

ヘリカルグラファイト誕生

——花炭に学ぶヘリカルポリアセチレンからの構築

松下哲士・赤木和夫

京都大学大学院工学研究科



図1 花炭 (はなすみ)

ヨウ素ドーブしたヘリカルポリアセチレンを炭素化前駆体とする形態保持炭素化法を開発し、これにより前駆体であるヘリカルポリアセチレンのスパイラル形態がそのまま保持されたヘリカル炭素化合物およびヘリカルグラファイトを創成した。

花炭に学ぶ

茶の湯において古来より飾り物として用いられている花炭^{はなすみ} (「はなすみ」ともいう)は、木の実、植物の葉や根、果物、野菜、花などが素材そのままの形で炭化した炭の一種であり、飾り炭とも呼ばれ、およそ500年もの歴史がある(図1)。

花炭は、燃焼が起こらぬよう、素材を半ば密閉した状態で加熱してつくられる。酸素を遮断した状態で木材や竹などの炭素化合物を主成分とする素材を加熱すると、最初に内部の水分や気化しやすい物質が系外にでて、次に内部のフェノー

まつした・さとし ● 京都大学大学院工学研究科助教、2010年京都大学大学院工学研究科博士課程修了、＜研究テーマ＞不斉液晶場での共役ポリマーの合成、機能性高分子を前駆体とする炭素材料の創成

あかぎ・かずお ● 京都大学大学院工学研究科教授、1980年京都大学大学院工学研究科博士課程修了、＜研究テーマ＞導電性、液晶性、発光性を有する共役系高分子および、らせん状機能高分子の合成と性質解析

ルやリグニンなどの物質が熱化学反応により気体や細かい粒子となって系外にでる。こうして炭素化合物が分解したのち、揮発性の低い固体の炭素分が残る。この炭化という過程により、木炭や竹炭が得られる。素材として花や木の実を用いて炭化を行うと、素材の造形美を残したままの炭が得られる。これが花炭である。黒く美しい花炭は、酸素の供給を遮断した不完全な燃焼により得られたものである。換言すれば、花などの造形美をもつ炭を得ようとすれば、脆い炭に彫刻の要領で手を加えるよりも、花そのものを素材として炭化すればよいことになる。

ポリアセチレンからグラファイトへ

炭素の利用価値は飾り物、宝石、顔料、燃料、電気・電子材料に至るまで多岐にわたる。炭素材料は軽量でさまざまな性能・機能をもつため、あらゆる産業分野で利用されている。なかでも炭素繊維は日本発の技術であり、世界市場に占める日本企業製品のシェアの高さは特筆すべきものがある。また、すべての炭素原子位置が規定できるフラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンは、次世代のナノテクノロジーや有機分子エレクトロニクスの中核的素材として、基礎および応用の双方から研究されている。

二次元導電体であるグラファイト(黒鉛、石墨)も、炭素の同素体の一つである。グラフェンがc軸方向に積層した構造をもち、その六員環ネットワーク上にまんべんなくπ電子が存在するため、導電性を示す。空気安定性や力学強度に優れており、熱力学的にも化学的にも安定な炭素材料であるが、不溶不融のため、ナノレベルで構造を制御したり、特異な形態を与えることは難しい。

