

氏名	江口直人
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第9383号
学位授与年月日	令和2年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	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

主査	筑波大学准教授	博士(工学)	後藤博正
副査	筑波大学教授	理学博士	木島正志
副査	筑波大学准教授	工学博士	小林正美
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	桑原純平

## 論文の要旨

審査対象論文は、光学活性共役系高分子の合成と性質に関する問題に、電気化学的合成と光学的性質の観点から、検討を行ったものである。

第1章では研究背景について述べている。導電性高分子を用いて有機デバイス等を作製する際、導電性高分子の特性を引き出すためには導電性高分子の分子設計に加えて、ナノマイクロスケールの微細構造の制御も非常に重要であることが論じられている。特に、コレステリック液晶を用いて導電性高分子にらせん秩序を転写することで、キロプティカル特性や、光回折機能の付与が可能であることについて述べられている。

第2章では化学-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作製の作製について論じられている。液晶中電解重合の場合、液晶の分子秩序を転写するかどうかはモノマーの形状に依存していると考えられている。特に、液晶の分子構造に似た分子構造のモノマーが液晶構造を転写しやすい傾向がある。これは、モノマーが液晶に溶解している段階で、モノマーが液晶分子の向きに沿って並ぶ必要があるためである。導電性高分子の一種である polypyrrole (PPy) は化学的および熱安定性が高く、比較的低い酸化電位をもつため、低電位で重合を行うことが可能である。また、膜成形性にも優れ、水中でも重合が進行することから電池や化学センサーなどへの応用が期待されている材料である。液晶中電解重合法を用いて polypyrrole の微細構造を制御することができれば、新たな電気-光学デバイス等への応用が期待できる。しかし、モノマーである pyrrole は 5 員環の構造をしてお

り使用した液晶の構造との類似性が低い。そのため、pyrrole をモノマーとして液晶中電解重合を行っても、液晶の構造は転写されにくい。

そこで江口氏は pyrrole を用いて電解重合を行う際に、少量の酸化剤を添加してオリゴマーにし、液晶分子の構造を転写しやすい構造にした後に電解重合を行うことで PPy への液晶構造の転写を行っている。

第三章では Hydroxypropyl cellulose をテンプレートとして用いた液晶中電解重合法について論じている。Hydroxypropyl cellulose (HPC) は天然に豊富に存在するセルロースの誘導体であり、低環境負荷で低コストの材料である。HPC の特徴として、水や有機溶媒に任意の濃度で溶解させることで液晶性を示す濃度依存型の液晶であり、特に高濃度ではコレステリック液晶となることが挙げられる。このことから、近年ではキラル材料を作成する際のキラルテンプレートとして注目されている。しかし、この HPC 液晶を電解重合法のテンプレートとして用いた研究例はほとんどない。もし、液晶中電解重合法で一般的に使用している液晶材料と比べて安価な HPC 液晶を用いて、従来のように電解重合法により導電性高分子の微細構造を作製することができれば、学術的および工業的に非常に意義深い。また、HPC 液晶は粘性の非常に高い高分子液晶であるため構造欠陥が生じにくいと考えられる。このことから江口氏は HPC 液晶をテンプレートとして電解重合した場合の導電性高分子の微細構造および光学的性質について調べている。その結果、HPC 液晶中で合成した場合、二通りの微細構造が形成されることを明らかにしている。一つはコレステリック液晶の指紋状模様が転写された構造で、もう一つは凹凸状の構造である。さらに Hydroxypropyl cellulose の指紋状模様の転写とそれに由来する光学活性の可逆的スイッチング機能について論じている。まず、HPC を *N,N*-dimethylformamide (DMF) に溶解させ、コレステリック相を示す液晶を調製している。この HPC 液晶に 2,7-di(2-furyl)fluorene (E-Flu) 及び 2,7-di(2-furyl)fluorene (T-ITN) モノマーを添加し、電解重合を行っている。HPC 液晶中で合成した各ポリマーフィルムの偏光顕微鏡観察から、使用した HPC 液晶に由来すると考えられる指紋状模様を確認している。また、電気化学的な酸化・還元によってポリマーの色が変化するエレクトロクロミック特性を確認している。さらに、使用したモノマーはアキラルであったが、HPC 液晶中で作製したポリマーフィルムは光学活性を示したことを明らかにしている。これは、電解重合の過程でポリマーが HPC 液晶のらせん構造を転写しながら成長したからであると論じている。この光学活性は、電気化学的な酸化・還元により可逆的にスイッチングすることが可能であることを確かめている。次に、Hydroxypropyl cellulose 中での電解重合法による凹凸構造体の作製と回折格子機能について論じている。まず、HPC 液晶中で poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) を電解重合法により合成している。この場合、指紋状模様は表面には観察されず、代わりに凹凸構造体が形成されていることを観察し、高さは約 260 nm、直径は約 1.2  $\mu\text{m}$  の半球状であることを確認している。構造体の大きさは、電解液として使用する液晶の HPC の濃度と相関があり、HPC の濃度が大きくなるにつれて凹凸構造体の大きさは小さくなることを論じている。このような凹凸構造体は、HPC のコレステリック液晶がもつ周期的な構造によって形成されていることを、時間を変化させながら観察した表面の原子間力顕微鏡観察から示している。さらに、表面に凹凸構造を有していることから、回折格子としての機能を確認している。回折光の角度は凹凸構造体の大きさに依存するため、液晶の濃度を調整することで任意の回折角度に調整することが可能であることを示している。電解重合法によりこのような構造を作製した例はこれまでになく、導電性高分子の微細構造制御として新たな手法を提案している。

