

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：30118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420814

研究課題名(和文) 解離性電子付着反応を利用する新規なナノカーボン/ポリマー複合化技術の開発

研究課題名(英文) Novel Method for Nano-carbon/Polymer Composites Fabrication through Dissociative Electron Attachment

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：化学結合により複合化したポリマー/カーボンナノチューブ(CNT)複合材料の新規作製法の確立を目的として、光解離性ポリマー側鎖の光解離反応(特に解離性電子付着による結合切断)でのラジカル生成を経る結合形成反応について調べた。X線光電子分光およびラマン分光による観察から、直接励起または解離性電子付着により光解離性側鎖の結合が開裂し、その結果生じたラジカルがCNT表面を攻撃し化学結合を形成していることを見出した。併せて、得られた複合体への赤外線照射時の温度変化をサーモグラフィ観察により調べ、光熱変換材料としての性質を有することを確認した。

研究成果の概要(英文)：Chemical bond formation between polymer and carbon nanotubes through photo-induced formation of polymer side chain radical (bond cleavage induced by dissociative electron capture) has been examined in order to establish novel fabrication method of polymer/carbon nanotube composites. On the basis of X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, the chemical bond formation was confirmed to be achieved through attack of polymer radicals, formed through photo-induced bond cleavage of polymer side chain, to carbon nanotube surfaces. Also, photothermal conversion characteristics of the fabricated composites was evaluated by means of thermography observation.

研究分野：炭素材料化学、物理化学

キーワード：カーボンナノチューブ 解離性電子付着 複合化 光照射 ポリマー

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、その強度、電気伝導性、熱伝導性などの性質からさまざまな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複合材料とす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活発に研究が行われてきた分野である。

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にわたり維持でき、また物理的な方法に比べて CNT の均一な分散が期待できる。その一方で、しばしば複雑で多段階の化学的処理を必要とすること、多種の反応試薬や装置を必要とすること、処理内容によっては CNT の化学構造が大幅に変化するため粒子本来の物理的性質が影響を受けることなどが課題として挙げられる。これらの問題を回避しつつ CNT の化学処理による複合材料の開発法を確立するには、極力シンプルな工程・設備によって CNT とポリマー鎖を連結でき、なおかつ粒子の化学構造を極力保持できるような処理方法の開発が必要である。

CNT とポリマー鎖との化学結合形成に関する上記の要件を満たす方法の一つとして、光化学反応を利用するラジカル的な結合形成が挙げられる。ハロゲン化アルキル基など光により解離する側鎖をもつポリマーに光照射すると、結合切断により側鎖ラジカルが生じる。このとき CNT が共存していれば、ラジカルの CNT 表面への攻撃により化学結合を形成させることができる。この方法により、ワンポットでの反応による複合体形成を行うことができると期待される。

2. 研究の目的

ポリマー側鎖の光解離によるラジカル生成には、直接励起による反応と解離性電子付着による反応がある。本研究では、最終的に解離性電子付着によるラジカル生成を経る CNT との複合体形成法を確立することを目指し、光解離性ポリマー/CNT 混合系への光照射による結合形成過程を観察した。併せて、得られた複合材料の応用可能性として、光熱変

換材料としての特性 (赤外線照射による温度変化) を評価した。

3. 研究の方法

(1) 光解離性ポリマーの合成と試料作製

本研究では、光解離性ポリマーとして側鎖芳香環上にクロロメチル基を有するポリスチレン誘導体を用いた (図 1)。これらのポリマーは、対応するスチレンモノマーのラジカル重合により合成した。コポリマーは、結合形成の効率に対する光解離基密度の影響を評価するために用いた。また、同様の構造の側鎖をもつポリ安息香酸ビニルも、ポリビニルアルコールのエステル化反応により合成し用いた。

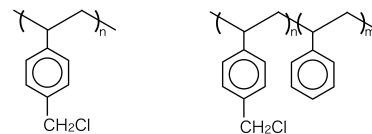


図 1 本研究で用いたポリスチレン誘導体: ホモポリマー (左) およびコポリマー (右)。

得られたポリマーと多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とを溶媒 (N-メチルピロリドン) 中で所定量混合し、キセノン光源からの紫外光を照射した。解離性電子付着による反応を行う場合は、更に光電子発生剤としてテトラメチル-p-フェニレンジアミンを添加した。照射後の混合物をガラス基板表面に塗布したのち乾燥し、ポリマー/MWCNT 混合物を成膜した。

(2) 光照射による化学結合形成の観察

成膜したポリマー/MWCNT 複合体のラマン分光測定を行い、光照射前後での MWCNT の構造変化を観察した。また、X 線光電子分光 (XPS) 測定を行い、光照射前後の複合体の元素分析 (炭素、塩素、酸素) を行った。

(3) 光熱変換材料としての特性評価

成膜したポリマー/MWCNT 複合体に、キセノン光源からの赤外線照射し、照射中の温度変化をサーモグラフィカメラで観察した。また、比較対象として、MWCNT を含まないポリマー膜についても同様の観察を行った。

4. 研究成果

(1) ポリマー/MWCNT 混合系の直接励起による化学結合形成

まず、ポリマーの直接励起によるラジカル生成を経る MWCNT との化学結合形成の観察を試みた。図 2 に、クロロメチルスチレンホモポリマー/MWCNT 混合物の光照射前後での XPS スペクトルを示す。この結果から、炭素含有量は変わらないが塩素含有量が減少していることがわかる。したがって、光励起によって C-Cl 結合が解離し、Cl が Cl₂ として反応系から遊離している。このことから、ポリマーの光化学反応によって反応中間体であるラジカルが生成していることが確かめられる。

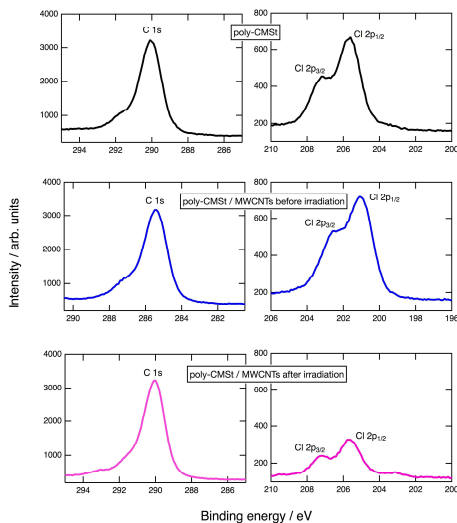


図2 クロロメチルスチレンホモポリマー/MWCNT 混合物の C 1s および Cl 2p XPS スペクトル: 照射前 (青) および照射後 (赤紫). 比較として未照射ポリマー (MWCNT は含まない) の結果も示している (黒).

図3に、クロロメチルスチレンホモポリマー/MWCNT 混合物の照射前後でのラマンスペクトルを示す。この結果から得られる G-band と D-band の比 (G/D) 比の比較から、照射前後で MWCNT 粒子表面の構造欠陥が増加したことがわかる。このことは、ポリマーから生じたラジカルが MWCNT を攻撃し、化学結合が生じたことを支持する結果である。

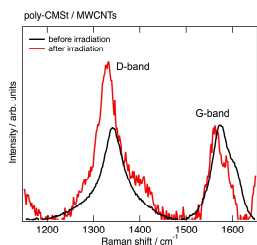


図3 クロロメチルスチレンホモポリマー/MWCNT 混合物のラマンスペクトル: 照射前 (黒) および照射後 (赤).

以上の結果を総合すると、ポリマーの光励起により側鎖の C-Cl 結合が解離し、生じた側鎖ラジカルが MWCNT 表面を攻撃して化学結合が形成されたことがわかる (図4)。

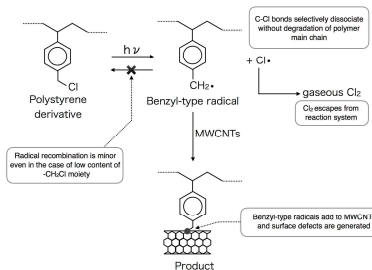


図4 ポリマー/MWCNT 間での化学結合形成の反応過程.

同様の結果は、コポリマーを用いた場合およびポリ安息香酸ビニル誘導体を用いた場合にも確認されている。

(2) ポリマー/MWCNT 混合系の解離性電子付着による化学結合形成

次に、解離性電子付着による化学結合形成の観察を試みた。図5に、クロロメチルスチレンホモポリマー/MWCNT 混合物(光電子発生剤含有)の照射前後でのラマンスペクトルを示す。なお、この場合の照射の際には、光電子発生剤による反応のみを進行させるために、短波長紫外光をカットするフィルターを用いている。この結果から得られる G-band と D-band の比 (G/D) 比の比較から、直接励起の場合と同様に、照射前後で MWCNT 粒子表面の構造欠陥が増加したことがわかる。なお、XPS 測定の結果からも、反応系からの Cl の減少が確認され、直接励起の場合と同様に結合切断による側鎖ラジカル生成を経て MWCNT への攻撃が生じていることが確かめられる。ただし、この場合には塩素は Cl⁻として脱離するはずであり、Cl₂として系外へ遊離するとは考えられないので、おそらく光電子発生剤から生じるカチオンと結合し照射時の溶媒中に遊離するものと考えている。

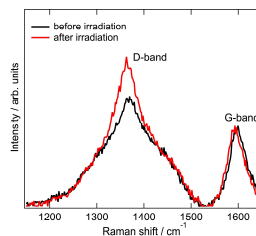


図5 クロロメチルスチレンホモポリマー/MWCNT 混合物(光電子発生剤含有)のラマンスペクトル: 照射前 (黒) および照射後 (赤).

本研究では、直接励起と解離性電子付着との間での反応効率の違いは明確には確認されなかった。ただし、ポリマーを直接励起できない長波長の紫外光を用いて反応を進行させられることを見出したことは、産業応用上意義のあることであろう。

(3) 複合体への赤外線照射による温度変化

得られた複合体の応用可能性の一つとして、赤外線照射による温度変化を観察し、光熱変換材料としての可能性を評価した。ポリマーのみを用いて成膜した材料に赤外線照射した場合には顕著な温度上昇がみられなかったのに対し、MWCNT を含有した材料では短時間のうちに著しい温度上昇が観察された。このことは、本法で作製した複合体が光熱変換材料として利用可能であることを示す結果である。

(4) まとめ

本研究では、光解離性側鎖をもつポリマーの光化学反応によるラジカル生成を利用し

て、ワンポットでのMWCNTとの複合体形成を行うことが可能であることを示した。また、得られた複合体が、光熱変換材料(発熱材料)として利用可能であることを確認した。

当初予定していた、ポリマーの光解離で生じるラジカルの直接観察や、MWCNT粒子の分散を高度に解いた状態での複合体については、現時点では十分に達成できていない。また、材料としての評価についても、温度変化に伴う体積・形状変化の確認は困難であった。これらの課題については、今後実験条件を改善することで解決できるものと期待している。

本研究で得られた成果は、下記に示す通り各所にて報告した。本稿作成時点では公表された雑誌論文はないが、本研究の成果の一部をまとめた論文を投稿しており、査読を経て目下軽微な最終修正の段階に入っている。

本研究を遂行するにあたっては、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(千歳科学技術大学(分子・物質合成)、北海道大学(微細構造解析))の支援を受けた。ここに謝意を表す。

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0件)

〔学会発表〕(計10件)

高田知哉、西岡祐哉、馬場拓麻、光誘起ラジカル生成を利用するポリ安息香酸ビニル側鎖と多層カーボンナノチューブとの化学結合形成、第50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年2月20日～2月22日、東京大学(東京都文京区)

馬場拓麻、高田知哉、光誘起ラジカル生成を利用するポリスチレン側鎖と多層カーボンナノチューブとの化学結合形成、第50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年2月20日～2月22日、東京大学(東京都文京区)

西岡祐哉、馬場拓麻、高田知哉、阿部薫明、ポリ安息香酸ビニル誘導体側鎖の光解離反応によるカーボンナノチューブとの複合体形成、化学系学協会北海道支部2016年冬季研究発表会、2016年1月19日～1月20日、北海道大学(北海道札幌市)

馬場拓麻、高田知哉、阿部薫明、ポリスチレン誘導体側鎖の光解離反応によるカーボンナノチューブとの複合体形成、化学系学協会北海道支部2016年冬季研究発表会、2016年1月19日～1月20日、北海道大学(北海道札幌市)

馬場拓麻、高田知哉、クロロメチル化ポリスチレン誘導体の光解離反応による

多層カーボンナノチューブとの化学結合形成、第5回CSJ化学フェスタ2015、2015年10月13日～10月15日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

Takuma Baba、Tomoya Takada、Chemical Bond Formation between Carbon Nanotube Surface and Polymer Side Chain Radicals Generated by Photo-induced Bond Dissociation, 16th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, 2015年9月30日～10月1日、千歳科学技術大学(北海道千歳市)

高田知哉、阿部薫明、ベンジル誘導体からの光誘起ラジカル生成を利用した多層カーボンナノチューブの表面修飾、第48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、2015年2月21日～2月23日、東京大学(東京都文京区)

Tomoya Takada、Shigeaki Abe、Surface modification of carbon nanotubes utilizing photo-induced radical formation from benzyl derivatives, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2014年9月21日～9月24日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

高田知哉、バトブヤン・ムンフォド、阿部薫明、光照射により生じるベンジルラジカル誘導体による多層カーボンナノチューブの表面修飾、第46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、2014年3月3日～3月5日、東京大学(東京都文京区)

高田知哉、生物工学的応用を指向したナノカーボン利用技術の研究について、大雪シンポジウム2013、2013年11月30日、北見工業大学(北海道北見市)

〔図書〕(計1件)

Takuma Baba、Tomoya Takada、PWC Publishing, Applied Materials for Photonics & Optical Devices and Systems, 2016, 15-18

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

阿部 薫明 (ABE, Shigeaki)
北海道大学・大学院歯学研究科・助教
研究者番号：40374566

(3)研究協力者

馬場 琢磨 (BABA, Takuma)
西岡 祐哉 (NISHIOKA, Yuya)
バトブヤン ムンフォド (MUNKH OD,
Batbuyan)
鈴木 啓太 (SUZUKI, Keita)