一方、導電性有機材料の一つである共役ポリマーは、単結

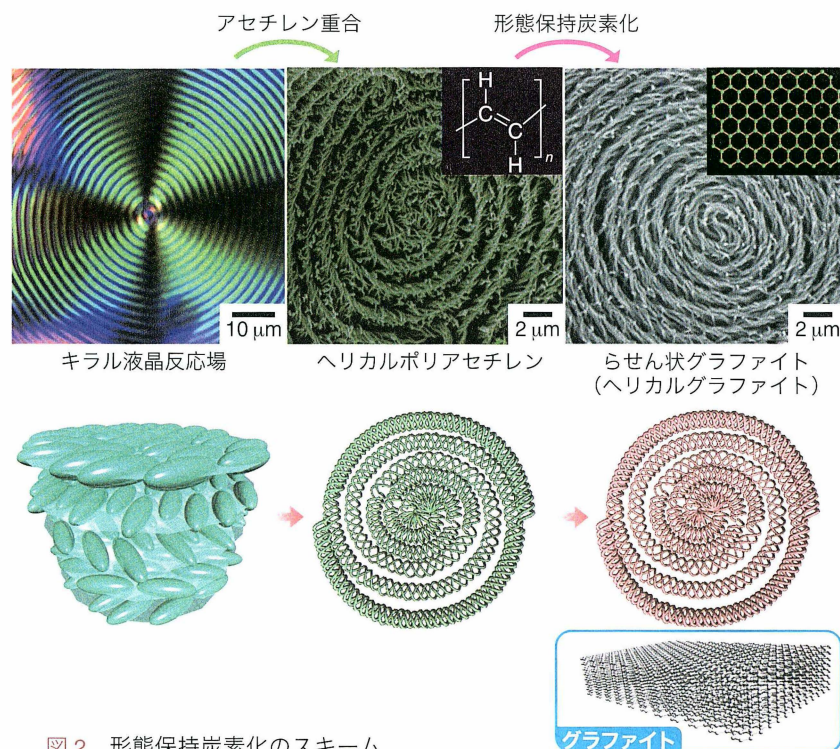


図2 形態保持炭素化のスキーム

キラルネマチック液晶反応場（左，偏光顕微鏡写真）で合成したヘリカルポリアセチレン（中央，走査型電子顕微鏡写真）を前駆体として，これをヨウ素ドーピングしたあと加熱炭素化処理を行い，スパイラル形態をもつらせん状グラファイト（右，走査型電子顕微鏡写真）を調製する。

合と二重結合ないし三重結合が交互に並んだ主鎖上に比較的動きやすい π 電子が存在するため，さまざまな電気・電子および光機能を示す。白川らによるポリアセチレンフィルムの合成（1974年）¹⁾と化学ドーピングによる導電性の発現（1977年）²⁾を契機として，今日までにきわめて多彩な共役ポリマーが開発されてきた。電子受容体（アクセプター）や電子供与体（ドナー）を用いたドーピングにより，主鎖上の電子を引き抜いたり，余分に与えたりすることによって，正あるいは負の電荷を帯びた電荷担体（正孔あるいは電子：キャリア）が生じ，これが電気を通す役割を演じる。そのため，共役ポリマーは導電性高分子とも呼ばれる。現在，共役ポリマーは本質的なキャリア輸送材料として広範な分野にわたり適用

できるため，帯電防止フィルムやコンデンサーなどの用途に加えて，発光材料や半導体材料に向けた基礎および応用研究が活発に展開されている³⁾。とくに，ポリマー発光ダイオードや有機トランジスタ，有機太陽電池の研究動向とその進展状況が注目されている。

ポリアセチレンは最も単純かつ代表的な脂肪族共役ポリマーであり，その主鎖間に働く強いファンデルワールス力から，フィブリルと呼ばれる結晶性微細ファイバーを形成する⁴⁾。そのファイバーの径はおよそ100 nmであり，ヨウ素ドーピングにより銅に匹敵する高い導電性を示す。しかし既存の合成法では無秩序に配向したフィブリルを形成するにとどまり，さらなる高次構造の形成は困難である。

有機化合物でありながら，これまで金属に特有とされてきた性質や物性をもつ物質を「合成金属」と呼び⁵⁾，その代表が，ポリアセチレンやグラファイトである。共役ポリマーはグラファイトと密接に関係しており，その構造をグラファイト単層であるグラフェン上に描くことができる。

