

移動電界印加による樹脂複合材中の還元型酸化グラフェンの一方向配置と複合材の物理的特性

鈴木 寛[†]

Unidirectional Linking of Reduced Graphene Oxide in a Composite with Traveling Electric Field Application and its Physical Properties

Hiroshi SUZUKI[†]

ABSTRACT

In this study, reduced graphene oxide/ultraviolet curing resin composite thin films were made. A suspension of reduced graphene oxide and an ultraviolet curing resin was prepared, and a traveling electric field was applied to the thinly stretched suspension to construct the unidirectional linking of reduced graphene oxide in the suspension. After that, the resin was cured by ultraviolet ray irradiation.

When the weight fraction of the reduced graphene oxide in the composite is 0.2 wt% or more, the reduced graphene oxide is linked like unidirectional continuous fibers, and the fiber thickness was increased with the increasing weight fraction of the reduced graphene oxide.

Unfortunately, although the reduced graphene oxide was fibrously linked by applying the traveling electric field, the reduced graphene oxide/ultraviolet curing resin composite thin film did not exhibit electrical conductivity.

Key Words: Composite, Reduced graphene oxide, unidirectional linking, Traveling electric field, Electrical resistivity, Light transmittance

キーワード: 複合材料, 還元型酸化グラフェン, 一方向連結, 移動電界, 電気抵抗, 透光率

1. 緒 言

太陽電池パネル, タッチスクリーン, 液晶ディスプレイなどでの活用を目指して, 導電性と透光性の両者を兼ね備えた樹脂をベースとする

薄膜の開発が世界各地で盛んに行われている。

導電性と透光性の二つの特性を兼ね備えた樹脂薄膜は大きく分けて二つに大別できる。一つは, 樹脂自体が導電性を有するもの。もう一つは, 樹脂に電気的特性に優れたナノ粒子, たとえば, CNT(カーボンナノチューブ)^{1,2)}, 銀ナノワイヤ³⁾や, さらに高い導電性を有するグラフェン(還元型酸化グラフェン(RGO)含む)⁴⁾を少量添加し, 導電経路を形成させ透光性を確保したものであ

令和2年12月4日受付

[†] 工学部機械工学科・教授

る。

著者は二つ目に上げた導電性ナノ粒子の一つであるCNTを樹脂に添加した懸濁物を作製し、これを薄く引き伸ばして移動電界を加えることによりCNTを一方向に配列させて、導電性発現のための導電経路を形成して効率化を図った^{5,6)}。直線状電極を複数本並べて多重電極とし、隣り合う電極と位相差が 60° の多相矩形波電圧を印加することにより、電極の位置の上も横断してCNTは一方向に配列した。

本研究では、添加材としてさらに高い導電性を有し樹脂との親和性が高い還元型酸化グラフェンを用いた。著者が使用したCNTと樹脂の組み合わせではパーコレーション閾値が3 wt%程度であるが、これに移動電界を印加することによりパーコレーション閾値を0.2 wt%まで低下させることができた。ところが、それ以上にCNTの添加量を増加させても電気伝導率はあまり増加しなかった。そこで、より高い電気伝導率の獲得が望める還元型酸化グラフェンを添加材とした。

還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂との懸濁物を作製し、これを薄く引き伸ばしたものに移動電界を加えることにより還元型酸化グラフェンを一方向に繊維状に連結させることを試みた。

電界印加終了後に母材樹脂を硬化させ、得られた複合材薄膜の電気抵抗率を測定するとともに、分光器を用いて複合材薄膜の光の透過率も測定した。

2. 実験方法

2.1 還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂の懸濁物の作製

(1) 供試材

本研究に使用した還元型酸化グラフェンはシグマアルドリッチジャパン製(製品番号：805424)である。また母材とした紫外線硬化性樹脂はグルーラボ製GL-1001である。この紫外線硬化性樹脂の主成分はアクリルで、外観は無色透明液体、粘度は $0.022 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ で、未硬化状態で低粘度である。

(2) 懸濁物の作製

購入時の還元型酸化グラフェンには凝縮した塊が数多く見られる。そこで、還元型酸化グラフェンを紫外線硬化性樹脂に添加したのち、超音波ホモジナイザを用いて超音波処理を施して還元型酸化グラフェンの塊をばらばらにし、懸濁物を作製した。懸濁物中の還元型酸化グラフェンの重量含有率は、0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%, 0.4 wt%および0.5 wt%とした。

作製した懸濁物を厚さ $150 \mu\text{m}$ のカバーガラス上に滴下し、このカバーガラスを簡易形スピコータに載せ、懸濁物を $130\sim 200 \mu\text{m}$ の厚さに調整した。

2.2 電極および電界印加のための装置

(1) 実験に使用した電極

本研究では、2.1で作製方法を述べた還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂の懸濁物に移動電界を印加し、紫外線硬化性樹脂中の還元型酸化グラフェンの一方向連結を試みた。還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂の懸濁物に電界を印加するために、Fig. 1に示した楕形の多重電極を使用した。楕形の多重電極はガラス製のベースの上に幅 0.2 mm の直線状の電極24本が 1.2 mm の間隔で平行に並んでいる。電極保護のため、厚さ $7.5 \mu\text{m}$ のカプトンフィルムを真空用グリスを使用して多重電極表面に貼り付けた。

(2) 電界印加に使用した装置と方法

楕形の多重電極に位相の異なる矩形波電圧(六相)を印加し移動電界を発生させた。Fig. 1に示したように2CHのマルチファンクションジェネレータ3台を同期させ、 60° ずつ位相が異なる周波数 10 kHz の矩形波を発生させた。この矩形波を高電圧高速度出力アンプに入力し、 $\pm 300 \text{ V}$ の矩形波電圧を発生させた。

楕形の多重電極には24本の直線状電極が存在する。電極6本を一組として、隣り合う電極間の電圧の位相差が 60° となるように、アンプで増幅した電圧を印加した。

懸濁物を塗布したカバーガラスを多重電極の上に置き、六相矩形波電圧を多重電極に印加し

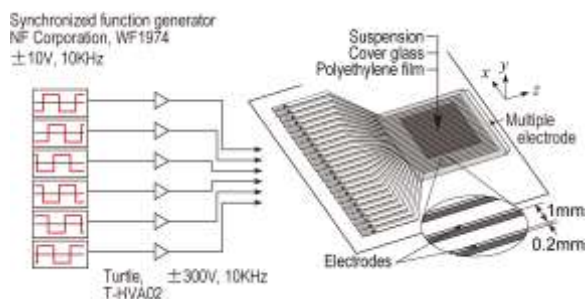


Fig. 1 Schematic views of the multiple electrode, a suspension coated on the cover glass and the block diagram for applying traveling electric field to the suspension.

た．移動電界印加中にCCDカメラで懸濁物を観察し，懸濁物中の還元型酸化グラフェンが移動しなくなるまで移動電界を印加した．電界印加時間は最大で5分程度であった．

電界印加後，紫外線照射装置を用いて懸濁物に紫外線を照射し，樹脂を硬化させ，還元型酸化グラフェン/紫外線硬化性樹脂複合材薄膜を作製した．

2.3 電気抵抗率の測定

デジタル超絶縁微小電流計を使用し，作製した還元型酸化グラフェン/紫外線硬化性樹脂複合材薄膜の電気抵抗を2端子法で測定した．測定用電極との接触抵抗低減のために，複合材薄膜上に導電性樹脂材料を10 mm間隔で電界移動方向に対し垂直方向に塗布し乾燥させた．樹脂材料乾燥後，塗布部分に電極を接触させ，5 Vの電圧を加え，電気抵抗を測定し，この電気抵抗と導電性樹脂材料塗布部分の距離と幅および複合材薄膜の厚さから電気抵抗率を算出した．

2.4 透過率の測定

小形分光器を使用し，作製した還元型酸化グラフェン/紫外線硬化性樹脂複合材薄膜に可視光を照射し，波長が600 nmにおける複合材薄膜の光の透過率(透光率)を測定した．

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡による観察結果

還元型酸化グラフェンが一方向に連結した複合材薄膜を光学顕微鏡を用いて観察した．観察結果を**Fig. 2(a)～(d)**に示した．複合材中の還元型酸化グラフェンの重量含有率は，それぞれ0.1 wt%，0.2 wt%，0.3 wt%および0.5 wt%である．

すべての図で電界の移動方向は紙面横方向である．重量含有率が一番小さい0.1 wt%の**Fig. 2(a)**では，還元型酸化グラフェンが不連続ではあるが紙面横方向，すなわち電界の移動方向に連結して繊維状の物体を構成していることがわかる．

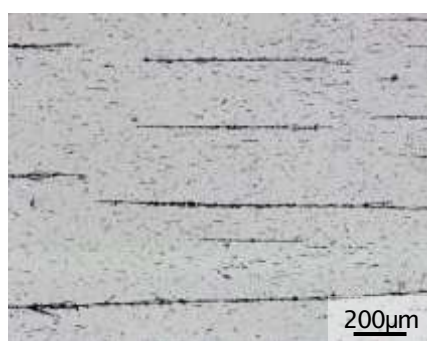
重量含有率が0.2 wt%の**Fig. 2(b)**では，還元型酸化グラフェンが紙面横方向に連結し連続繊維状物体を構成している．**Fig. 2(c), (d)**のように，重量含有率が0.3 wt%，0.5 wt%とさらに増加すると，連結した還元型酸化グラフェンの連続繊維状物体の太さが増加していく．

3.2 還元型酸化グラフェンの重量含有率と電気抵抗率の関係

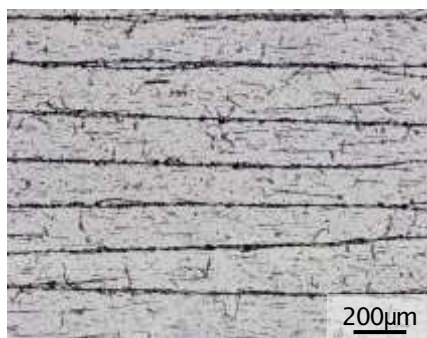
2.3に述べた方法に従って還元型酸化グラフェン/紫外線硬化性樹脂複合材薄膜の電気抵抗率を算出した．

Fig. 3に算出した電気抵抗率 ρ と還元型酸化グラフェンの重量含有率 w_f の関係を示した．還元型酸化グラフェンの重量含有率を0から0.5 wt%まで増加させても，電気抵抗率の変化は見られなかった．**Fig. 2**からわかるように，重量含有率が0.2 wt%以上の複合材薄膜中で還元型酸化グラフェンは繊維状に連結しており，重量含有率の増加とともにその太さも増している．Goumriらが指摘するように⁴⁾，一見連結しているように見えても，還元型酸化グラフェンの間には樹脂が存在しており，これが導電性発現の妨げになったのであろう．導電性の発現に向けて，次の二つの改良点が考えられる．

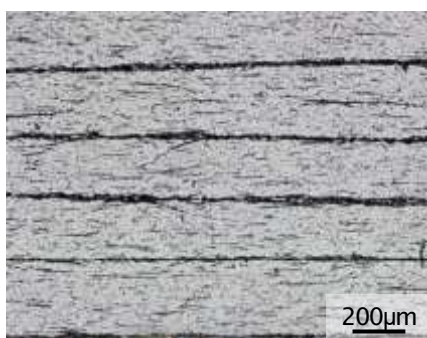
① 他の研究者が使用しているように，樹脂を水溶性のPVA(ポリビニルアルコール)に変更し，今回使用した紫外線硬化性樹脂よりさらに低い粘度に調整



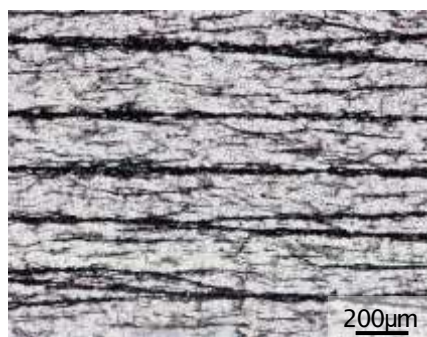
(a) $w_F=0.1$ wt%



(b) $w_F=0.2$ wt%



(c) $w_F=0.3$ wt%



(d) $w_F=0.5$ wt%

Fig. 2 Optical micrograph observations of RGO linking in the suspension.

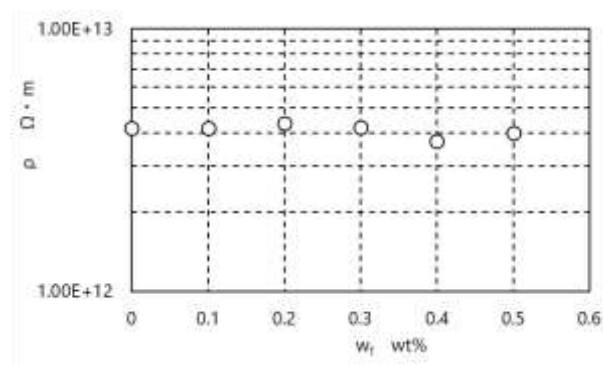


Fig. 3 Influence of the RGO weight fraction w_F on the electrical resistivity ρ of the composite film.

して同様の実験を行う。

② 移動電界の印加方法を見直して、懸濁物にさらに高い電界を印加し、還元型酸化グラフェンが連結するときの力を向上させる。

3.3 還元型酸化グラフェンの重量含有率と光の透過率の関係

2.4で述べた方法に従って、作製した還元型酸化グラフェン/紫外線硬化性樹脂複合材薄膜の光の透過率(正確にはその減少率) I を測定した。結果を**Fig. 4**に示した。**Fig. 2**からわかるように還元型酸化グラフェンの重量含有率が高くなると還元型酸化グラフェンが形成する繊維状物体が太くなる。また樹脂中には太い繊維状物体に組み込まれなかった還元型酸化グラフェンの細い繊維状物体も存在する。結果として、光が通過できる領域の割合が低下する。このため還元型酸化グラフェンの重量含有率増加に従って光の透過率は減少する。

重量含有率 $w_F=0$ と光の透過率 $I=1$ を通る指数関数で実験結果を近似し、最小二乗法で係数を決定して得られる曲線を**Fig. 4**に合わせ示した。近似曲線は実験結果の傾向をよく表しており、光の透過率が還元型酸化グラフェンの重量含有率増加とともに指数関数的に減少していくことがわかった。

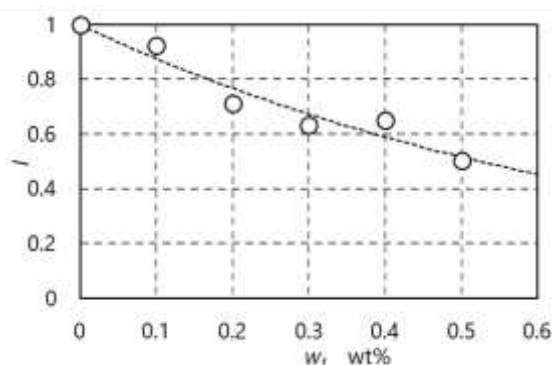


Fig. 4 Influence of the RGO volume fraction w_f on the relative light transmittance I of the composite.

4. 結 言

本研究では、還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂との懸濁物を作製し、薄く引き伸ばしたその懸濁物に移動電界を印加して、懸濁物中の還元型酸化グラフェンの方向を一方向に繊維状に連結させた。その後、紫外線照射により樹脂を硬化させ、還元型酸化グラフェン/紫外線硬化性樹脂複合材薄膜を作製した。

得られた主な知見は以下のとおりである。

- 1) 紫外線硬化性樹脂に添加する還元型酸化グラフェンの重量含有率が0.2 wt%以上になると還元型酸化グラフェンは連続繊維状に連結し、重量含有率がさらに増加すると、連結した還元型酸化グラフェンの繊維物体の太さが増加していくことがわかった。
- 2) 1)に示したように移動電界印加により還元型酸化グラフェンは繊維状に連結したものの、少なくとも今回使用した還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂の組み合わせでは導電性の発現はなかった。今後に向けての二つの改良点が指摘された。
- 3) 光の透過率を測定したところ、還元型酸化グラ

フェンの重量含有率増加にしたがって、指数関数的に光の透過率が減少することがわかった。

謝 辞

本研究はJSPS科研費17K06061の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) M. T. T. Huynh, H.-B. Cho, T. Suzuki, H. Suematsu, S. T. Nguyen, K. Niihara and T. Nakayama, "Electrical property enhancement by controlled percolation structure of carbon black in polymer-based nanocomposites via nanosecond pulsed electric field", *Composites Science and Technology*, Vol.154, pp.165-174 (2018).
- 2) S.-E. Lee, S. S. Jee, H. Park, S.-H. Park, I. Han and S. Mizusaki, "Large reduction in electrical contact resistance of flexible carbon nanotube/silicone rubber composites by trifluoroacetic acid treatment", *Composites Science and Technology*, Vol.143, pp.98-105 (2017).
- 3) H. Fallahi, H. Azizi, I. Ghasemi and M. Karrabi, "Preparation and properties of electrically conductive, flexible and transparent silver nanowire/poly (lactic acid) nanocomposites", *Organic Electronics*, Vol.44, pp.74-84 (2017).
- 4) M. Goumri, B. Lucas, B. Ratier and M. Baitoul, "Electrical and optical properties of reduced graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites: A comparative study", *Optical Materials* Vo. 60, pp.105-113 (2016).
- 5) 鈴木寛, "移動電界を印加した CNT/樹脂複合材薄膜の電気的・光学的特性に関する研究", *材料*, Vol. 67, pp.924-929(2018).
- 6) 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*, Vol. 66, pp.232-237(2017).

要 旨

本研究では、還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂との懸濁液を作製し、薄く引き伸ばしたその懸濁物に移動電界を印加して、懸濁物中の還元型酸化グラフェンの方向を一方向に繊維状の連結させた。その後、紫外線照射により樹脂を硬化させ、還元型酸化グラフェン/紫外線硬化性樹脂複合材薄膜を作製した。紫外線硬化性樹脂に添加する還元型酸化グラフェンの重量含有率が 0.2 wt% 以上になると還元型酸化グラフェンは連続繊維状に連結し、重量含有率がさらに増加すると、連結した還元型酸化グラフェンの繊維の太さが増加していくことがわかった。残念ながら、移動電界印加により還元型酸化グラフェンは繊維状に連結したものの、少なくとも今回使用した還元型酸化グラフェンと紫外線硬化性樹脂の組み合わせでは導電性の発現はなかった。

キーワード: 複合材料, 還元型酸化グラフェン, 一方向連結, 移動電界, 電気抵抗, 透光率