

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：34506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13643

研究課題名(和文) 低融点金属ナノ粒子を高濃度に内包した高分子コンポジットの創製と熱物性制御

研究課題名(英文) Nanocomposite thin layers of in situ-embedded bismuth nanoparticles in a polymer matrix: synthesis and size-dependent thermal properties

研究代表者

赤松 謙祐 (AKAMATSU, Kensuke)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・教授

研究者番号：60322202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低融点金属ナノ粒子が高濃度に分散したナノコンポジット材料を創成し(図1)、ナノコンポジット材料内における金属ナノ粒子のサイズ、濃度(充填率)を精密に制御し、高性能潜熱蓄熱材料としての機能制御を目指した。ポリイミド樹脂の改質時間を変化させることで吸着するビスマス(Ⅰ)イオン量を制御し、水素気流中で加熱したところ、12-25nmの単分散ビスマスナノ粒子を形成させることに成功した。また、ナノ粒子の融点はサイズの減少とともに低下し、これまで報告例のなかった大きなサイズ領域(12~26 nm)において、融点のサイズ依存性を明確化することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Thin polymer layers consisting of a polyimide matrix with bismuth nanoparticles were synthesized in situ by hydrogen reduction using an ion-doped precursor. The mean nanoparticle size could be systematically controlled from 12 to 25 nm simply by variation of the heat treatment temperature. These relatively large nanoparticles have a narrow size distribution with a standard deviation of almost 10%. The melting temperature of the embedded bismuth nanoparticles decreased as the particle size decreased, which suggests that the nanocomposite could be utilized as a phase change composite material.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノコンポジット 金属ナノ粒子 潜熱蓄熱

### 1. 研究開始当初の背景

現在、日本では石油や石炭などの一次エネルギーの大半は有効活用できておらず、年間約1兆 kWhの未利用エネルギーが排熱として廃棄されている。石油や石炭など化石燃料の埋蔵年数には限りがあるため、排熱を有効活用することで石油などの資源およびエネルギーの効率的な運用が可能となる。そこで、熱マネジメント技術の基盤の1つである蓄熱技術が注目されている。蓄熱技術は熱エネルギーの貯蔵だけでなく、温度コントロールにも利用されることから、様々な分野への応用が期待され、その技術の確立および発展が求められている。蓄熱方法には、代表的なものとして顕熱蓄熱、化学蓄熱、潜熱蓄熱が挙げられる。顕熱蓄熱は、比熱の大きい水やコンクリートなどを蓄熱材として用いて物質の温度変化によって蓄熱する方法で、非常に簡便な手法ではあるが、蓄熱密度が小さいという問題点がある。化学蓄熱は、可逆的な化学反応における発熱・吸熱現象を利用した蓄熱方法で、潜熱蓄熱よりも蓄熱密度が大きく、長期に渡って蓄熱が可能である。潜熱蓄熱は物質の相変化時の潜熱を利用した蓄熱方法で、顕熱蓄熱と比較して単位体積当たり約5~14倍の蓄熱密度を示し、出力温度が一定であるため安定して蓄熱できる。また、蓄熱材として用いる相変化物質(phase change material : PCM)を選択することで、様々な温度領域において蓄熱が可能になる。よって、潜熱蓄熱は工場などの排熱を有効利用する手法として有用であると考えられている。

### 2. 研究の目的

本研究では、低融点金属ナノ粒子が高濃度に分散したナノコンポジット材料を創成し(図1)、ナノコンポジット材料内における金属ナノ粒子のサイズ、濃度(充填率)を精密に制御し、高性能潜熱蓄熱材料としての機能制御(例えば、サイズ変化による蓄熱温度の制御、高い金属体積充填率による高い熱伝導率の実現、マトリクスが熱応力緩和材として働くことによる体積膨張の抑制)を目指した。

具体的には、(1)高分子マトリクスの分

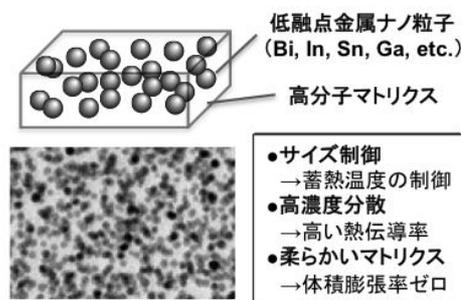


図1 本研究にて用いるナノコンポジットの特徴

子設計による金属イオンドーパ量の制御とコンポジット材料の微細構造との相関、(2)マトリクス内で起こる還元反応メカニズム、(3)コンポジット材料の熱力学的特性、を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究で用いるナノコンポジット作製プロセスを図2に示す。本プロセスは、まずポリイミドフィルムを加水分解しカルボキシ基を導入した後、イオン交換によりビスマスイオンをドーパし、水素還元によりビスマスナノ粒子を形成させるものである。

