

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06475

研究課題名(和文) DNA由来高分子を利用した高分子アクチュエータの創製

研究課題名(英文) Preparation of novel polymer actuators with DNA

研究代表者

杉野 卓司 (Sugino, Takushi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：50357266

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本課題ではナノカーボン高分子アクチュエータの高分子材としてDNA由来の高分子を用いることにより、変形応答が安定し、さらに効率よく変形する高分子アクチュエータの開発およびDNAの持つ分子認識特性を応用した新規センシングデバイスの開発を目的として研究を行った。その結果、DNA由来高分子を用いたアクチュエータは、高分子中にイオン液体を同時に添加することにより、変形可能でかつ変位の戻り現象が改善されることが明らかになった。また、センシング特性については、DNAインターカレーターであるエチジウムブロミドが検出できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this project, we used a base polymer derived from DNA for the polymer of nanocarbon polymer (NCP) actuators in order to stabilize the actuation and suppress the back-relaxation of NCP actuators. Furthermore, some of metals and organic molecules are intercalated into the DNA. By utilizing this interesting feature, we studied sensing response of the electrode films for the NCP actuators. As for the actuation response, we needed to add ionic liquid with DNA polymer to observe the actuation. It is also found that the back-relaxation of NCP actuators is improved by using DNA polymer. For example, the back-relaxation was not seen during applying a DC voltage (2.0 V) for 2 hours. As for the sensing response, we investigated the redox current peak based on the intercalation of DNA intercalator into the electrode films of NCP actuators by a cyclic voltammetry. For example, we succeeded to observe the current change due to the intercalation of ethidium bromide in the voltammogram.

研究分野：材料化学、高分子アクチュエータ

キーワード：DNA アクチュエータ カーボンナノチューブ 疎水化 センシング

1. 研究開始当初の背景

近年、様々な電子機器や医療機器の小型化、薄型化に加え、低消費電力での使用が求められる中、モーターに代わる新しい電力源として軽量で柔らかく、低消費電力で駆動可能な高分子アクチュエータが注目されている。我々は、最近、軽量で高強度、高導電性材料であるカーボンナノチューブ(CNT)と難燃性で不揮発性の電解質であるイオン液体を高分子中に分散、複合化させることにより、空中で3V程度の低電圧でしなやかに屈曲変形するナノカーボン高分子(NCP)アクチュエータの開発に成功している。しかしながら、NCPアクチュエータは一定電圧を印加し続けると変形が徐々に戻ってしまうという問題点があった。

2. 研究の目的

NCPアクチュエータの変位の戻り現象は実用化を考える場合に問題となる。これまで、我々は、NCPアクチュエータの変位の戻り現象がアクチュエータ中、特に電極膜中に含まれるイオン液体のアニオンの移動により起こっていることを突き止めた。通常、NCPアクチュエータの高分子材としては、イオン液体を高分子中に効率よく包含できること、CNTとの相溶性が良いという観点から、フッ素系の高分子(プロピレン共重合体)を使用していたが、フッ素系高分子を用いた系では、素子中でイオン液体のカチオンおよびアニオンの両方が移動するため、変位に戻り現象が生じてしまう。一方、DNA高分子は、塩基、リン酸、糖が結合し、規則正しく右巻きらせん構造を有するアニオン性高分子である。したがって、DNA由来の高分子に電圧を印加するとアニオンは非常に大きな高分子であるため移動することができず、カウンターカチオンのみが移動することになる。このことをNCPアクチュエータに利用すれば、電圧印加時にカチオンの移動のみに基づく変形が得られると考えられる。そこで、本研究では、NCPアクチュエータの高分子材としてDNA由来の高分子を用いて、NCPアクチュエータの変位の戻り現象を抑制することが目的の一つである。また、DNA分子の塩基対間に π 電子を有する有機分子や金属イオンがインターカレーションすることが知られている。したがって、CNTとDNA由来高分子からなる電極膜に有機分子や金属イオンがインターカレーションすれば、電極膜を流れる電流の変化としてセンシングできる可能性がある。そこで、本研究では、CNTとDNAからなるアクチュエータ電極のセンシング特性についても調べることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) カーボンナノチューブのDNA由来高分子中での均一分散

もともとDNA由来高分子は水溶性である。

そこで、水溶性DNA中でのCNTの均一分散およびCNTを含む導電膜の作製について検討する。

(2) 疎水性DNA由来高分子の調製とカーボンナノチューブとの複合化

(1)でも述べたように、DNA由来高分子は水溶性であるのに対して、カーボンナノチューブは疎水性である。そのため、カーボンナノチューブを水溶液に分散するのは非常に難しい。そこで、DNA由来高分子のカウンターカチオンであるナトリウムイオンをイミダゾリウムカチオンなどのカチオン性分子に置き換え、疎水化を試みる。

(3) DNA由来高分子を使用したアクチュエータ素子の作製および特性評価

上記(1)もしくは(2)で調製した電極膜を用いてアクチュエータ素子を作製し、外部から任意の周波数で電圧を印加することにより変形特性を評価する。

(4) 種々のイオンおよび有機分子のセンシング

DNA由来高分子の塩基対にインターカレーションする π 電子系有機分子や金属イオンの酸化還元反応をサイクリックボルランメトリーにより調べる。

4. 研究成果

(1) 「CNTのDNA由来高分子中での分散」

DNA由来高分子として、産業廃棄物として捨てられているサケの白子からとれるDNAを用いて、DNA由来高分子とCNTの水溶液中での分散を試みた(アクチュエータ電極膜の作製に向けて)。一方、電解質として、DNA由来高分子の水溶液中での分散状況とキャスト法による成膜性と調べた。その結果、DNA由来高分子としては、DNAのナトリウム塩を用いた方が電解質イオンとの相溶性が良く、ゲル状の電解質液からキャスト法により、固体電解質膜が得られることが分かった。また、電極膜を作製するため、CNTとDNAのナトリウム塩を水溶液中で分散した結果、疎水性のCNTが予想外にDNA-Na水溶液中に良好に分散できることが明らかになった。

