

令和 3 年 4 月 28 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22216

研究課題名(和文)液体金属-高分子コンポジットの創製とソフトロボティクス素子としての応用

研究課題名(英文)Liquid metal-polymer composites for electro-active soft actuators

研究代表者

上野 和英 (Ueno, Kazuhide)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30637377

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：人体に無害なGa系液体金属と機能性高分子材料がナノ・マイクロレベルで複合化された柔らかいコンポジット材料(メタルゲル)の研究分野を新規開拓し、それを電気化学アクチュエータ素子に適用することを目的とした。有機高分子相と液体金属相が共連続し、且つマイクロに相分離した状態で複合化するため、モノリス法とキャスト法の二通りの方法を検討したところ、いずれの方法でもメタルゲルを作成できることを実証した。メタルゲルの機械特性と電子伝導性はGa系液体金属表面に形成される酸化被膜の影響を大きく受けることを明らかにした。酸素非存在下で作製したメタルゲルは電子伝導性が106倍程度増加することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

流体、ゲル、エラストマー等で構成される柔らかい素材を用いたロボットは自由に変形可能な特性を生かし、生物類似の複雑な動作を可能とすることから重要な研究領域(ソフトロボティクス)となっている。また、同様に柔軟な素材を用いたソフトエレクトロニクス分野では蒸気圧が無く、人体に無害な液体金属を用いたウェアラブルデバイスが盛んに研究されている。このような柔軟素材を用いたデバイスは人体への親和性や生活環境への適応性が高く、医療分野をはじめ様々な方面への応用が期待されている。本研究成果をもとに、高伸縮性電子伝導材料を開発することで上記分野への応用展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project is to open up a new research field of soft composite materials (metal gels) in which Ga-based liquid metals and functional polymer materials are composited at the nano-micro level, and apply them to electrochemical actuator. In order to combine the organic polymer phase and the liquid metal phase, which are immiscible, in a microphase-separated, bi-continuous state, we examined two methods, the monolith method and the casting method, and found that a metal gel can be produced by either method. It was clarified that the mechanical properties and electron conductivity of the metal gel are greatly affected by the oxide thin-film formed on the surface of Ga-based liquid metal. It was also shown that the electron conductivity of the metal gel was improved to 106 times when prepared in the absence of oxygen.

研究分野：高分子電気化学

キーワード：液体金属 ゲル 電子伝導性 イオン伝導性

1. 研究開始当初の背景

流体、ゲル、エラストマー等で構成される柔らかい素材を用いたロボットは自由に変形可能な特性を生かし、生物類似の複雑な動作を可能とすることから重要な研究領域(ソフトロボティクス)となっている。また、同様に柔軟な素材を用いたソフトエレクトロニクス分野では蒸気圧が無く、人体に無害な液体金属を用いたウェアラブルデバイスが盛んに研究されている。このような柔軟素材を用いたデバイスは人体への親和性や生活環境への適応性が高く、医療分野をはじめ様々な方面への応用が期待されている。しかし、既存の検討例では、柔軟なマトリックスとして、主にポリジメチルシロキサン(PDMS)が用いられており、その他の高分子材料を用いた例は極めて少なく、柔軟性と伸縮性を併せ持つ、新規電子伝導性材料の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、液体金属と機能性高分子材料がナノ・マイクロレベルで複合化された柔らかいコンポジット材料の研究分野を新規開拓し、それを電気化学アクチュエータ素子に適用することで、ソフトロボティクス分野へと展開することを目的とした。高分子化学的な切り口から、その他の機能性高分子と液体金属の複合化が可能となれば、新たな機能性ソフトデバイスの創製へと繋がると考え、媒体を液体金属とする新しいコンポジット材料の概念を提案・構築するため、液体金属とイオン伝導性高分子材料の複合化を行った。柔軟材料の代表例である高分子ゲルはその媒体の種類によって分類される(表1)。本研究では、液体金属と機能性有機高分子を複合化した柔軟性コンポジットを「メタルゲル」と呼称してゲルの新たなカテゴリとし、それに関わる基礎学理を構築することを目的とした。メタルゲルの最大の特徴はその変形の自由度と電子伝導性である。その機能性を最大限に活かした応用展開として、メタルゲルがソフトロボット素子として利用可能なことを実証することを目的とした。具体的には、有機高分子マトリックス相にイオン伝導性を持たせ、電子伝導性とイオン伝導性の両機能を有するメタルゲルを低電圧(低消費電力)・大気、真空中で駆動可能な電気化学アクチュエータ材料として利用することを試みた(図1)。

表 1. ゲルの媒体による分類.

ゲル中に含まれる媒体	ゲルの分類
気体	キセロゲル
水	ハイドロゲル
有機溶媒	オルガノゲル
イオン液体	イオンゲル
液体金属	メタルゲル (本研究の対象)

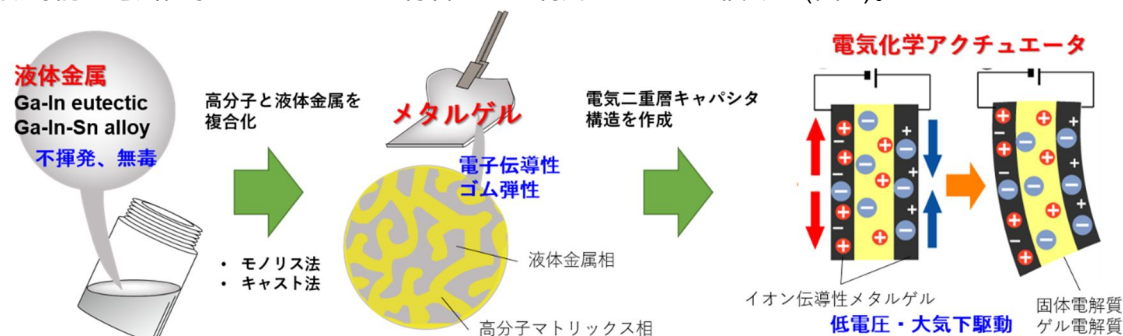


図 1. 液体金属, メタルゲル, 電気化学アクチュエータ

3. 研究の方法

(1) メタルゲルの創製

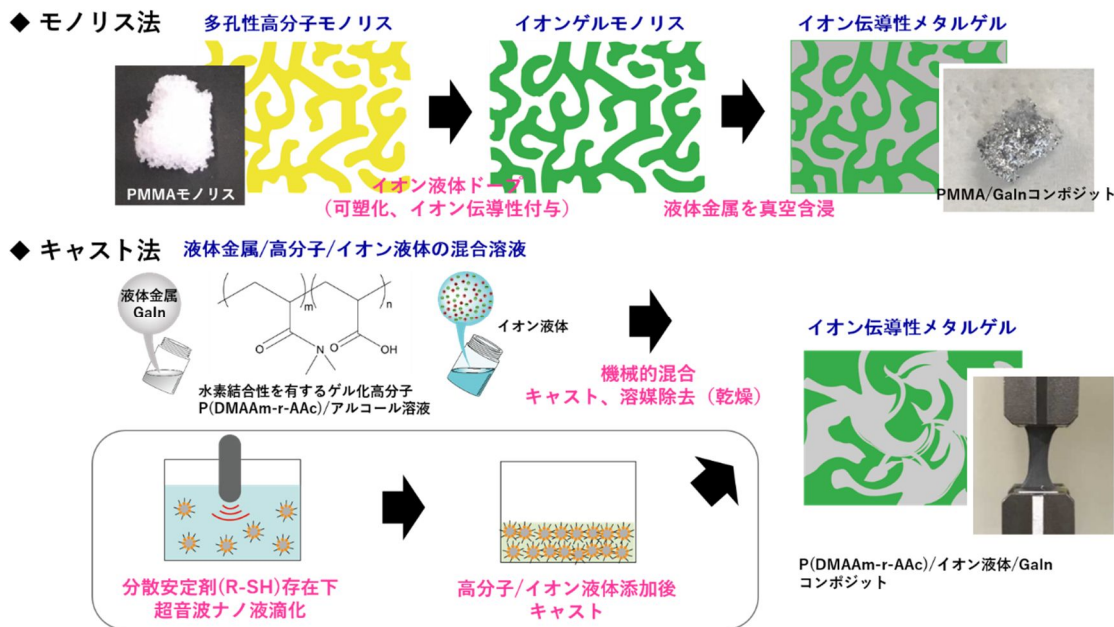
本研究では液体金属として、蒸気圧が無く、人体に無害な液体金属である Ga-In 共晶混合物 (EGaIn) や Ga-In-Sn 合金 (Galinstan) を用いた。一般的な有機高分子は液体金属と分子レベルで非相溶である。このため、有機高分子相と液体金属相が共連続し、且つマイクロに相分離した状態で複合化することでメタルゲルを調製する必要がある(図1)。高分子と液体金属を複合化するアプローチとして、(i) 多孔性の架橋高分子モノリスを調製し、その細孔内に液体金属を減圧導入する方法(モノリス法)と(ii) 物理架橋点を形成し得る高分子の溶液と液体金属を機械的に混合し、溶媒除去する方法(キャスト法)を検討した(図2)。本研究では高分子材料として Ga 系液体金属表面に形成されるナノレベルの酸化被膜と表面親和性が高い水素結合性高分子および表面親和性が低いフッ素系高分子を用いた。

