

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 21 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420727

研究課題名(和文) グラフェンと導電性高分子との複合化によるフレキシブル透明導電膜材料の開発

研究課題名(英文) Development of transparent conductive materials from composites of conductive polymers and graphene

研究代表者

小長谷 重次 (Konagaya, Shigeji)

公益財団法人古屋産業科学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：30418785

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)：導電性高分子(ドデシルベンゼンスルホン酸ドーパリアニリン(PANI:DBSA)、自己ドーパント型スルホン化ポリアニリン(PAS)、ポリスチレンドーパポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン(PEDOT:PSS))と酸化グラフェン(GO)との複合体につき、GO添加量、熱処理温度が導電性に与える影響につき検討した。所定のGO添加比かつ150以上の加熱処理により導電性が向上した。添加ドーパントあるいは導電性高分子に結合したスルホン酸基が高温下でGOの還元(Oの脱離)を促進する結果、SP²結合(結合)の増大をもたらし、導電性の向上が発現することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The effect of graphene oxide (GO) content and heat treatment temperature on the conductivity of the composites from conductive polymers such as poly(aniline)(PANI) doped with dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA), poly(aniline sulfonic acid) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) doped with poly(styrene sulfonic acid) (PSS) and GO was studied. It was found that the moderate ratio of above conductive polymer to GO and higher heat treatment temperature than 150 enhanced the conductivity of the composites such as PANI:DBSA/GO, PAS/GO and PEDOT:PSS/GO. It was made clear that such conductivity enhancement resulted from the increase of C(sp²) bonds due to O-removal reaction of GO, which was promoted by sulfonic acid group (SO₃H) as a dopant.

研究分野：高分子複合材料

キーワード：導電性高分子 酸化グラフェン 複合材料 透明導電 ポリアニリン PEDOT 薄膜 熱還元

1. 研究開始当初の背景

インジウム及びスズ混合酸化物 (ITO) を薄膜積層した透明導電膜はタッチパネル、液晶ディスプレイ、太陽電池、電磁波カット用途でその需要は年々増加しているが、インジウムの供給不安定さ、高コスト、導電膜表面の脆さ等の点から、ITO 代替透明導電材料の開発が進んでいる。代替材料には酸化亜鉛などの無機酸化物蒸着、銀ナノ粒子・銀ナノファイバーの印刷固定、導電性高分子やナノ炭素粒子の塗布積層が挙げられる。折り曲げ等に強い透明導電膜用途には、銀ナノ粒子・銀ナノファイバー、カーボンナノチューブ (CNT)、導電性高分子などの高導電性材料と高分子バインダーとの混合液のフィルム面への塗布積層が検討されている。しかし、ITO 並の導電性及び透明性、そして折り曲げ性に優れた新規透明導電膜素材は上市されていない。

2010 年ノーベル物理学賞の対象となったグラファイト単位層、グラフェン (Gr) はその優れた導電性で注目されているが、大量生産技術に難がある。2010 年、サムスン電子はメタンや水素の CVD 法で大面積 Gr 膜積層導電性フィルムの開発に成功した (Nature Nanotech. 5, 574-578(2010))。しかし、大面積 Gr 膜の生成、フィルムへの転写など、工程に複雑さがあり汎用技術としては改善の余地がある。Gr を塗布法に適用できることが望ましいが、Gr ナノ粒子を炭素源から直接合成することは困難である。現在のところ、Gr はグラファイトを酸化して得られた酸化グラフェン (GO) を化学的還元することで合成される (W. S. Hummers, Jr. and R.E. Offeman: J. Am. Chem. Soc. **80**(1958) 1339, Fig.1 参照)。しかし、GO と高分子バインダーとの単なる混合物をフィルム上に塗布・積層しても、高導電性及び透明性は得られず、何らかの工夫が必要である。

