

常温液状共役高分子のエレクトレット応用

中西尚志^{1,2}

1) 物質・材料研究機構ナノアーキテクトニクス材料研究センター、2) 北海道大学大学院生命科学院ソフトマター専攻

[305-0044] つくば市並木 1-1

グループリーダー、博士 (工学)

専門は π 共役分子・高分子材料、液体化学、分子組織学

NAKANISHI.Takashi@nims.go.jp

https://www.nims.go.jp/func_mol_g/

剛直な π 共役高分子の主鎖骨格に柔軟で嵩高く、絶縁性の分岐型アルキル鎖を導入する分子設計戦略では、常温液状の共役高分子を創成できる。ここでは、液状化された共役高分子の粘弾性、相分離制御、及び光電子機能、特に帯電処理により注入される静電荷イオン種を安定に保持したエレクトレットとしての応用開発事例を中心に概説する。

1. はじめに

ヘルスケア、ロボティクス分野の近年の発展は目覚ましい。軽量、柔軟・伸縮性に富み、無給発電できるセンサやアクチュエータ素子と IoT の無線技術との組み合わせが、遠隔医療や理学療法、スポーツ医学分野の発展を顕著に加速させている¹⁾。伸縮性電子素子用の基材として、 π 共役高分子系半導体も有力な材料として研究が盛んに実施されている²⁾。ここでの材料設計で意識すべきは、 π 共役高分子間の相互作用は十分に保った状態で半導体性を維持しながら、材料を柔らかくすることである。これまでに取られてきた π 共役高分子の柔軟化方法には以下の報告例がある。①エラストマーセグメントとの共重合体化^{3),4)}、②柔軟かな他のポリマーマトリックスとの混合⁵⁾、③共役高分子ユニット間への柔軟性スペーサー導入^{3),6)}、および④リオロゲル化⁷⁾。しかしながら、これらの方法で得られた柔軟性を付与された π 共役高分子材料では、材料元来の優れた光電子特性をそのまま保持することは難しく、柔軟性・自由変形性と導電・半導体性は二律背反関係となってしまう^{8),9)}。

2. 節で紹介する π 共役高分子の柔軟・液状化は、 π 共役分子(= π 共役高分子におけるモノマー部位)の常温液状化において有効な手法として近年着目されている分子設計戦略が応用されている。具体的には、 π 共役分子を囲う様に柔軟で嵩高い分岐型アルキル鎖を結合することで、これまでにフラーレン¹⁰⁾、ジスチリルベンゼン¹¹⁾、アントラセン^{12),13)}、ピレン^{14),15)}、ナフタレン¹⁶⁾、カルバゾール¹⁷⁾、テトラフェニルエテン¹⁸⁾、*N*-ヘテロアセン¹⁹⁾、フタロシアニン²⁰⁾、ポルフィリン²¹⁾等の π 共役分子が常温液状化さ

れている。本稿では、分岐型アルキル鎖の導入による π 共役高分子の常温液状化、液状化された共役高分子の粘弾性並びに相分離制御、機能面においては光電子機能制御に加え、特に帯電処理により注入される静電荷イオン種を安定に保持したエレクトレットとしての最近の研究展開を概説する。

2. 共役高分子の常温液状化と粘弾性制御

π 共役高分子への分岐型アルキル鎖の導入は、これまで溶解度の向上および薄膜配向制御²²⁾の観点での利用は知られていたが、常温液状化に関する取組は盲点であった。柔軟で低融点の分岐型アルキル鎖は、 π 共役高分子の分子内溶媒、いわゆる可塑剤と見立てることができ、分子設計次第で π 共役高分子を常温液状化へと導くことができる。先ず始めに、縮環構造で剛直なポリフルオレンへの分岐型アルキル鎖の導入による常温液状化例を紹介する。ここで用いた Guerbet 型分岐アルキル鎖は 2-ヘキシルデシル (2-C₆C₁₀) 鎖であり、フルオレンの 9 位に 2 本導入した 9,9-ジ (2-C₆C₁₀) フルオレンを重合 (1) することで、貯蔵弾性率 (G') が $\sim 10^4$ Pa の常温液体として得られている (図 1a)²³⁾。また、9,9-ジ (2-C₆C₁₀) フルオレンと 9,9-ジ (*n*-オクチル) フルオレンを共重合 (2) した場合は、 G' が約 20 倍の青色発光エラストマー (約 800% の延伸性) となる (図 1b)。2 は 1 と比較して、ポリフルオレンの π 共役部位に対するアルキル鎖の占める割合が減少しており、 π 共役主鎖間の相互作用が一部働き、エラストマー様の挙動が生じている。同様に、共重合する π 共役部位をチオフェン (3)、ベンゾチアジアゾール (4) とした場合も π 共役エラストマーとなり、それぞれ黄色と赤色に発光する (図 1c)²³⁾。

