

2020 年度

自転車等機械振興事業に関する補助事業

次世代ウェアラブルデバイスに向けた伸縮材料を用いた

生体信号の経時的システムに関する研究 補助事業

報告書

横浜国立大学 工学研究院

太田 裕貴

1. ストレッチャブルシステム

1-1 Ni 液体金属ペーストの調整. 液体金属のガリinstanと Ni マイクロパウダーを 50 cc バイアル瓶に量り入れた. その後、超音波ホモジナイザーを使用し、12 kJ の超音波処理を行ったことで、液体金属とマイクロパウダーを混合した.

1-2 硬軟パターン基板の作製. Cytop を施したガラス板に、白く着色した PDMS (中間層) のパターンを作製した. その上から白く着色した Eco-Flex 00-50 (軟層) をスピコートし硬化させた. 硬化後の基板の上下を反転し PVA シートを張ったガラス板にのせ、ポリイミドフィルムマスクを置いた後エキシマ処理を 90 sec 施した. ポリイミドフィルムマスクとガラス板を用いて Ni 液体金属ペーストの配線をスクリーン印刷した. Sil-Poxy で回路素子を仮固定し、液体金属ペーストで配線と素子の足をつなげた. その後、エポキシ樹脂 (硬層), PDMS, Eco-Flex 00-50 で順に封入した. 封入後は純水を使用して PVA シートを溶かし、ガラス板から剥離した.

1-3 温度計測システム. デモンストレーションとして温度計測システムを作製した. サーミスタと固定抵抗による分圧回路で温度を測定する. データの送信には MCU と BLE を用いた. データの受信はスマートフォンを用いた(図 1).

1-4 システムの性能実験.

硬軟パターンについては、エポキシ樹脂と Eco-Flex 00-50 のパターン、PDMS と Eco-Flex 00-50 のパターン、エポキシ樹脂と PDMS と Eco-Flex 00-50 のパターンの 3 種類について、全体のひずみが 50 % の時の表面のひずみを調べた. パターン上にレーザー加工機でポリイ

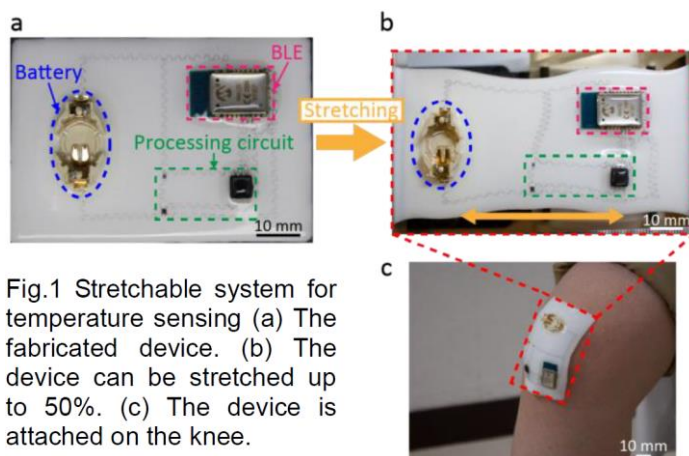


Fig.1 Stretchable system for temperature sensing (a) The fabricated device. (b) The device can be stretched up to 50%. (c) The device is attached on the knee.

ミドフィルムマーカー (100 μm 角, 500 μm 間隔) を作製し、マーカーの変形を追うことでひずみを測定した. 配線の性能については、配線の形状の違いによる伸縮時の抵抗値変化を調べた. 比較する配線の形状には直線とミアンダ構造³を用いた. このミアンダ構造により伸縮時の配線にかかる応力が低減され、結果的に抵抗値の変化が抑えられる. 温度計測システムをひざに装着し伸縮させた. さらに繰り返し時、運動時の測定温度についても調べた. 作製したデバイスを図 1a に示す. 50 % まで伸ばした様子を図 1b に示す. 図 1c はひざに装着した様子である.

1-5 ストレッチャブルバッテリー

液体金属を用いてストレッチャブルバッテリーを作製した。多孔質電極基板は砂糖を使用した犠牲テンプレート法により作製した(図 2)。まず、砂糖を最適な

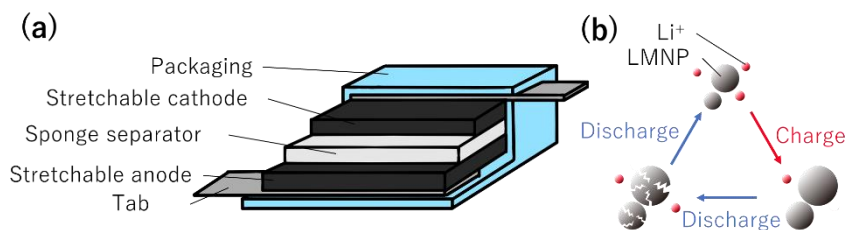


Fig. 2 Concept of battery and LMNP. (a)Schematic diagram of stretchable battery. (b)Self-healing behavior of LMNP

モードに充填した。砂糖を充填したモードに PDMS と Ecoflex を質量比 6:4 で充填し、70°Cで2時間硬化した。超音波除去処理により、砂糖のみを除去することで多孔質電極基板が得られた。多孔質電極基板を任意の形状に切断し、スラリーをドロップキャストした。スラリーは正極活物質 LFP (LiFePO₄), 負極活物質 GaSn, 導電助剤 Super P carbon, バインダー-PVDF-HFP (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)), 溶媒 NMP で構成した。最後に、溶媒を完全に揮発させることでストレッチャブル電極を作製した(図 3)。

