

# 圧電性 PVDF フィルム作成時の焼鈍条件が出力電圧に及ぼす影響

Influence of annealing conditions at the time of making piezoelectric PVDF film on output voltage

精密工学専攻 39号 馬場 友樹  
Baba Tomoki

## 1. 緒言

エネルギーハーベスティング (Energy harvesting, Energy scavenging または Ambient power と呼ばれる) とは、光や熱、振動、電波、風力、塩分勾配などのエネルギーを使用可能な電気エネルギーに変換して、多くの場合バッテリーに大きく依存するポータブル電気デバイスに電力を供給することである。エネルギーハーベストのために利用可能なエネルギー源には、電磁放射、熱エネルギー、および機械的エネルギーが含まれる。エネルギー源を使用可能な電気エネルギーに変換するために使用される技術には、光起電 (PV)、熱電、圧電、および電磁気が含まれる。環境発電技術とも呼ばれる。

本研究は応力やひずみから解析ができる圧電素子に注目した。圧電素子とは、ある特定の方向から結晶に向けて力を加えることで、電気分極が誘起され正負の電荷が発生する圧電効果を利用した素子である。圧電素子を電源として使用するメリットは、電池などとは異なり交換不要で、壊れなければ半永久的な電圧を出力し続けられるという点である。圧電材料としては、焦電性が優れているチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が多く用いられてきたが、PZTは鉛を含有することから環境負荷が高く、塑性体であるため非常に延性が低いという問題がある。そこで、PVDFやP(VDF/TrFE)等の高分子圧電材料が注目された。圧電材料として環境負荷が低く、また柔軟性、加工性、機械的特性、化学的特性に優れているため、従来ではできなかった箇所での発電が可能になる<sup>(1)</sup>。しかし、現状PZTと比べると出力電圧が小さく、より発電の良い高分子圧電体の開発が求められている。

高分子圧電素子を作成する際に既製品はTダイ法と呼ばれる射出成型で作成されている。この射出成型機は非常に大きく高額であるため、Tダイ法を用いずに他の方法で高分子フィルムを作成する必要がある。本研究ではキャスト法による溶媒キャスト法でPVDFフィルムを作成する。溶媒キャスト法でPVDFフィルムを作成する場合、PVDFの溶媒としてアセトンを用いることがあるが、アセトンを溶媒にした場合作成したフィルムは圧電性を持たないII型の分子構造になりやすいことが分かっている<sup>(2)~(3)</sup>。圧電性を持たないII型の構造のフィルムに焼鈍、引っ張り、分極の処理を行うことで圧電性をもつI型の構造にすることができる<sup>(4)~(6)</sup>。しかし、その際の焼鈍温度や時間、引っ張りの荷重や分極の時間などがPVDFフィルムの出力電圧に及ぼす影響はまだ詳細な調査はされていない。そこで本研究では焼鈍の際の条件に着目し、焼鈍時の条件がPVDFフィルムの出力電圧に及ぼす影響を衝撃試験によって評価する。

## 2. 基礎理論

### 2.1. 圧電素子

圧電体に加えられたひずみにより電気分極が発生し、正負の電荷が発生することを正電圧効果という。逆に、電界を印加すると圧電体自体が変形することを逆圧電効果という。これらの効果を生じる素子が圧電素子である。圧電体では、応力及びひずみ(機械的パラメータ)と電界および電気変位(電気的パラメータ)とが圧電効果を介して互いに結び合っている。

