

導電性セルロースナノファイバーを 利用した窓ガラス用遮光中間膜の開発

熊本県産業技術センター

材料・地域資源室

熊本大学 熊本創生推進機構

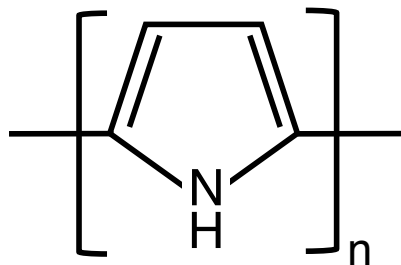
永岡昭二



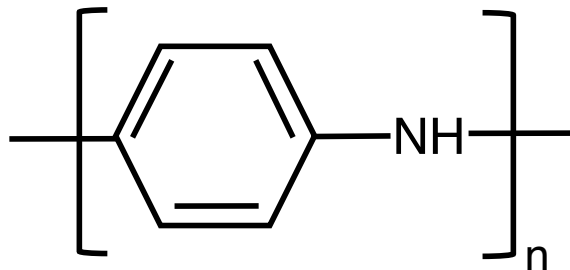
熊本大学
Kumamoto University

2020年9月11日, ナノセルロースの新時代
ナノセルロースジャパン×ナノセルロースマッチング

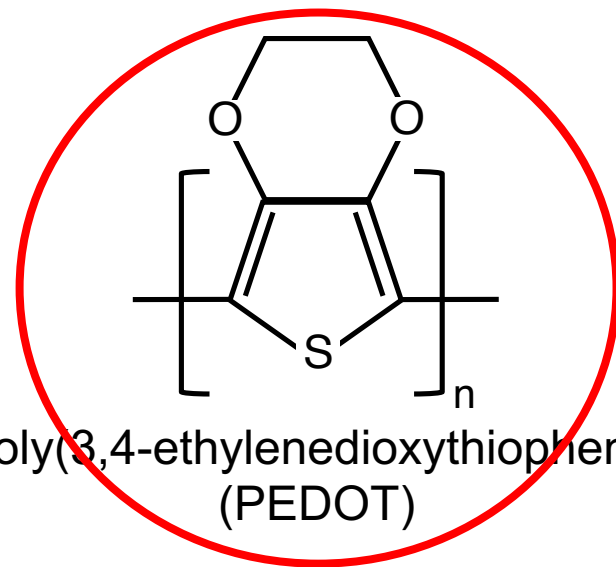
導電性ポリマー



Polypyrrole



Polyaniline



Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
(PEDOT)

Application



Solar cell
OLED



Capacitor



Touch panel



Thermoelectric
transducer

Exhibit

Solar cell, <http://www.gioa-life.com/opv/>

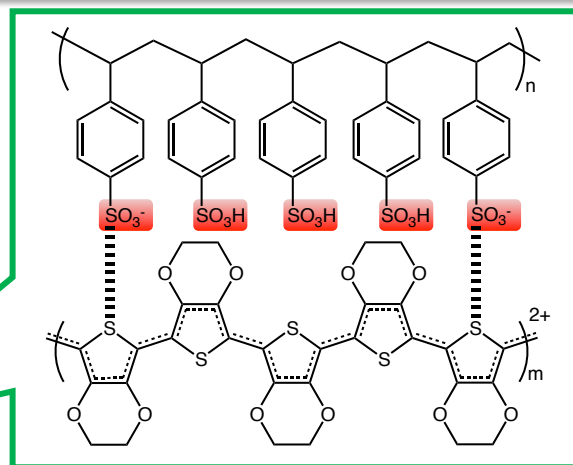
Capacitor, http://www.electronicproducts.com/Passive_Components/Capacitors/14_fast_facts_on_capacitors.aspx

Touch panel, <http://www.boistec.com/jp/services/electronics/touch-panel/>

Thermoelectric transducer, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120831/pr20120831.html

遮光材料(熱線吸収剤)

Adsorption of NIR light



PEDOT

代替アンチモン錫酸化物(ATO)
代替セシウムW酸化物(CWO)
代替インジウム錫酸化物(ITO)

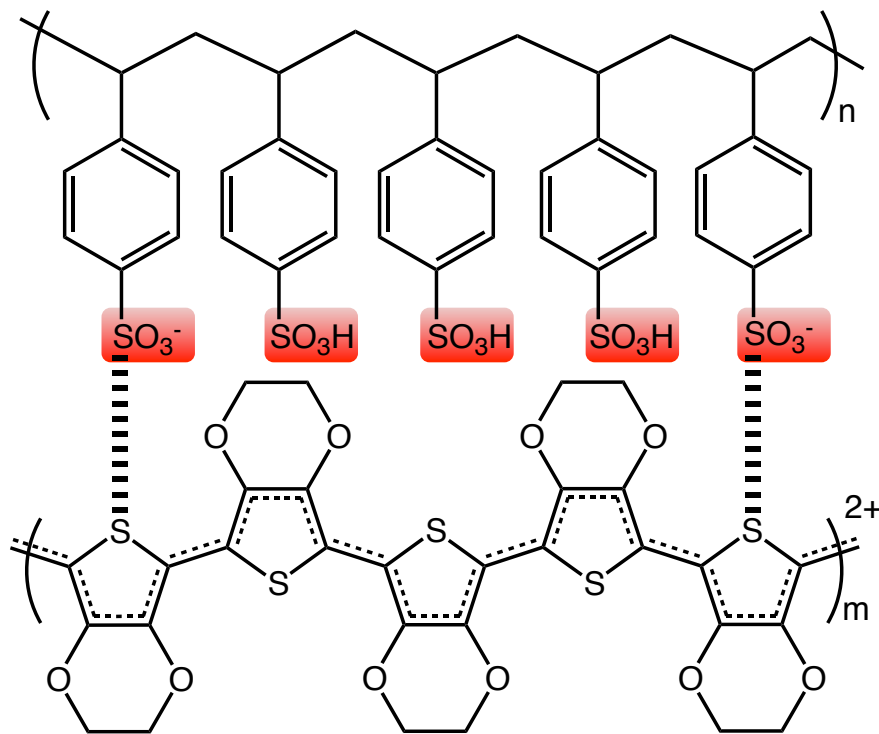
Transmission of Vis light

合わせガラス



快適空間

PEDOT/PSS



Poly(styrenesulfonate)
(PSS)

PSSの機能

1. PEDOTカチオンに対する
カウンターイオン
2. PEDOTの水への分散化

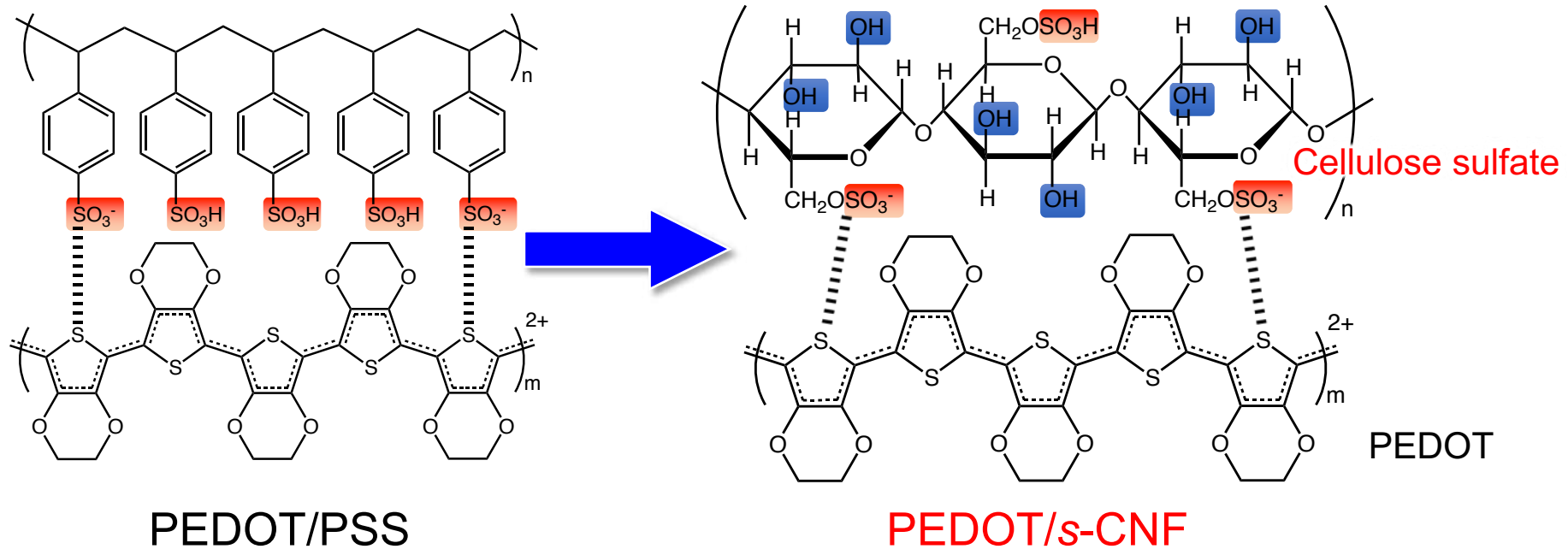
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
(PEDOT)

Ethylene glycol、EthanolやDMF のような極性化合物を添加
PEDOTの結晶性を促進。ベンゾイド構造からキノイド構造へ変化

➡ PEDOT/PSSの導電性を増幅させる。¹⁾

1) T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, T. Sasaki, *Macromolecules*, 2012, 45, 3859.

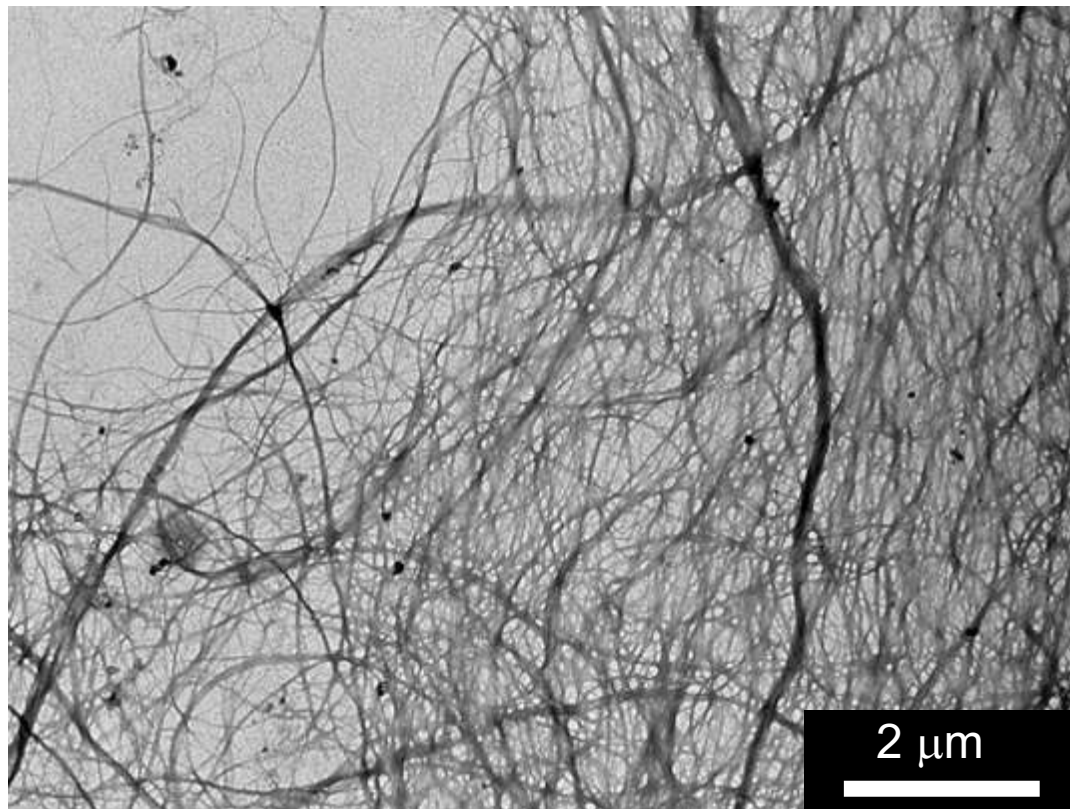
PEDOTのドーパントとして硫酸化セルロースナノファイバー



セルロースを用いるPEDOTのドーパントとしての優位点

- ✓ β -1.4結合。直線的で規則的な構造である。
- ✓ 多くの水酸基を有する。極性基が既に存在。
- ✓ エチレングリコールのような二次ドーパントが不要。
- ✓ 硫酸基の導入制御。
- ✓ サステナブルな材料、天然高分子のメリット。

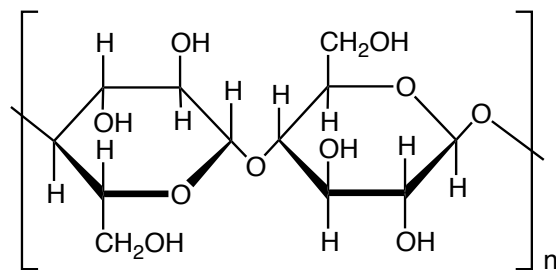
ドーパントとしての硫酸化セルロース→原料としてCNF



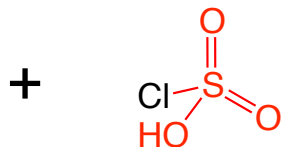
*Cellulose nanofiber from softwood pulp
Chuetsu Pulp and Paper Co., Ltd.

ナノフォレスト

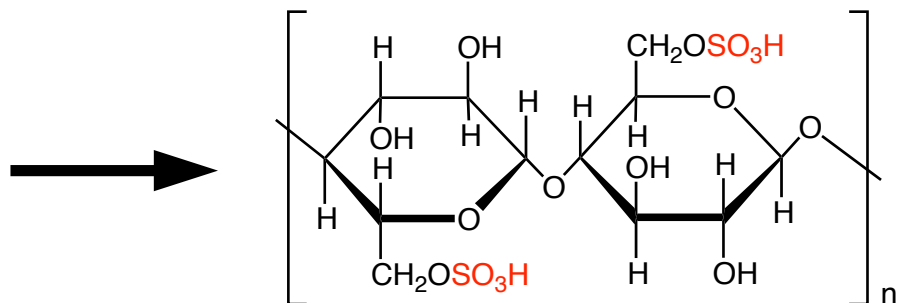
CNFを用いた硫酸化CNF(s-CNF)の調製-1



Cellulose
(Cellulose nanofiber, CNF*)

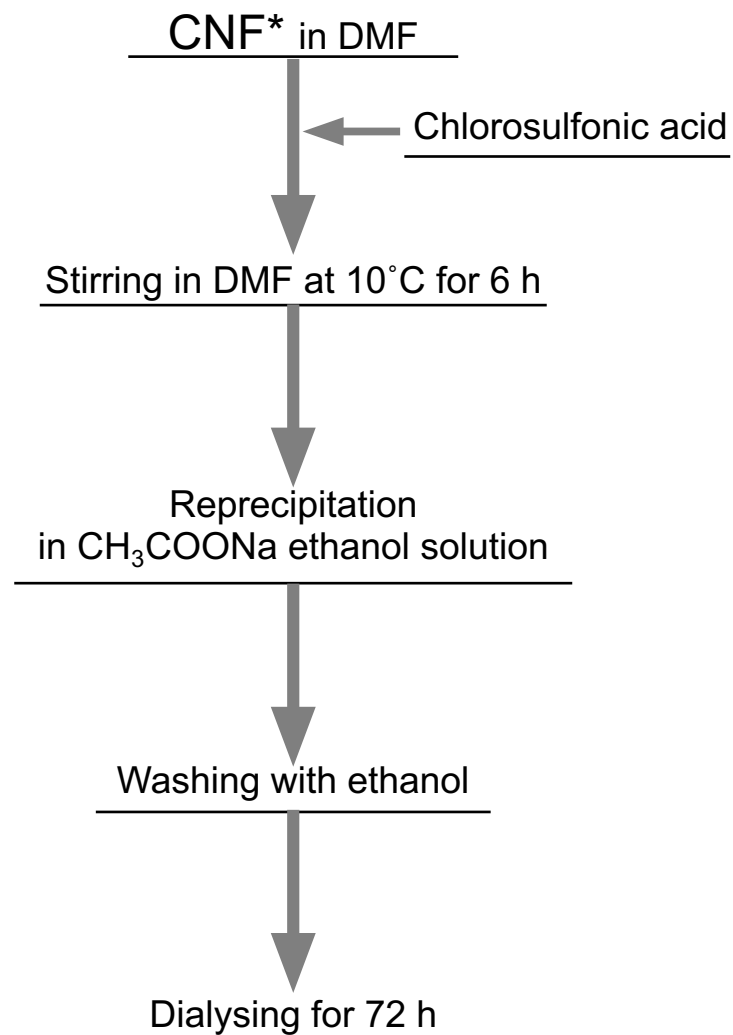


Chlorosulfonic acid



Sulfated cellulose
(Sulfated cellulose nanofiber, s-CNF)

s-CNFの調製

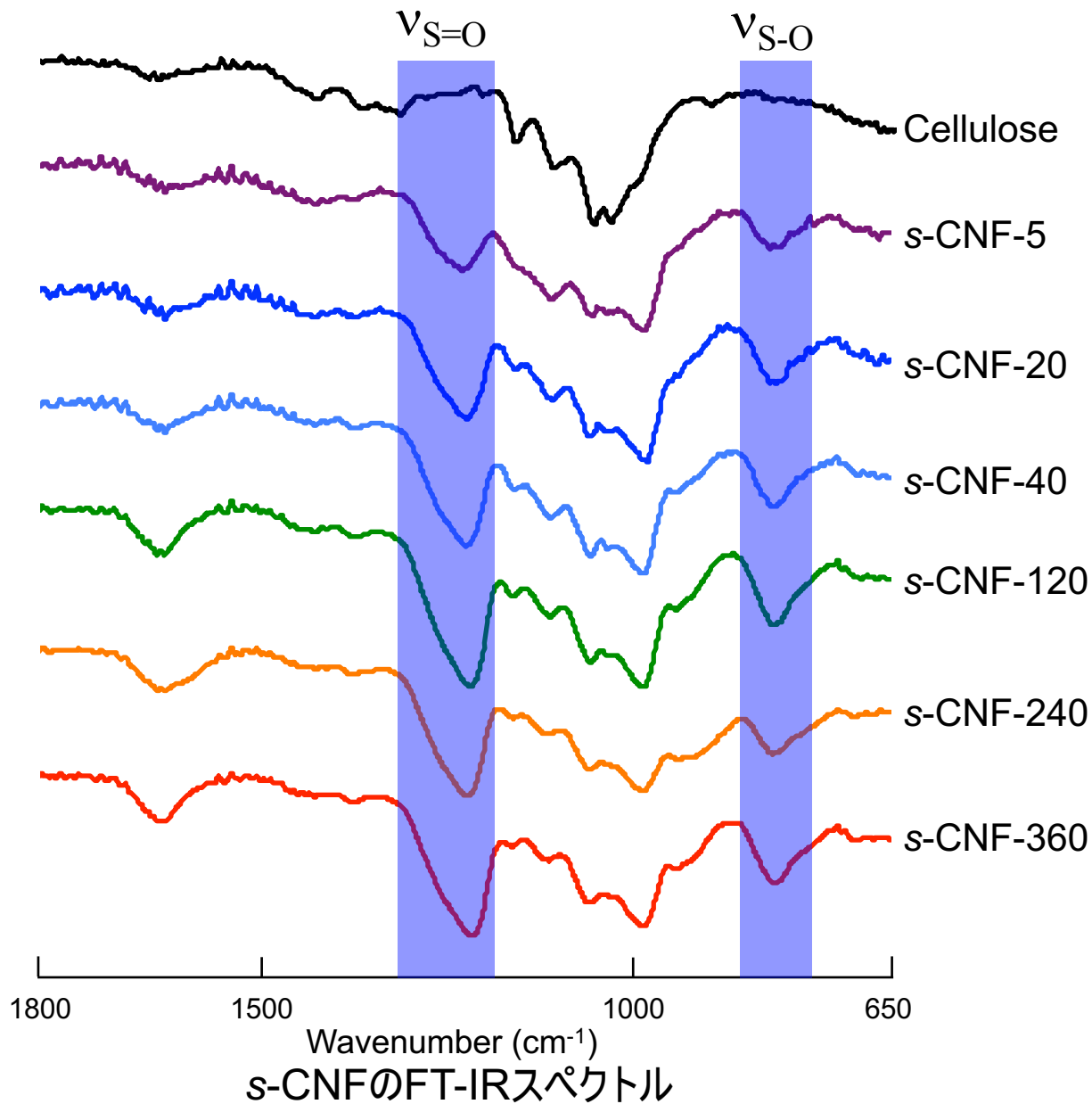


*Cellulose nanofiber from softwood pulp
Chuetsu Pulp and Paper Co., Ltd.

CNFを用いた硫酸化CNF(s-CNF)の調製-2

CNFの硫酸化時間

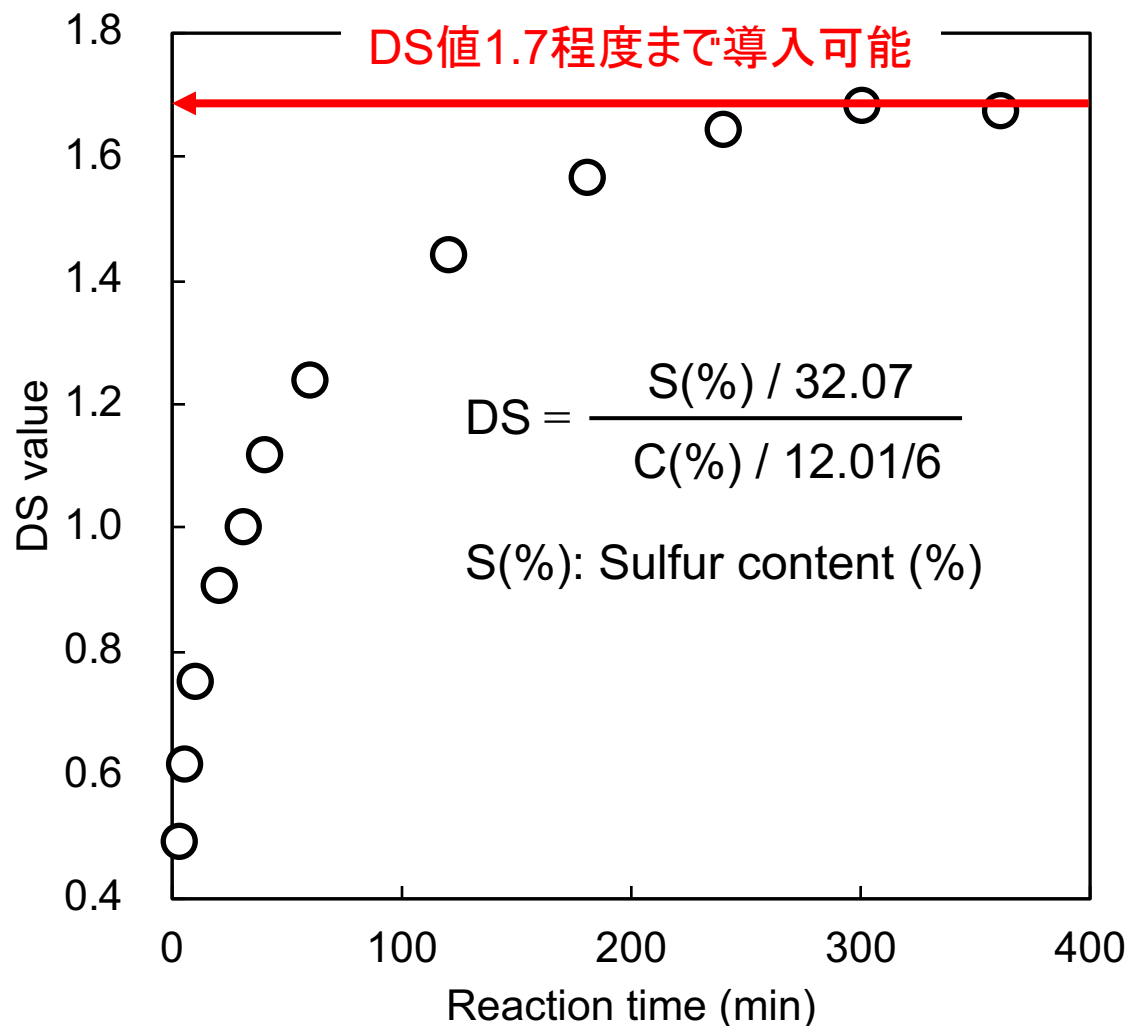
Product	Sulfation time (min)
s-CNF-2	2
s-CNF-5	5
s-CNF-10	10
s-CNF-20	20
s-CNF-30	30
s-CNF-40	40
s-CNF-60	60
s-CNF-120	120
s-CNF-180	180
s-CNF-240	240
s-CNF-300	300
s-CNF-360	360



反応時間とs-CNF中の硫酸基の導入量

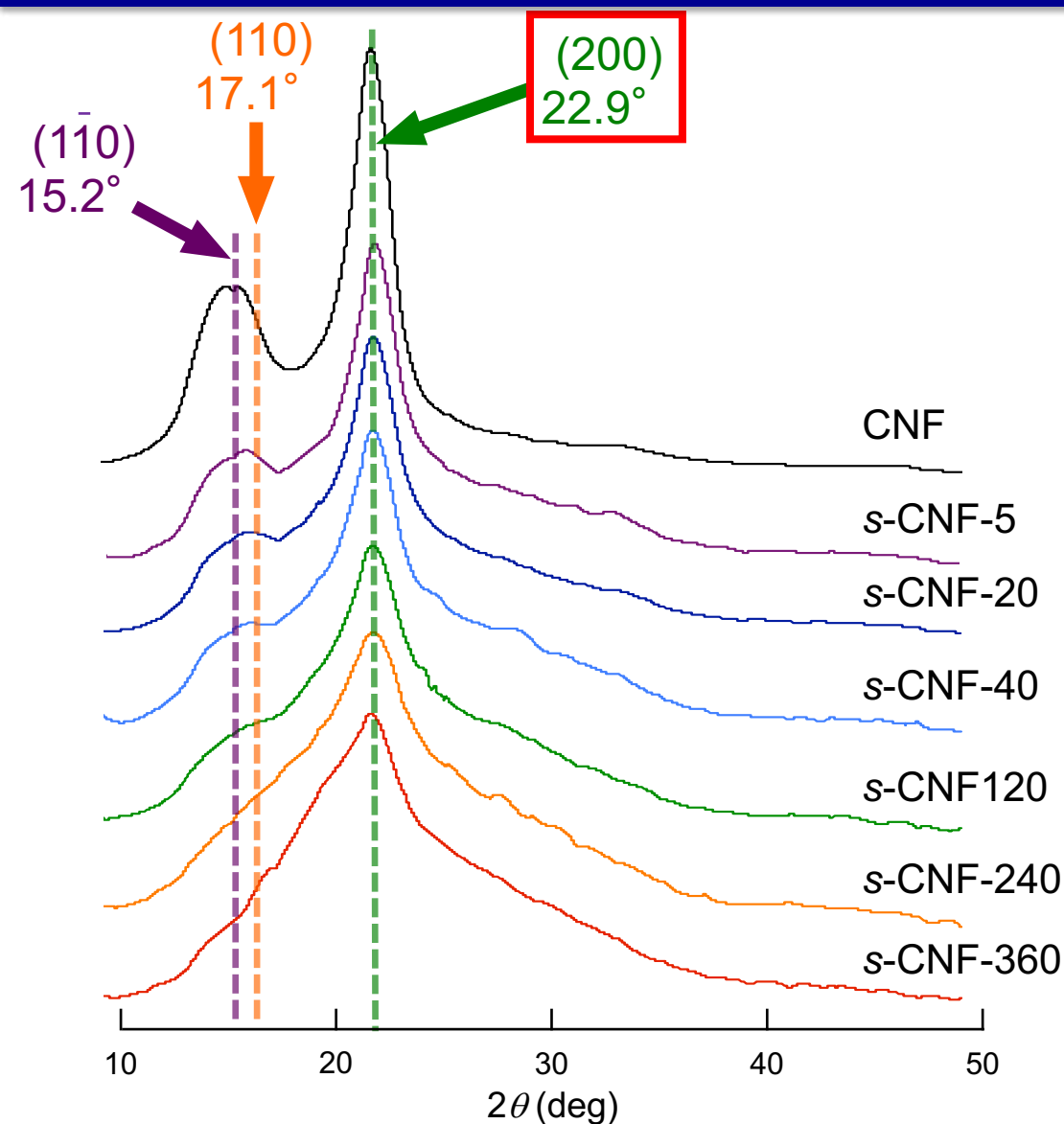
s-CNFのDS値

Product	DS value
s-CNF-2	0.49
s-CNF-5	0.62
s-CNF-10	0.75
s-CNF-20	0.91
s-CNF-30	1.00
s-CNF-40	1.12
s-CNF-60	1.23
s-CNF-120	1.44
s-CNF-180	1.56
s-CNF-240	1.65
s-CNF-300	1.68
s-CNF-360	1.67

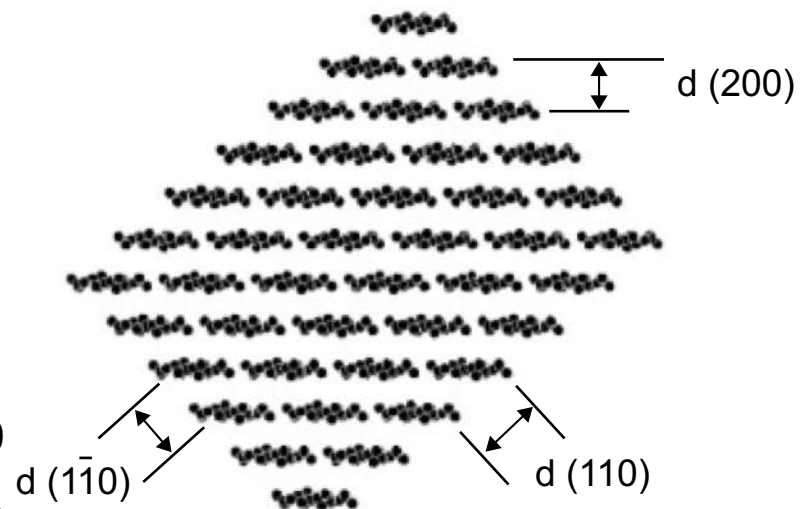
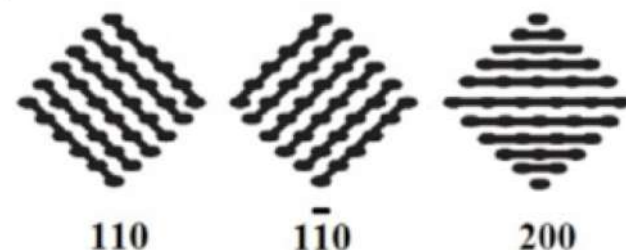


反応時間に対する硫酸基のDS値

s-CNFの結晶性



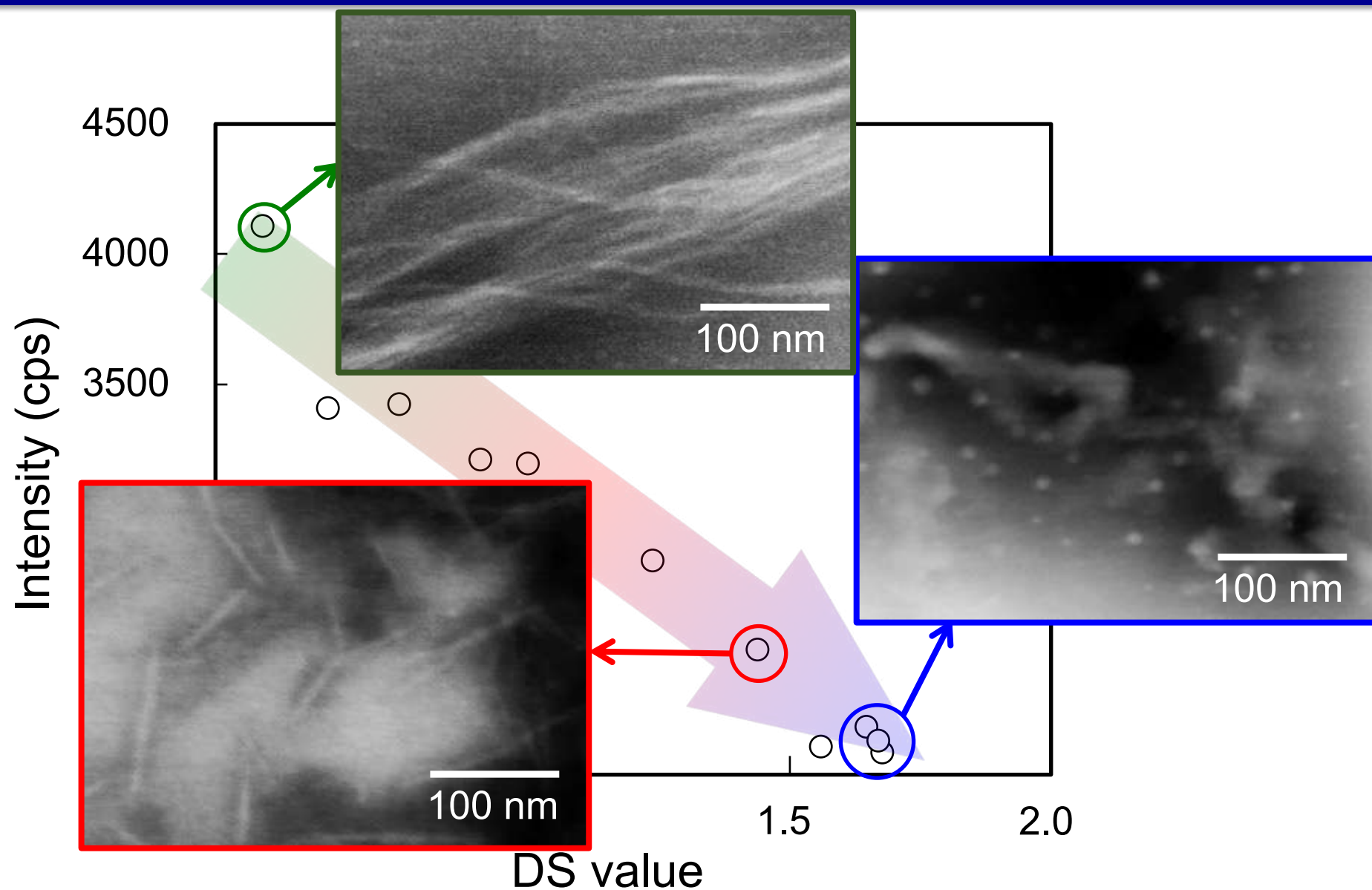
CNFおよびs-CNFのXRDパターン



セルロースの分子構造モデル.¹⁾

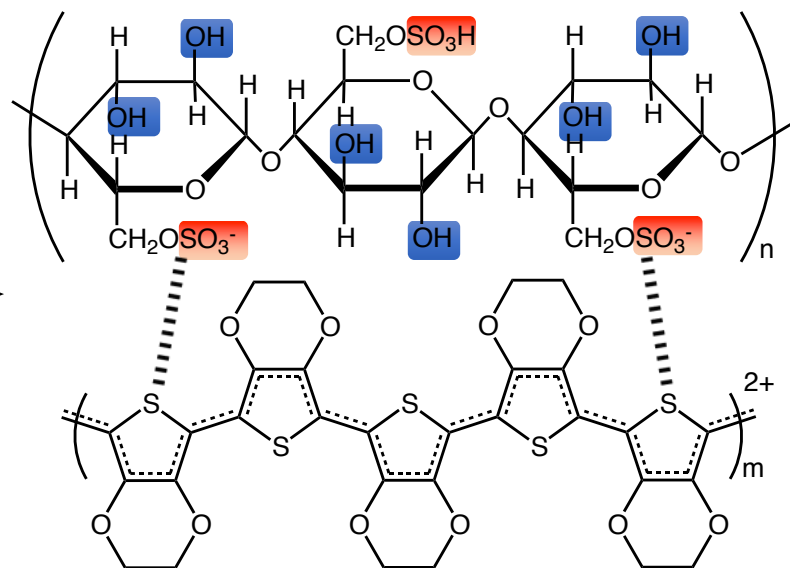
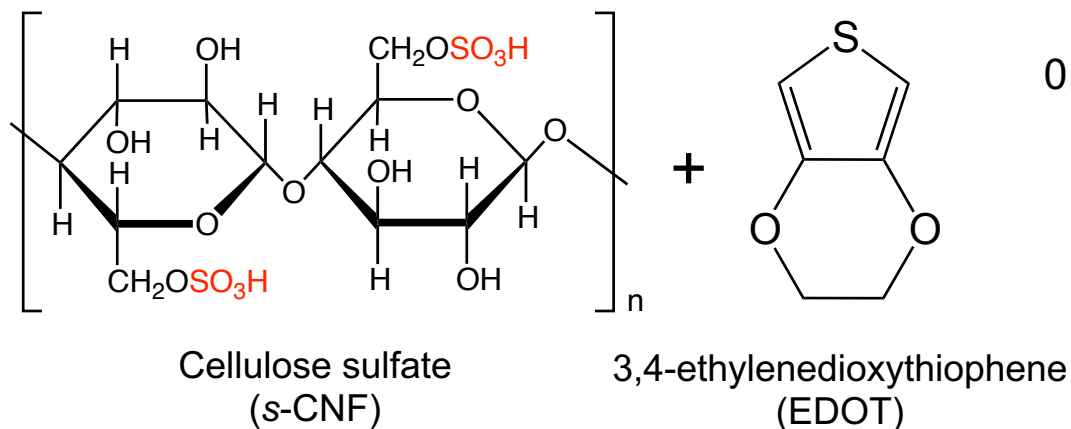
1) M. Poletto, V. Pistor and A. J. Zattera, *Intech*, 2013, chapter 2, 45.

硫酸基の置換度が及ぼす繊維形態



DS値およびcellulose 200 面のX線回折ピークの強度とs-CNFの繊維形態(STEM)

硫酸鉄と過硫酸カリウムによるEDOTのレドックス重合



PEDOT/s-CNF

0.2 wt% s-CNF aqueous dispersion

EDOT 0.20 g

Ultrasonic irradiation (1 min)

Conc. HCl

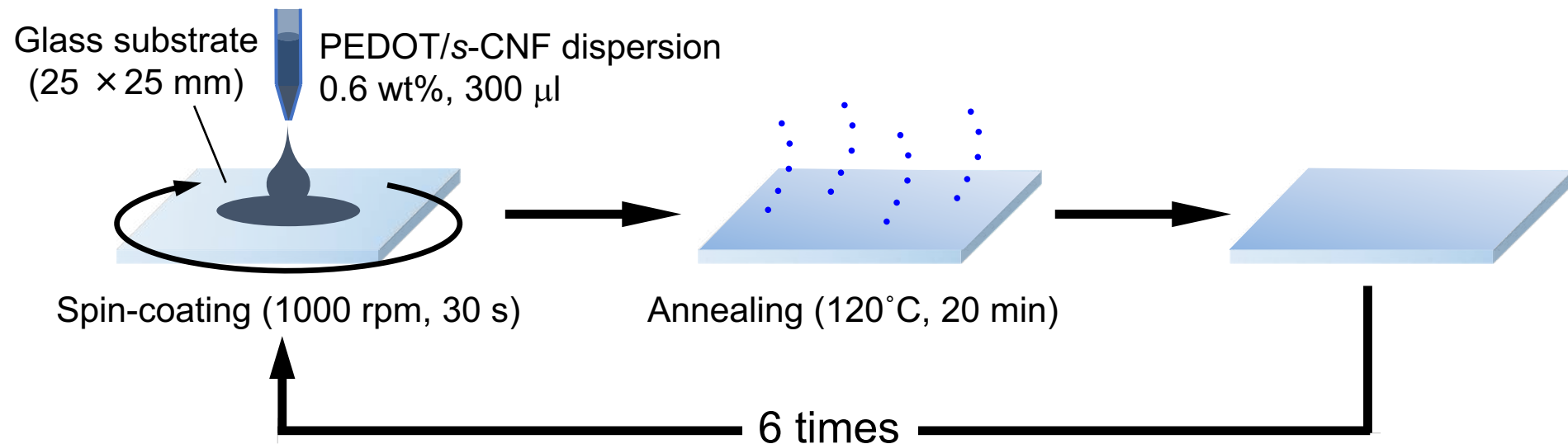
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 1.4 mg
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.38 g

Stirring at R.T. for 24 h

Dialyzing for 72 h



PEDOT/s-CNFの成膜方法と導電性の評価



$$\sigma = \frac{1}{\rho_s \times t}$$

σ : Electrical conductivity (S/cm)

ρ_s : Surface resistivity (Ω/cm^2)

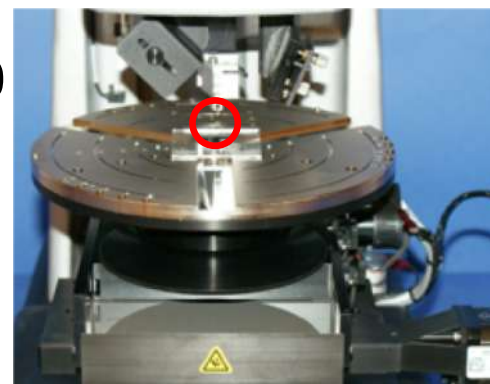
t : Thickness (cm)

Surface resistivity
Loresta-GP



4-Probe method

Thickness
Dektak150



PEDOT/s-CNF薄膜の導電性

s-CNFのDS値、PEDOT/s-CNF薄膜の表面抵抗、厚みおよび導電性

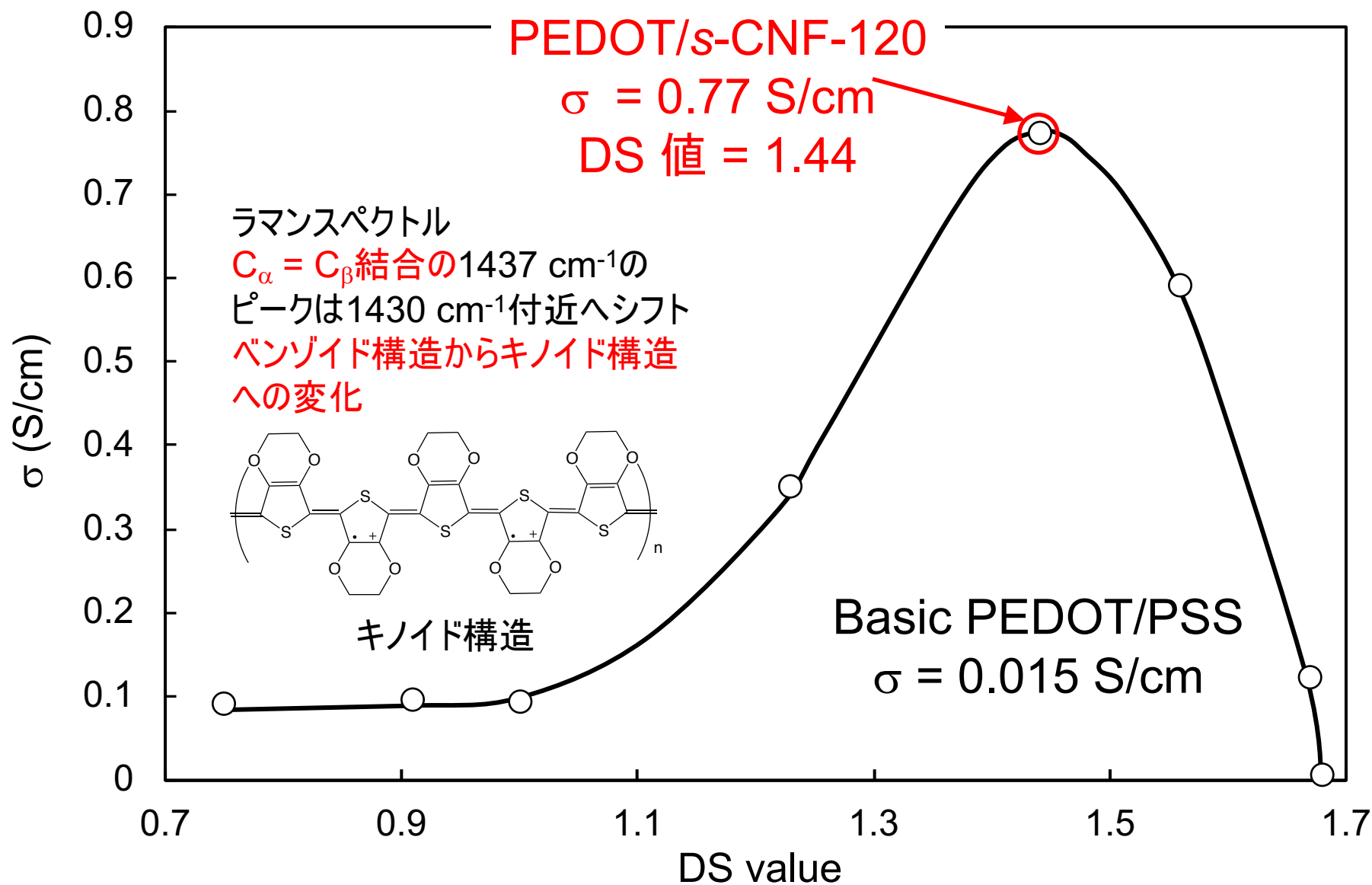
PEDOT product	DS value	$\rho_s \times 10^{-5}$ (Ω/cm^2)	t (nm)	σ (S/cm)
PEDOT/s-CNF-2	0.49	14.3	131	0.053
PEDOT/s-CNF-5	0.62	3.88	151	
PEDOT/s-CNF-10	0.75	9.02	123	
PEDOT/s-CNF-20	0.91	6.15	174	0.04
PEDOT/s-CNFF-30	1.00	10.3	97.4	0.03
PEDOT/s-CNFF-40	1.12	15.2	94.3	0.02
PEDOT/s-CNF-60	1.23	2.07	139	0.01
PEDOT/s-CNF-120	1.44	1.39	93.4	0.77
PEDOT/s-CNF-180	1.56	1.63	103	0.59
PEDOT/s-CNF-240	1.65	2.05	92.7	0.53
PEDOT/s-CNF-300	1.68	186	97.1	0.0055
PEDOT/s-CNF-360	1.67	9.62	85.3	0.12