一方、 π 共役主鎖骨格 (アクセプター性、赤色発光) を固定し、導入する分岐型アルキル側鎖の鎖長のみを 2-C₂C₆ (5)、2-C₄C₈ (6)、2-C₆C₁₀ (7)、2-C₈C₁₂ (8) と変えた場合、ガラス状 ($G' \sim 10^8$ Pa) の 5 から、エラストマー性の 6 と 7、液状 ($G' \sim 10^3$ Pa)

の8まで実に5桁もの弾性率の違いが生じている(図2a)²⁴⁾。興味深いことに、弾性率が大きく変化しても、5~8は全てほぼ同じ赤色発光の色調を示している(図2b)。

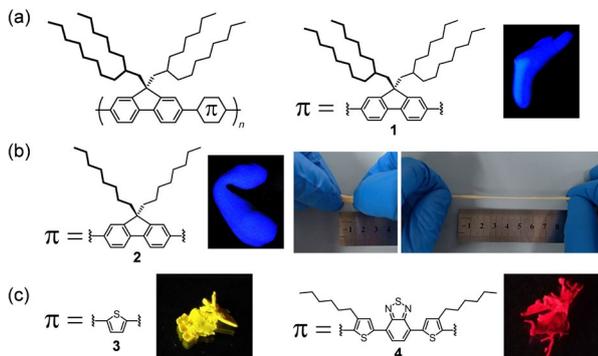


図1 分岐型アルキル鎖導入π共役高分子(a; 1, b; 2および伸縮性, c; 3, 4)およびUV光照射下の写真。文献23)より許可を得て転載, 一部改変。

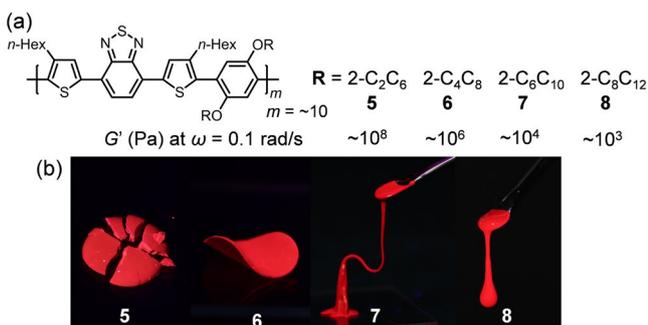


図2 分岐アルキル鎖長の異なるπ共役高分子(a; 5~8)と弾性率(G'), (b) UV光照射下の写真。文献24)より許可を得て転載, 一部改変。

3. 相分離制御: 可逆メカノクロミック蛍光

異種の高分子同士は基本的には非相溶であり、互いに混ざらない。π共役エラストマーである2~4においても混合溶液からキャストした状態では相分離する。例えば3と4の混合キャスト膜は相分離しており、黄色と赤色の発光が混ざった橙色発光となる。興味深いことに、この混合膜をスパチュラなどで機械的に擦ると、偏光顕微鏡の視野レベルでは相溶し、発光色も3の黄色から4の赤色に光励起エネルギー移動(FRET)した赤色発光を示している(図3a)²³⁾。この結果は、3と4の高分子鎖同士がナノメートルレベルに近接していることを示唆する。生じた相溶状態は過渡的であり、時間と共に自発的(熱的)に相分離状態に戻り、発光色も橙色に戻る。同様の実験を常温液状の1とエラストマー4の組合せで行うと、メカニカルな相溶状態から非相溶への戻りは約1時間程度だが、エラストマー同士の2と4では、系全体の弾性率が増加するため、非相溶への戻りに約1日要している(図3b)。この柔軟なπ共役高分子の自発相分離現象を介すメカ

ノクロミック発光制御²⁴⁾は、結晶・分子配向構造や立体配座の変化、化学反応による他のメカノクロミック発光機構^{25)~27)}とは全く異なるメカニズムになっている。今後は、摩擦検知や圧力センサなどへの応用が期待できる。

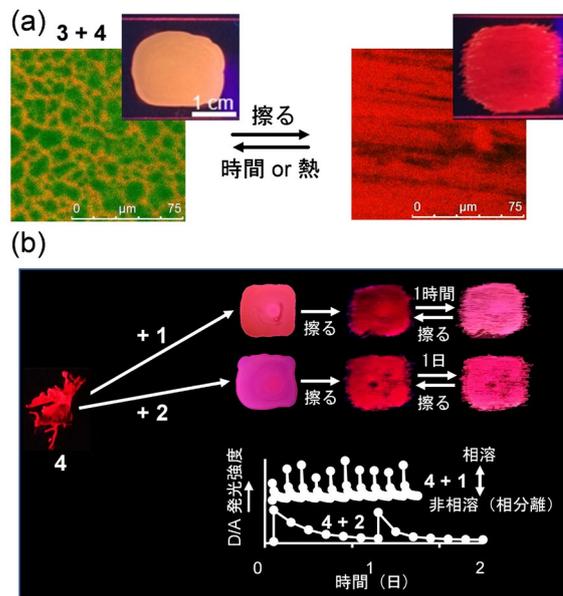


図3 相溶性制御によるメカノクロミック発光(a; 3+4, b; 4+1および4+2)。文献23)より許可を得て転載, 一部改変。

一方、π共役主鎖骨格を同じとする5~8は、弾性率に違いがあるが、互いに相溶できるため、赤色発光を保ったまま正確に弾性率を制御できる特徴(4.で後述)がある²⁴⁾。

4. エレクトレット振動発電素子応用

π共役高分子の主な機能物性は、発光、光導電性(半導体性; 電子・正孔キャリア輸送性)、光電変換などの光電子物性²⁸⁾であり、一般的にはπ共役部位が高配向、適切に相互作用している場合に高性能となる。絶縁性の分岐型アルキル鎖で被覆・隔離されたπ共役高分子の液体材料では、発光機能以外においては不利なことが容易に想像つく。この絶縁性のアルキル側鎖と隔離されたπ共役部位、さらに液体である特徴を活かした「液体エレクトレット」が近年注目を集めている。アルキルπ分子液体では、ポルフィリン液体²¹⁾とフラーレン液体²⁹⁾が、帯電処理により注入される静電荷イオン種(正; N_2^+ , O_2^+ , H_3O^+ 、負; HO^- , NO_x^- , CO_x^-)をπ共役部位周辺に安定に保持した液体エレクトレットとして振る舞うことが証明されている。従来エレクトレットは、固体の酸化物やフッ素系絶縁性ポリマー表面に静電荷を貯める、または双極子モーメントが自発的に揃った状態で偏った表面電荷が生じるとされている³⁰⁾。また、これら従来型のエレクトレットは、柔軟性、変形自由度が乏しく、伸縮性・

自由変形性のエレクトレット素子などへの応用には不向きである。帯電メカニズム、流動性の観点より、液体エレクトレットの特異性は際立っている^{21), 29)}。

正または負に帯電したエレクトレットを電極表面に配置した振動発電素子の静電誘導型発電メカニズムを簡単に説明する。エレクトレットと接触した電極並びに対峙する未修飾電極は、エレクトレットと反対の電荷が貯まる。外部からの振動・加圧などで電極間の距離が変わることで、誘導電荷が生じ、それがそのまま出力電圧として獲得できる(図4a)。

伸縮性エレクトレット素子の作製には、構成素材であるポリウレタン製フィルム(実際に医療現場で使用されている素材)の伸縮性と相性の良いエレクトレット材料が必要となる。フィルム化した**5**は柔軟性に乏しく、伸縮後に亀裂が生じる。一方、**8**は流動性が高いため、伸縮の繰り返して染み出しが起こってしまう。**5**と**8**は相溶性が良いため、同重量比で混合したフィルムはポリウレタンの伸縮に十分追従(約300%伸縮)でき、安定性も高い(図4b)。電極具材と共に組み上げた素子は、重さ約100 mg、厚み約100 μm と軽く且つ薄く、引っ張り、ねじり、折り曲げへの変形性に優れている(図4c)。同素子は、エレクトレット振動発電素子として、例えば50 Hz以下(33 Hz、17 Hz)の周期振動に対し、約 $\pm 0.5 \sim 1$ Vの出力電圧を示している(図4d)³¹⁾。人体運動で生じる振動数は数十 Hz以下であるため、同素子は人体皮膚など貼付型の振動や変位センサとして作動する可能性を秘めている。また、数ヶ月以上の素子寿命が確認されており、再充電を必要とせず、有害金属イオンなどを含む電池も不要であるため、生体・医療・ヘルスケア応用へ向けての期待値は極めて高い。