通常、DNA由来高分子は水溶性であるため、上記のように水分散させた電極膜、電解質膜がうまく作製できても、空中に長時間放置すると、水の乾燥とともに膜が固くなり、同時に内包される電解質の拡散速度も遅くなってしまふ。この現象はDNA由来高分子を用いたアクチュエータを空中で使用する場合に、変形スピードや変形量の減少につながってしまう。そこで、DNA由来高分子のカウンターカチオンであるナトリウムイオンを適当な有機カチオンに置き換えることによるDNA由来高分子の疎水化を試みた。具体的には長鎖四級アンモニウムカチオンとナトリウムカチオンのイオン交換により、DNA由来高分子

子の疎水化に成功した。

(2)「DNA 由来高分子を用いたアクチュエータ素子の作製と評価」

研究成果(1)で得られた DNA 由来高分子固体電解質膜を CNT が DNA 高分子中に分散した 2 枚の電極膜で挟んだ三層構造のアクチュエータを作製し、その変形応答を調べることを試みた。変形応答は、図 1 に示すように、アクチュエータ素子に外部から電圧を印加し、その変形量をレーザー変位計により測定することにより評価した。

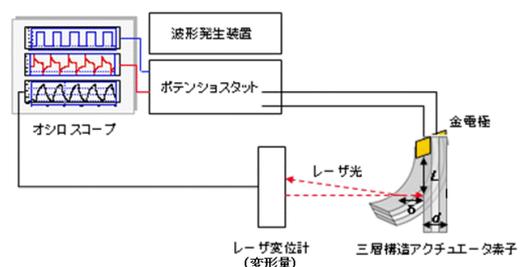


図 1、三層構造アクチュエータの変形応答の測定装置概要

水分散により得られた電極膜も電解質膜も水分が乾燥するともろくなり、加熱圧着による積層化を試みたが、うまく接着せず、三層構造のアクチュエータ素子を作製できなかった。そこで、CNT を DNA 由来高分子と水分散する際に、イオン液体を共存させて電極膜および電解質膜を作製したところ、適度な柔軟性が付与され、乾燥しても硬化しない電極膜および電解質膜が作製でき、圧着による積層化に成功した。電極膜を CNT、DNA 由来高分子、イオン液体のみで作製した場合、イオン液体を含む DNA 由来高分子電解質膜と圧着して作製したアクチュエータ素子は、2V 程度の電圧を印加しても、ほとんど、変形しなかった。そこで、電極膜に CNT 以外にカーボンブラック表面にポリアニリンが被覆された導電性ナノ粒子を添加し電極膜を作製し、三層構造のアクチュエータ素子を作製した。その結果、変形応答は遅いものの 2V 程度の電圧でアクチュエータ素子が良好に変形することが明らかになった。

これまで、ナノカーボン高分子アクチュエータの変形応答の問題点として、長時間電圧を印加し続けると、変形応答が徐々に元に戻ってしまうことがあった。この点、DNA 由来高分子を用いて作製したナノカーボン高分子アクチュエータは、2 時間程度直流電流を印加しても変位の戻り現象が見られず、安定した変形応答を示すことができた。イオン液体としてイミダゾリウム系のイオン液体を用いた場合、DNA 由来高分子からなる電解質膜のインピーダンス測定を測定した結果、

DNA 高分子中のイオンの移動度は 1 mS/cm 以下であることが分かった。

一方、長鎖アンモニウムカチオンで疎水化した DNA 高分子は有機溶媒への溶解性が悪く、キャスト法によるアクチュエータ素子の作製には成功していない。

(3)「CNT-DNA 由来高分子材料複合化電極のセンシング」

研究成果(1)で作製した DNA 由来高分子と CNT から作製された電極膜を用いて、そのセンシング特性をサイクリックボルタンメトリーにより調べた。センシング対象としては、DNA のインターカレーターの一つであるエチジウムブロミド水溶液を作製し、電極膜を水溶液に一定時間浸し、電圧を一定の走引速度で印加した。その結果、インターカレーターの DNA 分子間への挿入に伴う電流変化が見られた。ただし、水溶液の濃度やサイクリックボルタンメトリー実験前の処理条件により、観測される電流が変化するため、現在のところ、定量性などについては明らかになっていない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

(1) 杉野卓司

「高分子アクチュエータの研究開発動向と応用展開」、大阪産業創造館テクニカルセミナー、2016 年 10 月 13 日、大阪産業創造館 (大阪)

(2) 杉野卓司、安積欣志

「IoT 社会に向けた高分子アクチュエータの材料技術とその可能性」、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶應義塾大学 (神奈川)

(3) 杉野卓司、安積欣志

「Nanocarbon polymer actuators: Fundamentals and applications」、AEPMAR2017、2017 年 7 月 27 日、西安 (中国)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉野 卓司 (SUGINO TAKUSHI)

(国) 産業技術総合研究所・無機機能材料
研究部門・主任研究員

研究者番号：50357266

(2) 研究分担者

安積 欣志 (ASAKA KINJI)

(国) 産業技術総合研究所・無機機能材料
研究部門・研究グループ長

研究者番号：10184136

研究者番号：