

有機導電性ポリアニリン-シリカ複合体の合成, 分析, 応用

杉浦 泰斗^{*1} 小松 功^{*2} 前田 秀一^{*3}

Preparation, Characterization and Application of Organic Conducting Polyaniline-Silica Nanocomposite Particles

by

Taito SUGIURA^{*1}, Isao KOMATSU^{*2} and Shuichi MAEDA^{*3}

(Received on Sep. 29, 2015 and accepted on Jan. 07, 2016)

Abstract

We have prepared organic conducting nanocomposite particles that utilize polyaniline as conducting parts and small silica particles as dispersants. The nanocomposite particles of polyaniline and silica represent a potentially useful processable form of polyaniline, a normally intractable conducting polymer. Transmission electron microscopy (TEM) studies confirm that the polyaniline-silica nanocomposites are made up of microaggregates of the original small silica particles, which give rise to a raspberry morphology. The particle diameter of the nanocomposites as measured by TEM observation can be varied over the range 300–500 nm depending on the colloid synthesis conditions. The electrical conductivities of polyaniline-silica nanocomposite particles are lower by an order of magnitude relative to bulk powder prepared under the same condition. We demonstrated that the polyaniline-silica nanocomposite particles can be utilized as display elements for electrophoretic display due to their high colloid stability. The electrical conductivity of polyaniline-silica nanocomposite particles is measured, and paper sheets coated with polyaniline-silica nanocomposite particles have higher conductivities compared to conventional paper sheets. The polyaniline-silica nanocomposite particles can be utilized to create conductive paper sheets.

Keywords: Polyaniline, Colloidal silica, Display element, Electrical paper

1. 背景

プリンテッドエレクトロニクスの分野において、導電性のあるインク¹⁾を使ったインクジェットプリントに関する関心が高まってきている。一般に、導電性のあるインクは銀²⁾や銅³⁾のような金属のナノ粒子を使ったものが主流である。また最近では、これらの導電性を持つインクを医療分野へ応用することも期待されている。生物学的分野で導電性インクの応用を考えた場合、金属性インクよりも有機性インクのほうが好まれる。なぜなら一般に有機性インクの方が生体適合性が高いからである。従って、私たちは金属性導電物の代替物となる有機材料として有機導電性ポリマーを利用した。

通常、有機導電性ポリマーは共役二重結合⁴⁾を多く含むため不溶不融である。この加工性の欠如が有機導電性ポリマーを溶液として扱うことを妨げる大きな要因となってくる。そのため産業上利用を考えた場合、電解重合によって基板上にポリマーの膜を形成する方法⁵⁾や化学重合を行なった後、PVAなどの水溶性ポリマーと混合し、フィルムをつくる方法^{6,7)}が主流である。しかし電解重合

による重合は、使用する基板の面積によって一度に生産できる量が決まってしまう、大量生産には向いていない。化学重合では他の水溶性ポリマーと混合する必要があり、合成までに手間や時間が掛かってしまう。これまでのアニリンとシリカの複合化ではゾルゲル系による複合化が行われている⁸⁾が、重合の進行が遅いという欠点がある。そこで短時間かつ容易で大量生産可能である導電性ポリマーの重合が求められている。

本研究では、環境下で安定性が高い⁹⁾有機導電性ポリマーであるポリアニリン(Fig. 1)を利用し実験を行う。粒子分散剤としてシリカ粒子を用いることで、有機導電性ポリアニリンのナノ粒子を合成することを目的とする。

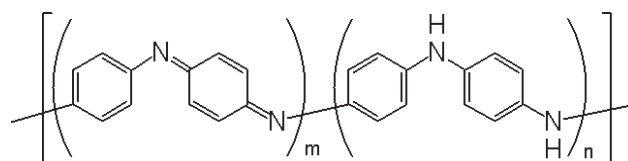


Fig. 1 Chemical structure of polyaniline.