### 2.2. ポリフッ化ビニリデン

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は  $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$  の繰り返しからなる高分子で、モノマーあたり分子鎖に垂直方向に  $7 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  (約2Debye) の永久双極子モーメントを持つ。分子鎖がトランスコンホメーションを取り擬六方晶に平行パッキングした $\beta$ 結晶では、双極子は全て同一方向を向き大きな自発分極を形成する。結晶中で、この分子鎖が軸周りに180°回転することにより強誘電的分極反転が起きる。誘拐結晶かによって得られるPVDFは図にその誘電スペクトルを示した無極性の $\alpha$ 型結晶になる。 $\beta$ 型結晶は、 $\alpha$ 型フィルムを一軸延伸したり、極めて高い電界でポーリングしたりすることにより得られる。また直接 $\beta$ 結晶を得るには、三フッ化エチレン (TrFE) あるいは四フッ化エチレン (TeFE) との共重合体を作る方法がある。得られる共重合体はランダム共重合体で、VDF分率が50~80mol%のVDF/TrFE共重合体は、結晶化度が高く、PVDFでは観測されないキュリー点を示すことから、多くの研究の対象となっている。溶媒から結晶化した資料はIII型 ( $\text{T}_3\text{G}$  コンホメーション) を示す。このように簡単に結晶転移を起こすのは、それぞれのコンホメーションのポテンシャルエネルギーが  $400 \text{ cal mol}^{-1}$  と、室温における熱エネルギー  $RT = 600 \text{ cal mol}^{-1}$  と比較しても小さいことによるためと考えられている。

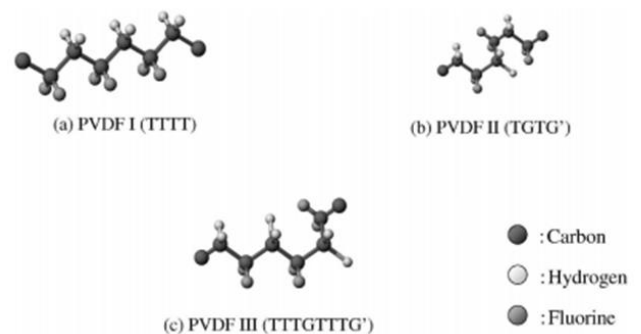


Fig.1 Crystal structure of PVDF

### 2.3. 熱処理と結晶形態の変化

金属材料における熱処理の重要性は、容体化処理、焼入れ、焼きなまし、焼戻しや、焼き鳴らしといった加熱・冷却の多様な組み合わせによって、材料の組成の均一化、加工履歴の消去、残留歪の除去、硬度、強度、伸び、人生の工場調整などを行い、性質を安定化し、指定の機械的・力学的性質を付与することにある。

一方、高分子材料の熱処理は、基本的に金属の焼きなましに似て、繊維、フィルムなどの延伸工程で生じた歪みの除去や、未結晶化部分の再結晶化などを行うことで結晶組織全体を安定化させ、材料の機械的性質を向上させ得る。このほか、不織布を作る時の溶融接着などがあるが、金属材料の場合ほどの重要性はない。Fig.2 はゆっくりと加熱、冷却した時の結晶性高分子の熱分析曲線の模式である。加熱によって結晶内の折りたたまれていた分子鎖は次第に解きほぐされ、熔融して絡み合い状態になる。冷却すると、分子鎖は再びに折り畳まれ、三次元結晶として固化する。この際の結晶化による熱挙動はDSC 曲線 上で発熱ピークとなって現れる。

