

35.6
Ts16

表面改質カーボンナノチューブからの導電性ナノ複合体の創製
とその外部刺激応答機能

課題番号 15360357

平成15年度～平成17年度科学研究補助金
(基盤研究B(2)) 研究成果報告書

平成18年5月

研究代表者 坪川紀夫
新潟大学自然科学系・教授

は し が き

本研究の背景と目的

我々は、カーボンブラック (CB) や無機超微粒子へのポリマーの表面グラフト化による、複合材料の合成と、その機能性材料への応用について、系統的な研究実績を積み重ねてきた。たとえば、結晶性ポリマーをグラフトした CB から作製した導電性複合体は、ガスセンシング機能を持つことを発見した。さらに、CB 表面へポリマーをグラフトすると、粒子表面の濡れ性が精密に制御でき、燃料電池用電極材料へ展開できる可能性も指摘した。

一方、カーボンナノチューブ (CNT) はナノテクノロジー関連材料として注目されている。例えば、樹脂中へ CNT を添加すると、非常に少ない添加量でも、著しく導電性が増大する。しかしながら、CNT の樹脂中への均一分散は非常に困難であり、分散技術の確立が、新規ナノ複合材料の開発にあたり、解決すべき重要課題の一つとなっている。

一方、燃料電池は環境負荷が少なく、環境・エネルギー問題と関連して精力的な研究開発が行われている。しかしながら、まだ残された問題点が多く、その一つとして、電極用炭素材料表面の濡れ性の制御に関する基礎研究が急務となっている。

このような背景のもと、CNT のグラフト化により、ポリマーマトリックス中へのナノレベルでの均一分散を達成し、しかも界面を精密に制御することにより、新規 CNT ナノ複合体の創製に挑戦する。

また、これらの導電性 CNT ナノ複合体は、CB 複合体とは著しく異なることが予想され、高感度で外部刺激 (熱、圧力、環境汚染物質など) に応答する多機能センサーや長期間安定な電力供給が可能な燃料電池用電極材料などへの応用展開の可能性を究明する。

本研究の特色

ポリマーグラフト化 CNT をナノレベルで複合化する研究は全く未開拓の分野である。したがって、本研究の特色は、ナノオーダーのレベルで CNT を組み込んだ新規の導電性ナノ複合体を得ようとするところにある。

また、外部刺激による、ナノ複合体の結晶構造の変化をナノ分散した CNT 間の電気抵抗値変化として増幅検知し、さらに鋭敏・高速化するという着想は本研究の独創的な点といえる。

一方、燃料電池用電極材料として CNT の利用が試みられているが、CNT の優れた特性を十分生かし切れないという大きな問題に直面しており、CNT の表面改質、とくに CNT 表面の濡れ性制御に関する基礎研究が急務となっている。したがって、CNT の表面グラフト鎖による濡れ性の精密制御も全く未開拓の分野であり、独創性、新規性がここにある。

研究組織

研究代表者： 坪川紀夫 (新潟大学自然科学系・教授)

交付決定額 (配分額)

(金額単位:円)

年度	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	7,900,000	0	7,900,000
平成16年度	3,300,000	0	3,300,000
平成17年度	2,700,000	0	2,700,000
総計	13,900,000	0	13,900,000

研 究 発 表

(1) 学会誌等

1. G. Wei, K. Fujiki, H. Saitoh, K. Shirai, and N. Tsubokawa, Surface grafting of polyesters onto carbon nanofibers and electric properties of conductive composites prepared from polyester-grafted carbon nanofibers, *Polym. J.*, 36, 316-322 (2004).
2. G. Wei, K. Shirai, K. Fujiki, H. Saitoh, T. Yamauchi, and N. Tsubokawa, Grafting of vinyl polymers onto VGCF surface and the electric properties of the polymer-grafted VGCF, *Carbon*, 42, 1923-1929 (2004).
3. G. Wei, S. Saitoh, H. Saitoh, K. Fujiki, T. Yamauchi, and N. Tsubokawa, Grafting of polymers onto vapor grown carbon fiber surface by ligand-exchange reaction of ferrocene moieties of polymer with polycondensed aromatic rings of the wall-surface, *Polymer*, 45, 8723-8730 (2004).
4. N. Tsubokawa, Preparation and properties of polymer-grafted carbon nanotubes and nanofibers, *Polym. J.*, 37, 637-655 (2005).
5. 坪川紀夫、グラフト化によるナノカーボン表面の機能設計、*材料の化学と工学*、42巻、284-289 (2005)。