PEDOT/PSS
 $\sigma = 0.015 \text{ S/cm}$

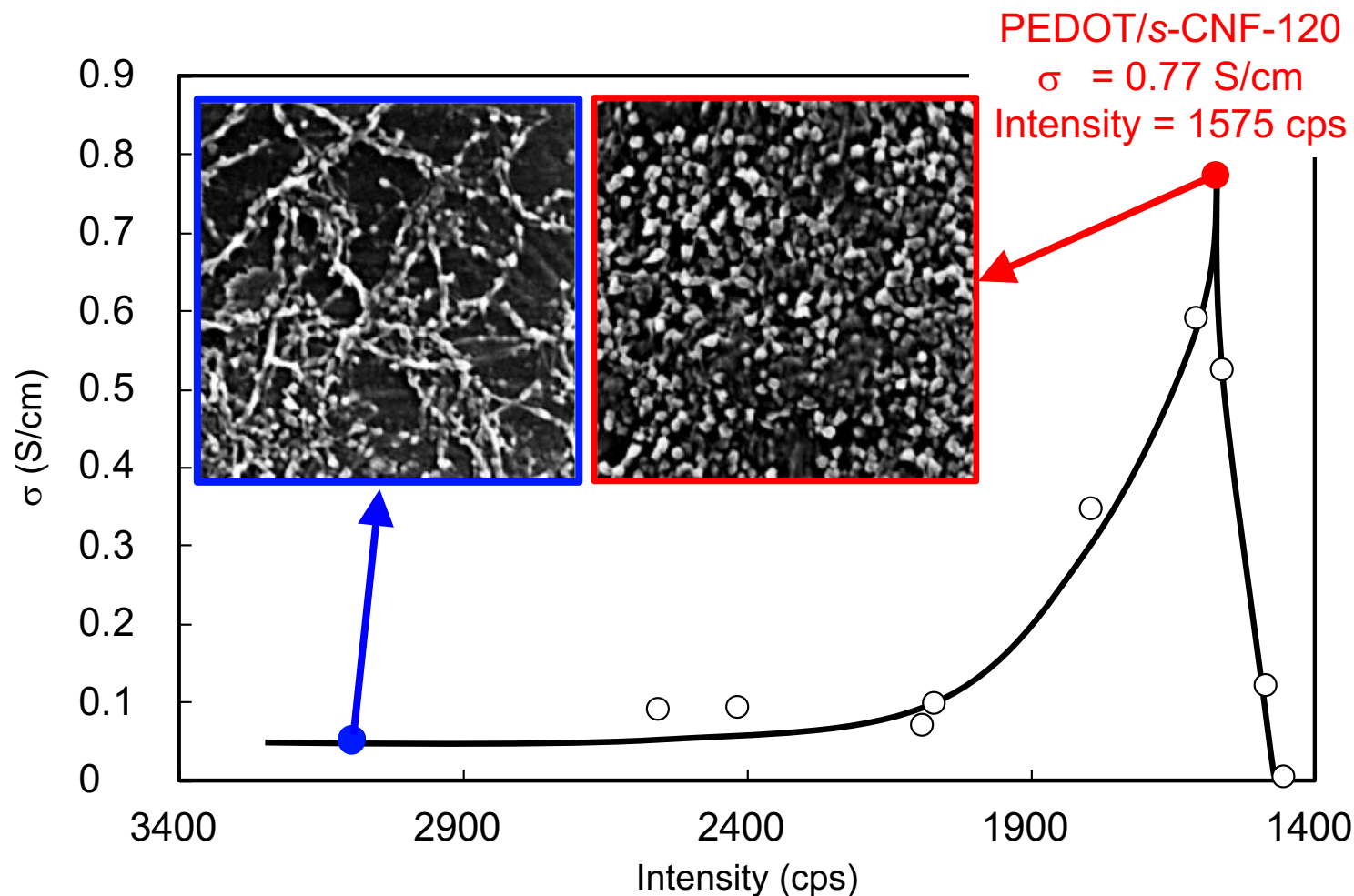
50 times



硫酸基の導入による導電性の挙動



硫酸基のDS値と得られたPEDOT/s-CNF薄膜の導電性の挙動



s-CNFの200面に対する強度とPEDOT/s-CNFの導電性

微結晶性のs-CNFをドーパントとしたPEDOTが最も高い導電性を示した。

PEDOT/s-CNFのさらなる高導電化

- (1) s-CNFに対するEDOTモノマーの配合比
- (2) レドックス開始剤の濃度
- (3) その他の条件

重合条件の最適化

[1] Thomas Stoecker et al, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **50**, 978 (2012)

[2] Qin Zhao et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 557 (2014)

s-CNFを用いたPEDOTの重合

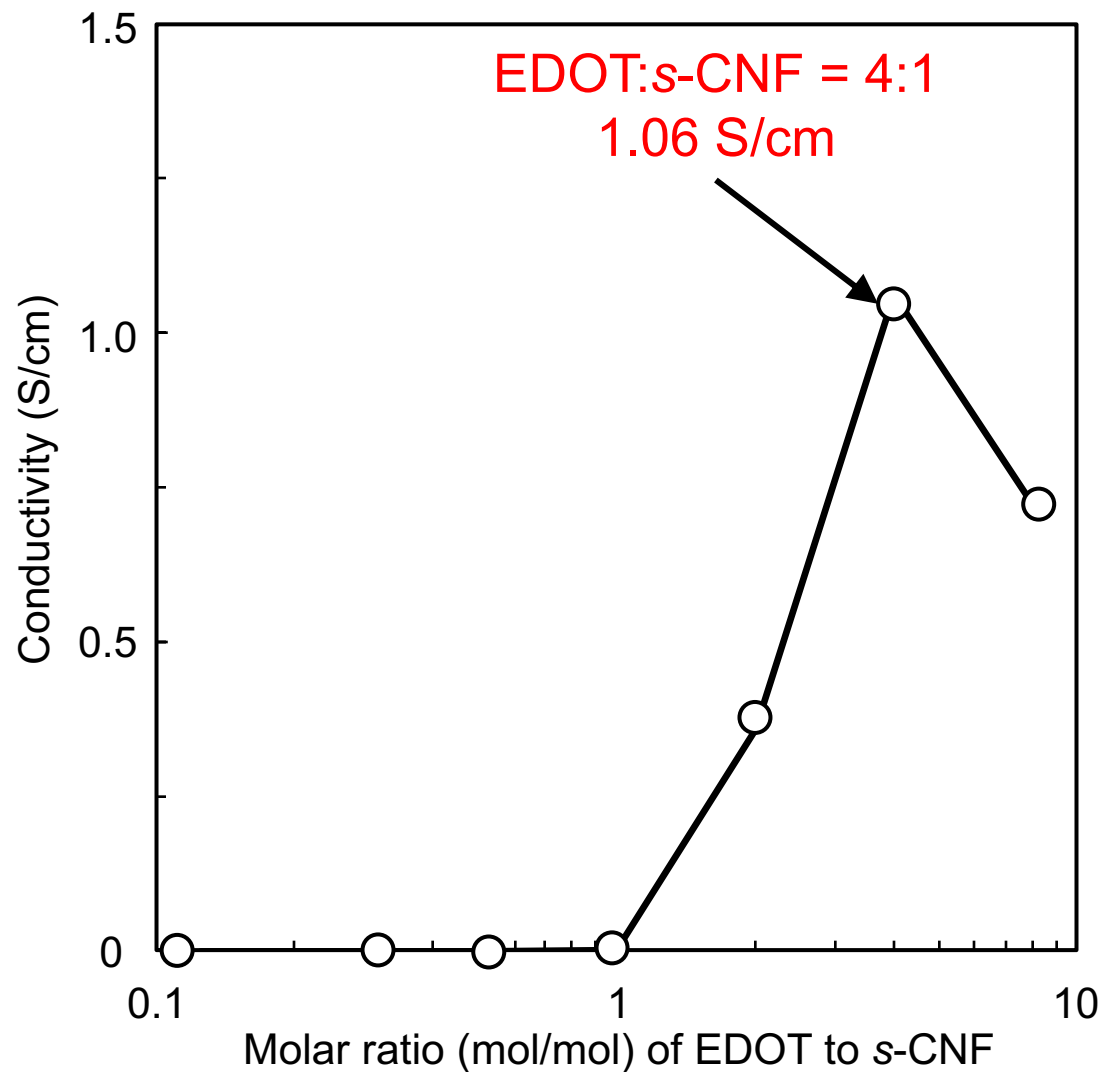
PEDOT/s-CNF*の調製条件

	PEDOT Sample No.	Molar ratio		KPS (mol x 10 ⁻⁴)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ¹⁾ (μL)	pH
		s-CNF	EDOT			
EDOT:s-CNF Molar ratio	1	1.0	0.125	3.5	250	1.0
	2	1.0	0.250	3.5	250	1.0
	3	1.0	0.500	3.5	250	1.0
	4	1.0	1.0	3.5	250	1.0
	5	1.0	2.0	3.5	250	1.0
	6	1.0	4.0	3.5	250	1.0
	7	1.0	8.0	3.5	250	1.0
Initiator Amount	8	1.0	4.0	7.0	500	1.0
	9	1.0	4.0	3.5	250	1.0
	10	1.0	4.0	1.8	125	1.0
	11	1.0	4.0	0.9	62.5	1.0
	12	1.0	4.0	0.4	31.25	1.0
pH Cond.	13	1.0	4.0	1.8	125	0.89
	14	1.0	4.0	1.8	125	1.24
	15	1.0	4.0	1.8	125	1.43
	16	1.0	4.0	1.8	125	1.60
	17	1.0	4.0	1.8	125	1.84
	18	1.0	4.0	1.8	125	1.86

1) Fe₂(SO₄)₃ 水溶液(1.4 mg/mL)

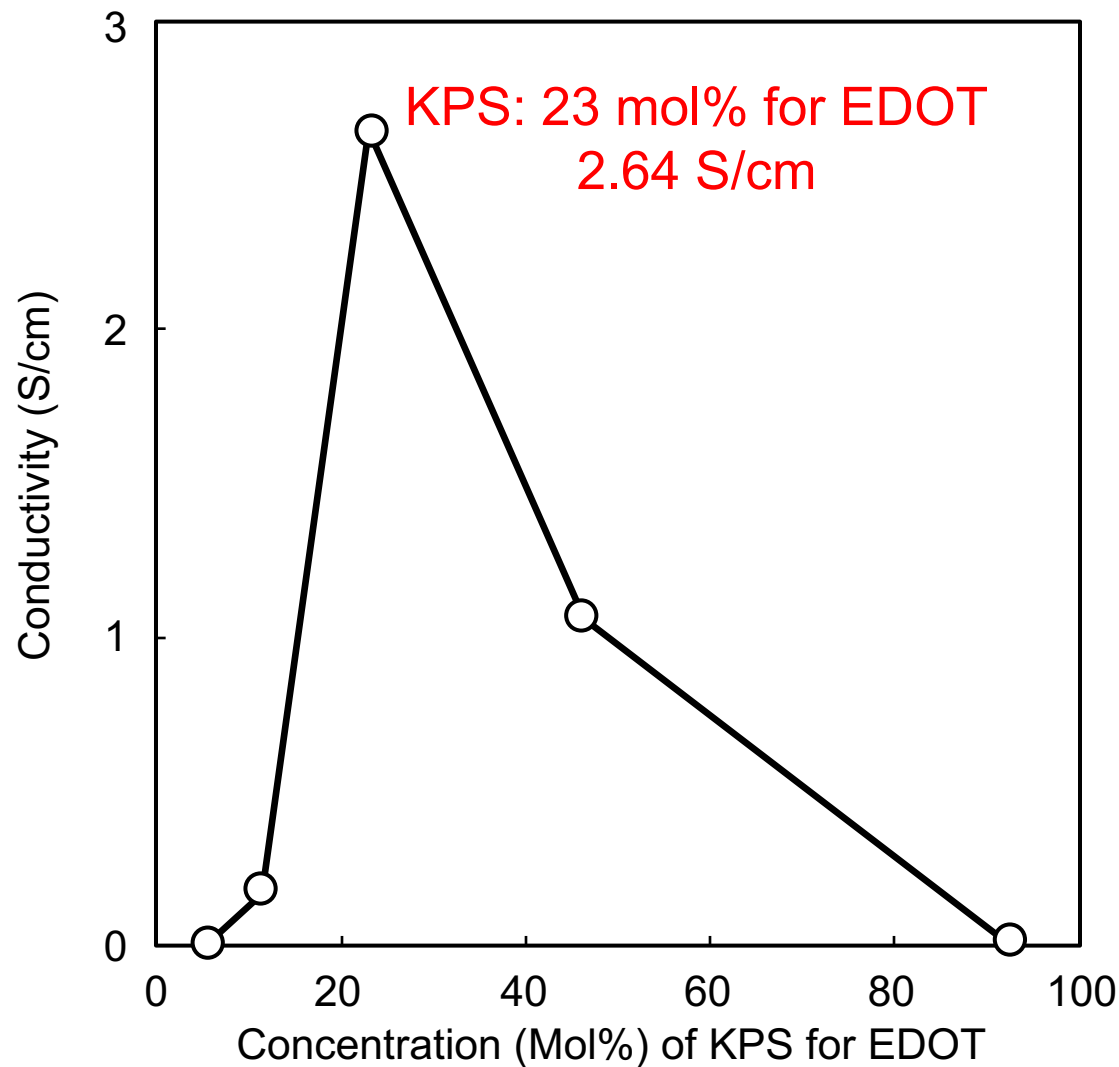
*s-CNF: from Bamboo CNF

PEDOT/s-CNF薄膜の導電性に対するEDOTとs-CNFの配合比の影響



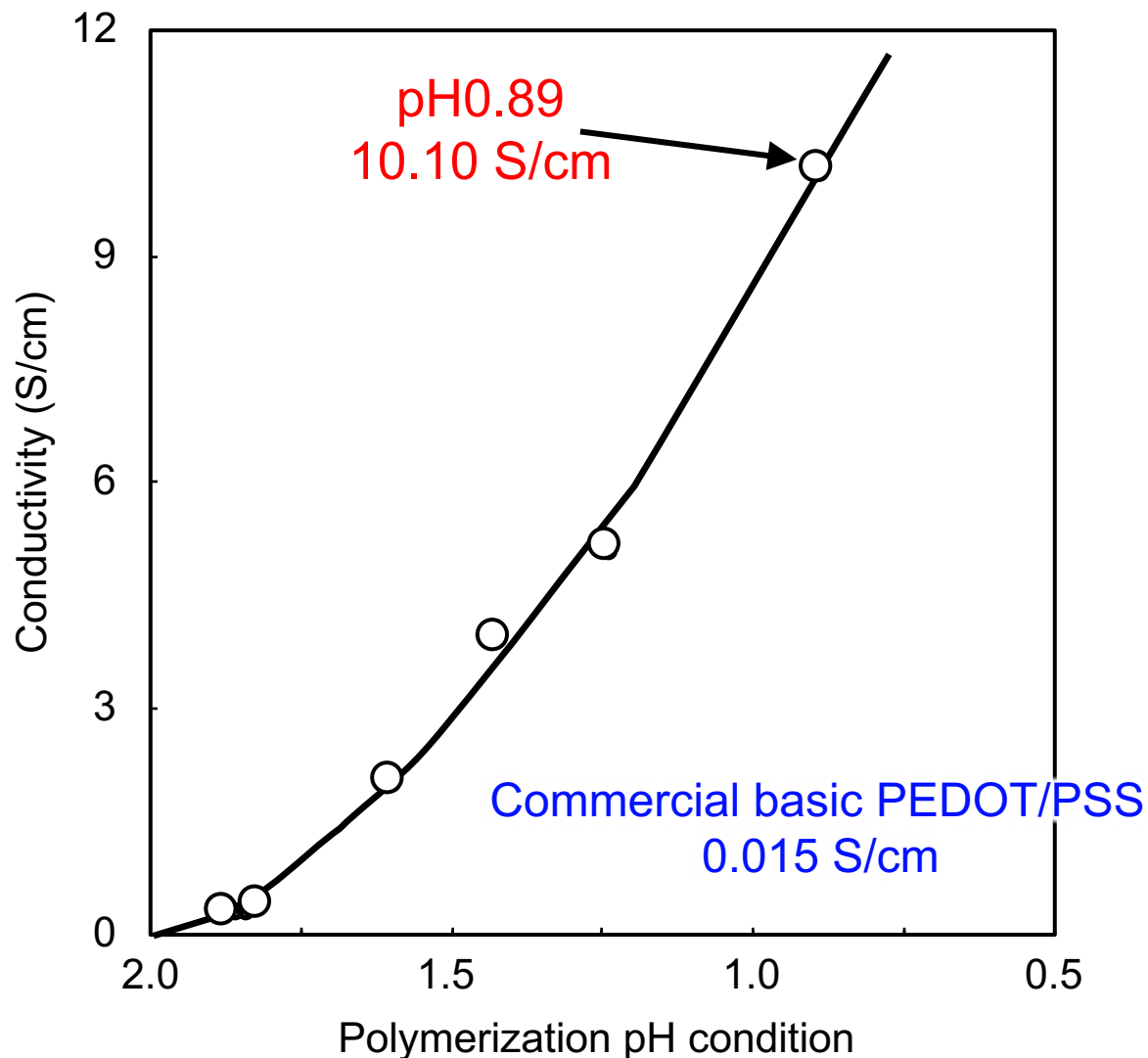
EDOTとs-CNFの配合比(mol/mol)と得られたPEDOT薄膜の導電性
KPS: 46 mol% for EDOT, pH1.0 in polymerization

