

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760543

研究課題名（和文） 伸縮性と弾性を持つ高導電エラストマーナノコンポジット材料の開発

研究課題名（英文） Fabrication of Stretchable, Elastic, and Conductive Polymer Nanocomposites

研究代表者

Li Yongjin (LI YONGJIN)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：40392683

研究成果の概要（和文）：

高導電性を有する柔軟かつ伸縮自在な材料は、伸縮性のある電子回路に利用できるもので非常に注目されている。カーボンナノチューブ（CNT）は大きなアスペクト比によりナノスケールの直径でチューブの軸（長さ）方向に高い導電性を有するため、理想的な導電性フィラーと考えられている。ポリマー/CNT ナノコンポジット系の極めて低い閾値（CNT 添加量）は従来の導電性フィラー高濃度充填系材料と同等の電気伝導度を実現するだけでなく、マトリクスポリマー自体の力学性能、透明性、成形性等の性質をそのまま維持させることができる。伸縮性を付与するためにマトリクスポリマーとしてはエラストマーを選び、かつエラストマーの伸縮性は極少量のフィラー添加でしか維持されないため、伸縮自在な導電性ナノコンポジット創製において用いる分散用フィラーとしてはCNTが最良だと考えられる。我々は高せん断成形加工法を用いることにより、高導電性でありながら、伸長性に優れ（600%以上伸びる）、かつ柔軟な（200%ひずみからの回復ひずみが60%以下）ナノコンポジット創製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Electrically conductive elastomers have been widely used in various fields including electromagnetic shielding, seals and electrostatic paintings. Nanocomposites based on a thermoplastic elastomer, poly[styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene] triblock copolymer (SEBS), and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were fabricated using a high-shear processing technique. We have successfully fabricated new conductive polymeric materials with very high stretchability and excellent elasticity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：ナノテクノロジー・材料・製造分野

科研費の分科・細目：複合材料

キーワード：カーボンナノチューブ、ナノコンポジット、エラストマー、導電性

1. 研究開始当初の背景

高導電性を有する柔軟かつ伸縮自在な材料は、伸縮性のある電子回路に利用できるもので非常に注目されている。カーボンナノチューブ（CNT）は大きなアスペクト比によりナノスケールの直径でチューブの軸（長さ）方向に高い導電性を有するため、理想的な導電

性フィラーと考えられている。ポリマー/CNT ナノコンポジット系の極めて低い閾値（CNT 添加量）は従来の導電性フィラー高濃度充填系材料と同等の電気伝導度を実現するだけでなく、マトリクスポリマー自体の力学性能、透明性、成形性等の性質をそのまま維持させることができる。伸縮性を付与するためにマ

トリクスポリマーとしてはエラストマーを選び、かつエラストマーの伸縮性は極少量のフィラー添加でしか維持されないので、伸縮自在な導電性ナノコンポジット創製において用いる分散用フィラーとしてはCNTが最良だと考えられる。

しかし、実際にはポリマーにCNTをナノ分散させるのは容易ではない。産総研ではポリマー中にCNT等のナノサイズフィラーを微視的分散させるための高せん断成形加工法を開発し、多様な新規ナノコンポジット材料の創製を先導してきた。

2. 研究の目的

(1) 高導電性エラストマーの創製
導電性、伸縮性、柔軟性に優れた新規ナノコンポジットを高せん断成形加工法により創製する。

(2) CNTの分散性評価
せん断条件がエラストマー中におけるCNTの分散性に及ぼす効果を検証する。

(3) CNT分散構造と導電性および力学性能との相関解明
ナノコンポジットの導電性－伸長性－柔軟性の相関を解明する。

3. 研究の方法

(1) せん断条件（スクリー回転数）ならびに多層CNT（MWNT）添加量をパラメータとし、高せん断成形加工装置を用いて熱可塑性エラストマー/MWNT系ナノコンポジットを創製した。熱可塑性エラストマーとしてはポリ[スチレン-*b*-(エチレン-*c*α-ブチレン)-*b*-スチレン]（SEBSと略）を用いた。

(2) 上記手法に加え、表面コーティング手法を導入し、熱可塑性エラストマー/MWNT系ナノコンポジットを創製した。ここでの表面コーティング手法とは、上記(1)において作製したナノコンポジットをトルエンで溶解し、そのトルエン溶液をベースポリマーであるSEBS表面に塗布（コーティング）するものである。

