

PEDOT:PSS ハイドロゲルはバイオ分野への応用等の観点から注目されている。本コラムでは Kim ら¹⁾により報告された高い異方導電性を持った PEDOT:PSS/PVA ハイドロゲルを紹介する。製造法に特徴があり、配向ポリビニルアルコール(PVA)をマトリックスとし、PEDOT:PSS を付着させた後、クエン酸塩で処理するプロセスからなる。得られた PEDOT:PSS/PVA ハイドロゲルは電気伝導度の異方性が 60 という高い値を示す。以下に本研究の概略を紹介する。

1. PEDOT:PSS/PVA ハイドロゲルの製造法

第 1 段階として PVA 水溶液の入った容器を液体窒素にゆっくりと浸漬し次いで、凍結乾燥することにより **Fig.1 B** に示す配向した多孔質 PVA を作製する。この方法は Directional Freeze-Casting 法と呼ばれ広く知られた手法である²⁾。温度勾配によって生成した氷結晶の成長の結果ポリマーが押し出され空孔が形成される。第 2 段階として PEDOT:PSS(PH 1000)のスラリーに配向した多孔質 PVA を浸漬して PVA の空孔に PEDOT:PSS を導入する(**Fig.1 C**)。第 3 段階としてクエン酸 Na で処理して目的の高異方導電 PEDOT:PSS/PVA ハイドロゲルを得る(**Fig.1 D**)。Fig.1 で黄色は PSS を、青色は PEDOT 鎖を、赤の太線矢印はキャリアの導電経路を表す。

高異方導電性を付与するには第 1 段階～第 3 段階の順序、マトリックスとしての配向 PVA の使用及びクエン酸 Na 処理がポイントとなる。クエン酸 Na 処理の前に配向 PVA を PEDOT:PSS 水分散媒に浸漬することにより、延伸配向した PEDOT:PSS と PVA マトリックスとが相分離したものが得られる。また、第 3 段階で用いるクエン酸 Na は PVA 鎖状の OH 基と強い水素結合を形成し、PVA の凝集を促進する。その過程で、空孔内に存在する PEDOT:PSS の凝集が進むと同時に配向度も向上する(**Fig.1 D**)。Fig.2 には生成した PEDOT:PSS/PVA ハイドロゲルの SEM 及び写真を示すが、延伸配向した多孔質体が生成していることが分かる。

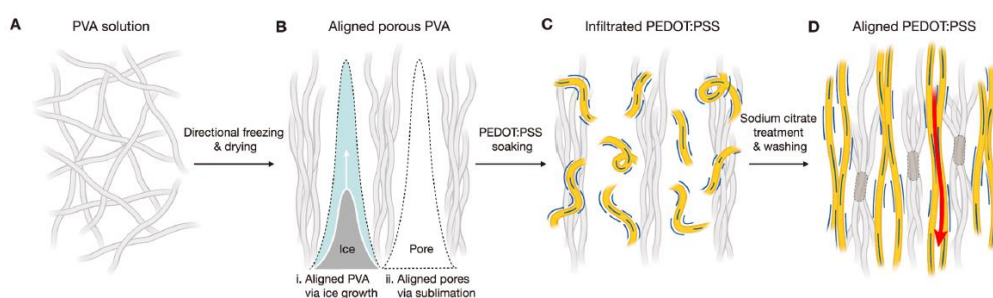


Fig.1. PEDOT:PSS/PVA hydrogels exhibiting anisotropic electrical conductivity. (A, B) Aligned porous PVA matrices were fabricated via directional freezing and drying of PVA solutions: (i) Growth of ice crystals expelled PVA polymers, leading to the formation of aligned microstructures oriented parallel to the movement of the freezing front. (ii) Subsequent sublimation of ice was achieved through lyophilization. (C) PVA matrices featuring aligned pores were infiltrated with conductive PEDOT:PSS. (D) Sodium citrate treatment facilitated the alignment of PEDOT:PSS within the pores.

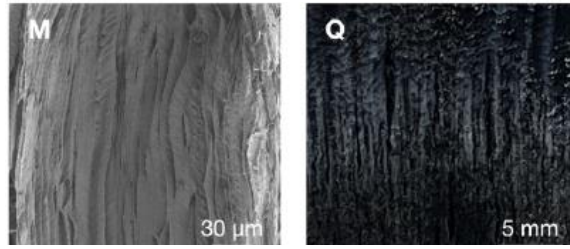


Fig. 2 Scanning electron micrographs (M) and photographs(Q) of PEDOT:PSS/PVA hydrogel.

