

# ナノ統合化材料研究ユニット

## Nano-Integration Materials Research Unit

ユニットリーダー 田島 右 副  
TAJIMA, Yusuke

ナノテクノロジーを活用した新しい機能性・複合材料を開発するため、当研究室では主に二つの研究を行っている。一つは機能性ナノカーボンの合成とそれらの自己組織化に関する研究である。量産可能なフラーレン酸化物を利用して簡便な機能性ナノカーボンを合成する方法を開発するとともにそれらの光・電子物性を調査している。もう一つは、炭素繊維強化プラスチックなどの複合材料の中にナノカーボンを精密に配置させ次世代ナノ複合材料を開発する研究である。このような従来物質中にナノ物質を適切に配置して高機能な材料を構築する方法を「ナノ統合化」と呼び、複合材料の性能の飛躍的な向上を目指している。

### 1. 機能性ナノカーボンの合成

#### (1) 新規フラーレン誘導体の合成 (田島, 沼田<sup>\*1</sup>, 松浦<sup>\*2</sup>, 川嶋<sup>\*3</sup>)

フラーレン誘導体は有機薄膜太陽電池や有機FETなどの有機半導体材料として近年精力的に研究が行われている。しかしながら、多付加体、構造異性体の生成が起こりやすいため、精製に際して困難が多く、高純度のフラーレン誘導体を大量に得る事は非常に難しい。しかしながら、我々は $C_{60}O_x$  ( $x \geq 1$ )を原料として用いる事により、位置選択的に、かつ高効率でフラーレン誘導体を合成する手法を見出している。本年度は $C_{60}O$ とアニリン誘導体をモンモリロナイトなどのルイス酸性を有する粘土鉱物の存在下で反応させる事により、インドリン骨格を有する新規なインドリノフラーレン誘導体を高収率で得る事に成功した。また、反応の更なる高効率化を目指し、反応条件の最適化、および、反応機構の解明などを行った。

#### (2) 新規n型半導体材料の開発 (田島, 沼田<sup>\*1</sup>, 松浦<sup>\*2</sup>, 川嶋<sup>\*3</sup>, 櫻井<sup>\*4</sup>)

フラーレン類は優れた電子親和性を有し、化学修飾を施すことによって有機溶媒に高濃度で溶解させることができる。そのような高溶解性のフラーレン誘導体は優れたn型半導体になることが知られている。高品質な機能性フラーレン誘導体は有機薄膜太陽電池の高性能化にも不可欠な材料である。本年度の研究において、我々はフラーレン酸化物 $C_{60}O_x$ から新規フラーレン誘導体を合成し、スピンコート法で塗布するだけでフラーレン誘導体が配向した膜を形成することに成功した。

#### (3) フラーレン誘導体の光化学的性質 (田島, 星野<sup>\*4</sup>, 宮崎<sup>\*4</sup>)

真空中または溶液中でのフラーレン類の光化学的性質は様々な研究によって明らかにされつつある。しかし、ポリマーなどの有機マトリックス中に分散した状態での光化学的性質は不明な点が多く、フラーレン類の光・電子材料への応用において重要な研究である。我々は、石英ガラス上にフラーレン誘導体を溶解させたPMMAのキャストフィルムを作製し、レーザーフラッシュフォトリシスや近赤外発光スペクトル検出器による励起三重項や酸素増感作用の測定を行い、溶液中とは異なる一重項酸素の寿命や発光スペクトルを観測した。その機構について解析し、フラーレンと一重項酸素の励起錯合体が介在するモデルを提唱した。

### 2. ナノ複合材料の開発

#### (1) 次世代CFRPの開発 (田島, 沼田<sup>\*1</sup>, 松浦<sup>\*2</sup>, 山崎<sup>\*3</sup>, 大背戸<sup>\*4</sup>, 川村<sup>\*4</sup>)

近年、炭素繊維強化樹脂 (CFRP) は航空機や自動車などの輸送機械をはじめ様々な産業で応用が進んでいる。今後の航空機開発ではCFRPの高性能化が重要な鍵を握っており、特に炭素繊維とマトリックス樹脂間の界面接着力改善が強く求められている。一般的には酸処理などで極性基を導入する方法が知られているが、長期耐久性が低下するなどの問題があり、極性基の導入を抑えた界面接着力の制御技術が求められている。我々はフラーレン誘導体を界面に配置して界面接着力を向上させる方法を開発しており、アモルファスカーボンウエハ基板を用いたモデル実験により、化学構造の異なるフラーレン誘導体を用いることにより界面エネルギーを制御することが可能となった。

#### (2) フラーレン誘導体の酸化防止能に関する研究 (田島, 松浦<sup>\*2</sup>, 寺田<sup>\*3</sup>)

有機高分子の熱・光劣化を抑制する酸化防止剤としてフラーレンの可能性を調査している。フラーレン誘導体(PCBM)存在下でのBzMAモノマーの重合反応に関する動力学的挙動をDSCで調べた結果、フラーレン類はBzMAモノマーの重合を効率よく抑制し、さらに重合開始後の連鎖反応も抑制することが示された。この異なる酸化防止能はフラーレン類のラジカル捕捉数によって変化することを見出した。

<sup>\*1</sup> 協力研究員, <sup>\*2</sup> 協力技術員, <sup>\*3</sup> 研修生, <sup>\*4</sup> 客員研究員

Our research in nanomaterials involves two related areas: (1) chemical synthesis and self-assembly of functional nanocarbons; (2) construction of functional nanocarbons and their assemblies for applications in such composite materials as Carbon Fiber Reinforced Plastics. We utilize the so called "nano-integration" approach for the construction of novel composite materials from conventional materials and functional nanocarbons as fullerene. Recent our study has made it possible for fullerene oxides to transform into their derivatives, which can be integrated into organic materials very easily. As a result of these inventions a new nanocarbon technology will industrialize.