4. 研究成果

我々は、優れた伸縮性を有し、かつ高導電性のナノコンポジット材料の開発を目指し、熱可塑性エラストマーであるSEBSと多層CNT（MWNT）とを高せん断成形加工装置（HSE3000mini）を用いて熔融混練した。特に、この実験では高せん断装置のせん断条件（スクリー回転数）がSEBS中のMWNT分散に与える効果を検討した。さらには、MWNT添加量を変えて作製したナノコンポジットの導電性－伸長性－柔軟性の相関を検討した。

この結果、SEBSマトリクス中のMWNTは、1000 rpmのスクリー回転数で高せん断混練した場合には均一に分散していたが、300 rpm以下の低せん断混練の条件ではMWNTが凝集して大きな塊になっていることが分かった。均一分散しているMWNTは添加量が2.5 wt%を超えるとネットワークを形成し、さらに添加すると絡み合いが増すことが分かった（図1）。しかも、マトリクスポリマーとMWNT表面との界面間で強い接着性があることが分かった。このようにしてMWNTの添加量2.5 wt%以上のところで、伸長性（600%以上に伸びる）があり、柔らかい（200%ひずみからの回復ひずみが60%以下）、かつ導電性のナノコンポジットを創製することができた。

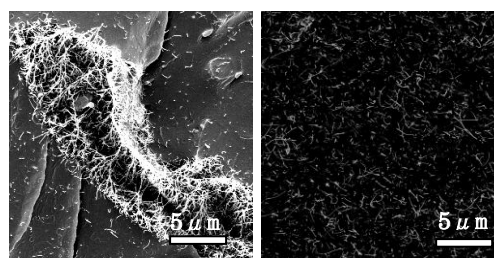


図1 せん断の効果 (a) 300rpm; (b) 1000rpm

またMWNTの添加量が15 wt%のときは、50%までの一軸伸長下でも、その電気伝導度が変わらないという優れた性質を示した。

一方、50%以上伸長させてしまうとMWNTのネットワークが断裂してしまうため電気伝導度も柔軟性も低下してしまうことが分かった。加えて、この系におけるMWNTの優れた分散性がマトリクスポリマーである共重合体の相分離挙動にも大きな影響をもたらすことが分かった。即ち、このナノコンポジット系ではSEBSの局所的な相分離が抑えられ、MWNTのネットワークが相分離したドメインの形成を阻止するため、SEBS単体よりも低い温度で秩序－無秩序転移が観測された。

この結果に基づいて、高せん断成形加工法で開発した伸縮性と弾性を持つ高導電エラストマーナノコンポジット材料をさらに改良するため表面coating方法を用いて同様にナノコンポジットを作製したところ、伸長性（600%以上に伸びる）に優れ、柔軟性に富み（200%ひずみからの回復ひずみが60%以下）、かつ伸長下でも高い導電性を維持できるナノコンポジットを創製することができた（図2）。

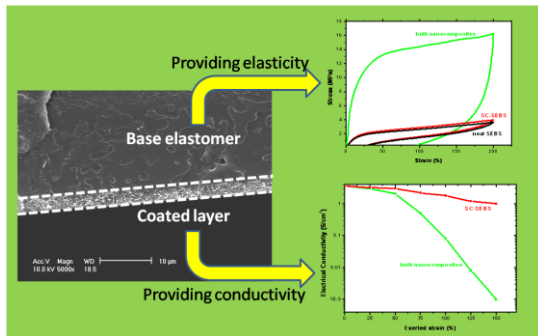


図2 表面 coating 手法で作製した高導電性を有する柔軟かつ伸縮自在な材料

この表面コーティング手法により作製したナノコンポジットにおいて伸長下でも高い導電性が保持される理由は、MWNTのネットワーク構造が伸長により引き伸ばされても、MWNTの分子同士の接触が途切れることがないためと考えられる。さらに、伸長を繰り返しても、そのネットワーク構造が修復することにより高い導電性が保持されていると思われる。

最後に、上記の伸縮自在な高導電性エラストマー材料の創出に加え、特筆すべき成果を以下に付記する。ここでは、MWNTとイオン液体(IL)の高い親和性を利用し、ILを用いてMWNTの表面を改質することに成功した。さらに、この二元系組成物(IL-MWNT)に導電性ポリマーを混合し、コア・シェル型の三元系材料を構築した。この三元系材料を色素増感型太陽電池の対極に用いることにより、白金と同等の光電変換特性を示すことが分かった。