第4章では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を行っている。磁気異方性がある分子の場合、磁場中では磁場の方向に対して平行もしくは垂直方向に向く。棒状の液晶分子も、磁気異方性がある場合は磁場を用いることで配向させることが可能である。特に、コレステリック液晶を磁場中においた場合、らせん軸が一方向に並ぶことによって、コレステリック液晶に由来する指紋状模様も一方向に並ぶ。これにより液晶分子が電場や磁場などの外場に対して素早く応答し、間接的、非機械的に制御でき、次世代の回折格子として期待できる。このような、磁場に対して容易に一方向に並ぶコレステリック液晶の性質を利用して、磁場配向コレステリック液晶を液晶中電解重合法のテンプレートとして用いることを行っている。

第5章では *m*-cresol を用いて 2 次ドーピングを行った polyaniline 溶液に、hydroxypropyl cellulose を添加することで溶液を液晶化させている。続いて、溶液をガラス基板に薄く伸ばし、ずり応力を印加して配向フィルムを作製している。作製したフィルムに関して、各種光学測定を行い、配向度を評価している。

第6章では博士論文全体の総括とまとめが述べられている。

#### [批評]

化学-電気化学的ダブルステップ重合法を用いた電気-キロプロティカル効果を示すポリピロールフィルムの作製を世界で初めて行っている。ここでテンプレートとして用いる電解液にはコレステリック液晶を用いている。一量体の pyrrole では転写されなかったコレステリック液晶構造が、少量の酸化剤を添加した場合は構造の転写が行われたことを偏光顕微鏡観察から明らかにしている。また、円二色性スペクトル測定からは、らせん構造の転写に由来すると思われる光学活性の発現も確認し、電気化学的な酸化・還元によりスイッチングを行っている。化学重合と電解重合を組み合わせた方法を用いることで、シンプルな化学構造である pyrrole の場合でも液晶中電解重合により液晶構造を転写し、微細構造の作製を行えることを示し、液晶中でのダブルステップ重合法で従来困難であった種類のモノマーの液晶転写重合を可能としている。また HPC 液晶をテンプレートとして電解重合した場合の導電性高分子の微細構造および光学的性質について調べ、HPC 液晶中で合成した場合、コレステリック液晶の指紋状模様が転写された構造と凹凸状の構造の生じることを示している。磁場配向させたコレステリック液晶中で導電性高分子を合成することにより、一次元の回折格子フィルムの作製を行っている。得られたポリマーフィルムの偏光顕微鏡観察からは、印加する磁場の強さに応じて配向の状態が変化する様子を確認している。さらに作製した高分子フィルムに光を入射すると一方向のみに光を回折することを明らかにしている。次に、*m*-cresol を用いて 2 次ドーピングを行った polyaniline 溶液に、hydroxypropyl cellulose を添加することで溶液を液晶化させている。続いて、溶液をガラス基板に薄く伸ばし、ずり応力を印加して作成した配向フィルムの各種光学測定を行い、配向度を評価している。

以上のように、液晶の特徴を生かした高分子型回折格子の開発を行い、光学的・構造的に特徴をもつ材料を作成した。ダブルステップ重合法やキラル高分子/共役系高分子複合体の合成とこの光回折現象を論じたことはいずれも世界的に類のない研究である。学術的に優れた論文であり、本内容は高分子化学および材料工学における新しい技術に展開する可能性がある。

〔最終試験結果〕

令和2年2月12日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。