

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550264

研究課題名(和文) 空中駆動可能なナノカーボン・高分子アクチュエータの開発と応答メカニズム解明

研究課題名(英文) Development for nanocarbon/polymer actuator in air and elucidating for its response mechanism

研究代表者

寺澤 直弘 (TERASAWA, Naohiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・主任研究員

研究者番号：10357543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、急速に進む少子高齢化の中、介護、福祉分野での人手不足は深刻な社会問題となっている。このような観点から、人間の筋肉のようにしなやかに動作することが可能な高分子アクチュエータが注目されている。また、タッチパネルに触れたり、スイッチを操作したりした際に、操作時の信頼感を高める技術にも、アクチュエータ技術が注目されている。そこで、応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の優れたアクチュエータ素子を開発する。また電気化学的手法等を用いて、素子の応答メカニズムを解明し、タッチパネルや人工筋肉材料等に適用可能な、これまでの常識を覆す、画期的なアクチュエータの設計指針を示した。

研究成果の概要(英文)：Recently, much attention has been focused on soft materials that can directly transform electrical energy into mechanical work for a wide range of applications including robotics, tactile and optical displays, prosthetic devices, medical devices, and microelectromechanical systems. Low-voltage electroactive polymer (EAP) actuators that can respond quickly and are softly driven are particularly useful, because they can be as applied to artificial muscle-like actuators for various bio-medical and human affinity applications. Based on the data acquired in this study, flexible and robust films show promise as electrode materials for wearable and energy conversion devices. This same concept can also be used in conjunction with other electrochemical materials for energy conversion systems to increase the range of applications.

研究分野：有機・無機ハイブリッド材料

キーワード：高分子アクチュエータ

1. 研究開始当初の背景

近年、急速に進む少子高齢化の中、介護、福祉分野での人手不足は深刻な社会問題となっている。介護者を助け、また、被介護者の QOL (Quality of Life) を向上させるため、介護ロボットの開発、普及に大きな期待が寄せられている。これら介護ロボットは介護をする人間あるいは介護をされる人間と接する場面で使われることが多く、よりヒューマンフレンドリーなものが望まれる。このような観点から、従来の金属製のモーターやロボットアームなどに比べ、軽量で柔らかく、人間の筋肉のようにしなやかに動作することが可能な高分子アクチュエータがロボットの指や足などを動かす人工筋肉材料として注目されている。また、"Active Click" と呼ばれている、タッチパネルに触れたり、スイッチを操作したりした際に、クリック感をユーザーが感じられるようにして、操作時の信頼感を高める技術にも、アクチュエータ技術が注目されている。

このような背景の中、私の研究グループでは、SWCNT/IL/BP からなる複合体が**低電圧で空中駆動可能なアクチュエータ**として機能できることを見出し、研究を行ってきた。このアクチュエータ素子は、IL (1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロボレート (EMIBF₄)) と BP (ポリフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体 (PVdF(HFP))) により調製されるゲル電解質膜を SWCNT/IL(EMIBF₄)/PVdF(HFP) からなる 2 枚の電極膜で挟んだ三層の素子構造を有している (Figure 1)。そして両電極に電圧を印加すると、電解質ゲル中の IL の正、負イオンが各電極層に分かれて移動し、電極層が膨潤、伸縮して体積変化が起こり、駆動すると考えられている。

また、これまでに、アクチュエータ素子に用いる IL の種類を変えて素子を作製し、応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の、高機能化の方法について検討してきた。その結果、私はイオン液体として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアノイミド (EMI [N(CN)₂]) で優れた (大きな曲げ) 性能を示した。また、電池の特長を生かした、アルカリ金属イオン (Li) やアルカリ土類金属 (Mg, Ca) 含有のアクチュエータは IL のみより、高速応答し、またより大きいキャパシタンス

を示すことから、より大きい伸縮率を示すアクチュエータ性能を示した。さらに、私は応答メカニズムとして、これまでの R. H. Baughman らが提唱する charge injection、

電極層の IL のイオンによる体積変化、の 2 点に加えて、電極層及び電解質層の BP-IL ゲルの体積変化を見出した。また我々のグループで開発した等価回路解析を用いてアクチュエータ素子の応答特性との関連を調べ、応答メカニズムを探るとともに高機能化の方針を示している。しかしながら、SWCNT はグラム当たり、数万円から数十万円とアクチュエータの電極材料としてはあまりにも特殊、高価であり、安価で汎用性のある電極材料が求められる。そこで、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) (**価格：SWCNT の 1/10-1/10000**) に代表されるナノカーボンが考えられるが、比表面積が SWCNT より小さい等のため、キャパシタンスが小さく、SWCNT に比べのアクチュエータ性能がはるかに劣るため、応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の、**SWCNT を凌ぐ、MWCNT or CB アクチュエータの開発は不可能であると考えられてきた**。ところが最近、私は酸化処理した MWCNT を用いることにより、SWCNT をはるかに凌ぐ、大きな曲げや発生力を示す等の高性能の高分子アクチュエータを開発した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、電池の電極等として使用されている、**安価で汎用性のあるナノカーボン (MWCNT やカーボンブラック (CB)) (価格：SWCNT の 1/10-1/10000) を用いて、SWCNT をはるかに凌ぐ性能を持つ、ナノカーボン/IL/BP ゲルアクチュエータを開発する**。具体的には電池の特長を生かし、IL、BP 及びキャパシター機能や応答性能を向上させる化合物 (金属酸化物; ルテニウム (Ru) マンガン (Mn) 等) 及び手法 (ナノカーボンの酸化処理等) に注目し、応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の、優れたアクチュエータ素子の開発設計指針を示す。具体的には以下の通りである。(1) まず初めに、酸化処理した MWCNT を用い、製膜性や応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNT を凌ぐ、アクチュエータ性能を示す、IL 及び BP (PVdF、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド等) 種及び素子の MWCNT: IL: BP の組成比を探索する。

(2) ILについては、導電率、粘度、融点、イオンサイズ、解離度等を考慮し、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドアニオン(TFSA)で代表されるアミド系、テトラフルオロボレートアニオン(BF₄)で代表されるボレート系、シアノイミド系等の公知あるいは新規 IL を新たに合成し、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNT を凌ぐ、優れた機能を示す、アクチュエータ素子を探索する。

(3) MWCNT or CB:IL: PVdF(HFP)系において、キャパシター機能や応答性能を向上させる金属酸化物(ルテニウム(Ru)マンガン(Mn)等)を用いて、高速応答、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNT を凌ぐ優れたアクチュエータ性能を示す、素子の MWCNT or CB:IL: PVdF-HFP: 金属酸化物の組成比を探索する。MWCNT や CB のキャパシタンスは SWCNT より小さい、従って、一定のキャパシタンスを示す電極は必須である。金属酸化物は CNT or CB を導電助剤とした、長期サイクル安定性を付与するキャパシターとして注目されている。

(4) (1), (2), (3)で得られた BP-IL ゲル及びアクチュエータ素子を電気化学的手法等を用いて、素子の応答メカニズムを考察し、さらに我々のグループで開発した等価回路解析を用いて応答メカニズムを考察することにより、アクチュエータの高機能化の方針を示す。

3. 研究の方法

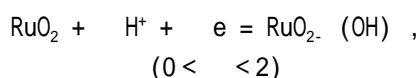
MWCNT or CB/IL/BPゲルアクチュエータの高機能化のために、IL、BP及びキャパシター機能や応答性能を向上させる手法(ナノカーボンの酸処理等)に注目し、タッチパネルや人工筋肉材料等のアクチュエータに適用可能な、応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の、優れた素子を開発する。そのために、市販及び研究室で合成したIL、市販のBP、キャパシター機能や応答速度を向上させる市販あるいは研究室で酸処理したナノカーボンを用いてこれまでに開発した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)アクチュエータ素子より、優れた素子を開発する。MWCNTあるいはCBのキャパシタンスはSWCNTより小さい、従って、一定のキャパシタンスを示す電極は必須であると考えられる。酸処理はナノカーボンの表面積の増加や濡れ性の改善により、キャパシターの高容量化が実現すると考えられている。

(1) まず初めに、酸処理した MWCNT あるいは CB を用い、製膜性や応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNT をはるかに凌ぐアクチュエータ性能を示す、IL 及び BP (PVdF、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキッド等)種及び素子の MWCNT:IL:BP の組成比を探索する。評価は BP-IL ゲルのインピーダンス測定(導電率)、電極のキャパシタンス及び電子導電率測定、アクチュエータ素子の曲げ測定(伸縮率)、発生力測定、弾性率測定(ヤング率)で行なう。

(2) IL については、導電率、粘度、融点、イオンサイズ、解離度等を考慮し、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドアニオン(TFSA)で代表されるアミド系、テトラフルオロボレートアニオン(BF₄)で代表されるボレート系、シアノイミド系等の公知あるいは新規 IL を新たに合成し、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNT を凌ぐ、優れた機能を示す、アクチュエータ素子を探索する。評価方法は1)と同じである。

(3) 上記の実験の中で得られる、BP-IL ゲル、アクチュエータ素子電気化学的データを中心として、IL の導電率や粘度、融点等の基礎物性、IL のサイズや解離度等を考察して、応答メカニズムについて考察する。

(4) MWCNT or CB:IL: PVdF(HFP)系において、キャパシター機能や応答性能を向上させる金属酸化物(ルテニウム(Ru)マンガン(Mn)等)を用いて、高速応答、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNT を凌ぐ優れたアクチュエータ性能を示す、素子の MWCNT or CB:IL: PVdF(HFP): 金属酸化物の組成比を探索する。MWCNT あるいは CB のキャパシタンスは SWCNT より小さい、従って、一定のキャパシタンスを示す電極は必須であると考えられる。ルテニウム(Ru)マンガン(Mn)等の金属酸化物は CNT or CB と複合材料とすることにより、長期サイクル安定性を付与するキャパシターとして注目され、報告されている。またレドックスキャパシター材料として、以下のようなレドックス反応により電荷を貯蔵・放出すると考えられている。



(5) 市販のポリマー、たとえば現在使用している PVdF(HFP)系に換えて、電池等で用いられるポリマー(高分子電解質; PVdF、ポリア

クリル酸、ポリエチレンオキシド等)を用いて優れた機能を示すポリマーを探索する。ILはビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドアニオン(TFSA)で代表されるアミド系、テトラフルオロボレートアニオン(BF₄)で代表されるボレート系やシアノイミド系等を市販、公知あるいは新規にILを合成して用いる。これらのILは系列の中でも、導電率や粘度、融点等の基礎物性が異なり、またイオンのサイズや解離度(イオニシティー)も異なるので、BP-ILゲルやアクチュエータ素子の性能に大きな影響を及ぼすと考えられるも異なるので、BP-ILゲルやアクチュエータ素子の性能に大きな影響を及ぼすと考えられる。

(6)上記の実験の中で得られる、BP-ILゲル、アクチュエータ素子電気化学的データを中心として、金属酸化物(ルテニウム(Ru)マンガン(Mn)等)の効果や、ILの導電率や粘度、融点等の基礎物性、ILのサイズや解離度等を考察して、応答メカニズムについて考察する。(7)上記の実験の中で得られたBP-ILゲル、アクチュエータ素子のインピーダンス測定・解析を行うことにより素子の等価回路を推測し、電解質及び電極層中のイオン移動について検討する。さらに我々のグループで開発した等価回路解析とBP-ILゲルアクチュエータ素子のキャパシタンス測定結果を併せて考慮することにより、電解質層及び電極層中におけるイオン移動の速さを評価し、応答メカニズムを解明して、アクチュエータ素子の高機能化の方針を示す。

4. 研究成果

これまでの単層カーボンナノチューブ(SWCNT)アクチュエータ素子より、価格、汎用性の観点から有利であるが、性能面ではるかに劣っている多層カーボンナノチューブ(MWCNT or VGCF)またはカーボンブラック(CB)/イオン液体(IL)/ベースポリマー(BP)ゲルアクチュエータの高機能化のために、電池の特長を電気化学デバイスである、アクチュエータに適用し、IL、BP、キャパシター機能や応答性能を向上させる金属酸化物(ルテニウム(Ru)等)アルカリ金属イオン(Li)及び手法(ナノカーボンの酸処理やメソポーラス等)に注目し、応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNTをは

るかに凌ぐ、優れたアクチュエータ素子を開発する。また、電気化学的手法等用いて、素子の応答メカニズムを考察し、タッチパネルや人工筋肉材料等のアクチュエータに適用可能な、これまでの常識を覆す、画期的なアクチュエータ素子を開発し、また高機能化の方針を示した。

平成24年度は、MWCNT or CB:IL:ポリマー(PVdF(HFP))系において、キャパシター機能や応答性能を向上させる金属酸化物(ルテニウム(Ru)マンガン(Mn))を用いて、高速応答、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNTを凌ぐ優れたアクチュエータ素子を開発し、また、酸処理したMWCNTを用い、製膜性や応答速度に優れ、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNTをはるかに凌ぐアクチュエータ素子を開発した。

平成25年度は a)MWCNT or CB:IL:ポリマー(PVdF(HFP))ゲルアクチュエータの高機能化のために、キャパシター機能や応答性能を向上させる手法(メソポーラス)に注目し、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNTをはるかに凌ぐ、優れたアクチュエータ素子を開発した。b)アルカリ金属イオン(Li)を含有させることにより、大きなキャパシタンスを示し、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNTを凌ぐ優れたアクチュエータ素子を開発した。c)これまでの結果で得られた、BP-ILゲル、アクチュエータ素子電気化学的データを中心としてILの導電率や粘度、融点等の基礎物性、ILのサイズや解離度及び我々のグループで開発した等価回路を用いて、応答メカニズムを解明して、アクチュエータ素子の高機能化の方針を示した。

平成26年度は、VGCF or MWCNT or CB:IL:ポリマー(PVdF(HFP))系において、キャパシター機能や応答性能を向上させる金属酸化物(ニッケル(Ni))を用いて、高速応答、大きな曲げや発生力を示す等の、SWCNTを凌ぐ優れたアクチュエータ素子を開発した。また、BP(PVdF、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド等)に注目して、大きな曲げや発生力を示す等の、優れたアクチュエータ素子を開発した。

平成27年度は最後に、さらに我々のグループで開発した等価回路解析とBP-ILゲルアクチュエータ素子のキャパシタンス測定結果を併せて考慮することにより、電解質層及

び電極層中におけるイオン移動の速さを評価し、応答メカニズムを解明して、アクチュエータ素子の高機能化の方針を示した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

1) Superior performance hybrid (electrostatic double-layer and faradaic capacitor) polymer actuators incorporating noble metal oxides and carbon black, 寺澤 直弘、安積 欣志, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL , 210 , 748-755、2015, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2014.12.112

2) High-performance hybrid (electrostatic double-layer and faradaic capacitor-based) polymer actuators incorporating nickel oxide and vapor-grown carbon nanofibers, 寺澤 直弘、安積 欣志, LANGMUIR , 30-47 , 14343-14351、2014, 査読有

DOI: 10.1021/la503468z

3) High-performance polymer actuators based on poly(ethylene oxide) and single-walled carbon nanotube-ionic liquid-based gels, 寺澤 直弘、林 優次、古賀智之、東 信行、安積 欣志, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL , 202 , 382-387、2014, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2014.05.096

4) Electrochemical and electromechanical properties of carbon black/carbon fiber composite polymer actuator with higher performance than single-walled carbon nanotube polymer actuator, 寺澤 直弘、竹内 一郎, ELECTROCHIMICA ACTA , 123 , 340-345、2014, 査読有

DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.156

5) High performance polymer actuators based on single-walled carbon nanotube gel using ionic liquid with quaternary ammonium or phosphonium cations and with electrochemical window of 6 V, 寺澤 直弘、安積 欣志, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL , 193 , 851-856、2014, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2013.12.051

6) Li ion / vapor grown carbon fiber polymer actuator with higher performance than

single-walled carbon nanotube polymer actuator, 寺澤 直弘、竹内 一郎, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A , 2-1 , 130-135、2014, 査読有

DOI: 10.1039/c3ta13338a

7) Mesoporous carbon polymer actuator with superior performance to that of single-walled carbon nanotube polymer actuator, 寺澤 直弘、竹内 一郎, Journal of Materials Chemistry C , 1-34 , 5272-5276、2013, 査読有

DOI: 10.1039/c3tc30874j

8) Comparison of electrochemical and electromechanical properties of a high performance carbon black polymer actuator and a single-walled carbon nanotube polymer actuator, 寺澤 直弘、大和健太郎, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL , 176 , 1103-1109、2013, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.103

9) Electrochemical and electromechanical properties of high-performance polymer actuators containing vapor grown carbon nanofiber and metal oxide, 寺澤 直弘、竹内 一郎, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL , 176 , 1065-1073、2013, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.043

10) Electrochemical and electromechanical properties of high performance polymer actuators using multi-walled carbon nanotubes containing ruthenium oxide, 寺澤 直弘、向 健、大和健太郎、安積 欣志, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL , 174 , 217-224、2012, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2012.08.055

11) Improved performance of an activated multi-walled carbon nanotube polymer actuator, compared with a single-walled carbon nanotube polymer actuator, 寺澤 直弘、向 健、安積 欣志, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL , 173 , 66-71、2012, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2012.05.092

12) Superior performance of a vapor grown carbon fiber polymer actuator containing ruthenium oxide over a single-walled carbon nanotube, 寺澤 直弘、向 健、安積 欣志, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY , 22-30 , 15104-15109、2012, 査読有

DOI: 10.1039/c2jm30900a

13) Superior performance of manganese oxide/multi-walled carbon nanotubes polymer actuator over ruthenium oxide/multi-walled carbon nanotubes and single-walled carbon nanotubes, 寺澤 直弘、向 健、大和健太郎、安積 欣志, SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL, 171-172, 595-601, 2012, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2012.05.039

14) Superior performance of non-activated multi-walled carbon nanotube polymer actuator containing ruthenium oxide over a single-walled carbon nanotube, 寺澤 直弘、向 健、大和 健太郎、安積 欣志, CARBON, 50-5, 1888-1896, 2012, 査読有

DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.039

〔学会発表〕(計 14 件)

ナノカーボンハイブリッドアクチュエータの研究開発, 寺澤 直弘, 依頼, 平成 27 年度産総研知財普及講演会, 名古屋市、2015/10/07

ナノカーボン/ポリマーコンポジット薄膜アクチュエータの開発, 寺澤 直弘, 依頼, 膜工学サロン, 神戸市、2014/09/29

High performance of nano carbon polymer actuator, 寺澤 直弘, 招待, EMN(Energy Material Nanotechnology) East meeting 2014, 北京(中国), 2014/05/12

High performance of multi-walled carbon nanotube polymer actuator, 寺澤 直弘, 招待, International Conference on Small Science, ラスベガス(米国)、2013/12/16

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 導電性薄膜、積層体、アクチュエータ素子及びその製造方法

発明者: 寺澤直弘

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-007266

出願年月日: 2016 年 01 月 18 日

国内外の別: 国内

名称: 導電性薄膜、積層体、アクチュエータ素子及びその製造法,

発明者: 寺澤直弘

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2013-129347

出願年月日: 2013 年 06 月 20 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺澤 直弘 (TERASAWA Naohiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・

無機機能材料研究部門・主任研究員

研究者番号: 10357543