

# 導電性ナノファイバーシートの開発

生活資材開発課 丹保浩行、吉田 巧

## 1. 緒言

スポーツやリハビリテーションの支援において、生体信号(心電や筋電など)と運動動作をシンクロナイズさせる研究が進められている。心電図測定は、導電性ゲルを屈曲・伸展の変化が少ない皮膚に貼り、安静にして行われる。長時間の動作を測定するとき、電極と皮膚の接触抵抗は、汗など皮膚の状態により変化するため、透湿性を有し、皮膚への追従性が高いフレキシブル材料が求められている。

セルロースナノファイバー(CNF)は、木材を構成する主成分の天然高分子のセルロースをナノ化した素材である。生体適合性を有する CNF から形成される紙(シート)は、軽量で折り畳め、ガラス並みに低熱膨張率・高透過率である。ポリスチレンスルホン酸をドーパしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT:PSS)は、生体適合性・透明性を有する導電性高分子である。PEDOT:PSS 水分散液は、PEDOT コアを親水性の PSS シェルが覆う 3 次構造(コロイド)として存在している。水分散液にエチレングリコール(EG)などの高沸点溶媒を添加し、成膜すると PEDOT の結晶化とコロイド表面の絶縁性の PSS 減少により、キャリア輸送が促進され、導電率は 100 倍以上に上昇することが報告されている<sup>1)</sup>。

我々は、これまでキャスト法を用いて CNF シートを形成し、この上にバーコート法を用いて PEDOT:PSS の堆積を行ってきた<sup>2)</sup>。バーコート溝高さが増加するにつれて、PEDOT:PSS/CNF シートの透過率は減少するが、電気抵抗は低下した。さらに、空隙が大きく、優れた皮膚追従性と高い透湿性を有する NF 不織布の研究が行われてきた<sup>3,4)</sup>。ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は、高強度で耐熱性を有する圧電性高分子である。

本研究では、NF シート上への導電性高分子膜の形成を目的として、PEDOT:PSS 溶液の塗布について検討した。

## 2. 実験方法

CNF と PEDOT:PSS の水分散液、PVDF NF 不織布を用いた。CNF は純水を加え 0.7%に希釈した。1%の PEDOT:PSS 水分散液に 0~6%の EG を加え PEDOT:PSS 溶液を形成した。本実験では、3 種類の材料上に PEDOT:PSS 膜を作製した(表 1)。①カバーガラスを置いた結晶皿に PEDOT:PSS 溶液を 3 mL キャストし、ホットプレートを用いて 100°C で加熱後、真空中 150°C で加熱

し、カバーガラス上に 4 次構造(凝集体)の PEDOT:PSS 膜を形成した。②カバーガラスを置いた結晶皿に CNF 水懸濁液を 8 mL キャストし、90°C で加熱した。カバーガラスから剥離することにより、CNF シートを形成した。この CNF シート上に PEDOT:PSS 溶液をバーコーターで塗布し、190°C で加熱し、PEDOT:PSS 薄膜を形成した。塗布膜の最大厚みが 30  $\mu\text{m}/\text{wet}$  になるバーコーターを用いた。③PVDF NF 不織布を置いた結晶皿に PEDOT:PSS 水分散液を 5 mL キャストし、90°C で加熱した。不織布の基材から剥離することにより、PVDF NF シート上に PEDOT:PSS 膜を形成した。

表 1 PEDOT:PSS 膜の形成

結晶皿内に置いた材料	結晶皿内にキャストした液体	CNFシート上にバーコートした液体
カバーガラス	PEDOT:PSS (EG 5%) PEDOT:PSS (EG 6%)	—
	CNF	PEDOT:PSS (—) PEDOT:PSS (EG 1%) PEDOT:PSS (EG 5%)
PVDF NF 不織布	PEDOT:PSS (—)	—

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 PEDOT の結晶構造

カバーガラスと PEDOT:PSS 溶液を真空加熱して形成した膜の X 線回折を  $\theta$ -2 $\theta$  スキャンで行った結果を図 1 に示す。X 線回折パターンより、 $2\theta = 26^\circ$  に PEDOT(020)が観察され、ガラス上に PEDOT が堆積していることを確認した。EG 添加量が増加するにつれて、PEDOT(020)の回折ピーク強度が増加する傾向を示した。