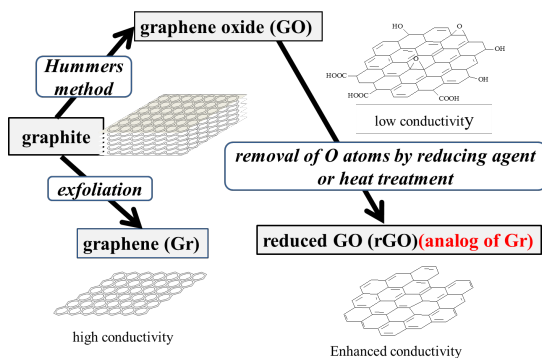


Fig.1 Synthetic diagram of GO, rGO and Gr

研究代表者はフィラー充填導電性高分子複合材料の研究において、導電性高分子 (3,4-エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) やポリアニリン (PANI)) と GO または Gr との複合体の導電性が、各々単独時に比して著しく向上することを見出した (特願 2011-174205)。しかし、

本件について詳細な検討はなされておらず、最適複合材処方及び導電性向上メカニズムの解明が必要である。

2. 研究の目的

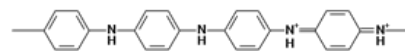
GO と種々の導電性高分子 (本報ではポリアニリンにつき詳述) との複合体の導電性、熱処理効果及び GO またはその熱処理還元体 rGO と導電性高分子との電子の相互作用を検討し、複合化による導電性向上メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試薬

酸化グラフェン (GO) はその 1% 水分散体を仁科マテリアル (株) (岡山大学) より購入し使用した。PANI はその 5% 水分散体を科研産業 (株) より購入、使用した。ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) はシグマアルドリッチ (株) より購入、使用した。 (Fig.2 参照)

Doped polyaniline (PANI)



Dopant: dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA)

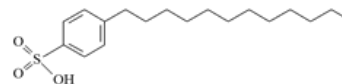


Fig.2 Chemical structures of PANI and DBSA

PANI:DBSA/GO 複合体の合成あるいは水スラリー中での UV-VIS スペクトル観察には市販の純水を使用した。PANI:DBSA/GO 複合体あるいは DBSA/GO 複合体の積層支持体として、あらかじめクリーン化されたマイクロスライドガラス (76mm×26mm×1mm) 市販品を使用した。

(2) PANI:DBSA/GO 及び DBSA/GO 複合体薄膜の合成

PANI:DBSA 水分散体と GO 水分散体を所定の比率で混合し 20 分間超音波分散処理後、乾燥膜厚みが 2µm に相当する量の分散液をスライドガラス上に滴下流延し、70 で予備乾燥後、100, 130, 150, 170 で 1 時間加熱処理し、諸評価に供した。塗膜の厚さは所定の面積にコートされたスライドガラス上の塗膜重量より求められた。DBSA/GO の合成及び特性評価は上記方法と同様に行った。

(3) 分析評価

GO 粒子の平均粒子径・ゼータ電位、及び GO/PANI DBSA 混合体のゼータ電位は、滴下装置付きのゼータ電位・粒子測定装置 ELS-Z (大塚電子 (株) 製) により測定された。

PANI:DBSA/GO/水分散体の UV-Vis スペクトルは UV-Vis 測定器 UV-650 (日本分光 (株)) により測定された。

PANI:DBSA/GO 複合体のラマンスペクト

ルはラマン分光器 NRS-1000 (日本分光(株)) を用いて以下の条件下で測定された。(波長: 532nm、出力: 10mW、露出時間: 60sec)

PANI:DBSA/GO 複合体、DBSA/GO 複合体、GO の XPS スペクトルは自動 X 線光電子スペクトル測定器 SHIMADZU KRATOS NOVA (島津製作所(株)製) により測定及び解析された。

PANI:DBSA/GO 及び DBSA/GO 複合体の表面抵抗 R_s は表面抵抗測定器口レスタ (三菱化学(株)製) により測定 (測定条件: 温度 20 ~ 25、湿度 40 ~ 60%、電圧 100V) され、体積抵抗値 ρ は R_s 及び膜厚 t より次式に従い求められた。

$$\rho (\Omega \cdot \text{cm}) = R_s (\Omega/\square) \times t (\text{cm})$$

4. 研究成果

(1) 水スラリー中の GO 粒子の特性

GO の平均粒径は $7 \mu\text{m}$ と比較的大きな粒子である。なお、ゼータ電位は -38 mV で、GO が水中で分散安定化するに十分な値である。

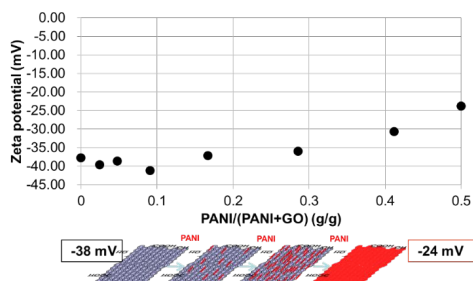


Fig.3 Zeta potential of GO titrated with aqueous PANI solution

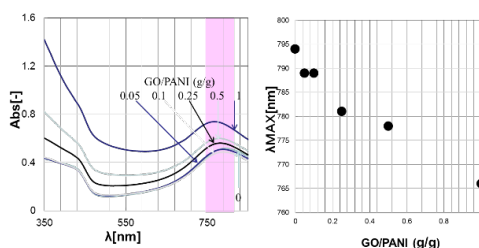


Fig.4 UV-Vis spectra of GO/PANI/water dispersion (PANI conc.: 0.06 %)

(2) 水スラリー中における GO/PANI:DBSA 複合体の特性

Fig. 3 は DBSA でドーブされた PANI (PANI:DBSA) 滴下時の GO のゼータ電位変化を示す。PANI:DBSA 滴下に伴い GO のゼータ電位はマイナス大 (-38 mV) からマイナス小 (-24 mV) に変化するが、これは GO/PANI:DBSA 複合体の形成を示唆している。GO の表面は粗で、かつ OH 基、マイナス電荷を有するので、PANI:DBSA 体のプラス

電荷 ($-\text{NH}^+=\text{C}-$) や $-\text{NH}-$ 基と結合し、複合体を形成すると考えられる。

Fig.4 は水中での PANI:DBSA/GO 混合体の UV-VIS スペクトルである。PANI:DBSA のポラロンの吸収に帰属される 760 nm のピークは GO 添加量の増加に伴い低波長にシフト、いわゆるレッドシフトする。このシフト GO 増加に伴い、GO の PANI への配位が高まる一方ドーパント能を有する DBSA の PANI への配位が弱まったと推定される。

(3) PANI:DBSA/GO 複合体の体積抵抗率に及ぼす GO 量効果

Fig.5 は GO/(PANI:DBSA + GO) 比と 100、150、170 での熱処理後の PANI:DBSA/GO 複合体の体積抵抗率との関係を示す。PANI:DBSA/GO の体積抵抗率は熱処理温度に依存する。熱処理温度が 100 では GO 量に伴い体積抵抗率は増大するが、150、170 では GO 量に伴い体積抵抗率は減少する。熱処理温度 150、170 では、GO/(PANI:DBSA + GO) が 0.5 における PANI:DBSA/GO 複合体の体積抵抗率は GO 単独に比して低い。このことは PANI:DBSA と GO との間に何らかの相互作用が有り、複合体の体積抵抗率が低下していることを意味している。

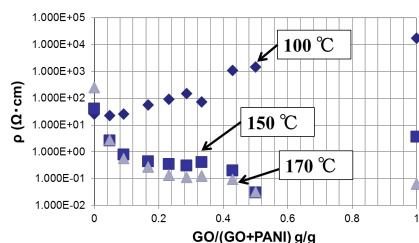


Fig.5 Effects of GO addition and heat treatment on ρ values of PANI/GO thin film composites (heat-treatment conditions: 100, 150, 170 °C \times 1 hour)

(4) 熱処理効果に関する考察

Fig.6 は 150 にて 1 時間熱処理後の PANI:DBSA/GO 複合体薄膜のラマンスペクトルを示す。GO 量変化に伴う G-バンド 1595 cm^{-1} のシフトは観察されず、PANI:DBSA と GO 熱還元体の間での電子的相互作用 (例えば $\pi-\pi$ 電子相互作用) は存在せず、複合体の熱処理による導電性向上は PANI:DBSA と GO 間の電子移動の促進によるものではない。

