

高分子ナノファイバーの高強度化と電子デバイスへの応用

電子デバイス技術課 横山義之 生活工学研究所 寺田堂彦

1. 緒言

近年、エレクトロスピンニング法の発展によって、多様な機能を持った高分子材料がナノファイバー化されている。電子デバイスの分野においても、高分子ナノファイバーの持つ大きな比表面積やナノ空隙を利用した高効率な電池用電極やセパレーター、スーパーキャパシター、各種センサー（ガス、湿度など）が開発されている。

様々な高分子をナノファイバー化する手法としては、エレクトロスピンニング法（電界紡糸法）が多く用いられている。しかしながら、エレクトロスピンニング法で得られる高分子ナノファイバー（ENF : Electrospinning Nano-fiber）は、力学強度が弱く、電子デバイスの構成素材としては取り扱いが難しかった。そこで、本研究では、ENF の高強度化について、基礎的な検討を行った。具体的には、エレクトロスピンニング用の高分子溶液に、補強材として生物由来のナノ繊維（セルロースナノファイバーやキチンナノファイバー）を配合し、ENF の生成過程で、ナノ繊維を内部に導入する手法を検討した。セルロースナノファイバーやキチンナノファイバーは、汎用プラスチックよりもはるかに強度が強くなり、内部に取り込むことで、ENF の高強度化が期待される。

また、ENF の内部にナノ繊維がどのように分散して導入されているかを検証する分析手法の検討も行った。具体的には、ENF 中にナノ繊維を導入した試料に対して、走査型プローブ顕微鏡を用いた弾性率イメージングを実施し、周囲の高分子とナノ繊維の弾性率（硬さ）の違いから、ナノ繊維の分散状態を捉えることを検討した。

2. 実験方法

2.1 エレクトロスピンニング分散液の調整

本研究では、ENF のベースポリマーとして水溶性高分子であるポリエチレンオキシド（PEO、Sigma-Aldrich）を用いた。はじめに、PEO の水溶液に、ナノ繊維として、BiNFi-s TFO（カルボキシメチル化したセルロースナノファイバー、スギノマシン（株））、BiNFi-s SFO（キチンナノファイバー、スギノマシン（株））、BiNFi-s WFO（セルロースナノファイバー、スギノマシン（株））を PEO に対する固形分割合で 10~30wt%配合した。次に、エレクトロスピンニングの紡糸助剤として、溶液の電気伝導度を上げるための電解質（テトラブチルアンモニウムクロリド、東京化成工業（株））と表面張力を調整するための

界面活性剤（Novac FC-4430、住友スリーエム（株））を、PEO に対してそれぞれ 0.5wt%の割合で添加した。続けて、3 日間連続攪拌し続けることで、エレクトロスピンニング分散液とした。

2.2 エレクトロスピンニング

ナノ繊維を分散させたエレクトロスピンニング溶液を、エレクトロスピンニング法でスプレーし、シリコン基板上に ENF の堆積を行った。印加電圧は 10 kV、ノズル先端と電極間の距離は 15cm とした。形成した ENF は、走査型電子顕微鏡（JSM-6610、日本電子（株））および走査型プローブ顕微鏡（Dimension Icon、ブルカー・エイエックスエス（株））を用いて観察した。また、ENF に対する赤外分光分析（IRT-7000、日本分光）は、金薄膜上に堆積したナノファイバーを用いて高感度反射法（RAS 法）で実施した。

2.3 弾性率イメージング

走査型プローブ顕微鏡は、ナノメートルオーダーの曲率半径を有する鋭い探針を試料表面の凹凸に沿って走査することにより表面形状を詳細に観察できる顕微鏡である。さらに、探針を走査する際の試料表面との相互作用により影響を受ける探針の振動変化を同時に読み取ることで、試料表面の力学的性質（弾性率）を得ることも可能である。他の顕微鏡法ではコントラストが得られにくい試料でも、弾性率の違いから対象物を捉えることが可能な手法として注目されている。本研究では、ナノ繊維を導入した ENF の表面に対して、走査型プローブ顕微鏡を用いた弾性率イメージング測定を行った。探針（カンチレバー）には、RTESPA-150（先端曲率 8nm、バネ定数 5N/m、ブルカー・ジャパン（株））を用いた。

3. 実験結果

図 1 に、PEO に対して各ナノ繊維を 30wt%配合したエレクトロスピンニング分散液を示す。BiNFi-s TFO および BiNFi-s SFO を配合した分散液は、3 日間の攪拌によってほぼ透明となった。可視光の波長よりも細かく均一に分散したことで光の散乱が起これば透明になったと思われる。それに対し、BiNFi-s WFO を配合した分散液は、強く白濁したままとなった。直径数百 nm の ENF 内部にナノ繊維を導入することを考慮し、BiNFi-s TFO および BiNFi-s SFO を配合した分散液を今後の実験に用いることとした。

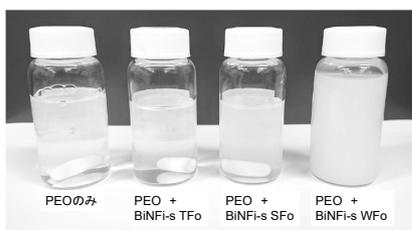


図1 PEO水溶液にナノ繊維を配合したエレクトロスピンニング分散液

次に、エレクトロスピンニング法によるENFの形成を行った(図2)。PEOに対してナノ繊維を10~30wt%配合したエレクトロスピンニング分散液で、ENFを形成することができた。得られたENFのファイバー径は、ばらつきが多く見られるものの約200nmの非常に細いナノファイバーも存在し、これは、同一条件で形成したPEOのみのENFとほぼ同じファイバー径であった。

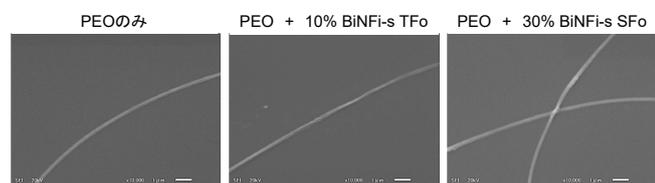


図2 ナノ繊維を配合したエレクトロスピンニング分散液で形成したENF

次に、得られたENF中のナノ繊維の存在を赤外分光分析により確認した。図3に、各ENFの赤外スペクトルを示す。BiNFi-s TFOを配合したものは、PEO由来のピークに加えて、1600~700cm⁻¹付近、3400cm⁻¹付近に、BiNFi-s TFO由来のカルボキシメチル基に帰属されるピークが確認された。また、BiNFi-s SFoを配合したものは、1550~1700cm⁻¹付近および3300cm⁻¹付近に、BiNFi-s SFo由来のアセトアミド基に帰属されるピークが確認された。この結果から、ENF中のナノ繊維の存在が示唆された。

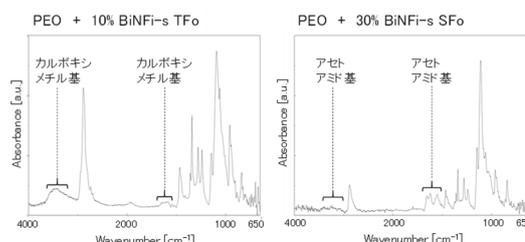


図3 ナノ繊維を導入したENFの赤外スペクトル

次に、BiNFi-s SFoを30wt%配合したENFに関して拡大観察を行うと、滑らかな表面を有していることがわかった(図4左)。ナノ繊維の大きな凝集体は見られず、分散した状態でENF中に存在しているものと考えられる。

また、同時に、ENF1本レベルでの弾性率イメージングを行った(図4右)。ENF表面の弾性率は一様では無く、数十nmの幅を持つ硬さ分布が存在することがわかった。

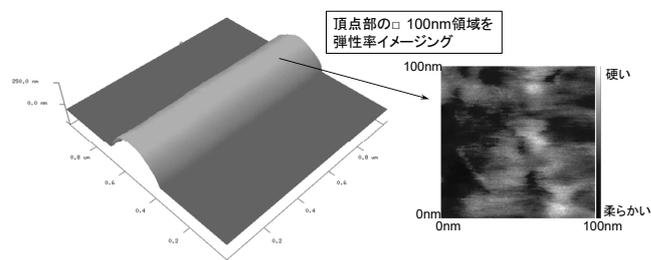


図4 ナノ繊維を導入したENFの拡大像(左: □1μmの凹凸像、右: □100nmの弾性率像)

4. 結言

本研究では、ナノ繊維を導入したENFを作製することができた。今後は、この手法を用いて、高分子ナノファイバーの力学強度を高め、電子デバイスの構成素材としての耐久性向上を目指す予定である。

参考文献

- 1) Vincent, JFV and Wegst, UGK, *Arthropod Struct Dev*, **33**(2004)187-199

キーワード：セルロースナノファイバー、エレクトロスピンニング、走査型プローブ顕微鏡

Development of Technology to Enhance Polymer Nanofiber Sheet Strength and Application to Electronic Devices

Electronics and Device Technology Section; Yoshiyuki YOKOYAMA,
Monozukuri Research and Development Center; Dohiko TERADA

Polymer nanofibers with large specific surface areas and nanovoids have shown application potential in many types of electronic devices, such as high-efficiency solar cells, rechargeable batteries, supercapacitors, and various sensors. Therefore, we are developing technology to enhance the polymer nanofibers sheet strength in order to facilitate the handling of it. In this study, carboxymethyl cellulose nanofibers and chitin nanofibers as a reinforcing material were introduced into the polymer nanofibers (ENF) obtained by the electrospinning method.