## 1. Functional Nanocarbons

### (1) Synthesis of fullerene derivatives

Growing the needs of organic electronic materials as the alternatives of rare elements by the depletion of resources, the application of fullerenes to n-type organic semiconductors increases in its importance. Our recent study found out the reaction between C<sub>60</sub>O and anilines in the presence of clay catalysts, they are Lewis acid, gives Indolinofullerene derivatives. This method can provide regioisomeric pure functionalized fullerene derivatives in large-scale and good yield; thereby this method is highly useful from the aspect of industry. By the pursuit of the reaction with HPLC and Mass spectroscopy, we proposed that the reaction consisting of nucleophilic addition and succeeding intramolecular cyclization, both of two steps were catalyzed by Lewis acid.

### (2) High-quality n-type semiconductor

Fullerenes are known as excellent electron acceptors and can be chemically modified to improve solubility in organic solvents. Such soluble fullerene derivatives are known as some of the best n-type organic semiconductors. High-quality functionalized fullerene derivatives are also indispensable for high efficiency organic thin photovoltaic devices. We have found that new fullerene derivatives, which we have successfully synthesized from fullerene oxide C<sub>60</sub>O<sub>x</sub> in the last year, have readily been prepared to high quality orientation thin film by spin-coating process.

### (3) Photochemistry of fullerene derivatives

The lifetime of singlet oxygen generated from triplet excited states of C<sub>60</sub> derivative and Pd-porphyrin have been measured in poly(methyl methacrylate) (PMMA) films by using nanosecond laser flash photolysis technique. The lifetime of singlet oxygen in PMMA differs from that observed in solution. We found that the lifetime of singlet oxygen from excited state of C<sub>60</sub> derivative was unusually dependent on the concentration of C<sub>60</sub> derivative in PMMA. We proposed a model mechanism that postulated the existence of a molecular aggregate between fullerene and singlet oxygen.

## 2. Nanocomposite Materials

### (1) Improvement of carbon fiber reinforced plastic (CFRP)

Fullerene derivative layer within interface in carbon/epoxy composite is expected to improve its properties (toughness and stability) and produce a durable CFRP which materialize a progressive airplane. In this study, surface energy of amorphous carbon wafers applied with/without fullerene derivative is theoretically derived from contact angles of several liquids on each wafer. The correlation between work of adhesion and chemical structures of the fullerene derivative is studied. It was found that the total surface energy on amorphous carbon surface varies from 36.2 to 50.4 mN/m by coating with fullerene derivatives.

### (2) Development of fullerene based-antioxidants

The possibility of fullerene as an antioxidant to inhibit thermally or optically degradation of organic polymer was investigated kinetically by differential scanning calorimetry (DSC) measurement. In the polymerization of benzyl methacrylate (BzMA) monomer in the presence of the fullerene derivative (PCBM) having good solubility, we observed both the inhibition of initial radical polymerization and the retardation of chain propagation reaction. In addition, our experimental results indicated that antioxidant activity of fullerene would vary from polymerization inhibitor to chain propagation inhibitor according to the number of radical adduct.

## *Staff*

### *Head*

Dr. Yusuke TAJIMA

### *Members*

Dr. Youhei NUMATA \*<sup>1</sup>

Mr. Takanori MATSUURA \*<sup>2</sup>

Ms. Masako HONDA \*<sup>3</sup>

---

\*<sup>1</sup> Contract Researcher \*<sup>2</sup> Contract Technical Staff \*<sup>3</sup> Part-time technical Staff

### *Visiting Members*

Dr. Mikio HOSHINO (Rec R&D Inc.)

Prof. Osamu ITOU (Rec R&D Inc.)

Mr. Hiroki OSEDO (Toray Industries, Inc.)

Dr. Hiroaki KAWAMURA (Toray Industries, Inc.)

Dr. Takanori ARAI (International Center for Materials Research.)

Prof. Masao KANEKO (Fac. Sci., Ibaraki Univ.)

Prof. Shiro MATSUMOTO (Japan Nuclear Energy Safty Organization)

Prof. Yoshio MIYAZAKI (Fac. Eng., Toyo Univ.)

Prof. Kenzo YAMANAKA (Coll. Pharm., Nihon Univ.)  
Mr. Kazumasa TAKESHI (Sony Co.)  
Mr. Toshihiko SAKURAI (FLOX Co.)

*Trainees*

Mr. Daisuke YAMAZAKI (Grad. Sch. Eng., Saitama Univ.)  
Mr. Tomohito TERADA (Grad. Sch. Sci., Tokyo Univ. Sci.)  
Mr. Junichi KAWASHIMA (Grad. Sch. Eng., Saitama Univ.)