

# 圧電性 PVDF フィルムの作成条件が出力電圧に及ぼす影響

## Influence of piezoelectric PVDF film create conditions on output voltage

精密工学専攻 58号 山口 裕大

Masahiro Yamaguchi

### 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ている。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電圧を出力し続けられるという点である。圧電料としては、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、発電効率のより高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<sup>(4)</sup>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ナイフ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>。また、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ことが分かっている。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一軸延伸と分極条件に着目し、PVDF フィルムの作成条件が出力電圧に及ぼす影響を、正弦波加重を入力する装置を作成して評価する。

### 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位分極が発生し、正負の電荷が発生することを正圧電効果という、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 (電氣的パラメータ) 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 2 Debye) 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並行パッキングした  $\beta$  決勝では、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  $180^\circ$  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  $400 \text{cal/モノマー単位}$  と、室温における熱エネルギー  $RT = 600 [\text{cal/mol}]$  と比較しても小さいことに由来するためと考えられている。

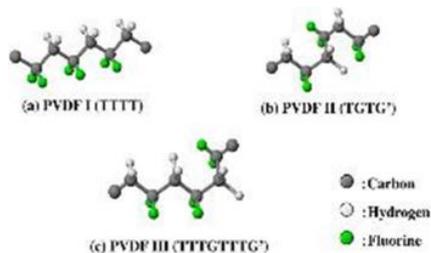


Fig. 1 Crystal structure of PVDF

### 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、焼き鳴らしと言った加熱・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、溶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(a) 上で発熱ピークとなって現れ、熱膨張曲線(b) では非容積減少(すなわち比重の増大)となって現れる。

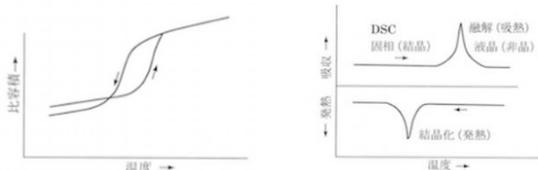


Fig.2 General thermal behavior of crystalline polymers

## 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 30 分間放置する。この 5 つの過程でフィルムを作成する。

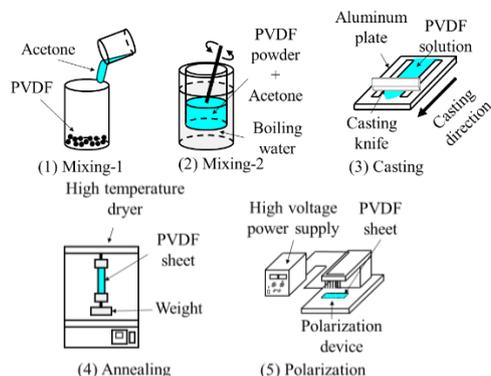


Fig. 3 Procedure for making PVDF film

## 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。そこで本研究では正弦波荷重を与える装置を作成し、それによって PVDF フィルムの出力電圧を評価する。Fig.4 は作成した正弦波荷重試験機の概形を示す。まず、多機能信号発生器で信号を発生し、増幅器で信号を増幅したものを加振機に入力する。加振機から出力された振動はアルミ板(φ10mm×10mm)とステンレス製治具に挟まれた PVDF フィルムに入力される。同時に、出力された振動はロードセルで測定する。PVDF フィルムには銅テープを貼り付けることで電極とし、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。

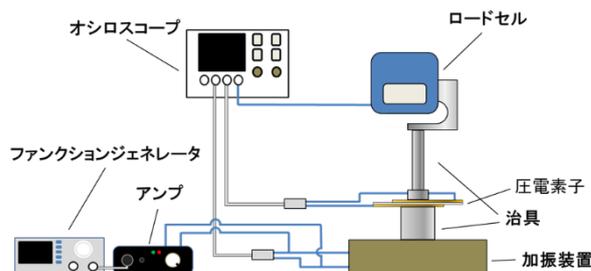


Fig. 4 Experimental apparatus outline

## 5. 焼鈍時の引張荷重の影響

### 5.1. 実験条件

本実験では焼鈍時の引張荷重が PVDF フィルムの出力電圧に及ぼす影響について調べる。試験片にぶら下げる錘の質量を  $W_1=0$  [g],  $W_2=100$  [g],  $W_3=200$  [g],  $W_4=300$  [g],  $W_5=400$  [g],  $W_6=500$  [g],  $W_7=600$  [g],  $W_8=700$  [g],  $W_9=800$  [g],  $W_{10}=900$  [g],  $W_{11}=1000$  [g] の 11 種類で変化させ焼鈍する。それぞれ質量に対する 4 枚ずつ試験片を作成する。