*1 工学研究科光工学専攻修士課程

*2 総合理工学専攻情報理工学コース博士課程

*3 工学研究科光工学専攻教授

まず本報では、この有機導電性ポリアニリンの特徴と応用分野について報告する。電子ペーパーの分野では、マイクロカプセル泳動方式による表示方式が通常の紙の視認性に近く、最も好まれている方法である。マイクロカプセル泳動方式の泳動粒子の表面は界面活性剤¹⁰⁾で覆われており、これが粒子の凝集を防いでいる。しかし、この界面活性剤の探索には多くのコストと時間がかかっている。そこで私たちの実験では、界面活性剤を使用しない有機導電性ポリアニリン複合体粒子を電子ペーパーの表示素子として用いることを行った。

次に、有機導電性ポリアニリン複合体を塗布した写真用紙と従来の写真用紙の抵抗率を同条件下で測定することにより、導電性紙としてのポテンシャルについて検討した。

2. 実験

2.1 ポリアニリン-シリカ複合体粒子の合成

ポリアニリン-シリカ複合体粒子合成の概略図を Fig. 2 に示す。ポリアニリン-シリカ複合体粒子の合成は次の手順に従って行った。

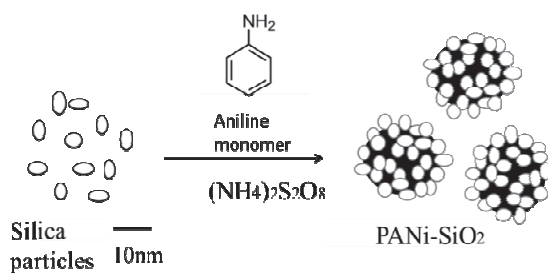


Fig. 2 Schematic diagram showing formation of polyaniline-silica nanocomposite particles from the original small silica particles which diameters are in 4-6 nm.

マグネチックスターラー上に 100 ml ビーカー中 25°C の蒸留水 50 ml を準備し、攪拌している蒸留水にペルオキシニ硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.92 g) (和光純薬工業(株)製)を溶解した。次に乾燥状態で 0.5~2.0 g のシリカコロイド(スノーテックス-XS; 粒子直径 4-6 nm) (日産化学工業(株)製)を加えた。透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影したシリカ粒子サンプルを Fig. 3 に示す。溶媒中にシリカコロイドを満遍なく分散するため 20 分間攪拌した後、シリンジを使用しアニリン(0.50 ml) (和光純薬工業(株)製)を液中に注入した。その後、液は 3 分以内に深緑色に変化した。この重合反応を完全に進行するため 2 時間攪拌し続けた。重合した反応混合物は遠心分離機を使用し、4,500 rpm で 30 分間回転した。30 分後、分散媒は遠心分離機用の筒の底に沈んだ黒色に近い沈殿物と液体部分に分離されるため、液体部分を破棄し、もう一度蒸留水を加え、超音波洗浄機を使用し蒸留水中に再分散した。この工程は余分なシリカ粒子と副産物である大きなポリア

ニリン-シリカ複合体粒子を取り除くため 3 回繰り返した。

ポリアニリン-シリカ複合体粒子のコロイド安定性を確認するため、ポリアニリン-シリカ複合体粒子とポリアニリンを比較観察した。

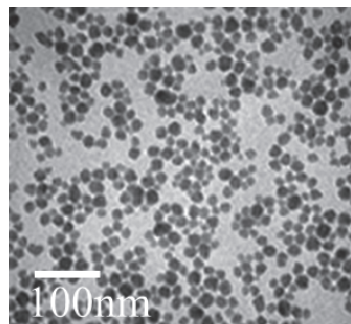


Fig. 3 Transmission electron micrograph of the original small silica particles (Nissan Chemical Products; 10-15 nm particle diameter)¹¹⁾.

2.2 ポリアニリン-シリカ複合体粒子の分析

ポリアニリン-シリカ複合体粒子の合成状態の分析は次の手順に従って行った。

合成したポリアニリン-シリカ複合体粒子を小型遠心機を用い、12,000 rpm で 10 分間回転した。10 分後、分散媒は小型遠心機用の筒の底に沈んだ黒色に近い沈殿物と液体部分に分離されるため、液体部分を破棄し、もう一度蒸留水を加え、超音波洗浄機を使用し蒸留水中に再分散した。この工程は余分なシリカ粒子と副産物である大きなポリアニリン-シリカ複合体粒子を取り除くため 3 回繰り返した。得られたポリアニリン-シリカ複合体粒子を蒸留水で希釈し、超音波洗浄機を用い蒸留水中に分散した。その後、分散媒をマイクロシリンジを使用し、炭素コーティングした銅のマイクログリッド上に載せ、水分を充分に取り除くため 24 時間以上乾燥した。乾燥したポリアニリン-シリカ複合体粒子は走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡(両方とも加速電圧 100kV)を用い合成状態を観察した。

シリカコロイドと複合化していないポリアニリンとポリアニリン-シリカ複合体粒子を比較するため、ポリアニリンは走査型電子顕微鏡(加速電圧 10kV)を使い観察した。

2.3 電気泳動ディスプレイの表示素子として開発

電気泳動ディスプレイの表示素子としての応用は次の手順に従って行った。

ポリアニリン-シリカ複合体粒子をシリンジを使いモデル実験機内(Fig.4)に注入した。液滴は直径約 1 mm で 2 つの電極間に分散し、比重の異なる 2 つの誘電性液体(Isoper-G: 比重 0.75, PF-5080: 比重 1.70)の境界に浮か

べた。高圧電源装置によって直流電圧が電極間に接続し、ポリアニリン-シリカ複合体粒子の動きはデジタルマイクロスコープを使用し測定した。

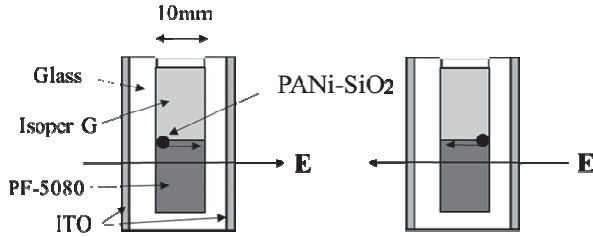


Fig. 4 Experimental apparatus for investigating the motion of the polyaniline-silica nanocomposite particles as display elements for electrophoretic display.

2.4 ポリアニリン-シリカ複合体紙の導電率の測定と分析

ポリアニリン-シリカ複合体粒子の抵抗率の分析は次の手順に従って行った。

ポリアニリン-シリカ複合体粒子を自動塗工装置(テスター産業(株)製)とペーカー式アプリーケーター(SA-201 ; テスター産業(株)製)を用い塗布厚約 $25.4 \mu\text{m}^{12)}$ 写真用紙上にコーティングした。ポリアニリン-シリカ複合体粒子をコーティングした写真用紙を乾燥後 10 cm 四方にカットし、デジタル超高抵抗(株アドバンテスト製)と抵抗測定試料箱(株アドバンテスト製)を用い抵抗率を測定した。

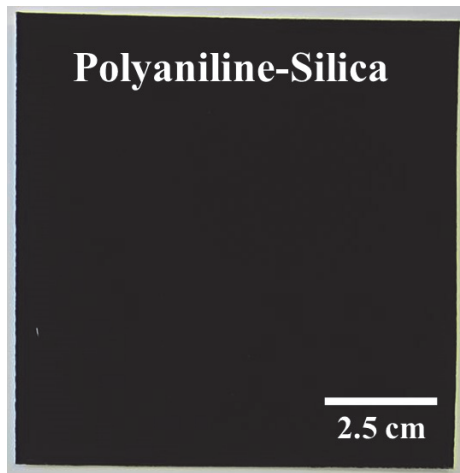


Fig. 5 Coated polyaniline-silica nanocomposite particles paper sheet.

3. 結果と考察

3.1 ポリアニリン-シリカ複合体粒子のコロイド安定性

スノーテックス-XS を用いたポリアニリン-シリカ複合体粒子の合成に関する実験結果を Table 1 に示す。ポリアニリン-シリカ複合体粒子の合成には、最低でも

1.5w/v %以上のシリカ濃度が必要であることがわかった。

Table 1 Effect of initial silica concentration on the particle formation of the polyaniline-silica nanocomposites particles.

Sample No.	Initial silica concentration (w/v%)	Colloid formation
1	0.0	NG
2	0.5	NG
3	1.0	Partially
4	1.5	Yes
5	2.0	Yes

