

イオン照射法により炭素化した

ポリイミドナノファイバーの導電性と化学構造の相関

首都大院 都市環境 佐藤 共喜、岨手 勝也、田中 学、川上 浩良
理研 鈴木 嘉明

要旨

本研究では、ナノスケール直径を有するポリマーナノファイバーにイオン照射を施す事により、フレキシブルな導電性カーボンナノファイバーマットを作製することを目的とした。また、カーボンナノファイバーの導電性や炭素構造が、その前駆体であるポリマーの化学構造によってどのように変化するか検討した。

緒言

高分子溶液からナノファイバーを作製するエレクトロスピンニング法は、その作製の容易さや直径、集合体構造の制御性の高さから近年盛んに研究されている。ナノファイバーの機能化法としてファイバーの後処理や機能性材料との複合化などが検討されている。それら機能化法の一つに、ファイバーの炭素化による導電性の付与がある。炭素化により得られるカーボンナノファイバーは、その高い安定性と軽量性、導電性を兼ね備えることから、近年盛んに研究されている材料である。

本研究では、ナノファイバーを炭素化する方法として、従来の熱焼成法とは異なるイオン照射法を用いた。イオン照射法は、任意のイオンを加速させながら試料に打ち込むことで、高分子材料を改質する手法であり、高分子材料へのイオン照射では高分子鎖の切断・再結合による炭素化や注入イオンと基材との結合による官能基生成をもたらす。このイオン照射の効果により、ナノファイバーに導電性を付与することができる。イオン照射法を用いることで、熱焼成により作製されるカーボンナノファイバーの低い分散性や生産性、炭素化による柔軟性の消失、1000℃を越える高温を用いる問題等を解決し得ると期待した。さらに将来的には、炭素-ヘテロ元素複合導電性ナノファイバーといった新たなカーボンナノファイバーの作製も期待される。また、得られたカーボンナノファイバーは試料表面のみが選択的に炭素化されており、イオン未照射部のナノファイバーマットの柔軟性により、フレキシブルな導電性シートが得られ、実用応用において非常に有利である。本論文では、エレクトロスピンニング法を用いてナノファイバーを作製後、イオン照射法によりナノファイバーを炭素化させることで、導電性カーボンナノ

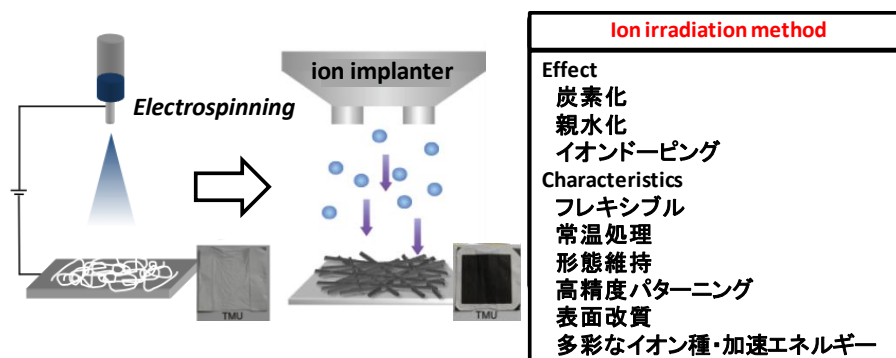


Figure 1. Electrospinning and ion irradiation method.

ファイバーを作製することを目的とした(Figure 1)。前駆体ポリマー構造がイオン照射後の導電性へ与える影響を明らかにするために、含フッ素ポリイミド(6FDA-6FAP)[1]、スルホン化ポリイミド(NTDA-BDSA-r-APPF)、ポリベンズイミダゾール(PBI)の3種のポリマーからナノファイバーを作製し、その化学構造が特性に与える影響を検討した。

実験

1. 各種ポリマーにおけるナノファイバー作製

ナノファイバーは、Figure 2に示す3種ポリマーに対し、溶媒、溶液濃度、印加電圧等の条件を最適化した上でエレクトロスピンニングを行い作製した。この最適化は、ナノファイバーの直径が、モンテカルロ法によるシミュレーションTRIM(SRIM)コードにおける照射イオンの潜り込み深さ(炭素化深さ)である約232 nm以下となるように行った。

