

導電性高分子を用いたソフトアクチュエータの伸縮メカニズム

畑 文人、宇戸禎仁、金藤敬一*

工学部 生命工学科
(2018年9月29日受理)

Mechanism of Deformation in Conducting Polymer Softactuators
by
Fumito HATA, Sadahito UTO, and Keiichi KANETO*,
Department of Biomedical Engineering,
Faculty of Engineering

Soft actuators are prospective power devices for human friendly robots owing to their noiseless and simple structure. Herein, we have discussed the mechanisms of electrochemical strain and stress as induced by the ions. Electrochemical oxidation and reduction in conducting polymers induces reversible deformation (electrochemical strain) due to insertion and exclusion of ions. The strain was found to depend on the ions, whose volume and radius were estimated. The results indicated that the radii of the inserted ions were between those of crystalline ions and hydrated ions in aqueous electrolyte. The contraction force (electrochemical stress) was observed to be tens of MPa, and was related to the elasticity of the polymers.

キーワード ; 人工筋肉、ソフトアクチュエータ、導電性高分子、電解伸縮、収縮力、弾性

Keyword ; Artificial Muscle, Softactuator, Conducting Polymer, Electrochemical Deformation, Contraction Force, Elasticity

1. はじめに

出生率が低下し医療が発達することによって、少子・高齢化が進み、介護・医療に国の経済的負担が増加して社会問題が深刻化している。即ち、若者が老人の介護にあたれば、その分生産に携わる労働人口が減少して生産性が低下し、経済活動が低下する。現在、我が国では介護者を東南アジアから何万人のスケールで政策として受け入れ急場を凌いでいる。しかし、長期的に見ると国際的な問題になり、抜本的な対策が必要である。

このような高齢者介護に高度な機能を持つ福祉ロボットは不可欠である。高度な機能とは認識と判断、人間親和性の高い動作のロボットである。前者はいわゆる人工知能によるソフトウェア、後者は人間の触感和動作に似た素材による人工筋肉あるいはソフトアクチュエータによって実現できる。

パソコンやスマホに搭載されている半導体による高密度演算素子、メモリー素子、太陽電池、発光ダイオード、液晶ディスプレイを始め、モーター、車や航空機のエンジンなどはほぼ成熟したデバイスである。これらに比べて、ソフトアクチュエータ（人工筋肉）は未踏の分野で、研究開発が最も遅れているデバイスである。

筋肉への興味は16世紀初頭、レオナルドダヴィンチの解剖学的なスケッチから始まる。その後18世紀中ごろに、ガルバニーがカエルの脚が電気刺激によって動くことを発見し、生体と電気の関係が詳細に調べられるようになった。しかし、本格的な人工筋肉の研究は、1990年初めに長田らによる電気刺激で屈伸するハイドロゲルによるゲルーパーが草分けである¹⁾。以来、小黒らのイオン交換膜²⁾、平井らによる高分子ゲル³⁾、Baughmanの提案による導電性高分子^{4,5)}、誘電体エラストマー⁶⁾、ナノチューブ⁷⁾などが提案されてきた。これらの人工筋肉の発案者もしくは開発者の殆どが日本人で、我が国が世界の先駆的研究を行ってきたと言える。しかし、まだロボットなどへの本格的な応用には至っていない^{7,8)}。

導電性高分子は2000年白川、マックダイアミッド、ヒーガーらのノーベル化学賞で知られるようになったπ共役系高分子で、酸化によって電導度が絶縁体から金属状態へ激増するポリマーである⁹⁻¹¹⁾。ポリマーとしての強靱性と高い導電性によって酸化・還元が可逆的に制御できることから、電解コンデンサー、二次電池の電極材料として実用化されて

いる。更に、電気化学的な酸化によって電解液中のイオンが高分子内に取り込まれ、その体積分が膨張し、還元によって元の体積に戻る可逆的な膨潤・収縮が起こる。このようなメカニズムで起こる変形を電解伸縮(ECMD)と呼び、人工筋肉あるいはソフトアクチュエータの材料として興味が持たれ、実用化への研究が行われてきた¹²⁾。

