

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410222

研究課題名(和文)高導電ソフト電極の開発によるイオン伝導アクチュエータの高速応答化

研究課題名(英文) Response improvement of ionic conductive polymer actuators by developing soft and highly conductive electrodes

研究代表者

奥崎 秀典 (OKUZAKI, Hidenori)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：60273033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：PEDOT/PSSにキシリトール(Xyl)を添加することにより、ソフトでフレキシブルな導電性高分子フィルムを作製した。透明なイオン液体/ポリウレタン(IL/PU)ゲルをフレキシブルなPEDOT/PSS/Xyl電極で挟むことで、IL/PU/PEDOT/PSS/Xylソフトアクチュエータを作製した。電圧印加によりソフトアクチュエータは素早くアノード側に屈曲し、50Hz以上の周波数にも応答することがわかった。研究結果から、ソフトアクチュエータの高速応答は、フレキシブルなIL/PUゲルとPEDOT/PSS/Xyl電極のそれぞれ高いイオン伝導性と電気伝導性に基づくことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The soft and highly conductive PEDOT/PSS films were fabricated by addition of xylitol (Xyl). The IL/PU/PEDOT/PSS/Xyl soft actuators were fabricated by sandwiching a transparent ionic liquid/polyurethane (IL/PU) gel between two flexible PEDOT/PSS/Xyl electrodes. Upon application of an electric field, the actuator showed quick and intensive bending toward anode due to the movement of ionic liquid in the gel. It was found that the soft actuator operated at frequencies higher than 50 Hz, which was associated with the soft and flexible IL/PU gel and PEDOT/PSS/Xyl electrodes with high ionic and electric conductivities, respectively.

研究分野：化学

キーワード：導電性高分子 PEDOT/PSS 糖アルコール 熱処理 伸縮性電極 ソフトアクチュエータ イオン液体  
ポリウレタン

1. 研究開始当初の背景

制御性に優れた電気刺激を入力信号として用いることにより、空気中で電気駆動する新規導電性高分子アクチュエータ素子への応用が可能である。そこで、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。最近、PEDOT/PSS にアラビトールのような糖アルコールを添加・加熱することで、フィルムの伸縮性が大きく向上する(25%)とともに、100倍以上高導電化(100S/cm)することを見出した。一方、従来のソフトアクチュエータにおいて、フレキシブルな動作に追従できる高導電ソフト電極がほとんど無いという問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、高導電ソフト電極の開発によるイオン伝導アクチュエータの高速応答化を目的とする。具体的には、糖アルコールのスクリーニングとフィルム作製条件の最適化、イオン液体/エラストマーゲルとの組み合わせによるイオン伝導アクチュエータの開発に焦点を絞り、最終的に300S/cm以上の電導度を有するソフト電極を開発し、100Hz以上(5ms以下)で高速応答するイオン伝導アクチュエータを実現する。

3. 研究の方法

(1)高導電ソフト電極の作製と物性評価

PEDOT/PSS/キシリトール(Xyl)フィルムを作製し、熱処理温度や時間を変化させたときのフィルムの直流電導度を四端子法により測定した。フィルムの力学特性は既設の引張試験機を用いて評価した。

(3)アクチュエータ作製

イオン伝導アクチュエータの活性層にはイオン液体(IL)/ポリウレタンゲル(PU)を用い、交流インピーダンスを測定した。得られたIL/PUゲルを、PEDOT/PSS/Xylから成る高導電ソフト電極で挟むことで、アクチュエータ素子を作製した。

(4)アクチュエータ特性評価

作製した素子のアクチュエータ特性は、恒温恒湿槽とレーザー変位計を組み合わせた装置を用いて行った。

4. 研究成果

(1)伸縮性 PEDOT/PSS/Xyl 電極の作製と特性

新たに合成した PEDOT/PSS に対して 50%のキシリトール(Xyl)を添加し、50 で乾燥することにより PEDOT/PSS/Xyl フィルムを作製した。これを空気中で1時間熱処理したときの引張特性変化を図1に示す。フィルムの引張特性はキシリトールの添加・熱処理により大きく変化し、ヤング率と切断強度は急激に低下した。これに対し、切断伸度は熱処理により7倍以上の33%に増大することから、

フィルムが軟化し伸縮性を示すことがわかった。一方、140以上ではフィルムが逆に硬く脆くなることがわかった。興味深いことに、キシリトールの添加・熱処理によって電導度も大きく変化することが明らかになった。図2に示すように、100以上においてキシリトール添加量の増大とともに電導度は上昇し50%で最大となったが、それ以上では逆に低下した。これは、キシリトールによる電導度向上の効果と、PEDOTの密度低下に伴う抵抗増加の効果が拮抗しているためと考えられる。

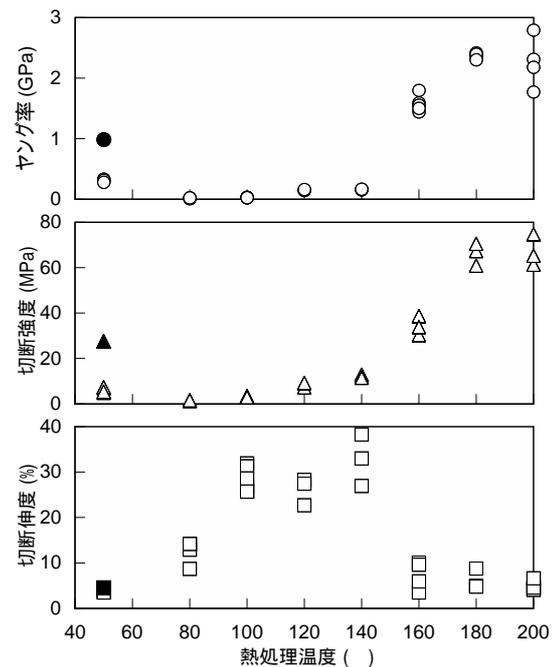


図1 引張特性の熱処理温度依存性 (○, △: PEDOT/PSSフィルム; ●, ▲: PEDOT/PSS/Xylフィルム)

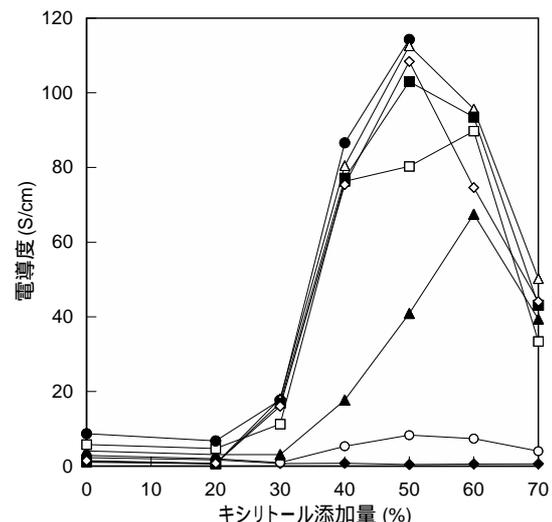


図2 キシリトール添加量の異なる PEDOT/PSS/Xyl フィルムを種々の温度で1時間熱処理した時の電導度変化

広角X線回折(XRD)と原子間力顕微鏡(AFM)による高次構造およびモルフォロジー変化を図3に示す。まず始めに、PEDOT/PSS

フィルムは XRD 写真にハローが見られることから非晶質・無配向であり、AFM 像からは直径数十 nm の粒子が密にパッキングした固体（四次構造）を形成していることがわかる。また、基板とプローブ間に直流バイアス電圧を印加したときに流れる電流像からは、PEDOT/PSS フィルム全体が電気の流れにくい暗い領域に覆われており、四探針法により測定した電導度（2.3 S/cm）が低い結果と一致した。一方、PEDOT/PSS/Xyl フィルムの XRD 写真にはキシリトール由来するデバイ・シェラー環が現れ、電流はさらに流れにくくなった。これは、キシリトールがフィルム内で結晶化し、PEDOT/PSS と相分離しているためと考えられる。興味深いことに、このフィルムを 140 °C で 1 時間熱処理すると、キシリトール結晶の融解に伴いデバイ・シェラー環が消失し、電流が流れやすい明るい領域が急激に増加することがわかった。これは、エチレングリコール等の二次ドープメントと同様に、PEDOT/PSS のコロイド粒子表面に偏在する絶縁体の PSS が均質化により除去されることで、粒子間のキャリア移動が促進されたためと考えられる。熱処理後の電導度は約 114 S/cm に達し、室温でフィルムを長時間放置してもキシリトールは再結晶せず、高い電導度も保持されることがわかった。ここで、キシリトールの役割は二つあると考えられる。一つはコロイド粒子間の水素結合を弱める可塑効果、そしてもう一つはコロイド粒子間のキャリア移動の促進効果である。一般に、コロイド表面には絶縁体である PSS が多く存在し、水素結合を形成するとともにキャリア移動を妨げていることがわかっている。キシリトールの添加と熱処理により、PSS 間の水素結合が弱められるとともに均質化し、可塑効果とキャリア移動の促進効果の相乗効果が発現したと考えられる。

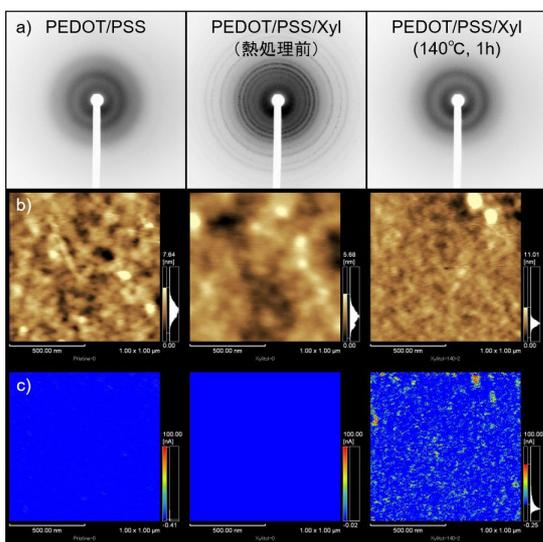


図3 PEDOT/PSS および PEDOT/PSS/Xyl フィルムの (a) 広角 X 線回折 (XRD) 写真ならびに原子間力顕微鏡 (AFM) による (b) 高さ像と (c) 電流像

## (2) IL/PU ゲルの作製と電気力学特性

イオン液体 (IL) は 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド ([EMI][TFSI]) を用いた。IL/PU ゲルは、ポリエステル系ポリオールと脂肪族系変性イソシアネートの 4:1 混合物にイオン液体を加え、80 °C で 1 時間加熱することにより合成した。図 4 に IL/PU ゲルの圧縮試験の結果を示す。IL/PU ゲルを圧縮すると 0.05 以下のひずみで応力は徐々に増加し、0.17 ~ 0.2 のひずみで応力は 100 N に達した。興味深いことに、IL 濃度 40 wt% 以下では 100 N (約 10 kg) の応力で圧縮しても IL はゲルから染み出さないことから、PU が IL を強く保持していることがわかった。IL 濃度の増加とともに応力が低下するのは圧縮弾性率の減少を意味する。実際、応力歪曲線の初期勾配から算出した圧縮弾性率は 0.49 MPa (IL = 0 wt%) から 0.44 MPa (IL = 40 wt%) に低下したことから、PU エラストマーのネットワーク密度の減少が原因と考えられる。

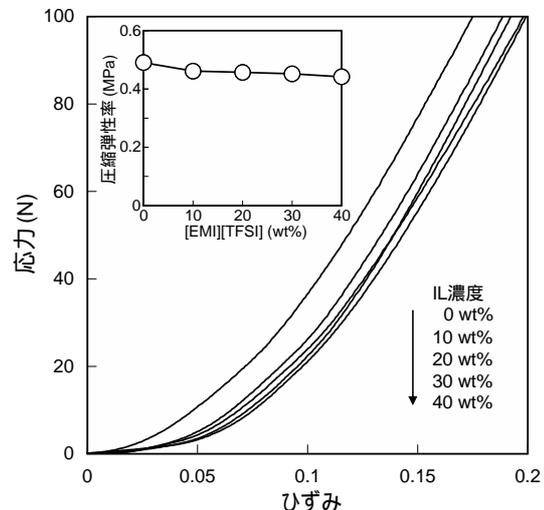


図4 IL 濃度の異なる IL/PU ゲルの応力歪曲線と圧縮弾性率

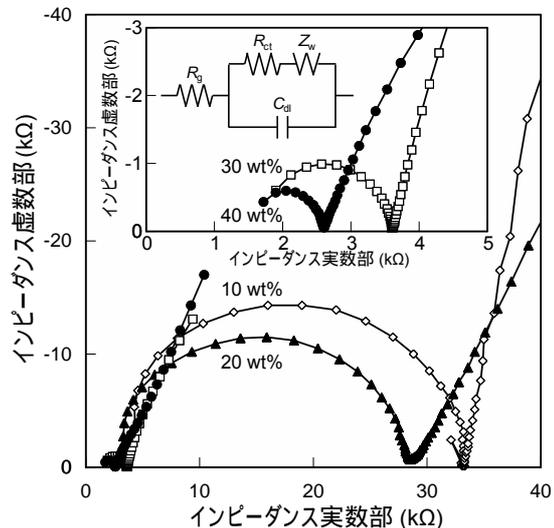


図5 IL 濃度の異なる IL/PU ゲルの Cole-Cole プロットと Randles 等価回路

IL/PU ゲルの電気特性を詳細に検討するため、交流インピーダンス測定を行った。図5に示すように、IL/PU ゲルの Cole-Cole プロットは高周波領域で半円を描き、低周波領域ではイオンの拡散に基づく直線を示すことから、Randles 等価回路で表されることがわかった。ここで、 $R_g$ 、 $C_{dl}$ 、 $R_{ct}$ 、 $Z_w$ はそれぞれ、ゲル抵抗、電気二重層キャパシタの静電容量、電荷移動抵抗、ワールブルグインピーダンスを示す。Cole-Cole プロットの半円は IL 濃度が 10 wt% から 40 wt% に増加するにつれて小さくなり、わずかに抵抗側にシフトした。ゲルのイオン伝導度( )は面積 ( $S = 0.785 \text{ cm}^2$ ) と厚さ ( $d = 0.1 \text{ cm}$ ) を用いて算出した。図6に示すように、IL 濃度の上昇とともに  $R_g$  は低下し、イオン伝導度は IL = 40 wt% で最高  $8.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  に達した。一方、 $C_{dl}$  は  $9.6 \text{ pF/cm}^2$  (IL = 0 wt%) から  $277 \text{ pF/cm}^2$  (IL = 40 wt%) へと大きく上昇し、IL の分極による電気二重層形成に起因すると考えられる。

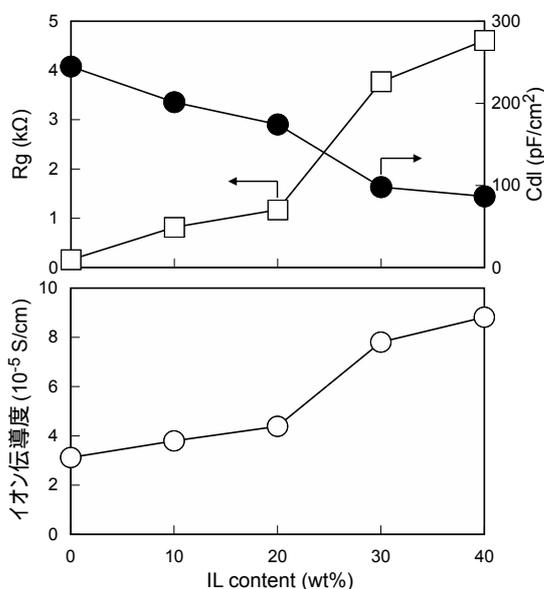


図5 IL/PU ゲルの抵抗 ( $R_g$ )、静電容量 ( $C_{dl}$ )、イオン伝導度 ( ) の IL 濃度依存性

#### (4) アクチュエータ特性

[EMI][TFSI]を 40 wt%含む IL/PU ゲル(長さ 20 mm、幅 5 mm、厚さ 100  $\mu\text{m}$ )の両面に電極として PEDOT/PSS/Xyl フィルムを貼り付け、上端 5 mm を金電極のクリップで挟んだ。ファンクションジェネレータとポテンショスタットを用いて電圧印加したときのゲル末端の位置変化を、レーザー変位計で測定した。図6に示すように、2 V 印加により IL/PU ゲルは素早くアノード側に屈曲することがわかった。電圧を切ると素早く元の形状に回復し、これが可逆的に起こることが明らかになった。イオン液体を含まない PU エラストマーに同じ電圧を印加しても全く屈曲しないことから、アクチュエータ応答にイオン液体が重要な役割を果たしていることがわかる。実際、電圧のオン・オフに反応して充電・放電電流が流れ、ファラデー電流はほとんど観

察されないことから、アクチュエータの屈曲は PU 内における IL の分極に基づくと考えられる。

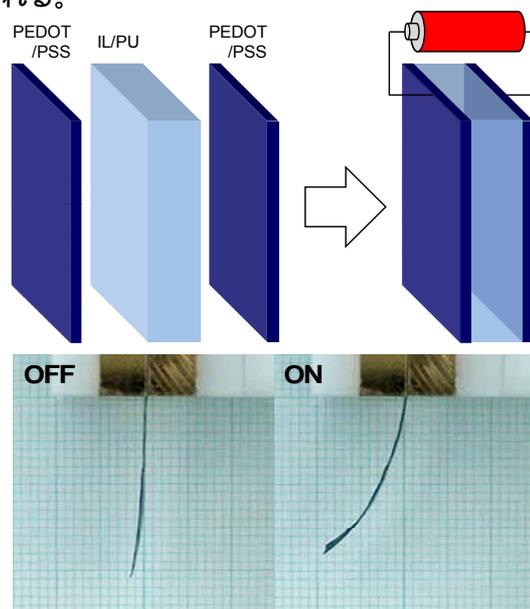


図6 IL/PU ゲルアクチュエータの模式図と電場屈曲挙動

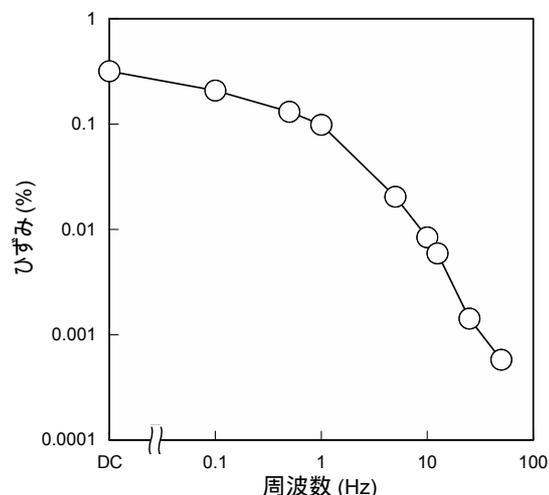


図7 2 V 印加により IL/PU ゲル (IL = 40 wt%) に生じたひずみの周波数依存性

IL/PU ゲル (IL = 40 wt%) に 2 V 印加したときの周波数応答特性を図7に示す。周波数の増加とともにひずみは低下するが、50 Hz 以上でも応用していることがわかる。これは、ソフトでフレキシブルな IL/PU ゲルと PEDOT/PSS 電極が、それぞれ高いイオン伝導度と電気伝導度を有するためである。実際、IL/PU ゲルアクチュエータは 1 Hz で 7 万回以上 (約 20 時間以上) 動作することから、優れた安定性と高い繰り返し性を有することが明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

T. Horii, S. Endo, H. Okuzaki, High-Strain Electro-Active PEDOT/PSS Solid Actuators, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有, 41,

2016, 21-24.

DOI: 10.14723/tmrsj.41.21

望月威夫, 尾身拓哉, 滝上勇氣, 近藤貴弘, 奥崎秀典, PEDOT/PSS を用いたフレキシブル透明電極の作製と高分子分散型液晶ディスプレイへの応用, 高分子論文集, 査読有, 73, 2016, 96-101.

DOI: 10.1295/koron.2015-0044

T. Horii, Y. Li, Y. Mori, H. Okuzaki, Correlation between Hierarchical Structure and Electrical Conductivity of PEDOT/PSS, Polym. J., 査読有, 47, 2015, 695-699.

DOI: 10.1038/pj.2015.48

Y. Li, R. Tanigawa, H. Okuzaki, Soft and Flexible PEDOT/PSS Films for Applications to Soft Actuators, Smart Mater. Struct., 査読有, 23, 2014, 074010-1-8.

DOI: 10.1088/0964-1726/23/7/074010

H. Okuzaki, S. Takagi, F. Hishiki, R. Tanigawa, Ionic liquid/Polyurethane/PEDOT:PSS Composites for Electro-Active Polymer Actuators, Sens. Actuators B., 査読有, 194, 2014, 59-63.

DOI: 10.1016/j.snb.2013.12.059

H. Okuzaki, K. Hosaka, H. Suzuki, T. Ito, Humido-Sensitive Conductive Polymer Films and Applications to Linear Actuators, React. Funct. Polym., 査読有, 73, 2013, 986-992.

DOI: 0.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.013

〔学会発表〕(計37件)

H. Okuzaki, Humido-Sensitive Conducting Polymers for Biomimetic Soft Actuators, ISNIT2016, 2016.1.13, Daejeon, Korea.

H. Okuzaki, Stretchable Conducting Polymer Electrodes for Micro-Actuators, BAMN2015, 2015.8.24, Vancouver, Canada.

H. Okuzaki, Hierarchical Structure and Electrical Properties of PEDOT/PSS and Applications to Organic Devices, EUPOC2015, 2015.8.25, Gargnano, Italy.

奥崎秀典, 導電性高分子を用いたソフトアクチュエータ, 精密工学会次世代センサ・アクチュエータ専門委員会, 2015年10月16日, 東京大学本郷キャンパス.

奥崎秀典, 導電性高分子を用いた伸縮性電極の作製とデバイス応用, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13日, 名古屋国際会議場.

H. Okuzaki, High-Strain Humido-Sensitive PEDOT/PSS Actuators, IUMRS-ICA2014, 2014.8.24, Univ. Fukuoka.

奥崎秀典, PEDOT/PSS の階層構造制御による高導電化, 第3回有機エレクトロニクス研究会, 2015年1月9日, 和歌山大学.

H. Okuzaki, Conductive Polymers for Soft Actuators, International Symposium on Advanced Soft Materials, 2013.10.18,

Hokkaido University.

H. Okuzaki, Soft and Flexible PEDOT/PSS Films for Applications to Soft Actuators, BAMN2013, 2013.8.27, Jeju Island, Korea.

H. Okuzaki, Soft and Flexible PEDOT/PSS Films for Applications to EAP Actuators, EuroEAP2013, 2013.6.26, Zurich, Switzerland.

〔図書〕(計8件)

奥崎秀典, 佐藤正樹, ウェアラブルエレクトロニクスの小型、薄膜化と伸縮、柔軟性の向上技術, 技術情報協会, 2015, 155-160.

H. Okuzaki, Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg, 2015, 684-688.

谷川諒, 奥崎秀典, ポリウレタンの材料選定、構造制御と改質事例集, 技術情報協会, 2014, 418-422.

K. Asaka, H. Okuzaki, Soft Actuators, Springer, 2014, 507.

奥崎秀典, 導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線, エヌ・ティー・エス, 2014, 3-9.

遠藤悟, 奥崎秀典, 次世代ヘルスケア機器の新製品開発, 技術情報協会, 2014, 503-511.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~okuzaki/okuza ki.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥崎 秀典 (OKUZAKI Hidenori)  
山梨大学・大学院総合研究部・教授  
研究者番号: 60273033

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし