

循環型材料からなる電界紡糸超極細繊維膜の帯電特性を解明し応用例を開発
—環境にやさしい循環型材料を用いた新しいセンサ群の創出に貢献—

1. 発表者：

高垣賢一（国立大学法人京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科 博士後期課程（先端ファイブプロ科学専攻）

石井佑弥（国立大学法人京都工芸繊維大学 繊維学系 准教授）

2. 発表のポイント：

- ◆ バイオマスから製造可能であり生分解性を示すプラスチックであるポリ(L-乳酸)(PLLA)からなる電界紡糸サブマイクロファイバ膜が、主に正負両極性の真電荷で帯電したエレクトレットであり、このため優れた疑似圧電特性も示すことを世界に先駆けて解明
- ◆ 当該ファイバ膜内部の帯電真電荷の分布のモデルと、当該ファイバ膜に電極を近づけたり押し込んだりしたときの発電電荷量の数理モデルを世界に先駆けて提案
- ◆ 低湿度環境下で保管した場合には約8ヶ月経過しても帯電電荷を安定して保持
- ◆ 大部分が循環型の材料からなるタッチセンサとマスク型音響センサを新規開発

3. 発表概要：

京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科 博士後期課程（先端ファイブプロ科学専攻）の高垣賢一氏と同大学 繊維学系の石井佑弥准教授らの共同研究チームは、バイオマスから製造可能であり生分解性を示すプラスチックであるポリ(L-乳酸)(PLLA)からなる電界紡糸(注1)サブマイクロファイバ(注2)膜が、主に正負両極性の真電荷(注3)で帯電したエレクトレット(注4)であり、このため優れた疑似圧電特性(注5)も示すことを世界に先駆けて明らかにしました。加えて、当該ファイバ膜の帯電特性を詳細に調査することにより、当該ファイバ膜内部の帯電電荷の分布のモデルと、当該ファイバ膜に電極を近づけたり押し込んだりしたときの発電電荷量の数理モデルを世界に先駆けて提案しました。またこの帯電電荷が、低湿度環境下で保管した場合には、約8ヶ月経過しても安定して保持されていることも明らかにしました。最後に、当該電界紡糸 PLLA サブマイクロファイバ膜と循環型の材料を用いて、大部分が循環型の材料からなる無給電動作可能なタッチセンサとマスク型音響センサを新規開発しました。特に当該マスク型音響センサでは、信号増幅回路などの増幅回路を用いることなく、市販のタブレットと音声認識ソフトで発話の文字化に成功しました。これらの成果は、上述のような特殊なエレクトレットであり、そのうえ超軽量かつ超軟質で優れた通気性を有するユニークな当該ファイバ膜のより詳細な理解と今後の発展に大いに寄与するのみならず、当該ファイバ膜を用いた環境にやさしい循環型の新しいセンサ群の創出に貢献します。なお、本研究成果は、2024年4月8日付けで「Advanced Energy and Sustainability Research」のオンライン版 (<https://doi.org/10.1002/aesr.202300298>) に掲載されました。

4. 発表内容：

研究の背景

モノのインターネット (IoT) の発展により、膨大な数のセンサを利用して、情報の解析と活用ができる社会が訪れています。このなかでも、衣服などヒトが身に着けるものに圧力センサを組み込むウェアラブル圧力センサは、ヒトの動作や心拍などの生体信号を連続計測可能なため、健康管理や病気予防、仮想空間 (サイバー空間) との情報連動などのへの活用が大いに期待されています。電界紡糸で作製する極細ファイバ膜は、一般的に直径が数十 nm~数 μm の極細直径を有するファイバで構成される疎な膜であるため、超軽量性、超軟質性、優れた通気性を有します。加えて、多様な材料を用いた場合でも圧力を加えるとひずみが生じて電圧が発生する (疑似) 圧電特性を示すため、超軽量かつ超軟質で優れた通気性を有するウェアラブル圧力センサの発電部材として注目を集めています。材料としては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やその共重合体、ポリスチレン (PS) などの原油を原料としたり、フッ素を含んだりするプラスチックを中心に研究が進んでいます。これらの材料は、資源の枯渇に懸念があり、かつ土壌や海洋に廃棄されると残留し環境汚染を引き起こす懸念があります。

一方で、PLLA はバイオマスから製造可能であり生分解性を示すプラスチックであるため、環境にやさしい循環型の材料として注目されています [図 1(a)]。これまでに、PLLA からなる電界紡糸ファイバ膜が (疑似) 圧電特性を示すことが報告されていましたが、この発現メカニズムや帯電特性について詳細な調査は行われていませんでした。

このような状況のなか、京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科 博士後期課程の高垣賢一氏、同 博士前期課程の金子満雄氏、同大学 繊維学系の石井佑弥准教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所 人間拡張研究センターの延島大樹主任研究員、同所 センシングシステム研究センターの植村聖研究センター長、国士舘大学 理工学部 電子情報学系の酒井平祐准教授の共同研究チームは、電界紡糸 PLLA ファイバ膜が主に正負両極性の真電荷で帯電したエレクトレットであり、このため優れた疑似圧電特性を示すことを世界に先駆けて解明しました。加えて、当該ファイバ膜内部の帯電電荷の分布モデルと、当該ファイバ膜に電極を近づけたり押し込んだりしたときの発電電荷量の数理モデルを世界に先駆けて提案しました。また、低湿度環境下で保管した場合には約 8 ヶ月経過しても帯電電荷を安定して保持することも明らかにしました。最後に、当該電界紡糸 PLLA サブマイクロファイバ膜と循環型の材料を用いて、大部分が循環型の材料からなり無給電動作可能なタッチセンサとマスク型音響センサを新規開発しました。

研究内容

下部電極がコーティングされたガラス基板上に電界紡糸 PLLA ファイバ膜を直接製膜しました。PLLA ファイバ単糸の平均直径は約 $0.71 \mu\text{m}$ であり、直径が $1 \mu\text{m}$ 未満のサブマイクロファイバであることが分かりました。また、ファイバ膜の平均膜厚は $132 \mu\text{m}$ であり、ファイバ膜の平均密度は約 0.127 g/cm^3 と非常に疎な膜であることも分かりました。なお、使用した PLLA のペレットの密度は約 1.21 g/cm^3 (実測値) でした。

次に、作製した電界紡糸 PLLA サブマイクロファイバ膜が優れた疑似圧電特性を示すことを実験的に確認したのち、当該特性が発現した起源を調査しました。この起源としては、PLLA の高配向かつ高結晶性

フィルムの圧電特性の起源と同様のらせん結晶構造由来、PLLA 分子鎖内に存在する永久双極子(注 6)の配向(分極帯電)由来、真電荷での帯電(真電荷帯電)由来が考えられました。作製したファイバ膜の帯電特性を詳細に評価したところ、主に真電荷帯電に由来することを明らかにしました。

続いて、この帯電真電荷のファイバ膜内部での分布を調査しました。具体的には、作製した電界紡糸 PLLA サブマイクロファイバ膜を下部電極基板からはがした後、このファイバ膜の表面と裏面の表面電位(注 7)をそれぞれ測定し、かつ同膜の総帯電電荷量を測定しました。この結果、図 1(b)に示すファイバ膜内部での帯電真電荷の分布モデルを世界に先駆けて見出しました。このモデルでは、ファイバ膜の表面付近に正の真電荷が偏って担持され、ファイバ膜の裏面側に負の真電荷が偏って担持されています。なお、これまでに発表者らにより提案されていた類似の分布モデルでは、電界紡糸ファイバ膜の表面側と裏面側に絶対値の等しい電荷密度の正と負の真電荷がそれぞれ担持されているモデルでした。一方で、本研究で提案したモデルでは、負の真電荷よりも、より多くの正の真電荷が担持されています。本研究では上述のモデルからさらに踏み込んで、当該ファイバ膜に電極を近づけたり押し込んだりしたときの発電電荷量の数理モデルも世界に先駆けて提案しました。

次に、電界紡糸 PLLA サブマイクロファイバ膜に担持された真電荷の保持特性を調査しました。この結果、低湿度環境下で保管した場合には約 8 ヶ月経過しても帯電電荷を安定して保持することを明らかにしました(図 2)。この結果は、当該ファイバ膜をウェアラブル圧力センサの発電部材などとして応用する場合に、特定の雰囲気下であれば性能の経時劣化が大きく低減できる可能性を示しています。

最後に、作製した電界紡糸 PLLA サブマイクロファイバ膜を発電部材として使用したタッチセンサとマスク型音響センサを作製しました。当該タッチセンサでは、筐体に PLLA フィルムを用い、筐体間の接着層にポリ(D,L-乳酸)(PDLLA)フィルムを用いているため、バイオマスから製造可能であり生分解性を示す循環型の材料を大部分で使用しています[図 3(a), (b)]。このタッチセンサをヒトの指で押すと、無給電状態にもかかわらず正の電圧を出力し、離すと負の電圧を出力しました[図 3(c)]。したがって、当該タッチセンサが無給電動作可能なタッチセンサとして使用できる可能性を示しました。