本稿では、導電性高分子によるソフトアクチュエータの原理、変形メカニズム、動作特性について述べ、更に、ポリピロール(PPy)薄膜におけるECMDによる伸縮率(Strain)および収縮力(stress)の発生メカニズムについて、最近の研究成果をもとに報告する¹³⁻¹⁵⁾。

2. 試料の作製と測定方法

各種導電性高分子の中でソフトアクチュエータの材料として、大気中で劣化が起こり難く、しかも、電気化学的な酸化・還元に対して比較的安定なポリアニリン(PANi)^{5,15)}あるいはポリピロール(PPy)^{13,14,16)}が研究されている。PANiはアニリンの塩酸水溶液に酸化剤を用いて重合した。得られた粉末をアンモニア水で塩基性に還元したエメラルディンベースをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶かして、ガラス板上に展開してフィルムが作製されている^{5,15)}。

今回使用したPPyは0.2Mピロール、0.2Mテトラブチルアンモニウム(TBA)BF₄ (あるいはTBAClO₄)をメチルベンゾエイドに解かした電解液を用い、白金板 (あるいはステンレス板) 電極上に電解重合し薄膜を得た。電流密度 0.6 mA/cm²、重合時間270分で厚さ約40μmのフィルムが得られ、電気伝導度は60-100 S/cmである。PPyフィルムの重合に用いたアニオン、BF₄⁻およびClO₄⁻はフィルム内に取り込まれ、PPyは酸化された高電導状態で得られる。

このようにして得られたPPyフィルムの表面の電子顕微鏡写真を図1に示す。フィルム表面の形態は液側(a)では数十μmのカリフラワー粒状で、(b)電極面上は滑らかな表面である。この電解液を用いて重合したPPyフィルムは、還元によって陰イオン(BF₄⁻、ClO₄⁻)が脱ドープされるアニオン駆動となる。フィルムの密度はTBABF₄およびTBAClO₄で1.3-1.4 g/cm³で、ポリマーの中では高い密度である。

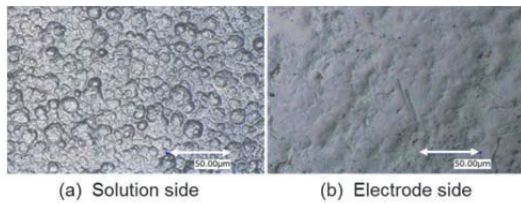


Fig.1 SEM Pictures of PPy film.

一方、0.15 M ピロールを 0.25 M ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) 水溶液中で、約 2 mA/cm^2 にて 60 分間電解重合することによって、約 $40 \mu\text{m}$ 、電導度 15 S/cm のフィルムを得た¹⁷⁾。この方法で得た PPy フィルムはアニオンのドデシルベンゼン基が長いので主鎖の PPy に絡み、還元によって脱ドーブされず、カチオンが出入りするカチオン駆動の振る舞いを示す^{13,14,17)}。

これらの PPy フィルムは幅 1.0 mm、長さ 20-25 mm の短冊状に切り出し、図 2 に示す測定装置の PPy フィルムの箇所 10 mm の露出長で装着する。フィルムの上端は作用電極の Pt 板で挟み固定した。銀線を簡易参照電極、Pt 板を対向電極に用いて、図 2 の治具の下半分を測定用の電解液を入れた容器に浸漬し、サイクリックボルタモグラム(CV)と同時に伸縮長を測定した^{13,14)}。

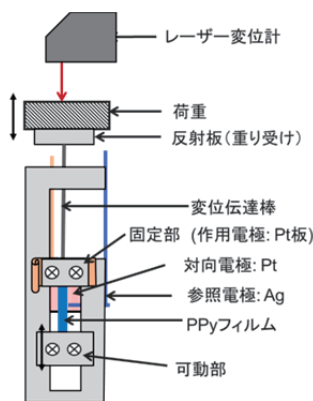


Fig.2 Sample holder for measurement of electrochemical strain and stress.

3. 実験結果

3.1 イオン種と伸縮率の関係

前章で述べた方法で合成したアニオン駆動の PPy フィルムを NaCl, NaBr, NaNO₃, NaBF₄ および NaClO₄ のアニオンを入れ替えた電解液中で酸化・還元を行ったときの CV および伸縮率を図 3 に示す。一方、カチオン駆動

の PPy フィルムには、LiCl, NaCl および KCl の様にアルカリ金属を入れ替えた塩を用いて測定した。その CV および伸縮率を図 4 に示す。x 印はレストポテンシャルからの走査開始電位、矢印は電位走査による応答方向を示す。また、図中の両矢印は CV の走査電位幅を示す。これらの結果から、伸縮率がイオン種によってどのように依存するかを調べることができる。特に、PPy の重合と異なったアニオンの電解液中で、電気化学サイクルを数回行うと、重合で取り込まれたアニオンは電解液中のアニオンとほぼ入れ替わる。

図 3 のアニオン駆動では酸化 (anodic: 右方向の電位) によって、伸縮率が増加する右上がりの応答を示す。即ち、酸化によってアニオンが PPy に挿入(ドーブ)され、フィルムが伸張する。一方、図 4 では、酸化によって strain は減少し、カチオンが脱ドーブされて収縮することが判る。走査する電位幅を広くすれば、伸縮率は増加するが、過酸化状態になりフィルムは劣化し易くなる。そこで、電荷当たりの伸縮率がより一般的に議論できることから、電位幅は劣化の少ない範囲に抑えた。

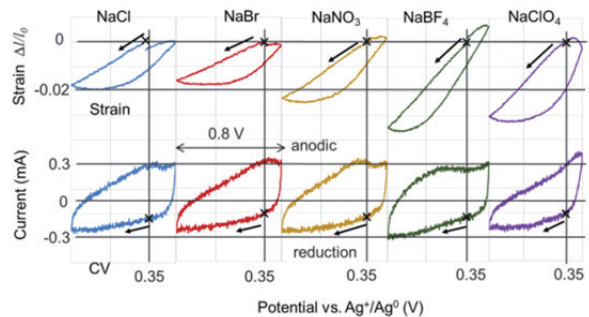


Fig.3 CV and electrochemical strain for anion drive PPy in various electrolytes.

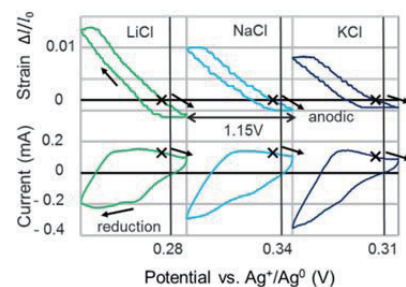


Fig.4 CV and electrochemical strain for cation drive PPy in various electrolytes.

伸縮率は注入されるイオン数が多い程大きくなる。従って、一定のイオン数に対して伸縮率を比較するため、CVの電流を時間積分することによって、PPyフィルムに注入される電荷量(charge)当たりの伸縮率を求めた。注入電荷量に対する伸縮率をアニオン駆動およびカチオン駆動に対して、それぞれ図5および図6示す。これらは電気化学サイクル(電解伸縮)を3回行ったもので、サイクル数の増加によって曲線が左あるいは右側にシフトしていく様子が判る。例えば、NaClでは右側にシフトして、酸化によって電荷が不可逆的に喪失され、一方、NaBF₄あるいはNaClO₄では還元によって電荷が喪失していることが判る。NaNO₃では比較的安定に動作している。カチオン駆動では左側へのシフトが大きく、安定性が低いことが判る。また、曲線の傾きが大きい程、取り込まれるイオンのイオン半径が大きいと推測される。

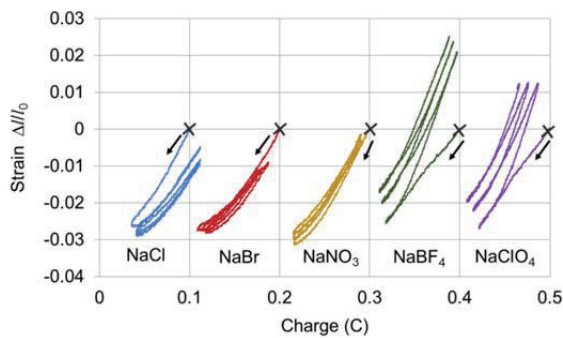


Fig. 5 Charge dependence of electrochemical strain in anion drive PPy film.

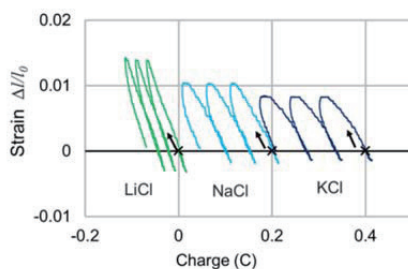


Fig. 6 Charge dependence of electrochemical strain in cation drive PPy film.

イオン半径には無水塩の原子間距離から見積もられる結晶イオン半径がある。一方、塩は水に入れると、水分子がイオンの周りを取り囲み解ける(水和)。取り囲む水分子の数は温度に依存し、低温では多くの水分子が取り囲むので、溶解度が減少する。水和したイオン半径は、

結晶イオン半径よりも大きい。図5および図6に示す電荷量当たり(charge; C)の伸縮率の曲線の傾きから、PPyにドーブされたイオン一個当たりの体積、即ち、イオン半径を見積もることができる。

導電性高分子内にドーブされたアニオンは、導電性高分子のポラロンに起因するポリカチオンとイオン結合をすることが可能である。従って、導電性高分子に取り込まれるイオンは、結晶イオン半径の大きさでもよく、水和したイオンがドーブされる必然性はない¹⁰⁾。

3.2 電解伸縮の大きさからイオン半径を見積もる

電気化学的な酸化・還元によって電解液中のイオンが導電性高分子にドーブされ、その体積分が等方的に導電性高分子を膨潤させると仮定すると、イオン半径を次の様に見積もることができる。図7に示すように、膨潤する前のフィルムの長さ、幅、厚さをそれぞれ l_0 , w_0 および t_0 とし、酸化によって $l_0 + \Delta l$, $w_0 + \Delta w$ および $t_0 + \Delta t$ に増加したとすれば、イオンの体積を v_0 , イオン数を n とすれば、ドーブされたイオンの全体積は nv_0 となる。即ち、(1)式が成り立つ^{13,14)}。(1)式を展開して、一次近似として体積増加分が微小、即ち、 $l_0 \gg \Delta l$, $w_0 \gg \Delta w$ および $t_0 \gg \Delta t$ として、2次以上の項を無視すれば、(2)式が得られる。

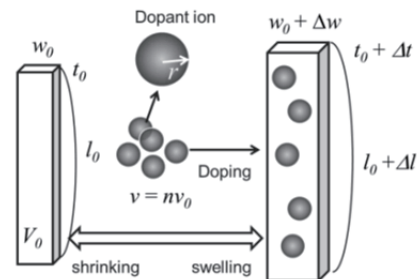


Fig. 7 A model of film swelling due to insertion of ions by electrochemical oxidation.

$$(l_0 + \Delta l)(w_0 + \Delta w)(t_0 + \Delta t) - l_0 w_0 t_0 = nv_0 \quad (1)$$

$$V_0 \left(\frac{\Delta l}{l_0} + \frac{\Delta w}{w_0} + \frac{\Delta t}{t_0} \right) \approx nv_0, \quad (2)$$

但し、 V_0 はフィルムの変形前の体積、即ち、 $V_0 = l_0 w_0 t_0$ で、等方的な変形を仮定すれば、 $\Delta l/l_0 \approx \Delta w/w_0 \approx \Delta t/t_0$ と近似でき、(2)式は(3)の様になる。

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{nv_0}{3V_0} \quad (3)$$

ドーピングされたイオンの数 n は、電荷量 q (C) から電気素量を e ($e = -1.6 \times 10^{-19}$ C) として、 $n = q/e$ から求めることができる。即ち、 n を(3)式に代入すると、イオンの体積が、図5および図6の実験結果の傾き $(\Delta l/l_0)/q$ で表せる(4)式が得られる。更に、イオンを球として、その半径を(5)式から求めることができる。

$$v_0 = 3eV_0 \left(\frac{\Delta l/l_0}{q} \right) \quad (4)$$

$$r = \left(\frac{3}{4\pi} v_0 \right)^{-3} \quad (5)$$

表1に電解伸縮から求めたイオン半径を掲げる。参考のため、既に報告されている結晶イオン半径および水和イオン半径を引用¹⁸⁾しておく。図8にイオン半径を図示して、結晶イオン半径、水和イオン半径の関係を判りやすくまとめた。赤い棒線がアニオン、黄色い棒線はカチオンのイオン半径である。アニオンは水和して結晶イオン半径より大きくなるが、原子番号あるいは分子量が大きくなると、結晶イオン半径と大きく変わらないように見受けられる。一方、カチオンでは原子番号が小さいほどイオン半径は大きく、どちらかと言えば水和イオン半径に近い。原子番号が小さいイオンは電荷の広がり小さく電荷が集中するためその電荷を緩和するために、分極した水分子を多く集めて水和イオン半径は大きくなる¹⁸⁾。また、イオンの水溶液で電荷移動の測定からもイオン半径の小さい程、電荷の移動が遅いことが知られている。

今回の結果から、導電性高分子にドーピングされたイオン半径は、結晶イオン半径より大きく、自由水中にある水和イオン半径より小さいことが判った。これは、水溶液中での電気化学反応であることを考えると、イオンが水和して導電性高分子内に注入され、ポリカチオンとイオン結合することは妥当な結果である。このイオンの大きさは、導電性高分子が電解液に浸っている状態での大きさである。酸化された導電性高分子を脱水して乾燥させると、体積は約10%収縮するので、乾燥させるとイオン半径は結晶イオン半径に近づくと思われる。

Table 1. Estimated ion radii doped electrochemically in PPy, crystalline ion and hydrated ion radii for comparison¹⁸⁾ (pm).

イオン種	イオン半径	結晶イオン半径	水和イオン半径
Cl ⁻	240	181	330
Br ⁻	250	195	330
NO ₃ ⁻	250	264	342
BF ₄ ⁻	270	-	-
ClO ₄ ⁻	290	-	-
Li ⁺	270	60	380
Na ⁺	240	95	360
K ⁺	230	133	330

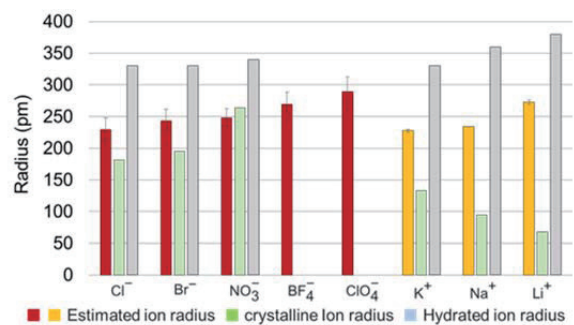


Fig. 8 Anion and cation radii estimated from electrochemically doped in PPy film, crystalline ion radius and hydrated ion radius shown in Table 1.

3.3 伸縮率の張力負荷依存性

材料の硬さあるいは弾性は、圧力または張力などの応力 (σ) をかけたときに材料がどれだけ歪む (ϵ) かによって、定量的に評価される。歪は応力に(6)式のように比例し、

$$\epsilon = \sigma/Y \quad (6)$$

破壊に至らないフックの法則に従う変形である。 Y はヤング率で硬さの指標、大きい程硬い材料である。物性的に考えると、原子間の結合が共有結合で、3次元的に張り

めぐらされていると硬くヤング率が大きい。例えば、ガラスのヤング率は 80 GPa である。

多くのポリマーの場合、分子間にはファンデルワールス力で弱く結合しているため柔らかい。日常よく手にするポリエチレンのヤング率は 0.4~1.3 GPa である¹⁹⁾。導電性高分子は少し硬めの通常のポリマーとほぼ同じである。今回電解重合した PPy フィルムのヤング率は TBABF₄ あるいは TBAClO₄ のいずれで重合しても、誤差範囲で約 0.6 GPa であり、ポリエチレンとほぼ同じである。導電性高分子の場合、硬い程、架橋が多く必ずしも良質なポリマーとは言えない。ソフトアクチュエータの収縮力は、バネの復元力と同じメカニズムと考え、ヤング率と収縮力を比較した。

ソフトアクチュエータの電解伸縮率 (EC strain) は、引張り負荷 f (Tensile load) が無い状態で最も大きい。負荷が増加するにつれて伸縮率は減少し、張力負荷と収縮力が等しくなると収縮しなくなる。この最大負荷を抗力 (Blocking force f_0) と呼ぶ。図 9 は TBABF₄ を用いて電解重合した PPy フィルムの 1M NaBr 水溶液中での電解伸縮率の張力負荷依存性を示す。

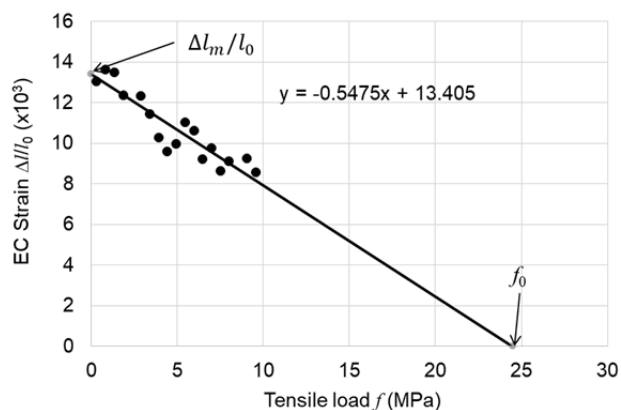


Fig. 9 Tensile load (stress) dependence of electrochemical strain PPy film.

図 9 に示すように、電解伸縮率は引張り負荷に対して、直線的な減少を仮定すると、電解伸縮率($\Delta l/l_0$)の張力の負荷応力(f)依存性は、近似的に(7)式で表される^{15,21)}。ここで、 E (Pa)は(6)式との類似性からヤング率と等価で、電解収縮係数(E)と呼ぶ。 E は(7)式の左辺=0からの(8)式によって求められる。

$$\Delta l/l_0 = \Delta l_m/l_0 - f/E \quad (7)$$

$$E = f_0 / (\Delta l_m/l_0) \quad (8)$$

ここで、 Δl_m は無負荷時の電解伸縮長である。即ち、(8)式から示唆されるように、アクチュエータの特性は、材料の弾性定数(Y)と関連づけられ、柔らかい材料ほど図 9 の直線の傾きは急峻で、伸縮率は大きい収縮力は小さいと予想される。

TBABF₄を用いて電解重合した PPy フィルムを NaCl, NaBr, NaNO₃ および NaBF₄ の電解液を用いて電解伸縮させた最大伸縮率、抗力および電解収縮係数(E)を表 2 に示す。直感的に分かりやすくするために、その結果を図 10 の棒グラフに示す。

Table 2. Maximum strain ($\Delta l_m/l_0$), blocking force (f_0) and electrochemical elastic modulus (E) of PPy film in various electrolytes.

	$\Delta l_m/l_0$ (%)	f_0 (MPa)	E (GPa)
NaCl	1.3	60	4.7
NaBr	1.3	24	1.8
NaNO ₃	2.3	15	0.64
NaBF ₄	3.5	21	0.59

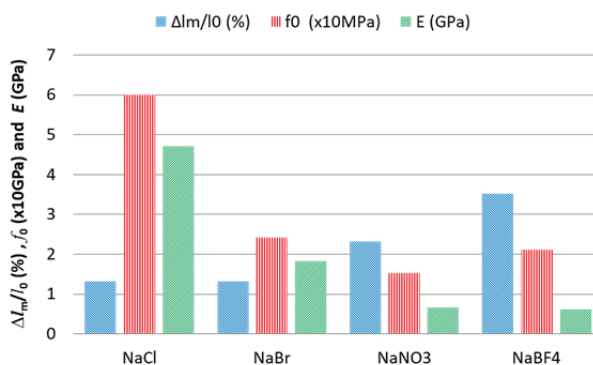


Fig.10 Maximum strain ($\Delta l_m/l_0$), blocking force (f_0) and electrochemical elastic modulus (E) of PPy film in various electrolytes.

導電性高分子の電解伸縮は取り込まれるイオンが大きい程、伸縮率は大きくなるが、抗力は小さい傾向にある

ことが判った。本来、材料が決まれば、収縮力（抗力）はイオンの種類に関係ないと考えられるが、実験結果では明らかに相関がみられた。その機構については、今後の課題である。更に、興味ある結果として、TBABF₄で電解重合した PPy フィルムは、 Y と E がほぼ等しい。また、小さいアニオンの電解液で電解伸縮を行うと、伸縮率は小さくなるが、大きい抗力（収縮力の強い）のソフトアクチュエータが得られた。

4. 結言

導電性高分子、ポリピロールフィルムの電解伸縮におけるイオン種依存性を詳細に調べた。その結果、予想どおりであるが、伸縮率はイオンの大きさが大きい程大きいことが明らかになった。ドーピングされたイオン半径は結晶イオン半径より大きく、水和した状態でポリマー内にドーピングされていることが判った。また、Li, Na, K などのカチオンでは、結晶イオン半径が小さい程、伸縮率は大きく観測され、ドーピングされたカチオンは水和しておりそのイオン半径が大きいことが判った。電解収縮力の起源について、基本的には弾性体の特性を示すが、イオンが小さい程抗力が大きく、収縮力が大きくなることが明らかになった。

導電性高分子によるソフトアクチュエータは小電力で、伸縮率、収縮力も大きいですが、サイクル寿命に限界があり、実用化には至っていない。しかし、応用面は別として、高分子物性および電気化学の基礎的な面から見ると、電解伸縮は魅力的な研究対象である。

謝辞 本研究の一部は科研費（16K06280）の補助によることを付記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) Y. Osada, H. Okuzaki and H. Hori, *Nature*, **355** (1992) 242.
- 2) 小黒啓介, *化学と工業*, **72** (1998) 162.
- 3) 平井利博, *材料科学*, **32** (1995) 59.
- 4) T. Mirfakhrai, J.D.W. Madden and R.H. Baughman, *Materials Today*, **10** (2007) 30.
- 5) K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **71** (1995) pp. 2211-2212.
- 6) Q. Pei, M. Rosenthal, S. Stanford, H. Prahlad and R. Pelrine, *Smart Mater, Struct.* **13** (2004) N86.
- 7) K. Asaka and H. Okuzaki (Eds), *Soft Actuator, Materials, Modelling, Application, and Future Perspectives*, (2014) Springer Japan.
- 8) 長田義仁編「ソフトアクチュエータ開発の最前線」 エヌ・ティー・エス (2004).
- 9) 田中、赤木 編「白川英樹博士と導電性高分子」化学同人 (2001).
- 10) 小野田光宜、金藤敬一、大澤利幸、吉野勝美 著 「有機イオントロンクス」 森北出版 (2016) ISBN978-4-627-77541-1
- 11) 金藤敬一、西川真央、宇戸禎仁 *大阪工業大学 紀要* **62**, No.2 (2017). PP.13-24
- 12) 金藤敬一 「導電性高分子によるソフトアクチュエータの研究動向、特性および課題」 *アクチュエータの新材料、駆動制御、最新応用技術* 第 1 節、情報技術協会 2017 年 3 月 31 日 ISBN 978-4-86104-649-0.
- 13) K. Kaneto, F. Hata, S. Uto, *MRS Advances*, Vol. **3**, Issue 27 (Biomaterials and Soft Materials) (2018) pp. 1543-1549.
- 14) K. Kaneto, F. Hata, S. Uto, *J. Micromechanics and Microengineering*, Vol. **28** (2018) 054003 (6p).
- 15) K. Kaneto, F. Hata and S. Uto, *Transaction of the Material Research Society of Japan*, **43** (2018) pp. 61-64.
- 16) S. Hara, T. Zama, W. Takashima and K. Kaneto, *Polymer Journal*, **36**, No.2, (2004) pp.151-161.
- 17) W. Takashima, S. S. Pandey, M. Fuchiwaki, K. Kaneto, *Jpn. Journal Applied Physics*, **41** No.12 (2002) pp.7532-7536.
- 18) J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface Forces* 2nd Edn, (Tokyo:朝倉書店) p.53.
- 19) Wikipedia; <https://ja.wikipedia.org/wiki/ヤング率>
- 20) G.M. Spinks, V-T. Truong, *Sensors Actuators A*. **119** (2005) pp. 455-461.