SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

エレクトロスピニングによるP（VDF/T r FE)ナノファイバーの製作と発電デバイスの応用に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-12-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 野寄, 雅司 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00009277

静岡大学博士論文

エレクトロスピニングによる P(VDF/TrFE)ナノファイバーの製作と 発電デバイスへの応用に関する研究

2015 年 6 月

静岡大学大学院自然科学系教育部
ナノビジョン工学専攻
野寄　雅司

― 目　次 ―

第１章　序　論

１－１　研究の背景 …… 1

１－２　本研究の目的と概要 …… 3

１－３　本論文の構成 …… 6

参考文献 …… 8

第２章　エレクトロスピニングによるP(VDF/TrFE)ナノファイバーの作成

２－１　有機高分子化合物P(VDF/TrFE)(75/25) …… 9

2-1-1　P(VDF/TrFE)の結晶構造 …… 9

２－２　エレクトロスピニング …… 13

2-2-1　エレクトロスピニング原理 …… 13

2-2-2　エレクトロスピニング装置 …… 14

2-2-3　エレクトロスピニングの条件設定 …… 15

2-2-4　エレクトロスピニングの基本設定 …… 25

2-2-5　テーラーコーンとジェット …… 27

2-2-6　P(VDF/TrFE)ナノファイバー …… 30

２－３　アニール処理 …… 33

２－４　延伸＋アニール処理 …… 34

２－５　P(VDF/TrFE)単結晶状膜とナノファイバー …… 37

参考文献 …… 39

第３章　P(VDF/TrFE)ナノファイバーの構造解析と単結晶化

３－１　光学的異方性 …… 40

3-1-1　異方性の確認 …… 40

3-1-2　偏光顕微鏡の原理 …… 41

3-1-3　ナノファイバーの異方性測定 …… 42

３－２　SEMによる表面状態の観察 …… 44

３－３　DSCの原理 …… 46

3-3-1　DSC 熱分析 …… 47
3-3-2　高分子の DSC 特性 …… 47
3-3-3　P(VDF/TrFE)ナノファイバーの DSC 測定 …… 48
３－４　XRD によるマクロ的な結晶構造評価 …… 51
3-4-1　P(VDF/TrFE)ナノファイバーの X 線回折 …… 53
３－５　FTIR による構造解析 …… 57
3-5-1　フーリエ変換赤外分光法 …… 57
3-5-2　P(VDF/TrFE)の FTIR 分析 …… 58
3-5-3　FTIR 分析結果 …… 61
３－６　微小領域 X 線回折 …… 65
3-6-1　微小領域 X 線回折用試料の製作 …… 66
3-6-2　微小領域 X 線回折像 …… 67
３－７　まとめ …… 70
参考文献 …… 71

第４章　P(VDF/TrFE)ナノファイバーによる伸縮発電デバイス
４－１　圧電特性 …… 72
4-1-1　P(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電特性評価 …… 73
４－２　圧電デバイス …… 76
4-2-1　圧電デバイスの電圧測定及び電極の材質 …… 77
４－３　伸縮発電 …… 80
4-3-1　伸縮発電測定装置 …… 80
4-3-2　圧電測定 …… 82
４－４　まとめ …… 84
参考文献 …… 85

第５章　ポーリング（分極処理）
５－１　ポーリング（コロナ放電） …… 87
５－２　ポーリング（アルミ蒸着後のコロナ放電） …… 89
5-2-1　DSC によるポーリングの確認 …… 92

5-2-2　XRD によるポーリングの確認 …… 94
5-2-3　短絡電流測定 …… 97
5-2-4　電荷量測定 …… 99
5-2-5　誘電体としての評価 …… 105
５－３　まとめ …… 106
参考文献 …… 107

第６章　結論 …… 108

謝辞 …… 110
論文目録 …… 111

第１章　序論

1－1　研究の背景

我々の社会は、高度情報通信化社会といわれる。かつて、大きなバッテリーパックを持ち歩き、音声通話しかできなく、その通話範囲も狭かった携帯電話も今や廉価でポケットに入るほどになり、さらに腕時計サイズにまで小型化している。たとえ、形状は小さくなってもその性能は目を見張るばかりに向上している。また、世界的に情報ネットワークも充実し、世界中の多くの人々が住んでいる場所や時間を問わず、世界で進行している様々な出来事を知り、同時にすべての世界にあらゆる情報を発信することが可能な社会になってきた。通信手段の進展は、単に双方向の情報伝達のみならず、政治や文化・経済活動、遠隔医療や教育分野での活用などと我々のあらゆる生活場面に広く浸透し、今までの社会の有り様を大きく変化させている。我々は、地理的制約や時間的制約をうけないグローバルな世界での生活を送ることができるようになってきている。

世界中に広まったインターネット等の情報ネットワークの広がりと同時にそれらを支えるこれらの通信技術の発展には、情報・エレクトロニクス技術の発展によるところが大きい。特に、シリコンを中心とした半導体産業及びデジタル技術の発展が大きな役割を果たしてきた。それらは、通信機器にとどまらず、飛行機、自動車、家電など我々の周りにあるものすべてのものに関わっている。私たちの社会の変化を支えている大きなファクターは、優れた半導体技術であるといってもいいだろう。

しかし、日本は 2011 年３月 11 日の東日本大震災で地震・津波による未曾有の被害に襲われた。多くの命が失われ、東日本の太平洋沿岸は、壊滅的状況になった。津波の後の原発事故では大量の放射性物質が広範囲に拡散し、その影響はいつまで続くか分からない状況である。また、地震や津波の発生時は、原発の電源消失のみならず多くの人々の連絡手段である電話や携帯電話等の情報機器の電源も消失し、正しい情報を得られず重大な生命の危機にあったことも経験した。あの時、人々の持つ携帯電話を稼働させるわずかな電源があれば多くの人々の安否も早く分かり、正確な情報も伝わり人々を救う救援活動も進んだはずである。この大災害の教訓は、我々に日本の抱える科学技術政策の見直しと共にエネルギー問題への大きな課題提示となった。この

東日本大震災をとおして、私は、進化するテクノロジーもほんのわずかな電源がないことでその能力を存分に発揮できない現状を鑑み、緊急の事態の時でも一定の電源を確保できるジェネレーターの必要性を実感した。そこで、「いつでも、どこでも、だれでも」最低限の情報機器を動作できる小型発電ジェネレーターを製作することを目的に研究を開始した。

従来のシリコンを中心とした半導体は、太陽光発電など様々な分野で技術の発展を牽引してきたが次世代のエレクトロニクスの展開に向け、新たな材料開発や技術開発が検討されている。このような状況の中、最近では有機高分子化合物を電子デバイスに用いる方法が注目されている。

一般的に有機高分子化合物は、目的にあわせて様々な形態に成形加工しやすい利点がある。また、酸やアルカリの耐性をはじめ、最近では圧電性、生分解性、通気性等の特性まで活用することができる。熱により変成を受けやすいことが欠点として挙げられるが、どんな材質・面積の基板上にも成膜が可能であり、軽くかつフレキシブルであり、さらに一定方向の応力にも対応でき、大面積化も可能である。さらに、プリンターを使えば簡単な方法で印刷できるという特長もある。有機高分子化合物によるデバイスは、シリコン等では実現できなかった新しい分野へ様々な技術や製品を広めることができると考えられる。

さらに、私が着目したのは、その製法として伸縮性のある圧電材料を不織布として製造するエレクトロスピニングである。この不織布の持つ柔軟性と伸縮性及びナノサイズ材料としての表面積の増大や微細な空孔形成などの効果はフレキシブル、ウェアラブルであり、埋め込み型の特徴を持つ小型発電ジェネレーターのデバイスとして有効であると考える。また、太陽光発電のように太陽光が当たっているときだけ発電するのでなく、1 日中いつでも、どこでも発電が可能になる。したがって、これらの有機高分子化合物によるデバイスは、安心・安全・快適な社会の実現のために役立つことを期待している。

私は、この研究を通してエレクトロスピニングにより有機高分子化合物 P(VDF/TrFE) ナノファイバーの高配向化に取り組み、P(VDF/TrFE)ナノファイバーによる小型発電ジェネレーターのための圧電･伸縮発電デバイスを作ることに着手した。今後、このような有機エレクトロニクス産業が次世代の大きな研究分野の一つとなることは確かであ

り、重要であると考え、本論文の成果がさらに改良され、発展することを期待する。

１－２　本研究の目的と概要

本研究では、有機高分子材料である強誘電性高分子P(VDF/TrFE)「ポリフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン」を使った小型発電ジェネレーターの製作が最終的な目的である。最近の小型発電ジェネレーターには多種多様なものが報告されている(表1-1参照)[1]。中でも発電床の実験は、2006年と2008年に2回東京駅で実験が行われた。固体発電素子（圧電セラミック）を床下に埋め込み、歩く人の圧力で電気を取り出す試みである。2008年の実験では、約90㎡の床に圧電素子を配置し、約1w/秒であった発電量を、3回目には約10w/秒に設定して実験が行われた。しかし、実験規模に対して発電量は小さいので普及にまで至っていない[2]。また、有機高分子化合物のPVDF薄膜を利用した振動発電により発電する傘の研究もフランスで実用化されている。このように、圧電・振動発電の現状を見ると有機高分子化合物を利用した小型発電ジェネレーターは圧電薄膜や静電ポリマーなどわずかである(表1-2参照)[1]。しかし、センサー等ではすでに製品化されているものもある。強誘電性を利用した不揮発性メモリ、圧電・焦電性を利用した圧電センサー、焦電センサー、アクチュエータ、超音波診断や超音波探傷の超音波トランスジューサなど幅広い分野の報告がある。また、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）などの新技術との融合により、プリンター技術への応用、加速度センサー、超音波トランヂューサやろ過膜、生体再生等の医学分野など、その応用範囲に広がりを見せている。新素材の開発も進み、クロコン酸という強誘電体で最高の誘電特性をもつ低分子材料を開発したり[3]、ポリL乳酸(PLLA)とポリD乳酸(PDLA)の積層フィルムで高い圧電効果を確認したりしたという報告もある[4]。

また、最近、P(VDF/TrFE)ナノファイバー の特性を利用した様々な研究成果も発表されている。D. Mandalらが、43μmの厚さのナノファイバーを使って0.4V程度の電位を得て、ポータブルな圧力センサーなどの電子デバイスへの応用について言及している[5]。　また、L. Persanoらは、40nAまでの電流を確保し、フレキシブルな特長を生かした圧力センサーを簡単に作製できることや、音波センサーなどを人体の健康保持のために使用する可能性について述べている[6]。さらにJ. Changらは、高出力

の発電機の開発に向けて提案をしている［7］。また、その柔軟性や空気通過性に着目する研究も見られる［8､9］。このように、P(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電性を利用した発電デバイス等へのアプローチが増えていることは事実である。しかし、ナノファイバーを活用した彼らの実験ではエレクトロスピニング直後の不織布をそのまま使っている。そして、エレクトロスピニングによる紡糸過程で強電界が使用されていることやドラムコレクターで巻き取ることによる延伸の効果で高分子が１次元配列され、結晶化や自発分極していると圧電効果を説明している。しかし、私は、エレクトロスピニングしただけのナノファイバーでは結晶化や分極化が十分なされていないと考える。そこで、これらの研究成果等を検討し、本研究で提案する小型発電ジェネレーターのデバイス作製のためには､第一にP(VDF/TrFE)ナノファイバーの構造解析を進めること。第二に、P(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電性能を高めること。第三に、圧電性能を確かめ､その能力を最大限に発揮させる圧電･伸縮発電デバイスを作製することと考えた。

構造解析を研究するため作製した高配向のP(VDF/TrFE)ナノファイバーは､フレキシブルであるが、１本１本はもろく、壊れやすい。しかし、従来のように、シリコンをもとに実用化されてきたデバイスには見られない、環境に配慮した優れた特性を持つ「いつでも、どこでも、だれでも」簡単に使える小型発電ジュエネレーターのデバイスになることができると確信する。このデバイスを、布に縫い込めば、着ているだけで発電する服になったり、腕に巻けば、腕時計型携帯の電源になったり、靴に仕込めば歩くことで利用できる小型電源になり、バッテリーを必要としない新しい生活スタイルの社会が実現できる可能性を示している。だからこそ、P(VDF/TrFE)ナノファイバーを利用した圧電･伸縮発電デバイスの開発が重要であると考え研究を進める意義があると考える。

表 1-1　様々な発電エネルギー

エネルギー源			具体例
機械エネルギー	振動発電	構造物（橋）	・橋の自然振動から 10μW の電力を得る。 ・首都高速で五色桜大橋で自動車の振動を利用し、イルミネーションを点灯させた。
		（床）	・JR 東京駅の改札口で発電床を設置し歩行者の歩きによる床発電実験が実施された。
		車両	・タイヤ振動を利用した発電器と空気圧センサーの開発。
		流体	・自動車の騒音を防音壁の圧電素子を使い発電。 ・雨粒の落下を圧電ポリマーで作った傘で受け発電。
		人体	・歩行動作による振動を万歩計の電力として活用。 ・電歪ポリマーでひざに取り付け発電。 ・腕の運動で腕時計の電力を得る。
熱エネルギー	体温		・体温を熱源とした腕時計の電力。
電磁波エネルギー	光	太陽光	・太陽光発電。微弱太陽光発電。

PVDF 薄膜

表 1-2　振動発電方式の動向

エネルギー源	発電方式・材料	開発先	発電電力
構造物・車両・流体・人体等	圧電型：圧電素子	カリフォルニア大バークレー校	200[μW]
	圧電型：圧電薄膜	IMEC(ﾍﾞﾙｷﾞｰ)	40-60[μW]
	電磁誘導型	Ferro Solution(ｱﾒﾘｶ)	1-10[mW]
	静電型：ｴﾚｸﾄﾚｯﾄ膜	東京大・(株)オムロン 三洋電機	10[μW] 40[μW]
人体振動	圧電素子	長岡高専 MIT(ｱﾒﾘｶ)	300[μW] 1-8[mW]
	静電ポリマー	SRI　International(ｱﾒﾘｶ)	800[mW]
	圧電床	(株)音力発電	0.3-1[W]

１－３　本論文の構成

１章は、序論である。我々の社会を支えている半導体技術とその発展について述べている。また、先の東日本大震災におけるエネルギー政策の検討などこれからの日本の社会に及ぼすエネルギーについても考えている。そして、新しい素材として有機高分子化合物の研究が進められている現状から研究の目的である「いつでも・どこでも・だれでも」簡単に使えるP(VDF/TrFE)ナノファイバーによる小型発電ジェネレーターの圧電･伸縮発電デバイス開発への考えを述べている。

２章は、P(VDF/TrFE)(75/25)の構造について述べている。また、ナノファイバー作製のためのエレクトロスピニング装置とナノファイバー作製の条件について検討している。様々な条件を検討し、ナノファイバー作製の最も良い条件を決定している。

３章は、P(VDF/TrFE)ナノファイバーの高配向化の方法と検証結果について述べている。光学的異方性については偏光顕微鏡のクロスニコルで、像の暗転を確認し、光が透過できないことから異方性を確認した。SEMによる表面画像ではアズデポと延伸アニールの表面がよく似ていることに気づいた。アニール処理では、加熱による結晶化でナノファイバー表面の変化に気づいた。DSCの熱分析では、発熱・吸熱によりアズデポでのアモルファスの存在、アニール、延伸アニールでは、120℃近辺にキュリー点の存在が確認でき、相転移が進んでいることが分かった。また、延伸アニールでは最も吸熱量が必要になることも確認できた。Ｘ線回折法では、θ-2θの強度を調べた。アズデポではアモルファスが確認でき、Ｘ線の強度から、アズデポよりアニール、アニールより延伸アニールの方がピーク強度が強く、結晶軸の揃い方が延伸アニールが最も良いということが分かった。FT-IRでは、吸収波数から分子構造が分かる。特に主軸であるｃ軸とａ、ｂ軸との関係について知見が得られた。アニール、延伸アニールすることでｃ軸のみならず、結晶軸のａ、ｂ軸が配向することが確認できた。微小領域Ｘ線回折ではXRD装置より遥かに狭い領域の回折像が得られる。この回折像から延伸アニールでは、単結晶状膜とよく似たパターンを見ることができる。スポットがブロード状になっているが延伸アニールでは他の試料より鮮明になっている。これらの結果を総合して、P(VDF/TrFE)ナノファイバーを延伸アニール処理することでｃ軸が高配向したP(VDF/TrFE)ナノファイバーを作ることができたと結論づける。

第４章は、圧電・伸縮発電デバイスについて述べている。P(VDF/TrFE)ナノファイバ

ーから作製したアズデポ、アニール、延伸アニールの試料を使い圧電特性を確かめた。そして、圧電効果は、分子鎖に垂直な方向に力を加えた場合に効果が大きいことを確認した。また、デバイスへの実用化も考え、様々な材質で被覆した場合の圧電特性も調べた。

第５章は、圧電性能を更に向上するためのポーリングの必要性について述べている。コロナ放電や他の方法によるポーリング処理を試みたが、最終的に両面にアルミ蒸着したP(VDF/TrFE)ナノファイバーをコロナ放電によりポーリング処理できた。また、ポーリング処理による短絡電流を測定し、電荷量とピーク電流を測定した。これにより延伸アニールにおける圧電性能が最も優れていることが判明した。

第６章は、結論である。P(VDF/TrFE)ナノファイバーを延伸アニール処理することでP(VDF/TrFE)ナノファイバーの高配向化に成功した。そして、これらナノファイバーをポーリング処理することで延伸アニールでは、c 軸のみならず、a 、b 軸がよく配向し、強い圧電効果が確認できた。今後、P(VDF/TrFE)ナノファイバーの性能を更に向上させる工夫・方策を研究し、更に優れた発電デバイスを完成させなければならない。本研究を継続して完成させたいと結論づけている。

参考文献

［１］社団法人新化学発展協会：The Association for the Progress of New Chemistry 「エネルギーハーベストおよびマイクロバッテリーの研究開発動向と応用」 委託調査報告書 (http://ringring-keirin.jp/seikabutu/seika/21nx_/bhu_/zp_/21-8koho-04.pdf)

［２］武藤佳恭「人の歩行で電気を生み出す床発電システム」 (http://www.neuro.sfc.keio.ac.jp/publications/pdf/yukaohm.pdf)

［３］産総研 (http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2005/pr20050124/pr20050124.html)

［４］帝人,(http://www.teijin.co.jp/news/2012/jbd120906.pdf)

［５］D. Mandal、S. Yoon、K. J. Kim、Macromol. Rapid Commun 32 (2011) 831.

［６］L. Persano、C. Dagdeviren、Y. Su、Y. Zhang、S. Girardo、D. Pisignano、Y. Huang and J. Rogers、Nature Comm. 4 (2013) 1633.

［７］J. Chang、M. Dommer、C. Chang、and L. Lin、Nano Energy 1 (2012) 356.

［８］Z. M. Huang、Y. Z. Zhang、M. Kotaki、and S. Ramakrishna、Compos. Sci. Technol. 63 (2003) 2223.

［９］C. Chang、V. H. Tran、J. Wang、Y. K. Fuh、and L. Lin、Nano Lett. 10 (2010) 726.

第２章　エレクトロスピニングによるP(VDF/TrFE)ナノファイバーの製作

２－１　有機高分子化合物P(VDF/TrFE)(75/25)

poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)[P(VDF/TrFE)]は、VDF（vinylidene fluoride）とTrFE（trifluoroethylene）の２種類のポリマーを用いたランダム共重合体（random copolymer）である。強誘電性（自発分極を有し、外部電界により分極反転する）をもつ鎖状高分子であるが、結晶構造や熱による反応や広い温度範囲による圧電・焦電効果などはVDFとTrFEの組成比に強く依存する。特に高い結晶化度を示すのはVDFとTrFE組成比が0.6～0.9の場合であり、このうち、特に高い圧電効果を示すのは組成比0.65～0.82である［1]。　実験で使用する試料は、（株）クレハ製白色粉末であり、VDFとTrFEの組成比0.75、分子量約20万～35万/molのものである。この結晶の化学式及び粉末試料は、図2-1で示される。

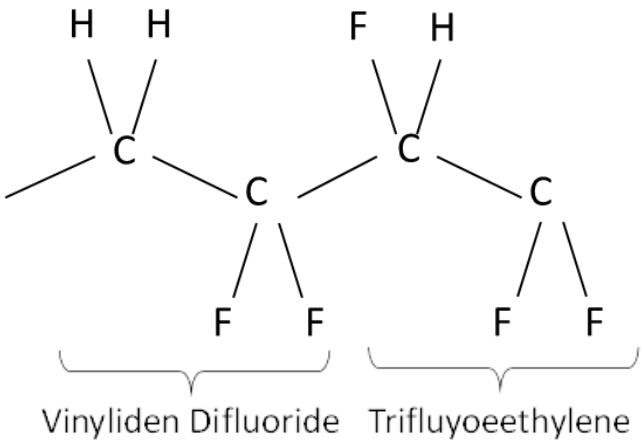




図2-1　P(VDF/TrFE)化学式　　P(VDF/TrFE)粉末試料

2-1-1　P(VDF/TrFE)の結晶構造

P(VDF/TrFE)は、安定的な構造を持つが温度により結晶構造が変化するという特徴も有する。低温では、オールトランス型（平面ジグザグ）の安定した構造からなる斜方晶である。(図2-2参照)　また、図2-3A･Bは、c軸方向から見た投影図である。高温では、分子鎖が結晶格子上で回転している回転相であり、六方晶の形をとる(図2-3B参照)［1]。

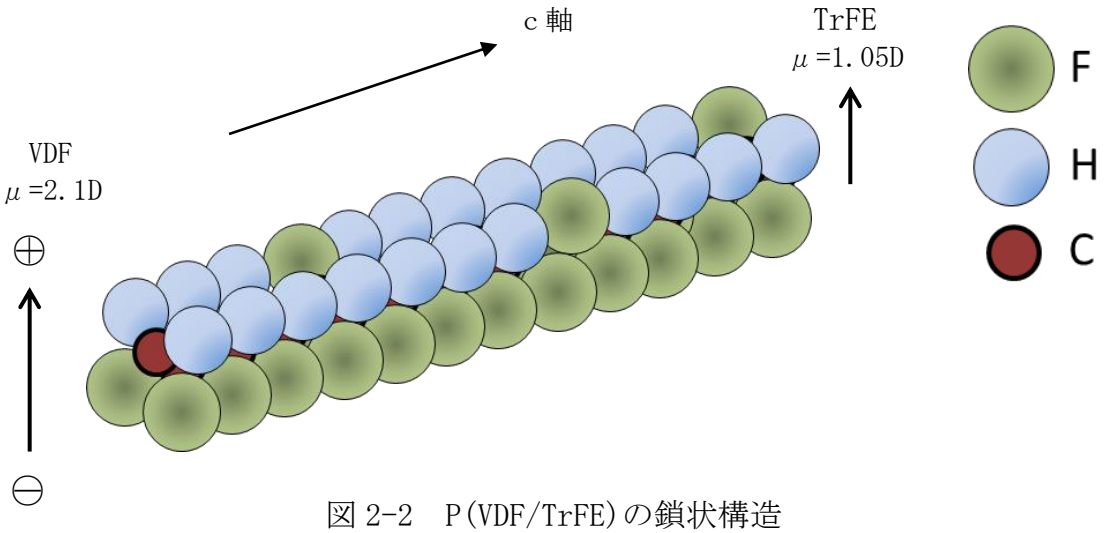


図 2-2　P(VDF/TrFE)の鎖状構造

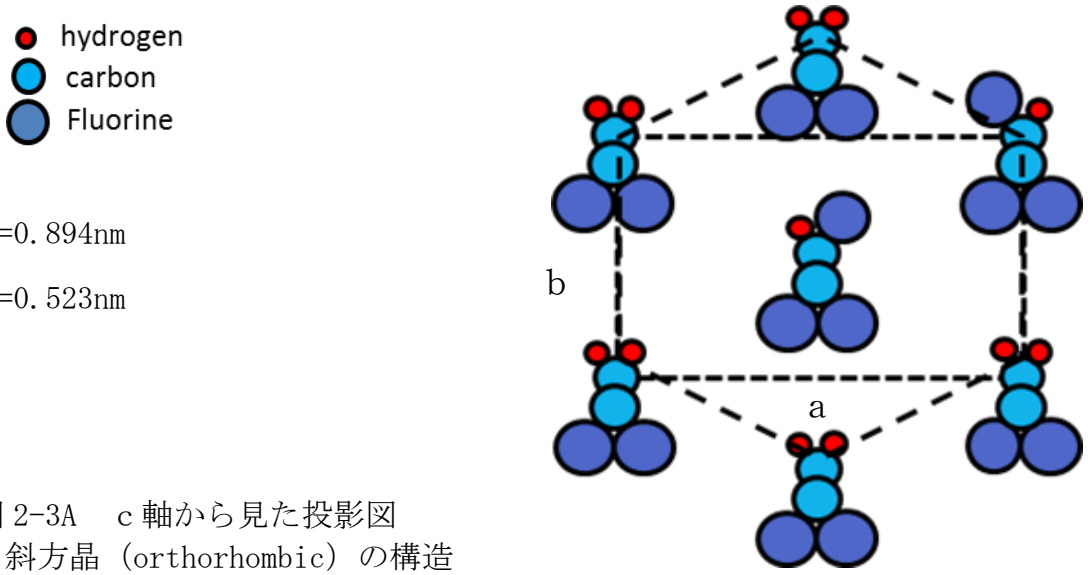


図 2-3A　c 軸から見た投影図
斜方晶（orthorhombic）の構造

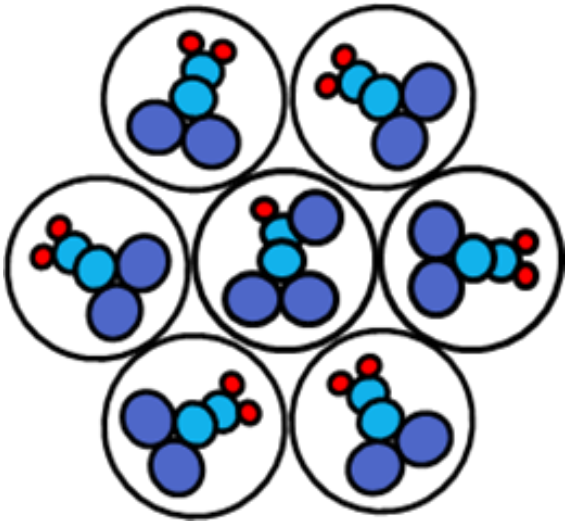


図 2-3B　c 軸から見た投影図
六方晶（bexagonal）の構造

また、P(VDF/TrFE) の斜方晶の結晶は、極性結晶（b 軸方向に自発分極をもつ）であり、その構造のため応力を加えられると分極及び電圧が生じる圧電性を持つ。これは、モノマーを構成する VDF（$-CF_2CH_2-$）と TrFE（$-CF_2CHF-$）が、電気陰性度(F 原子：3.98、C 原子：2.55、H 原子：2.20)の違いで F 原子が負、H 原子が正の極性に分極しているので、それぞれ 2.1D、1.05D の大きな電気双極子を持つことになる。鎖状構造の分子鎖がオールトランス鎖の構造をとると、双極子は分子内ですべて同じ方向を向く。オールトランス鎖では、F 原子と H 原子のわずかな大きさの違いのため、分子鎖に垂直方向に向きがそろった平行パッキングをとり、分子間でも双極子の向きがそろった構造を作る。双極子モーメントの総和は、自発分極 P_s を与え、PVDF の場合、その大きさは P_s=130mC/m^2 となる [14]。このように、オールトランス鎖でかつ β フェーズの時に電界によって分極反転できる強誘電性の特徴が発揮されることになる。また、P(VDF/TrFE)は、キュリー温度（Curie temperature）を境に強誘電体から常誘電体に相転移することも知られている。

次に、DSC 測定（示差走査熱量測定 Differential scanning calorimetry）から得られた P(VDF/TrFE) のキュリー温度 Tc、融点 Tm での組成比依存性を図 2-4 に示す [1]。図 2-4 から、VDF と TrFE の組成比 0.75 の位置では、融点 Tm 約 150℃、キュリー温度 Tc 約 123℃（ポーリングなし）であることが分かる。これは、ポーリング処理をしていない状態では、キュリー温度の 123℃までは、P(VDF/TrFE)は強誘電体で斜方晶の形態をとり、123℃から 150℃までは、常誘電体の六方晶の形態になり、その後、温度上昇にともない融解することを示している。なお、グラフからは、ポーリング処理すると融解の温度が少し上昇することも分かっている。

このように P(VDF/TrFE)は加熱・冷却することにより、分子の鎖状構造を変化させ、より安定な結晶秩序の方向に移行する性質があることが分かる。

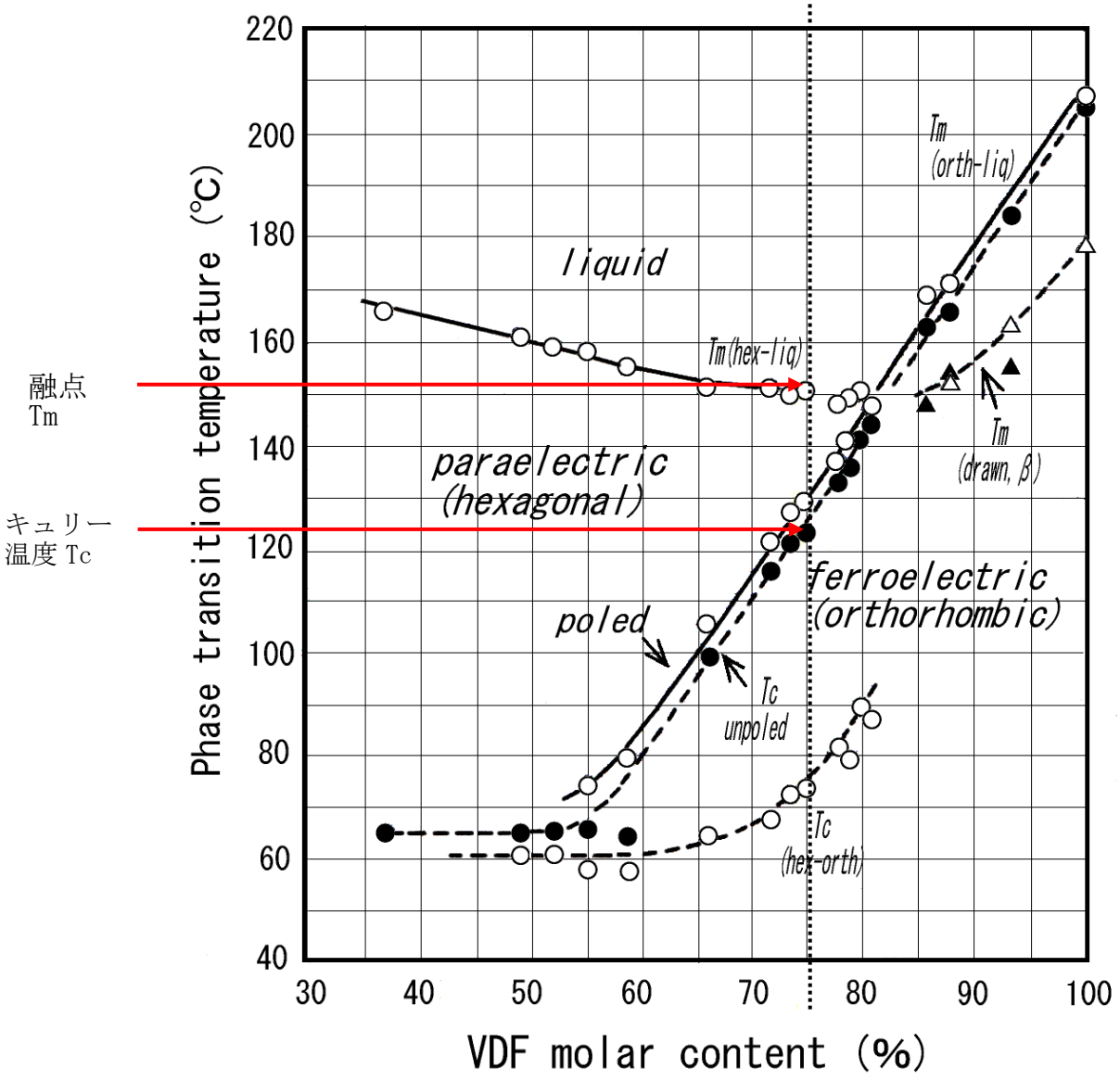


図 2-4　キュリー温度Ｔc、融点Ｔm での組成比依存性
点線は、実験で使用する P(VDF/TrFE)組成比 0.75 のライン。
●はポーリングなし、○はポーリング有り　［1］

２－２　エレクトロスピニング

エレクトロスピニングは、溶液紡糸（原料ポリマーを溶剤に溶かし、これを紡糸口先のノズルから凝固液中に導き繊維とする方法）であり、その手法は 1971 年に初めて報告された［2]。その後、様々な改良が加えられ、繊維業界では様々な用途の不織布を作るためにはなくてはならない技術となっている。また、現在では、繊維業界に限らず医療分野では再生医療工学、創傷材料への活用が注目されている。生分解性ポリマーで作製されたものに細胞組織を培養するという技術である。バイオテクノロジー、および、環境工学の分野では、アフニティーフィルター等が注目されている。フィルターの特長を生かして有害な物質やイオンを取り除く技術である。防衛とセキュリティー分野では、テロ対策の有毒ガスフィルターや防護服への活用が知られている。ナノファイバーに有毒物質を無毒化させる機能を持たせ、活性炭のような働きをさせるのである。シンガポール大学の研究で抗菌性銀ナノ粒子を用いたナノファイバーで、滅菌作用が確認された。そして、エネルギー分野では、小型振動発電、ポリマーバッテリー、色素増感太陽電池、そして高分子膜燃料電池への活用など各産業界で注目されている技術である［15]。

2-2-1　エレクトロスピニング原理

エレクトロスピニング装置は、図 2-5 に示すように高圧電源(HV)、シリンジポンプ、シリンジ、ニードル、シリンジ内のポリマー溶液、および、アースされた平板コレクター、または、ドラムコレクターで構成される。シリンジ内のポリマー溶液は、シリンジポンプによりシリンジからニードルまで一定の速度で押し出される。印加電圧は、ニードルをプラス、ドラムコレクターをマイナスとして 5～20kV の電圧が印加できるようにされており、電気引力がポリマー溶液の表面張力を越える時、ポリマー溶液がジェットとなりコレクターに向けて噴射される。このポリマージェットの噴射に伴い、空気中のジェット中の溶媒は徐々に揮発し、コレクターに到達する際には、ジェットが拡散され、ファーバーのサイズがナノレベルまで減少し、ナノサイズのファイバーをコレクター上に作製する。構造的には単純で簡単であるが、均一でよく配向されたナノファイバーを得るためには様々な条件をクリアし、その機械にあった最も適正な条件を探し出さなければならない。

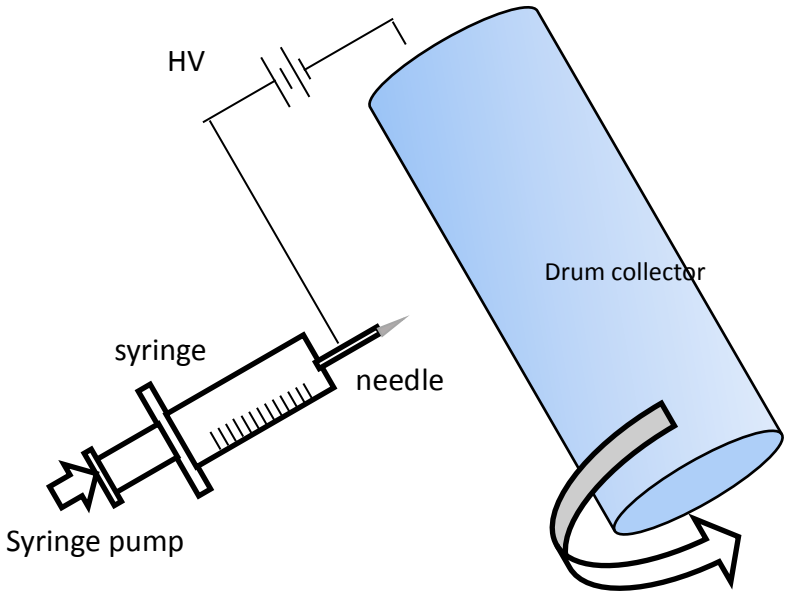


図 2-5　エレクトロスピニングの原理

2-2-2　エレクトロスピニング装置

次に、P(VDF/TrFE)ナノファイバー作製時使用しているエレクトロスピニング装置を示す（図 2-6 参照)。従来のエレクトロスピニング装置は、上から斜め下方へジェットを噴射するものが多いが、この装置は、水平方向へのジェット噴射を採用している。針先とドラム間距離の調整が容易であること。針先の溶液の形状（テイラーコーンという）の確認が容易であること、液だれのチェックが簡単であることなどが理由である。水平であるがゆえに針先からのジェットが重力の影響で水平に飛ばないが、透明アクリル容器中にコンパクトに収まり、様々な環境条件の設定に便利である。また、装置製作上の注意事項としては、使用する溶媒が人体に有害な有機化合物であるので局所排気をし、ケース内の湿度コントロールもナノファイバー作製のためには条件の一つであり、恒温、恒湿等の環境を維持出来るようにした。

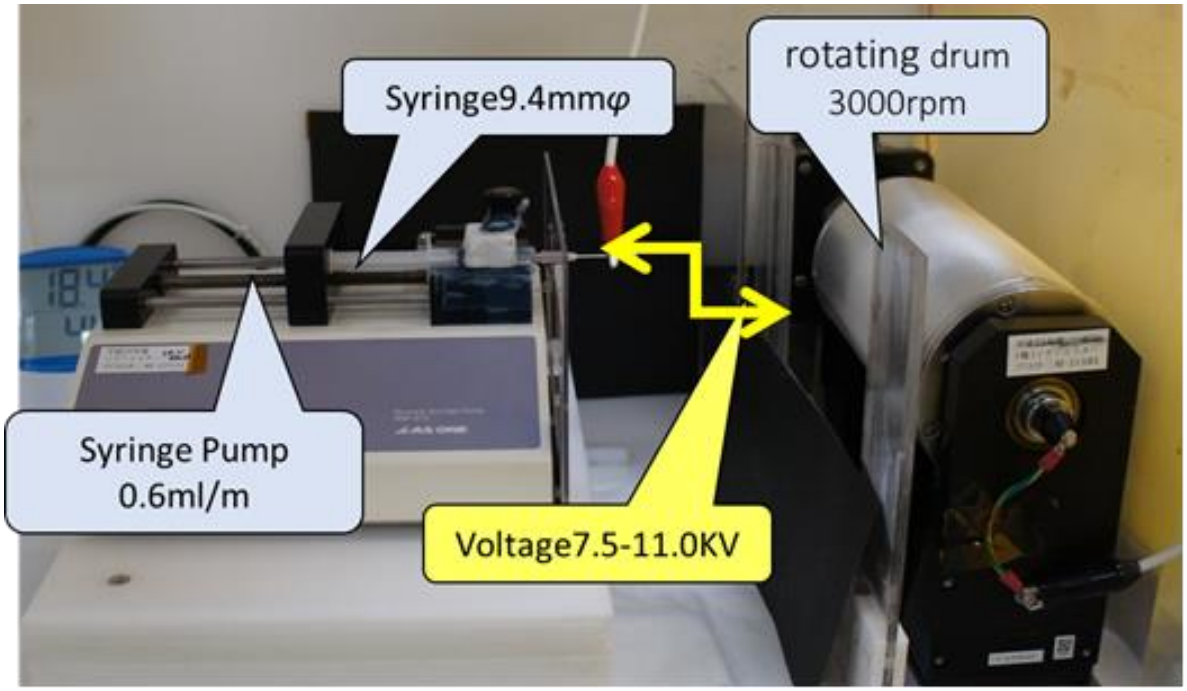


図 2-6 本研究室のエレクトロスピニング装置

2-2-3　エレクトロスピニングの条件設定

エレクトロスピニングは、原理としては簡単であるが、良質のナノファイバーを作製するためには様々な条件を揃えなければならない。そして、その条件は次の（ア）～（ウ）のパラメーターで与えられると考えられている［3］。

（ア）溶液特性（ポリマー濃度、粘度、導電性、弾性、表面張力、溶媒）
（イ）紡糸条件（容器の温度、湿度、大気圧、容器ガス圧）
（ウ）紡糸環境条件（印加電圧、溶液押し出し量、ニードルとコレクター間距離、ドラム回転速度、コレクター材質、ニードル直径、ニードル形状、シリンジ直径）等

これらの条件を考慮し、最良のナノファイバーを作製するために、さらに細部にわたる検討と検証を加え実験することとした。検討した項目は以下の通りである。

①　ポリマーの分子量

ポリマーの分子量については､分子量が低いとナノファイバー化は困難であると考えられる。一般的に分子量 10 万以上が必要である。

② ポリマー濃度

溶液の濃度が低すぎると、ニードル出口で霧状のスプレーとなり、空気中に散在してしまう。また、濃度が高すぎるとノズル先端で表面張力の強さにより固まりスプレーできない。一般的には、5Wt%から10Wt%の濃度で行われている。

③ 溶媒

プラスチックシリンジに耐性があり、ポリマーを完全に溶解するものが必要とされる。

④ ナノファイバーの線径の測定

SEMで測定を行う。なお、ナノファイバーの線径Dについては、$D=AB^C$ が成り立つ。AとCは定数。Bは、(Berry number：B＝溶液濃度×ポリマーの固有粘度）である。したがって、線径はベリーナンバーの累乗で表されることとなる。

⑥ 針先

ニードルは、金属製である。この先端の加工が安定したナノファイバー作りに重要である。そのためには、注射針の先端を垂直に切断した後、できるだけバリを作らないようなめらかに仕上げる必要がある。この部分が荒いとテーラーコーンがきれいにできないばかりでなく、ニードル先端で霧状になってしまいジェットが安定的に噴射されない。また、針の太さは18Gか20Gがよいとされる。一般的に針先が細いほど線径の小さなナノファイバーができる。

⑦ 針先間距離

5cmから15cmが望ましいとされる。高電圧をかけるのでこの距離が短いとアーク放電するし、溶液のジェットが十分に拡散しないので溶液のままコレクターに達し、十分なナノファイバーができない。また、あまりこの距離が大きいとジェットがドラムに十分届かず、ナノファイバーがドラム上に十分付着しない。

⑧ 湿度や風の影響

湿度については溶媒が蒸発できるよう低くすることが望ましい。目安として湿度40%以下に設定した。(40%以上でも作製は可能）また、ジェットはドラムコレクターの回転風の影響も受けるので風も避ける簡単な防風装置を作製した。

⑨　印加電圧

針先とドラムの距離に対し、1-2kV/cm が適当とされる。しかし、これも一つの目安である。他の条件とも絡み合うのでファイバー作製時の基本設定はもう少し低く 0.7-1.1kV/cm 程度である。

はじめに、これらの条件と本研究室のエレクトロスピニング装置に適した設定条件を探すため、エレクトロスピニングによる P(VDF/TrFE)ナノファイバーのテスト作製を行い、P(VDF/TrFE)ナノファイバー作製における適合性を確かめた。

適合性確認実験を繰り返し、本研究室のエレクトロスピニング装置における条件設定の要素として（ア）～（ウ）の項目をパラメーターとし、(エ）を環境要素として最適条件を決定した。

（ア）溶液特性：溶液濃度(Wt％)

（イ）紡糸条件：室内温度及び湿度

（ウ）紡糸環境条件：シリンジ内径(G)、印加電圧、針先間距離、電界強度（電圧/針先)、針外径(mm)、注入液量/h

（エ）その他：2000 倍等の SEM 画像、攪拌状況、線径　　等

実験を繰りかえす中でさらに条件・要素を絞り込み、最も重要な条件・要素は、印加電圧とポリマーの溶液濃度と考えられたので、パラメーターをこの 2 つに絞り更に実験を試みた。

（１）濃度をパラメーターとして実験

印加電圧 15.0kV、針先―コレクター間距離 15cm、注入速度 0.6mL/h、シリンジ 18G、常温・常湿度の室内に設定した。また、ナノファイバー作製のコレクターは、回転ドラムでなく、アルミ板にアルミ箔を張った平板のコレクターを使った。溶液の注入量は 0.1mL 程度である。SEM 画像は、作製されたナノファイバーをスパッタで金蒸着し観察を行ったものである（図 2-7 参照)。

濃度 7wt％の P(VDF/TrFE)溶液では、エレクトロスピニングによって、アルミ箔に付着した溶液が粒状になり互いに表面張力で結合し、丸く固まりを作っている様子が分かる。これは、溶液の濃度が低いことが原因で粒状になったと考えられ

る。しかも、ナノファイバーはできていないことが分かる。もし、別の目的でナノサイズの粒子が必要ならこの状態でナノ粒子が作製できることが分かる。

濃度 12wt％の溶液では、ナノファイバーは球状の固まりの端にわずかに見られるが球状の固まりがほとんどでファイバーができる様子は見られない。濃度 7wt％でもナノファイバーを作製したという研究もあるので針先間距離や印加電圧を何度か変えて実験を試みたが、本実験装置では球状の固まりが多く、良いナノファイバーを得ることができなかった。

濃度 20wt％の溶液では、繊維状のファイバーの一部にビーズ状のものがわずかに見られるがナノファイバーができている。線径には、ばらつきがあるが数百 nm から 1μm 程度の線径のナノファイバーが確認できる。ドラムコレクター上での作製ではないのでファイバーの多くは交差しているが、繊維の方向が揃っている部分も見られる。

この結果、濃度 20wt％でナノファイバーが作製されることが確認できた。印加電圧 15.0kV、針先間距離 15cm なので、ナノファイバー作製条件の電界強度（電圧/針先）1kV/cm 以上を満足する。

図 2-8 は、印加電圧を 10.0kV に固定して、針先間距離 7.5cm、注入速度 0.6mL/h の条件で濃度をパラメーターとして実験したものである。

濃度 7wt％では、球状の固まりがほとんどでファイバーは見られない。

濃度 12wt％では、球状のものの他、ビーズと呼ばれる紡錘形の固まりがいくつか見られる。この画像では、ビーズはあるがナノファイバーも多く存在している状態である。濃度 12wt％であれば、印加電圧や針先間距離を変えればナノファイバーは作製できる可能性があることが分かる。

濃度 20wt％では、確かにナノファイバーが作製されている。印加電圧及び針先間距離を変えても濃度 20wt％あればナノファイバーが作製できることが確かめられた。ナノファイバー作製上最も重要なファクターは溶液濃度であると考えられる。

（２）印加電圧をパラメーターとして実験

図 2-9 では、濃度 20wt％、針先間距離 10cm、注入速度 0.6mL/h に固定して印加電圧をパラメーターとしてナノファイバー作製条件を絞り込んだ。

印加電圧 10.0kV では、ビーズが見られるがナノファイバーは確実にできている

ことが分かる。しかも、ビーズが見られないナノファイバーが数多く存在することが分かる。

印加電圧 11.0kV では、10.0kV よりもビーズがかなり減少し、ナノファイバーが一面に作製されていることが分かる。

印加電圧 12.0kV では、ナノファイバーの節々にビーズが存在する。しかし、線径はかなり揃っていることが分かる。

このように、濃度 20wt％では、量の違いはあるが、印加電圧を変えても多少なりとも必ずビーズが発生することが分かった。ビーズがあると P(VDF/TrFE)ナノファイバーの特性が正しく測定できないのでこのビーズをなくすことが大きな課題であった。針先間距離を変えて実験したがビーズの解消には至らなかった。

（３） ビーズ解消に向けての実験

ここまでの実験で濃度 20wt％、印加電圧 10.0-12.0kV 程度、針先間距離 10cm でナノファイバーが作製できることが分かった。ナノファイバーのビーズは、濃度の違いにより発生することが予想されるので続いて濃度を少しずつ変えて実験した。図 2-10 に濃度を変えた場合の SEM 画像を示す。このように、P(VDF/TrFE)の溶液濃度を増すことでビーズの解消が見られた。様々な条件が複雑に影響し合いナノファイバーが作製できることが分かった。

続いて取り組んだのは、濃度を高めた P(VDF/TrFE)溶液濃度 26wt％での評価である。図 2-11 にその結果を示す。印加電圧を 10.0-15.0 kV、針先間距離も 10-15cm と変化させて測定したが、どの条件でもビーズの発生は見られなかった。線径の大きさの違いやファイバー同士の絡み合いなどに違いは見られるがビーズの発生が抑えられたことは P(VDF/TrFE)ナノファイバー作製条件を調べる中で大きな進歩であった。ただ、印加電圧を上げすぎるとビーズが発生することがあるので電圧は 10.0-15.0ｋV 程度にした方が安定したファイバーができることが分かった。

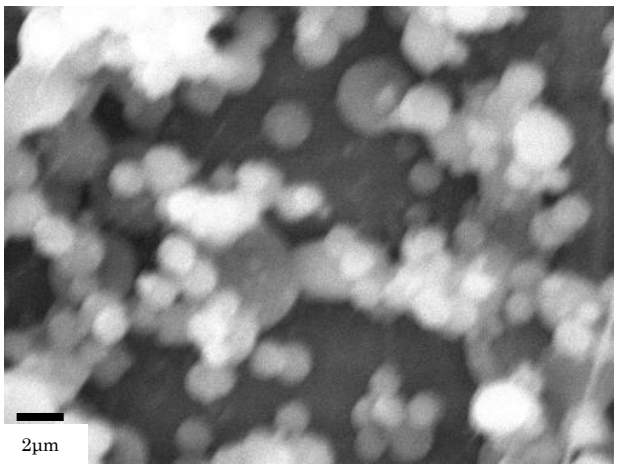
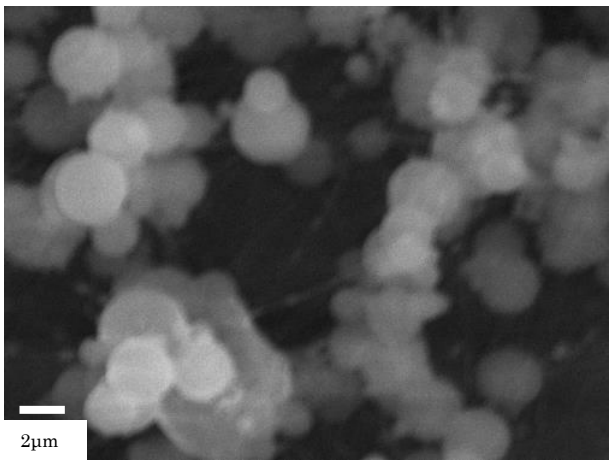
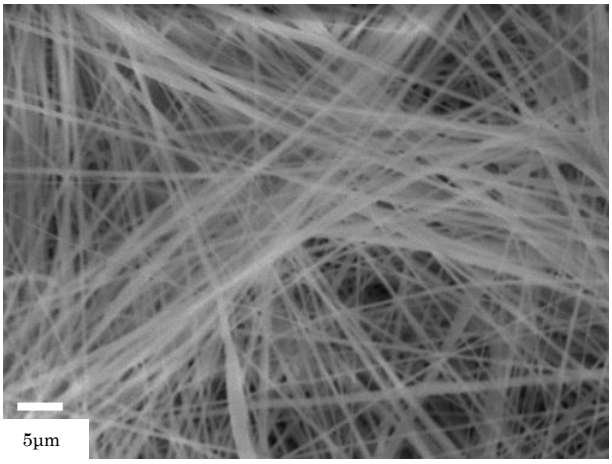
濃度	針先間距離	SEM 画像
7 wt%	15cm	
12wt%	15cm	
20wt%	15cm	

図 2-7　印加電圧 15.0kv、針先間距離 15cm、注入速度 0.6mL/h の SEM 画像

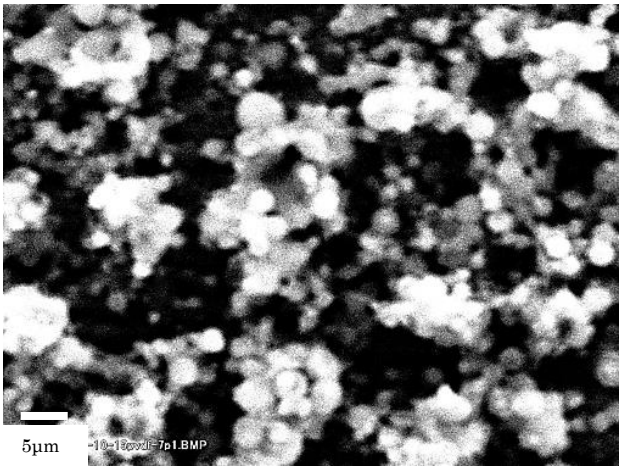
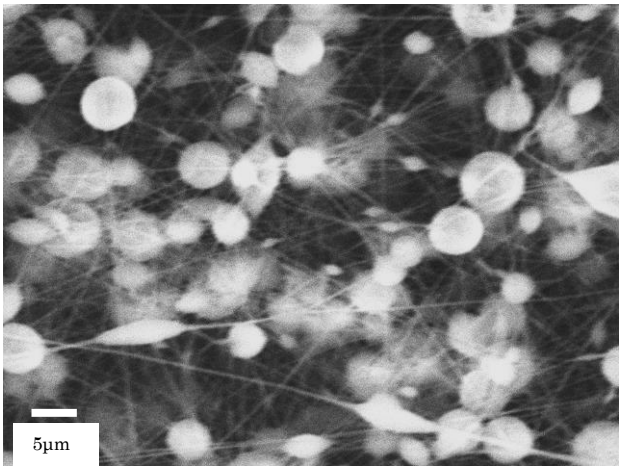
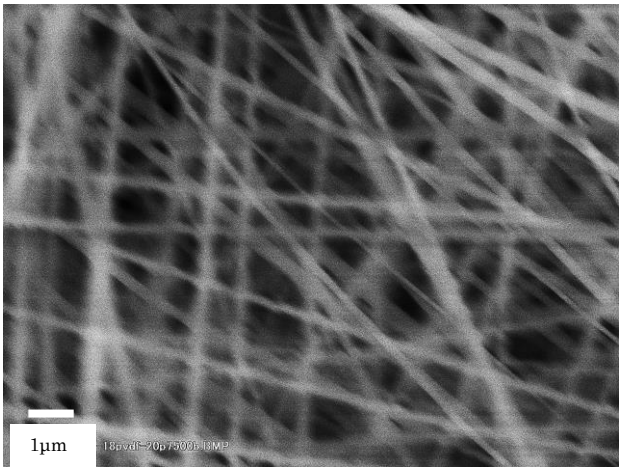
濃度	針先間距離	SEM 画像
7 wt%	7.5cm	
12wt%	7.5cm	
20wt%	7.5cm	

図 2-8　印加電圧 10.0kv、針先間距離 7.5cm、注入速度 0.6mL/h の SEM 画像

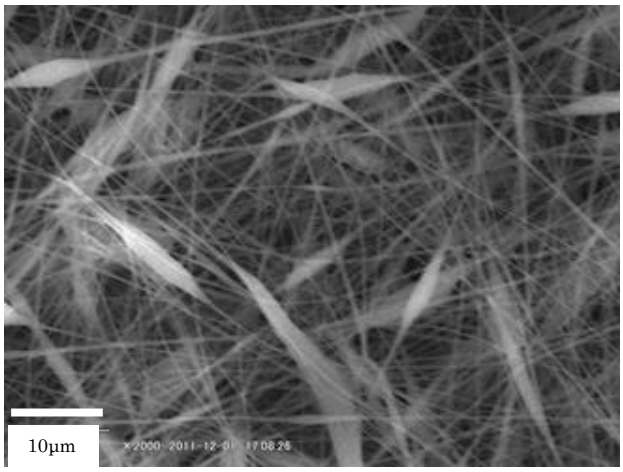
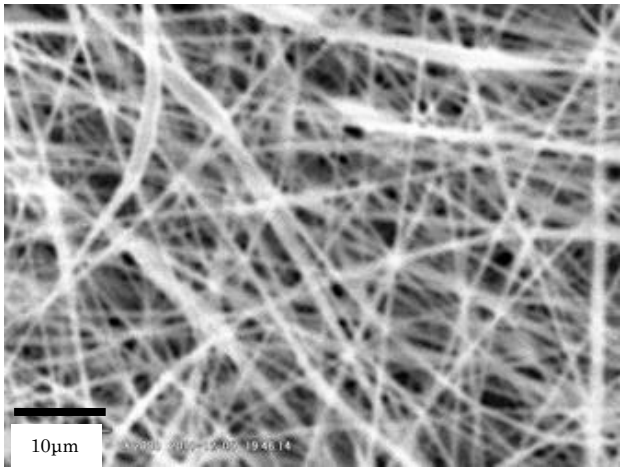
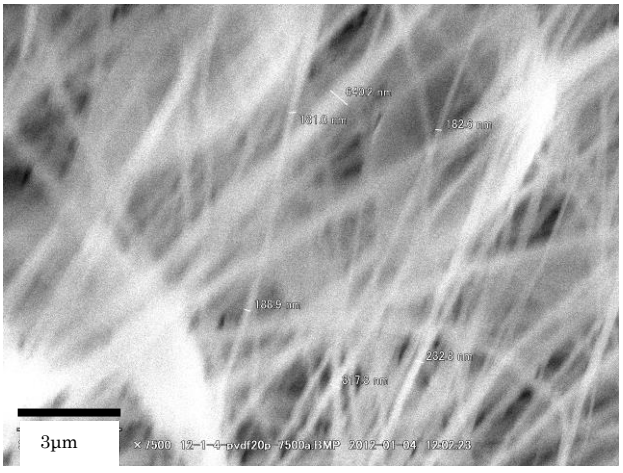
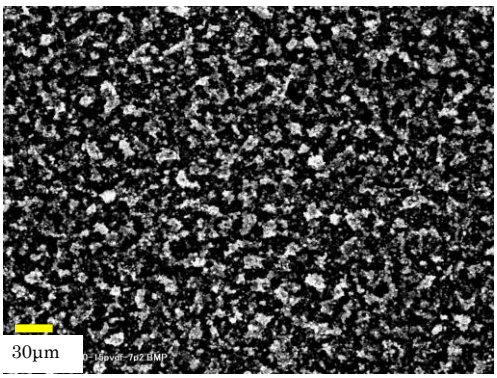
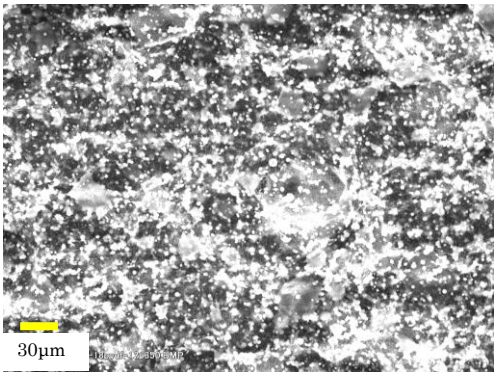
電圧	針先間距離	SEM 画像
10.0kV	10cm	
11.0kV	10cm	
12.0kV	10cm	

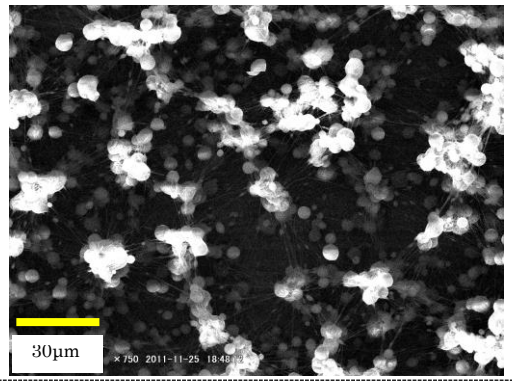
図2-9　濃度20wt%　印加電圧10.0kv～12.0kv、針先間距離10cm、注入速度0.6mL/h のSEM 画像



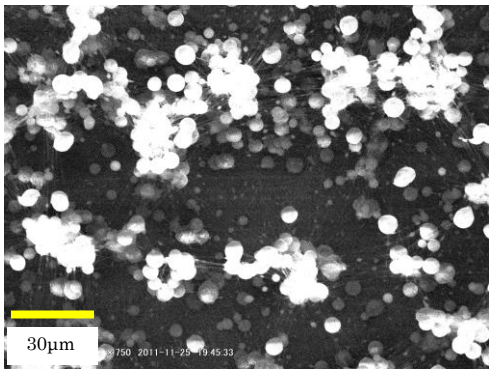
濃度 7wt%



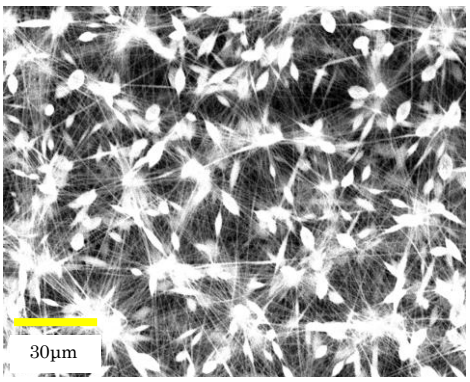
濃度 12wt%



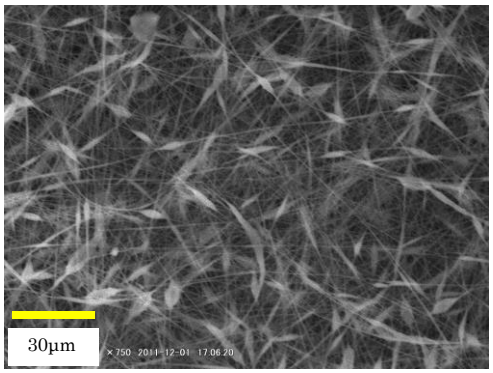
濃度 14wt%



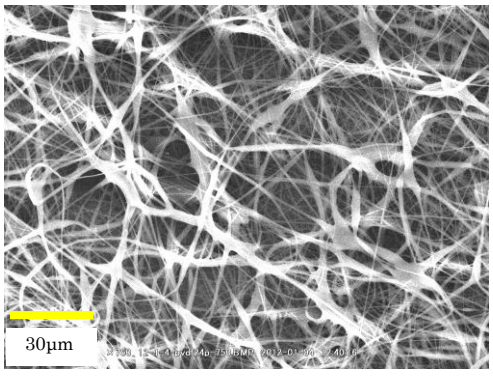
濃度 16wt%



濃度 18wt%



濃度 20wt%



濃度 24wt%

図 2-10　ビーズ解消のため濃度を変化させた SEM 画像。

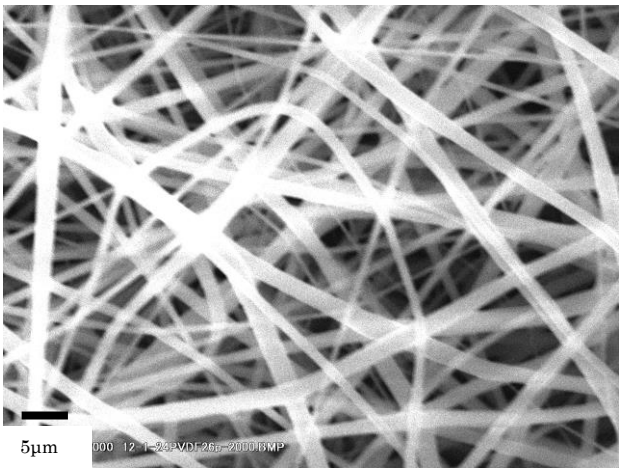
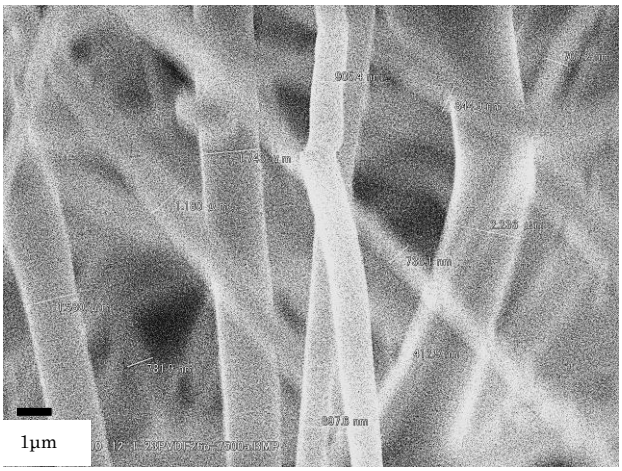
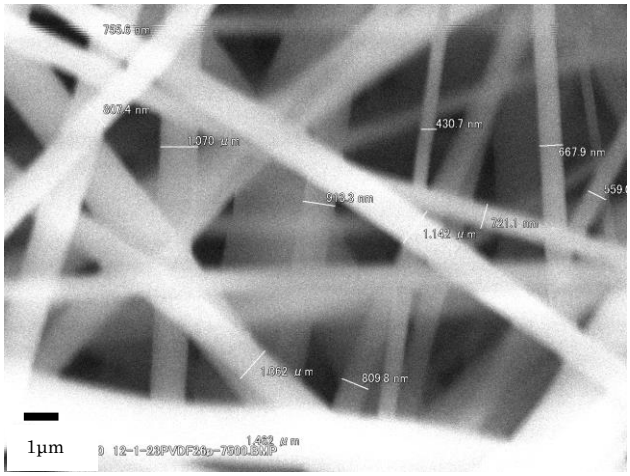
電圧	針先間距離	SEM 画像
10.5kV	10cm	
12.0kV	15cm	
15.0kV	15cm	

図 2-11　濃度 26wt％　印加電圧 10.5kv～15.0kv、針先間距離 10cm～15cm、
注入速度 0.6mL/h の SEM 画像。

2-2-4　エレクトロスピニングの基本設定

なお、これらの条件以外にもシリンジ径を変えたり、針先の太さを変えたりして様々な実験を行った。これらの結果を総合してP(VDF/TrFE)ナノファイバーを作製する条件として以下表 1-1 のように基本設定を決定した。今後、これに基づいてP(VDF/TrFE)ナノファイバーを安定的に作製できることになった。

表 1-1　エレクトロスピニングによりナノファイバー作製のための基本設定

番号	項目	内容
1	分子量	（株）クレハの粉末　P(VDF/TrFE)(75/25) の分子量、約 35 万/mol を使用[10]
2	溶液濃度	重量濃度 26wt％
3	溶媒	DMF[N,N-ジメチルホルムアミド （N、N-dimethylformamide）] 注）完全に P(VDF/TrFE)を溶解するが、溶液濃度が高いと溶解にかなりの時間を有する。また、空気中でこの溶媒を蒸発させる必要があるので湿度管理や健康のための排気処理も重要である。
4	印加電圧	7.5-11kV 程度 注)針先間距離との関係で通常電界強度は、1kV/cm で行うとされているが、針先の P(VDF/TrFE)のテーラーコーンの形状を観察しこの範囲で行った。なお、印加電圧には、針先の形状や湿度等の条件で試料により、数 kV の変動がある。これは、よりよいP(VDF/TrFE) ナノファイバーを作製するためには、針先から出るジェットの形状が重要であるからである。最良の条件は、針先にほどよいテーラーコーンの形状がなくてはならない。これは、針先の加工状態や湿度等の条件で変動することが多く毎回微調整する必要がある。
5	注入速度	0.6mL/h 注）流量と表面張力の関係では、誘電率に比例して線径が大きくなるので、状況により 0.4mL/h～0.8mL/h まで可能

番号	項目	内容
6	シリンジ	5mL を主に使用、場合により 10mL も使用可 シリンジ内径 9.4mm、12.6mm、15.6mm の三種類で作製した。
7	ニードル (針先)	18G 及び 20G 注)先端をカット・研磨し滑らかにすること。
8	針先間距離	10-12cm の範囲
9	湿度	40%以下が適当 注)40%以上でもナノファイバー作製は可能であるが安定してナノファイバーを得ることができるのは、溶媒の蒸発を考えて経験的に 40%以下である。
10	風対策 (ドラムコレクターを使用する場合)	風があると針先から噴出したジェットが安定しない。小さな風でもファイバーが回転するドラムに巻き付くまでの行程は気流の影響でナノファイバーには大きな問題である。そこで、紙による風よけを設置した。
11	ドラム回転数	3000rpm
12	線径測定	ナノファイバー形状の確認を光学顕微鏡で行った。光学顕微鏡では、ビーズの作製や液状の確認ができるのでその場で作製のやり直しができる。正確な線径測定は、SEM 画像で行うこととした。 ただ、線径は、濃度×粘度に比例するという知見があるので濃度が大きいと太くなる。

この他に P(VDF/TrFE)ナノファイバー作製に関して次のような注意も必要である。

(ア)　ナノファイバーの出来の善し悪しは、針先から出るジェットの形により大きく変化する。したがって、針先の溶液の形状には十分注意し、紡錘形のテーラーコーンができるよう随時印加電圧の微調整をしながら行う必要がある。

（イ）　針先の溶液の帯電量が大きいとジェットは細く、短くなるので印加電圧は針先の溶液の状態を確認しながら調整する。ジェットが短くなるとナノファイバーがコレクターより遠くにできるので収量が減ることが考えられる。

（ウ）　テーラーコーン（針先にできる形状）ができる距離を随時確認し、針先と電圧比をそれに合わせる。テーラーコーンはエレクトロスピニングを開始した時と作製途中とでは同じ形状をするとは限らない。ナノファイバーがコレクターに積層すると変化することがある。したがって、まず、針先からドラムまでの距離を 10～11cm に設定し、約 8.0kV の印加電圧を針先に加え、針先にテーラーコーンを作製する。その後、電圧と針先間距離を調整し、テーラーコーンの形状を整えるための電圧調整をする。

（エ）　印加電圧を変化させると針先での P(VDF/TrFE)の帯電量が変化し針先での P(VDF/TrFE)溶液は、球状から紡錘状のテーラーコーンになる。大きな電圧がかかると P(VDF/TrFE)溶液の表面張力よりも電気引力が大きくなり、ジェットとなって噴射するがこの電気引力が大きくなるとジェットが短くなり、ジェットの先から分散するナノファイバーが互いに反発し合い不安定になる。ジェットの長さにも考慮する必要がある。

このように、ナノファイバー作製においては、安定するまで針先の状態を随時観察し、調整する必要がある。

2-2-5　テーラーコーンとジェット

テーラーコーンとは、ニードルの先にできる P(VDF/TrFE)溶液の形である。シリンジポンプで押し出された P(VDF/TrFE)溶液は針先で球を作る。しかし、高電圧がかかっているのでマイナスに帯電しているドラムコレクターに向かって引き寄せられる。この時、針先とドラムコレクター間の強い電界と P(VDF/TrFE)溶液の表面張力との間で力の均衡が乱れ、針先の溶液が球からテーラーコーンという形を形成し、ジェットとなってドラムコレクターに吹き付けられるのである。この時の針先の形（テーラーコーン）が良質のナノファイバーの形成に大きく影響するのである。

図 2-12 から印加電圧を変化させた時に針先にできるテーラーコーン及びジェットの様子が確認できる。なお、この実験は、針先間距離 11cm、注入速度 0.6mL/h、ニード

ル 20G で行った。

印加電圧が 7.0kV では、針先の溶液の形状は球になって、テーラーコーン及びジェットができない。そのままの状態で P(VDF/TrFE)溶液は滴下してしまう。電圧が低すぎて P(VDF/TrFE) 溶液の表面張力が印加電圧の電気引力より強いためである （図 2-12 参照)。

印加電圧 8.0kV（図 2-13 参照）と 10.0kV（図 2-14 参照）を比べるとそれぞれテーラーコーンはできていることが分かる。しかし、テーラーコーンの先端角度の違いやジェットの続く距離の違いが分かる。この電圧の範囲だと、印加電圧が大きいほどテーラーコーンの先端の角度は小さくなる。印加電圧 10.0kV の場合は、テーラーコーンの先端角度は約 30° である。また、ジェットも一直線に伸びていることが分かり、印加電圧 8.0kV より 10.0kV の方が長く伸びていることが分かる。

印加電圧 14.0kV（図 2-15 参照）では、形の良いテーラーコーンができず、発生しているジェットの距離も短く、すぐに空気中に霧散してしまう。電界が強すぎてジェットが伸びないのである。これでは、ドラムコレクターへ届く P(VDF/TrFE) の量は少なく付着するナノファイバーも形状が不安定になる。

印加電圧によるテーラーコーンの形状については､Brenner らが報告している [4,5] がこの針先のテーラーコーンの形状がナノファイバーの作製と大きく関係する。テーラーコーンから長く伸びたジェットの先にファイバーは拡散し、線径が小さいナノファイバーとなりドラムコレクターへと付着するのである。この距離が十分でないと線径の整ったナノファイバーはできないし、ビーズや液体のままの状態でドラムコレクターに付着することとなる。テーラーコーンの形状安定のため、印加電圧の微調整を常にすることが良質のナノファイバー作製のこつである。したがって、決定した基本条件を基に微調整を加えながら良質のナノファイバーを作製していくことになる。

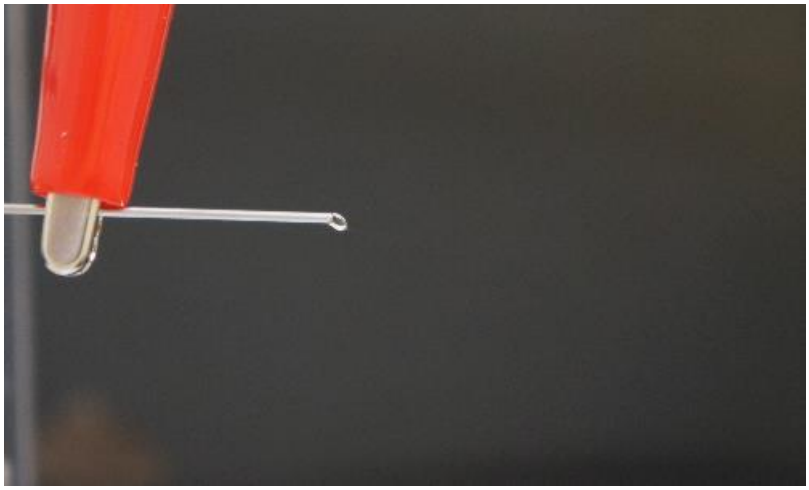


図 2-12　印加電圧 7.0kV の時の針先の溶液形状

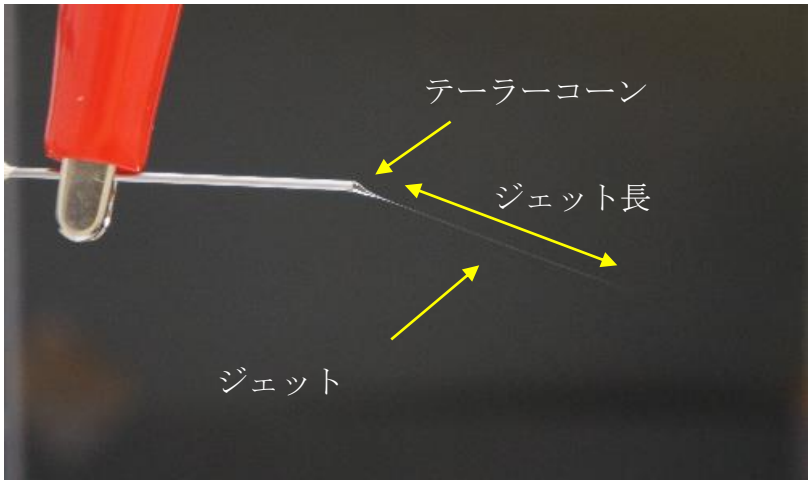


図 2-13　印加電圧 8.0kV の時の針先の溶液形状

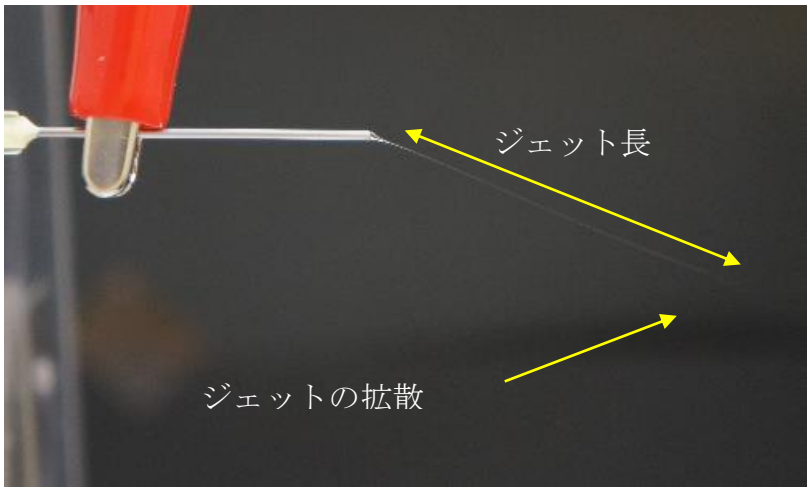


図 2-14　印加電圧 10.0 kV の時の針先の溶液形状

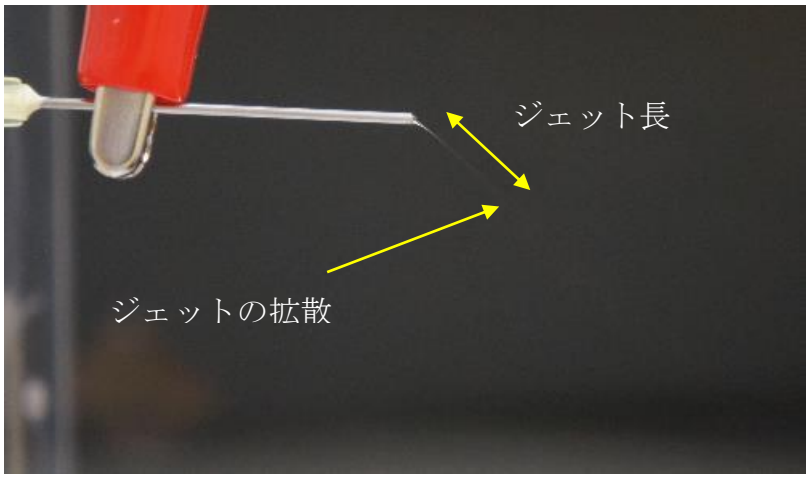


図 2-15　印加電圧 14.0kV の時の針先の溶液形状

2-2-6　P(VDF/TrFE)ナノファイバー

図 2-16 は、このようにしてドラムコレクター状に作製したナノファイバーである。ドラムコレクターの回転による風も微細なナノファイバーにとっては大きな障害であるので図のようにドラムコレクターからの風よけも設置してある。

図 2-17 は、エレクトロスピニング終了後にドラムコレクターから取り外されたナノファイバーである。エレクトロスピニングした後のナノファイバーが付着したアルミ箔をドラムから外すとアルミホイルが収縮して凹凸の波ができる。これは、溶媒が蒸発しただけでなく、ナノファイバーがドラムに付着する時、すでにドラム回転方向に延伸の力を受けていることを意味する。ドラム上で引っ張られていたナノファイバーがその張力から解放され収縮したのである。なお、ドラムの回転の方向にナノファイバーの分子鎖の主軸である c 軸が伸ばされたと考えられる。

ドラムコレクター上に作製された光学顕微鏡の画像は、図 2-18A である。ナノファイバーのほとんどがドラムコレクターの回転方向と同じ方向に配列されている様子が分かる。しかし、一部方向がずれているものもある。これは、ドラムコレクターに巻き取られる際にファイバーがちぎれたり、破損したりしたからである。ファイバーを見るとそれぞれが長く繋がり光を反射するガラス質の質感を持っていることがよく分かる。しかし、隣接するファイバー同士多くの空間を持って積層しているので P(VDF/TrFE)の薄膜フィルムなどと比べると多くの隙間を持っている。ちょうど綿の繊維のような形状である。なお、SEM 画像は図 2-18B で示す。なめらかな表面のナノファイバーが同じ向きにそろって配列されていることが分かる。この分子鎖の配列方向が

c 軸であると考える。

また、エレクトロスピニングでナノファイバーができたかどうかその都度確認する必要がある。以前のように、SEM で確認するのが最も良い方法であるが、高倍率の光学顕微鏡でも確認できる。図 2-19 は、ドラムコレクターの前にアルミ箔を貼ったアルミ板状に積層した P(VDF/TrFE)ナノファイバーの光学顕微鏡画像である。多くのファイバーが絡まるように綿状に積もっている。それぞれが別々の方向に堆積しているが切れ切れでなく繋がっている様子やガラス質の輝きがあることがわかる。

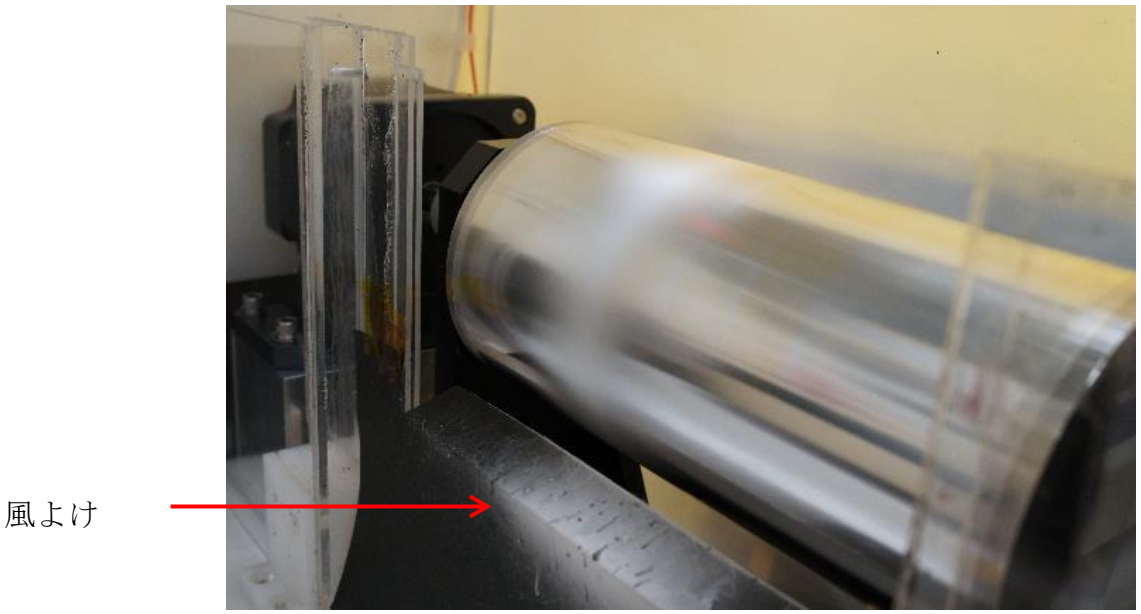


図 2-16　ドラムコレクター状に作製したナノファイバー

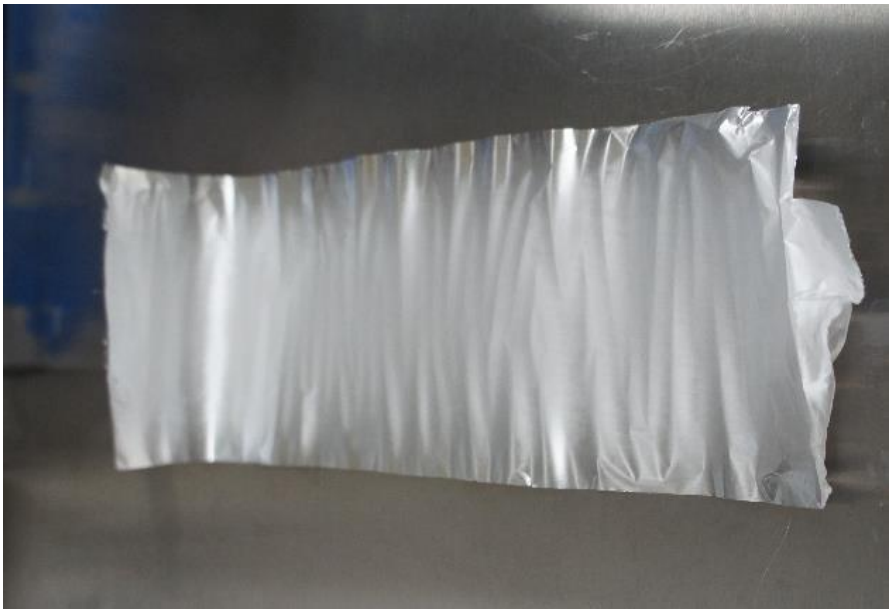
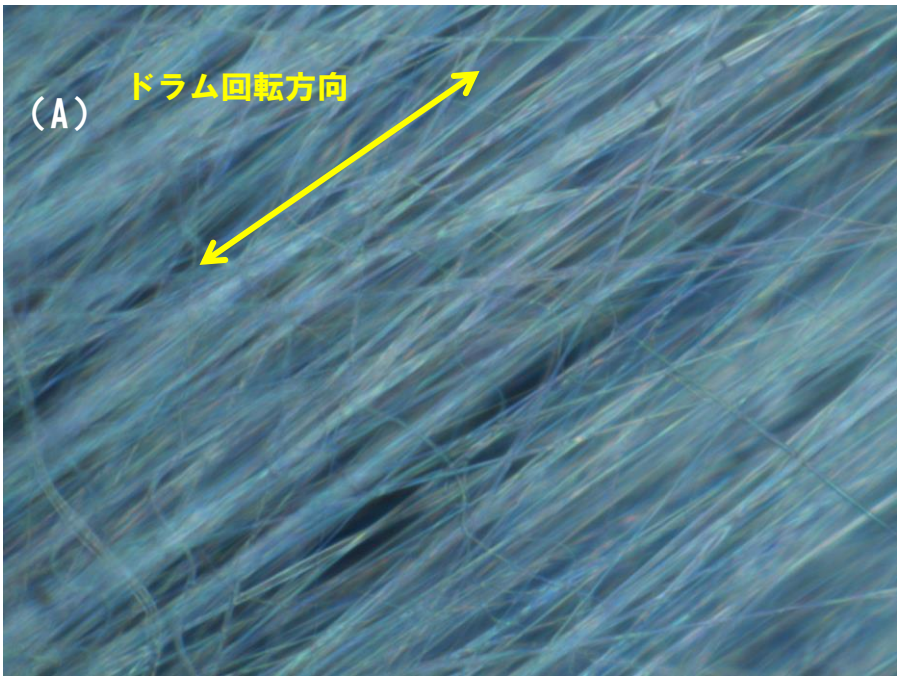


図 2-17　ドラムコレクターから取り外されたナノファイバー



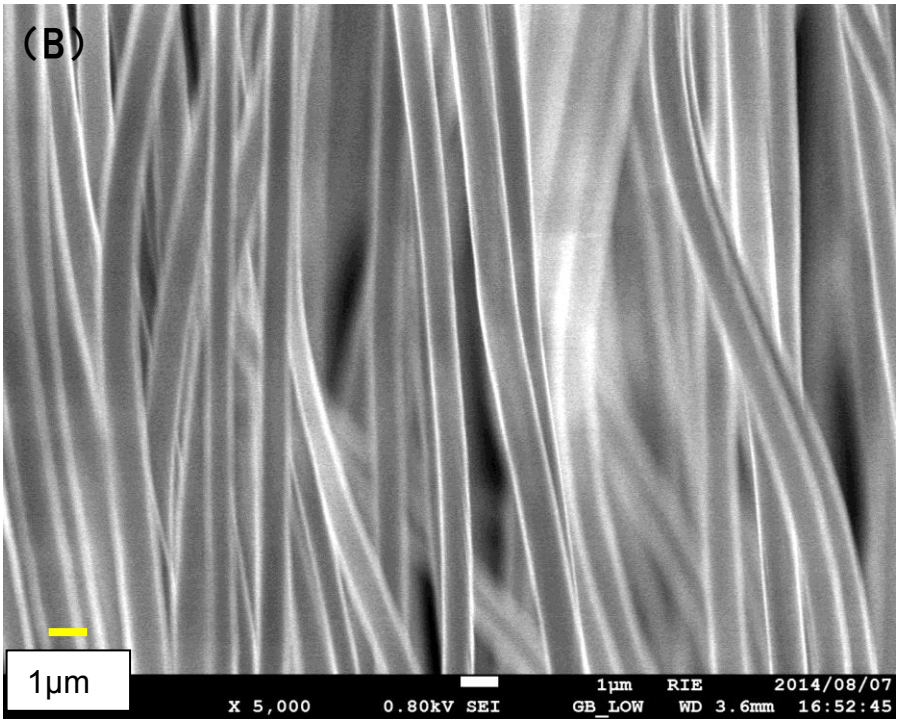


図 2-18 (A) ドラムコレクター上のナノファイバー（光学顕微鏡）
(B) ドラムコレクター上のナノファイバー（SEM 画像）

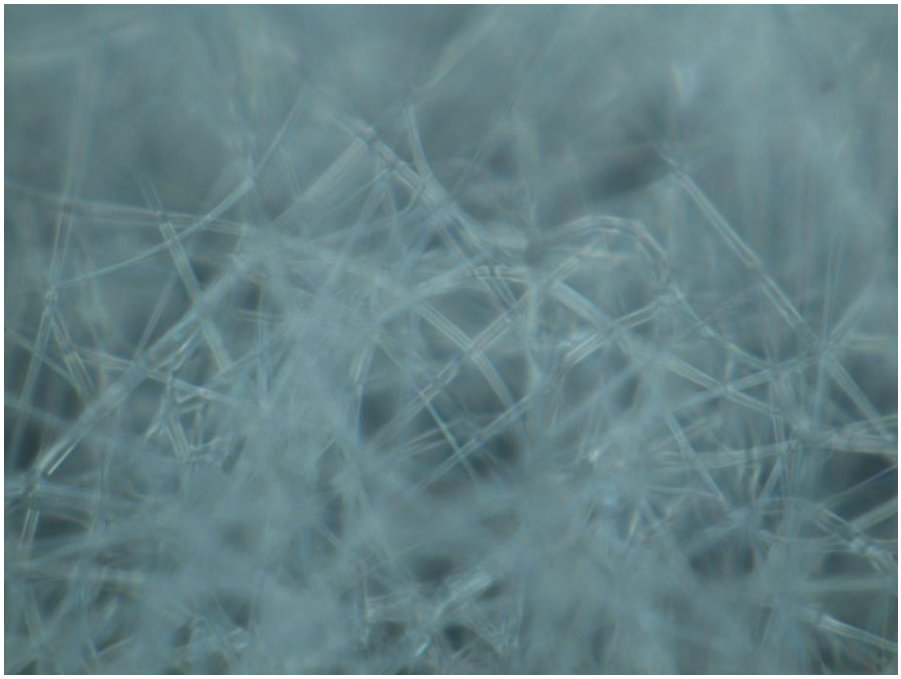


図 2-19　平板コレクター上に作製したナノファイバー像（光学顕微鏡）

２－３　アニール処理

エレクトロスピニングで作製されたままのナノファイバーは、ガラス質の質感があるアモルファスであると考えられる。したがって、ナノファイバーの構造解析のため結晶化した試料が必要である。結晶化させるためには一度加熱し、その後冷却しなければならない。P(VDF/TrFE)を加熱し、結晶化させる処理をアニール処理という。P(VDF/TrFE)の構造解析を進めるためには、アニール処理をしたものとしていないものを比較・検討する必要がある。そこで、P(VDF/TrFE)の異なった状態の試料を三種類作製した。

本論文では、試料１として、エレクトロスピニングでドラムコレクターに貼り付けたアルミホイル上に作製した状態のナノファイバーをアズデポ（as deposit）と呼ぶ。このアズデポのナノファイバーは、高電界をかけ 3000rpm という速度で回転するドラムコレクターに巻き取られたので、ある程度配向していると考えられるが、多くの部分はアモルファスの状態であると思われる。

試料２は、アニールといい、アニール処理した後のナノファイバーをいう。アニール処理の効果として次の点が挙げられる。

○　結晶化度を高め、物理的安定性、化学的な安定性を向上させる。

高分子化合物では、結晶化している部分と非晶の部分とがあり、非晶状態の分子鎖が熱により自由に動くことができるように加熱して内部の歪みを除去し、結晶化を高めるためにアニール処理をする。ガラス転移点（キュリー温度）以下では、非晶状態のポリマー鎖が動くことはできないのでガラス転移点よりも高い温度でアニール処理を行う必要がある。したがって、前述の図 2-4「組成比依存性」のグラフより 123℃以上 150℃以下の範囲の温度が必要となる。ここでは、中間の点、温度約 140℃でアニール処理を行うこととした。さらに昇温時や冷却にも注意を払い急激な温度変化は行わず、温度管理に注意する必要がある。昇温は 10-12℃/分に設定し、冷却の時は、室温の中でオーブンに入れたまま自然冷却させている（図 2-20 参照)。　140℃、２時間加熱することで P(VDF/TrFE)ナノファイバーは、六方晶の常誘電体の結晶になり、その後ゆっくり冷却されることで斜方晶の強誘電体となり、圧電体としての特性を持つことになる。



図 2-20　オーブンでアニール処理

２－４　延伸アニール

先行研究では、単結晶化した薄膜（単結晶状膜）を作製するために P(VDF/TrFE)の溶液からキャストし数倍に延伸する必要性について報告がある［1]。本研究でもナノファイバーを配向化するのにあたり、この延伸の方法を取り入れることとした。その方法は以下の通りで作成した試料を延伸アニールという。常温の部屋の中で、アルミホイルに付着させたアズデポのナノファイバーを 5cm 程度の幅で切り取り、図 2-21 の延伸器具に取り付ける。

延伸器具の調節ネジは、1 回転当たり 1.5㎜ で設定してあり、このねじを回転させ、アルミ箔に作製したナノファイバーを分子鎖の方向に約 1.5 倍程度まで延伸する。ナノファイバーの厚さにもよるが、1.5 倍まではほとんどの不織布は延伸できる。しかし、2 倍以上になると薄いナノファイバーは断裂する。膜厚が大きいものだと約 2 倍程度までは延伸可能である。1.5 倍に延伸したナノファイバーは、アルミホイルから自然に剥離し、図 2-22 のように透けて見える。ナノファイバーが多くの隙間を持つ繊維の集合体であることがよく分かる。

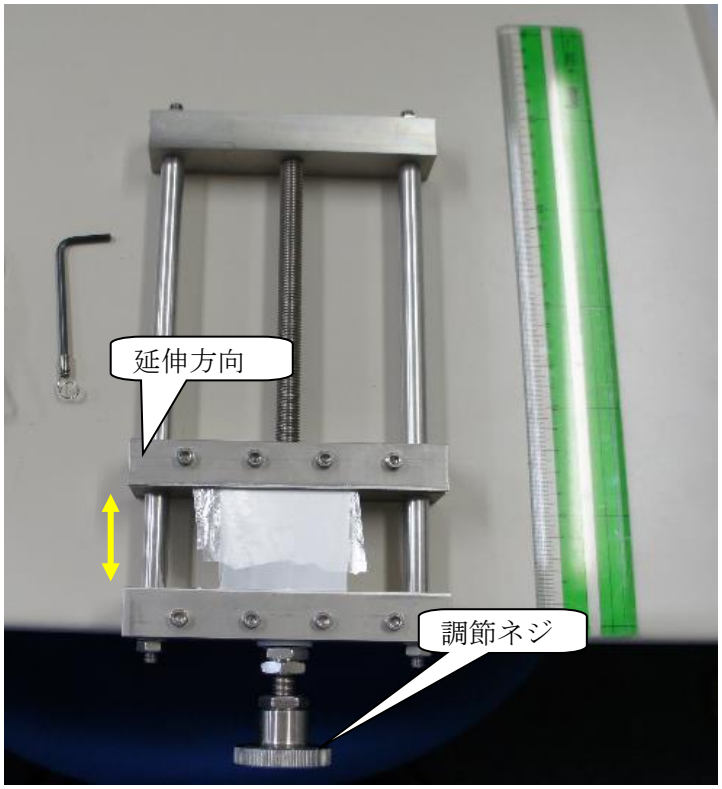


図 2-21　延伸器具



図 2-22　延伸後アルミ箔が破れたナノファイバー

1.5 倍に延伸後、電気オーブンでアニールするが、ナノファイバーを延伸後、伸びきったままオーブンでアニール処理すると完全に断裂してしまう。昇温に伴い分子の運動が活発になり、収縮が起こり結合が切れてしまったものと考えられる。したがって、アニールの時には、延伸したナノファイバーを少しゆるめ、軽くたるませた状態でオーブンに入れなければならない。延伸後のアニール処理は、アニール単独と同様の条件で行う。次に三つの試料の状態を比較する写真を示す（図 2-23 参照）。

このように比べてみると表面の様子が違っていることに気づく。アズデポよりアニール、アニールより延伸アニールの状態の方が表面に光沢がある。光沢がある方が明らかに繊維方向の c 軸配向が進んでいると考えられる。本論文では、これら三種の試料の結晶構造等の比較をし、その解析を行った。

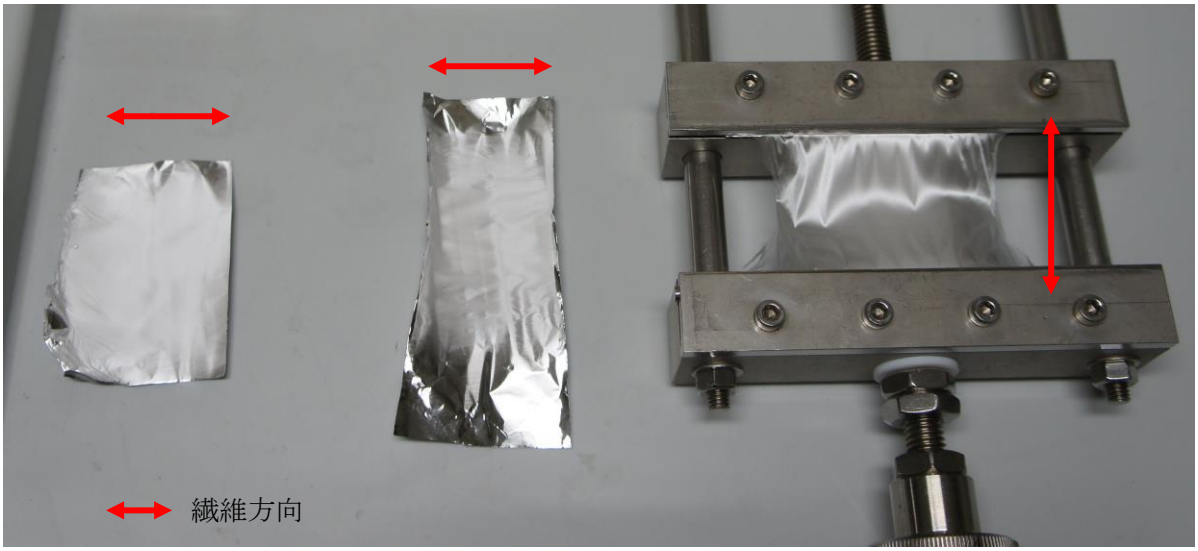


図 2-23　左からアズデポ、アニール、延伸アニール

２－５　P(VDF/TrFE) 単結晶状膜 (single crysterlline film)とナノファイバー

高分子化合物の結晶は、一般的には溶液からの冷却や溶媒の蒸発により作製される [6]。固体高分子化合物では、図 2-24 の結晶多形と呼ばれる数種の構造があると考えられるが、結晶化するには、高分子化合物を溶かした溶液中で作製される結晶核が成長し、溶液が過飽和の状態にならなければならない。結晶作製の方法には徐冷法、濃縮法、拡散法などの方法が知られているが [7]、高分子を溶かした溶液から結晶化させると結晶部分とアモルファス部分が混在する状態で固体になることがある。このとき結晶の部分は、図 2-24(b) のようなラメラ結晶と呼ばれる折りたたまれた結晶になっている場合がある。このような結晶の結晶度は高くなく、P(VDF/TrFE)などの高分子化合物は、延伸をした状態でもその結晶化度は約 50%程度であることが知られている [13]。混在している結晶を延伸して分子を延伸方向に平行に並ばせることはできるが、部分的に折りたたまれているため、延伸方向に対し、直角に広がった平板状のラメラ結晶が作られる。高分子化合物の結晶はこのようなラメラ結晶の存在があるために結晶化度を上げることが難しく、すべての高分子が一方向に並んだ伸びきり鎖の単結晶を作ることは困難であり、単結晶が効率よく作製できるのはポリエチレンがよく知られている程度である。

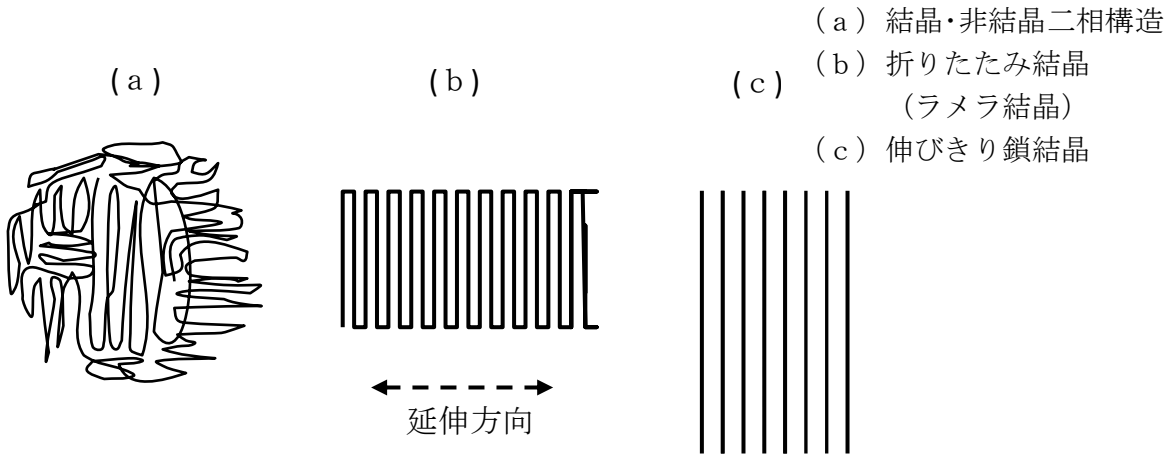


図 2-24　高分子の固体構造の模式図

大東等は､本研究対象である結晶化することが難しいP(VDF/TrFE)を溶媒に溶かした溶液をガラス板状でスピンコートし、アモルファスの状態であるこの溶液から次の方法で単結晶状膜を作製した［9]。

(1)　溶液を数時間乾燥させた後キャスト膜をはがし､室温で5倍程度に一軸延伸し、延伸方向の両端を固定して温度を138℃に上げる。

(2)　この温度で約1時間熱処理し、その後徐々に室温まで冷却する。その間キャスト膜の表面に固体が接触しないように注意する。

温度138℃は、Tcと Tmの中間にあり、この状態で熱処理すると、折りたたまれた部分の分子鎖は延伸方向にそってすべり運動を起こし平行に並んで結晶化する。もし固体の表面が触れるとその点の応力が核を作り折りたたみ結晶が発生してしまう。その結果このキャスト膜は、全体が均一で透明なものになると報告されている。

このキャスト膜には、次の特徴があることが確認された［13]。

①　ポーリングした後では、結晶ｃ軸（分子鎖方向）が延伸方向に高度に配向しているばかりでなく、結晶のａ軸及びｂ軸が膜法線に対し配向している。

②　キャスト膜のＸ線回折では、非晶部の存在を検出できない。

③　膜全体に少なくとも光学顕微鏡で観察可能な結晶粒界面は存在しない。(ラメラ結晶は存在しない)

④　延伸方向には、高い縦波音速と高い弾性率を持つ。

このキャスト膜は、実際には、延伸方向に長く伸びた双晶の配列体（伸びきり鎖結晶）と考えられ、これを単結晶状膜と呼んだ。単結晶状膜については、圧電率、弾性率、誘電率のすべてのテンソル成分を実測することに成功し、単結晶状フィルムを利用して､横波の超音波トランスデューサが試作された。PZTの横波トランスデューサに比べて波形が良く感度も高い結果が得られたと報告されている［11]。なお、この方法以外でもP(VDF/TrFE)の構造や相転移の研究が続けられている［12]。

このような先行研究により解明されている P(VDF/TrFE)の特長をエレクトロスピニングにより作製したナノファイバーでも実現させ、単結晶状膜と同様な性能を発揮させる圧電・伸縮発電デバイス開発が本研究で求められることである。

参考文献

[1] 大東弘二　山形大学紀要第 26 巻第 2 号；78, (2001)

[2] P.K.Baumgarten;J.of Colloid and Interface Sci,36,71-79 (1971)

[3] 山下義裕　エレクトロスピニング最前線；繊維社, 2-12 (2007)

[4] Y.M.Shin,M.M.Hohman,M.P.Brenner and G.C.Rutledge ; Polymer, 42,9955 (2001)

[5] S.V.Fridrikh,J.H.Yu, M.P.Brenner and G.C.Rutledge; Polymer Peprints,44 (2),55 (2003)

[6] 平山令明　有機結晶作成ハンドブック；丸善株式会社,17-40 (2000)

[7] 安西弘行　有機電荷移動錯体の結晶育成；ケイ・ディー・ネオブック,1-3 (2011)

[8] 大東弘二　山形大学紀要第 26 巻第 2 号；80, (2001)

[9] H,Ohigashi,K.Omote,and Gomyo:Appl.Phys.Lett. ；66, (1995) 3261

[10] 大東私信

[11] 大東弘二　豊田研究報告；第 60 号, (2007)

[12] 相見敬太郎　学位論文（固体１Ｈ→13Ｃ及び１Ｈ→19Ｆ CP/MAS NMR 法を用いた含フッ素高分子の分子構造と運動性の解析）；東京工業大学,67, (2004)

[13] 小林理研ニュース No.69

[14] 小林理研ニュース No.109-2,(2010)

[15] 株式会社メック　ナノファイバーの応用分野
(http://www.mecc.co.jp/html/nanon/technology/nanofiber_2.html)

第３章　P(VDF/TrFE)ナノファイバーの構造解析と単結晶化

３－１　光学的異方性

異方性とは、物理的性質が方向によって異なることをいい、立方晶系以外の結晶は光学的性質が結晶軸の方向に応じて異なる光学的異方体であり、光が入射すると常光線と異常光線とに分れて別々の方向に進むため複屈折を起す。したがって、光学的異方性の有無は偏光顕微鏡で確かめることができる。

3-1-1　異方性の確認

光は、横波であり、その振動には方向性がある。これを偏光という。図 3-1A は垂直方向(Perpendicular)と水平方向（Pallarel)の直線偏光を図示したものである。自然光の振動方向は、進行方向に垂直であらゆる方向に向いているので図 3-1B のように模式的に表される。この自然光を直線偏光に変える素子として、偏光板（偏光フィルタ）や偏光プリズムが使われることが多い。偏光板を２枚配置し、第一の偏光素子と第二の偏光素子をそれぞれの直線偏光が透過する方向が直交するように配置すると、自然光は目には届かず暗く見える。この時、下部の偏光素子をポラライザ、上部の偏光素子をアナライザと呼び、この状態を直交（クロス）ニコルという。

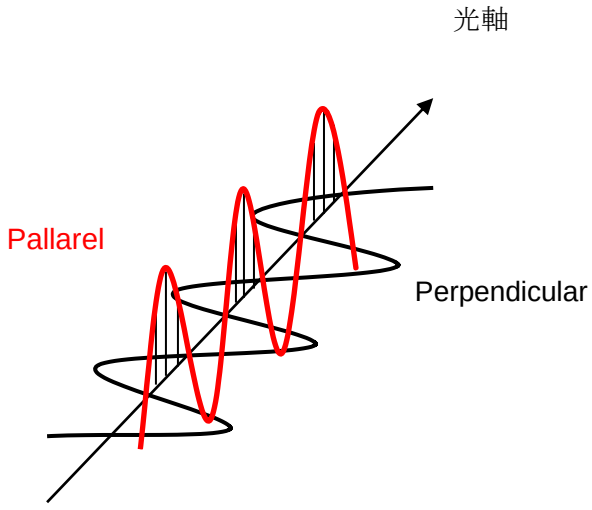


図 3-1A　垂直、水平方向の直線偏光の模式図

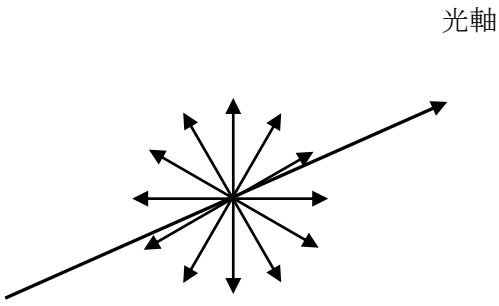


図 3-1B　自然光の直線偏光の模式図

3-1-2　偏光顕微鏡の原理

偏光顕微鏡は直交ニコルを利用し、図3-2のように２枚の偏光板の間に試料を置き、その光の通過の度合いを調べる装置である。

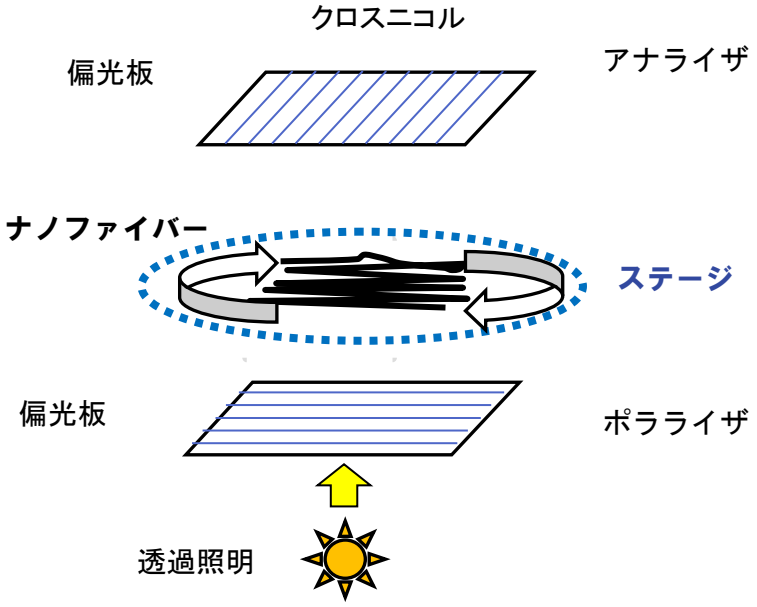


図 3-2　偏光顕微鏡の模式図

２枚の偏光板の間のステージにナノファイバーの配向の方向と下部偏光板ポラライザとの方向を平行に配置した。透過照明を下から照射するとポラライザを通過した直線偏光がナノファイバーを通過し、アナライザを通過しようとする。ナノファイバーを通過した光が直線偏光だけならクロスニコルであるからアナライザによってカットされ目には暗く映る。もし、振動方向が変えられると光はアナライザを通過し目に明るく映ることになる。ナノファイバーの光学軸がばらばらで方向性がないと光は分散して明るくなり、もし、一方向にナノファイバーが配向していれば、異方体の光学軸がポラライザの振動方向と一致した時または直交した時に、暗くなる。異方体が暗黒になる位置を消光位、最も明るくなる位置を対角位という。図 3-3 は異方体を回転させながら観察した時の様子で、接眼レンズでのぞけば、ステージの回転角にあわせて明るさが変化することになる［1］。

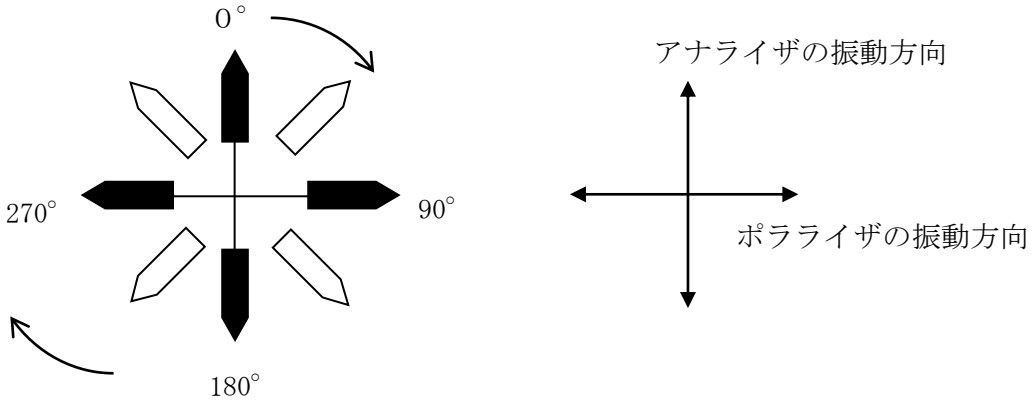


図 3-3　異方体の対角位と消光位

3-1-3　ナノファイバーの異方性測定

偏光顕微鏡のステージに P(VDF/TrFE)ナノファイバーを置き、下部偏光板と P(VDF/TrFE)ナノファイバーの配向方向を 0°として配置する。そして、ステージを回転させ、その回転角度と接眼レンズをとおして観察できる画像を図 3-4 に示す。

図 3-4 のように、アズデポ、アニール、延伸アニールの三種類の試料のどれもがステージの 45°入射では入射偏光がアナライザを通過し、明るい像が確認でき、回転角 0°、90°の入射では、像が暗くなりほとんどの光がカットされたことが分かる。つまり、P(VDF/TrFE) ナノファイバーは入射偏光に対し、複屈折を起こすのでこれによって光学的な異方性が確認でき、三種類の試料とも決まった方向に軸がそろっていることが分かる。また、アニール処理したものは 0°、90°の入射画像に一部明るく見える部分がある。これは、ドラムコレクターの回転により、未配向のファイバーが含まれているためである。

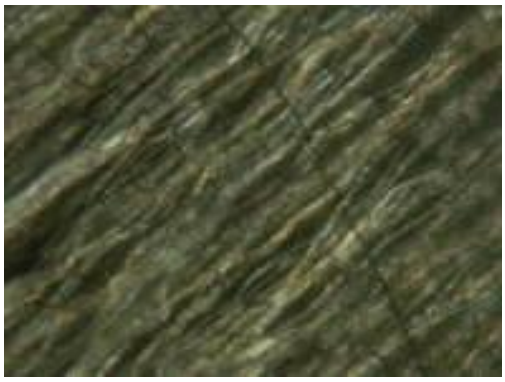
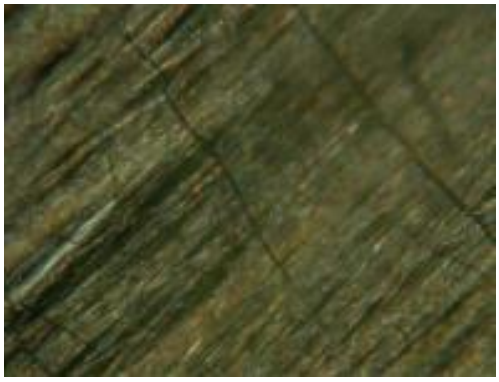
45° 入射	0°、90° 入射
アズデポ	
	
アニール	
	
延伸アニール	
	

図 3-4　ナノファーバーの対角位と消光位の画像

３－２　SEMによる表面状態の観察

アズデポ、アニール、延伸アニールのそれぞれのSEM画像を撮影し、表面の様子を観察した（図3-5参照）。　4300倍のSEM画像では、厚さが数層しかない状態のナノファイバーの像が確認できる。したがって一本一本のナノファイバーの様子がクリアな画像になっている。画面では、一部交差しているナノファイバーやゆがんでいるものもあるが、三種類の試料とも線径も整い、一定方向に配向している様子が分かる。この配向している方向がドラムコレクターによる延伸方向でありナノファイバーの繊維方向のｃ軸と考えられる。

30000倍のSEM画像で注目すべきは､アニール処理したものと延伸アニールしたものの表面のなめらかさがよく似ていることであり、アニールしたもののSEM画像と比べるとその表面のなめらかさは大きく違うことである。この表面のなめらかさはアズデポでは、アモルファス成分が大きいためであると考える。

なめらかな表面のアズデポ、延伸アニールに比べ、アニール処理のSEM画像では表面に凹凸が見られ内部からガスが噴出したような形状が見られる。前述したとおりP(VDF/TrFE)ナノファイバーは、ゆっくり昇温するとキュリー温度123℃近くで強誘電体の斜方晶から常誘電体である六方晶へと相転移する。キュリー温度以下では主鎖が全トランス鎖のコンフォメーションを持つ斜方晶相を持つ強誘電性を示し、六方晶では常誘電性である。六方晶の状態では、六方晶の格子点上にあるフレキシブルな円筒中で主としてTGTG’のコンフォメーションを持つ分子鎖が激しく回転運動している。したがって、140℃まで昇温し、その後ゆっくり冷却すると六方晶から斜方晶への相転移による分子運動の変化と分子鎖のコンフォメーションの変化によりラメラ結晶がゆっくり成長し、アモルファスが減少する。結晶化が進むと表面の密度も変化するのでラメラ結晶の凹凸が表面に現れたのだと考えられる。

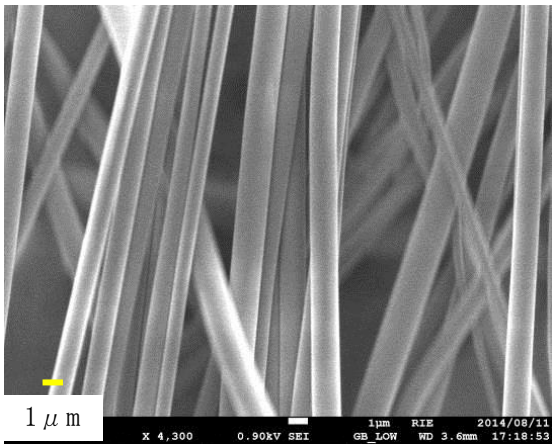
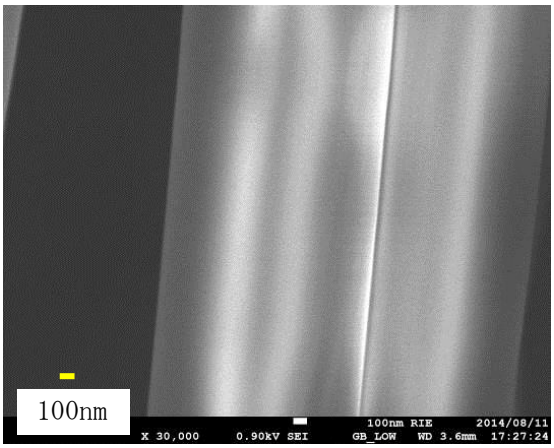
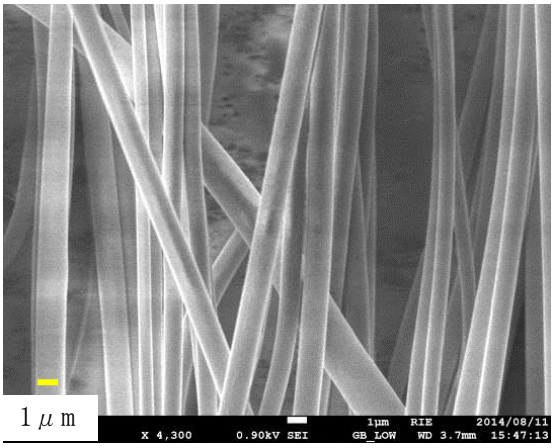
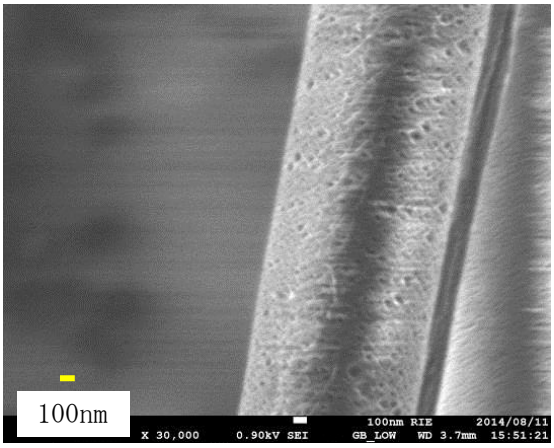
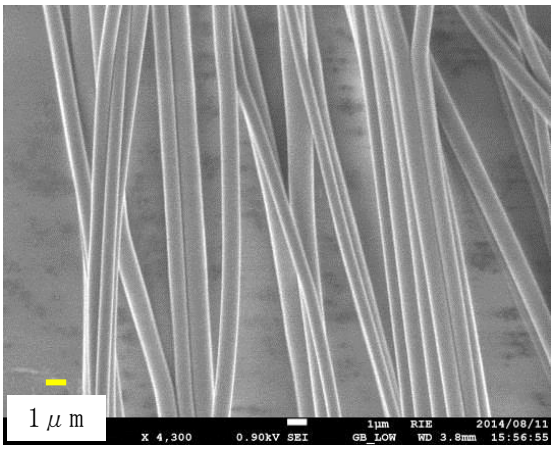
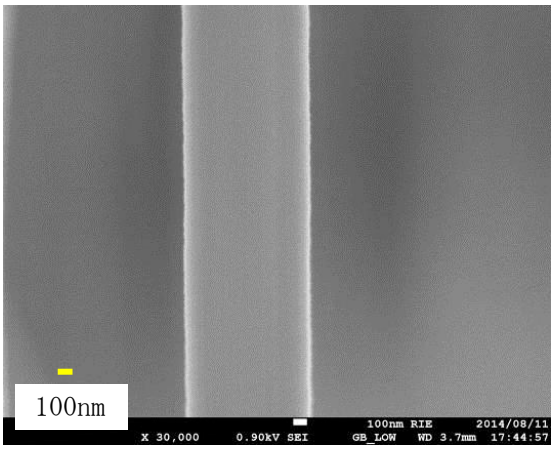
4300倍	30000倍
アズデポ	
	
アニール	
	
延伸アニール	
	

図3-5　SEM画像による表面観察

３－３　DSCの原理

DSC（示差走査熱量測定）は、試料と基準物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、両物質に対する熱流の入力の差を温度の関数として測定する熱分析技法の１つである［3]。　熱流とは、単位時間当たりに流れる熱エネルギーの量で表され、単位は W(ワット）1W=1 秒あたり 1J の「仕事率」「動力」「熱流」として表記できるものである。DSC 装置の概念図は、以下の図 3-7 で表される。

装置の仕組みは、試料と基準物質を同じヒートシンク（熱溜）で加熱し、試料が吸・発熱したときに生じる温度差を測定するものである。熱をよく伝える材質で作られたヒートシンク(熱溜)に、熱抵抗体を介して試料および基準物資のホルダーが設置される。ヒートシンクは、ヒーターの働きで温度調節される。このヒートシンクの熱は試料側、基準物質側それぞれの熱抵抗体を通じ、各ホルダーにのせられた容器に伝えられる。熱により試料、基準物資ともに昇温(降温)する。各熱抵抗体を通る熱流は、ヒートシンクと各ホルダーとの温度差に比例する。ヒートシンクは検体に比べて大きな熱容量を持つので、試料の熱変化による温度下降および上昇に対し変化せず、試料と基準物質を等しい温度に保つ働きをする。従って、試料と基準物質に供給される熱量の差は、両ホルダーの温度差に比例することになる。熱量が既知の物質で予め温度差と熱量の関係を求めておくと、この両物質の温度差を検出することで、熱流束の差による信号を DSC 信号に変換して取り出すことができるのである。

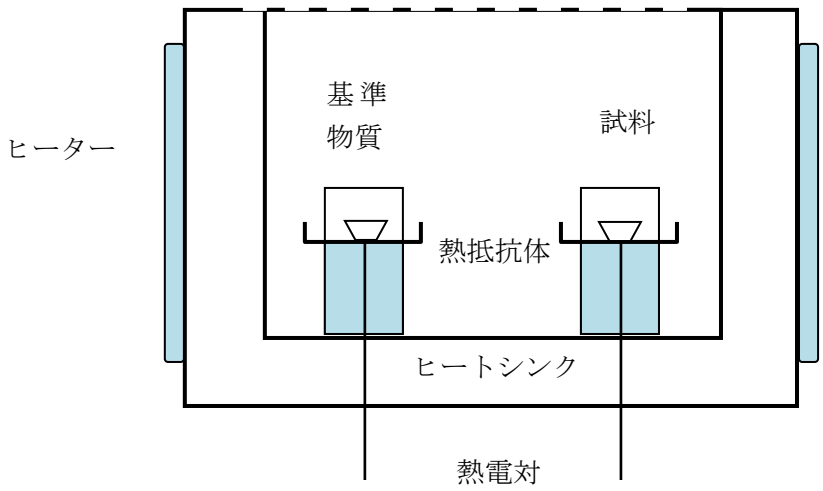


図 3-7　DSC 装置の概念図

3-3-1　DSC熱分析

このDSCの熱分析では、以下の現象が検出できる（表3-1参照)[3]。ここでは、P(VDF/TrFE)ナノファイバーの単結晶化を目的としているので、求める現象としては、融解、結晶化、結晶転移の項目である。これについて分析することにした。

表 3-1　測定により観察できる主な現象

現　象		得られる情報	現　象		得られる情報
相転移等	融解	温度･熱量	化学反応	硬化反応	温度･熱量
	結晶化	温度･熱量		酸化反応	温度･熱量
	ガラス転移	ガラス転移温度 比熱容量差		自己反応	温度･熱量
				化学吸着･脱理	温度･熱量
	結晶転移	温度･移熱	その他	析出	温度･熱量
	蒸発･揮発･昇華	温度･熱量		ミセル形成	クラフト点･熱量
	磁気相転移	転移温度		熱変性	温度･熱量
				ゲル化･糊化	温度･熱量
					比熱容量

3-3-2　高分子のDSC特性

典型的な高分子の温度に対するDSC曲線は、図3-8のようになる［11]。

図3-8の固相転移とは、高分子が固体から固体となる相転移であるが、結晶構造が変化していることが考えられる。例えば、多結晶体を加熱し、その結晶体が周囲の微細結晶を取り込み大きな結晶を作製する場合では、結晶界面が多結晶から単結晶へ移動し大きな単結晶を作る時に見られる［4]。

ガラス転移とは、高温では液体であるガラスなどの物質が温度降下により、ある温度範囲で急激にその粘度を増し、結晶化せずほとんど流動性を失って非晶質固体になるという変化である。この時、物体の比熱などが変化するためDSCでも緩やかな吸熱変化が見られる。また、この転移は急激ではなくなだらかに起こるので温度に幅がある場合が多い。

通常の高分子の結晶は、アモルファスの非晶部分と微結晶などからなりたっているので、結晶化が進むとラメラ結晶が成長すると考えられる。また、高分子はそれぞれの分子鎖が長く互いに絡み合っているので、それをほぐし分子鎖を整列するには発熱

し、DSC測定では発熱ピークが確認できる。

融解は、固体が液体に変化することであり、その時の温度を融点という。高分子の構造としては、結晶と非結晶部分が混在している場合があるので、高分子の融解とは、結晶部分が溶けて非晶部分になることをいう。融解が始まると結晶が非晶に変化するのでそのため吸熱反応が起こり、すべてが溶融して非晶化するまで吸熱反応は続く。そして、すべてが非晶部分になった時の温度が吸熱のピークとして現れることになる。一般的に高分子は分子量が大きいほど融点は高いといわれる。分子間引力が大きいほどその結合をほどいて構造変化をもたらすためのエンタルピーが必要である。したがって、DSC 測定における吸熱・発熱反応は分子構造が変化していることを示すということが分かる。

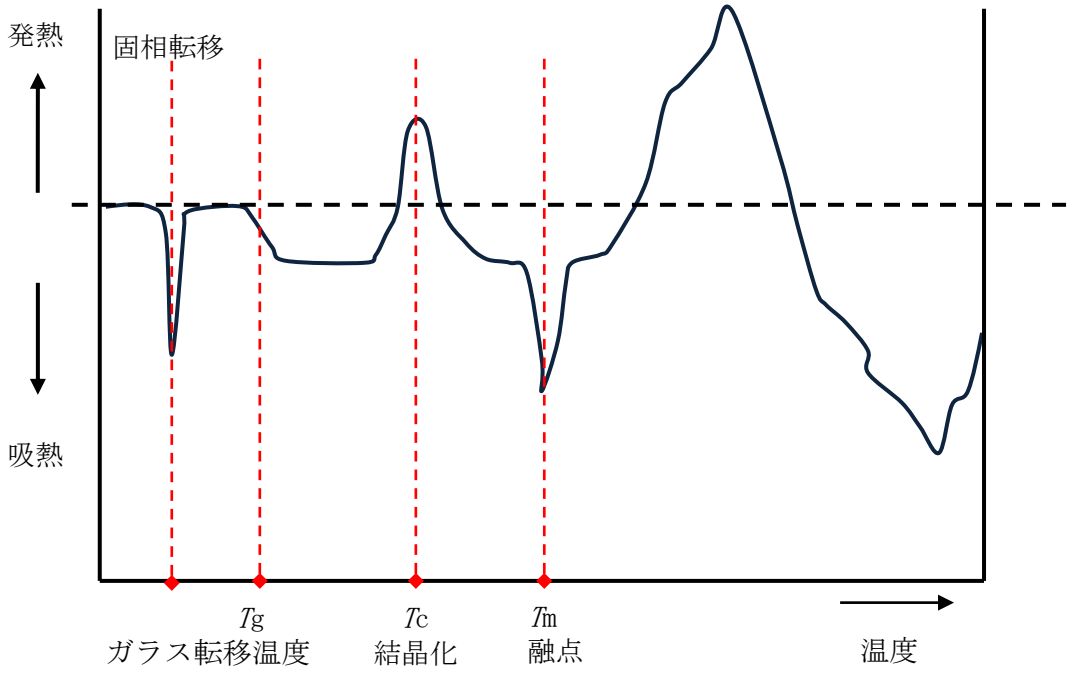


図 3-8　典型的な高分子の温度に対する DSC 曲線

3-3-3　P(VDF/TrFE)ナノファイバーの DSC 測定

P(VDF/TrFE)ナノファイバーのアズデポ、アニール、延伸アニールのそれぞれの DSC 測定結果を示す（図 3-9 参照）。　グラフ上の cal/g は、エンタルピーの単位である。エンタルピーは、定圧下での出入りする熱量である。

アズデポでは、109℃から 115℃にかけて発熱が見られる。これは、アズデポの非晶

部でアモルファスの結晶化が進んでいるものと考えられる。アニールや延伸アニールでは、アズデポと同じ温度部分に発熱が見られないのですでに結晶化していると考えられる。また、融点は、153℃であり、吸熱のピークは三つの試料の中では最も小さいことが分かる。ここからも他の試料と比べて非晶部が多く存在し、結晶度は三つの中でも最も小さいことが分かる。なお、PVDF などの高分子の結晶化度は通常 50%以下である [5]。一方、P(VDF/TrFE)(72/28)の共重合体から単結晶状膜を作製し、単結晶状膜の結晶化度は 90%程度であることが報告されている。また、P(VDF/TrFE) 単結晶状フィルムから結晶化度を85-90パーセント程度と結論づけている報告もある [6]。 アズデポでは低い結晶化度しか持たない P(VDF/TrFE)ナノファイバーもアニールなどの適切な処理を加えれば結晶化度の増大が見込まれるのである。

アニールでは、すでに結晶化しているのでアズデポのような結晶化による発熱のピークは見られないが融点以下の 120℃近辺に吸熱反応のピークが見られる。P(VDF/TrFE)は、融点以下に相転移点（キュリー温度）を持ちキュリー温度以下では主鎖が全トランス鎖のコンフォメーションを持つ斜方晶であると知られている [2]。このことから、アニールの DSC グラフで見られる約 120℃の吸熱ピークはキュリー温度であると考えられる。斜方晶と六方晶の結晶転移が行われていることに伴い吸熱反応が起こると考えられる。また、アニール処理での結晶転移に対するエンタルピーの 7.0cal/g が延伸アニールの 6.7cal/g に比べてやや大きくなっている。

延伸アニールでは、DSC 曲線のグラフはアニールのグラフと近似している。つまり、結晶構造においては大きな違いはないと考えられる。わずかな違いは、キュリー温度及び融点のそれぞれ 1℃上昇したことやエンタルピーの減少という変化である。これは、ナノファイバーを 1.5 倍に延伸したことによる効果であると考えられる。

これら DSC 測定の結果から、P(VDF/TrFE)ナノファイバーが 120℃近辺でキュリー温度を持ち、斜方晶相、六方晶相間の結晶転移を起こしていることが分かる。また、相転移により分子構造にも変化をもたらしていることが DSC 測定により確認できることが分かった。

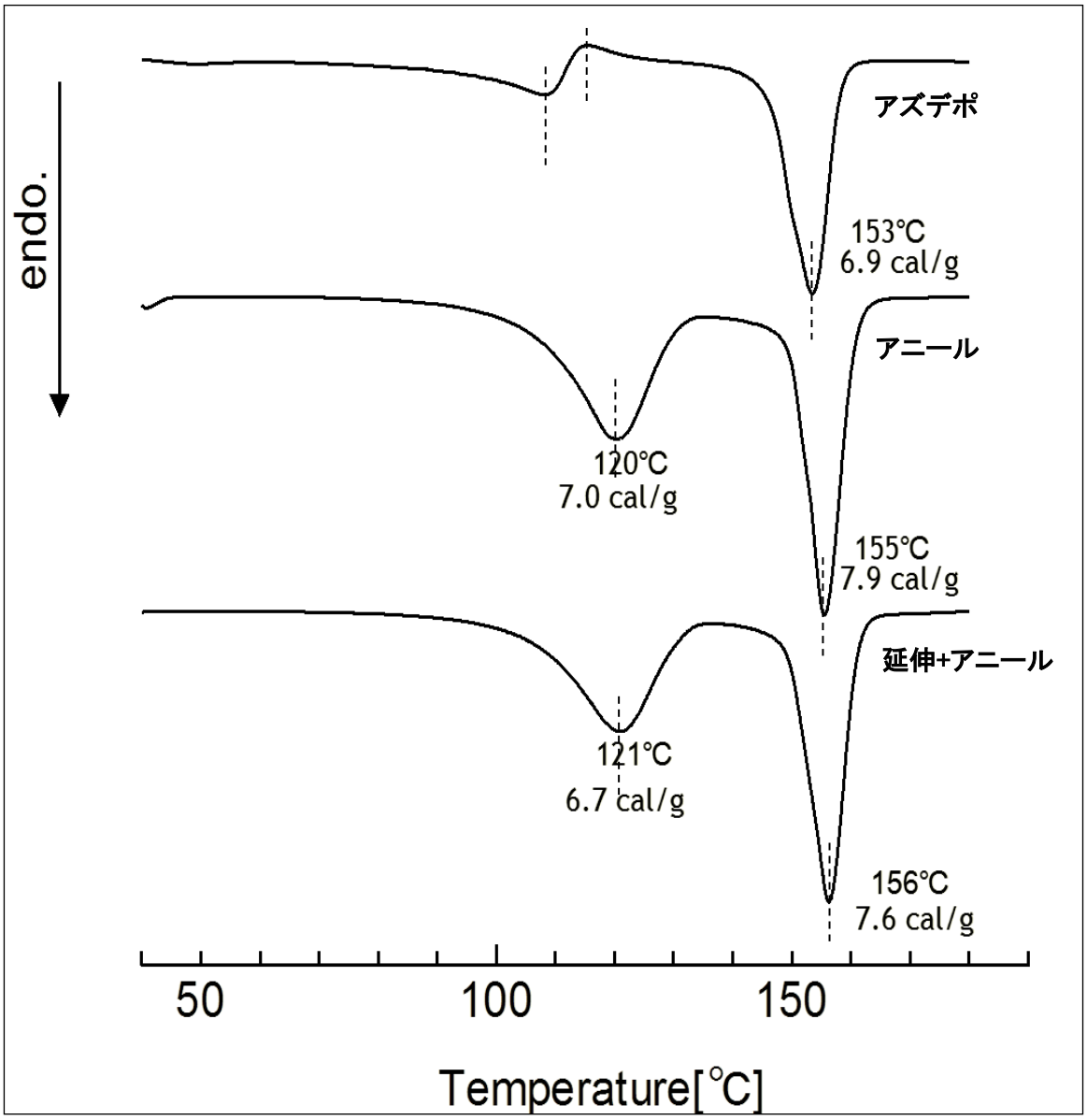


図 3-9　P(VDF/TrFE)ナノファイバーDSC 測定

３－４　XRD によるマクロ的な結晶構造評価

Ｘ線回折法（X-ray Diffraction）は、結晶にＸ線を照射すると結晶を構成する各原子によりＸ線が散乱され、もし、Ｘ線散乱が互いに同じ位相を持ち強め合うと強い回折Ｘ線が生じ、位相が違うと打ち消し合う現象を利用するものである。

原子が規則正しく配列している物質に、原子の間隔と同程度の波長（0.5Å～3Å）を持つＸ線が入射すると、各原子に含まれる電子によりＸ線が散乱される。散乱したＸ線は、互いに干渉し合い、特定の方向で位相が一致する場合に強め合う。ラウエがこのＸ線の回折現象を発見した翌年、1913 年にブラッグ父子はブラッグの式を発表し、Ｘ線回折が起こる条件を理論的に明らかにした（図 3-14 参照）。

第一格子面（Ａ）で散乱されるＸ線と、第二格子面（Ｂ）で散乱されるＸ線の行路差は、一般に $2d\sin\theta$ になる。ここで d は格子面間隔、θ はブラッグ角、2θ は回折角（入射Ｘ線方向と回折Ｘ線方向とのなす角度）である。この行路差が入射Ｘ線の波長（λ）の整数（n）倍のとき、山と山が重なり強め合う。図 14 で 1a、2a の入射光がＹ－Ｙ’面では 1a’、2a’のように重なり合う。原子が周期的に正確な格子を作っていれば各層で単色Ｘ線の回折が起こりブラッグの法則に一致する回折の強さは、何倍にもなる。したがって、試料が厚いほど層の数も増え、回折も強くなる。つまり、$2d\sin\theta=n\lambda$ を満たす方向でのみ層の数に応じた回折 X 線が観測されることになる[8]。

$$２\,d\sin\theta＝ｎ\,\lambda$$　　（ｎは整数）　ブラッグの法則

なお、ここで使う試料は、厚さ数μｍから数百 nm のものである。ただし、一本一本のファイバーはかなりの隙間を持っている。XRD では結晶構造、配向、結晶性、残留応力等が情報として得られるが、入射角度が大きいと、Ｘ線は薄膜試料を通過し薄膜由来の回折が得られないことも考えられる。したがって、浅い入射光に対応した薄膜測定用 XRD 装置を用いる。

図 3-15 の薄膜測定用 XRD 装置で試料のＸ線回折を試みた。なお、試料の配置は図 3-15A のようにナノファイバーの繊維方向と平行に X 線が入射するようにした。

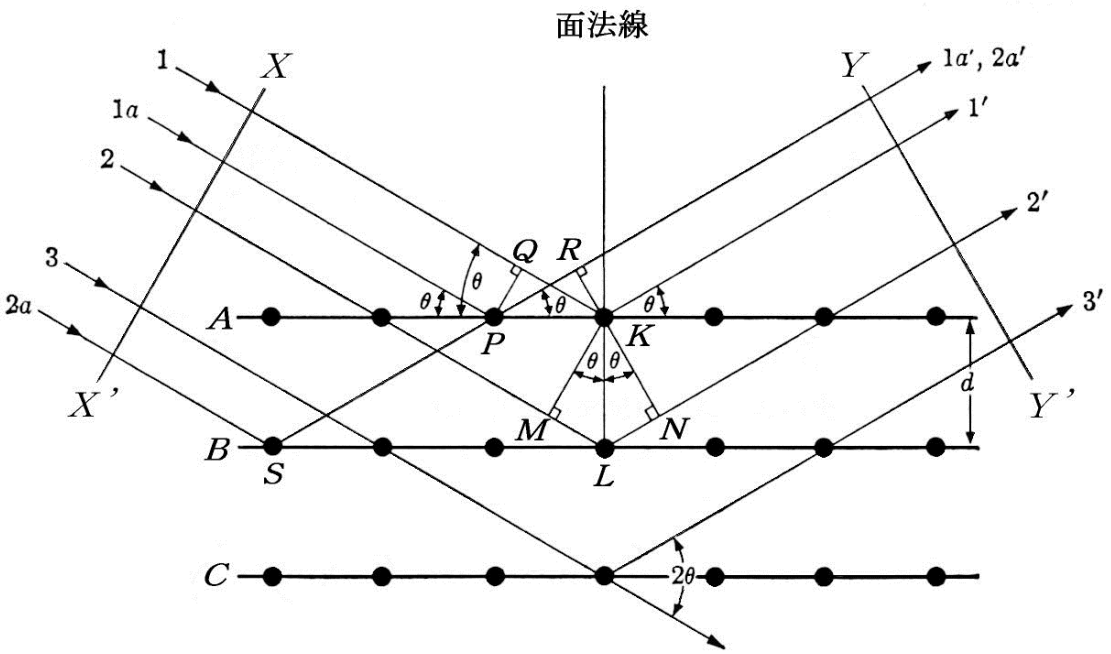


図 3-14　X線回折の原理

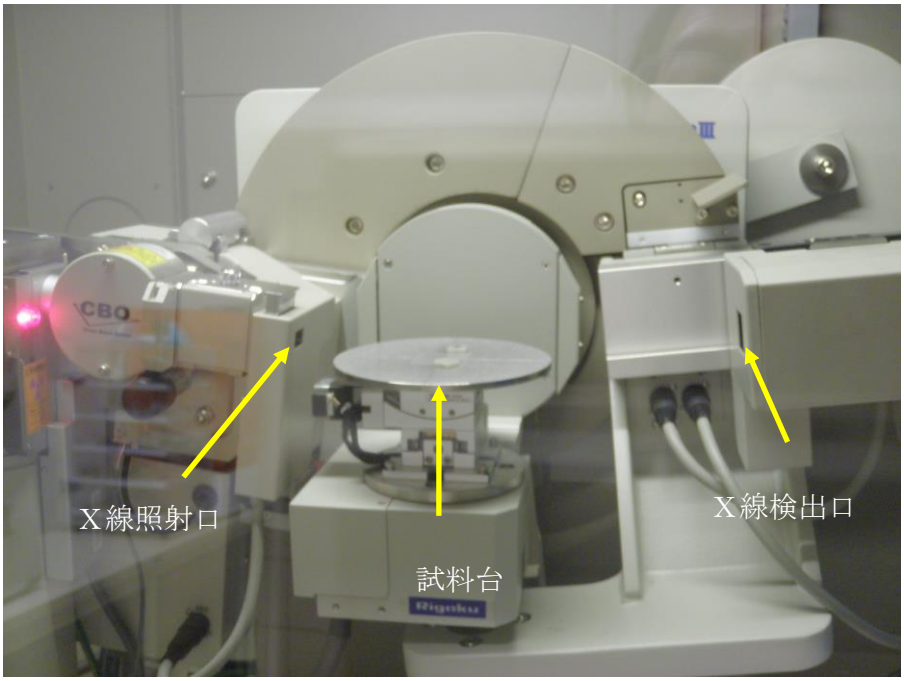


図 3-15　薄膜測定用 XRD 装置

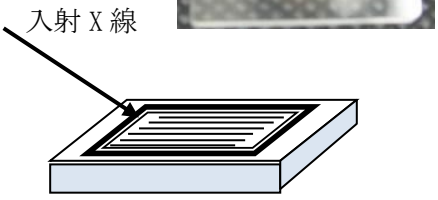


図 3-15A　繊維方向に平行にX線が入射するよう配置された試料

3-4-1　P(VDF/TrFE)ナノファイバーのX線回折

P(VDF/TrFE)ナノファイバーのアズデポ、アニール、延伸アニールの三つの試料についてX線回折を行った。そのグラフが図3-16である。縦軸はピークの違いが分かるよう補正してある。

θ-2θ のスペクトル分布は、縦軸を少しずらし見やすくしてあるが、それぞれの強度分布を見るとアズデポ、アニール、延伸アニールの順にX線強度が増加している。しかし、強度のピークはいずれも20°近辺で変わりはない。それぞれの試料は、同じ条件下でエレクトロスピニングしたドラムコレクター上のアルミ箔から作製してあるので、膜厚や線径等に関して大きな差はないものと考えられる。ピーク強度は、結晶のそろい方に関係するので、三つの試料のピーク強度に大きな差があることから、三種の試料の結晶格子の揃い方や配向度に差があるものと考えられる。アズデポではアモルファス状態を表すグラフ特性も見られ、結晶化度は他と比べ低いと考えられるし、配高度も低いことが分かる。反対に延伸アニールについては他と比べてX線強度が大きく伸びている。つまり、三つの試料の中では結晶の配列（配向）が最もそろっているということが分かる。配向度が最も高いのである。

アズデポのP(VDF/TrFE)ナノファイバーは、アモルファスの状態であることが分かっている。それが、アニールや延伸アニールでピーク強度が強くなっていることは、アモルファスが減少し、結晶部分が増加しているのみならず結晶そのもの揃い方（配向度）にも変化があると考えられる。X線は繊維方向に水平に入射したので、ピーク強度が強いことから、延伸アニール処理されたP(VDF/TrFE)ナノファイバーは繊維方向、つまり、c軸方向によく配向している割合がアズデポやアニールよりも高いということが十分予想できる。

そこで、それを更に明確にするため20°付近のX線回折強度を規格化し、比較した（図3-17参照）。規格化して比較するのは半値幅である。半値幅の測定から結晶について次のことが確認できる。

（１）結晶の十分な大きさ

（２）結晶の欠陥、または空間的な規則性

（３）装置による制約

結晶のサイズが小さくなると半値幅は、結晶サイズに反比例して拡がり大きくなり、ピークもだんだん鈍くなり、さらに結晶が小さくなるとピークが弱く、ブロードでガラス等による散乱パターンに似たものになることもあるという。つまり、ピークの鋭さが結晶サイズと関係するのである。また、ピークが鋭いほど半値幅も小さくなり配向度が上がることも分かる。

半値幅の測定では、アズデポには、先ほど確認されたアモルファスを示すブロードな部分が見られ半値幅は 1.17°である。アニールが 0.85°、延伸アニールが最も小さく 0.82°である。この結果から考えられることは、（１）延伸アニールにより作製された結晶が最も大きい状態にあること。（２）延伸アニールにより作製された結晶の繊維方向、つまりｃ軸方向の配向度が最も高いことである。

試料の結晶性と X 線回析パターンの関係は、次のように図式化されているのでこれを参考にすると次のようなことが分かる（図 3-18 参照）[9]。

実験で使用した P(VDF/TrFE)ナノファイバーの XRD の結果と図 3-18 を比べると、延伸アニールの結果は、「多結晶･配向」の状態に最も近い。延伸アニールすることで、結晶化も進み、しかも配向度も高いことが分かる。単結晶状態に近づいていることが分かる。しかし、私は SEM 画像から得られる試料の形状に改めて着目した。P(VDF/TrFE)ナノファイバーの試料は、分子鎖のｃ軸方向に確かによく配向していることが分かるが、配向の方向は、100％揃っているとは言えない。また、何層にも重なっているため配向にもずれが多くあるということがわかる。ファイバー同士が干渉し合うことも考えられる。このような条件であるので、ピークのグラフにも少し幅ができ、半値幅も思うように小さくならなかったのだろう。P(VDF/TrFE)ナノファイバーの単結晶を作製することは非常に難しい。いずれにしても延伸アニール処理によって結晶化度が上がったこと及び配向度が高くなったことは確かである。この実験で作製した P(VDF/TrFE)ナノファイバーの正確な結晶化度や配向度は、純粋に一本のナノファイバーを測定するべきであるがそれは技術的にもかなりの困難を伴う。そこで、微小領域 X 線解析については後で説明する。

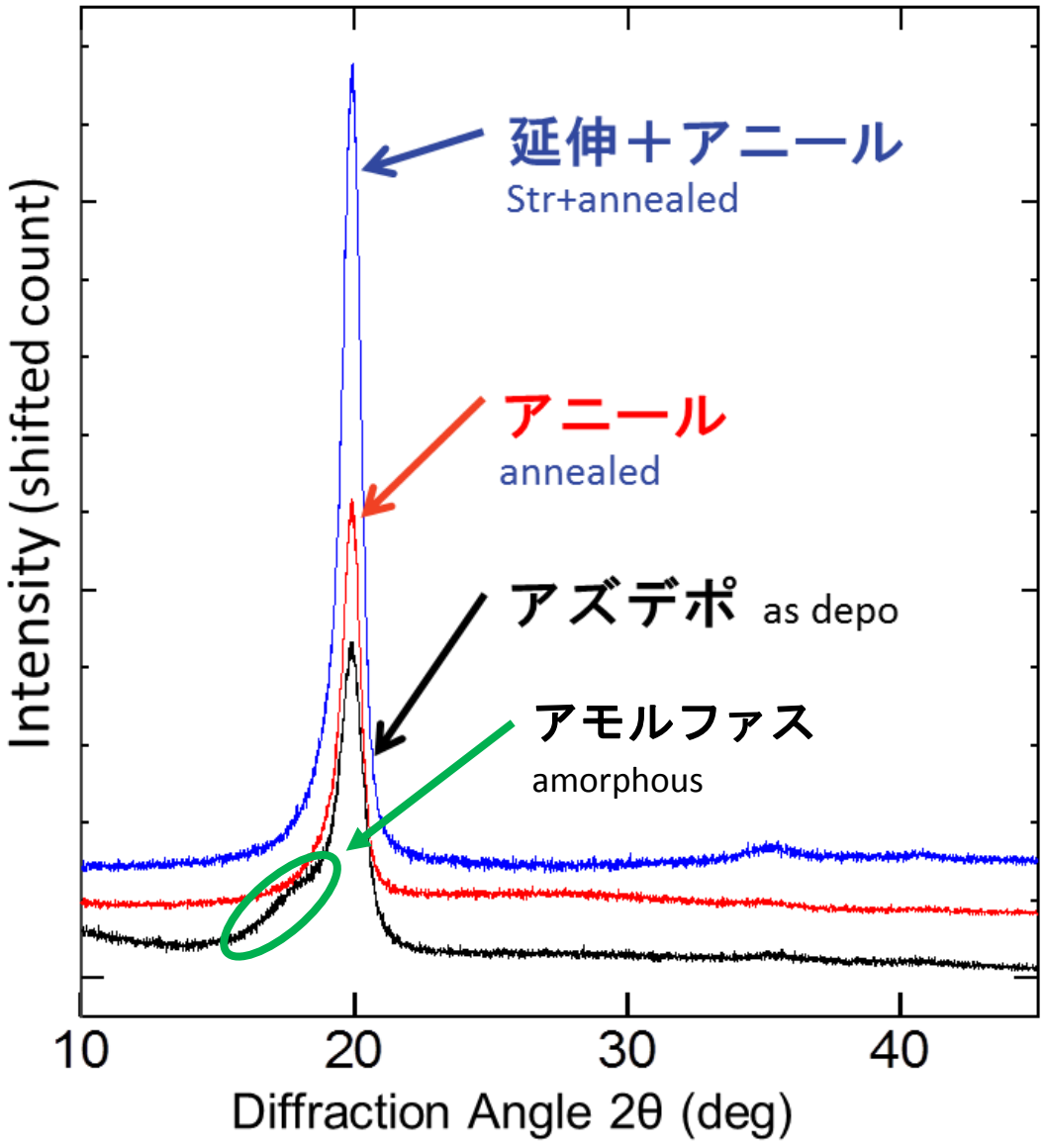


図 3-16　P(VDF/TrFE)ナノファイバーX 線回折　規格化前

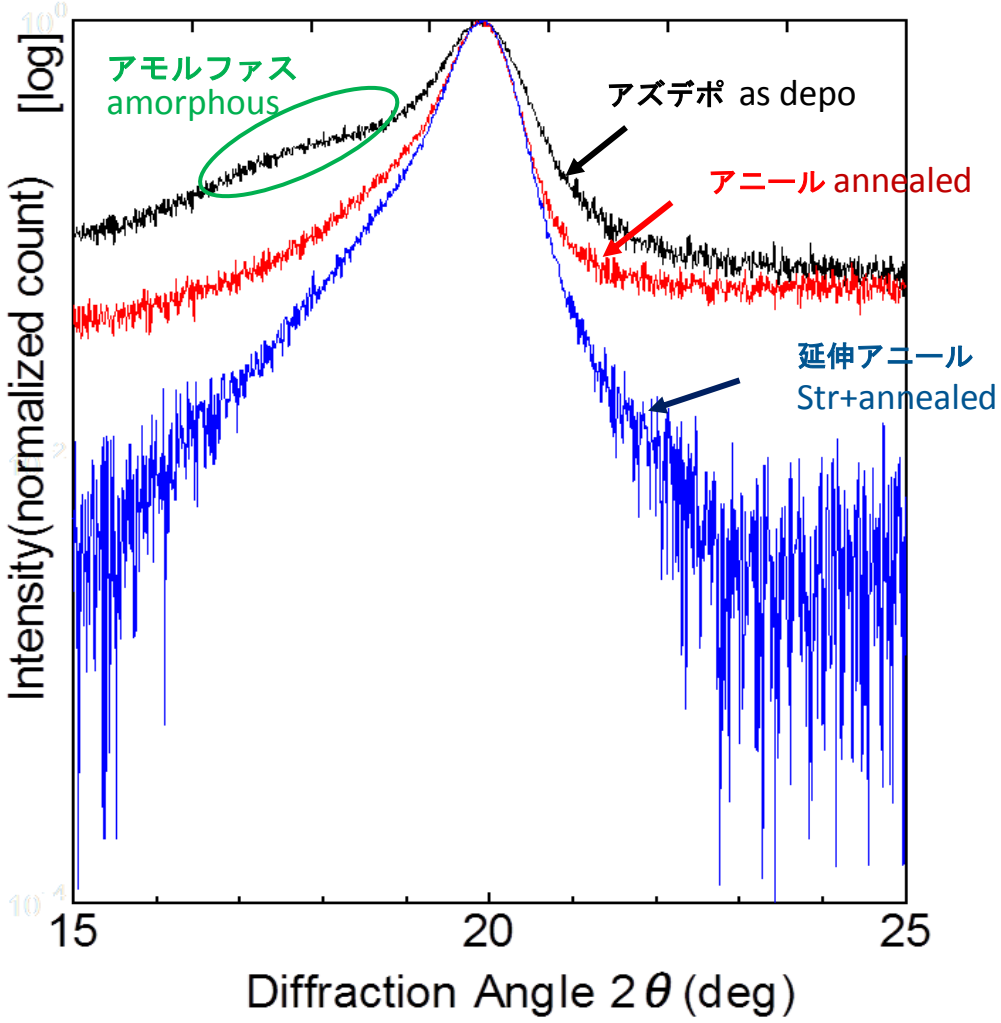


図 3-17　P(VDF/TrFE)ナノファイバーX 線回折　規格化後

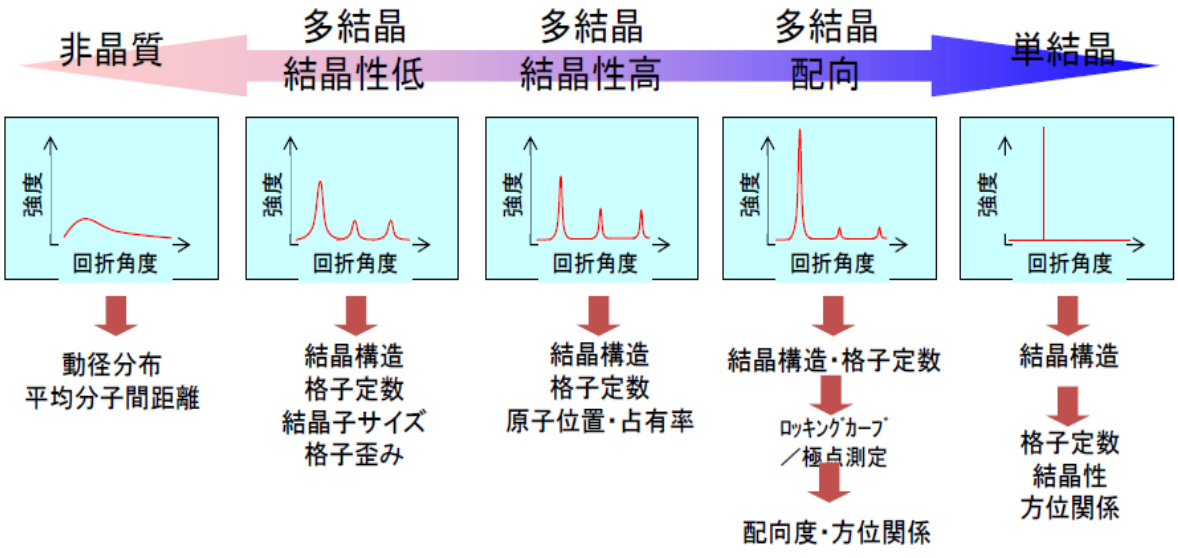


図 3-18　結晶性と X 線回析パターンの関係

３－５　FTIR による構造解析

3-5-1　フーリエ変換赤外分光法（FT-IR:Fourier Transform Infrared Spectroscopy）

分子を構成する原子間では、原子の結合部分が伸縮運動をする。 伸縮振動のエネルギーは赤外光のエネルギーと近いところにあるので、赤外光を照射するとその光を吸収して原子が振動する。 ただし、赤外光を吸収できる振動には「双極子モーメントの変化を伴うもの」という制限があるので双極子の振動が互いに打ち消しあうものは赤外吸収をしない。双極子モーメントの変化を伴う場合にのみ赤外吸収を観測することができる。そこで、この特徴を使って以下のような原理で装置が開発されている（図 3-19）[13]。

光源から照射された赤外線(波長領域は通常 2.5～25μm[波数 4000～400cm-1])は、半透鏡であるﾋﾞｰﾑｽﾌﾟﾘｯﾀで固定鏡と移動鏡方向に分割される。移動鏡は連続して動くのでその光路を変化させることができる。それぞれの鏡で反射された二つの光束は再びﾋﾞｰﾑｽﾌﾟﾘｯﾀで合成され試料に到達する。光路差により異なる光の干渉波が得られ、それぞれの光と各位置における原子の振動との干渉波の信号が検出器に到達し、各波数成分の光の強度に分離計算される。この計算がフーリエ変換で、コンピュータで高速に処理される。

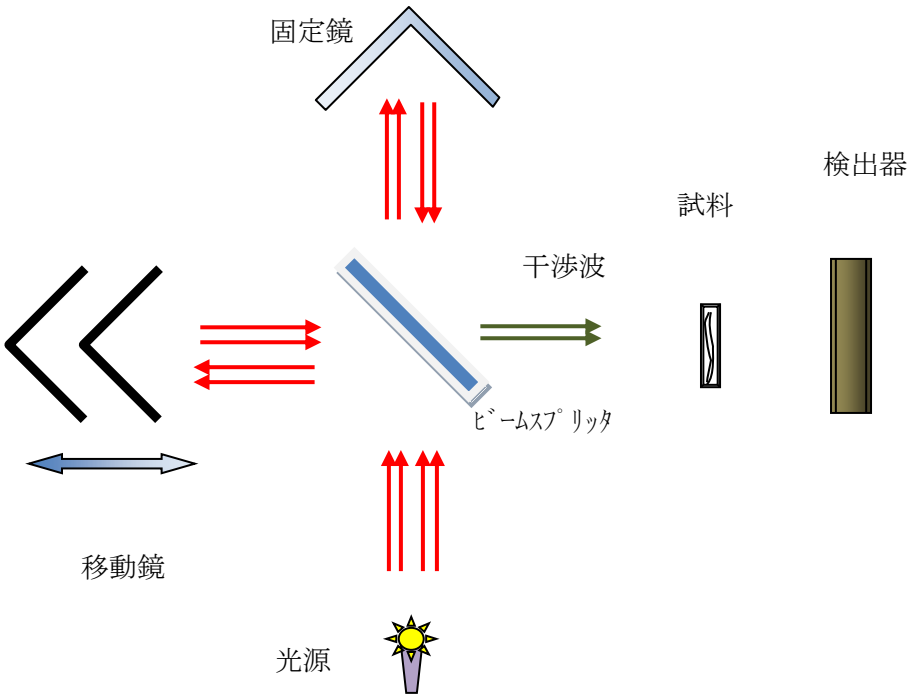


図 3-19　FTIR の原理

3-5-2　P(VDF/TrFE)の FTIR 分析

物質に対し、水平 －垂直方向からの偏光入射に対して、結晶軸方向及び結晶軸に垂直方向に振動する原子についての波数の吸収は図 3-20 で説明できる。C 軸方向に揃った構造の物質に対し、水平な偏光を入射するとｃ軸方向に振動している原子の波数と入射光の波数が一致する時、水平入射光は原子の振動に吸収され、吸収スペクトルが得られる。しかし、c 軸に対し垂直な方向に振動する原子は、水平入射光を吸収しない。

また、この物質に図 3-20 右図のように垂直な偏光を入射すると、ｃ軸に垂直な方向に振動している原子の波数と入射光の波数が一致する時、垂直入射光は原子の振動に吸収され、吸収スペクトルが得られるが、ｃ軸に対し平行な方向に振動する原子は、垂直入射光を吸収しない。水平 －垂直の偏光入射に対してそれぞれ異なった吸収スペクトルが得られることになる。

本実験では、入射光として偏光を用いた。入射光は、P(VDF/TrFE)ナノファイバーの繊維軸に対し、図 3-21 のように水平 － 垂直に入射される。水平 － 垂直の入射光に対し原子の振動が入射光の波数と同じなら入射光を吸収し、吸収スペクトルが得られるので赤外光の水平 －垂直の吸収スペクトルを調べればそれぞれの軸を構成する原子の配向の具合が分かることになる。

このように、FTIR 分析においては、分子の構造や官能基の情報を波数のスペクトルから読み取り、物質の同定や性質を調べることができる。物質により吸収スペクトルが決まっていてそれがデータベース化してあるからである。また、構造解析にとって必要とする結晶軸の情報も得ることができる［10］。表 3-1 は、構造解析のための振動バンドの表の一部であり、これを参考に考察する。

また、FTIR 分析のための試料作りも重要である。試料は薄く、固いマウントに装着しなければならない。次のように測定試料を作製した。アルミ箔上に P(VDF/TrFE)ナノファイバーを濃度 26wt％、印加電圧 7.5-9ｋV、針先距離 10.5cm ドラム回転数 3000rpm で作製した。できるだけ薄く作るため、注入量は 0.1mL 程度である。こうするとアルミ箔上に薄く積層したナノファイバーができる。それを両面テープを貼ったマウントに押しつけ、裏返しにしてアルミ箔をはがすと図 3-22 のように半透明な薄い試料ができる。

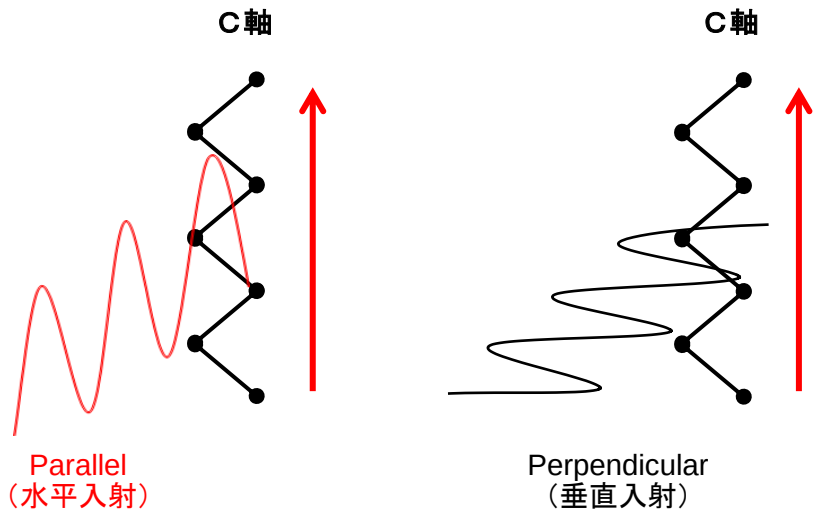


図 3-20　入射光と原子の振動の関係

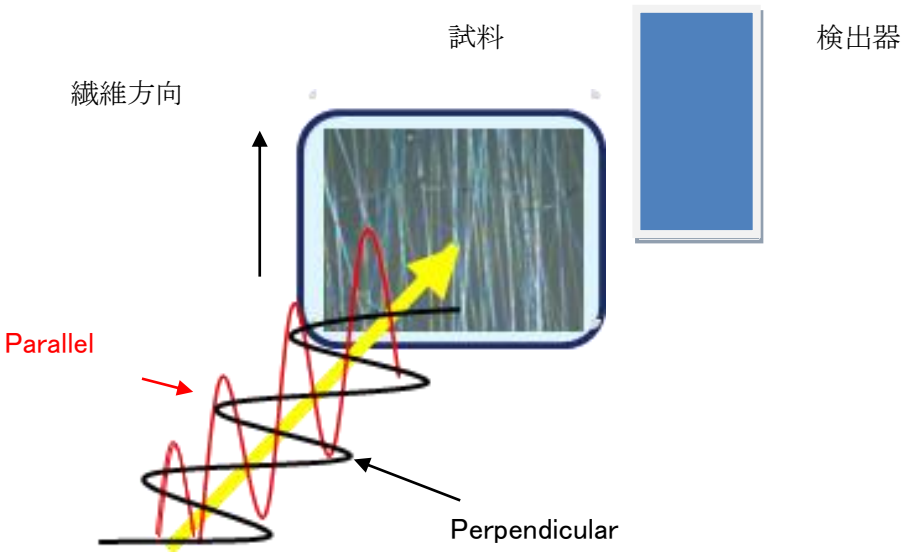


図 3-21　P(VDF/TrFE)に対する FTIR の入射光

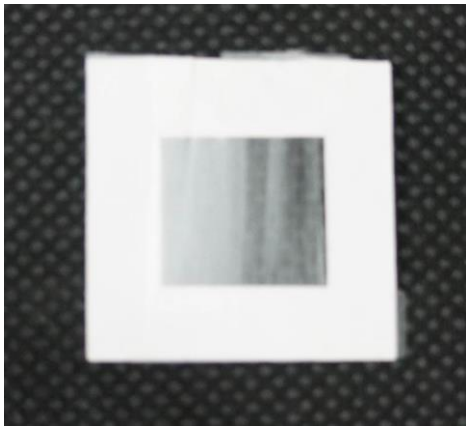


図 3-22　紙マウントに固定した FTIR 分析試料

表 3-1　P(VDF/TrFE)の振動バンド表

振動方向	吸収波数（cm-1）			
c 軸	473	1076	1402	
b 軸	506	845	1284	2973
a 軸	884	1182	3011	

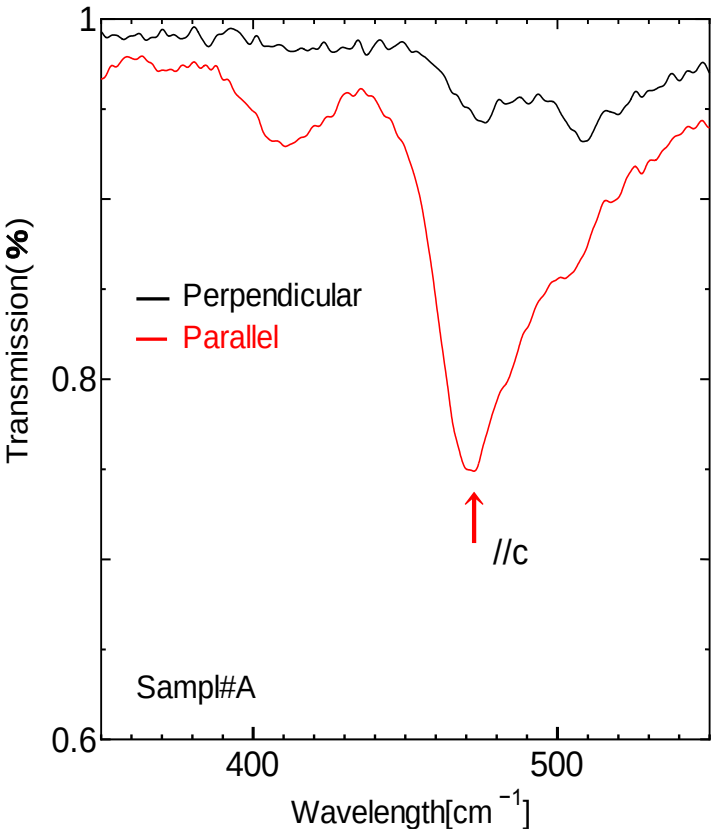
3-5-3　FTIR 分析結果

表 3-1 の振動波数と、各振動軸との関係から、470 cm^{-1} と 1070 cm^{-1} および 1400 cm^{-1} の吸収波数は、入射水平偏光に対して c 軸（分子鎖軸）に特有のものである。また、880 cm^{-1} と 1190 cm^{-1} の吸収波数は a 軸に、850 cm^{-1} と 1290 cm^{-1} の吸収波数は、b 軸に特有の吸収スペクトルである。水平偏光に対し強い吸収が見られるのは c 軸であるので、試料の繊維軸は、c 軸であることが分かる。

アズデポの吸収スペクトルでは、850 cm^{-1}、880 cm^{-1}、1190 cm^{-1}、1400 cm^{-1} における吸収がいずれも垂直および水平のスペクトルで観察される。a 軸には垂直･水平偏光における互いの依存関係（水平･垂直偏光に対し同じように吸収する）が見られるが、b、c 軸には偏光の依存関係は見られない。水平光に対し a 軸の配向はないことが分かる。しかし、c 軸に強い吸収が見られ、垂直・水平偏光の吸収の差が大きいことからアズデポでは、結晶構造が c 軸方向に配向していると考えられる（図 3-23 参照)。

一方、アニールと延伸アニールの吸収スペクトルでは、水平偏光の吸収スペクトルが減少するに伴いアズデポと比較すると垂直・水平偏光の吸収スペクトルが逆転している。そして、垂直偏光での吸収スペクトルでは、850 cm^{-1}、880 cm^{-1} と 1190 cm^{-1} での大きな吸収が見られる。一方、水平偏光の吸収スペクトルは、470 cm^{-1} と 1070 cm^{-1} および 1400 cm^{-1} で強く吸収されこれが水平偏光の主吸収であり、c 軸方向に配向していることが分かる。同様に垂直偏光の吸収スペクトルの 850 cm^{-1} と 880 cm^{-1}、1190 cm^{-1} と 1290 cm^{-1} は水平偏光よりも強い。表-1 より、850 cm^{-1} と 1190 cm^{-1} は b 軸方向の吸収であり、880 cm^{-1} と 1290 cm^{-1} は a 軸方向の吸収であることが分かる（図 3-24･3-25 参照)。

これらのことから、アニールと延伸アニールでは、c 軸の配向度が高く、a、b 軸が c 軸と垂直に分布していることが分かる。アズデポではアモルファスであったものがアニールや延伸アニールで結晶化して、さらに配向していることが吸収スペクトルとなって現れたと考えられる。したがって、P(VDF/TrFE)ナノファイバーは、延伸アニール処理により配向度が高くなっていることが分かる。



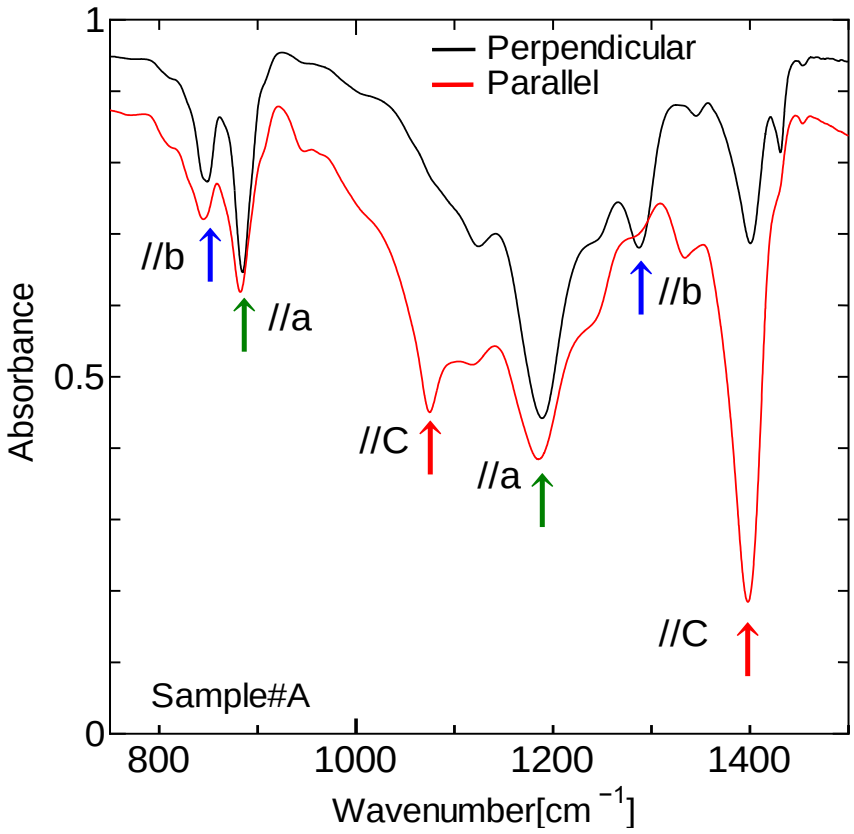


図 3-23　FTIR 分析　アズデポの吸収スペクトル

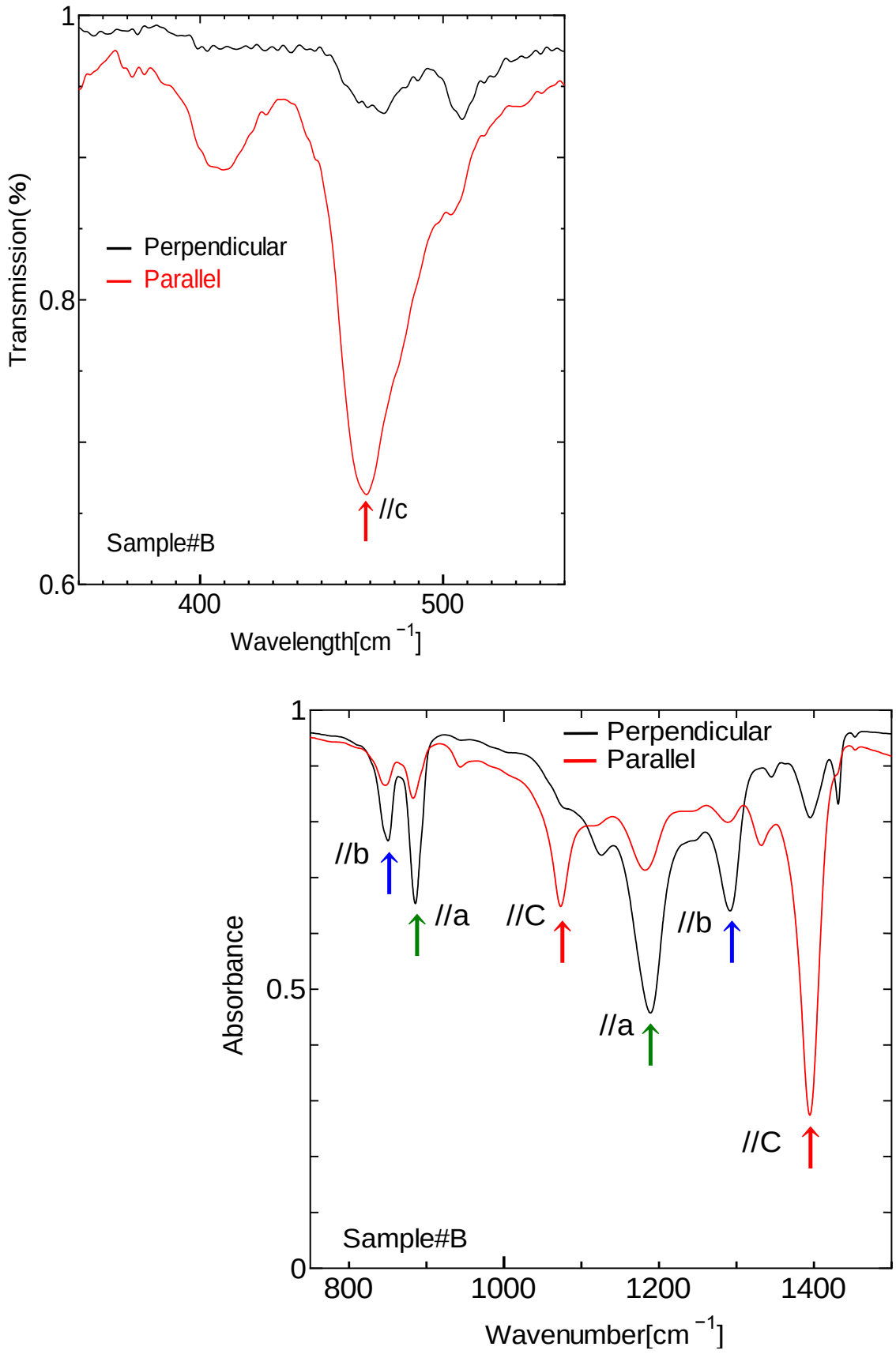
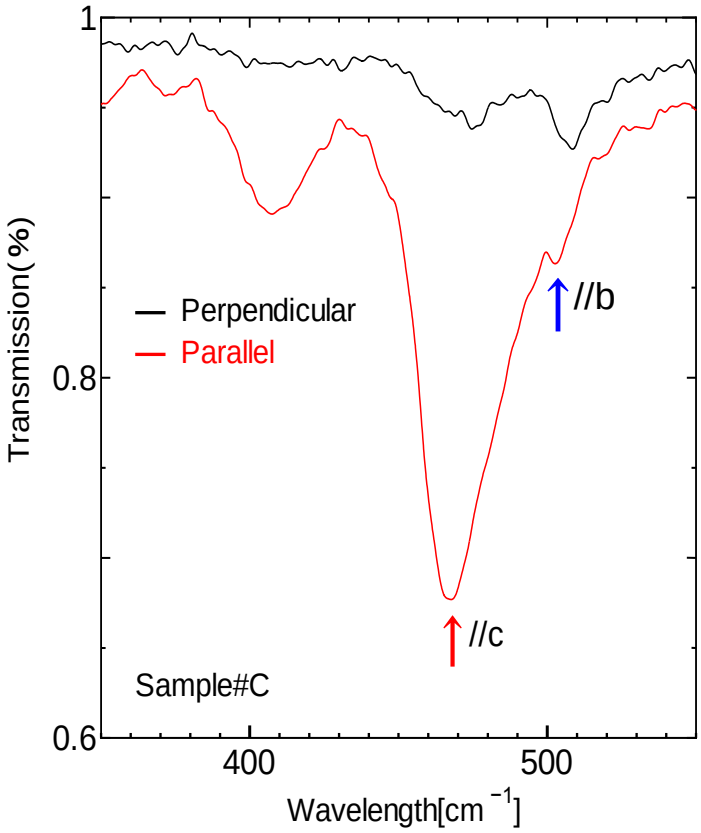


図 3-24　FTIR 分析　アニールの吸収スペクトル



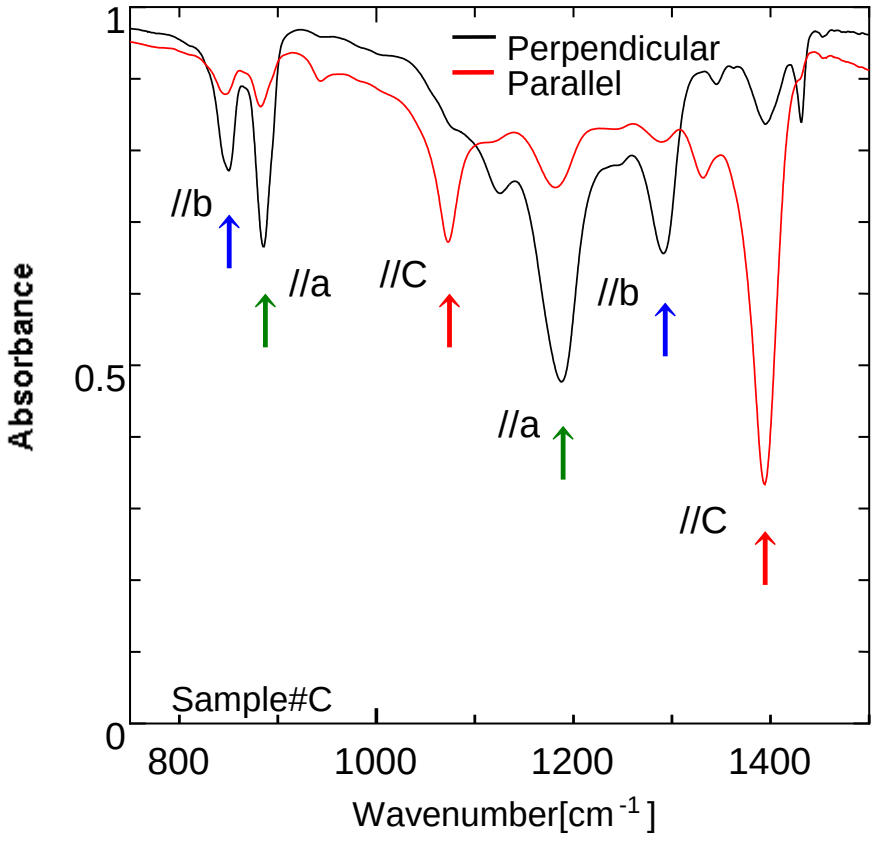


図 3-25　FTIR 分析　延伸アニールの吸収スペクトル

３－６　微小領域 X 線回折像

微小領域X線回折は、前述したXRD装置より狭い範囲にX線を収束し、画像回折ができる。そのために微小部X線回折装置（μXRD：Micro Area X-ray Diffractometer）を用いて行うX線回折法である。従来のXRD装置では測定できない微小領域10μm程度での測定が可能になった。その方式は、図3-26の通りである。

また、この測定に使用した機器は、(株)リガク　RINT RAPIDIIである。この機器は、大面積の湾曲IP（イメージングプレート）を検出器とする2次元X線回折装置であり、小角領域と広角領域の2次元回折像を同時に得ることができる。ブロック試料の微小部、一般粉末、フィルム、小結晶など、多様な試料や少ない試料も簡単に迅速に測定できる。また2次元画像は、粒径、配向など試料間の違いを明確に示し、単結晶と多結晶の識別も可能である［14］。

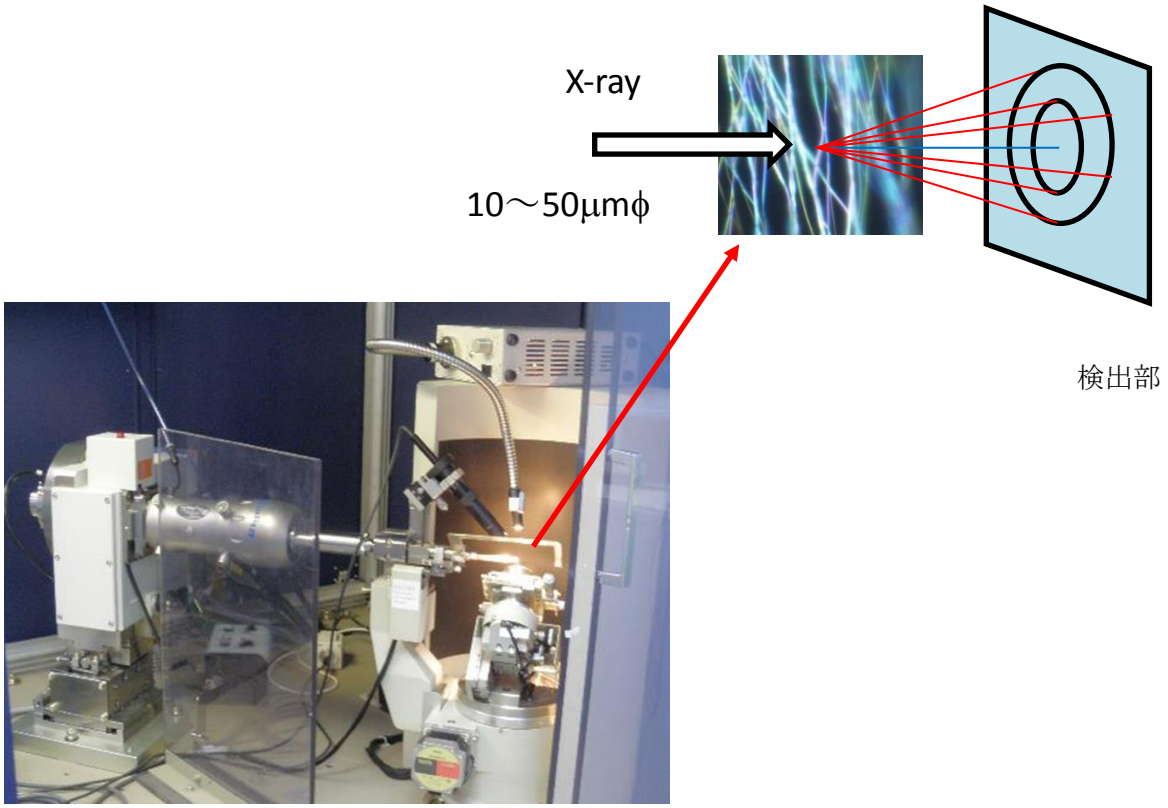


図 3-26　微小領域 X 線回折の原理

3-6-1　微小領域X線回折用試料の製作

10μmという狭い範囲のX線回折像を得るためには試料の厚さを薄く、ナノファイバー数層にしなければならない。そこで、試料作製に当たり、ドラムコレクター上のアルミ箔にITO付きフィルムを使用することにした。図3-27のようにITOフィルムにマウントより少し大きめの穴を開け、導電性テープでドラムコレクター上に固定した。そして、通常通り3000rpmで約30秒間エレクトロスピニングした。するとこの空間に数層のP(VDF/TrFE)ナノファイバーが貼り付く。図3-27でもかすかな光沢が分かる。風にそよぐほど薄くナノファイバーはITOフィルムに付着する。これに、両面テープをつけた紙マウントをセットし測定試料とした。



図 3-27　ITO フィルムに付着した P(VDF/TrFE)ナノファイバー

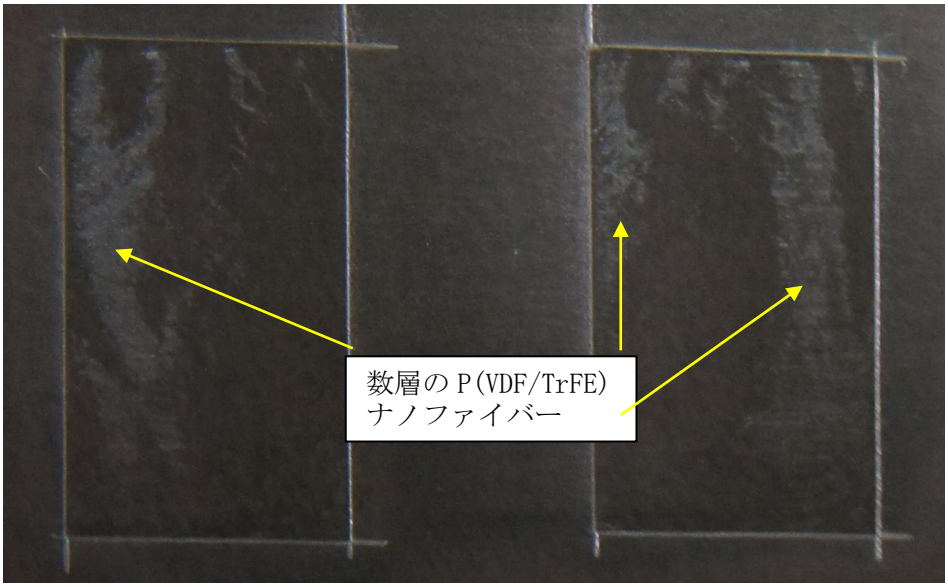


図 3-27A　ITO フィルムに付着した P(VDF/TrFE)ナノファイバーの拡大図

3-6-2　微小領域X線回折像

10μm程度の範囲で試料に向けて照射されたX線は、ナノファイバーに直接照射され、一部は通過し、一部はナノファイバーの結晶によって回折される。それを曲面に配置された検出部で検出する。結晶面で回折され、強度を増したX線はちょうど円を描くように配置される。この時X線の強度により様々なパターンが検出されることになる。典型的な検出パターンは図3-28で示される［11、12］。

図3-28（A）は非晶質のハローパターンと呼ばれる。試料が非晶質（アモルファス）の状態で得られる回析パターンである。（B）はデバイーシェラーリングと呼ぶ。このパターンが得られるのは、試料が多結晶の場合である。（C）はP(VDF/TrFE)単結晶状膜のパターン画像である。通常の単結晶では、明確な点の格子状パターンが見られるがP(VDF/TrFE)では、このような二次元点配列の格子上のスポットになるパターンが得られる。このような回折パターンを比べれば結晶の分子・原子配列、また、分子内の原子配列も分かるという。だからP(VDF/TrFE)ナノファイバーの構造も分かることになる。しかし、この三種のパターンには明確な区切りがあるわけではない。非晶質と結晶質は、連続的に変化することもあるので、ある程度の曖昧さは残ることも事実である。

次にP(VDF/TrFE)ナノファイバーのアズデポ、アニール、延伸アニールのμXRD装置で得られた画像を示す（図3-29参照）。

アズデポのパターンは、ハローパターンであり、かすかに見られるスポットは、面方位（110）のc軸である。したがって、アズデポではアモルファスであることが確認でき、分子構造は、c軸方向に配向していることが分かる。

アニールのパターンでは、複数の明るいスポットが確認できるがそれが、ブロード状に伸びて広がっている。これらは、面方位（110）を中心に同心円状にブロード状になっているが複数の明るいスポットが確認できる。c軸方向に配向していると同時に別方向への配向もあることが分かる。

延伸アニールでは、アニールの状態よりも各スポットの明かるさの強度が増している。アニールよりも状態が整っていることが分かる。一般に高分子化合物のX線回折では、結晶が鎖状に長い構造を持つから単結晶でも固体のようにスポットがきれいな点状に出ることはない。単結晶状膜でも図3-28(c)のように明確な点のスポットは出てい

ない。また、今回作製したP(VDF/TrFE)ナノファイバーは、数層の厚さを持つものであり、ナノファイバー同士の重なりを見ても同一方向に完全に配向してはいない。複数の重なったナノファイバーからの回折パターンであるので、もし、ナノファイバー１本だけの回折像を得ることができれば明確な情報が得られるはずである。なお、結晶化については今後の研究課題である。

したがって、これらのことを総合して、図3-29（ｃ）のスポットから、延伸アニールでは、アズデポ、アニールに比べて配向度が高くなっていることが分かった。

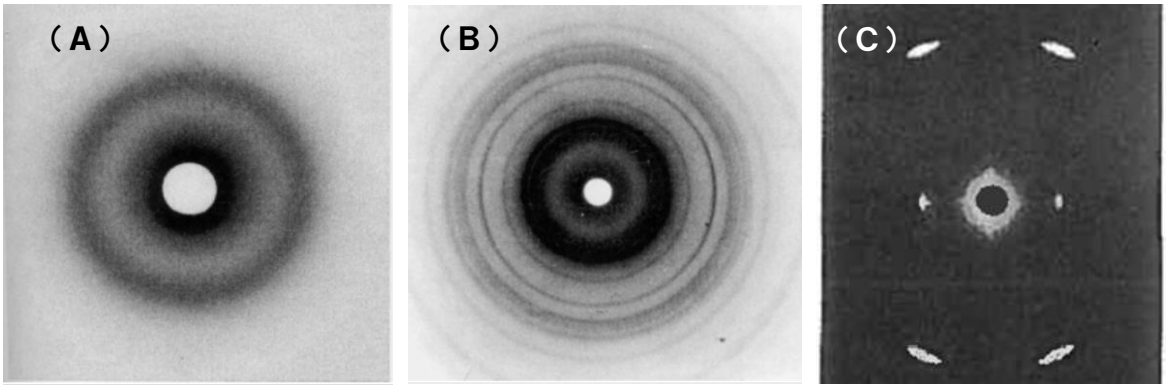


図 3-28　湾曲 IP２次元 X 線回折像

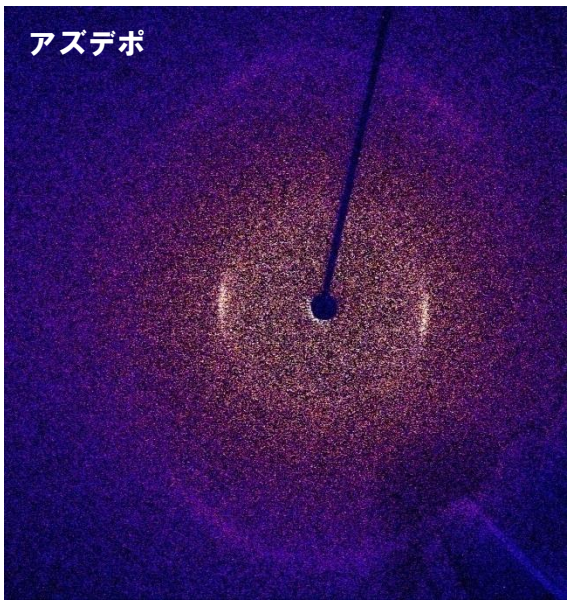


図 3-29A　湾曲 IP２次元 X 線回折像
アズデポ

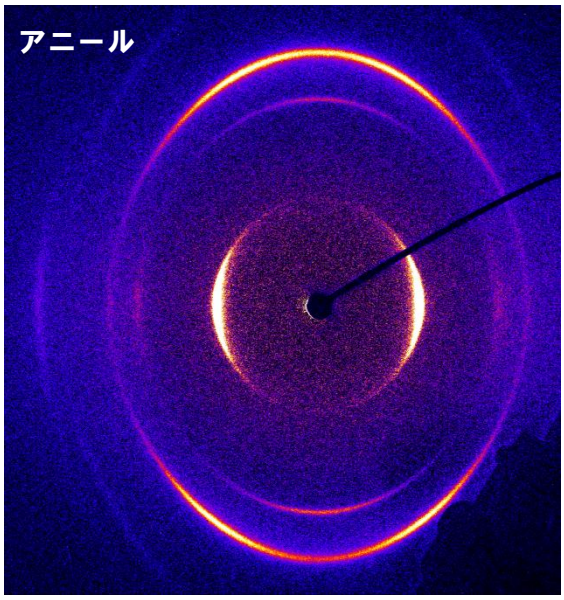


図 3-29B　湾曲 IP２次元 X 線回折像
アニール

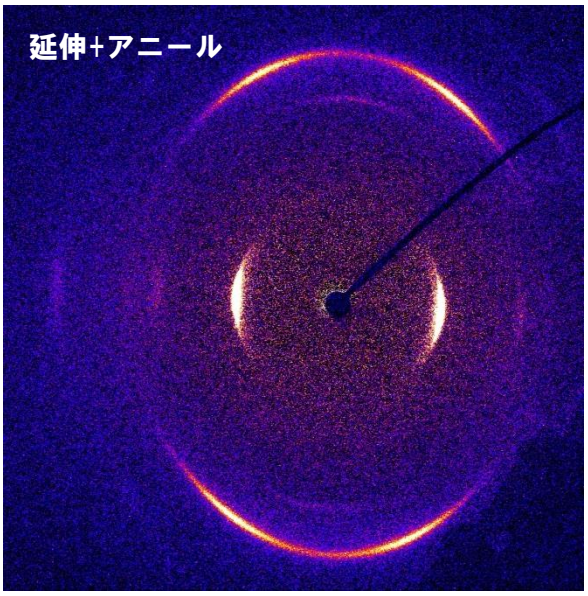


図 3-29C　湾曲 IP２次元 X 線回折像
延伸アニール

３－７　まとめ

P(VDF/TrFE)ナノファイバーについて、アズデポ、アニール、延伸アニールの三種類の試料を作製し、それぞれについて（１）偏光顕微鏡による光学的異方性　（２）SEM による表面状態の観察　（３）DSC による相転移確認　（４）XRD によるマクロ的な結晶構造評価　（５）FTIR による構造解析　（６）微小領域 X 線回折　の各項目について P(VDF/TrFE)ナノファイバーの a、b、c 軸の配向度について議論し、結果を積み上げてきた。そして、総合的に判断して、ドラムコレクター上にエレクトロスピニングで作製した P(VDF/TrFE)ナノファイバーを約 1.5 倍に延伸し、その後 140℃で 2 時間アニールすることで高配向化された P(VDF/TrFE)ナノファイバーを作製することができたと結論づけるのである。

参考文献

[1] (株)オリンパス工業 (http://microscopelabo.jp/learn/009/)

[2] 大東弘二 P(VDF/TrFE) 豊田研究報告；第60号, (2007)

[3] 大久保信明 熱分析の基礎と応用；(株)日立ハイテクサイエンス

[4] (株) 日本ガイシセラミック材料基礎講座10 単結晶講座

[5] 小田島晟 湯浅公洋 北海道大学工学部研究報告第125号；２, (1984)

[6] H.Ohigashi and K.Koga；Jpn.J.Phys,21,L455(1982)

[7] F.Ishii,A.Odazima and H.Ohigasi；Polymer J.15,875(1983)

[8] 松村源太郎 新版Ｘ線回折要論；76,第3章,(2004)

[9] (株)リガク Ｘ線解析ハンドブック

[10] D. Mandal, S. Yoon, K. J. Kim, Macromol； Rapid Commun 32 (2011) 834.

[11] 九州大学高原研究室 講義資料

[12] H. Ohigashi, K. Omote,and T,Gomyo, ；Jpn. J. Appl. Phys. 66.24 (1995) 3282.

[13] (株)日本分光株式会社,
(https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/ftir/ftir2.html)

[14] (株)リガク,(http://www.rigaku.co.jp/products/p/xdpd0006/)

第４章　P(VDF/TrFE)ナノファイバーによる伸縮発電デバイス

４－１　圧電特性

誘電体（電気を通さない絶縁体であるが、電界の中に置かれると、＋と－の電荷に偏りが生じ分極を起こす物体）の中には、圧力をかけて変形させると、分極を起こして電圧を発生する物質がある。このような性質を圧電性（piezoelectricity）といい、圧電性を持つ物質は圧電体と呼ばれる。普通の誘電体は、点対称の構造であり圧力に対し、均等にその影響が出るので特定の方向に電荷が偏ることは起きないので分極しない。一方、圧電体は点対称構造になっていないので、圧力をかけ変形させるとどちらか一方に電荷が偏って、分極を起こす。また、逆に電荷をかけると変形する逆圧電性という性質も持っている。また、圧電体の中には、初めから電荷が偏っている強誘電体と呼ばれる物質もある。

無機化合物の圧電体での電気エネルギーから機械エネルギーへの変換に着目したとき、圧電体の圧電効果の発現原理としては、次の３種類が提唱されている［1]。

（１）結晶構造の伸長によるもの（分極方向Ｐと電界印加方向Ｅとが一致）

（２）分極方向の回転によるもの（分極方向Ｐが電界印加方向Ｅに変化[回転]）

（３）電界印加による相転移によるもの（例えば菱面体晶と正方晶との間での相転移）

このうち、（１）（３）については、結晶構造の伸長や相転移を生じさせるために必要なエネルギーは小さいが、変位も小さく、圧電効果は小さい。一方、（２）については、分極方向の回転を生じさせるために必要なエネルギーは大きいが、変位も大きく、圧電効果が大きいと報告されている。

一方、強誘電性高分子 PVDF の圧電マトリクスとして、表氏は次の 5 つの圧電性を報告している（図 4-1 参照）[2]。

（１）厚み伸縮性の発現(e33)

（２）長さ伸縮圧電性の発現(e31)

（３）長さ伸縮圧電性の発現(e32)

（４）ずり圧電性の発現(e15)

（５）ずり圧電性の発現(e24)

（１）の厚み伸縮性の発現については、分子鎖に垂直方向から力を加えられたときの圧電効果である。（２）の長さ伸縮圧電性の発現は、分子鎖方向から力を加えられた

ときの圧電効果である。（３）の長さ伸縮圧電性の発現は、分子鎖の横方向から力を加えられたときの圧電効果である。（４）（５）のずり圧電性の発現は、分子鎖の垂直方向から均等でない力を加えられたときの圧電効果である。このように、上下左右どの方向から力を加えられても圧電効果が発揮できることが報告されている。

これを基に P(VDF/TrFE)の圧電特性発現は、次のように考えられている。P(VDF/TrFE)は、その分子構造から双極子モーメント μ の値は、VDF で μ ＝2.1D、TrFE で μ ＝1.05D であることが分かっている［3］。なお、双極子モーメント μ (単位デバイ、D)は、μ ＝qr〔 単位 C・m〕で表されるベクトル量(双極子) で表される（1D＝3.3356x10^{-30} Cm）。したがって、 c 軸方向に応力をかけると二つの双極子間が離れたり近づいたりして応力による圧電効果が現れると考えられる。また、c 軸方向に対し垂直な上下方向から応力を受けても双極子の距離が変わるから圧電効果が現れる。つまり、P(VDF/TrFE)の双極子は、b 軸方向に向いているので b 軸方向から応力を受けると双極子は大きく変化し、大きな圧電効果が現れると考えられる。どの方向からも圧電効果が期待できるが c 軸方向の応力による伸縮より、b 軸方向の伸縮による圧電効果の方が大きいはずである。

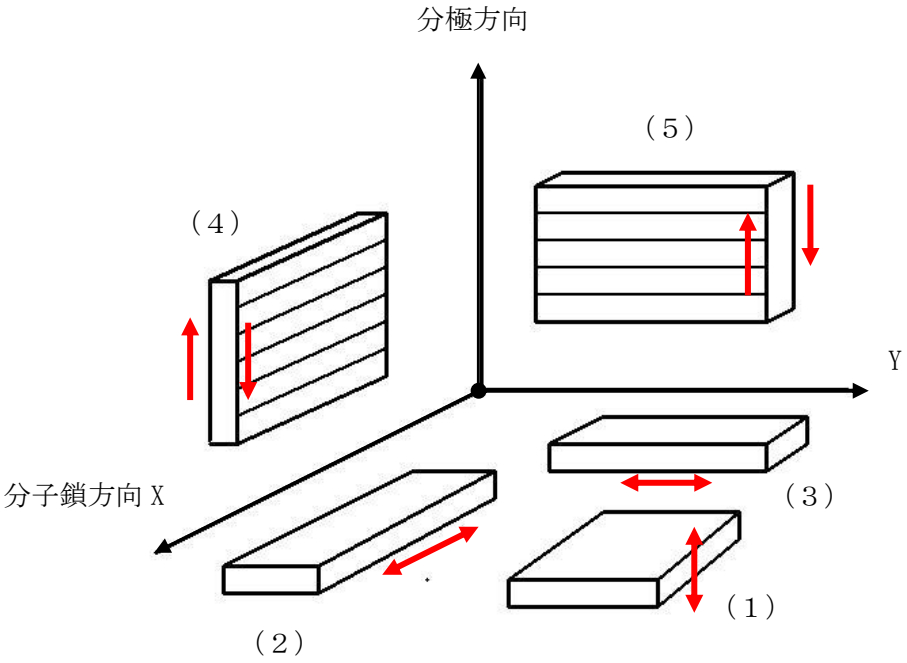


図 4-1　P(VDF/TrFE)の圧電マトリクス

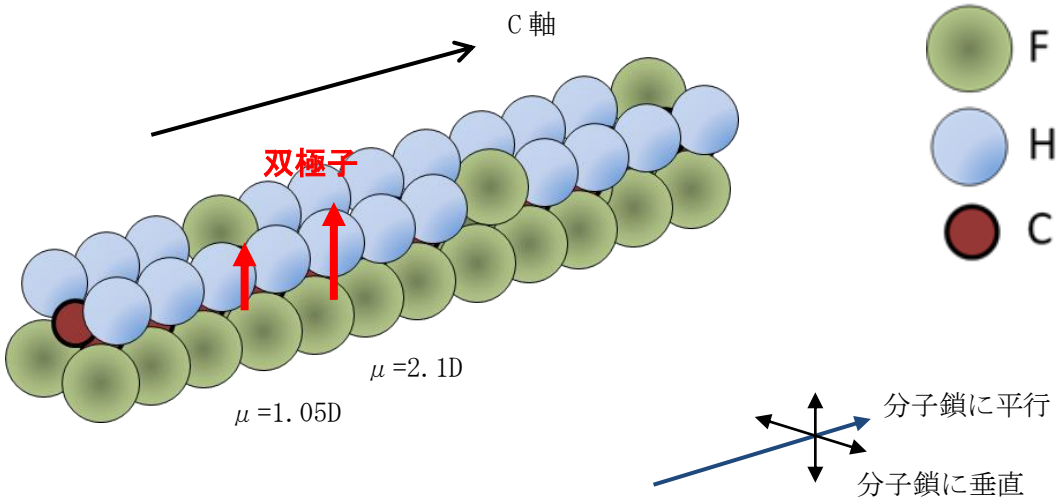


図 4-2　P(VDF/TrFE)の圧電特性

4-1-1　P(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電特性評価

P(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電特性を調べるため、アズデポの試料を作製した。厚さ数百 nm のナノファイバーを ITO 付きのフィルムに挟んで表裏をパラフィンで固定し、電極をつけた（図 4-2 参照)。これに、次の図 4-3 の測定回路で電圧 300V、周波数 0.1Hz を試料に印加し、オシロスコープ（抵抗 1 MΩ）で抗電界（分極の向きが逆転する時の電場の強さは）の分極反転に伴う電流を測定し、次の電圧-電流特性のグラフを得た（図 4-4 参照)。グラフから、抗電界の分極反転に伴う電流を確認できた。

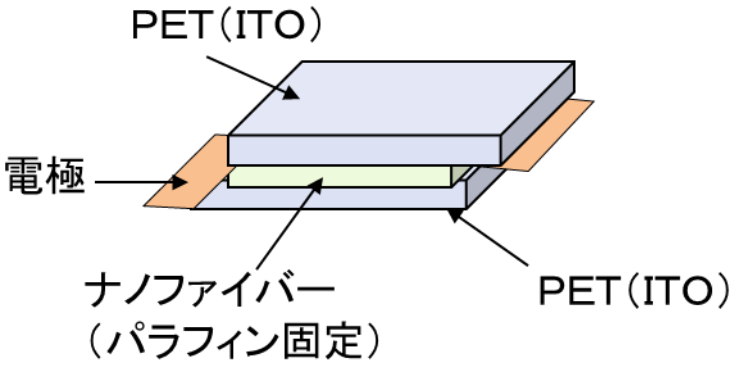


図 4-2　アズデポの圧電特性測定試料

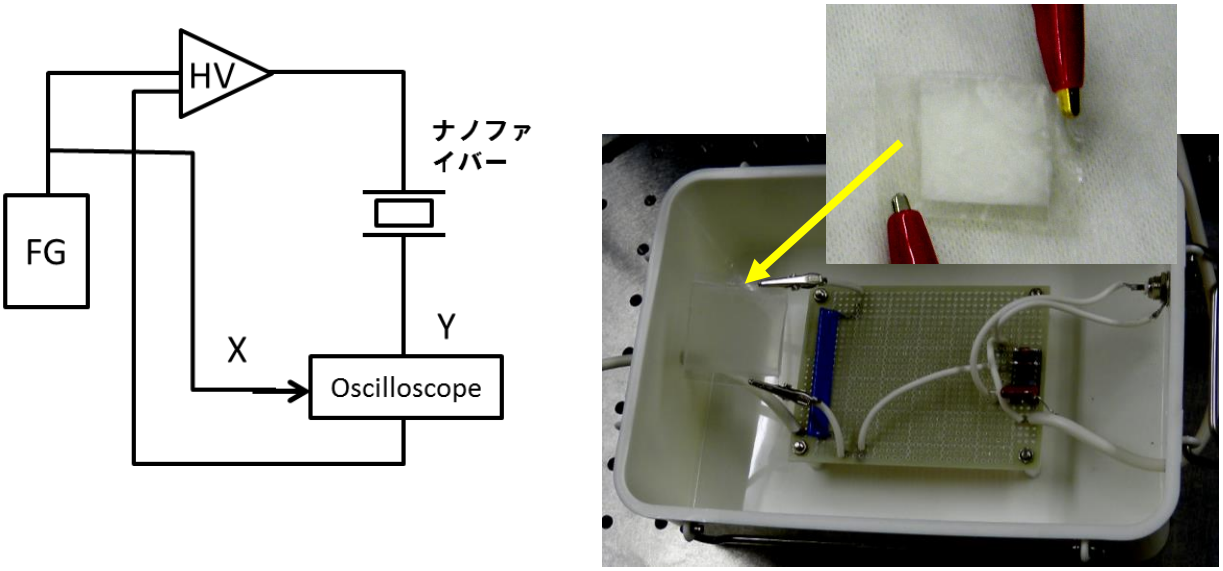


図 4-3　圧電特性の測定回路
(FG:ファンクションジェネレータ)

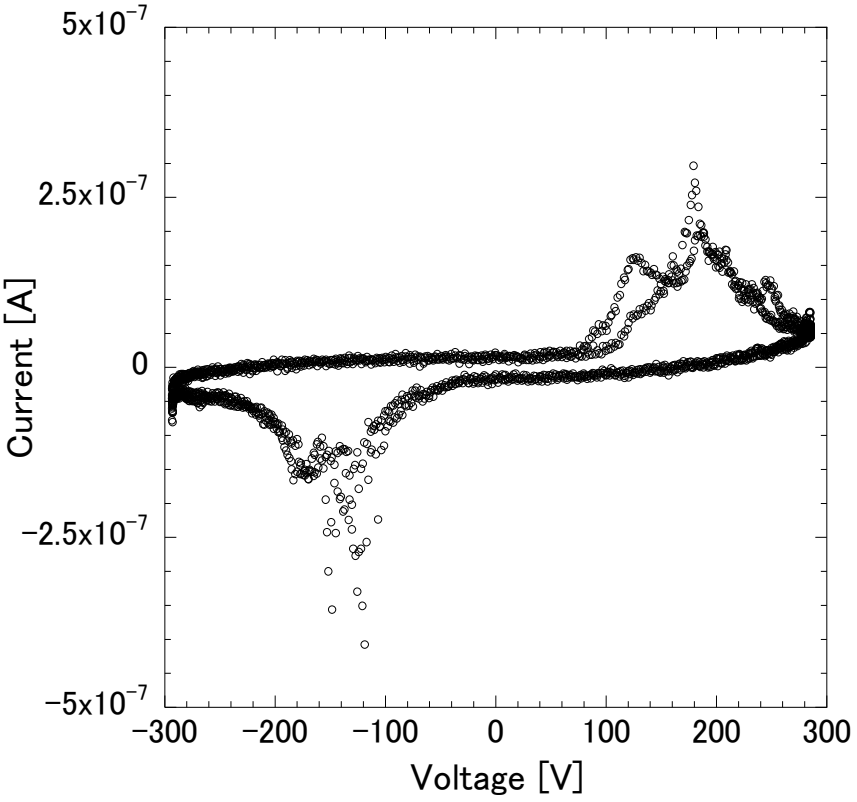


図 4-4　P(VDF/TrFE)ナノファイバー電圧－電流特性

４－２　圧電デバイス

P(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電特性を利用してｃ軸に垂直方向からの応力に対しどの程度発電できるのか電圧を測定した。試料はアズデポでポーリング処理はしていない。ITO 付き PET フィルムにスプレー糊（スコッチ製）で直接 P(VDF/TrFE)ナノファイバーを張り付け、電極をつけた。また、四方はカプトンテープで固定し、振動子の圧力からナノファイバーを保護するため 15mm 角のアルミ板を上に置いた。振動子は、100V 交流で作動し、振動数は可変であるが、今回は、50Hz で振動させ、オシロスコープ（抵抗１MΩ）で電圧を測定した。装置と模式図は、図 4-5 の通りである。

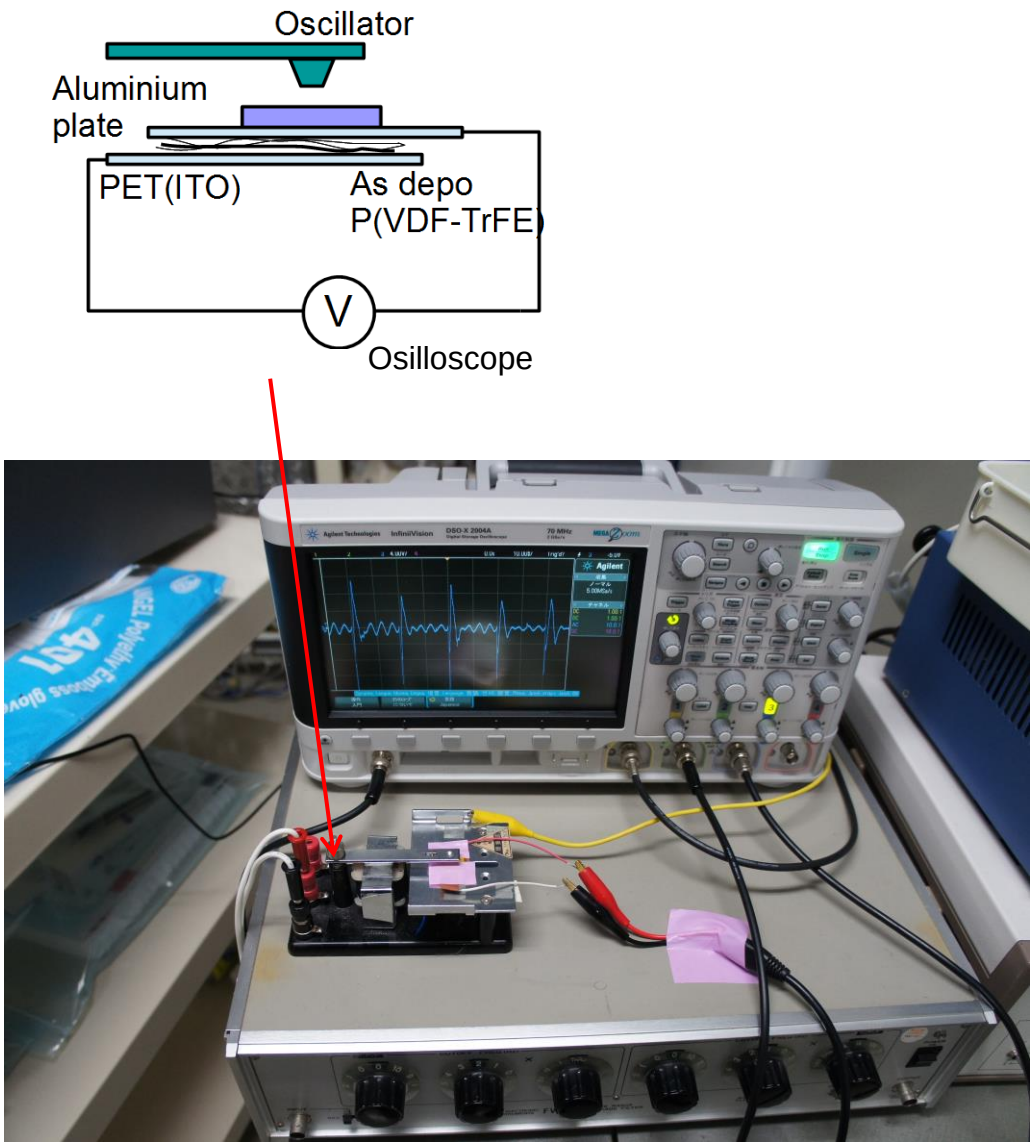


図 4-5　圧電デバイスと振動子及び測定系

4-2-1　圧電デバイスの電圧測定及び電極の材質

本研究で目指す圧電デバイスは、「いつでも、どこでも、だれでも」簡単に利用できる小型発電ジェネレータのものである。それは、小型軽量であること。柔軟性があること、ウェアラブルであること、携帯できること等の条件を満たすものが最も良い。将来、エネルギーハーベスティングを目指すデバイスとしても、安全でしかも丈夫で安価にできるものを考えた場合どんな素材が適しているか検討した。

基本となるものはITO付きPETフィルムを使ったものであり、他に試したものは、導電性のペーパーやカーボン入り導電性軟質フィルムである（図4-6参照)。図4-5の装置を用いて、周波数50Hz、横軸に時間（秒)、縦軸を電圧（V）とし、電極の材料がITO付きPETフィルム、導電性ペーパー、カーボン入り導電性軟質フィルムの時のそれぞれの測定グラフを次に示す（図4-7参照)。

図4-7AとBは電極を逆に付け替えた場合のグラフである。最大で約１Vの電圧を確認した。PET（ITO)、導電性ペーパー、カーボン入り導電性軟質フィルムのそれぞれの電位を比較するとナノファイバーを挟む材質により電位が違う。導電性のペーパーを用いれば自由な形に加工・成形できるが圧電効果として電圧が0.5Vと大きくない。また、導電性軟質フィルムは、フレキシブルさやナノファイバーの形状の保護については優れているが圧電効果は大きくない。フレキシブルなデバイス作製を考えると材質は柔らかい方がいいが圧電効果による電圧は低く、性能は低いことがわかった。材質や発電デバイスの用途による形状も含め今後解決すべき課題である。

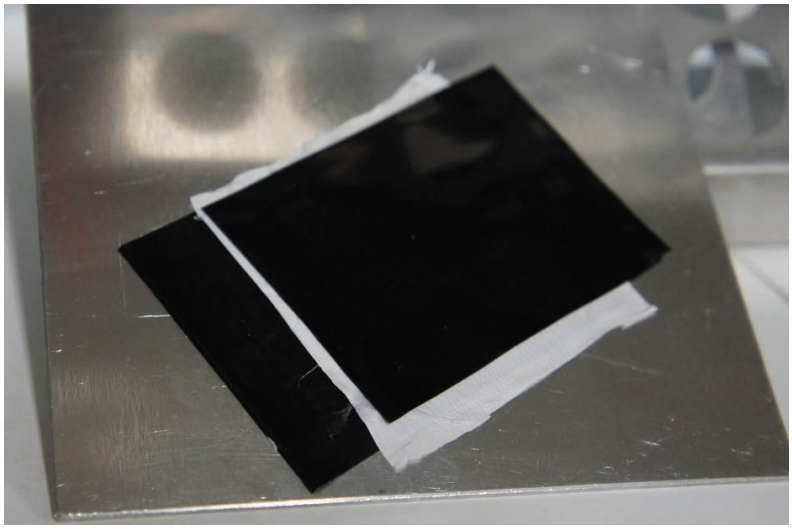


図4-6　導電性軟質フィルムのP(VDF/TrFE)ナノファイバー

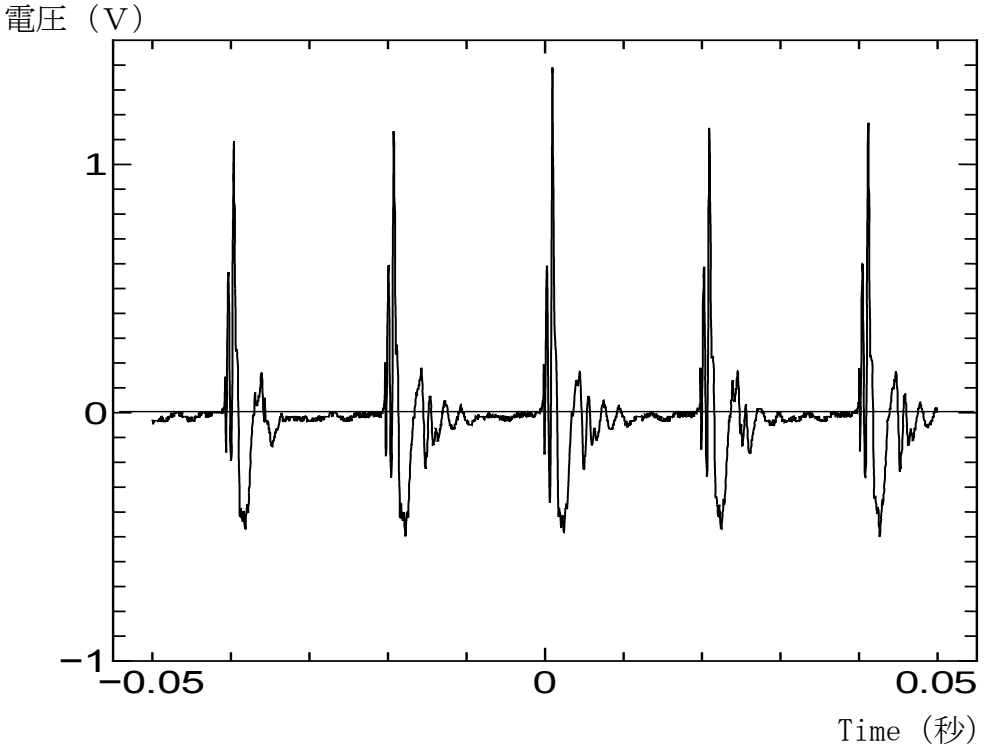


図 4-7A　PET(ITO)フィルム

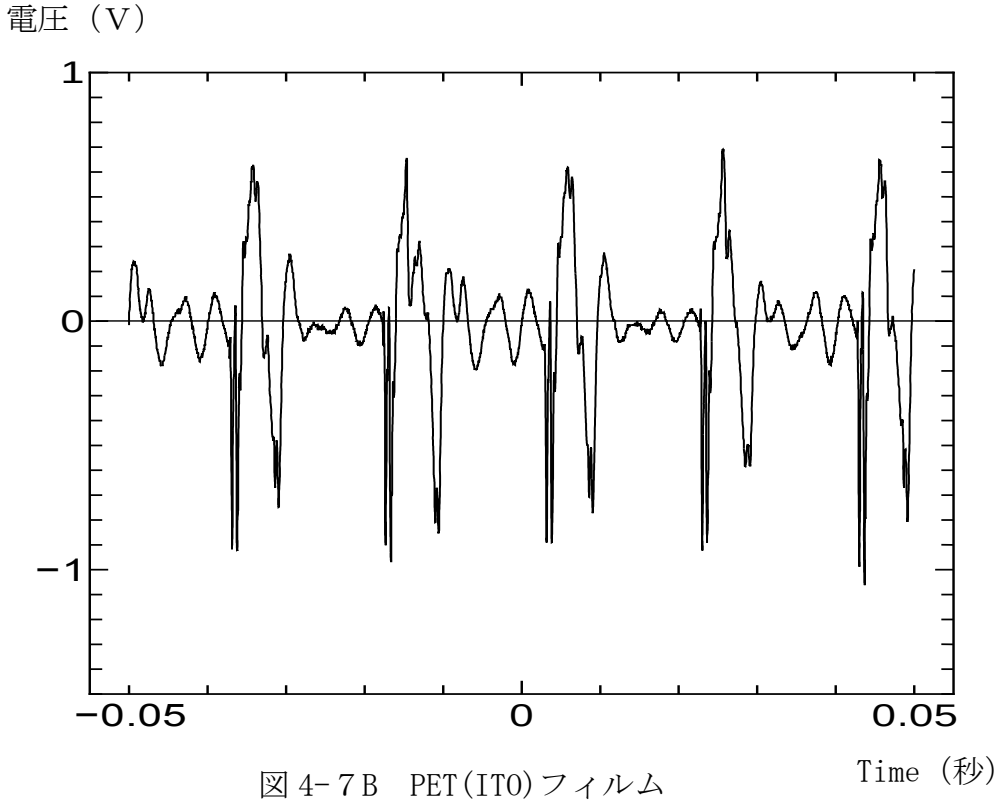


図 4-７B　PET(ITO)フィルム

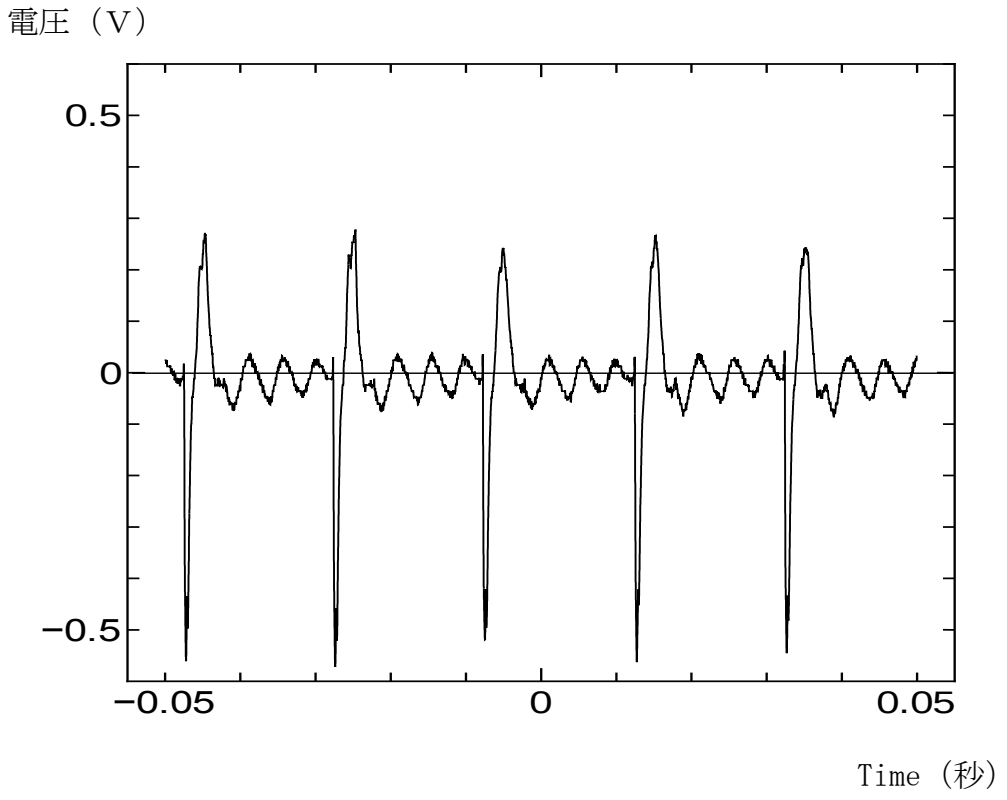


図 4-7C　導電性ペーパー

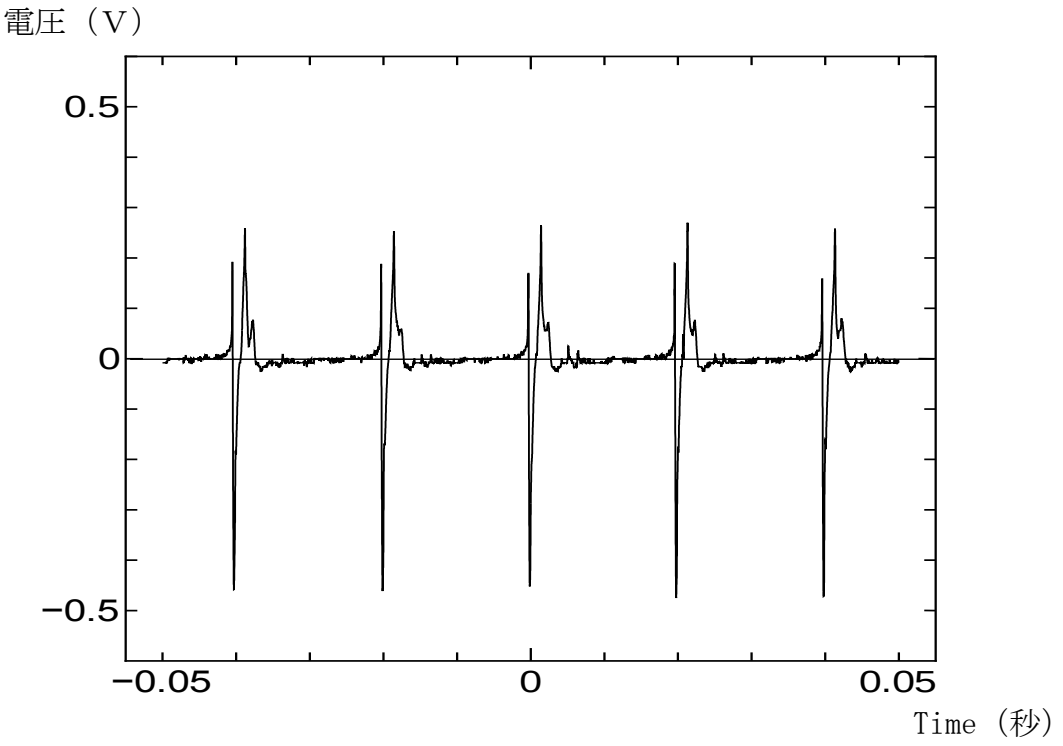


図 4-7D　導電性軟質フィルム

４－３　伸縮発電

c 軸に垂直な方向の圧電効果は確認できたが、P(VDF/TrFE)ナノファイバーの c 軸方向の圧電効果の検討も試みた。布状のフレキシブルなデバイスには伸縮による発電方法も重要であると考えるからである。すでに伸縮発電の方法としては D. Mandal [4] や L. Persano らが報告している [5]。

4-3-1　伸縮発電測定装置

図 4-9 が伸縮発電測定装置である。モーターの回転をアームが伝えそれを上下振動に代えるものである。伸縮ストロークが代えられるので試料の変位の幅も変えられる。なめらかでかつ正確なストロークが要求通り実現されている。アズデポとアニール、延伸アニールの３種類の試料を作り、縦 7cm、横 2cm の ITO フィルムにスプレー糊で P(VDF/TrFE)ナノファイバーを貼り付けた。ナノファイバーの大きさは、縦 5cm、横 2cm である。これに導線を付けカプトンテープで絶縁固定した。ナノファイバーの c 軸方向を揃えたものと c 軸に垂直方向に伸縮させるものを各々用意した（図 4-8 参照)。伸縮周波数５Hz、伸縮ストローク 40mm、伸縮幅 13mm で各々の試料を測定した（図 4-10 参照)。

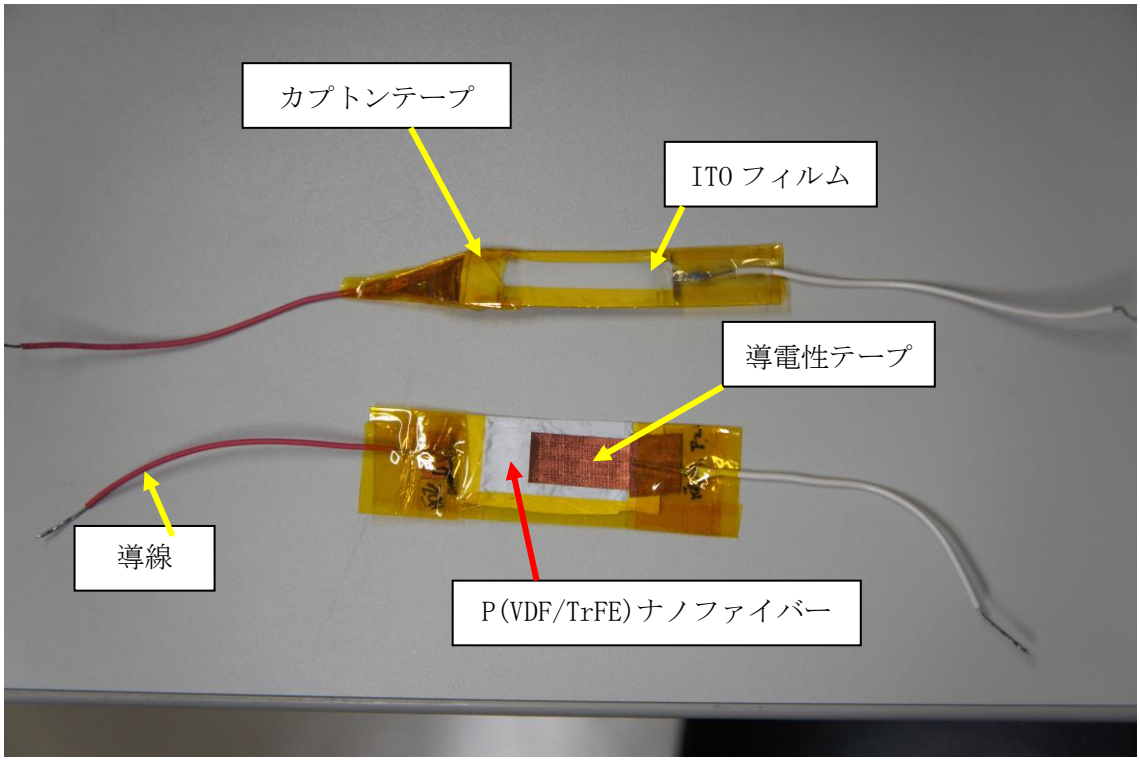


図 4-8　P(VDF/TrFE)ナノファイバーの伸縮発電測定試料

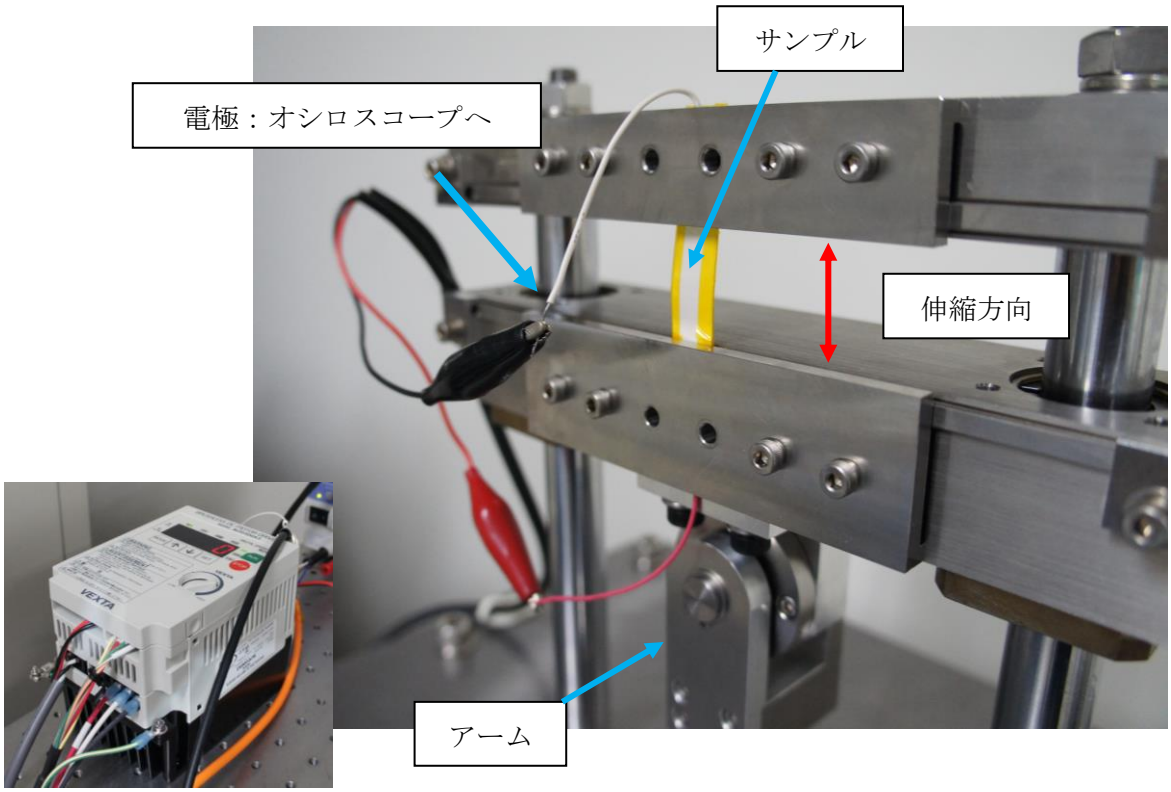


図 4-9　伸縮発電測定装置　左：回転数コントローラー

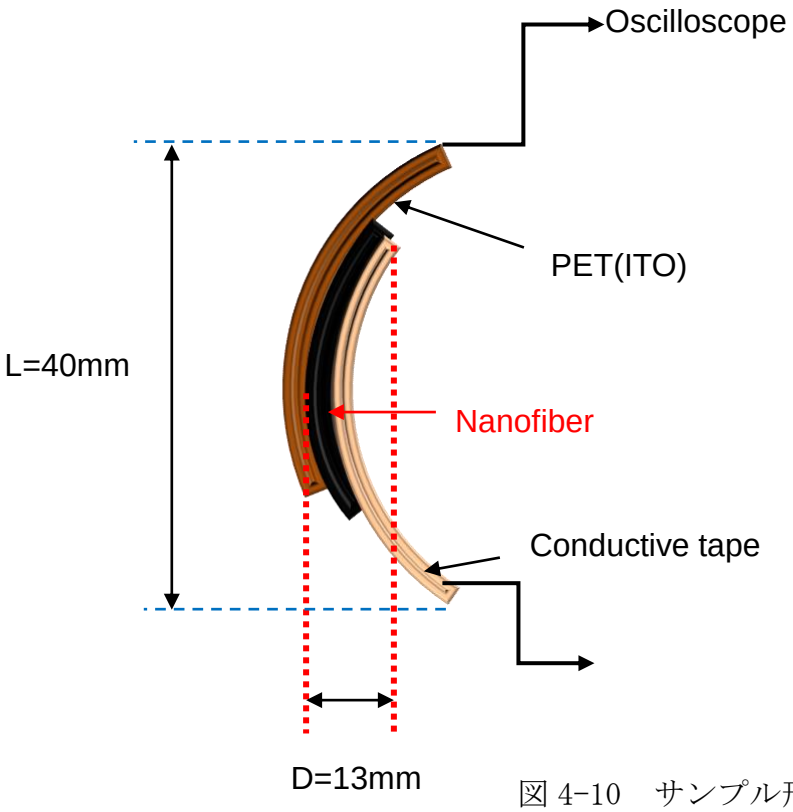


図 4-10　サンプル形状

4-3-2　圧電測定

アズデポ、アニール、延伸アニールの三種類で伸縮発電の電位を調べた。今回の試料は、ドラムコレクターから取り出したアルミ箔を図 4-11 のようにカットし、ナノファイバーの配向の向きと平行なものと、配向に対し垂直な方向のものを各々作製して測定した。

各々の測定によりアズデポで 0.4V、アニールで 0.2V、延伸アニールで 0.05V の電圧を確認できた。この結果、伸縮発電によるデバイスも可能性があることが分かった。しかし、c 軸と垂直方向の圧電効果が小さいことが疑問であった。これは、その後の調査で判明したが、伸縮による応力でナノファーバーが破損し、思ったような結果が得られなかったことが原因であった（図 4-15 参照)。 P(VDF/TrFE)ナノファーバーは、アニール処理することにより結晶化すると同時に硬化もする、したがってアズデポよりアニール、延伸アニールの方が応力によるひずみに対しては弱いことが分かった。このことも発電デバイス作製において今後の課題となった。

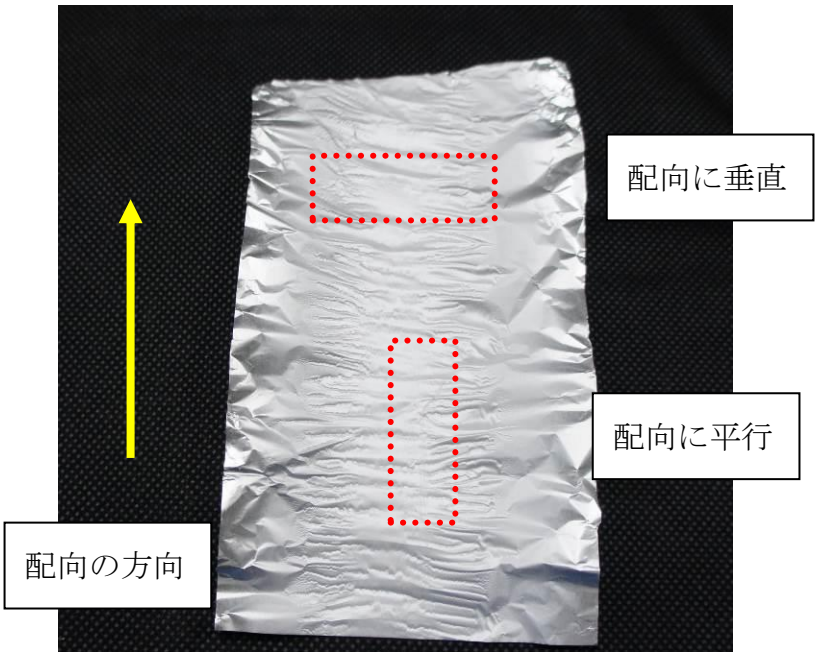


図 4-11　サンプルの切り出し

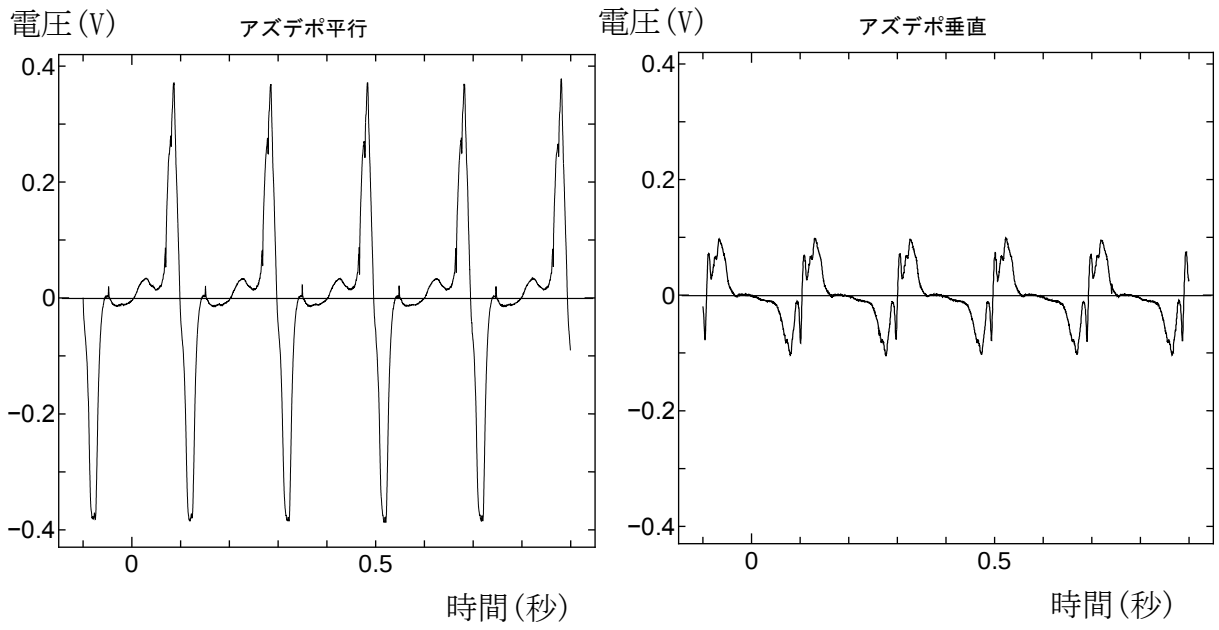


図 4-12　アズデポの水平･垂直方向の電圧測定

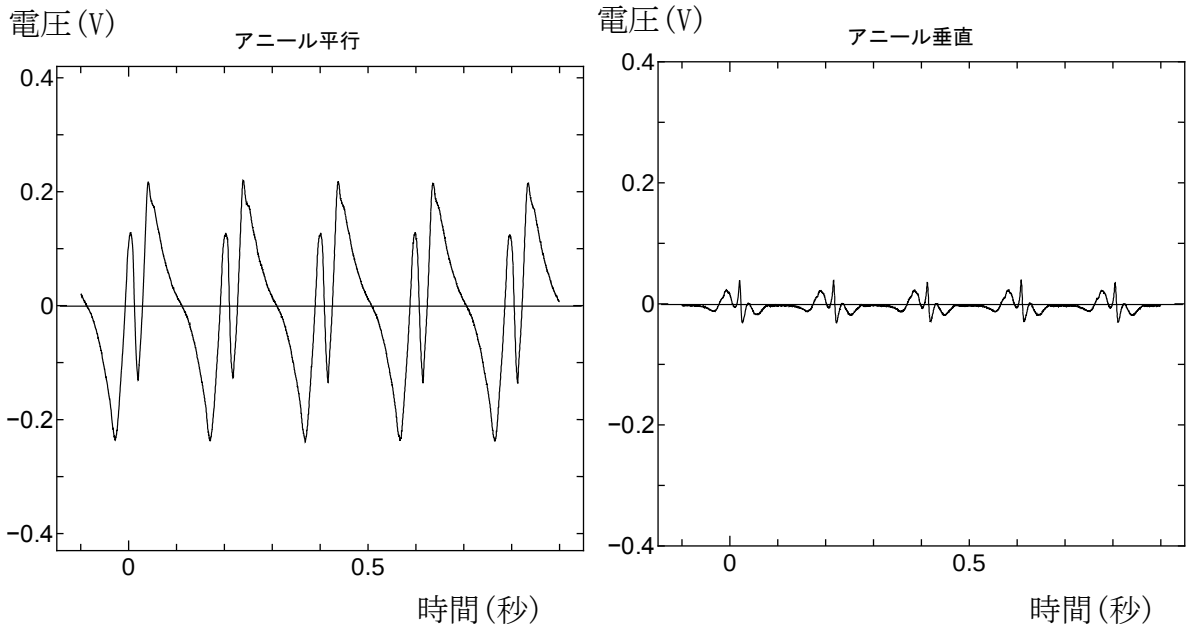


図 4-13　アニールの水平･垂直方向の電圧測定

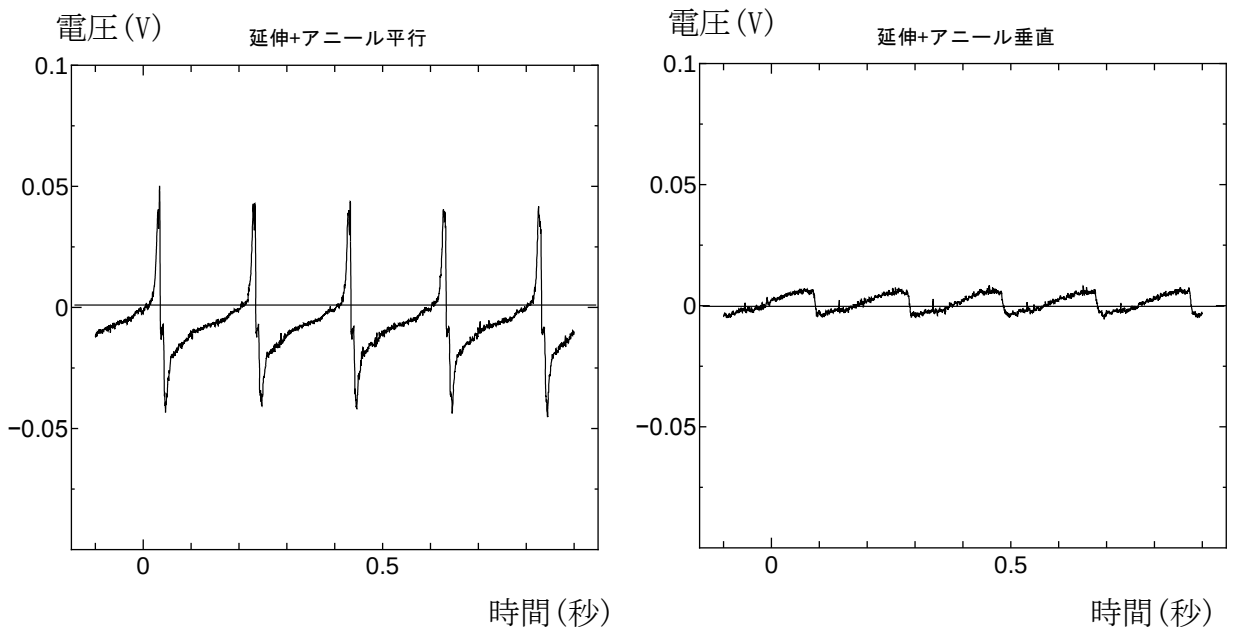


図 4-14　延伸アニールの水平･垂直方向の電圧測定

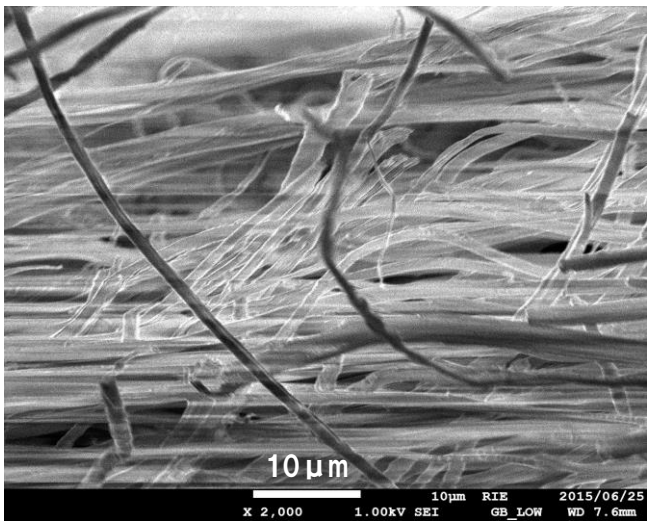


図 4-15　伸縮で断裂した P(VDF/TrFE)ナノファイバーの SEM 画像

４－４　まとめ

P(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電効果による電圧が確認できた。アズデポ、アニール、延伸アニールにおける繊維の配向方向と平行、垂直、上下方向の圧電電位の測定もでき、圧電効果には結晶軸に対して異方性があることが確認できた。また、ナノファイバー不織布による伸縮発電の可能性についても知見が得られた。そして、これらの実験の結果、ナノファイバーを発電デバイスにする場合の被膜に関する課題や歪みによる結晶の破損等の解決すべき課題があることがわかった。

参考文献

[1] astamuse アスタミューズ
(http://astamuse.com/ja/published/JP/No/2013102024)

[2] 表　研次, 株式会社イデアルスター, 高分子圧電材料の基礎
(http://www.idealstar-net.com/_src/sc1166/PiezoPolymer.pdf)

[3] 小林理研ニュース No109-2
(http://www.kobayasi-riken.or.jp/news/No109/109_2.htm)

[4] D. Mandal, S. Yoon, K. J. Kim, Macromol ; Rapid Commun 32 (2011) 831.

[5] L. Persano, C. Dagdeviren, Y. Su, Y. Zhang, S. Girardo, D. Pisignano, Y. Huang and J. Rogers ; Nature Comm. 4 (2013) 1633.

第５章　ポーリング（分極処理）

５－１　ポーリング（コロナ放電）

ポーリングとは、強誘電体に直流高電界を印加し、強誘電体に圧電活性を与えるプロセスである。P(VDF/TrFE)は強誘電体であり高電界を印加されることで分極の向きが電界の方向に変えられる。通常ポーリング処理は、分極が定まっていない未分極や多分極状態にあるものをキュリー点以上融点以下の温度で結晶内に必要な電界強度を発生させる仕組みである。大東等によるとP(VDF/TrFE)単結晶状膜のポーリングは、常誘電相で熱処理結晶化した単結晶状膜を膜の両面に真空中でアルミ蒸着し、常温で高電圧（１μｍの厚さ当たり最大±60V ）を0.02Hz で交互に印加した結果、分極が確認されたと報告されている［1]。

P(VDF/TrFE) ナノファイバーは、延伸アニールによりｃ軸の十分な配向が確認されている。しかし、a、b 軸については未処理である。そこで、ポーリング処理によりa、b軸も完全に配向させることでP(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電特性を更に高めることができる。図5-1にコロナポーリングの模式図を示す[2]。一般的なコロナポーリングは図5-1のように金属電極で試料を挟み温度を上げて高電圧を掛ける。温度を上げる方が分子が動きやすく分極が進むからである。または、不活性ガスの中で高電圧を掛ける方法がとられる。

本研究では、室温24℃、湿度40％程度の室内でコロナポーリングを試みた。図5-2に今回用いたコロナ放電の装置を示す。電極は、-22kV までの電位を発生させることができ、0.1kV ずつ電圧も変化できる。また、モーターによりアルミ板上を移動できるようになっており、その移動速度も変更できる。電極－アルミ板までの距離も変化できるが、今回は、アルミ板まで約5cm 離して試料を直接置き実験を進めた。始めに、ポーリング処理の可能な電圧条件を測定した。同一のアルミ箔から取り出した六種類のナノファイバーをアルミ板上に配置し、電極の移動速度2-3m/分、16往復させナノファイバー表面の電位をケルビンプローブで測定した。測定した結果、厚さ約百μｍ程度のP(VDF/TrFE)ナノファイバーに対し、-16～-17kV の印加電圧で良いことが分かった（図5-3参照)。印加電圧は－20kV を超えると火花放電により複数の穴があきナノファイバーが損傷した。

ポーリング処理により効果の有無を確認する方法としてヒステリシスを測定する場

合があるが、P(VDF/TrFE)ナノファイバーでは表面の形状や耐性の問題で困難である。そこで、DSC 測定でポーリング効果を確かめることにした。論文によると P(VDF/TrFE)フィルムがポーリング処理できているとDSC 熱量測定で⊿Hc＋⊿Hm の吸熱量が増加すると報告がある［3]。

ポーリング効果を確かめるため、アズデポの試料を直接アルミ板上に置き、-16～-20kV の範囲の電圧を掛け、電極の移動速度 2-3m/分、16 往復で表裏交互に数回繰り返しポーリング処理した。実験当初、アルミ板上に P(VDF/TrFE)ナノファイバーを直接置くと試料が軽いため電極に火花放電が生じてしまうことがあったので、カプトンテープと導電性テープで補強してアルミ板に固定してポーリングを行った。

DSC 熱量測定の結果､直接ポーリング処理した試料をグラフ化して確かめたところポーリング無しの場合と同様の図 3-9 で見られた発熱が確認でき、⊿Hc＋⊿Hm の吸熱量の増加は見られなかった。したがって、分子構造の配列の変化が確認できないので P(VDF/TrFE)ナノファイバーをコロナ放電で直接ポーリングすることはできないと判断した。

そこで、オーブン中で加熱しながらポーリングを試みたり、試料の面積を 15㎜ 角程度に小さくしたりして常温でポーリングを試みたがポーリングによる効果は見られなかった。

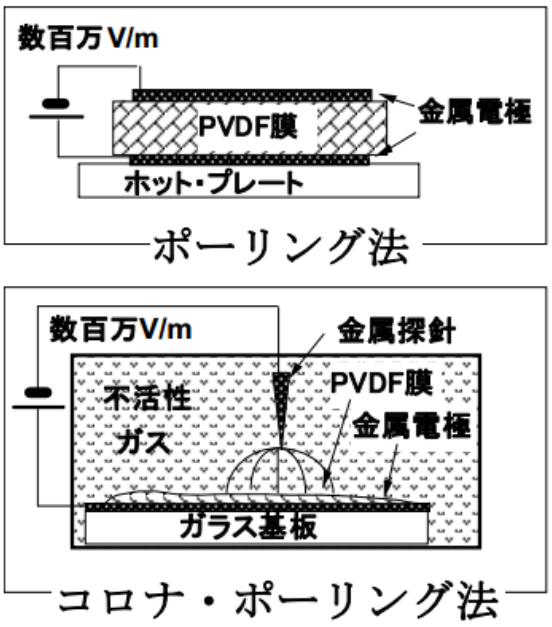


図 5-1　コロナポーリング法

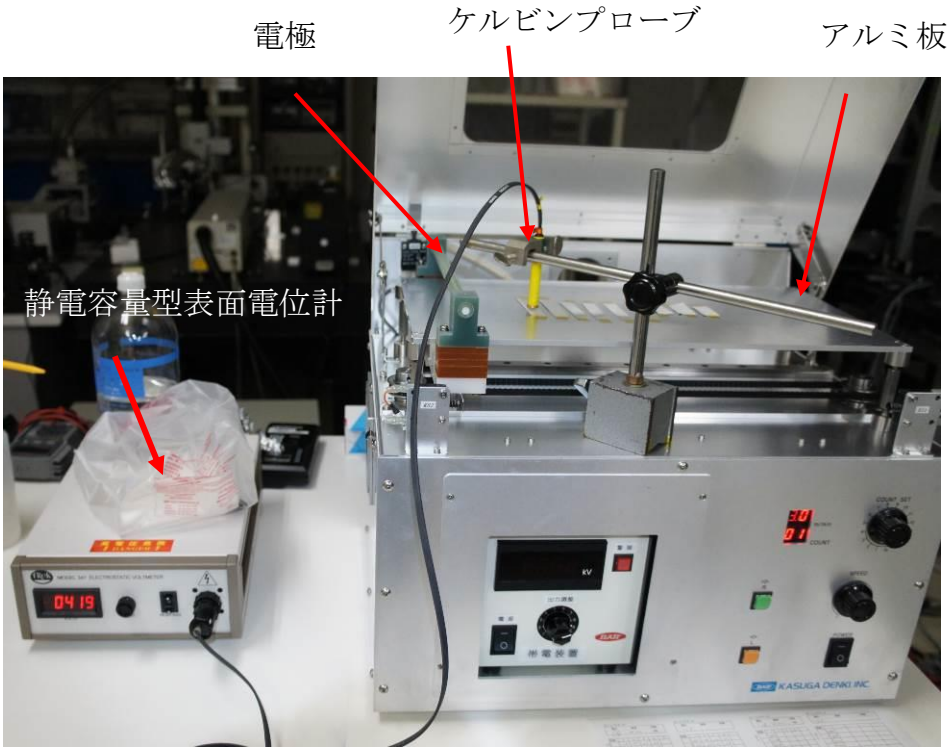


図 5-2　ポーリング装置（コロナ放電）

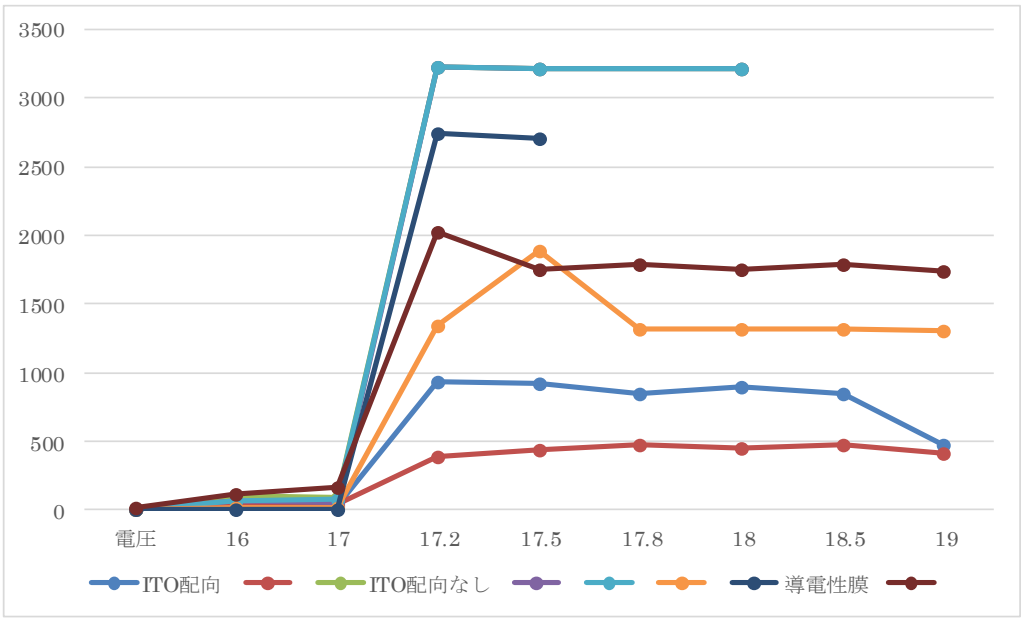


図 5-3　ポーリングの印加電圧の条件

５－２　ポーリング（アルミ蒸着後のコロナ放電）

前節において、P(VDF/TrFE)ナノファイバーをポーリングできなかったのは、印加電圧により印加された電子がナノファーバーの表面に吸着し、表面電位は上昇するが分子内部まで電界にさらされることはないと考え、ナノファーバー表裏表面に真空中でアルミ蒸着をした（図 5-4 参照)。

アルミ蒸着により試料に加えられた電界によりナノファイバーの上部と下部に電荷が蓄積され、ナノファイバーに強電界が印加できると考えた(図 5-5･6 参照)。そこで、アルミ蒸着した試料を図 5-7 のようにコロナ放電によるポーリング処理を行い、ポーリングの有無、アルミ蒸着の有無により P(VDF/TrFE)ナノファイバーの変化を比較し、ポーリング効果を調べた。ポーリング効果の有無は DSC 熱量測定を行い判断した。なお試料は同一のアルミ箔から切り出したものである。

DSC 熱量測定の結果をグラフ化したものを示す（図 5-8 参照)。

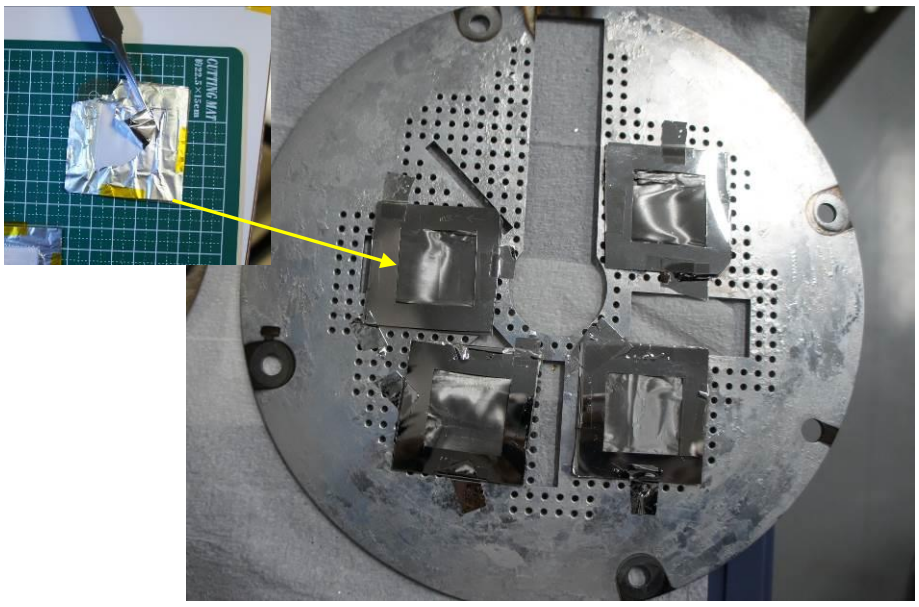


図 5-4　ナノファイバーの両面アルミ蒸着

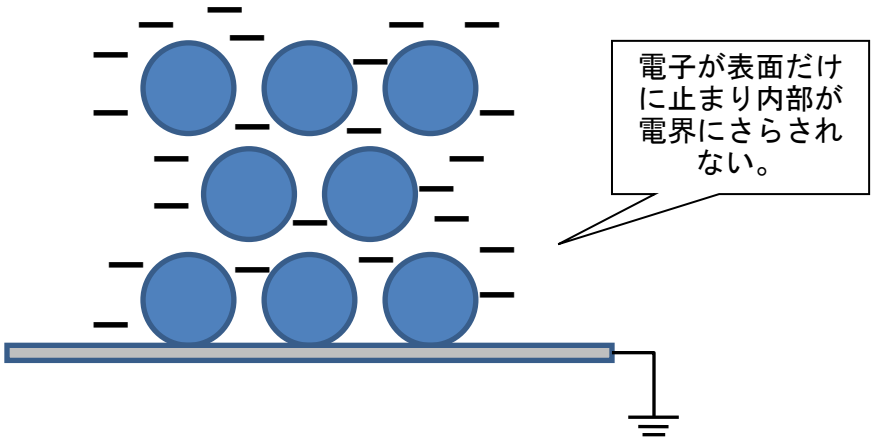


図 5-5　両面アルミ蒸着無しのナノファイバー

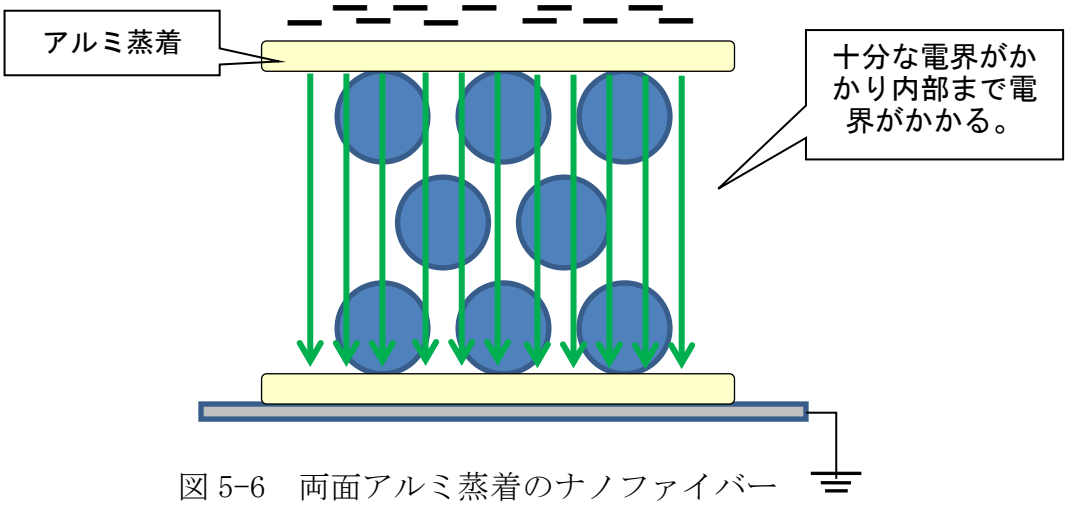


図 5-6　両面アルミ蒸着のナノファイバー

同一のアルミ箔から切り出した試料

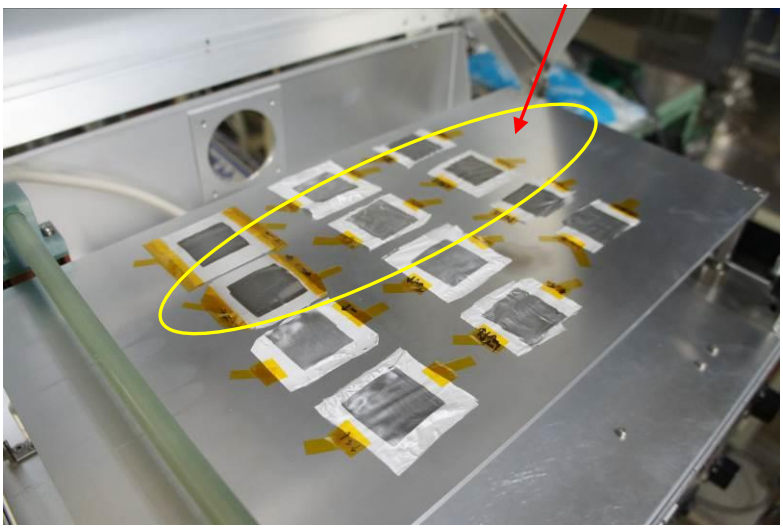


図 5-7　両面アルミ蒸着のナノファイバーのポーリング

図 5-8 で、①は、アズデポでアルミ蒸着したもの。②は、アズデポを直接ポーリングしたもの。③は、アズデポをアルミ蒸着後ポーリングしたものである。③と①の比較からポーリング処理の有無で①には 110℃にあった発熱ピークが③では見られないことが分かる。また、③と②の比較では、アルミ蒸着の有無で②で 108℃にあった発熱ピークが見られない。発熱ピークの消失は、アルミ蒸着した P(VDF/TrFE)ナノファイバーでは、確実にポーリングが進行し、分子が分極反転を繰り返し構造変化を起こしたことによって起きた現象であると考えられる。これによって、P(VDF/TrFE)ナノファイバーのポーリングには、ファイバー両面のアルミ蒸着が必要であることが分かる。また、ポーリングができたか否かの判断として DSC 熱量測定が有効であることも分かる。P(VDF/TrFE)ナノファイバーのポーリング効果の確認は、DSC 熱量測定により判断することが可能である [3]。

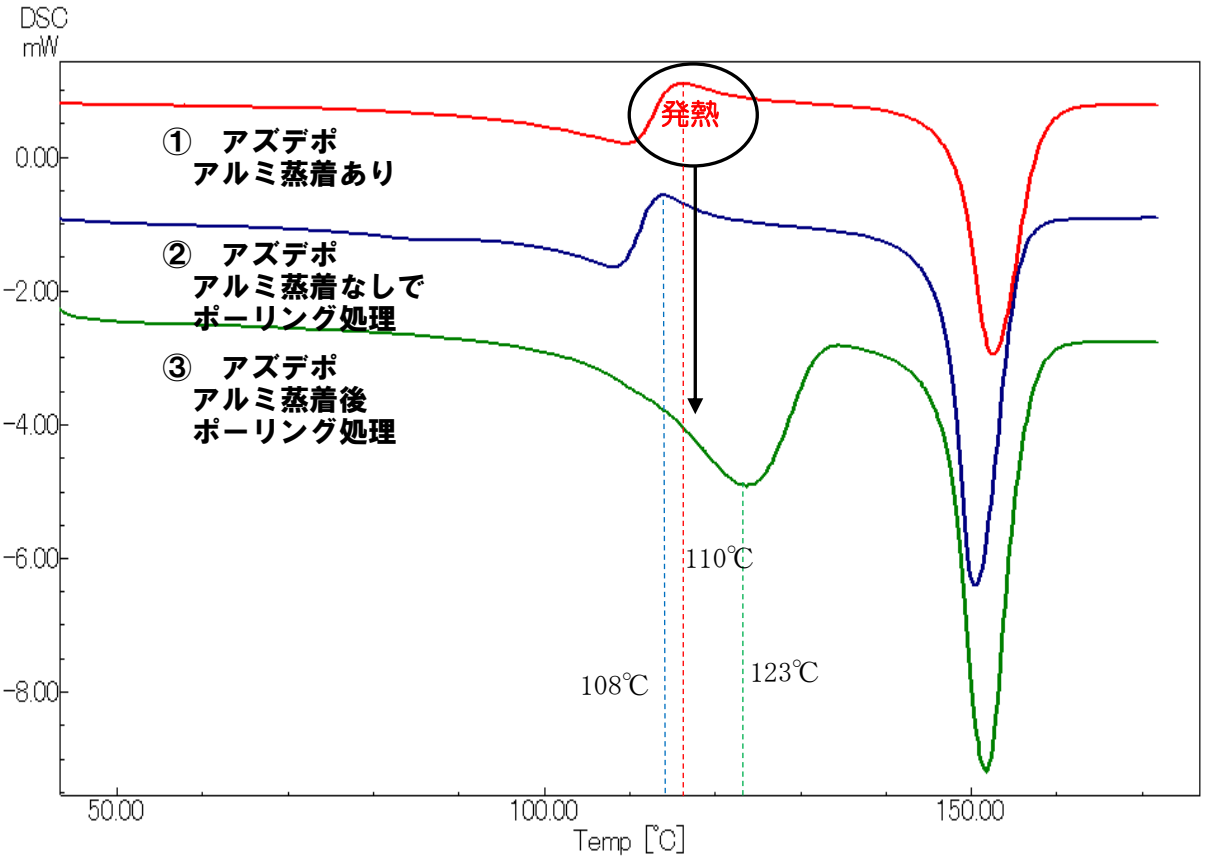


図 5-8　アルミ蒸着の有無による DSC 熱量測定

5-2-1　DSC によるポーリングの確認

今回、アルミ蒸着がポーリング処理に有効であると分かったので、アルミ蒸着の有無、及びポーリングの有無によりアズデポ、アニール、延伸アニールの各試料の変化について DSC で測定した。その結果を図 5-9 に示す。

アズデポのポーリング有無による結果では、110℃付近の発熱がポーリングすると消滅することが最も顕著な変化である。また、⊿Hm の吸熱量も 1.5cal/g 程度増加している（図 5-9 参照)。

アニールでは、⊿Hc+⊿Hm の吸熱量の増加が見られる（図 5-10 参照)。

延伸アニールでは、ポーリングによる変化が顕著である。キュリー温度における吸熱量 ⊿Hc（4.8cal/g)及び融点における吸熱量 ⊿Hm（4.9cal/g)共に大幅な増加が見られる。(図 5-11)

これらのデータを表 5-1 にまとめると延伸アニールでは、⊿Hc+⊿Hm の吸熱量が 10cal/g 以上増加している。また、延伸アニールではポーリングにより大きな構造変化が見られる。うまり、延伸アニールは配向度が最も高いと考えられる。

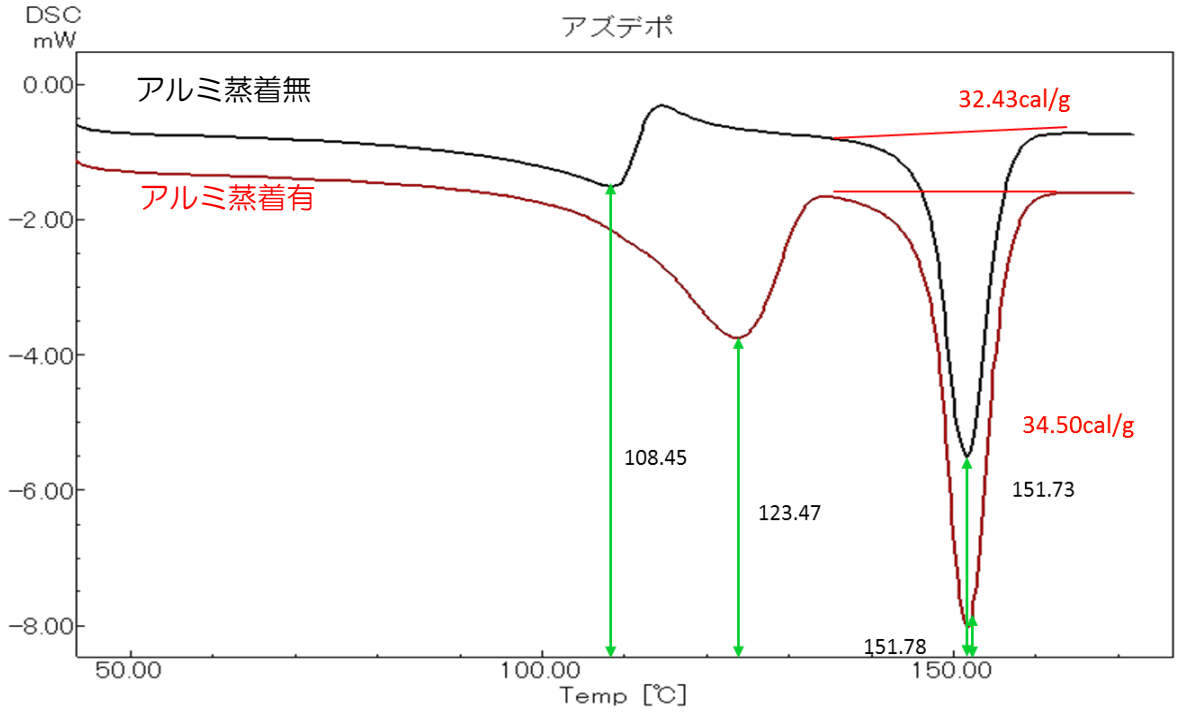


図 5-9　ポーリングの有無による DSC 熱量測定　アズデポ

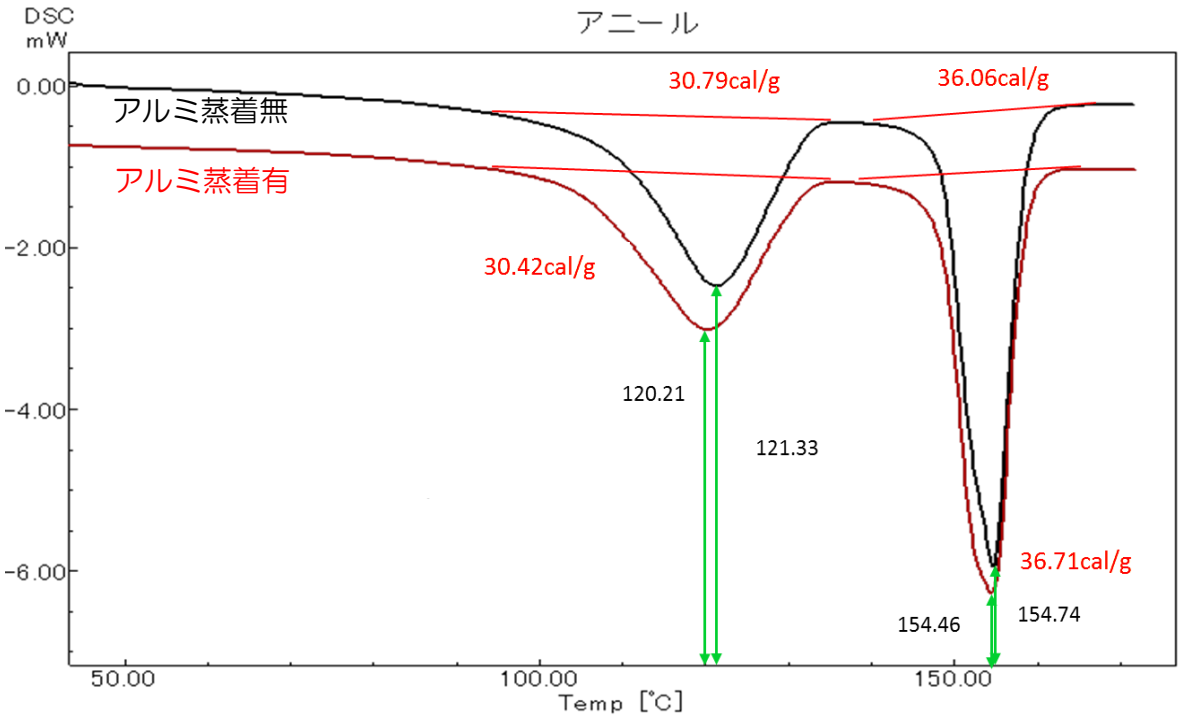


図 5-10　ポーリングの有無による DSC 熱量測定　アニール

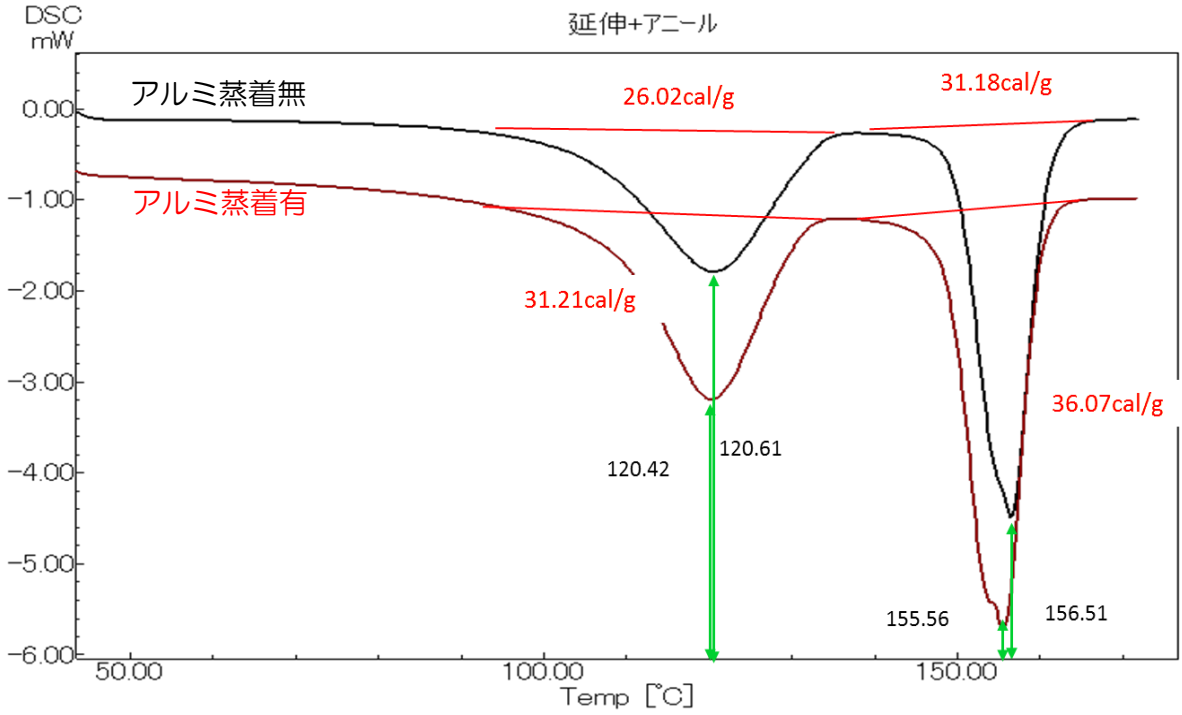


図 5-11　ポーリングの有無による DSC 熱量測定　延伸アニール

表 5-1　DSC 熱量測定

試料	Tc(℃)	Tm(℃)	ΔHc(cal/g)	ΔHm(cal/g)	ΔHc+ΔHm
アズデポ	108.45	151.73		32.43	
アズデポ+Poling	123.74	151.78	27.01	34.50	61.51
アニール	121.33	154.74	30.79	36.06	66.85
アニール+Poling	120.21	154.46	30.42	36.71	67.13
延伸アニール	120.61	156.51	26.02	31.18	57.20
延伸アニール+Poling	120.42	155.56	31.21	36.07	67.28

5-2-2　XRD によるポーリングの確認

XRD によりポーリング効果を確かめた。論文によると P(VDF/TrFE)フィルムがポーリング処理できていると、XRD ではポーリングの有無により回折ピークの増加、半値幅の減少が報告されている [3]。そこで、DSC 測定と同様に XRD 測定により P(VDF/TrFE)ナノファイバーの 2θ が 20° 近辺でのピーク強度や半値幅の変化を評価した。アズデポ、アニール、延伸アニールでポーリング有無の違いによるピーク強度を図 5-12・13・14 に示す。また、ピーク強度及び半値幅の測定結果をまとめて表 5-2 にした。表 5-2 の Intensity はポーリング無を 1 とする。また、D は格子間距離である。

三種のどの試料を比較してもポーリング効果により 20° 付近のピーク強度の増加が見られる。また、半値幅もポーリングの有無では、アズデポが最も減少しているがアニールも延伸アニールも減少している。この変化は明らかにポーリングによるものであり、XRD によってもポーリングの効果が確認できた。また、半値幅に注目すると、延伸アニールの半値幅が最も小さい。このことから、延伸アニールの試料が DSC 熱量測定同様にポーリングにより配向度が高まっていることが明らかになった。

DSC 熱量測定、XRD の半値幅及びピーク強度測定の 2 つの実験により P(VDF/TrFE)ナノファイバーは延伸アニールでポーリングにより配向度が高くなることが分かった。

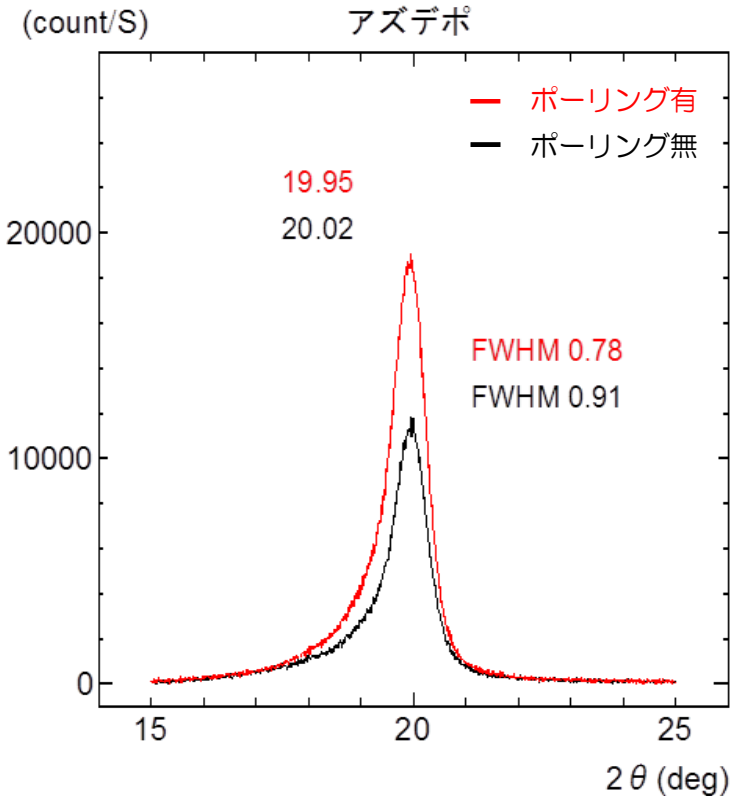


図5-12　ポーリングの有無による XRD 測定 アズデポ

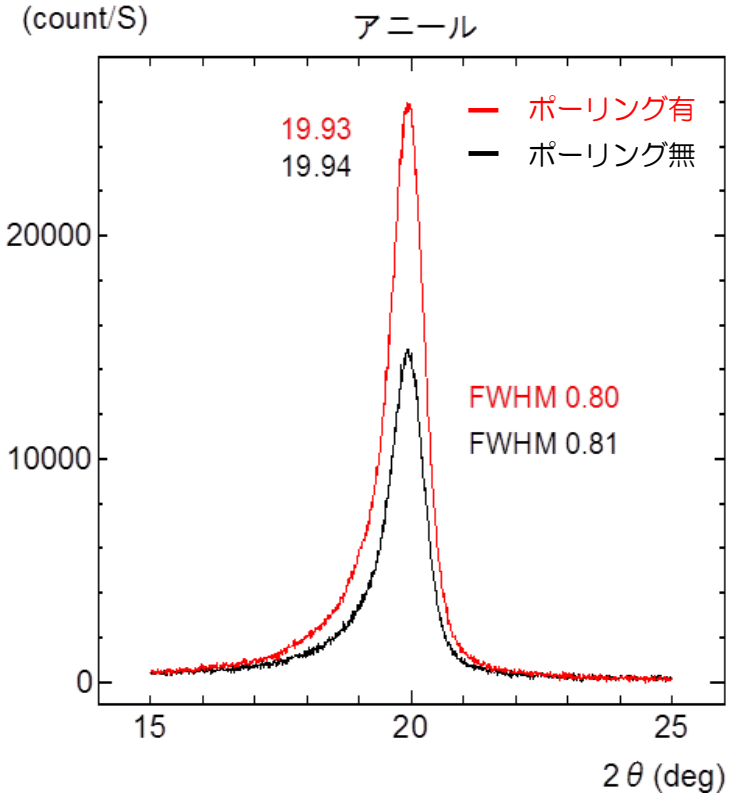


図 5-13　ポーリングの有無による XRD 測定 アニール

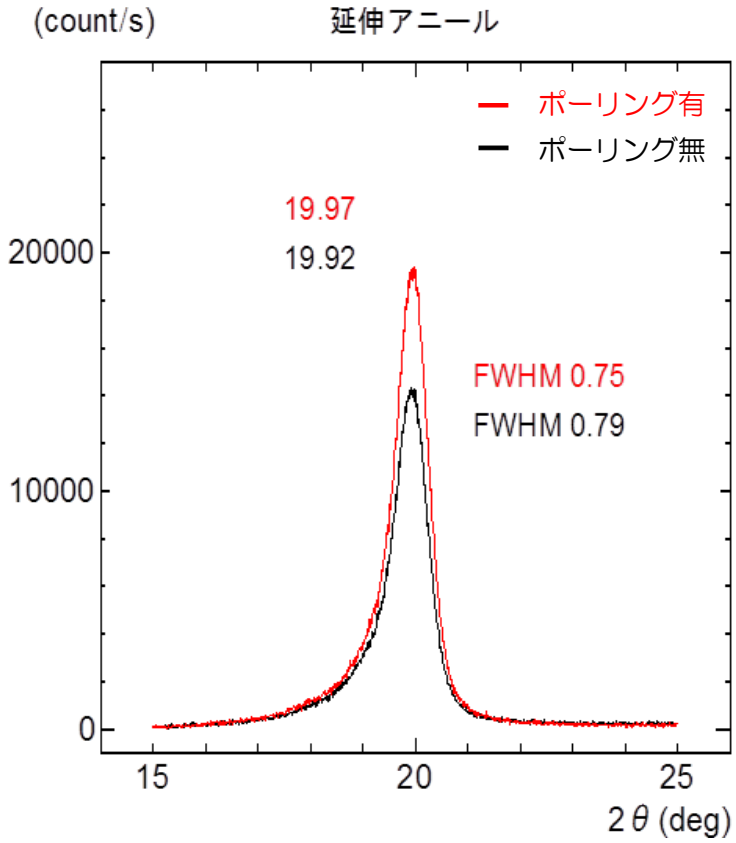


図 5-14　ポーリングの有無による XRD 測定 延伸アニール

表 5-2　XRD 半値幅及びピーク強度

試料	2θ(deg)	Δ2θ(deg)	Intensity(c/s)	D(Å)
アズデポ	20.02	0.91	1	4.43
アズデポ+Poling	19.95	0.78	1.26	4.45
アニール	19.94	0.81	1	4.45
アニール+Poling	19.93	0.80	1.74	4.45
延伸アニール	19.92	0.79	1	4.45
延伸アニール+Poling	19.97	0.75	1.35	4.44

5-2-3　短絡電流測定

P(VDF/TrFE)ナノファイバーは、延伸アニール処理し、ポーリング処理を行うとc軸のみならず、a、bも配向している配向度の高いものになることが分かった。そこで、発電デバイスとしての性能評価を試みた。発電デバイスとしての評価は、短絡電流を測定し、電荷量及びピーク電流を求めることである。測定系は図5-15に、測定回路は、図5-16、資料作製の方法等は図5-17にそれぞれ示す。

電荷量及びピーク電流測定は次のように行った。1cm厚の銅板の上に試料となるP(VDF/TrFE)ナノファイバーを置く。銅板の上にさらに5mm厚の円柱形の銅板を置き、落下してくるステンレス柱を試料の中央で均等の力で受け止める。ステンレス柱は、重さ146.00g、直径18mmである。これを釣り糸で結び高さ7cmの位置からナノファイバーに向けて落下させる。フェルトを緩衝材として使い、P(VDF/TrFE)ナノファイバーへの衝撃を緩和する。落下１回ごとの電圧波形をI/Vアンプに直接入力して、その出力をオシロスコープ（抵抗1MΩ）でモニターした。アズデポ、アニール、延伸アニールの三種類の試料をポーリングの有無により分類し、合計六種類の試料を測定した。なお、それぞれの試料は、同じアルミ箔上に作製されたナノファイバーを切り取り使用した。

測定用試料の作り方は、次のとおりである。ITO付きPETフィルムの導電性のある面にスプレー糊を吹きつける。PETフィルムは２枚用意し、糊の付いた片方にP(VDF/TrFE)ナノファイバーを貼り付け、もう一方のPETフィルムを上から合わせる。そして、それぞれに電極を貼り付ける。しかし、このように接着してもナノファイバーの厚みにムラがあるのでITO付きPETフィルムにナノファイバーの面がすべて接着できるわけではない。

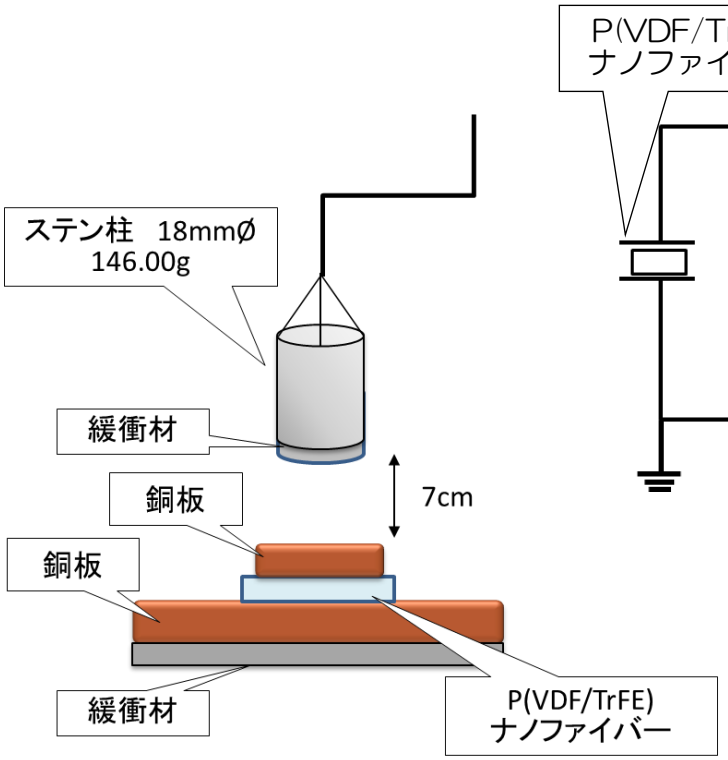


図 5-15　短絡電流測定器具

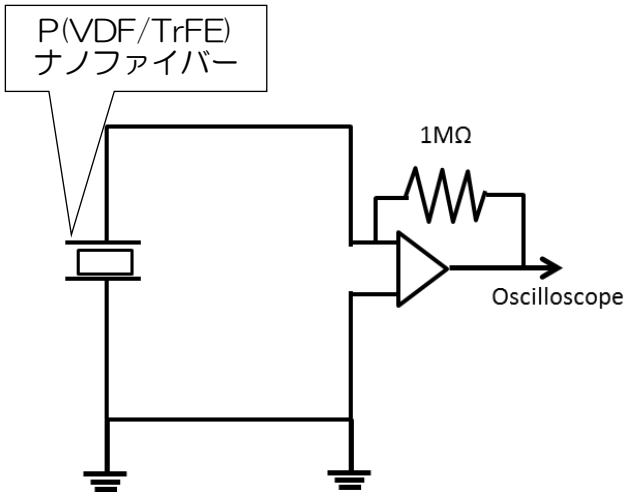


図 5-16　短絡電流測定回路

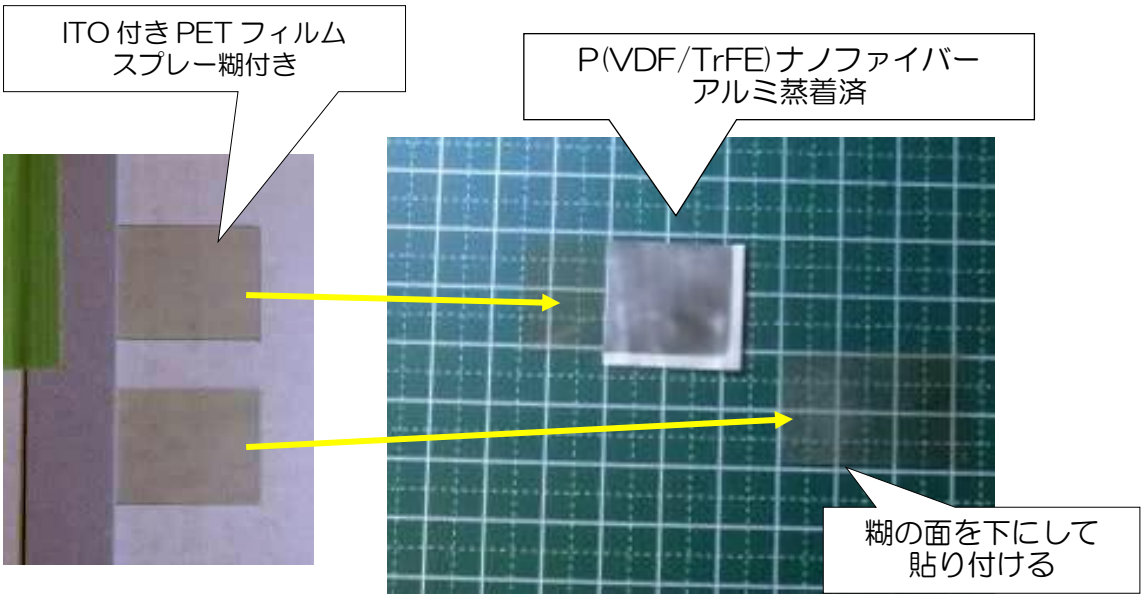


図 5-17　短絡電流測定試料

5-2-4　電荷量測定

それぞれの試料の電流波形から電荷量が計算できる。図 5-18 は、実験から得られたひとつの波形である。縦軸は電流値で横軸は時間である。ピーク電流は、図のとおり最大値をとり計算できる。⊿t は、電流がゼロになるまでの時間で、電荷量は、図の 1 波形の面積を積分して求めた。

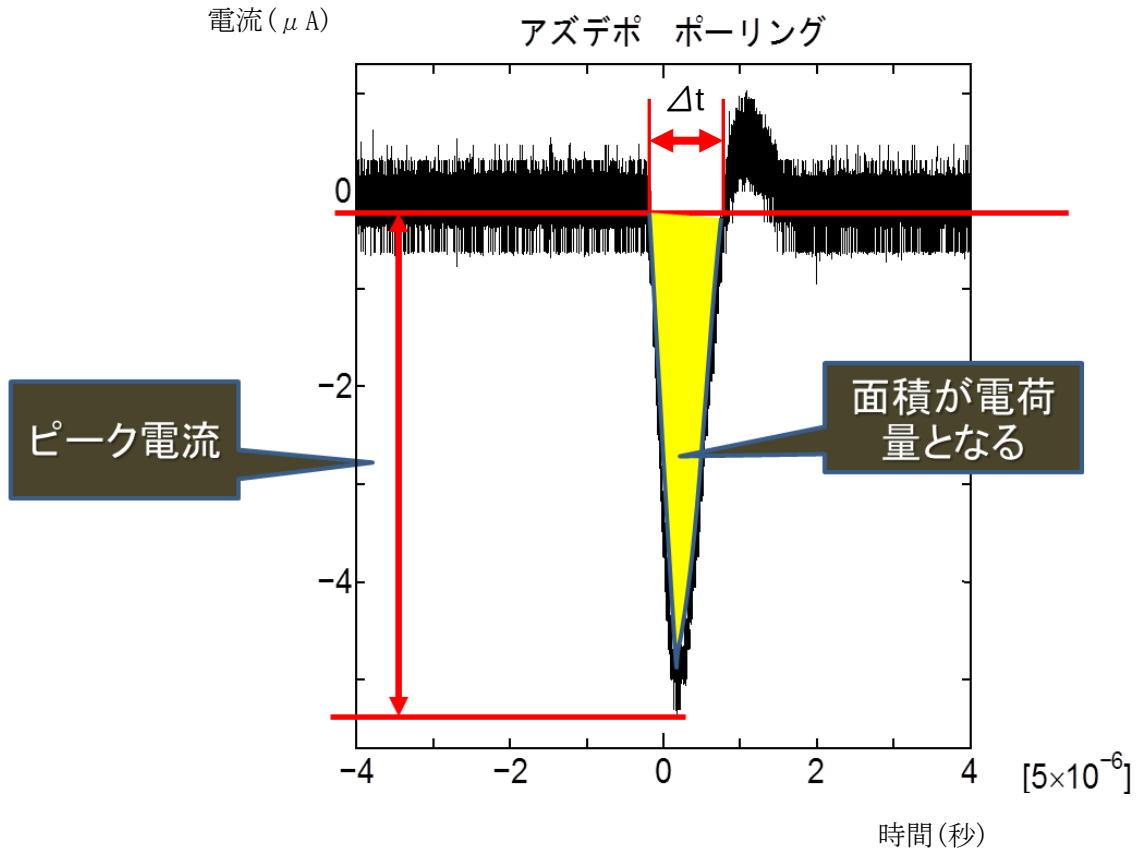


図 5-18　電荷量の求め方

次に、図 5-19 からそれぞれの試料の測定グラフ及び測定値を示す。

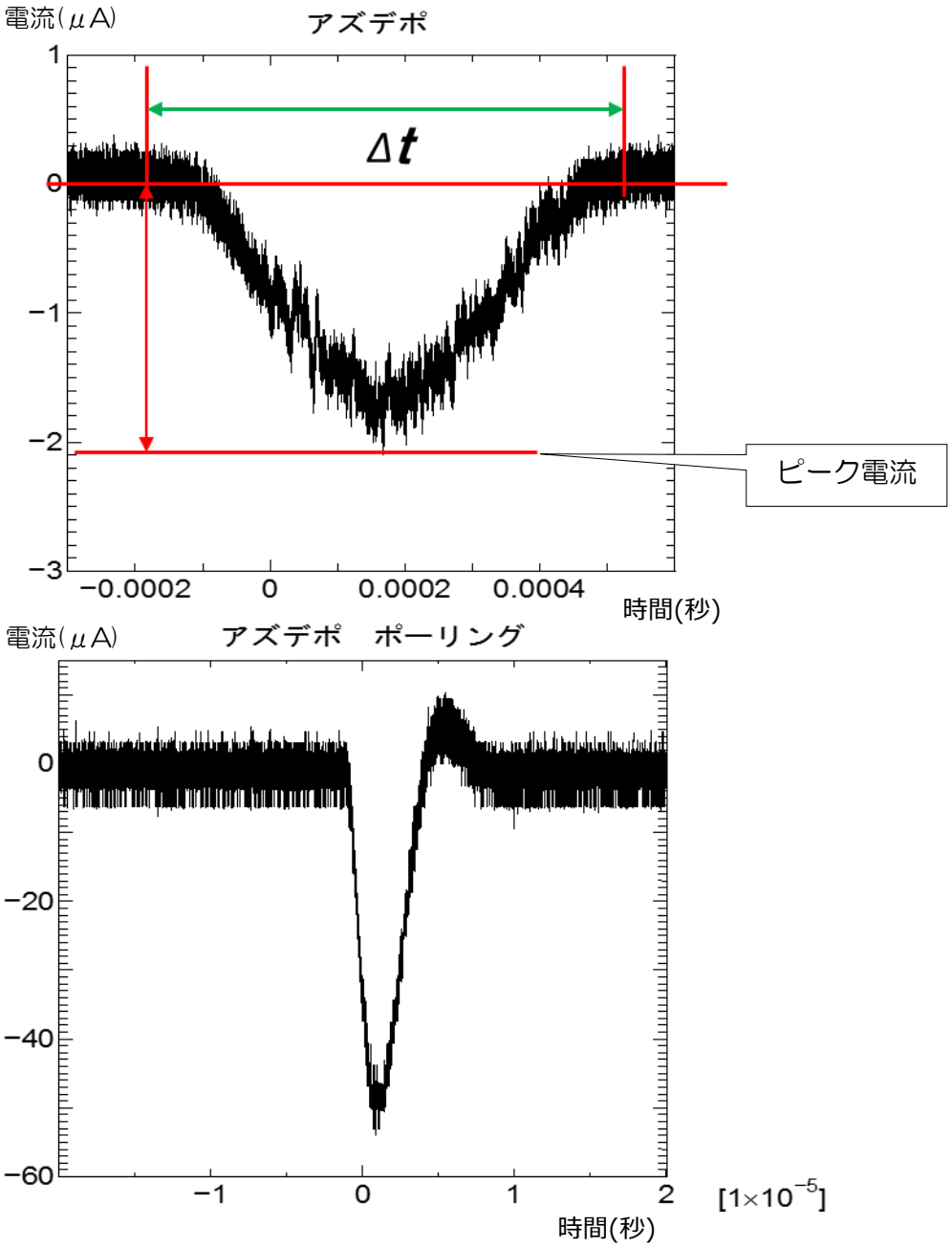
図 5-19 のアズデポの短絡電流測定データから次のことが分かる。ポーリング処理するとピーク電流は、25 倍に増加し、⊿t は、1/100 に減少する。したがって、変化に対する応答速度も 1/100 と短くなる。また、波形の形状から応力に対し、ポーリング有無にかかわらず負の電流を発生していることが分かる。

図 5-20 のアニールの短絡電流測定データから次のことが分かる。ポーリング処理するとピーク電流は、3.4 倍に増加し、⊿t は、1/230 に減少する。したがって、変化に

対する応答速度も 1/230 と短くなる。⊿t の時間に注目するとポーリング有りの場合アズデポとアニールでは、ほとんど変わらないがポーリング無しでは大きな違いがある。アニールではアズデポと比べ 2 倍になっている。また、波形の形状から応力に対し、ポーリング処理なしは正の電流を発生し、ポーリング無しではアズデポと同じように負の電流を発生する。アニールでポーリング処理があるものは電流の減衰が速いがポーリング処理無いものは時間を掛けて次第に減衰している。アニールでは、ポーリング処理することで分極が進んだことが考えられるが、ポーリング無しのアニールの試料に発生した電流には分極によるもの以外の要素が含まれているものと考えられる。

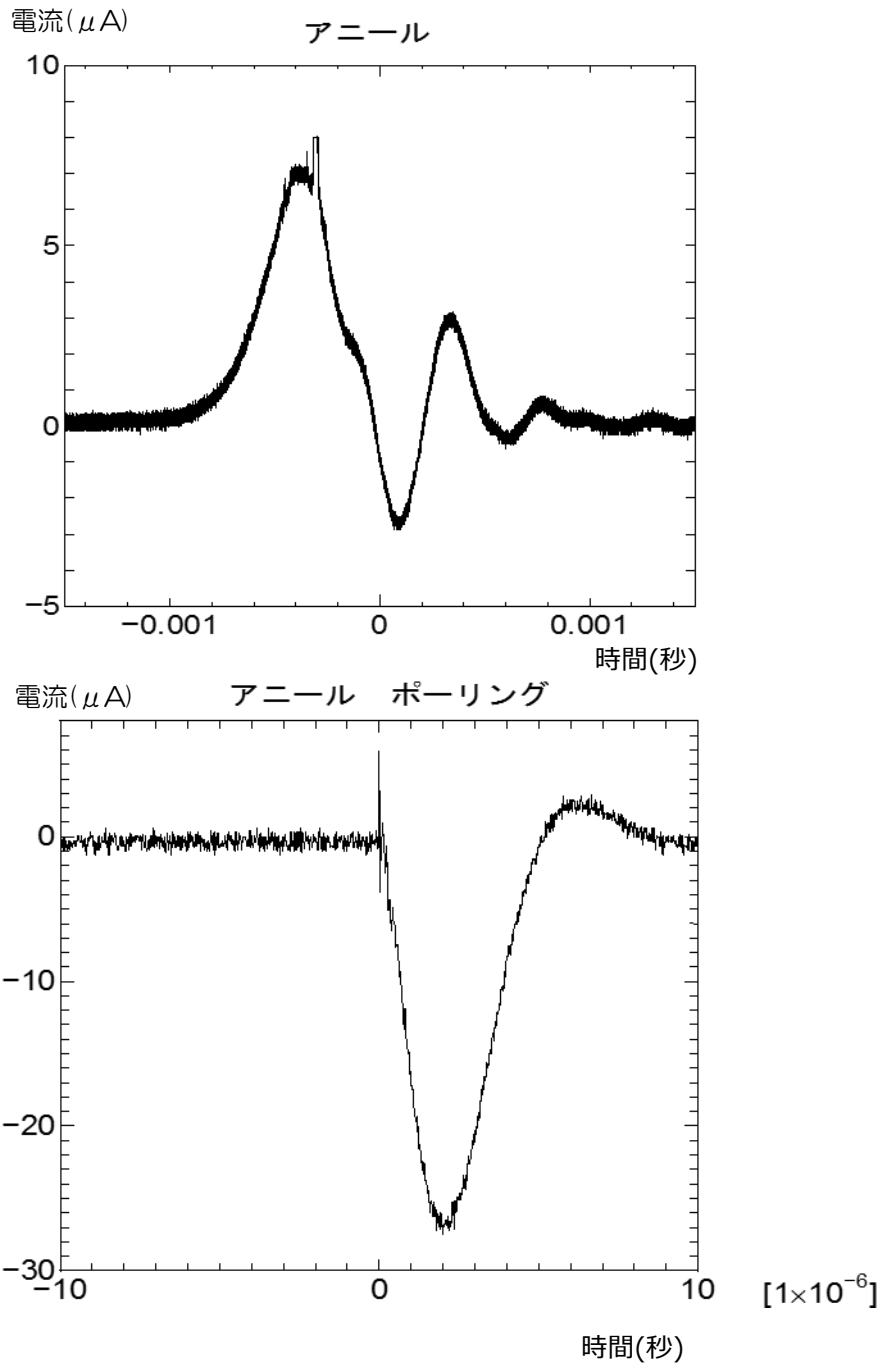
図 5-21 の延伸アニールの短絡電流測定データから次のことが分かる。ポーリング処理するとピーク電流は、340 倍に増加し、⊿t は、1/160 に減少する。したがって、変化に対する応答速度も 1/160 と短くなる。また、波形の形状からもアニールと同じような変化があったことが考えられが⊿t はアニールより短くなっている。

これらの測定からポーリング処理することでピーク電流の増加、応答速度の増加が確認できた。しかもポーリングによる効果はアズデポより延伸アニールにおいて著しいことが分かった。ポーリングによる高配向化の影響が顕著に表れることが分かった。



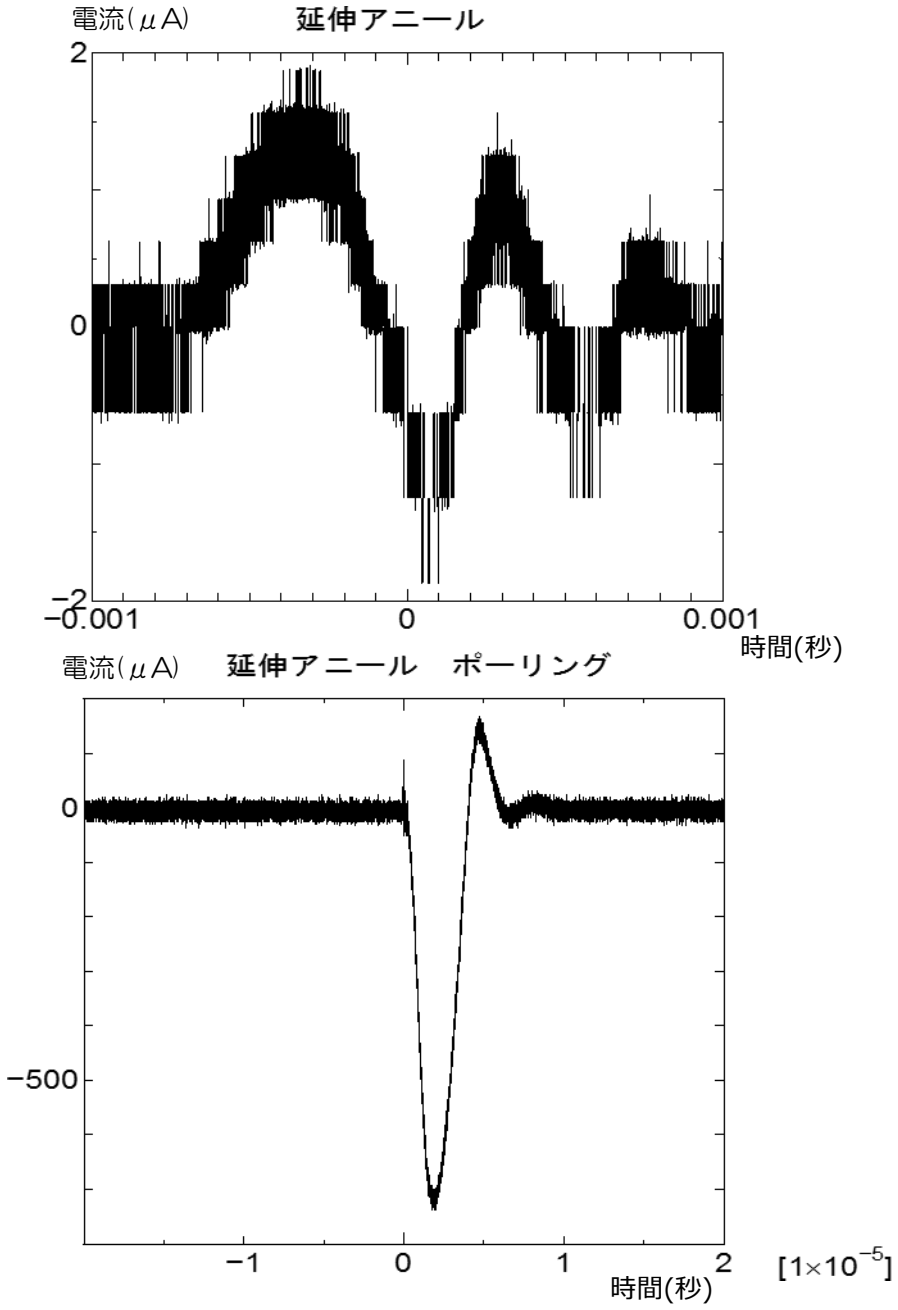
試料	アズデポ	アズデポ+ポーリング
短絡電流	2.125 μA	53.125μA
電荷量	5.94E-10	1.34E-10
時間(⊿t)	0.5985ms	0.00596ms
1/⊿t	1,670.84	167,785.23

図 5-19　アズデポの電荷量・ピーク電流



試料	アニール	アニール+ポーリング
短絡電流	7.9375 μA	27.1875μA
電荷量	29.51E-10	0.73E-10
時間(⊿t)	1.176ms	0.00502ms
1/⊿t	849.86	199,203.19

図 5-20　アニールの電荷量・ピーク電流



試料	延伸アニール	延伸ｱﾆｰﾙ+ポーリング
短絡電流	2.1875μA	731.2500μA
電荷量	6.00E-10	16.30E-10
時間(⊿t)	0.6384ms	0.003939ms
1/⊿t	1,566.42	253,871.54

図 5-21　延伸アニールの電荷量・ピーク電流

電荷量とピーク電流については、次の図 5-22 及び図 5-23 にまとめた。

電荷量のグラフから考察する（図 5-22 参照）。ただし、アニールについては、分極による電流以外の要素が考えられるので比較しないこととする。アズデポ、延伸アニール共にポーリング処理すると電荷量が増加している傾向が見られる。アズデポでは、ポーリング処理をすると電荷量がわずかであるが約 1.1 倍程度増加した。しかし、延伸アニールでは、ポーリングにより、約 2.2 倍の増加が見られた。アズデポの増加と比較して 2 倍である。延伸アニールの試料をポーリング処理することでポーリング効果が大きく現れるということは、分極がより進み高配向化していることが分かる。

ピーク電流も各試料で比較をした。アズデポでは、ポーリング処理により約 30 倍の増加が確認できる。延伸アニールでは、最小と最大の比較では 1000 倍近くの増加であるが、平均すると約 370 倍の増加である。アズデポと比べ延伸アニールではポーリング処理による変化が大きい。発電デバイスとして延伸アニールとポーリングが性能向上に効果があることを確認できた。

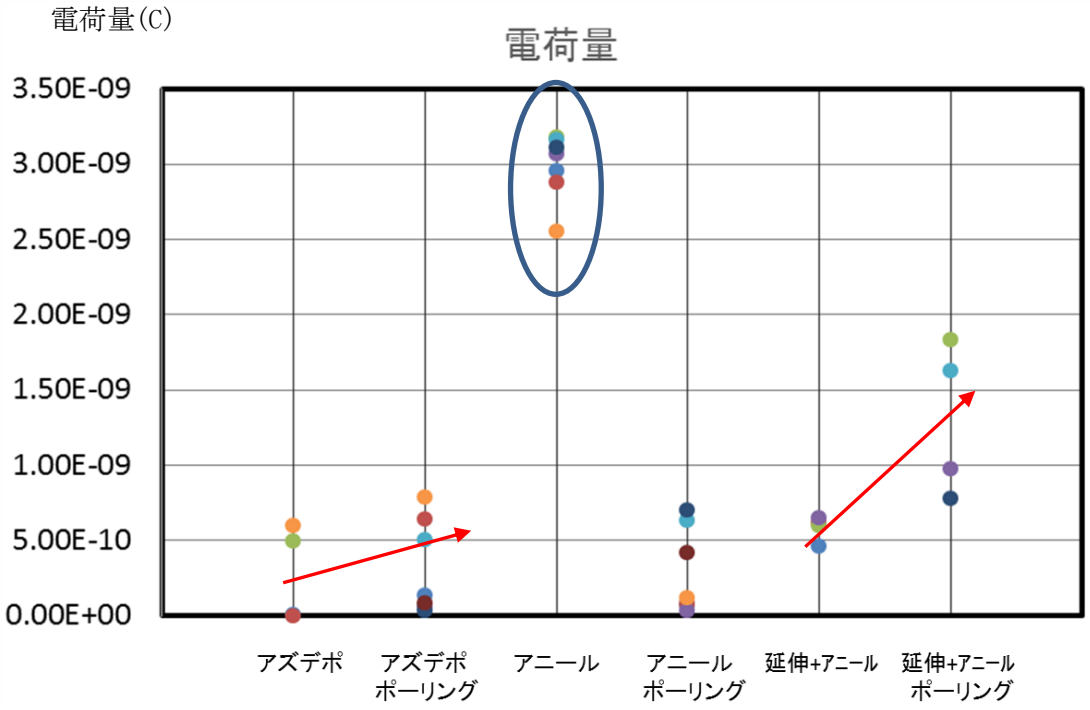


図 5-22　ポーリングの有無による電荷量

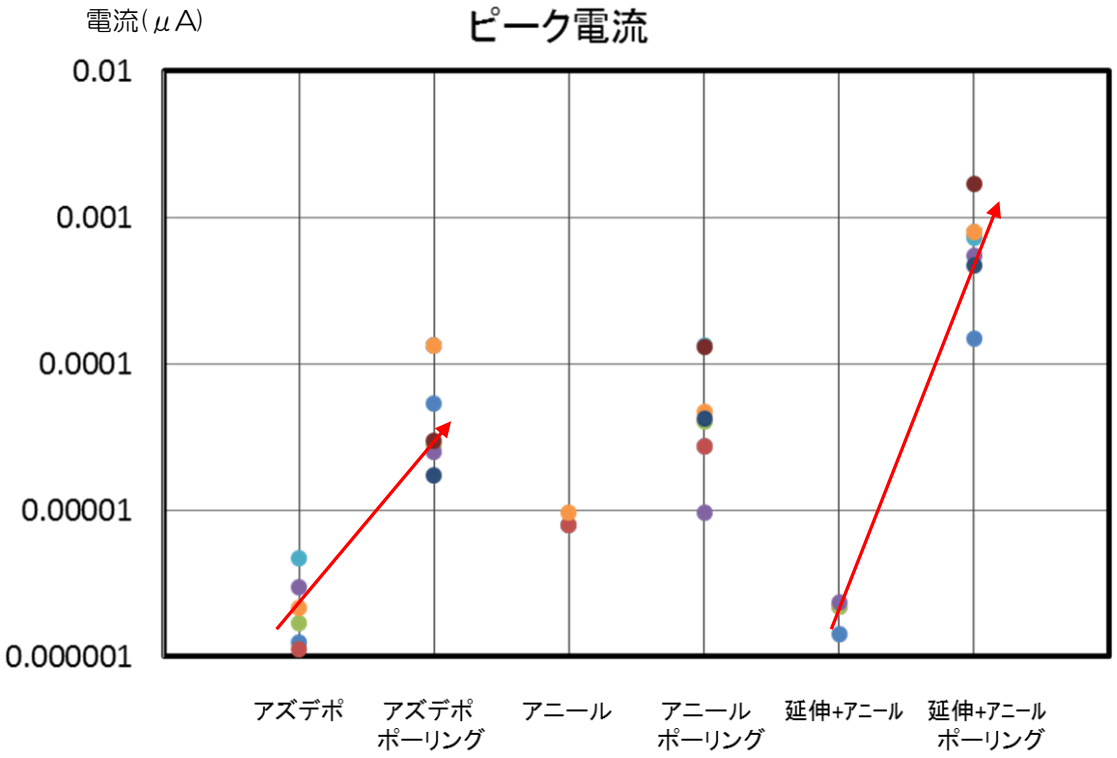


図 5-23　ポーリングの有無によるピーク電流

5-2-5　誘電体としての評価

P(VDF-TrFE)は強誘電性高分子である。電気容量 C は、$C=\varepsilon_r\varepsilon_0\frac{S}{d}$　で与えられる。ここで、実効的な S は不明であるため、本研究では、$K(=\varepsilon_r S)$を相対的に評価することとした。アズデポを 1.0 と規格化した結果を表 5-3 に示す。

アズデポでは、ポーリングすると K は 6 倍になり、アニールでは 1.7 倍、延伸アニールでは、9 倍になっている。また、アズデポと延伸アニールをポーリングしたものを比べると 12.9 倍になっている。このことからも延伸アニールをポーリングしたものが最も性能がよいことが分かる。

表 5-3　K(= ε_rS)の評価

試料名	K(= ε_rS)
アズデポ	1.0
アズデポ+ポーリング	6.4
アニール	5.2
アニール+ポーリング	9.0
延伸アニール	1.4
延伸ｱﾆｰﾙ+ポーリング	12.9

５－３　まとめ

前章では、P(VDF/TrFE)ナノファイバーは、延伸アニールすることで、ｃ軸のみならずａ、ｂ軸方向も配向していることが確認できた。しかし、配向度をさらに高め発電デバイスとして活用するためにはポーリング処理により各軸を揃える必要がある。P(VDF/TrFE)ナノファイバーが大きな圧電効果を示すのは、分子鎖方向のｃ軸ではなく、ｂ軸方向であり、ｂ軸方向の分極により高い圧電効果が発揮されるのである。したがって、ポーリング処理によりｂ軸も揃えば高い圧電効果が得られデバイスの高性能化が図られることになる。

本章では、P(VDF/TrFE)ナノファイバー両面にアルミ蒸着を施すことでポーリング処理が進むことが分かり、P(VDF/TrFE)ナノファイバーにポーリング処理を施すことにより分極化が進むので、高配向化が進むと同時に電荷量も増加し、圧電性能の向上が確認できた。特に圧電性能の向上では、延伸アニールしポーリングしたものが最も顕著であることが確認できた。

参考文献

[1] 大東弘二　豊田研究報告；No.60(2007) 1

[2] 有機デバイス開発の現状と課題；独立行政法人産業技術総合研究所、(2012)

[3] Keiko Koga,H,Ohigashi,J.Appl.Pys,59(6)；2147(1986)

第６章　結論

2011 年 3 月 11 日に日本をおそった東日本震災の教訓をもとに、フレキシブル・ウェアラブルである小型発電ジェネレーターの製作を目的とした研究をスタートした。フレキシブルな材料として強誘電性有機高分子の P(VDF/TrFE)を材料として、エレクトロスピニング法により配向されたナノファイバーを作製し、その構造解析を進め、高配向化を実現させるプロセスを発見した。また、発電デバイス開発のため P(VDF/TrFE)ナノファイバーの圧電効果を最大限に発揮させるための方法を研究し、次に述べる知見及び結果を得た。

（１）圧電性、焦電性を持つ強誘電性ポリマーP(VDF/TrFE)を材料としてフレキシブル・ウェアラブルである小型発電ジェネレーターのための発電デバイス製作を目的とした。

（２）ウェアラブル、フレキシブルな発電デバイスには布状のものが最適である。そこで、エレクトロスピニング法によりナノオーダーの P(VDF/TrFE)ナノファイバー不織布を作る方法を研究し、DMF を溶媒として、(溶液濃度 26w%、印加電圧 7.5-11kv、針先間距離 10-11cm、注入速度 0.6mL/h、湿度 40%以下、針 18G または 20G、ドラムコレクター回転数 3000rpm) で安定的にナノファイバーが作製できるようになった。

（３）P(VDF/TrFE)(75/25)ナノファイバー不織布を有効な発電デバイスにするためには P(VDF/TrFE)ナノファイバーの構造解析をしなければならない。そこで、三種類の試料（アズデポ、アニール、延伸アニール）を作製し、それぞれの特性を評価し、構造解析を進めた。

光学的異方性について偏光顕微鏡で調べ、光学的異方性が確かめられた。

SEM の表面画像ではアズデポと延伸アニールの表面がよく似ていることに気づいた。しかし、アニールの表面は、無数の穴状の凹凸で覆われていた。これは、加熱することによりラメラ結晶ができたことによるものである。

DSC 熱量測定では、配向度の違いによる吸熱量変化が確認でき、延伸アニールの配向度の高さが確認できた。

Ｘ線回折法では、XRD 装置を使いθ-2θの強度と半値幅の測定から延伸アニールにおけるピーク強度の増加と半値幅の減少が確認できた、延伸アニールによる高配向化が確認できた。

FT-IR では、分子構造が分かった。特に主軸であるｃ軸とａ、ｂ軸との関係について知見が得られた。三種の試料共にｃ軸の吸収スペクトルは強度が強く出ているのでｃ軸について配向していることは確かめられた。また、アニールや延伸アニールで垂直偏光と水平偏光に対する強度と依存性が分かり、アニール、延伸アニールすることで結晶軸のａ、ｂ軸も揃ってきていることが確認できた。

微小領域Ｘ線回折装置ではその回折像を基に延伸アニールでは、単結晶状膜とよく似たスポットに近いパターンを見ることができた。したがって、P(VDF/TrFE)ナノファイバーを約1.5倍以上延伸アニールすることで、高配向化したP(VDF/TrFE)ナノファイバーを作製することができた。

（４）P(VDF/TrFE)ナノファイバーは、アルミ蒸着することで、ポーリング処理ができることを発見した。ポーリングの確認は、DSC熱量測定での吸熱量増加及び、XRD測定での半値幅の減少、ピーク強度の増加から判断できることを確認した。また、ポーリング処理したナノファイバーの圧電性能について短絡電流測定をとおして評価し、ポーリング処理された延伸アニールのP(VDF/TrFE)ナノファイバーが電荷量、ピーク電流の値が最も高く、最も高い圧電能力が存在することを確かめた。

この研究をとおしてP(VDF/TrFE)ナノファイバーの高配向化とフレキシブル・ウェアラブルな発電デバイス製作のための基礎が確立できたと考える。

謝辞

本研究を進めるに当たり、研究の内容から実験結果に対する考察や検討、さらに英語の論文及び研究の示唆をいただいた静岡大学電子工学科教授・電子工学科所長三村秀典先生に心から感謝いたします。また、研究に当たり理論から実験設備、他施設での測定などこと細かな実技指導まで正確にしかも内容深く指導いただいた根尾陽一郎准教授に深く感謝いたします。

また、研究を進めるに当たり、英語の指導をいただきました増澤智昭博士に感謝いたします。さらに、研究のために様々な器具の製作と調整にお世話になりました山下様、電気回路等でお世話になった松原様にも感謝いたします。

微小領域X線回折では(株)リガク様にはたびたびお世話になりました。また、(株)イデアルスター様、大東弘二博士、表　研次博士には単結晶状膜やP(VDF/TrFE)の基本性能について詳しく教えていただきました。最後に、今まで支えてくれた家族に大きな感謝を捧げます。皆様のおかげでこの研究を進めることができました。本当にありがとうございました。

論文目録

List of Publication

A 学位論文申請資格に関わる論文

1) M. Noyori, Y. Neo, and H. Mimura (2014) Single-crystalline poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanofiber webs fabricated by electrospinning. Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015) 021601-1 ～ 021601-4.

B 口頭発表など

1) Single crystalline electrospun P(VDF-TrFE) Nanofiber

M. Noyori, Y.Neo and H.Mimura

・MNC 2013 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 5-8, 2013, Royton Sapporo, Hokkaido, Japan

ポスター発表

2) エレクトロスピニングによる単結晶P(VDF-TrFE)ナノファイバーの形成

野寄雅司　根尾陽一郎　三村秀典

・第75回応用物理学会秋季学術講演会

北海道大学札幌キャンパス　2014年9月17日～9月20日

口頭発表

3) Single crystalline electrospun P(VDF-TrFE) Nanofiber

野寄雅司　根尾陽一郎　三村秀典

The 15TH Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium

November 12and 13, 2013, Sanaru Hall,Hamamatsu, Shizuoka University

ポスター発表

4) P(VDF-TrFE) Nanofibers Web for Piezoelectric device

野寄雅司　根尾陽一郎　三村秀典

The 16TH Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium

November 11and 12, 2014 Sanaru Hall,Hamamatsu, Shizuoka University

ポスター発表