

# ナノ物質の高分散化・組織化による 透明機能性材料の開発

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系

武藤 浩行

## Development of transparent functional composite materials via novel assembly technique

**Hiroyuki Muto**

*Department of Electrical and Electronic Information Engineering,  
Toyohashi University of Technology*

### 1. はじめに

ナノ物質に関する話題は、多くの材料科学者・技術者の興味を引きつける。特に、炭素系材料においては、フラーレンの発見から始まり、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェンとその都度、社会に対しても極めて大きなインパクトを与え続けている<sup>1)</sup>。また、金属、セラミックスにおいてもナノサイズの粒子、ファイバーの開発など活発に研究が行われておりこれらの使いこなすことが今後の新規材料開発の鍵となることは明白な事実だと思われる。可視光領域の波長と比較して十分に微細な場合 (~数十 nm 程度)、ナノ物質での光散乱が生じないことから、例えば、ガラス材料のような透明な基材上、または、基材内に一次サイズで高分散化・組織化できれば、ナノ物質の特異な特

性を有する「透明な新規機能性材料」を創製できると期待される。

ナノ物質の特徴は、言うに及ばず、極めて大きな比表面積を有しており、反応性・活性が高いことから、既存材料との複合化により材料固有の特性を飛躍的に向上させることができる。更に、ナノ領域において発現するサイズ効果による特異な化学、物理現象を用いることで、機械的、電氣的、光学的、電磁氣的性質の不連続な向上が期待され、従来の科学的予測を超えた優れた材料が創製できると考えられる。しかしながら、現時点においてナノ物質の利用用途はまだまだ限定的であると言わざるを得なく、実用化には解決すべき問題が多く残されている。微細化 (ナノ構造化) の結果として、先に述べたように魅力的な機能、特性発現が期待される反面、これに付随して、ナノ物質同士の強い凝集が観察されるようになり、このような状態では、期待したナノサイズの利点が引き出せない。ナノ物質の実用化、適用領域拡大のための解決策の一例として、サブミクロン、あるいは

〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1  
TEL 0532-44-6798  
FAX 0532-44-6800  
E-mail: muto@ee.tut.ac.jp

は、ミクロンサイズの従来取り扱ってきたサイズの物質との複合化（集積化）が有効であると考えられる。ナノ物質単独では、ハンドリングが困難であるが、複合粒子とすることで、様々な応用展開が望めるものと思われる。これまでも、粒子複合化に関する研究は数多くなされてきており、原料粉末に機械的なエネルギーを付与することで種々の複合粒子の作製が試みられている。複合化のみならず、固体間反応（メカノケミカル反応）によるメカニカルアロイングなどの効果も期待できる反面、条件によっては結晶構造の変化（ときに、アモルファス化）、温度上昇による想定していない反応の発現、混合容器からの汚染などが懸念されることから、製造条件を十分に吟味しなければならない。

本稿では、少し視点を変え、機械的手法以外のソフトプロセスによる複合化技術の可能性に関して検討することとした。我々の研究グループでは、これまでに、材料の種類、原料粉末の大きさ・形状を選ばない汎用性の高い新規な複合化プロセス（静電吸着複合法）を提案してきた<sup>2)~4)</sup>。本手法では、母材として用いる粒子、また、添加物として用いるナノ物質の表面電荷をあらかじめ調整しておくことで、相反する電荷によって生じる静電引力により複合粒子を得る手法であるため、機械的エネルギーを付与する手法と比較して多くの利点を挙げることができる。たとえば、比重差の大きな粒子同士の組み合わせや、反応性が高い系などへも幅広く適用できる。また、室温、常圧での操作であり、特別な装置を必要としない点も大きな利点である。本研究室ではこれまでに高分子、金属、ガラスを含むセラミック（無機）材料など種々の組み合わせにおいて、各種の複合粒子（集積構造体）、また、これを原料とした複合材料を作製してきた。本手法では、複合材料中に存在するナノ物質（添加物）を自在に空間デザインすることが可能であり、マトリックス内部でのナノ物質のパーコレーション構造（組織化）の導入や高分散化により効果的に、新規複合材料を

創製してきた。本特集では、これらの一部として、ナノサイズの酸化インジウムスズ（ITO）粒子が透明マトリックス内に高分散することで高い可視光透過性を維持した近赤外吸収樹脂材料、および、CNT ナノチャンネルが三次元的に導入された透明導電性樹脂材料を例に挙げ、提案するプロセスの詳細と利点を紹介する。