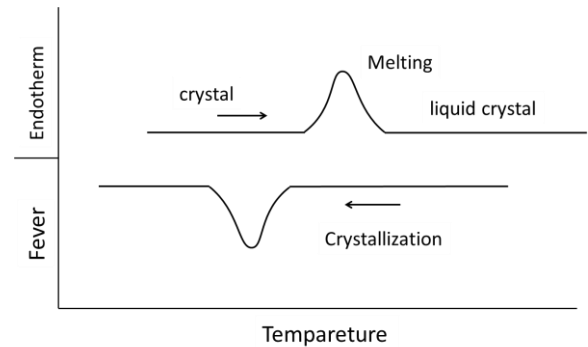


Fig.2. General thermal behavior of crystalline polymers

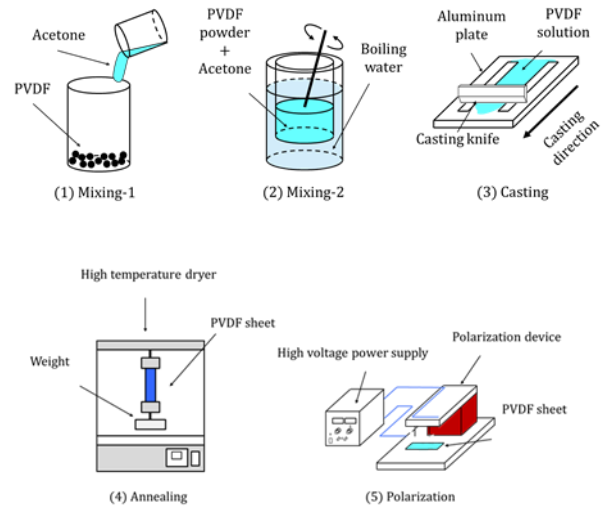


Fig.3 Procedure for making PVDF film

### 3. PVDF フィルムの作成方法

本研究では溶媒キャスト法を参考にした PVDF 圧電素子の作成法を用いる。作成手順は Fig.3 のような手順で行う。(1)PVDF (KF ポリマー #1000 クレハ) をアセトンに 16mass% で混合し質量が 12g になるように秤量し混ぜる。(2)約 60°C の熱湯で溶液を湯煎し攪拌する。(3)湯煎した PVDF 溶液をアルミ板に流し込み、フィルムの厚さが 0.06mm になるように調節したキャストニングナイフで溶液を均す。(4)送風恒温乾燥機(ヤマト科学(株), DKN601)で焼鈍を行う。(5)フィルムと針の間隔を 250mm 空け、コロナ分極を 12kV で 30 分間行う。分極処理後は結晶を安定化させるために 2 日間放置する。この 5 つの過程でフィルムを作成する。

### 4. 実験装置

作成した PVDF フィルムを評価するためには一定の荷重を加える必要がある。そこで本研究では衝撃荷重を与える装置を用い、それによって PVDF フィルムの出力電圧を評価する。Fig.4 は作成した衝撃試験機の概形である。衝撃体として 1000 g のアルミニウム丸棒 (φ30mm × 300mm) をロボットアームにて把持し一定の高さから落下させる。圧電フィルムを銅板の上に載せ、上面中央に、25mm × 60mm の銅テープを貼り付け、さらに中央に穴が空いた銅板を載せ固定する。アルミ棒を銅テープを貼り付けた圧電フィルムに落下させることにより、衝撃力を加える。そして、銅電極間の電圧の時間変化をオシロスコープより測定する。装置には 1MΩ の抵抗が繋いであり、オシロスコープの内部抵抗は 1MΩ の直流抵抗である。

