

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。

ポリスチレンスルホン酸をドーブしたポリ(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、PEDOT:PSS を PET フィルム上に形成したとき、導電率は 630 S/cm を示す²⁾ことが報告されている。

我々は、これまでキャスト法を用いてセルロースナノファイバー(CNF)シートを形成し、この上にバーコート法を用いて PEDOT:PSS 薄膜の作製を行ってきた³⁾。EG 添加により、CNF シート上 PEDOT:PSS 薄膜の導電性は向上した。また、圧電性高分子であり高強度で耐熱性を有するポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いて、空隙が大きく、優れた皮膚追従性と高い透湿性を有するナノファイバー(NF)シートを形成する研究開発が行われてきた⁴⁾。さらに、キャスト法を用いて PVDF NF シート上に PEDOT:PSS 膜を形成してきた。

本研究では、PVDF NF シート上に形成する PEDOT:PSS 膜の導電性向上を目的として、PEDOT:PSS 水分散液への EG 添加について検討した。

2. 実験方法

PVDF NF を支持体に貼りつけたシートと PEDOT:PSS 水分散液 CLEVIOS™ PH1000(へレウス社製、固形分濃度 1%)を用いた。2 cm×2 cm に加工した PVDF NF/支持体をメタノールや純水で超音波洗浄した。PEDOT:PSS 水分散液 3 g に EG を加え、EG 濃度 0~5%の PEDOT:PSS 溶液を形成した。PTFE ペトリ皿に溶液を注いで、PVDF NF/

支持体を浮かべ、ホットプレートを用いて大気中 90℃で加熱後、160℃で 1h 加熱した(図 1)。支持体を剥離することにより、PVDF NF シート上に 4 次構造(凝集体)の PEDOT:PSS 膜を形成した。

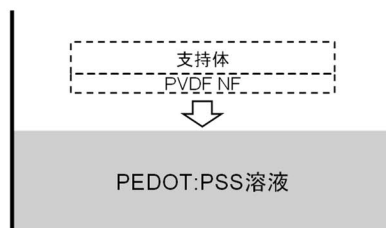


図 1 PEDOT:PSS 膜形成の模式図

3. 実験結果および考察

3.1 PEDOT:PSS 膜の電気特性

電気絶縁性の高分子で作製された空隙のある PVDF NF シート上に導電性の高分子 PEDOT:PSS 膜を形成したシートは、PEDOT:PSS 膜表面と PVDF NF シート表面との面直方向への界面を介した電気抵抗を測定できなかった。

四探針法を用いて測定した PVDF NF シート上の PEDOT:PSS 膜の導電率を図 2 に示す。マイクロメーターを用いて測定した PEDOT:PSS/PVDF シートと PVDF NF シートの差から PEDOT:PSS 膜の厚みは、約 60~70 μm と算出した。PEDOT:PSS 膜の導電率は、EG 添加なしで形成したとき 3 S/cm、EG 濃度 3%のとき 480 S/cm を示した。水分散液への EG 添加量が増加するにつれて、PEDOT:PSS 膜の導電率は向上することがわかった。PEDOT:PSS 膜の導電率は、EG 濃度 5%のとき 510 S/cm まで上昇したが、EG 添加量が増加するにつれて、PEDOT:PSS 膜のしわが大きくなる傾向を示した。

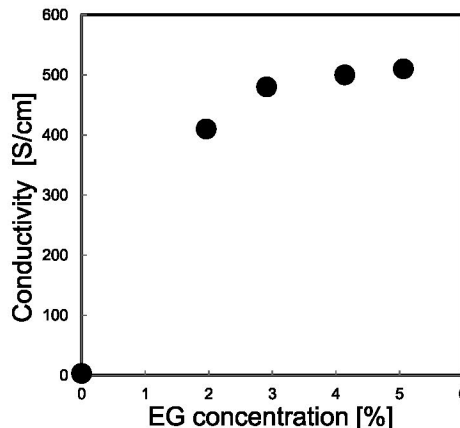


図 2 PVDF NF シート上に形成した PEDOT:PSS 膜の導電率における EG 濃度依存性

PVDF は比重 1 以上であり、ネットワーク構造とした PVDF NF シートは、PEDOT:PSS 溶液表面と接している。PVDF と PEDOT:PSS 間に存在するガスは、PVDF NF シートや支持体の空隙を通過する。PEDOT:PSS 溶液のコロイド粒子は低濃度であるが、加熱で生じる溶媒の蒸発により粒子濃度は高くなる。PVDF NF 界面付近の粒子は、PVDF NF ネットワークの凹凸や PVDF 間の空隙を覆うようにして凝集することにより PEDOT:PSS 膜が形成されたと考えられる。PEDOT:PSS 膜にしわが生じるのは、粒子の凝集による力が、PVDF NF/支持体の形状を維持しようとする力よりも、強くなったためである。EG 添加量が増加するにつれて、PEDOT を覆う親水性 PSS は減少して、粒子は凝集するが、PVDF NF/支持体と PEDOT:PSS のシート厚みを設計することにより、しわの発生は抑制できると考えられる。EG 添加量が増加するにつれて、PEDOT:PSS 膜の導電率が上昇するのは、絶縁性 PSS が減少し、粒子が密になるように凝集して、PEDOT:PSS 膜が形成されたためであると考えられる。

3.2 PEDOT の結晶構造

PVDF NF シートと EG 濃度 3%PEDOT:PSS 溶液を加熱して形成した膜の X 線回折を $0-2\theta$ スキャンで行った結果を図 3 に示す。

高分子が凝集して形成された PEDOT:PSS 膜は、PVDF NF シートよりも強い回折ピーク強度を示した。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 シート上に形成した膜の回折パターンより、 $2\theta = 26^\circ$ に PEDOT(020)が観察され、PVDF 上に PEDOT が堆積していることを確認した。

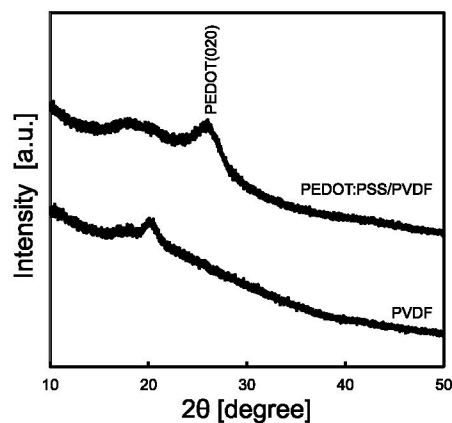


図 3 PVDF NF シート上に形成した PEDOT:PSS 膜の X 線回折パターン

4. 結言

PEDOT:PSS 水分散液へ EG を添加した PEDOT:PSS 溶液上に PVDF NF/支持体のシートを置き、 160°C で加熱することにより、PEDOT:PSS 膜を形成した。EG 添加量が増加するにつれて、PVDF NF シート上に作製した PEDOT:PSS 膜の導電率は上昇することがわかった。X 線回折より、PVDF NF シート上に 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) 望月 他:高分子論文集, **73** (2016) 96
- 3) 丹保 他:富山県産業技術研究開発センター研究報告, **37** (2023) 65
- 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 : PVDF、PEDOT:PSS、高分子、導電性、ナノファイバー

Development of Conductive Nanofiber Sheet

Life Materials Development Section; Hiroyuki TAMBO and Takumi YOSHIDA

Preparation of PEDOT:PSS on PVDF nanofiber sheet has been investigated to apply for flexible electrode. PEDOT:PSS solutions were formed by the addition to PEDOT:PSS water dispersion of ethylene glycol. The PEDOT:PSS solutions were cast in PTFE petri dishes. PVDF nanofiber sheet with support were floated on the surface of solutions and heated at 160°C using a hot plate. The PVDF nanofiber sheet with PEDOT:PSS films were peeled off from the supports. It was found that when the additive amount of EG was increased, the conductivity of PEDOT:PSS film increased. XRD peaks showed the deposition of PEDOT on the PVDF nanofiber sheet.