(2) 電気化学アクチュエータの創製

本研究ではメタルゲルにイオン伝導性もを持たせるために、高分子マトリックスにイオン液体をドーパしたメタルゲルを調製した。メタルゲルのイオン伝導性、電子伝導性は交流インピーダンス法および直流法(四端針法)によって評価した。また、メタルゲルの力学特性は引張り測定

およびレオロジー測定により評価した。メタルゲルの内部構造は表面および断面を電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型 X 線分光法により検討した。さらにメタルゲル内の液体金属の熱特性を調べるために、走査型熱量計により融点・ガラス転移温度を調査した。これにより電気化学アクチュエータに適した伸縮性電子伝導性材料の開発を行った。

図 2. メタルゲルの調製法 (モノリス法、キャスト法)



4. 研究成果

(1) メタルゲルの創製

ポリジメチルシロキサン (PDMS) およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) からなるモノリスを既報に従いそれぞれ調製した。各モノリスと Ga-In をともに真空下で静置することでモノリスの空孔内に Ga-In を導入した。どちらの高分子材料においても液体金属が表面に付着している様子が観察され、断面観察した際も連続構造の細部にまで Ga-In が浸漬していることが巨視的に確認された。一方、空孔サイズが大きなモノリスを用いた場合、液体金属の浸み出しが顕著であったことから、より空孔サイズが小さな PMMA モノリスを作成し、同様に Ga-In の導入を試みた。しかしながら、より空孔サイズが小さな PMMA モノリスには Ga-In が含浸せず、液体金属の導入には細孔の大きさと高分子骨格の均一性に起因する濡れ性が大きな影響を及ぼすことが分かった。伸縮性電子伝導材料の観点から、モノリス法では作成手順が煩雑であるため、以降メタルゲルの作成にはキャスト法を採用することとした。

キャスト法では有機高分子と非相溶である液体金属をゲル中で安定に分散させるため、超音波ホモジナイザー処理により液体金属を有機溶媒中でナノ粒子化し、イオン液体および高分子と複合化することでメタルゲルを調製した。キャスト法により水素結合性高分子を用いて作製したメタルゲル(液体金属の体積分率 60 vol%)の断面観察を行った。元素マッピング (SEM-EDX) の結果、図 3 に示すように液体金属由来の Ga, In, イオン液体由来の S がメタルゲル全体に均一に分散している様子が観察された。一方、液体金属の体積分率が小さい場合 (27 vol%)、比重が大きな液体金属の沈殿により、液体金属が片方の面に偏在したメタルゲル膜が得られることが分かった。

