

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：33302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750226

研究課題名(和文) 導電フィラー分散ポリマーコンポジットにおける導体 - 絶縁体相転移現象の解明と制御

研究課題名(英文) Analysis and control of conductor/insulator transition phenomena in the electrically conductive filler dispersed polymer composites

研究代表者

河野 昭彦 (KONO, AKIHIKO)

金沢工業大学・工学部・講師

研究者番号：40597689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、導電性ポリマーコンポジットにおける導体 - 絶縁体相転移現象の解明と制御のため、正の抵抗温度係数(PTC)特性に影響する因子、PTC特性の解析、PTC特性制御方法の研究を行い、以下の成果を得た。(1)フィラーの種類と充填率が、PTC特性を強く支配している。(2)非晶性ポリマーからなるコンポジットにおいて、結晶性ポリマーからなるそれに匹敵するPTC特性が得られる。(3)PTC特性は、フィラー間のギャップがnmオーダーで増加することにより発現する。(4)PVDF/Niコンポジットにおいて、Ni充填率を制御することにより、室温抵抗率と高温抵抗率を劣化させることなくPTC発現温度が制御できる。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have studied predominant factors, theoretical analysis, and control techniques of the positive temperature coefficient (PTC) effect of electrically conductive filler dispersed polymer composites. We have obtained following results. (1) Main factors affecting PTC effect of composites were types of filler and filler content in composites. (2) Composites composed of amorphous polymer exhibited a PTC effect comparable to that of composites composed of crystalline polymer. (3) A theoretical analysis of resistivity change determined that the resistivity increases exponentially with an increase in gap length of fillers on the level of a nanometer. (4) In PVDF/Ni composites, onset temperatures of PTC effect were controlled by Ni content.

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：導電性ポリマーコンポジット PTC特性

1. 研究開始当初の背景

近年、高分子材料（ポリマー）にカーボンナノチューブやカーボンブラック等の導電性微粒子（導電フィラー、以下単にフィラーと言う）を充填・分散させた導電フィラー分散コンポジットが種々の分野で応用されつつある。これは、コンポジットが安価、軽量、加工容易という特徴を持つことに加え、温度上昇により導体から絶縁体へ相転移する正の抵抗温度係数（Positive Temperature Coefficient：PTC）特性を示すためである。現在、コンポジットはリチウムイオン電池を保護する自己回復性限流素子（永久ヒューズ）等に適用されている。今後、コンポジットの各種デバイスへの更なる適用が期待されているが、一方で PTC 特性を制御する技術が確立されておらず、この整備が必要とされていた。

2. 研究の目的

本研究では上記背景を鑑み、コンポジットにおける PTC 特性の解明と制御を目的として、次の3つの研究を実施した。具体的には、(1)PTC 特性に影響する因子の明確化、(2)PTC 特性発現メカニズムの理論的検討、(3)同一ポリマー／同一フィラーからなるコンポジットにおける PTC 特性の制御法の開発、である。

3. 研究の方法

平成 24 年度～25 年度の研究期間内に、下記(1)～(3)について研究した。

(1) PTC 特性に影響する因子の明確化

ここでは、コンポジット作製時のポリマー、フィラーの物性や試料作製条件等をパラメータにコンポジットを作製して PTC 特性を評価し、PTC 特性に影響する因子を明確にしつつ、次に展開される検討事項に不可欠なデータの蓄積を行った。具体的には、ポリマーの化学構造やフィラーの種類、ポリマー／フィラー組成比（フィラー充填率）がコンポジットの諸物性に及ぼす影響を明確にすべく、研究を行った。

(2) PTC 特性発現メカニズムの理論的検討

ここでは、コンポジットの PTC 特性発現メカニズムを電子物性論を基盤として定量的に解明するための研究を実施した。コンポジットの PTC 特性は、温度上昇によるポリマーの体積膨張とともに発現すると定性的に説明されている。すなわち、ポリマーの体積が膨張するとフィラーの接触が断たれ、フィラーの繋がりからなる導電パスが切断するためである。本研究では、熱揺動トンネル伝導モデルを用いて、フィラー間ギャップとコンポジットの抵抗率との関係を定量的に解析した。