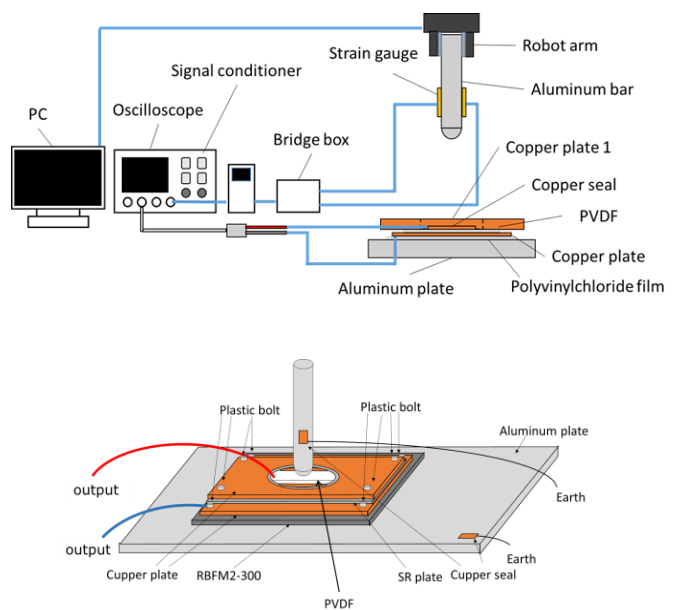


Fig.4 Experimental apparatus outline

## 5. 実験

### 5.1. 実験条件

本実験ではフィルム作成時の焼鈍時の温度の差が出力電圧に及ぼす影響を調べた。焼鈍温度を  $T_1=80^\circ\text{C}$ ,  $T_2=90^\circ\text{C}$ ,  $T_3=100^\circ\text{C}$ ,  $T_4=110^\circ\text{C}$ ,  $T_5=120^\circ\text{C}$ ,  $T_6=130^\circ\text{C}$ ,  $T_7=140^\circ\text{C}$  の7つのパターンの温度で焼鈍を行う。焼鈍時に約 800g の荷重をフィルムに吊り下げ、焼鈍時間は 0.5 時間で規定温度まで上昇させ、2 時間その温度を維持する。その後、3 時間かけて  $30^\circ\text{C}$  まで下げる。以上の条件で  $100\text{mm}\times 30\text{mm}\times 0.06\text{mm}$  の PVDF フィルムをそれぞれの温度で 5 枚ずつ作成し、衝撃試験を行い衝撃体を 10 回落下させ 10 回の平均をとり、出力電圧を評価した。

### 5.2. 実験結果と考察

Fig. 5 に PVDF フィルムの出力電圧の時間変化を示す。図の左側には 3 枚フィルムの結果、右側には 2 枚のフィルムの結果である。Fig. 6 は Fig. 5 の  $80^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$  の中から最大電圧を示したフィルムを比較した図である。最大電圧で比較した時、 $80^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$  において温度の上昇に伴い最大電圧も上昇していることが分かる。しかし、 $140^\circ\text{C}$  の出力電圧は  $130^\circ\text{C}$  のものより低くなっている。原因としては今回使用した KF ポリマー #1100 の結晶化温度が考えられる。高分子は金属のように安定した素材ではなく、結晶化部と非結晶化部とが混在している。KF ポリマー #1100 の結晶化温度は  $140^\circ\text{C}$  であるため  $140^\circ\text{C}$  まで結晶度は温度上昇と共に上昇していき、フィルム中の非結晶部分が結晶に変化していく。結晶度が上昇する過程で圧電性をもつ I 型の結晶が生成され、最大電圧が上昇したと考えられる。もしくは温度上昇によって圧電性を持たない II 型やその他の結晶が生成されたが、その後の分極により II 型から I 型に変換し、結果的にフィルム中の I 型の結晶の含有量が上昇したと考えられる。一方で、 $140^\circ\text{C}$  で焼鈍した PVDF フィルムは結晶化温度を超えているため、フィルム中で結晶が溶融し減少する。そのため最大電圧が減少したと思われる。本実験では最大電圧にはそれぞれの温度帯で類似した値をとったが、立ち上がりの時間や波形の形状に多少のバラつきが見られる。本実験ではフィルム作成にキャスト法を用いているがキャストした PVDF フィルムは乾燥の状態によって結晶構造が変化してしまう。本研究ではフィルム作成時の湯煎の時間や室温や湿度などのパラメータを統一できなかったため、出力電圧の波形に多少のバラつきがでたと思われる。また、それぞれのフィルムの発生電圧の立ち上がりの時間は  $0.0001$  秒から、 $100^\circ\text{C}$  (b) のように  $0.001$  秒の差があるものもある。先述したフィルム作成時の条件の多少の差によって時間応答に差がでたことも考えられるが、出力電圧の立ち上がりに関しては、本実験のオシロスコープのトリガを衝撃体に接着したひずみゲージで行われているため、室温の変化によってひずみゲージ値が変化してしまい電圧の立ち上がりにも多少の差が発生したことも原因である。Fig. 7 は焼鈍温度に対して最大電圧との関係を示す図である。PVDF の DSC の曲線のように