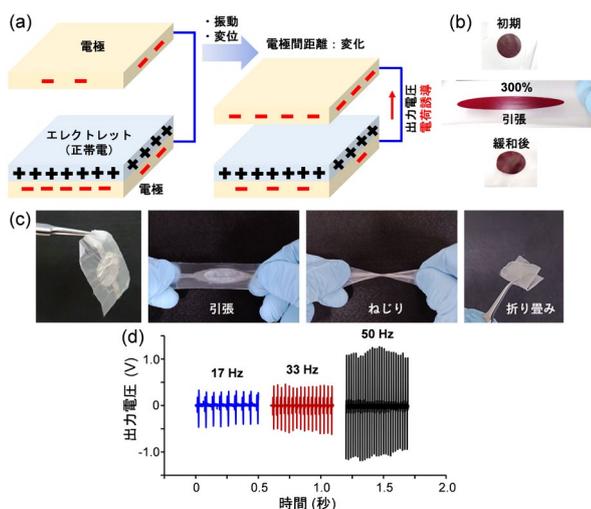


図4 (a) エレクトレット振動発電素子の発電機構, (b) ポリウレタン製フィルムに挟まれた**5**+**8**の混合フィルムの引張挙動, (c) 自由変形性振動発電素子, (d) 各周期振動に対する発電応答. 文献31)より許可を得て転載, 一部改変.

5. まとめ

π 共役高分子は一般的なビニル系高分子と比較して剛直性が高く、硬い素材である。 π 共役主鎖骨格間の配向、相互作用に由来する半導体特性を活かした薄膜または固体状でのエレクトロニクス応用が主に指向されている。本稿では敢えて π 共役高分子に可塑化と分子内溶媒機能を付与できる分岐型アルキル鎖を導入した常温液体(またはエラストマー)の創成技術に着眼し、得られた柔らかな π 共役高分子の粘弾性制御、相溶性制御(+メカノクロミック発光制御)、更には半導体性とは一線を画す新たな応用例として、エレクトレット機能に関して最新の研究例を中心に概説した。特にエレクトレットの研究例では、自由変形性の振動発電素子が達成されており、人体などに貼り付けて微弱な振動や変位を検知可能なセンサやIoT技術と融合させて遠隔医療等への応用が期待できる。エレクトレット機能としては、振動のアンテナ機構を有していることから、上記以外にも高周波数帯域の音波等に関連付けた応用への期待値も高く、常温液状 π 共役高分子の今後の研究展開から目が離せない。

文献

- 1) M. Wehner, *et al.*, *Nature*, **536**, 451 (2016)
- 2) T. Higashihara, *Polym. J.*, **53**, 1061 (2021)
- 3) J. Y. Oh, *et al.*, *Nature*, **539**, 411 (2016)
- 4) P. Baek, *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 8850 (2017)
- 5) J. Xu, *et al.*, *Science*, **355**, 59 (2017)
- 6) S. Savagatrup, *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 1623 (2016)
- 7) N. Adachi, *et al.*, *Polym. J.*, **41**, 132 (2009)
- 8) Y. Li, *et al.*, *Macromolecules*, **51**, 6352 (2018)
- 9) J. Onorato, *et al.*, *Polym. J.*, **49**, 41 (2017)
- 10) T. Michinobu, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10384 (2006)
- 11) X. Zheng, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **29**, e202203775 (2023)
- 12) S. S. Babu, *et al.*, *Nat. Commun.*, **4**, 1969 (2013)
- 13) P. Duan, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 19056 (2013)
- 14) F. Lu, *et al.*, *Sci. Rep.*, **7**, 3416 (2017)
- 15) M. Taki, *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 2142 (2017)
- 16) B. Narayan, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 2970 (2018)
- 17) S. Hirata, *et al.*, *Adv. Mater.*, **23**, 889 (2011)
- 18) T. Machida, *et al.*, *Chem. Commun.*, **53**, 2378 (2017)
- 19) Y. Sato, *et al.*, *Chem. Asian J.*, **13**, 2619 (2018)
- 20) A. Zielinska, *et al.*, *Chem. Asian J.*, **13**, 770 (2018)
- 21) A. Ghosh, *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 4210 (2019)
- 22) M. Nakano, *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1602893 (2017)
- 23) A. Shinohara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 9581 (2019)
- 24) Z. Guo, *et al.*, *Mater. Horiz.*, **7**, 1421 (2020)
- 25) Y. Sagara, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1520 (2007)
- 26) D. A. Davis, *et al.*, *Nature*, **459**, 68 (2009)
- 27) J. Li, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15925 (2014)
- 28) A. Saeki, *Polym. J.*, **52**, 1307 (2020)
- 29) R. K. Gupta, *et al.*, *Mater. Horiz.*, **10**, 3458 (2023)
- 30) Z. Guo, *et al.*, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **7**, 537 (2022)
- 31) A. Shinohara, *et al.*, *Polym. J.*, **55**, 529 (2023)

展望