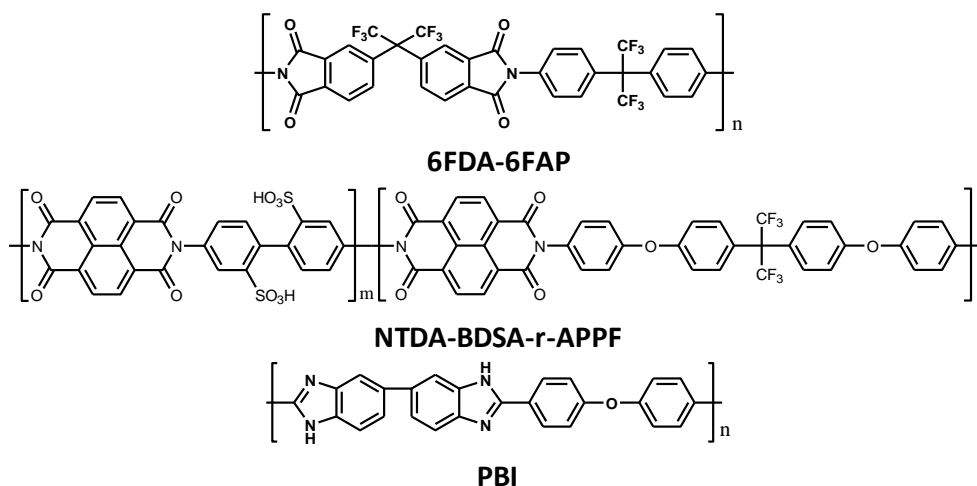


Figure 2. Chemical structure of each polymer.

2. イオン照射法によるナノファイバーの炭素化と評価

作製したナノファイバーマットに対し、イオン種を Kr⁺、加速エネルギーを 150 keV とし、照射量を変えイオン照射を行った。イオン照射によるナノファイバー中の化学構造の変化を XPS により評価した。ナノファイバーマットの導電性は、四探針法により測定し、炭素化深さを考慮し算出した。

結果及び考察

3種のポリマーから作製したナノファイバーは、直径約150nmの均一な円筒状であり、ファイバーマット不織布として得られた(Figure 3)。それらナノファイバーマットに対してイオン照射による炭素化を行った。

Figure 4 に X 線光電子分光法により測定した照射前および 1×10^{15} 、 1×10^{16} ions/cm²での照射後の構成元素比の変化を示す。酸素の割合は、照射後に注入装置試料室を解放することで、試料中のラジカルが空気中の O₂ と反応し不規則に変化する。他の研究者らが高分子膜に対するイオン照射において in situ 分析を行った報告より、同様の照射で酸素は一義的に減少することが知られている[2]。そこで、酸素の変動を無視するために、

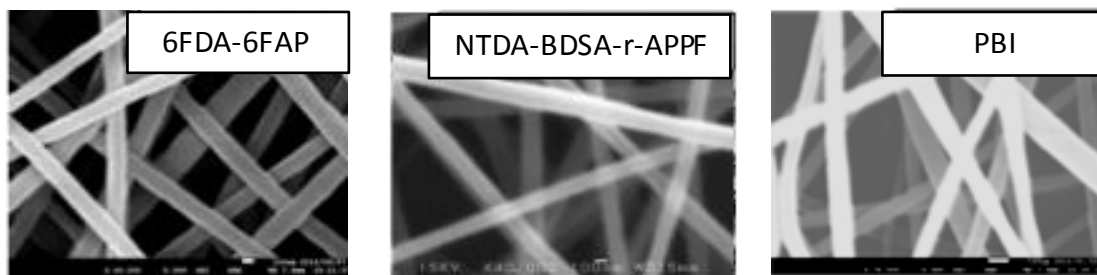


Figure 3. SEM images of various polymer nanofibers.

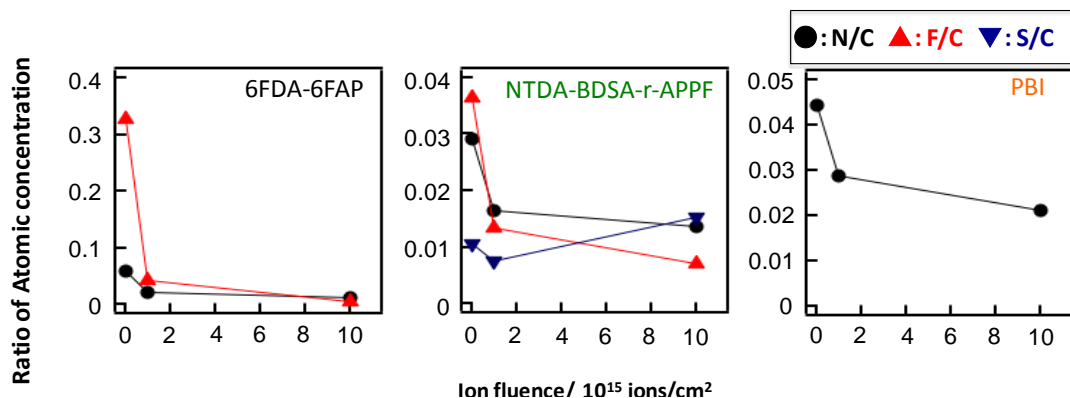


Figure 4. Effect of Kr⁺ fluences on the ratio of atomic concentrations of nanofibers and membranes measured by XPS.