(3) 同一ポリマー／同一フィラーからなるコ

コンポジットにおける PTC 特性の制御法の開発

ここでは、同一ポリマー／同一フィラーからなるコンポジットについて、室温下での抵抗率を増加させず、かつ高温下での抵抗率を低下させず、PTC 発現温度のみを変化させることができるかを、試料作製条件をパラメータに検討した。さらには、コンポジットを永久ヒューズとして使用するためには、PTC 特性の繰り返し性に優れることが重要である。そこで、コンポジットの熱履歴と PTC 特性との関係を検討した。これにより、PTC 特性の経時安定性に優れたコンポジットの作製法を検討した。

4. 研究成果

(1) PTC 特性に影響する因子の明確化

ポリマーにポリビニリデンフルオライド（PVDF）、フィラーにカーボンブラック（CB）を用いた PVDF/CB コンポジットにおける抵抗率の温度依存性を図 1 に示す。コンポジットの作製には 2 軸溶融混練機を使用している。また、PVDF の温度に対する体積変化（室温下における体積で規格化）を図 2 に示す。

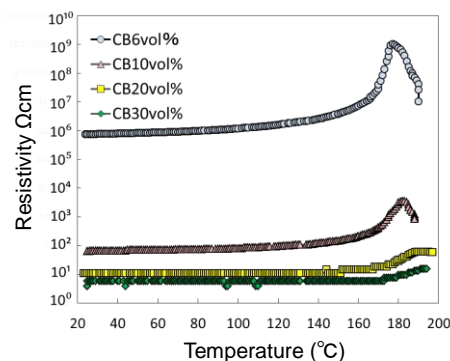


図 1 CB 充填率の異なる PVDF/CB コンポジットの抵抗率の温度依存性

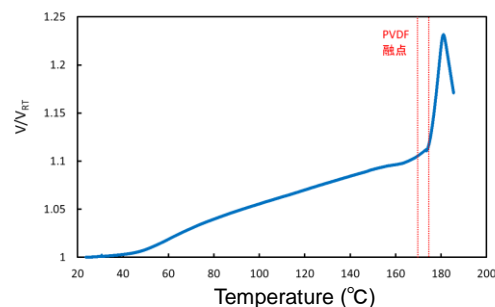


図 2 PVDF の温度に対する体積変化

図 1 より、PVDF/CB コンポジットにおいては、CB 充填率の増加とともに、室温抵抗率、高温抵抗率ともに減少した。抵抗率が立ち上がり始める PTC 発現温度は、CB 充填率に関わらずおおよそ 170°C 近傍であり、すなわち PVDF の融点と一致した。図 2 より、PVDF の体積は 170°C 近傍より大きく増加し始めていることが分かり、図 1 の PTC 発現

温度と良く一致した。これらの結果より、PVDF/CB コンポジットの PTC 特性は、パーコレーションモデルによる導電パスの形成と PVDF の融解に伴う大きな体積膨張による導電パスの切断により支配されていると言える。すなわち、CB 充填率の増加により導電パスが発達するため室温抵抗率が減少する。PVDF が融解すると体積が大きく膨張し導電パスの切断が生じるため、温度に対して抵抗率が増加する。一方、CB 充填率が高く導電パスが発達すると、体積膨張が生じても全ての導電パスが完全に切断しきれないため、高温抵抗率が減少したと結論できる。

次に、PVDF に Ni 微粒子を充填した PVDF/Ni コンポジットにおける抵抗率の温度依存性を図 3 に示す。

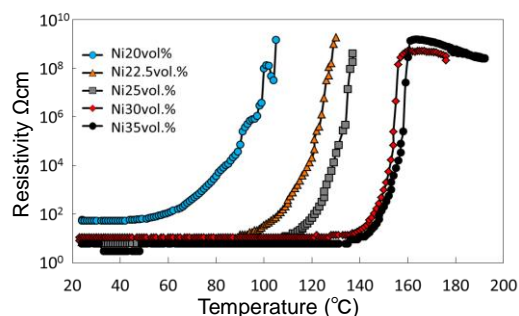


図 3 Ni 充填率の異なる PVDF/Ni コンポジットの抵抗率の温度依存性

図 3 より、Ni 充填率の低下により PTC 発現温度が低下した。また、Ni 充填率を増加させても、高温抵抗率は $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の高い値を示した。これらの傾向は、図 1 に示した PVDF/CB コンポジットの PTC 特性の傾向とは大きく異なると言える。特に、PTC 発現温度に注目すると、図 2 との比較より、PVDF の融点以下での体積膨張により導電パスが切断し、PTC 特性が発現していることが示唆される。そこで、コンポジットにおける PTC 特性はポリマーの融解前の体積膨張でも発現し得ると考え、そもそも融解現象を示さない非晶性ポリマーからなるコンポジットの PTC 特性を検討した。

