

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13101
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2012～2014
 課題番号：24560836
 研究課題名(和文) グラフェンナノシート高濃度分散液の創製と電子デバイスへの応用のための基盤研究

 研究課題名(英文) Preparation of dispersion of graphene and application to conductive polymer composite film

 研究代表者
 坪川 紀夫 (Tsubokawa, Norio)

 新潟大学・自然科学系・フェロー

 研究者番号：20018675

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、グラフト化による酸化グラフェン(GO)の各種溶媒中への高濃度分散液の合成と、GO分散液を用いる導電膜の創製について検討した。その結果、(1) GOをPEGマクロアゾ開始剤で処理することによりPEGグラフトGOが得られることを見出した。(2) GOとフェロセンとの配位子交換反応を利用すると、多彩な構造を持つポリマーをGOへグラフトできることを見出した。(3) GOへグラフトするポリマー鎖や、官能基により、グラフェンの分散性が制御できることが分かった。(4) グラフト処理した還元GO分散液から、フィルムキャスト法により、GO分散ポリマーフィルムを調製し、その導電特性について検討した。

研究成果の概要(英文)：The grafting of polymers onto graphene oxide (GO) surface and preparation of dispersion of GO in organic solvents and polymer matrices were investigated. (1) poly(ethylene glycol) (PEG) was grafted onto GO by the trapping of PEG radicals formed by the thermal decomposition of PEG-azopolymer, which has azo linkage in the PEG chain. (2) The grafting of copolymers having ferrocene moieties was achieved by ligand-exchange reaction of the ferrocene moieties of the copolymer with aromatic rings of GO in the presence of AlCl₃. Polymer-grafted GO gave stable dispersions in organic solvents. Anionic and cationic functional groups were introduced onto GO by the reaction with the corresponding azo-initiators. The dispersion of these ionic functional group-introduced GO in water was readily controlled by pH of the dispersant. In addition, composite films were successfully prepared by mixing of reduced GO in solvent with polymer solutions. The properties of these films were investigated.

研究分野：高分子複合材料 ナノカーボン

キーワード：酸化グラフェン 表面グラフト ラジカルトラップ 配位子交換反応 イオン性官能基 分散性制御 GO複合高分子

1. 研究開始当初の背景

我々はカーボンブラック、カーボンナノチューブ、ナノダイヤモンドなどのナノカーボン表面へのポリマーのグラフト化に関する基盤技術の確立を行ってきた (Polym. J., 37, 637-655 (2005) 招待総説 Review)。これらのナノカーボンへポリマーをグラフトすると、ナノ粒子同士の再凝集が効果的に防止できるので、長期に渡り、安定な高濃度自己分散液 (界面活性剤等の分散液が不要) を作製できる。また、グラフト化によりナノ粒子表面へ多彩な機能を付与することができることを指摘した (Polym. J., 39, 938-1000 (2007) 高分子学会三菱科学賞招待 Review)。

この様な一連の研究でナノカーボンが極めて活発に遊離ラジカルを捕捉すること、この様なラジカル捕捉性を利用すると、容易にナノカーボン表面へ多彩な官能基やポリマーを導入できることを発見した。

この様な背景のもと、本研究では分散剤が不要のグラフェンナノシートの水、及び有機溶媒中への高濃度自己安定分散液の調製とその機能性ナノエレクトロニクスデバイスへの応用展開のための基盤技術の確立について挑戦することにした。

2. 研究の目的

本研究では、グラフト化による、カーボンナノチューブを切り開いた形状の新しいナノカーボンとして注目されているグラフェンナノシートの水、及び有機溶媒中への高濃度自己分散液の大量合成について検討した (なお、現在の技術では、グラフェンナノシート高濃度分散液の濃度は数%に過ぎない)。

ついで、この様な、グラフェンナノシート分散液を用いる透明導電膜の創製について検討する。また、機能性ナノエレクトロニクスデバイスへの応用展開のための基盤技術の確立を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、グラフェンナノシートとして、酸化グラフェン (GO) を用いた。グラフト化による GO の自己分散液の調製と分散液からの高性能なデバイス調整など、次の 6 項目について検討した。

- (1) 配位子交換反応を利用したフェロセン含有ポリマーの GO へのグラフト反応
- (2) ラジカル捕捉法によるグラフト鎖の導入
- (3) GO の COOH 基開始グラフト重合
- (4) イオン性官能基の導入
- (5) GO 分散液の分散性評価
- (6) GO 分散液を用いた高機能性ナノデバイスの創製