## 5.2. 実験結果と考察

それぞれの錘ごとに、測定した入力荷重  $P_{in}$  と出力電圧  $V_{out}$  の結果を Fig.5 に表す。それぞれの図について、上段は  $P_{in}$  または  $V_{out}$  と時間の関係、中段は  $P_{in}$  または  $V_{out}$  をフーリエ解析したものと周波数の関係、下段は  $P_{in}$  または  $V_{out}$  のデータを 200 個ごとに平均をとり時間との関係を表したものである。また Fig.6 は、それぞれの結果から実効値を算出し、 $(P_{in} \text{の実効値}) / (V_{out} \text{の実効値})$  と錘の質量の関係を表したものである。この結果から焼鈍時の一軸引張荷重の大きさは出力電圧に影響しないことがわかった。原因としては、1000g 程度では圧電性を持たない II 型から I 型へほとんど変換しないことが考えられる。しかしながら、1000g を超える錘で一軸引張を行うと、PVDF フィルムがちぎれてしまう。そのため、本実験以上の荷重を加えるには、PVDF フィルムの作成方法を大きく変える必要があると考えられる。また、各値のばらつきについて、900g で大きくなっている。原因としては、900g の試験片荷重と焼鈍により引張方向に伸びたため、試験片の厚さが一定ではなくなり、ばらつきが発生したと考えられる。このことから本実験で、II 型から I 型へ変換させるための大きい引張荷重でフィルムが伸びない程度に引張強度がある PVDF フィルムの作成が必要であることがわかった。

## 6. 分極時の印加電圧の影響

### 6.1. 実験条件

分極時の印加電圧が PVDF フィルムの出力電圧に及ぼす影響について調べる。コロナ放電で使用する電源の設定を  $V_1 = 0$  [kV],  $V_2 = 20$  [kV],  $V_3 = 40$  [kV],  $V_4 = 60$  [kV],  $V_5 = 80$  [kV],  $V_6 = 10$  [kV],  $V_7 = 12$  [kV],  $V_8 = 14$  [kV] の 8 種類で変化させ分極する。それぞれ質量に対する 4 枚ずつ試験片を作成する。

### 6.2. 実験結果と考察

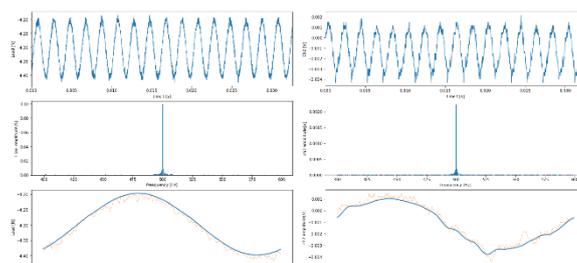
それぞれの結果から実効値を算出し、 $(V_{out} \text{の実効値}) / (P_{in} \text{の実効値})$  と分極電圧の関係を Fig. 7 に示す。分極時の印加電圧の大きさによって PVDF フィルムの出力電圧が最大になるのは 14kV であり、12kV より小さい印加電圧ではコロナ放電の影響がほとんどないことがわかった。原因としては、印加電圧が 6kV 以下では針と極板間に十分な電位差が生じずコロナ放電が発生しないことが考えられる。また本実験では印加電圧の範囲を 0kV から 14kV と定めたが、14kV 以上を加えると、より大きい PVDF フィルムの出力電圧を得られることも考えられる。しかしながら、本研究で用いた分極装置では、14kV を超える印加電圧を加えるとショートを起こしてしまい、コロナ放電を行うことができない。そのため、本実験以上の印加電圧を加えるには、分極装置の改良が必要であると考えられる。