非晶性ポリマーであるポリメチルメタクリレート (PMMA) に Ni 微粒子を充填した PMMA/Ni コンポジットにおける抵抗率の温度依存性を図 4 に示す。

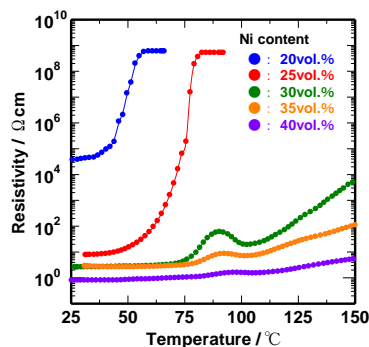


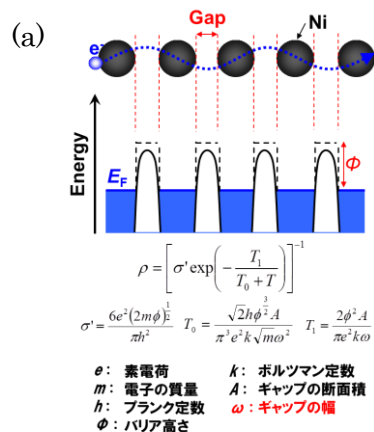
図 4 Ni 充填率の異なる PMMA/Ni コンポジットの抵抗率の温度依存性

図 4 より、Ni 充填率が 25vol.% の場合において、室温抵抗率が約 $10 \Omega\text{cm}$ 、高温抵抗率が $10^8 \Omega\text{cm}$ 程度となり、結晶性ポリマーからなるコンポジットに匹敵する PTC 特性が非晶性ポリマーからなるコンポジットにおいて得られることを初めて示した。

以下に、本検討により得られた事柄を踏まえ、PTC 特性に影響する因子をまとめる。本検討の結果、PTC 特性の発現には、従来から主張されてきたポリマーの融解に伴う大きな体積膨張は必ずしも必要ではなく、ポリマーの融点以下の僅かな体積膨張でも導電パスが切断し得、高温抵抗率/室温抵抗率の比が大きい優れた PTC 特性が発現することが判明した。ポリマーの融点以下で PTC 特性が発現するか否かは、フィラーに依存していることが示唆される。すなわち、コンポジットの PTC 特性は、フィラーの種類と充填率に強く依存していることから、これらが PTC 特性を決める強い因子であることが判明した。

(2) PTC 特性発現メカニズムの理論的検討 = トンネル伝導モデルによる計算 =

上述したように、Ni 微粒子をフィラーとするコンポジットにおいては、ポリマーの僅かな体積膨張により導電パスが切断し、PTC 特性が発現することが分かった。そこで、熱揺動トンネル伝導理論をコンポジットの導電メカニズムの解析に適用し、抵抗率の理論計算を実施した。計算では図 5 (a) に示すモデルを想定し、抵抗率をフィラー間ギャップの関数として計算した (図 5(b))。



$$\rho = \left[\sigma' \exp\left(-\frac{T_1}{T_0 + T}\right) \right]^{-1}$$

$$\sigma' = \frac{6e^2(2m\phi)^{\frac{1}{2}}}{\pi h^2} \quad T_0 = \frac{\sqrt{2}h\phi^{\frac{3}{2}}A}{\pi^2 e^2 k \sqrt{m\omega^2}} \quad T_1 = \frac{2\phi^2 A}{\pi^2 e^2 k\omega}$$

e : 素電荷 k : ボルツマン定数
 m : 電子の質量 A : ギャップの断面積
 h : プランク定数 ω : ギャップの幅
 ϕ : バリア高さ

図 5 トンネル伝導モデルによる抵抗率の計算。(a): 計算モデル、(b)計算結果。

計算の結果、フィラー間のギャップがナノメータオーダーで増大すると、抵抗率は指数関数的に増大することが分かった。すなわち、ポリマーの体積膨張によりフィラー間のギャップが僅かに増加するだけで抵抗率が桁違いにジャンプし、PTC 特性が発現し得ると考えられる。フィラー間のギャップは主としてフィラー充填率に依存すると考えられるため、フィラー充填率を制御することにより、ポリマーの融点以下で PTC 特性を発現させたり (図 3)、体積膨張の小さい非晶性ポリマーにおいて PTC 特性を発現させることができる (図 4) と結論できる。今後は、フィラー充填率とポリマーの体積膨張挙動からフィラー間のギャップを温度の関数として表す手法を見出し、トンネル伝導理論と合わせて PTC 特性 (温度と抵抗率との関係) が計算できるようにする必要があると考えている。

(3) 同一ポリマー/同一フィラーからなるコンポジットにおける PTC 特性の制御法の開発

本項目では、上述の結果を踏まえ、PVDF/Ni コンポジットでは PTC 特性の制御が可能と考え、この材料系を主に検討した。図 2 に示したように、Ni 充填率が 22.5~35vol.%において、室温抵抗率、高温抵抗率ともに劣化させることなく、PTC 発現温度を 90~140°Cの範囲において任意に制御し得ることを明らかにした。これまでのコンポジットの PTC 特性においては、室温抵抗率と高温抵抗率はトレードオフの関係にあり、例えばフィラー充填率を増加させると室温抵抗率は改善 (抵抗率の減少) に向かうが、同時に高温抵抗率は劣化 (抵抗率の減少) に向かうのが一般的であった。また、PTC 特性は常にポリマーの融点で発現していた。これに対し、本研究にて見出した材料系では低い室温抵抗率と高い高温抵抗率が両立でき、しかも PTC 発現温度が制御可能という、これまでのコンポジットには無い優れた PTC 特性の制御性を有していることが判明した。

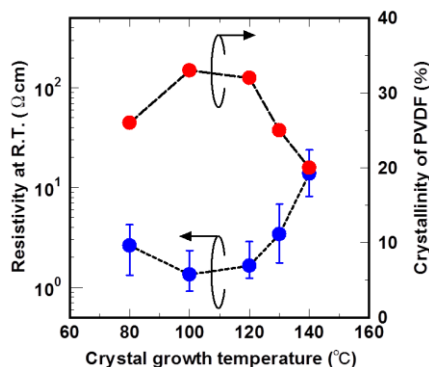


図 6 PVDF/Ni コンポジットにおける結晶成長温度と室温抵抗率、PVDF の結晶化度との関係。Ni 充填率は 25vol.%である。

次に、PVDF/Ni コンポジットにおいて、フィラー充填率以外で PTC 特性を制御する方法を見出すため、プレス成形直後の熔融状態の試料に熱処理を施し、異なる温度で PVDF を結晶成長させる検討を行った。結晶成長温度と室温抵抗率 (直流 4 探針法にて測定)、PVDF の結晶化度 (X 線回折法にて測定) との関係を図 6 に示す。図 6 より、室温抵抗率と結晶化度は結晶成長温度に対して逆の相関性を示しており、結晶化度が高いほど室温抵抗率が低いと言える。この結果は、PVDF の結晶化の際に Ni 微粒子が PVDF の結晶外へ排除され空間的に濃縮されたため、導電パスが繋がりがやすくなったことによると考えられる。なお、同様の結果は PVDF/CB コンポジットについても得られている。

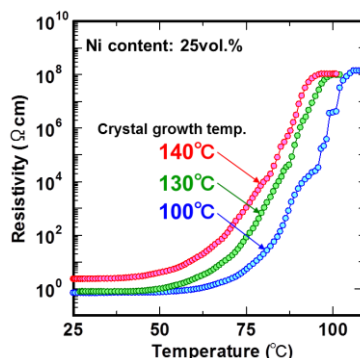


図 7 結晶成長温度の異なる PVDF/Ni コンポジットにおける抵抗率の温度依存性。

結晶成長温度の異なる PVDF/Ni コンポジット (Ni 充填率 25vol.%) における抵抗率の温度依存性を図 7 に示す。結晶成長温度により、Ni 充填率が同じでも PTC 特性が変化することが分かった。図 6 との比較より、PVDF の結晶化度が高いほど PTC 発現温度が高いと言える。これより、コンポジットの PTC 特性は、ポリマーの結晶化度により制御し得ることが判明した。

また、上記検討に加え、PTC 特性の経時安定性に関する検討を行った。図 8(a), (b)に、PVDF/Ni コンポジットにおける PTC 特性の繰り返し性を示す。図 8(a)は室温⇄135°C (PVDF の融点以下) の温度変化をかけた場合の結果であり、図 8(b)は室温⇄170°C (PVDF の融点近傍) の温度変化をかけた場合の結果である。PVDF の融点近傍の温度領域まで昇温した場合は PTC 特性の変化が大きく、かつ繰り返し回数の増加により室温抵抗率が増加し、PTC 特性が悪化した (図 8(b))。一方、PVDF の融点以下の温度領域で昇温⇄降温を繰り返した場合は、PTC 特性の変化が小さかった (図 8 (a))。これより、ポリマーの融点以下における PTC 特性の発現現象を用いることにより、従来のような電子線やガンマ線照射によるポリマーの架橋処理を施すことなく、PTC 特性を安定して発現させることが出来る可能性が見出された。

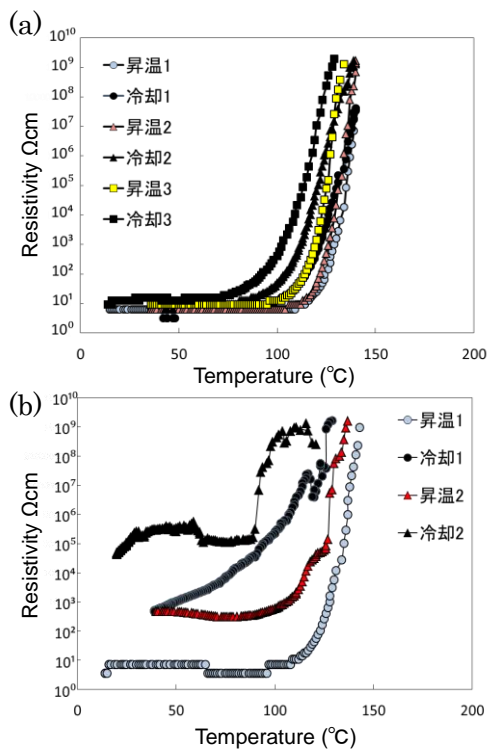


図 8 PVDF/Ni コンポジットにおける PTC 特性の繰り返し性。(a)：室温⇔135°C (PVDF の融点以下) の温度変化を行った場合、(b)：室温⇔170°C (PVDF の融点近傍) の温度変化を行った場合。

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) Akihiko Kono, Katsuya Shimizu, Hajime Nakano, Masashi Yamamoto, Yousuke Goto, Seiji Takahashi, Toshiaki Ougizawa, and Hideo Horibe, "Development of Ni particle dispersed Poly(methylmethacrylate) composites exhibiting conductor/insulator transition by the positive temperature coefficient effect of electrical resistivity", *Polymer Journal*, 45, 690-694 (2013). (査読有)
- 2) 中野創, 清水克哉, 越森優人, 野村洋史, 高橋聖司, 河野昭彦, 扇澤敏明, 堀邊英夫, "導電性複合材料における PTC 特性の定量的解析", *高分子論文集*, 70(9), 476-482 (2013). (査読有)
- 3) 清水克哉, 中野創, 河野昭彦, 高橋聖司, 西山聖, 堀邊英夫, "重量平均分子量の異なる HDPE および PMMA をベースポリマーとした Ni 複合材料の導電性", *高分子論文集*, 70(9), 483-488 (2013). (査読有)

[学会発表] (計 1 件)

- 1) 河野昭彦, 堀智晴, 越前雅文, 藤田洋司, 漆畑広明, "Ni 微粒子分散ポリマーコンポジットにおける融点以下での PTC 特性発現", 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 17 日, 青山学院大学, 神奈川.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

http://urushibata_fujita_kono.kit.labos.ac/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河野 昭彦 (KONO AKIHIKO)

金沢工業大学・工学部・電気系・講師

研究者番号：40597689

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし