OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	熱処理高分子の導電性と磁性
Author(s)	荒木, 久; 吉野, 勝美
Citation	大阪大学低温センターだより. 1991, 76, p. 16-22
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11623
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

熱処理高分子の導電性と磁性

工学部　　吉野　勝美・荒木　久（吹田5001）

1．はじめに

従来、高分子は主として構造材料、被覆材料、電気的には絶縁材料など受動的用途に用いられてきたが、近年共役系の発達した高分子はその導電率がドーピングという手段によって可逆的に、絶縁体から金属にわたる広い範囲で制御できる事が明らかとなり、導電性高分子と名付けられ新素材の一つとして非常に注目される所となっている。更に、この導電性高分子は種々の新しい電子機能、光機能、センサ機能等を発揮する事が明らかとなり、いわゆる機能性新素材としても重視されている。[1)~3)]

所で、この導電性高分子が全く新しい概念の新素材かというと必ずしもそうともいえない様に思われる。即ち、導電性高分子の源流はエジソンにまで遡る事ができる。エジソンは実に100年以上も前に、京都の竹を焼成してフィラメントをつくり白熱電球を成功させている。

現在も、導電性高分子の作製法として、電気化学的方法、解媒を用いる方法と共に、有機分子、高分子の熱処理方法が活用されている。

ここでは最近我々の行っている研究の中から、大阪大学キャンパス内の猛宗竹の熱処理、バクテリアセルロースの熱処理による高導電率の実現、及び含窒素分子の熱処理による強磁性的挙動を示す物質について述べる。

2．竹の焼成による導電性材料

エジソンは京都八幡の竹材を焼成しフイラメントを得ているが、具体的にその物性は明らかにされていない。そこでどのような性質のものが得られるのかを現代の目で明らかにする目的で、大阪大学吹田キャンパス内の竹の焼成を行った。猛宗竹からまず竹ひごをつくり、これをアルゴン気流中で3,000℃程度迄の高温で熱処理をする。得られた試料の導電率は、竹のどの部分から試料を作製したかに大きく依存し、一般に、外皮に近い部分から作製したものが内部からのものより高い導電率を与える。[4)]

図1は導電率の熱処理温度依存性である。1,000℃迄の温度での熱処理により導電率は急上昇するが、やがて飽和し始める。所が2,400℃～2,500℃以上の温度で再び上昇傾向にある。2,800℃の熱処理で10^3S/cm以上のものが得られている。

竹の主成分はセルロースであるが、一般に木材、紙等からのセルロースを熱処理してもこの様な高い導電率は実現

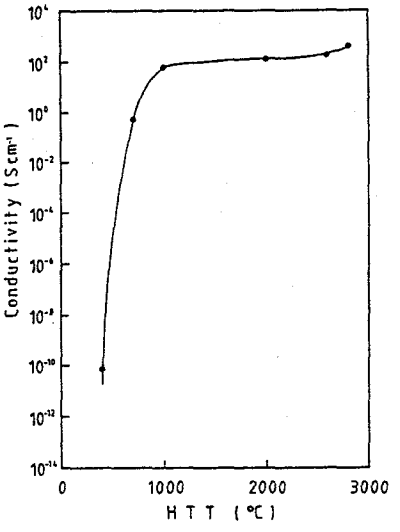

図1　猛宗竹の導電率の熱処理温度依存性

できない。高々百S/cm程度である。即ち、初段の1,000℃以下での熱処理による導電率のみで、2,400℃程度からの2段目の上昇は見られない。後者の上昇はグラファイト化が進む場合に実現される。

この様に、竹のセルロースが他の一般のセルロースに比べて高い導電率を実現するのに適しているのは、竹の急成長にその原因があると考えている。即ち、竹のセルロースはその急成長のため、成長方向に配向が進んでおり、熱処理によるグラファイト化がスムーズに進み易いものと考えられる。

この事から、天然でグラファイト化し易いセルロースの材料となるものは成長の著しく速い物質であると推察される。更に、高配向している事から、弾性率が高く、硬く、容易に引き裂く事ができる物質がグラファイト化が期待できる材料であると考えられる。

以上の様な考え方を基本にして、現在も種々の急成長する天然物質の熱処理の研究を行っているが、これは大変面白い研究で、研究しているというより、楽しんでいると言ったが良いかも知れない。勿論アスパラガス等の植物に限らず、エビやカニの甲羅も食後に熱処理を行っているが、これはいわゆるキチン質の焼成を行っている事になる。しかし、これでは余り高い導電率はまだ実現できていない。

何か、急成長する植物、動物をご存知の方があればぜひ知らせて頂き度いと思っている。

3．バクテリアセルロースの焼成

ある時、味の素㈱の本間正男氏と雑談している折、バクテリアセルロースなるものの存在を知った。筆者が“バクテリアの小さなおしりの穴から出る様なものであれば、分子配向が進んで非常に硬いのではありませんか”と問うと、本間氏は“おしりから出てくるわけではありませんが、おっしゃる様に分子配向が高く、非常に硬いものです。しかし、高弾性という側面を生かしたスピーカーへの応用以外余り用途がないので、何かいいアイデアはありませんか”という答が返ってきた。これなら筆者の基本方針にぴったりである。熱処理により高い導電性が実現できる筈である。早速、バクテリアセルロースから作成したフィルムの熱処理の実験を始めた。

図2にバクテリアセルロースの熱処理温度と導電率の関係を示す。[5] 導電率は1,000℃以下の熱処理温度でまず大幅に上昇した後、2,400℃程度で2段目の上昇を示し 2,900℃では 5×10^{3}S/cmにも達する。これはセルロースとしては極めて高い値であり、かなりのグラファイト化が進んでいる事が明らかである。グラファイト化の進行はX線回折の測定からも確認できた。

また、熱起電力の熱処理温度依存性もグラファイト化を反映している。即ち、図3から明らかな様に、2,400℃以下の温度での熱処理試料の熱起電力は正であるが、2,400℃を超える処理温度のものは負に反転する。

又、グラファイト化が進んでいるので、p型、n型のインターカレーションが容易に行える。[6] 例えば、$FeCl_3$及びKをインターカレーションした試料の熱起電力は正及び負で正孔、電子が夫々主たるキャリアである事がわかる。

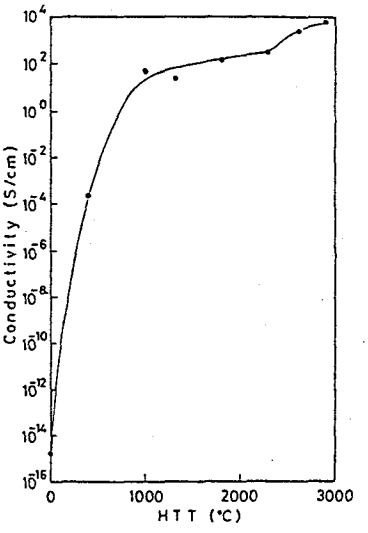

図2　バクテリアセルロース膜の導電率の熱処理温度依存性

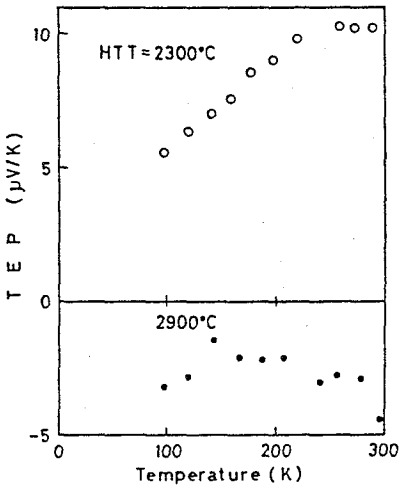

図3　2300℃と2900℃で熱処理したバクテリアセルロース膜の熱起電力の温度依存性

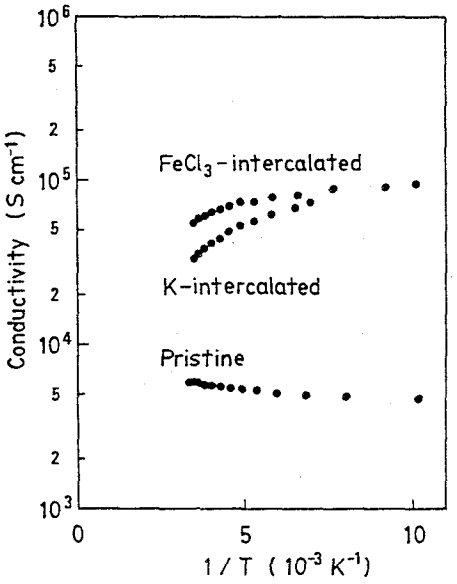

図4　$FeCl_3$やインターカレーションを行った熱処理バクテリアセルロース膜及び未処理バクテリアセルロース膜の導電率の温度依存性

また、このp型、n型にインターカレートした試料の導電率の温度依存性は図4に示す様に金属的な振る舞いを示し、特にKをインターカレートしたものは10^4S/cmを大きく越え、条件を選べば、10^5S/cmをも越えると考えられる。

4．含窒素有機分子の熱処理による強磁性

従来、有機物質は電子の軌道運動に由来する反磁性を示すものが殆どであり、高々、高導電率の金属性導電性高分子でパウリ常磁性が観測される程度であった。一方、導電性高分子にドーピングを行った場合、10^{20}spins/gを超える高スピン密度が現れ、またポリアズレン等ではドーピングしなくとも高スピン密度が得られる事が明らかとなり、これらの物質中での不対電子の重要性が指摘されていた。所が、最近有機分子、高分子で積極的に強磁性、フェリ磁性等、有機磁性体と呼ばれるものを実現しようとする試みが始まった。

この有機磁性体を実現する方法としては、高スピン状態を規則正しく配列しようとする低分子から出発する、正統法と見なせる方法と、逆にOvchinikovの例の様に、熱処理、重合等によって、強引とも思える手段でともかく強磁性を実現しようとする方法がある。

後者の例としては、大谷等のCOPNA樹脂や、[7] 溝上らのアマダンの熱処理[8] 等の報告がある。しかし、これらの場合、生成物の中で磁気的に活性を有する成分の比率は低く、しかも、特に後者の場合には、焼成により必ずしも磁気活性成分が得られる訳でなく、時には全く得られない場合もあって、その作製条件が確立されていない。

一方、筆者等は最近含窒素有機分子を熱処理する事により強磁性的振る舞いを示す物質を再現性よく

得る事に成功した。[9, 10] ここでは含窒素有機物質として、トリフェノキシトリアジン(TPTA)、フェニレンジアミン(PDA)を用いた例を一部説明する。

これらの含窒素有機分子をAr気流中400～1,000℃程度の温度範囲で90分加熱処理を行った。この熱処理生成物の中に数%以下程度の磁気活性物質が得られるので、生成物そのもの或いは磁気選別したものを試料として用いた。図5に代表的な原料物質の分子構造を示す。

例えばトリアジンとフェニレンジアミンを適当な比率で混合し熱処理を行った場合、磁気活性成分の割り合い、ESR等はその組成比率に依存し、また熱処理温度に強く依存する。600℃程度の比較的低温での熱処理の場合に磁気活性物質が最も多い事がわかった。実際に生成物の組成を熱処理温度に対して調べて見ると800℃以上で窒素が脱離し始めるが、それ以下ではH、Oが減少する。即ち、磁気的活性の起源には窒素Nが大きく寄与している事が推察される。

ESRから評価したスピン密度の熱処理温度依存性は図6に示す通りで、やはり600℃の熱処理によって最も大きく10^{20}spins/gにも達しようとする高スピン密度が実現されている事がわかる。

一方、フェニレンジアミンにはオルト(o)、メタ(m)、パラ(p)の3つの異性体があるが、トリアジンと混合するフェニレンジアミンをこの3つの異性体（o－PPA、m－PPA、p－PPA）で行い、夫々のＥＳＲ測定を行った結果を表1に示す。この表からも、トリアジンとm－PPAの混合物が最高のスピン密度を示す事が明らかである。この様に明確な異性体効果が

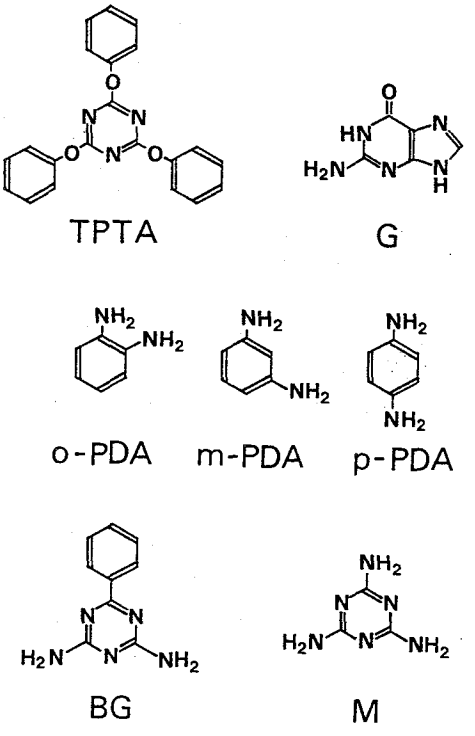

図5　2、4、6－トリフェノキシー1、3、5－トリアジン(TPTA)、グアニン(G)、フェニレンジアミン(PDA)、ベンゾグアナミン(BG)、メラミン(M)の分子構造

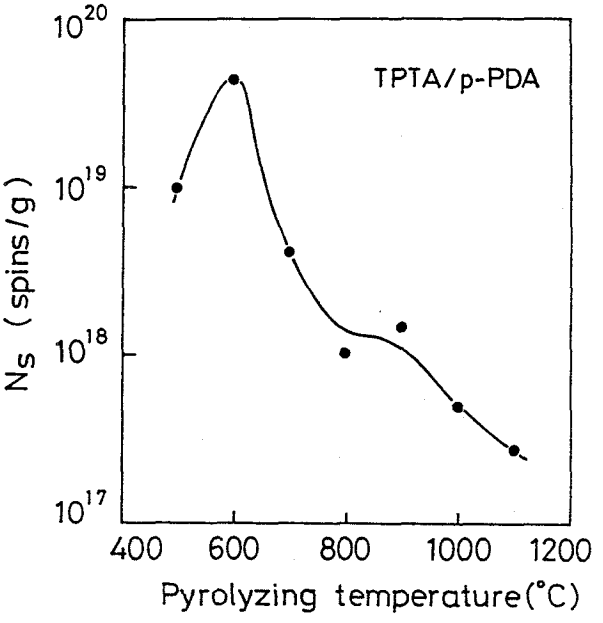

図6　TPTAとp－PDAの混合物の熱処理生成物のスピン濃度の熱処理温度依存性

存在する。

これらの熱処理の結果得られる物質のC、H、N、O等の比率は測定されたが、その分子構造は厳密には決定できていない。これらの磁性の起源に窒素のラジカルが大きく寄与している事を考慮に入れると、処理物質の中には図7に示す様な構造の部分が一部含まれていると推察できる。これはπ系のスピン分極を考慮に入れた場合、ラジカルスピンの平行配列には異性体効果がありメタ異性体が一番効果的であるという理論的考察と一致するものである。

これらの熱処理物質の磁化（$M-H$）曲線を測定すると明瞭なヒステリシスが現れる事が明らかとなった。図8はその例である。この図からもメタ異性体の効果が著しい事が明らかである。

表2に600℃の処理が得られたトリアジンとフェニレンジアミンの$M-H$特性から評価される飽和磁化（M_s）、残留磁化（M_r）、拡磁界（H_c）の例を示す。

具体的な生成物の分子構造、高次構造は明らかでないが、先に述べた様にスピン分極等の効果によりNラジカルスピンが平行配列した一種のクラスター状のものが、ランダムにスピンの海に島の様に存在していると見なせると言えよう。

表1　TPTAとo－PDA、m－PDA、p－PDAの混合物の熱処理生成物のスピン濃度

Sample	N_s (spins/g)
TPTA/o－PDA	6.69×10^{17}
TPTA/m－PDA	1.18×10^{19}
TPTA/p－PDA	1.19×10^{18}

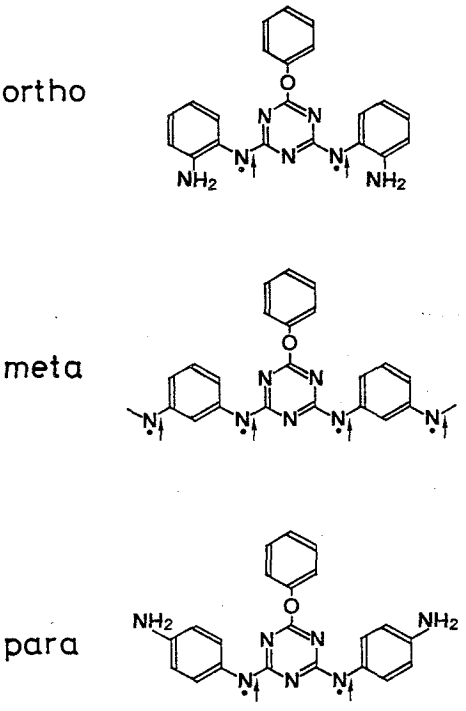

図7　TPTAとo－PDA、m－PDA、p－PDAの熱的反応生成物の分子構造のモデル図

表2　TPTAとo－PDA、m－PDA、p－PDAの熱処理生成物の飽和磁化M_s、残留磁化M_r、抗磁力H_cの室温での値

Sample	M_s (emu•G/g)	M_r (emu•G/g)	H_c (Oe)
TPTA/o－PDA	2.71×10^{-2}	2.96×10^{-3}	121
TPTA/m－PDA	6.24×10^{-1}	6.65×10^{-2}	125
TPTA/p－PDA	5.20×10^{-1}	3.73×10^{-2}	98

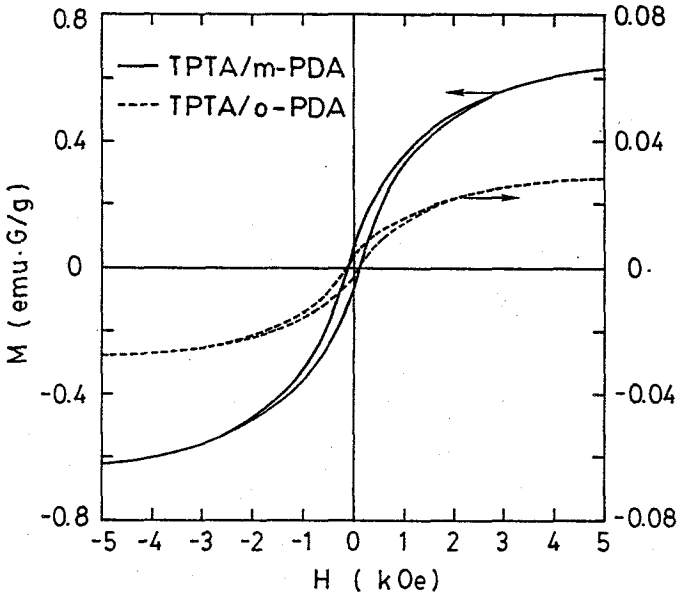

図8　TPTAと*o*−PDA、*m*−PDAの混合物の熱処理生成物の磁化曲線

表3　様々な有機分子の熱処理生成物のスピン濃度N_s、飽和磁化M_s、残留磁化M_r、抗磁力H_cの室温での値

Sample	N_s (spins/g)	M_s (emu•G/g)	M_r (emu•G/g)	H_c (Oe)
TPTA/BG	5.23×10^{19}	8.76×10^{-1}	6.98×10^{-2}	124
TPTA/M	5.63×10^{19}	3.04×10^{-1}	4.38×10^{-2}	200
BG/m−PDA	5.35×10^{19}	2.18×10^{-1}	3.14×10^{-2}	55
M/m−PDA	7.44×10^{18}	1.61×10^{-1}	1.86×10^{-2}	140
G	4.25×10^{19}	2.25	4.21×10^{-1}	110

その他、トリアジンとメラミン(M)、ベンゾグアナミン(BG)、グアニン(G)を始め含窒素化合物の多様な系の熱処理により、磁気活性な生成物が得られる事を明らかにした（表3）。これらの中にはフェリ磁性体的な振る舞いを示すものもある事が明らかになった。

5．おわりに

以上、比較的簡単な熱処理という方法によって、身のまわりのありふれた物質から、電気的にも磁気的にも極めて興味深い物質が比較的容易に得られる事を、筆者等の経験を中心に説明した。

一般に熱処理物質の分子構造、高次構造の決定は容易でなく、基礎科学という立場からは、熱処理に

よる作製というのは余り好まれる方法ではないが、実際には様々な興味深い新しい展開への芽が含まれていると思っている。特に磁気的性質については、その研究が今始まったばかりであるので、余り明解な分析、説明はできていないが、面白い発展が見られるものと期待している。

筆者は研究は楽しみながらやるものと考えているので、ついつい自分の本来の道を踏みはずしてとんでもない所に首をつっ込んで行ってしまい勝ちである。そんな時、それが専門に近い異分野の方のご支援が極めて重要で効果的である事を何度かの経験で知っているつもりである。色々な分野の方のご協力、ご支援をお願いしたい。

参考文献

1）吉野勝美著、分子とエレクトロニクス（産業図書、1991）

2）吉野勝美編；電子・光機能性高分子（講談社サイエンティフィック、1988）

3）吉野勝美編；導電性高分子の基礎と応用（アイピーシー、1988）

4）K.Nogami and K.Yoshino, Technology Reprots of the Osaka University, **39** (1989) 227.

5）吉野勝美, 上野秀樹；炭素, 1989 (No. 136) 29.

6）K.Yoshino, R.Matsuoka and K.Nogami, J. Appl. Phys. **68** (1990) 1720.

7）M.Ota, S.Otani, K.Kobayashi and M.Igarashi, Mol. Cry. Liq. Cryst. **176** (1988) 99.

8）K.Kawabata, M.Mizutani, M.Fukuda and S.Mizogami, Synth. Met. **33** (1989) 399.

9）H.Araki and R.Matsuka and K.Yoshino, Sensors and Materials, **2** (1991) 347.

10) H.Araki and K.Yoshino, Solid State Commun. (1991) in press.