ヘリカルポリアセチレンを炭素化する

近年，筆者らはキラルネマチック液晶を溶媒とする不斉反応場を構築し，そこでアセチレン重合を行い，ポリアセチレン鎖と，それらの束であるフィブリルが階層性らせん構造を形成しているヘリカルポリアセチレンを合成した（図2）^{6,7)}。液晶分子は棒状ないし円盤状をしており，分子の配列によって，スメクチック液晶，ネマチック液晶，キラルネマチック液晶に大別される。キラルネマチック液晶は，棒状の分子が自発的に一方向を向いたネマチック液晶に，微量の光学活性体をキラルドーパントとして添加することで調製される。最近では，キラルネマチック液晶を溶媒とする電解重合や化学重合により，ポリアセチレンのみならず，らせん状形態や誘起キラリティーをもつ芳香族共役ポリマーも合成されている^{8~10)}。不斉液晶反応場は汎用性に富み，非共役ポリマーや有機化学反応におけるキラル制御にも応用できると期待される。

不斉液晶反応場で合成したヘリカルポリアセチレンは，らせん構造と高い導電性をもつため，ソレノイド磁性が誘起することも予想され，ナノレベルでの電磁石と呼べるべき分子

用語解説

ドーブまたはドーピング

物質中に微量の不純物（ドーパント）を化学的に添加することにより，導電性に必要なキャリアの数を増やすこと。キャリアは正電荷と負電荷の場合があるため，ドーパントとしてはヨウ素のような電子受容体（アクセプター）と，アルカリ金属のような電子供与体（ドナー）がある。

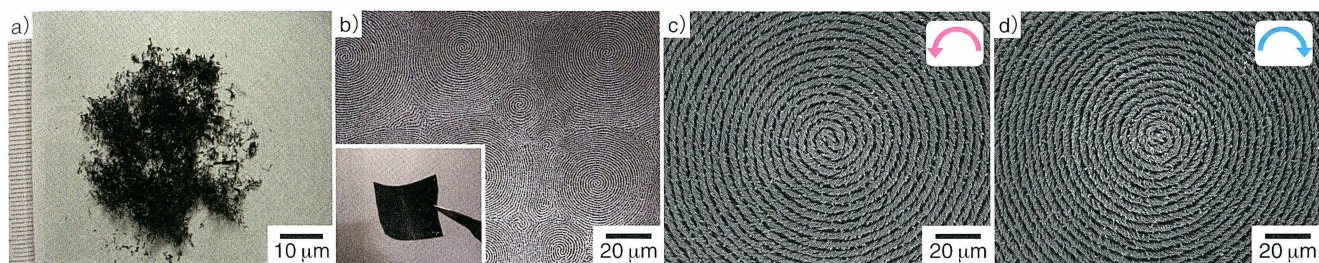


図3 ポリアセチレンフィルムの熱処理

a) 未ドーブのポリアセチレンフィルムの 800 °C 処理により得られる無定形の炭素化合物, b) ヨウ素ドーブしたヘリカルポリアセチレンフィルムの 800 °C 処理により得られる炭素フィルム (左下挿入写真) とその走査型電子顕微鏡像, c) 左巻きのらせん状炭素材料, d) 右巻きのらせん状炭素材料.

ソレノイドとして期待されている. しかし, その空気安定性は, 初期のポリアセチレンに比べれば格段に向上しているとはいえ, 耐熱性ポリマーやグラファイトなどの炭素材料と比べると十分とはいえない. そこで, ヘリカルポリアセチレンのヘリシティがそのまま保持された炭素化合物ができれば, そのスパイラル形態やグラファイトの導電性から, 新規の電気・磁氣的性質をもつ空気安定な炭素材料, つまりヘリカルグラファイトが構築できると考えた(図2).

らせん状炭素材料とヘリカルグラファイト

ポリアセチレンフィルムは 92.3% の炭素含有率をもち, 分子内水素だけを効率よく外せばグラファイトフィルムが生成できる. ただし, ポリアセチレンフィルムを単に加熱しただけでは炭素と炭素の単結合が開裂して熱分解してしまう.