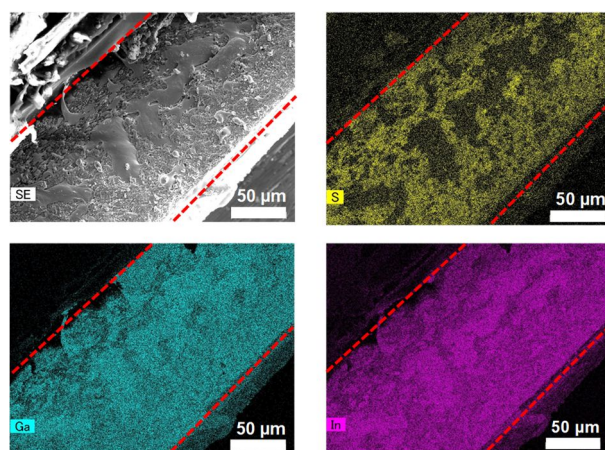


図 3. メタルゲル(Ga-In 27 vol%)の SEM-EDX 写真

(2) 電気化学アクチュエータの創製

メタルゲルのポリマーマトリックスの違いによる力学特性の違いを検討したところ、水素結合性高分子を用いた場合、液体金属を複合化させたメタルゲルは液体金属を含まないゲルにくらべて弾性率が増加することを見出した。これは水素結合性高分子と液体金属粒子の周囲に形成される酸化被膜との相互作用により、架橋構造が形成されるためと考えられた。一方で、液体

金属との親和性が低いフッ素系高分子を用いたメタルゲルでは、液体金属の有無による大きな力学特性の変化は観測されなかった。イオン伝導性について、ポリマーマトリックスの違いによる特性に大きな変化は観察されず、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm レベルの値が得られた。電子伝導性はいずれのメタルゲルでも金属を含む材料としては著しく低い 10^{-5} S/cm 以下の値であった。これは先述した液体金属表面に形成される酸化被膜の存在が液体金属粒子間の電子伝導パスを阻害したためと考えられる。実際に、酸化被膜の影響を除去するために、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中でメタルゲル作製を行ったところ、電子伝導性が 10^6 倍程度増加することを明らかにした。しかしながら、液体金属の有する高い電子伝導性 (10^4 S/cm レベル) の発現には至らなかった。今後はメタルゲル中の電子伝導パスを確保し、電子伝導性を増大させる新たな方策が必要である。

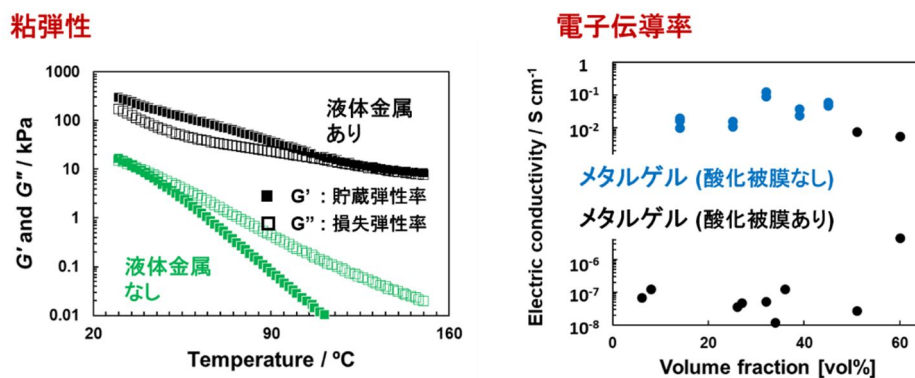


図3. メタルゲルの粘弾性（左）と電子伝導性（右）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浅田 珠里、猿渡 彩、玉手 亮多、太田 裕貴、上野 和英、渡邊 正義
2. 発表標題 液体金属-イオンゲルコンポジットの創製とその特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅田 珠里、猿渡 彩、玉手 亮多、太田 裕貴、上野 和英、渡邊 正義
2. 発表標題 液体金属-イオンゲルコンポジットの創製とその特性
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第2回神奈川地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅田 珠里、猿渡 彩、玉手 亮多、太田 裕貴、上野 和英、渡邊 正義
2. 発表標題 液体金属とイオン液体を用いた電子/イオン伝導性ゲルの調製と特性
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 浅田 珠里、猿渡 彩、玉手 亮多、太田 裕貴、上野 和英、渡邊 正義
2. 発表標題 液体金属とイオン液体を用いた電子/イオン伝導性ゲルの調製と特性
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第3回神奈川地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅田 珠里、猿渡 彩、玉手 亮多、太田 裕貴、上野 和英、渡邊 正義
2. 発表標題 液体金属とイオン液体を用いた電子/イオン伝導性ゲルの調製と特性
3. 学会等名 第31回 高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
研究分担者	太田 裕貴 (Ota Hiroki) (30528435)	横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授 (12701)	
研究分担者	小久保 尚 (Kokubo Hisashi) (80397091)	横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員 (12701)	

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
---------	---------