2. PEDOT:PSS/PVA ハイドロゲルの電気伝導度の異方性

(1) Fig.3 に PVA 水溶液及び PEDOT:PSS スラリーのそれぞれの濃度が電気伝導度及びその異方性に及ぼす影響を示した。いずれの図でも電気伝導度の最高値は約 100 S/m で異方性の最大値は約 60 である。

(2) Fig.4 A にはクエン酸 Na の濃度の電気伝導度への影響を示した。クエン酸 Na 処理により延伸方向の電気伝導度が上昇すると同時に異方性も増大することが分かる。広角 X 線回折の方位角より配向度を求める下式より配向度 (π) を求めた。クエン酸 Na 処理の前の延伸に並行方向及び直角方向の配向度はそれぞれ 67.5 及び 54.1 で、処理後はそれぞれ 68.7 及び 58.2 であった。クエン酸 Na 処理により配向度が向上していることが分かる。FWHM は $q = 1.62/\text{\AA}$ (PSS の $\pi - \pi$ 層間距離 4.55 \AA に相当する d_{001} 回折) の半値幅である。

$$\pi = \frac{(180 - \text{FWHM})}{180}$$

(3) 機械的強度にも異方性が認められる。Fig.4 B には PVA 水溶液濃度と弾性率の延伸方向及び直角方向との関係を示した。いずれの方向でも弾性率の向上は認められ、その異方性は 2~3 であった。

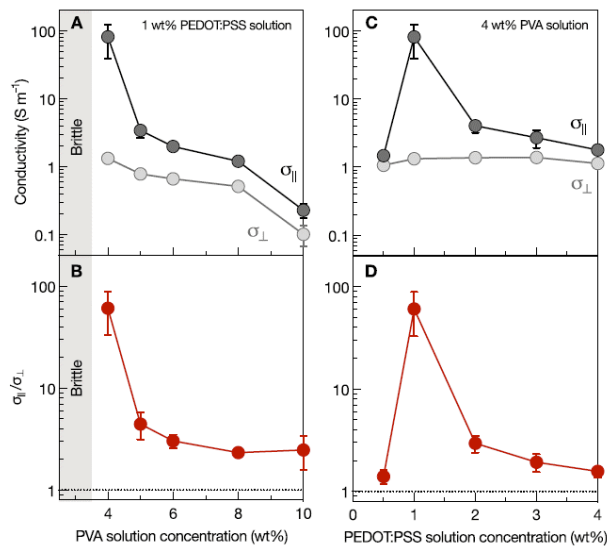


Figure 3. Effects of compositions on anisotropic conductivity. (A–D) Conductivities and conductivity ratios of PVA–PEDOT:PSS as a function of PVA solution concentration (A, B) and PEDOT:PSS solution concentration (C, D).

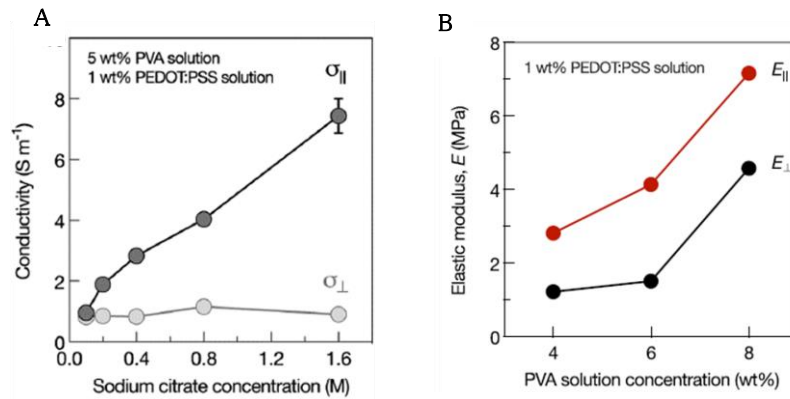


Figure 4. (A) σ_{\parallel} and σ_{\perp} of PEDOT:PSS/PVA as a function of sodium citrate concentration. Figure 5. Mechanical anisotropy. (B) Elastic moduli, E , as a function of PVA solution concentration.

文 献

- 1) Y.-W. Kim et al., Anisotropically Conductive Hydrogels with Directionally Aligned PEDOT:PSS in a PVA Matrix, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, **16**, 4013
- 2) M.-A. Shahbazi et al., Directional Freeze-Casting: A Bioinspired Method to Assemble Multifunctional Aligned Porous Structures for Advanced Applications, *Adv. Eng. Mater.* 2020, **22**, 2000033

以上

HP のトップへ:<https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>