我々はILとしてヒドロキシ基を2つ含むイミダゾール系のものを選び、MWNTにこのILを加えて機械的に混練したところ、ゲル化が起こり、MWNT同士の凝集が解けて、剥離分散した。ゲル化により、MWNTが親水性となって分散性が向上したと考えられる。しかしながら、この二元系組成物(IL-MWNT)だけを色素増感型太陽電池の対極に用いても、光電変換効率は白金を対極にした場合に及ばなかった。そこで、導電性をさらに向上させるために、このIL-MWNTと、チオフェン骨格を持ちスルホン酸塩と対になって親水性を示す導電性高分子、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリスチレンスルホンウム(PEDOT:PSS)と混合することとした。まず、PEDOT:PSSの水溶液にIL-MWNTを添加して超音波によって分散させる。その後、遠心分離すると、三元系導電性材料(IL-MWNT/PEDOT:PSS)が得られた。このIL-MWNT/PEDOT:PSSの構造を調べたところ、表面にIL分子がついたMWNTが核(コア)となり、

PEDOT:PSSが殻(シェル)となっているコア・シェル型構造が形成されていることが分かった。このようなコア・シェル型構造のIL-MWNT/PEDOT:PSSを対極に用いて色素増感型太陽電池を作製し、その特性を測定した。表に示したように、白金電極とほぼ同等の特性を得た。今回開発した三元系材料は簡便なプロセスで作製できるが、白金を代替することができれば、省資源であるだけでなく、色素増感型太陽電池の低コスト化、大面積化にも貢献できると期待される。

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3件)

- ① Yonjing Li, Liping Zhao, Hiroshi Shimizu, “Fabrication of Electrically Conductive Polymeric Materials with High Stretchability and Excellent Elasticity by a Surface Coating Method” *Macromolecular Rapid Communications*, 査読有, 2011, 32, 289-294.
- ② Liping Zhao, Yongjin Li, Hiroshi Shimizu, “Carbon Nanotube-Conducting Polymer Core-Shell Hybrid Using an Imidazolium-Salt-Based Ionic Liquid As a Linker: Designed As a Potential Platinum Electrode Alternative Material for Large-Scale Solution Processing” *Chemistry of Materials*, 査読有, 2010, 22, 5949-5956
- ③ Yongjin Li Hiroshi Shimizu, “Towards a Stretchable, Elastic and Electrically Conductive Nanocomposite : Morphology and Properties of Poly[styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene] /Multiwalled Carbon Nanotube Composites Fabricated by High-shear Processing” *Macromolecules*, 査読有, 2009, 42, 2587-2592

[学会発表] (計4件)

- ① Li Yongjin, Shimizu Hiroshi, “ Fabrication of Electrically Conductive Polymeric Materials with High Stretchability and Excellent Elasticity by a Surface Coating Method ” The 6th International Conference on Advanced Materials Processing 2010年7月21日、Lijiang, China

- ② Li Yongjin, Shimizu Hiroshi,
“ Fabrication of Electrically
Conductive Polymeric Materials with
High Stretchability and Excellent
Elasticity by a Surface Coating Method”
第 59 回高分子学会 2010 年 5 月 24 日、横
浜
- ③ Li Yongjin, 清水 博, “高せん断成形
加工による SEBS/MWCNT ナノコンポジット
とその物性”、第 58 回高分子討論会, 熊
本大学 2009 年 9 月 17 日、熊本
- ④ Li Yongjin, Shimizu Hiroshi
“ Fabrication of a Stretchable,
Elastic and Electrically Conductive
Nanocomposite by High-shear
Processing” CESP4 2009 年 06 月 10 日
Guilin, China

[図書] (計 1 件)

Y. Li and H. Shimizu: “High-Shear Melt
Processing of Polymer-Carbon Nanotube
Composites ” , in *Polymer-Carbon
Nanotube Composites*, chap. 5, pp. 133 -
154, Woodhead Publishing Ltd., 2011.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：色素増感型太陽電池用対極、太陽電池
デバイスおよびその製造方法

発明者：趙 麗萍, Li Yongjin, 清水 博

権利者：(独)産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2010-226108

出願年月日：平成 22 年 10 月 5 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

Li Yongjin (LI YONGJIN)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシ
ステム研究部門・研究員

研究者番号：40392683