

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560694

研究課題名（和文）強磁性体担持ナノファイバーベース高電磁波遮蔽材料の開発に関する研究

研究課題名（英文）Development of ferromagnetic-bearing nanofiber based high electromagnetic shielding materials

研究代表者

倪 慶清 (NI QING-QING)

信州大学・繊維学部・教授

研究者番号：00252544

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブの優れた導電性を生かし、電子機器、高機密建築空間などの分野で応用できる新規電磁波遮蔽機能性材料の開発を行った。優れた導電性のカーボンナノチューブ（CNT）と強磁性体粒子コバルトフェライト（ CoFe_2O_4 ）との複合化により高い電磁波遮蔽効果を発現できるナノファイバーを作成した。また、これらの材料の電磁気的特性、力学的性能等を明らかにするとともに、電磁波遮蔽メカニズムの一端も明らかにした。開発された材料は、多機能性ナノ複合材料の応用技術の発展に貢献するものであると期待される。

研究成果の概要（英文）：To obtain high performance of electromagnetic shielding materials, the polymer and carbon nanotube (CNT) nanocomposites combining with additional ferromagnetic particles were developed and their performance and characterization were investigated.

For the developed materials, the high Shielding effective (SE) achieved was close to 35 dB for CNT/SMP composites. Nanocomposite fibers containing CNT and cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles were fabricated by electrospinning. The nanofibers exhibited effective SE. The mechanism of SE is investigated and will provide hints for innovative electromagnetic material design. All these results showed the developed materials can be expected for wide uses in industry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
2012 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：新機能材料，磁性粒子，電磁波遮蔽，カーボンナノチューブ，ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

IT 技術の進歩とともに、高周波数による高速通信は益々重要視される。そのため電子機器による電波干渉や人体への影響がより大

きくなり無視できない。これらの電子機器に対して電磁波遮断（EMI, Electromagnetic Interference）対策が要求され、電子機器自らの発生する電磁波は規格値以下であること

及び電子機器は外来からの電磁波を規格値以上に受信しないことが義務付けられている。これは当該電子機器が周囲の電子機器性能に影響を与えないこと、逆に周囲の電子機器から当該電子機器性能に影響を受けないことを規制するためである。電子機器におけるマイクロ波からミリ波までの様々の電磁波を遮蔽するには電磁波遮蔽材料を用いることは有効である。しかし、現在までの電磁波遮蔽材料は主に金属材料から構成され、省エネと軽量化が要求される今日、金属材料の代わりに新規電磁波遮蔽材料の開発が急務となっている。

2. 研究の目的

近年、ナノ新素材としてカーボンナノチューブは超優れる導電性や軽量性及び力学的特性を有していることが知られており、各分野への応用研究が行われている。そこで、本研究では、カーボンナノチューブの優れた導電性を生かし、電子機器、高機密建築空間などの分野で応用できる新規電磁波遮蔽機能性材料の開発を行う。電磁波遮蔽層は、優れた導電性のカーボンナノチューブ (CNT) を利用し、強磁性体粒子との複合化により高い電磁波遮蔽効果を発現できるナノファイバーから構成される。力学強化層は材料の強度など力学的特性を確保するものである。これらの多層構造間電磁波の多重反射や、さらにナノファイバーの配向と含有量の制御により遮蔽効果の大幅な向上を図る。また高い電磁波遮蔽効果のあるナノファイバーの不織布の研究開発を行い、高強度・高機能(高い電磁波遮蔽効果)のナノファイバテキスタイル複合材の創製および工業・医療分野への実用化を図る。同時に、電磁波遮蔽のメカニズムを解明し、複雑構造体における電磁波遮蔽特性の評価法を確立する。

3. 研究の方法

(1) 優れた導電性を持つカーボンナノチューブ (CNT) の表面改質を施し、CNT 単体を分離させ、均一分散体を作製する。また、強磁性体粒子を創成し、CNT との複合効果により、高い電磁波遮蔽効果を発現できるナノファイバーを開発する。

(2) 開発した高い電磁波遮蔽効果のあるナノコンポジットを用いてエレクトロスピンニング法 (LES) より不織布のシート構造体を試作し、新規高強度、高機能な(電磁波遮蔽効果が高い) ナノファイバテキスタイル複合材を創成する。

(3) 電磁波遮蔽のメカニズムを解明し、複雑構造体での電磁波遮蔽評価法を確立する。電磁波遮蔽性能の評価には、図 1 に示す同軸

管法を用いた。測定周波数範囲は 500 MHz ~18 GHz である。

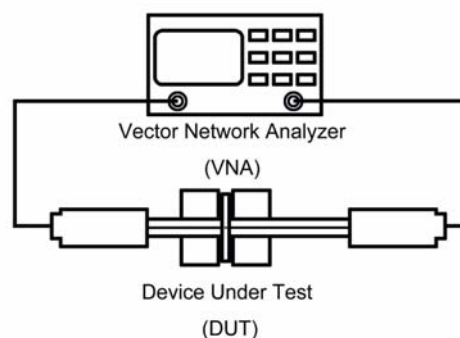


図 1 電磁波遮蔽測定装置の概略図

4. 研究成果

本研究では、カーボンナノチューブ (CNTs) と種々の高分子ポリマーとの複合化、あるいはカーボンナノチューブと磁性無機化合物粒子との複合化により、機能性ナノ複合材料を開発し、これらの材料の様々な特性と機能を系統的かつ丁寧に検討した。得られた主な結果は以下に示す。

(1) CNT/SMP(形状記憶ポリマー) 複合材料を創成した。DMF 溶媒条件下で超音波攪拌を利用して分散性の良い状態にある CNT/SMP 複合材料の作製に成功した。DMA 分析により、得られた材料はバルク材に比べ高い貯蔵弾性率を示す。材料の導電性は CNT 含有率の増加とともに増大し、力学的特性とともに大きく改善された。図 2 に示すように電気特性におけるパーコーレーション値は CNTs の利用により 1 wt%程度であった。

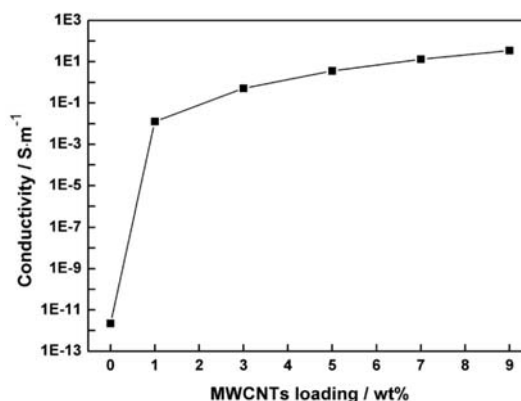


図 2 電気伝導性と CNTs 含有量の関係

また、9 wt%CNT 含有量の CNT/SMP 材では厚さわずか 2mm のもので約 35 dB の電磁波遮蔽性能を有していることが分かり、電磁波シールド材への応用が期待される(図 3)。また、CNTs 未添加のフィルムより電気伝導

度が 10 桁ほど大きいことを見出し、実用化に大いに期待される。

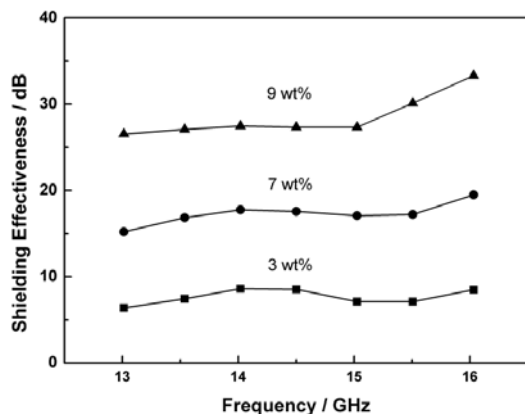


図3 CNT含有率3, 7, 9 wt%のCNT/SMP複合材料の電磁波遮蔽性能 (厚さ2mm)

その上、図4に示す積層構造を設計し、得られた材料における電磁波の反射遮蔽効果を検討し、積層数や周波数に依存することを明確にした。また、図5に示すようにSMP層の挿入により特定周波数における遮蔽効果の大幅増加が見込まれることを見出した。

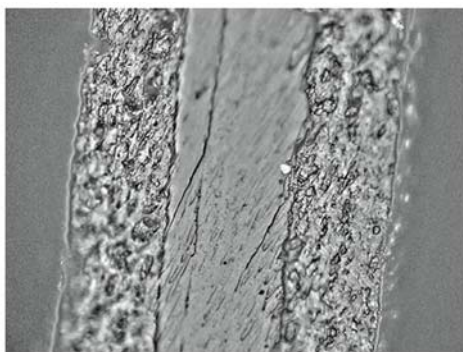


図4 SMP挿入積層構造の電磁波遮蔽材料

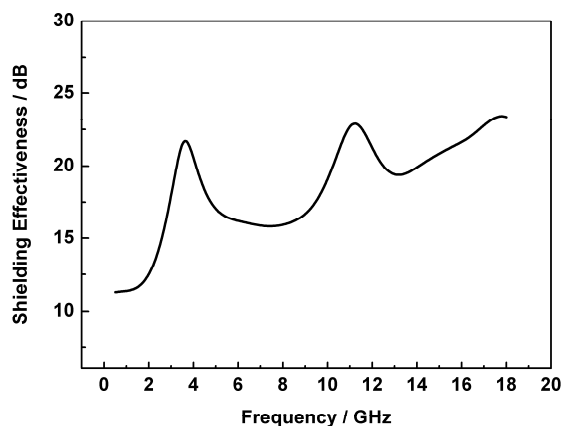


図5 SMP挿入積層構造の電磁波遮蔽特性

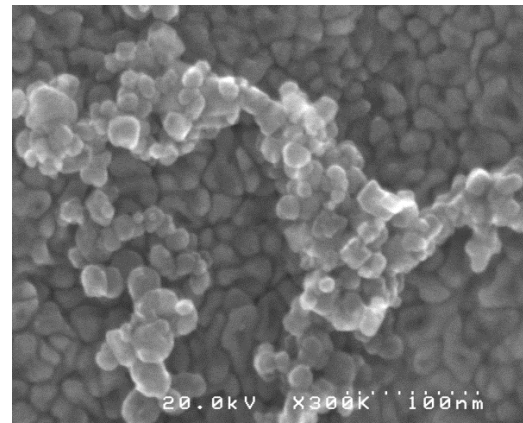


図6 水熱合成法により創成されたCoFe₂O₄ナノ粒子のFESEM写真

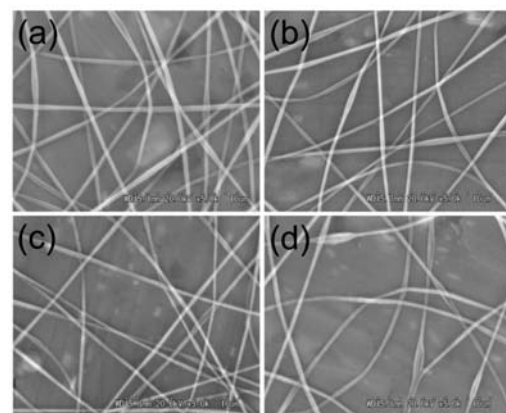


図7 ポリアクリロニトリル (PAN) にCoFe₂O₄ナノ粒子と複合化したナノファイバー, (a) 1 wt%, (b) 4 wt%, (c) 7 wt%, (d) 10 wt%.

(2) コバルトフェライト (CoFe₂O₄) ナノ粒子 (サイズ 10-25nm) を水熱合成法により創成した (図6) . また、エレクトロスピンング法を用い、ポリアクリロニトリル (PAN) とコバルトフェライト粒子の複合化によるナノファイバーの創成に成功した (図7) . CoFe₂O₄含有量 1 wt%, 4 wt%, 7 wt%, 10 wt% の各試料に対して、直径 200-400 nm のナノファイバーを作成できたことがわかり、CoFe₂O₄ の存在は XRD 分析により確認された。

さらにCNTs及びコバルトフェライトをもとに含有したナノファイバーの作成にも成功した。同材料は電磁波遮蔽特性及び磁性特性を有していることを明らかにし、コバルトフェライト含有量が調整可能であることから、ナノファイバーの性能をコントロールすることができた。その上無機化合物粒子による寄与を明らかにし、ナノハイブリッドファイバーによる不織布を開発した。図8に含有

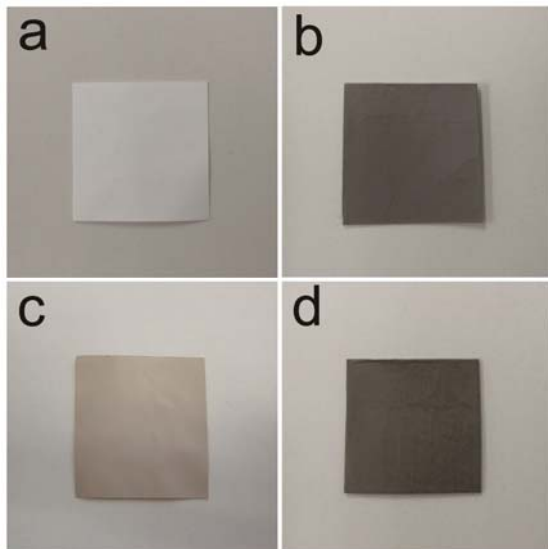


図8 ナノハイブリッドファイバー不織布, (a) PAN; (b) PAN/5CNT; (c) PAN/10CoFe₂O₄; (d) PAN/5CNT-10CoFe₂O₄.

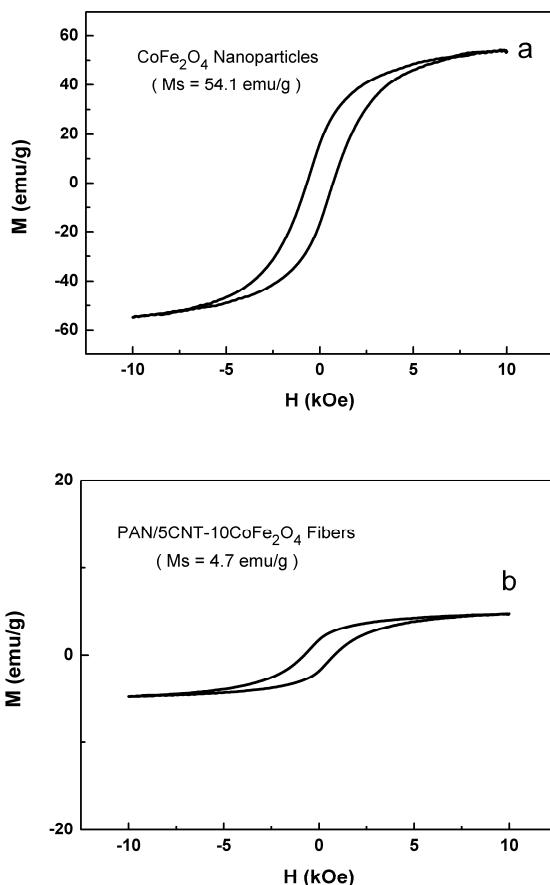


図9 磁性飽和特性, (a) CoFe₂O₄ ナノ粒子, (b) PAN/5CNT-10CoFe₂O₄ ナノファイバー不織布

量異なる4種類の不織布を示している。また、図9に磁性飽和特性を示す。これらの図から、均一なシート材が作成されていることがわかる。また磁性飽和曲線から、ナノファイバーの磁性特性は、ナノ磁性粒子の寄与によることがわかり、高性能の磁性粒子およびシート材が得られた。また、創成した CoFe₂O₄ ナノ粒子の Ms の測定値は 54.1 emu/g であるが、計算値は Ms = 54 emu/g であり、よい一致を示した。

(3) 電磁波遮蔽メカニズムの検討を行った。作製された各材料における電磁波遮蔽効果に対して表面反射、材料内部での吸収及び層間界面における多重反射によるそれぞれの寄与を検討し、理論解析による検討も行った。電磁波遮蔽効果 SE は入力波と出力波の強さで定義されている。

$$SE = 10 \log(P_i / P_o) = 20 \log(E_i / E_o) \quad (1)$$

遮蔽材料における SE は、反射、吸収および多重反射（それぞれを SE_R , SE_A , SE_{MR} と記す）によるものである。そこで、それぞれの寄与度を評価することができれば、最適な電磁波遮蔽材料設計ができる。

$$SE = SE_R + SE_A + SE_{MR} \quad (2)$$

ここで、各成分はそれぞれを以下の式で表している。k は試料と空気のインピーダンス比；t は試料厚さ；δ は表皮厚さ、α は減衰係数である。また $\gamma = \alpha + j\beta$ であり、β は位相係数である。

$$SE_R = 20 \log \frac{|k + 1|^2}{4|k|} \quad (3)$$

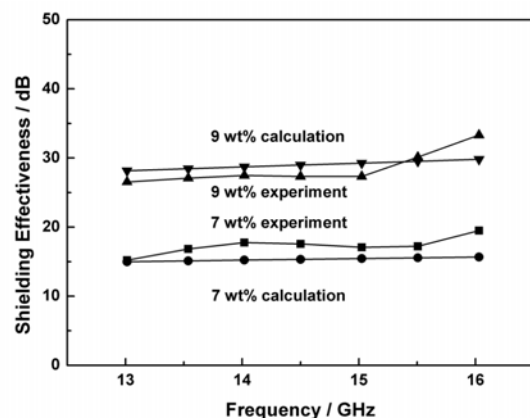


図10 CNT/SMP 複合材料 (CNT 含有率 7, 9 wt%, 厚さ 2 mm) における電磁波遮蔽特性の予測値と実験値の比較。

$$SE_A = 8.686 \frac{t}{\delta} \quad (4)$$

$$SE_{MR} = 20 \log \left| 1 - \frac{(k-1)^2}{(k+1)^2} e^{-2\gamma} \right| \quad (5)$$

図 10 に各成分の寄与度を明確にし、予測結果と実測値の比較を示す。良い一致を見出した。

最後に、本研究で得られた成果は、新規電磁波遮蔽材料の開発に寄与するものであり、機能性ナノ複合材料の応用技術の発展に貢献するものであると期待される。

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 3 件)

- ① Xudong Jin, Qing-Qing Ni, Yaqin Fu, Li Zhang, Toshiaki Natsuki, Electrospun Nano-composite Polyacrylonitrile Fibers Containing Carbon Nanotubes and Cobalt Ferrite, Polymer Composites, Vol. 33, 317-323, 2012. 査読有
[http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1548-0569/issues?year=2012](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1548-0569/issues?year=2012)
- ② Xudong Jin, Qing-Qing Ni, Yaqin Fu, Li Zhang, Toshiaki Natsuki, Journal of the Society of Fiber Science and Technology, Japan (Sen' i Gakkaishi), Vol. 68, 112-117, 2012. 査読有
https://www.jstage.jst.go.jp/browse/fiber/68/5/_contents/-char/ja/
- ③ Xudong Jin, Qing-Qing Ni, and Toshiaki Natsuki, Composites of Multi-walled Carbon Nanotubes and Shape Memory Polyurethane for Electromagnetic Interference Shielding, Journal of composite materials, Vol. 45, 2547-2554, 2011. 査読有
<http://jcm.sagepub.com/content/45/24.toc>

[学会発表] (計 8 件)

- ① Qing-Qing Ni, Electromagnetic Shielding Behavior of CFRP Hybrid Structure, Ninth Joint Canada-Japan Workshop on Composites (Invited lecture), 2012. 7. 31, 京都
- ② Yaofeng ZHU, Li ZHANG, Toshiaki NATSUKI and Qing-Qing NI, Synthesis and Microwave Absorption Properties of

BaTiO₃ Nanotubes, 第 3 回日本複合材料合同会議, 2012. 3. 9, 京都

- ③ 柏木 広大, 夏木 俊明, 倪慶清, CFRP/Cu メッシュ複合材料における電磁波遮蔽挙動, 第 3 回日本複合材料合同会議, 2012. 3. 9, 京都
- ④ Xu-Dong Jin, Qing-Qing Ni, Toshiaki Natsuki, The Effect of Layered Structure of MWCNT/SMP Composites on Electromagnetic Shielding, The Seventh Asian-Australasian Conference on Composite Materials, 2010. 11. 16, Taiwan.
- ⑤ Li Zhang, Qing-Qing Ni, Y. Hashimoto, Fabrication and Application of Carbon Nanotube/magnetic Composites, The Second International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, 2010. 10. 22, Hangzhou, China.
- ⑥ Qing-Qing Ni, Li Zhang (Invited lecture), Shape memory effect and actuator property of polymer based Nanocomposites, The Second International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, 2010. 10. 21, Hangzhou, China.
- ⑦ Li Zhang, Yoshio Hashimoto, Qing-Qing Ni, Electromagnetic Interference Shielding of Multi-walled Carbon Nanotubes Filled Polyurethane Composites, The Ninth China-Japan Joint Conference on Composite Materials, 2010. 9. 7, Inner-Mongolia, China.
- ⑧ Xu-Dong Jin, Qing-Qing Ni, Preparation of Polyurethane Nanocomposites for Use as Electromagnetic Interference Shielding Materials, International Conference of Future Textile, 2010. 7. 16, Ueda, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

倪慶清 (NI QING-QING)
信州大学・繊維学部・教授
研究者番号：00252544

(2) 研究分担者

夏木 俊明 (NATSUKI TOSHIAKI)
信州大学・繊維学部・准教授
研究者番号：10432171

(3) 連携研究者

なし