

酸化過程での PEDOT_HPC の UV-vis 吸収スペクトルを Figure 28a に示す。還元状態 (-0.8 V) での 551 nm の吸収バンドは、主鎖の π - π^* 遷移に由来する。電気化学的酸化にともなって 551 nm の吸収バンドの吸光度は減少し、新たな吸収バンドが 713 nm 付近にあらわれた。713 nm の吸収バンドはポーラロン（ラジカルカチオン）の吸収に由来する。PEDOT_HPC フィルムの色は還元状態では紫色、酸化状態では青色を呈した (Figure 28b)。

続いて、551 nm と 713 nm での透過率の時間変化を、-0.8 V と 0.9 V の間で電位を変化させながら測定した。それぞれの波長での透過率と電流値の時間変化を、Figure 28c-f に示す。酸化状態と還元状態での透過率の差 ΔT は、551 nm で 18%、713 nm で 22%となった。 ΔT が 90%変化するのに要する時間はそれぞれ、551 nm で 2.3 秒、713 nm で 5.6 秒となった。その他のエレクトロニック特性の値は Table 5 にまとめた。

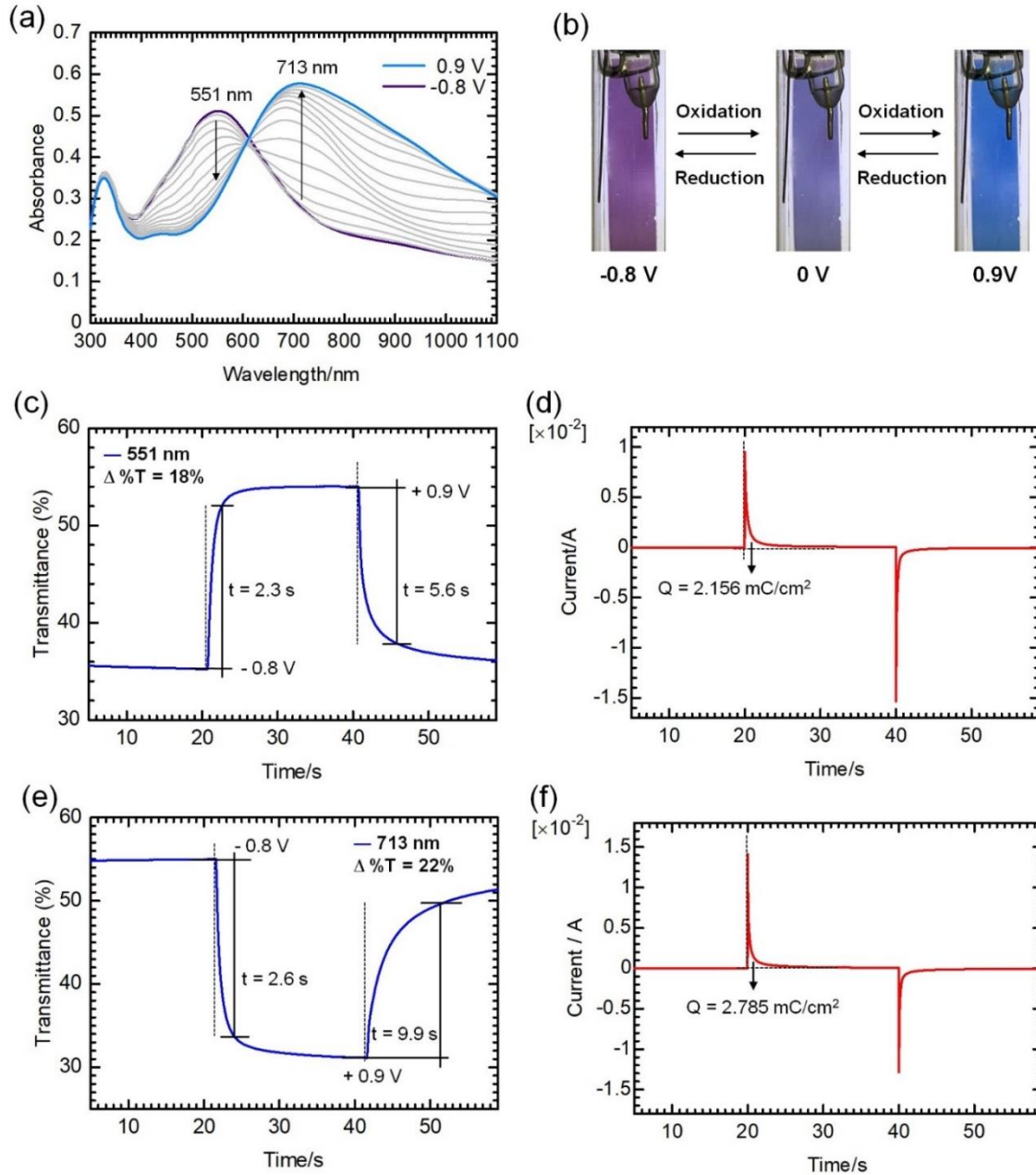


Figure 28. PEDOT_HPC フィルムの in situ UV-vis 吸収スペクトル (a)。PEDOT_HPC フィルムの色変化 (b)。PEDOT_HPC フィルムの 551 nm での透過率 (c) および電流値の時間変化 (d) , 713 nm での透過率 (e) および電流値の時間変化 (f)。

Table 5. PEDOT_HPC フィルムのエレクトロクロミック特性

Polymer	λ_{\max} (nm)	$\Delta\%T$	Response time ^a		ΔOD^b	Charge/discharge amount Q ^c (mC/cm ²)	Color efficiency η^d (cm ² /C)
			t _{ox} (s)	t _{red} (s)			
PEDOT_HPC	551	18	2.3	5.6	0.18	2.156	83.9
	713	22	2.6	9.9	0.23	2.785	84.3

a Time for 90% of the full-transmittance change.

b Optical density (ΔOD) = $\log [T_{\text{reduced}}/T_{\text{oxidized}}]$, where T_{reduced} and T_{oxidized} are the maximum transmittance in the reduced and oxidized states, respectively.

c Q is charge and discharge amount, determined from chronoamperometry.

d Coloration efficiency (CE) = $\Delta OD/Q$.

3.2.3.4. ドット構造の HPC 濃度依存性

ドット構造のサイズと HPC 液晶の濃度依存性を評価するために、54.0wt%, 58.0wt%, 62.0wt%, 68.0wt% の濃度の電解液を用いて PEDOT フィルムを作製した。それぞれの濃度で作製した PEDOT_HPC フィルムの光学顕微鏡写真を Figure 29a-d に示す。画像解析ソフト ImageJ を用いて、光学顕微鏡写真からドット構造の面積を計算し、ヒストグラムにしたものをそれぞれの光学顕微鏡写真の下に示す (Figure 29e-f)。各濃度でのドット構造の面積および面積から見積もったドット構造の直径を Table 6 にまとめた。これらの結果から、ドット構造の直径は、HPC の濃度が高くなるにつれて小さくなる傾向がみられた。一般的に、リオトロピック系のコレステリック液晶のらせんピッチは、濃度が高くなるにつれて小さくなる。したがって、HPC の濃度が高くなるにつれてドット構造体のサイズも小さくなっていったと考えられる。

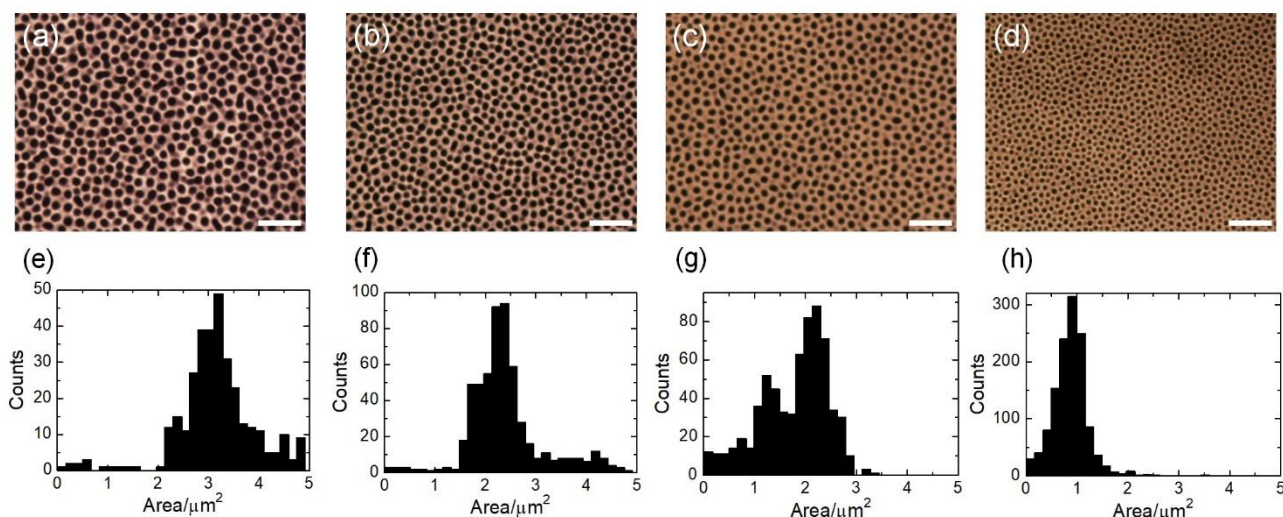


Figure 29. PEDOT_HPC₅₄ (a), ₅₈ (b), ₆₂ (c), ₆₆ (d) のフィルムの光学顕微鏡写真。全てのスケールバーは 10 μm 。それぞれの濃度でのドットの面積のヒストグラム (e-h) は ImageJ を用いて作製した。ドットの面積の平均値はそれぞれ 3.23, 2.47, 1.89, 0.95 である。標準偏差はそれぞれ 0.78, 0.74, 0.64, 0.33 である。

Table 6. 各濃度で作製した PEDOT_HPC フィルムのドットの面積と直径

Entry	Area (μm^2)	Diameter ^a (μm)
PEDOT_HPC_54	3.23	2.03
PEDOT_HPC_58	2.47	1.78
PEDOT_HPC_62	1.89	1.55
PEDOT_HPC_66	0.95	1.10

a Diameters are calculated from dot area.

3.2.3.5. 回折格子

PEDOT_HPC フィルムは表面に微細な凹凸構造を有していることから、回折格子として機能すると考えられる。一般的に、表面に周期構造を有するところに光を入射した場合、以下の回折方程式に従って光の回折が起こる。

$$d (\sin \alpha + \sin \beta) = m \lambda \quad (1)$$

ここで、 α および β はそれぞれ入射角および回折角、 d は回折格子間隔、 λ は入射光の波長、 m は回折次数である。

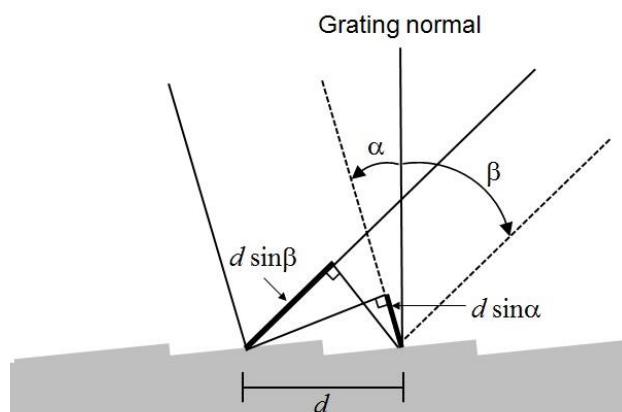


Figure 30. 反射型回折格子の模式図。 α および β はそれぞれ入射角および回折角。 d は回折格子間隔。

今回作製した PEDOT_HPC フィルムに緑色レーザー ($\lambda=532 \text{ nm}$) を入射したところ、スクリーン上にリング状の回折パターンがみられたことから、たしかに回折が起こっていることがわかった (Figure 31)。そこで、回折機能についてより詳細に議論するため、反射スペクトル測定を行った。

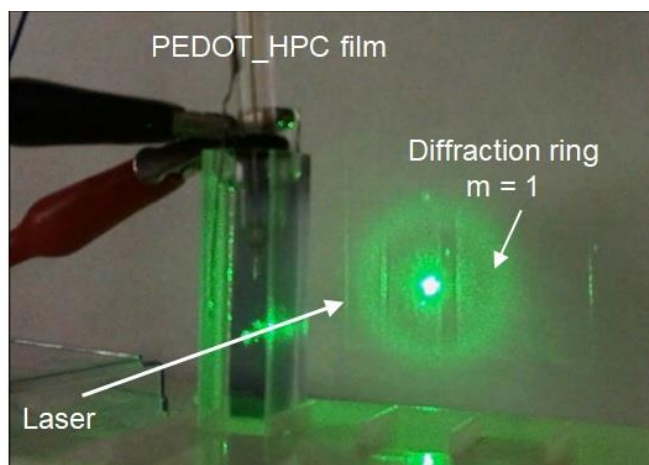


Figure 31. PEDOT_HPC フィルムに緑色レーザーを入射した時に観察されたリング状の回折パターン

まず、透過型の回折格子としての機能を評価した。PEDOT_HPC_66 に入射角 0° で光を入射し、検出角度 θ に対して回折光の強度をプロットしたグラフを Figure 32a に示す。青、緑、赤の実線はそれぞれ 436, 546, および 700 nm をあらわす。この角度スキャン測定から、 θ が大きくなるにつれて回折光の波長が長くなっていっていることがわかった。また、透過の配置での回折光の反射スペクトルからも同様に、 θ が 10° から 30° と大きくなるにつれて回折光の最大回折波長がレッドシフトしていることがわかる (Figure 32b)。また、Figure 32c には回折スペクトルから計算した CIE カラー表示法における回折光の色を示す。

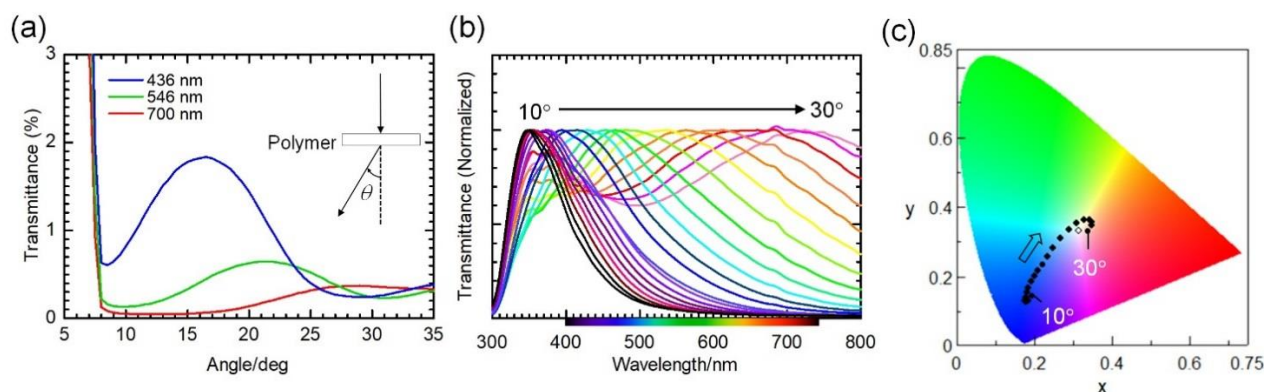


Figure 32. 入射角 0° での PEDOT_HPC_66 の角度スキャン測定 (a) 青、緑、赤の実線はそれぞれ 436, 546, および 700 nm。PEDOT_HPC_66 の透過の配置での回折光の反射スペクトル (b)。検出角度 10° から 30° までの反射スペクトルから計算した CIE カラー表示 (c)。

Figure 33 に酸化状態 (0.9V) と還元状態 (-0.8V) での PEDOT_HPC の回折光の角度スキャン測定を行った (Figure 33a)。フィルムの酸化と還元はポテンショスタットを用いて電気化学的に行った。実線は還元状態、破線は酸化状態での角度スキャン測定を表す。還元状態から酸化状態に変化した時、PEDOT_HPC の回折光は、436 nm の波長では強度が強くなり、546 nm、700 nm の波長では強度が弱くなった。これは、酸化状態と還元状態でのフィルムの吸収が異なるためである。Figure 33b, c には還元

状態および酸化状態での CIE カラー表示を示す。酸化状態の回折光は、還元状態の回折光と比べて青色領域にシフトしていることがわかる。

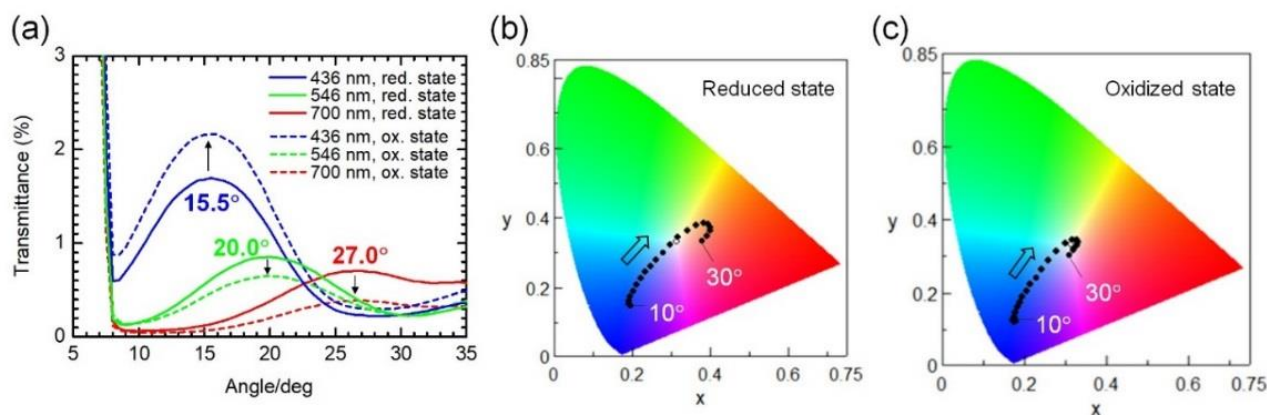


Figure 33. 酸化状態と還元状態での PEDOT_HPC の角度スキャン測定 (a)。反射スペクトルから計算した還元状態での CIE カラー表示 (b) および酸化状態での CIE カラー表示 (c)。

次に、反射型の回折格子としての機能を評価した。Figure 34 に入射角 30° の場合の角度スキャン測定、反射スペクトル測定、CIE カラー表示を示す。入射光が 436, 546, 700 nm の時、13.5°, 8.0°, 2.5° にそれぞれの波長の -1 次の回折光の極大値があらわれ、52.0°, 58.0°, 67.0° にそれぞれの波長の +1 次の回折光の極大値が観測された (Figure 34a, b)。Figure 34a, e に対応する反射スペクトルを Figure 34b, 34e にそれぞれ示す。検出角度 θ が 0° から 20° に変化した時、反射光の最大値は長波長領域から短波長領域にブルーシフトした。一方、検出角度 θ が 40° から 70° に変化した時、反射光の最大値は短波長領域から長波長領域にレッドシフトした。Figure 34b, e の反射スペクトルから計算した反射光の CIE カラー表示を Figure 34c, f に示す。0° から 20° では赤色の領域から青色の領域へと弧を描きながら変化し、40° から 70° では青色の領域から赤色の領域へと変化した。

