

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350103

研究課題名（和文）導電性高分子とイオン液体による超安定動作およびトレーニング効果を有する電解伸縮

研究課題名（英文）Stable Operation and Training Effect in Electrochemomechanical Deformation using Conducting Polymers and Ionic Liquids

研究代表者

金藤 敬一（KANETO KEIICHI）

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号：70124766

研究成果の概要（和文）：

導電性高分子の電解伸縮は、静寂で優れた伸縮特性を示すことからロボットなどの駆動装置への応用に注目されている。しかし、安定性に問題があり実用化に至っていない。ポリピロールをイオン液体中で駆動することにより長期安定化を達成し、その動作機構を明らかにした。また、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）は通常の食塩水でも長期に安定動作することを示した。更に、ポリアニリンは荷重下での電解伸縮は学習効果を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Electrochemomechanical deformation (ECMD) in conducting polymers is interested in driving of robots, because of the large strain, force and quiet operation. However, the long cycle stability is required for the practical application. The long cycle stability in ECMD of polypyrrole was demonstrated by using ionic liquids, and the mechanism was clarified. Poly(ethylenedioxythiophene) exhibited stable operation even in saline water. Furthermore, polyaniline is found to show a training effect under operation of tensile stresses.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2011年度	3,300,000	990,000	4,290,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：導電性高分子、ソフトアクチュエータ、電解伸縮、イオン液体、安定化

1. 研究開始当初の背景

アクチュエータは電気を機械的な動きに変換するトランスデューサである。人工筋肉を目指すソフトアクチュエータは、ハイドロゲル、ポリマーゲル、誘電体エラストマー、イオン交換膜および導電性高分子など様々な高分子材料を対象に活発に研究されている。中でも、誘電体エラストマー、イオン交換膜および導電性高分子が高い機能を示す有力な材料として注目され

ている。誘電体エラストマーは近年、欧米で精力的に開発されているが、駆動電圧が数千V以上と非常に高く、絶縁破壊や感電などの問題がある。イオン交換膜は、電圧は2~3Vと低いが、屈伸運動のみで発生力を効果的に利用できない。一方導電性高分子では伸縮率、発生力とも筋肉より優れているが、繰り返し安定性と応答速度などに問題がある。

導電性高分子によるソフトアクチュエータは、導電性高分子を電解液中で電気化学的

に酸化・還元することによって、電解液中のイオンが導電性高分子内に取り込まれ、取り込まれたイオンの体積分が導電性高分子の体積増加として膨張する。電圧を反転することによって、イオンは排出され元の大きさに戻る。従って、嵩高いイオンほど伸縮率は大きくなるが、その分、応答速度は遅くなり、また、高分子に歪みも大きくなって安定性が低下する。

導電性高分子ソフトアクチュエータの実用化を目指すには、駆動のサイクル安定性を高めることが重要である。世界的にもポリピロール、ポリアニリンが研究対象であるが、異なった導電性高分子についても、ソフトアクチュエータとしての機能評価および長期安定性などの抜本的な研究の広がりが必要である。また、引張り荷重を加えて電解伸縮を繰り返した後、荷重を取り除くと、荷重を印加する前より伸縮率が増加する、いわゆる学習効果（あるいはトレーニング効果）を示すことが明らかになっている。学習効果の詳細については、諸外国での研究例はなく、そのメカニズムの詳細を調べる必要がある。

2. 研究の目的

導電性高分子の電解伸縮を長期間安定に駆動するために、次に、箇条書きする項目を研究目的とした。(1)最近知られるようになったイオン液体を電解液に用いてその動作特性を測定し、イオン液体による電解伸縮のメカニズムを明らかにする。イオン液体はアルカリハライドに比べイオンが大きく電荷が分子全体に広がっているため、分子量が大きいかにも関わらず、溶媒に溶かさなくても常温で液体である。溶媒がないため、広い電位幅で安定な電解サイクルが期待できる。(2)引張り荷重を架け、荷重によって高分子が引き延ばされる（クリープ）現象と収縮が阻害されるメカニズムを明らかにする。(3)クリープが起これば、それに付随して現れる学習効果（トレーニング効果）のメカニズムを明らかにする。(4)ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)をソフトアクチュエータ材料として用い、伸縮特性およびクリープの抑制および安定駆動について知見を得る。

3. 研究の方法

本研究で用いる導電性高分子は、電解液中にピロール、アニリンなどのモノマーを入れ、電解酸化重合により作製する。電解伸縮は図 3.1 に示す装置を用いて測定を行なった。この方法は、正確な電解伸縮を直接測定できる装置で、世界でも大変注目されている自家製の装置である。

長さ約 1cm の導電性高分子の薄膜試料を、

底にピンホールを空けたガラスセルの作用電極に吊し、試料の下端からタングステンワイヤによりピンホールを通して反射板に繋ぐ。電解液をガラスセルに入れ、関数発生器からの電気信号をポテンシオガルバノスタットにより増幅して試料に印加した。試料の電解伸縮は反射板の下にあるレーザー変位計で測定した。反射板に重りを載せることによって、引張り荷重を試料に架け、伸縮率の荷重依存性やクリープを測定した。パーソナルコンピュータによりデータの収集および解析を行なった。

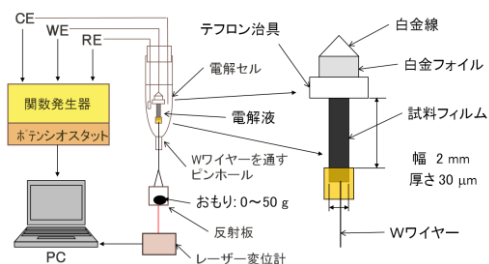


図 3.1 薄膜の電解伸縮測定装置

引張り荷重を変化させて電解伸縮を測定することによって、伸縮力、クリープ機構およびエネルギー変換効率を明らかにする。

4. 研究成果

4.1 電解伸縮の基本特性

導電性高分子は図 4.1 に示すメカニズムによって、電解伸縮が起こることを明らかにした。即ち、導電性高分子を酸化することによって、正に荷電したπ電子（ポラロン、バイポラロン）の非局在化による剛直化、小さい負イオンの出入りによるアニオン駆動、および大きい負イオンが固定化した場合のカチオン駆動である。電解伸縮の大きさは出入りするイオンの大きさによってほぼ決まる。尚、ポラロンやバイポラロンは負イオンを共有してイオン架橋を起こし、剛直になる。

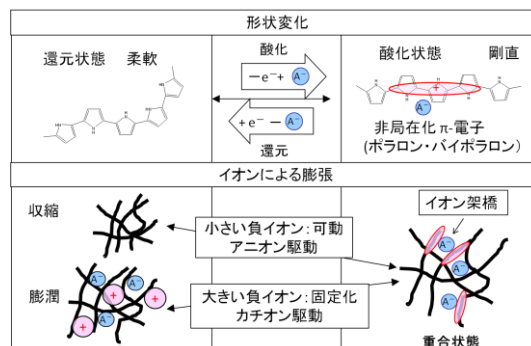


図 4.1 導電性高分子の電解伸縮機構

また、導電性高分子は、酸化状態では金属的な高い電気伝導度を示し、還元状態ではほ

ば絶縁体である。同様に機械的物性(レオロジー)も大きく変わり、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)をドーブしたポリピロール(カチオン駆動型)の酸化状態のヤング率(E)は0.30GPa、還元状態では0.11GPaである。つまり、酸化状態は還元状態よりも3倍も固くなることを明らかにした。

図 4.2 はポリピロール(PPy), ポリアニリン(PANi)における、典型的な伸縮率の張力負荷依存性を示す。この関係式は、

$$\Delta l/l_0 = \Delta l_0/l_0 - f/E \quad (1)$$

但し、 Δl は伸び、 l_0 は元の長さ、 Δl_0 は無負荷での伸縮率、 f は張力負荷である。例えば、図中 PPy/DBS LiCl は DBS がドーブされた Li イオンのカチオン駆動を示す。その伸縮率がゼロとなる張力負荷(最大発生力) f_0 は($f_0 = E \Delta l_0/l_0$)で、 $E = 0.11$ GPa を代入すると、5.5MPa となり、図 4.2 の約 6MPa と良く一致する。即ち、導電性高分子の収縮力は、ヤング率に直接関係していることを明らかにした。

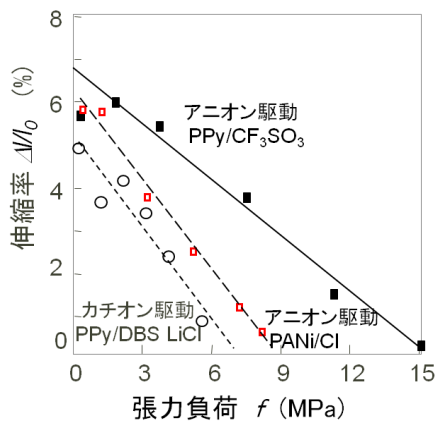


図 4.2 ポリピロール(PPy), ポリアニリン(PANi)の伸縮率の張力負荷依存性

図 4.2 の変位と力の関係から、機械的な出力エネルギーが求められ、また、駆動電圧と電流から電気的入力エネルギーが求められるので、変換効率は最大 0.3 % であることが判った。筋肉の数%に比べるとずいぶん小さいが、導電性高分子の酸化は、2次電池の充電で、還元は放電に対応することから、電気エネルギーは回収できるので、工夫すれば変換効率を高めることは可能である。

4.2 ポリピロールのイオン液体中での電解伸縮

図 4.3 はイオン液体 1-butyl-1-methylpyrrolidonium bis(trifluoromethylsulfonyle)imide (BMPTFSI)中で PPy を駆動したとき

の、サイクリックボルタモグラム(CV)と電解伸縮($\Delta l/l_0$)である。特徴的な点は、アニオン駆動で、定常状態になるためには数サイクルの馴らしが必要で、更に、初回に大きいクリープが見られる。

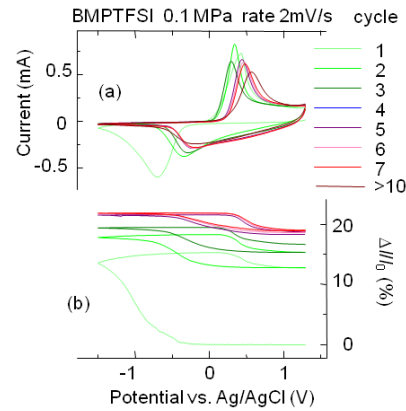


図 4.3 PPy をイオン液体中で駆動したときの(a)CV と(b)電解伸縮($\Delta l/l_0$).

図 4.3 にイオン液体中で PPy を引張り荷重下で電解伸縮を行なった時のサイクル依存性である。ほぼ、0.5MPa の荷重以下では、数サイクルの初期に 20%程度のクリープが見られるが、その後は安定に電解伸縮が起こっている。荷重が 0.7MPa 以上では、荷重によるクリープが顕著に起こる。

以上の実験結果から、イオン液体中で PPy は、還元によるカチオン BMP^+ の挿入によって膨潤する。これは、重合時に取り込まれている TFSI を中和して、イオン液体濃度が PPy 内部とイオン液体側で平衡状態に至るためと考えられる。イオン液体を用いると安定した電解伸縮サイクルが見られるが伸縮率は、3-5%程度で実用的には更に伸縮率の改善が必要である。

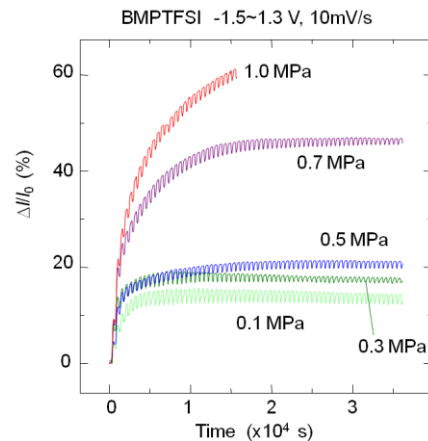


図 4.3 PPy をイオン液体中、引張り荷重下で電解伸縮を行なったサイクル依存性

イオン液体に有機溶媒をブレンドすれば、アニオン駆動に変化し伸縮率は25%以上に改善されるが、伸縮率はサイクルを重ねると急激に低下し動作しなくなる。

4.3 PEDOT の安定電解伸縮

Poly(ethylenedioxythiophene)、PEDOT は導電性高分子の中で、最も安定な材料として知られているが、ソフトアクチュエータとして殆ど研究されていない。図 4.4 に 0.5M の NaCl 水溶液を用いて駆動した電解伸縮の荷重依存性を示す。注目すべき点は、この系でカチオン駆動を示し、更に、荷重によるクリープは見られるものの、極めて安定に動作することが判る。また、特に 1.5-2 MPa では電解伸縮が、無負荷に比べて大きくなっている新規な結果が得られた。

これらの結果から、PEDOT はアニオンを内側に取り込んだヘリカル構造をして安定に存在し、還元によってカチオン駆動が起こるものと考えられる。また、クリープによって、ヘリカルが一軸配向して伸縮率が増加したものと考えられる。

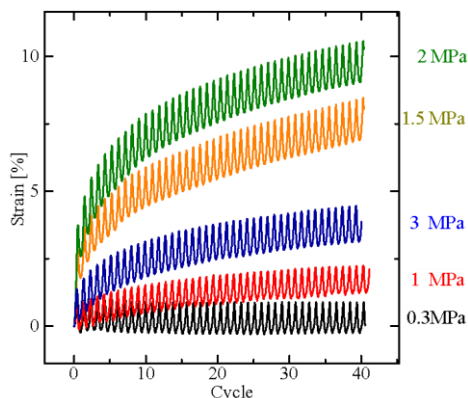


図 4.4 NaCl 水溶液を用いて駆動した PEDOT フィルムの電解伸縮の荷重依存性

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 15 件)

- 1) K. Tominaga, H. Hashimoto, W. Takashima, K. Kaneto, “Training and shape retention in conducting polymer artificial muscles” SMART MATERIALS & STRUCTURES, 査読有, Vol. 20, No. 12 (2011) 124005 (6page).
- 2) K. Kaneto, T. Shinonome, K. Tominaga; W. Takashima, “Electrochemical Creeping and Actuation of Polypyrrole in Ionic Liquid” JAPANESE JOURNAL OF

APPLIED PHYSICS, 査読有, Vol. 50, No.9 (2011) 091601(5page)

- 3) W. Takashima, S. Kawamura, K. Kaneto, “Diffusion-limited characteristics of mechanically induced currents in polypyrrole/Au-membrane composites” ELECTROCHIMICA ACTA, 査読有, Vol. 56, No.12 (2011) pp4603-4610.
- 4) T. Sendai, H. Suematsu, K. Kaneto, “Anisotropic Strain and Memory Effect in Electrochemomechanical Strain of Polypyrrole Films under High Tensile Stresses” JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 査読有, Vol.48, No.5, (2009) 051506(4pages).
- 5) W. Takashima, M. Nakashima, H. Hashimoto, K. Kaneto” Suppression of pH effect on the electrochemical deformation in polyaniline film” THIN SOLID FILMS, 査読有, Vol.518 (2) (2009) pp674-677.
- 6) K. Yamato, K. Tominaga, W. Takashima, K. Kaneto “Stability of electrochemomechanical strains in polypyrrole films using ionic liquids SYNTHETIC METALS, 査読有, Vol.159 (9-10) (2009) pp 839-842.
- 7) K. Kaneto, T. Sendai “Anisotropic strain and memory effect in conducting polymer soft actuators under high tensile stresses” Proceedings of 2009 ICROS-SICE International Joint Conference, ICCAS-SICE (2009) pp4743-4746
- 8) H. Hashimoto, K. Tominaga, K. Kaneto “Training effect of polyaniline soft actuators” Proceedings of 2009 ICROS-SICE International Joint Conference, ICCAS-SICE (2009) pp 4757-4760.

[図書] (計 2 件)

1. 金藤敬一、“導電性高分子アクチュエータと圧力・歪みセンサ”「有機電子デバイスのための導電性高分子の物性と評価」(株)シーエムシー出版 第 18 章 (2012) 6 月発行
2. Keiichi Kaneto “Training and Fatigue of Conducting Polymer Artificial Muscles” 「Nanoscale Interface for Organic Electronics」Ed. M. Iwamoto, Y.S- Kwon and T. Lee, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (2011) ISBN-13 978-981-4322-48-5, pp223-240.