ポリアニリン-シリカ複合体粒子(Sample No. 4)とポリアニリン(Sample No. 1)を比較観察したものを Fig. 6 に示す。

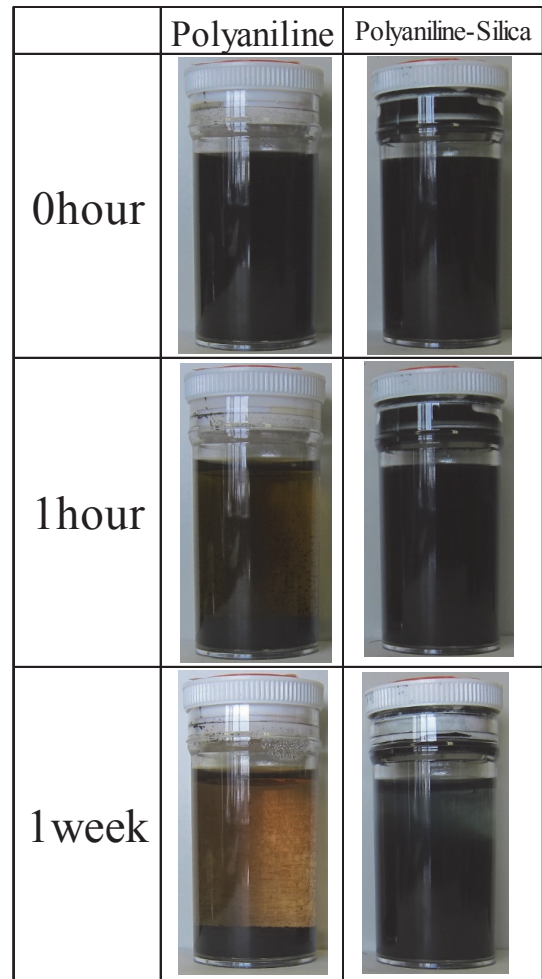


Fig. 6 Comparison of the colloid stabilities of the bulk polyaniline (sample No.1) and the polyaniline-silica nanocomposite particles (sample No.4).

ポリアニリンに対するポリアニリン-シリカ複合体粒子の長期のコロイド安定性を確認した。ポリアニリン-シリカ複合体粒子の表面の帯電電位の極性は元々のコロイダルシリカの極性に関係している。コロイダルシリカの等電点は $\text{pH } 2.99^{13)}$ であり、私たちの使用しているコロイダルシリカは $\text{pH } 9.0\sim 10.5$ の溶媒中に分散している。従って、コロイダルシリカの表面電位の極性は負である。これより、ポリアニリン-シリカ複合体粒子も同様に負に帯電していると言え、この特徴よりお互いの粒子が反発し合うことで長期の分散安定性を成し得ていると考える。

3.2 ナノ複合体粒子の形態

乾燥したポリアニリン-シリカ複合体粒子(サンプル No. 4)の透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡の写真を Fig. 7, 8 に示す。これらの観察結果は Fig. 2 に示す概略図のように元々のシリカ粒子をポリアニリンが結合させるような形状でポリアニリン-シリカ複合体粒子が形成されていることを示している。

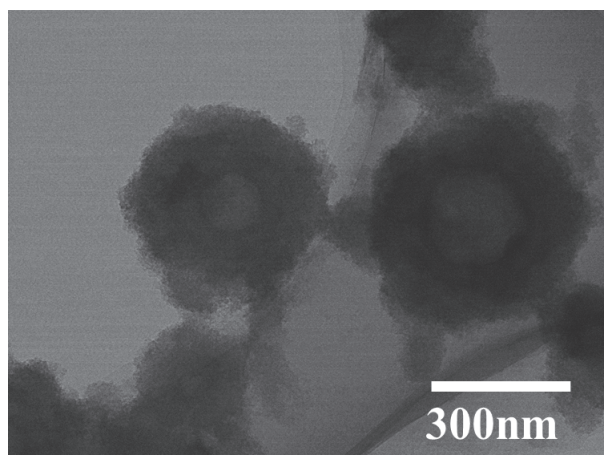


Fig. 7 Transmission electron micrograph of polyaniline-silica nanocomposite particles.

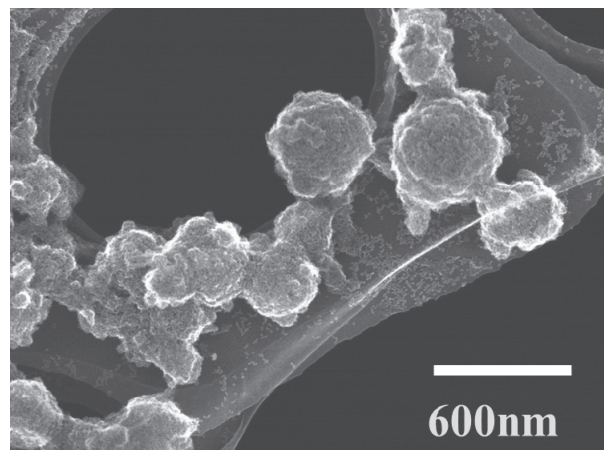


Fig. 8 Scanning electron micrograph of polyaniline-silica nanocomposite particles.

