

令和 3 年 4 月 7 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03910

研究課題名(和文) 光熱希土類ナノ材料を用いた多波長選択応答ソフトマイクロアクチュエータの創出

研究課題名(英文) Multi wavelength responsive soft actuators containing photothermal rare-earth-nanomaterials

研究代表者

渡邊 智 (Watanabe, Satoshi)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教

研究者番号：80579839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：リモートコントロール可能なマイクロロボットやマイクロマシンなどの実現するために、希土類光熱変換材料を感温ポリマーゲルに組み込んだ多波長選択応答ソフトアクチュエータを開発した。808 nmに吸収を持つネオジム、980 nmに吸収を持つイッテルビウムを用いた。感温ポリマーゲルに希土類を導入するために、希土類ナノ粒子をフィラーとして混合する方法と感温ポリマーゲルに希土類錯体として配位させる方法を試みた。感温ポリマーゲルは自作のガラスセル中でマスク露光することで成型した。幅0.1 mm、長さ数mmのゲルロッドを形成させ、照射する近赤外光の波長に応じて異なる動きを引き出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果によって、ソフトロボットを「マイクロスケール」で「リモートコントロール」可能にした。生体深部まで透過可能な近赤外光を用いるために、将来的には生体内でソフトマイクロロボットを動かせる可能性がある。現在研究されているバイオイメーjing(見る技術)やドラッグデリバリーシステム(送る技術)を組み合わせることで、医療・生命科学分野の局所治療技術が大きく発達すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：To realize remote-controllable microrobots and micromachines, we have developed multi-wavelength selective response soft actuators having rare earth photothermal conversion materials in temperature-sensitive polymer gels. Neodymium with absorption at 808 nm and ytterbium with absorption at 980 nm were used. The rare earths were introduced in the gels as oxide nanoparticles or rare earth complexes. The temperature-sensitive polymer gel was molded by mask exposure in home-made glass cells. By forming gel rods with a width of 0.1 mm and a length of several mm, we succeeded in different locomotion depending on the wavelength of the irradiated near-infrared light.

研究分野：コロイド界面科学

キーワード：ソフトロボット 近赤外光 波長選択性 希土類ナノ材料 光熱変換 感温ポリマーゲル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

人口筋肉やソフトマイクロマシンへの応用のために、高分子ハイドロゲルで作製したソフトアクチュエータが注目されている。光・電気・温度などの外部刺激やジャボンスキー反応などの化学刺激などの駆動原理が報告されている。特に、医療分野における生体内でのマニピュレーション技術への需要から、生体深部へ透過できる近赤外光を用いた光熱応答アクチュエータが関心を集めている。通常、感温性ポリマーゲルに均一分散したカーボン材料が近赤外光を吸収、発熱し、感温性ポリマーゲルの体積相転移を起こす。しかし、光スポットサイズやフォーカスの難しさから、目視レベルのスケールで単一の動きしか起こせない。そこで、申請者は、「シャープな吸収線幅を持つ複数の光熱変換材料のマイクロパターン化することで作製した多波長選択応答ソフトアクチュエータが、複数の動作を照射スポット内で可能にできるのでは？」と考えた（図 1a）。

申請者は、アップコンバージョン発光希土類ナノ材料を組み込んだポリマーアレイ導波路格子デバイスを作製してきた。シャープな発光線幅を有する希土類元素のフォノン振動を下げる種々の試みによって、発光デバイスの発光効率を向上させることができる。申請者は、このフォノン振動を低減するアプローチを逆手にして、励起状態から基底状態へ戻るエネルギーの経路を発光ではなく熱に変えて、シャープな吸収線幅を有する光熱変換材料となるのではないかと考え、波長選択性を欲求される光応答ソフトアクチュエータの研究を始めた。