一般に, 熱可塑性の有機ポリマーでは, 溶融, 熱分解を経てその形状は完全に崩壊してしまうため, 熱処理においてポリマーの高次構造を保持するには, なんらかの不融化处理が必要となる. 実際, 未ドーブのヘリカルポリアセチレンフィルムは, 約 450 °C での溶融, 熱分解を経て, 分子鎖レベルでその共役主鎖は切断され, ヘリカルポリアセチレンの高次構造は完全に崩れてしまう. 800 °C の熱処理においてもその形態はとどめず, いわゆる無定形の炭素化合物が 30% 以下の収率で得られるだけである(図3a).

一方, ヨウ素でドーピングしたヘリカルポリアセチレンフィルムを 800 °C で処理して得られた炭素化合物は, 未ドーブのヘリカルポリアセチレンを用いた場合に比べ, 飛躍的に高い収率 (70 ~ 80%) で得られた(図3b 左下挿入写真). また, 驚くべきことに前駆体であるヘリカルポリアセチレン

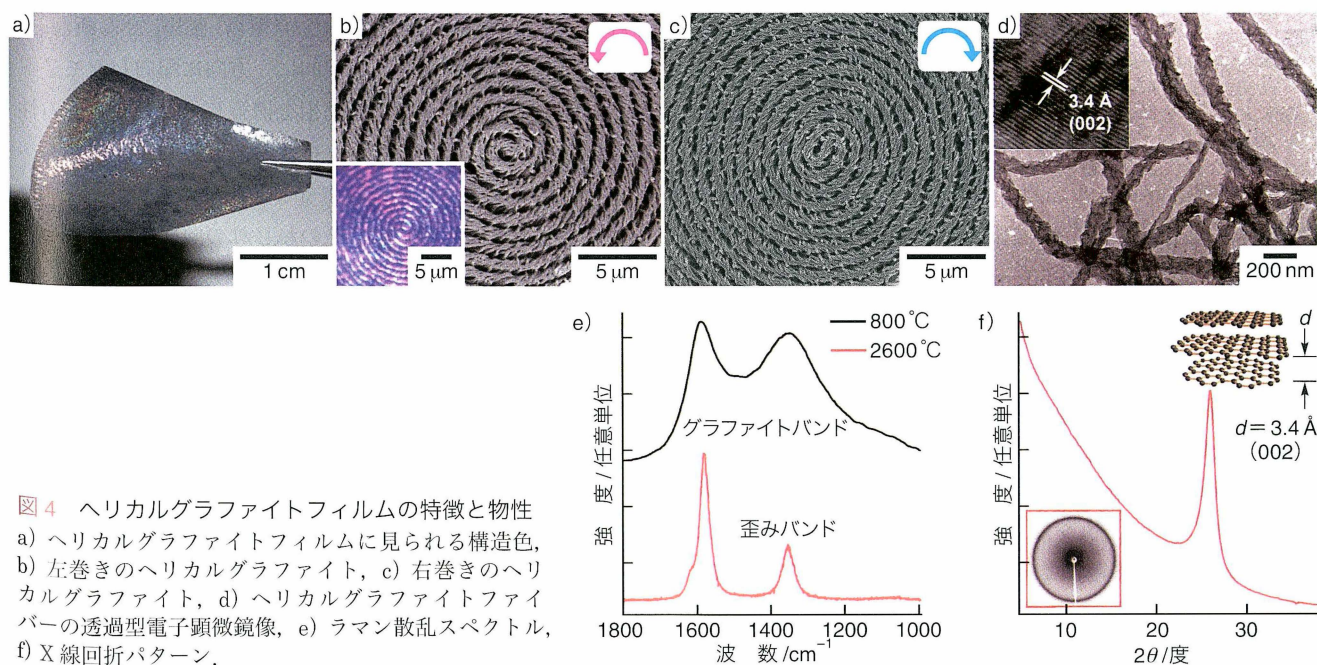


図4 ヘリカルグラファイトフィルムの特徴と物性

a) ヘリカルグラファイトフィルムに見られる構造色, b) 左巻きのヘリカルグラファイト, c) 右巻きのヘリカルグラファイト, d) ヘリカルグラファイトファイバーの透過型電子顕微鏡像, e) ラマン散乱スペクトル, f) X線回折パターン.

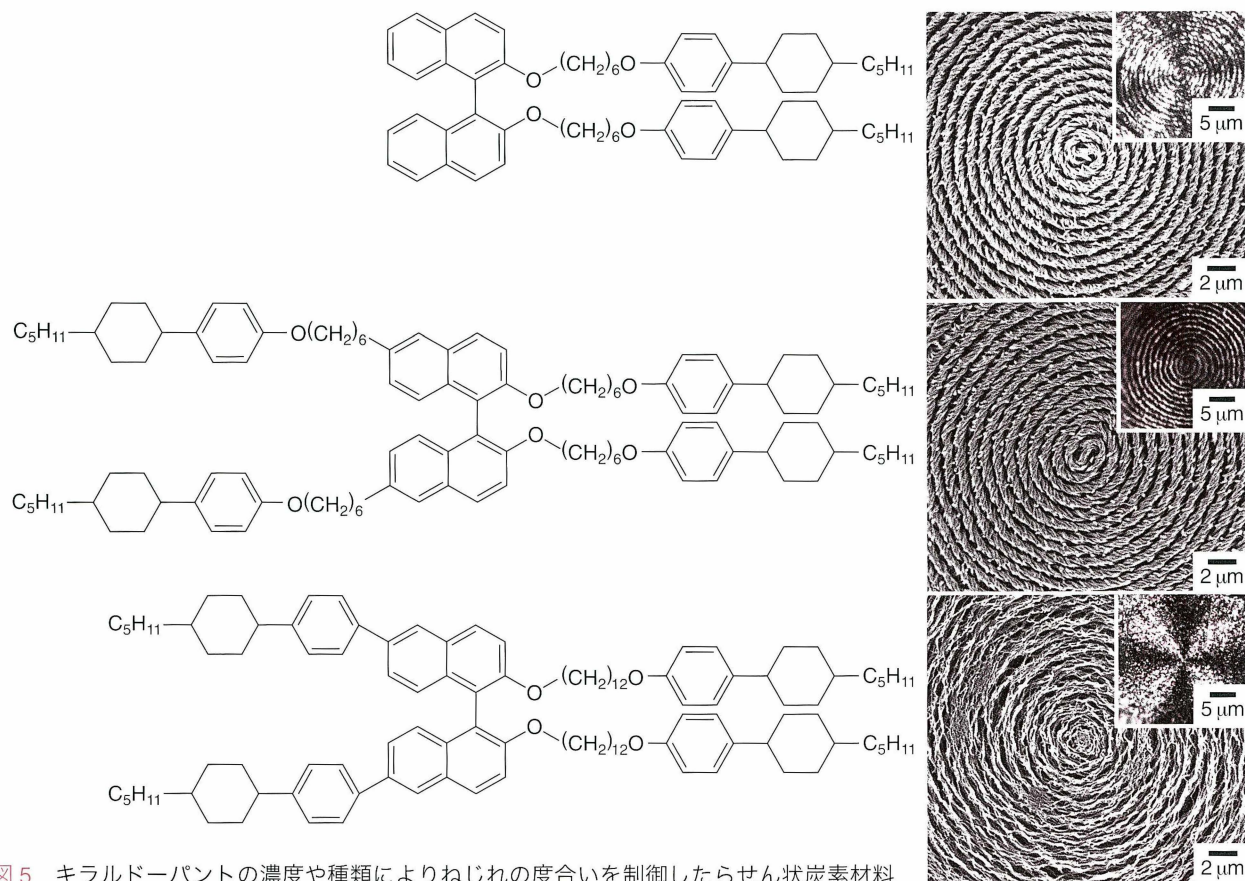


図5 キラルドーパントの濃度や種類によりねじれの度合いを制御したらせん状炭素材料

の特徴的なスパイラル形態と階層性らせん構造が完全に保持されていることが走査型電子顕微鏡観察からわかった(図3b～d)。さらに、2600℃での高温熱処理によるグラファイト化においても、スパイラル形態は保持されていることが確認された(図4a～c)。透過型電子顕微鏡観察により、ねじれたリボン状のグラファイトが生成しており、このグラファイトはフィブリル1本を構成するマイクロフィブリルに沿って成長していることがわかった(図4d)。