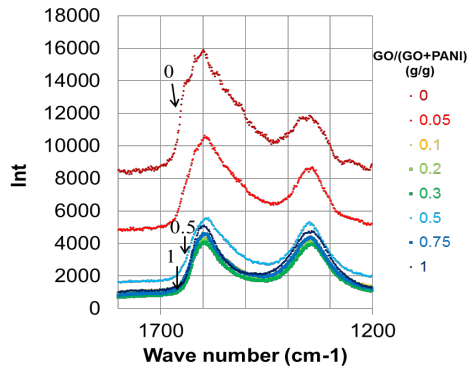


Fig.6 Raman spectra of PANI/GO thin film composites heat-treated at 150 °C for 1 hour

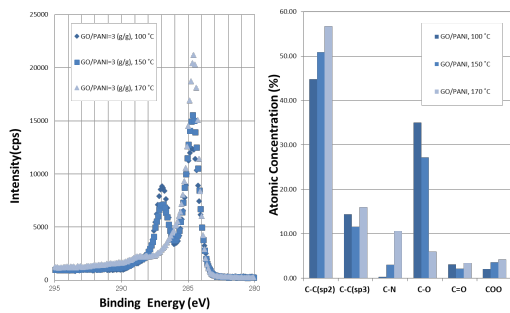


Fig.7 XPS spectra and bond species of PANI/GO thin film composites heat-treated at 100,150 and 170 °C for 1 hour

Fig.7 は 100,150,170 で 1 時間熱処理された PANI:DBSA/GO 複合体薄膜の XPS スペクトル及び波形分離解析から得られた各ボンド種の相対濃度である。100 熱処理品では C-O ボンドが多いが、150、170 と熱処理温度の上昇に伴い C-O ボンドは減少し、C=C (SP²) ボンドが増加する。この C=C ボンドの増加が共役系の増加につながり、導電性が向上したと考えられる。なお C-N 結合は GO の OH 基あるいは COOH 基がポリアニリン (エメラルディン塩基構造) の C=N 結合に反応した結果と推定される。

PANI:DBSA/GO 複合体の熱処理による導電性向上は GO あるいは rGO と PANI:DBSA との電子的相互作用ではなく、熱処理による C=C ボンド、 π 共役の増加が主因と考えられる。ハロゲン化水素酸や L-アスコルビン酸が存在すると温和な条件下で GO は還元されやすいとの報告があるが、スルホン化合物の熱還元促進効果についての報告はなく検証する必要がある。

研究代表者はドーパントである DBSA が GO の熱還元が大きく寄与し、これが PANI:DBSA/GO 複合体の高導電性に関係、すなわち DBSA のスルホン酸基が GO の熱還元を促進し、結果として高導電性を付与したと考え、GO の熱還元不及ぼす DBSA の添加効果につき検討した。

Fig.8 は PANI:DBSA 中あるいは DBSA 添加量と 100, 130, 150, 170 で 1 時間熱処理後の PANI:DBSA/GO または DBSA/GO の体積抵抗率との関係を示す。100, 130 では PANI:DBSA/GO と DBSA/GO の体積抵抗率の変化に若干差が見られるが、150, 170 の高温処理後では両者の体積抵抗率変化に差が見られない。よって、PANI:DBSA/GO の熱処理による高導電性は PANI のドーパントである DBSA が GO の熱還元を促進し、C-O 結合の消失に伴う C=C ボンドの増加、さらには π 共役の増加に基づくと考えられる。

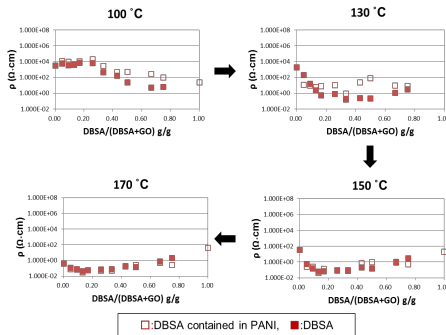


Fig.8 Effect of DBSA content and heat-treatment temperature on the volume resistivity ρ of PANI/GO and DBSA/GO thin film composites

(5) その他の導電性高分子/GO 複合体の導電性及び熱処理効果

PANI:DBSA 以外の導電性高分子として、スルホン化ポリアニリン (PAS)、スルホン化ポリスチレン (PSS) でドーパされたポリ (3,4-ジオキシチオフェン) (PEDOT) (PEDOT:PSS) を選択し、GO との複合体の導電性及び熱処理効果につき、上記と同様にして検討した。また、各導電性高分子のドーパントとなるメトキシアニリンスルホン酸 (MeASA) 及び PSS と GO との複合体の導電性及び熱処理効果につき検討し、導電性向上機構につき考察した。

その結果、上記と同様、各導電性高分子/GO 複合体の導電性は適当な組成比で熱処理温度とともに向上し、熱処理後の導電性が導電性高分子/GO とドーパント種/GO 間 (PAS/GO と MeASA/GO、PEDOT:PSS/GO と PSS/GO) で差がないことが確認された。すなわち、PAS/GO 及び PEDOT:PSS/GO の熱処理による導電性向上は、PAS 主鎖に結合した、あるいはドーパント PSS に結合したスルホン酸基による GO の熱還元促進が主因であることを確認した。

(6) 結論

導電性高分子 (PANI:DBSA、PAS、PEDOT:PSS) と酸化グラフェン (GO) との複合体の導電性につき、その GO 量効果、熱処理類 PANI:DBSA/GO 複合体の GO 量及び熱処理の効果につき検討した。その結果、各複合体において、150 以上の高温での加熱

処理により所定のGO量比で各複合体の導電性はGO単独より向上するが、これは導電性高分子あるいはドーパントに結合したスルホン酸基によるGOの熱還元促進に基づく。

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 7 件)

小長谷重次、導電性フィルムの開発動向、プラスチックスエージ、vol.61、p45-50 (2015)

大澤六合豊、小長谷重次、山田敏郎、多田薫、沼田修、表面就職シリカ粒子が導電性高分子複合体に与える導電性向上効果について、成形加工、vol.28、75-81(2015)

S. Konagaya, M. Terada, Effect of heat treatment on conductivity of doped poly(aniline)/graphene oxide (GO) composites, Proceedings of 20th International Conference on Composite Materials(ICCM20), Copenhagen, (Denmark), 2015/7/19-24, Flush Memory 他

[学会発表](計 9 件)

S.Konagaya, Conductivity Enhancement of Conductive Polymer Composites by Addition of Cellulose Nano-Fiber (CeNF), World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science, 2015/4/13-15, Dubai (UAE)

S. Konagaya, M. Terada, M. Sunahara, T. Yamada, Conductivity Enhancement of Doped Polyaniline by Graphene Oxide (GO), ACS 2014 Fall, 2014/8/10-14, San Francisco (USA)
他

[図書](計 1 件)

小長谷重次、(株)技術情報教会、“導電フィルター、導電助剤の分散性向上、評価応用”、2015、p3-9

[産業財産権]

出願状況(計 8 件)

名称：透明導電フィルム及びタッチパネル
発明者：周宏晃、小長谷重次、俵由一
権利者：日本ゼオン、旭有機材
種類：特許
番号：特願 2015-197224
出願年月日：2015年10月2日
国内外の別：国内

名称：導電性組成物及びその製造法
発明者：小長谷重次、猿山俊夫、渋谷仁志

権利者：富士高分子工業、名古屋大学
種類：特許
番号：PCT/JP2015/075968
出願年月日：2015年9月14日
国内外の別：国外

名称：導電膜及びその製造法
発明者：小長谷重次、猿山俊夫、渋谷仁志
権利者：富士高分子工業、名古屋大学
種類：特許
番号：特願 2015-139920
出願年月日：2015年7月13日
国内外の別：国内
他

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

- (1)研究代表者
小長谷重次(KONAGAYA, Shigeji)
公益財団法人名古屋産業科学研究所・
その他部局等・上席研究員
研究者番号：30418785
- (2)研究分担者
なし
- (3)連携研究者
山田敏郎(YAMADA, Toshiro)
金沢大学・自然システム学系・教授
研究者番号：60272952

真田和昭(SANADA, Kazuaki)
富山県立大学・工学部・准教授
研究者番号：20363872