(2) 学会発表

国際会議

1. N. Tsubokawa, Grafting of polymers onto carbon nanotube surface by ligand-exchange reaction with polymers containing ferrocene moieties, *International Conference on Carbon*, Ovideo, Spain, July 6-10 (2003).
2. M. Mikuni, J. Chen, W. Gang, K. Fujiki, N. Tsubokawa, Surface modification of carbon nanotube and carbon nanofiber by grafting of polymers, *8th Pacific Polymer Conference*, Bangkok, Thailand, November 24-27 (2003).
3. N. Tsubokawa, Modification of dispersibility of carbon nanotubes by surface grafting of polymers, *3rd International Symposium on High-Tech Polymers and Polymeric Complexes*, *Journal of Northwest Normal University*, Vol.40, 16 (2004).

4. Y. Takahashi, S. Yoshida, K. Fujiki, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Grafting of polymers onto carbon nanotube surface by radical trapping, The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005), p.544 (2005).
5. S. Yoshida, Y. Takahashi, K. Fujiki, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Grafting of branched polymers onto vapor grown carbon fiber, The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005), p.543 (2005).
6. W. Gang, H. Saitoh, K. Fujiki, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, Grafting of branched polymers onto vapor growth carbon fiber surface and their electric properties, International Conference on Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials, CD-ROM (2005).

国内研究発表会

1. 韋 鋼、藤木一浩、坪川紀夫、カーボンナノファイバー表面へのポリエステルのグラフト重合、日本化学会第 83 春季年会講演予稿集 I、p. 652 (2003) .
2. 三國 学、斉藤 聡、韋 鋼、坪川紀夫、藤木一浩、配位子交換反応を利用してカーボンナノファイバー表面へ導入したカルボキシル基を利用したポリマーのグラフト反応、第 52 回高分子学会年次大会予稿集、第 52 巻 2 号、p. 330 (2003) .
3. 陳 進華、韋 鋼、前川康成、吉田 勝、坪川紀夫、気相成長炭素繊維表面へのポリマーの放射線グラフト重合、第 52 回高分子学会年次大会予稿集、第 52 巻 2 号、p. 364 (2003).
4. 中野谷太郎、陳 進華、斉藤 浩、坪川紀夫、ポリマーグラフト化ナノカーボンから作製した複合体からの外部刺激応答機能、第 52 回高分子学会高分子討論会予稿集、第 52 巻 10 号、p. 2291 (2003) .
5. 三國 学、韋 鋼、吉田聡寛、斉藤 浩、陳 進華、藤木一浩、坪川 紀夫、グラフト化によるカーボンナノファイバーの表面機能化、第 52 回高分子学会高分子討論会予稿集、第 52 巻 11 号、p. 3017 (2003) .
6. 韋 鋼、陳 進華、藤木一浩、斉藤 浩、坪川 紀夫、カーボンナノファイバー表面へのポリマーのグラフト反応とその電気特性、第 52 回高分子学会北陸支部研究発表講演会講演要旨集、p. 93 (2003) .
7. 坪川紀夫、陳 進華、前川 康成、吉田 勝、カーボンブラックおよび気相生長炭素繊維表面への放射線グラフト重合とその電気的特性、第 22 回無機高分子研究討論会講演要旨集、p. 77 (2003) .