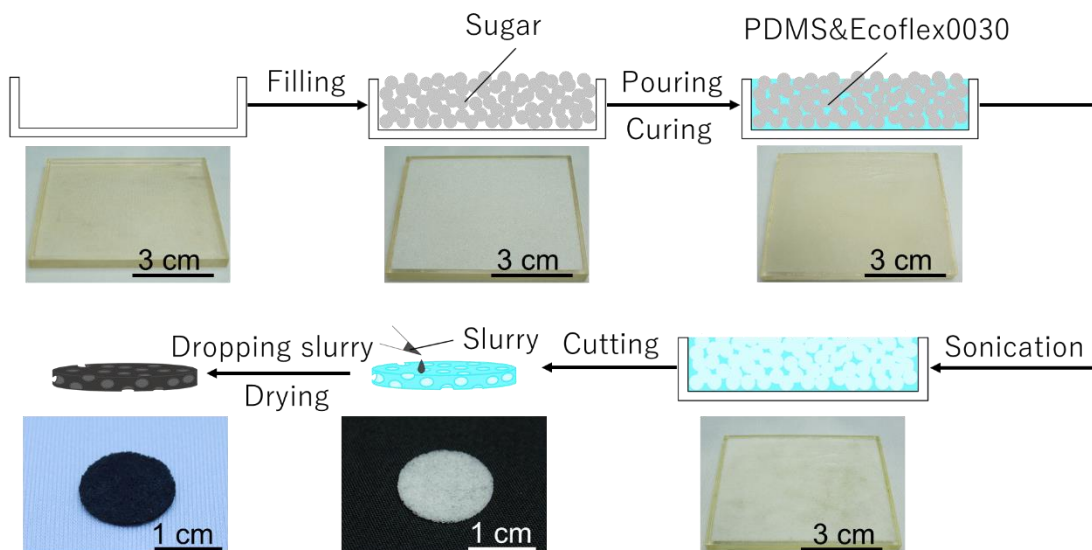


Fig. 3 Fabrication process of stretchable electrodes

1-6 ストレッチャブルバッテリーの評価

電極の電気化学測定には、コインセルを使用した。コインセルは任意の電極、セパレータ、Li 箔で構成した。また、電気化学測定は定電流充放電測定によって行った。

(2) 成果

次世代ウェアラブルデバイスに向けた伸縮材料を用いた生体信号の経時的計測システムに関する研究

2-1 硬軟パターンの評価。全体のひずみが 50 %の時の表面のひずみの結果を図 4 に示す。パターンを中心からの距離に対する表面のひずみを図示している。図 4a がエポキシ樹脂と Eco-Flex 00-50 のパターン、図 4b が PDMS と Eco-Flex 00-50 のパターン、図 4c がエポキシ樹脂と PDMS と Eco-Flex 00-50 のパターンである。これより、エポキシ樹脂と PDMS と Eco-Flex 00-50 のパターンが最もひずみの変化が緩やかで、中心での変形も抑えられていることがわかる。

2-2 配線構造の評価。直線とミアンダ構造の全体のひずみが 50 %の時の抵抗値変化の結果を図 5 に示す。グラフより、ミアンダ構造の方が伸縮時の抵抗値変化を抑えられることがわかる。

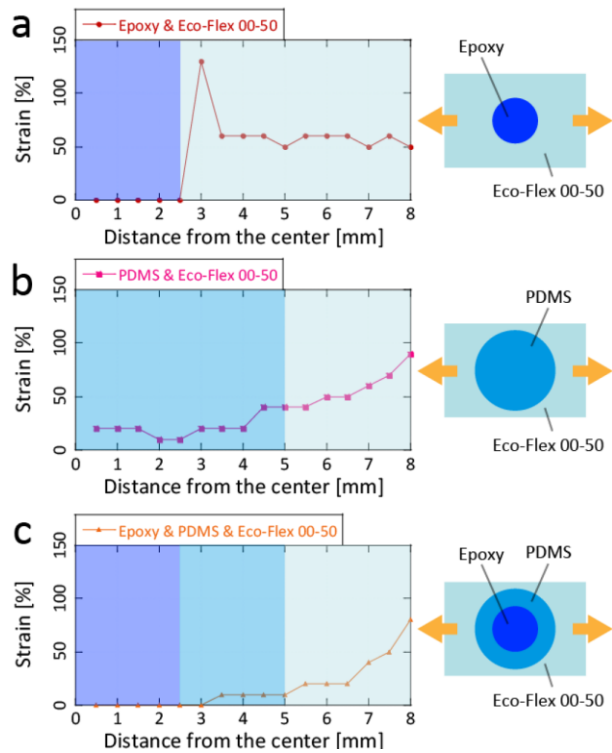


Fig. 4 Distribution of the substrate deformation when it was stretched to 50%. (a) The substrate composed of Epoxy and Eco-Flex 00-50. (b) The substrate composed of PDMS and Eco-Flex 00-50. (c) The substrate composed of Epoxy and PDMS and Eco-Flex 00-50.

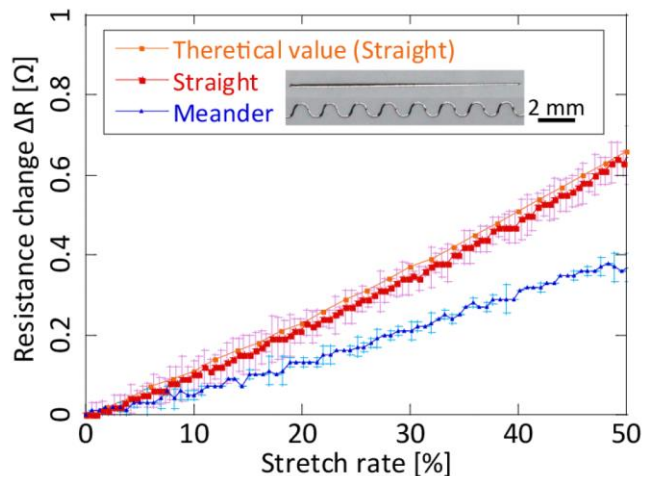


Fig. 5 Results of change in wiring resistance during expansion and contraction. The plot is the average of the values measured three times. The error bar is the standard deviation.

2-3 温度計測デバイスの評価. 図 6a にひざに装着し伸縮させたときの温度測定結果を示す. また, 図 6b に 10 回ひざでの伸縮を繰り返した時, 図 6c にひざに装着して運動した時の温度測定の変化を示す. これより, 繰り返しの伸縮や運動時でも動作が安定していることがわかる. また, デバイスは全体ひずみが 50 %となるまでは動作することを確認した.

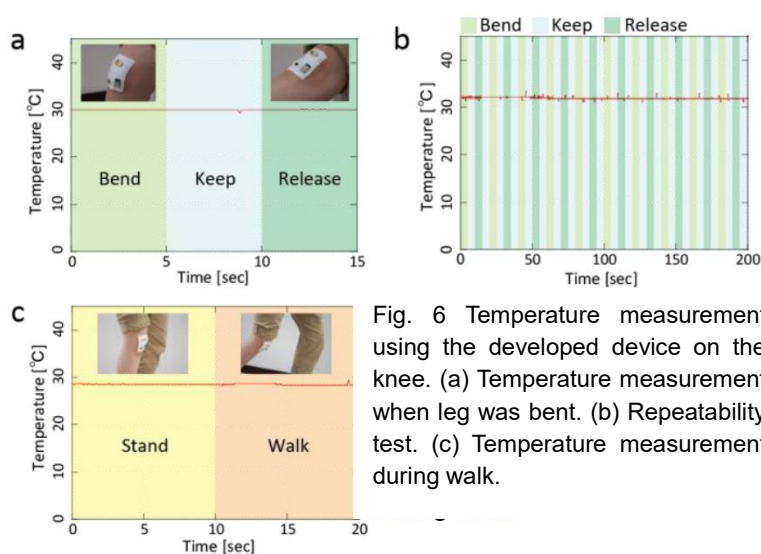


Fig. 6 Temperature measurement using the developed device on the knee. (a) Temperature measurement when leg was bent. (b) Repeatability test. (c) Temperature measurement during walk.

2-4 ストレッチャブルバッテリーの電極の機械特性

電極表面の SEM 画像, EDS 画像を図 7(a)に示す. SEM 画像から, 電極基板は多孔質構造であることを確認した. EDS 画像から, 電極表面に均一に液体金属 GaSn が分布していることを確認した. 次に, ストレッチャブル電極の引張試験を行った. 引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を図 7(b)に示す. ストレッチャブル電極は 180%歪みまで延伸可能であることを確認した. (図 7(c))

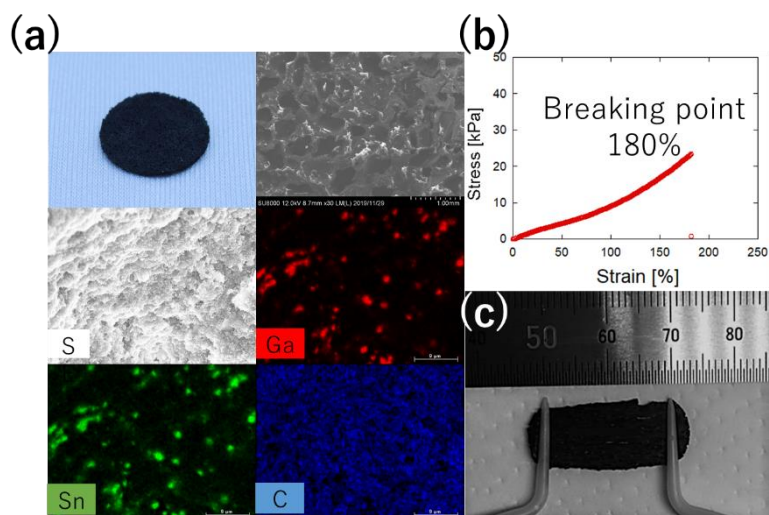


Figure 7 Mechanical characteristics of stretchable electrode. (a)Photograph of fabricated electrodes, SEM and EDS images of the electrode surface. (b)Change of stress with respect to strain. (c)Photograph of stretched electrodes.

