

高密度に金ナノ粒子を担持したセルロースナノファイバーの開発とその導電特性

材料・素材技術グループ 野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健
アライアンス推進グループ 上坂 貴宏

要旨

導電性ナノ繊維フィラーの開発を目的に、導電パスを効率よく形成することが期待できる高アスペクト比のフィラーとして、金ナノ粒子を密に担持したセルロースナノファイバー (CNF) を開発した。カチオン化したCNF表面に金イオンを吸着させた後、還元した結果、理論値に近い量の金ナノ粒子をCNF表面に析出させることができた。調製条件として、CNFのカチオン化変性度及び金イオンの添加量を検討し、CNFの分散性を維持しつつ、金ナノ粒子を密に担持可能な条件を見出した。得られた繊維はカーボン系導電フィラーと同等の 8.97×10^3 S/mの導電率を示した。

キーワード：セルロースナノファイバー、金ナノ粒子、有機無機複合材料、導電性、複合樹脂

1. 緒言

近年、発展著しい先端電子デバイスの開発において、安定した製品性能を発揮するために、静電気の除去や電磁遮蔽がますます重要となっている。そのため軽量性や成形性に加え、導電性を有する樹脂 (導電性樹脂) への要求性能が高度化している。導電性樹脂は、一般的にミリ～マイクロスケールの導電性無機フィラーが複合されており、フィラー同士が樹脂中で接触することで電気の経路 (パス) を形成し、導電性を発現する。そのため、例えば導電性フィラーであるグラファイトでは、十分なパスを形成するために、30 vol%以上の複合が必要となる¹⁾。他方、フィラーの大量添加は、樹脂の脆化や比重の増加を招くため、少量添加で効率よく導電パスを形成可能で、樹脂の特性を損なわない導電性フィラーの開発が求められている。

導電パスは、アスペクト比の小さな球状粒子よりも、アスペクト比の大きなシートやファイバー等のフィラーの方が形成されやすいことが知られている²⁾。そこで本研究では、導電パスを樹脂内部に効率よく形成可能な高アスペクト比のフィラーを開発するため、断面幅 (または断面方向寸法) 3-100 nmで長さ 100 μ m 程度³⁾の、非常に大きなアスペクト比を持つセルロースナノファイバー (CNF) に着目した。CNFの表面を金属結晶の成長場として活用し、金属ナノ粒子を密に担持することで、導電性ナノ繊維フィラーの開発を目的とした。担持する金属として、酸化還元電位が高く還元析出が容易で、さらに導電性を阻害する表面酸化が起こりにくい金を選択した。CNF表面への金ナノ粒子の担持は、金の前駆体となるテトラクロロ金(III)酸イオン ($[\text{AuCl}_4]^-$)、以降、

金イオンと略記) をCNF表面に吸着後に還元する手法を用いた。なおCNF表面へ金イオンの吸着を促進するため、事前にCNF表面にカチオン化処理を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

CNFにはダイセルミライズ (株) 製のセリッシュ (KY100G、固形分10 wt%) を使用した。CNFのカチオン化剤として、四級アンモニウム塩である(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、(CTA、65%水溶液、特級)、金イオン源としてテトラクロロ金(III)酸四水和物 (99%)、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4 、一級)、その他の試薬として、エタノール (特級) 及びt-ブチルアルコール (一級) を使用した。いずれも富士フィルム和光純薬 (株) より購入し、精製を行わずに使用した。

2.2 CNFへの金ナノ粒子担持

2.2.1 カチオン化変性度が金ナノ粒子の担持量に与える影響

セルロースの水酸基に四級アンモニウム基を導入するSongらの手法⁴⁾を参考に、カチオン化変性度 (DS、セルロースを構成するグルコースユニットの3つのヒドロキシル基の内、四級アンモニウム基が導入された個数) が0.07、0.13、0.17、0.23のカチオン化セルロースナノファイバー (c-CNF) を調製した。なお、CNFの正確な構造は現在でも議論されているが、36本のセルロースが束になっているというモデルが一般的である。このモデルにおいて、CNFの最表面に露出したヒドロキシル基が

すべて変性された場合のDSは0.34となる。このことから、本研究で用いた最もDSの大きなc-CNFは、表面全体の約2/3が変性されている状態であると言える。これらのc-CNFと未変性のCNF (DS=0) を使用して、金ナノ粒子の担持量に及ぼすカチオン化変性度の影響を調査した。

