

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850009

研究課題名（和文） 共役高分子のシングルファイバーを前駆体とする炭素ナノ繊維の創成と異方導電性の解明

研究課題名（英文） Carbon nanofibers prepared from conjugated polymers as carbonization precursors and their anisotropic electrical conductivity

研究代表者

松下 哲士（MATSUSHITA SATOSHI）

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90589186

研究成果の概要（和文）：

本研究では、共役高分子のシングルファイバーを炭素化前駆体として用いることで、前駆体ポリマーの構造や形態を保持した炭素ナノ繊維を創成した。主たる研究成果は次の通りである。

(1) 液晶流動落下法により、巨視的配向ポリアセチレン薄膜を合成した。(2) 合成したポリアセチレン薄膜の超音波処理により、シングルナノファイバーを調製した。(3) 調製したポリアセチレンシングルファイバーの形態保持炭素化および引き続く 2600 °C 処理により、グラファイトシングルナノファイバーを調製した。(4) 界面重合により合成したポリアニリンファイバーを前駆体として用いることで、カーボンナノファイバーを調製した。

研究成果の概要（英文）：

We have prepared carbon nanofibers with entanglement-free morphology using aliphatic and aromatic conjugated polymers such as polyacetylene and polyaniline as precursors. The carbonizations by way of iodine doping afford carbon fibers with completely preserved nanofibril structures of the precursor.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,110,000	333,000	1,443,000
2011 年度	1,090,000	327,000	1,417,000
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：液晶、共役高分子、ナノファイバー、炭素化、導電性

## 1. 研究開始当初の背景

炭素材料は軽量で種々の性能・機能を有するため、広範囲の産業分野で利用されている。しかしナノレベルでの構造制御や、特異な形態の付与はいまだ困難である。本研究者はこれまでに、任意の形状に成形可能な有機高分子を前駆体とし、その形状と形態をそのまま保持し、高効率に炭素化する「形態保持炭素化法」を開発した。同法により、ナノサイズの微細構造が規則的に制御された機能性炭素膜を創成してきた。この新規炭素化法を利用し、共役高分子のシングルナノファイ

バーがそのまま保持された炭素化物ができれば、その一次的な形態と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繊維材料が構築できると期待される。本研究では、こうした研究成果と知見を基に、共役高分子のシングルファイバーを前駆体とする炭素ナノ繊維の創成と異方導電性の解明を図ることを意図した。

## 2. 研究の目的

(1) ネマチック液晶を異方性反応場とする巨視的配向ポリアセチレン薄膜の合成および

びその超音波処理によるポリアセチレンシングルナノファイバーの調製手法を確立する。

(2) 得られたポリアセチレンナノファイバーの形態保持炭素化により、その形状と形態をそのまま保持した、絡み合いのないグラファイトナノファイバーを創成する。また、生成したグラファイトファイバーの異方導電性の発現を試みる。

(3) 同手法をポリアセチレンにとどまらず、芳香族共役高分子にも適用し、汎用性の拡大を図る。

### 3. 研究の方法

(1) フェニルシクロヘキシル系ネマチック液晶を合成する。(2) チーグラー・ナッタ触媒をネマチック液晶に添加して異方性反応場を構築する。(3) 液晶流動法により巨視的配向ポリアセチレン薄膜を合成する。(4) ポリアセチレン薄膜の光学的または電気的異方性を評価することにより、配向の度合いを見積もる。(5) ポリアセチレン薄膜の超音波処理によりシングルファイバーを調製する。(6) 電界走査型電子顕微鏡によりポリマーの形態を観察する。(7) ポリアセチレンシングルファイバーの形態保持炭素化により、カーボンシングルナノファイバーを調製する。(8) カーボンファイバーのさらなる高温処理により、グラファイトファイバーを生成する。(9) 炭素化前駆体として、ポリアセチレン以外の共役高分子を用いて炭素化を行ない、炭素化物の構造、形態、物性評価を行なう。

### 4. 研究成果

#### (1) 巨視的配向ポリアセチレン薄膜の合成

重合触媒である  $Ti(O-n-Bu)_4-AlEt_3$  に対して安定なフェニルシクロヘキシル系液晶の PCH302 と PCH304 の等モル混合液晶をネマチック液晶とした。そこへチーグラー・ナッタ触媒を加え、異方性反応場を構築した。調製した液晶溶媒を重合反応容器であるシュレンクの内壁面に塗布し、シュレンクを垂直方向に立て掛けることで液晶を重力方向へ流動させ、巨視的に配向した液晶反応場を構築した。この反応場にアセチレンガスを所定の圧力で導入し、巨視的配向ポリアセチレン薄膜の合成を行なった。合成したポリアセチレン薄膜は、条件により 14 倍の電気伝導度の異方性を示した。