4. 研究成果

(1) 配位子交換反応を利用したフェロセン含有ポリマーの GO へのグラフト反応
フェロセン含有ポリマーとして、ビニル

フェロセン (Vf) とメタクリル酸メチル (MMA) 及びスチレン (St) との共重合体を用いた。Poly(Vf-co-MMA)、及び poly(Vf-co-St)は、対応するモノマーのラジカル共重合により合成した。

GO へのフェロセン含有ポリマーのグラフト反応は、Al/AlCl₃ 触媒下において、GO と poly(Vf-co-MMA)、及び poly(Vf-co-St)とを反応させることにより行った (図 1)。

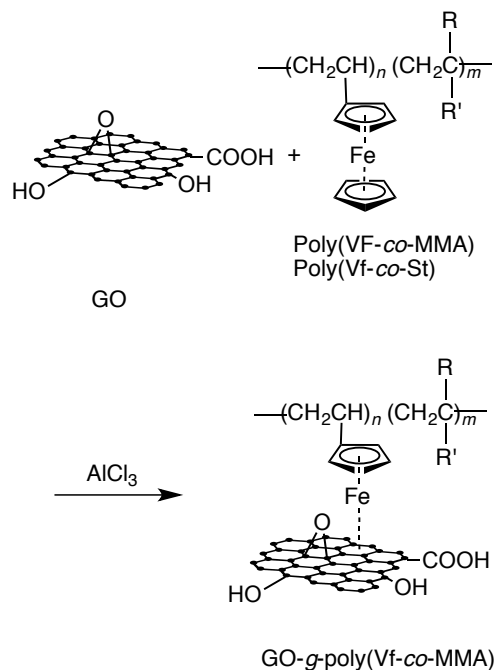


図 1 配位子交換反応を利用した GO のグラフト化

表 1 に、実験結果の一例を示した。触媒の存在しない系では、GD 表面への poly(Vf-co-MMA)のグラフト反応は進行しなかった。これに対して、触媒の存在下では、GO への poly(Vf-co-MMA)のグラフト反応が進行することが分かった。

表 1 配位子交換反応を利用した GO へのグラフト反応

触媒		グラフト率 (%)
AlCl ₃ (10 ⁻⁴ mol)	Al (10 ⁻⁴ mol)	
-	-	0
-	1.8	0
7.0	-	21.0
7.0	1.8	54.1

図 2 には、GO と poly(Vf-co-MMA)との配位子交換反応における、反応時間とグラフト率との関係を示した。これから、GO への poly(Vf-co-MMA)のグラフト率は 24 h 後に 54.1%に達することが分かった。また、同様に配位子交換反応を利用すると、GO への poly(Vf-co-St)のグラフトも可能であり、24 h 後にグラフト率が 61.1%のものが得られることが分かった。

なお、GO への poly(Vf-co-MMA)や poly(Vf-co-St)のグラフトは、熱重量分析や熱分解 GC-MS により確認した。

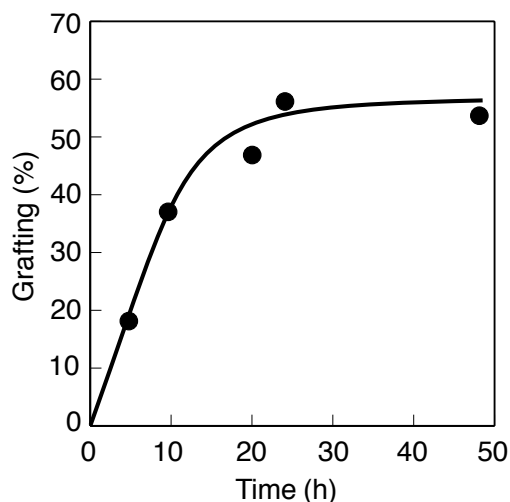


図2 GO と poly(Vf-co-MMA)との配位子交換反応

以上の結果から、Al/AI₃触媒下において、GO と Vf 含有ポリマーとの反応を行うと、poly(Vf-co-MMA)や poly(Vf-co-St)と GO との配位子交換反応が進行し、GO へ対応するポリマーがグラフトすることが分かった。

(2) ラジカル捕捉法によるグラフト鎖の導入

カーボンブラックやカーボンナノチューブなどのナノカーボンは、強力なラジカル捕捉剤として作用することが知られている。そこで、GO の存在下で、スチレンの熱重合を行い、ラジカル重合に及ぼす GO の影響について検討した。図3には実験の結果を示した。

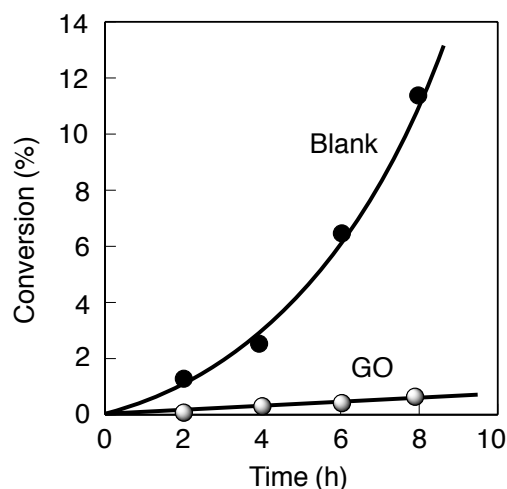


図3 GO 存在下における St の重合

これから、分かるように GO の存在下では著しい重合遅延現象が観察された。この様な結

果は、重合系内で生成する低分子量の成長ポリスチリルラジカルが GO により活発に捕捉されていることを示唆している。

そこで、GO と主鎖中にアゾ結合を持つポリエチレングリコール (Azo-PEG) の熱分解で生成するポリマーラジカルとの反応について検討した (図4)。

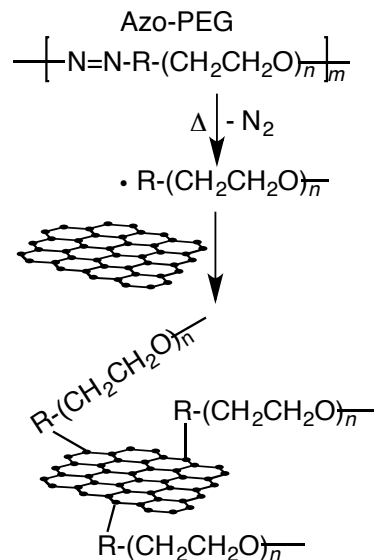


図4 GO と Azo-PEG とのラジカル捕捉グラフト反応

図5には、GO と Azo-PEG との反応を 80°C で行ったときの、GO への PEG のグラフト率と反応時間との関係を示した。これから分かるように、反応時間とともに GO への PEG のグラフト率 (GO へグラフトしたポリマーの質量%) が増加し、20 h 後 15% に達した。なお、GO と Azo-PEG との反応を Azo-PEG の分解が起こらない室温で行っても、GO への PEG のグラフト反応は全く進行しなかった。

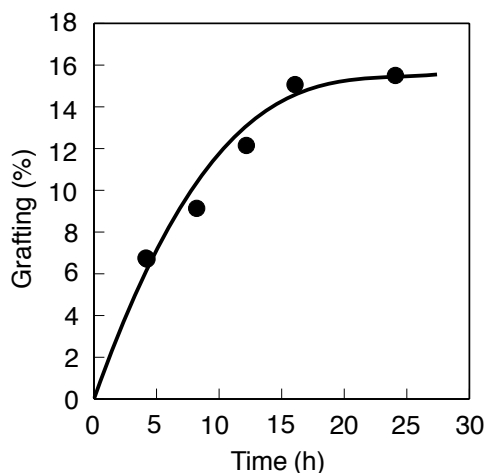


図5 GO と Azo-PEG とのラジカル捕捉グラフト反応

室温で行っても、GO への PEG のグラフト反応は全く進行しなかった。

図 6 には、GO-g-PEG の熱分解ガスクロマトグラムを示した。GO-g-PEG の熱分解ガスは、Azo-PEG のそれと良く一致した。また、6.8 min における熱分解ガスの MS スペクトルは PEG の熱分解ガスに一致することも分かった。

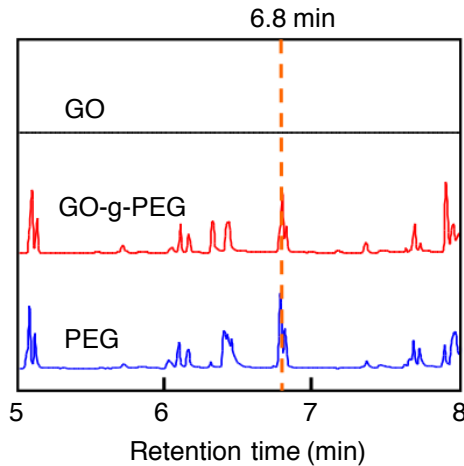


図 6 GO-g-PEG の熱分解ガスクロマトグラム

(3) GO の COOH 基開始グラフト重合

① COOH 基開始カチオングラフト重合

ナノカーボン表面の COOH 基は大きな酸性度を有しており、ビニルエーテル類や *N*-ビニルカルバゾール (NVC) などのカチオン重合を開始する能力がある。

そこで、GO によるイソブチルビニルエーテル (IBVE) や NVC のカチオン重合開始能力について検討した。その結果、GO の存在下で IBVE や NVC のカチオン重合が開始されることが分かった。

また、興味深いことにこの様な系で得られた GO には、polyNVC がグラフトしており、グラフト率は 15% を超えることも明らかとなった。図 7 には、この様な系で得られた GO-g-polyNVC の FT-IR スペクトルを示した。

この様な結果は、GO の COOH 基のプロトンが NVC に付加することにより、重合が開始され、GO のカルボキシレートアニオンが対イオンとなり、NVC のカチオン成長が進行することを示唆している。なお、GO への polyNVC のグラフトは、成長末端と対アニオンとの停止反応に基づくものと推察される。

② GO へ導入した COOK 基からのアニオングラフト重合

カリウムカルボキシレート (COOK) 基により、エポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合が開始され、ポリエステルが生成することが知られている。筆者らは COOK 基を導入したナノカーボンにより、各

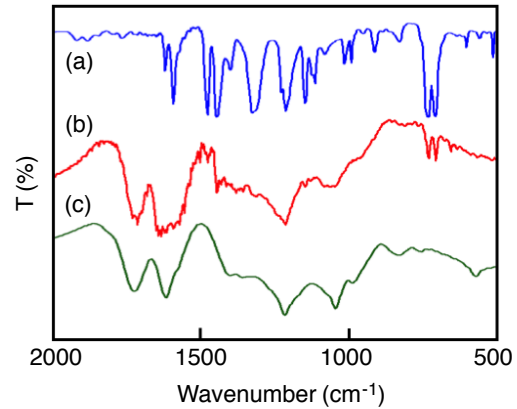


図 7 (a) PolyNVC、(b) GO-g-polyNVC、(c) 未処理 GO の FT-IR スペクトル

種エポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合が開始され、粒子表面へ対応するポリエステルがグラフトできることを報告した。そこで、GO を KOH で処理することにより GO 表面へ導入した COOK 基によるポリエステルのグラフト重合 (図 8) について検討した。

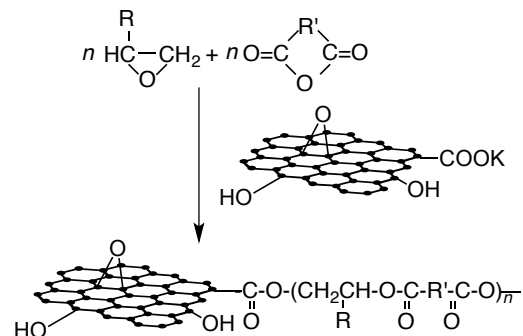


図 8 GO へ導入した COOK 基からのアニオングラフト重合

図 9 には一例として、GO 表面へのポリエステルのグラフト重合の結果を示した。ここでは、エポキシドとして、スチレンオキシド (SO) を、環状酸無水物として、無水フタル酸 (PAn) と無水マレイン酸 (MAn) とを使用した。この様な系では、エポキシドと環状酸無水物を適当に選択すると、多彩な機能を持つポリエステルを GO 表面へグラフトできることが分かった。

(4) イオン性官能基の導入

GO 表面へ導入したイオン性官能基のイオン反発に基づく分散化についても検討した。

① カチオン性官能基の導入

GO をカチオン性官能基を持つ 2,2'-azobis(2-methyl-propionamide) dihydrochloride で処理することにより、GO へカチオン性アミジウム基が導入できることが分かった。アミジウム基の導入量は、FT-IR や熱分解 GC/MS

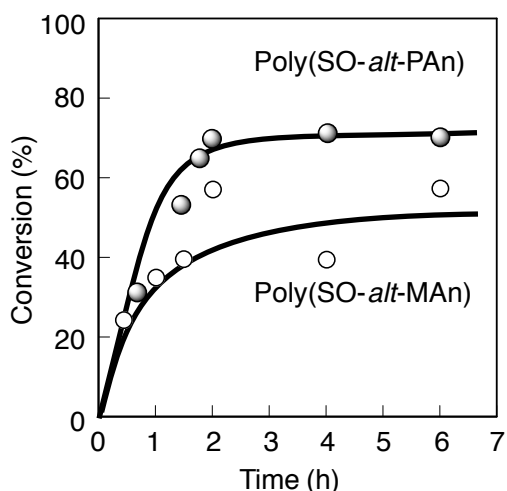


図9 GO表面のCOOK基で開始されるエポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合

などにより確認した。なお、元素分析法により求めた、アミジウムカチオン基導入量は0.24 mmol/gであった。

② アニオン性官能基の導入

GO表面のCOOH基をKOHで処理してもアニオン性COOK基が導入できるが、さらに官能基を増やすため、GOを4,4'-azobis-(4-cyanovaleric acid)で処理後、KOHで処理することによる、GOへのCOOK基の導入について検討した。その結果、GO表面へ0.81 mmol/gのCOOK基が導入できることが分かった。

(5) GO分散液の分散性評価

① pHによる分散性制御

アミジウムカチオン基とアニオン性COOK基を導入したGOの分散性に及ぼす分散媒のpHの影響について検討した。

その結果、アミジウムカチオン基導入GOは酸性下で安定に分散し、逆にCOOK基を導入したGOは塩基性下で安定に分散することを明らかになった。

したがって、イオン性基導入GOの分散性を分散媒のpHで制御できることが分かった。

② 温度による分散性制御

温度応答性のpoly(isopropylacrylamide) (polyNIPAM)グラフトGOの分散性に及ぼす温度の影響を調べた結果を示した。分散安定性は、水分散液の500 nmにおける吸光度の変化を10°Cから60°Cで追跡することにより行った。その結果、poly(NIPAM)グラフトCNTの分散液は、約30°C以下では安定に分散し、それ以上の温度では凝集する性質を持つことが分かった。これは、polyNIPAMが30°C付近に下限臨界溶液温度(LCST)を持つためと考えられる。

③ 有機溶媒への分散性

図10には、未処理GO、poly(Vf-co-MMA)グラフトGO、及びPEGグラフトGOのTHF中への分散性を調べた結果を示した。未処理のGOはTHF中で15分以内に沈降してしまうのに対して、poly(Vf-co-MMA)グラフトGOやPEGをグラフトしたGOは、THF中で安定に分散し、一週間後もGOの沈降はほとんど認められなかった。

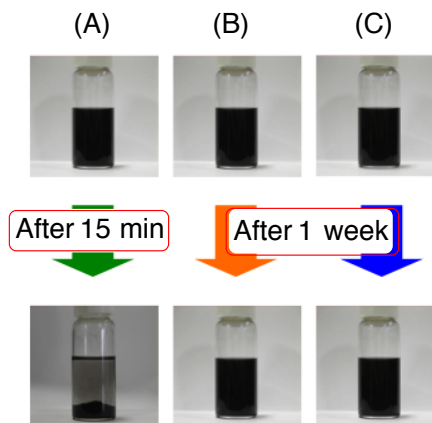


図10 (A) 未処理GO、(B) poly(Vf-co-MMA)グラフトGO、及び(C) PEGグラフトGOのTHF中における分散性

(6) GO分散液を用いた高機能性ナノデバイスの創製

① GOとポリアニリン複合ゲルの導電性

GOは還元することで高い導電性を示すが、凝集しやすいため製膜時に空隙ができ、導電率の低下をもたらすことが考えられる。これに対して、溶媒の移動が抑制されるゲル中にGO還元体(rGO)を分散させ、溶媒を揮発させることで凝集を防止できると考えられる。また、低分子量ゲル化剤が形成するゲルを用いることで、加熱や攪拌によってゾル状態へと相転移し、成形が容易になると考えられる。

そこで、導電性高分子のポリアニリン(PANI)を複合化したrGOとのゲルとを作製することにより、rGOの接触を補うことによる、導電率の向上について検討した。

1,10-ジアミノデカンとコハク酸水素コレステロールからなるイオン結合系低分子量ゲル化剤をトルエン中に溶解し、室温で冷却することでプレーンゲルを作製した。このプレーンゲルにrGOとPANIを加え、加熱または攪拌し、それらのゲル化挙動を観察した。

ゲル化を示した試料を再度攪拌(あるいは加熱)することでゾル状態にしたのち、型枠に流すことで成形し、乾燥状態でのリニアスイープボルタンメトリ(LSV)測定を行い、導電率を算出した。

加熱によるゾルゲル相転移を利用して、rGOをプレーンゲル内に分散させた場合には、可逆的な相転移が認められた。

攪拌によるプレーンゲルへのrGO、PANI

の添加において、rGO では 0~10 wt%、PANI では 0~6 wt% の範囲で可逆的なゾル-ゲル相転移を示した。さらに rGO と PANI とを複合化した場合においても可逆的な相転移を示した。

図 11 には、rGO / PANI 複合ゲルの乾燥時 (キセロゲル) での導電率を求めた結果を示した。これから分かるように、rGO の複合化により、導電率が上昇することが分かった。このような結果は rGO と PANI が相補的に導電経路を形成していることを示唆している。

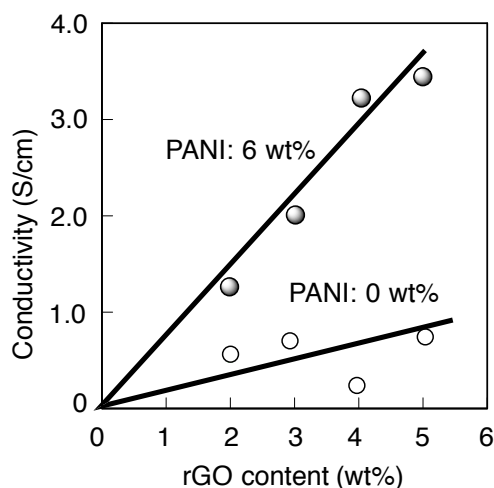


図 11 rGO/PANI 複合キセロゲルの導電性

② GO とポリマーとの複合フィルムの作成
フィルムキャスト法による GO 高濃度分散液とポリビニルアルコール (親水性ポリマー) やポリスチレン (疎水性ポリマー) などの高分子との導電膜の作製を試み、GO 含有量が透明度や電気伝導度に及ぼす影響について検討した。その結果、表面改質後還元処理した rGO の分散液をポリマー溶液中へ分散し、フィルムキャスト法により、rGO 分散ポリマーフィルムが調製できることが分かった。しかしながら、透明性が十分なフィルムの作成は今後検討する必要があることが分かった。また、得られた rGO 分散複合化フィルムの導電性も、他の炭素材料複合化フィルムと比較して差異が無かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① K. Nagata, T. Kawahara, K. Hashimoto, K. Fujiki, S. Tamesue, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Grafting of polymers into graphene oxide by cationic and anionic polymerization initiated by the surface functional groups, *Composite Interfaces*, 査読有, 22, 25-37 (2015). DOI: 10.1080/15685543.2015.982
- ② I. Cha, Y. Yagi, T. Kawahara, K. Hashimoto,

K. Fujiki, S. Tamesue, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Grafting of polymers onto graphene oxide by trapping of polymer radicals and ligand-exchange reaction of polymers bearing ferrocene moieties, *Colloid and Surfaces A-Physicochem. Eng.*, 査読有, 441, 474-480 (2014). DOI: 10.1016/j.colsurfa.15685543.2013.10.002

〔学会発表〕 (計 4 件)

- ① K. Nagata, T. Kawahara, K. Hashimoto, K. Fujiki, S. Tamesue, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Grafting of polymers into graphene oxide by cationic and anionic polymerization initiated by the surface functional groups, The 47th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2014 年 10 月 5 日、名古屋大学 (愛知県、名古屋市)
- ② T. Sumiyoshi, K. Nagata, Y. Yagi, K. Fujiki, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Preparation and properties of surface modified graphene oxide by grafting of polymers, The 45th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2013 年 8 月 7 日、大阪大学 (大阪府、豊中市)

〔図書〕 (計 2 件)

- ① 坪川紀夫 (共著), (株) S&T 出版、グラフィック・コンポジット, 2014 年、208 頁 (69-80)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪川 紀夫 (TSUBOKAWA Norio)
新潟大学・自然科学系・フェロー
研究者番号: 20018675

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし