

令和元年6月14日現在

機関番号：30118
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2016～2018
課題番号：16K06834
研究課題名（和文）光解離反応を用いる高耐久性ポリマー/ナノカーボン複合透明導電体の新規作製法の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Fabrication Method of Durable Transparent Conductive Polymer/Nano-carbon Composites Utilizing Photo-induced Bond Dissociation

研究代表者
高田 知哉（Takada, Tomoya）
千歳科学技術大学・理工学部・准教授

研究者番号：00342444
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光解離性ポリマーとカーボンナノチューブ（CNT）との光化学的な結合形成により透明導電性複合材料を作製する方法を探索したとともに、化学結合形成による電気伝導性およびCNTの分散・凝集状態の変化について検討した。塩化ヒドロキシルアンモニウムをCNT分散剤とすることで、化学結合形成を妨げることなく透明導電膜を作製できることを見出した。また、紫外光による化学結合形成に伴い、複合体中のMWCNTの分散が抑制され電気伝導性が低下することがわかった。化学結合による耐久性の向上と電気伝導性の両立が今後の課題である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光化学反応によるポリマー/カーボンナノチューブの結合形成を用いて透明導電材料を作製する方法を検討した。ポリマー中でカーボンナノチューブを分散させる方法を新たに見出したことで、透明導電材料作製技術の一端に貢献したと考えている。また、ポリマーとカーボンナノチューブとの化学結合の形成が材料の電気伝導性に及ぼす影響についても調べ、化学結合形成が電気伝導性を低下させる影響を及ぼすことを見出したが、このことによって材料の耐久性と電気伝導性を両立させるために検討すべき事柄の手がかりが得られたと考えている。

研究成果の概要（英文）：Novel method for preparation of transparent conductive polymer/carbon nanotube composites utilizing photo-induced bond dissociation was investigated. Influence of electric conductivity and dispersion/aggregation state of carbon nanotubes in the composites was also examined. It was found that the transparent conductive composites can be made by employing hydroxyl ammonium chloride as a dispersant of carbon nanotubes. However, it was also found that dispersion of carbon nanotubes was suppressed with the UV-induced bond formation, and the electric conductivity was consequently lowered compared with the unirradiated samples. Fabrication of durable and highly conductive polymer/carbon nanotube composites will be a subject for further study.

研究分野：炭素材料科学、物理化学

キーワード：光解離反応 透明導電体 ポリマー カーボンナノチューブ 分散剤 フラクタル解析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素原子の六員環からなる円筒状粒子であるカーボンナノチューブ (CNT) は、機械的強度、電気伝導性、熱伝導性などの性質から種々の応用が期待される物質である。これまでに研究された応用例の一つとして、CNT と他の素材とを組み合わせることで既存の素材に CNT 特有の特性を付与する試みがある。特に、ポリマーと CNT を複合化する技術については、柔軟性をもつ透明導電材料を開発する目的で現在に至るまで活発に研究が行われている。

ポリマーと CNT からの複合材料作製には、大きく分けて物理的な複合化による方法と化学結合形成による方法がある。前者の物理的複合化には、CNT の混練や塗布といった方法が含まれ、比較的簡便である一方、ポリマー分子と CNT が化学結合していないために、CNT の保持の安定性が十分得られない場合があり得る。他方の化学結合による方法は、ポリマー鎖と CNT とを化学結合で連結しポリマーに CNT 由来の機能を付与する方法である。この方法によれば、化学結合により耐久性の高い複合材料が得られ、機能性材料としての性質が長期的な維持が期待できる。

我々はこれまでの研究で、ハロゲン化ベンジル基を側鎖に有するポリマーの光分解によってベンジルラジカルを生成させ、続く CNT 表面への付加反応によってポリマーと CNT との間に化学結合を形成できることを見出している (図 1)。上述の通り、化学結合形成によって CNT を材料中に安定に保持する効果が期待されるが、一方で化学結合形成が複合材料の性質に及ぼす影響はあまり明らかにされていない。例えば、ポリマーと CNT からなる複合

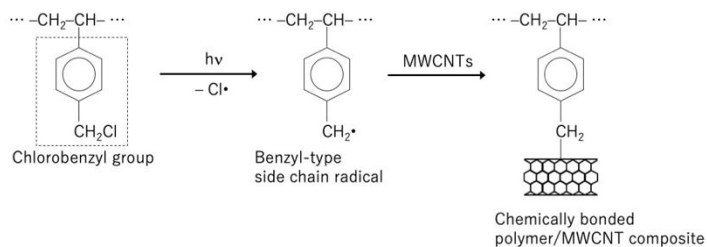


図 1 光解離性ポリマー側鎖と多層カーボンナノチューブ (MWCNT) との化学結合形成。

材料の電気伝導性は、材料中での CNT の分散・凝集状態に大きく影響されるが、ポリマーとの結合形成が CNT の分散・凝集のどちらを促すかについては十分な知見が得られていない。ポリマー鎖の固体中での絡み合いに同伴する形で側鎖に結合した CNT の分散が促進されるという予測ができる一方で、化学結合によりポリマー/CNT 間の絡み合いが強まることで却って CNT が束縛され、分散が妨げられることも考えられる。ポリマーと CNT との複合化による高耐久性複合材料の設計指針を確立するためには、ポリマー/CNT 間の化学結合形成による CNT の分散・凝集状態および複合材料の諸性質 (導電性、光透過性など) への影響を調べる必要がある。

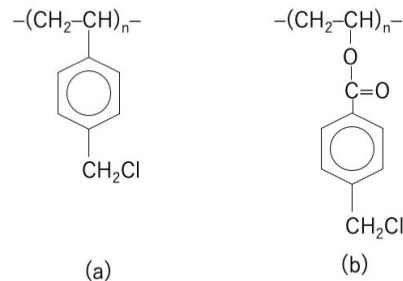
2. 研究の目的

本研究では、上述の光解離性ポリマー/CNT 複合体について、ポリマー中での CNT の分散促進の方法の確立、複合材料の電気伝導性・透明性と CNT 含有量との関連性の検討、複合材料中での CNT の分散・凝集状態を表す定量的パラメータの確立およびそのパラメータと電気伝導性・透明性との関連性の検討を主たる目的とした。得られた結果に基づいて、ポリマー側鎖と CNT との化学結合が CNT の分散状態と材料の物理的性質に影響するメカニズム、および本法の複合材料作製法としての妥当性について考察した。

3. 研究の方法

(1) クロロベンジル基側鎖を有するポリマーの合成

本研究では光解離性部位 (クロロベンジル基) を有するポリマーとして、ポリスチレンおよびポリ *p*-安息香酸ビニルの誘導体であるポリ *p*-(クロロメチル)スチレンおよびポリ *p*-(クロロメチル)安息香酸ビニルを合成して用いた。ポリ *p*-(クロロメチル)スチレンは *p*-クロロメチルスチレンのラジカル重合により合成し、ポリ *p*-(クロロメチル)安息香酸ビニルはポリビニルアルコールのエステル化反応により合成した。図 2 に、それぞれのポリマーの構造を示す。なお、ポリ *p*-(クロロメチル)安息香酸ビニルの合成ではエステル化率は 100%ではなく、未反応のヒドロキシ基とクロロベンジル基が混在する生成物が得られた。



(2) ポリマー/CNT 複合体の作製

MWCNT は市販品を用い、あらかじめ空気中での加熱と塩酸処理により不純物である無定形炭素と金属微粒子を除去した。透明複合体を得るための MWCNT の分散剤には、塩化ヒドロキシルアンモニウムを用いた。水溶液中にて塩化ヒドロキシルアンモニウムを吸着させた MWCNT を *N*-メチルピロリドン (NMP) に分散させ、ポリマーの NMP 溶液と混合したのち、キセノン光

図 2 本研究で用いたポリマーの構造: (a) ポリ *p*-(クロロメチル)スチレン; (b) ポリ *p*-(クロロメチル)安息香酸ビニル。

源からの紫外光を照射した。紫外光照射前後のポリマー/MWCNT 混合液をそれぞれガラス板上に滴下し、加熱して NMP を蒸発させ透明ポリマー膜 (X 線光電子分光 (XPS) 測定、Raman 分光測定、可視光透過率測定、電気抵抗測定用) を作製した。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察および透過率・電気伝導性の MWCNT 含有量依存性の評価の際は、塩化ヒドロキシルアンモニウムと NMP は用いずに *o*-ジクロロベンゼンを分散媒とし、MWCNT 含有量を広く変化させた試料を作製した。TEM 用の試料は、混合液を支持膜付きグリッド上に滴下し、加熱して *o*-ジクロロベンゼンを蒸発させて作製した。

(3) 複合体の評価

透明ポリマー膜におけるポリマーと MWCNT との化学結合形成は、XPS 測定による元素組成の分析および Raman 分光測定による MWCNT の構造変化に基づいて観察した。透明性は、分光光度計を用いて波長 550 nm の可視光透過率により評価し、併せて膜厚も測定し一定膜厚での透過率に換算して比較した。電気伝導性は、ポリマー膜の両端に導電ペースト処理をし、デジタルマルチメータにより電気抵抗を測定して評価した。TEM 像は透過電子顕微鏡により撮影し、画像処理により二値化しフラクタル解析を行った。

4. 研究成果

(1) 紫外光照射によるポリマーと MWCNT との化学結合形成

XPS 測定による元素分析から、ポリマー側鎖の C-Cl 結合の開裂により Cl 原子が脱離していることが確認され、ベンジルラジカルが生じることが示唆された。また、試料の Raman スペクトルにおける MWCNT の G-band (六員環炭素の面内振動に起因するバンド) と D-band (欠陥構造に起因するバンド) の紫外光照射前後での強度比から、紫外光照射後に D-band の相対強度が大きくなっていることを確かめた。これらのことから、側鎖から Cl 原子が脱離して生じるラジカルが、MWCNT 表面を攻撃してポリマーと MWCNT 間に C-C 結合を形成する (その結果、MWCNT 表面は本来の sp^2 結合からの構造変化が生じる) ことがわかった。また、分散剤として用いた塩化ヒドロキシルアンモニウムは、この結合形成に大きな影響を及ぼさないこともわかった。

(2) 複合体の透明性と導電性の観察

図 3 に、塩化ヒドロキシルアンモニウムを分散剤として作製したポリ *p*-(クロロメチル)スチレン/MWCNT 複合膜の写真を示す。MWCNT 含有量の増加に従い光透過率は低下していくものの、本法を用いることである程度広い MWCNT 含有量の範囲で透明性を維持できることがわかった。また、導電性も確認できることから、MWCNT を高度に分散させることで複合体の全体に導電経路が形成されていることが示唆された。

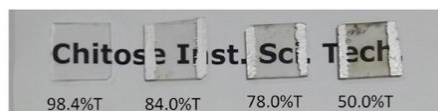


図 3 ポリ *p*-(クロロメチル)スチレン/MWCNT 複合膜の写真 (左端は MWCNT を含まないもの)。

(3) 複合材料中での MWCNT の電気伝導性に対する紫外光照射の影響

ポリ *p*-(クロロメチル)スチレンを用いた複合体を対象として、紫外光照射の有無 (ポリマー/MWCNT 間の化学結合形成の有無) による MWCNT の分散・凝集状態および導電性の違いについて調べた。この目的での試料作製には溶媒として *o*-ジクロロベンゼンを用い、ポリマー/MWCNT の重量比を 0.01-0.50 mg/mg までの広範囲に変化させた試料を作製した。

図 4 に、作製した複合体の MWCNT 含有量と電気伝導率の関係を示す。“UV irr.” が紫外光照射した試料、“without UV irr.” が未照射の試料について得られた結果である。紫外光照射した試料では、未照射の試料と比較して電気伝導率が低下することがわかった。図 4 に示す通り、同一の MWCNT 含有量で比較すると、紫外光照射した試料の方が未照射試料に比べて 2 桁程度低下していることがわかる (プロットされていない部分は電気抵抗の測定範囲外だった部分)。したがって、この場合の紫外光照射は電気伝導性を向上させる効果はなく、むしろ低下させる影響を及ぼすことがわかる。

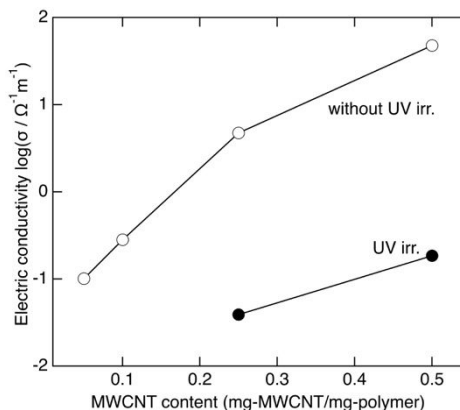


図 4 ポリ *p*-(クロロメチル)スチレン/MWCNT 複合体の MWCNT 含有量と電気伝導率との関係。

(4) 複合材料中での MWCNT の分散・凝集性に対する紫外光照射の影響

電気伝導性に対する紫外光照射の影響は、ポリマー側鎖と MWCNT との化学結合形成に伴う MWCNT の分散・凝集性の変化に伴うものと推定される。紫外光照射の有無による複合体中での MWCNT の分散・凝集状態の違いを比較するため、試料の TEM 像を撮影し MWCNT の状態を比較するとともに、TEM 像のフラクタル解析によって分散・凝集状態を定量的に評価することを試みた。