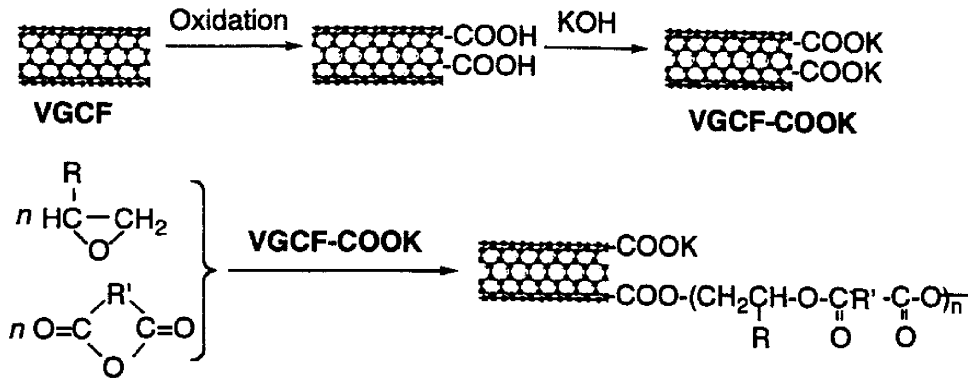
8. 吉田聡寛、三國 学、韋 鋼、斉藤 浩、藤木一浩、坪川紀夫、ポリマーグラフト化カーボンナノチューブの分散性、日本化学会第 84 春季年会講演予稿集 I、p. 490 (2004) .
9. 吉田聡寛、韋 鋼、三國 学、斉藤 浩、山内 健、坪川紀夫、ラジカル補足性を利用したカーボンナノチューブのグラフト化、最新の複合材料界面科学研究 第 12 回複合材料界面シンポジウム要旨集、P-3-1 (2004) .
10. 藤木一浩、坪川紀夫、配位子交換反応による炭素材料表面のグラフト化、最新の複合材料界面科学研究 第 12 回複合材料界面シンポジウム要旨集、R-1-1 (2004) .
11. 藤木一浩、三國 学、吉田聡寛、韋 鋼、山内健、坪川紀夫、カーボンナノチューブとポリマーラジカルとのグラフト反応、第 53 回高分子学会年次大会予稿集、第 53 巻 1 号 p. 593 (2004) .
12. 斉藤 浩、中野谷太郎、陳 進華、藤木 一浩、山内 健、坪川 紀夫、ポリマーグラフト化ナノカーボン複合体のセンシング機能、第 53 回高分子学会高分子討論会予稿集、第 53 巻 2 号、p. 2846 (2004) .
13. 韋 鋼、山内 健、坪川紀夫、気相生長炭素繊維表面へのグラフト反応とその電気的性質、第 23 回無機高分子研究討論会講演要旨集、p. 91 (2004) .
14. 高橋志宗、吉田聡寛、山内 健、藤木一浩、斉藤 浩、坪川紀夫、ラジカル補足性を利用したカーボンナノチューブのグラフト化、第 53 回高分子学会北陸支部研究発表講演会講演要旨集、p. 207 (2004) .
15. 坪川紀夫、吉田聡寛、高橋志宗、藤木一浩、諸橋春夫、斉藤 浩、山内 健、カーボンナノチューブ表面へのポリマーのグラフト重合、第 31 回炭素材料学会年会要旨集、p. 158 (2004) .
16. 藤木一浩、吉田聡寛、高橋志宗、韋 鋼、山内 健、斉藤 浩、坪川紀夫、最新の複合材料界面科学研究 第 13 回複合材料界面シンポジウム要旨集、O-25-1 (2005) .
17. 藤木一浩、吉田聡寛、真島一道、山内 健、坪川紀夫、2005 年支部合同新潟地方大会講演要旨集、p. 119 (2005) .
18. 藤木一浩、韋 鋼、山内 健、坪川紀夫、第 54 回高分子学会高分子討論会予稿集、第 54 巻 2 号、p. 2709 (2005) .