PEDOT/s-CNF薄膜の導電性に対するレドックス開始剤の濃度の影響



レドックス開始剤の濃度と得られたPEDOT/s-CNF薄膜の導電性
EDOT:s-CNF = 4:1 (mol/mol), pH1.0 in polymerization

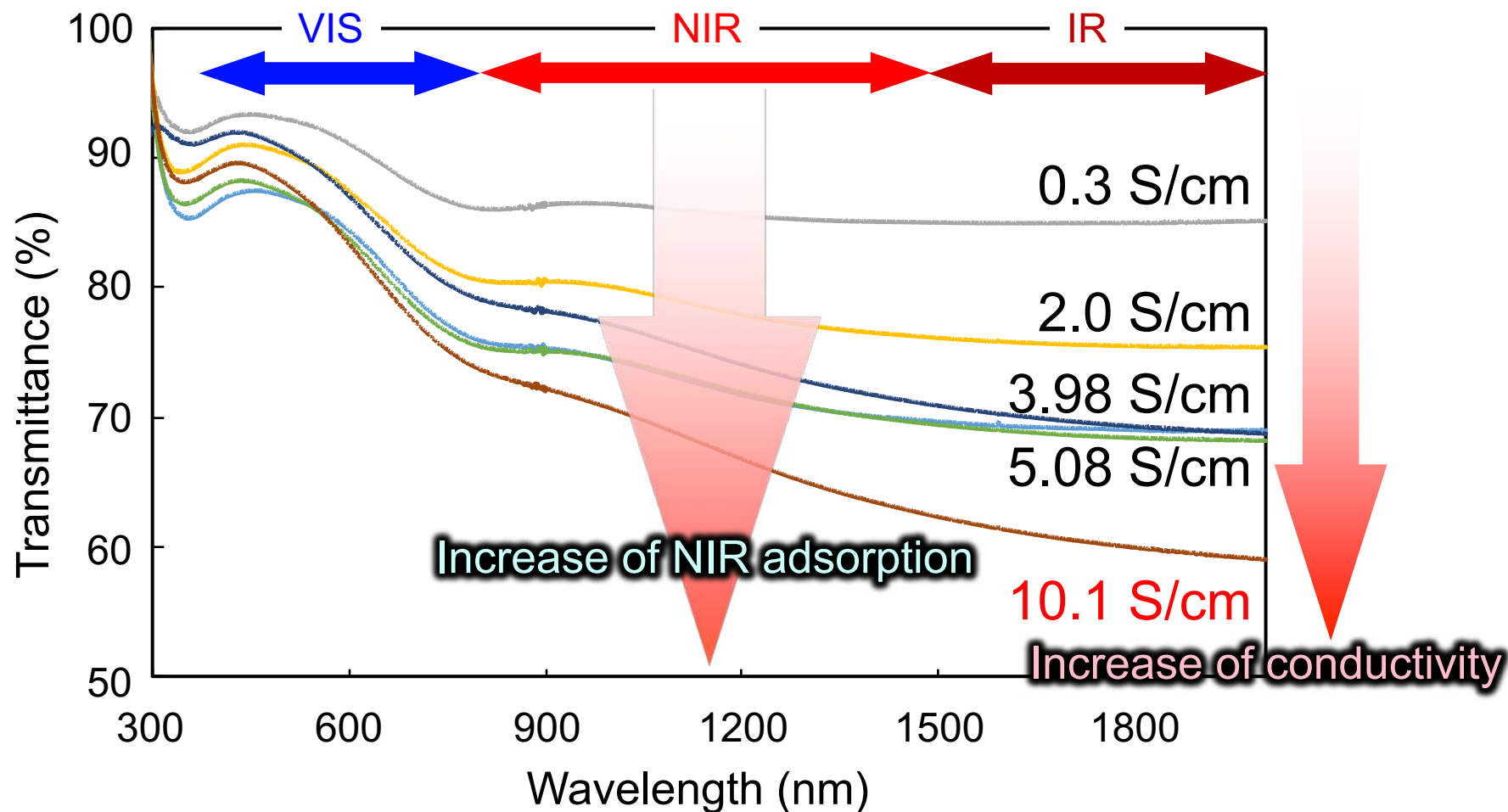
PEDOT/s-CNF薄膜の導電性に対する重合時のpHの影響



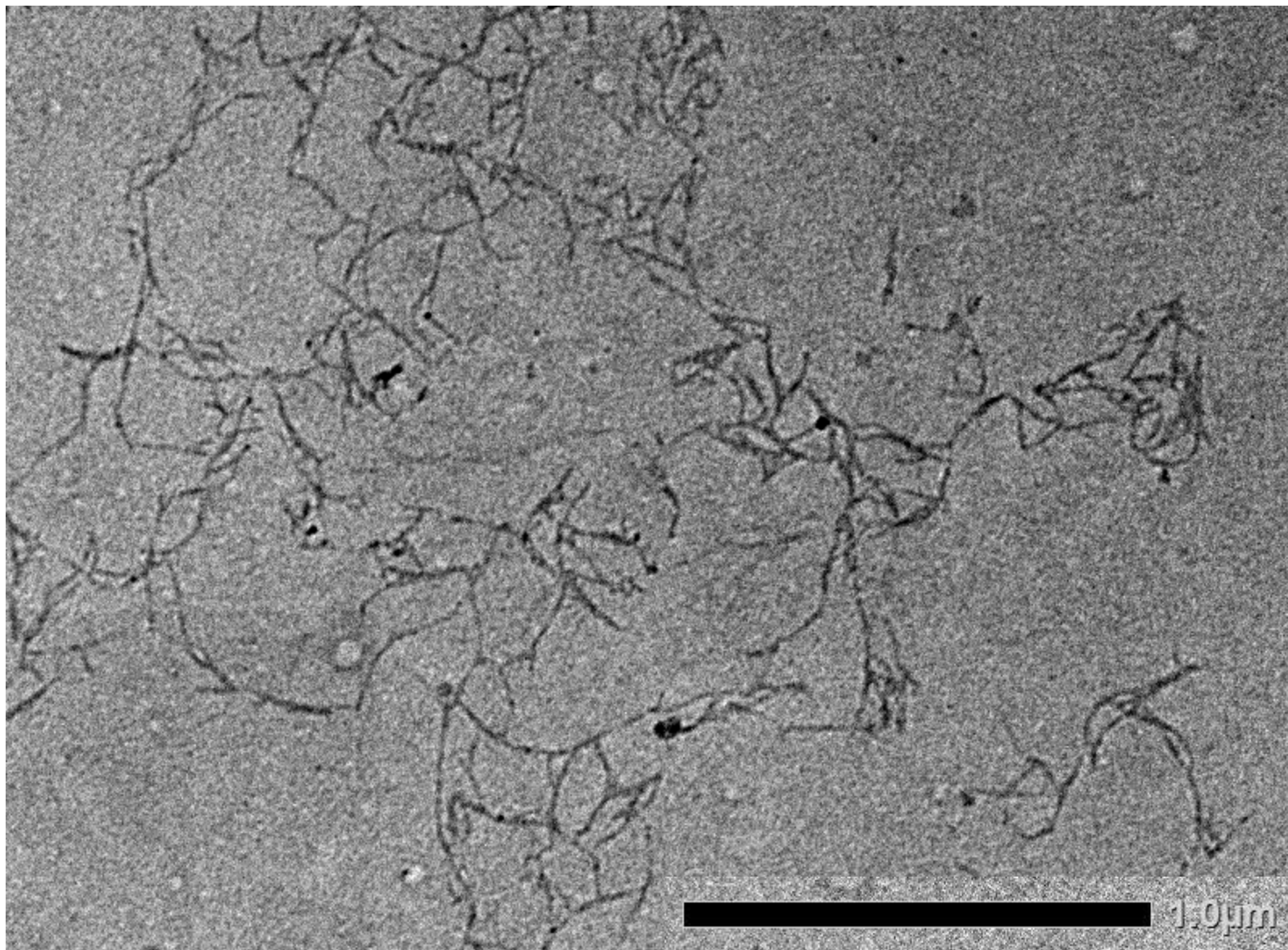
重合時のpHとPEDOT薄膜の導電性

EDOT:s-CNF = 4:1 (mol/mol), KPS: 23 mol% for EDOT

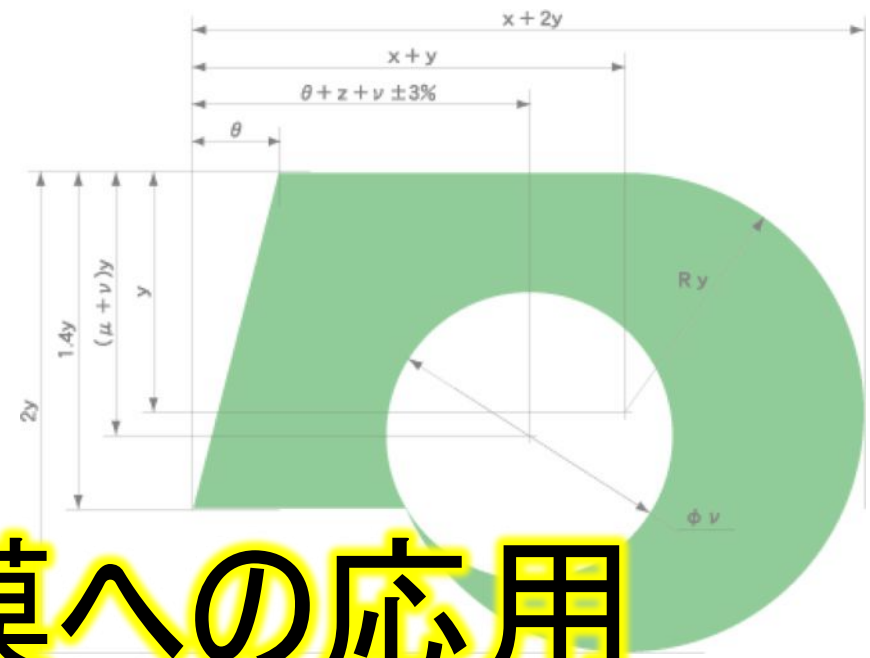
PEDOT/s-CNF薄膜の光学特性に対する導電性の影響



PEDOT/s-CNF薄膜の導電性と光学特性



PEDOT/s-CNFのTEM写真



遮光中間膜への応用

Application to light shielding material



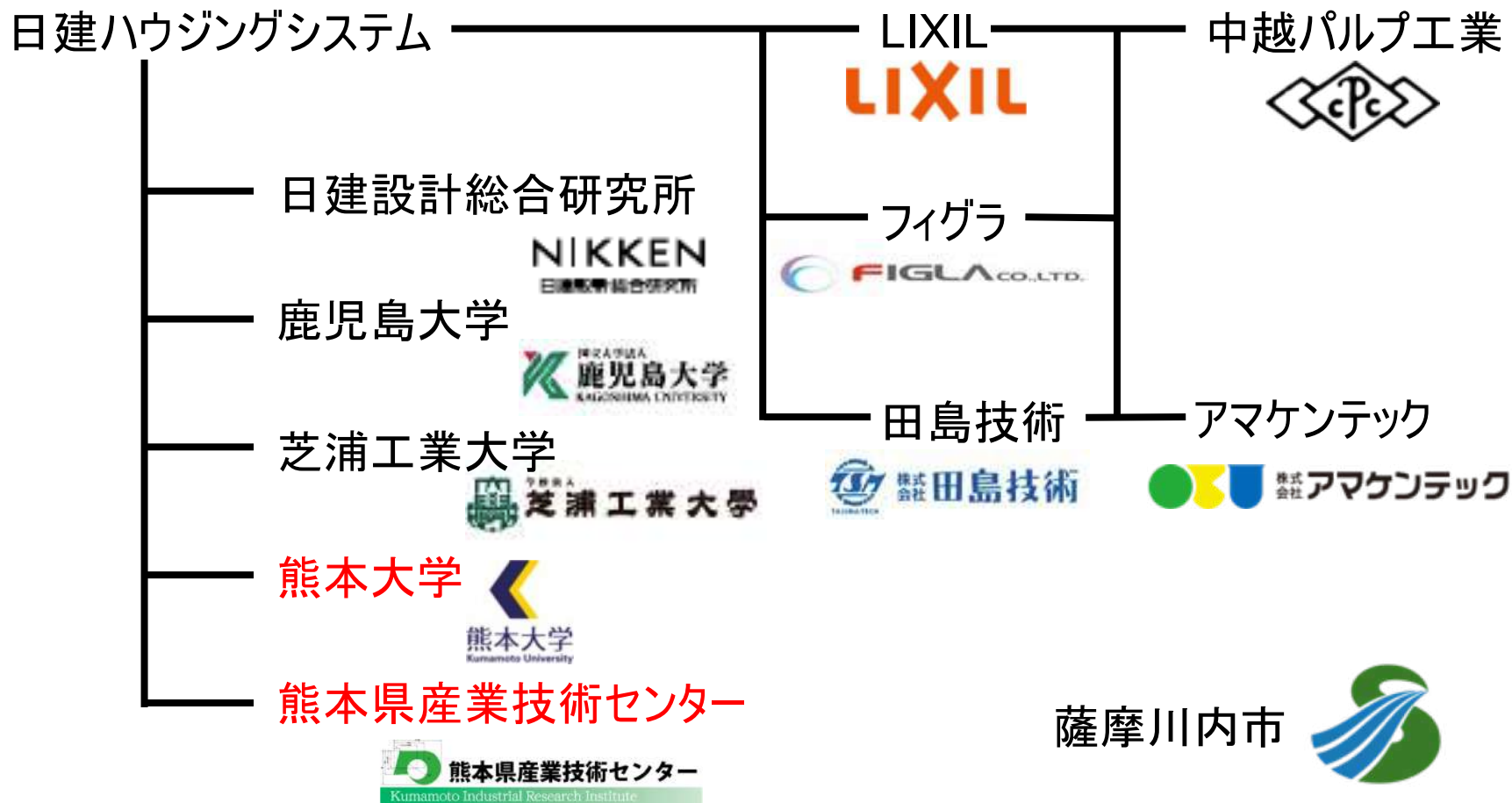
環境省プロジェクト 2017.10～2020.3

セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業

(竹CNFを活用した建材の開発と、既築集合住宅への実装によるCO2削減効果の実証)

セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務 ～2017年10月～2020年3月
課題：竹CNFを活用した建材の開発と、既築集合住宅への実装によるCO2削減効果の実証

環境省プロジェクト



開発内容～ガラス、サッシ樹脂枠、塗料



屋根材、壁材
○断熱・遮熱塗料

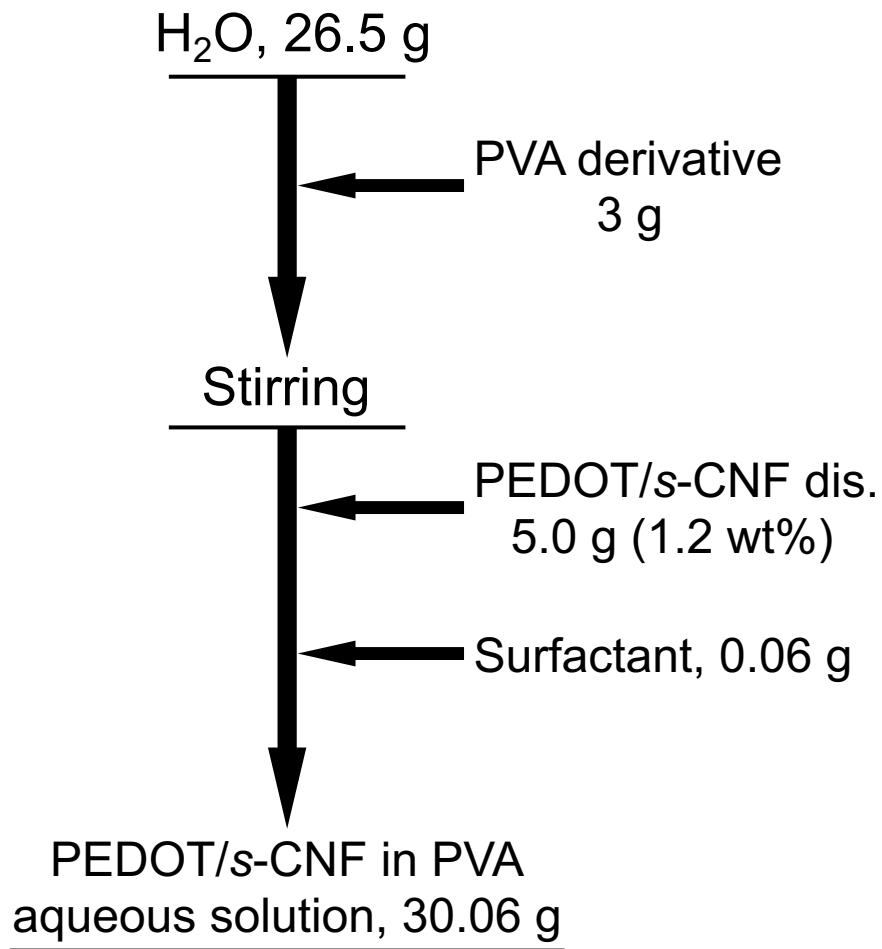


サッシ関連部材

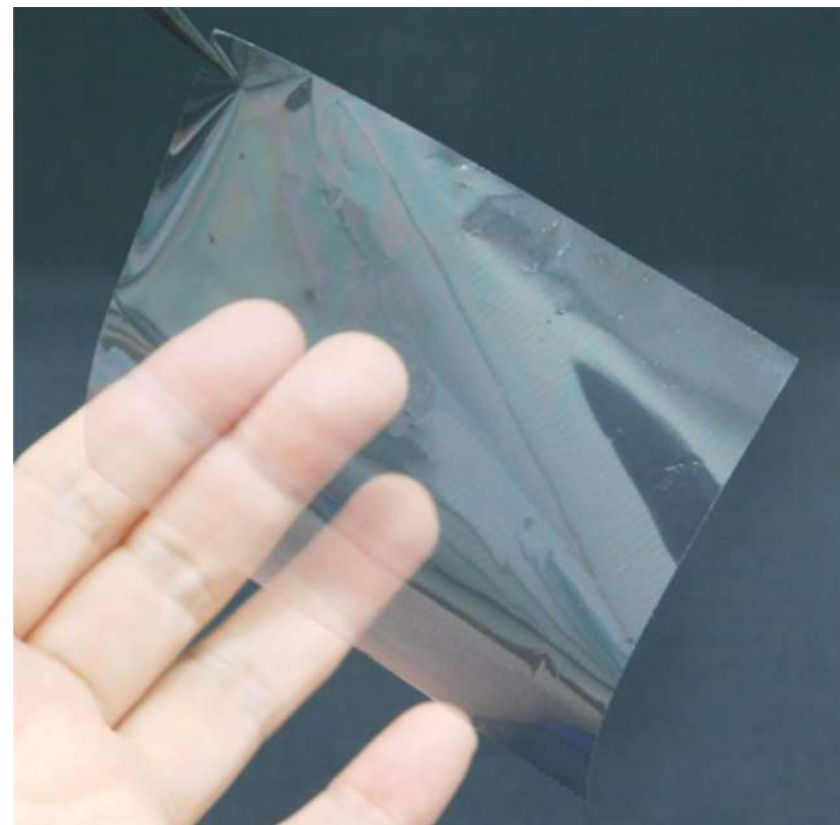
○ガラス → 遮光中間膜にPEDOT/s-CNFが使えるのか？

○樹脂枠

PEDOT/s-CNF-PVA コンポジットフィルムの作製



PEDOT/s-CNF-PVA水溶液の調製



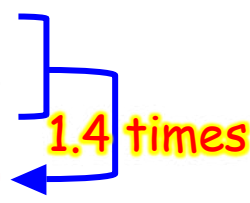
PEDOT/s-CNF-PVAコンポジットフィルム

透明なフィルムが得られる。
(10~40 μm)

PEDOT/s-CNF-PVA コンポジットフィルムの強度

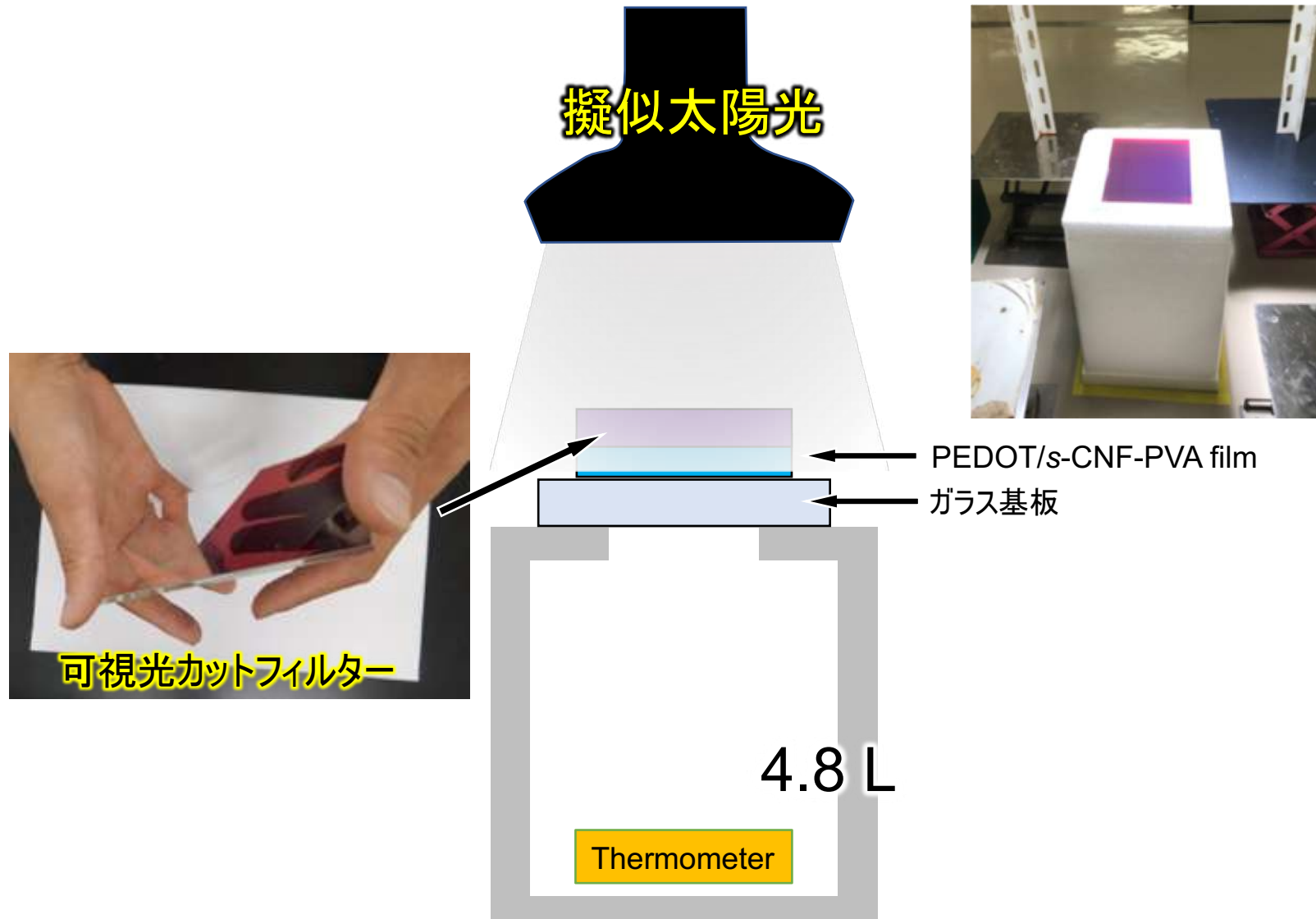
PEDOT/s-CNF-PVAコンポジットフィルムの引張強度

Film	PEDOT Content (wt%)	PVA deriv. Content (wt%)	Thickness (μm)	Tensile strength MPa
PVA derive alone	0	100	40	22.4
PEDOT/PSS-PVA	2.0	98	40	22.7
PEDOT/s-CNF-PVA	2.0	98	40	31.9

A blue bracket connects the tensile strength values of 22.4 MPa (PVA alone) and 31.9 MPa (PEDOT/s-CNF-PVA). A yellow arrow points from the 22.4 value to the 31.9 value, with the text "1.4 times" written in yellow next to it.

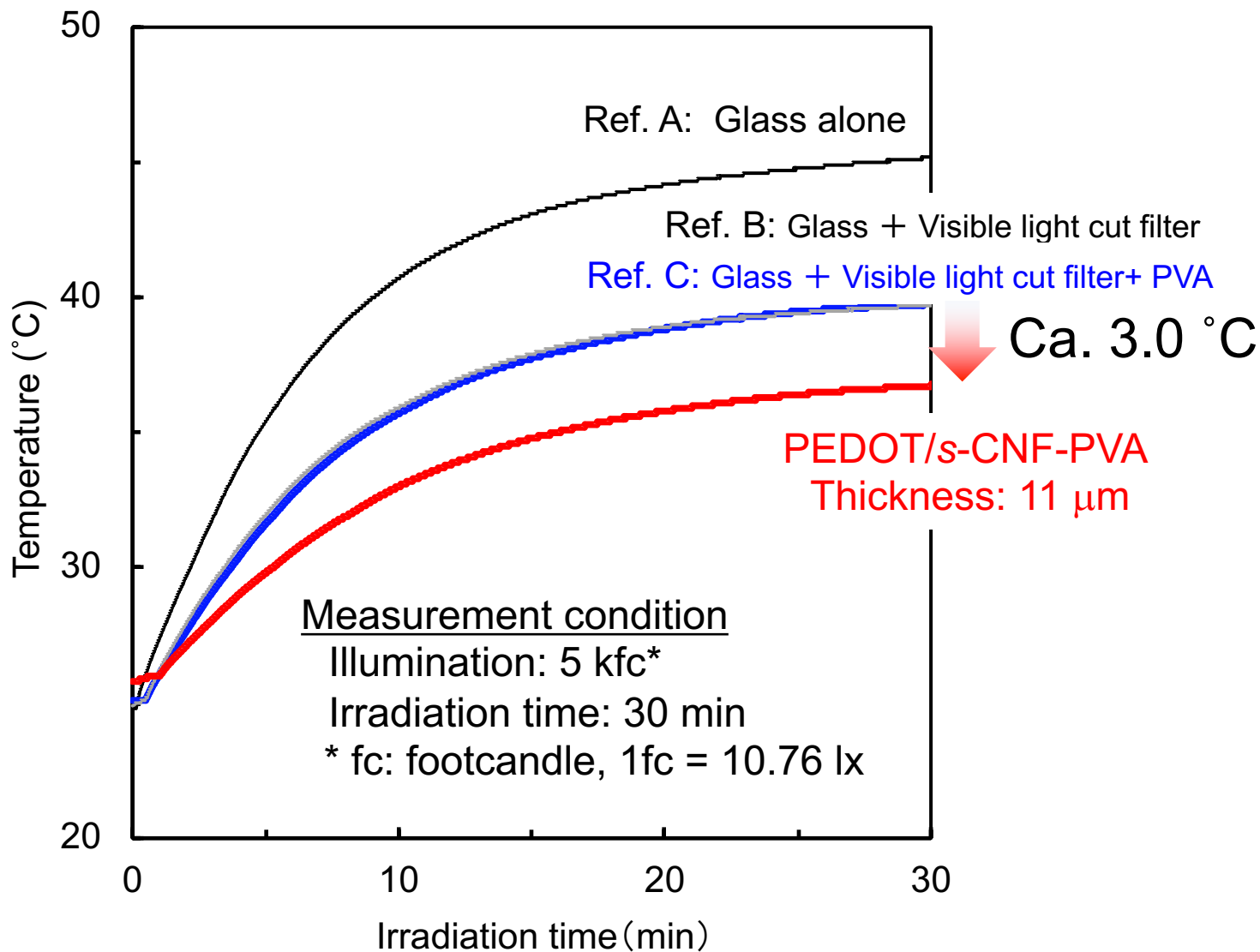
PEDOT/s-CNF-PVAフィルムの引張強度は、PVA単独およびPEDOT/PSS-PVAコンポジットフィルムより、1.4 倍大きい。

PEDOT/s-CNF-PVA コンポジットフィルムの遮光効果-1



擬似太陽光を用いた温度上昇モニタリング装置

PEDOT/s-CNF-PVA コンポジットフィルムの遮光効果-2



擬似太陽光による温度上昇の挙動

PEDOT/s-CNF-PVAの水系塗工液の調製 (実験室)



PEDOT/s-CNF水分散液

塗工液の調製

Materials	Weight	
	(Kg)	(wt%)
PEDOT/s-CNF	0.027	0.2
H ₂ O	12.096	89.6
PVA derivative	1.350	10.0
Surfactant	0.027	0.2



PVA 水溶液



PEDOT/s-CNF-PVA 塗工液

PEDOT/s-CNF-PVAの水系塗工液の実機での調製



100 LのGL製造バッチ

塗工液の大量調製

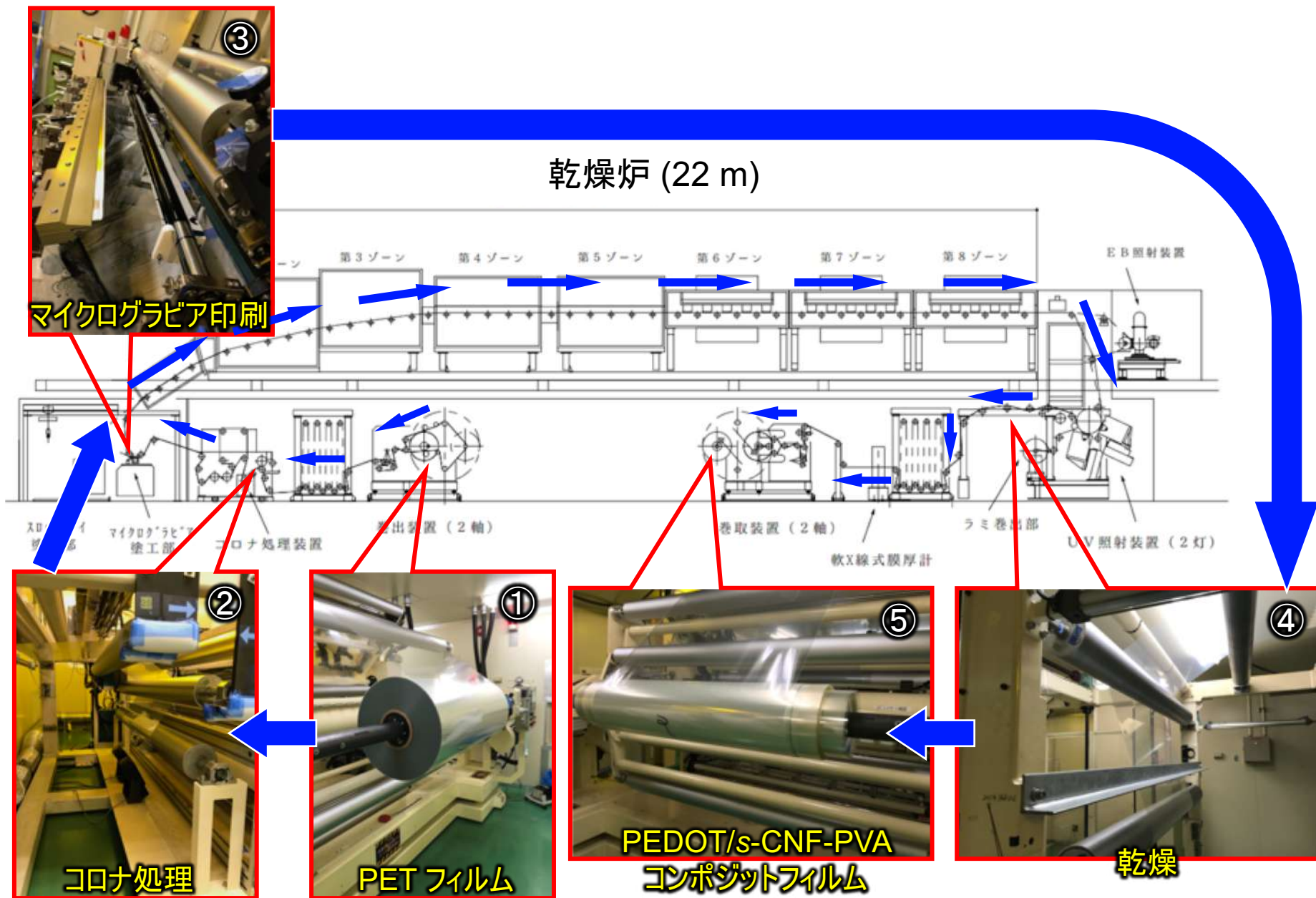
Materials	Weight	
	(Kg)	(wt%)
PEDOT/s-CNF	0.176	0.20
H ₂ O	78.892	89.65
PVA derivative	8.800	10.00
Surfactant-1	0.044	0.05
Surfactant-2	0.088	0.10
Total	88	100



回収

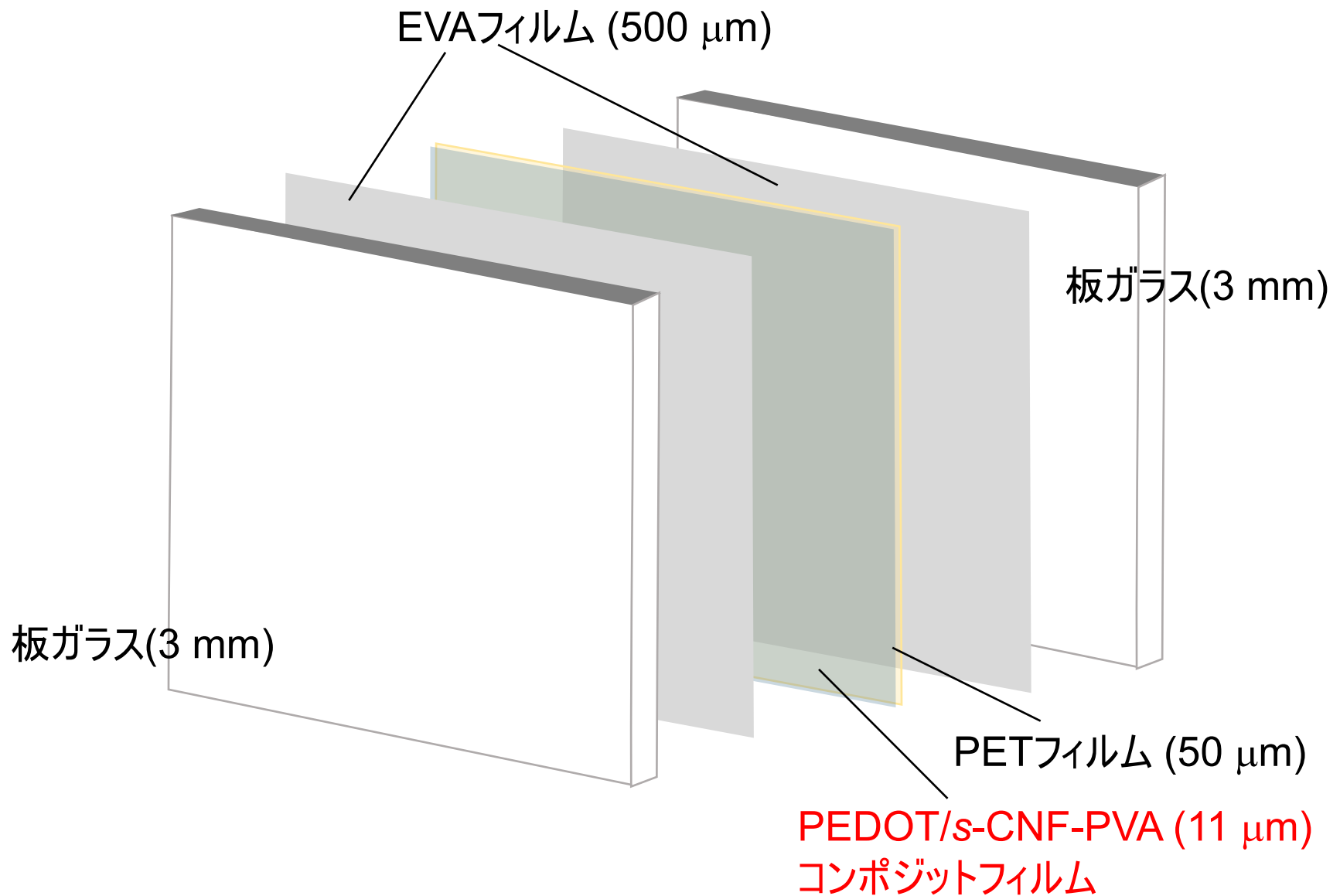


塗工液

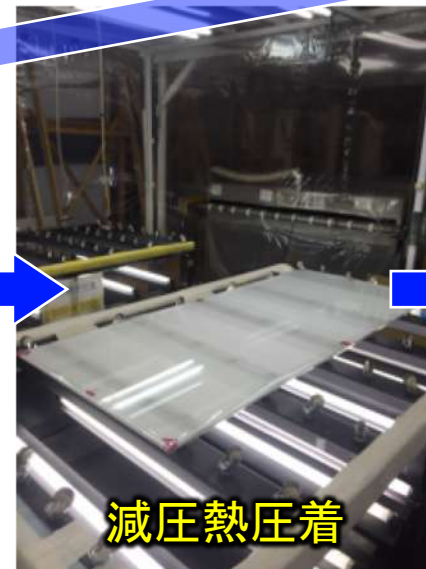
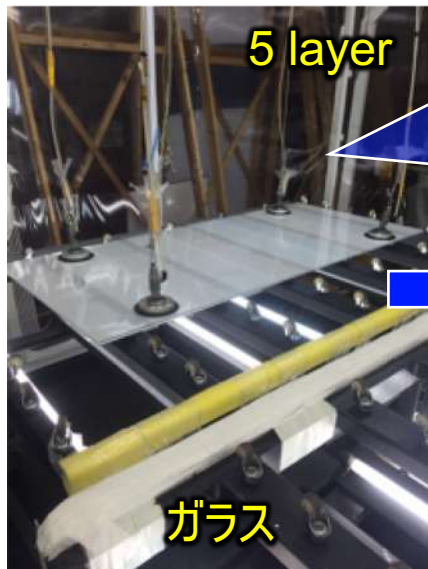
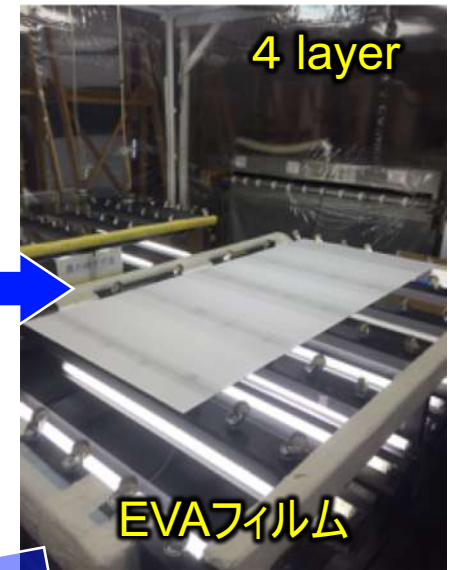
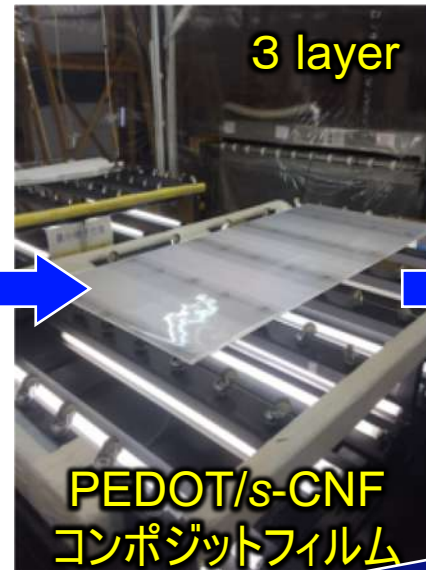