#### (2) ポリアセチレンシングルナノファイバーの調製

巨視的配向ポリアセチレンを前駆体とし、その超音波処理により、シングルナノファイバーの調製を行なった。合成した薄膜の薄片

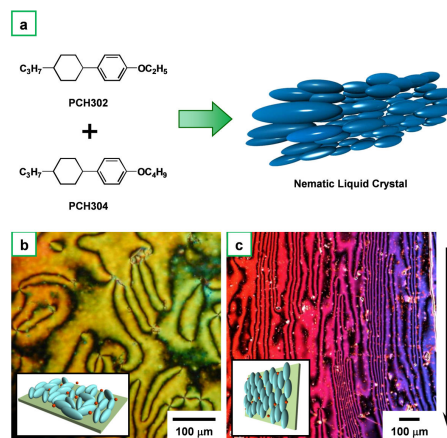


図1 (a) フェニルシクロヘキシル系ネマチック液晶の分子構造とモデル図 (b) ネマチック液晶反応場の偏光顕微鏡写真 (c) 液晶流動法により配向したネマチック液晶反応場の偏光顕微鏡写真

をエタノールに浸け、約5時間超音波を照射したところ、溶媒中で一様に分散した。その電子顕微鏡観察により、半径が100 nm以下、長さが20 μm以上のシングルナノファイバーの形成を確認した。一方、トルエンなどの等方性溶媒を用いて合成したフィブリルが絡み合ったポリアセチレン薄膜からは、シングルファイバーは得られなかった。従って、シングルファイバーを得るためには、事前の配向制御が非常に有効であることが明らかになった。

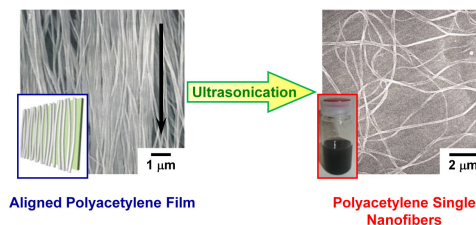


図2 液晶流動法により配向したネマチック液晶反応場で合成した巨視的配向ポリアセチレン薄膜のフィブリル形態(左)と、薄膜の超音波処理により調製したシングルナノファイバー(右)

#### (3) ポリアセチレンシングルファイバーのヨウ素処理、炭素化および黒鉛化

調製したシングルナノファイバーをヨウ素蒸気にさらすことで化学ドーピングを行なった。ドーピング処理後のポリアセチレンファイバーを炭素板に挟み、電気炉を用いて不活性ガス雰囲気下800 °Cで熱処理した(形態保持炭素化)。続いて、得られた炭素化物を黒鉛化装置により不活性ガス雰囲気下、2600 °Cで熱処理し、目的とするグラファイトナノファイバーを得た。

