T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	バイポーラ電気化学に基づく導電性高分子および材料表面の傾斜的機能化
Title(English)	Gradient Modification of Conducting Polymers and Material Surfaces Based on Bipolar Electrochemistry
著者(和文)	信田尚毅
Author(English)	Naoki Shida
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10188号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,冨田 育義,大坂 武男,福島 孝典,布施 新一郎,淵上 寿雄
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10188号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

【博士論文要約】

論文題目:

Gradient Modification of Conducting Polymers and Material Surfaces Based on Bipolar Electrochemistry

（バイポーラ電気化学に基づく導電性高分子および材料表面の傾斜的機能化）

著者名：信田　尚毅

代謝によるエネルギー生成や神経細胞の生長など、様々な生体内反応において濃度勾配が重要な役割を果たすことが知られている。このような化学物質の濃度や物理特性が、空間的に連続的に変化するように設計された材料は傾斜材料と呼ばれる。傾斜材料は、前述の生体内環境を人工的に作り出す生体模倣材料として利用されているだけではなく、その異方性を利用した吸着物質の自発移動の誘起、物性が連続的に変化していることを利用したハイスループットマテリアルなど、様々なアプリケーションが報告されている。

基板表面を傾斜的に機能化するために、これまでの研究の多くは基板の機械的な動きにより生じる時空間的な変化を表面に転写する方法を用いている。この手法は単純であるために広く受け入れられているが、特殊なセットアップを必要とし、また再現性に乏しいといった欠点を有し、より一般的な手法の開発が望まれる。本研究では、電場中に置かれた導体が誘起するバイポーラ電極を利用し、その表面に生じている電位勾配を制御可能な傾斜形状のテンプレートとして用いることで、多様で一般性の高い傾斜材料創製手法の開発を目指した。十分に大きな電場中に導体が置かれた場合、この導体を介した電子移動により導体の一方では酸化反応が、他方では還元反応が進行する。この状態をバイポーラ電極と呼ぶ。バイポーラ電極はワイヤレスかつ陽陰両極を有し、さらにその表面には外部電場の勾配に由来する電位勾配が生じている。この電位勾配は外部電場のチューニングによってその傾きを制御することができ、さらに絶縁性遮蔽物の利用による形状の制御も可能である。すなわち、バイポーラ電極上の電位勾配は電気的な外部入力により極めて簡便に再現性よく制御可能な電位勾配を発生させることができるため、傾斜材料の新規テンプレートとして大いに期待される。当研究室ではこれまでにバイポーラ電極を用いた導電性高分子膜の傾斜的ドーピング、および塩素化反応を報告し基礎的な利用可能性を示してきたが、本博士論文ではこれを発展させることを目的とし、様々な傾斜材料創出を検討した。

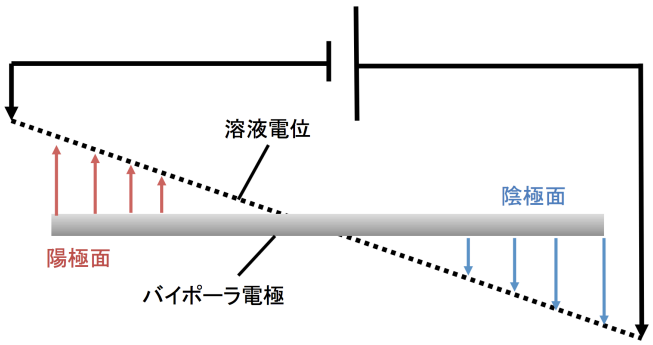

Figure 1. Schematic illustration of a bipolar electrode (BPE), driving electrodes and anodic/cathodic overpotential applied on the BPE.

第 1 章では、傾斜材料の応用とその創製方法、有機電気化学、高分子電解反応、バイポーラ電気化学についての概略し、本研究に至る流れを説明した。

第 2 章では、種々機能団の傾斜的化学修飾法の確立を目的とし、バイポーラ電極上でのエレクトロクリック反応を報告した。エレクトロクリック反応は、二価の銅の電解還元によって生じた一価の銅を触媒として利用するアジド–アルキン環化付加反応である。バイポーラ電解上でエレクトロクリック反応を行うために、アジド基を有するポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT-N_3)を ITO 透明電極上に製膜し、バイポーラ電極として使用した。支持電解質として硫酸銅(II)、電解液中にアルキンを共存させた（Figure 2）。例えばペルフルオロアルキル基を有するアルキンを使用することで、フッ素原子の特徴に由来する傾斜的撥水性表面を得ることに成功し、エネルギー分散型 X 線（EDX）解析を用いた PEDOT-N_3 膜上での局所的な元素分析により、陰極面において効率的なフッ素原子の導入が確認され、エレクトロクリック反応の進行が示唆された。他にも親水性基や色素の導入にも成功しており、本系を用いることで多彩な傾斜表面が作成可能であることを示した。

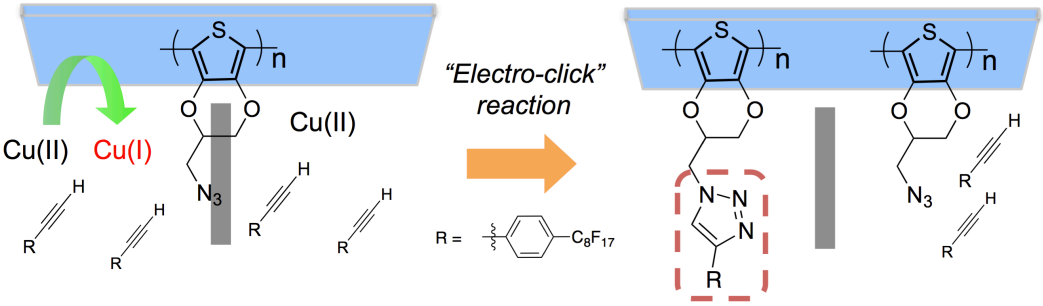

Figure 2. Schematic illustration of the Electro-click reaction on a BPE.

