

# 博士学位論文

導電性高分子の電解伸縮を用いた  
ソフトアクチュエーターの負荷特性に関する研究

平成22年3月

九州工業大学大学院生命体工学研究科

千代 智一

# 導電性高分子の電解伸縮を用いた

## ソフトアクチュエーターの負荷特性に関する研究

### 目次

第 1 章	序論	4
1.1	緒言	5
1.2	本論文の構成	9
第 2 章	導電性高分子の物性	10
2.1	導電性高分子の構造と性質	11
2.2	導電性高分子の電解重合	14
2.3	導電性高分子の電気化学的性質	16
2.4	導電性高分子の動作原理を用いたソフトアクチュエーターの電解伸縮	19
第 3 章	カチオン駆動型 PPy / DBS アクチュエーターの引張荷重下における負荷 - 仕事特性	23
3.1	緒言	24
3.2	実験	26
3.3 - 1	試料の作製	26
3.2 - 2	電解伸縮の測定方法	28
3.3	結果と考察	29
3.3 - 1	NaCl 水溶液中の引張荷重下における PPy / DBS アクチュエーターの引張荷重下での電解伸縮特性	29
3.3 - 2	NaCl 水溶液中の引張荷重下における PPy / DBS アクチュエーターの負荷 電流特性	32

3.3-3	NaCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBS アクチュエーターのエネルギー変換効率	35
3.3-4	異なる駆動用カチオン(Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> )の 電解伸縮特性	38
3.3-5	PPY/DBSアクチュエーターの伸縮率と、水溶液中の 駆動用カチオンのストークス半径の依存性	43
3.4	まとめ	45

#### 第4章 引張荷重下におけるPPy/DBSフィルムの 電解伸縮による非等方的変形とメモリー効果

4.1	緒言	47
4.2	実験	48
4.3	結果と考察	49
4.3-1	LiCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBS フィルムのサイクリックボルタムグラムと 電解伸縮特性	49
4.3-2	LiCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBSフィ ルムの負荷-電荷特性	51
4.3-3	LiCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBS フィルムの電解伸縮のサイクル依存性	53
4.3-4	LiCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBS フィルムのエネルギー変換効率	56
4.4	まとめ	57

#### 第5章 カチオン駆動アクチュエーターの繰り返し荷重下の 負荷特性

5.1	緒言	59
5.2	実験	60
5.3	結果と考察	61
5.3-1	NaCl水溶液中で繰り返し負荷を受ける場合の PPy/DBSフィルムの電解伸縮特性	61

5.3-2	NaCl水溶液中で繰り返し負荷を受ける場合の PPy/DBSフィルムの負荷 - 電流特性.....	67
5.3-3	NaCl水溶液中で繰り返し負荷を受ける場合の PPy/DBSフィルムのエネルギー変換効率.....	70
5.4	まとめ.....	71
第6章 総括.....		72
謝辞.....		75
参考文献 .....		76
研究業績 .....		79

# 第 1 章 序論

## 1 . 1 緒言

昨今我々は人口の少子高齢化により、高齢者介護負担の増加、及び産業面では少子化に伴う労働力不足、技能・技術の伝承困難等深刻な問題を抱えている。現在それらの問題解決を行うべく各方面で活発な研究、議論が行われている。

その解決策の一つとしてロボット技術、スキルアシスト（日々の日常生活の動作支援する事も含め）技術は不可欠なものである。

これまでのロボットは主に工場内等の決められた環境の中で特定の作業を忠実にを行う産業的な需要に応えるべく研究開発が成されて来た。ロボットや専用機械は、人間には困難な精密な位置精度を要する作業、人間では持ち上げることすら出来ないパワーを必要とする作業、もしくは3Kに代表される様な人体の耐えがたい環境下での作業の代替を実現してきた。

これまでの20年で自動車、電機産業を中心とし産業用ロボットは相応の分野で普及し一部の製造工場では90%に達するまでロボット化が進められている。しかしながら高い技能の必要な作業分野では導入率が低迷し発展途上である。これは一重に人間（職人）が持つ繊細な感覚、経験に基づく技能を代替できないことに他ならない。現状のロボット技術は人間の能力の一部を補完（特定の要求項目にはそれ以上の能力を発揮、具現できるが。）しているに過ぎない。

これらの課題を解決するために、人間の持つ知能、感覚能力と、それをロボットが持つ能力組み合わせることでより高度な生産ラインを構築することが進められている。今後人間とロボットの共存・共同作業は不可欠である。

また、一方で高齢化が進む社会において、個人が加齢により身体機能の衰えた部分をスキルアシスト技術の支援により自立的な生活を営める様になることは極めて重要なことである。大半の高齢者は身体的に健全であり、一部の衰えた機能をアシスト技術で補うだけで日々の生活が明るく充実する事は数々の研究でも明らかである。

現在では、それらロボット・スキルアシスト技術は上記の社会的な問題解決の要求に応えるべく様々な方面で精力的に研究が進められている。例えば高齢者の介護/リハビリのアシスト、家事手伝い等と直接日常生活の中でもロボットやスキルアシスト装置が人間と共存することも近い将来の実現が予測される。この様に人間親和型のロボットやスキルアシスト装置への期待は高い。

しかしながら現在のロボットはその駆動源にモーターや金属製の油空圧機器、電磁ソレノイドが主流であり硬く、重たくかつ複雑な動作機構を必要としている。今後人間親和性のロボットを考える上で、ロボット自身がソフトであり、生物特有の柔軟な動きや過負荷時のやさしい受動性が求められる。現在それらの要求に応えるためセンサーやソフトウエアの改良が進められているものの、本質的な課題解消の為に、駆動装置として柔軟に伸縮可能なソフトアクチュエーターあるいは人工筋肉の開発が望まれている。

我々の研究では、前記の要求に応えるべく機械と人間が共存できる人間親和型ロボットに必要なソフトアクチュエーターの実現を目的に置いている。

近年、すぐれた性能をもつソフトアクチュエーターが数多く報告されている。<sup>[1] - [7]</sup> 現在は基礎研究の進展もさることながら、企業もその事業化に向け注力を開始した。図1 - 1はソフトアクチュエーターに関する近年の特許出願数を表したグラフ<sup>[8]</sup>であるが、ここ数年出願数は増加傾向にあることが分かる。

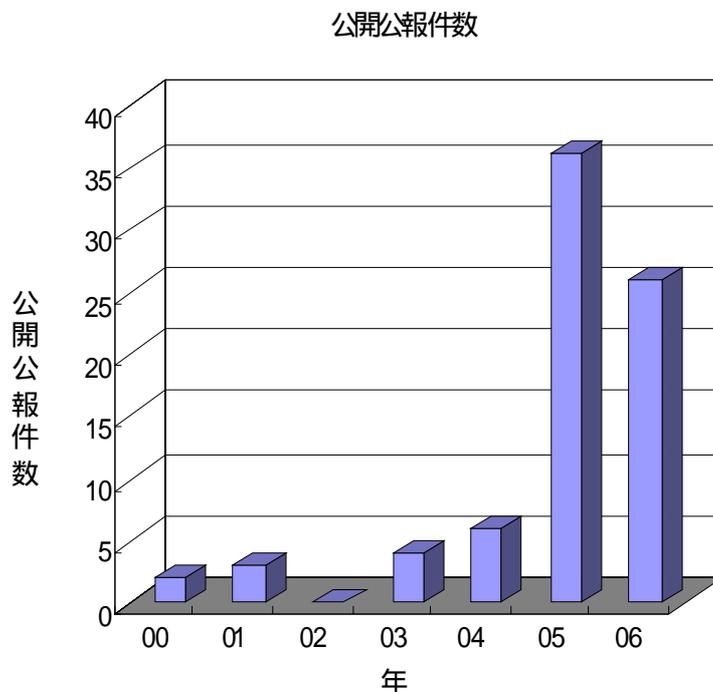


図1 - 1 導電性高分子アクチュエーターの特許出願件数<sup>[8]</sup>

これまでの研究から、様々な材料の中で筋肉のように柔軟で強靱な構造を持つ高分子は最適な材料である。高分子によるソフトアクチュエーターの材料として導電性高分子、誘電体ゲル、ヒドロゲル、イオン交換樹脂など様々な材料が研究されている。表 1 - 1 に代表的な高分子材料を用いたソフトアクチュエーターの特性を示す。

表 1 - 1 各種高分子材料によるソフトアクチュエーターの特性

材料	変形動作	印加電圧 (V)	伸縮率 (%)	発生力 (MPa)	応答速度 (s)	寿命	動作環境	参考文献
生体筋肉	伸縮	-	25 - 30	0.4	0.1		ウエット (水)	-
イオン交換膜	屈伸	2 - 3	> 3	30	0.1		ウエット (水、有機溶媒)	[1]
導電性 高分子	膨潤・収縮、 屈曲	1 - 2	39	2.2	1		ウエット (水、有機溶媒)	[2] [3]
強誘電性 エラストマー	伸縮	5000 - 6000	380	8	0.2 - 1		ドライ	[4]
ポリマーゲル	屈伸	500	20	-	0.1		ドライ (絶縁性有機溶媒)	[5]
ハイドロゲル	屈伸	2 - 3	-	-	×	×	ウエット (水)	[6]
カーボン ナノチューブ	屈伸	3 - 4	0.9	0.1	0.1		ウエット・ドライ (イオン液体・ゲル)	[7]

中でも導電性高分子は低い動作電圧による電気化学的な酸化・還元によって伸縮（電解伸縮）するソフトアクチュエーターであり、これまでの研究により大きな変形、発生力が得られるという観点から最も優れた材料として期待されている。<sup>[9-12]</sup>

導電性高分子としてポリピロール、ポリアニリン、ポリチオオフィン等の電解伸縮について調べられているが、それらの中で簡便な電解重合で強靱なフィルムが得られるという点からポリピロールは最も多く研究されている材料である。これまでの研究ではアクチュエーターのひずみ量、発生応力、応答速度、使用条件(湿潤からドライ環境へ)などの改良を中心に研究が進められてきた。

現在のところポリピロールソフトアクチュエーターは最大伸縮率 39%、発

生力は生体筋肉の10倍以上の22MPaの性能を持ったものが報告されている。[3,13-20]

しかしながら導電性高分子ソフトアクチュエーターの実用化には安定動作、製品の寿命の点で未だ不十分である。これらの材料の電解伸縮の詳細なメカニズムはまだ不明な点が多く、本来の特性を十分に活用していないと思われる。本研究では、それらの課題を解決するため下記の3つの観点から導電性高分子ソフトアクチュエーターの伸縮機構についてメカニズムの解析を行った。

- 1) 引張荷重下での電解伸縮挙動のメカニズムの解明
- 2) クリーピング現象とトレーニング効果の解析
- 3) 疲労と老化(劣化)のメカニズムの解明

本研究ではPPy/DBSカチオン駆動型アクチュエーターを用いた。カチオン駆動型アクチュエーターは後述のよう、物を引き上げる状態(酸化状態)でアクチュエーター自身のヤング率が高くなり、人間の筋肉と同様、収縮により仕事をした状態で硬くなる挙動を示し、アクチュエーターとして適した性質を持っている。本研究ではカチオン駆動型PPy/DBSアクチュエーターに電解伸縮サイクル中に大きな引張荷重を与えた場合の伸縮挙動のメカニズムの解析、及びその中で観測された変形のメモリー効果、及び荷重除去(軽減)後のアクチュエーターのトレーニング効果(変形の回復)について、また様々な荷重履歴におけるソフトアクチュエーターの老化(劣化)のメカニズムについてポリマーの組織構造の変化、再統合のモデルを用いながら議論していく。

高分子によるソフトアクチュエーターが実用化されれば、様々な機械装置に搭載可能である。機械自身をやさしく、軽量にすることが可能となり義手義足、医療機器、パワーアシスト装置等のヒューマンインターフェース、人間親和型ロボットの出現や、軽くしなやかな駆動装置を持った省エネ機械の開発も可能である。ソフトアクチュエーターは我々の抱える少子高齢化問題や環境、省エネ問題の解決の為の一つの重要な要素と成り得るものである。

## 1 . 2 本論文の構成

本論文は全 6 章から構成される。まず第 1 章は序論である。ここでは本研究の目的と社会的背景をあげ、研究で解決すべき課題について述べる。

第 2 章は導電性高分子の物性についてまとめた。これまで研究されてきた導電性高分子を用いたソフトアクチュエーターの動作原理について述べる。

第 3 ~ 5 章は結果と議論、及び各章のまとめである。前節に挙げた導電性高分子アクチュエーターの課題について、3 つの章からそれぞれについて考察した。各章について実験結果と考察を述べる。

第 3 章ではカチオン駆動型 PPy / DBS アクチュエーターの引張荷重下における仕事挙動とエネルギー変換効率を求めその伸縮メカニズムの解析を行った。第 4 章では前章の結果を基に高引張荷重下における PPy / DBS フィルムの電解伸縮に生ずるクリーピングとその回復現象を非等方的な変形挙動とそのメモリー効果について考察する。第 5 章では実用上のアプリケーションを想定しカチオン駆動アクチュエーターに繰り返しの荷重変動がかかる場合についてトレーニング効果、および疲労と寿命の観点から考察した。最後に第 6 章で全体の総括を記した。

## 第 2 章 導電性高分子の物性

## 2.1 導電性高分子の構造と性質

図2-1に代表的な導電性高分子の構造を示す。導電性高分子は結合と呼ばれる2重結合が交互に結合した共役系1次元ポリマーである。すべての主鎖骨格の炭素原子には一個の電子が緩く主鎖骨格に結合しているため、容易に可逆的に酸化(取り除く)及び還元(戻す)することが可能である。この電子が導電性高分子を特徴付ける。

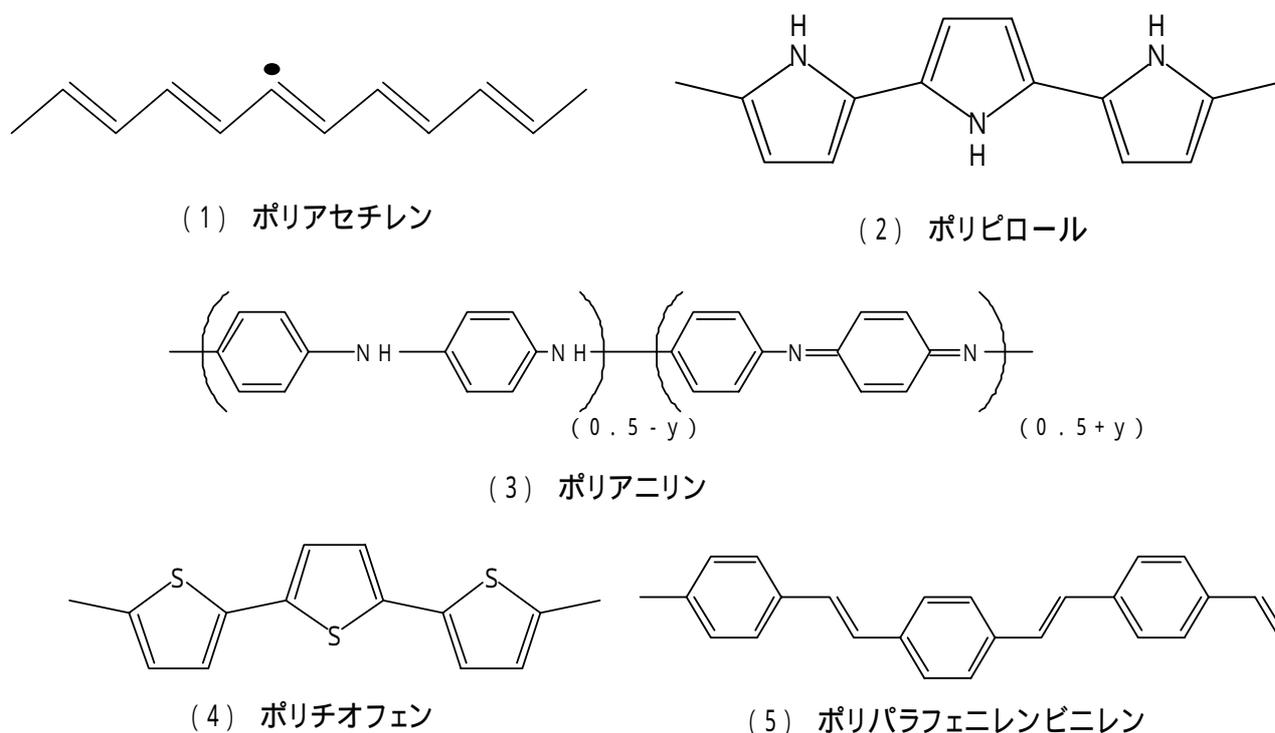


図2-1 各種導電性高分子の分子構造

導電性高分子の電子は結合に強く寄与していないために、電子を取り除くためのイオン化ポテンシャルは比較的小さい。またそのためHOMOとLUMOの差、すなわち、禁止帯幅( $E_g$ )は2~3 eVと通常は無機半導体と同程度もしくはそれより少し大きいくらいなので、導電性高分子は半導体としての性質を示す。導電性高分子は酸化剤の臭素やヨウ素に曝すことで、荷電ソリトンやバイポーラロンが生成され、導電率は絶縁体から金属的な値に大きく増加する。このような化学的ドーピングは図2-2に示すように酸化剤の電子親和力が導電性高分子のイオン化ポテンシャルより大きいため、導電性高分子の電子が酸化剤に自発的に移動し価電子体に正孔を生ずる。

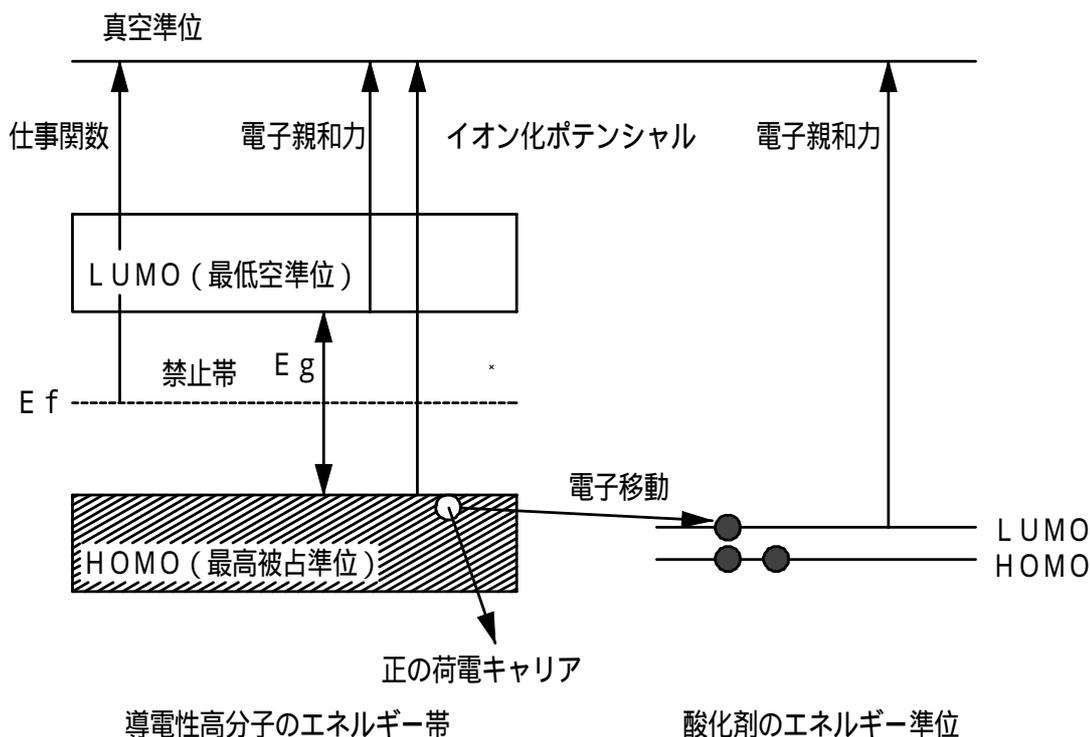
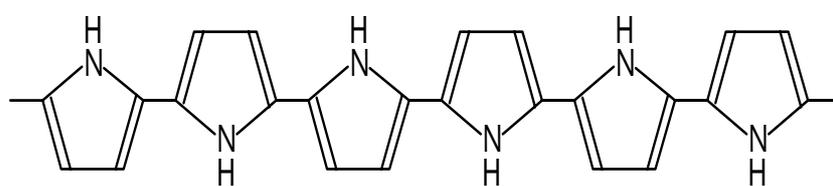


図 2 - 2 導電性高分子と酸化剤のエネルギー状態と電子移動<sup>[21]</sup>

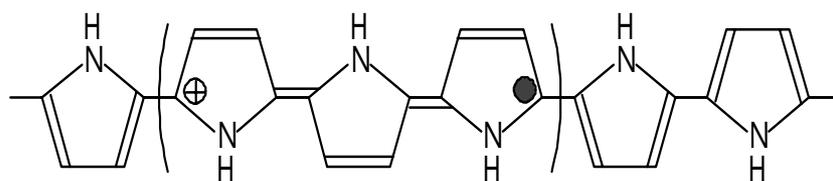
図 2 - 1 - ( 2 ) に示す 5 員環をもつポリピロールでは、基底状態に示す構造と二重結合が入れ替わった構造を取りうる。ほとんどの導電性高分子がこの系である。酸化剤をドーピングすると、電子の一部が酸化剤に移動してポーラロン、バイポーラロンがドーピング量に依存して生成される。これらは荷電キャリアとなり電気伝導に寄与する。

図 2 - 3 に示すポリピロールでは価電子帯の上端から電子が一個取り除かれることにより局在化した正孔（カチオンラジカル）が発生する。この現象はドーピングが進むにつれ幾つかのピロールモノマー単位にわたって広がり、高分子主鎖を構成する炭素間距離を伴う部分的な非局在化が起こる。このカチオンラジカルに関係したエネルギー準位は価電子帯よりも高いエネルギー準位に位置するのでそのエネルギー帯は禁止帯幅内に存在していると考えられる。このように高分子鎖にわたって部分的に非局在化したカチオンラジカルは、その周辺の媒体を分極することによってそれ自身を安定化しているためポーラロンと呼ばれ、 $1/2$  のスピンを持ち、プラスの電荷を持つ。さらにドーピングが進むと一方の電子がポーラロンを持つ酸化した導電性高分子から引き抜かれることでバイポーラロンを生じ、これがキャリアとなり電気伝導に寄与する。ポリ

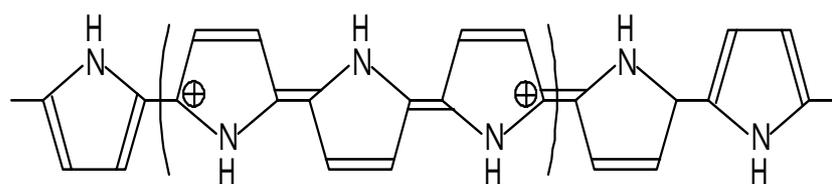
ピロールでは図 2 - 3 ( b ) に示すようにポーラロンやバイポーラロンは 3 つのピロール環を 1 ユニットとして広がっていると考えられ、1 ユニット内のピロール環内で作られた価電部は 2 重結合、単結合の再配置により分子間に沿って動くことが可能となる。図 2 - 4 のように更なるドーピングの結果により多くのバイポーラロンが形成されることによりエネルギーは重なり禁止帯内にポーラロンバンドを形成する事となり、伝導度は金属並みに飛躍的に向上する。図 2 - 4 にドーピングによる導電性高分子の電子状態の変化を示す。