## 2. 材料設計のコンセプト

ナノ物質を添加物とした複合材料の特性向上、機能性発現のためには、添加したナノ物質を有効に活用できるような「配置」で材料内に導入することが重要となる。従来法の多くは、マトリックス原料とナノサイズの添加物を機械的に混合し、「混合物」を得ることで出発原料を調製する。ここで克服すべき重要な問題点を指摘する。原料同士の機械的な混合では、ナノレベルでの十分な混合状態を得ることが困難なことであり、ナノ添加物の多くは強い表面エネルギーに由来した凝集状態となっていることが多く、これを分散させるには、極めて大きな機械的衝撃力と時間を要する。また、混合状態が良好で無い場合、凝集状態のままマトリックス内に取り残されるために、添加量に対して期待したほどの特性向上が得られない。

例えば、ナノサイズの粒子、または、ファイバーを添加した際に得られる複合材料の微構造を図1(a)、(b)にそれぞれ、模式的に示す。ナノ物質が材料内に局在化（凝集）して存在することで、図1(a)左図のように、見かけ上、大きな粒子が存在することとなり、光学特性（可視光透過性）の低下がおこる。同様に、図1(b)に示すようなCNTなどの導電性材料を想定したファイバー添加複合材料の場合、局所的な凝集物は、導電パスとして電気的特性向上に関与できず（左図）、導電性発現のためには、より多くのナノ物質の添加が必要となる。一方、添加量が同じでも、図1(b)右図のようなパーコレーション構造を導入することで、透明性を維持した導電材料を作製することができる。二つ

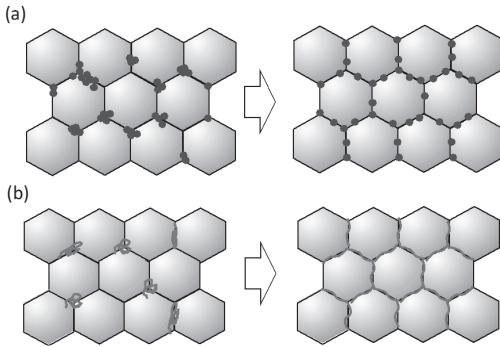


図1 複合材料の微構造の比較. (a) : 粒子分散, (b) : ファイバー添加

目の問題点として、従来の機械混合プロセスを基本とした製造技術では、マトリックス内に存在する添加物の「分散度」は制御できても、「配置」を制御（空間デザイン）することは不可能である。図1(b)右図に示すように、ファイバー状ナノ物質を連結させたナノチャンネルをマトリックス内に導入したような構造を創製することはできないことを強調しておく。ナノサイズの添加物を利用した透明な機能性複合材料を開発するためには、マトリックス内に機能を発現

させるために必要な「適切な物質」を選択し、透明性が維持できる程度の「適切な量」で、機能を最大限に発揮できる構造となるような「適切な位置」に配置することが重要であり、これらの問題点を解決するための技術が求められている。

これらの現状を踏まえて、目的とする微構造を有する複合材料を作製するために新規なナノアセンブリ技術を提案する。例えば、図2(b)に示すように、ナノ粒子がマトリックス内に高分散した構造、ナノファイバーが連続的にパーコレーションした構造を導入するために、マイクロサイズのマトリックス粒子を複合化した集積複合粒子を作製する。これを原料としてプレス成形することで目的の微構造を得ることができる。

### 3. 静電相互作用を用いた集積複合粒子の設計

機械的な混合では、理想的な微構造を導入することは不可能であることは既に指摘した。そこで、図2に示すように、原料粒子表面に、ナ

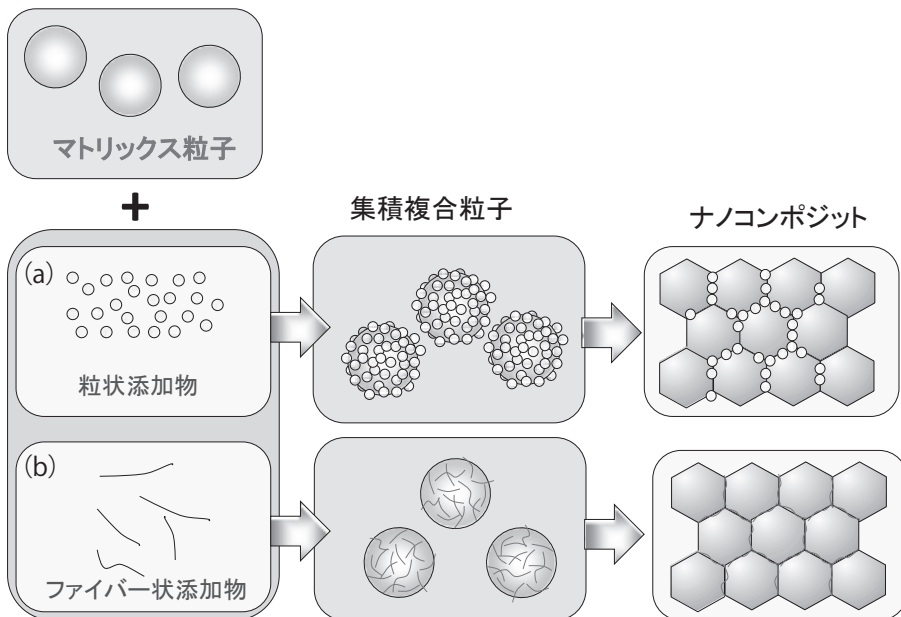


図2 静電吸着により集積複合粒子を作製し微構造を制御した複合材料を作製するための概念図。(a) : ナノ粒子分散, (b) : パーコレーション構造

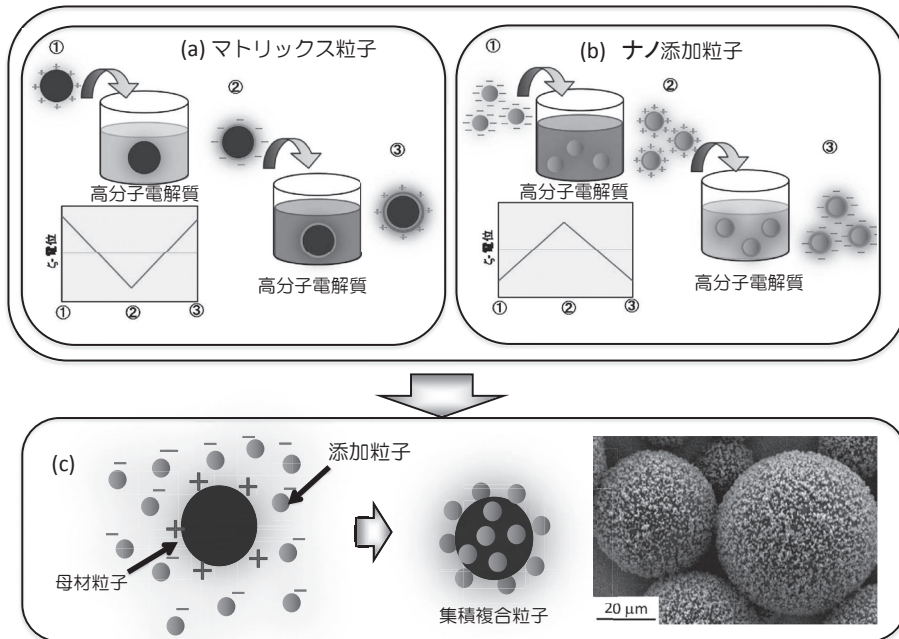


図3 静電相互作用を利用した複合粒子のアセンブリ

ノ粒子，ナノファイバーをコーティングした集積複合粒子を作製し，その後，固化させることで，ナノ粒子が高分散，ナノファイバーがパーコレーションした構造を導入することができる。最終的に得られる微構造は，中間体としての集積複合粒子を如何に精密に作製するかによって決定される。集積複合粒子の作製には，静電相互作用を用いた，静電吸着複合法<sup>2-4)</sup>を用いる。

静電吸着複合の一例として，二種類の粒径の異なる粒子を用いた複合化の詳細について説明する。原料粒子を水中に分散した際に，正，または，負の表面電荷を示す ( $\zeta$  電位測定により確認できる)。例えば，マトリックス粒子，ナノ添加粒子両者が同じ表面電荷を有する場合，互いは，吸着することなく反発してしまう。そこで，どちらかの粒子表面を正電荷に調整する必要がある。図3(b)のように，負に帯電しているナノ添加物粒子を正の表面電荷に逆転させるために，正の電荷を有する高分子電解質溶液 (例えば，ポリジアルリジメチルアンモニウムクロリド (PDDA)) に浸漬する。これにより

高分子電解質が負電荷を持つ添加物粒子表面に吸着することで，結果，見かけの表面電荷が正に帯電 (反転) することになる。更に，負に帯電させたい場合，負の電荷を有する高分子電解質 (例えば，ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS)) 溶液に浸漬することで高分子電解質の積層膜が粒子表面に形成され，表面電荷は再び負に帯電した添加粒子を調整することができる。表面電荷の反転，電荷密度は  $\zeta$ -電位を測定することで確認する必要がある，十分な電荷密度を得るために，粒子表面にあらかじめ複数回交互に PDDA, PSS 膜を作製しておく必要がある。PDDA の吸着により正に，PSS の吸着により負に，それぞれ任意に電荷を反転させることができる。マトリックス粒子 (図3 (a)) にも同様の処理を行い，マトリックス，添加物粒子表面の電荷が，それぞれ，正，負となるようにした後，両者を溶液中で混合することで，静電相互作用 (静電吸着) により，マトリックス粒子表面に添加粒子が吸着した集積複合粒子を得ることができる (図3(c))。

マトリックス粒子として球状の高分子粒子，

添加粒子として粒径 100 nm のアルミナ微粒子を用いて作製した複合粒子の例を図 3(c) に示す。マトリックス粒子表面、添加粒子表面にそれぞれ、PSS, PDDA の多層膜をそれぞれ作製し、静電吸着により複合化したところ、マトリックス粒子表面に均一にナノサイズの微粒子が被覆した複合粒子を作製することができている。

#### 4. 透明機能性ナノ複合材料

図 2 に示した材料設計コンセプトに基づき、ナノ物質が透明なマトリックス内に効果的に導入された二種類の新規な透明機能性ナノ複合材料の作製例を示す。ナノ粒子が高分散した複合材料の例では、ナノ粒子として酸化インジウムスズ (ITO) を、また、組織化 (パーコレーション構造) した複合材料の例として CNT を、それぞれナノ添加物とした透明赤外線遮断材料、透明導電材料を紹介する。

ITO は、酸化物でありながら高い導電性を有する上、可視光透過率は 90% と特異な材料であることからタッチパネル、太陽電池等の透明電極材料として利用されている。更に強調すべき特徴として、近赤外線領域において表面プラズモン共鳴 (SPR) に基づく吸収があることが挙げられる<sup>5)</sup>。他の金属ナノ粒子の多くは可視光領域に SPR 吸収が観察されるのに対し

て、ITO では近赤外領域を吸収することから、ナノサイズの ITO 粒子が透明マトリックス内に高分散した構造を導入することで透明な赤外線吸収材料を得ることができる。図 4 に、得られた ITO 吸着複合粒子の SEM 写真を示す。直径、約 50 nm の ITO ナノ粒子が、マトリックスである球状のポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 表面に極めて均一に吸着している。得られた複合粒子をホットプレス成形することで厚み 2 mm の成形体 (ナノ複合材料) を得ることができた。外観の写真を無添加の PMMA 成形体と比較して図 5 に示す。図 4 の複合粒子観察から見積もった PMMA 中の ITO 添加量は 0.18 vol% と極めて少ないことから高い透明性を維持していることが予想されるが、

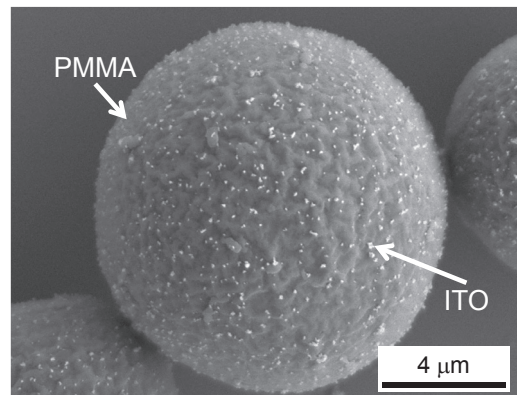


図 4 PMMA 球状粒子表面に ITO ナノ粒子を吸着させた複合粒子

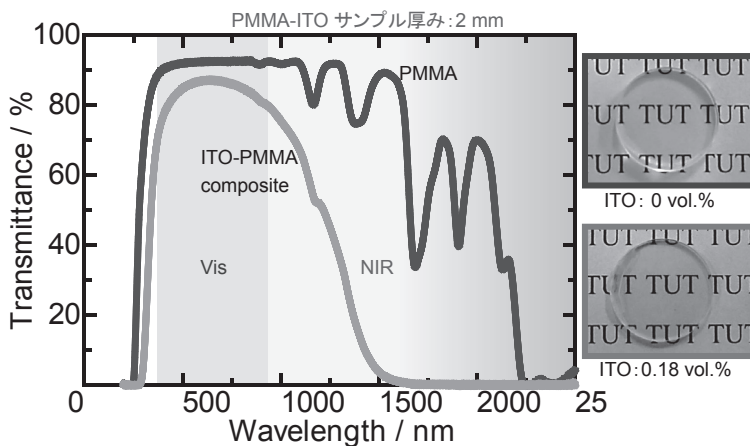


図 5 ITO-PMMA 複合材料と光学特性

注目すべき点として、図5に示すように光学特性を評価した結果、波長1400 nm以上の赤外線をはば遮断できている。この事実は、極めて少ない添加量においてもITOナノ粒子を均一に高分散させることで高特性能な複合材料を作製することができることを示している。添加量を低減させることで、高価なナノ添加物を消費する必要がなくなるだけでなく（低コスト化）、マトリックスの特性、特に機械的特性を維持することができるメリットがある。

もう一つの例として、導電ナノ物質であるCNTがナノパーコレーションした構造を有する透明導電材料を示す。CNT、特にシングルウォール（SWCNT）の場合、理想的には、直径1 nmと極細で高い導電率を有していることが知られており、透明導電材料を作製するための添加物の候補として有力なキーマテリアルである。複合化に際して、あらかじめアニオン性界面活性剤（SDC: Sodium deoxycholate）を用いて、比較的マイルドな条件での超音波処理により分散処理を行い分散させたSWCNTを

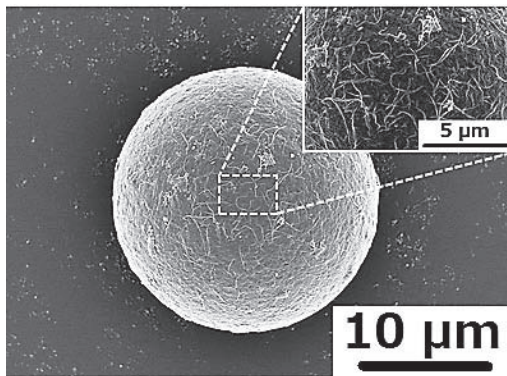


図6 CNT被覆PMMA複合粒子

PMMA表面に吸着させて複合粒子を作製した。CNTの分散処理に関しては、様々な手法が提案されているが、多くの場合、CNTへのダメージが大きいことが知られており、今回の分散条件では、バンドル構造となっていたものの、十分な可視光透過が見込める程度の直径となっている。図6に得られた複合粒子のSEM写真を示す。図4と同様に、球状のPMMA粒子表面に均一にCNTが吸着していることが確認された。ITO複合材料の作製と同様にプレス成形することでバルク体を得ることができた。CNTの吸着量を変化させることで様々な添加量のナノ複合材料を作製した結果の外観写真を図7に示す。添加量に応じて黒色に変化するものの透明性を有していることが分かる。市販の乾電池をつなぎ、LEDを点灯させた結果、CNTが0.03 vol%以下と極めて少ない添加量にもかかわらず導電性を発現させることができていたことが確認された。添加量が少ないことを反映して比較的の高い透明性も維持できており、同様に本来のPMMAの機械的強度も損なうことなく複合材料を作製できている。通常、同種の組み合わせで、導電性を発現させるためには、CNTが凝集により局所的にマトリックス内に存在することから、導電パスを形成させるために多くのCNTを添加する必要がある。透明性の維持、マトリックスの特性劣化が問題となっていた。本手法では、樹脂粒子表面に網目状にCNTを静電吸着させることで、導電パス連結に必要な添加量（パーコレーション濃度）を極めて少なくすることができる。導電パスの確認のために、得られた複合材料の破壊面を観察した結果、マトリックスPMMA粒子

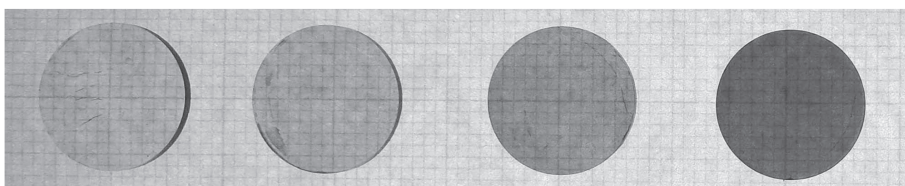


図7 作製したCNT添加透明導電性複合材料の外観。添加量は、左から、0.007, 0.015, 0.03, 0.03 vol%

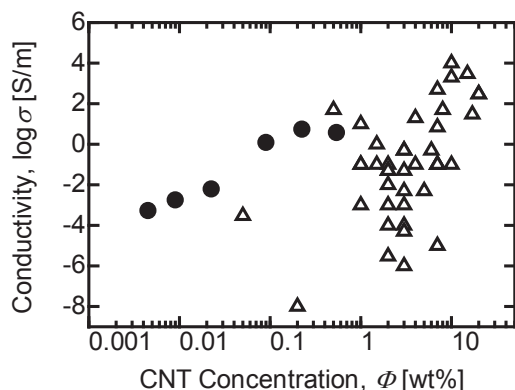


図8 得られた透明導電 PMMA 複合材料 (黒塗り) と文献値 (白三角) との導電率の比較

の界面に網目状に、高い分散性を維持して CNT が存在しており、導電に関与しない無駄な CNT は、ほぼ皆無であることが確認された。用いた CNT を材料特性の向上 (導電性と透明性) のために、有効に活用できていると結論できる。

最後に、既往の研究において得られた CNT 添加樹脂複合材料の添加量と導電率の結果<sup>6)</sup>を比較して図 8 に示す。本研究室で作製されたサンプル (黒丸) は、他の手法にて得られた結果 (白三角) と比較して、パーコレーション閾値が極めて小さい (1 wt% 以下) ことが明確である。複合粒子として CNT を均一に吸着させていることで、添加量が少ない状態でも常に、導電チャンネルが導入できていることが示唆される。また、CNT 複合粒子を作製する際の PMMA 表面への吸着量を変化させることで添加量が制御できる。図 8 から明確なように、系統的に導電率を制御することができおり、提案する手法の有用性が明らかになった。

## 5. まとめ

マトリックス材料や添加物の表面電荷を積極的にコントロールすることで、水溶液プロセスを基本としたマイルドな条件下で任意の複合粒子が作製できることを示した。上述の例以外にも提案する静電吸着複合法において様々なナノ

物質の複合化を行うことができる。本稿では、一例として ITO ナノ粒子の高分散化による透明熱遮蔽材料、電気伝導性物質を効果的にマトリックス内に導入することで、少ない添加量で導電性を付与した透明導電材料の例を示したが、添加物として、他のナノ物質を選ぶことで、熱伝導、屈折率、等々様々な機能化を付与できるものと期待できる。

最後に、機関誌「NEW GLASS」へプロセッシングに関するトピックの執筆を依頼されたものの、ガラス材料をマトリックスとした本プロセスの適用はこれから本格的に開始する予定である。そこで今回はガラス材料の特徴でもある透明性を意識して「透明機能性複合材料」の例 (マトリックスは高分子) を示したが、いずれも粉末冶金的な製造方法により成形していることからガラス研究に携わる読者からのご不満を聞くことになるのではと恐れている。今後、ガラス分野での適用を進めていく計画であり、ご指導頂ける良い機会かと思ひ執筆をお引き受けした次第である。ご高配の上、ご容赦頂ければ幸いです。

## 文献

- 1) 篠原久典監修, カーボンナノチューブの材料開発と応用, シーエムシー出版, (2003)
- 2) 武藤浩行, FREGRANCE JOURNAL, 752-57 (2010)
- 3) 武藤浩行, 未来材料, 11 (11), 52-56 (2011)
- 4) 武藤浩行, 羽切教雄, 日本画像学会誌 50 (4), 313-318 (2011)
- 5) S. Franzen, J. Phys. Chem. C. 112, 6027 (2008)
- 6) W. Bauhofer, et. al., Composite Science and Technology, 1498 (2009)

## 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、豊橋技術科学大学、電気・電子情報工学系、逆井基次特命教授、同、松田厚範教授、同、河村剛助教の助言を受けながら、同研究室学生らとともに行ったものである。また、広島大学、片桐清文准教授に有用な助言を受けた。本研究は、NEDO、産業技術研究助成事業、「静電吸着複合法によるナノ集積構造体の創製と微構造制御型機能性コンポジットの製造」(No 09 A 19002 a) の一環として実施されたものである。