

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23750253

研究課題名(和文)超臨界二酸化炭素を用いた金属複合化繊維の創出

研究課題名(英文)Preparation of electro-conductive fiber by metal composition using supercritical carbon dioxide

研究代表者

廣垣 和正 (Hirogaki, Kazumasa)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00512740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ナイロン6繊維に超臨界二酸化炭素を媒体として有機パラジウム錯体を注入した。その過程で錯体に熱や水素を作用させ還元分解し、繊維内部および表面に金属粒子を堆積させて複合した。布は金属の複合により、体積抵抗率が $5.4 \cdot \text{cm}$ まで低下した。繊維表面近傍には、繊維に複合化した約200 nmの均一な厚みの金属粒子堆積層が形成された。金属を複合した繊維は、JIS L 0849 II型試験機により綿布にて1000往復の摩擦後も $10 \cdot \text{cm}$ オーダーの抵抗率を保ち、摩擦に対して耐久性が高く繊維表面が摩耗しても導電性の低下を抑制できた。

研究成果の概要(英文)：Organic palladium complexes were impregnated into nylon 6 fabric under supercritical carbon dioxide. The palladium ions were reduced thermally or through contacting with hydrogen, and then metal particles deposited in and on the fiber. Volume resistivity of the fabric decreased with increasing the amount of metallic palladium on the fiber, and it was $5.4 \cdot \text{cm}$. The metal deposited layer was composited from the inside to the surface of fiber with uniform thickness of ca. 200 nm. The metal-composited fabric kept its resistivity on the order of $10 \cdot \text{cm}$ by 1000 times rubbing with cotton fabric through the JIS L 0849 II type rubbing tester.

研究分野：繊維・高分子材料の染色・機能加工

キーワード：超臨界二酸化炭素 有機金属錯体 ナイロン6繊維 導電性繊維 金属複合

1. 研究開始当初の背景

科学技術の急速な発達に伴い、我々は高度情報化社会を迎えようとしており、ウェアラブルコンピューティングに応えるウェアの開発が望まれている。ウェアを形成する配線材料や電磁波シールド材料には、高い導電性が求められるだけでなく、衣料としての柔軟性や耐久性に加えて軽量であることが必須である。従来からの代表的な導電材料として銅線などの金属材料があるが、重量や柔軟性の問題からウェアの配線材料としての使用が困難であり、配線材料には軽量で柔軟性のある導電性繊維の使用が提案されている。一般的な導電性繊維として、めっきや蒸着により表面を金属化した繊維や、カーボンなど導電材料で表面を被覆した繊維がある。これらの繊維は、摩耗や屈曲に弱くウェアの配線材料として耐久性に難点がある。耐久性を持たせるために紡糸段階で導電材を練り込んだ繊維もあるが、繊維内に多量の導電材を均一に分散することが困難であり、配線材料として十分な導電性を得るに至っていない。

2. 研究の目的

導電性繊維を調整する手法として、超臨界二酸化炭素 ($scCO_2$) を媒体とした繊維への金属の複合を行う。 $scCO_2$ に有機金属錯体を溶解し繊維に注入する。この過程で系に錯体の分解・還元温度まで熱を加えた後、錯体の分解・還元により有効な水素を導入する。錯体は繊維に注入されながら分解し、繊維の内部および表面で錯体から遊離した金属が凝集して析出する。これにより、繊維内部に複合化された金属層から成長して一体となった金属皮膜を繊維表面に形成する。繊維表面を金属皮膜が覆うため高い導電性が得られる一方で、皮膜は繊維内部にも複合化されているためアンカー効果により摩擦や屈曲に対する耐久性が得られる。摩耗などにより表面の皮膜が一部欠損しても繊維内に複合化された金属層による導通が得られるため導電性の低下を抑制できる。このシステムの確立と各機構の解明を研究目的とし、高い導電性を備えながらも、屈曲や摩擦に耐久性があり、軽量で柔軟性に富む導電性繊維の創出を目的とした。

3. 研究の方法

$scCO_2$ を媒体に繊維へ有機金属錯体を注入し、その過程で錯体に熱および、水素を作用させて還元分解した。錯体は繊維に注入されながら分解するため、繊維内部および、表面で錯体から遊離した金属が凝集して析出する。これにより繊維内部に複合化された金属層を繊維表面近傍に形成できるか検討した。その過程で、繊維の金属複合化構造を調べ、複合構造の形成機構を考察した。また、複合化条件を検討し繊維への金属複合化率を高め、より高い導電性の付与を試みると共に、金属複合化繊維の摩擦に対する耐久性を評

価した。

4. 研究成果

繊維基材には、ナイロン 6 織物を用いた。有機金属錯体には、酢酸パラジウム(II)とそれにパラジウム(II)アセチルアセトナートを重量比 1:1 で混合したものをを用いた。繊維への錯体の注入は、 $scCO_2$ を媒体に $120^\circ C$ 、25 MPa で行い、注入後に水素と $120^\circ C$ 、0.5 MPa の条件で接触させ、錯体を金属 Pd へと還元した。布帛表面の金属複合化率と体積抵抗率の関係を図 1 にプロットする。金属を複合化した布帛の体積抵抗率は繊維表面の金属 Pd 濃度の増加に伴い低下し、布帛の導電性は、表面の金属量に相関することを見出した。2 種の Pd 錯体を混合して用いることで、体積抵抗率を未処理布の $>10^{15} \Omega \cdot cm$ (測定不能) から、表面の金属量 9.9 atomic% で $407 \Omega \cdot cm$ まで低下できた。

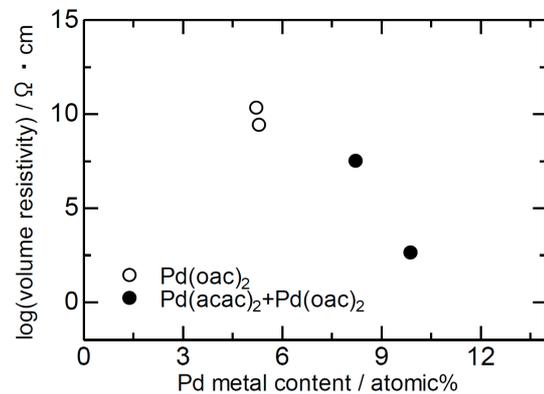


Fig. 1 Relationship between volume resistivity and metalized Pd content on surface of metal composited fabric.

錯体混合物を用いて金属を複合化した布帛の写真を図 2 に示す。布帛は金属複合化処理により、金属光沢のある黒色を呈した。この布帛の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像および、Pd 元素濃度のマッピング像を図 3 に示す。金属を複合化した繊維の表面像および断面像から、繊維表面に nm オーダーの大きさの粒子が堆積した厚み約 200 nm の層状構造が観察された。Pd 元素のマッピング像では、繊維表面近傍に Pd 元素が高濃度に分布した。繊維の表面から内部へ深さ方向の元素分布を測定した結果を図 4 に示す。繊維の最表面に窒素が検出されなかったが、表面から内部にかけて金属 Pd に加えナイロン繊維由来の窒素が検出された。繊維表面の層状構造は繊維に注入された錯体と錯体が分解して析出した金属粒子の堆積層であり、繊維に複合化され一体となっていることが示唆された。繊維に錯体を注入した後、水素に接触させなくても、繊維表面の錯体は約 50% が還元されていた。繊維に錯体を注入する際に錯体が熱還元し、繊維内に析出した金属 Pd の触媒作用により錯体の還元が促進され、繊維表面近傍で

錯体の注入と注入された錯体の還元が繰り返し進められる。その結果、繊維内部から繊維表面にかけて金属微粒子の堆積が行われ、繊維に一体となった金属微粒子の堆積層が形成されたと考えた。繊維への錯体の注入・還元分解を繰り返すことで、繊維表面への金属複合化率を高め $5.4 \Omega \cdot \text{cm}$ まで抵抗率を低下できた。

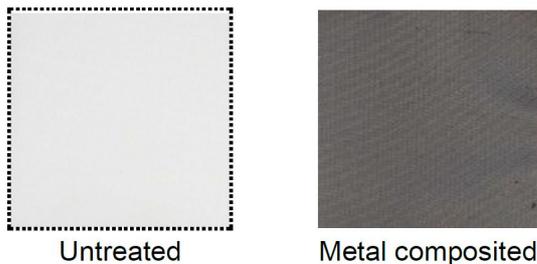


Fig. 2 Photographs of untreated fabric and metal composited fabric.

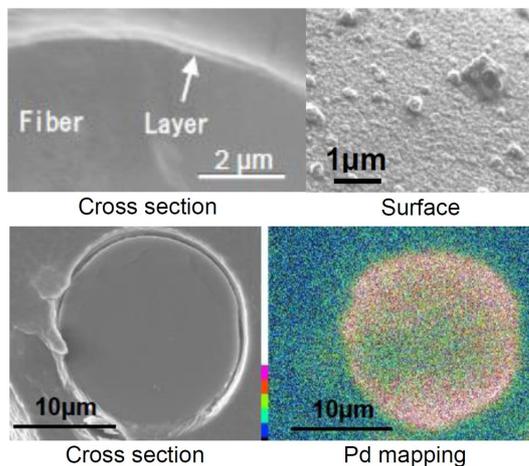


Fig. 3 SEM micrographs and mapping image of Pd concentration in cross section of metal composited fiber.

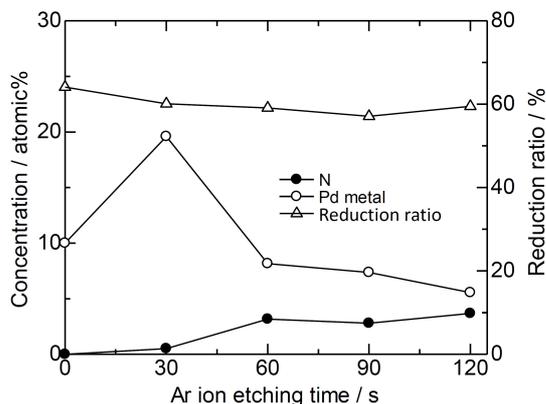


Fig. 4 Atomic concentration of fiber and reduction ratio of metal complex. (XPS surface analysis after Ar ion etching)

図5に金属を複合化したナイロン6布帛の摩擦試験結果を銅めっき繊維と比較した。布帛の摩擦耐久性は、JIS L 0849 に従い II 型

試験機により評価した。銅めっき繊維の体積抵抗率は、摩擦前に $1.3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であったものが、綿布により 1000 往復摩擦した後は $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーまで高くなった。一方で、金属を複合化した繊維は摩擦後も $10 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーと導電性を保った。金属を複合化した繊維は摩擦後、表面層の摩耗が見られたが、導電性の低下を抑制できた。scCO₂を媒体に繊維に金属微粒子を堆積させ、繊維と一体となった金属堆積層を形成することで、摩擦に対して耐久性のある導電性繊維を調製できた。

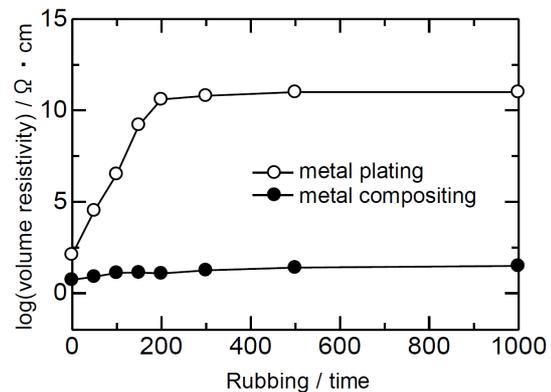


Fig.5 Change in volume resistivity with increasing rubbing times of metal composited fabric and copper metal plated fabric.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

- 1) Characterization of copper-plated conductive fibers after pretreatment with supercritical carbon dioxide and surface modification using Lyocell fiber, H. Cho, I. Tabata, K. Hisada, K. Hirogaki, T. Hori, *Textile Research Journal*, 査読有, **83**, p.780-793 (2013).
- 2) Improving Adhesion between Fiber and Coating Material, H. Cho, I. Tabata, K. Hisada, K. Hirogaki, T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, 査読有, **68**, p.79-87 (2012).
- 3) 超臨界二酸化炭素を用いた金属複合化導電性繊維の創出, 廣垣和正, *繊維学会誌(繊維と工業)*, 査読無, **68**, p.304-306 (2012).
- 4) The effectiveness of thermal treatment for development of conductive metalized aramid fiber using supercritical fluid carbon

dioxide - Fiber-metal adhesive strength improvement -, N. Martinez, K. Hisada, I. Tabata, K. Hirogaki, S. Yonezawa, T. Hori, *The Journal of Supercritical Fluids*, 査読有, **56**, p.322-329 (2011).

- 5) Increased Peel Strength of Copper Plating Using Supercritical Fluid Methods for Epoxy Printed Circuit Boards, H. Ohnuki, S. Sumi, S. Takaku, K. Hirogaki, T. Hori, *Sen'i Gakkaishi*, 査読有, **67**, p.240-244 (2011).
- 6) 超臨界二酸化炭素による金属錯体注入と銅めっき密着性評価 - 液晶ポリマープリント基板 -, 大貫秀文, 高久真治, 廣垣和正, 堀 照夫, 角 真司, *繊維学会誌*, 査読有, **67**, p.245-251 (2011).

〔学会発表〕(計 11 件)

- 1) 廣垣和正, 先進的な繊維材料の加工技術に関する研究 ~ 超臨界流体、電子線、構造色の繊維加工への応用 ~, 日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第 120 委員会 第 146 回合同分科会, 2014 年 6 月 21 日, ドーンセンター, 大阪.
- 2) Kazumasa Hirogaki, Yasunobu Tsunekawa, Isao Tabata, Kenji Hisada, Teruo Hori, Preparation of Electro-conductive fiber by Impregnation and Reduction of Metal Complex under Supercritical Carbon Dioxide Medium, 2nd International Symposium on Supercritical Fluid in Fiber and Textile Science 2013, 2013 年 9 月 6 日, 豊田工業大学, 名古屋.
- 3) 廣垣和正, 恒川泰伸, 玉腰勇太, 田畑功, 久田研次, 堀 照夫, 超臨界二酸化炭素を用いたナイロン6繊維への金属錯体の注入と還元分解, 平成 25 年度繊維学会年次大会, 2013 年 6 月 13 日, タワーホール船堀, 東京.
- 4) Kazumasa Hirogaki, Yasunobu Tsunekawa, Isao Tabata, Kenji Hisada, Teruo Hori, Preparation of Electro-conductive Fiber by Metal Composition Using Supercritical Carbon Dioxide, XXIII International federation of association of textile chemists and colorists International Congress, 2013 年 6 月 8, 9 日, Danubius Health Spa Resort Margitsziget, Budapest, Hungary.
- 5) 恒川泰伸, 玉腰勇太, 田畑 功, 廣垣和正, 久田研次, 堀 照夫, 超臨界二酸化炭素を媒体とした金属複合化導電性繊維の調製, 第 51 回染色化学討論会発表, 2012 年 9 月 25 日, 福井大学, 福井.
- 6) 廣垣和正, 超臨界二酸化炭素を用いた繊維への金属複合化による導電性付与, 繊維学会超臨界流体研究委員会第 19 会研究会, 2012 年 8 月 10 日, 国際奈良学セミナーハウス, 奈良.
- 7) 廣垣和正, 恒川泰伸, 鷲野将太郎, 田畑功, 久田研次, 堀 照夫, 超臨界二酸化炭素を用いた繊維への金属複合化による導電性付与, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 2012 年 6 月 8 日, タワーホール船堀, 東京.
- 8) 廣垣和正, 恒川泰伸, 鷲野将太郎, 田畑功, 久田研次, 堀 照夫, 超臨界二酸化炭素を用いた金属複合化による導電性繊維の調製, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜, 神奈川.
- 9) 廣垣和正, 次世代繊維加工技術開発への取り組み, 平成 23 年度日本繊維機械学会北陸支部総会・講演会, 2011 年 7 月 21 日, 福井大学アカデミーホール, 福井.
- 10) 恒川泰伸, 田畑 功, 廣垣和正, 久田研次, 堀 照夫, 超臨界二酸化炭素を用いた金属複合化による導電性繊維の調製, 平成 23 年度繊維学会年次大会, 2011 年 6 月 8 日, タワーホール船堀, 東京.
- 11) 稲垣貴之, 田畑 功, 廣垣和正, 久田研次, 堀 照夫, 超臨界二酸化炭素を用いた各種繊維のめっき, 平成 23 年度繊維学会年次大会, 2011 年 6 月 8 日, タワーホール船堀, 東京.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣垣 和正 (HIROGAKI KAZUMASA)
福井大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 00512740