## 7. 結言

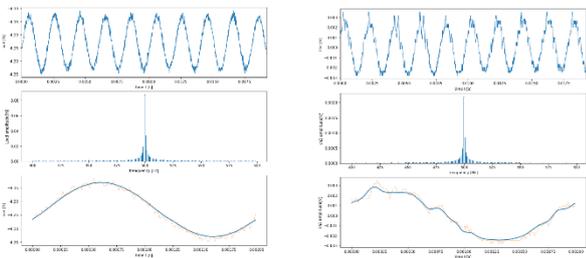
PVDF フィルムの評価をおこなうため、様々な周波数と振幅の正弦波の荷重を入力し出力電圧を測定できる装置を作成し、PVDF フィルム作成時の一軸引張荷重と分極の印加電圧が出力電圧に及ぼす影響を調査した。ここで行った PVDF フィルムの作成条件であれば、一軸引張荷重は 0g から 1000g の範囲では圧電性を持たない II 型から圧電性を持つ I 型へほとんど変換できず、800g 程度から PVDF フィルムが伸びや破断してしまうことがわかった。分極の印加電圧は、12kV より小さい印加電圧では分極の影響がほとんどなく、0kV から 14kV の範囲では 14kV で最大の出力電圧を得られることがわかった。本研究で行った実験はどちらもより大きい範囲で調査する必要があるため、そのために PVDF フィルムの引張強度を大きくするなどが必要である。そのためには、PVDF を溶かす溶媒の種類や添加物や濃度など、条件は多岐にわたる。PVDF フィルムを発電に使うにはより発電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、発電量の多い PVDF フィルムの作成を目指す。

## 参考文献

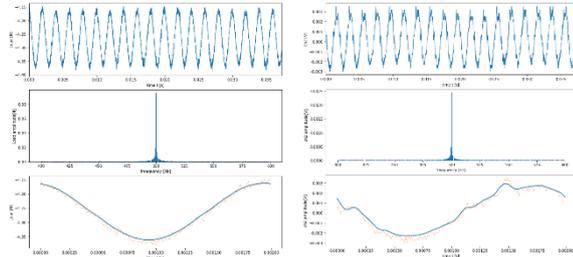
- (1) 陸田秀実, 田中義和, 柔軟発電素材を用いた海洋エネルギーのハーベスティング技術, 日本 AEM 学会誌 Vol.22, No.3(2014).
- (2) 大城浩徳, 佐藤翼, 山本雅史, 河野昭彦, 堀邊英夫, 増永啓康, 團野哲也, 松本英俊, 谷岡明彦, ポリフッ化ビニリデンの溶媒キャスト法による結晶構造の制御, 高分子論文集(Kobunshi Ronbunshu), Vol. 67, No. 11, 2010, pp. 632-639.
- (3) 佐々木保飛, 大城浩徳, 高橋聖司, 河野昭彦, 西山聖, 會澤康治, 堀邊英夫, 溶媒キャスト法により単一溶媒から作製した 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.



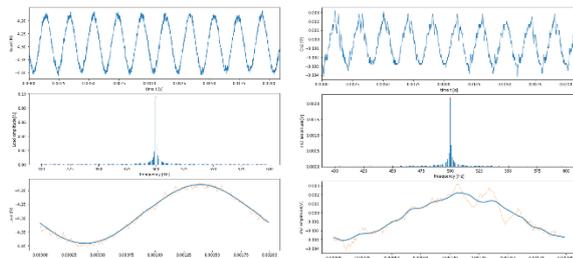
(a)  $W_1 = 0$  [g]



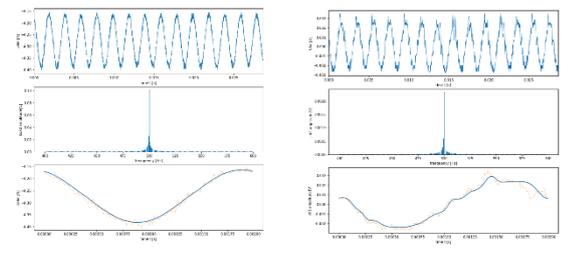
(b)  $W_2 = 100$  [g]