粒子の凝集を防ぐ方法として立体的安定型と電氣的安定型の2つの安定方法¹⁴⁾がある。一般的にシリカゾルによるコロイド安定化は後者の安定方法である。電氣的安定型ではそれぞれの粒子が正または負に帯電しており、分散媒中に帯電粒子と反対の電荷を持つ拡散層がある。これらのエネルギー的に不利な拡散層には相互作用があり、2つの粒子が近づいた場合反発し合う。

シリカと複合化していないポリアニリン(サンプル No. 1)の走査型電子顕微鏡を Fig. 9 に示す。

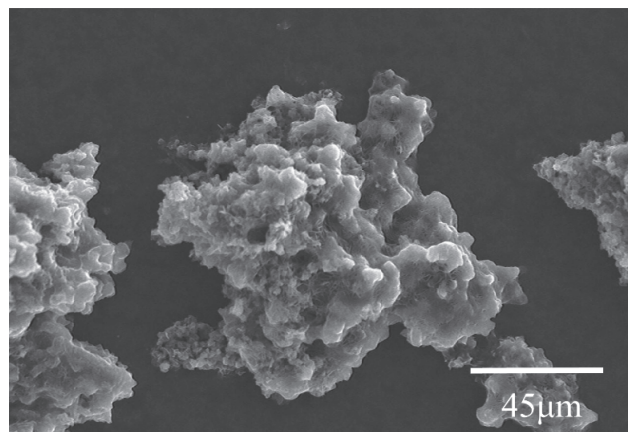


Fig. 9 Scanning electron micrograph of bulk polyaniline powder synthesized in the absence of silica sols (sample No.1).

Fig. 9 のポリアニリンは、シリカコロイドが添加されていないことを除いては、ポリアニリン-シリカ複合体粒子と同様な条件で重合している。これらの粒子は明らかに同じ重合開始剤を用いて合成したポリアニリン-シリカ複合体粒子よりも大きくなっている。従って、ポリアニリン-シリカ複合体粒子のポリマー形態は、化学的に合成したバルクのポリマーと異なっていることは間違いない。

3.3 電子ペーパーの電気泳動粒子としての応用

ポリアニリン-シリカ複合体粒子の電気泳動粒子としての印加電圧に対する動きを観測した結果を Table 2 に示す。

Table 2 Motion and speed of polyaniline-silica nanocomposite particles.

Voltage(V)	Velocity of Polyaniline-Silica (cm/s)
1000	Non-movement
3000	Non-movement
5000	Non-movement
6000	35.7
7000	47.2

6000 V またはそれ以上の電圧を印加すると導電性ポリアニリン-シリカ複合体粒子は壁面から反対の壁面まで一直線に移動した。5000 V から 6000 V の間に閾値が存在する。ポリアニリン-シリカ複合体粒子及びセルギャップの距離を典型的な電気泳動粒子の大きさ(約 10 μm)及び典型的なセルギャップの距離(約 100 μm)として考えると, 実用上最低限必要な印加電圧は 60 V だと仮定できる。また理論的な応答時間は 35.7 cm/s と計算でき, これは従来研究の 30 cm/s¹⁵⁾, 20 cm/s¹⁶⁾と比較しても充分なスピードを持っていると言える。

3.4 ポリアニリン-シリカ複合体紙の抵抗率

ポリアニリン-シリカ複合体紙の抵抗率を Table 3 に示す。

Table 3 Comparison of the surface electrical resistance of polymer-silica nanocomposite photo sheets and conventional photo sheet.