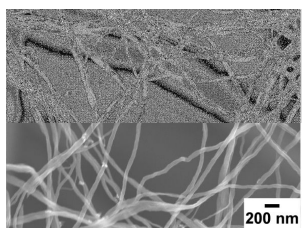


図 3 ポリアセチレンシングルファイバーの形態保持炭素化により生成したカーボンナノファイバーの電界走査型電子顕微鏡写真

#### (4) 含窒素芳香族共役高分子を前駆体とするカーボンナノファイバーの調製

アニリンやアニリン二量体を液/液界面で酸化重合することにより、アスペクト比の高いポリアニリンナノファイバーを合成した。得られたナノファイバーの形態保持炭素化により、カーボンナノファイバーを生成した。このことから本法は、脂肪族共役高分子のみならず芳香族共役高分子にも適用できることがわかり、その汎用性は極めて高いことを明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- 1) M. Kyotani, S. Matsushita, S. Kimura, K. Akagi, "Efficient Preparation of Carbon Papers by Pyrolysis of Iodine-Treated Japanese Paper" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **95**, 14–20 (2012) DOI: 10.1016/j.jaap.2011.12.017. 査読有
- 2) S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, "Hierarchically Controlled Helical Graphite Films Prepared from Iodine-Doped Helical Polyacetylene Films Using Morphology-Retaining Carbonization" *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17977–17992 (2011) DOI: 10.1021/ja2082922. 査読有
- 3) S. Matsushita, K. Akagi, "Synthesis of Conjugated Polymers in Chiral Nematic Liquid Crystal Fields" *Isr. J. Chem.*, **51**, 1075–1095 (2011) DOI: 10.1002/ijch.201100029. 査読有
- 4) B. A. San Jose, S. Matsushita, Y. Moroishi, K. Akagi, "Disubstituted Liquid Crystalline Polyacetylene Derivatives That Exhibit Linearly Polarized Blue and Green Emissions" *Macromolecules*, **44**, 6288–6302 (2011) DOI: 10.1021/ma201229g. 査読有
- 5) M. Goh, S. Matsushita, K. Akagi, "From Helical Polyacetylene to Helical Graphite: Synthesis in Chiral Nematic Liquid Crystal Field and Morphology-Retaining Carbonization" *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2466–2476 (2010) DOI: 10.1039/B907990B. 査読有
- 6) M. Kyotani, S. Matsushita, M. Goh, T. Nagai,

Y. Matsui, K. Akagi, "Entanglement-Free Fibrils of Aligned Polyacetylene Films That Produce Single Nanofibers" *Nanoscale*, **2**, 509–514 (2010) DOI: 10.1039/B9NR00254E. 査読有

[学会発表] (計 27 件)

- 1) P. E. Gusakov, A. V. Andrianov, A. N. Aleshin, S. Matsushita, K. Akagi, Electrical and Optical Characterization of Doped Helical Polyacetylene Graphite Films by THz Time-Domain Spectroscopy, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2012), 2012/7/8-2012/7/13, Atlanta, USA.
- 2) 京谷陸征、木村伸一、松下哲士、赤木和夫、紙の触媒を用いた高炭化収率形態保持炭素化と機能性炭素材料、平成 24 年度繊維学会年次大会、2012/6/7、タワーホール船堀 (東京)。
- 3) S. Suzuki, B. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, Synthesis and Properties of Poly(*para*-phenyleneethynylene) (PPE) Derivatives with Chiral Substituents in Side Chains, 61<sup>st</sup> SPSJ Annual Meeting, 2012/5/31, Yokohama.
- 4) B. Yan, S. Matsushita, K. Suda, K. Akagi, Carbon Whiskers Prepared from Self-Assembled Poly(*meta*-phenylene) Derivatives as Carbonization Precursors, 61<sup>st</sup> SPSJ Annual Meeting, 2012/5/29, Yokohama.
- 5) 京谷陸征、松下哲士、赤木和夫、ポリアセチレンのヘリカルナノファイバーの炭素化によるヘリカルグラファイトの構造、公益社団法人日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、2012/5/15、つくば国際会議場。
- 6) 京谷陸征、松下哲士、赤木和夫、ヨウ素処理高分子の効率的な形態保持炭素化の反応速度解析とヨウ素の触媒的効果、第 38 回炭素材料学会年会、2011/11/29、名古屋大学。
- 7) 京谷陸征、木村伸一、岡田達弘、松下哲士、赤木和夫、炭素紙の構造物性と燃料電池電極特性、第 20 回ポリマー材料フォーラム、2011/11/24、タワーホール船堀 (東京)。
- 8) 松下哲士、京谷陸征、赤木和夫、形態保持炭素化法によるヘリカルグラファイトの創成と展開、第 60 回高分子討論会、2011/9/29、岡山大学。
- 9) 京谷陸征、木村伸一、岡田達弘、松下哲士、赤木和夫、各種植物セルロース系繊維から成る和紙の炭素化と燃料電池電極への応用、平成 23 年度繊維学会年次大会、2011/6/9、タワーホール船堀 (東京)。
- 10) 京谷陸征、木村伸一、岡田達弘、松下哲士、赤木和夫、和紙から生成した多孔性炭素紙の構造と燃料電池電極機能、第 60 回高分子学会年次大会、2011/5/26、大阪国際会議場。
- 11) 岡田達弘、京谷陸征、木村伸一、松下哲士、赤木和夫、和紙を原料としたカーボン多

孔質体によるガス拡散層の構成と燃料電池発電特性 (3)、電気化学会第 78 回大会、2011/3/29、横浜国立大学。

12) 京谷陸征、岡田達弘、木村伸一、松下哲士、赤木和夫、和紙の形態保持炭素化と燃料電池電極ガス拡散層としての機能、第 37 回炭素材料学会、2010/12/3、姫路市民会館。

13) 山本晋資、松下哲士、鄭龍洙、京谷陸征、赤木和夫、スパイル状共役高分子を前駆体とするヘリカルグラファイトの創成、第 59 回高分子討論会、2010/9/16、北海道大学。

14) B. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, Circularly Polarized Luminescence of Di-Substituted Polyacetylene through the Formation of a Chiral Nematic Liquid Crystal Phase, 第 59 回高分子討論会、2010/9/15、北海道大学。

15) 岡田達弘、京谷陸征、木村伸一、松下哲士、赤木和夫、和紙を原料としたカーボン多孔質体によるガス拡散層の構成と燃料電池発電特性、2010 年電気化学秋季大会、2010/9/3、神奈川工科大学。

16) 京谷陸征、松下哲士、岡田達弘、木村伸一、赤木和夫、和紙を原料とする新規なカーボンペーパー内の微細繊維構造と燃料電池電極機能、平成 22 年度繊維学会年次大会、2010/6/17、タワーホール船堀 (東京)。

17) S. Yamamoto, S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, Morphology-Retaining Carbonization for Helical Graphite using Helical Polyacetylene as a Precursor, 第 59 回高分子学会年次大会、2010/5/28、横浜。

18) 京谷陸征、松下哲士、岡田達弘、木村伸一、赤木和夫、和紙から生成した新規なカーボンペーパーと燃料電池電極用ガス拡散層としての機能、第 59 回高分子学会年次大会、2010/5/26、横浜。

19) A. Takata, K. Watanabe, K. Suda, S. Matsushita, K. Akagi, Asymmetric Template Polymerization using Helical Poly(*meta*-phenylene) Film, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals, 2010/11/20, Busan, Korea.

20) B. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, Chiral Polyacetylene Derivatives Bearing Liquid Crystalline Moieties with Circularly Polarized Luminescence, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals, 2010/11/20, Busan, Korea.

21) S. Matsushita, S. Yamamoto, M. Kyotani, K. Akagi, Morphology-Controlled Helical Polyacetylenes Available for Carbonization Precursors Producing Helical Graphites, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals, 2010/11/20, Busan, Korea.

22) M. Kyotani, S. Matsushita, T. Okada, S. Kimura, K. Akagi, Novel Carbon Paper Prepared from Japanese Paper, Washi, for Electrodes of a

Fuel Cell, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), 2010/7/9, Kyoto, Japan.

23) S. Yamamoto, S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, Morphology-Retaining Carbonization for Helical Graphite using Helical Polyacetylene as a Precursor, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), 2010/7/6, Kyoto, Japan.

24) B. San Jose, S. Matsushita, Y. Moroishi, K. Akagi, Chiral Polyacetylene Derivatives Bearing Liquid Crystalline Moieties with Polarized Functionality, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), 2010/7/6, Kyoto, Japan.

25) S. Matsushita, S. Yamamoto, M. Kyotani, K. Akagi, Morphology-Controlled Helical Polyacetylenes Available for Carbonization Precursors Producing Helical Graphites, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), 2010/7/6, Kyoto, Japan.

26) A. Takata, K. Watanabe, K. Suda, S. Matsushita, K. Akagi, Asymmetric Template Polymerization using Helical Poly(*meta*-phenylene) Film, International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), 2010/7/5, Kyoto, Japan.

27) B. San Jose, S. Matsushita, Y. Moroishi, K. Akagi, Synthesis of Liquid Crystalline Di-Substituted Polyacetylene Derivatives with Blue-Light Emission, 5<sup>th</sup> International Symposium of Microscale Chemistry, 2010/4/8, Zambales, Olongapo City, Philippines.

〔図書〕 (計 2 件)

1) 松下哲士、ベネディクトサンホセアルセナ、赤木和夫、”液晶性を有する二置換ポリアセチレン誘導体の合成と性質” 有機電子デバイスのための導電性高分子の物性と評価、シーエムシー出版、印刷中、2012。

2) 松下哲士、鄭龍洙、赤木和夫、”キラリテイと液晶性を有する PEDOT 誘導体の合成とエレクトロクロミック特性” PEDOT の材料物性とデバイス応用、サイエンス&テクノロジー、第 6 章第 5 節、267-285、2012。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/research/research.html#papers>

[http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/Akagi\\_HP-English/research/research.html#papers](http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/Akagi_HP-English/research/research.html#papers)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松下 哲士 (MATSUSHITA SATOSHI)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：90589186

(2) 研究分担者  
該当なし

(3) 連携研究者  
該当なし