研究成果の概要

1. カーボンナノ繊維表面へのポリエステルグラフト重合

気相生長炭素繊維 (VGCF) 表面へ導入した COOK 基を開始剤に用い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による繊維表面へのポリエステルのグラフト化 (Scheme 1) とその電気的性質について検討した。

VGCF 表面への COOK 基の導入は、VGCF を硝酸と硫酸との混酸で酸化処理することにより、繊維表面へ導入したカルボキシル基を KOH で処理することにより行った。



Scheme 1 Grafting of polyesters by the anionic ring-opening alternating copolymerization of epoxides with cyclic acid anhydride initiated by COOK groups on carbon nano-fiber

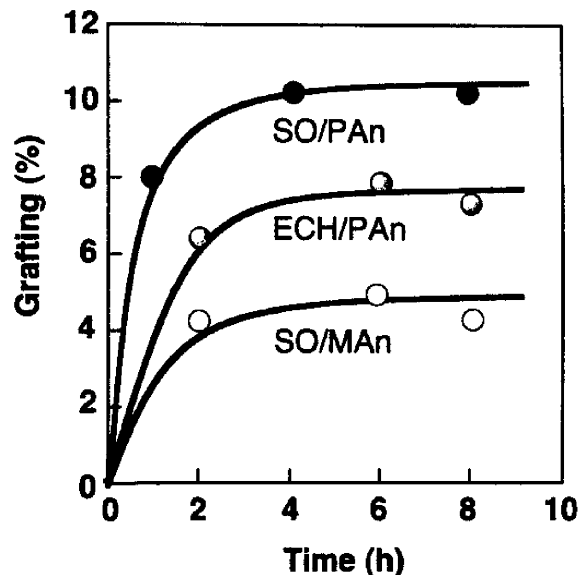


Figure 1 Grafting of polyesters by the anionic ring-opening alternating copolymerization of epoxides with cyclic acid anhydride initiated by COOK groups on VGCF

Figure 1 には、COOK 基を導入した VGCF による、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) とエピクロルヒドリン (ECH) 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。

これから、COOK 基を導入した VGCF 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、繊維表面へ対応するポリエステルがグラフトすることが分かった。

また、この様なポリエステルをグラフトした VGCF から作成した複合体の電気抵抗値は、各種溶媒蒸気中で著しく増大し、有機溶媒蒸気のセンシング機能を持つことを見出した。

また、この様なポリエステルをグラフトした VGCF から作成した複合体の電気抵抗値の溶媒蒸気に対する応答性について検討した。その結果、Figure 2 に示したように、この様な複合体の抵抗値は、各種溶媒蒸気中で著しく増大し、有機溶媒蒸気のセンシング機能を持つことを明らかにした。