ポリ *p*-(クロロメチル)スチレン/MWCNT 複合体の TEM 像を図 5 に示す。図の下部の数値は MWCNT

含有量（図4と同様）を示している。紫外光照射した試料と未照射試料との比較から、紫外光照射後の試料ではMWCNTの凝集が顕著であることが確認できる。さらに、MWCNTの凝集体の周りにポリマーが寄り集まっている様子もみられる。このことから、紫外光照射による化学結合形成がMWCNTの凝集を促す効果をもたらしていることが示唆される。

(5) フラクタル解析によるMWCNTの分散・凝集状態の定量的比較

フラクタル解析の流れを図6に示す。本研究では、ボックスカウンティング法での数値解析によりフラクタル次元を算出した。TEM像の二値化によって画像中のMWCNTの領域を抽出したのち、画像を辺長xのメッシュに分割しMWCNTの図形を含むメッシュの個数を測定する。このとき、画像がフラクタル性を有するならば、辺長xとメッシュの個数Nとの間に次式の関係が成り立つ（Cは比例定数）。

$$N = Cx^{-D} \quad \log N = \log C - D \log x$$

ここでのDがフラクタル次元であり、この場合はD = 2に近いほど画面中でのMWCNTの分布が均一に近く（分散性が高い）、一方でDがより小さければ凝集が進んだ状態であると判断される。

図7は、図5のTEM像のフラクタル解析によって得られたフラクタル次元をMWCNT含有量に対してプロットしたグラフである。ここで、0.01 mg-MWCNT/mg-polymerでの値は、元の画像に含まれるMWCNTが少量であるため、比較に堪えるものではないと考えられる。それ以外の試料では紫外光照射した試料でのフラクタル次元が未照射試料の場合よりもつねに低く、紫外光照射によってMWCNTがより凝集した状態となっていることが数値的に表現される。このことが、上述の電気伝導性の低下に関係していると推定される。その理由として、ポリマー側鎖とMWCNTとの化学結合形成によって両者の絡み合いが強まり、その結果MWCNTが束縛されたことによって凝集が促されたことが考えられる。ポリマーとの結合によって分散が促進される可能性も想定していたが、それとは逆に分散を抑制する影響を及ぼすことが見出された。

(6) まとめ

本研究では、光解離性ポリマーとMWCNTとの複合化による透明導電性材料の作製法を確立するとともに、紫外光照射による化学結合形成が材料中のMWCNTの分散・凝集状態および電気伝導性に及ぼす影響を調べた。塩化ヒドロキシルアンモニウムを分散剤として用いることで、ポリp-(クロロメチル)スチレン中にMWCNTを分散させ透明導電膜を作製できることを示した。また、紫外光照射による化学結合形成によって複合体の電気伝導性が低下することが見出され、複合体のTEM像の比較およびフラクタル解析により複合体中でのMWCNTの分散が化学結合形成によって抑制され凝集が促されることを示した。ポリマーとMWCNTとの化学結合形成は、材料からのMWCNTの引き抜きによる脱離（プルアウト）を抑制し、耐久性を向上させる効果があると期待されるが、今回の研究によりMWCNTの分散を妨げ電気伝導性を低下させる影響があることが確認された。ポリマーとMWCNTとの化学結合により耐久性を向上させながらMWCNTの分散性および材料の電気伝導性を維持するためには、光化学反応に先立ってMWCNTとポリマーとを高度に均一混合した状態とした上で直ちに照射を行うなど、さらなる反応条件の検討・改善が必要であると思われる。

