

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560822

研究課題名(和文)カーボンナノチューブを用いた高分子アクチュエータの高機能化

研究課題名(英文) Improving and optimization of the actuation properties of nano-carbon polymer actuators

研究代表者

杉野 卓司 (Sugino, Takushi)

独立行政法人産業技術総合研究所・健康工学研究部門・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) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブとイオン液体および支持高分子からなる電極膜の伸縮現象を利用した高分子アクチュエータの高機能化を目的として研究を行った。その結果、ポリアニリン等の導電性添加物を電極膜に添加することにより、伸縮率を3倍程度、発生力は最大10倍まで向上させることに成功した。さらに、長時間、アクチュエータの一定電圧に対する耐久性を向上(変位の戻り現象の抑制)させるための指針として、より小さなサイズのアニオンを有するイオン液体を用いることが有効であることを明らかにした。また、TTFやTCNQなどの電荷移動錯体の添加により、2時間以上、変位の戻り現象を抑制することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the actuation properties of nanocarbon polymer actuators, which consist of SWCNT, ionic liquids, and a base polymer, we investigated the influence of incorporation of conductive nanoparticles such as polyaniline into the electrode layer of the actuators. It was found that the strain was improved about 3 times larger than that of the actuator without any additives (the control). Moreover, the bending force was increased about 10 times larger than the control. The nanocarbon polymer actuators show the back-relaxation of displacement against DC voltage. From the view point of actuation mechanism, it was revealed that the back-relaxation is induced by the charging or discharging of anion of ionic liquid. It was also found that the addition of TCNQ or TTF-TCNQ complex into the electrode layer of the actuator improved the durability of actuation against DC-voltage. For example, the actuator with TCNQ did not show the back-relaxation for more than 2 hours.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 複合材料・物性

キーワード：カーボンナノチューブ イオン液体 高分子アクチュエータ 導電性添加物 ポリアニリン 電荷移動錯体 メカニズム

1. 研究開始当初の背景

近年、従来の金属製のモーターや無機ピエゾアクチュエータに比べ、軽量で柔らかく、電気刺激に応答して駆動可能な高分子アクチュエータが筋肉に代替可能な人工筋肉材料として、あるいは、医療福祉周辺機器の材料として注目されている。我々は軽量かつ高強度で高い導電性を有するカーボンナノチューブ(CNT)をアクチュエータの電極材料とし、これを難燃性で難揮発性の溶媒であるイオン液体と高分子中に複合化することにより、3V以下の低電圧で、空中で安定に駆動する高分子アクチュエータの開発に成功していた。イオン源としてイオン液体を使用することでイオン源が揮発しないため、空中での安定な駆動が可能となっている。しかし、CNTとイオン液体を複合化したアクチュエータを実用化するためには、より高速に、大きく、力強く動くアクチュエータとして高機能化する必要があった。

2. 研究の目的

アクチュエータの伸縮率、応答速度、発生力の3つのパラメータを同時に向上させることは難しく、1つのパラメータを改善することができても、その結果、残りの1つないし2つのパラメータが犠牲になってしまうことがよく起こる。そこで本研究では、アクチュエータの電極膜中に第四の成分である添加物を加え、CNT、イオン液体、高分子および添加物の成分比を任意に変化させ、伸縮率、発生力と応答速度との相関を調べることにより、3つのパラメータを最適化することを目的とする。また、変形メカニズムを調べることにより、更なる高機能化を目指す。

3. 研究の方法

(1) 電極膜中の成分比を調整することによるアクチュエータ応答性の最適化

アクチュエータの電極膜構成成分であるCNT、イオン液体、支持高分子および添加物の成分比を任意に変化させ、アクチュエータ特性のパラメータである伸縮率、発生力と応答速度との相関を調べる。この3つのパラメータを最適化する優先順位は発生力>伸縮率>応答速度の順である。

(2) 膜厚の調整によるアクチュエータ特性制御

上記研究の方法(1)で最適化された成分比で、主に電極膜の厚みを変えることにより、発生力、伸縮率および応答速度の最適化を行う。

(3) 電極膜のドーピングによる電気特性の改善

CNTとイオン液体が高分子中に分散された高分子アクチュエータは、キャパシタと同様、電圧印加により電極に電荷が貯まることで変形が起きている。すなわち、蓄えられた

電気エネルギー(電荷)の一部が機械的なエネルギーに変換されることによりアクチュエータは変形し、力を発生している。従って、本研究対象であるアクチュエータをより速く、大きく伸縮させるためには電極のキャパシタンスと導電性を改善すればよい。その改善手法の一つとして、電極膜へのドーピングを検討する。

(4) 変形メカニズムの解明

本研究対象であるCNTとイオン液体および高分子からなる高分子アクチュエータは素子を構成するCNTの炭素-炭素結合の伸縮、電圧を印加した際に帯電する電極(CNT)とイオン間の静電相互作用およびCNT等のナノカーボン材の細孔へのイオンの挿入・脱離に伴う電極の体積変化により変形が生じていると考えられるが、実際には変形応答にどのメカニズムがどの程度、寄与しているのか十分に分かっていない。そこで、本研究では、アクチュエータ素子中のイオン液体量や電極構成を工夫することによりメカニズムの解明を検討する。

4. 研究成果

(1) 「導電性ナノ粒子の添加効果」

アクチュエータの電極膜を構成する成分であるCNT、イオン液体および支持高分子の量を固定し、添加物として導電性ナノ粒子であるカーボンブラック(CB)およびポリアニリン(PANI)の添加量を変えてアクチュエータの性能を評価した。なお、本研究では用いた支持高分子種はPVDF-HFP(ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)に固定した。イオン液体を高分子中に包含させた電解質膜をCNT、イオン液体、高分子および添加物で構成される2枚の電極膜で挟み込んだ三層構造のアクチュエータ素子を作成し、図1に示すようにアクチュエータ素子に電圧を外部から印加し、その時の変形量(伸縮率)および発生力をレーザー変位計およびロードセルで、それぞれ測定することによりアクチュエータの応答特性を評価した。

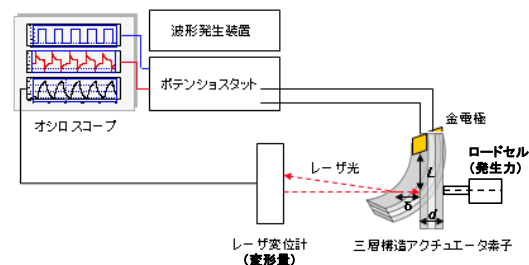


図1 三層構造アクチュエータの変形特性の測定装置概要

その結果、添加物としてはCBに比べPANIを添加したほうが伸縮率のみならず発生力も同時に改善できることが分かった。導電性ナノ粒子が添加された電極膜の電気的特性

としてキャパシタンスおよび導電率を測定した。また、電極膜の機械的特性としてヤング率を評価した。その結果、PANIを添加した場合は、キャパシタンス、導電率、ヤング率、いずれも、PANIの添加量を増やすほど増加することが分かった。一方、CBの添加の場合、キャパシタンスはCB添加量が増えると大きくなるが、導電率およびヤング率は添加しすぎると逆に低下することが分かった。そこで、添加物をPANIに固定して、最適化されたPANI量（電極膜中でCNTと同重量）を基準とし、イオン液体種、添加するイオン液体量を最適化した。イオン液体としてはアニオンの異なるイミダゾリウム系のイオン液体三種（EMIBF₄、EMITfO、EMITFSI）について検討した。

表1 異なるアニオンを有するイミダゾリウム系イオン液体

カチオン	アニオン

その結果、イオン液体としては、アニオンサイズの最も小さいEMIBF₄が最適であり、電極膜中の成分比はSWCNT（単相CNT）/PANI/EMIBF₄/PVDF-HFP= 11.9 wt%/11.9 wt%/57.1 wt%/19.1 wt%が最適であることが分かった。最適化された成分組成で、素子サイズ2mm幅×10mm長×0.232mm厚のアクチュエータ素子を作製し、4mm長位置での変形量、発生力を測定したところ0.1Hz@2.5Vの矩形波電圧を印加した場合、片側変位量0.80mm（伸縮率2.2%）、発生力7.7mNであった。研究開始当時に比べ伸縮率は約3倍、発生力は約5倍向上させることに成功した。

(2) 「素子厚の最適化」

(1)で検討した結果、添加物としては導電性ナノ粒子であるPANIの添加が有効なこと、また、イオン液体はEMIBF₄が最適であることが分かった。そこで、アクチュエータの特性を最大化するために、最適なアクチュエータの素子厚を検討した。図2に結果の一例を示す。

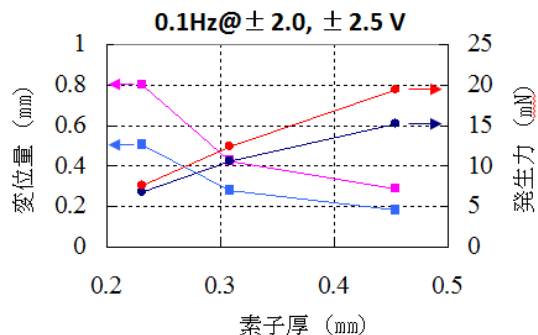


図2 アクチュエータ素子の厚みの最適化。変位量 (■@2.0V、■@2.5V)、発生力 (●@2.0V、●@2.5V)。

実験の結果、変位量および発生力のいずれも良好な結果と示すためには、アクチュエータ素子の厚みを300μm程度にすればよいことが分かった。これにより、アクチュエータは2.5V@0.1Hzで変位は0.4mm（伸縮率1.6%）以上、発生力は12mN（1.2g）以上の性能を示すことが明らかになった。

(3) 「電極膜へのドーピングによるアクチュエータ特性の改善」

アクチュエータ性能を向上させる一つの手法としてCNTへのドーピングによる電子状態の制御を試みた。これにより電極膜の電気化学的特性が改善したり、酸素等に対する大気中でのアクチュエータの安定性が向上するのではないかと期待した。ドーパントとしてはドナー性有機分子であるTTF（テトラチアフルバレン）とアクセプター性有機分子であるTCNQ（テトラシアノキノジメンタン）を選択した。これらのドーパントを、それぞれ単独あるいは同時に電極膜に添加することにより、その効果を調べた。

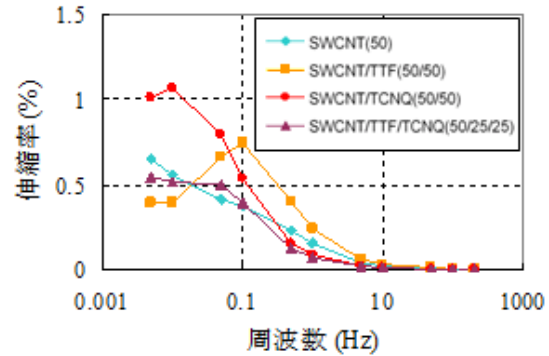


図3 TTF、TCNQの添加効果：伸縮率の周波数変化（各周波数で±2.0Vの矩形波印加）。

TTF、TCNQを合計でCNTと同量、電極膜に添加した際のアクチュエータ素子の伸縮率の周波数変化を図3に示した。図3から分かる通り、ドナー性分子であるTTFの添加（SWCNT/TTF(50/50)）により0.1Hzより高周波数領域での伸縮率が添加しない場合（SWCNT(50)）に比べ、改善された。しかし、0.1Hzより速い周波数域では伸縮率が低下することが分かった。一方、アクセプター性分子であるTCNQを添加した場合（SWCNT/TCNQ(50/50)）、無添加の場合（SWCNT(50)）に比べ、0.1Hzより速い周波数域での変形応答は悪くなるが、0.1Hzより遅い周波数域では無添加時に比べ、伸縮率が最大で2倍近く向上することが分かった。また、TTFとTCNQを同時に添加した場合は、0.1Hzより高周波域は応答が悪くなるが、0.1Hzより遅い応答は無添加時とほぼ同程度であった。この様に、アクチュエータ電極中にドナー性あるいはアクセプター性分子のどちらかを添加するかにより変形応答が大きく変化することが分かった。TTFあるいはTCNQを添加した電極膜の電子導電率およびヤング率

を調べた。導電率は四端子法により測定した。その結果、電極膜中に有機分子を添加した場合、いずれの場合も添加物のない場合に比べて導電率が低下することが分かった。TTF、TCNQ の添加を比較すると TCNQ の添加 (3.1 S/cm) のほうが、TTF の添加 (1.6 S/cm) に比べ導電率が2倍程度高いことが明らかになった。一方、電極膜の硬さの指標となるヤング率を応力-ひずみ測定を行うことにより求めた。ヤング率はTTF、TCNQ いずれの添加によっても無添加の場合 (280 MPa) に比べ、約 1.35 倍大きな値を示した。興味深いのはTTF と TCNQ を同時に添加した場合 (SWCNT/TTF/TCNQ(50/25/25))、ヤング率が無添加時の約 2.7 倍まで増加することである。以上の結果から、2V@0.1Hz の電圧を印加時にアクチュエータ素子が発生する力は有機分子の添加により2倍以上、最大で約3倍向上することが明らかになった。

(4) 「変形メカニズムの解明」

本研究対象であるCNT、イオン液体 (EMIBF₄) および高分子からなる三層構造のアクチュエータは電圧印加により正極側に屈曲変形する。例えば、0.1Hz では電圧を印加している間、アクチュエータ素子は常に正極方向に単調に変形する (図4a)。ところが、印加する電圧の周波数が遅くなってくると (0.005Hz)、一旦、正極側に変形した素子が時間の経過とともに徐々に原点方向に戻ってくるのが観測された (図4b)。この変位の戻り現象は、アクチュエータの応用という観点ではマイナスポイントである。

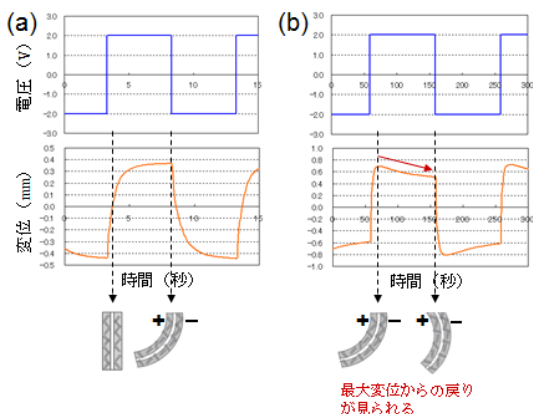


図4 ±2V の矩形波を異なる周波数でアクチュエータ素子に印加した際の変位の時間変化 (変位の戻り現象)。(a)0.1 Hz, (b) 0.005 Hz.

そこで、本研究では、この変位の戻り現象のメカニズムを解明するため、電極膜あるいは電解質膜中のイオン液体量を調整した素子を作製し、一定電圧 (2.0V の直流電圧) を長時間素子に印加して、その変形応答を詳細に調べた (図5)。その結果、電極膜、電解質膜いずれにも基準量のイオン液体 (ここでは EMIBF₄ を使用) を含むアクチュエータ素子 (SWCNT(50) : 図5 (a)) では 10 分以内に変

位が電圧を印加する前の原点まで戻り、さらに一定電圧を印加し続けると逆方向 (負極側) に変形してしまうことが分かった。これに対し、電極膜あるいは電解質膜中のイオン液体量を減らすことにより変位の戻り現象及び逆方向への変位が劇的に改善できることが分かった。非常に興味深いのは、電解質膜中のイオン液体量を極めて低濃度 (10%未満) にした場合 (図5 (b), (c), (d))、2.0V の直流電圧を2時間以上印加し続けてもアクチュエータは正極方向に屈曲したまま原点への戻りも大きく抑制されるのに対し、電極中のイオン液体量を極低濃度にした場合 (図5 (e)) は、逆方向 (負極側) への変形が優先的に起こるという点である。

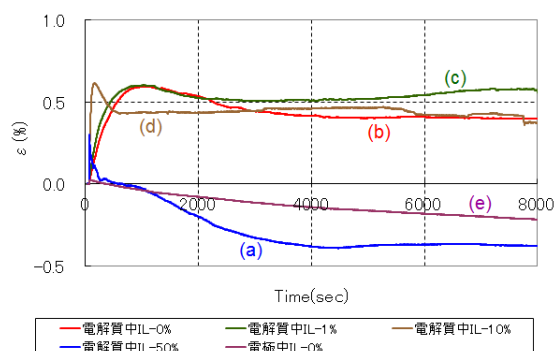


図5 電解質膜中あるいは電極膜中のイオン液体量を調整して作製したアクチュエータの DC 電圧に対する変位の時間変化。

これらの実験結果と 3. 研究の方法- (4) で述べた本アクチュエータの変形を誘起しているメカニズムである炭素-炭素結合の伸縮、イオンの電極への挿入 (チャージ) と脱離 (ディスチャージ) に伴う電極の体積変化の伸縮方向の幾何学的な理論解析を行うことにより、変位の戻り現象あるいは逆方向への変位がイオン液体のアニオンの移動に起因していること、また、電圧印加後に素子中ではカチオンの移動よりアニオンの移動が後から起こることが示唆された。このアニオンの移動による変位の戻り現象のメカニズムを検証するために、先に実験に用いた EMIBF₄ に比べアニオンの構造のみが異なる EMITfO を用いて同様の実験を行ったところ、より大きなアニオンを有する EMITfO を用いたほうが、変位がより速く原点に戻り、さらに、逆方向により大きく変形することが分かった。このことから、アニオンの移動が本研究対象であるアクチュエータ素子の変位の戻り現象の要因であることが分かる。これらの結果より、CNT、イオン液体および高分子からなる高分子アクチュエータの直流電圧に対する耐久性を向上させるためには、より小さなアニオンを有するイオン液体を用いること、言い換えれば、カチオンのサイズ >> アニオンのサイズとなるような組合せのイオン源を用いることが耐久性の改善に有効であるという指針が得られた。4. 研究成

果一（3）に述べた有機分子によるドーピングのうち、TCNQの添加およびTTFとTCNQの同時添加により変位の戻り現象が同様に改善されることも明らかとなった。

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2件）

- (1) 杉野卓司
“ナノカーボン高分子アクチュエータ”、応用物理、第83巻、第9号（印刷中）、（2014）、査読有
- (2) 杉野卓司、柴田義之、清原健司、安積欣志
“CNT/conductive polymer composites for low-voltage driven EAP actuators”, Proceeding of SPIE: Electroactive Polymers and Devices (EAPAD) 2012, 8340, pp83400T-1-8 (2012)、査読有

〔学会発表〕（計9件）

- (1) 杉野卓司、柴田義之、安積欣志、三森健一、高塚智正、高橋 功
「ナノカーボン高分子アクチュエータの電極膜への電荷移動錯体の添加効果」、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学（愛知）
- (2) 杉野卓司
「高分子アクチュエータの研究開発と応用への展開」、平成25年度大阪電気通信大学エレクトロニクス基礎研究所ワークショップ、2014年1月17日、大阪電気通信大学（大阪）
- (3) 杉野卓司
「高分子アクチュエータの最新動向★徹底解説～CNTを用いた小型軽量アクチュエータを詳解～」、電子ジャーナル第2056回テクニカルセミナー、2014年1月16日、連合会館（東京）
- (4) 杉野卓司、柴田義之、清原健司、安積欣志
“The influence of Ionic Liquid on the Actuation Mechanism of Polymer-based Nano-carbon Actuators”, The 7th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio (BAMN2013), 2013年8月27日、Jeju（韓国）
- (5) 杉野卓司、柴田義之、清原健司、安積欣志
「ナノカーボン高分子アクチュエータの変形メカニズム解析」、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、立命館大学（滋賀）
- (6) 杉野卓司、安積欣志、清原健司
“The actuation and the application of CNT/IL-based polymer actuators”, International workshop on electroactive polymers, 2013年2月19

日、Stuttgart（ドイツ）

- (7) 杉野卓司、柴田義之、清原健司、安積欣志
“Actuation of dry-type CNT actuators and their application to a thin and light Braille display”, IUMRS-ICEM 2012, 2012年9月25日、パシフィコ横浜（神奈川県）
- (8) 杉野卓司、柴田義之、清原健司、安積欣志
“CNT/conductive polymer composites for low-voltage driven EAP actuators”, 2012 Smart Structures/NDE: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) XIV, 2012年3月14日、San Diego（米国）
- (9) 杉野卓司、柴田義之、清原健司、向 健、安積欣志
「カーボンナノチューブアクチュエータの高機能化：導電性添加物の効果」、第60回高分子討論会、2011年9月28日、岡山大学（岡山）

〔図書〕（計1件）

杉野卓司、清原健司、安積欣志
“Soft Actuators: Materials, Modeling, Applications, and Future Perspectives” Chapter9, “Carbon Nanotube/Ionic Liquid Complexes”, in press, Springer (2014)

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）
名称：「炭素電極を用いたアクチュエータ」
発明者：杉野卓司、安積欣志、高橋 功、高橋智正、三森健一、芳賀宣明
権利者：産業技術総合研究所、アルプス電気株式会社
種類：特許
番号：特願2012-79763
出願年月日：2012年3月30日
国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

〔その他〕

- (1) 展示会出展
「nano tech 2014 第13回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議」
会期：2014年1月29日～31日
会場：東京ビッグサイト（東京）
- (2) 展示会出展
「ビジネス・エンカレッジ・フェア2012」
会期：2012年12月5日～6日
会場：大阪国際会議場（大阪）
- (3) 展示会出展
「産総研オープンラボ2012」
会期：2012年10月25日～26日
会場：（独）産業技術総合研究所、つくばセンター（茨城）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉野 卓司 (SUGINO TAKUSHI)

(独) 産業技術総合研究所・健康工学研究
部門・主任研究員

研究者番号：50357266

(2) 研究分担者

清原 健司 (KIYOHARA KENJI)

(独) 産業技術総合研究所・健康工学研究
部門・主任研究員

研究者番号：30344188

(3) 連携研究者

安積 欣志 (ASAKA KINJI)

(独) 産業技術総合研究所・健康工学研究
部門・研究グループ長

研究者番号：10184136