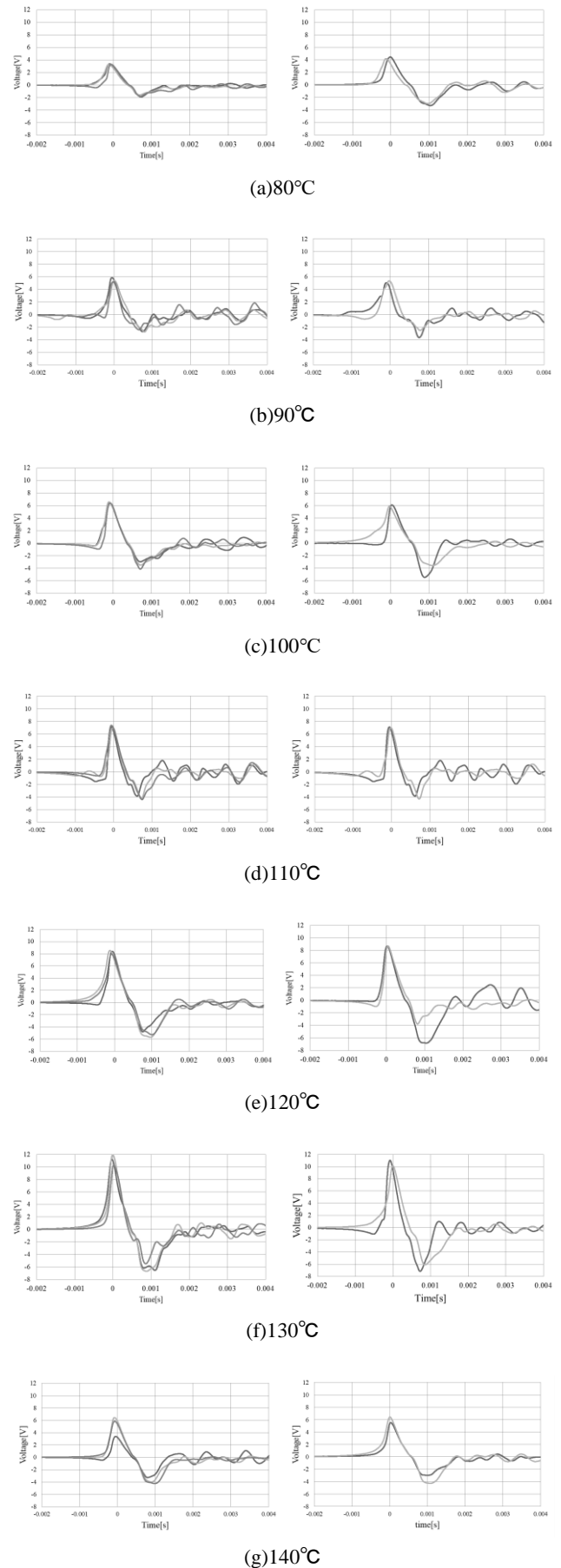


Fig.5 Time dependence of output voltage

130°Cをピークに温度を上昇させるほど最大電圧が上がっていき、140°Cで減少したことが分かる。本来 PVDF は圧電性を示さない安定構造のⅡ型を取りやすいが、焼鈍により非結晶部の結晶化を行った場合、圧電性を有するⅠ型の構造が結晶化することが分かった。Fig. 8 は Fig. 5 の出力電圧と時間変化から電力量を算出し、焼鈍温度との関係を示した図である。フィルム単体で評価すると焼鈍温度が高いフィルムよりも電力量が高い場合もある。最小電圧の値やフィルムの出力波形、立ち上がりの時間に差があるため最大電圧の高さが電力量の高さにつながる訳ではない。しかし、平均値で評価すると Fig. 7 のように 130°Cまで電力量が上昇し、140°Cで低下していることが分かる。このことから本実験で PVDF フィルムの作成方法ならば 130°Cで焼鈍したものがより出力電力量多くなることが分かった。

## 6 結言

本研究では PVDF フィルムの作成時の焼鈍温度に着目し、焼鈍温度が出力電圧に及ぼす影響を調査した。本研究のフィルムの作成条件であれば 130°Cまでは温度の上昇によって出力電圧も上昇していったが、140°Cでは逆に出力電圧は低下したため、130°C~140°Cの間の温度で焼鈍することでより高い出力電圧を示す PVDF フィルムを作成できることが分かった。電力量に関しても焼鈍温度が高い方が平均的に高い値を示すことができることも分かった。しかし、フィルムの出力電圧に影響を与えるような作成条件は焼鈍時間や、焼鈍時の荷重、PVDF を溶かす溶媒の種類や濃度、分極の条件など多岐に渡る。PVDF フィルムを発電に使うにはより高い出力電力量をもつものが必要になるため、今後はその他の条件についても検証し、より高い出力電力量の PVDF フィルムの作成を目指す。