本研究では当初、複合体への通電による発熱特性の検討を視野に入れていたが、現在までにそ

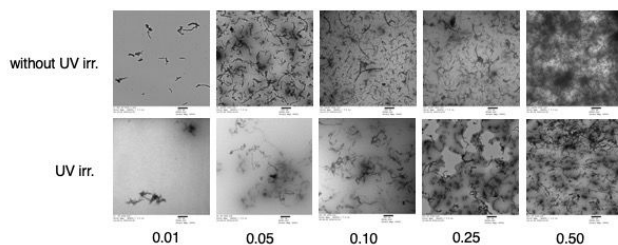


図5 ポリp-(クロロメチル)スチレン/MWCNT複合体のTEM像（スケールバーは500 nm）。

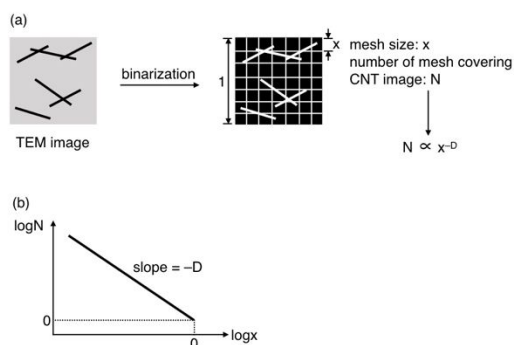


図6 フラクタル解析によるフラクタル次元Dの算出方法。(a)TEM像の二値化および分割;(b)メッシュの辺長xとMWCNTを含むメッシュ数Nとの関係。

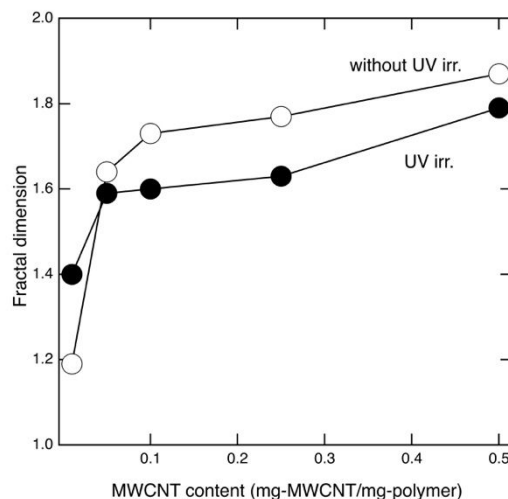


図7 紫外光照射の有無によるポリp-(クロロメチル)スチレン/MWCNT複合体についてのフラクタル次元の違い。

の結果を得るには至っていない。MWCNTの分散性の制御により複合体の電気伝導性を向上させる条件が確立できれば、透明面状発熱体としての特性の測定や大面積化した際の温度分布の均一性の評価などが可能になると期待され、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Tomoya Takada, Yuya Nishioka, Takuma Baba, The Ultraviolet-Induced Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Polymer Radicals Generated from Polyvinyl Benzoate Derivatives, *C-Journal of Carbon Research*, 査読有り, Vol. 3, No. 3, 2017, 28. DOI: 10.3390/c2030020

Tomoya Takada, Takuma Baba, Shigeaki Abe, Simple Process for Sidewall Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Polymer Side Chain Radicals Generated by Ultraviolet-Induced C-Cl Bond Dissociation of Polystyrene Derivatives, *C-Journal of Carbon Research*, 査読有り, Vol. 2, No. 3, 2016, 20. DOI: 10.3390/c3030028

〔学会発表〕(計4件)

高田知哉、後村凌我、ポリ(*p*-クロロメチル)スチレン/MWCNT 複合体の電気伝導性に対する紫外線照射の影響、化学工学会第84年会、2019.

馬場拓麻、高田知哉、光誘起ラジカル生成・付加を利用するポリマー/カーボンナノチューブ複合材料の作製、化学系学協会北海道支部2017年冬季研究発表会、2017.

馬場拓麻、高田知哉、光誘起ラジカル生成・付加を利用するポリマー/カーボンナノチューブ複合体の形成、第6回CSJ化学フェスタ2016、2016.

馬場拓麻、高田知哉、光による化学結合形成を用いたカーボンナノチューブ/ポリスチレン複合材料の作製、第51回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2016.

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：阿部 薫明

ローマ字氏名：(Abe, Shigeaki)

所属研究機関名：北海道大学

部局名：大学院歯学研究院

職名：助教

研究者番号(8桁)：40374566

(2)研究協力者

研究協力者氏名：馬場 拓麻

ローマ字氏名：(Baba, Takuma)

研究協力者氏名：西岡 佑哉

ローマ字氏名：(Nishioka, Yuya)

研究協力者氏名：鈴木 啓太

ローマ字氏名：(Suzuki, Keita)

研究協力者氏名：後村 凌我

ローマ字氏名：(Ushiromura, Ryoga)

研究協力者氏名：伏木 拓斗

ローマ字氏名：(Fushiki, Takuto)

研究協力者氏名：河野 敬一

ローマ字氏名：(Kawano, Keiichi)

研究協力者氏名：山崎 郁乃

ローマ字氏名：(Yamazaki, Ayano)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。