ロールtoロール・グラビア印刷法によるPEDOT/s-CNF-PVA 複合PETフィルム

PEDOT/s-CNF合わせガラスの作製



PEDOT/s-CNFコンポジットフィルムの合わせガラスへの組み込み-1

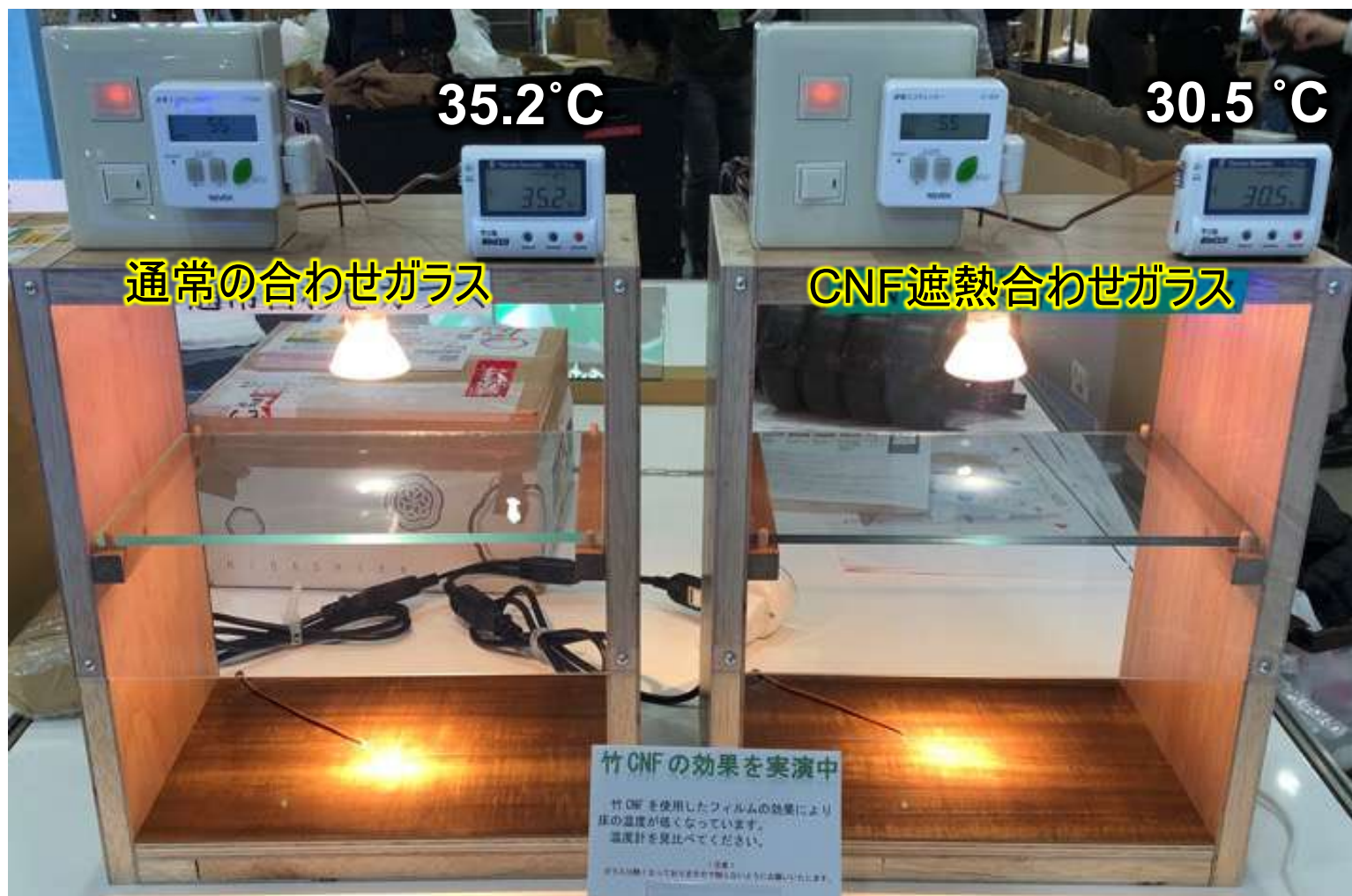


PEDOT/s-CNFコンポジットフィルムの合わせガラスへの組み込み-2



PEDOT/s-CNF-PVAコンポジットフィルムを用いた合わせガラス

PEDOT/s-CNFコンポジットフィルムの合わせガラスへの組み込み-3



導電性CNFからなる遮光中間膜を用いた
合わせガラスの温度上昇低減効果

エコプロ2019でも展示

※CNF遮熱合わせガラスの方が4.7°C低い

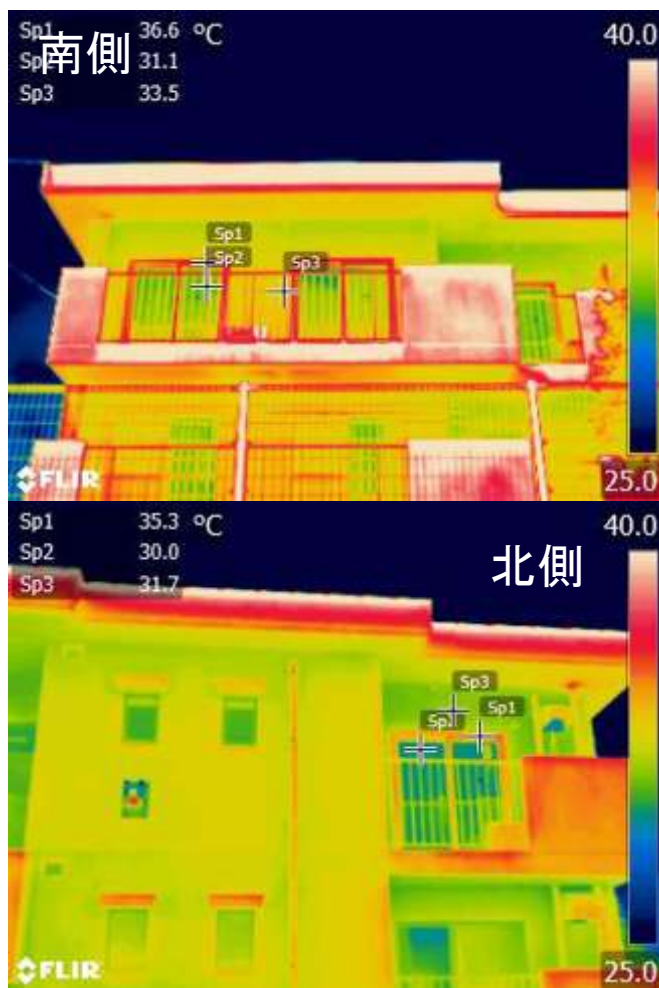
遮光中間膜として、サッシへ。省エネ効果の実証試験-1



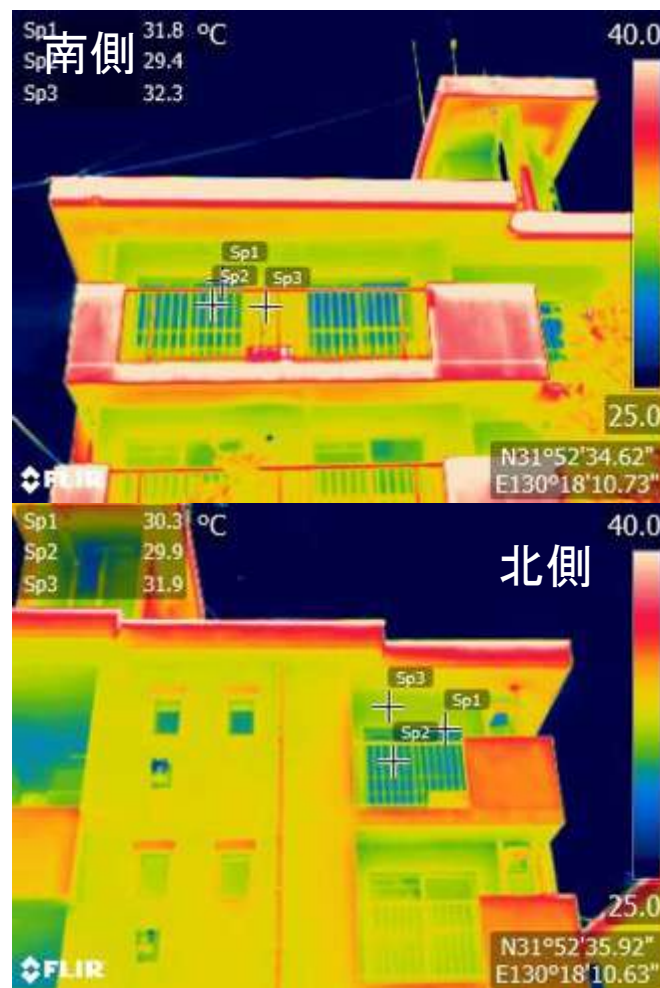
遮光中間膜として、サッシへ。省エネ効果の実証試験-2



遮光中間膜として、サッシへ。省エネ効果の実証試験-3



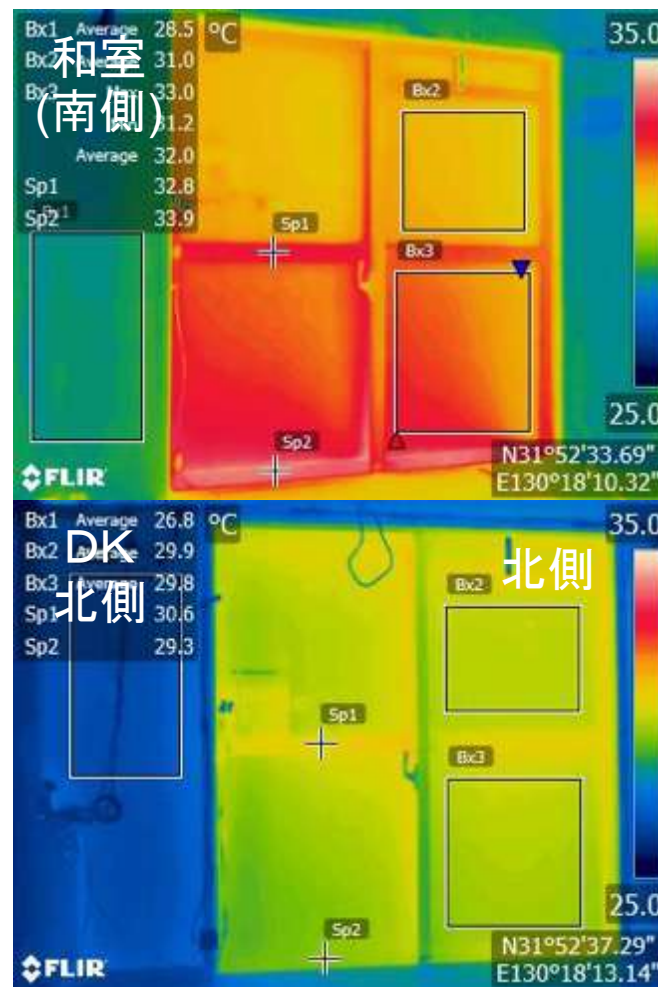
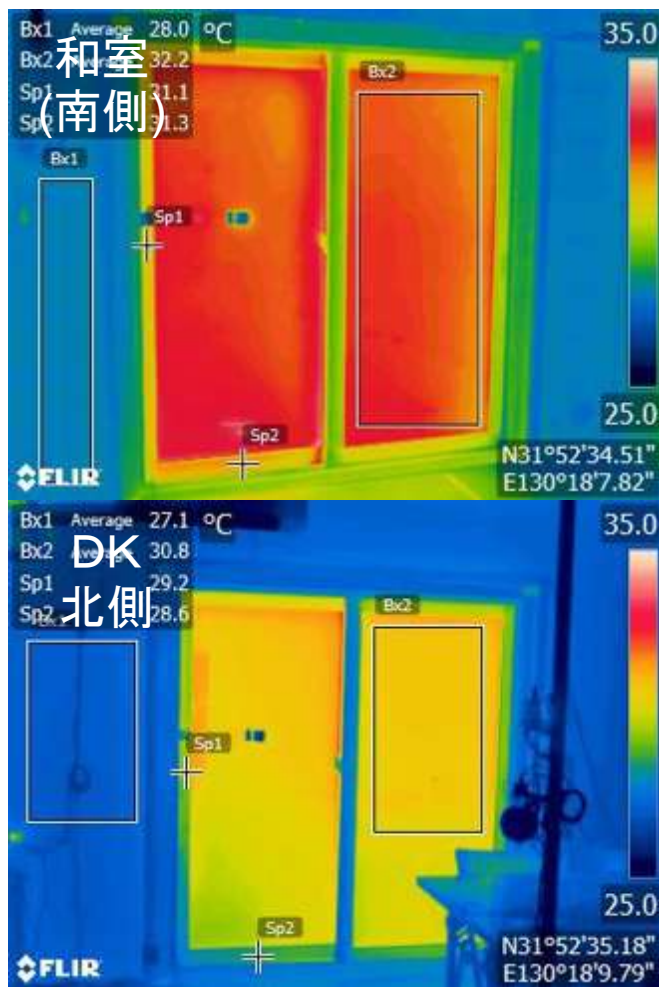
CNF建材設置住戸(1号棟)



比較住戸(2号棟)

2019年8月29日 モニタリング集合住宅の外側表面温度

遮光中間膜として、サッシへ。省エネ効果の実証試験-4



CNF建材設置住戸 (1号棟)

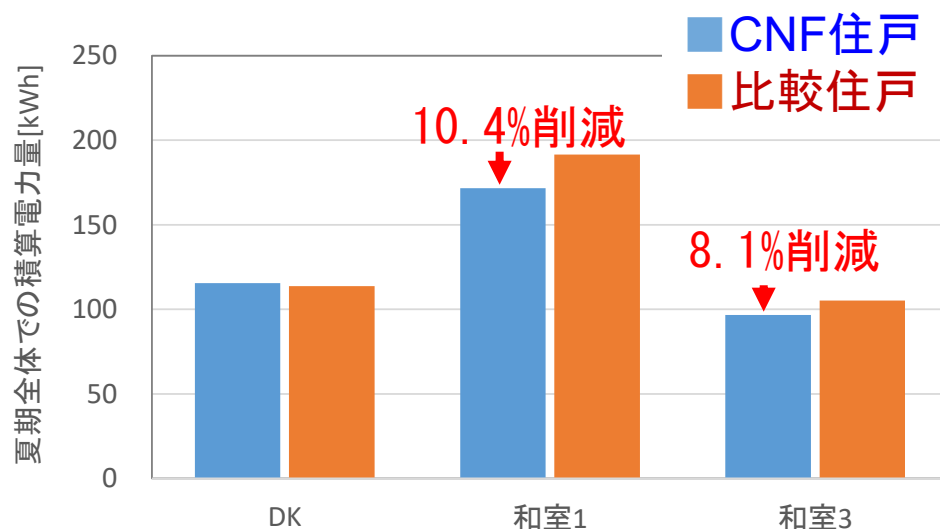
比較住戸(2号棟)

2019年8月29日 モニタリング集合住宅の外側表面温度

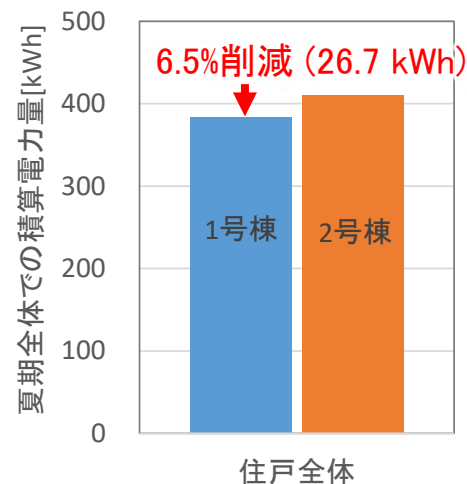
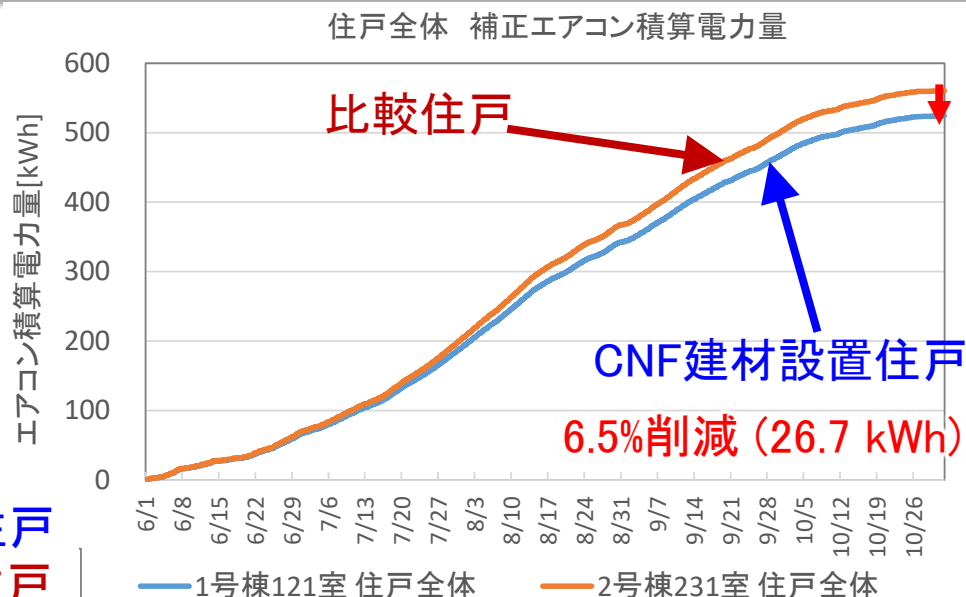
CNF建材設置住戸の方が表面温度が高い。

エアコン積算消費電力の削減(6～10月)

✓ 6～10月の住戸全体のエアコンの積算電力量は比較棟に比べ、CNF建材設置住戸は
6.5% (26.7 kWh)削減



補正值		DK	和室1	和室3	住戸全体
夏期全体(6～10月)で積算電力量[kWh]	1号棟	115.5	171.6	96.6	524.3
	2号棟	113.7	191.6	105.2	560.3
夏期全体での削減量[kWh]		-1.9	20.0	8.6	36.1
削減率		-1.6%	10.4%	8.1%	6.4%



日建設計総合研究所
近藤武士様からのデータ

Conclusion-1

CNFの硫酸化

1. クロロスルホン酸により、CNFを硫酸化。
2. 硫酸基の導入は反応時間によってDS値1.7まで制御。
結晶性の低下が起こる。

ζ -CNFをドーパントとしたPEDOTの導電性

1. CNFの結晶構造により導電性が変化する。最適な結晶性。
ナノクリスタル状 > ナノファイバー状 > アモルファス
2. ラマンスペクトルより、ベンゾイド構造からキノイド構造
3. 基本的なPEDOT/PSSよりも導電性は50倍と高くなった。

Conclusion-2

PEDOT/*s*-CNF薄膜の高導電化：重合条件の最適化

1. *s*-CNFに対するEDOTモノマーの配合比

PEDOT/*s*-CNF薄膜の導電性は*s*-CNF:EDOTの配合比
4:1(mol/mol)で最も高くなった。

2. レドックス開始剤の濃度

PEDOT/*s*-CNF薄膜の導電性はEDOT モノマーに対して、開始剤の濃度23 mol%で最も高くなった。

3. 重合時のpH条件

PEDOT/*s*-CNF薄膜の導電性は重合時のpHが低い方が高い。
結果的にpH0.89で10.10 S/cmを示した。

Ref. 基本的な無添加のPEDOT/PSS: 0.015 S/cm.

Conclusion-3

中間膜としての性能と遮光効果

1. PEDOT/*s*-CNF-PVAコンポジットフィルムの引張強度は、PVA単独フィルムあるいはPEDOT/PSS-PVAコンポジットフィルムより、**1.4 倍大きい**。これは***s*-CNFの補強効果**に起因する。
2. PEDOT/*s*-CNF の導電性が高いほど、**IRおよびNIR領域の光(800-2000 nm)の吸収が大きくなった**。
3. PEDOT/*s*-CNF-PVAコンポジットフィルムはPVA単独フィルムに比較して、**3℃の温度上昇抑制効果。温度低減化率: 25.5 %**
4. **ロール to ロールのグラビア印刷法**により、**PEDOT/*s*-CNF-PVA複合PETフィルム**を作製することができた。
5. PEDOT/*s*-CNF-PVA複合PETフィルムを**合わせガラス**に組み込むことができた。
6. CNF合わせガラスを**サッシに配設**、省エネ効果を**実証**。**6.5 %削減(6-10月)**

謝辞

遮光ガラスへの応用の部分は、環境省『セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務（竹CNFを活用した建材の開発と、既築集合住宅への実装によるCO2削減効果の実証）』のプロジェクトの一環として実施されたものである。

同事業の代表機関、日建ハウジングシステムの古山明義氏に感謝いたします。
12機関におよぶ本プロジェクトのメンバー、熊本大学、(株)アマケンテック、日建設計総合研究所、フィグラ(株)、中越パルプ(株)、(株)LIXIL、鹿児島大学、(株)田島技術、芝浦工大、薩摩川内市、富士通総研(株)の方々に深謝いたします。

合わせガラスの作製に関しては、フィグラ(株)の武村典美氏、PETへの成膜に関しては(株)ラボの岩永収一氏に対して、ここに謝意を表します。

また塗工液の大量製造に関しては、熊本県産業技術振興協会 材料・地域資源専門部会会長、KJケミカルズ(株)の増田英樹様に感謝いたします。

実証試験のための市営住宅への設置に関して、薩摩川内市に謝意を表します。