

PolyMANGA

163



COVER STORY: Topics and Products

Development of AlN Whisker Filler for High-Thermal Conductive Resin and Start-up Company 164



Toru UJIHARA

Doctor of Engineering
IMaSS, Nagoya University
Professor
ujihara@nagoya-u.ac.jp
www.material.nagoya-u.ac.jp/ujihara/

Thermal management technology becomes important to remove heat from various types of device. We developed AlN whisker fillers which can improve thermal conductivity of resin materials. By adding 35 vol% AlN to resin materials, the thermal conductivity of the resin materials with 35 vol% AlN whisker filler is above 10 W/mK. Recently the start-up company was founded. We already provides the onerous samples to 40 companies over. The requirements and clames from the users of the onerous samples are valuable to enhance the research and development.

Keywords: Thermal Conductivity / Filler / Whisker / AlN / Resin / Start-Up / Venture Business

Transparent Conductive Film using Silver Nanowires 166



Shigeru YAMAKI

Ph.D.
SHOWA DENKO K.K.
Senior Researcher
yamaki.shigeru.xhmq@showadenko.com
www.sdk.co.jp/

Silver nanowires are attracting attention as an alternative material for indium tin oxide (ITO) due to their unique conductivity and transparency. Our group has synthesized and refined silver into a nanowire shape suitable for transparent conductive films. Further, by selecting the binder resin and optimizing printing conditions, a film having high transparency and conductivity was obtained. Even when the film was allowed to stand in an oven at 100°C for 1,000 hours, the change in resistance value was 20% or less. It also had excellent flexibility.

Keywords: Silver Nano Wiers / AgNW / Transparent Conductive Film

Functional Filler Filling Polymer Electrolyte Membrane 168



Keiji SHITO

Ph.D. Student
Yamagata University
tmw18737@st.yamagata-u.ac.jp



Akito MASUHARA

Doctor of Science
Yamagata University
Associate Professor
masuhara@yz.yamagata-u.ac.jp
masuhara-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/Masuhara_Laboratory/Welcome.html

Silica particles coated with proton conductive layers and hydrophobic layers composed of block copolymers were successfully prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization with particles (PwP). The experimental results verified the successful formation of poly(acrylic acid)-*b*-polystyrene coated silica particles and achieved low activation energy. In addition, Coating with a polystyrene layer allows the proton conductive structure to be maintained in a wide humidity range.

Keywords: Polymer Electrolyte Membrane / Proton Conduction / Filler / PAA-*b*-PS / RAFT Polymerization

Development of Carbon Nanotube/Polyamide Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes 170



Kenji TAKEUCHI

Doctor of Engineering
Shinshu University
Associate Professor
takeuchi@endomoribu.shinshu-u.ac.jp



Takuya HAYASHI

Doctor of Engineering
Shinshu University
Professor
hayashi@endomoribu.shinshu-u.ac.jp



Morinobu ENDO

Doctor of Engineering
Shinshu University
Distinguished Professor
endo@endomoribu.shinshu-u.ac.jp

Carbon nanotubes (CNT) are a leading material of the emerging nanotechnology, and have contributed to environment and renewable energy era. We are working to apply such advanced CNT to form a thin composite as active layer for reverse osmosis (RO) membranes. The robustness of our recently developed RO membrane made of CNT and polyamide (PA) nanocomposites is demonstrated as new carbon-based membranes with superior antifouling/chlorine resistance. Theoretical approaches based on computational chemistry were carried out to explain these specific performances of CNT/PA membranes. We hope these new membranes and the related science can

特集 フィラー特集：魔法の粉

機能性フィラーを導入した固体高分子電解質膜



志藤慶治

山形大学大学院理工学研究科物質化学工学専攻
[992-8510] 米沢市城南4-3-16
日本学術振興会特別研究員、博士後期課程在学中
専門は有機-無機ハイブリッド材料。
tmw18737@st.yamagata-u.ac.jp



増原陽人

同左

准教授、博士(理学)。
専門は無機ナノ材料、有機-無機ハイブリッド材料。
masuhara@yz.yamagata-u.ac.jp
masuhara-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/Masuhara_Laboratory/Welcome.html

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は小型、高エネルギー密度、低温作動が可能であり、次世代エネルギー供給源として注目されている。PEFC用電解質膜には、膜の機械的強度の高さや高プロトン伝導性能 (10^{-2} S/cm以上) から Nafion[®] が多用されてきた。近年、電解質膜分野では、高価で 100°C 以下での作動に限られる Nafion[®] を超えるべく、プロトン (H⁺) 伝導メカニズムに焦点を当てた基礎研究が盛んであり、高プロトン伝導機構が提案されている。多くは、高分子¹⁾ や金属骨格²⁾ により、プロトン伝導経路を二次元で制御するもので、学術的・産業的にも総合性能で Nafion[®] に替わる電解質膜の研究・開発が期待されている。一方筆者らは、表面に二次元プロトン伝導経路を付与した、機能性フィラー同士の多点接触により、三次元プロトン伝導チャンネルを構築し、より安価で大量生産可能な実用化に即した固体高分子電解質膜材料の設計・開発に取り組んだ^{3),4)}。