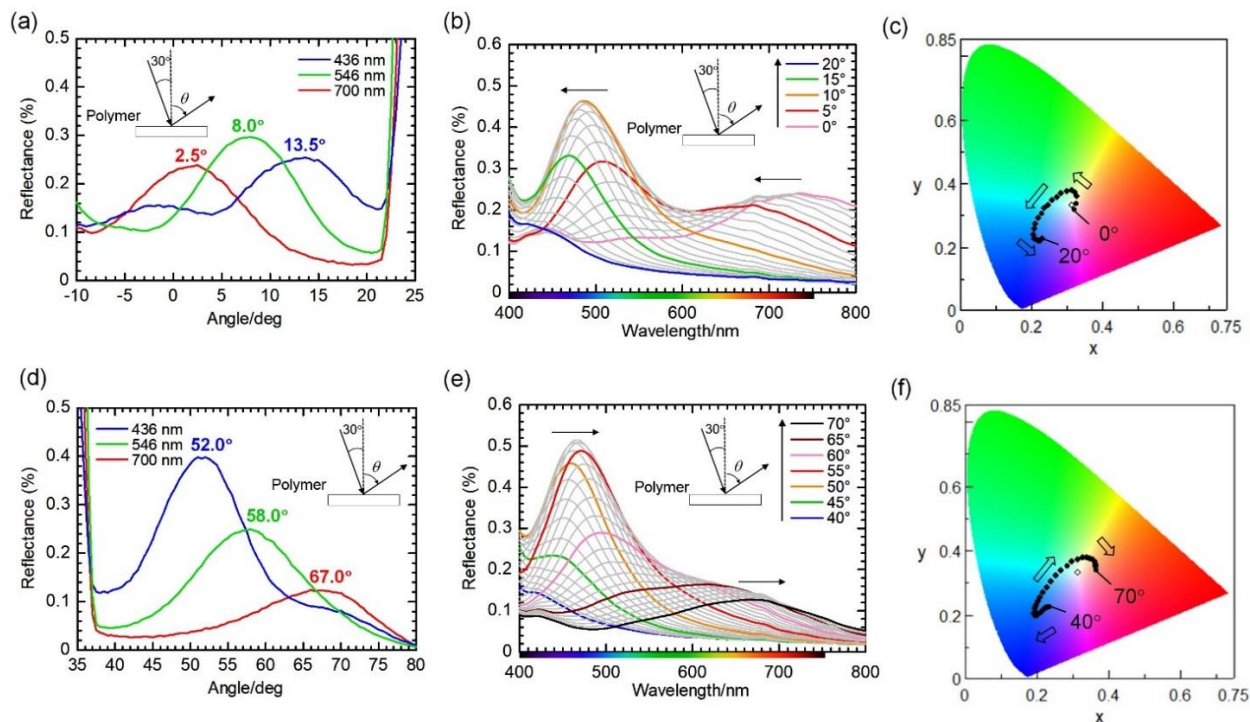


Figure 34. 入射角 30° での PEDOT_HPC_66 の角度スキャン測定 (a)。青、緑、赤の実線はそれぞれ 436, 546, および 700 nm。PEDOT_HPC_66 の反射の配置での回折光の反射スペクトル (b)。検出角度 0° から 20° までの反射スペクトルから計算した CIE カラー表示 (c)。検出角度 35° から 80° までの角度スキャン測定 (d)。検出角度 40° から 70° までの反射スペクトル (e)。検出角度 40° から 70° までの反射スペクトルから計算した CIE カラー表示 (f)。

入射光が 45° , 60° の時の角度スキャン測定、反射スペクトル測定、CIE カラー表示を Figure 35, Figure 36 にそれぞれ示す。

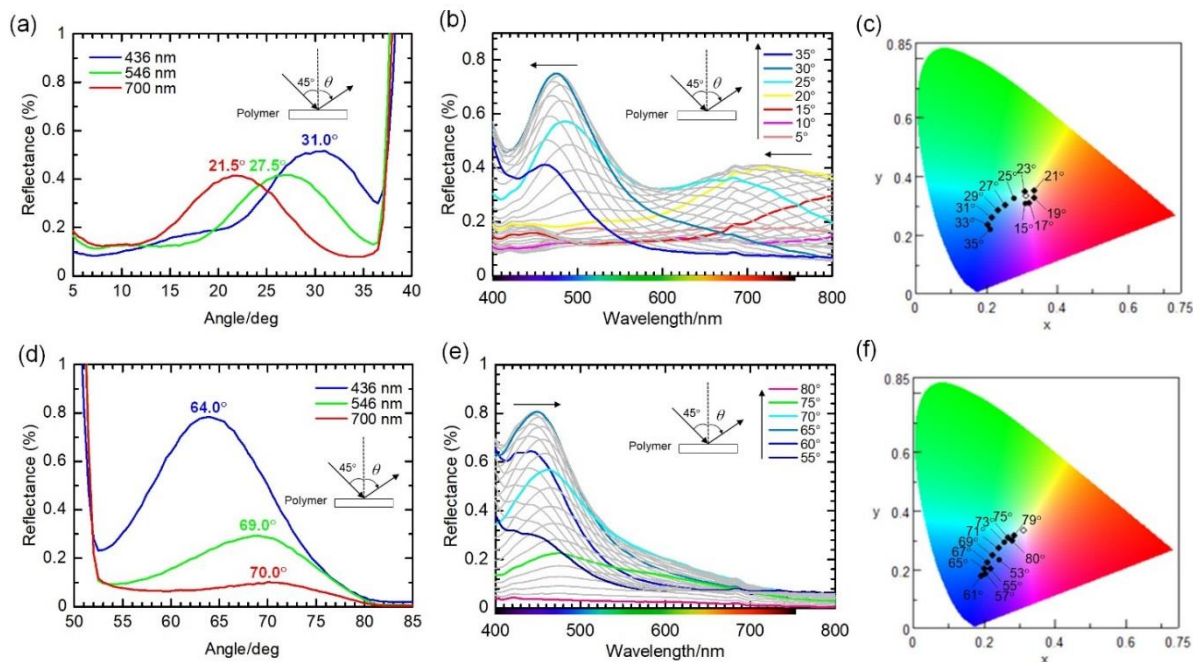


Figure 35. 入射角 45° での PEDOT_HPC_66 の角度スキャン測定 (a)。青、緑、赤の実線はそれぞれ 436, 546, および 700 nm。PEDOT_HPC_66 の反射の配置での回折光の反射スペクトル (b)。検出角度 15° から 35° までの反射スペクトルから計算した CIE カラー表示 (c)。検出角度 50° から 85° までの角度スキャン測定 (d)。検出角度 55° から 80° までの反射スペクトル (e)。検出角度 53° から 80° までの反射スペクトルから計算した CIE カラー表示 (f)。

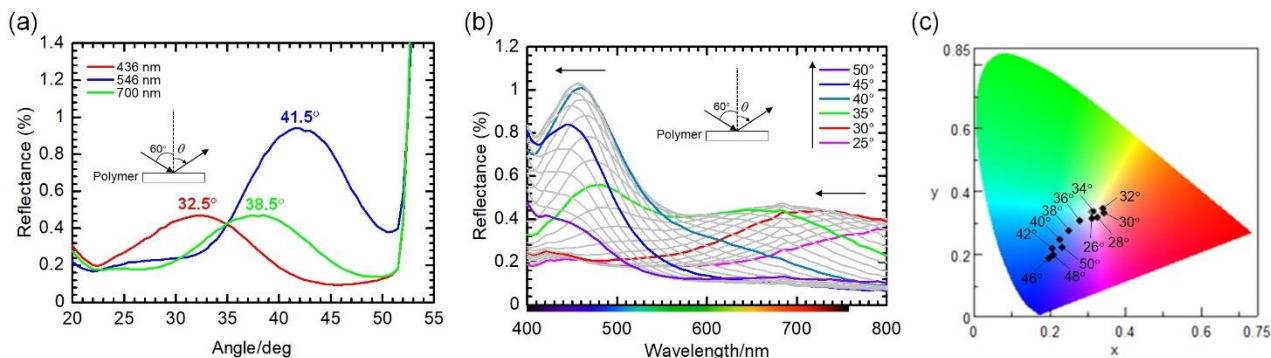


Figure 36. 入射角 60° での PEDOT_HPC_66 の角度スキャン測定 (a)。青、緑、赤の実線はそれぞれ 436, 546, および 700 nm。PEDOT_HPC_66 の反射の配置での回折光の反射スペクトル (b)。検出角度 26° から 50° までの反射スペクトルから計算した CIE カラー表示 (c)。

ドット構造体の直径と回折角度との間の関係を知るために、PEDOT_HPC_54, PEDOT_HPC_58, PEDOT_HPC_62, PEDOT_HPC_66 の角度スキャン測定を行い (Figure 37)、436, 546, 700 nm の各波長での最大反射波長を、ドット構造の直径に対してプロットした (Figure 38)。このグラフから、ドット構造体の直径が小さくなるにつれて、回折光の角度が広がることが明らかとなった。すなわち、電解液の HPC の濃度が大きくなるにつれてドット構造体どうしの間隔は小さくなり、回折方程式中の回折格子間隔 d が小さくなっていることが明らかとなった。このことから、HPC の濃度を調整することで回折光の角度

を容易に変更させることが可能であるといえる。

また、透過型と反射型の回折スペクトルを比べた場合、反射型の方が各波長での反射率の強度のばらつきが少ない。これは、透過型の場合は光の吸収によるゲインロスの影響がある為だと考えられる。

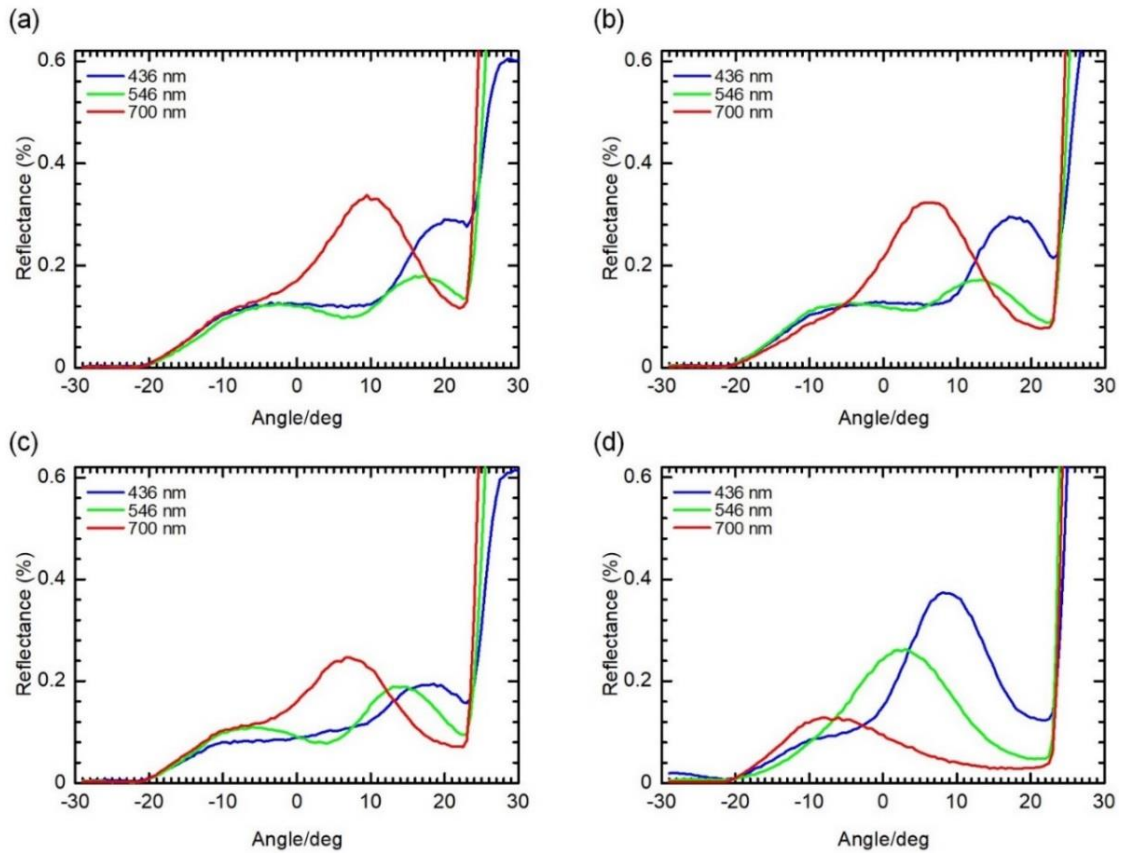


Figure 37. PEDOT_HPC_54 (a) , PEDOT_HPC_58 (b) , PEDOT_HPC_62 (c) , PEDOT_HPC_66 (d) の角度スキャン測定。

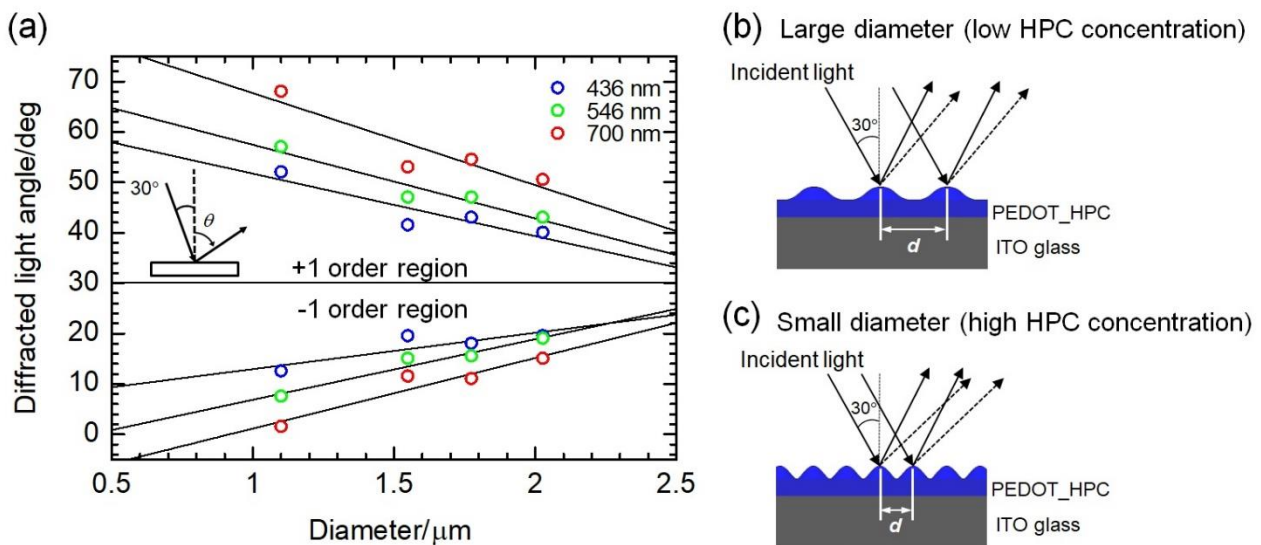


Figure 38. ドット構造体の直径に対して回折光角度をプロットしたグラフ (a)。グラフ中の黒線は最小二乗法によって求めた近似直線。ドット構造が大きい場合 (b) および小さい場合 (c) の模式図。

3.2.3.6. 金コーティング

回折光の反射率を高めるために、PEDOT_HPC フィルムの表面への金コーティングを行った。コーティング時間に対して蒸着した金の厚さをプロットしたグラフを Figure 39 に示す。このグラフから、金のコーティング速度は 27 nm/min であると見積もられた。

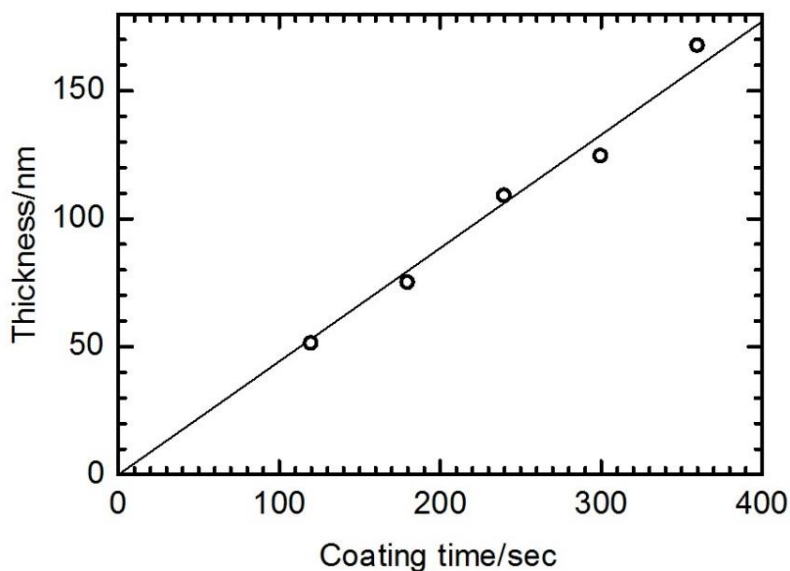


Figure 39. コーティング時間に対して金の厚さをプロットしたグラフ。

Figure 40 に、5 分間の金コーティングを行った PEDOT_HPC_66 フィルムの反射顕微鏡写真を示す。挿入図は、金コーティングを行った PEDOT_HPC_66 の写真。金コーティングを行う前後の PEDOT_HPC_66 の AFM 画像を Figure 40b, c に示す。AFM 画像から、金が PEDOT の_HPC_66 フィルム表面に均一にコーティングされていることがわかる。

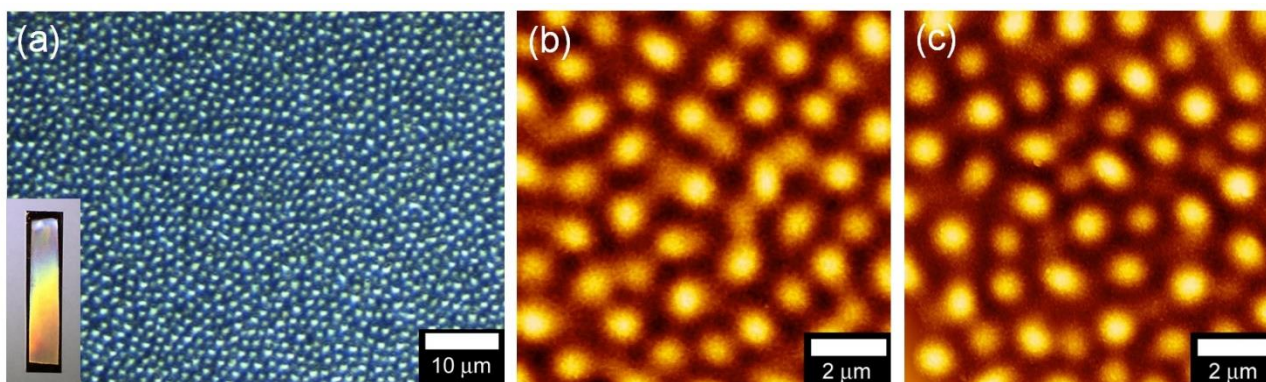


Figure 40. 金を 5 分間コーティング下 PEDOT_HPC_66 の反射顕微鏡写真 (a)。挿入図は金をコーティングしたフィルムの写真。金コーティング前 (b) および金コーティング後 (c) の AFM 画像。

Figure 41 に、金コーティングなし、30 秒間の金コーティング、300 秒間の金コーティングを行った PEDOT_HPC_66 の CIE カラー表示を示す。金コーティング後、回折光は Figure 41a から 41b のように変化した。コーティング時間が 300 秒間のフィルムは、回折光は全体的に黄色からオレンジ色の領域へとシフトした。これは、金自身の反射が強くなった為だと考えられる。

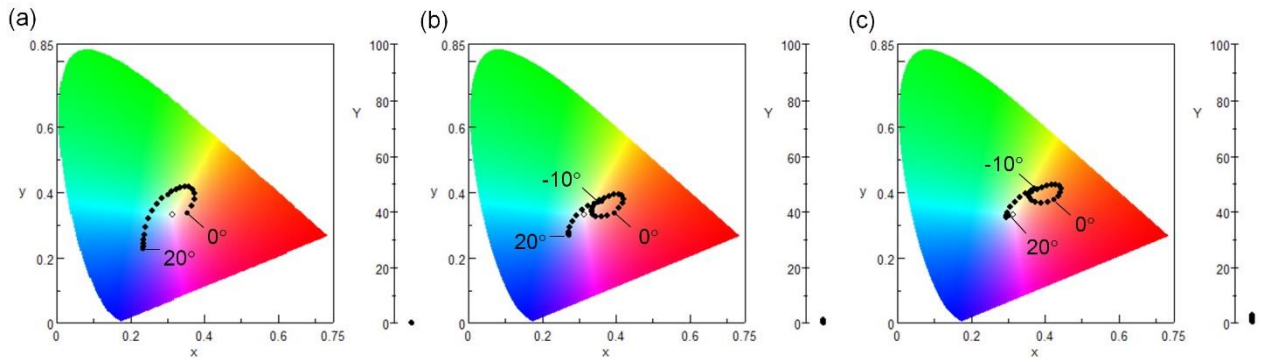


Figure 41. 金コーティングを行っていない PEDOT_HPC_66 の CIE カラー表示 (a)。30 秒間金コーティングを行った PEDOT_HPC_66 の CIE カラー表示 (b)。300 秒間金コーティングを行った PEDOT_HPC_66 の CIE カラー表示 (c)。

金コーティングの厚さの違いによる回折光の強度変化をプロットしたグラフを Figure 40 に示す。入射光の角度は 30° とし、波長はそれぞれ 436 nm (a) , 546 nm (b) , 700 nm (c) とした。全ての波長において、回折光の強度は増加した。Figure 42d に金コーティングの厚さに対して各波長の回折光共度をプロットしたグラフを示す。金の膜厚が約 50 nm となるまでは強度は上昇するが、50 nm 以上の金コーティングは回折光の強度の増加には影響がないことがわかった。