ラマン散乱スペクトルの測定により、800℃から2600℃に熱処理温度が上昇すると、1580 cm⁻¹のグラファイトバンド(G-band)は増大し、1350 cm⁻¹の歪みバンド(D-band)は減少してグラファイト化が進行することを確認した(図4e)。また、X線回折測定により、グラファイト化に伴いフィルムの結晶性が大きく向上することも確認した(図4f)。興味深いことに、得られたグラファイトフィルムは100 S cm⁻¹の導電性を示した。さらに、フィルムの硝酸処理により、硝酸イオン(NO₃⁻)のドーピングが進み、導電性のさらなる向上が見られた。この高導電性とスパイラル形態を生かすことで、熱力学的にも化学的にも安定なナノサイズの電磁石や、ねじれたグラフェン集積体として利用できるものと期待される。

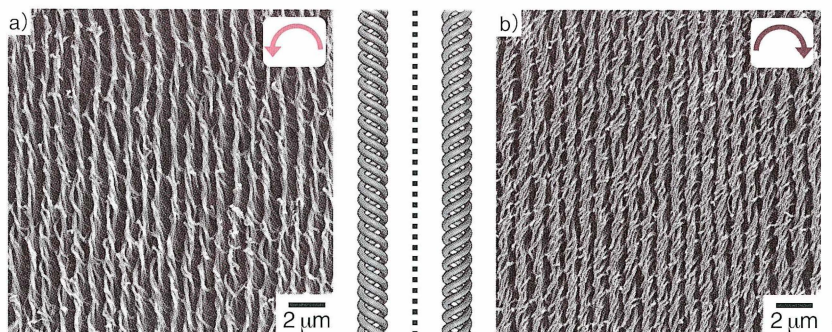
ヘリカルグラファイトの展開

ヘリカルポリアセチレンのらせんの向きや強度は、母液晶に添加するキラルドーパントの旋光性と旋光強度により決定される。また、液晶がもつ外部応力(電場、磁場、せん断など)への配向応答能を利用し、巨視的に一方向に配向したモノメインのキラルネマチック液晶相を構築し、この不斉異方性液晶反応場でアセチレン重合を行うと、巨視的に配向したヘリカルポリアセチレンを合成することができる^{11,12)}。ヘリカルグラファイトにおいても、そのねじれの向きやねじれの度合い、巨視的配向を制御することは、電気・磁気物性の評価の観点から非常に重要である。そこで、ヘリカルグラファイト創成のさらなる展開として、以下の項目を実施した。

- ①母液晶へ添加するキラルドーパントの旋光性を選択することで、ヘリカルグラファイトのフィブリルの巻きの向きを制御した(図4b, c)。
- ②キラルドーパントの添加濃度の調整や種類の選択により、らせん状炭素材料のねじれの度合いを制御した(図5)。
- ③らせん状炭素材料の成長方向を垂直および水平に制御した(図6)。とくに、巨視的に水平配向したヘリカルグラファイト

図6 巨視的に水平配向した
ヘリカルグラファイト

a) 左巻きの巨視的配向ヘリカルグラファイト,
b) 右巻きの巨視的配向ヘリカルグラファイト.