	Surface electrical resistance ($\Omega/\square$)
Conventional photo sheet	7.9×10^{13}
Coated PANi-SiO ₂ sheet	1.9×10^7
Electrolytic polymerization film of polyaniline ¹⁷⁾	2.1×10^5

Table 3 よりポリアニリン-シリカ複合体粒子を塗工した写真用紙はポリアニリンの表面抵抗率よりは抵抗値が高いが, 通常の写真用紙に比べ表面抵抗率を下げる事が可能であることを確認した。これよりポリアニリン-シリカ複合体粒子が導電紙を形成するための導電剤として働くことを確認した。

4. 結論

ポリアニリン-シリカ複合体粒子は, 通常では不溶不融あるポリアニリンを溶液として扱うことが出来ることを確認した。これまでの電解重合に比べ, 一度の反応で大量に生産が出来るポテンシャルがある。また水溶性ポリマーと混合する必要がなく, 容易に重合することができた。ブルーゲル系でのアニリンとシリカの複合化と比べ, 重合反応の完了まで時間を大幅に短縮することができた。

ポリアニリン-シリカ複合体粒子は電氣的安定型であり, 電気二重層によるお互いの粒子の反発で凝集を防いでおり, この安定性により電気泳動流方式の泳動粒子としても利用することが出来た。またポリアニリン-シリカ複合体粒子を塗工した紙は導電性を持つことから導電紙として利用することが期待される。

謝辞

ポリアニリン-シリカ複合体粒子の TEM および SEM 観察に協力して下さいた東海大学研究推進部技術共同管理室の宮本室長に心より感謝いたします。

参考文献

- 1) R. Wakamatsu, N. Unno and J. Taniguchi : Metal transfer nano-patterning using Silver Ink, The Japan Society for Precision Engineering, pp. 915-916 (2013).
- 2) D. Kim and J. Moon: Highly conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics, Electrochemical and Solid-State Letters, 8, pp. J30-J33 (2005).
- 3) Y. Lee, J. R. Choi, K. J. Lee, N. E. Stott and D. Kim: Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for application of inkjet-printed electronics, Nanotechnology, 19, 415604 (2008).
- 4) T. A. Skotheim and John R. Ryenolds : Handbook of Conducting Polymers Third Edition, CONJUGATED POLYMERS PROCESSING AND APPLICATIONS, CRC press Taylor & Francis Group, pp. 8-14~8-17 (2007).
- 5) K. Oyaizu : Conducting Polymer Synthesis of Polyaniline, Polymers, Vol.64 No.7, pp. 445-447 (2015).
- 6) K. Kimura, Y. Ohnishi, H. Nameki and M. Suginuma : Synthesis of Polyaniline and its complex, Aichi Canter for Industry and Science Technology, No.37 (2001).
- 7) T. Hino and N. Kuramoto : Synthesis of Novel Functionalized Polyanilines and the Evaluation of its Ability for a Latent Catalyst, Bulletins of Yamagata University (Engineering), Vol.29 No.2, pp. 99-105 (2007).
- 8) E. Kodama, M. Onodera, H. Harima, Y. Uchida and K. Matsui : Polyaniline/Silica Hybrid Gels Prepared by Catalytic Using Copper(II) Salts, Japan Society of Colour Material, 84 (11), pp. 369-372 (2011).
- 9) N.C. Billingham and P.D Calvert, Advance in Polymer Science 90, Springer Verlag, Berlin, p. 73 (1989).
- 10) Y. Harada, S. Yamada and R. Hattori : Microlens-Array Electrophoretic Display, The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers , Vol. 101(600), pp. 97-102 (2002).
- 11) http://www.nissanchem.co.jp/products/materials/snow_t ex.html, (accessed 2015-09-18).
- 12) TESTER SANGYO CO., LTD. : Instruction manual 「SA-201」, p. 1 (confirmed 2015-11-19).

- 13) L. Peng, W. Qisui, L. Xi and Z. Chaocan : Zeta-potentials and enthalpy changes in the process of electrostatic self-assembly of cations on silica surface, Powder Technology, 193, pp. 46-49 (2009).
- 14) A. Kitahara, Kaimen・koroido kagaku no kiso, Kodansha, pp. 103-128 (1987).
- 15) H. Kawai : Electrophoretic display, The Institute of Image Information and Television Engineers, Vol. 59, No. 9 pp. 1262-1265 (2005).
- 16) M. Otuski and H. Anzai : Development of 'Paper Like-Electronic Display' by Using Functionalized Powders, The Society of Rubber Science and Technology, Vol. 84, No. 8, pp.262-266 (2011).
- 17) S. Ashizawa and M. Ogata : Formation of Conducting Polymer Coating on Metals for Corrosion Protection, Reports of Yamagata Research Institute of Technology, No. 24 (2010).