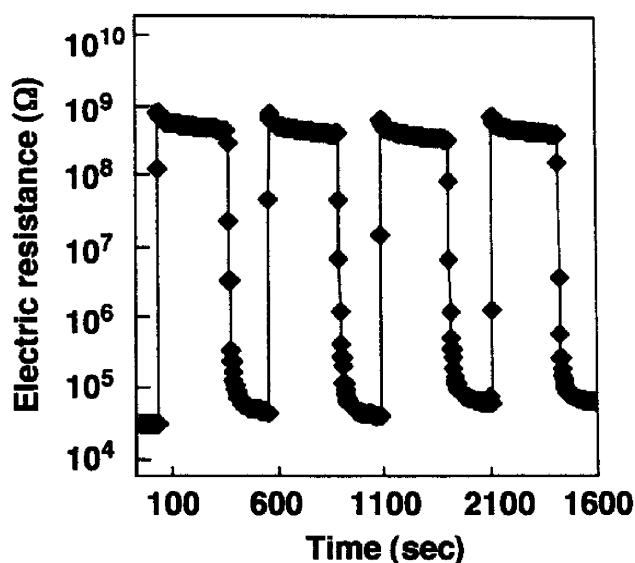


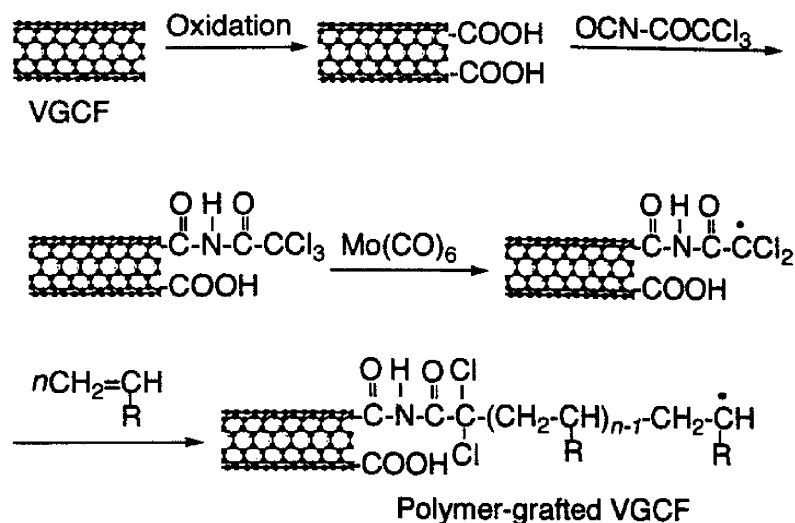
Figure 2 Response of electric resistance of composite prepared from poly(SO-alt-PAN9-grafted VGCF and PCL to acetone vapor

2. カーボンナノ繊維表面へのビニルポリマーのグラフト重合

カーボンナノチューブ (CNT) や VGCF 表面へ導入したトリクロロアセチル基と $\text{Mo}(\text{CO})_6$ とを組み合わせた系でビニルモノマーのラジカルグラフト重合について検討した (Scheme 2)。

なお、CNT や VGCF 表面へのトリクロロアセチル基の導入は、CNT や VGCF 表面へ導入したカルボキシル基とトリクロロアセチルイソシアネートとの反応により行った。

Figure 3 にはトリクロロアセチル基を導入した VGCF と $\text{Mo}(\text{CO})_6$ とを組み合わせた系によるメタクリル酸メチル (MMA) とスチレン (St) のラジカルグラフト重合を行ったときの結果を示した。



Scheme 2 Radical graft polymerization of vinyl monomers initiated by the system consisting of trichloroacetyl groups on VGCF and $\text{Mo}(\text{CO})_6$

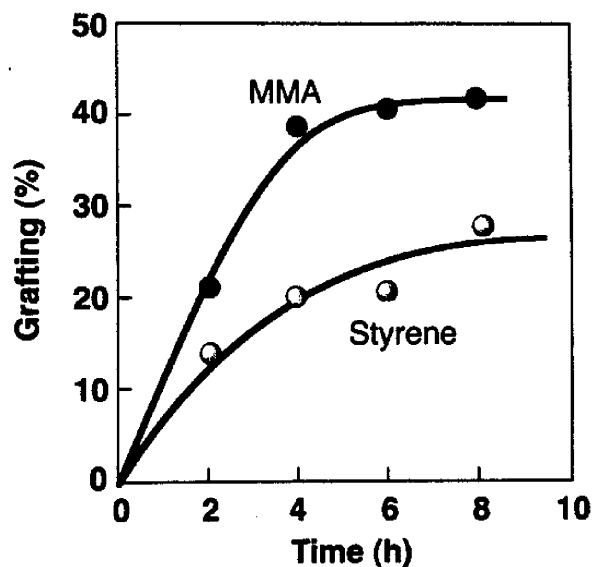


Figure 3 Radical graft polymerization of vinyl monomers initiated by the system consisting of trichloroacetyl groups on VGCF and $\text{Mo}(\text{CO})_6$