中性



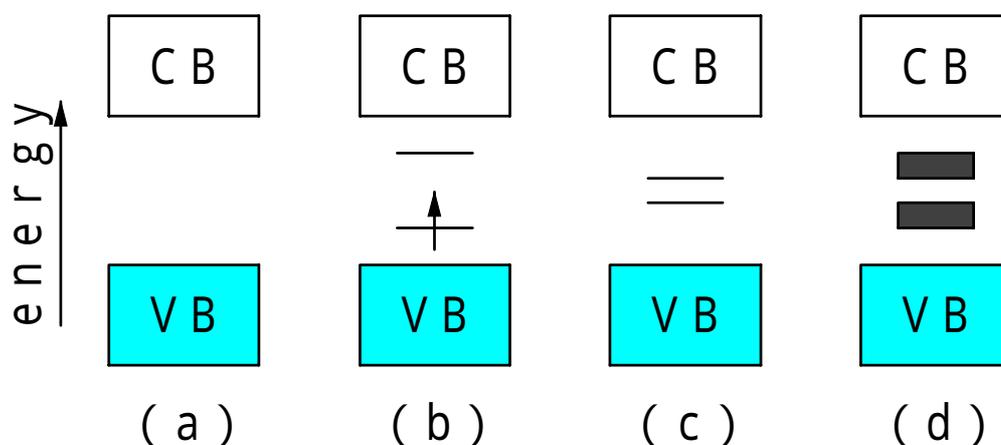
( a ) ポーラロン



( b ) バイポーラロン

図 2 - 3 ポリピロールへのドーピングによるポーラロンとバイポーラロン

ポーラロン準位 バイポーラロン準位置



(( a ) 未ドーピング状態 , ( b ) 微量ドーピング , ( c ) 高ドーピング , ( d ) 高ドーピング)

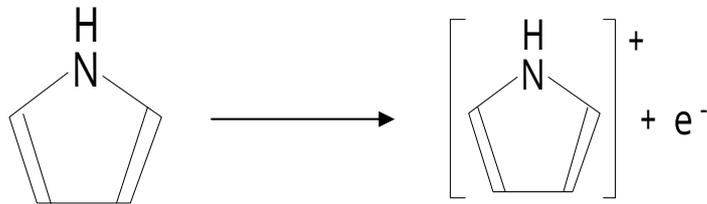
図 2 - 4 ドーピングによる導電性高分子の電子状態の変化

## 2 . 2 導電性高分子の電解重合

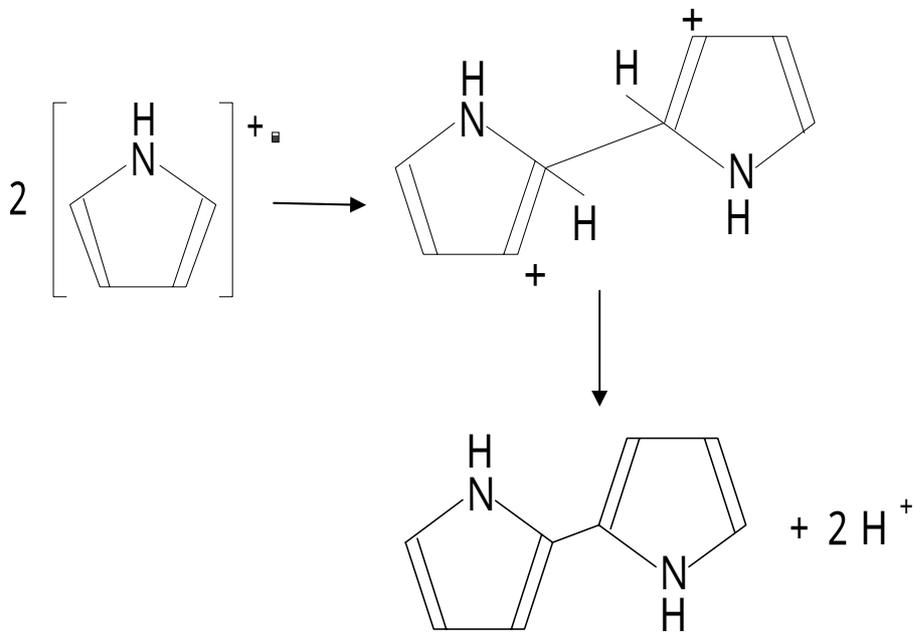
導電性高分子の薄膜を得る方法として、適当な有機溶媒に溶解させその溶液からキャスト法、スピコート法や、溶解法、真空で加熱し薄膜を形成する真空蒸着法などが知られている。しかしながら導電性高分子は通常長い共役系をもち反応性が高いこと、またその2重結合から溶媒への溶解が困難、かつ高温でも溶解しにくいことからその生成は容易ではない。そうした中で電解重合法は単純な方法でありながらフィルム状の導電性高分子を合成することが可能である。その中で導電性高分子のポリピロール ( P P y ) は、簡単な電気化学装置を用いて電解重合により、最終生成物を良質な薄膜として得られる。

図 2 - 6 にポリピロールの電解重合装置を示す。電解重合ではビーカーに作用電極、参照電極及び対向電極を電解液の中に浸して、定電流、あるいは定電圧をかけることによって作用電極上に黒いフィルムとして合成される。生成されたフィルムは酸化状態でアニオンが取り込まれ高い電導度を有している。アクチュエーターの特性は電解重合で取り込まれるイオンの大きさによって大きく変わる。

開始反応



成長反応



停止反応

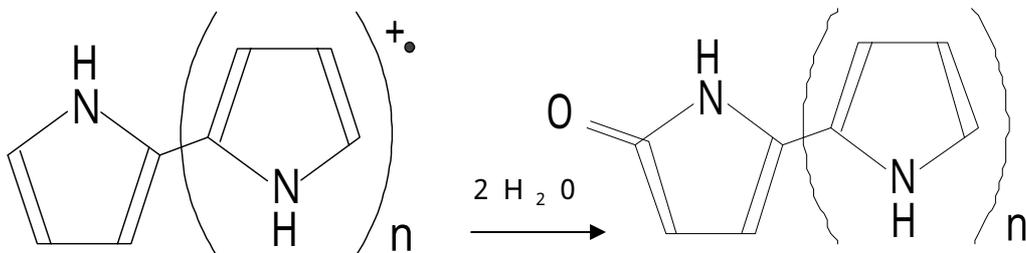


図 2 - 5 ポリピロールの電解重合プロセス

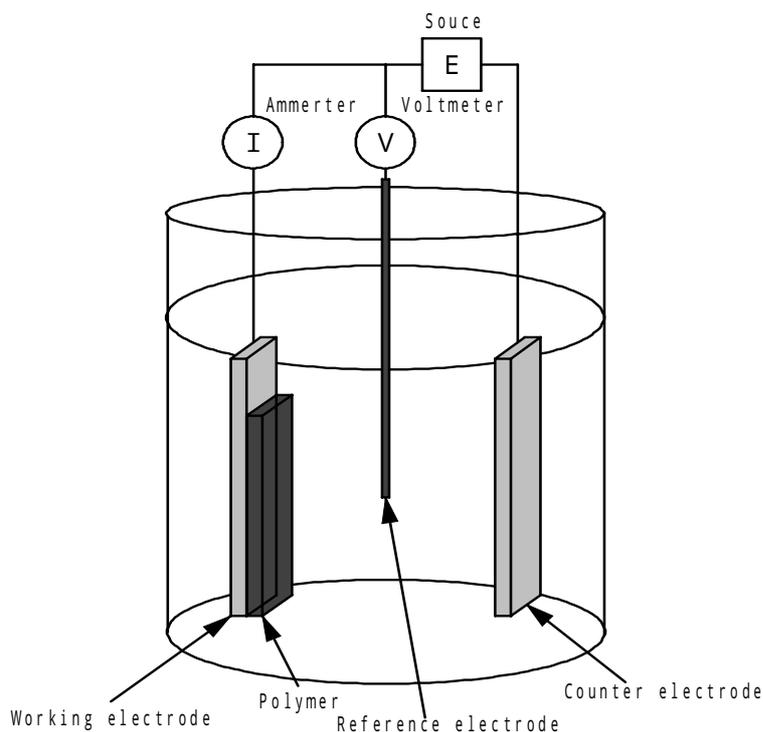


図 2 - 6 電解重合の基本セル

その重合のメカニズムを図 2 - 5 に示す。ピロールモノマーの酸化によって水素をプロトン化して外し、ピロール環を重合させる。生成物はピロール環 3 個に対して、ほぼ 1 つの負イオンが対となって酸化状態で得られる。ピロール環 3 個を 1 ユニットにした場合、約 1 個のドーパントが影響し、ピロール環 1 個あたり電子が 2.33 個消費される。そのうち 0.33 個の電子が可逆的に還元あるいは酸化できイオンのドーブ、脱ドーブに寄与する。

## 2 . 3 導電性高分子の電気化学的性質

導電性高分子に作用電極を取り付けカチオンとアニオンを含む電解液中で参照電極に対し適切な電圧を印加し、導電性高分子を電気化学的に酸化・還元させることによってイオンのドーブ、脱ドーブが起こりフィルムの変形を生じる。

この現象を電解伸縮 (electrochemomechanical strain : E C M S ) と称する。

図 2 - 7 電気化学的酸化・還元による導電性高分子の電子移動を示す。

導電性高分子フィルムに対しプラスの電圧を印加することによりフィルムは酸

化されフィルム主鎖内に正に荷電したキャリアが生成され（バイポーラロン）、このプラス電荷を打ち消すように電解質中の同数のアニオンがフィルム内に取り込まれ電荷のバランスがとられる。一方対向電極に送られた電子は電解溶液中のカチオンに電子を与え還元する。反対に電源の極性を反転させることにより導電性高分子は還元され、フィルム内の電荷の中立を保つためアニオンはフィルム内に脱ドーピングされ元の状態に戻る。この様に電気化学的酸化還元による導電性高分子の電解伸縮反応は、フィルムの変形、速度等を電圧、電流により制御できる点はアクチュエーターとして最適である。

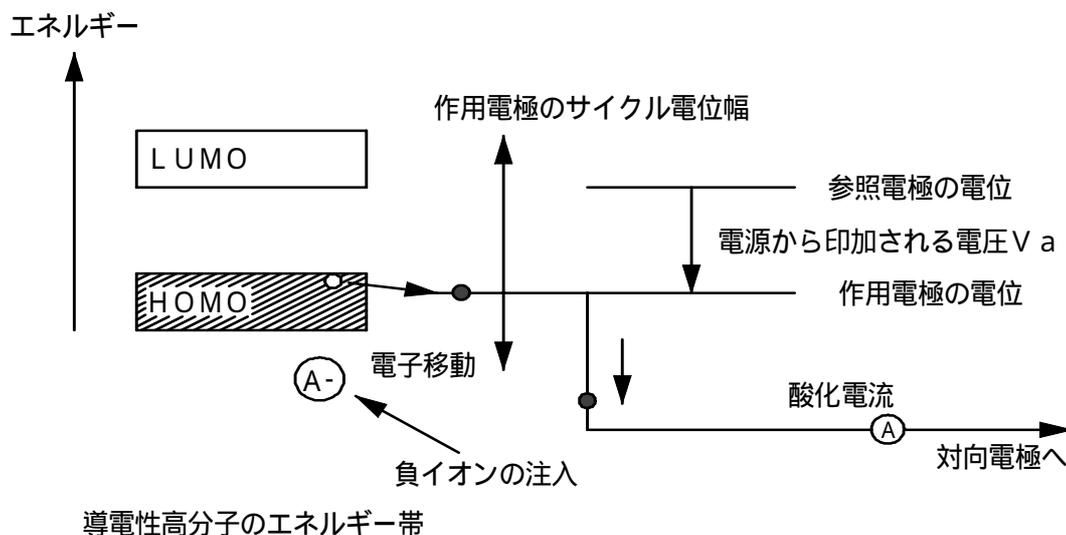


図 2 - 7 電気化学的酸化・還元による導電性高分子の電子移動<sup>[21]</sup>

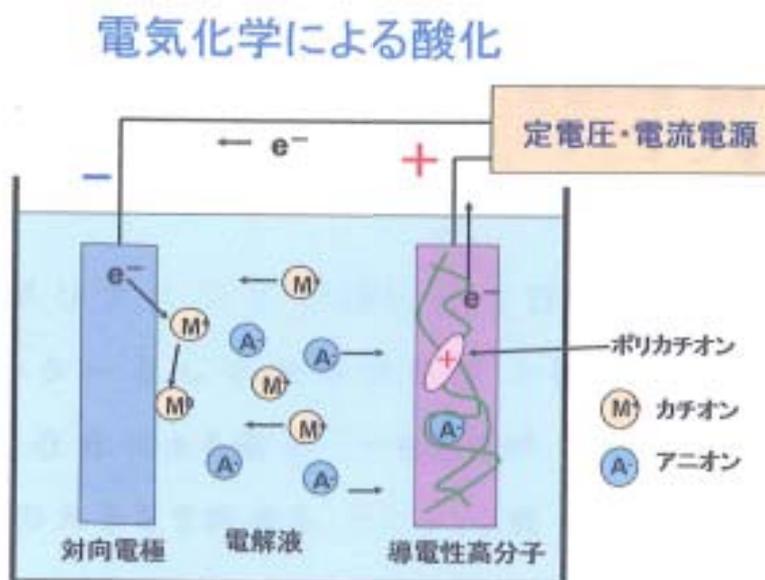


図 2 - 8 電気化学的酸化（ドーピング）

導電性高分子アクチュエーターの電気化学的な酸化還元による変形（膨潤及び収縮）は、図2-9に示すよう嵩高いイオンの脱注入と、電子の非局在化による分子の剛直化、及び主鎖内外の静電反発による要因もあり、これらが混在して電解伸縮を起こし3次元的な変形が生じていると考えられる。これらの要因のなかで（b）による嵩高いドーパントの出入りが最も寄与していると考えられる。