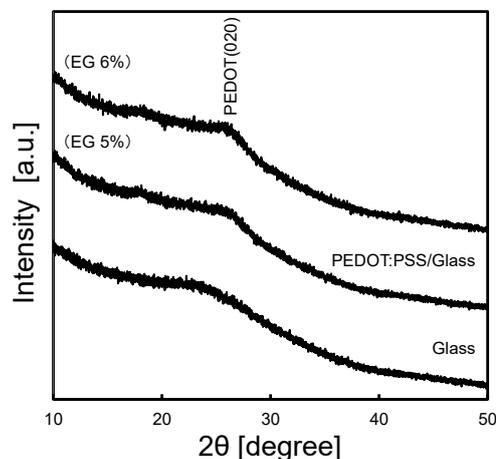


図 1 EG 添加 PEDOT:PSS 溶液を真空加熱して形成した膜の X 線回折パターン

PVDF NF シートと PEDOT:PSS 水分散液を加熱して形成した膜に対する X 線回折を  $\theta$ -2 $\theta$  スキャンで行った (図 2)。PVDF は複数の結晶構造を有する高分子である。空隙のある PVDF NF シートの回折ピークは、 $2\theta = 20^\circ$ 、 $2\theta = 18^\circ$ 付近で観察された。NF シート上の膜は、 $2\theta = 26^\circ$ に回折ピークが観察され、PVDF 上に PEDOT が堆積していることを確認した。

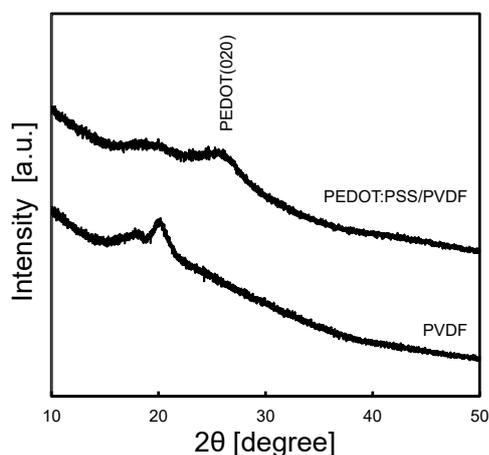


図 2 PVDF NF シート上に形成した PEDOT:PSS 膜の X 線回折パターン

### 3.2 PEDOT:PSS 膜の導電性

カバーガラス上に、EG を添加した PEDOT:PSS 溶液をキャストし真空加熱することにより、PEDOT:PSS 膜の電気抵抗は低下した(導電性は向上した)。

電気絶縁性の高分子で作製された空隙のある CNF シート、PVDF NF シート上に導電性の高分子 PEDOT:PSS を塗布して形成したシートは、いずれも PEDOT:PSS 膜表面と NF シート表面との面直方向への界面を介した電気抵抗(導通)を測定できなかったが、PEDOT:PSS 膜表面にお

ける面内方向への電気抵抗を測定することができた。CNF シート上にコーティングバー掃引した PEDOT:PSS 溶液は、厚み 30  $\mu\text{m}$  程度のウェット状の塗膜となる。この塗膜を加熱して形成した PEDOT:PSS 薄膜の電気抵抗は、EG 添加により、低下する傾向を示した。PEDOT:PSS コロイドが、凝集により形成された CNF ネットワークの凹凸や CNF 間の小さい空隙を覆うように堆積し、PEDOT:PSS 薄膜が CNF シート上に形成されたと考えられる。一方、PVDF NF シート上にキャストした PEDOT:PSS 水分散液のコロイドは、空隙のある PVDF NF ネットワークに堆積し、PVDF NF シート表面に凝集した PEDOT:PSS 膜が形成されたと考えられる。

### 4. 結言

キャスト法を用いて CNF シートを形成し、この上にバーコート法を用いて PEDOT:PSS 薄膜を作製した。EG 添加により、CNF シート上 PEDOT:PSS 薄膜の導電性は向上する傾向を示した。また、キャスト法を用いて PVDF NF 不織布上に PEDOT:PSS 膜を形成した。X 線回折より、PVDF NF シート上に導電性高分子である PEDOT が堆積していることを確認した。

### 参考文献

- 1) 奥崎 他:応用物理, **83** (2014) 834
- 2) 丹保 他:富山県産業技術研究開発センター研究報告, **35** (2021) 11
- 3) 成瀬 他:富山県産業技術研究開発センター研究報告, **33** (2019) 3
- 4) 金丸 他: 特許第 7281120 号公報
- 5) X. Cai *et al.*:RSC Adv., **7** (2017) 15382

キーワード : CNF、PVDF、PEDOT:PSS、導電性、ナノファイバーシート

## Development of Conductive Nanofiber Sheet

Life Materials Development Section; Hiroyuki TAMBO and Takumi YOSHIDA

Preparation of PEDOT:PSS on nanofiber sheets have been investigated to apply for flexible electrode. PEDOT:PSS solution was formed by the addition to PEDOT:PSS water dispersion of ethylene glycol. Glass was placed in crystallizing dish. The CNF water suspension was cast in the dish and heated at  $90^\circ\text{C}$  using hot plate. The CNF sheet was peeled off from the glass. Then, the PEDOT:PSS solution was bar coated on the CNF sheet and heated at  $190^\circ\text{C}$  using oven. On the other hand, PVDF NF nonwoven fabric was placed in the dish. The PEDOT:PSS water dispersion was cast in the dish and heated at  $90^\circ\text{C}$ . The PVDF NF sheet with the PEDOT:PSS film was peeled off from the nonwoven fabric substrate. The XRD peaks showed the deposition of PEDOT on the PVDF NF sheet.