

氏名	臧 利敏		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成27年9月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科専攻	秋田県立大学大学院システム科学技術研究科 博士後期課程総合システム科学専攻		
学位論文題目	Preparation and Electrical Properties of Conducting Polypyrrole Composites Based on Different Kinds of Dopants (異なるドーパントによる導電性ポリピロール複合材料の創製および電気特性評価)		
指導教員	教授 <u>邱 建輝</u>		
論文審査委員	主査 教授 <u>邱 建輝</u>	副査 教授 <u>尾藤 輝夫</u>	教授 <u>倪 慶清</u> (信州大学)
		准教授 <u>金澤 伸浩</u>	

論文内容要旨

導電性高分子の開発による新しい分野の開拓に対して、2000年度のノーベル賞が与えられた。導電性高分子、特に共役系の発達した導電性高分子は絶縁体、もしくは半導体であり、これにドーピングすることにより金属に転移し、この転移は可逆である。したがって、導電性高分子は絶縁体、半導体としての応用、金属としての応用、可逆的にドーピングの応用、絶縁体—金属転移の応用が可能ということになる。最も重要な導電性高分子の一つであるポリピロール (PPy) は、最低空準位 LUMO が高いためドーピング状態が極めて安定である。PPy は電解重合でフィルムとして得られるが、化学酸化重合法により比較的簡単に合成もでき、特に実用化に有利である水中での酸化重合法が可能である。さらに PPy は生体適合性を示すなど、多くの優れた特徴を有するため、そのさらなる応用が期待されている。PPy は多様で特異な性質を有しており、コンデンサ、帯電防止材料、防食塗料、センサー、高分子系有機 EL 材料、太陽電池、電磁シールドなどへの応用の可能性を秘めている。しかし、未ドーピングの PPy の導電率は低く、コストが高く、不溶不融で加工性が悪いという問題があるため、応用が限られている。その対策として、機能性ドーパントの使用や安価の物質との複合化が考えられる。特にドーピングにより導電率を向上させられるドーパントは、その濃度、分子サイズ、酸塩基性、親水疎水性などが導電性、溶解性、熱安定性、微細構造などの特性に大きな影響を与えるため、これらの欠点を改善できる可能性がある。本論文は、異なるドーパントを用いて導電性 PPy 複合材料を創製し、加工性が優れ、コストが低い新規材料を開発することを狙いとして、そのドーパントおよび無機添加材が複合材料の特性に及ぼす影響などについて検討しているものであり、その研究成果をまとめたものであり、全6章構成でまとめている。

第1章は緒論であり、導電性高分子の発現、導電性高分子の化学構造、ドーピング、導電機構、さらに導電性高分子の様々な応用の可能性について概説し、PPyの基本特性とPPyおよびPPy複合材料の応用開発に関する既存の研究報告から問題点を挙げ、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、本研究で用いた材料であるピロール、ペルオキシニ硫酸アンモニウム (APS)、アシッドバイオレット 19 (AV19)、メソ多孔質シリカ、ポリビニルアルコール (PVA) およびアタパルジャイト (ATP) について説明し、異なるドーパントによる導電性 PPy 複合材料の作製方法について述べている。本研究で用いられたドーパントは多機能性染料 (AV19)、スルホン酸基で官能化させたメソ多孔質シリカ (F-MS) とリン酸化ポリビニルアルコール (PPVA) の3種類である。導電性 PPy 複合材料はピロールをモノマーとし、APS を酸化剤として用い、水中での化学酸化重合法により合成した。重合温度は 0°C、重合時間は 8~10 時間とした。作製した各々のドーパントを用いた試料は、抵抗率計による導電率測定、電気化学測定装置による定電流充放電特性測定、顕微フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) による分子構造および化学成分分析、透過型電子顕微鏡 (TEM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) による微細構造観察、示差熱・熱重量同時測定装置による熱分析に供した。

第3章では、三つのスルホン酸基を有する染料 AV19 をドーパントとして用い、導電性 PPy 複合材料を創製し、その基本特性を調べた。AV19 の添加量が複合材料の特性に及ぼす影響およびドーピング機構を検討し、PPy と AV19 の相互作用および AV19 の役割を明らかにした。可視・紫外分光分析 (UV-VIS) の結果から、複合材料の吸収波長は PPy 単体と AV19 に比べて低エネルギー側へのレッドシフトが生じていることが明らかとなった。したがって、PPy と AV19 の π - π 相互作用が存在していることが確認できた。また、AV19 の添加量の増加によって複合材料の熱安定性が向上することが分かった。さらに、SEM 観察により、この複合材料は球状ナノ粒子であり、AV19 の添加量の増加とともに粒子サイズが小さくなることが明らかとなった。特に添加量が 20% の場合は、最小粒子径 (~50nm) を示した。この理由としては、AV19 が界面活性剤としての役割を果たしたことが考えられる。しかし、添加量が 50% の場合は、ナノ粒子の代わりに、凝集体が得られた。複合材料の水中分散安定性を調べた結果、AV19 の添加量が 20% の場合は、サンプルが約 1 週間までは安定的に分散していたことから、AV19 は界面活性剤型分散剤として電荷による反発安定化で複合材料の水中分散安定性を向上させることが示唆された。AV19 をドーパントとしたときのドーピング機構については、AV19 が三つのスルホネート基を有するため、ドーパントだけではなく、物理的な架橋剤としての役割も果たすため、電気特性の改善に有利となると考えられる。AV19 の添加量と導電率の関係については、AV19 が 20% まで添加すると、導電率が増加するが、20% 以上では逆に減少することが分かった。添加量が 20% の時に、39S/cm の最高導電率を示した。また、その複合材料を電極材料として用いた場合は、比容量が 379F/g に達した。

第4章では、低コストの導電性 PPy 複合材料を開発するため、スルホン酸基で官能化させたメソ多孔質シリカ (F-MS) を固体ドーパントとして用い、その添加量が複合材料の基本特性に及ぼす影響を検討した。F-MS の添加量の増加に伴って、複合材料の分解温度が高くなった。これは熱安定性の高い無機材料との複合化によるものと考えられる。また、F-MS は無機ベースとドーパントとしての役割を兼備しており、さらに、ドーパントの役割を果たすスルホン酸基はメソ多孔質シリカの表面で化学結合により固定され、脱ドーピングしにくくなるため、複合材料の導電特性の安定性も高くなると思われる。本章で用いられたメソ多孔質シリカは、平均粒子径が約 3 μ m の微粒子であり、表面を PPy でコーティングすると、ヤマモモのような形態を有する複合材料となった。メソ多孔質シリカの添加量と導電率の関係を検討した結果、未処理のメソ多孔質シリカが絶縁体であるため、複合材料の導電率の改善に効果がなく、添加量が増加するとともに、複合材料の導電率が単調に減少することが分かった。一方、スルホン酸基で官能化させた場合では、F-MS がドーパントの役割を果たすことにより複合材料の導電率が高くなるこ

とが明らかになった。また、F-MS の添加量が 10%まで増加すると、導電率が上昇するが、10%以上では逆に減少した。したがって、添加量が 10%の場合は、最も高い導電率を示し、33S/cm となった。また、その複合材料の電極材料への応用も検討したところ、比容量が 238F/g に達した。さらに、F-MS は安価で、コストダウンも可能であるため、応用する価値があると思われる。

第 5 章では、水溶性リン酸化ポリビニルアルコール (PPVA) をポリマー・ドーパントとし、天然鉱物繊維 ATP を無機ベースとして用いて繊維状の複合材料を作製し、PPVA の添加量と複合材料の基本特性の関係を検討した。熱分析の結果により、PPVA は PPy との単純な複合化ではなく、強い相互作用が存在していることが分かった。TEM で観察したところ、複合材料は繊維状ナノ組織であり、PPVA の添加量の増加とともに PPy 粒子サイズが小さくなり、また、分散性が良くなることが認められた。この理由は、PPVA が界面活性剤の役割を果たしているためと考えられる。複合材料の水中分散安定性を調べた結果、PPVA の添加量が 20%の場合は、サンプルが約 1 週間まで安定的に分散し、添加量が 30%の場合は、サンプルが約 6 週間までは安定的に分散することがわかった。これは、PPVA が親水性高分子であり、立体障害による反発安定化が生じ、さらに、PPVA がリン酸塩を持っていることで、電荷による反発安定化も生じるためと考えられる。複合材料の導電率は、PPVA の添加量の増加につれて、15%までは増加し、15%以上では逆に減少することが分かった。添加量が 15%の時に、28S/cm の最高導電率を示した。また、導電率の温度依存性を調べたところ、温度の上昇に伴ってキャリアーの移動度が大きくなるため、導電率が上昇することが確認できた。さらに、PPVA の添加量が増加するとともに、PPy 分子鎖間距離が大きくなり、分子鎖間の電気伝導が困難になり、複合材料の電気抵抗の温度依存性が減少した。したがって、PPVA の添加量が増加すると、導電率に及ぼす温度の影響が弱くなることが認められた。複合材料の導電率の熱安定性については、100℃で 5 時間保温した後、5%PPVA を添加した場合は電気伝導度の保留率が 33%であるが、30%を添加した場合は電気伝導度の保留率が 47%まで向上した。この結果から、PPVA の添加量の増加により、導電率の熱安定性が改善されたことがわかった。これは、PPVA が嵩高く、脱ドーピングしにくいと考えられる。本章で用いた ATP は、安価であるため、複合材料のコストを引き下げることが期待できるだろう。

第 6 章では結論として、本研究で得られた主な知見について次のようにまとめた。

- (1) 多機能性染料 AV19 を用いた場合、AV19 はドーパント、界面活性剤および物理的な架橋剤としての役割を果たしていることが分かった。AV19 の添加量が 20%の場合は、導電率 39S/cm の球状ナノ粒子が得られ、水中での分散性も優れ、その複合材料を電極材料として用いた場合は、比容量が 379F/g に達していることがわかった。
- (2) 固体ドーパント F-MS を用いた場合、F-MS はドーパントと無機ベースとしての役割を示した。F-MS の添加量が 10%の場合は、複合材料がヤマモモのような微粒子の構造を形成し、導電率が 33S/cm まで向上した。また、その複合材料を電極材料として用いた場合は、比容量が 238F/g となった。
- (3) ポリマー・ドーパント PPVA を用いた場合、PPVA はドーパントと界面活性剤としての役割を有し、ATP を無機ベースとして併用すると、繊維状ナノ複合材料を形成した。作製した複合材料は優れた水中での分散特性と導電率の熱安定性を示した。

以上の成果により、機能性ドーパントと安価の無機ベースを用いて作製した PPy 複合材料は、導電性と加工性などが改善され、コストも抑えられるため、様々な分野への応用が期待される。