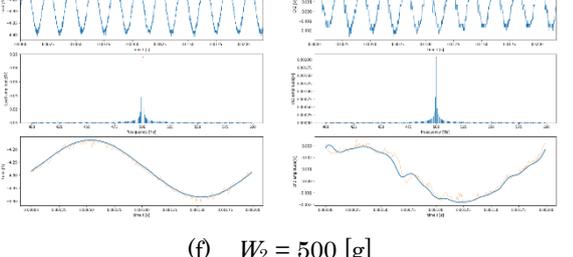
(c)  $W_2 = 200$  [g]



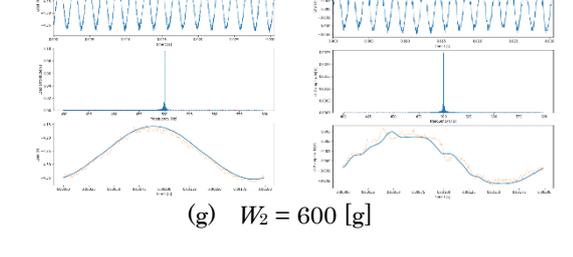
(d)  $W_2 = 300$  [g]



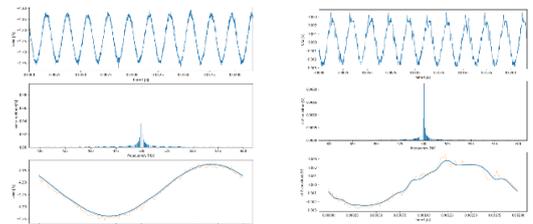
(e)  $W_2 = 400$  [g]



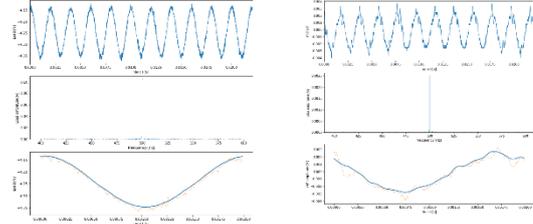
(f)  $W_2 = 500$  [g]



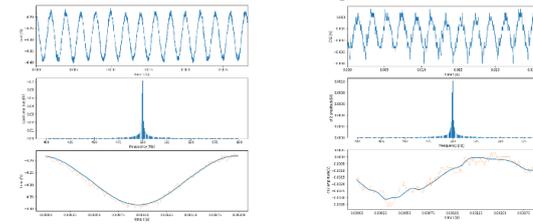
(g)  $W_2 = 600$  [g]



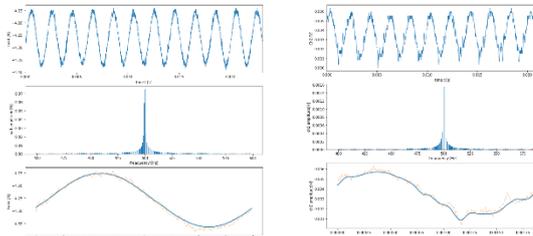
(h)  $W_2 = 600$  [g]



(i)  $W_2 = 600$  [g]

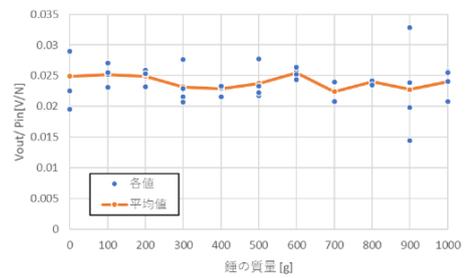


(j)  $W_2 = 600$  [g]

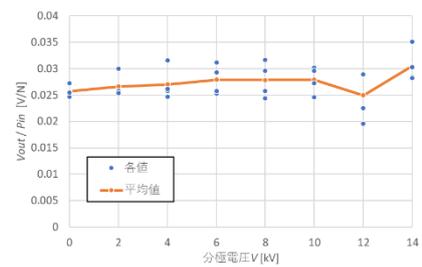


(k)  $W_2 = 600$  [g]

**Fig.5 Measurement result of  $P_{in}$  and  $V_{out}$**   
 (Result of  $P_{in}$  in left hand side,  $V_{out}$  in left hand side.  
 Upper, middle and bottom figure are time dependence,  
 DFT and average of 200pieces of data, respectively)



**Fig. 6 Relationship between  $V_{out} / P_{in}$  and Tensile load**



**Fig. 7 Relationship between  $V_{out} / P_{in}$  and Polarization voltage**