入射光の角度が 45° および 60° の場合の結果を Figure 43 および Figure 44 に示す。

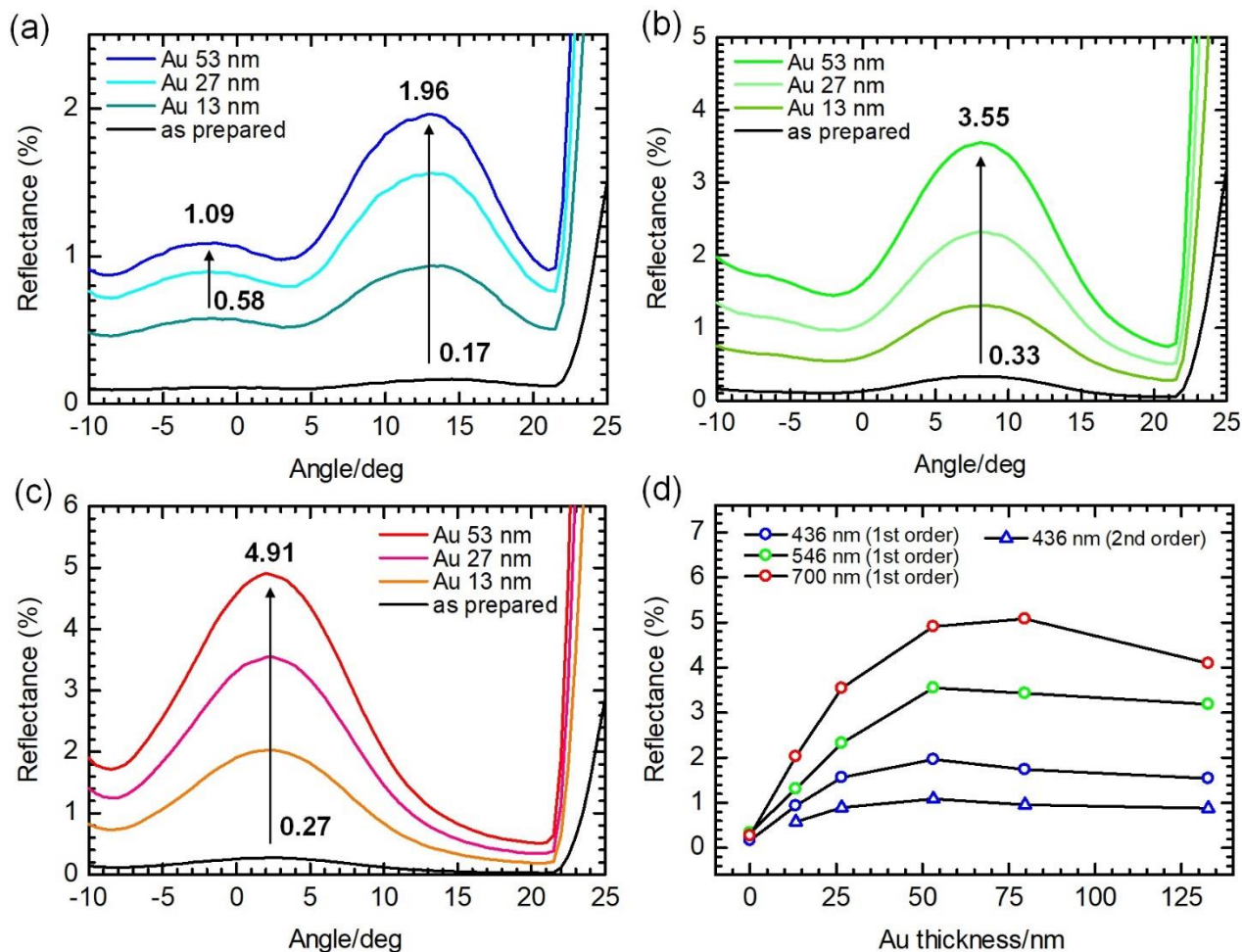


Figure 42. それぞれの波長での PEDOT_HPC_66 の角度スキャン測定。436 nm (a) , 546 nm (b) , 700 nm (c) 。金の厚さに対して回折光の強度をプロットしたグラフ (d) 。円のプロットは 1 次の回折光の強度、三角のプロットは 2 次の回折光の強度を示す。

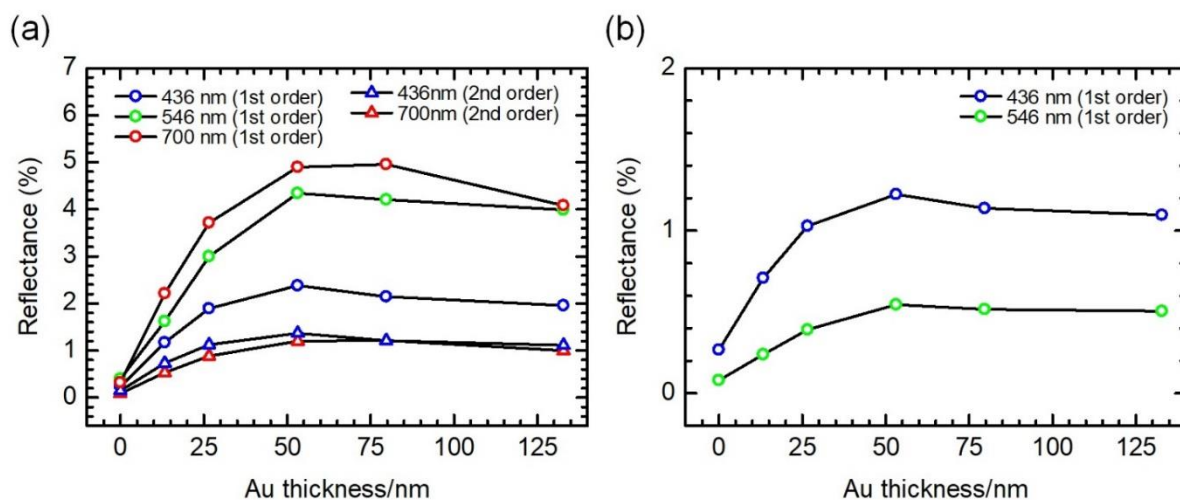


Figure 43. 入射光の角度が 45°の時の PEDOT_HPC_66 の金の膜厚に対して回折光強度をプロットしたグラフ。-1 次光の領域 (a) および+1 次光の領域 (b)。

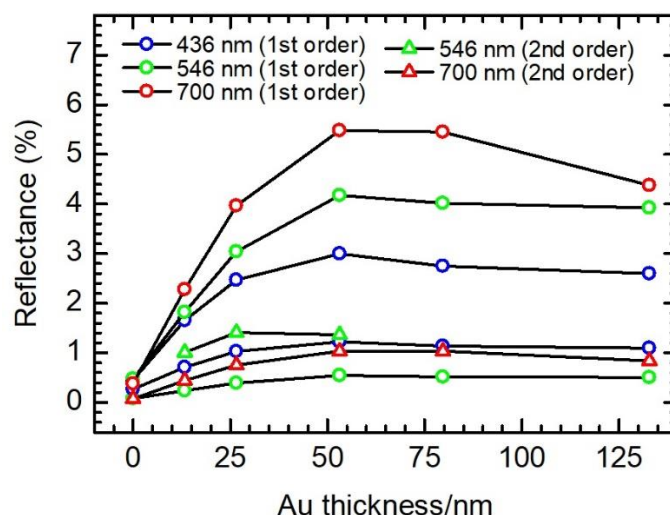


Figure 44. 入射光の角度が 60° の時の PEDOT_HPC_66 の金の膜厚に対して回折光強度をプロットしたグラフ。-1 次光の領域。

3.2.4. 結論

HPC/DMF 液晶電解液中で EDOT を電解重合法により重合した結果、表面にナノ/マイクロメートルスケールのドット状の構造が形成されることがわかった。HPC の濃度を調整することで、ドット構造体の直径を 1.1 から $2.0 \mu\text{m}$ まで調整することができた。ドット構造体の大きさはほぼ一様であるが、位置はランダムであった。反射スペクトル測定から、今回作製した PEDOT フィルムは回折格子としての機能を有していることが明らかとなった。また、電気化学的な酸化還元によって、回折光の強度も変化させることができた。これは、酸化状態と還元状態で PEDOT の可視光領域での吸収が変化したためである。回折光の角度はドット構造体の大きさによっても変化し、ドット構造体が小さくなるにつれて回折光の角度も広がっていく傾向がみられた。最後に、ドット構造体を有する PEDOT フィルムの表面に金をコーティングすることで回折光の強度を 10 倍以上増加させることができた。

今回、電解重合のテンプレートとして高分子系の液晶を用いることで、ナノ/マイクロメートルスケールのドット状構造を共役系高分子表面に作製することができた。

3.2.5 参考文献

- (40) Onda, T.; Shibuichi, S.; Satoh, N.; Tsujii, K. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12* (9), 2125–2127. <https://doi.org/10.1021/la950418o>.
- (41) Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. Surface Plasmon Subwavelength Optics. *Nature* **2003**, *424* (6950), 824–830. <https://doi.org/10.1038/nature01937>.
- (42) Lee, H.; Lee, B. P.; Messersmith, P. B. A Reversible Wet/Dry Adhesive Inspired by Mussels and Geckos. *Nature* **2007**, *448* (7151), 338–341. <https://doi.org/10.1038/nature05968>.
- (43) Huang, Y.-F.; Chattopadhyay, S.; Jen, Y.-J.; Peng, C.-Y.; Liu, T.-A.; Hsu, Y.-K.; Pan, C.-L.; Lo, H.-C.; Hsu, C.-H.; Chang, Y.-H.; et al. Improved Broadband and Quasi-Omnidirectional Anti-Reflection Properties with Biomimetic Silicon Nanostructures. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (12), 770–774. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.389>.

- (44) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (10), 1617–1622. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500211>.
- (45) Chen, J.-T.; Hsu, C.-S. Conjugated Polymer Nanostructures for Organic Solar Cell Applications. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (12), 2707–2722. <https://doi.org/10.1039/C1PY00275A>.
- (46) P. Dubal, D.; Ho Lee, S.; Guk Kim, J.; Bae Kim, W.; D. Lokhande, C. Porous Polypyrrole Clusters Prepared by Electropolymerization for a High Performance Supercapacitor. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (7), 3044–3052. <https://doi.org/10.1039/C2JM14470K>.
- (47) Hu, X.; Chen, G.; Wang, X.; Wang, H. Tuning Thermoelectric Performance by Nanostructure Evolution of a Conducting Polymer. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20896–20902. <https://doi.org/10.1039/c5ta07381b>.
- (48) Liang, L.; Chen, G.; Guo, C.-Y. Polypyrrole Nanostructures and Their Thermoelectric Performance. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1* (2), 380–386. <https://doi.org/10.1039/C6QM00061D>.
- (49) Liu, B.; Soares, P.; Checkles, C.; Zhao, Y.; Yu, G. Three-Dimensional Hierarchical Ternary Nanostructures for High-Performance Li-Ion Battery Anodes. *Nano Lett.* **2013**, *13* (7), 3414–3419. <https://doi.org/10.1021/nl401880v>.
- (50) Li, W.; Zhang, Q.; Zheng, G.; Seh, Z. W.; Yao, H.; Cui, Y. Understanding the Role of Different Conductive Polymers in Improving the Nanostructured Sulfur Cathode Performance. *Nano Lett.* **2013**, *13* (11), 5534–5540. <https://doi.org/10.1021/nl403130h>.
- (51) Shi, Y.; Peng, L.; Ding, Y.; Zhao, Y.; Yu, G. Nanostructured Conductive Polymers for Advanced Energy Storage. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (19), 6684–6696. <https://doi.org/10.1039/C5CS00362H>.
- (52) Pan, L.; Qiu, H.; Dou, C.; Li, Y.; Pu, L.; Xu, J.; Shi, Y. Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11* (7), 2636–2657. <https://doi.org/10.3390/ijms11072636>.
- (53) Muro, K.; Watanabe, M.; Tamai, T.; Yazawa, K.; Matsukawa, K. PEDOT/PSS Nanoparticles: Synthesis and Properties. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87147–87152. <https://doi.org/10.1039/c6ra16829a>.
- (54) Ni, X.; Hu, X.; Zhou, S.; Sun, C.; Bai, X.; Chen, P. Synthesis and Microwave Absorbing Properties of Poly(3,4 - ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Microspheres. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 532–537. <https://doi.org/10.1002/pat.1676>.
- (55) Kelly, T. L.; Yano, K.; Wolf, M. O. Supercapacitive Properties of PEDOT and Carbon Colloidal Microspheres. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2536–2543. <https://doi.org/10.1021/am900575v>.
- (56) Mao, H.; Liu, X.; Chao, D.; Cui, L.; Li, Y.; Zhang, W.; Wang, C. Preparation of Unique PEDOT Nanorods with a Couple of Cuspate Tips by Reverse Interfacial Polymerization and Their Electrocatalytic Application to Detect Nitrite. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10277–10284. <https://doi.org/10.1039/c0jm01745k>.
- (57) Han, M. G.; Foulger, S. H. Facile Synthesis of Poly(3,4 - ethylenedioxythiophene) Nanofibers

- from an Aqueous Surfactant Solution. *Small* **2006**, *2*, 1164–1169. <https://doi.org/10.1002/sml.200600135>.
- (58) Han, M. G.; Foulger, S. H. 1-Dimensional Structures of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT): A Chemical Route to Tubes, Rods, Thimbles, and Belts. *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 3092–3094. <https://doi.org/10.1039/b504727g>.
- (59) Zhang, X.; Lee, J.-S.; Lee, G. S.; Cha, D.-K.; Kim, M. J.; Yang, D. J.; Manohar, S. K. Chemical Synthesis of PEDOT Nanotubes. *Macromolecules* **2006**, *39*, 470–472. <https://doi.org/10.1021/ma051975c>.
- (60) Zhang, Y.; Suslick, K. S. Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Microspheres by Ultrasonic Spray Polymerization (USPo). *Chem. Mater.* **2015**, *27* (22), 7559–7563. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03423>.
- (61) Hryniewicz, B. M.; Vidotti, M. PEDOT Nanotubes Electrochemically Synthesized on Flexible Substrates: Enhancement of Supercapacitive and Electrocatalytic Properties. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00694>.
- (62) Watanabe, T.; Ohira, M.; Koizumi, Y.; Nishiyama, H.; Tomita, I.; Inagi, S. In-Plane Growth of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Films on a Substrate Surface by Bipolar Electropolymerization. *ACS Macro Lett.* **2018**, 551–555. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00170>.
- (63) Musumeci, C.; Hutchison, J. A.; Samorì, P. Controlling the Morphology of Conductive PEDOT by in Situ Electropolymerization: From Thin Films to Nanowires with Variable Electrical Properties. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7756–7761. <https://doi.org/10.1039/c3nr03093h>.
- (64) Kowalski, D.; Albu, S. P.; Schmuki, P. Current Dependent Formation of PEDOT Inverse Nanotube Arrays. *RSC Adv* **2012**, *3*, 2154–2157. <https://doi.org/10.1039/c2ra22222a>.
- (65) Xiao, Y.; Lin, J.-Y.; Tai, S.-Y.; Chou, S.-W.; Yue, G.; Wu, J. Pulse Electropolymerization of High Performance PEDOT/MWCNT Counter Electrodes for Pt-Free Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (37), 19919–19925. <https://doi.org/10.1039/C2JM34425D>.
- (66) Mariani, G.; Wang, Y.; Wong, P.-S.; Lech, A.; Hung, C.-H.; Shapiro, J.; Prikhodko, S.; El-Kady, M.; Kaner, R. B.; Huffaker, D. L. Three-Dimensional Core–Shell Hybrid Solar Cells via Controlled in Situ Materials Engineering. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3581–3586. <https://doi.org/10.1021/nl301251q>.
- (67) Döbbelin, M.; Tena - Zaera, R.; Carrasco, P. M.; Sarasua, J. - R.; Cabañero, G.; Mecerreyes, D. Electrochemical Synthesis of Poly(3,4 - ethylenedioxythiophene) Nanotube Arrays Using ZnO Templates. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4648–4653. <https://doi.org/10.1002/pola.24251>.
- (68) Cho, S. I.; Lee, S. B. Fast Electrochemistry of Conductive Polymer Nanotubes: Synthesis, Mechanism, and Application. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 699–707. <https://doi.org/10.1021/ar7002094>.
- (69) Xiao, R.; Cho, S. I.; Liu, R.; Lee, S. B. Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive

- Polymer Nanotube Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4483–4489. <https://doi.org/10.1021/ja068924v>.
- (70) Taggart, D. K.; Yang, Y.; Kung, S.-C.; McIntire, T. M.; Penner, R. M. Enhanced Thermoelectric Metrics in Ultra-Long Electrodeposited PEDOT Nanowires. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 125–131. <https://doi.org/10.1021/nl103003d>.
- (71) Meeten, G. H.; Navard, P. Cholesteric Hydroxypropylcellulose Solutions: Microscopy and Small - angle Light Scattering. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1988**, *26*, 413–419. <https://doi.org/10.1002/polb.1988.090260214>.
- (72) Donald, A. M.; Viney, C.; Ritter, A. P. The Parabolic Focal Conic Texture in a Lyotropic Liquid-Crystalline Polymer. *Liq. Cryst.* **1986**, *1*, 287–300. <https://doi.org/10.1080/02678298608086516>.
- (73) Meister, R.; Dumoulin, H.; Hallé, M.-A.; Pieranski, P. The Anchoring of a Cholesteric Liquid Crystal at the Free Surface. *J. Phys. II* **1996**, *6*, 827–844. <https://doi.org/10.1051/jp2:1996214>.
- (74) Fried, F.; Sixou, P. Lyotropic Mesophases of Hydroxypropylcellulose in Pure Acetic Acid, in Water, and in Mixed Solvents. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 239–247. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170220122>.
- (75) Bouligand, Y. Recherches Sur Les Textures Des États Mésomorphes - 2. — Les Champs Polygonaux Dans Les Cholestériques. *J. Phys.* **1972**, *33*, 715–736. <https://doi.org/10.1051/jphys:01972003307071500>.
- (76) Rofouie, P.; Pasini, D.; Rey, A. D. Nano-Scale Surface Wrinkling in Chiral Liquid Crystals and Plant-Based Plywoods. *Soft Matter* **2014**, *11*, 1127–1139. <https://doi.org/10.1039/c4sm02371d>.
- (77) Agez, G.; Bitar, R.; Mitov, M. Color Selectivity Lent to a Cholesteric Liquid Crystal by Monitoring Interface-Induced Deformations. *Soft Matter* **2011**, *7*, 2841–2847. <https://doi.org/10.1039/c0sm00950d>.

