

〈一般研究課題〉 ナノ空間を活用した固体キャパシター材料の開発

助成研究者 名古屋大学 小山 剛史



## ナノ空間を活用した固体キャパシター材料の開発

小山 剛史  
(名古屋大学)

## Fabrication of Solid Capacitor Material Using Nanospace

Takeshi Koyama  
(Nagoya university)

### Abstract :

Films of single-walled carbon nanotubes were immersed in the liquid of 2,5-dibromothiophene at 185 °C by 25 days. After the immersion, the films were washed in ethanol to remove the 2,5-dibromothiophene molecules attached to the outside of single-walled carbon nanotubes. The generation of oligothiophenes and their cations was evaluated by measuring optical reflection spectra. The optical reflection spectrum of the 14-day-immersed film shows a striking change compared with that of the non-immersed film. The spectral shape indicates the generation of neutral and monovalent quarterthiophenes and carrier doping of single-walled carbon nanotubes. The spectrum of the 25-day-immersed film shows reflection peaks of neutral and monovalent sexithiophenes instead of the quarterthiophenes. The filling fractions of these oligothiophenes in single-walled carbon nanotubes and the fractions of monovalent oligothiophenes were estimated by Drude-Lorentz model fitting. In the 14-day-immersed film, the filling fractions of neutral and monovalent quarterthiophenes were 42% and 55%, respectively. The fraction of monovalent quarterthiophene was 57%. In the 25-day-immersed film, the filling fractions of neutral and monovalent sexithiophenes were 40% and 45%, respectively. The fraction of monovalent sexithiophene was 53%. These values are much larger than those in the previous study based on the vapor phase reaction.

## 1. はじめに

長寿高齢化・介護社会における医療の面から電子機器のウェアラブル化が求められており、その実現にはフレキシブルな薄膜蓄電素子が必要となります。また、IoT社会では任意のものに発電蓄電機構が備わっているとよく、フレキシブルな薄膜蓄電素子は高い汎用性をもちます。このようにフレキシブルかつ薄膜形状の蓄電材料を作製する科学技術は、今後の生活環境の良好な進展に向けて重要です。

カーボンナノチューブ(CNT)は任意の形状に製膜可能なフレキシブルさをもつ物質です。小山らは気相反応によって5,5"-ジブロモ-2,2':5',2"-ターチオフェン(以下、ジブロモターチオフェン)をCNTに内包し(図1(a))、熱縮合によってイオン化したジブロモセキシチオフェン(+1価)と臭化物イオンがCNTの内部に含まれる材料を作製し(図1(b)) [1]、その蓄電機能の可能性を提案しています[2]。より簡便に、かつ作製量のスケールアップを可能とするために、本研究では液相での作製方法の実現を目指します。具体的には常温常圧で液体である2,5-ジブロモチオフェン(以下、ジブロモチオフェン、図2)にCNT膜を液浸し、加熱によってCNT内のチオフェン縮合を起こすことを目的とします。

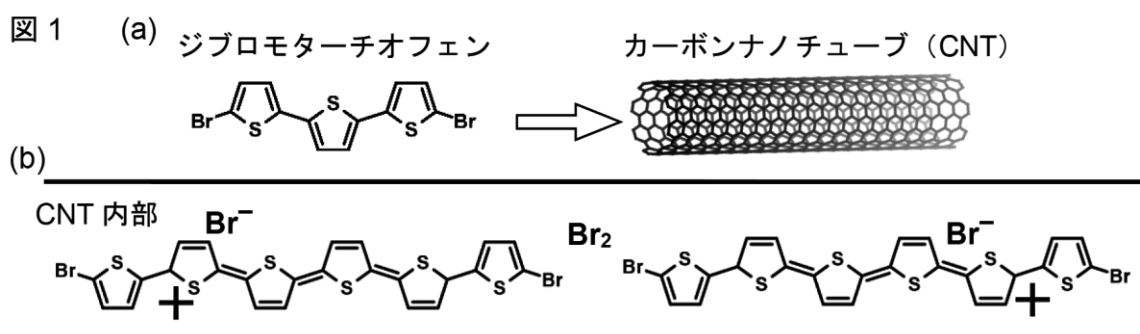
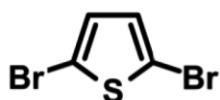


図2 ジブロモチオフェン



## 2. 試料および実験方法

ジブロモチオフェン液体(東京化成工業)、平均直径1.4nmの単層CNTのフィルム(名城ナノカーボン)、平均直径0.8nmの単層CNTの粉末(シグマアルドリッチ)、粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$ のグラファイトの粉末(富士フィルム和光純薬)を購入しました。ジブロモチオフェン液体とグラファイト粉末は購入したままで使用、単層CNTフィルムと粉末については大気中550°Cで90分間加熱して分子の入口を開けてから用いました。単層CNTフィルムと粉末、グラファイト粉末をそれぞれジブロモチオフェン液体に浸し、185°Cで10分間、14日間、25日間加熱しました。加熱後の物質をエタノールに浸し、周囲に付着したジブロモチオフェンを除去しました。試料評価を光反射スペクトル測定(エネルギー領域0.5-5.8eV)によって行いました。

### 3. 実験結果

主に平均直径1.4nmの単層CNTのフィルムについて結果を説明します。10分間加熱したフィルムの光反射スペクトルは、液浸前のフィルムと比べて、測定エネルギー領域の全体にわたり反射率は増加しましたが、ほぼ同じ形状を示しました。ジプロモチオフェンの電子遷移は4.5、6.2eV程度に位置し、6.2eVの遷移が強いです。この高エネルギーな強い遷移の影響によって測定エネルギー領域全体にわたって反射率が増加していると考えられます。チオフェンの縮合体であるオリゴチオフェンの電子遷移はより低エネルギーにあり、そのような遷移による反射ピークは現れていないことから、オリゴチオフェンは生成されていないことがわかります。したがって、10分間の加熱でジプロモチオフェンが単層CNTに導入されるものの、その縮合は起こらないことがわかりました。

14日間加熱したフィルムの光反射スペクトルは、液浸前のフィルムと比べて、測定エネルギー領域の全体にわたり反射率が増加するだけでなく、著しい形状の変化を示しました。単層CNTに由来する0.7eV、1.2eVの反射ピークが見られず、かわりに0.9eV、1.5eVに反射ピークが現れ、2.8eV付近に肩構造が現れ、低エネルギーに向かって反射率が增加する振る舞いが観測されました。イオン化したクアテルチオフェン(+1価)の電子遷移は1.0eV、1.7eVに位置するので[3]、0.9eV、1.5eVに反射ピークはこれらの生成を示唆します。つまり、クアテルチオフェンが生成され、一部は酸化されたことをこれらの反射ピークは示唆します。中性オリゴチオフェンの電子遷移がおよそ2.5eVから3.0eVに位置しており[3]、2.8eVの肩構造はクアテルチオフェンの生成を支持します。低エネルギーに向かって反射率が增加する振る舞いは、単層CNTの酸化により生成された自由キャリアによるドルーデ的応答と考えられます。この振る舞いは試料中に酸化剤が生じたことを支持します。クアテルチオフェンと単層CNTの酸化剤としてはたらく物質はジプロモチオフェンの縮合によって生じた臭素と考えられます。

25日間加熱したフィルムの光反射スペクトルはさらなる形状の変化を示しました。14日間加熱したフィルムで見られたイオン化したクアテルチオフェン(+1価)の反射ピークと比べて、低いエネルギー位置の0.8eVと1.4eVに反射ピークが現れました。2.8eV付近にあった肩構造についても低エネルギーシフトしたように2.6eV付近に観測されました。これらはより縮合が進んだオリゴチオフェンが生じたことを示しています。遷移エネルギー[3]から判断するとイオン化したセキシチオフェン(+1価)と中性セキシチオフェンが生じたことがわかります。

一方、平均直径0.8nmの単層CNTの粉末およびグラファイト粉末では、14日間加熱した試料の光反射スペクトルは加熱前のそれと同じでした。ジプロモチオフェンの大きさからすると、直径0.8nmの単層CNTの内部には入れません。これらの結果から、オリゴチオフェンの生成は適切な直径のCNTの内部で起こることがわかりました。

さて、平均直径1.4nmの単層CNTのフィルムにて生じたオリゴチオフェンのCNT内部空間に対する充填率とイオン化した分子の割合を得るために、光反射スペクトルのドルーデ・ローレンツモデル解析を行いました。14日間加熱したフィルムでは、中性クアテルチオフェンとクアテルチオフェン(+1価)の充填率はそれぞれ42%、55%でした。この比を用いてイオン化した分子の割合は57%と見積もられます。25日間加熱したフィルムでは、中性セキシチオフェンとセキシチオフェン(+1価)の充填率はそれぞれ40%、45%であり、イオン化した分子の割合は53%でした。一方、ジブ

ロモターチオフェンを用いて気相反応によって単層CNT内にセキシチオフェンを作製した場合には、充填率は35%、イオン化した分子の割合は7.5%程度でした[1]。本研究では、充填率およびイオン化した分子の割合が大幅に高められたことがわかります。この理由として、液相では反応系の容積を1/7にできたこと、前駆体をジプロモチオフェンとしてセキシチオフェンが合成されるまでに生じる臭素の数を5倍にできたことが挙げられます。

#### 4. まとめ

本研究では、ジプロモチオフェン液体にCNT膜を浸して加熱することによって、CNTの内部にチオフェン陽イオンとハロゲン陰イオンが含まれる材料の作製に成功しました。気相反応を用いた先行研究と比べて、充填率およびイオン化した分子の割合を大幅に高めることができました。本研究によって、液相での作製は簡便であるだけでなく、気相反応よりも優れていることが明らかになりました。

#### 謝辞

本研究は、藤崎慧、岸田英夫、各氏との共同研究です。ここに記して感謝を申し上げます。

#### 参考文献

- [1] Sasaki, M.; Koyama, T.; Kishida, H.; Asaka, K.; Saito, Y.; Yoshida, Y.; Saito, G. Facile Synthetic Route to Atomically Thin Conductive Wires from Single-Species Molecules in One-Dimensionally Confined Space: Doped Conjugated Polymers inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1702-1706.
- [2] 小山剛史, 佐々木淳, 岸田英夫, 吉田幸大, 齋藤軍治「複合材料とその製造方法」特許第6827655号(特願2016-011776、特開2017-132837)
- [3] Lin, C.; Endo, T.; Takase, M.; Iyoda, M.; Nishinaga, T. Structural, Optical, and Electronic Properties of a Series of 3, 4-Propylenedioxythiophene Oligomers in Neutral and Various Oxidation States. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11339-11350.