

平成 29 年 5 月 3 日現在

機関番号：31103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420029

研究課題名(和文) 移動電界を利用した一方向分散CNT/エポキシ樹脂薄板の試作および電気的特性評価

研究課題名(英文) Alignment of Carbon Nanotubes in Ultraviolet Curing Resin with Traveling Electric Field Application and Electric Property Evaluation of the Composites

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究成果の概要(和文)：当該研究では、未硬化樹脂中のカーボンナノファイバ(CNF)やカーボンナノチューブ(CNT)に移動電界を印加してCNFやCNTを一方向に配列した。初期の研究では2種類の長さを持つ櫛二つが向かい合った電極を用い、その間に配した懸濁液中のCNFを一方向に配列した。また、懸濁物をカバーガラスにコートし、その下に直線状の電極群を置いた。電極群に六相の矩形電圧を印加して、懸濁液中に移動電界を生じさせた。樹脂を硬化させたのち、複合材薄膜の電気抵抗率を測定した。作製時に電界を印加しない状態では絶縁とみなせる含有率であっても、移動電界を印加することにより、ある程度の導通は認められた。

研究成果の概要(英文)：In these studies, dispersed carbon nanofibers(CNFs) and carbon nanotubes (CNTs) in an uncured resin have been aligned by applying traveling electric field in a multiple electrode. In the primary study, two ctenoid-shape electrodes were symmetrically located. The CNFs in the long and narrow space between the ctenoid-shape electrodes were aligned to the longitudinal direction of the space. The applied voltages were successively and cyclically switched to the longitudinal direction. In the following studies, the CNTs and resin suspension coated on a cover glass, and rectangular and six-phase voltages were applied to the multiple-electrode under the cover glass. The CNTs in uncured ultraviolet ray curing resin suspension were aligned in the whole area. After the rotation ceased, UV rays were irradiated to the suspension for resin curing. The electrical resistivities of the composites were measured in parallel and vertical directions to the aligned carbon nanotubes.

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 一方向配列 複合材料 電界印加 電気伝導率

1. 研究開始当初の背景

(1) カーボンナノチューブを一方向に配列させる手法の世界的動向

力学的，熱的，電気的特性に優れ化学的に安定なカーボンナノチューブ（CNT）やカーボンナノファイバ（CNF）を樹脂などで固めて複合材とすると，複合材内部での方向分布がその特性に大きく影響する．とくに，CNT や CNF を一方向に配列することにより配列方向の特性が向上するため，様々な一方向配列方法の検討がなされている．一般的には，CNT と樹脂などとの懸濁物にせん断力を加えて配列方向を一方向に揃えることが多い．一方向に配列した CNT の周りに樹脂を浸潤させる方法や，磁界や電界を未硬化の懸濁物に印加して CNT の方向を一方向に配列する方法も研究されている．

(2) 一般的な電界印加によるカーボンナノチューブの一方向配列 電界印加による CNT や CNF の方向制御の利点をまとめると以下のとおりである．

- ① 成形時の複雑な懸濁物の流れを考慮する必要がなく，一定の方向に配列できる．
- ② 大きなせん断力を受ける流れの中に置かれないので，CNT や CNF が損傷を受けにくい．
- ③ 電界印加は比較的安価な装置で行うことができる．

電界印加による CNT や CNF の方向制御の研究では，1 組の電極の間に CNT や CNF と樹脂との懸濁物を置き，電極の片方を接地して，もう片方に周波数が数十 Hz～数百 kHz の交流電圧を印加する．電極の間で電界の強さは時々刻々変化するが，その方向は一定または 180°入れ替わるのみである．電界によって生じる力のモーメントが十分大きければ，懸濁物中にある高い電気伝導性を持つ CNT や

CNF は系全体のエネルギーレベルを最小にする方向，すなわち電界の方向に配列する．CNT や CNF を一方向に配列した複合材作製後に測定されるのは，縦弾性係数，電気伝導率，熱伝導率がほとんどであるが，硬さ，耐摩耗性，ガラス転位点，水素透過性，圧電抵抗感度についても検討がなされている．つまり，これら様々な特性の改善が期待されるといえる．

2. 研究の目的

(1) 電界印加による手法の問題点の解決

電界印加による配列方法に注目すると，一組の電極の間に CNT と未硬化樹脂との懸濁物を置き，電極に交流電圧を印加して，CNT を電界の方向に配列させる場合が多い．この場合，複合材の大きさは電極の間隔で決定される．この制限を初めて外したのが末廣で，何本ものワイヤ状電極を平行に配置して，その上に薄いガラス板を置き，さらにその上に CNT と未硬化エポキシ樹脂の懸濁物を滴下して，大きな一方向材フィルムの作製を試みている．電極付近で CNT の配列方向が一方向から大きく外れてしまう問題を，電極をそれと垂直な方向に振動させることにより解決している．しかし，物理的に電極を振動させることは内部で CNT が一方向に配列した樹脂薄膜の工業化に向けて限界を持つ．

当該研究では，申請者が提案している大きさや方向が周期的に変化する電界下にある高い電気伝導性を有する直線状の物体の配列方向の予想モデルを用いて，多重電極の形状と電圧印加スケジュールを設計した．さらに，実際に多重電極を製作し，移動電界印加により懸濁物中の CNT を一方向に配列させた．

(2) 電気的特性の向上 電気伝導性と透光性を兼ね備えた皮膜が注目されている．CNT

を導電材として使用するとき、CNT と樹脂の懸濁物を薄く引き伸ばし皮膜を作製する方法が一般的である。この場合、CNT 同士が接触して電気伝導のためのネットワークを形成するためには、CNT の含有率がある程度高くないといけない。

当該研究では、CNT を一方向に配列して、効率的に電気伝導のためのネットワークを形成させることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 多重電極の形状や電圧印加スケジュールの設計 実験に先立って、多重電極の形状と電圧印加スケジュールを設計した。2次元有限要素法を用いて電圧印加の各ステップにおける空間での静電界を求め、求めた静電界を申請者が提案しているモデルに代入し、移動電界下における CNT の配列方向と CNT に作用するモーメントの最大値を求めた。多重電極の形状や電圧印加スケジュールを様々に変化させ、形状やスケジュールを決定した。

(2) 二つの楕形電極を対称に配置した多重電極の間の細長い空間での懸濁物中の CNT の空間の長手方向への一方向配列 図 1 に実験に使用した多重電極の写真を示した。また、表 1 に各電極対への電圧印加スケジュールを示した。間隔が 1.25mm の電極対に 0V/100V の電圧を、間隔が 0.5mm の電極対に 0V/50V、の電圧を印加した。これを次々に切り替えていき注目領域に移動電界を印加した。ただし、各ステップの間にすべての電極の電圧が 0V となる時間が存在する。

(3) カバーグラフに塗布した懸濁物全領域における CNT の一方向配列 図 2 に多重電極、懸濁物および電圧印加のための装置の構成の模式図を示す。多重電極のベース材はガ

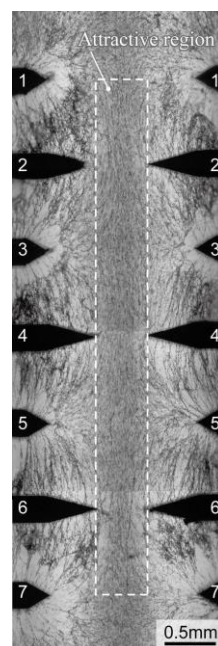


図 1 楕形多重電極と一方向に配列した CNF

表 1 電圧印加スケジュール

Electrode	Step 1	Step 2	Step 3
1-1'	100	0	0
2-2'	50	50	0
3-3'	0	100	0
4-4'	0	50	50
5-5'	0	0	100
6-6'	50	0	50
7-7'	100	0	0

Unit:V

ラスで、その上に幅 0.2mm の細長い電極 24 本が 1.2mm の間隔で平行に並んでいる。この多重電極の上に厚さ 18 μ m のポリエチレンフィルムを敷いた。さらにその上に懸濁物を塗布したカバーガラスを置いた。端から 6 本の電極に注目すると、印加する電圧は(+300V/ +300V/ -300V/ -300V/ -300V) \rightarrow (-300V/+300V/ +300V/ +300V/ -300V/ -300V) \rightarrow (-300V/-300V/+300V/+300V/+300V/-300V) ... のように 6 段階のステップの後に最初の状態に戻り、同様なことを繰り返す。このようにして懸濁物に移動電界を印加した。複合材作

製後、光学顕微鏡を使用して複合材中の CNT の配列の観察を行うとともに、電界の移動方向および電界の移動方向と垂直な方向について電気抵抗を測定した。

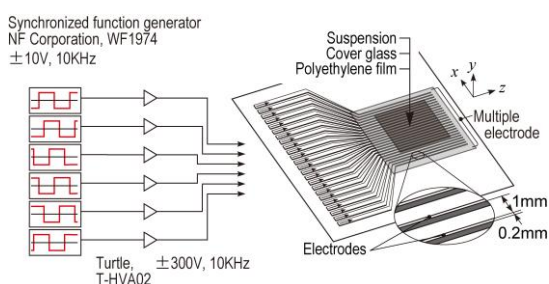


図2 移動電界印加装置の概略

4. 研究成果

(1) 二つの楕形電極を対称に配置した多重電極の間の細長い空間での懸濁物中の CNT の空間の長手方向への一方向配列 二つの楕形電極を対称に配置した多重電極の間の細長い空間に移動電界を印加し、未硬化樹脂との懸濁物中の CNT を空間の長手方向に一方向に配列した。実験に先立って、目的達成のための多重電極の形状と電圧印加スケジュールを設計した。得られた主な知見は以下のとおりである。

- ① 適正な電極の配置および電圧印加スケジュールを選択することにより、実験的に懸濁物中の CNT を注目領域の長手方向に配列できた。
- ② 印加電圧を変化させたときの CNT の配列の予測結果は、印加電圧を変化させた実験結果の傾向をよく説明した。
- ③ 多重電極における電極対の距離を変化させたときの影響について検討した。②の結果も合わせて考えると、今回実験を行

った一つの条件が最良といえた。しかし、CNT を注目領域の長手方向に完全に一方向に配列できてはならず、電極の配置や電圧印加スケジュールにはさらなる検討が必要であることが指摘された。

- ④ 今回実験を行った電圧印加の各ステップでの注目領域における電気力線と電界の絶対値を示した。電界の絶対値の値が大きく電気力線が注目する領域の長手方向となる領域が次々に移動して、注目領域全体で長手方向に CNT が配列すると説明された。

(2) カバーグラフに塗布した懸濁物全領域における CNT の一方向配列

この研究を受けて、内部で CNT が一方向に配列した樹脂薄膜の作製に着手した。当該研究では、図2に示したように細長い24本の電極を平行に置いた多重電極を使用して、その多重電極の上にカバーガラスを置き、さらにその上に CNT と紫外線硬化性樹脂の懸濁物を滴下した。懸濁物に移動電界を印加し、懸濁物中の CNT を一方向に配列させることを試みた。得られた主な知見は以下のとおりである。

- ⑤ 本研究で用いた移動電界を懸濁物に印可する方法により、電極の位置の影響を受けずに CNT を一方向に配列することができることを実験的に示した。図3のように、電極をまたいで CNT が一方向に配列することを実証した。
- ⑥ 電圧が 0V の電極と所定電圧を印加した電極の間の懸濁物中の電界の等高線と電気力線を提示し、CNT の回転と整列は主としてこの状態のときに生じ、この状態が懸濁物全体に切り替わっていき、懸濁物の全域にわたって CNT が一方向に配列することを示した。

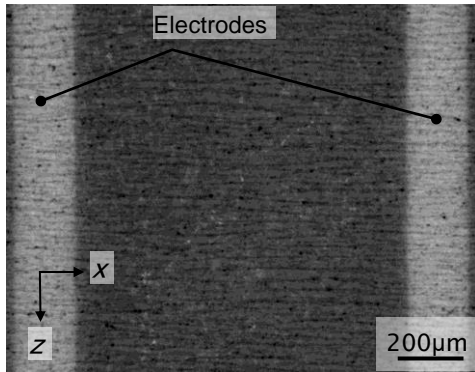


図3 電極をまたいで一方向に配列したCNT

- ⑦ 一組の電極の本数が増加すると、CNTはより一方向に配列するが、CNTに作用するモーメントはピークをとった後に減少に転じることを示した。
- ⑧ 懸濁物を厚くしていくと、CNTは一方向の配列から外れていき、またCNTに作用するモーメントも減少していくことをシミュレーションにより示した。

(3) 移動電界を印加したカーボンナノチューブ/紫外線硬化性樹脂複合材の電気的特性次に当該研究の主目的である電気的特性にも着目して研究を進めた。カバーガラスの上に厚さ50μm程度のCNTと紫外線硬化性樹脂の懸濁物をコートし、移動電界を印加して、コート面全体で懸濁物中のCNTを一方向に配列することを試みた。その後、紫外線を照射し樹脂を硬化させて複合材を作製し、複合材のCNT配列方向および配列と垂直方向の電気抵抗率を測定した。得られた主な知見は以下のとおりである。

- ⑨ CNTの重量含有率が0.1wt%のとき、CNTはコート面全体で一方向に配列したが、重量含有率の増加とともに移動電界印加以前にCNTの束が生じ、0.1wt%のときほどは一方向に配列させることはできな

った。

- ⑩ ⑨で述べたようにCNTの分散性が芳しくないこともあって得られた電気抵抗率は他の研究者によって作製されたCNT/樹脂複合材の電気抵抗率に劣った。しかし、懸濁物に移動電界を印加することによってCNTを広範囲で整列可能であり、CNTが低含有率で電気伝導性を有する大規模な複合材作製の可能性を示した。測定された結果を図4に示した。

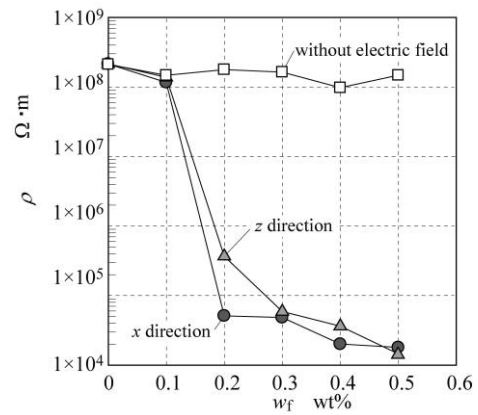


図4 CNTの重量含有率 wf が電気抵抗率 ρ に与える影響

- ⑪ シミュレーションより、本研究の実験条件におけるCNT配列の蛇行の小ささは未硬化樹脂の比誘電率の高さも一因であることを示した。
- ⑫ 電界を印加するための電極幅の増加にともなうCNTの配列方向の蛇行の拡大はそれほど大きくないことと、実験を行ったシステムにおいて多重電極での個々の電極幅は実験に使用した電極幅が適当であることをシミュレーションで示した。

以上のように、移動電界を利用して大形の

一方向分散 CNT/エポキシ樹脂薄板の試作, 作製した薄膜の電気的特性評価を評価した. 移動電界の利用に関しては, 図 3 のように, 電極をまたいで CNT が一方向に配列することを実証した. この方法により, 原理的に無限に大きな一方向分散 CNT/エポキシ樹脂薄板が作製できることを実証した. ただし, ⑩で記したように, 期待したほどには複合材薄膜の電気抵抗率は下がらなかった. 今後は分散性の向上などを行い, 実用化に向けて取り組んでいきたいと考えている.

5. 主な発表論文等

「雑誌論文」(計 3 件)

- ① 鈴木 寛, 移動電界を印加したカーボンナノチューブ/紫外線硬化性樹脂複合材の電気的特性とカーボンナノチューブの配列シミュレーション, 材料, 査読有, 66 巻, 2017, 232-237
- ② 鈴木 寛, 多重電極上に置いた紫外線硬化性樹脂ベース懸濁物中の CNT の多相電圧印加による一方向配列, 材料, 査読有, 64 巻, 2015, 822-828
- ③ 鈴木 寛, 久我 晃司, 移動電界を利用した未硬化樹脂中のカーボンナノファイバの一方向配列に関する研究, 材料システム, 査読有, 32 巻, 2014, 19-27

「学会発表」(計 6 件)

- ① 鈴木 寛, 移動電界を印加したカーボンナノチューブ/紫外線硬化性樹脂複合材の電気的特性, 日本機械学会 M&M2016 カンファレンス, OS12-11, 2016 年 10 月 10 日, 神戸市
- ② 鈴木 寛, 回転形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, 日本機械学会東北支部第

52 期秋季講演会講演論文集, 2016 年 9 月 17 日, 秋田市

- ③ 鈴木 寛, 移動電界印加により作製した一方向カーボンナノチューブ/紫外線硬化性樹脂複合材薄膜に関する研究, 日本機械学会 M&M2015 カンファレンス, GS0401-152, 2015 年 11 月 22 日, 横浜市
- ④ 佐々木優介, 三浦 進, 鈴木 寛, 移動電界を利用した CNT/樹脂薄膜中の CNT の一方向配列, 日本機械学会東北学生会第 45 回学生員卒業研究発表講演会前刷集, 2015 年 3 月 10 日, 八戸市
- ⑤ 鈴木 寛, 多重電極上に置いた未硬化懸濁物中の CNT の多相電圧印加による一方向配列に関する研究, 日本機械学会 M&M2014 カンファレンス, OS1510, 2014 年 7 月 21 日, 福島市
- ⑥ 鈴木 寛, 久我晃司, 未硬化樹脂中のカーボンナノファイバの多重電極間長手方向への一方向配列に関する研究, 日本機械学会 M&M2013 カンファレンス, GS02, 2013 年 10 月 13 日, 岐阜市

「招待講演」(計 1 件)

- ① 鈴木 寛, カーボンナノチューブの配列制御, 日本材料学会東北支部主催材料フォーラム講演会招待講演, 2015 年 3 月 16 日, 弘前市

「図書計 1 件」

- ① 鈴木 寛他, S&T 出版, フィラーの配向制御技術, 2013, 80-92

6. 研究組織

(1) 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