第4章

磁場配向コレステリック液晶中電解重合法による一次元回折格子の作製

4.1. はじめに

コレステリック液晶は、らせん軸が基板に対して垂直になる場合と水平になる場合とで独特な光学特性を示す。らせん軸が基板に対して垂直な場合のホモジニアス配向では、らせんピッチに対応した波長の光のみを反射する選択反射が起こる (Figure 1a)。また、らせん軸が基板に対して水平な場合のホメオトロピック配向では、周期的な縞模様由来した光の回折が起こる (Figure 1b)。この時の縞模様は、指紋状模様とよばれる。このように、コレステリック液晶は分子の配向方向によって独特な光学特性を示す^{1,2}。

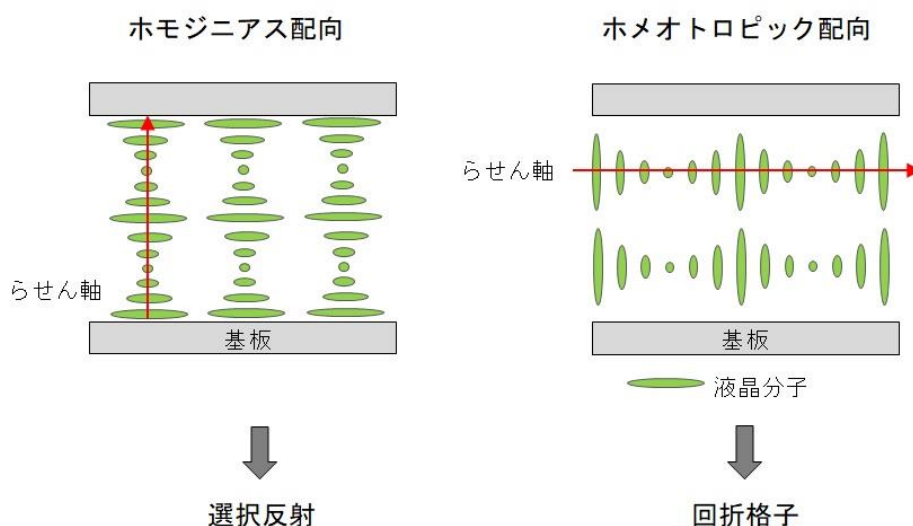


Figure 1. コレステリック液晶のホモジニアス配向およびホメオトロピック配向

近年、液晶を用いて回折格子を作製する研究が盛んに行われている。これは、液晶分子が光、熱、電場といった外部刺激に対して比較的容易に応答するため非機械的操作で制御が可能であり、また従来の回折格子と比べて軽量であるといった特徴を有する為である。³ 特に、コレステリック液晶を用いた回折格子は、外部刺激を利用して回折光のスイッチングや回転を行うことが可能な次世代の回折格子としての利用が期待されている。⁴⁻⁹

コレステリック液晶を1次元回折格子として利用する場合、コレステリック液晶のらせん軸を一方に配向させる必要がある。液晶分子を配向させる方法としては、配向膜の利用、溝の形成、光に応答する分子への偏光レーザー光の照射、電場や磁場といった外場の利用などがある。¹⁰⁻¹⁶ この中でも、外場を利用する方法は分子の配向を間接的に制御できるといった利点がある。

これまでに、コレステリック液晶のらせん構造を光重合や電解重合を用いて固定化する手法が報告されている。¹⁷⁻²⁰ 例えば、Kang らは光架橋性モノマーを用いてコレステリック液晶のらせん構造を固定

化し、電氣的にスイッチング可能な 2 次元の回折格子を作製している。¹⁷ 一方、Kawabata らは電氣的に重合可能なモノマーを用いて電解重合法によりコレステリック液晶のらせん構造をポリマーに転写した。²⁰ 表面に形成された周期的な縞模様は、レーザー光を回折させた。

先行研究で、様々な種類の p-共役系高分子フィルムがコレステリック液晶中での電解重合により合成されてきた。²¹ 特に、2,7-di(2-furyl)fluorene (F-Flu)モノマーは液晶の構造をよく転写することがわかっており、このモノマーを用いたコレステリック液晶中での電解重合により作製した poly(2,7-di(2-furyl)fluorene (Poly(F-Flu)))は深い溝が形成され、その周期的な凹凸構造に由来した回折機能を示した。しかし、転写された指紋状模様の向きはランダムであった為に、回折光も 2 次元的にランダムな方向であった。

そこで、回折光の向きを揃えて 1 次元的に回折する回折格子の作製を目指して、磁場を用いた配向を試みた。通常のコレステリック液晶の場合、らせん軸はランダムな方向を向いている為、指紋状模様のように渦上の縞模様が形成される。そこで、らせん秩序を有するコレステリック液晶に磁場を印加することでらせん軸を一方向に揃え、縞模様も一方向に揃えることを試みた。

らせん軸が配向したコレステリック液晶中で共役系高分子を電解重合法により合成することで、2 次元的にランダムな回折をおこす回折格子が 1 次元的な回折をおこすフィルムとなった。また、回折光の強度を増加させるために作製したポリマーフィルムの表面に銀を蒸着した。その結果、回折光の強度は約 10 倍増加した。

4.2. 実験方法

4.2.1. 試薬

2,7-Di(2-furyl)fluorene (F-Flu) は以前研究室で合成されたものを使用した。²⁰ 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB), tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), cholesteryl oleyl carbonate (COC)は東京化成工業株式会社から購入し、そのまま使用した。

4.2.2. 電解重合

コレステリック液晶は少量の COC を 5CB に添加することで調整した。電解液は、F-Flu 及び TBAP をコレステリック液晶に添加することで調整した。電解液 (F-Flu_Ch) の組成は Table 1 にまとめている。室温における電解液の偏光顕微鏡 (Polarizing Optical Microscopy: POM) 観察からはコレステリック液晶に由来する指紋状模様が確認された (Figure 1)。続いて、作製した電解液を 2 枚の indium tin oxide (ITO) ガラスと polytetrafluoroethylene スペーサー (厚さ 200 μm) から構成される ITO ガラスセルに注入した (Figure 2a)。電解液を満した ITO ガラスセルは液晶—等方相転移温度 (35°C 以上) まで加熱することで、磁場中に静置する前に等方相にした。磁場発生装置は、物質・材料研究機構の二森茂樹先生の無冷媒超電導マグネットを使用させて頂いた。加熱して等方相にした後、等方相を維持した状態で磁場中にセットし、室温で 30 分間静置することで電解液を等方相から液晶相 (コレステリック相) へと戻した。この過程で、電解液は等方相から液晶相へと相転移する。ITO ガラスセルに印加する磁場は、2, 4, 6, 8, 10 Tesla の 5 パターンを行った。磁場中に静置して 30 分後、4.0 V の電圧で直流電流を 60 分間流し、電解重合を行った (Scheme 1)。ポリマーフィルムは陽極側の電極表面に生成した。磁場中コレステリック液晶中での電解重合法の模式図を Figure 2b 及び 2c に示す。電解重合が開始される前、モノマー

はコレステリック液晶のらせん構造に沿って配列する。重合条件は Table 2 にまとめている。電解重合後、未反応のモノマー、液晶および支持塩はヘキサンを用いて数回洗浄した。洗浄後のポリマーフィルム Poly(F-Flu)は室温で乾燥させた。

Table 1. コレステリック液晶電解液の組成

Entry	4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (mg)	Cholesteryl carbonate (mg)	oleyl (mg)	2,7-Di(2-furyl)fluorene (mg)	Tetrabutylammonium perchlorate (mg)
F-Flu_Ch	134.0	13.9		0.4	0.4

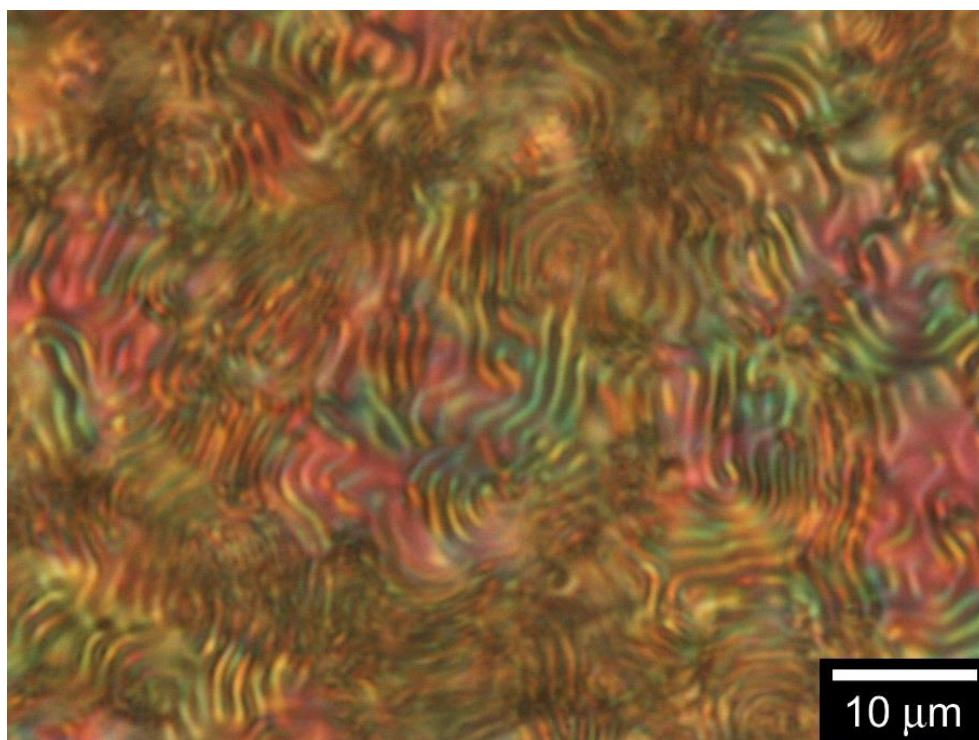


Figure 1. 無磁場中での F-Flu, TBAP を含むコレステリック液晶電解液の偏光顕微鏡写真。

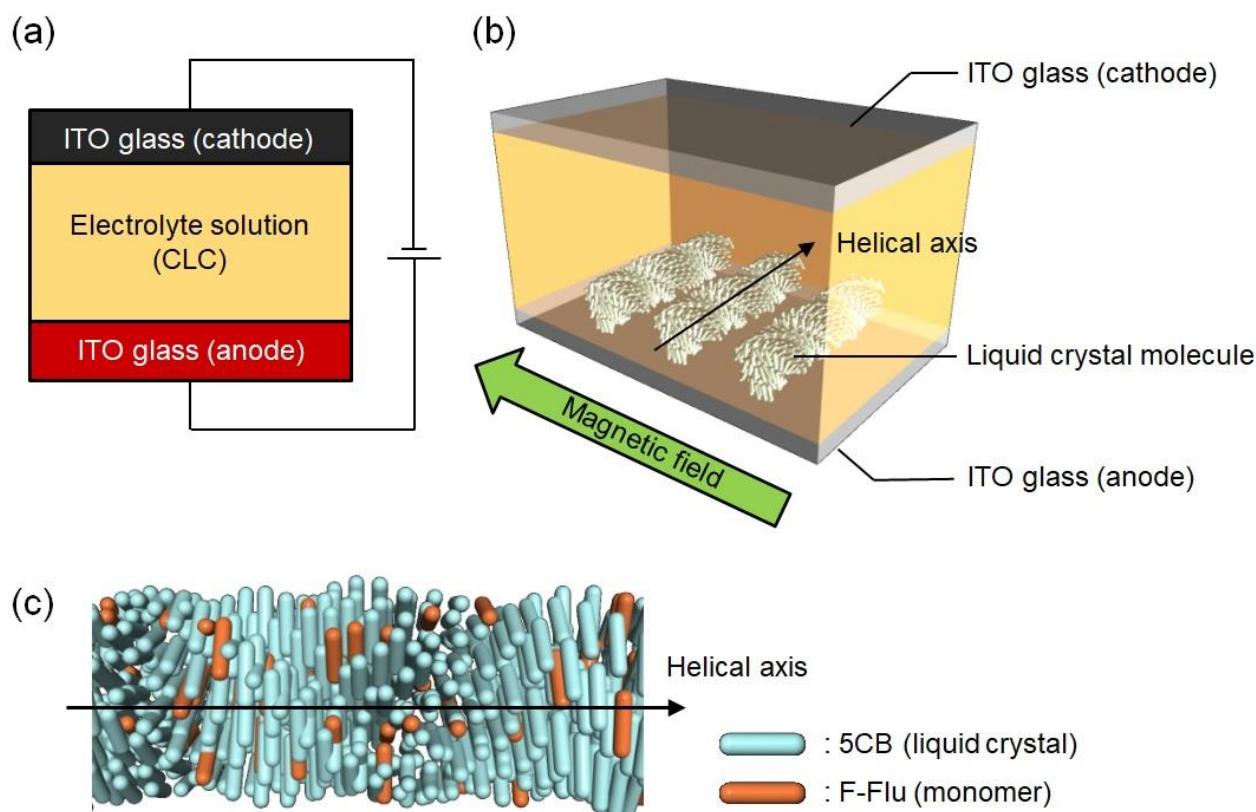
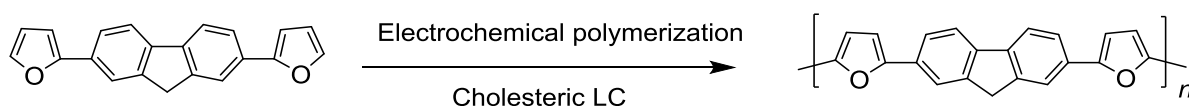


Figure 2. 磁場中電解重合の模式図。コレステリック液晶電解液を含む ITO ガラスセルの側面図 (a) と上面図 (b)。コレステリック液晶のらせん軸は磁場印加方向に対して垂直に並ぶ。モノマーを含んだコレステリック液晶の拡大図 (c)。5CB= 4-cyano-4'-pentylbiphenyl, F-Flu=2,7-di(2-furyl)fluorene. F-Flu モノマーが 5CB 液晶に沿って並んでいる様子。



Scheme1. コレステリック中での 2,7-Di(2-furyl)fluorene の電解重合

Table 2. 電解重合条件

Entry	Magnetic field (T)	Voltage (V)	Time (min)
Poly(F-Flu)-Ch-0T	0	4.0	60
Poly(F-Flu)-Ch-2T	2	4.0	60
Poly(F-Flu)-Ch-4T	4	4.0	60
Poly(F-Flu)-Ch-6T	6	4.0	60
Poly(F-Flu)-Ch-8T	8	4.0	60
Poly(F-Flu)-Ch-10T	10	4.0	60

4.2.4. 測定装置

偏光顕微鏡観察は ECLIPS LV 100 high-resolution polarizing microscope (Nikon) を用いて行った。原子間力顕微鏡による観察は、S-image (Hitachi) を用いて DFM モードで測定した。UV-vis 吸収スペクトルは V-630 (Jasco) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 400 nm/min, データ間隔 0.5 nm, バンド幅 1.0 nm の条件で行った。角度スキャン測定および反射スペクトルは ARMN-735 (JASCO) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 1000 nm/min, データ間隔 1 nm, バンド幅 5.0 nm の条件で行った。FT-IR 吸収スペクトルは FT-IR 4600 (Jasco) を用いて測定した。固体試料は KBr 法を用いて測定した。全てのスペクトルは $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ の幅を 4 cm^{-1} 毎に測定した。ポリマーフィルムの表面への銀コーティングはスパッタリング装置(CFS-4EP-LL, Shibaura Mechatronics Corporation)を用いて行った。スパッタリング時の条件は、アルゴンフローは $30\text{ cm}^3/\text{min}$, スパッタリングパワーは 300 W, 基板の回転速度は 20 rpm, 蒸着時間は 30 s とした。銀コーティングの膜厚は Dektak 3ST (Ulvac) を用いて測定した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. 赤外線吸収スペクトル

コレステリック液晶中で作製した Poly(F-Flu), F-Flu (モノマー), 5CB (液晶), COC (キラルインデューサー), および TBAP (支持塩) の赤外線吸収スペクトルを Figure 3 に示す。Figure 3 の結果から、得られた Poly(F-Flu) フィルムには液晶、キラルインデューサー、支持塩はほとんど残っておらず、純粋なポリマーフィルムのみを得られたことがわかる。

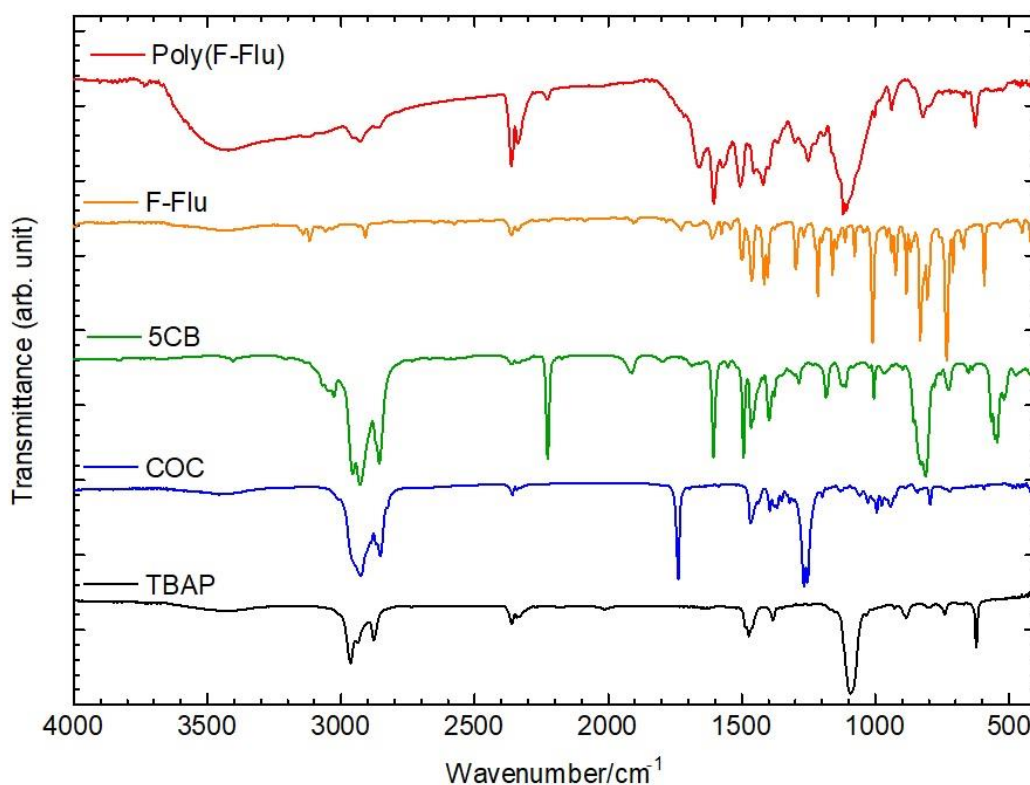


Figure 3. Poly(2,7-Di(2-furyl)fluorine) (Poly(F-Flu)), 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB), tetrabutylammonium perchlorate (TBAP), cholesteryl oleyl carbonate (COC) の FT-IR スペクトル

4.3.2. 表面モルフォロジー

0, 2, 4, 6, 8, 10 T の磁場中で電解重合により合成した Poly(F-Flu) フィルムの偏光顕微鏡 (POM) 写真を Figure 4 に示す。無磁場中で作製した Poly(F-Flu)-Ch-0T の表面には、コレステリック液晶に典型的な指紋状模様が確認され、これは電解液として用いたコレステリック液晶とよく似ていた (Figure 4a)。このことは、電解重合中にコレステリック液晶のらせん構造がポリマーフィルムに転写されたことを示唆している。電解重合中の印加磁場を 2T から 6T まで上げていった時、ポリマーフィルムに転写された指紋状模様は印加磁場に対して徐々に並んでいく傾向がみられた (Figure 4b-4d)。この時、コレステリック液晶のらせん軸は磁場に対して垂直に並んでいる (Figure 2b)。一方、印加磁場が 8T の時、周期的な縞模様は乱れ始め欠陥が見られ始めた (Figure 4e)。さらに 10T まで磁場を上げた場合は、ポリマーフィルムに指紋状模様は観察されなかった (Figure 4f)。これは、磁場によってコレステリック液晶のらせん秩序が壊され、液晶分子が一方向に並んだネマチック相へと変化した為だと考えられる。

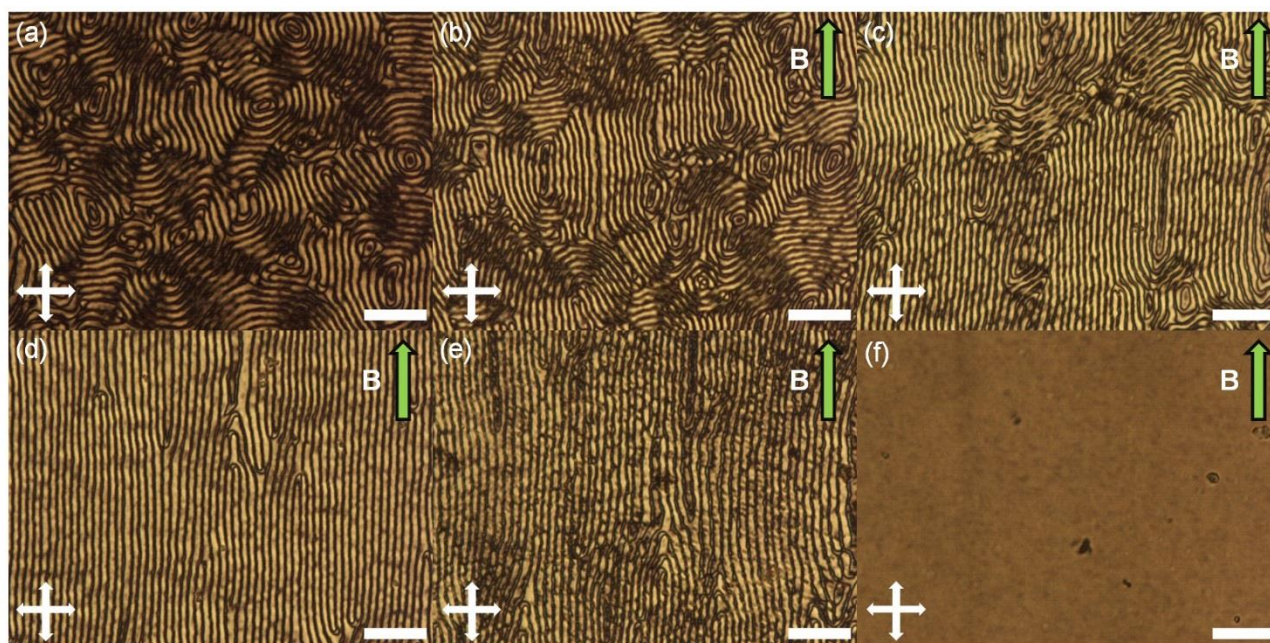


Figure 4. Poly(F-Flu) フィルムの各印加磁場での偏光顕微鏡写真。それぞれ 0T (a), 2T (b), 4T (c), 6T (d), 8T (e), and 10T (f)。緑の矢印は印加磁場の方向を示す。全てのスケールバーは 10 mm。