イトフィルムにおいて、電気的異方性の発現を確認した。

炭素化メカニズム

ヨウ素ドーピングしたヘリカルポリアセチレンの炭素化メカニズムを考察した。まず、ポリアセチレンの主鎖からヨウ素へ電子移動が起こり、ポリアセチレンは正電荷を、ヨウ素はアニオン (I_3^- , I_5^-) として負電荷を帯び、両者間の静電引力によりイオン対が生じる。これに伴ってポリアセチレンの C-H 結合の分極が増大し、水素がプロトンとして遊離しやすい状態となる。そこへ熱エネルギーを加えることで、C-H 伸縮振動は活性化される。脱離したプロトンは、ヨウ素アニオンと結合してヨウ化水素 (HI) となり、気体として系中からでる。プロトンの脱離後、ポリアセチレン鎖上に残ったラジカル電子は、隣接するポリアセチレン鎖上の同様なラジカル電子と結合して架橋構造を形成する。この際、両者のポリアセチレン鎖はほとんど変位することなく架橋反応が起こるため、結果的に前駆体のヘリカルポリアセチレンの形態が保持された炭素化物が生成すると考えられる。

事前に構造制御されたヘリカルポリアセチレンの炭素化およびグラファイト化では、その形態を保持するうえで、化学ドーピングが本質的に重要な役割を果たすことが明らかとなった^{13,14)}。共役ポリマーへの化学ドーピングは、その電気伝導度を飛躍的に向上させる手法としてよく知られているが、本研究は、共役ポリマーを前駆体とする炭素化およびグラファイト化において、前駆体の形態を保持することを可能とする、化学ドーピングの新たな側面を導出したものと位置づけられる。

民話「姥捨て山」^{うば}には諸説あるが、灰縄と呼ばれるくだりがある。「灰で縄を綱え」という難題に、「縄に塩水をかけて焼けばよい」と老人に知恵を借りて灰縄を献上するという一節である。本稿で述べた内容において、「縄」はヘリカルポリア

セチレン、「塩水をかける」はヨウ素ドーピングに相当し、「灰縄」がまさにヘリカルグラファイトに相当する。

灰縄の民話と花炭の伝統工芸に込められた先人の智慧が、形態保持炭素化法に生かされているとするならば、同法により創成されたヘリカルグラファイトは、時空^{えにし}の縁が引き寄せた^{らん こころしん}見聞考の賜物であるといえよう。

謝辞：本研究は筑波大学学際物質科学研究センター 京谷陸征博士との共同研究であり、同氏の有益なご助言とご協力に感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- 2) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- 3) 赤木和夫, 田中一義 編, 『白川英樹博士と導電性高分子』, 化学同人 (2001).
- 4) J. C. W. Chien, "Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science," Academic Press, Orlando (1984).
- 5) 白川英樹, 山邊時雄 編, 『合成金属——ポリアセチレンからグラファイトまで』, 化学同人 (1980).
- 6) a) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Science*, **282**, 1683 (1998). b) K. Akagi, S. Guo, T. Mori, M. Goh, G. Piao, M. Kyotani, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14647 (2005). c) M. Goh, M. Kyotani, K. Akagi, *ibid.*, **129**, 8519 (2007).
- 7) a) K. Akagi, *Chem. Rev.*, **109**, 5354 (2009). b) M. Goh, S. Matsushita, K. Akagi, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2466 (2010).
- 8) H. Goto, K. Akagi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 4322 (2005).
- 9) Y. S. Jeong, K. Akagi, *Macromolecules*, **44**, 2418 (2011).
- 10) S. Matsushita, K. Akagi, *Isr. J. Chem.*, **51**, 1075 (2011).
- 11) M. Goh, T. Matsushita, H. Satake, M. Kyotani, K. Akagi, *Macromolecules*, **43**, 5943 (2010).
- 12) T. Mori, M. Kyotani, K. Akagi, *Chem. Sci.*, **2**, 1389 (2011).
- 13) M. Kyotani, S. Matsushita, T. Nagai, Y. Matsui, M. Shimomura, A. Kaito, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10880 (2008).
- 14) S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, *ibid.*, **133**, 17977 (2011).

【DOJIN ACADEMIC SERIES ①】

炭素学

——基礎物性から応用展開まで

田中一義, 東原秀和, 篠原久典 【編】

A5判・620頁・定価12600円(税込)

基本的な物性から先端材料としての特徴まで、炭素のあらゆる性質を詳述。炭素の決定版ともいえる専門書。

化学同人