[学会発表] (国際会議 計 23 件)

- 1) K. Kaneto, K. Takayanagi, K. Tominaga, and W. Takashima, “How to Improve Electrochemomechanical Strain in

- Conducting Polymers” Electro active Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2012, San Diego, USA. 2012 年 3 月 12-15 日 8340 OK
- 2) K. Kaneto “Electronic Devices Based on Conducting Polymers” Processing and Fabrication: the Ultimate Challenge for Functional Materials (招待講演) Australia, Wollongong 2012 年 2 月 20 日～21 日
 - 3) K. Tominaga, W. Takashima, K. Kaneto “Electrochemical Creep of Polypyrrole film in Ionic Liquids” IJWBME 2011 (招待講演) EGRET HIMEJI 兵庫県姫路市 2011 年 12 月 7 日～10 日
 - 4) K. Tominaga, T. Sinonome, and K. Kaneto “Electrochemical Actuation and Creeping of Porous Polypyrrole Film in Ionic Liquids” 6th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio(招待講演) France, Paris 2011 年 10 月 27 日
 - 5) K. Tominaga, M. Ishii, K. Hamai, and K. Kaneto “Electrochemical Strain and Creep in Polypyrrole Soft Actuators” IDC-NICE 2011 福岡県太宰府市 九州国立博物館 2011 年 10 月 19 日～22 日
 - 6) 富永和生, 濱井克圭, 高嶋 授, 金藤 敬一 “導電性高分子アクチュエータのクリープ現象” 第 72 回応用物理学学術講演会山形大学 小白川キャンパス 2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日
 - 7) 富永和生, 東雲輝之, 高嶋 授, 金藤 敬一 “ポリピロールとイオン液体を用いたソフトアクチュエータの動作特性” 第 72 回応用物理学学術講演会山形大学 小白川キャンパス 有機分子・バイオエレクトロニクス分科内招待講演」(30 分) 2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日
 - 8) K. Kaneto “Training effect and shape retention in polyaniline artificial muscles “First International Conference on Electro-mechanically Active Polymer (EAP) Transducer & Artificial Muscles, (招待講演) France, Pisa 2011 年 6 月 8～9 日
 - 9) K. Kaneto, K. Tominaga “Shape Retention and Learning Effect in Artificial Muscles Based on Conducting Polymer” MRS 2010 Fall Meeting Boston 2010 年 11 月 29-12 月 3 日
 - 10) K. Kaneto, M. Ishii, K. Tominaga, W. Takashima “Learning and Shape Memory Effects in Conducting Polymer Artificial Muscles” IDC-NICE2010 Jeju, Korea 2010 年 10 月 27-30 日
 - 11) K. Kaneto “Learning Effect of Artificial Muscles based on Electrochemomechanical Deformation in Conducting Polymers” The 61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry Nice, France 2010 年 9 月 26 日-10 月 1 日
 - 12) K. Kaneto, H. Hashimoto, T. Sendai “RHEOLOGY AND TRAINING OF CONDUCTING POLYMER ARTIFICIAL MUSCLES BY HIGH TENSILE STRESS” ICMFC-1 2010 Singapore 2010 年 7 月 11-15 日
 - 13) K. Kaneto, H. Hashimoto, W. Takashima “Training of Conducting Polymer Artificial Muscles” ICSM 2010 Kyoto, Japan 2010 年 7 月 4-9 日
 - 14) K. Kaneto, H. Hashimoto, K. Tominaga, T. Send, W. Takashima, “Anisotropic Strain and Training of Conducting Polymer Artificial Muscles under High Tensile Stress” MRS 2009 Fall Meeting. USA, Boston, 2009 年 11 月 30 日-12 月 4 日
 - 15) K. Kaneto, H. Hashimoto, “Training of artificial muscles based on conducting polymers” SPIE Smart Structure/NDE, USA. San Diego, 2010 年 3 月 7-11 日
 - 16) K. Kaneto, “Anisotropy Strain and Memory Effect in Electrochemomechanical Deformation of Conducting Polymers under High Uniaxial Tensile Stress” 5th International Symposium o Molecular Materials; Electronics, Photonics and Spintronics, France, Rennes 2009 年 10 月 28-31 日
 - 17) K. Kaneto, H. Hashimoto, T. Sendai, “Training of Conducting Polymer Artificial Muscles by High Tensile Stress” India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics and Organic Nanotechnology for Environment Preservation, India New Delhi, 2009 年 12 月 17-20 日
6. 研究組織
- (1)研究代表者
金藤 敬一 (KANETO KEIICHI)
九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授
研究者番号：70124766
 - (2)研究分担者
高嶋 授 (TAKASHIMA WATARU)
九州工業大学・先端エコフィッシング技術研究開発センター・准教授
研究者番号：10226772
永松 秀一 (NAGAMATSU SYUICHI)
九州工業大学・情報工学研究科・助教
研究者番号：70404093