第３章では、バイポーラ電気化学に基づくエレクトログラフティングについて検討した。エレクトログラフティング法は電気化学的表面修飾法である。たとえばアリールジアゾニウム化合物の一電子還元反応により生成するアリールラジカルは、電極表面に共有結合を介して結合し、強固で多彩な表面修飾を非常に簡便に達成することができる。エレクトログラフティング法は一般に均一な電位が印加された電極を用いて検討されているが、電位勾配中での反応性が議論されたことはない。これは、得られる分子膜層が非常に薄く、修飾密度の空間的な変化を追跡する手法が限定されているためであると考えられる。そこで、修飾された分子膜層を表面開始重合の開始剤として用い、グラフトポリマーを合成することで表面修飾に関する情報を増幅させ、電位勾配中で生成する分子膜層の修飾挙動を追跡することとした。様々な電圧印加状態でバイポーラ電極を誘起し、電位勾配中でのアリールジアゾニウム化合物の電解還元により分子層の修飾を行った。これを重合開始剤に変換し、表面開始原子移動ラジカル重合の条件に供した。赤外分光分析、膜厚測定により、分子膜層の修飾がある電圧以上で飽和するという修飾挙動を確認した。これらは、分子膜層の直接観測では観察が困難であり、本研究を通して電位勾配中でのエレクトログラフティング法に関する新たな知見を得ることができた。

第４章では、バイポーラ電極表面で作成した一価銅触媒の濃度勾配を利用し、表面開始原子移動ラジカル重合（*e*ATRP）を行った。本系はバイポーラ電極と重合開始剤修飾基板から成るマイクロ空間を作成することで、バイポーラ電極上に生じた銅触媒の濃度勾配を効率的に転写することができる上に、バイポーラ電極化が困難である絶縁性基板表面の修飾が可能となる。*N*-イソプロピルアクリルアミド（NIPAM）をモノマーとした検討により、本系がリビング重合性を保持しつつ、傾斜ポリマーブラシを与えることが明らかとなった。ATRP において、重合速度は一価銅触媒と二価銅の濃度比で決定されるため、バイポーラ電極上に生じた電位勾配を転写して表面開始重合が傾斜形状を転写して進行したと考えられる。本系はバイポーラ電気化学に基づくため、電気化学反応系でありながら支持電解質がほとんど必要なく、このため反応メディアの許容性が高い。本系においては NIPAM のような親水性モノマーに限らず、疎水性モノマーの適用も成功しており、本系が様々な傾斜ポリマーブラシの作成に有用であることが示された。

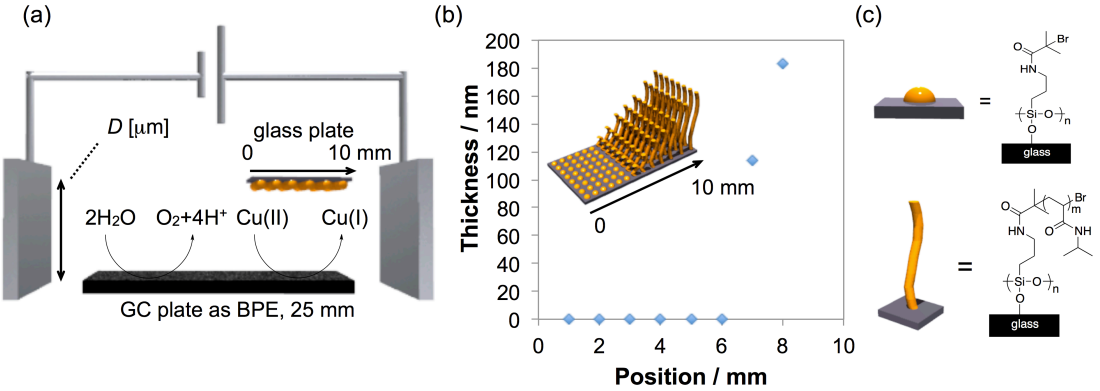

Figure 3. (a) Setup for *e*ATRP using a BPE. (b) Thickness profile of a resulting polymer brush and its schematic image. (c) Schematics for an ATRP-initiator and PNIPAM-brush.

第５章では、第４章にて報告した傾斜ポリマーブラシを利用し、Layer-by-layer 法に基づく傾斜高分子電解質薄膜の作成を行った。第４章に示した方法で得られたポリ（メタクリル酸ナトリウム）傾斜ポリマーブラシに、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）とポリ（スチレンスルホン酸）を交互積層させ、得られた薄膜の膜厚測定を行ったところ、下地となるポリマーブラシの膜厚が大きいほど交互積層による膜厚増加が大きくなることが明らかとなった。すなわち、傾斜ポリマーブラシをテンプレートとして、新たな傾斜形状を持つ高分子電解質薄膜が得られることを見出した。

第６章では、第２章、第４章でそれぞれ開発したバイポーラ電極上での触媒反応を利用し、バイポーラ電極上で電解発生した銅触媒を用いるパターニング技術の開発に取り組んだ。当研究室にて既に報告している遮へい板を用いたバイポーラパターニング技術を応用し、エレクトロクリック反応により色素分子の局所導入、*e*ATRP により PNIPAM ブラシの局所生長に成功した。いずれの系においても得られたパターンは遮へい板の円形を転写していた。さらに、用いた反応系について電場シミュレーションにより、実験的に得られたパターン形状と一致するような電場の形成が観測できた。

第７章では、本博士論文を総括した。