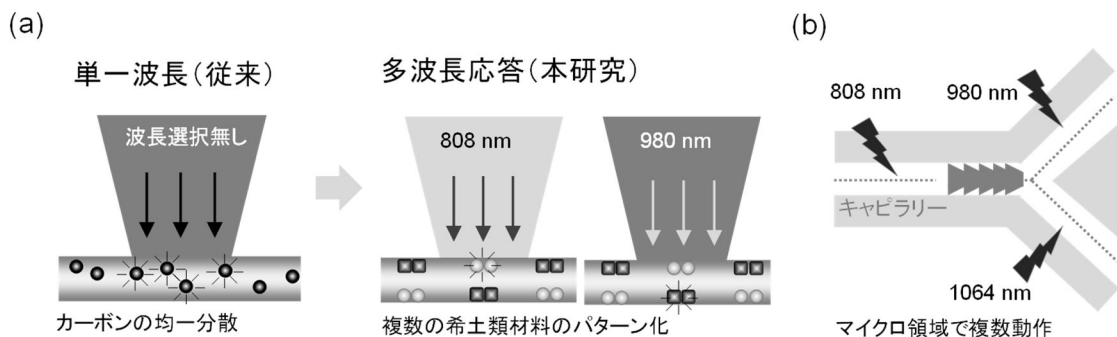


図 1 (a) 従来の研究との比較と(b)本研究の狙い

2. 研究の目的

シャープな光熱変換材料として複数の希土類ナノ材料を用いて感温性ポリマーゲルの所定の位置に組み込んで多波長応答ソフトマイクロアクチュエータを作製する（図 1b）。具体的には、光熱変換材料、感温性ポリマー、非感温性ポリマーなどの材料を作製し、希土類ナノ材料と感温性ポリマーによる多波長応答ソフトアクチュエータを設計し、多波長ソフトアクチュエータの集積による可動デバイスを創出する

3. 研究の方法

生体窓の近赤外光領域（700～1500 nm）に吸収を持つ Nd（808 nm）と Yb（980 nm）を光熱変換材料として用いた。光熱変換効率を高めるために、酸化物ナノ粒子もしくは希土類錯体として感温ポリマーゲルに導入した。感温ポリマーゲルは下限臨界共溶温度を境に大きな体積相転移を示すポリ N-イソプロピルアクリルアミドを光ラジカル重合で作製した。自作のガラステンプレートを使って感温ゲルを直径 1 mm、長さ数 cm 程度のロッド状にした。

(1) ミリメートルサイズでの試作

酸化物ナノ粒子を混合： 15 mg/mL の酸化ネオジムナノ粒子を分散させたゲル前駆体溶液をガラスセル中に入れた。その後、ゲルロッドの底面に酸化物ナノ粒子を自然沈降させて、ゲルロッドの片面が加熱されるようにした。そのゲルの横に酸化イッテルビウムナノ粒子ゲルを同様にして作製した。最終的に、一本のゲルロッドの左半分に酸化ネオジムナノ粒子、右半分に酸化イッテルビウムナノ粒子が混合された。水中保存や繰り返し実験をしてもゲルの接合面の剥離などは見られなかった。

希土類錯体： 希土類イオンをゲルネットワークに配位させるために、アクリル酸と N-イソプロピルアクリルアミドの共重合ゲルを作製した。ロッド状に切り出したゲルロッドを希土類イオン水溶液に浸漬した。ネオジム錯体ゲル、イッテルビウム錯体ゲルを各々作製した。

(2) マイクロサイズでの作製

酸化物ナノ粒子の条件を用いた。酸化ネオジムナノ粒子を分散させた前駆体液をガラステンプレートに注入した後に、幅 0.1 mm、長さ 4 mm のスリットが開いたメタルマスクをガラステンプレートに張り付けた。マスクのスリット以外から光が漏れないように、不透明なシールでガラステンプレート全体を遮光した。続いて、同様の操作を酸化イッテルビウムナノ粒子について行った。酸化ネオジムナノ粒子のマイクロロッドと垂直になるようにマスク露光を行って、マイクロロッドが十字に交差するようにした。

ゲルロッドを水の入ったシャーレに浸漬して、所定の水温に設定した。水温を変化させて、もくしでゲルが白濁した温度を下限臨界共溶温度とした。下限臨界共溶温度よりも 1-2 度くらい低い温度に水温を設定して、808 nm もしくは 980 nm の近赤外光をゲルロッドに照射する様子を近赤外光カットフィルターをつけたカメラで観察した。

4. 研究成果

(1) ミリメートルサイズでの試作

酸化物ナノ粒子

図 2 に酸化ネオジムナノ粒子と酸化イッテルビウムナノ粒子を導入したゲルロッドの写真を示す。直径 1 mm、長さ 2 cm のゲルロッドが観察される。左側が酸化ネオジム、右側が酸化イッテルビウムを導入した部分である。酸化物ナノ粒子が沈降している部分が白く見える。酸化ネオジムと酸化イッテルビウムナノ粒子をゲルロッドの上面と底面に沈降させたために、図のようにゲルの左側は上面が白く、右側は底面が白く観察される。粒子の混合によらず、下限臨界共溶温度は 35 度であった。そのために、水温は 31 度とした。