これから、トリクロロアセチル基を導入した VGCF と $\text{Mo}(\text{CO})_6$ とを組み合わ

せた系で、MMA や St のラジカルグラフト重合が開始され、VGCF 表面へ対応するビニルポリマーがグラフトできることが明らかとなった。

また、この様なポリエステルをグラフトした CNT や VGCF から作成した複合体の電気抵抗値の溶媒蒸気に対する応答性について検討した。その結果、Figure 4 に示したように、この様な複合体の抵抗値は、各種溶媒蒸気中で著しく増大し、有機溶媒蒸気のセンシング機能を持つことを明らかにした。

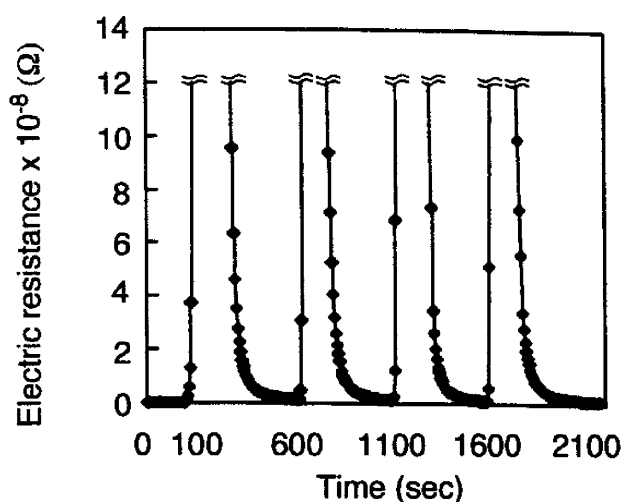


Figure 4 Electric resistance of composite from polySt-grafted VGCF and polySt in THF vapor

3. 配位子交換反応を利用した CNT、および VGCF 表面のグラフト化

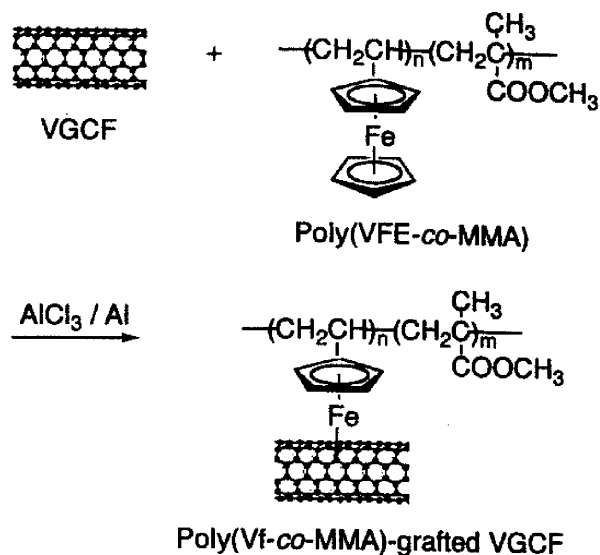
塩化アルミニウム触媒存在下で、カーボンブラックやグラファイト表面の縮合芳香族環とフェロセンとの配位子交換反応が進行し、粒子表面へシクロペンタジエニル基を導入できることが知られている。

したがって、CNT、VGCF および CMC 表面の芳香族環（グラフェンシート）と、ビニルフェロセン含有コポリマーとの配位子交換反応による CNT や VGCF へのグラフト反応が可能である（Scheme 3）。

Table 1 には配位子交換反応を利用した CNT や VGCF へのグラフト反応の結果を示した。

また、この様な配位子交換反応を利用すると、官能基の少ないカーボンマイクロコイルなどのナノカーボン表面へも効率の良いグラフト反応が可能になる。Figure 5 には、配位子交換反応を利用してビニルフェロセン含有コポリマーをグラフトした CMC の SEM 写真を示した。

さらに、Table 2 に示したように、ジカルボキシフェロセンとの配位子交換反応を利用して CNT や VGCF 表面へ導入したカルボキシル基を足場とするポリエチレングリコール（PEG）のグラフト反応も可能である（Scheme 4）。



Scheme 3 Grafting of polymers onto carbon nano-fiber surface by ligand-exchange reaction of ferrocene containing polymers with aromatic rings of carbon nano-fiber

