

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25年 5月 1日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550192

研究課題名（和文） 空气中で高速電場駆動する導電性高分子アクチュエータの開発

研究課題名（英文） Development of fast-responsive conductive polymer actuators electrically driven in air

研究代表者

奥崎 秀典 (OKUZAKI HIDENORI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：60273033

研究成果の概要（和文）：PEDOT/PSS コロイド水分散液に PSS を添加することで、PSS 組成比の異なる PEDOT/PSS フィルムをキャスト法により作製した。電圧印加によるフィルムの最大収縮率は PSS および相対湿度の上昇とともに増加し、最大 7% に達した（PSS:93%、70%RH）。PEDOT/PSS の水蒸気吸着曲線は PSS 組成比に依存しないことから、フィルムの電気収縮率向上のメカニズムは①添加した PSS がフィルムの変形を妨げている PEDOT/PSS コロイド間の水素結合を抑制、②相対湿度の上昇による含水率の向上に基づくことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Free-standing films made of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) with various PSS composition ratios were prepared by casting water dispersion of the PEDOT/PSS colloidal particles in the presence of an extra PSS. The maximum contraction of the film by application of an electric field increased with increasing both PSS composition ratio and relative humidity (RH), where the value attained 7% for the film with 93% of PSS at 70 %RH. Since the isothermal sorption curve of the film was less dependent on the PSS content, the significant increase of the film contraction was explained by two mechanisms: (i) the extra PSS prevented from hydrogen bonding between the adjacent PEDOT/PSS particles that suppressed dimensional changes of the film; (ii) the higher the RH, the larger the water content sorbed in the film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

軽量で安価な高分子材料の変形を電気刺激により自在に制御できれば、ソフトでフレキシブルなアクチュエータや人工筋肉への応用が可能である。研究代表者は平成8年に、導電性高分子のポリピロールフィルムが水

蒸気の吸脱着に応答して空气中で素早く屈曲する現象を見出し、メカニズムの解明と機能素子への応用について系統的な研究を行ってきた。しかしながら、フィルムの電気収縮率は約1%と小さく、実際の素子に応用するには変位を拡大する工夫が必要であった。

さらに、電解重合によるフィルム作製に12時間以上かかることや、得られた素子の発生応力が小さい、繰り返し安定性や耐久性が低い等の課題が残されていた。

そこで、これらの課題を解決するために、電気・力学特性や耐熱性、化学安定性に優れ、塗布により容易に成型可能なポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸) (PEDOT/PSS) に着目した。

2. 研究の目的

本研究では、空気中で電場駆動する導電性高分子アクチュエータの高速応答化・高伸縮率化を目的とする。具体的には、さまざまな添加剤等を加えることでフィルムの高次構造を変化させ、伸縮率を向上させることで高速応答化をはかる。

3. 研究の方法

(1) 導電性高分子フィルムの作製

実験で用いた導電性高分子フィルムはキャスト法により作製した。PEDOT/PSS 水分散液に異なる量の PSS 水溶液と 10%のエチレングリコール (EG) を加えた。これをテフロン製のシャーレに入れ、60°C6 時間乾燥した。さらに、160°C1 時間真空乾燥することにより PEDOT/PSS キャストフィルムを作製した。

(2) 電導度測定

得られた PEDOT/PSS フィルムの電導度は、Lorester を用いて四探針法により測定した。AFM 高さ像および電流像は、導電性プローブを装着したプローブ顕微鏡を用い、それぞれタッピングおよびコンタクトモード (バイアス電圧 0.5 V) で測定した。

(3) 水蒸気吸着等温線の測定

PEDOT/PSS フィルムの水蒸気吸着挙動は Belsorp-aqua3 を用い、容量法により測定した。測定前にフィルムを細かく裁断し、160°C 6 時間窒素雰囲気下で乾燥させた。含水率は乾燥フィルム重量に対する吸着した水分重量の割合とし、平衡状態の値を用いた。

(4) 電気力学特性評価

PEDOT/PSS フィルムの電気収縮挙動は恒温恒湿槽中で測定した。フィルム表面温度は放射温度計、相対湿度は湿度計を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) 電導度とモルフォロジー

