

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：87402

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15158

研究課題名（和文）導電性セルロースナノファイバーを遮熱中間膜に用いた遮光硝子の設計と省エネルギー化

研究課題名（英文）Design of light-shielding glass using conductive cellulose nanofiber as heat-shielding interlayer film and their energy saving properties

研究代表者

堀川 真希（Horikawa, Maki）

熊本県産業技術センター（ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室）・その他部局等・研究参事

研究者番号：50588465

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではPEDOT/s-CNFを熱線吸収材として、遮熱ガラスの中間層に用いた。pHを変えてEDOTの重合を行い、pHが低い程、導電性が向上することを確認した。PEDOT/s-CNF薄膜は、UV-vis領域（380-700 nm）では吸収率は変わらなかったが、NIR領域（700-2000 nm）では導電性の向上に伴い吸収率が増加した。PEDOT/s-CNFの遮熱ガラスを用いて、擬似太陽光照射を行なったところ、PEDOT/s-CNFは温度上昇を抑制して、優れた断熱効果を有することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既存の遮熱ガラスはレアメタルが使われているが、本研究の遮熱ガラスはレアメタルを使わずに、天然由来のセルロースナノファイバーを原料として開発された。開発した遮熱材は高透明かつ高熱線吸収性を併せもっており、これら特性を活かして遮熱ガラスを作製することができた。擬似太陽光による照射試験では、PEDOT/s-CNF遮熱ガラスによる温度抑制効果も確認され、今後はZEH住宅等への導入も期待されることから、社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, PEDOT / s-CNF was used as a NIR absorbing materials for the intermediate layer of heat shield glass. We polymerized the EDOT at various pH values. The electrical conductivity of the PEDOT significantly increased with decreasing pH during polymerization. Although all of the PEDOT/s-CNF thin films showed almost the same optical absorption in the UV-vis region (380-700 nm), their optical adsorption in the NIR region (700-2000 nm) increased with increasing electrical conductivity. PEDOT/s-CNF was used as intermediate layer of heat shield glass for the sealed box and was irradiated with NIR and IR light. The PEDOT/s-CNF thin film suppressed the temperature increase, demonstrating good thermal insulation.

研究分野：高分子材料

キーワード：セルロース PEDOT 遮熱ガラス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自動車や建物の窓などの開口部に用いられる合わせガラスには、強度と遮熱性が求められる。太陽光線のうち、約4割は赤外線以上の波長領域の光であり、熱的効果が高いため、熱線と呼ばれている。赤外線(熱線)を効果的に遮断するために、錫ドープ酸化インジウム粒子(ITO粒子)などの遮熱粒子を樹脂に加えた合わせガラス用中間膜の開発が行われている。熱線遮蔽性を高めるために、無機微粒子の添加量を増やして日射透過率を下けると、可視透過率が低くなり、逆に外光を取り入れるため可視光透過率を高くすると、日射透過率が上昇し、熱線遮蔽性が低下するという問題があった。また、レアメタルを使わなければいけないという問題もあった。一方、ポリアニリン、ポリチオフェン等の導電性高分子は、高い透明性を保ちながら赤外線を吸収する特性を有し、導電性が高いほど赤外線遮蔽性は向上することが知られている。高導電性高分子の導電率が高い程、分子の π 共役系が拡大しており、赤外線を吸収しやすくなるためである。導電性高分子の中でも、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)が導電性および安定性も高いことから注目されている。PEDOT/PSSは、PEDOTのドーパントとしてPSSを加えたものであり、PSSはPEDOTを水に分散させる役割も併せもっている。申請者は、以前までの研究において、PSSの代替として硫酸化セルロースを用いた、高導電性高分子PEDOT/硫酸化セルロース複合体を開発し、既存のPEDOT/PSSよりも、およそ28倍の高い導電性能を確認した((Journal of Materials Chemistry C, Vol.83, pp.8881, 2015))。パルプを原料として硫酸化することにより、硫酸化セルロースを調製していたが、形状が不均一であるなどの課題があった。2016年以降は、より均一な材料を得るため、パルプではなくセルロースナノファイバー(CNF)を原料に用いて、硫酸化セルロースナノファイバー(*s*-CNF)を開発している。

本研究では、導電性高分子PEDOT/*s*-CNFを遮熱材として用いて、接着性樹脂と混合して、合わせガラスの遮熱中間膜としての検討を行うことを目的とした。PEDOT/*s*-CNFは水分散溶液であるため、混合する樹脂としては、ポリビニルアルコールなど分子内に水酸基を有する水溶性の樹脂を用いる。一般的にPEDOTのような有機物は紫外線や酸素の存在によって、劣化してしまうことが考えられるが、本申請では中間膜用途として2枚のガラスに挟み込むため、ガラスが紫外線カットおよび酸素の遮断を行うため、PEDOT/*s*-CNFを含む中間膜の劣化は抑制できると考えられる。CNFのみを樹脂に混合する研究は盛んに行われており、CNFが樹脂の骨格材となるため強度が向上することが報告されている。本研究で遮熱材に用いるPEDOT/*s*-CNFはナノファイバー形状をとることができるため、遮熱性能に加えて強度の向上も期待でき、耐衝撃性や耐貫通性も向上することが考えられる。

2. 研究の目的

遮熱材PEDOT/*s*-CNFを調製して合わせガラスの中間膜に用いることにより、高い遮熱性を持ち可視光透過率の高い合わせガラスの開発を行うことを目的とする。ガラスは紫外線をカットし、酸素透過性も低いため、PEDOT/*s*-CNFを2枚のガラス板に挟み込むことにより、有機材料の弱点である紫外線劣化や酸素劣化を克服して、PEDOT/*s*-CNFの遮熱性を安定的に発揮することができる。ナノファイバー形状のPEDOT/*s*-CNFを樹脂に混ぜて中間膜として用いることができれば、ナノファイバーが骨格材としての役割を果たし遮熱性に加えて、耐衝撃性をもつ合わせガラスを開発することが可能である。

今回は、*s*-CNFの硫酸基の導入率を最適化してPEDOTと複合化して中間膜に用いる。市販されているPEDOT/PSSは、エチレングリコールのような水酸基などの極性基を有するものを二次ドーパントとして加えることによって、PEDOTが電気を流しやすいキノイド構造を形成することが報告されている。導電性が高い程、 π 共役系が伸びて熱線吸収能も高くなるため、本申請のPEDOT/*s*-CNFでも混合する樹脂の種類によって、遮熱性能が異なってくることが予想される。中間膜に用いる樹脂として、ポリビニルアルコールなどの水酸基を有する樹脂を試作し、PEDOT/*s*-CNFの遮熱性を最大に発揮できる最適な樹脂を検討する。

3. 研究の方法

3-1. PVA-PEDOT/*s*-CNFを中間膜に用いた遮熱ガラスの作製および性能評価

(1) 硫酸化セルロースナノファイバー(*s*-CNF)の調製

N,N-ジメチルホルムアミド200 mlにCNF2.0 gを分散させ、室温で24時間かき混ぜた。竹を原料として得られた中越パルプ工業製のCNFを用いた。その後、10°Cの水浴中で内部超音波を2分間照射後、窒素通気下でクロロスルホン酸3.6 mlを徐々に加えてかき混ぜ、6時間反応を行った。反応溶液を酢酸ナトリウムの飽和エタノール溶液に注ぎ再沈殿させ、沈殿物を酢酸ナトリウムの飽和エタノール溶液で一回洗浄し、エタノールで上澄み液が中性となるまで洗浄した。沈殿物を水に溶解し、透析膜(Spectra/Por 3)で透析を行った。72時間以上透析した後、水溶液の状態でも回収した。一部を乾燥してFT-IR分析および元素分析を行なった。

(2) PEDOT/*s*-CNFの調製および評価

0.2 wt% *s*-CNFの水分散液75 mlに濃塩酸を加えた。濃塩酸の添加量を変えることによって、pH0.89、1.43、1.84の3種類の*s*-CNF水分散液を調製した。各pHの溶液用いて、以下の同様の方法によりEDOTの複合化を行なった。EDOT 0.36 gを加えて内部超音波を5分間照射しEDOT

を分散させた。重合開始剤としてペルオキシ二硫酸カリウム 0.16 g、1.4 mg / 1 ml の硫酸鉄 (III)・n 水和物水溶液を 0.4 ml を加えて 25°C で 24 時間かき混ぜた。反応終了後、反応溶液を透析膜 (Spectra/Por 3) に入れて 72 時間以上透析を行い、PEDOT/s-CNF 水分散溶液を調製した。PEDOT/s-CNF 水溶液中の固形分を 0.60 wt% に調製し、ガラス基板を用いてスピコート法により、膜厚 100µm 程の PEDOT/s-CNF 薄膜を調製した。導電性評価および透過率の測定を行い、可視光透過率及び日射反射率 (JIS R 3106) を算出した。

(3) PVA-PEDOT/s-CNF 遮熱中間膜の作製および評価

PEDOT/s-CNF 水分散液を PVA 水溶液に加えて、固形分比が PEDOT/s-CNF : PVA = 2 : 98 (wt%) になるように調製した。得られた溶液を乾燥させて膜厚が 40 µm の PVA-PEDOT/s-CNF フィルムを作製し、オートグラフを用いて引張強度試験を行なった。比較のため、PVA のみおよび PVA に PEDOT/PSS を 2 wt% 添加したフィルムも作製した。

擬似太陽光照射試験用として、ガラス基板 (150 mm x 150 mm x 3 mm) に PEDOT/s-CNF 塗工液を塗布して乾燥させて、膜厚 11 µm の遮熱中間膜を作製した。4.8 L 容積の発泡スチロール製の遮光ボックスを作り、そのうち一面の開口部にガラスを設置し、400-690 nm の波長カットフィルターで覆った後、擬似太陽光 (照射強度: 53.8 klx) を照射してボックス内に設置したデータロガーにて温度測定を行った。比較として、ガラスおよび PVA のみを中間膜に用いたものについても照射試験を行なった。

PET フィルムに PEDOT/s-CNF 塗工液を塗布して乾燥させて、膜厚 11 µm の遮熱中間膜を調製した後、EVA フィルムを用いて 2 枚のガラス板の間に挟み込んで圧着を行い、遮熱合わせガラスを作製した。

3-2. PNIPAM/CM-CNF+PEDOT/s-CNF を中間層に用いた温度スイッチング可能な遮熱ガラスの作製および性能評価

3-1 記載の研究を進める中、PEDOT/s-CNF の高い熱線吸収性能が明らかになってきた。研究申請時には想定していなかった活用方法ではあるが、PEDOT/s-CNF を感応性ポリマーと組み合わせることで温度スイッチングできる遮熱ガラスについても検討を行なった。温度応答性ポリマーであるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) は、およそ 34°C の下限臨界溶液温度 (LCST) 以上で透明から白濁に変化することが知られている。

(1) PNIPAM/CM-CNF+PEDOT/s-CNF の調製

PNIPAM は水存在下で温度応答性を示す機構を有するため水が必須であり、保水剤として多糖ナノファイバーを加えた。保水性と透明性を併せ持つカルボキシメチルナノファイバー (CM-CNF) を選択した。温度応答性ポリマーと熱線吸収材 PEDOT/s-CNF および CM-CNF を 0.5 : 0.5 : 0.01 (wt%) の割合で混合して遮熱材料の水溶液を調製した。

(2) 遮熱複層ガラスの調製および遮熱性能の評価

調製した遮熱材料の水溶液をガラス (150 mm x 150 mm x 3 mm) 2 枚に挟み込み、スぺーサーに 1 mm 厚みのシリコン枠を用いて、シリコン枠内側 (100 mm x 100 mm x 1 mm) に遮熱材を加えた後封止して遮熱複層ガラスを作製した。3-1 (3) で用いた擬似太陽光ボックスを用いて、波長カットフィルターを用いないこと以外は同様の条件により、擬似太陽光照射の試験を行なった。

4. 研究成果

4-1. PVA-PEDOT/s-CNF を中間膜に用いた遮熱ガラスの作製および性能評価

(1) s-CNF の調製

得られた生成物の FT-IR 測定の結果、1240 cm⁻¹ 付近と 813 cm⁻¹ 付近に S=O 伸縮振動と S-O 伸縮振動に由来する新たな吸収ピークが見られ、CNF に硫酸基が導入されていることを確認した。元素分析から、s-CNF の硫酸基導入率はグルコース単位当たり 1.73 であることが分かった。

(2) PEDOT/s-CNF の調製および評価

pH1 以下の反応溶液で調製した PEDOT/s-CNF が一番高い導電性を示し、他サンプルと比較して日射透過率が最も低い値

(69.8%) を示した (表 1)。PEDOT/s-CNF の高導電化にともない、熱線吸収能が向上していることが示唆された。全サンプルにおいて、可視光透過率は 84.9% 以上であり、高透明性を維持していることを確認した。

表 1 PEDOT/s-CNF の導電性と透過率の関係

PEDOT/s-CNF の導電率 (Scm ⁻¹)	透過率 (%) (500 nm)	可視光透過率 (%) (380-700 nm)	日射透過率 (%) (700-2000 nm)
0.3	86.2	91.6	86.0
4.0	86.0	84.9	73.7
10.1	92.4	85.0	69.8

(3) PVA-PEDOT/s-CNF 遮熱中間膜の作製および評価

引張試験の結果を表 2 に示す。PEDOT/PSS 添加品は、PVA のみと同程度の引張強度を示したのに対して、PEDOT/s-CNF 添加品は 1.4 倍程度の強度を示した。フ

表 2 PEDOT-PVA コンポジットフィルムの引張強度試験

フィルム	PEDOT の割合 (wt%)	PVA の割合 (wt%)	引張強さ (Mpa)
PVA のみ	0	100	22.4
PEDOT/PSS-PVA	2	98	22.7
PEDOT/s-CNF-PVA	2	98	31.9

フィルム中で *s*-CNF によるファイバー状のネットワークが形成されて強度が向上したことが考えられる。窓ガラスの防犯対策にも効果を発揮することができる。

擬似太陽光を 30 分間照射した試験結果を図 1 に示す。PVA 中間膜を用いた場合は 39.7°C だったのに対して、PVA-PEDOT/*s*-CNF を用いた場合は 36.9°C となった。PEDOT/*s*-CNF の熱線吸収の効果により温度上昇が抑制され、ボックス内温度が 3°C 程低下した。

PET フィルム上に PEDOT/*s*-CNF 膜を調製して (図 2)、2 枚のガラスの間に EVA フィルムを用いて圧着させて遮熱合わせガラスを作製した (図 3)。今後、建築窓材および車の窓材としての利用が期待される。

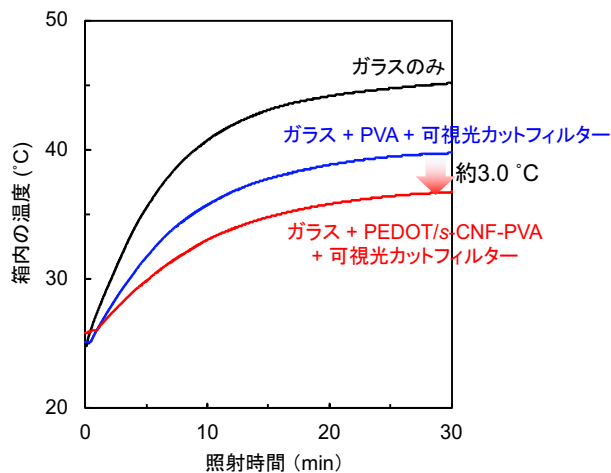


図 1 擬似太陽光による照射試験

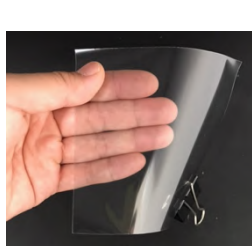


図 2 PEDOT/*s*-CNF 中間膜



図 3 PEDOT/*s*-CNF 遮熱ガラス

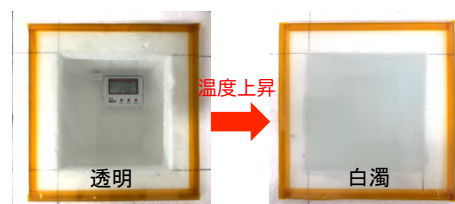


図 4 温度スイッチング可能な PEDOT/*s*-CNF 遮熱ガラス

4.2 PNIPAM/CM-CNF+PEDOT/*s*-CNF を中間層に用いた温度スイッチング可能な遮熱ガラスの作製および性能評価

(1) PNIPAM/CM-CNF+PEDOT/*s*-CNF の調製

温度応答性ポリマー PNIPAM と CM-CNF および PEDOT/*s*-CNF を 0.5 : 0.5 : 0.01 (wt%) の割合で混合した遮熱材料を中間層に用いて遮熱ガラスを作製した。温度上昇に伴い、34°C 以上になると透明から白濁に変化する様子が確認された (図 4)。

(2) PNIPAM/CM-CNF+PEDOT/*s*-CNF を中間層に用いた遮熱ガラスの作製および性能評価

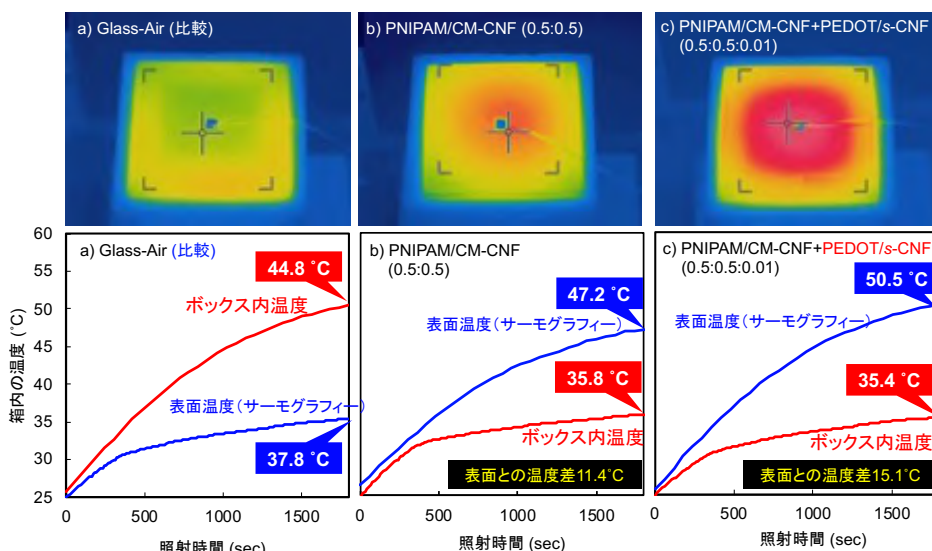


図 5 擬似太陽光照射試験における表面温度分布と表面および内部の温度モニタリング

擬似太陽光照射の試験結果を図 5 に示す。比較対象のガラス基板では、30 分間照射後にボックス内温度が 44.8°C まで上昇したのに対して、PNIPAM/CM-CNF 基板は 35.8°C であり、PNIPAM による熱の吸収によって温度上昇が抑制されていることが確認された。PNIPAM/CM-CNF+PEDOT/*s*-CNF 基板のボックス内温度は 35.4°C であり、PEDOT/*s*-CNF による熱線吸収により、温度上昇の抑制効果が大きくなっていることが確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K.Yoshida, S.Nagaoka, M.Horikawa, H.Noguchi, H.Ihara	4. 巻 709
2. 論文標題 Totally-organic near-infrared shielding materials by conductive cellulose nanofibers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Thin solid film	6. 最初と最後の頁 138221-138228
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2020.138221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 脇秀太、堀川真希、永岡昭二、高藤誠、伊原博隆
2. 発表標題 多糖ナノファイバー/pNIPAM ポリマーコンポジットの調製と温度応答性遮光材料への応用
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀川真希、脇秀太、大塚麟太郎、城崎智洋、永岡昭二、高藤誠
2. 発表標題 多糖ナノファイバー / pNIPAM / PEDOTナノコンポジットの調製と温度応答性の迅速化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀川真希、城崎 智洋、高藤 誠、永岡 昭二
2. 発表標題 温度スイッチング機能をもつCNF遮熱合わせガラスの開発
3. 学会等名 令和2年度 九州・沖縄 産業技術オープンイノベーションデー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永岡昭二、堀川 真希、吉田恭平、大塚麟太郎、高藤誠
2. 発表標題 導電性薄膜材料および温度応答材料からの調光・遮光制御ガラスへの展開
3. 学会等名 くまもと有機エレクトロニクス産業促進協議会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀川 真希、永岡 昭二、吉田 恭平、河口 勉、田中 裕之、伊原 博隆
2. 発表標題 PEDOT/CNF薄膜の高導電化に向けた反応条件の最適化
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永岡 昭二、堀川 真希、吉田 恭平、河口 勉、田中 裕之、伊原 博隆
2. 発表標題 PEDOT複合によるCNFの導電化と 遮光中間膜への応用
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀川真希、永岡 昭二、河口 勉、吉田 恭平、城崎智洋、田中 裕之、伊原 博隆
2. 発表標題 脱アンチモンフリー遮光中間膜～PEDOT/CNFの調製と その近赤外吸収特性の最適化
3. 学会等名 ナノセルロースフォーラム 第16回技術セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀川真希、永岡 昭二、河口 勉、吉田 恭平、城崎智洋、田中 裕之、伊原 博隆
2. 発表標題 竹CNFを用いたPEDOT導電材料～脱アンチモン遮光ガラス中間膜の開発
3. 学会等名 令和元年度 九州・沖縄 産業技術オープンイノベーションデー
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------