

# Nara Women's University

## Studies on the Dielectric Properties and structure of the composite Materials with Conductive Fillers : Abstract of the Dissertation and the Summary of the Examination Results

メタデータ	言語: 出版者: 奈良女子大学 公開日: 2009-12-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 張, 娟, 松生, 勝, 鈴木, 俊治, 飯田, 雅康, 原田, 雅史, 黒子, 弘道 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10935/1157">http://hdl.handle.net/10935/1157</a>

氏名(本籍)	張 娟 (中国)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博課第418号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 人間文化研究科
論文題目	Studies on the Dielectric Properties and structure of the composite Materials with Conductive Fillers (導電性フィラーを含有する複合材料の誘電特性と構造に関する研究)
論文審査委員	(委員長) 教授 松生 勝 教授 鈴木俊治 教授 飯田雅康 准教授 原田雅史 准教授 黒子弘道

## 論文内容の要旨

本論文は、不均質系複合材料の導電性と誘電性の研究について、閾値理論を採用し、複素導電や誘電率の周波数に対して等価電気回路を設定し、Debye理論とCole-Cole理論の加成性を考慮したモデルを提案し、数学的なシミュレーションを行うことにより、複合材料の導電特性や誘電特性と複合材料の微構造の関連性を定量的に明らかにした。論文は次の7章から成り立っている。

第一章では、研究を行うにあたってのバックグラウンドと解決すべき問題点と本論文のアプローチの展開について論述している。

第二章では、伝統的な固相法と液相法および改良された方法によって、ポリアセンキノラジカルポリマー (polyacene quinone radical polymer, PAQR)、およびその水酸化誘導体とアルコキシル化誘導体を重合し、異なる合成法により得られた構造の違いによる簡単な物性評価を行った。そして二つの伝統的な合成法の欠点を改めることにより、改良された合成法は、従来の方法に比べて高い収率を与えるとともに、優れた物性を確保していた。これは高い平面共役構造をもつPAQRの拡張的な $\pi$ 結合軌道で、非局在化された電子が自由に運動できるからである。このため、遊動分極 (nomadic polarization) という高い分極を引き起こして、PAQRに高い誘電率を与えた。

第三章では、この高い誘電率を持ったPAQRフィラーをポリウレタン (Pellethane) またはイオ

ン化したポリウレタン (PUI) に混入し、その誘電特性を検討すると、PUI に極性基を導入したために、PAQR の分散が著しく改良された。そして、PAQR/Pellethane 複合体と比べて、PAQR/PUI 複合体の誘電率ははるかに高くなった。そこで、このマイクロ相構造がどのように誘電率に影響しているかを明らかにするため、等価電気回路モデルを提出した。この概念の特徴は、試料と電極との接触部分を Debye 分散に類似すると考え、導電フィラーを含んだ試料では Cole-Cole モデルが適応できることを提案したことである。その結果、高い誘電率がこの二つの部分の貢献によって引き起こされる要因は、試料の中におけるポーラロン間の相互作用およびポーラロンと界面間の相互作用にあると結論付けた。

第四章では、高い固有誘電率を持つ銅フタロシアニンオリゴマー (Copper Phthalocyanine, CuPc) を作成して、それを PUI に混入して複合体を作成してその誘電特性を検討した。高い平面共役構造をもつ CuPc は PAQR と同じ分極機構を表すが、CuPc/PUI 複合体の誘電性の挙動は PAQR/PUI の挙動とは大きく異なる。CuPc の含有量が高くなると、CuPc/PUI 複合体の誘電率は下がっていく。その原因については、CuPc に含まれたイオン性的なカルボン酸基と、PUI のマトリックスが有する極性基とのあいだに強い静電力が生じ、CuPc が PUI 中によく分散されるため、CuPc の含有量が少量でも、複合体の誘電率が高くなるが CuPc の含有量がさらに上昇すると、凝集集合構造が形成されて分散性が低下するので、誘電率も下がることを明らかにした。ここで与えた等価電気回路の特徴は、試料と電極との接触部分は Debye 分散に類似すると考え得るが、導電フィラーを含んだ試料については、many-body interaction を考慮するうえで、Debye モデルとまったく違った Joncher モデル採用した。このモデルに基づいて行われたフィッティングの結果は、実験的に得られた結果と極めてよい一致をみた。

第五章では、ポリビニルアルコール (PVA) に多層カーボンナノチューブ (MWNT) を混入して、きわめて低いパーコレーション閾値を持つ PVA/MWNT 複合体を作成している。誘電率と交流電気伝導度に関する MWNT 濃度の閾値前後でのベキ乗数、 $t$  と  $s$  がトポロジー次元に依存するという最近の閾値理論と、誘電率 (実部) と交流電気伝導度の周波数依存性に関わる二つのベキ乗数  $x$  と  $y$  の間には  $x + y = 1$  の関係で記載できるという最近の理論をもとに、クラスター間の分極効果の理論より導かれる係数相互間の関係を比較した。その結果、閾値理論による分極効果の誘電率評価が成立することに妥当性があることを明らかにした。そこでこの係数値を用いて得られたインピーダンスの複素平面評価が、実験値とよい一致を見ることが判明した。これにより、複合材料と電極との接触部分の極性効果が、接触表面の不均一性 (MWNTs が電極に接触して均一ではないため) による複合材料の誘電率の解析に不可欠であることを明確にした。さらにこの効果を検証するために、複素弾性率 (複素誘電率の逆数) の虚部の周波数依存性を温度を変化させてプロットし、その単分散ピークを規格化して重ね合わせると、分散は Debye 分散から多少のずれを示し、重ね合わせのシフトファクター

から求めた活性化エネルギーより、誘電率は長いレンジの共役軌道に沿って蓄積された charge carrier の非局在化による強い charge transfer に基づくことを明らかにした。

第六章では、界面重合の方法によって、塩酸、硫酸、硝酸でドーピングされたナノサイズのポリアニリン (PANI) を合成した。ドーピングに使われた酸が異なるので、PANI の結晶のわずかな格子揺らぎが表れる。これが誘電特性に及ぼす影響を複素インピーダンスの複素平面プロット、および交流電気伝導度より、分子鎖における電子の非局在化と分子鎖間の電子のホッピングを仮定したモデルをもとに解析することにより、伝導メカニズムを明らかにした。

第七章では、全体の総括を記載した。

# 論文審査の結果の要旨

材料の微視構造はその物性に大きな影響を与えるので、材料の構造と物性との関連性を解明することが、今後広い範囲で応用される素材のデザインに対して、極めて重要な役割を果たすと考えられる。本論文は、不均質系複合材料の導電性と誘電性の研究について、閾値理論を採用し、複素導電や誘電率の周波数に対して等価電気回路を設定し、Debye 理論と Cole-Cole 理論の加成性を考慮したモデルを提案し、数学的なシミュレーションを行うことにより、複合材料の導電特性や誘電特性と複合材料の微構造の関連性を定量的に明らかにしている。本論文は次の 7 章から成り立っている。

第一章では、研究を行うにあたってのバックグラウンドと解決すべき問題点と本論文のアプローチの展開方法について論述している。

第二章では、伝統的な固相法と液相法および改良された方法によって、ポリアセンキノノンラジカルポリマー (polyacene quinone radical polymer, PAQR)、およびその水酸化誘導体とアルコキシル化誘導体を重合し、異なる合成法により得られた構造の違いによる簡単な物性評価を行った。そして二つの伝統的な合成法の欠点を改めることにより、改良された合成法は、従来の方法に比べて高い収率を与えるとともに、優れた物性を確保していた。これは高い平面共役構造をもつ PAQR の拡張的な  $\pi$  結合軌道で、非局在化された電子が自由に運動できるからである。このため、遊動分極 (nomadic polarization) という高い分極を引き起こして、PAQR に高い誘電率を与える。それゆえ、電気活性を持つ高分子複合材料を作成することによって、PAQR が補強フィラーとして期待されることを提案している。

第三章では、第二章で述べた高い誘電率を持った PAQR フィラーを、ポリウレタン (Pellethane) またはイオン化したポリウレタン (PUI) に混入し、その誘電特性を検討したところ、PUI に極性基を導入したために、PAQR の分散が著しく改良されたことが判明した。そして、PAQR/Pellethane 複合体と比べて、PAQR/PUI 複合体の誘電率ははるかに高くなった。そこで、このマイクロ相構造がどのように誘電率に影響しているか否かを明らかにするため、等価電気回路モデルを提出した。この概念の特徴は、試料と電極との接触部分を Debye 分散に類似すると考え、導電フィラーを含んだ試料では Cole-Cole モデルが適応できることを提案したことである。モデルに含まれるパラメーターのフィッティングを行った結果、高い誘電率がこの二つの部分の寄与によって引き起こされる原因は、試料の中におけるポーラロン間の相互作用およびポーラロンと界面間の相互作用に起因すると結論付けた。

第四章では、高い固有誘電率を持つ銅フタロシアニンオリゴマー (Copper Phthalocyanine,

CuPc) を作成して、それを PUI に混入して複合体を作成してその誘電特性を検討した。高い平面共役構造をもつ CuPc は PAQR と同じ分極機構を表すが、CuPc/PUI 複合体の誘電性の挙動は PAQR/PUI の挙動とは大きく異なる。CuPc の含有量が高くなると、CuPc/PUI 複合体の誘電率は下がっていく。その原因については、CuPc に含まれたイオン性的なカルボン酸基と、PUI のマトリックスが有する極性基とのあいだに強い静電力が生じ、CuPc が PUI 中によく分散されるため、CuPc の含有量が少量でも、複合体の誘電率が高くなるが CuPc の含有量がさらに上昇すると、凝集集合構造が形成されて分散性が低下するので、誘電率も下がることを明らかにした。ここで与えた等価電気回路の特徴は、試料と電極との接触部分は Debye 分散に類似するが、導電フィラーを含んだ試料については、many-body interaction を考慮するために、Debye モデルとまったく違った Jonscher モデル採用した。このモデルに基づいて行われたフィッティングの結果は、実験的に得られた結果と極めてよい一致をみた。

第五章では、ポリビニルアルコール (PVA) に多層カーボンナノチューブ (MWNT) を混入して、きわめて低いパーコレーション閾値を持つ PVA/MWNT 複合体を作成している。誘電率と交流電気伝導度に関する MWNT 濃度の閾値前後でのベキ乗数、 $t$  と  $s$  がトポロジー次元に依存するという最近の閾値理論と、誘電率 (実部) と交流電気伝導度の周波数依存性に関わる二つのベキ乗数  $x$  と  $y$  の間には  $x + y = 1$  の関係で記載できるという最近の理論をもとに、クラスター間の分極効果の理論より導かれる係数相互間の関係を比較した。その結果、閾値理論による分極効果の誘電率評価が成立することに妥当性があることを明らかにした。そこでこの係数値を用いて得られたインピーダンスの複素平面評価が、実験値とよい一致を見ることが判明した。これにより、複合材料と電極との接触部分の極性効果が、接触表面の不均一性 (MWNTs が電極に接触して均一ではないため) による複合材料の誘電率の解析に不可欠であることを明確にした。さらにこの効果を検証するために、複素弾性率 (複素誘電率の逆数) の虚部の周波数依存性を温度を変化させてプロットし、その単分散ピークを規格化して重ね合わせると、分散は Debye 分散から多少のずれを示し、重ね合わせのシフトファクターから求めた活性化エネルギーより、誘電率は長いレンジの共役軌道に沿って蓄積された charge carrier の非局在化による強い charge transfer に基づくことを明らかにした。

第六章では、界面重合の方法によって、塩酸、硫酸、硝酸でドーピングされたナノサイズのポリアニリン (PANI) を合成した。ドーピングに使われた酸が異なるので、PANI の結晶のわずかな格子揺らぎが表れる。これが誘電特性に及ぼす影響を複素インピーダンスの複素平面プロット、および交流電気伝導度より、分子鎖における電子の非局在化と分子鎖間の電子のホッピングを仮定したモデルをもとに解析することにより、伝導メカニズムを明らかにした。

第七章では、全体の総括を記載した。

以上のように、本論文は優れた電気学的特性を有する材料を得るため、異なった合成方法を使って、

いくつかの高い電気伝導性あるいは誘電性をもった共役ポリマーを合成した。そして、それらの合成物を補強フィラーとして、適切なポリマーをマトリックスとして混和させ、優れた物性を有する複合材料を作成し、その構造及び物性との関連性に対して基礎的研究を行っている。その結果、誘電スペクトルの解析をもとに、複合材料の物理特性の根源を、そのマイクロ構造との関連性において解明し、複合体の電気特性に貢献する素材の開発を推進するためには二つの要因が重要であることを指摘している。一つはバルクサンプルからの本質的な貢献、もう一つは電極とのコンタクト効果にもとづいてきた interfacial polarization 効果である。以上の解析は、不均質系複合材料の誘電率のマイクロ構造との関連における解析としては、現時点で最も進んでいると考えられる内容であると考えられる。

よって、本学位論文は、奈良女子大学博士（理学）の学位を授与されるに十分な内容を有していると判断した。