PEDOT/PSS 水分散液に PSS 水溶液を 0~74% 添加して作製した PEDOT/PSS フィルムの組成比を表 1 に示す。PEDOT/PSS71 は市販品であり、PEDOT:PSS = 1 : 2.5 から組成比を計算した。図 1 に示すように、PSS 添加量の増加

とともに電導度は 164 S/cm (PEDOT/PSS71) から 29 S/cm (PEDOT/PSS93) に直線的に減少した。

表 1 PSS 組成比の異なる PEDOT/PSS フィルム

film	PEDOT/PSS (wt%)	Extra PSS (wt%)	Total PSS (wt%)
PEDOT/PSS71	100	0	71.4
PEDOT/PSS76	84.8	15.2	75.8
PEDOT/PSS81	67.7	32.3	80.7
PEDOT/PSS86	51.7	48.3	86.2
PEDOT/PSS89	37.5	62.5	89.3
PEDOT/PSS93	25.9	74.1	92.6

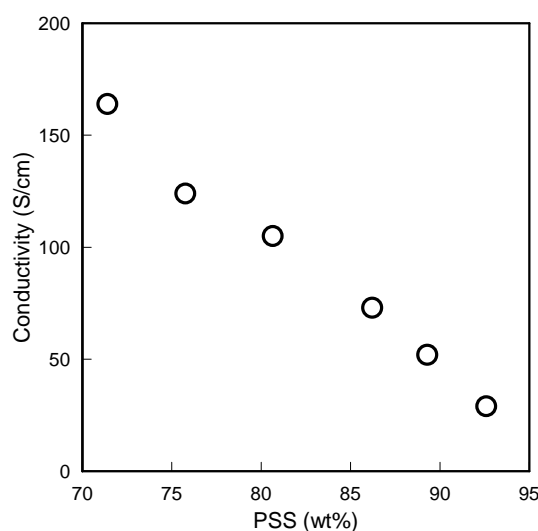


図 1 四端子法により測定した PEDOT/PSS フィルムの電導度と PSS 組成比の関係

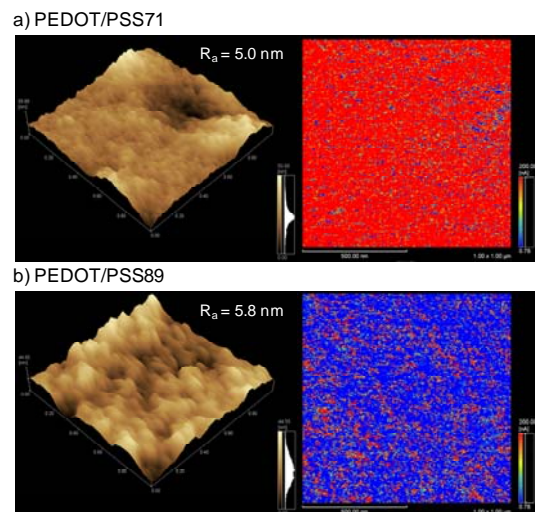


図 2 PEDOT/PSS71 (a) と PEDOT/PSS89 (b) の AFM 測定による高さ像 (左) と電流像 (右)

電導度変化をより詳細に検討するため、AFM 測定を行った。図 2 に示すように、直径数十 nm の粒子がランダムに多数パッキングして PEDOT/PSS71 フィルムを形成し、表面粗

さは 5 nm であった。また、電流像からは電気が流れやすい明るい領域でフィルム表面が覆われており、四端子法により得られた高い電導度と一致した。一方、PSS 添加によりモルフォロジーが大きく変化することがわかった。PEDOT/PSS89 フィルムは大きな凝集体が疎に集合することで形成されており、表面粗さも 5.8 nm と微増した。さらに、PEDOT リッチな明るい高導電領域が PSS リッチな暗い低導電マトリクス中に疎に分布しており、バルクの電導度が低いことを示している。

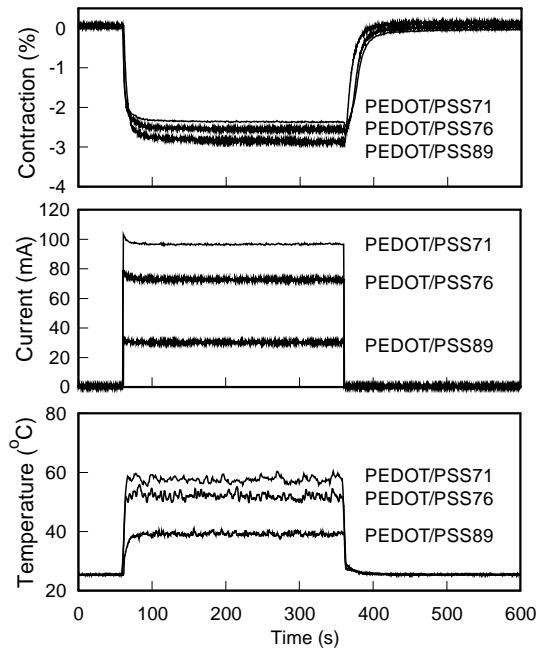


図3 PSS 組成比の異なるフィルムの電気収縮特性

(2) 電気収縮挙動

PSS 組成比の異なるフィルム (長さ 50 mm、幅 2 mm、厚さ 16 μm) に 10 V 印加した時の収縮率、電流値およびフィルム表面の温度変化を図 3 に示す。電圧印加するとフィルム中に電流が流れ、吸着していた水蒸気がジュール加熱により脱着するためフィルムは収縮する。一方、電圧を切ると周囲の空気中から水蒸気を再吸着し、フィルムは元の長さに伸長する。ここで、電気はフィルムの水蒸気吸着の平衡を制御している。興味深いことに、PSS 組成比の増加により電流値とフィルム表面温度の両方が減少するにもかかわらず、収縮率は 2.4% (PEDOT/PSS71) から 2.9% (PEDOT/PSS89) に増大することがわかった。すなわち、PSS 添加によりアクチュエータの電気収縮効率が向上することが明らかになった。

アクチュエータ特性における PSS の効果をより詳細に検討するため、さまざまな PEDOT/PSS フィルムに対して電気収縮率と印

加電圧ならびに相対湿度の関係を調べた。図 4 に示すように、フィルムの電気収縮率は印加電圧とともに増加し最大に達した後、熱膨張の寄与により低下した。ここで、(a) から (f) へ PSS 組成比が増加すると最大収縮率も増大し、高電圧側にシフトすることがわかった。これに対し、PEDOT/PSS93 フィルムは 90%RH で大きなクリープを生じ、測定中に破断してしまった。図 5 に示すように、相対湿度が 30%RH から 90%RH に上昇すると最大収縮率は全てのフィルムで増大し、PEDOT/PSS93 フィルムにおいて最大 7% (70%RH) に達することがわかった。この値は 50%RH における PEDOT/PSS71 フィルムに比べ 3 倍以上大きな値である。

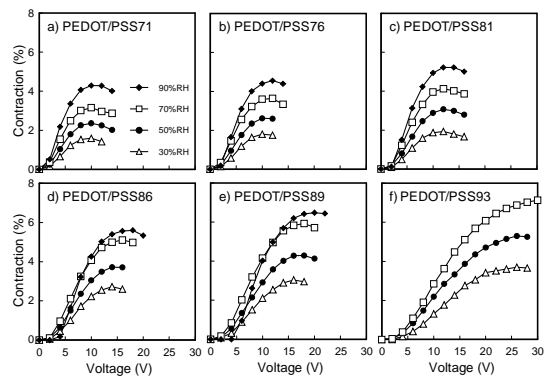


図4 PSS 組成比の異なるフィルムにおける電気収縮率の印加電圧および相対湿度依存性

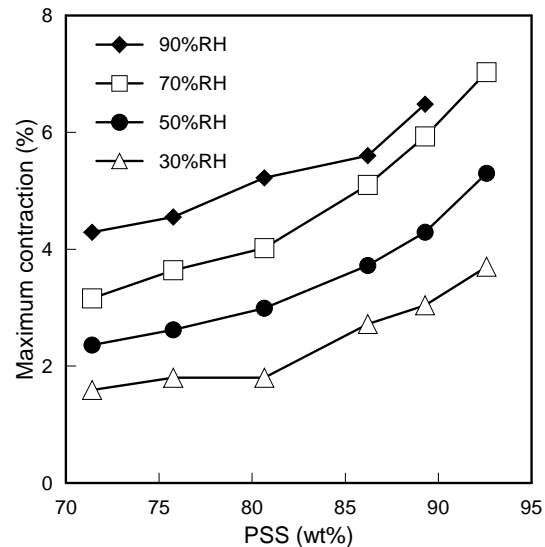


図5 各相対湿度における PEDOT/PSS フィルムの最大収縮率と PSS 組成比の関係

(2) 含水率

PEDOT/PSS71 と 89 のフィルムについて水蒸気吸着等温線を測定した結果を図 6 に示す。PEDOT/PSS71 フィルム (破線) の含水量は相対水蒸気圧の上昇とともに増加し、相対水蒸気圧 0.95 で最大 87% に達した。これはポリピ

ロールフィルムに比べ一桁大きく、PSS の親水性が重要な役割を果たしていると考えられる。ここで、水蒸気吸着等温線は Brunauer-Emmett-Teller (BET) 型に属し、多層吸着であることがわかった。すなわち、低吸着領域において水分子は PSS のスルホン酸基など親水的な活性サイトに直接吸着し、単分子吸着層を形成する。活性サイトが覆われると、さらなる水分子の吸着は活性の低いサイトか既に吸着した水分子上で起こり、多分子吸着層を形成する。一方、高吸着領域では高分子-水相互作用よりも水分子間の相互作用が支配的となり、水の凝集が起こると考えられる。また、同じ相対水蒸気圧において、吸着過程より脱着過程で水蒸気吸着量が高いことからヒステリシスが見られた。これは、フィルム内における水分子の凝縮や水和による PSS 鎖のコンホメーション変化が熱力学的に不可逆な過程を伴うためと考えられる。ここで注目すべきは、PEDOT/PSS71 と 89 フィルムの水蒸気吸着等温線がほぼ等しいことである。すなわち、PEDOT/PSS71 と 89 フィルムの含水率は同程度であることがわかった。

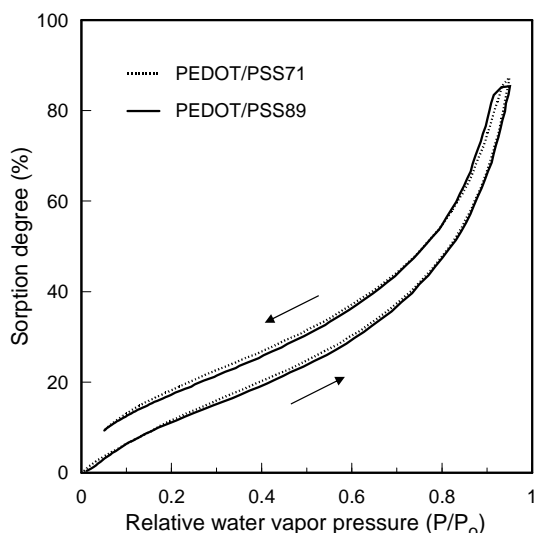


図6 PEDOT/PSS71 (破線) および PEDOT/PSS89 (実線) フィルムの水蒸気吸着等温線

以上の結果から、PSS 添加によるフィルムの電気収縮率向上は、隣接する PEDOT/PSS 粒子間の水素結合形成が抑制されたためと考えられる (図7)。PSS を添加しない場合 (a)、PEDOT/PSS 粒子どうしが水素結合し、ランダムかつ密にパッキングすることでフィルムを形成している。これに対し、PSS を添加すると PEDOT/PSS 粒子間に入り込み、粒子間の水素結合を低下させる。ここで、PEDOT リッチな高導電領域が PSS リッチな低導電マトリクス中に疎に分布することで電導度は低下する。ここで注目すべきは、PSS 添加により

含水率が変化しないにもかかわらずフィルムの電気収縮率が大幅に向上する点であり、大変形可能なアクチュエータや人工筋肉素子の重量なデザインコンセプトとなりうる。

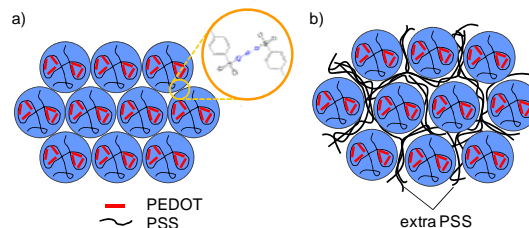


図7 PSS 添加による PEDOT/PSS フィルムのモルフォロジー変化 (模式図)

(3) アクチュエータ素子への応用

PEDOT/PSS フィルム (長さ 50 mm, 幅 2 mm, 厚さ 17 μm) の一端を固定チャックに、もう一端をシャフトと一体化した可動チャックに固定した直動アクチュエータを作製した (図8)。電圧印加によりフィルムが収縮し、シャフトを押し上げる。一方、可動チャックには復元バネが取り付けられており、電圧を切った際にフィルムが伸長し、シャフトがスムーズに元の位置まで戻る。10 V 印加によりフィルムが収縮し、1~2 秒でシャフトが飛び出すことから、高速応答可能なアクチュエータ材料の開発に成功した。

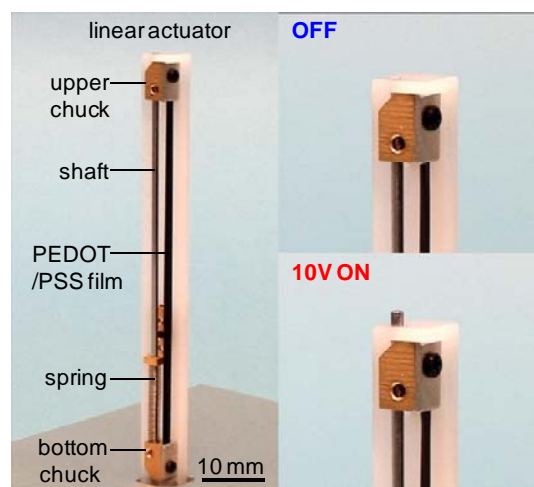


図8 PEDOT/PSS フィルムを用いた直動アクチュエータ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

- ① H. Okuzaki, Organic Robotics Based on Conducting Polymers, *Advances in Science and Technology*, 79, 2013, 87-93
- ② 奥崎秀典, 最新ユニークゲルの機能と設計, *ファインケミカル*, 査読無, 41, 2012, 5

- ③ 奥崎秀典, 伸縮性と高導電性を有する高分子フィルムの開発, OHM, 査読無, 99, 2012, 8-9
- ④ 李悦忱, 堀井辰衛, 奥崎秀典, 伸縮性と高導電性を両立した高分子フィルムの開発〈アラビトール添加による PEDOT/PSS の高機能化〉, プラスチックス, 査読無, 3, 2012, 11-16
- ⑤ T. Horii, H. Hikawa, Y. Mochizuki, H. Okuzaki, Synthesis and Characterization of Highly Conductive PEDOT/PSS Colloidal Gels, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有, 37, 2012, 515-518
- ⑥ Y. Mochizuki, T. Horii, H. Okuzaki, Effect of pH on Structure and Conductivity of PEDOT/PSS, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有, 37, 2012, 307-310
- ⑦ Y. Li, Y. Masuda, Y. Iriyama, H. Okuzaki, Stretchable and Highly Conductive Polymer Films, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有, 37, 2012, 303-306
- ⑧ 奥崎秀典, PEDOT/PSS の高導電化と電子デバイスへの応用, 表面科学, 査読無, 32, 2011, 653-658
- ⑨ T. Murakami, Y. Mori, H. Okuzaki, Effect of Ethylene Glycol on Structure and Carrier Transport in Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate), Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有, 36, 2011, 165-168
- ⑩ H. Okuzaki, Electrically Driven PEDOT/PSS Actuators, Proceeding of SPIE, Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, 査読無, 7672, 2010, 1-7
- ⑪ S. Endo, H. Okuzaki, PEDOT/PSS Gel Actuators Electrically Driven in Air, Gelsympo 2012, 2012.10.9, Tsukuba
- ⑫ H. Okuzaki, Basic Gel Materials Science, Gelsympo 2012, 2012.10.9, Tsukuba
- ⑬ S. Endo, H. Okuzaki, PEDOT/PSS Actuators Electrically Driven in Air, IUMRS-ICEM 2012, 2012.9.24, Yokohama
- ⑭ H. Okuzaki, Electroactive Polymer Actuators Utilizing PEDOT/PSS, IUMRS-ICEM 2012, 2012.9.24, Yokohama
- ⑮ T. Horii, H. Hikawa, H. Okuzaki, Synthesis of Highly Conductive PEDOT/PSS Colloidal Dispersion, IUMRS-ICEM 2012, 2012.9.24, Yokohama
- ⑯ Y. Mochizuki, H. Okuzaki, Effect of pH on Structure and Conductivity of PEDOT/PSS, IUMRS-ICEM 2012, 2012.9.24, Yokohama
- ⑰ H. Hikawa, T. Horii, H. Okuzaki, Effect of Composition Ratio on Structure and Conductivity of PEDOT/PSS, IUMRS-ICEM 2012, 2012.9.24, Yokohama
- ⑱ H. Okuzaki, Hierarchical Structure and Electrical Conductivity of PEDOT/PSS, IUMRS-ICEM 2012, 2012.9.24, Yokohama
- ⑲ 堀井辰衛, 樋川英江, 勝沼将人, 李悦忱, 奥崎秀典, 高導電性 PEDOT/PSS ディスパーションの合成, 第 6 1 回高分子討論会, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業大学
- ⑳ 奥崎秀典, PEDOT/PSS の階層構造制御による高導電化, 第 7 3 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 11 日, 松山大学
- ㉑ H. Okuzaki, Hierarchcal Structure and Electrical Conductivity of PEDOT/PSS, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2012), 2012.7.9, Atlanta
- ㉒ 遠藤悟, 奥崎秀典, 空気中で電場駆動する PEDOT/PSS アクチュエーター組成比の効果, 第 6 1 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜
- ㉓ 堀井辰衛, 樋川英江, 奥崎秀典, 高導電性 PEDOT/PSS の合成—分子量の効果—, 第 6 1 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜
- ㉔ 樋川英江, 堀井辰衛, 奥崎秀典, 高導電性 PEDOT/PSS の合成—組成比の効果—, 第 6 1 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜
- ㉕ 奥崎秀典, 導電性高分子ディスパーションの階層構造とデバイス応用, 誘電・絶縁材料研究会, 2012 年 2 月 17 日, 産総研九州センター
- ㉖ 樋川英江, 堀井辰衛, 奥崎秀典, 導電性高分子マイクロゲルの合成と階層構造, 第 2 3 回高分子ゲル研究討論会, 2012 年 1 月 11 日, 東京大学

〔学会発表〕(計 37 件)

- ① 奥崎秀典, PEDOT/PSS の合成と高導電化, 2012 年度第 3 回機能性高分子コンデンサ研究会, 2013 年 3 月 29 日, ホテル鷺乃湯
- ② 奥崎秀典, 導電性高分子を用いた新規 EAP アクチュエータ, Electro-Active Polymer (EAP) 研究シンポジウム ~ フラウンホーファー・産総研共同研究キックオフ~, 2013 年 3 月 19 日, 梅田スカイビル
- ③ 奥崎秀典, PEDOT/PSS の高導電化と透明導電膜への応用, 第 18 回シンポジウム「各種透明導電膜の特徴と製膜技術」, 2013 年 2 月 25 日, 文京シビックセンター
- ④ H. Okuzaki, Conducting Polymers as Electromechanical Transducers, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2012), 2012.12.13, Kobe

- ②① 遠藤 悟, 奥崎秀典, 導電性高分子 PEDOT/PSS ゲルのアクチュエータ特性, 第 2 3 回高分子ゲル研究討論会, 2012 年 1 月 11 日, 東京大学
- ②② 堀井辰衛, 樋川英江, 奥崎秀典, PEDOT/PSS の合成と高導電化, 第 2 1 回日本 MRS 学術シンポジウム 2011, 2011 年 12 月 20 日, 横浜
- ②③ H. Okuzaki, Role and Effect of Poly(4-styrenesulfonic acid) on Humido-Sensitive EAP Actuators, 6th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles, and Nano-Bio, 2011.10.27, Paris
- ②④ 堀井辰衛, 樋川英江, 奥崎秀典, PEDOT/PSS の合成と高導電化, 第 6 0 回高分子討論会, 2011 年 9 月 28 日, 岡山大学
- ②⑤ H. Okuzaki, Electro-Active Polymer Actuators Utilizing PEDOT/PSS, 14th Asian Chemical Congress (14 ACC), 2011.9.7, Bangkok
- ②⑥ 堀井辰衛, 樋川英江, 奥崎秀典, PEDOT/PSS の合成と高導電化, 日本化学会 第 5 回関東支部大会, 2011 年 8 月 30 日, 東京農工大学
- ②⑦ 奥崎秀典, PEDOT/PSS の高導電化とデバイス応用, グローバル COE 特別講演会, 2011 年 8 月 3 日, 信州大学
- ②⑧ 奥崎秀典, 機能性有機材料の加工技術と有機デバイスへの応用, 将来加工技術第 136 委員会 第 15 回(合同)研究会, 2011 年 7 月 29 日, 弘済会館
- ②⑨ H. Okuzaki, PEDOT/PSS AS A Novel EAP Actuator, 75th Prague Meeting on Macromolecules, 2011.7.12, Prague
- ③⑩ 奥崎秀典, PEDOT/PSS の高導電化とデバイスへの応用, 有機エレクトロニクス研究会, 2011 年 7 月 1 日, 化学会館
- ③⑪ 奥崎秀典, 導電性高分子ディスプレイの高導電化と有機エレクトロニクスへの応用, 10-2 高分子基礎物性研究会(伝導性ポリマーの構造と機能), 2011 年 3 月 4 日, 東京大学
- ③⑫ 奥崎秀典, PEDOT/PSS の高導電化と有機エレクトロニクスへの応用, 第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2010 年 12 月 21 日, 横浜市開港記念会館
- ③⑬ K. Hosaka, T. Ito, H. Okuzaki, Novel EAP Actuators utilizing PEDOT/PSS, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010.12.19, Hawaii
- ③⑭ H. Okuzaki, K. Hosaka, T. Ito, PEDOT/PSS Films as Electrically Driven Actuators, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010.12.19, Hawaii

- ③⑮ H. Okuzaki, K. Hosaka, T. Ito, Electromechanical Properties of Humido-Sensitive Conducting Polymers, The 11th International Chemistry Conference and Exhibition in Africa (11 ICCA), 2010.11.20, Egypt
- ③⑯ T. Ito, K. Hosaka, H. Okuzaki, PEDOT/PSS Bending Actuators, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), 2010.7.6, Kyoto
- ③⑰ H. Okuzaki, K. Hosaka, T. Ito, Electrically Driven PEDOT/PSS Actuators, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), 2010.7.5, Kyoto

【図書】(計 4 件)

- ① 奥崎秀典, 有機電子デバイスのための導電性高分子の物性と評価, シー・エム・シー, 2012
- ② 奥崎秀典, PEDOT の材料物性とデバイス応用, サイエンス&テクノロジー, 2012
- ③ 奥崎秀典, PEDOT の特性・合成手法とデバイス応用, 情報機構, 2011
- ④ 奥崎秀典, 未来を動かすソフトアクチュエータ, シー・エム・シー, 2010

【産業財産権】

○出願状況(計 1 件)

名称: 導電性高分子材料及び導電性高分子材料の製造方法
 発明者: 奥崎秀典
 権利者: 国立大学法人山梨大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2010-189097
 出願年月日: 22 年 8 月 26 日
 国内外の別: 国内

【その他】

ホームページ等
<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~okuzaki/okuzaiki.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥崎 秀典 (OKUZAKI HIDENORI)
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授
 研究者番号: 60273033

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし