

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006 年度～2008 年度

課題番号：18550119

研究課題名 (和文) レドックスゲルを用いたアクチュエータの開発

研究課題名 (英文) Development of Actuators Based on Polymer Gels

研究代表者

高田 主岳 (TAKADA KAZUTAKE)  
名古屋工業大学 工学研究科 准教授  
(研究者番号：20361644)

## 研究成果の概要：

銅イオンやフェロセンを内包したポリアクリル酸ゲルを用い、それらを電気化学的に酸化還元することにより伸張屈曲運動するソフトアクチュエータを開発した。またその動作特性を改善する指針を明らかにした。光触媒である酸化チタンと銅イオンや銀イオンを内包したポリアクリル酸ゲルを用い、紫外線照射により膨潤し、照射を止めることにより収縮する光応答型のアクチュエータを開発した。さらにポリアクリル酸ゲル膜を用いて、カチオンの濃度変化により自動的に開閉するバルブ型のアクチュエータを開発した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,300,000	0	2,300,000
2007 年度	700,000	42,000	742,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	252,000	3,952,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子素子・アクチュエータ・レドックス・高分子ゲル・分子バルブ・エネルギー変換・分子機械

## 1. 研究開始当初の背景

電気化学アクチュエータとは、酸化還元反応を用いて、電気エネルギーを機械エネルギーに変換する素子であり、電磁的なもの(モータなど)と比べ微小化が可能である。また、圧電素子に比べると、動作速度は遅くても、大きな動作を出せるなどの特徴が期待される。

これまでに電気化学アクチュエータとしては、ポリアニリンやポリピロールを用いたものや、酸化バナジウムを用いたものなどがあつたが、いずれも材料の酸化還元反応に伴うイオンの出入りを利用したものであり、動作距離が短いなどの問題がある。酸化還元反応以外を利用し、電位印加により動作する他の

アクチュエータとしては、イオン伝導性高分子アクチュエータや誘電エラストマーアクチュエータがあるが、それぞれ、屈曲運動のみであったり、駆動電圧が高い(数 kV)などの欠点がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまで研究例の少なかった電気化学アクチュエータについて研究し、それによって従来よりも効率や出力に優れたアクチュエータを開発し、さらに向上させるための方向性を明確にする。同時に、光電気化学アクチュエータについても検討を行い、機能向上などへの方向性を明確にすることを目的とした。主にポリマーを用い、酸化還元反応に伴うポリマー鎖間の相互作用を制御したり、周囲の溶液との親和性を制御することにより、従来よりも大きな動作や高い出力、高い効率などの実現を目指すこととした。

また、光エネルギーによって酸化および還元反応を引き起こす、酸化チタンなどの光触媒を利用すれば、上記と同様の原理に基づいて、光エネルギーの機械エネルギーへの変換も可能になると考えられた。すなわち、光触媒反応によって得られた電気エネルギーを酸化還元を用い、それによって生じる静電的相互作用などの変化を原動力として、高分子ゲルなどの膨潤収縮を制御すれば、光電気化学アクチュエータとなる。

そこで本研究では、ゲルの組成や強度の最適化を行い、動作速度や繰り返し特性の向上を目指す。また、さらに再収縮過程も光で制御できるように、銀イオンなどの利用を検討し、新たな系の確立を目指した。

さらに、溶液の透過を制御するアクチュエータの開発を行う。これは金メッシュなどの上に合成したポリアクリル酸ゲルに酸化還元活性カチオンを導入し、電気化学的な酸化還元によって溶液の透過・非透過を制御する

アクチュエータである。

## 3. 研究の方法

(1) 電気化学アクチュエータでは、ゲルの組成や強度を検討するために、これまでのアクリル酸モノマーと  $N,N'$ -メチレンビスアクリルアミドのラジカル重合によるゲルの他に、ポリアクリル酸をエチレングリコールで架橋したゲルを用いた。これらのゲルを導電性フィルム電極上に合成し、銅イオン、フェロセンなどの酸化還元活性種をゲル中に導入し、電気化学的に酸化還元にもなう伸張屈曲を評価した。また、金を微粒子や導電性高分子であるポリアニリンスルホン酸の導入を試みた。これらを内包させることにより、ゲル内の見かけ上の電極面積を増やすことになり、反応量の増大や酸化還元活性種の拡散距離が減少することにより、膨潤収縮速度の向上が期待される。さらに、ゲル内の物質移動速度を向上させるために、凍結乾燥によるゲルの多孔質化も試みた。

(2) 光電気化学アクチュエータでは銀イオンをポリアクリル酸ゲルに導入し、酸化チタン存在下において紫外光照射により膨潤、可視光照射により収縮させることが可能か検討した。また正孔捕捉剤の必要性を検討した。

(3) バルブ型アクチュエータでは、透過制御部作成法の検討を行った。ゲルの支持体として金メッシュを用い、ポリアクリル酸ゲルの被覆量や方法を最適化した。 $\text{Cu}^{2+}$ イオンなど、種々の電解質水溶液の濃度に対する透過量を測定し、オープンサーキットにおけるバルブの開閉挙動を評価した。これに基づき、金メッシュに銅が酸化状態あるいは還元状態となるように電位を印加し、透過濃度の変化を評価した。

## 4. 研究成果

(1) 銅イオンを内包したポリアクリル酸ゲ

ルを用いた電気化学アクチュエータは、既に直鎖状に重合しているポリアクリル酸をエチレングリコールで架橋することによりゲルを合成し、これまでのものと比べて均一な薄膜とした。これまでのアクリル酸と *N,N'*-メチレンビスアクリルアミドから合成したゲルを用いたアクチュエータでは、動作に 2〜3 時間を要していた。今回、ゲルの合成法を上記の様に変更し、さらに電極を市販の導電性フィルム(鬼怒川ゴム, KZ45)の裏側に金をスパッタし、導電性を高めたものに変えることにより、動作時間を約 30 分と大幅に短縮することに成功した。また、ゲルの膜厚と、動作距離、発生力および動作速度との関係を検討したところ、膜が厚くなるほど、発生力と動作量は増加する一方、動作速度は遅くなることが明らかとなった。さらに、架橋密度と動作量の関係から、動作量は膨潤度と膜強度に依存することが分かった。

凍結乾燥法やエチレングリコールを用いたゲルの多孔質化により、ゲル内の水の移動速度を向上させ、動作速度の改善を目指したが、有意な効果は見られなかった。また導電性ポリマーであるポリアニリンスルホン酸や、金微粒子をゲル内に導入し、見かけの電極面積を増やすことにより反応量を増加させ、動作速度を向上させることも試みたが、これらの効果も見られなかった。金微粒子をゲルに導入した場合、ゲルの柔軟性が低下し、アクチュエータの動作距離や速度が低下することが示された。これらのことから、動作速度の向上には、酸化還元活性種自体の拡散速度を向上させる必要が示唆された。

ポリアクリル酸をエチレングリコールで架橋したゲルにフェロセンを内包したアクチュエータでは、ゲルを合成した後にフェロセン/DMSO 溶液に浸漬することにより、フェロセンを合成時に取り込ませる場合に比べ

て約 10 倍高い  $2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$  と向上させることができた。これにより単位時間における曲率変化は、酸化で  $1.3 \times 10^{-2}$ 、還元が  $1.1 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1} \text{ h}^{-1}$  となり、フェロセンを合成時に取り込ませる場合(酸化  $7.1 \times 10^{-3}$ 、還元  $8.2 \times 10^{-3} \text{ mm}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )に比べて向上した。また浸漬によりフェロセンを取り込ませたアクチュエータの場合、ゲルは酸化で伸張(ゲルは収縮)し、還元で屈曲(膨潤)した(Fig. 1)。

この動作は合成時に内包したものと逆であり、同じ組成のアクチュエータで、動作の方向を制御できる可能性があることが示された。動作のメカニズムは、酸化で膨潤する場合は、フェロセンのイオン化による親水性の増加やアニオンのゲル内への移動によるものであり、酸化で収縮する場合は、フェリニウムイオンとゲルのカルボキシル基との静電的引力の増加やカチオンのゲル外への移動によるものと考えられた。これらの相対的なバランスによって動作の方向が決められると考えられるが、どのようにすればこれらが制御できるかはこれまでのところ分かっていないため、今後の検討課題である。

(2) 酸化チタンを導入したポリアクリル酸ゲルを利用した光電気化学アクチュエータにおいては、これまで用いてきた銅イオンに代わり銀イオンを用いた。紫外光照射によりゲルはただちに黒色となり、徐々に収縮した。これは光触媒反応により銀イオンが還元され、ゲルのカルボキシル基との架橋が解離するためと考えられた。また、銅イオンの場合と異なり、純水中でも光触媒反応が進行したことから、エタノールなどの正孔捕捉剤は必要ではなく、水がその役割を担っている可能性や、銀イオンの光触媒還元反応の効率がよい可能性が考えられた。紫外光照射と停止すると、銅イオンの場合と異なりゲルは収縮し

なかった。これは銀の酸化還元電位が銅よりも高く、溶液中の酸素により酸化溶解されにくいと考えられる。そこで、可視光(白色光)を照射したところ、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ 以上の硝酸銀溶液に浸漬して銀イオンを取り込ませたゲルは、再収縮した。これらのことから、銀イオンと酸化チタンを内包したゲルは、紫外線照射により膨潤、可視光照射により収縮させることが可能となった。すなわち、照射する光の波長を変えることにより、可逆に膨潤・収縮するアクチュエータを開発した。このアクチュエータは、部分的に光を照射することにより局所的な動作を行うことも可能であった。膨潤には数時間、収縮には十数時間かかっていることから、応答速度の改善が望まれる。また、再収縮時に紫外光照射前の大きさまで戻らない点も改善する必要がある。

(3) バルブ型アクチュエータでは、ポリアクリル酸ゲルを金メッシュに被覆した分子バルブを開発した。この分子バルブは、pH や  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ などのカチオン濃度変化に応答して自動的に開閉し、濃度が低い場合は閉じ、高くなると開く。この動作はカチオン濃度によるゲルの体積変化を利用しており、濃度が低い場合にはゲルは膨潤しており、ゲルにより金メッシュの隙間が塞がれるため溶液は通過しない。一方高濃度では、ゲルが収縮するためメッシュに隙間ができ、溶液は通過する。バルブが開く濃度は、 $\text{H}^+$ に対しては  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  水溶液  $\text{Na}^+$ 水溶液では  $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ では  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ では  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ では  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ であった (Fig. 2)。

これらのカチオンでバルブが開いた後、純水のみ、あるいは  $0.1 \text{ M HCl}$  と純水を流すことにより、再びバルブを閉じることが分かった。特に pH 3 の溶液に対しては、少なくとも 25

回繰り返し開閉が可能であった。アニオンの影響は  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  の  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{Cl}^-$  塩を用いて検討したが、透過性に有意な差は見られなかった。また、圧力の検討を行ったところ、圧力が  $3.3 \text{ kPa}$  を超えると純水が透過した。また圧力が  $1.1 \text{ kPa}$  から  $2.8 \text{ kPa}$  に上昇すると  $\text{Cu}^{2+}$  の透過濃度は約  $9 \times 10^{-5} \text{ M}$  となり  $1.1 \text{ kPa}$  に比べて約  $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$  低くなったが、バックプレッシャーを与えるなどすれば、圧力の影響は軽減できると考えられた。このバルブは検出、判断、動作という、自動バルブとして必要とされる全ての要素を分子であるゲルが行う点が従来のバルブと異なる。また電源が不要であり、小型化が非常に簡単であるなど、数々の特徴を持つ。

上記の分子バルブでは、バルブが開く濃度がカチオンの種類によって固定されている。そこで電位印加による開閉濃度の制御を試みた。これはゲルが被覆されている金メッシュに電位を印加することで、カチオンの電気泳動や酸化還元によりその濃度を変化させ、開閉濃度の制御を行うものである。カチオンとして  $\text{Cu}^{2+}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを用いて検討を行ったところ、透過濃度の変化に影響を与える因子として、イオンの酸化還元のみならず、溶液中の酸素の還元などもあることが明らかとなった。脱酸素下では、 $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  を印加すると  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの透過濃度は約  $7 \times 10^{-4} \text{ M}$  となり、オープンサーキット時(約  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ )に比べて上昇した。また  $+0.9 \text{ V}$  を印加すると透過濃度は約  $8 \times 10^{-4} \text{ M}$  となり、これは電極とカチオンの静電的反発によるものと考えられた。 $\text{Ca}^{2+}$  イオンでも  $-0.7$  および  $+0.9 \text{ V}$  を印加すると透過濃度はオープンサーキット時(約  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ )に比べて上昇し(それぞれ約  $6 \times 10^{-4} \text{ M}$  および約  $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ )、電位印加により透過濃度を制御できることを明らかにした。

電位印加によるバルブの開閉濃度の制御においては、電極である金メッシュ上に直接ゲルが被覆されているため、酸化還元反応による金属の析出や気体の発生が起こった場合に、ゲルが不可逆的に剥離するなどの問題が明らかとなった。今後はゲルを支持するメッシュと電極とを分離するなどの対策が必要と考えられる。

以上の様に、本研究では、ゲルの種類や組成を検討することにより銅イオンを内包した電気化学アクチュエータの動作速度を飛躍的に向上させた。さらに改善するための指針も示した。フェロセンを内包した電気化学アクチュエータでは、条件により動作の方向を制御できる可能性を示した。光電気化学アクチュエータにおいては、従来用いていた銅イオンに代わり銀イオンを用いることにより、紫外光照射により膨潤、可視光 (白色光) 照射により収縮することを明らかにし、照射光の波長を変えるだけで体積変化を制御できることを示した。これらの研究から派生した分子バルブ型アクチュエータでは、溶液中のカチオン濃度が上昇すると自動的に開き、下がると閉じるバルブを開発することに成功した。このバルブの開閉濃度はカチオンの種類に対して異なり、選択性を持つ。これらの結果に基づき、電位印加により開閉濃度を制御できることを明らかにした。

#### 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 3 件)

1. 高田主岳, “高分子ゲルからなる機能性デバイス”, *ぶんせき*, 123-128 (2008) 査読無し.
2. T. Tatsuma, K. Takada, and T. Miyazaki, “UV Light-Induced Swelling and Visible Light-Induced Shrinking of a TiO<sub>2</sub>-Containing Redox Gel”, *Adv. Mater.*, 19 1249-1251 (2007) 査読有り.
3. K. Takada, N. Tanaka, T. Miyazaki, and T.

Tatsuma, "Three-Dimensional Motion and Transformation of a Photoelectrochemical Gel", *Chem. Commun.*, 2024-2026 (2006) 査読有り.

[学会発表] (計 20 件)

1. 高田主岳, 高分子ゲルを用いた機能性デバイス、電気化学会第 76 回大会、京都大学、2009 年 3 月 29 日
2. 飯田那也、高田主岳、ポリアクリル酸ゲル-キノンをを用いたアクチュエータの開発、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第 8 回高山フォーラム、高山市図書館、2008 年 11 月 21 日
3. 伊藤和弥、加藤智絵・石奈津美、湯地昭夫、高田主岳、ポリアクリル酸ゲルを用いたインテリジェント透過膜、日本分析化学会第 57 年会、福岡大学、2008 年 9 月 12 日
4. 門田和久、湯地昭夫、高田主岳、アルギン酸ゲルを利用した分子バルブの開発、日本分析化学会第 57 年会、福岡大学、2008 年 9 月 12 日
5. 河西啓友、湯地昭夫、高田主岳、フェロセン内包ポリアクリル酸ゲルを用いた電気化学アクチュエータの開発、日本分析化学会第 57 年会、福岡大学、2008 年 9 月 10 日
6. 門田和久、高田主岳、湯地昭夫、アルギン酸ゲルを利用した分子バルブの開発、第 69 回分析化学討論会、名古屋国際会議場、2008 年 5 月 15 日
7. 河西啓友、高田主岳、フェロセン内包ポリアクリル酸ゲルを用いたアクチュエータの開発、電気化学会第 75 回大会、山梨大学、2008 年 3 月 29 日
8. 伊藤和弥、加藤智絵、高田主岳、ポリアクリル酸ゲルを用いたインテリジェント透過膜、電気化学会第 75 回大会、山梨大学、2008 年 3 月 29 日
9. 加藤智絵、高田主岳、ポリアクリル酸ゲルを用いた分子バルブの電氣的制御、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第 7 回高山フォーラム、高山市図書館、2007 年 11 月 22 日

10. 高田主岳、高分子ゲルを用いたインテリジェントマテリアル、第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、三重大学工学部、2007年11月10日

11. 伊藤和弥、加藤智絵、湯地昭夫、高田主岳、ポリアクリル酸ゲルを用いたインテリジェント透過膜の開発、日本分析化学会第56年会、徳島大学工学部、2007年9月19日

12. 河西啓友、湯地昭夫、高田主岳、レドックスゲルを用いたアクチュエータの開発、第26回分析化学中部夏期セミナー、インテック大山研修センター、2007年9月9日

13. 門田和久、湯地昭夫、高田主岳、アルギン酸を用いた分子バルブの開発、第26回分析化学中部夏期セミナー、インテック大山研修センター、2007年9月9日

14. 伊藤和弥、加藤智絵、湯地昭夫、高田主岳、ポリアクリル酸ゲルを用いた機能性透過膜、第26回分析化学中部夏期セミナー、インテック大山研修センター、2007年9月9日

15. 河西啓友、高田主岳、アクリル酸-ビニルフェロセンゲルを用いたアクチュエータの開発、「分析中部・ゆめ21」若手交流会第6回高山フォーラム、高山市図書館、2006年11月17日

16. 門田和久、高田主岳、アルギン酸ゲルを用いた分子バルブの開発、「分析中部・ゆめ21」若手交流会第6回高山フォーラム、高山市図書館、2006年11月17日

17. 伊藤和弥、高田主岳、ポリアクリル酸ゲルを用いた機能性透過膜の開発、「分析中部・ゆめ21」若手交流会第6回高山フォーラム、高山市図書館、2006年11月17日

18. 高田主岳、伊藤和弥、門田和久、河西啓友、田中信宇、立間 徹、湯地昭夫、酸化還元反応を利用した透過制御膜開発の試み、日本分析化学会第55年会、大阪大学、2006年9月22日

19. 細田康介、今後 徹、高田主岳、立間 徹、酸化還元ゲルを用いたソフトアクチュエータに関する研究、2006年電気化学会秋季大会、同志社大学、2006年9月15日

20. 高田主岳、湯地昭夫、高分子ゲルを利用したエネルギー変換素子および透過制御膜の開発、第25回分析化学中部夏期セミナー、ホテル日航豊橋、2006年8月20日

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

高田 主岳 (TAKADA KAZUTAKE)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 20361644

##### (2) 研究分担者

湯地 昭夫 (YUCHI AKIO)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 60144193

##### (3) 連携研究者