Poly(F-Flu)-Ch-0T and Poly(F-Flu)-Ch-6T と原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察の結果を Figure 5 に示す。Figures 5a および 5d の黒い線に沿った断面図は Figures 5c および 5f にそれぞれ示す。Figure 5b および 5e は Figure 5a および 5d の 3D 画像である。AFM 観察から、フィルムの表面には立体的な凹凸構造が形成されていることがわかった。断面図の解析から、凹凸構造の高さは約 250 nm, 凹凸構造の山と山の感覚は約 1.5 μm であることがわかった。Poly(F-Flu)-Ch-0T と Poly(F-Flu)-Ch-6T の指紋状模様の間隔はほとんど一致していた。これらの結果は、POM による観察結果とも一致した。

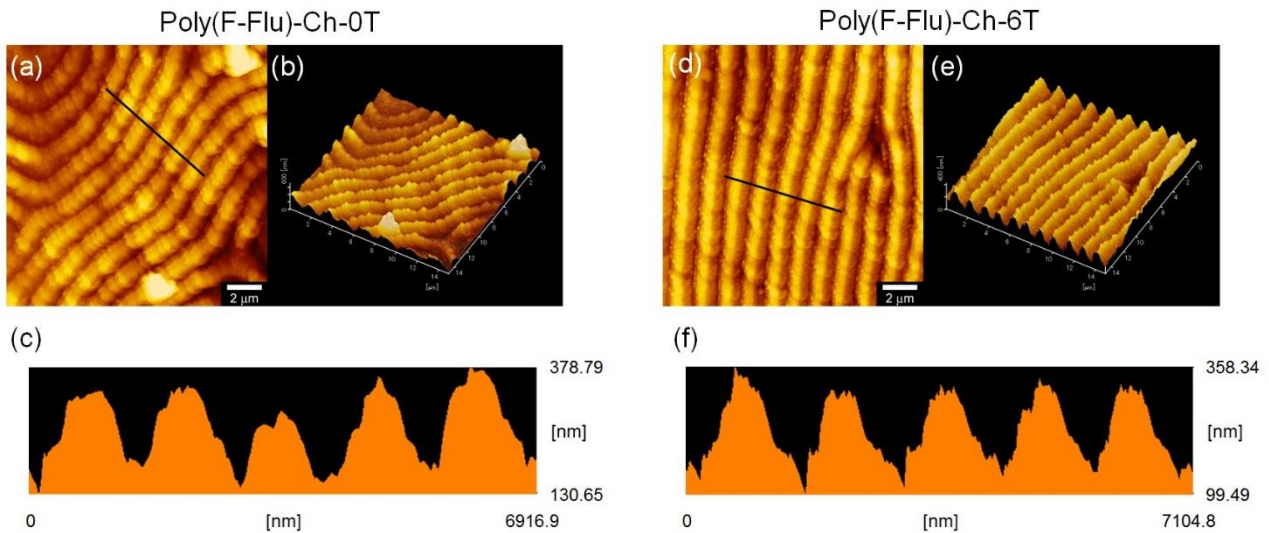


Figure 5. Poly(F-Flu)-Ch-0T (a, b)と Poly(F-Flu)-Ch-6T (d, e)の原子間力顕微鏡による観察像および 3D 画像。6a および 6d の黒い線に沿った断面図の画像は 5c および 5f にそれぞれ示す。

4.3.3. 直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル

磁場を用いて配向させたポリマーフィルムの二色比および配向度を見積もるため、Poly(F-Flu)フィルムの直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル測定を行った。一般的に、共役系高分子の p-p*遷移モーメントは共役系高分子の主鎖に対して平行である。したがって、偏光方向と平行になるように位置する双極子モーメントを有する主鎖は、直線偏光をより効率的に吸収する。Figure 6 は各磁場中で作製した Poly(F-Flu)の直線偏光 UV-vis 吸収スペクトルを示す。印加した磁場の向きと平行に配向した共役系高分子主鎖と平行に入射した場合の吸光度を Abs_{\parallel} 、垂直に入射した場合の吸光度を Abs_{\perp} と定義する。無磁場中で作製した Poly(F-Flu)の直線偏光 UV-vis 吸収スペクトルでは、ポリマーに対して平行な方向と垂直な方向とで吸収に差がみられないことから、ポリマー主鎖は配向していないことがわかる (Figure 6a)。一方、磁場を用いて配向させたコレステリック液晶中で作製した Poly(F-Flu)フィルムは、いずれの場合も平行な方向と垂直な方向とで吸収に差がみられた。いずれの場合も、共役系ポリマー主鎖に対して平行に入射した直線偏光が垂直に入射した直線偏光よりも吸光度が高いことがわかった。このことから、共役系ポリマーの主鎖は磁場の印加方向に対して平行に配向していることが示唆された。直線偏光 UV-vis 吸収スペクトルの結果を用いて、各フィルムの最大吸収波長における二色比 (R) および配向度 (S) を以下の式を用いて算出した。

$$R = Abs_{\parallel} / Abs_{\perp}$$

$$S = (R - 1) / (R + 2)$$

各フィルムの二色比および配向度は Table 3 にまとめている。印加する磁場が 2T から 6T に強くなるにつれて二色比および配向度も大きくなっている。しかし、磁場が 8T の時、二色比および配向度がわずかに小さくなっている。この理由としては、Poly(F-Flu)-Ch-8T の POM 写真からも示唆されるように、電解液として用いたコレステリック液晶のらせん構造の乱れによると考えられる。したがって、Poly(F-

Flu)-Ch-8T の配向度は Poly(F-Flu)-Ch-6T と比べて減少している。一方、Poly(F-Flu)-Ch-10T の配向度は Poly(F-Flu)-Ch-8T と比べてわずかに大きくなっている。これは、POM によるポリマーフィルムの観察からもわかるように、電解液として用いたコレステリック液晶のらせん秩序が強い磁場により壊れ、液晶分子が一方方向にのみ配向したネマチック相なった為だと考えられる。つまり、8T のときと比べてより多くの液晶分子が印加磁場の方向と平行に並んでいたと考えられる。

Table 3. Poly(F-Flu)-Ch-0T, -2T, -4T, -6T, -8T, and -10T フィルムの二色比および配向度

Polymer	Abs _{max} ^a	Dichroic ratio (R) ^b	Order parameter (S) ^c
Poly(F-Flu)-Ch-0T	418 nm	1.01	0.002
Poly(F-Flu)-Ch-2T	412 nm	1.12	0.039
Poly(F-Flu)-Ch-4T	413 nm	1.17	0.054
Poly(F-Flu)-Ch-6T	411 nm	1.21	0.064
Poly(F-Flu)-Ch-8T	411 nm	1.15	0.049
Poly(F-Flu)-Ch-10T	412 nm	1.20	0.061

^a 最大吸収波長, ^b 二色比 ($R = \text{Abs}_{\parallel} / \text{Abs}_{\perp}$), ^c 配向度 ($S = (R-1)/(R+2)$)

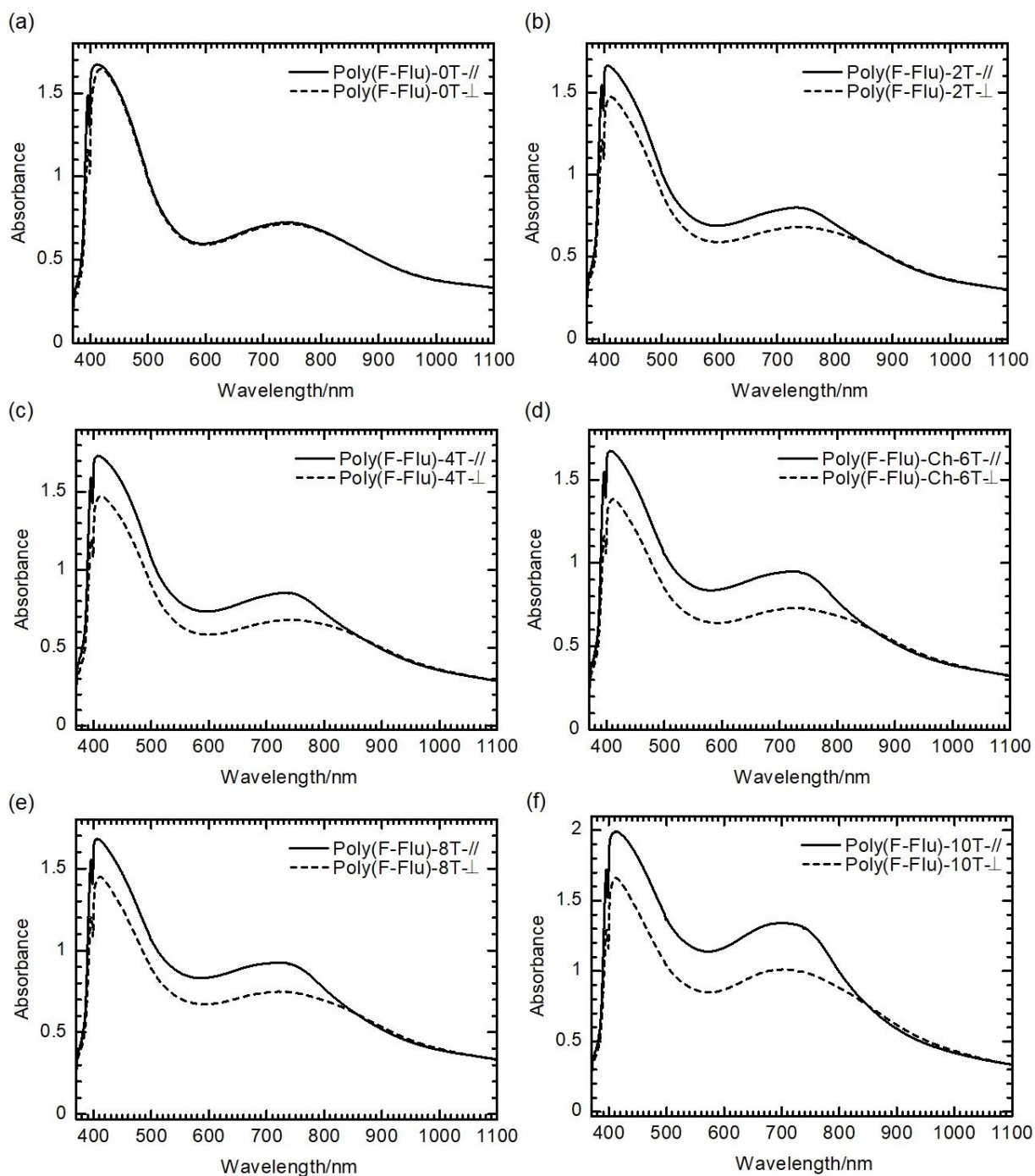


Figure 6. Poly(F-Flu)-Ch-0T (a), -2T (b) -4T (c), -6T (d), -8T (e), -10T (f)の直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル。実線および破線はそれぞれ平行および垂直な方向で入射した時の吸収スペクトル。

4.3.4. 回折格子

コレステリック液晶中で電解重合により作製したポリマーフィルムの表面の周期的な凹凸構造を利用した回折格子としての機能を評価した。はじめに、各磁場中で作製したフィルムに波長 532 nm の緑色レーザーを入射し、その時の回折パターンを観察した (Figure 7)。Poly(F-Flu)-Ch-0T にレーザー光を入射した場合、回折パターンはスクリーン上にリング状として観察された (Figure 7a)。リング状の回

折光は、光が2次元的にランダムな方向に回折していることを示している。これは、ポリマーフィルム表面のランダムな向きの指紋状模様由来する。しかし、ポリマーフィルム作製時の印加磁場が大きくなるにつれて、回折パターンがリング状から点状へと徐々に変化していく様子が観察された (Figure 7b-7d)。これは、印加磁場が強くなるにつれてコレステリック液晶のらせん秩序が1方向に揃い、表面の凹凸構造も1方向に揃った為である。その結果、印加磁場が6Tの時に作製したポリマーフィルムにレーザー光を入射した時、1次元的な方向にのみ回折が起こったと考えられる。直線偏光 UV-vis 吸収スペクトルの結果から、印加磁場が6Tの時にポリマーの配向度が最大になることがわかった為、Poly(F-Flu)-Ch-6T を配向フィルムの測定として用いた。

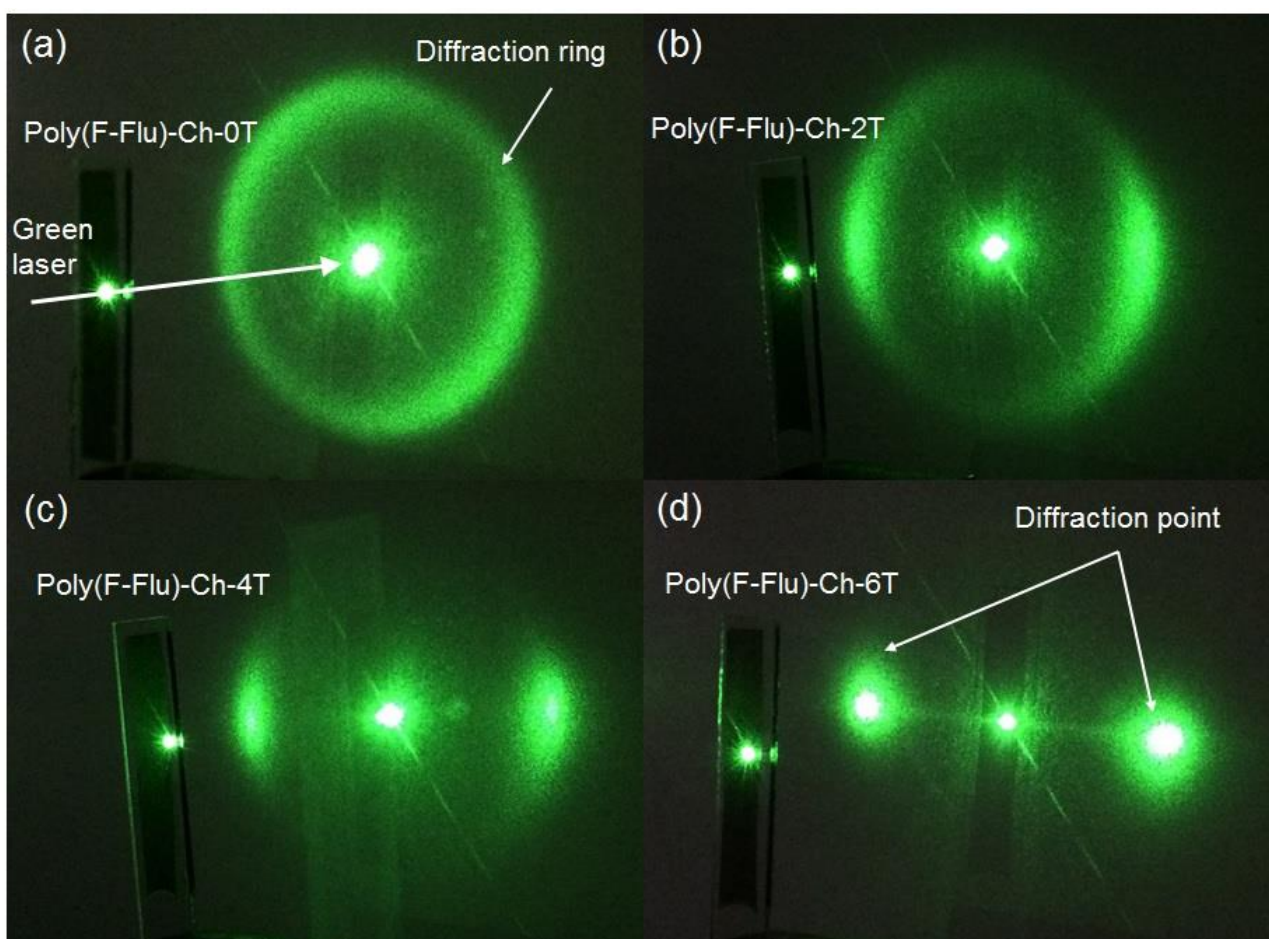


Figure 7. 各ポリマーフィルムに緑色レーザーを入射した時の回折パターン。それぞれ Poly(F-Flu)-Ch-0T (a), Poly(F-Flu)-Ch-2T (b), Poly(F-Flu)-Ch-4T (c), Poly(F-Flu)-Ch-6T (d)。

コレステリック液晶中で作製したポリマーフィルムの回折格子としての機能を評価するために、Poly(F-Flu)-Ch-0T および Poly(F-Flu)-Ch-6T (a)の角度スキャン測定および反射スペクトル測定を行った。Figure 8 は 436 nm (青線) , 546 nm (緑線) , 700 nm (赤線) の時の反射率を、検出角度 q を x 軸にとってプロットしたものである。入射光の角度は 45°に設定し、検出角度は-35°から 45°までスキャンした。検出角度の 0°は、基板に対する法線とした (Figure 8a, inset)。436 nm, 546 nm, 700 nm の反射率の最大値は 5°から 25°の範囲に観測された。これらの回折光は、Poly(F-Flu)-Ch-0T の 1 次光に対応する。一方、

Poly(F-Flu)-Ch-6Tの角度スキャン測定では、Poly(F-Flu)-Ch-0Tと比べて強い反射率を示した (Figure 8b)。1次光は5°から25°の範囲に観測され、2次光は-27°から0°の範囲に観測された。436 nmの波長に関しては、-20°に3次光が確認された。回折光の強度の向上は、磁場によって指紋状模様が配列したことに由来する。これらの結果は、Figure 7の緑色レーザーによる回折パターンの結果とよく一致している。それぞれのポリマーの1次、2次、3次の回折光の反射強度をTable 4にまとめる。

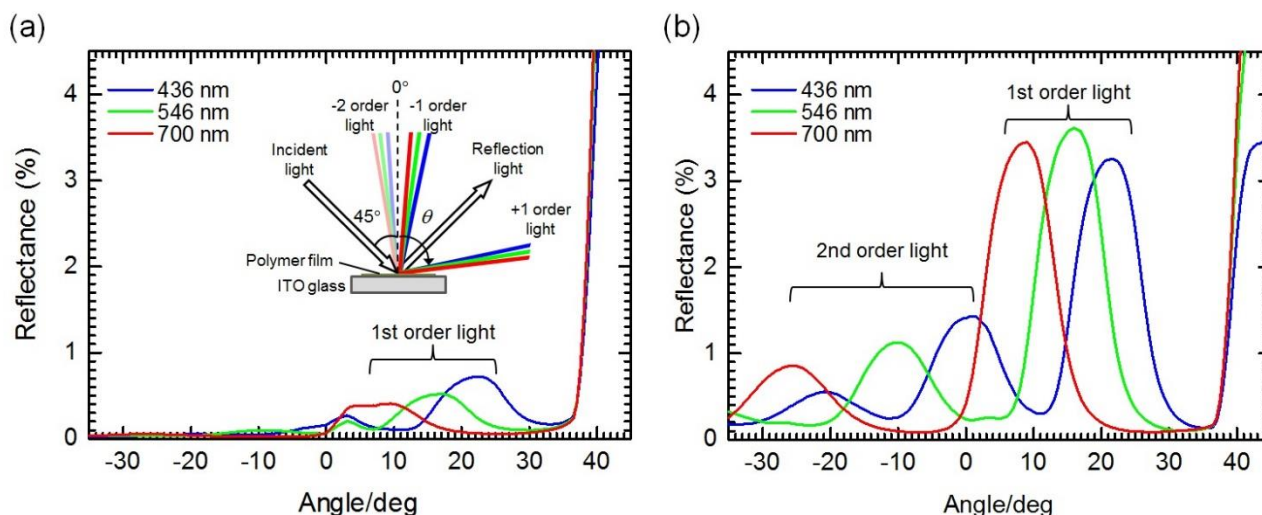


Figure 8. Poly(F-Flu)-Ch-0T (a)および Poly(F-Flu)-Ch-6T (b)の角度スキャン測定。基板の法線を0°の基準として、入射光の角度は45°とした。青線、緑線、赤線はそれぞれ436 nm, 546 nm, 700 nmの波長を示す。

Table 4. Poly(F-Flu)-Ch-0T および Poly(F-Flu)-Ch-6T のそれぞれの波長での反射率強度

Polymer	1st order light			2nd order light			3rd order light		
	436 nm	546 nm	700 nm	436 nm	546 nm	700 nm	436 nm	546 nm	700 nm
Poly(F-Flu)-Ch-0T	0.72	0.52	0.41	-	-	-	-	-	-
Poly(F-Flu)-Ch-6T	3.07	3.14	2.71	1.00	0.65	0.40	0.32	-	-

Figure 9a および 9b は検出角度が-30°から0°まで、および1°から35°までの Poly(F-Flu)-Ch-0T の反射スペクトルを示す。-30°から0°までの範囲の反射率は弱いが、検出角度が大きくなるにつれて最大反射率のブルーシフトが観測された (Figure 9a)。これらの反射光は回折光の2次光に由来する。1°から35°までの範囲では最大反射率のブルーシフトが明確に観測された (Figure 9b)。これらの反射光は回折光の1次光に由来する。Figure 9c および 10d は Poly(F-Flu)-Ch-6T の-35°から-4°および-3°から35°までの反射スペクトルを示す。反射率の強度は-35°から-4°の範囲で検出角度の増加とともに明確なブルーシフトが観察された。これらの反射光は2次光および3次光に由来する。並んだ指紋状模様は2次光および3次光の範囲で強い回折を示す。それに加えて、-3°から35°までの範囲においても、最大反射率のブルーシフトが観察され、これは1次光に由来する。これらの結果から、回折格子としての機能を有していることが示された。

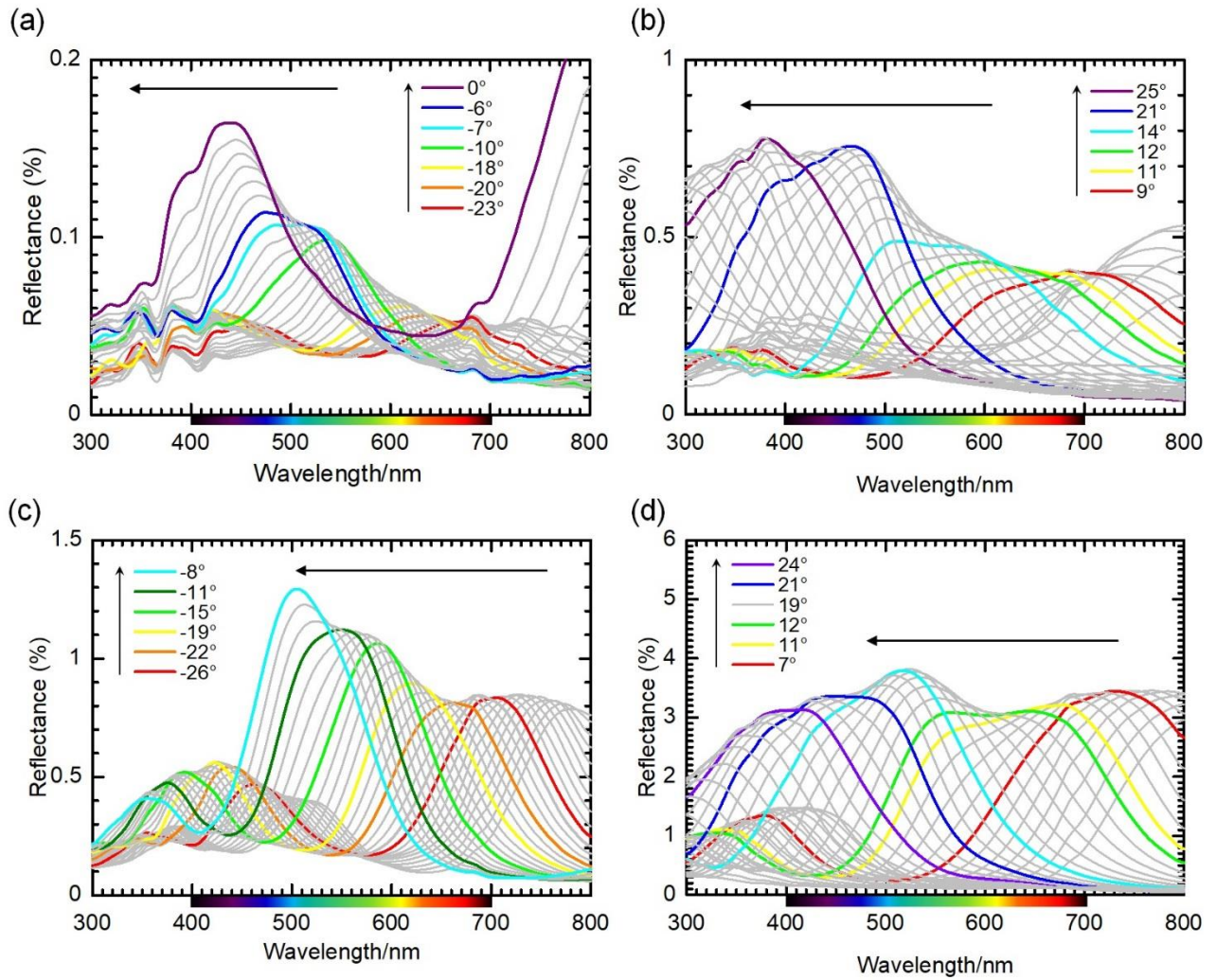


Figure 10. Poly(F-Flu)-Ch-0T の -30° から 0° まで(a)と 1° to 35° まで(b)の反射スペクトル。Poly(F-Flu)-Ch-6T の -35° から -8° まで(c)と -7° to 35° まで(d)の反射スペクトル。

Poly(F-Flu)-Ch-0 と Poly(F-Flu)-Ch-6T の -35° から 37° までの回折光の色を、Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) カラー表示を用いて反射スペクトルから計算した (Figure 10)。 -35° から -9° の範囲では、Poly(F-Flu)-Ch-0 の回折光の色は検出角度の増加に伴って青色から、赤色を経由して緑色へと変化した (Figure 10a)。同様に、Poly(F-Flu)-Ch-6T の回折光の色も -35° から -9° の範囲では青色から赤色を慶友して緑色へと変化した (Figure 10d)。この範囲の回折光は、2 次光および 3 次光である。 -8° から 37° の範囲でも同様に回折光の色が円を描きながら変化する様子がみられた。

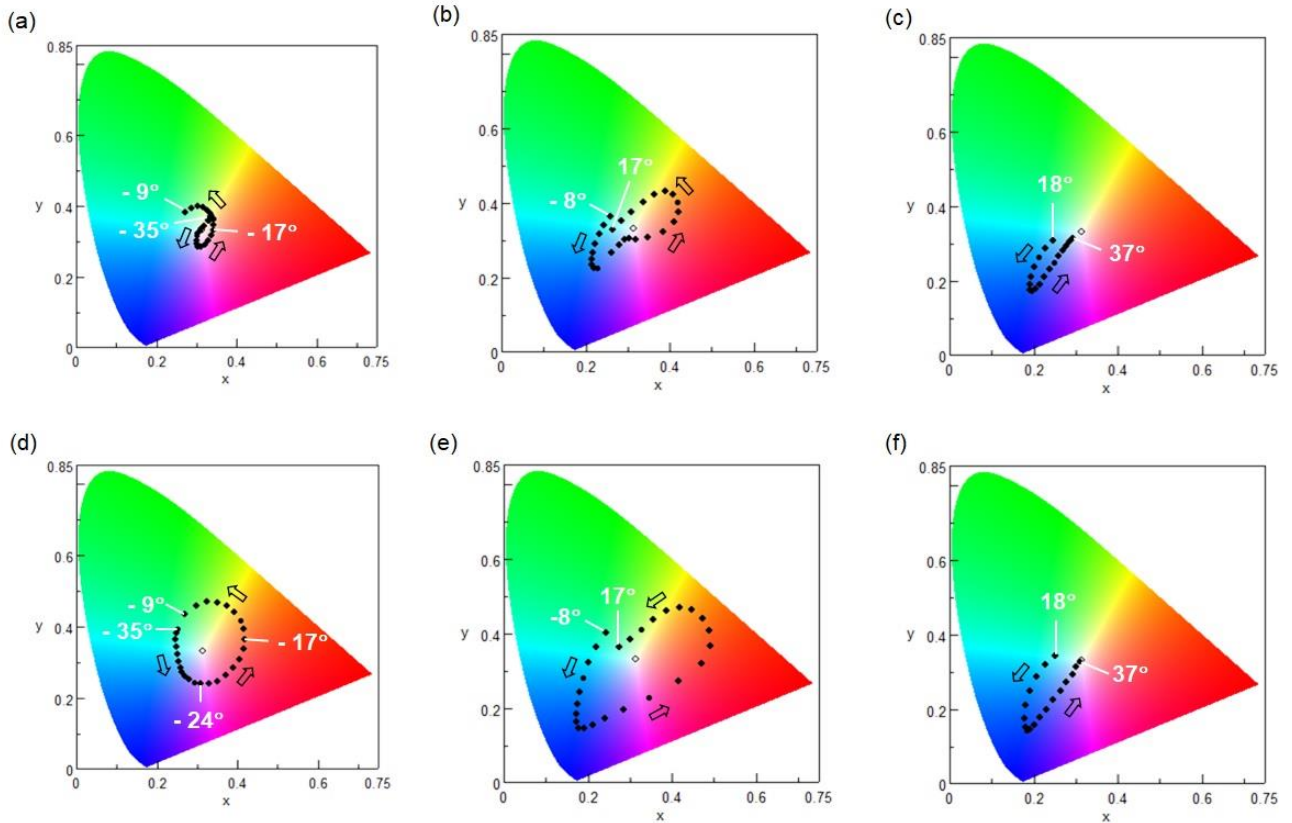


Figure 10. Poly(F-Flu)-Ch-0T の -35° から -9° (a), -8° から 17° (b), 18° から 37° (c) までの回折光の CIE カラー表示および Poly(F-Flu)-Ch-6T の -35° から -9° (d), -8° から 17° (e), 18° から 37° (f)までの回折光の CIE カラー表示。

4.3.5. 銀コーティング

磁場配向させたポリマーフィルムの回折光の反射強度を強めるために、Poly(F-Flu)-Ch-6T 表面に銀をコーティングした。銀の蒸着時間と膜厚の測定から見積もった銀の蒸着速度は、 49 nm/min であった (Figure 11)。

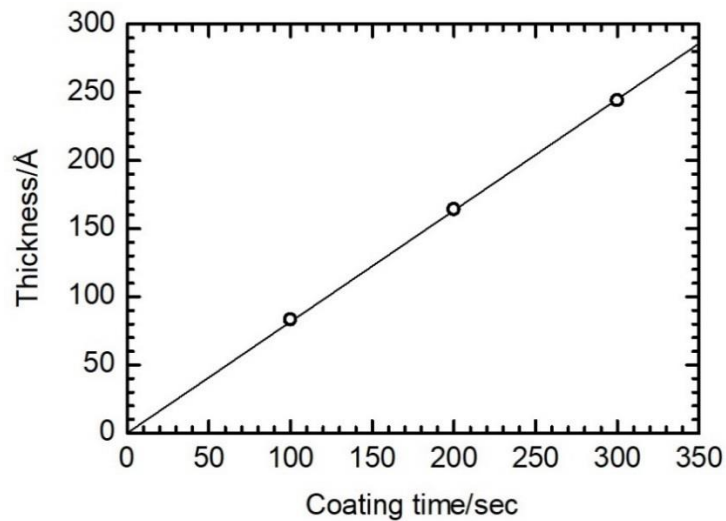


Figure 11. 銀の蒸着速度

銀コーティングを行ったポリマーフィルムは Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag とする。Figure 12 に Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の反射顕微鏡観察写真を示す。反射顕微鏡観察からは、銀コーティング後も指紋状模様が保持されていることがわかる。Figure 12 の挿入写真からもわかるように白色光を当てると赤色の回折光が肉眼でも見られる。Figure 13 に Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の AFM の平面図および立体図を示す。AFM の観察結果からも、銀コーティング後も指紋状模様が保持されていることがわかり、銀が表面に一様に蒸着されていることがわかる。



Figure 12. Poly(F-Flu)-Ch-6T に銀コーティングを行った Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の反射顕微鏡観写真。挿入写真は同サンプルの写真。

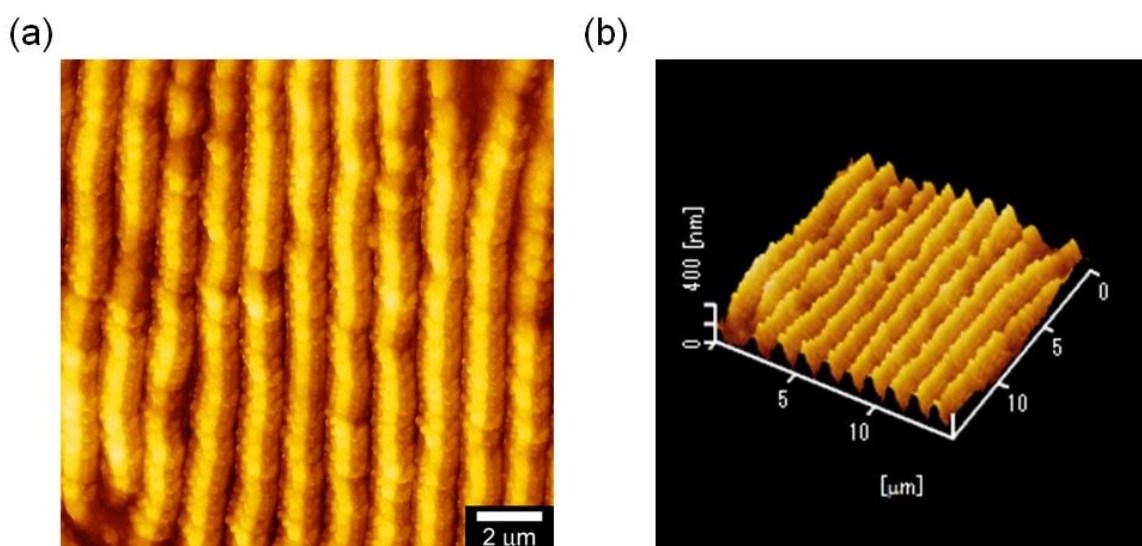


Figure 13. Poly(F-Flu)-Ch-6T に銀コーティングを行った Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の原子間力微鏡写真。平面図(a)および立体図(b)。

Figure 14 に Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の角度スキャン測定の結果を示す。Figure 9b と同様に、 -35° から 45° までの間に 436 nm, 546 nm, 700 nm の波長での反射率の極大値が観察された。強度が一番大きいものが 1 次光に由来するもので、その次に強度が大きいものが 2 次光に由来するピークである。436 nm に関しては、 -20° 付近に 3 次光に由来するピークもみられる。銀をコーティングする前は、1 次の回折光の強度は 4% 程度であったのに対し、銀コーティング後は 436 nm の波長は 30%, 700 nm の波長は 40% 程度と大幅に回折光の強度が増加していることがわかる。

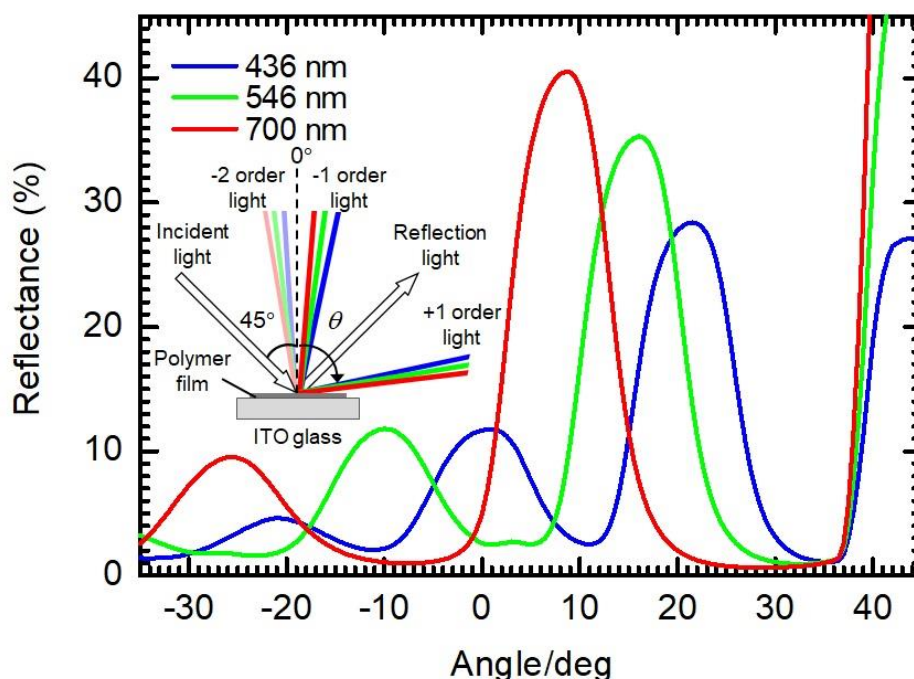


Figure 14. Poly(F-Flu)-Ch-6T に銀コーティングを行った Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の角度スキャン測定。入射角度は 45° に固定し、検出角度は -35° から 45° まで変化させた。

Figure 15a に Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の反射スペクトルを示す。入射角度は 45° に固定し、検出角度は -35° から 45° まで変化させた。検出角度が 8° の時は回折光の波長は赤色の領域にあり、そこから検出角度を徐々に大きくしていくにしたがって回折光の波長がブルーシフトすることがわかった。白色光下では、Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag は角度によって青色から赤色への色の変化を示した (Figure 15b)。

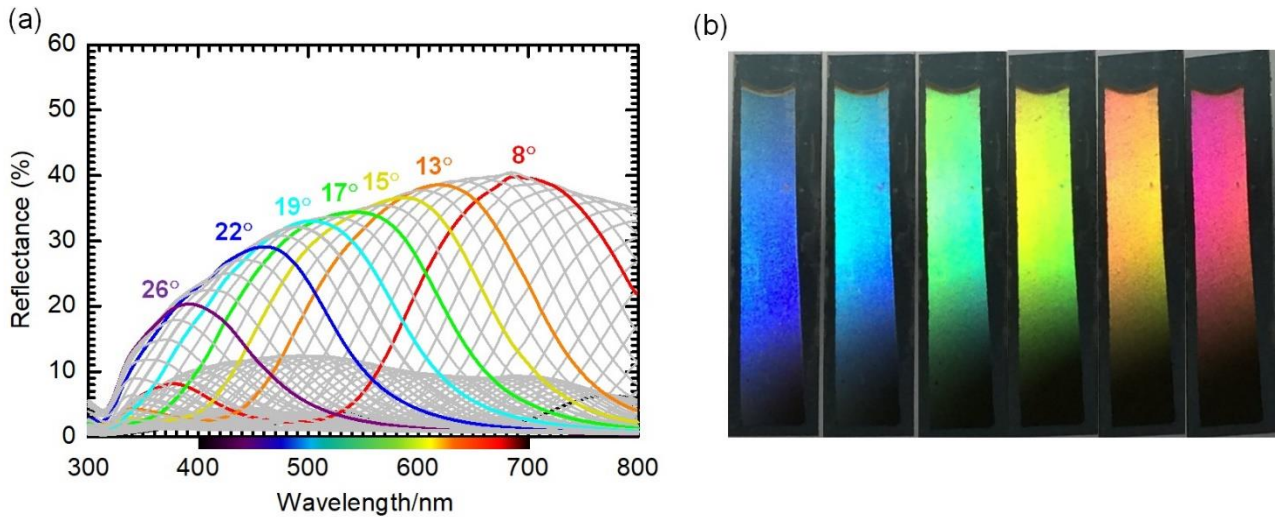


Figure 15. Poly(F-Flu)-Ch-6T に銀コーティングを行った Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の反射スペクトル(a)。白色光下で角度を変化させながら撮影した写真。

Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の反射スペクトルから計算した CIE カラー表示の結果を Figure 16 に示す。Figure 11 と同様に、銀コーティング後も -35° から -9° では回折光のプロットはきれいな円を描くことがわかる。また、 -8° から 17° および 18° から 37° でも角度に依存して色が変わっていった様子が見られる。

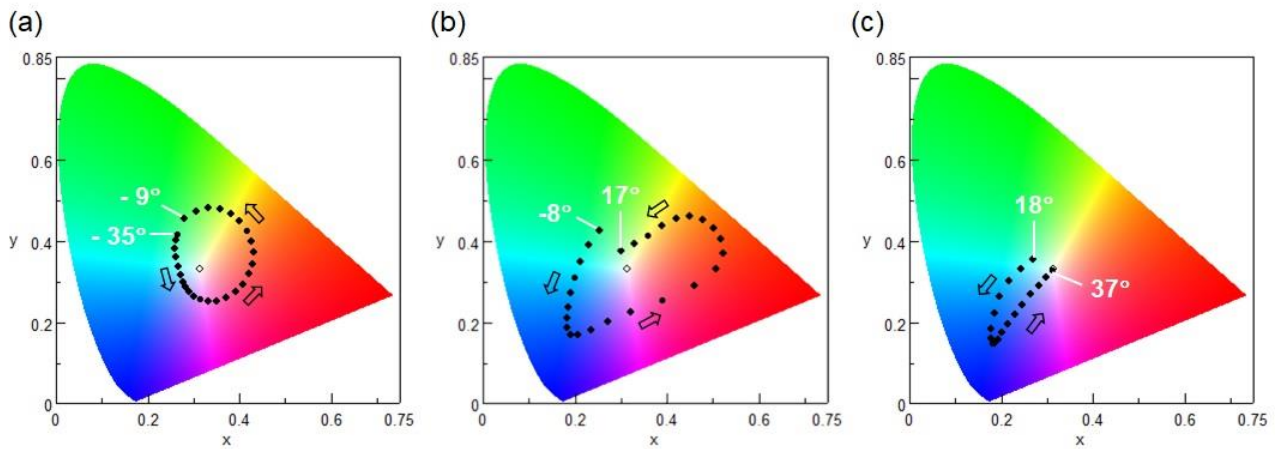


Figure 16. -35° から -9° (a), -8° から 17° (b), 18° から 37° (c)の Poly(F-Flu)-Ch-6T-Ag の CIE カラー表示。

4.4. 結論

磁場配向させたコレスティック液晶を電解液として 2,7-di(2-furyl)fluorene (F-Flu)を電解重合法により合成した結果、表面の指紋状模様が一方方向に配列した poly(2,7-di(2-furyl)fluorene) (Poly(F-Flu))を作製することに成功した。偏光顕微鏡および原子間力顕微鏡による表面観察からは、ポリマーフィルムの表面は周期的な凹凸構造が形成されていることがわかり、これはコレスティック液晶の指紋状模様とよく一致していた。コレスティック液晶のらせん軸は磁場の印加方向に対して垂直に並び、6T の時にポリマーの配向度が最大になることがわかった。それ以上の磁場を印加すると次第にコレスティック液晶分子のらせん秩序が乱されていき、最終的にはらせんがほどけてネマチック相の様になり、指紋状模様はなくな

なった。直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル測定からは、Poly(F-Flu)の主鎖が磁場と平行にならんでいることがわかった。コレステリック液晶中で作製した、表面に周期的な構造を有する Poly(F-Flu)フィルムの角度スキャン測定および反射スペクトル測定からは、今回作製したフィルムが回折格子としての機能を有することが示された。さらに、ポリマーフィルムの表面に銀をコーティングすることで回折光の強度を大幅に増加させることもできた。

本研究では磁場配向させたコレステリック液晶をテンプレートとして p-共役系高分子フィルムを電解重合法により合成し、その後表面に銀をコーティングして回折光の強度の増加を試みた。このような、ボトムアップ型のアプローチとトップダウン型のアプローチを組み合わせた新たな手法を提案できた。

4.5. 参考文献

- (1) Dreher, R.; Meier, G.; Saupe, A. Selective Reflection by Cholesteric Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2007**, *13*, 17–26. <https://doi.org/10.1080/15421407108083534>.
- (2) Subacius, D.; Shiyanovskii, S. V.; Bos, P.; Lavrentovich, O. D. Cholesteric Gratings with Field-Controlled Period. *Applied Physics Letters* **1997**, *71*, 3323–3325. <https://doi.org/10.1063/1.120325>.
- (3) Zola, R. S.; Bisoyi, H. K.; Wang, H.; Urbas, A. M.; Bunning, T. J.; Li, Q. Dynamic Control of Light Direction Enabled by Stimuli-Responsive Liquid Crystal Gratings. *Advanced Materials* **2019**, *31* (7), 1806172. <https://doi.org/10.1002/adma.201806172>.
- (4) Ryabchun, A.; Bobrovsky, A.; Stumpe, J.; Shibaev, V. Electroinduced Diffraction Gratings in Cholesteric Polymer with Phototunable Helix Pitch. *Advanced Optical Materials* **2015**, *3*, 1462–1469. <https://doi.org/10.1002/adom.201500293>.
- (5) Gvozdosky, I.; Yaroshchuk, O.; Serbina, M.; Yamaguchi, R. Photoinduced Helical Inversion in Cholesteric Liquid Crystal Cells with Homeotropic Anchoring. *Optics Express* **2012**, *20*, 3499. <https://doi.org/10.1364/oe.20.003499>.
- (6) Sutherland, R. L.; Tondiglia, V. P.; Natarajan, L. V.; Bunning, T. J.; Adams, W. W. Electrically Switchable Volume Gratings in Polymer - dispersed Liquid Crystals. *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 1074–1076. <https://doi.org/10.1063/1.110936>.
- (7) Zheng, Z.; Li, Y.; Bisoyi, H. K.; Wang, L.; Bunning, T. J.; Li, Q. Three-Dimensional Control of the Helical Axis of a Chiral Nematic Liquid Crystal by Light. *Nature* **2016**, *531*, 352. <https://doi.org/10.1038/nature17141>.
- (8) Ryabchun, A.; Bobrovsky, A.; Stumpe, J.; Shibaev, V. Rotatable Diffraction Gratings Based on Cholesteric Liquid Crystals with Phototunable Helix Pitch. *Advanced Optical Materials* **2015**, *3*, 1273–1279. <https://doi.org/10.1002/adom.201500159>.
- (9) Lin, C.-H.; Chiang, R.-H.; Liu, S.-H.; Kuo, C.-T.; Huang, C.-Y. Rotatable Diffractive Gratings Based on Hybrid-Aligned Cholesteric Liquid Crystals. *Optics Express* **2012**, *20*, 26837. <https://doi.org/10.1364/oe.20.026837>.
- (10) Seki, T.; Sakuragi, M.; Kawanishi, Y.; Tamaki, T.; Fukuda, R.; Ichimura, K.; Suzuki, Y. “Command Surfaces” of Langmuir-Blodgett Films. Photoregulations of Liquid Crystal Alignment by Molecularly Tailored Surface Azobenzene Layers. *Langmuir* **1993**, *9*, 211–218. <https://doi.org/10.1021/la00025a041>.
- (11) Aerle, N. A. J. M. van; Tol, A. J. W. Molecular Orientation in Rubbed Polyimide Alignment Layers Used for

- Liquid-Crystal Displays. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6520–6526. <https://doi.org/10.1021/ma00100a042>.
- (12) Gibbons, W. M.; Shannon, P. J.; Sun, S.-T.; Swetlin, B. J. Surface-Mediated Alignment of Nematic Liquid Crystals with Polarized Laser Light. *Nature* **1991**, *351*, 49–50. <https://doi.org/10.1038/351049a0>.
- (13) Meyer, R. B. EFFECTS OF ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS ON THE STRUCTURE OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS. *Applied Physics Letters* **1968**, *12*, 281–282. <https://doi.org/10.1063/1.1651992>.
- (14) Schiekkel, M. F.; Fahrenschon, K. Deformation of Nematic Liquid Crystals with Vertical Orientation in Electrical Fields. *Applied Physics Letters* **1971**, *19*, 391–393. <https://doi.org/10.1063/1.1653743>.
- (15) Carr, E. F. Influence of Electric Fields on the Molecular Alignment in the Liquid Crystal P-(Anisalamino)-Phenyl Acetate. *Molecular Crystals* **1969**, *7*, 253–268. <https://doi.org/10.1080/15421406908084876>.
- (16) Revol, J.-F.; Godbout, L.; Dong, X.-M.; Gray, D. G.; Chanzy, H.; Maret, G. Chiral Nematic Suspensions of Cellulose Crystallites; Phase Separation and Magnetic Field Orientation. *Liquid Crystals* **1994**, *16*, 127–134. <https://doi.org/10.1080/02678299408036525>.
- (17) Kang, S.-W.; Chien, L.-C. Field-Induced and Polymer-Stabilized Two-Dimensional Cholesteric Liquid Crystal Gratings. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 221110. <https://doi.org/10.1063/1.2745198>.
- (18) Kang, S. W.; Sprunt, S.; Chien, L. C. Structure and Morphology of Polymer-Stabilized Cholesteric Diffraction Gratings. *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 3516–3518. <https://doi.org/10.1063/1.126692>.
- (19) Lee, S. N.; Chien, L. C.; Sprunt, S. Polymer-Stabilized Diffraction Gratings from Cholesteric Liquid Crystals. *Applied Physics Letters* **1998**, *72*, 885–887. <https://doi.org/10.1063/1.120925>.
- (20) Kawabata, K.; Goto, H. Periodic Structure in a Fluorene-Based Polymer Prepared by Electrochemical Polymerization. *Chemistry Letters* **2009**, *38*, 706–707. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.706>.
- (21) Kawabata, K.; Takeguchi, M.; Goto, H. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2078–2091. <https://doi.org/10.1021/ma400302j>.

第5章

m-cresol で2次ドーピングを行ったポリアニリン溶液の ヒドロキシプロピルセルロース添加による液晶化および配向フィルムへの試み

5.1. はじめに

Polyaniline (PANI) は異なる化学的および物理的特性を示す様々な形態をもつことのできる導電性高分子で、高い環境安定性を有する。PANI は酸や塩基で可逆的にドーブ/脱ドーブを行うことが可能で、これに伴って導電性や色変化も可逆的に起きる。種々の PANI の構造のうち、酸化重合と同時に生成するエメラルジン塩 (ES) は導電性を示し、これを塩基で処理するとエメラルジン塩基 (EB) となる。EB 状態の PANI は種々の有機溶媒に溶解可能となり、これによりフィルム状の PANI を成膜することが可能となる。特に PANI-EB を *m*-cresol に溶解させた場合、PANI の糸まり構造がほどけて高分子主鎖が伸長し、導電性が向上するという報告がなされている¹⁵⁰⁻¹⁵⁶。これを2次ドーピングとよび、2次ドーピングを行った PANI を用いて成膜を行った場合、通常の溶媒を用いた PANI と比べて導電率は向上し、さらに PANI 主鎖を配向させることでさらに導電率が向上すると考えられる。そこで、PANI/*m*-cresol 溶液に hydroxypropyl cellulose (HPC) を添加し、液晶化させた後、ずり応力を印加することによって配向フィルムの作製を試みた。

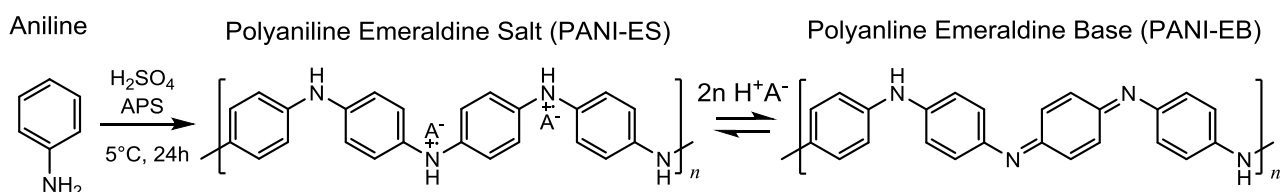
5.2. 実験方法

5.2.1. 試薬

Aniline, hydroxypropyl cellulose (HPC), *m*-cresol は富士フィルム和光純薬工業株式会社から購入した。Sulfuric acid, *N,N*-dimethylformamide (DMF), ammonia solution (28%) はナカライテスク株式会社から購入した。Ammonium peroxodisulfate は米山薬品工業株式会社から購入した。

5.2.2. ポリアニリンの合成

Polyaniline (PANI) は、硫酸中でペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS) とアニリンを混合することで合成した。合成後の PANI はアンモニウム水を用いて脱ドーブを行い、ポリアニリンエメラルジン塩基 (PANI-EB) とした (Scheme 1)。さらに、この PANI-EB を *m*-cresol に溶解させることで2次ドーピングを行った。続いて、PANI-EB/*m*-cresol 溶液に hydroxypropyl cellulose (HPC) を添加することで、PANI_HPC_*m*-cresol 液晶を作製した。比較として、DMF を用いて PANI_HPC_DMF 液晶も作製した。Table 1 に各 PANI_HPC 液晶の組成をまとめた。



Scheme 1. ポリアニリンエメラルジン塩およびポリアニリンエメラルジン塩基の合成

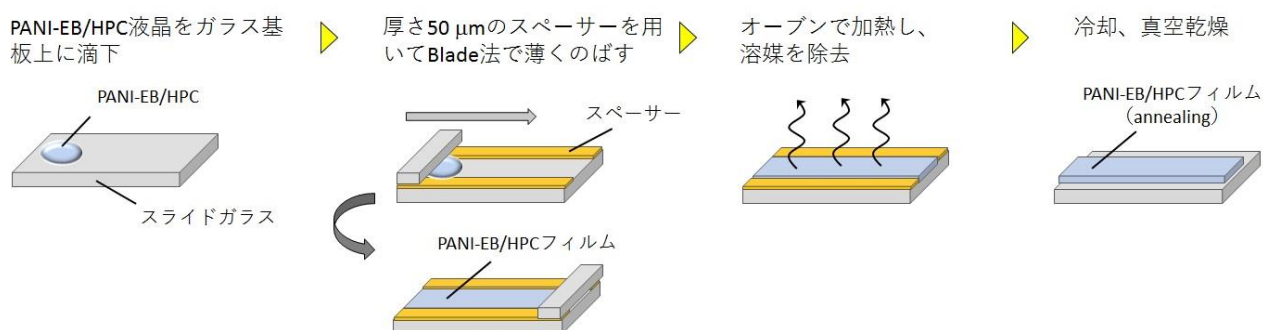
Table 1. PANI_HPC 溶液の組成

Entry	PANI-EB (mg)	HPC ¹ (mg)	Wt%	<i>m</i> -cresol (mL)	DMF ² (mL)
PANI_HPC_ <i>m</i> -cresol	0.4	413.0	50	0.4	—
PANI_HPC_DMF	0.4	881.0	70	—	0.4

¹ Hydroxypropyl cellulose² *N,N*-dimethylformamide

5.2.3. ポリアニリン液晶溶液のフィルム化

フィルムの作製は、PANI_HPC 液晶をスライドガラス上に塗布し、厚さ 50 μm のスペーサーを用いてラビングすることによって行った。PANI_HPC フィルムはラビング処理後にオープンで溶媒を蒸発させ、配向状態を固定化した (Figure 1)。

**Figure 1.** PANI_HPC フィルムの作製手順

5.2.3. 測定装置

偏光顕微鏡 (POM) 観察は ECLIPS LV 100 high-resolution polarizing microscope (Nikon) を用いて行った。UV-vis 吸収スペクトルは V-630 (Jasco) を用いて測定した。全ての測定はスキャン速度 400 nm/min, データ間隔 0.5 nm, バンド幅 1.0 nm の条件で行った。X 線回折測定は高エネルギー加速器研究機構の BL-8B のビームラインを用いて行った。放射光の波長は 0.1 nm。

5.3. 結果と考察

5.3.1. 偏光顕微鏡観察

Figure 2 に作製した PANI_HPC_ *m*-cresol 液晶フィルム (2a-2c) および PANI_HPC_DMF 液晶フィルム (2d-2f) の POM 写真を示す。ずり応力の方向は写真の下から上方向である。Figure 2a はフィルムにずり応力をかけた直後の POM 写真である。ずり応力方向に対して垂直方向に縞模様のバンド構造が形成されていることがわかる。しかし、室温で 120 分後放置した後に再びフィルムを観察したところ、バンド構造が消失し、配向状態が失われていることが確認された (Figure 2b)。そこで、ずり応力をフィルムにかけた直後に 60°C のオープンに入れ、溶媒を蒸発させることで配向状態の固定化を試みた。その結果、数時間経過後もバンド構造が保持されていることが確認された (Figure 2c)。バンド構造の縞模様の間隔がずり応力直後と熱アニーリング後で異なるのは、溶媒が蒸発して濃度が変化したためである。溶媒として DMF を用いた場合も同様に、ずり応力直後はバンド構造が確認されたが時間経過と

ともにバンド構造が消失した。しかし、60°Cで熱アニーリングすることで、時間経過後も配向状態が維持された。

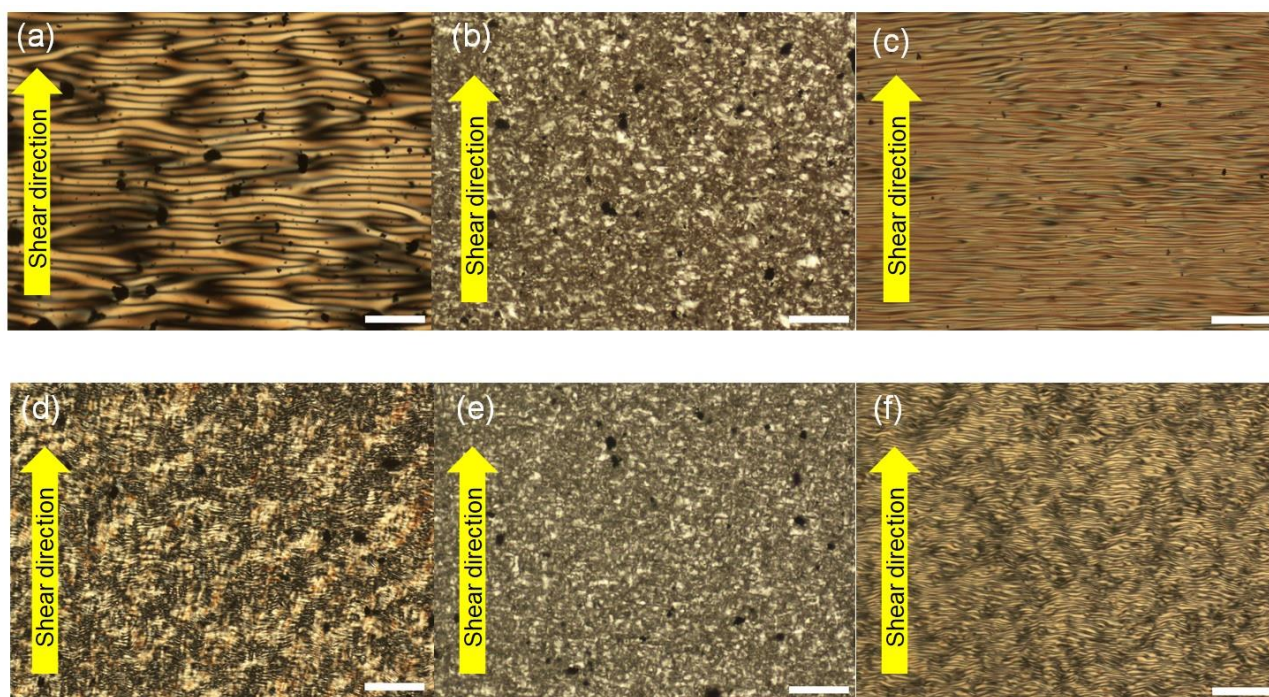


Figure 2. PANI_HPC_m-cresol の偏光顕微鏡写真 (a-c)。ずり応力直後 (a)、室温で 120 分後 (b)、および 60°で 150 分間アニーリング後 (c)。PANI_HPC_DMF の偏光顕微鏡写真 (d-f)。ずり応力直後 (d)、室温で 120 分後 (e)、60°で 150 分間アニーリング後 (f)。全てのスケールバーは 20 μm 。

5.3.2. 直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル

ずり応力をかけて配向させた PANI_HPC フィルムの配向度を評価するために、直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル測定を行った (Figure 3)。青線はずり方向に対して直線偏光を平行に入射した場合、赤線はずり方向に対して垂直に直線偏光を入射した場合のスペクトルを示す。Figure 3a はずり応力をかけた後、室温で放置してバンド構造が消失したフィルムの吸収スペクトルである。垂直に入射した場合と平行に入射した場合の吸収スペクトルに差がみられないことから、PANI は配向していないことがわかる。一方、Figure 3b はずり応力をかけた後、熱アニーリングしてバンド構造を固定化したフィルムの吸収スペクトルである。垂直に入射した場合と平行に入射した場合の吸収スペクトルに差がみられることから、PANI は配向していることがわかった。直線偏光 UV-vis 吸収スペクトルの吸光度から計算した二色比および配向度を Table 2 にまとめた。

Table 2. 各 PANI_HPC フィルムの二色比および配向度

Entry	二色比 (R)	配向度 (S)
PANI-EB/HPC_m-cresol	1.01	0.004
PANI-EB/HPC_m-cresol-annealing	1.16	0.050
PANI-EB/HPC_DMF	1.02	0.005
PANI-EB/HPC_DMF-annealing	1.12	0.038

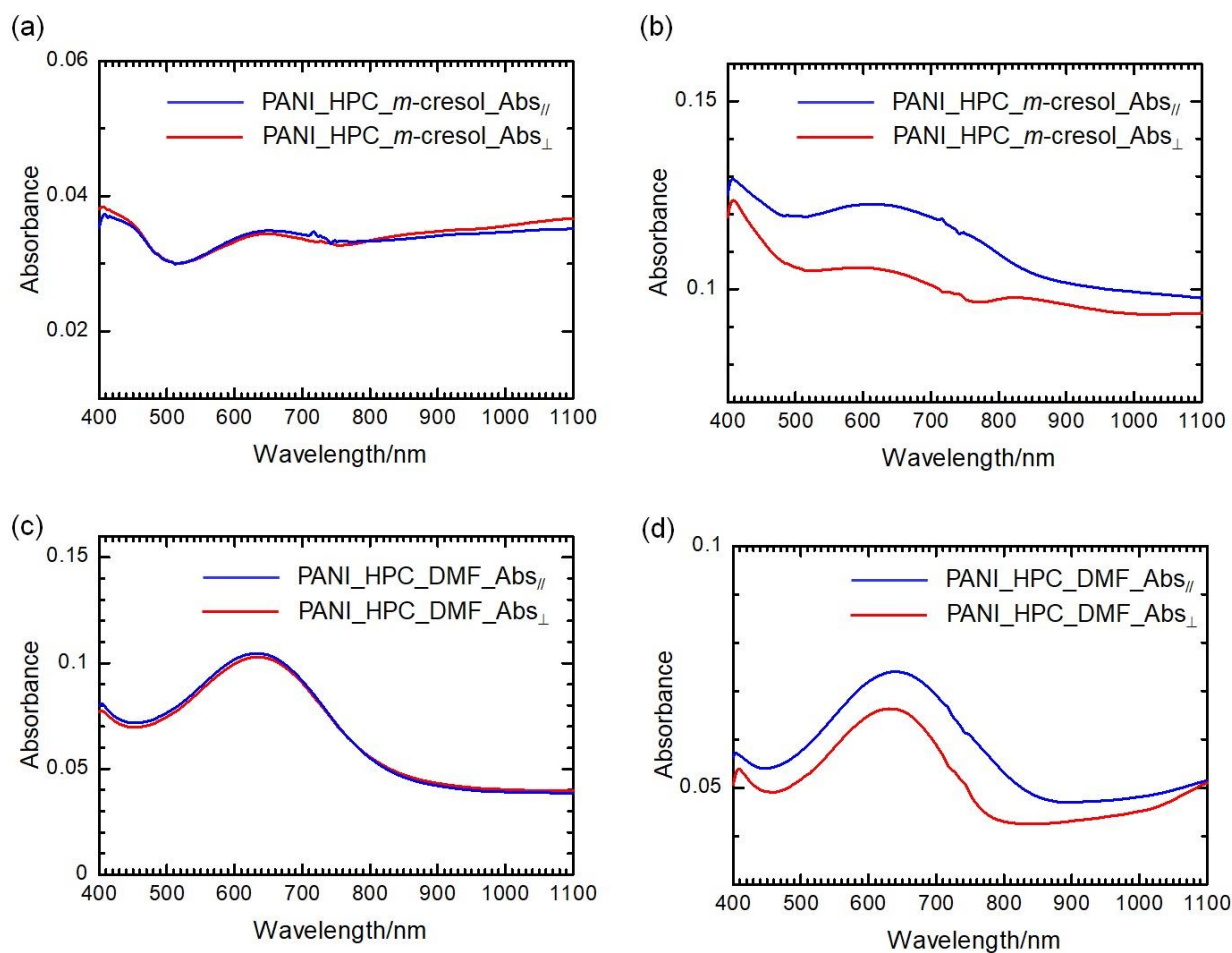


Figure 3. PANI_HPC_m-cresol の直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル。配向なし (a) および配向あり (熱アニーリング後) の吸収スペクトル (b)。PANI_HPC_DMF の直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル。配向なし (c) および配向あり (熱アニーリング後) の吸収スペクトル (d)。青線はざり方向に対して平行に入射した場合、赤線はざり方向に対して垂直に入射した場合のスペクトル。

5.3.3. X線回折

Figure 4 及び 5 に PANI_HPC_ *m*-cresol および PANI_HPC_DMF の X 線回折の結果をそれぞれ示す。PANI_HPC_ *m*-cresol の $2\theta=5.7$ および PANI_HPC_DMF の $2\theta=5.5$ の位置に見られるピークは結晶性のピークであり、HPC の分子鎖間の距離に対応している (Figure 6)。 *m*-cresol と DMF で位置に違いがみられることから、このピークは液晶系の溶媒に依存して変化する。

一方、 $2\theta=13.5$ の位置に見られるハローは非結晶性のピークであり、これは HPC を構成する非結晶状態の分子鎖に由来する。このピークは溶媒の種類でもほぼ同じ角度に現れる。いずれの溶媒の場合も、熱アニーリング処理なしの場合は配向していないが、熱アニーリング処理ありの場合は鉛直方向に配向由来のピークがみられる。

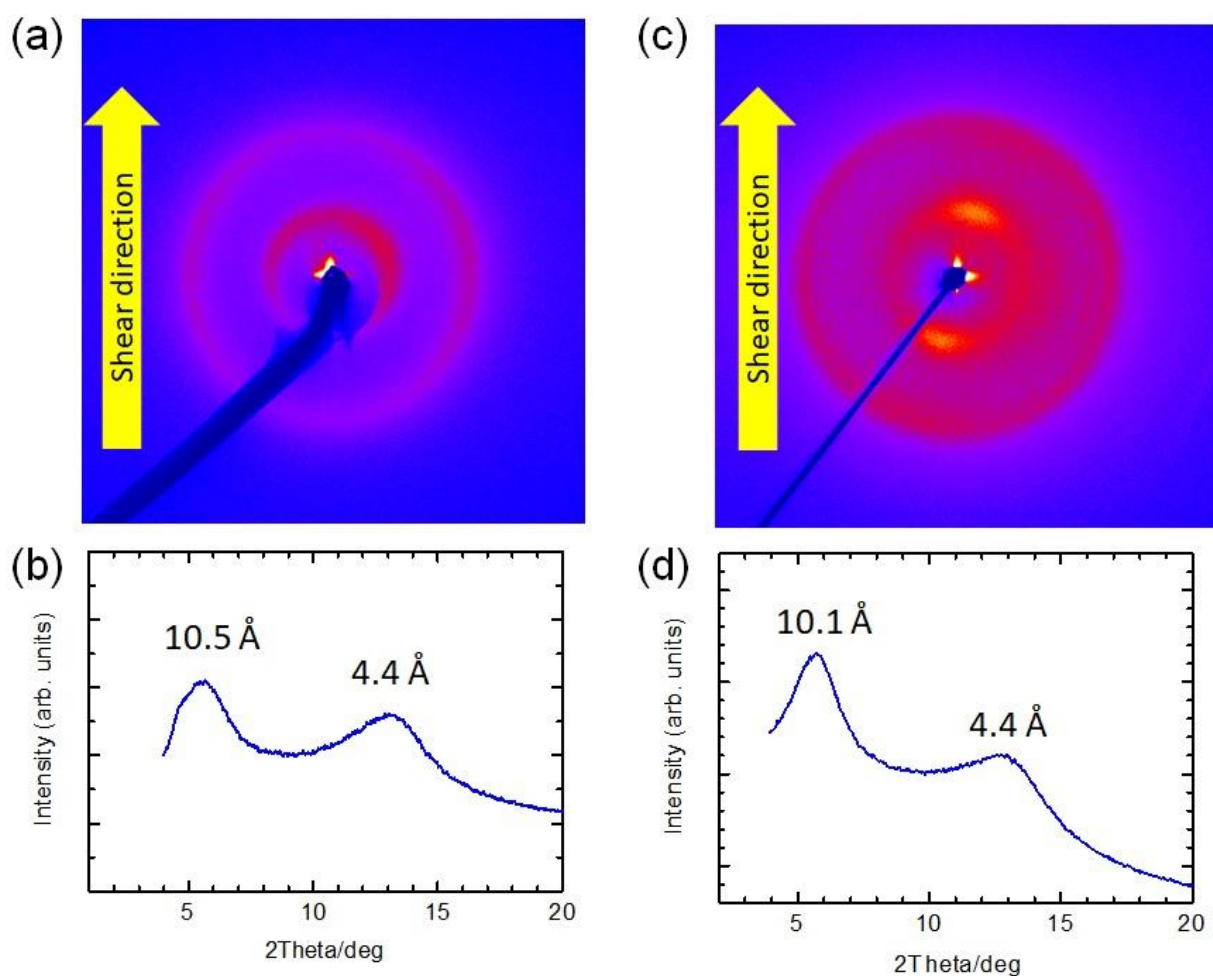


Figure 4. 熱アニーリング処理なしの PANI_HPC_ *m*-cresol の 2 次元 XRD パターン (a) および 1 次元 XRD プロファイル (鉛直方向) (b)。熱アニーリング処理ありの PANI_HPC_ *m*-cresol の 2 次元 XRD パターン (c) および 1 次元 XRD プロファイル (鉛直方向) (d)。

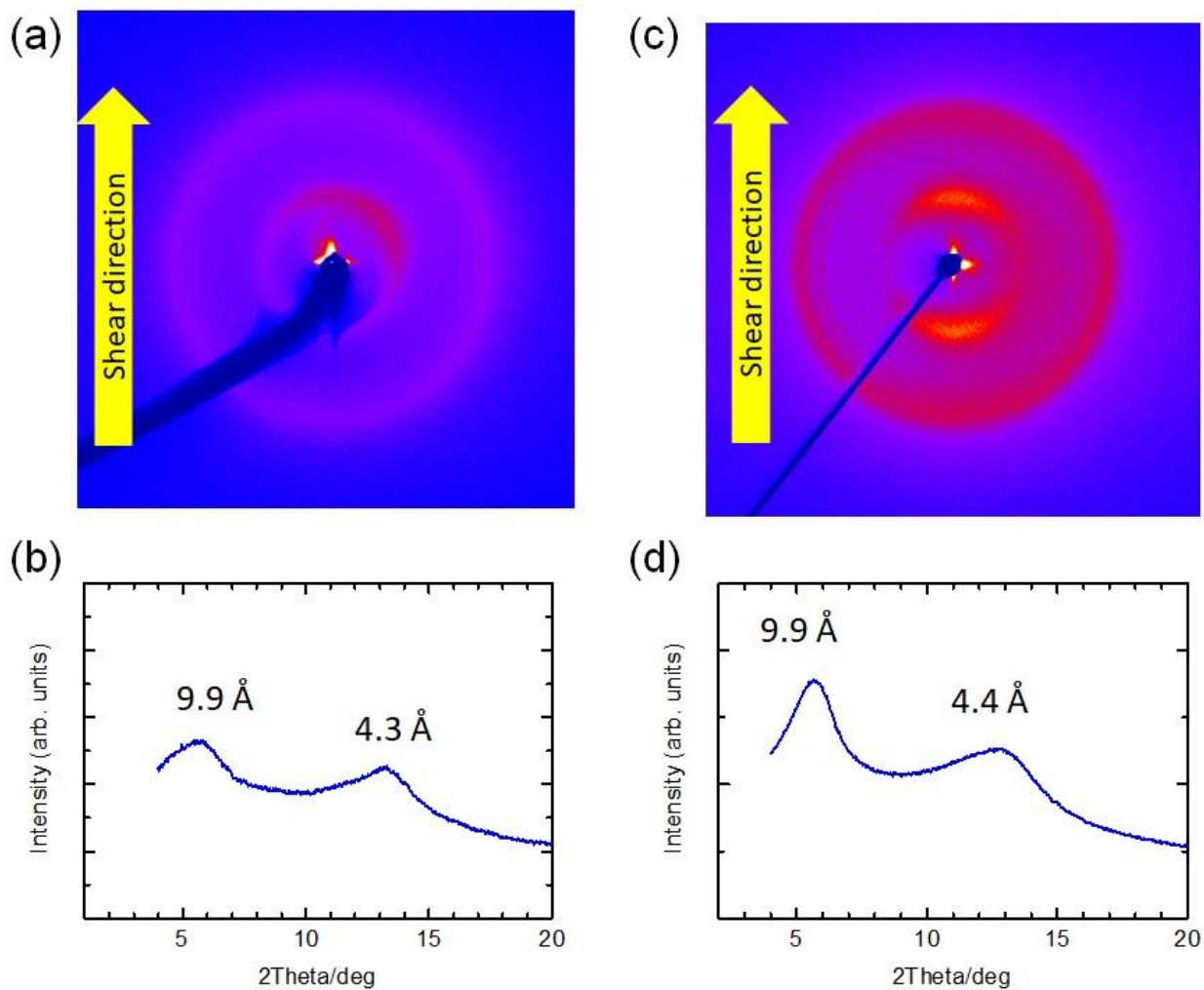


Figure 5. 熱アニーリング処理なしの PANI_HPC_DMF の 2 次元 XRD パターン (a) および 1 次元 XRD プロファイル (鉛直方向) (b)。熱アニーリング処理ありの PANI_HPC_DMF の 2 次元 XRD パターン (c) および 1 次元 XRD プロファイル (鉛直方向) (d)。

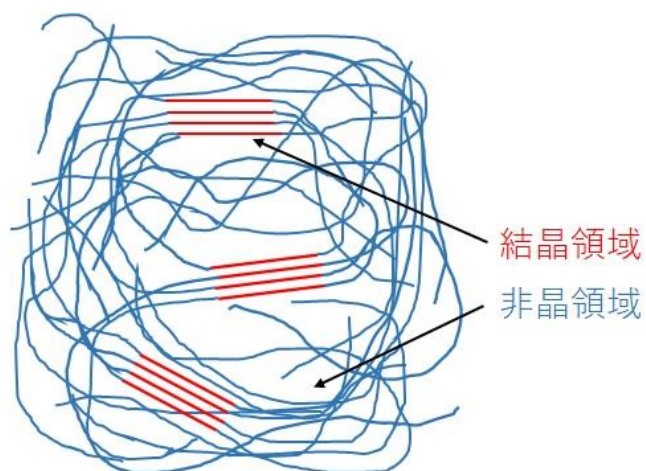


Figure 6. Hydroxypropyl cellulose の結晶領域および非結晶領域の模式図。

5.4. 結論

m-cresol を用いて 2 次ドーピングを行った PANI 溶液に hydroxypropyl cellulose を添加することで、溶液を液晶化した。液晶状態の溶液をガラス基板に塗布し、ずり応力をかけながら薄くのぼしてフィルム化させることでバンド構造が形成された。このバンド構造は室温で放置すると次第に消失してしまうが、熱アニーリング処理することでバンド構造を固定化することができた。バンド構造を固定化したフィルムの直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル測定および X 線回折測定からは、フィルムが配向していることが示された。

5.5. 参考文献

- (1) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Secondary Doping in Polyaniline. *Synth. Met.* **1995**, *69* (1), 85–92. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02374-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02374-8).
- (2) Min, Y.; Xia, Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Vapor Phase “Secondary Doping” of Polyaniline. *Synth. Met.* **1995**, *69* (1), 159–160. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02402-K](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02402-K).
- (3) Tigelaar, D. M.; Lee, W.; Bates, K. A.; Sapirigin, A.; Prigodin, V. N.; Cao, X.; Nafie, L. A.; Platz, M. S.; Epstein, A. J. Role of Solvent and Secondary Doping in Polyaniline Films Doped with Chiral Camphorsulfonic Acid: Preparation of a Chiral Metal. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (3), 1430–1438. <https://doi.org/10.1021/cm011567x>.
- (4) Ho, K.-S. Effect of Phenolic Based Polymeric Secondary Dopants on Polyaniline. *Synth. Met.* **2002**, *126* (2), 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00499-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00499-4).
- (5) Xie, H.-Q.; Ma, Y.-M.; Guo, J.-S. Secondary Doping Phenomena of Two Conductive Polyaniline Composites. *Synth. Met.* **2001**, *123* (1), 47–52. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00577-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00577-4).
- (6) Mantovani, G. L.; MacDiarmid, A. G.; Mattoso, L. H. C. Secondary Doping in Elastomeric Polyaniline Blends. *Synth. Met.* **1997**, *84* (1), 73–74. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(96\)03842-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(96)03842-8).
- (7) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. The Concept of Secondary Doping as Applied to Polyaniline. *Synth. Met.* **1994**, *65* (2), 103–116. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90171-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)90171-6).

第6章

総括

本博士論文全体を通して、液晶をテンプレートとして用いることで、導電性高分子のナノ/マイクロメートルスケールの微細構造の制御を試みた。

第2章では、酸化剤を用いた pyrrole のオリゴマー化と電解重合法を組み合わせた化学-電気化学的ダブルステップ重合を用いることで、コレステリック液晶中で無置換の pyrrole から光学活性を有する polypyrrole を合成した。通常、pyrrole のような非直線形状の無置換のモノマーは、液晶中で配向することが困難であるため、電解重合を行っても液晶の分子構造を転写することは難しい。そこで、電解重合前に、pyrrole を含む電解液に微量の酸化剤を添加して pyrrole オリゴマーとし、その後電解重合を行うことで液晶構造が転写されることが示された。オリゴマー化と電解重合を組み合わせた化学-電気化学的ダブルステップ重合を用いることで、pyrrole のようなシンプルな構造のモノマーでも液晶中電解重合により微細構造を作製できる可能性が示された。

第3章では、高分子系の液晶である hydroxypropyl cellulose を用いて 2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophene)-*alt*-fluorene (E-Flu), 1,3-di(2-thienyl)isothianaphthene (T-ITN), 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) の電解重合を行った。E-Flu および T-ITN モノマーを用いて HPC 液晶中で電解重合を行った場合は、ポリマーフィルム表面に指紋状模様が形成され、さらに、光学活性を有するポリマーフィルムが得られた。Davydov 分裂型の CD スペクトルから、高分子がらせん会合体を形成していることが示唆された。これは、重合の過程で HPC 液晶のらせん秩序がポリマーフィルムに転写された為である。また、電気化学的な酸化還元により、フィルムの色だけでなく、光学活性も可逆的に変化させることができた。

EDOT を用いて HPC 液晶中で電解重合を行った場合は、ポリマーフィルムの表面にドット状の凹凸構造体が形成された。この構造体のサイズは HPC 液晶の濃度に依存しており、HPC の濃度が高くなるにしたがって構造体の直径は小さくなる傾向があった。これは、ドット状の構造体がらせんピッチに影響しているからだと考えられる。また、表面に凹凸構造を有するフィルムが回折格子として機能することもわかり、回折光の角度は HPC 液晶の濃度に依存して変化した。また、電気化学的な酸化還元により回折光の強度を変化させることもできた。

第4章では、磁場配向させたコレステリック液晶中で 2,7-di(2-furyl)fluorene (F-Flu) の電解重合を行った。電解重合前にコレステリック液晶を磁場中におくことで、コレステリック液晶のらせん軸が一方方向に揃い、指紋状模様も一方方向に並んだ。その中で F-Flu の電解重合を行うことで、ポリマーフィルムに転写される指紋状模様も一方方向に並べることができた。さらに、指紋状模様が一方方向に揃ったことで、1次元回折格子として機能することが示された。

第5章では、*m*-cresol を用いて polyaniline の2次ドーピングを行い、そこに hydroxypropyl cellulose を添加して溶液を液晶化させることで、フィルムの配向化を試みた。その結果、バンド構造が形成され、さらに熱アニーリング処理を行って固定化することで、配向フィルムを作製することができた。

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご協力を得ました。ここに深く感謝致します。

後藤博正准教授からは研究の指針や助言、実験操作方法だけでなく、研究に対する姿勢や考え方等、多くのことを学びました。また、国内外の学会への参加や論文の執筆等、発表する機会を多く与えて下さりました。ここに心より感謝申し上げます。

木島正志教授、小林正美准教授、桑原純平准教授には副査をご担当して頂きました。ありがとうございました。

I am very grateful to Prof. Dr. David A. Weitz for kindly accepting me to his laboratory at Harvard University to study photopolymerization and microfluidics for 3 months.

物質・材料研究機構の二森茂樹様には超電導磁石を使用させて頂きました。ありがとうございました。

物質・材料研究機構の竹口雅樹様には走査型電子顕微鏡を使用させて頂きました。ありがとうございました。

高エネルギー加速器研究機構の熊井玲児様には X 線回折装置を使用させて頂きました。ありがとうございました。

株式会社デンソーの佐藤敬様とは共同研究において研究に関するディスカッションをし、また多くの助言も頂きました。ありがとうございました。

I appreciate Dr. Kiebooms for everything. Dr. Kiebooms spent our laboratory during summer and taught me about column chromatography and its analysis. And he also gave a lot of advices about my research.

後藤研究室で出会った全ての研究室メンバー、川島裕嗣さん、董九超さん、王傲寒さん、秦志勇さん、松村篤さん、工藤友紀さん、貝塚勇氣さん、林宏紀さん、城智晃さん、沈皓月さん、伊藤智徳さん、上野直子さん、菊池亮介君、山辺康平君、伊藤蒨杏君、大瀧雅士君、廣川翔大君、米原卓哉君、駒場京花さん、大高生君、谷津晃子さん、宮下椋君に心から感謝致します。また、Weitz 研究室でメンターとして研究を支えてくださった Dr. Joerg Werner、Mr. Deveney Brendan にも感謝致します。

分析部門の方々には様々な装置の使い方とデータの解析等を教えて頂きました。ありがとうございました。

最後に、私の大学での生活を支えてくれた家族、友人、親戚、知人に心より感謝します。