

セルロースナノファイバーシートを基材とした生体電極の開発

デジタルものづくり課 丹保浩行*1 製品・機能評価課 奈須野雅明、升方康智*2

1. 緒言

スポーツやリハビリ支援等においては筋電位と運動動作をシンクロナイズさせた解析が行われており、長時間の計測が求められている。従来の硬い金属電極やシリコン基材は、動作時に皮膚を傷つけ、アレルギー反応を生じるおそれがある。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。我々は、これまで横方向プレス¹⁾を用いて CNF シートの成形を行い、この上にスパッタ法を用いて酸化インジウムスズ (ITO) の堆積を行ってきた。ITO/CNF フィルムの ITO 膜厚が増大するにつれて、波打つ透過スペクトルの周期は短くなることがわかった。このような干渉スペクトルは、均一な厚みの ITO 薄膜が CNF シート上に形成されていることを示唆している。ITO 薄膜は電子デバイスに広く用いられているが、曲げに対する脆弱性が課題である。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。水分散液にグリセリンやエチレングリコール (EG) 等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、電気伝導度は 100 倍以上に上昇することが報告されている³⁾。親水性の高分子から形成されるフィルムは、透湿性を有しているため、皮膚かぶれを抑制でき、フレキシブルであるという特徴を持つ。

本研究では、CNF シート上への導電性高分子膜の形成を目的として、バーコート法を用いた PEDOT:PSS 水分散液の塗布について検討した。

2. 実験方法

水分散液である CNF と PEDOT:PSS を用いた。CNF は純水を加え 0.7 wt% に希釈した。本実験では、2 種類の手法を用いて PEDOT:PSS 膜を作製した (表 1)。①カバーガラスを置いた結晶皿の中に、PEDOT:PSS 水分散液を 6 ml キャストし (図 1)、ホットプレートを用いて 100°C で加熱し、PEDOT:PSS の四次構造 (凝集体) を形成した。

②カバーガラスを置いた結晶皿の中に、CNF 水懸濁液を 12 ml キャストし、100°C で加熱した。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 水分散液をバーコーターで塗布し 100°C で加熱し、PEDOT:PSS/CNF フィルムを形成した。ここで、PEDOT:PSS 水分散液は、シリンジフィルター (メンブレン材質 PVDF、孔径 0.45 μm) を用いてろ過し、塗布膜の最大厚みが 1.5 あるいは 2 $\mu\text{m}/\text{wet}$ になる 2 つのバーコーターを用いて PEDOT:PSS 薄膜を作製した。マイクロメータを用いて測定したところ、キャスト法を用いて形成した PEDOT:PSS 膜と CNF シートの厚みはともに約 20 μm であった。

Table 1 Formation of polymer films by casting method and bar coating method

キャスト法		バーコート法	
結晶皿にキャストした液体	液体の体積 [mL]	シート上にバーコートした液体	バーコーター塗布膜の最大厚み [$\mu\text{m}/\text{wet}$]
PEDOT:PSS	6	—	—
CNF	12	PEDOT:PSS	1.5
	12		2



Fig. 1 Schematic diagram of casting method

3. 実験結果および考察

3.1 PEDOT の結晶構造

バーコート法を用いて、PEDOT:PSS 水分散液を CNF シート上に塗布し乾燥した膜は、厚み 2 μm 以下となる。一方、キャスト法を用いて形成した PEDOT:PSS 凝集体は 10 倍以上の膜厚である。ガラス上に形成した PEDOT:PSS とガラスに対する X 線回折を θ -2 θ スキャンで行った結果を図 2 に示す。X 線回折パターンより、PEDOT(020)が観察され、ガラス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。