2. ハイブリッドナノ材料の創製

2.1 粒子共存制御ラジカル重合法 (RAFT PwP)

粒子 (フィラー) 共存下において、精密重合の一種である RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) 重合を進行させ、フィラー表面に高密度で強固にイオン伝導性高分子を被覆させた⁵⁾。

2.2 イオン伝導性ハイブリッドナノ材料の作製

フィラーには熱的、化学的安定性の高い silica ナノ粒子 (NPs) を用いた。一層目には初期検討として安価でハンドリング性の高い poly(acrylic acid) (PAA) を RAFT PwP (Polymerization with Particles) により被覆させた。Silica NPs 表面のシラノール基に acrylic acid (モノマー状態) の水酸基を水素結合により強固に吸着できるため、ポリマー状態からの吸着に比べ silica NPs への吸着力が遥かに高い。さらに、RAFT 重合により、ブロック共重合体として二層目の被覆も容易である。本系では、フィラー同士の接着と PAA からの水分の蒸発を防ぐ polystyrene (PS) を用いた。機能性フィラー作製後、プレス加工により多点接触させ、固体高

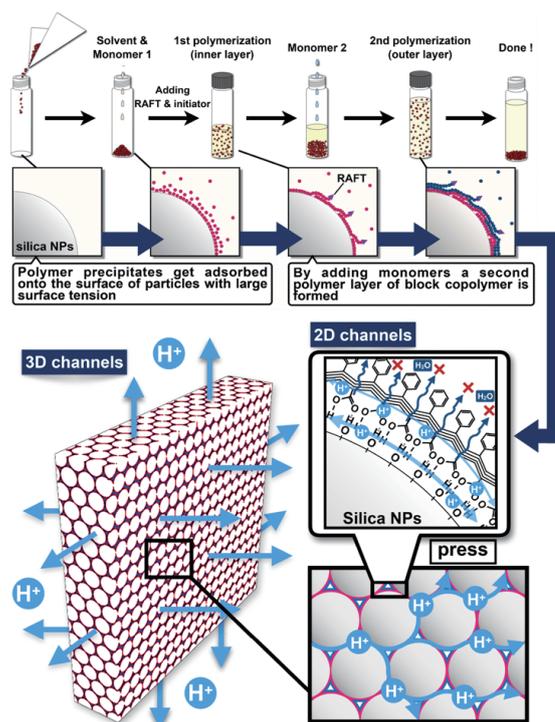


図1 粒子共存制御ラジカル重合法と機能性フィラーを充填した固体高分子電解質膜の概略図

分子電解質膜として評価した (図1)。

3. 結果と考察

3.1 高分子被覆の評価

被覆した PAA-*b*-PS は $M_n = 32,000$ 、PAA:PS = 61:39 であった。TGA と FT-IR の測定結果を 図2 に示す。図2 より、各ポリマー由来の重量減衰 (10 wt% 程度) と特徴的な IR 吸収 (PAA: $1,725\text{ cm}^{-1}$ 、PS: 699 cm^{-1}) を確認した。また、XPS 測定より、ポリマー被覆にともない、炭素 (C 1s) 強度が増大することも確認した。その他、SEM、TEM 測定も行い、目的の silica@PAA-*b*-PS の形成を多方面より確認した。

3.2 プロトン伝導性評価

作製したプロトン伝導膜は、交流インピーダンス測定により、プロトン伝導度を求めた。プロトン伝導度は、

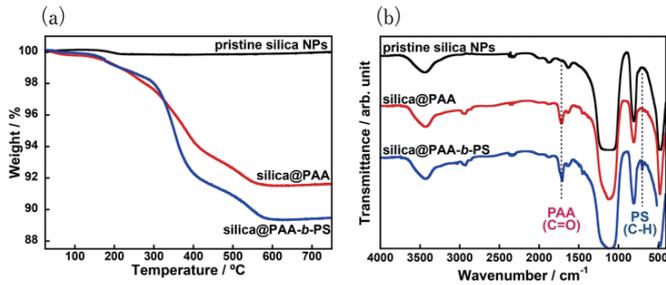


図2 未処理のsilica NPsと各種高分子被覆後の機能性フィラーの (a) TG曲線, (b) FT-IRスペクトル。

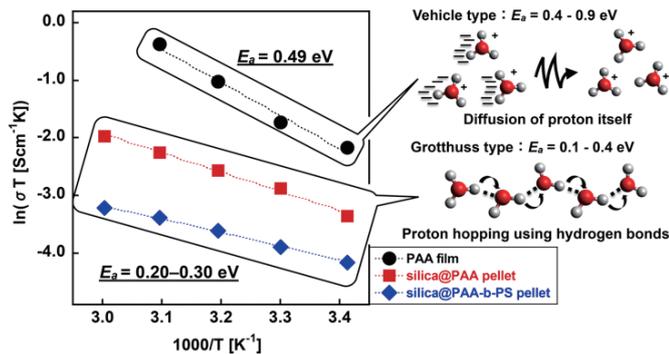


図3 PAAキャスト膜と機能性フィラーのアレニウスプロットと伝導機構の概略図

PAAキャスト膜で 2.15×10^{-3} S/cm (50°C, 98%RH)、silica@PAAでは 7.65×10^{-4} S/cm (60°C, 98%RH)、silica@PAA-b-PSでは 1.22×10^{-4} S/cm (60°C, 98%RH)であった。PAAキャスト膜に比べてsilica NPsへ被覆した系では、伝導度が低くなったが、活性化エネルギーはいずれもsilica NPsに被覆した系のほうが低い値となった (PAAキャスト膜 0.49 eV > silica@PAA 0.25 eV > silica@PAA-b-PS 0.20 eV) (図3)。これは、silica NPsへの緻密な被覆により、PAAのカルボキシル基が隣接し、水素結合ネットワークを介したホッピング型のプロトン伝導構造が構築されていることを示唆している。

silica@PAAに比べsilica@PAA-b-PSは、プロトン伝導度が低い結果となったが、これは最表面に被覆したPS層がブロッキング層となっているためである。一方で、PSの被覆により繰り返し特性の向上もみられた (図4)。silica@PAAでは、加湿→乾燥→加湿によりプロトン伝導度が大幅に低下する一方、silica@PAA-b-PSでは繰り返し特性がみられ、より低加湿下でのプロトン伝導が可能であることも確認できた。さらに、加湿下でのPSの効果を確かめるため、各湿度環境下での吸水量も測定した (図5)。silica@PAAでは70%RHで約20 wt%の吸水量を示すが、silica@PAA-b-PSでは、95%RHでも5 wt%程度に留まっている。これは、silica@PAAでは、親水性のPAA層が露出しているため、加湿にともない、吸水・膨潤が生じているが、一方で、silica@PAA-b-PSでは最表面の疎水性であるPS層がPAA層の過剰な吸水・膨潤を抑制することが考えられる。

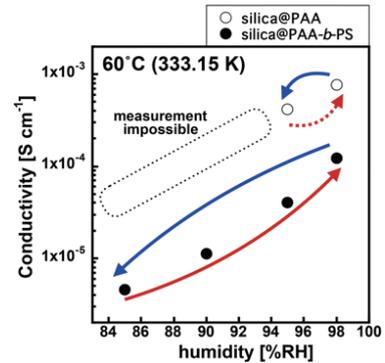


図4 機能性フィラーのプロトン伝導度と湿度の相関図

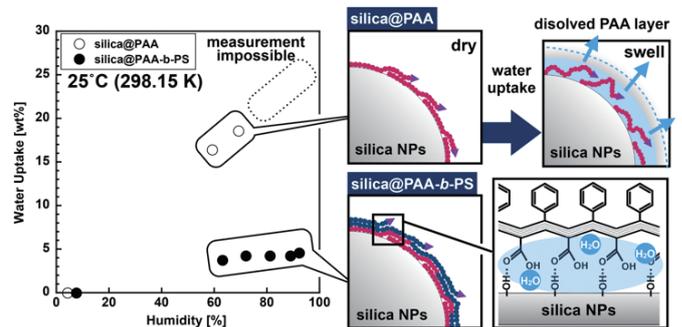


図5 機能性フィラーの湿度に対する給水量と加湿下における各サンプルの概要図

4. まとめ

粒子共存制御ラジカル重合法により、目的のイオン伝導性ハイブリッドナノ材料の開発に成功した。また、最表面へのPSの被覆により、加湿によるPAA層の過剰な膨潤と構造の崩壊の抑制を実現し、より低加湿下でのプロトン伝導性の維持を達成した。現在では、プロトン伝導性材料の変更により、より高いプロトン伝導性の発現を実現しつつあり、Nafion®に換わる性能を有する機能性フィラー充填膜として、フィラーの活用と発展に貢献していきたいと考えている。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、東北大学有田稔彦助教、山形大学松井淳教授、名古屋大学永野修作准教授に感謝いたします。また、研究を支えてくださった研究室のメンバーにもお礼申し上げます。本研究は、キャノン財団研究助成、加藤科学振興会、基盤研究(B)、パワーアカデミー研究助成ならびに物質・デバイス領域共同研究拠点の支援を受けて実施いたしました。

文 献

- 1) T. Sato, *et al.*, *Langmuir*, **31**, 5174 (2015)
- 2) T. Ogawa, *et al.*, *Chem. Sci.*, **5**, 4878 (2014)
- 3) K. Shito, *et al.*, *Chem. Lett.*, **47**, 9 (2018)
- 4) 有田稔彦, 増原陽人, 松井淳, 志藤慶治, 特開2017-037762
- 5) T. Arita, *Chem. Lett.*, **42**, 801 (2013)