まず、各CNF 50 mgをテトラクロロ金(III)酸水溶液 100 mL [Au (金元素) を50 mg含む] に添加し、30分攪拌することで金イオンを吸着した。その後、遠心分離機 (S500T、久保田商事(株)) でデカンテーションを行い、CNFに未吸着の金イオンを除去した。金イオンを吸着した各CNFをイオン交換水100 mLに再度分散し、クールバスで攪拌しながら2°Cに冷却した(還元剤として添加するNaBH₄の急激な分解抑制のため)。この分散液に、過剰量のNaBH₄を溶解した水溶液(50 mg/10mL、2°C)を滴下し、2時間攪拌を続けて金イオンを還元した。還元後、遠心分離機を用いたデカンテーションで、エタノール50%水溶液、エタノール、n-ブチルアルコールの順に溶媒置換を行い、凍結乾燥機(FDU-2110、東京理化学器械(株)) で乾燥し、金ナノ粒子を担持したCNF(Au-CNF)を得た。

2.2.2 金イオン添加量が金ナノ粒子の担持量に与える影響

CNF表面に金ナノ粒子を高密度で担持することを目的に、金イオンの添加量が金ナノ粒子の担持量に与える影響を調査した。なお本検討では、DS=0.13のc-CNFを使用した。調製条件を表1にまとめる。50 mgのc-CNFを45 mLの水に分散後、c-CNFとAuが表1に示す重量比率となるように金イオンを加え、30分間室温で攪拌した。この分散液に、2.2.1における操作とは異なり、CNFに未吸着の金イオンを除去せずに、2°C条件で攪拌しながらNaBH₄水溶液(金イオンに対して10 mol 等量)を加えて還元を行った。2時間攪拌後、水洗、ろ過して未反応の金イオン、還元剤及びCNFに担持されていない金ナノ粒子を除去し、Au-CNFの水分散液を得た。さらに、2.2.1と同様の操作で溶媒置換と凍結乾燥を行い、Au-CNF-1~4を得た。

2.3 金ナノ粒子の担持量測定

Au-CNFに担持された金ナノ粒子の量は、熱重量分析(TGA)装置(DTG-60、(株)島津製作所)を用いて、空気雰囲気、昇温速度10°C/minで室温から800°Cまで昇温した後の残渣率として算出した。

2.4 金ナノ粒子の分布及び形態観察

EDS分析装置(X-Stream-2、Oxford Instruments Holdings 2013 Inc)を備えた卓上電子顕微鏡(TM3030、(株)日立ハイテク)を使用して、CNF表面における金ナノ粒子の分布を確認した。また、Au-CNFの詳細な形態観察には電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM、JSM-6700F、日本電子(株))を用いた。観察の前処理として、サンプルに白金を15 nmの厚さで蒸着した。

2.5 Au-CNFの導電性測定

Au-CNFの導電性は、Au-CNFを2 MPaで数秒プレスしてフィルムにした後、低抵抗率計(ロレスタ-GX II MCP-T710、日東精工アナリテック(株))で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 カチオン化変性度が金ナノ粒子の担持量に与える影響

2.2.1に示した操作でDS=0.07、0.13、0.17、0.23のc-CNF及び未変性のCNF(DS=0)に金ナノ粒子を担持した。図1は、得られた各Au-CNFのTGA残渣率をDSに対してプロットした結果である。未変性のCNFで残渣率1.3 wt%であったが、DSの向上に従い残渣率も増加した。最も大きなDS=0.23のc-CNFを使用したAu-CNFの場合では、残渣率14.7 wt%であった。このAu-CNFの電子顕微鏡観察像を図2に示す。二次電子像(図2(a))とEDSによる金のマッピング(図2(b))から、繊維全体に金が存在していることが確認できた。図2(c)はFE-SEMで観察した反射電子組成像である。金ナノ粒子であると考えられる粒径100 nm未満の粒子がCNF表面に独立して存在する様子を観察できた。以上の結果

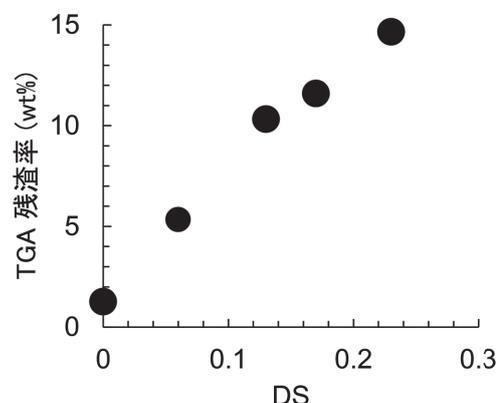


図1 カチオン化変性度(DS)と金ナノ粒子担持後のTGA残渣率の関係性プロット

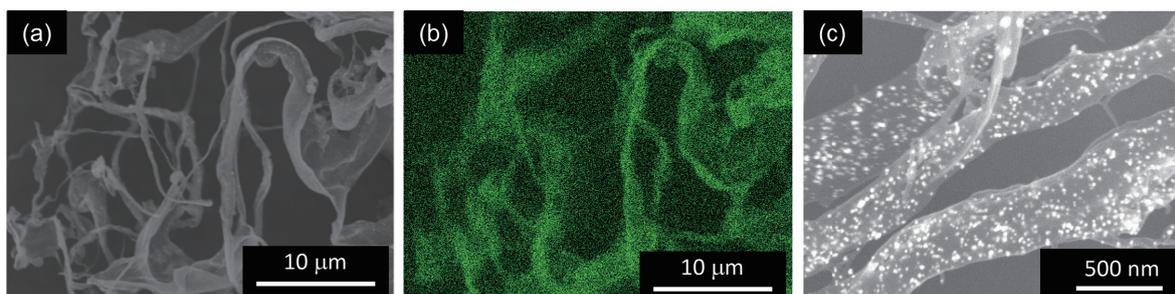


図2 DS=0.23のc-CNFを使用したAu-CNFのSEM観察像
二次電子像、(b) 元素マッピング像 (Au マッピング)、(c) 反射電子組成像

から、CNFへの金イオンの吸着及び還元操作によって、CNF表面に金を担持可能であること、CNFのDSが高いほどCNF表面への金の担持量が増えることが確認できた。

一方、本検討で使用した最もDSの大きなc-CNFの場合でも、CNF表面を金ナノ粒子で密に被覆するのに十分な量の金イオンを吸着できないことも明らかとなった。そこで、3.2の検討では、c-CNF表面に継続的に金イオンが供給されるように、未吸着の金イオンを還元前に除去する操作を行わない方法を採用した。

3.2 カチオン化変性度が金ナノ粒子の担持量に与える影響

2.2.2に示す手順で、金イオンの添加量がCNF表面の金ナノ粒子担持量に与える影響を調査した。表1に、調製条件及び、得られたAu-CNFのTGA残渣率、導電率及び繊維の分散状態についてまとめた。なお、高DS(=0.17, 0.23)のc-CNFは水溶性が高く、調製時に収率が極端に低下したため、DS=0.13のc-CNFを使用した。表1の各Au-CNFのTGA残渣率に示す通り、金ナノ粒子の担持量は金イオンの添加量に従って増加し、使用した金イオンの量から試算した理論値に近い値となった。

図3に、Au-CNF-1~4のFE-SEM観察像を示す。Au-CNF-1~4のいずれも、CNF表面に100 nm未満の金ナノ粒子が担持されており、金イオンの添加量に従い担持

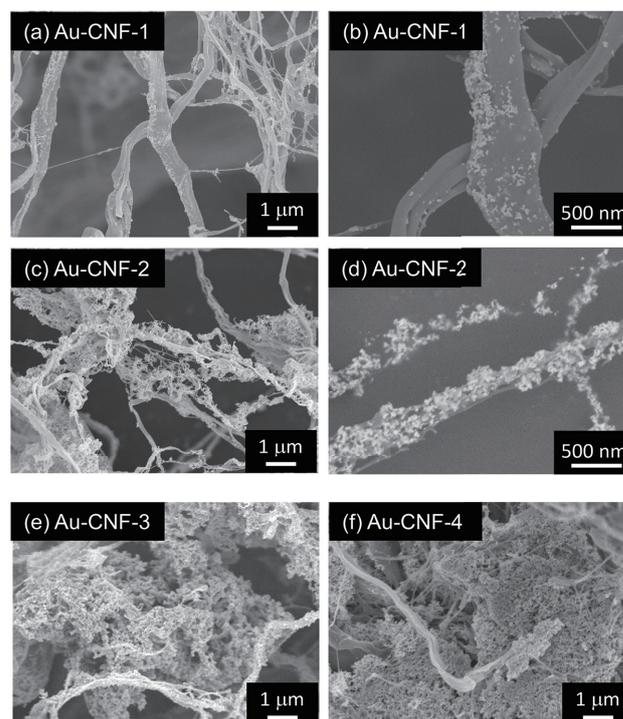


図3 Au-CNFのFE-SEM観察像
(a)、(c)、(e)、(f)は二次電子像、(b)、(d)は反射電子像

されている粒子数が増加した。Au-CNF-1では、CNF表面における金ナノ粒子の担持は疎であり(図3(a)、(b))、一方で、Au-CNF-3及び4では、析出した金ナノ粒子同士が、繊維を巻き込んで凝集している様子が観察された(図3(e)、(f))。それらに対してAu-CNF-2では、一部に繊維を巻き込んだ金ナノ粒子の凝集や、金ナノ粒子が疎な箇所が観察されたが、全体的には金ナノ粒子がCNFの表面に密に担持されつつ、繊維分散が維持されていた(図2(c)、(d))。

Au-CNFの導電率を測定するために、各サンプルをプレスシフィルム化した。いずれのサンプルも凍結乾燥直後は赤茶色の綿状(図4左写真)であるが、フィルム化すると、金色(図4右写真)となった。

表1 各材料の曲げ特性、衝撃特性及び摺動特性

試料名	c-CNF : Au ¹⁾ (wt : wt)	TGA残渣率 (wt%)		導電率 (S/m)	繊維の状態
		試算値 ²⁾	実測値		
Au-CNF-1	1 : 1	50.0	46.6	-	分散
Au-CNF-2	1 : 3	75.0	70.8	8.97×10^3	分散
Au-CNF-3	1 : 5	83.4	82.9	2.26×10^4	凝集
Au-CNF-4	1 : 15	93.8	92.8	1.71×10^5	凝集

1) テトラクロロ金(III)酸イオンに含まれるAu(金元素)の重量

2) 調製に使用したCNF及びAuの総重量に対するAuの割合として算出



凍結乾燥後

プレス後

図4 Au-CNF-2の凍結乾燥後及びプレス（フィルム化）後の外観、いずれもφ27mm

表1に各Au-CNFフィルムの導電率をまとめた。Au-CNF-1では、低抵抗率計の測定範囲外（ $10^7 \Omega$ 以上の抵抗）となり導電性がないことを確認した。図3(a)からも明らかなように、金ナノ粒子の分布が疎であり、フィルム化して繊維を密着させても、金ナノ粒子が互いに接触できていないためであると考えられる。それに対し、金ナノ粒子が表面に密に析出したAu-CNF-2~4ではいずれも導電性がある事が確認され、金の担持量（TGA残渣率）が多いほど導電率も高かった。最も金の担持量が少ないAu-CNF-2の場合では、 $8.97 \times 10^3 \text{ S/m}$ 、最も担持量の多いAu-CNF-4では $1.71 \times 10^5 \text{ S/m}$ となった。導電性フィラーとして利用されているグラフェンの導電率が $10^4 \sim 10^5 \text{ S/m}$ 程度、カーボンブラックの場合 10^3 S/m 程度、金属酸化物（粒子状）で 10^2 S/m 以下であるため、カーボン系フィラー程度の導電率であると言える。

本研究では、CNFのナノ繊維形状を活用したフィラーの開発を最終的な目的にしている。Au-CNF-3、4では、 $10^4 \sim 10^5 \text{ S/m}$ と高い導電率を示したが、図3に示した通り、繊維と金ナノ粒子が凝集しており、本研究の目的に沿わない。一方で、Au-CNF-2は、それらよりも低い導電率であったが、繊維の分散性を維持しており、最も本研究の目的に適していると考えられる。今後、Au-CNF-2を使用して、樹脂中においてCNFの高アスペクト比が導電パスの形成に有効であるかを検証していく。

4. 結言

カチオン化処理を行ったCNFを金イオン水溶液に分散し、還元処理を行うことで、金ナノ粒子を密に担持したCNFを作製することに成功した。一方で、金の導電率が $4.3 \times 10^7 \text{ S/m}$ であることを考えると、本研究で得られたAu-CNFの導電率は向上の余地がある。繊維の凝集を抑制しつつ、金ナノ粒子の担持量を増やすための

工夫が求められる。今後は、金の担持方法の改善を進めるとともに、樹脂と複合化し、フィラーとしての性能評価を進める。

謝辞

本研究はJSPS科研費 課題番号「21K14421」の助成を受けて実施しました。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Caradonna et al. Materials, 12 (9), p.1522 (2019).
- 2) A.M. Nasab et al. Adv. Mater. Technol., 7 (5), p.2100920 (2021).
- 3) ISO/TS 20477:2023
- 4) Y. B. Song et al. Eng. Chem. Res., 49, p.1242 (2010).