

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21127

研究課題名（和文）銀原子の流動によるパーコレーション構造形成と伸縮性導電材料の製法革新

研究課題名（英文）Formation of percolation structure in metals and innovation of manufacturing methods for stretchable conductive materials

研究代表者

中西 英行（Nakanishi, Hideyuki）

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号：20619655

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：金属ナノ粒子を用いた伸縮性導電材料の作製方法について検討した。提案した製法を用いると、金属を高分子材料（繊維）の内部に導入することができ、材料の伸長による電氣的バスの断線を抑制することができた。試料は、作製条件によって、繊維内部に発達する金属の空間的分布などが大きく変化し、それによって、電気伝導性や伸縮性などの性質が大きく変化することを確認した。作製条件を整えると、元の繊維の優れた伸縮性を損なうことなく、歪みが0から150%の範囲において、電気伝導率が100S/cm以上の良好な電気伝導性を示す伸縮性導電材料を作製することが可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

伸縮性導電材料の製法は、複雑な手法や特殊な操作を必要とする事が多く、一般性に欠けることが多かった。本研究では、金属ナノ粒子を用いて、材料を溶液に浸すことで、簡単に導電化できる製法を開発した。作製条件の調整を行う事で、最大で100S/cm以上の高い電気伝導率が得られるだけでなく、伸縮性も保持することが可能であった。製法の単純さと得られる優れた性質の観点から、提案した製法は伸縮性導電材料の新しい作製手法として、今後のさらなる発展が期待された。

研究成果の概要（英文）：A method for fabricating stretchable conductive materials using metallic nanoparticles was studied. Using the proposed fabrication method, metal could be introduced into the interior of polymeric materials (fibers), thereby suppressing the breaking of electrical paths due to elongation of the material. It was confirmed that, depending on the fabrication conditions, the sample showed significant changes in the spatial distribution of the metal developed inside the fiber and other properties, such as electrical conductivity and elasticity, which in turn significantly changed. When the fabrication conditions were adjusted, it was possible to fabricate an elastic conductive material that exhibited good electrical conductivity of 100S/cm or higher in the range of 0 to 150% strain without compromising the excellent elasticity of the original fiber.

研究分野：材料化学

キーワード：伸縮性導体

1. 研究開始当初の背景

伸縮性導体は、伸び縮みさせても電気を流す材料であり、次世代の柔らかく伸縮性のある電子デバイスの創出に欠かすことができない。一般的に、伸縮性導体は、電気伝導性の物質と、伸縮性に優れるエラストマーなどの高分子物質から成る。現在の伸縮性導体の製法は、導電性物質の層をエラストマーの表面に形成するか、導電性物質をエラストマー全体に混合するかで大別される。しかし、前者の(表面に形成する)場合、エラストマーの伸長において、導電性物質の剥離による電氣的パスの断線が避けられない。また、後者の(全体に混合する)場合、導電性物質の混合によって、エラストマーの伸縮性は劣化し(エラストマーは硬くなり)、逆に、それを避けようとして導電性物質の混合量を減らすと、導電性が失われる。それに加えて、伸縮性導体の製法は、複雑な手順や特殊な操作を必要とすることが多いのが現状である。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子を利用して、エラストマーの内部に導電性の金属の構造体を発達させ、優れた伸縮性と電気伝導性を両立した伸縮性導体を開発することを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 金属ナノ粒子の合成

金属の中でも最も高い電気伝導率を示す銀のナノ粒子を合成した。溶液中で所定量の銀錯体、界面活性剤、還元剤などを作用させ、平均直径が4nm程度の銀ナノ粒子を合成した。合成後の反応溶液には、不純物が含まれているので、反応溶液に溶媒を加え、遠心分離機を利用して、不純物を取り除き、銀ナノ粒子を精製した。

(2) 製法の検討

本研究では、環境の僅かな変化によって不安定化し、構造発達する銀ナノ粒子を素材として用いた。伸縮性導体の具体的な製法として、銀ナノ粒子を安定させた状態で、ポリウレタン繊維の内部に浸透させ、その後、環境を変えて、銀ナノ粒子を不安定化させ、繊維の内部で銀を構造発達させる方法を検討した。また、作製の条件を変え、繊維内部に導入される銀の空間分布を変え、ることによって、優れた性質を持つ伸縮性導体を作製することができないか検討した。

(3) 性質の評価

一軸引張試験機に電極を取り付け、試料を伸長しながら、電気伝導率と応力(荷重)を同時に計測するシステムを作製した。それを用いて、電気伝導率と歪みの関係、応力と歪みの関係の評価した。また、電子顕微鏡法などを用いて、試料の断面の直接観察を行い、繊維内部にどのように銀が導入されているかを観察した。

4. 研究成果

試料作製

合成後、精製した銀ナノ粒子を溶媒に均一に分散させた。その分散液に直径が $70\mu\text{m}$ 程度のポリウレタン繊維を、所定の時間 (t) 浸し、銀ナノ粒子を繊維の内部に浸透させた。その後、繊維を分散液から引き上げて、別の溶媒に移し、繊維の内部で銀ナノ粒子を不安定にさせ、銀を構造発達させた。この操作を N 回繰り返して、繊維の内部に銀を導入した。作製した繊維からポリウレタンのみを溶剤で取り除き、残った銀は酸化作用のある硝酸に溶解させた。誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いて、溶液に含まれる銀の濃度を計測し、そこから繊維に含まれる銀の量 (銀の体積分率 V_f) を算出した。

銀の体積分率

Fig.1a に銀の体積分率 V_f と N の関係を示す。いずれの t においても、 V_f は N に対して直線的に増加した。このことから、 t が一定の条件においては、1 回の操作で常に同じ量の銀が繊維に導入されることがわかった。また、直線の傾きは、 t が 1 分から 30 分と長くなるにつれて大きくなり、1 回の操作で繊維に導入される銀の量は、繊維を分散液に浸す時間 t が長くなるにつれて多くなることがわかった。しかし、 t が 5 分以降は、直線の傾きはあまり変化せず、繊維を 5 分程度浸すと、1 回の操作で繊維に導入できる銀の量は飽和することが示唆された。Fig.1b は、Fig.1a の横軸を t に置き換えた図であるが、いずれの操作回数 N においても、 t が 5 分程度で V_f は飽和することが確認された。

試料の直接観察

作製した試料の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いて観察した。 N が 11 回で得られた試料の結果を Fig.2 に示す。いずれの t においても、繊維の内部から銀の特性 X 線が検出され、繊維の内部に銀が導入されていることを確認した。 t が 1 分の場合 (Fig.2a) 繊維の表面から数マイクロメートル程度深さ (繊維内部) にかけて、局所的に銀が存在し、それより深い領域では銀は確認されなかった。それに対して、 t が 30 分の場合 (Fig.2b) 繊維の全体から銀の特性 X 線が検出され、繊維全体に銀が導入されていることがわかった。 t の増加に伴い、銀ナノ粒子の拡散距離は長くなり、繊維を分散液に浸す時間を調整することで、繊維内部における銀の空間分布が変化することがわかった。

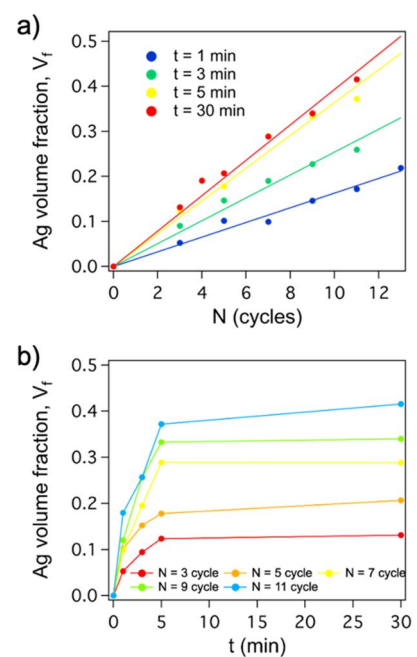


Fig.1

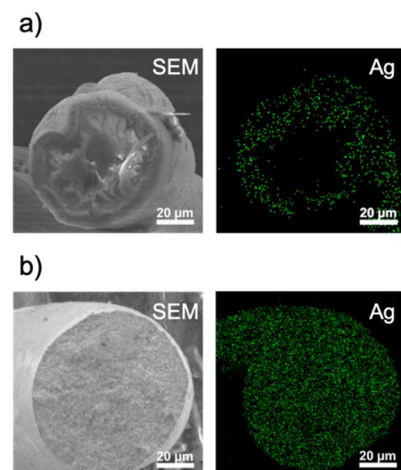


Fig.2

初期電気伝導率と銀の体積分率

自然長における試料の電気伝導率を求め、 V_f に対してプロットした。その結果を Fig.3 に示す。銀の体積分率 V_f が増加するにつれて、 V_f がある閾値を超えると、電気伝導率は急激に上昇し、 10^3 S/cm から 10^4 S/cm の間の高い値を示した。しかし、その閾値は、 $t=1$ 分と 30 分では大きく異なり、前者 ($t=1$ 分) の場合は、 V_f が 0.1 近傍で急激に電気伝導率が上昇するのに対して、後者 ($t=30$ 分) の場合は、電気伝導率が上昇するのは、 V_f が 0.35 近傍であった。 $t=1$ 分で作製した試料は、 $t=30$ 分で作製した試料よりも、少ない銀の体積分率で高い電気伝導率が得られることがわかった。

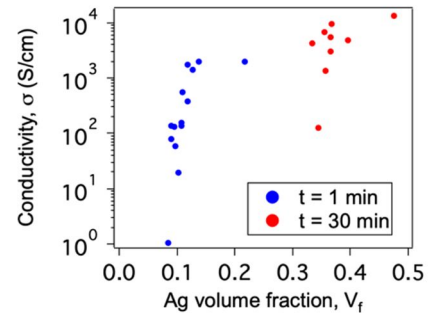


Fig.3

伸長下における電気伝導率の変化と応力歪み関係

次に、 $t=1$ 分と $t=30$ 分で作製した試料を伸長させ、電気伝導率の歪みに対する変化を計測した。なお、測定試料には、 V_f が同程度 ($V_f \approx 0.18$) のものを用い、比較した。その結果を Fig.4 に示す。 $t=30$ 分の試料は、自然長における電気伝導率が極端に低い (10^{-4} S/cm 程度) だけでなく、伸長させると歪みが 10%程度で直ぐに、電気伝導性が失われた。それに対して、 $t=1$ 分の試料の電気伝導率は、歪みが 150%程度まで、 10^2 S/cm 以上の一定の高い水準を維持した。また、歪みの変化に対して、電気伝導率だけでなく、応力も同時に計測したところ、 $t=1$ 分の試料は、銀を導入する前のポリウレタン繊維が示す応力歪み曲線とほぼ等しい応力歪み曲線を示したのに対して、 $t=30$ 分の試料の応力歪み曲線は大きく変化し、初期勾配が大きく、破断歪みが小さくなった。以上のように、銀の体積分率が同じであっても、繊維の内部に分布する銀の空間分布によって、試料の電気的性質と力学的性質大きく異なり、分散液に浸す時間を短くして、表層内部に局所的に銀を導入すると、優れた導電性と伸縮性を示す伸縮性導電繊維が得られた。提案した製法は単純であるが、繊維を分散液に浸す時間を調整するなどの簡単な操作で、大きく導電性や伸縮性を向上させる能力を有する事を示した。

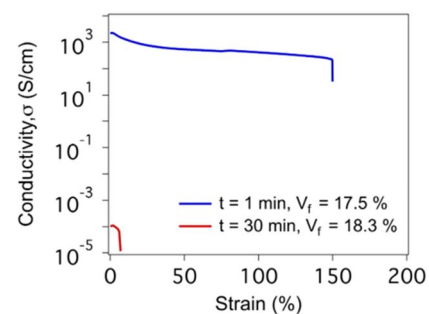


Fig.4

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Su Xinran, Pandey Rakesh K., Ma Junhao, Lim Wei Chun, Ao Chi Kit, Liu Changhui, Nakanishi Hideyuki, Soh Siowling	4. 巻 18
2. 論文標題 Self-assembly of graphene oxide flakes for smart and multifunctional coating with reversible formation of wrinkling patterns	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 3546 ~ 3556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SM01834E	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 該当する
1. 著者名 Teraji, S., Samitsu, S., Tran-Cong-Miyata, Q., Norisuye, T. & Nakanishi, H.	4. 巻 7
2. 論文標題 Metastable Nanoporous Palladium Evolving from Palladium Nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 1099-1103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202100299	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 -
1. 著者名 Nakanishi Hideyuki, Kawabata Yuto, Tsujiai Shogo, Tanaka Hayato, Teraji Satoshi, Hollo Gabor, Lagzi Istvan, Norisuye Tomohisa, Tran Cong Miyata Qui	4. 巻 59
2. 論文標題 Nanocrystals Assembled by the Chemical Reaction of the Dispersion Solvent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13086 ~ 13092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202005827	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 該当する
1. 著者名 Pandey Rakesh K., Teraji Satoshi, Soh Siowling, Nakanishi Hideyuki	4. 巻 5
2. 論文標題 Selective Reduction Sites on Commercial Graphite Foil for Building Multimetallic Nano Assemblies for Energy Conversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 13269 ~ 13277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202003185	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 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 寺地智司、中西英行、則未智久、宮田貴章
2. 発表標題 パラジウム多孔体の作製とその表面構造
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 綾井康平、榎本泰弘、中西英行
2. 発表標題 伸縮性導電繊維の特性解析
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中西英行
2. 発表標題 無機/金属複合系高分子材料の研究
3. 学会等名 第166回ニューガラス研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 中西英行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 R&D Support Center	5. 総ページ数 11
3. 書名 金属ナノ粒子の開発とフレキシブルペーパー電池への応用（金属ナノ粒子の合成 / 構造制御とペー斯特化および最新応用展開）	

〔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			
ハンガリー	BUTE			
シンガポール	National University of Singapore			