## 参考文献

- 1) 陸田秀実, 田中義和, 柔軟発電素材を用いた海洋エネルギーのハーベスティング技術, 日本 AEM 学会誌 Vol.22, No.3(2014)
- 2) 大城浩徳, 佐藤翼, 山本雅史, 河野昭彦, 堀邊英夫, 増永啓康, 團野哲也, 松本英俊, 谷岡明彦, ポリフッ化ビニリデンの溶媒キャスト法による結晶構造の制御, 高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 67, No. 11, 2010, pp. 632-639.
- 3) 佐々木保飛, 大城浩徳, 高橋聖司, 河野昭彦, 西山聖, 會澤康治, 堀邊英夫, 溶媒キャスト法により単一溶媒から作製した PVDF の結晶構造と物性との相関, 高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 70, No. 9, 2013, pp. 489-495.
- 4) 古川猛夫, 五宝友哉, 伊達宗宏, 高松俊昭, 深田栄一, コロナ分極したフッ化ビニリデンの圧電性, 高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 39, No. 10, 1979, pp.685-688.
- 5) Suresha K Mahadeval, John Berring, Konrad Walus and Boris Stoeber, Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride) thin films using

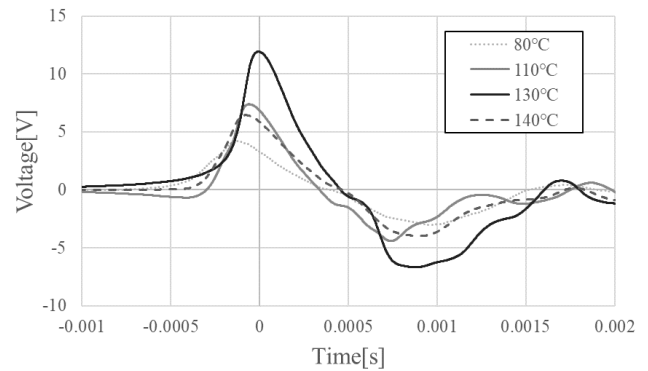


Fig.6 Comparison of time dependence of output voltage at each temperature

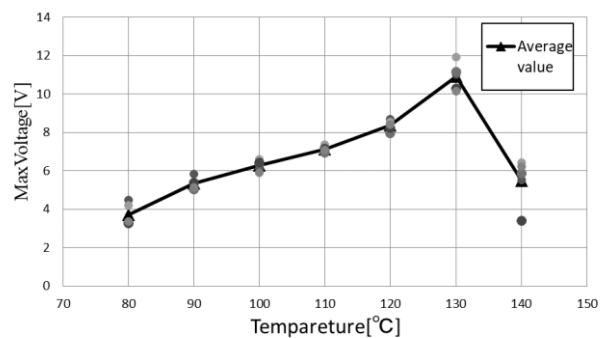


Fig.7 Relationship between maximum voltage and annealing temperature

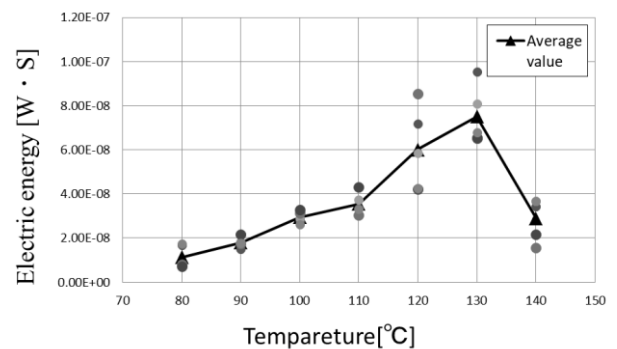


Fig.8 Relation between electric energy and annealing temperature

corona poling IOP Science, UK and the USA, 2013.

- 6) 林恵, ウェットプロセスを用いて作成した圧電高分子膜の評価, 第 60 回応用物理学会学術講演会, Vol. 18, pp. 89-90. 子機能材料シリーズ, 共立出版株式会社, 日本, 1992, pp.1-12,