図 2b と 2c に 808 nm と 980 nm の近赤外光を照射した写真を示す。808 nm の近赤外光を照射したところ、酸化ネオジム粒子を混合したロッドのみが数分かけて約 20 度程度曲がった。980 nm の近赤外光を照射すると、同様に酸化イッテルビウムを混合したロッドのみが数分かけて約 30 度曲がった。どちらも光照射を止めると、ゆっくりと元の形状に戻った。同様の操作を繰り返しても同様の応答が見られた。

808 nm と 980 nm の近赤外光をネオジウム、イッテルビウムが各々選択的に吸収、発熱し、ゲルロッドの片側の温度を局所的に増加させる。その結果、ゲルが体積相転移を起こして収縮してゲルロッドを曲げたと考えられる。980 nm の場合、イッテルビウムだけでなく水がわずかに吸収を持つために、水温を 31 度よりも高くすると、酸化ネオジウム側もゲルロッドの収縮が起こってしまう。

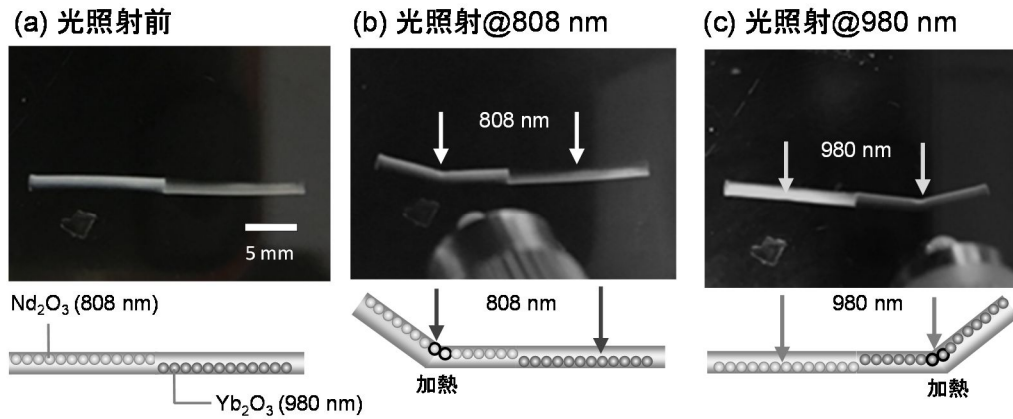


図 2 酸化物ナノ粒子を混合した二波長応答アクチュエータの (a) 光照射前、(b) 808 nm と (c) 980 nm の近赤外光照射による曲げ応答。水温 31 度、光強度 3 W。

希土類錯体

図 3 にネオジウムイオン、イッテルビウムイオンを配位させたゲルロッドの写真を示す。直径が約 1 mm、長さ 1.5 cm の透明なゲルロッドが形成した。下限臨界共溶温度は約 38 度であった。相転移前後での体積変化は 10% 程度であった。N-イソプロピルアクリルアミドとアクリル酸のモル比は約 80 : 20 で、アクリル酸比がこれ以上増えると、親水基導入の効果で下限臨界共溶温度が見られなくなった。熱重量分析より、アクリル酸 3 モルに対して希土類が約 1 モル配位していた。ゲル中に存在する希土類量としては、酸化物ナノ粒子とほぼ同程度であった。

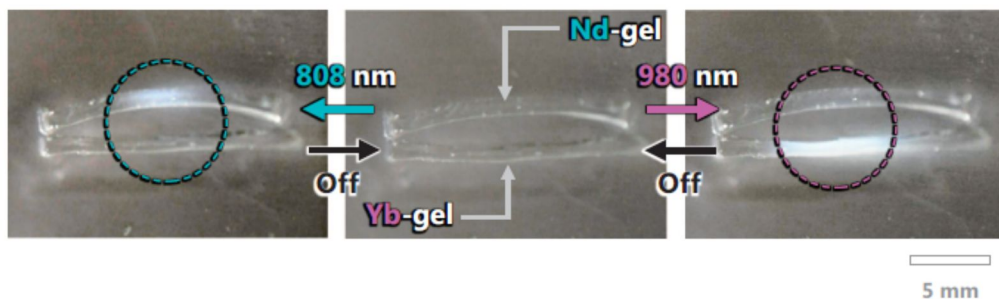


図 3 アクリル酸を配位子にした希土類錯体型のミリスケールの二波長応答アクチュエータの光照射前、808 nm と 980 nm の近赤外光照射による応答。水温は 31 度、近赤外光の強度は 3 W。点線は照射位置を示す。

808 nm、980 nm の近赤外光を照射すると、ネオジウム、イッテルビウム各々が導入されたゲルロッドが数秒で白く濁った。980 nm の近赤外光を照射した場合、イッテルビウムのゲルロッドがわずかに収縮した。近赤外光の照射を止めると、白濁と収縮は速やかに元に戻った。同様の操作を繰り返しても同様の応答が見られた。

酸化物ナノ粒子のときと同様のメカニズムで波長に応じたゲルロッドの相転移が引き起こされた。アクリル酸共重合体の場合、3価の希土類イオンがポリマーネットワークの架橋に使われるために、体積相転移による収縮率が小さく、光照射時における明瞭なゲルの収縮が観察できなかったと考えられる。

(2) マイクロサイズでの作製

図4にマスク露光で作製した酸化ネオジウムゲルロッドと酸化イッテルビウムゲルロッドの写真を示す。幅0.2mmのマイクロロッドが形成した。写真に納まるように、ゲルの長さは2mm程度になるようにカッターナイフで切った。下限臨界共溶温度は直径1mmのときと同様に約35度であった。水温を31度に設定して各々の波長の近赤外光を照射した。

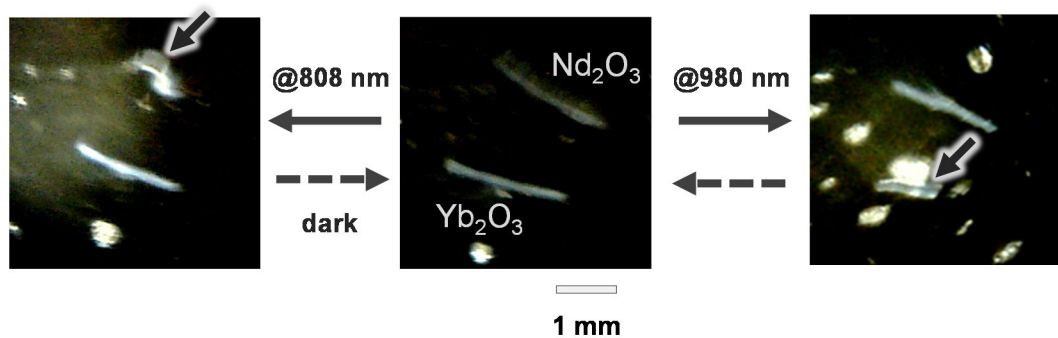


図4 酸化物ナノ粒子を混合した二波長応答マイクロアクチュエータの光照射前、808 nmと980 nmの近赤外光照射による応答の写真。水温31度、光強度3 W。近赤外光は写真全体に照射した。

808 nmの近赤外光を照射すると、酸化ネオジウム粒子ゲルが4分程度で収縮した。980 nmの近赤外光の場合、1分程度の照射で収縮の変化が飽和に達した。どちらの波長の近赤外光も照射を止めると、1分程度でマイクロゲルが完全に元の形状に戻った。同様の操作を繰り返しても同様の応答が見られた。

ポリ N-イソプロピルアクリルアミドの体積相転移はポリマー周囲の水の脱溶媒和を駆動力にするために、ゲルが小さくなると、脱溶媒和した水の出入りがスムーズになるために、収縮と膨潤の変化が大きかったと考えられる。