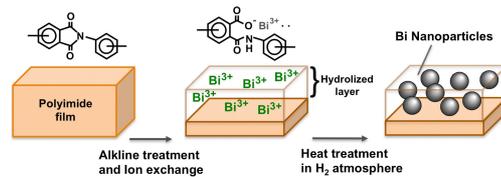


図2 ナノコンポジット合成プロセスの概略図

以下、具体的な研究方法について記述する。(1)イオン交換基を有する高分子マトリクスの分子設計と金属イオン導入量制御

高温加熱による金属イオンの還元を踏まえ、耐熱性に優れた高分子マトリクスを用いる必要がある。本項目ではポリイミドフィルムを加水分解することによりイオン交換基を導入したポリマーをマトリクスとして用いた。金属種として低融点金属であるビスマスを選択し、イオン交換反応によりマトリクス内に導入し、その導入量は pH により制御した。

(2)水素還元によるナノ粒子形成メカニズムの解明

本研究では、高分子マトリクス内部で金属イオンを還元するため水素ガスを使用する。還元速度を制御するため、反応温度を変化させ、粒子サイズとの相関を明確化することにより、ナノ粒子形成メカニズムについて検討した。

(3)ナノ粒子の融解温度とコンポジットの構造との相関の解明

本研究項目では、項目(1)および(2)において決定した分子構造および反応条件により、サイズおよび濃度を規定したナノコンポジット材料を作製し、融点を測定することで材料の構造-熱物性相関について検討した。また、ビスマスナノ粒子の融点についてはサイズの小さい領域において報告例があり、本研究で得られたサイズ領域での融点と、既報のデータを比較検討した。

### 4. 研究成果

以下、上記研究方法に沿って成果を示す。

1)改質時間を変化させ、ポリイミドフィルムに吸着したビスマス( )イオン量を ICP で定量した。その結果、改質処理時間が増加するにつれて、吸着しているビスマス( )イオ

ン量も増加した。改質処理を 15 分行った際の改質層に吸着するイオン量は約  $4000 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2}$  であることがわかった。水酸化ナトリウムによるポリイミドフィルムの加水分解反応は 0 次拡散（加水分解反応に伴う拡散）で反応が進行する。これにより改質処理が進行するにともなってポリイミドフィルム表面からイミド環が開裂し、イオン交換基であるカルボキシル基の数が増加する。よって、改質時間を変化させることで吸着するビスマス( )イオン量を制御可能であることが明らかとなった。

2) 熱処理を行った後、ポリイミドフィルム内に存在するビスマス( )イオン量を ICP で定量した結果を図 3 に示す。熱処理温度が  $200^\circ\text{C}$  以上の温度領域で急激なビスマスイオンの減少が確認され、 $320^\circ\text{C}$  以上ではほぼ全てのイオンが還元していることが確認された。この結果より、 $300\sim 400^\circ\text{C}$  以上の熱処理を行うことで、ビスマスナノ粒子の成形が可能であることが示唆された。

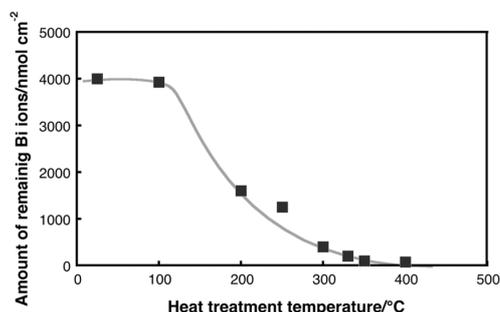


図 3 残存ビスマスイオンの加熱処理温度依存性 (ICP 定量分析結果)

得られたサンプルからマイクロトームを用いて厚さ約  $100 \text{ nm}$  の超薄切片を作製し、TEM を用いて断面観察を行った (図 4)。その結果、いずれのサンプルもポリイミドフィルム中に粒子が均一に分布していることが明らかになった。これは、イオンを導入する際にポリイミドフィルム中で均一にビスマス( )イオンが分布しているからだと考えられる。水素下での加熱において、ビスマスイオンは水素分子から電子を受け取ることで還元され、その結果、カルボキシラートアニオンからビスマスイオンが脱離する。カルボキシラートアニオンは直ちにカルボン酸となり、隣接するアミド結合との間で脱水縮合を起こし、イミド環を再形成すると考え

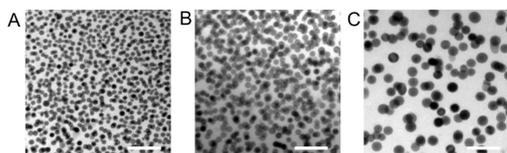


図 4 水素還元処理後のコンポジットフィルムの断面 TEM 象 (熱処理温度: (A)  $300^\circ\text{C}$ , (B)  $350^\circ\text{C}$ , (C)  $400^\circ\text{C}$  for 30 min)

られる。また、還元温度の上昇に伴い、ナノ粒子サイズが増大していることが確認された。本実験では、バルクのビスマスの融点 ( $270^\circ\text{C}$ ) 以上の温度で加熱しているため、ナノ粒子は液体状態で形成、成長していると考えられる。 $320^\circ\text{C}$  で加熱した試料を再度  $400^\circ\text{C}$  で加熱したところ、粒子サイズが顕著に増大したことから、本系においてはオストワルド熟成 (小さなナノ粒子表面から原子がマトリクスに溶出し、大きいナノ粒子に結合する様式) により粒子が成長していると考えられる。XRD にて結晶構造を評価したところビスマスに起因するピークが発現したことから (図 5)、本手法により、ポリイミドマトリクスにサイズ制御した金属ビスマスナノ粒子を分散させることに成功した。

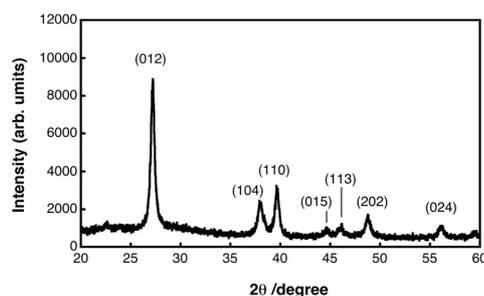


図 5 本研究で得られたナノコンポジットの XRD パターン (インデックスは金属ビスマス)

3) 水素還元したサンプルを DSC により熱物性を評価したところ、バルクの融点 ( $270^\circ\text{C}$ ) よりも低い温度でナノ粒子の融解に起因する吸熱ピークが確認された (図 6)。また、サイズが  $12.4 \text{ nm}$  のナノ粒子では融点は約  $235^\circ\text{C}$  となり、これまでに報告された同程度のサイズのナノ粒子の融点にほぼ一致することが分かった。本研究ではこれまで報告例のなかった大きなサイズ領域 ( $12\sim 26 \text{ nm}$ ) において、融点のサイズ依存性を明確化することに成功した。さらに、繰り返し測定しても融点が変わりなかつたため、融解した際にナノ粒子同士の融合または凝集が起きていないことが示唆された。

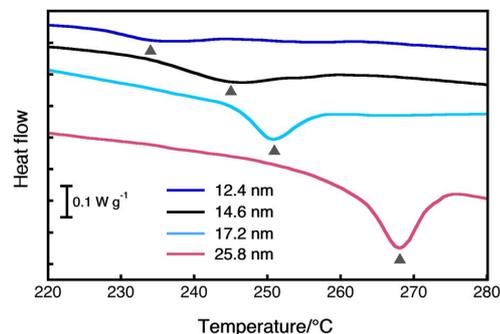


図 6 サイズの異なるビスマスナノ粒子が分散したコンポジットフィルムの DSC 曲線

以上の研究により、低融点金属であるピスマスナノ粒子が均一に分散した高分子フィルムの合成に成功し、融点のサイズ依存性を明確化することに成功した。本研究で取り組む手法は、マトリクスに蓄熱材料を直接導入し、かつ高濃度分散が可能な点が最大の特色であり、物理混合では不可能な均一分散材料の精密合成が可能である。さらに、マトリクスとして様々な機能性高分子を用いることが可能で、これによりナノ粒子とは独立した機能をマトリクスに付与（例えば、柔軟性や流動性等の機械的特性）できるため、本コンポジット材料が発現する機能は多様であり、これまで主に有機材料が用いられてきた冷暖房、建築材料、太陽熱・廃熱利用システムなどのエネルギーエンジニアリング全域での応用展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計4件)

K. Akamatsu, "In situ synthesis of metal/polymer nanocomposites and control of particle size and thermal properties" (招待講演), Energy Materials Nanotechnology Americas Meetings, 2017年12月、オランダ、アメリカ合衆国

K. Akamatsu, T. Kawakami, Y. Takashima, T. Tsuruoka, "Controlled Synthesis of Bismuth Nanoparticles/Polymer Nanocomposites and their Thermal Properties", 8th international Workshop on Polymer Metal Nanocomposites, 2017年9月、プラハ、チェコ共和国

畠菜奈美、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐、「合成高分子中における金属ナノ粒子の合成」、第18回関西表面技術フォーラム、2016年11月17日、甲南大学

K. Akamatsu, "Fundamental aspects for design of metal nanoparticle-based composite nanostructures" (招待講演), The future direction of Nanomaterials and Bionanoscience in Japan-EU Cooperation, 2016年7月、テッサロニキ、ギリシャ

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.konan-u.ac.jp/hp/FIRST\\_nanomaterials/](http://www.konan-u.ac.jp/hp/FIRST_nanomaterials/)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

赤松 謙祐 (AKAMATSU Kensuke)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・教授

研究者番号：60322202