2-5 ストレッチャブル電極の電気化学特性

LMNP 電極と LFP 電極の電気化学測定には, コインセルを使用した. コインセルは任意の電極, セパレータ, Li 箔で構成した. また, 電気化学測定は電流 0.1C における定電流充放電測定によって行った. まず, LMNP 電極の電気化学特性の評価を行う. 図 8(a)に 5th サイクルにおける LMNP 電極の充放電曲線を示す. LMNP 電極は充電曲線・放電曲線をと

もに示し、0–1.2 [V]付近における穏やかなプラトーを確認した。従って、0–1.2 [V]付近において LMNP と Li+ が反応することで充電・放電が行われたことを確認した。図 8(b)に LMNP 電極のサイクル特性を示す。

LMNP 電極は 30 サイクルにおいて容量減衰は生じ

なかった。1st サイクルのみ高い充電容量を示したが、これは SEI (Solid Electrolyte Interphase) 形成に依るものである。SEI は最初の数サイクルで負極表面に形成される保護膜であり、SEI が形成された後は電解液の分解を抑制する働きがある。LMNP 電極の 1st サイクルの充電容量が非常に大きい値を示したのは、LMNP の表面積が大きいこと、形状が不安定であることが考えられる。次に、LFP 電極の電気化学特性の評価を行う。5th サイクルにおける LFP 電極の充放電曲線において LFP 電極は充電曲線・放電曲線をともに示し、3.4–3.5 [V]付近におけるプラトーを確認した。従って、3.4–3.5 [V]付近において FePO₄ と Li+ が反応することで充電・放電が行われたことを確認した。LFP 電極のサイクル特性では LFP 電極は 20 サイクルにおいて容量減衰は生じなかった。

3層硬軟パターンは、50%伸ばした時他の2層構造のパターンより効果的な構造であることが確認できた。さらに、その際の抵抗値変化が微小であり、作製したストレッチャブルシステムが運動時もロバストに動作していることを確認した。また、ストレッチャブルバッテリーを実現した。本研究は、第11回マイクロ・ナノ工学シンポジウム及び第7回サイボウニクス研究会で発表を行った。その結果、日本機械学会から若手優秀講演フェロー賞と第7回サイボウニクス研究会では「優秀研究・黎明賞」を受賞した。

7 受賞

・第11回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム 口頭発表2件及び受賞(若手優秀講演フェロー賞)

・第7回サイボウニクス研究会 口頭発表及び受賞(優秀研究・黎明賞)

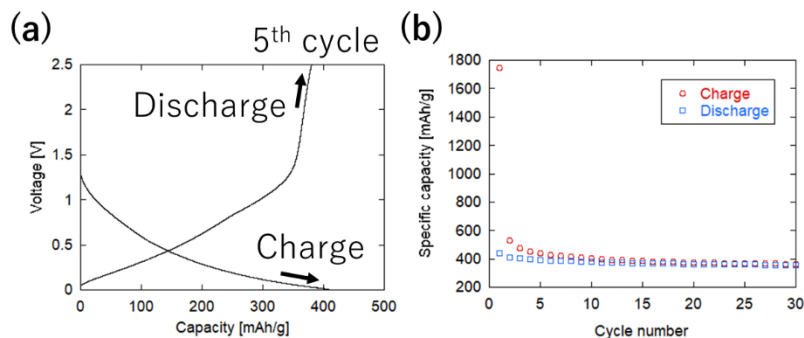


Fig. 8 Electrochemical characteristics of LMNP electrode. (a) Charge-discharge curves of LMNP electrode at 5th cycle. (b) Cycle characteristics of LMNP electrode at 0.1C.