

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20527

研究課題名（和文）分子間相互作用を利用する低電圧駆動アクチュエーター

研究課題名（英文）Low-voltage-driven actuator using intermolecular forces

研究代表者

周 泓遥（Zhou, Hongyao）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・特任助教

研究者番号：20902092

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では水に溶ける高分子同士を繋ぎ合わせることでゲルを作製し、電気を印加することによって体積が自在に変化する機能性材料を開発した。体積が変化する仕組みは、電気の印加によって酸化還元反応をゲル内部で発生させ、反応によって生成した化合物が高分子と相互作用する際に、水分子との親和性が変化するために、電気に応答してゲル中へ水が出入りすることに基づく。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ゲルを構成する高分子とそれと相互作用する化合物を混ぜることによって、高分子鎖が螺旋状の構造をとることが明らかとなった。さらに、酸化還元反応によって高分子との相互作用の強さが変化するために螺旋構造を壊したり、再構築させたりすることが可能であると示唆された。本研究で開発した高分子を架橋することで作製されるゲルは電気をかけることで体積が変化するという新しい機能性を開拓しただけでなく、高分子鎖が収縮時に秩序正しい螺旋構造をとることを明らかにした点においても学術価値が非常に高いと言える。

研究成果の概要（英文）：In this research, we fabricated a polymer gel materials by crosslinking the water-soluble polymers. The volume of this gel material can reversibly change in response to the electric stimuli. The volume change is induced by the redox reaction inside the gel when applying the electricity, where a chemical compound generated by the reaction interacts with the polymer chain and changes its affinity with water molecules. The reversible adsorption and desorption of water is realized by simply applying a current to the gel, which induces the volume change to the gel.

研究分野：機能性材料

キーワード：アクチュエーター ゲル 酸化還元反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) アクチュエーターとは熱・電気・磁気・光などのエネルギーを運動エネルギーへ変換する材料を指し、とりわけ電気エネルギーを利用して動くアクチュエーターは、集積回路、各種センサー、小型カメラや電池を搭載して移動するロボットに用いられている。ロボットの開発によって、飲み込み式の内視鏡、ドラッグデリバリー、災害地区や人が立ち入れない狭い隙間の無人探査など、医療から防災まで幅広い応用が可能となる。

(2) しかし、これまでに報告されてきたアクチュエーターは数ボルト～数千ボルト程度の大きな電圧を印加する必要があった。ロボットの小型化や漏電のリスク低下のためには、更に小さな電圧によって変形する材料の開発が望まれている。

2. 研究の目的

(1) 本研究においては、数百ミリボルトの電圧によって発生するレドックス反応を中心に駆動するアクチュエーター材料の開発を目指す。電気化学的レドックス反応をトリガーとしてポリマー主鎖の構造変化を生み出す仕組みは、アクチュエーターとして世界初である。

(2) レドックス活性分子を包摂した状態のポリマー主鎖の構造を解明し、分子スケールの構造変化とマクロスケールにおけるゲルの力学特性の関係性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) レドックス活性にヨウ素、ゲルを構成するポリマーにポリエチレングリコール(PEG)を用い、ヨウ素の添加によってPEG鎖の凝集が引き起こされることを確認し、そのLangmuir吸着等温線を作製した。カチオン種にリチウム、ナトリウムやカリウムを用いてその影響を調査した。

(2) 紫外-可視およびラマン分光法やX線回折法を用いることでヨウ素包摂時のPEG鎖の構造を評価した。

(3) ヨウ素を吸着したPEGゲルに電場を印加させながらレオロジーのその場計測を行った。

4. 研究成果

(1) ヨウ化カリウムを含むPEG溶液にヨウ素を加えると直ちに赤褐色の沈殿を生じることがわかった。この沈殿を遠心分離にて取り除き、上澄み液に残ったヨウ素の濃度を紫外-可視分光分析法を用いて評価したところLangmuir IV型の吸着等温線が得られた。興味深いことに、この吸着等温線には2つのプラトーが見られたことから、PEGへのヨウ素の吸着は2段階に分けられ、それぞれI相およびII相の形成が起こることが明らかとなった(図1左)。また、PEGの分子量によって吸着等温線の形が変化し、特に短い鎖長の場合はII相の形成のみが観察された。ヨウ化カリウムをヨウ化リチウムやヨウ化ナトリウムに置き換えて同様の実験を行ったところ、ヨウ化リチウムではII相の形成のみ、ヨウ化ナトリウムではI相を形成する際のヨウ素吸着量がヨウ化カリウムのおおよそ3倍であることがわかった。

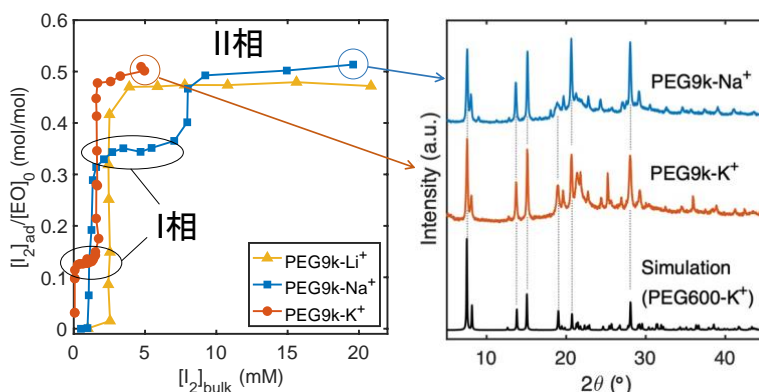


図1. ヨウ化カリウム、ナトリウムおよびリチウムを含むPEG溶液中にヨウ素を添加した際に得られたLangmuir IV型吸着等温線(左)とII相における粉末X線回折パターン(右)

(2) 短鎖 PEG600 を溶かしたヨウ化カリウム水溶液をヨウ素蒸気下に晒すと針状の単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析により、この結晶中において PEG 鎖は螺旋を巻いており、カリウムイオンはその螺旋中心に包摂されており、ヨウ素は I_2 および I_3^- として螺旋の外側に位置していることが明らかとなった (図 2 a)。この結晶は反転対照面を持ち、左巻きと右巻きの螺旋がそれぞれ等量存在している。図 2 a の構造から粉末 X 線回折パターンを計算し、それを II 相における長鎖 PEG9000 のヨウ素溶液から得られた沈殿物の回折パターンと比較したところ、良い一致を示した (図 1 右)。この結果から、II 相の構造は図 2 a に表される螺旋構造をとることが解明された。

PEG の螺旋構造は 6 個の酸素原子が 1 個のカリウムイオンを取り巻いて一周している。この構造はカリウムカチオンを包摂することで知られる 18 クラウン-6-エーテルのものと同じである。酸素原子とカリウムカチオンとのイオン-双極子相互作用が PEG 鎖を螺旋状に巻かせ、外側に位置するヨウ素分子とアルキル鎖部分との疎水性相互作用によってこの螺旋構造が安定に保たれていると推測される。

(3) 本研究のコンセプトを証明するため、ヨウ化カリウム水溶液中においてヨウ素を吸着させた PEG ゲルに電場を印加しながらその動的粘弾性 (レオロジー) を測定する実験系を独自に設計した (図 3 a)。概略は、電気的に遮断されたレオメーターの測定治具表面を白金箔でコーティングし、その間にゲルを挟み込み、上部の治具を振動させながらゲルの両端に電圧をかけられるようにした。治具が与えた歪みに対してゲルが反発する応力を計測することで貯蔵弾性率を測定することができる。

ゲルに対して正および負の定電流を交互に印加しながら貯蔵弾性率を計測したところ、測定治具側が還元電位にある場合には弾性率が低下 (より柔らかくなる) し、逆に酸化電位にある場合は弾性率が上昇 (より硬くなる) する様子が観察された。これは電場に応答してゲル中のヨウ素が酸化還元反応を引き起こし、それに伴ってゲルの柔らかさが可逆的に変化したことを示す。この反応に必要な電圧はわずか 0.2 V に満たない非常に小さな値であり、従来のソフトアクチュエーターに対して 10 分の 1 以下の小さい電圧を用いて、材料の柔らかさを制御することが可能であることを実証した。

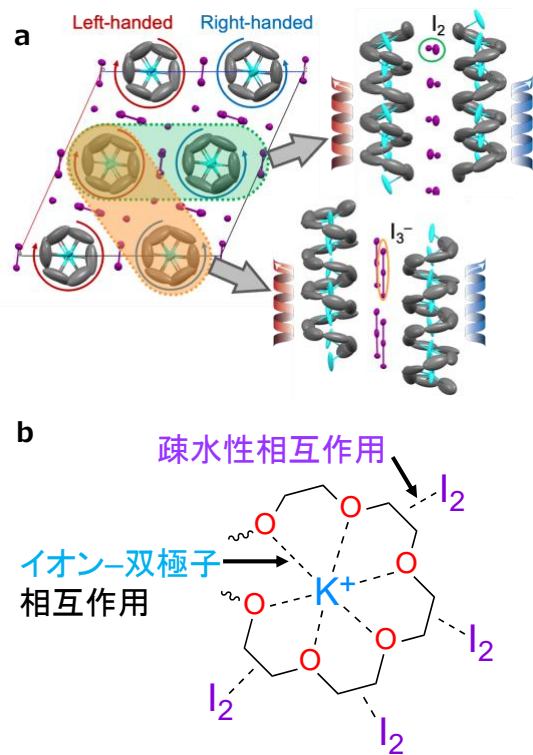


図 2. (a) I_2/KI 水溶液から得られた PEG 単結晶のヘリックス構造および (b) 結晶構造から推定される PEG と K^+ および I_2 との分子間相互作用

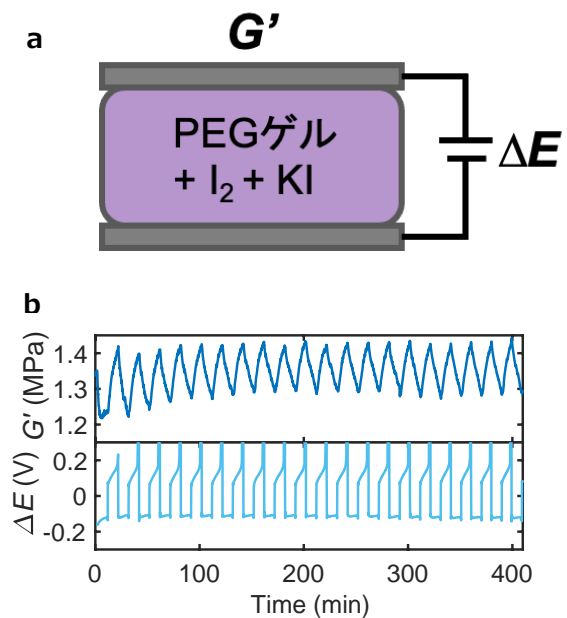


図 3. (a) 電圧 (ΔE) を印加しながら PEG ゲルのレオロジーをその場で測定する模式図と (b) 貯蔵弾性率 (G') の可逆的な変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 周 泓遥, 山田 鉄兵
2. 発表標題 ポリエチレングリコールとヨウ素間の疎水性相互作用を利用した低電圧駆動ハイドロゲルアクチュエーター
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松野 稜平, 周 泓遥, 山田 鉄兵
2. 発表標題 ウレイドポリマーと鉄シアノ錯体を用いたコイルグロブユール転移の電気化学的制御
3. 学会等名 日本化学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高分子ゲル含有材料、およびこれを備える電気化学デバイス	発明者 周泓遥, 松野稜平, 山田鉄兵	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-004709	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------