Table 1 Effect of Vf content on the ligand-exchange reaction of poly(Vf-co-MMA) with MW-CNT and VGCF

Nanofiber	Vf content in the copolymer (mol %)	$M_n \times 10^{-4}$	Grafting (%)	$G_n \times 10^{-18}$ (No./g)
MW-CNT	9	1.5	19.6	7.8
MW-CNT	24	1.3	60.9	28.2
VGCF	1	1.9	6.4	1.9
VGCF	9	1.5	24.9	10.0
VGCF	24	1.3	57.5	26.6
VGCF	47	0.6	69.3	69.5

Nanofiber, 0.20 g; poly(VFE-co-MMA), 0.20 g; 1,4-dioxane, 20.0 mL; AlCl_3 , 1.0 mmol; Al powder, 0.25 mmol; 80 °C; 24 h.

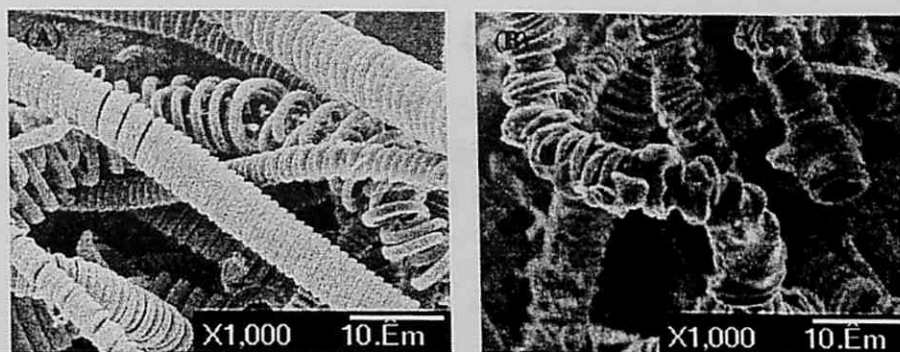
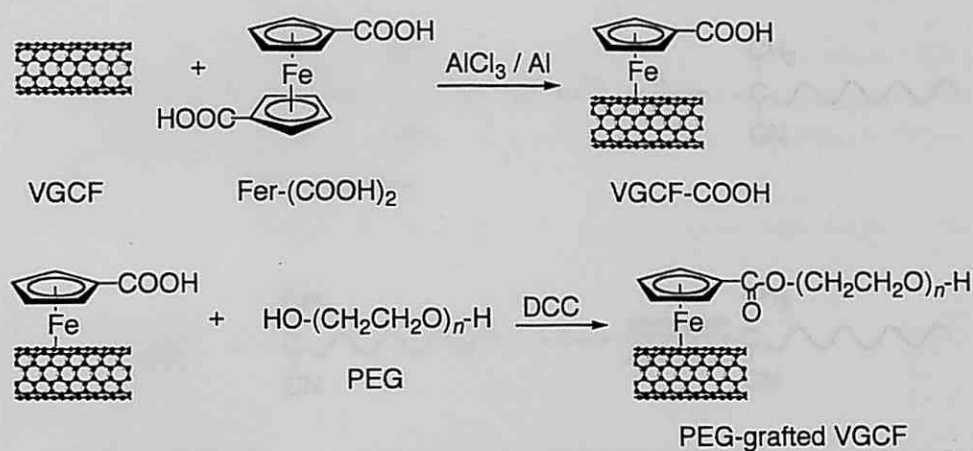


Figure 5 SEM aspects of (A) untreated and (B) poly(Vf-do-MMA)-grafted CMC



Scheme 4 Introduction of carboxyl groups onto carbon nano-fiber by ligand-exchange reaction

Table 2 Grafting reaction of MW-CNT-COOH and VGCF-COOH with PEG in the presence of DCC