*1 現 生活工学研究所、*2 現 機能素材加工課

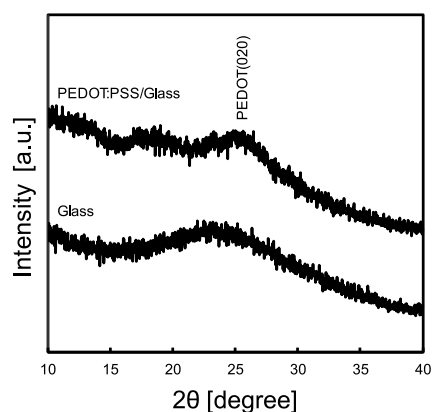


Fig. 2 XRD pattern of the Glass and the PEDOT:PSS

3.2 PEDOT:PSS/CNF フィルムの導電性

シリンジフィルターを通過した PEDOT:PSS 水分散液は、CNF シート上にコーティングバー掃引することにより、ウェット状の塗膜となる。この膜は、CNF シートの 1/10 程度の厚みである。乾燥した PEDOT:PSS/CNF フィルムの PEDOT:PSS 薄膜表面と CNF シート表面との面直方向への界面を介した導通を測定することはできなかった。しかしながら、PEDOT:PSS 薄膜表面における面内方向への導通（電気抵抗）を確認することができた。ウェット状の膜の厚みが増加するにつれて、PEDOT:PSS 膜の電気抵抗は低下することがわかった。この PEDOT:PSS 水分散液中のコロイドが CNF ネットワークの凹凸やナノファイバー間の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。

3.3 PEDOT:PSS/CNF フィルムの透過率

図 3 に紫外可視近赤外分光光度計を用いて測定した PEDOT:PSS/CNF フィルムの透過率を示す。バーコーター溝高さが増加するにつれて、透過率は減少することがわかった。バーコーター塗布膜の最大厚み 1.5 $\mu\text{m}/\text{wet}$ を用

いて形成した PEDOT:PSS/CNF フィルムは、波長 550 nm において約 85%の透過率を示した。透過スペクトルより、バーコーター溝高さが増加するにつれて、PEDOT:PSS 薄膜は厚くなり、光散乱が増加していると考えられる。

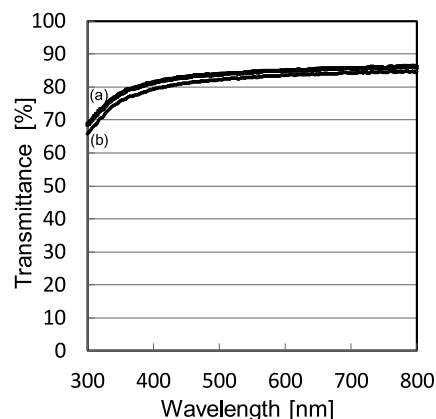


Fig. 3 Transmission spectra of the PEDOT:PSS/CNF films bar coated with maximum thickness of water dispersions; (a) 1.5 $\mu\text{m}/\text{wet}$, (b) 2 $\mu\text{m}/\text{wet}$

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。バーコーター溝高さが増加するにつれて、PEDOT:PSS/CNF フィルムの透過率は減少するが、PEDOT:PSS 薄膜の電気抵抗は低下した。今後、ナノファイバーシート上に堆積する PEDOT:PSS に高沸点溶媒等を添加し、導電性が向上する条件を確認する必要がある。

参考文献

- 1) H. Tambo *et al.*: Proc. IDW'18, (2018) 1555
- 2) 丹保 他:富山県産業技術研究開発センター研究報告, **34** (2020) 17
- 3) 奥崎 他:応用物理, **83** (2014) 834

キーワード : CNF、PEDOT:PSS、高分子、フレキシブル、生体

Development of Bioelectrode on Cellulose Nanofiber Sheet

Digital Manufacturing Section; Hiroyuki TAMBO*¹

Product and Function Evaluating Section; Masaaki NASUNO and Yasutomo MASUGATA*²

Preparation of PEDOT:PSS on cellulose nanofiber (CNF) sheet has been investigated to apply for flexible electrode. Glass was placed in crystallizing dish. The CNF water suspension was cast in the dish and heated at 100°C using hot plate. The CNF sheet was peeled off from the glass. Then, the PEDOT:PSS water dispersion was bar coated on the CNF sheet and heated at 100°C. It was found that when the height of bar coater groove was increased, the transmission of PEDOT:PSS/CNF film decreased and the electric resistance of PEDOT:PSS film decreased.