(3) まとめ

感温性ポリマーゲルに2種類の希土類光熱変換材料を組み込むことで、2波長選択応答ソフトアクチュエータを作製することに成功した。アクチュエータの動く場所や方向を、近赤外光の照射位置だけでなく、希土類ナノ粒子の位置と照射する波長で制御できる。希土類ナノ粒子のパターンサイズを低減することで、光スポットよりも小さいスケールでのアクチュエータの複数の動作が可能になる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 1.Satoshi Watanabe, Ryota Urata, Tetsuya Sato, Shintaro Ida, Masashi Kunitake	4. 巻 19
2. 論文標題 Single Crystallization of an Organic Semiconductor in Hydrogel Capillaries for Transferring onto Substrates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des.	6. 最初と最後の頁 3410 - 3416
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.cgd.9b00297	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Watanabe,* Taiga Tominaga, Mutsuyoshi Matsumoto	4. 巻 68
2. 論文標題 Alternate soaking technique for micropatterning alginate hydrogels on wettability-patterned substrates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Oleo Sci.	6. 最初と最後の頁 53 - 60
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5650/jos.ess18166	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Watanabe, Hiroshi Era, Masashi Kunitake	4. 巻 8
2. 論文標題 Two-wavelength infrared responsive hydrogel actuators containing rare-earth photothermal conversion particles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Sci. Reports	6. 最初と最後の頁 13528
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Watanabe, Motoharu Fujisaki, Kazuki Murai, Mutsuyoshi Matsumoto	4. 巻 67
2. 論文標題 Superhydrophobic surfaces on phase-separated nanostructures of polystyrene/polymethyl methacrylate films fabricated by the double-spray technique	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Oleo Sci.	6. 最初と最後の頁 1101 - 1105
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Satoshi, Kojio Kenji, Kunitake Masashi	4. 巻 49
2. 論文標題 Near-infrared Two-wavelength-selective Response of Thermosensitive Gels Modified with Rare-earth Ions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1111 ~ 1113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200391	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hashimoto Hinako, Goto Kyosei, Sakata Kouhei, Watanabe Satoshi, Kamata Tomoyuki, Kato Dai, Niwa Osamu, Kuraya Eisuke, Nishimi Taisei, Takemoto Mitsunobu, Kunitake Masashi	4. 巻 92
2. 論文標題 Stand-Alone Semi-Solid-State Electrochemical Systems Based on Bicontinuous Microemulsion Gel Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 14031 ~ 14037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.0c02948	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 S. Watanabe
2. 発表標題 New photonic, electronic, and mechanic devices fabricated by soft lithography
3. 学会等名 Okinawa Colloid 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊智, 浦田遼太, 佐藤徹哉, 伊田進太郎, 國武雅司
2. 発表標題 ゲルキャピラリー結晶成長法による低分子有機半導体の単結晶の作製および配向制御
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊智, 有川和希, 國武雅司
2. 発表標題 光熱変換ゲルアクチュエータの近赤外光照射内の波長選択応答
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有川和希, 渡邊智, 國武雅司
2. 発表標題 2波長応答型の希土類光熱変換型ソフトロボットの創出
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安永祐輔, 國武雅司, 渡邊智, 橋本妃菜胡, 加藤大, 蔵屋英介
2. 発表標題 食品中の抗酸化能のBME-EC法によるその場分析技術
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有川和希, 渡邊智, 國武雅司
2. 発表標題 2波長応答型の希土類光熱変換型ゲルロボットの創出
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三嶋晴香, 上村優真, 渡邊智, 國武雅司
2. 発表標題 シフベースカップリングに基づく二次元架橋薄膜の作製
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊智, 江良洋, 小椎尾健次, 國武雅司
2. 発表標題 希土類光熱変換材料を用いた近赤外2波長選択応答ソフトアクチュエータの創出
3. 学会等名 第67回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Watanabe
2. 発表標題 Single crystallization in micro gel capillaries for organic semiconductors
3. 学会等名 International Conference of Layers, Films and Membranes for Green, Environmental and Biomedical Sciences (LFM 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Watanabe, R. Urata, M. Kunitake
2. 発表標題 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018)
3. 学会等名 Single crystallization in gel capillaries for thienoacene-based organic semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Watanabe, R. Urata, M. Kunitake
2. 発表標題 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2018)
3. 学会等名 Single crystallization of thienoacene-based semiconductors in gel capillaries (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Watanabe, T. Date, M. Kunitake
2. 発表標題 第67回高分子討論会
3. 学会等名 Liquid phase crystallization and morphology study of organolead halide perovskites
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊智、小野恵瑚、林正太郎、國武雅司
2. 発表標題 エラストック単結晶を形成するための濃度-温度相図の作成
3. 学会等名 第68回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Arikawa, S. Watanabe, S. Fujii, M. Kunitake
2. 発表標題 Near-infrared two wavelength control of Marangoni propulsion of soft boat based on photothermal conversion of rare-earth nanoparticles
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野恵瑚, 渡邊智, 林正太郎, 國武雅司
2. 発表標題 イオン液体中でのエラストティック有機半導体の一次元単結晶化法の創出
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 渡邊智, 曾我公平	4. 発行年 2020年
2. 出版社 材料技術協会	5. 総ページ数 559
3. 書名 次世代ディスプレイの最新技術と構成部材の開発事例	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------