マスク型音響センサについては、市販の使い捨てマスクのポリ乳酸不織布の一部に導電性の塗料を塗布して電極部とし、この電極部に直接電界紡糸 PLLA サブマイクロファイバ膜を発電部材として製膜することで、3 層構造のマスク型音響センサを作製しました[図 4(a)]。当該センサの大部分である不織布と発電部材がバイオマスから製造可能であり生分解性を示す循環型の材料で構成されています。当該センサをヒトが着用して声を発すると、無給電状態にもかかわらず声に対応した電圧が出力されました[図 4(b)]。さらに、当該センサを信号増幅回路などの増幅回路を用いることなく直接市販のタブレットに接続して、例えば「京都工芸繊維大学」と発声すると、音声認識ソフトを通じて「京都工芸繊維大学」と発話の文字化に成功しました。当該マスク型音響センサを用いると、介護現場や医療現場などのマスク着用が必要な場面で、かつ声が聞き取り難い環境であっても、発話内容を画面上で表示したり、発話内容を記録したりすることが可能です。大部分が循環型の材料からなるタッチセンサとマスク型音響センサは、資源の枯渇や廃棄物が残留し環境汚染を引き起こす問題の解決策の一つとして大いに期待されます。

以上の研究成果は、主に正負両極性の真電荷で帯電したエレクトレットとして機能する電界紡糸ファイバ膜の詳細な理解を深め、学理の構築と発展に大いに貢献することが期待されます。さらに、当該ファイバ膜を用いた環境にやさしい循環型の新しいセンサ群の創出に貢献します。



京都工芸繊維大学
KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY

ファンディングエージェンシー：

- ・日本学術振興会 科学研究費助成事業 基盤研究(B) No. 22H01811

本発表関連の特許

- ・【発明名称】圧電素子【登録番号】特許第 7370517 号
- ・【発明名称】プラスチックナノファイバおよび光ファイバならびにプラスチックナノファイバの制作方法【登録番号】特許第 6718159 号

5. 発表雑誌：

雑誌名： Advanced Energy and Sustainability Research

論文タイトル： Charging Properties of Electrospun Poly(L-Lactic Acid) Submicrofiber Mat and its Electrical Applications

著者： Kenichi Takagaki, Heisuke Sakai, Taiki Nobeshima, Sei Uemura, Mitsuo Kaneko, and Yuya Ishii

DOI 番号： 10.1002/aesr.202300298

アブストラクト URL： <https://doi.org/10.1002/aesr.202300298>

6. 用語解説：

(注 1) 電界紡糸：プラスチックの溶液もしくは溶融体を高電圧で帯電させ、静電引力により極細繊維を紡糸する方法

(注 2) サブマイクロファイバ：直径が 0.1 μm 以上であり 1.0 μm 未満の繊維状物質

(注 3) 真電荷：外部に取り出したり外部から加えたりすることができる電荷(対立概念は分極電荷)

(注 4) エレクトレット：半永久的に電荷を保持する材料

(注 5) 疑似圧電特性：圧電材料の圧電特性に酷似した特性

圧電：本資料では、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)や圧電樹脂などの圧電材料の結晶体に生じる正圧電効果と逆圧電効果を総じて圧電と表現している

正圧電効果：圧電材料の結晶体に圧力を加えるとひずみが生じて電圧が発生する現象

逆圧電効果：圧電材料の結晶体に電場を加えると、ひずみが生じて変形する現象

(注 6) 永久双極子：分子そのものが構造のなかに固有する電気双極子

(注 7) 表面電位：物質表面の電位

7. 添付資料：

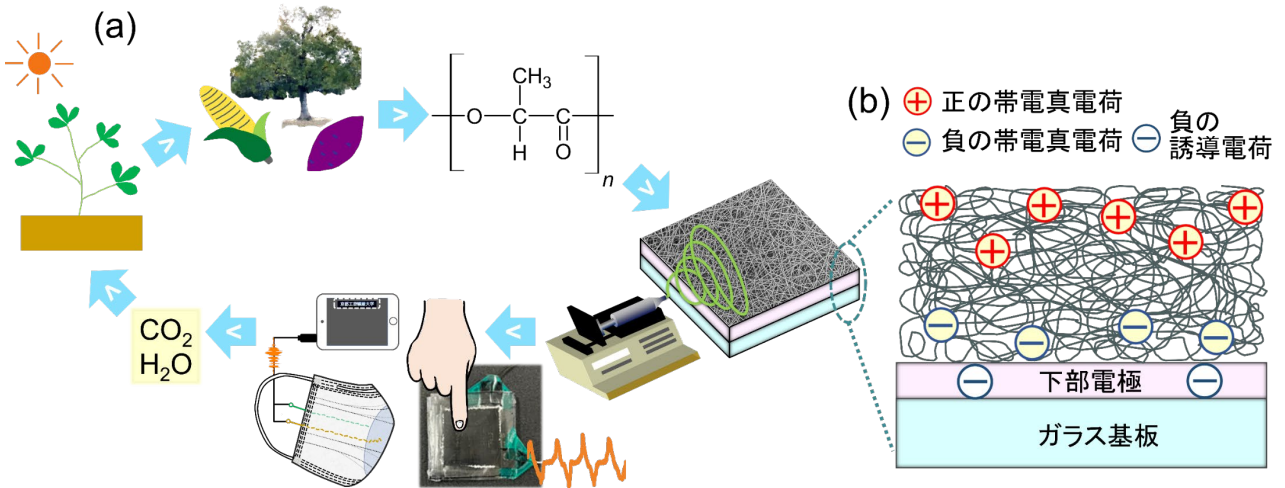


図 1. 電界紡糸 PLLA ファイバ膜の (a) 循環イメージと (b) 当該ファイバ膜内部の帯電真電荷の分布のモデル

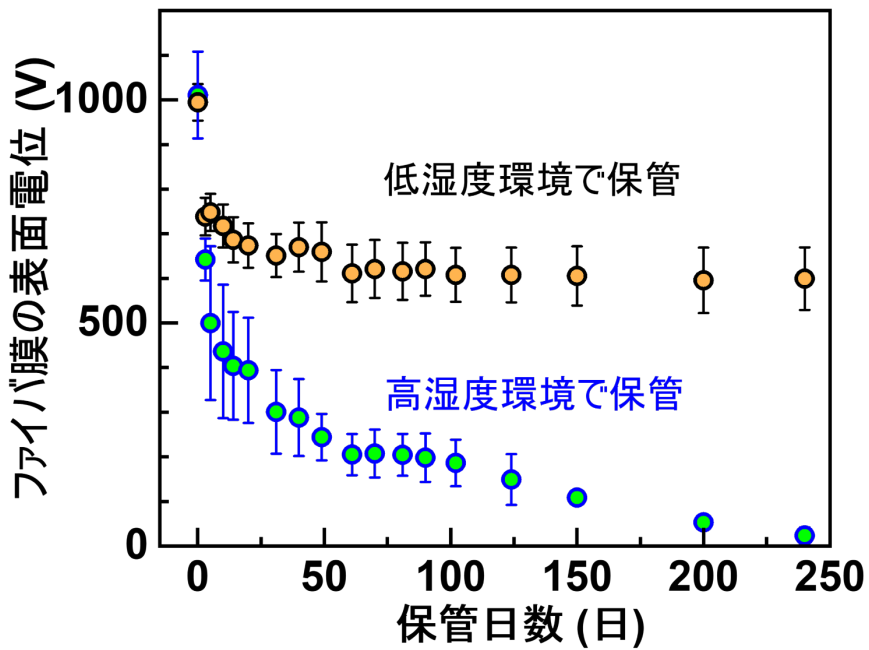


図 2. 電界紡糸 PLLA ファイバ膜の表面電位の経時変化

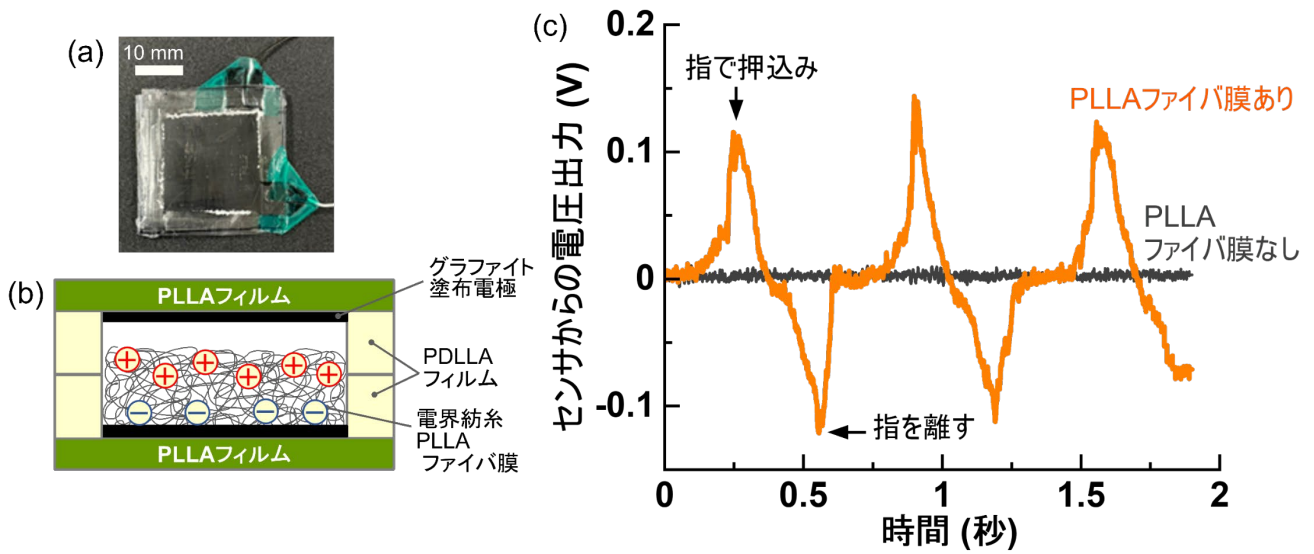


図 3. 開発したタッチセンサの (a) 写真、(b) 断面方向の概説図、および (c) ヒトの指で押したときの出力電圧

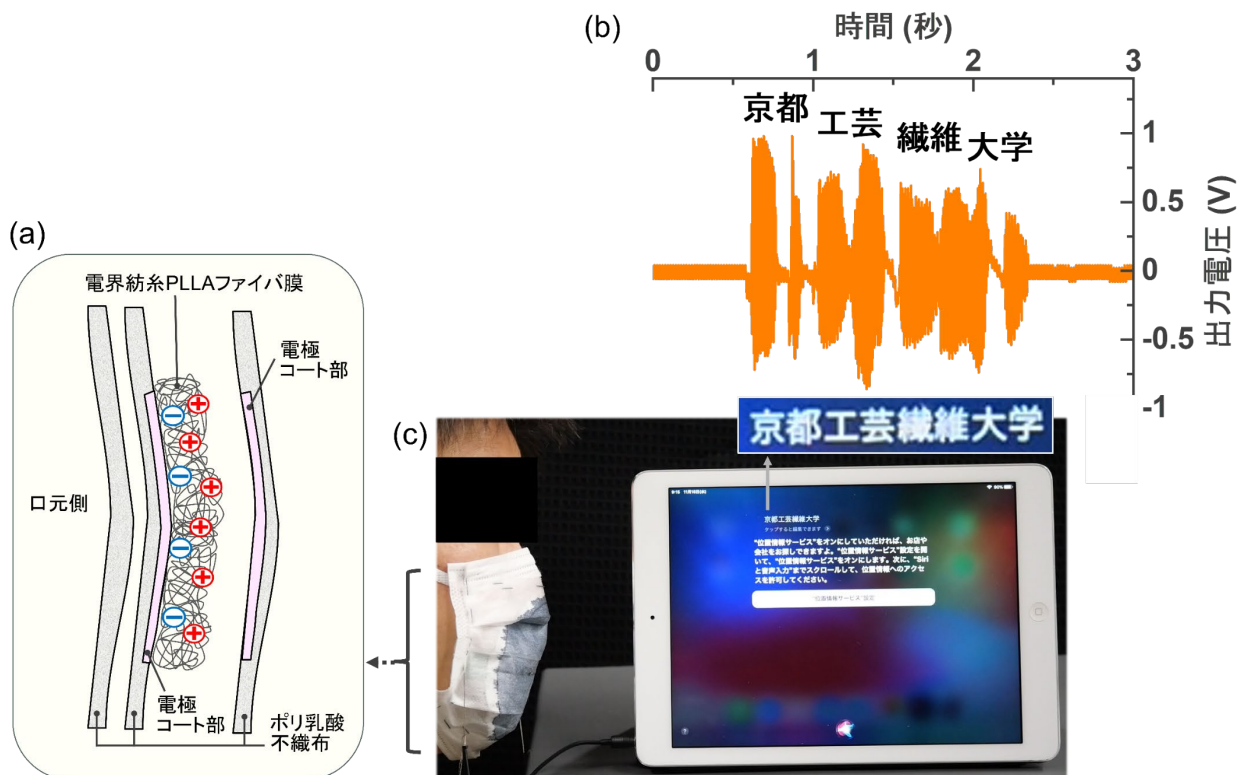


図 4. (a) 開発したマスク型センサの断面方向の概説図と当該センサをヒトが着用して「京都工芸繊維大学」と発言したときの (b) 出力電圧と (c) 当該センサを接続したタブレット上での文字化の様子