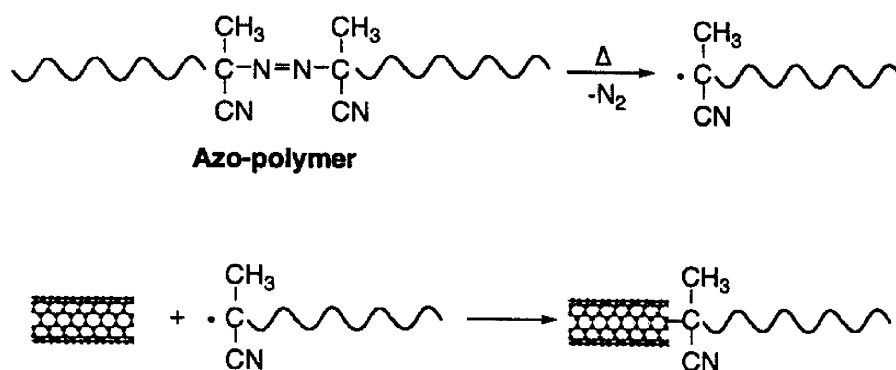
Nanofiber	$M_n \times 10^{-3}$	Grafting (%)	$G_n \times 10^{-18}$ (No./g)
MW-CNT-COOH	4.6	57.5	36.7
MW-CNT-COOH	3.4	24.6	43.3
MW-CNT-COOH	2.0	19.0	57.2
VGCF-COOH	10.0	14.7	9.9
VGCF-COOH	8.0	12.4	9.3
VGCF-COOH	4.6	8.9	11.6
VGCF-COOH	3.4	11.0	19.5
VGCF-COOH	2.0	9.6	28.9
VGCF-COOH	1.5	8.8	35.3

Nanofiber-COOH, 0.10 g; PEG, 0.53 mmol; THF, 20.0 mL; DCC, 0.26 mmol; 60 °C; 48 h.

4. ラジカル捕捉性を利用したグラフト反応

多環芳香族化合物や CNT や VGCF 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。したがって、主鎖中にアゾ基を持つアゾポリマーやペルオキシ基を持つポリマーの熱分解で生成するポリマーラジカルを CNT や VGCF 表面で捕捉することによるグラフト化が可能である (Scheme 5)。

Figure 6 には、CNT とポリエチレングリコール (PEG) のマクロアゾ開始剤 (Azo-PEG) との反応に及ぼす反応温度の影響を調べた結果を示した。Azo-PEG の分解がほとんど起こらない 50°C 以下の温度ではグラフト反応がほとんど進行しないのに対して、60°C 以上では CNT 表面へのグラフト反応が進行することが分かる。Azo-PEG は市販されているので、このような手法によれば CNT 表面へ容易にポリマーをグラフトできることが分かった。



Scheme 5 Grafting of polymers onto carbon nano-fiber by radical trapping

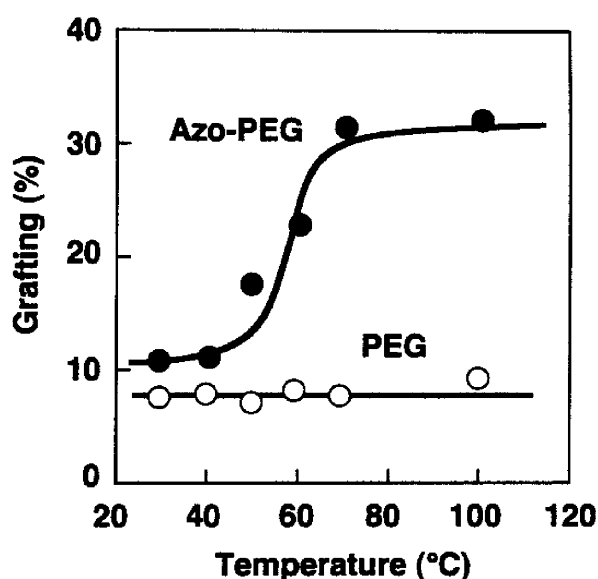


Figure 6 Grafting of polymers onto CNT by the reaction with Azo-PEG