窒素(N)、フッ素(F)、硫黄(S)の含有量(XPS スペクトル積分値)を炭素(C)の値にて除すことにより得られる N/C、F/C、S/C の構成元素比変化にて評価した。XPS 分析の結果、照射量の増加に伴い C に対する N、F、S の割合が顕著に減少したことが明らかになった。過去の文献を参考にすると、高分子材料へのイオン照射にともない CO₂ や CO、N₂、F 化合物、C_xH_y などがガスとして放出されたと考えられる[3]。さらに、イオン照射時に炭素以外の元素の優先的な放出とともに、炭素同士が再結合することにより炭素化が進行することが知られている。よって、XPS の結果から、いずれのナノファイバーも炭素化が生じ、カーボンナノファイバーが作製されたことが認められた。

次に、炭素化したナノファイバーマットの導電性を評価した(Table 1)。比較のために、緻密膜の導電性も合わせて評価した。各ポリマーにおいて、イオン照射量の増加に伴い導電性は向上した。PBI は緻密膜の低照射量、及びナノファイバーにおいて測定限界を下回り、導電性の評価は不可能であった。3 種のポリマーのうち最も高い導電性を示したのは 6FDA-6FAP であり、導電性が前駆ポリマーの化学構造に強く影響を受けていることが示唆された。炭素材料における導電性の向上は、カーボンクラスターサイズやその連続性、結晶性の増加によって起こる。今回用いた構造のうち、エーテル結合部を持つポリマー(NTDA-BDSA-r-APPF や PBI)では、イオン照射により得られる炭素構造が不連続的となり欠損炭素構造やアモルファスカーボン構造を多く導いたと考えられる。一方、このような構造を含まない 6FDA-6FAP はイオン照射により比較的結晶性の高い炭素構造を与える予想され、その結果最も高い導電性を示したと考えられる。また、脱離しやすい含フッ素官能基はイオン照射による炭素化を促進し、6FDA-6FAP ナノファイバーの導電性が高くなったと推測される。

Table 1. Conductivities of various nanofibers and membranes after irradiation.

		Conductivity (S / cm)			
		Ion influence (ions / cm ²)	1.0 × 10 ¹⁵	5.0 × 10 ¹⁵	1.0 × 10 ¹⁶
6FDA-6FAP	nanofiber		2.5 × 10 ⁻³	1.5 × 10 ⁻²	9.7 × 10 ⁻²
	film		5.3 × 10 ⁻³	9.3 × 10 ⁻²	2.3 × 10 ⁻¹
NTDA-BDSA-r-APPF	nanofiber		4.3 × 10 ⁻⁴	7.9 × 10 ⁻⁴	8.7 × 10 ⁻⁴
	film		3.3 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻³	2.0 × 10 ⁻²
PBI	nanofiber		≪ 10 ⁻⁵	≪ 10 ⁻⁵	≪ 10 ⁻⁵
	film		≪ 10 ⁻⁵	≪ 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻³

緻密膜とナノファイバーを比較すると、いずれのポリマーにおいても緻密膜の方が高い導電性を示した。これはナノファイバー間の接触抵抗や、ナノファイバーマットの空隙率の高さが原因であると考えられる。今後、ナノファイバーマットの空隙率を減少させ、ナノファイバー間の連結性を向上させることにより、さらに高い導電性を有するフレキシブルな導電性材料が得られると期待される。

結論

エレクトロスピンニング法によりポリイミドなどからなる直径約 150 nm の各種ポリマーナノファイバーを得た。作製したナノファイバーマットにイオン照射を行うことにより、フレキシブルな導電性カーボンナノファイバーを作製した。XPS 測定により、ナノファイバーマットの炭素化の進行を確認した。前駆体ポリマーの構造により作製されたカーボンナノファイバーの導電性は異なり、含フッ素官能基を有する 6FDA-6FAP で最も高い導電性が得られた。イオン照射により高い導電性を有するカーボンナノファイバーを得るためには、脱離基の導入や結晶性の高い炭素構造を形成しやすい高分子構造の選択が重要であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] N. Seki, T. Arai, Y. Suzuki, H. Kawakami, *Polymer*, **53**, 2062-2067 (2012).
- [2] A. De Bonis, A. Bearzotti, and G. Marletta, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **151**, 101-108 (1999).
- [3] T. Steckenreiter, E. Balanzat, H. Fuess, C. Trautmann, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **151**, 161-168 (1999).