

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：31103
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2017～2020
 課題番号：17K06061
 研究課題名(和文) 導電性と透光性を備えた大形の導電性ナノファイバ/樹脂薄膜の移動電界印加による試作

研究課題名(英文) Trial Production of Large Scale Nanofiber/Resin Film with Conductivity and Translucency by Applying Traveling Electric Field

研究代表者
 鈴木 寛 (SUZUKI, Hiroshi)
 八戸工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90179242
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：当該研究では、移動電界を印加して未硬化樹脂中のカーボンナノチューブ(CNT)や還元型酸化グラフェン(rGO)を一方に配列した。CNT添加の複合材について分散性の悪さや電界印加形態の課題の解決を図った。作製した複合材薄膜の光の透過率や電気抵抗率を測定した。両複合材で透光性が認められた。一方、CNTを添加した薄膜では導電性は認められたが、rGOを添加した薄膜では導電性は認められなかった。また、移動電界印加により作製される一方CNT/樹脂複合材の大きさに対する多重電極の大きさによる制限を外すために、直線状電極を円柱上に配置した円筒状多重電極を用いる方法について理論的に検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
 導電性を有す樹脂開発が世界的に進められている。それ自身が導電性を有す樹脂を開発した白川英樹先生はノーベル化学賞(2000年)を受賞し、本研究でも添加材として使用したグラフェンを開発した英国人研究者はノーベル物理学賞(2010年)を受賞している。その中、当該研究では、太陽電池パネル、タッチスクリーン、液晶ディスプレイでの活用が見込まれる透光性を有する薄膜の開発に取り組んだ。薄膜を作製しやすい電界印加形態の実験的検討や、無限に長い複合材薄膜の理論的検討は学術的意義や社会的意義が高い。

研究成果の概要(英文)：In this study, carbon nanotubes (CNTs) and reduced graphene oxide (rGO) in the uncured resin were arranged in one direction by applying a traveling electric field. The electrical resistivity and light transmittance of the produced composite film were measured. Unfortunately, the rGO/resin composite thin film did not exhibit electrical conductivity. A theoretical examination was also carried out for preparing very long unidirectional CNTs/resin composites by the application of an electric field. In the simulations, a rotating cylindrical multiple electrode was used to apply an electric field to the suspension.

研究分野：複合材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ グラフェン 一方配列 複合材料 電界印加 電気伝導率 透光率

1. 研究開始当初の背景

(1) 導電性と透光性の両者を兼ね備える樹脂をベースとする薄膜の作製方法の一つに、樹脂に電気的特性に優れた CNT, 銀ナノワイヤといった導電性ナノファイバや、さらに高い導電性を有するグラフェンを少量添加し、導電経路を形成させ透光性を確保する手法がある。さらに懸濁物に電界を印加して、未硬化樹脂中での導電性ナノファイバの方向を制御すれば、より少ない添加量で導電経路を形成させ高い透光性を確保できる。申請者は、この方法をさらに進めて移動電界印加によりより大形の導電性薄膜を作製した。CNT については樹脂中での分散性の悪さや、電界印加形態に課題が残っていた。

(2) 電界未印加の研究ではあるが、CNT を添加するよりも、グラフェンを添加した方が導電性の薄膜が得られるとの報告があった。当該研究でもグラフェンを添加した薄膜の作製を行い、より高い導電性を得ることにチャレンジすることとした。

2. 研究の目的

(1) 導電性と透光性の向上には、樹脂中における CNT の分散性の高さが重要である。CNT 自体の表面に官能基を付与して、樹脂との親和性を高める方法もあるが、当該研究では界面活性剤で CNT を表面処理し、樹脂中での CNT の分散性を高めることとした、

(2) 以前の研究では、薄い板の背面より移動電界を印加して懸濁物中の CNT を一方向に配列させていた。ところが、この手法はコートされる物体が厚い場合には適用できない。そこで、多重電極をコート面と向かい合わせの位置に配置して、懸濁物に移動電界を印加することとし、本手法の適応範囲の拡張を目指した。

(3) CNT に代わる添加材として還元型酸化グラフェン(rGO)を選定し、CNT のときと同じ手法を用い懸濁物中で rGO を一方向に配列させ、より高い導電性と透光性を持つ複合材薄膜の作製を試みた。添加材としてグラフェンあるいは酸化グラフェンとしなかったのは、グラフェンは樹脂との親和性が低く、酸化グラフェンは導電性の発現に難があると考えられたからである。

(4) 作製される一方向 CNT/樹脂複合材の大きさに対する多重電極の大きさによる制限を外すために、電極を円柱の上に配置した円筒状多重電極の使用を考えた。円筒状多重電極は中心軸を回転軸として反時計回りに回転する。CNT と未硬化樹脂の懸濁物は回転する円筒状多重電極下に少し離して配置し、ゆっくりと左から右に移動する。先に提案している手法に基づいて、移動電界印可により、CNT の配列方向と CNT に作用するモーメントの大きさを評価し、円筒状多重電極を用いた一方向 CNT/樹脂複合材作製の可能性について理論的に検

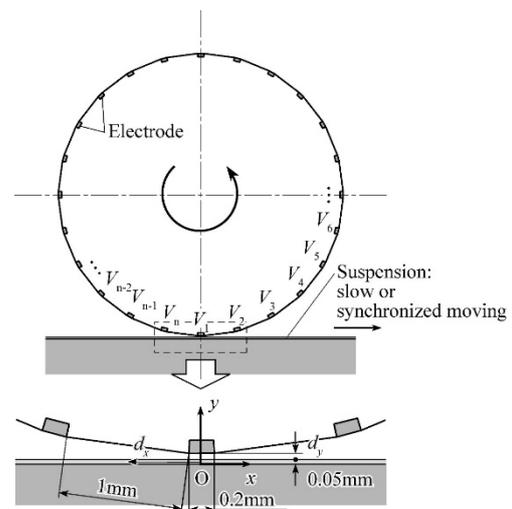


図1 円筒状多重電極の模式図

討した(図 1 参照).

3. 研究の方法

(1) 懸濁物作製方法：実験に使用した CNT は昭和電工製 VGCF-H で、気層法により作製されている。CNT の直径は $0.15\ \mu\text{m}$ 、長さは $10\sim 20\ \mu\text{m}$ である。また、rGO はシグマアルドリッチジャパン製(製品番号：805424)である。CNT については、母材としてスリーボンド製紫外線硬化性アクリル樹脂 TB3042B を、rGO については母材として TB3042B より粘度が低いグルーラボ製 GL-1001 を使用した。CNT、rGO とともに未硬化の紫外線硬化性アクリル樹脂に重量含有率 w_f が $0.1\ \text{wt}\%\sim 0.5\ \text{wt}\%$ になるように加え、超音波ホモジナイザを用いて 30 分程度超音波処理を行い、添加材と未硬化の紫外線硬化性樹脂の懸濁物を作製した。添加材と樹脂との懸濁物をカバーガラス(厚さ $0.15\ \text{mm}$)上またはスライドガラス(厚さ $1\ \text{mm}$)上に滴下し、スピンのコータを用いて懸濁物の厚さを $50\ \mu\text{m}$ 程度に調整した。

(2) 移動電界印加方法：楕形の多重電極に位相の異なる矩形波電圧(六相)を印加し移動電界を発生させた。図 2 に示したように 2CH のマルチファンクションジェネレータ 3 台を同期させ、 60° ずつ位相が異なる周波数 $10\ \text{kHz}$ の矩形波を発生させた。この矩形波を高電圧高速度出力アンプに入力し、 $\pm 300\ \text{V}$ の矩形波電圧を発生させた。図には示していないが、懸濁物を

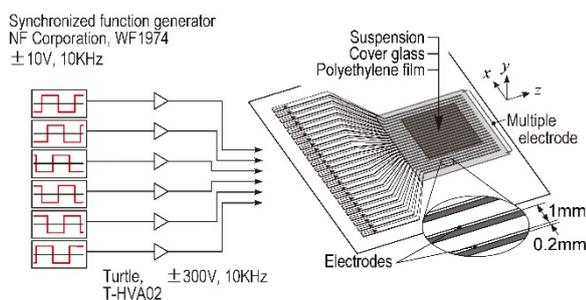


図 2 移動電界の印加方法

コートしたカバーガラスを直接多重電極の上に置く移動電界印加方式では、多重電極を中心にして厚さ $0.15\ \mu\text{m}$ のスペーサをその両脇に置いた。懸濁物をコートした面を下向きにして、コートした懸濁物が二つのスペーサの間に位置するようにスライドガラスを置いた。

(3) 理論的検討に用いた円筒状多重電極：図 1 に示したように、円柱表面に直線状の電極 n 本を張り付ける。この円柱を中心軸周りに回転させる。図からわかるように、電極の表面も電極間も直線として計算を行っており、厳密には円筒状多重電極ではないが、円弧を直線で近似したことが計算結果に与える影響は小さいと考えている。先の実験と同様に電極間の距離を $1.0\ \text{mm}$ 、電極の幅を $0.2\ \text{mm}$ とした。円筒状多重電極の下に厚さ $0.05\ \text{mm}$ の懸濁物を置いた。図に $V_i (i=1\sim n)$ で示した電極には $0\ \text{V}$ または $600\ \text{V}$ の電圧を印加した。

4. 研究成果

(1) CNT を界面活性剤で処理することにより樹脂中での CNT の分散性は向上した。このため、重量含有率で $0.1\ \text{wt}\%$ と少量の添加でも電気抵抗率の低下が確認できた。しかし、CNT 表面に存在する界面活性剤が障害となるためか、それ以上 CNT を添加したときの電気抵抗率の低下の割合は、未処理の CNT を添加し、同一の電界印加形式を使用したときに比べて小さかった。

(2) コートされる物体の厚さの制限を外すために、懸濁物上方より移動電界を印加する形式を試した。懸濁物中の CNT は電界の移動方向にある程度配向した。残念ながら、電気抵抗率の低下の割合は、従来型の移動電界印加方式に比べ小さかった。電気抵抗率の低下の割合が小さかった原因の説明と、解決策の提示を行った。

(3) 従来型と新方式のそれぞれの移動電界印加方法で作製した複合材の光の比透過率を測定した。CNT の含有率の増加とともに光の透過率の減少率は指数関数的に低下した。スライドガラス(厚さ:1 mm)に懸濁物をコートし下方から電界を印加したときの方が、カバーガラス(厚さ:0.15 mm)に懸濁物をコートして上方より電界を印加したときに比べ比透過率が少しだけ小さな値をとった。

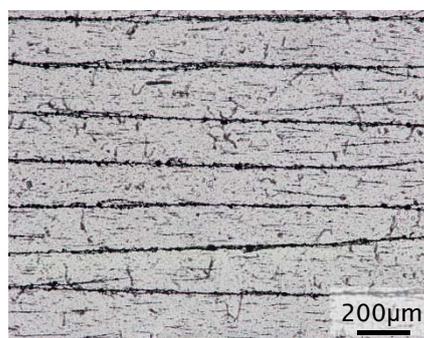
(4) 紫外線硬化性樹脂に添加する rGO の重量含有率が 0.2 wt%以上になると rGO は連続繊維状に連結し、重量含有率がさらに増加すると、連結した還元型酸化グラフェンの繊維状物体の太さが増加していくことがわかった(図3参照)。

(5) (4)に示したように移動電界印加により還元型酸化グラフェンは繊維状に連結したものの、少なくとも今回使用した還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂の組み合わせでは導電性の発現はなかった。今後に向けて、以下の二つの改良点が指摘された。

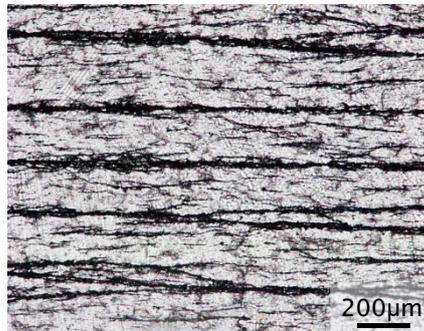
① 他の研究者が使用しているように、樹脂を水溶性の PVA(ポリビニルアルコール)に変更し、今回使用した紫外線硬化性樹脂よりさらに低い粘度に調整して同様の実験を行う。② 懸濁物にさらに高い電界を印加し、還元型酸化グラフェンが連結するときの力を向上させる。

(6) 光の透過率を測定したところ、還元型酸化グラフェンの重量含有率増加にしたがって、指数関数的に光の透過率が減少することがわかった。

(7) 懸濁物の移動速度が円筒状多重電極の周速度に比べ極めて遅い場合、円筒状多重電極に直流電圧を印加し、十分大きなモーメントが CNT に作用すれば、CNT の方向を一方向に配列できるといえた。またこのとき、本計算の設定の範囲では、懸濁物と電極の距離を 0.1 mm 以下にできれば、CNT には回転に十分なモーメントが作用し、無限に長い一方向 CNT/樹脂複合材を作製できると予想された。



(a) $w_f=0.2\text{wt}\%$



(b) $w_f=0.5\text{wt}\%$

図3 懸濁物中で一方向に連結した rGO の光学顕微鏡観察

(8) 懸濁物の移動速度が円筒状多重電極の周速度と同期している場合、直流電圧印加では CNT が回転しない領域が存在し、多相矩形電圧の印加が必要であることがわかった。またこのとき、CNT の方向の一方からずれは実用上十分に小さく、印可電圧を本計算での設定より若干大きくするなどすれば、本研究で提案した手法で無限に長い一方 CNT/樹脂複合材を得ることができると予想された(図 4 参照)。

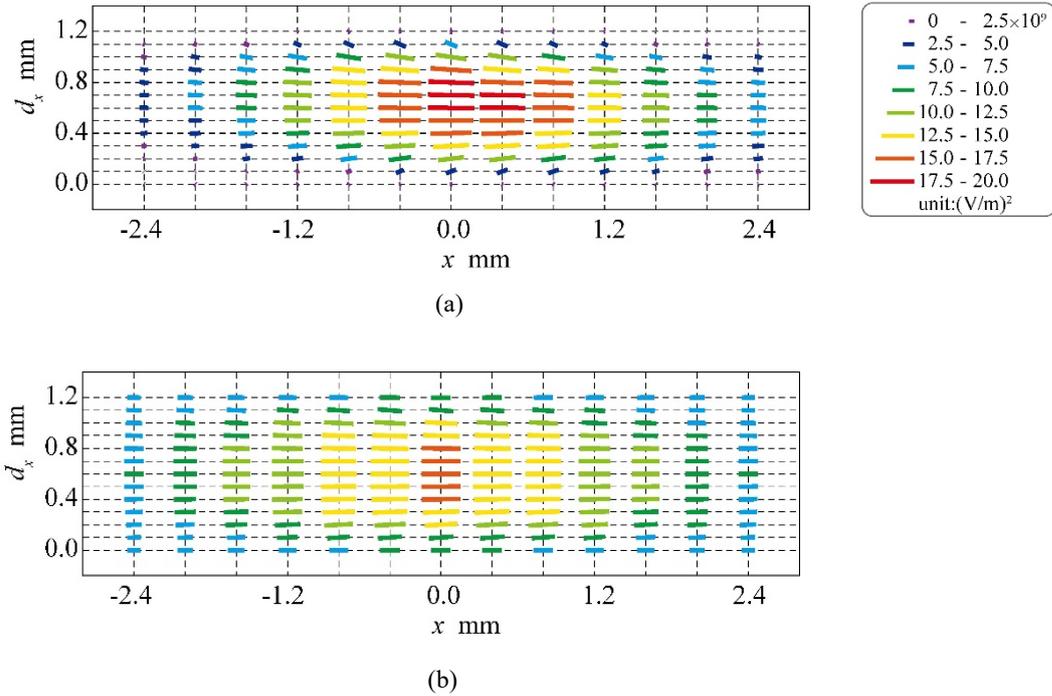


図 4 移動する懸濁物中での CNT の方向 ϕ およびトルクに比例するパラメータ \vec{T}_{\max} . (a) 直流電圧印加の場合, (b) 6 相矩形電圧印加の場合.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 鈴木寛	4. 巻 85
2. 論文標題 円筒状多重電極を用いた一方向カーボンナノチューブ/樹脂複合材作製の理論的検討	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集	6. 最初と最後の頁 19-00193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.19-00193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 鈴木寛	4. 巻 67
2. 論文標題 移動電界を印可したCNT/樹脂複合材薄膜の電氣的・光学的特性に関する研究	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 924-929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.67.929	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 鈴木 寛	4. 巻 40
2. 論文標題 移動電界印加による樹脂複合材中の還元型酸化 グラフェンの一方向配置と複合材の物理的特性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 八戸工業大学紀要	6. 最初と最後の頁 58-63
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32127/00003982	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鈴木寛
2. 発表標題 移動電界を印可した還元型酸化グラフェン/樹脂複合材の電氣的・光学的特性に関する研究
3. 学会等名 第11回 日本複合材料会議(JCCM-11) 講演会成立
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木寛
2. 発表標題 移動電界を印加による紫外線硬化性 樹脂中のグラフェンの一方向連結
3. 学会等名 第10回 日本複合材料会議(JCCM-10)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 寛
2. 発表標題 カーボンナノチューブ(CNT)/樹脂膜中のCNTの移動電界印加による方向制御
3. 学会等名 第22回東北ジョイント夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木 寛
2. 発表標題 移動電界を印可したナノファイバ/樹脂複合材の電氣的・光学的特性に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 東北支部 第53期秋季講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木 寛
2. 発表標題 移動電界を印可したCNT/樹脂複合材の電氣的・光学的特性に関する研究
3. 学会等名 第9回 日本複合材料会議(JCCM-9)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者:71名、技術情報協会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 536
3. 書名 高分子材料の絶縁破壊・劣化メカニズムとその対策 第18節CNT/樹脂複合材料膜と絶縁抑制を執筆	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------