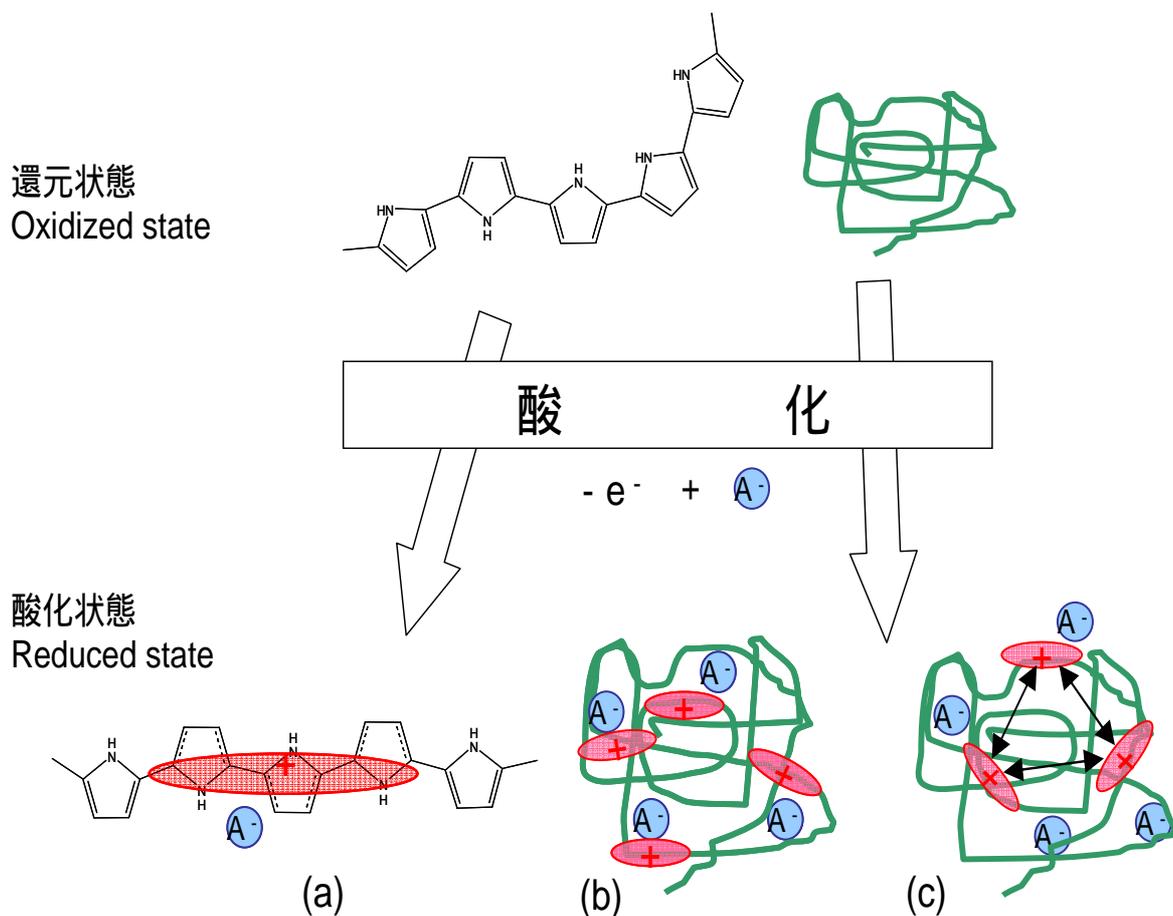


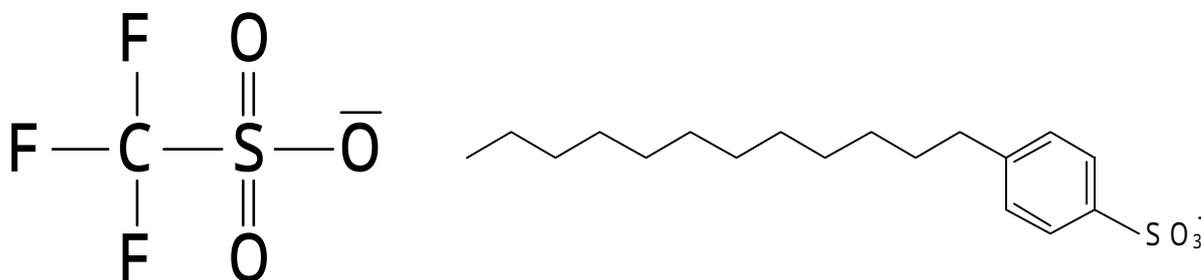
図2-9 導電性高分子における電解伸縮のメカニズム、  
(a) 電子の非局在化による分子の形状変化、(b) イオンの挿入(c) 静電反発

## 2.4 導電性高分子を用いた

### ソフトアクチュエーターの電解伸縮

前節で述べたよう、導電性高分子アクチュエーターの主な駆動原理は、イオンのドーピング・脱ドーピングに伴う高分子の体積変化である。これら導電性高分子アクチュエーターには、アニオンが出入りすることによるアニオン駆動型アクチュエーターと、カチオンが出入りすることによるカチオン駆動型アクチュエーターの2種類が確認されている。この2つの駆動方式の違いはアクチュエーターを作成する際の電解重合でドーピングされるイオンの大きさに起因している。

アニオン駆動型フィルムには $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ をドーパントとして用いたフィルム、カチオン駆動型アクチュエーターには長いアルキル鎖をもつドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)をアニオンとして用いたフィルムについて比較する。



(a) TFSA ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) (Trifluoromethanesulfonate)      (b) DBS ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ) (Dodecylbenzenesulfonic Acid)

図 2 - 1 0 アニオン・カチオン駆動型アクチュエーターのドーパントの分子構造式

ドーパントの出入りに伴う PPy フィルムの膨潤収縮は酸化により導電性高分子の電子が抜き取られた際に、フィルム内の電荷を補償するため電解液からアニオンがドーピングされることで発現する。 $\text{Cl}^-$ のような比較的小さいアニ

オンがドーブされた場合は、フィルムが酸化されることでドーブされるアニオンによりフィルムが膨潤し、還元されるとアニオンが電解質中に放出され収縮するアニオン駆動型と呼ばれる伸縮挙動を示す。

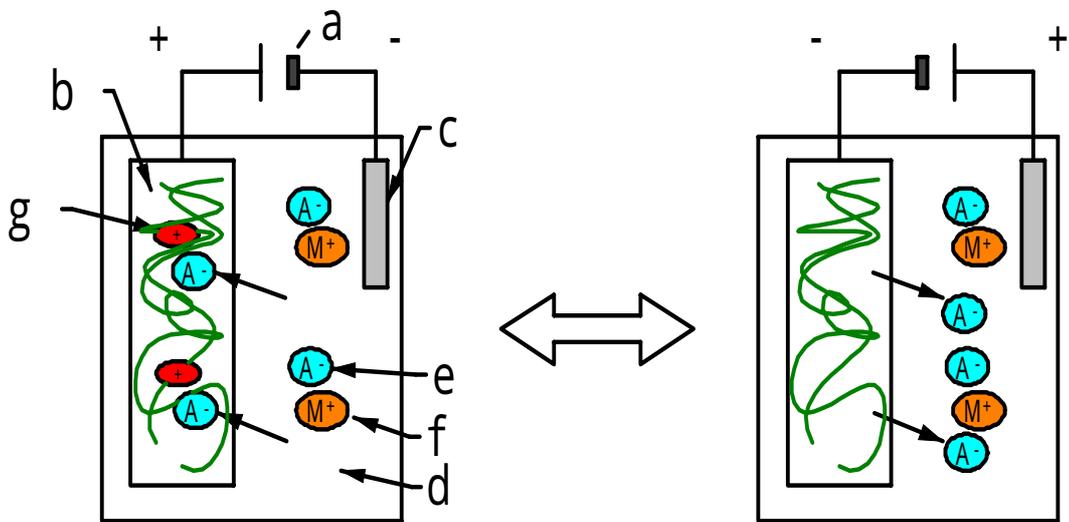
一方フィルムを電解重合する際、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) の様な比較的大きなアニオンが重合時 PPy フィルム内にドーブされると還元時でもアニオンが PPy フィルムの主鎖に絡みつきフィルムから外に動くことが出来なくなり、代わりに溶液中のカチオンをフィルム内に取り込み、PPy フィルム内の電荷を補償することとなりフィルムはその分膨潤する。酸化時は逆にフィルム内の電子が抜き取られるため、フィルム内の電荷補償のためカチオンは放出され、結果フィルムは収縮する。この場合アニオン駆動型とは逆の伸縮挙動を示し、このような電解伸縮挙動をカチオン駆動型と呼ぶ。

いずれの駆動でも、導電性高分子は酸化状態が電子の非局在化により主鎖間の構造変化を生じることにより剛直な状態となり、還元状態は相反して柔軟な状態となる。代表的なアニオン・カチオン駆動型アクチュエータフィルムの機械特性を表 2 - 1 に記す。それぞれの駆動方式によるモデルを図 2 - 1 1 に示す。

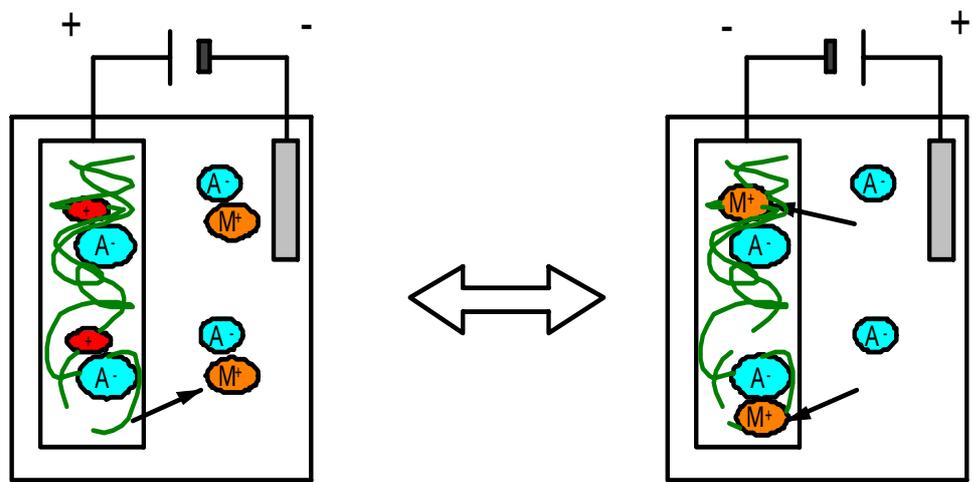
駆動型	カチオン駆動型 PPy / DBS			アニオン駆動型 PPy / TFS		
項目	挙動	ヤング率 (GPa)	電導度 (S/cm)	挙動	ヤング率 (GPa)	電導度 (S/cm)
酸化状態	収縮	剛(0.26)	高(60)	伸張	剛(0.48)	高(100)
還元状態	伸張	柔(0.15)	低	収縮	柔(0.29)	低

表 2 - 1 カチオン・アニオン駆動型アクチュエーターの特性

PPy アクチュエーターにドーブされるアニオンには TFSI や  $PF_6^-$  のように嵩高いものが多く伸張率が 39% を超えるアクチュエーターも開発されている。一方カチオンには  $Li^+$  や  $Na^+$  などのアルカリイオン、 $TBA^+$ 、 $TEA^+$ 、 $TMA^+$  のイオン液体などがあり、それらは水和半径もしくはイオン半径が比較的小さいため大きな伸縮率の実現は難しい。



a) アニオン駆動型アクチュエーターの挙動



b) カチオン駆動型アクチュエーターの挙動

a : 電源、 b : PPy、 c : 対極、 d : 電解液  
 e : アニオン f : カチオン g : ポリカチオン

図 2 - 1 1 カチオン・アニオン駆動型アクチュエーターの伸縮メカニズム

また、アニオン駆動型アクチュエーターが広い還元電位で脱ドーブされるに比してカチオン駆動型アクチュエーターの還元電位が高くカチオンのドーピングが起こりにくい。<sup>[22]</sup>

これまでアニオン駆動型アクチュエーターは最大伸縮率39%、収縮力22 MPa等の優れた伸縮特性を示すが、カチオン駆動型アクチュエーターに比して短い駆動回数で性能の低下が起こることが報告されている。<sup>[22]</sup>これらの原因としてアニオン駆動型アクチュエーターでは電気化学的サイクルを繰り返すうちカチオン駆動に比べ嵩高なイオンが出入りすることにより膜の劣化が進むと考えられる。

ソフトアクチュエーターを人間模倣アクチュエーターとして考えた場合、人間の筋肉と同様、仕事をして収縮した時にアクチュエーター自身の剛性が上がる（硬くなる）ことが物体を支持する上でも効率的で望ましい。この観点によればカチオン駆動型アクチュエーターはその基本挙動において、より生体の筋肉と近い動きを示すことから人間親和型ロボットを目指す上で、生態模倣アクチュエーターを考えた場合、最適の駆動方式と言える。

## 第 3 章

カチオン駆動型 P P y / D B S

アクチュエーターの引張荷重下における  
負荷 - 仕事特性

### 3 . 1 緒言

導電性高分子は電気化学的な酸化・還元で電気伝導率が金属と半導体のレベル間で変化し、その体積変化が起こることは良く知られている。<sup>[9-12,23]</sup>膨張は、酸化時の電子の「非局所化」による高分子組織の変化と同時に、嵩高なイオンの挿入から生じる。

この過程は電解伸縮 (ECMS : electro-Chemomechanical strain) と称される。

[9]

導電性高分子の中で、ポリピロール (PPy) は、酸から塩基まで幅広い pH にわたって電気化学的に活性であり、かつ扱いが簡単なため最もよく研究されている。今までのところ導電性高分子アクチュエーターの開発は、そのほとんどが伸縮率や応答性時間の改良に向けられており<sup>[13-19]</sup>、現時点で PPy フィルムは最大伸縮、発生力及び伸縮率 / 時間比は、各々 39%、22 - 23 Mpa で 11% / S であり、骨格筋肉のそれらに匹敵するものが報告されている。<sup>[3,13-20]</sup>

しかしながら製品のアクチュエーターとして考える上で、その「挙動の不安定さ」、「製品の寿命」という観点から実用化が困難な課題を抱えている。

それらの課題の解決の為に、実際のアクチュエーターとして負荷条件下で仕事 (機械的出力を発生する) をするための、電解伸縮挙動の詳細なメカニズムの解析が不可欠である。これまでの報告では Spinks と Truong<sup>[24]</sup> は一定の力対しての仕事と復元スプリングに対しての仕事を基にしてアクチュエーターの挙動について議論した。彼らは、アクチュエーターの伸縮や 1 サイクルあたりの仕事が、電気的な刺激により変化する弾性係数にどのように依存しているかについて議論した。Madden et al<sup>[25]</sup> は PPy の ECMS 中の電荷と伸縮と荷重、および時間の関係 (依存) を研究した。彼らは、アクチュエーターの履歴や荷重の違いにより電気応答性が変化することを示し、荷重が増加するにしたがってインピーダンスが低下するのを発見した。Otero と Cortes<sup>[26]</sup> は 2 つの電極端子をもつ 3 層の曲がる PPy アクチュエーターが温度、電解質濃度および荷重を感知する能力を持つことを報告している。これらの要素の変化の変化量は一定電流モードの操作下で与えられた電位の変化によってモニターされた。

我々のこれまでの論文<sup>[26]</sup>では、アニオン (負イオン) 駆動の PPy フィルムアクチュエーターの電解伸縮挙動と荷重の関係 (依存性) について調査し、その結果として荷重を増加させると共に電流も増加し、エネルギー変換効率は荷重とともに変化し最大 0.25% であることを報告した。

本章では、生体筋肉模倣型ソフトアクチュエーターとしてカチオン駆動型 P

Py / DBS に着目し、様々な荷重負荷で駆動されるカチオン（陽イオン）駆動 PPy / DBS チューブアクチュエーターについて、電解伸縮挙動、及び高い荷重下で発生するクリーピング現象についてその特性を調べた。また電気入力に対する機械仕事の特性、変換効率について考察する。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料の作製

本章で記載するカチオン駆動型アクチュエーターは、第2章図2-6で示した電解重合の基本セルを用いて、以下の重合条件にて試料の作製を行った。

Time	3000 [s]
Current	1.0 [mA/cm <sup>2</sup> ]
Solvate	Distilled Water
Monomer	Pyrrole [0.15M]
Supporting Electrolyte	Dodecylbenzensulfonic Acid (DBS)[0.25M]
Electrode	WE:Gold coated acryl rod CE:Pt Plate
Interelectrode Distance	15mm
Temperature	Room Temperature

表3-1 カチオン駆動型アクチュエーター重合条件

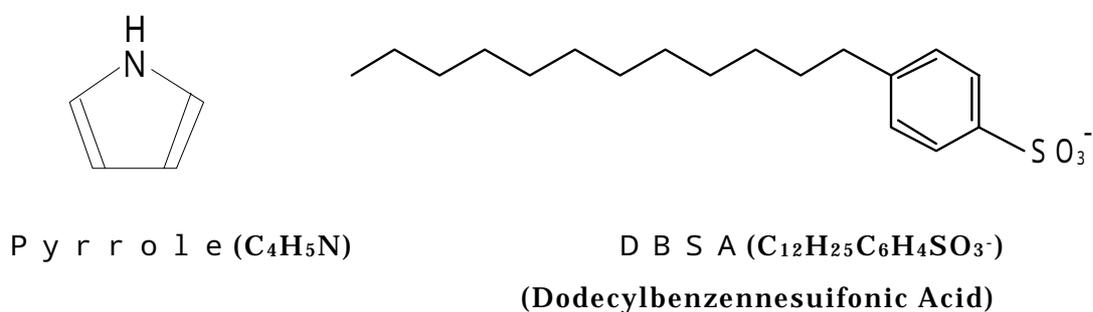


図3-1 使用する薬品の構造式

PPyチューブ<sup>[27]</sup>は対抗電極にプラチナを使い、0.15molのピロールと、0.25molのドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS : dodecylbenzensulfonic)の電解質水溶液中で、金コーティング (厚み約100

n m) された直径 2.0mm のアクリル樹脂のロッドの上に、単位平方センチあたり  $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の一定電流を 1500 秒間かけて電解重合させた。<sup>[28]</sup> 薄膜の重合後アクリル樹脂性のロッドは約一日間アセトン液中に浸し溶解させた。チューブ状の薄い PPy フィルムの内側にはロッドにコーティングした金が付着した状態で残った。この金部分はチューブ全体を通じて導電率の向上に寄与する。

この様にして得られた polypyrrole(PPy/DBS)チューブは  $15 \mu\text{m}$  の厚みがあり、酸化及び、チューブが濡れた還元状態で各々ヤング係数は 0.26 と 0.15GPa を示した。PPy / DBS チューブの粘弾性 (visco-elastic)、張力の特性は、Perkin-elmer Dynamic Mechanical Analyzer、DMA 7e を用いて測定した。

本実験では 15 mm の長さがある PPy / DBS チューブをアクチュエータとして使い、特殊なガラス容器で 1 Mol の NaCl の電解質水溶液中で電気化学的に駆動させ、電解伸縮挙動を測定した。

電気入力エネルギーは  $E_{\text{Ein}} = \int v i dt$  から求めた。ここで、 $i$  は電流、 $t$  は時間である。この計算には、参照電極から測定した電圧を基準として用いた。(本来であるなら印加電圧はカウンタ電極に対して測定されるべきである)。機械的な出力エネルギーは  $E_{\text{Mout}} = mg l$  から求めた。ここで  $m$  はチューブに吊り下げられた錘の質量である。 $g$  は重力である、そして、 $l$  はチューブ収縮時での錘を引き上げた長さである。伸縮率は以下のように求めた。ここで  $l_0$  はチューブの初期長さである。

$$\text{伸縮率 (\%)} = ( l / l_0 ) \times 100 \quad (\text{式 1})$$

### 3.2-2 電解伸縮の測定方法

電解伸縮の測定方法として図3-2に本研究で使用した電解伸縮測定装置のブロック図を示す。測定には底面にピンホールを開けた特殊なセルを用いて、波形発生装置よりCV、もしくは矩形波の制御された電圧をポテンシオンガルバノスタッドを介して3電極方式で試料に加え、レーザー変位計により伸縮量を測定し、変位置、電圧、電流をPCに記録するシステムである。

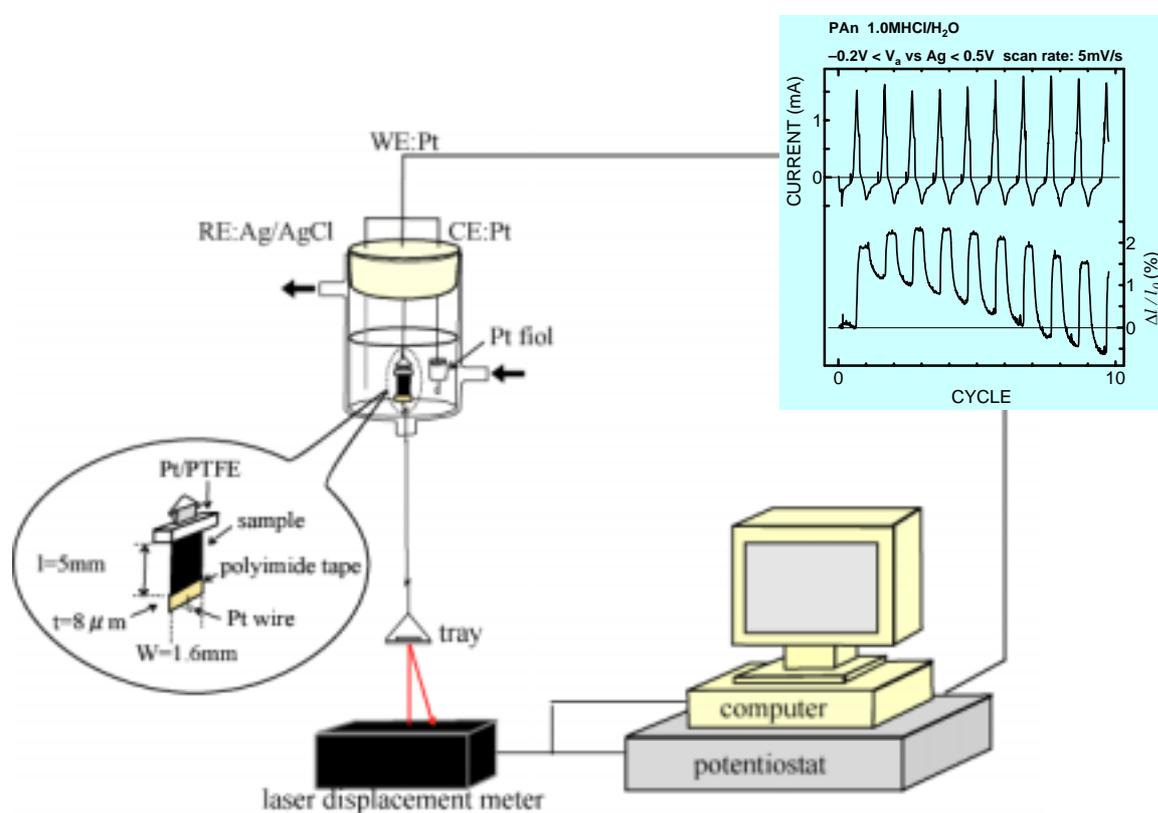


図3-2 電解伸縮測定装置

### 3.3 結果と考察

#### 3.3-1 NaCl水溶液中の引張荷重下における PPy / DBS アクチュエータの引張荷重下での電解伸縮特性

本実験では各引張荷重下の条件において PPy / DBS アクチュエータに Ag / Ag + 参照電極に対して図 3 - 3 に示したよう 0.6 V 450 秒 - 0.85 V 450 秒の矩形電圧を与えた。

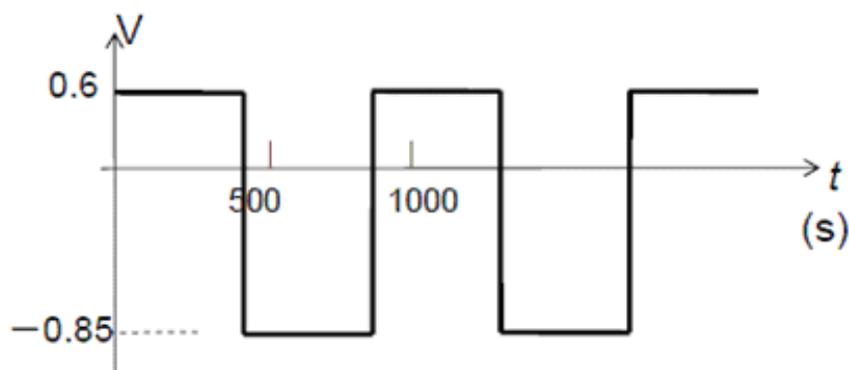


図 3 - 3 PPy / DBS チューブに与えた矩形電圧波形  
(参照電極に対して - 850 mV / 450 s、600 mV / 450 s)

図 3 - 4 (a)(b)に 1 Mol NaCl 電解質溶液中で駆動した場合の PPy / DBS の電解伸縮と引張荷重負荷の依存性を示す。実験ではフィルムに荷重をかけた後、休息状態からすぐに電圧を与えた。フィルムの挙動の安定のため各荷重条件において 3 サイクルの電解伸縮の測定を行い、図 3 - 4 には 3 サイクル目のデータを記録した。

図 3 - 4 ( a ) は還元・酸化 1 サイクルの曲線を示し  $t=0$  で伸張 0 % とし。還元始まりを始点として図示した。( b ) は酸化過程の収縮量を示し曲線の始まりを  $t = 0$  として始点を重ね合わせて図示した。

PPy/DBS チューブは負電圧状態(還元)で伸び、正電圧状態(酸化)によって収縮しカチオン駆動型アクチュエータの挙動を示した。ここで荷重負荷が 2 MPa 以上の引張負荷ではクリープが観察される。

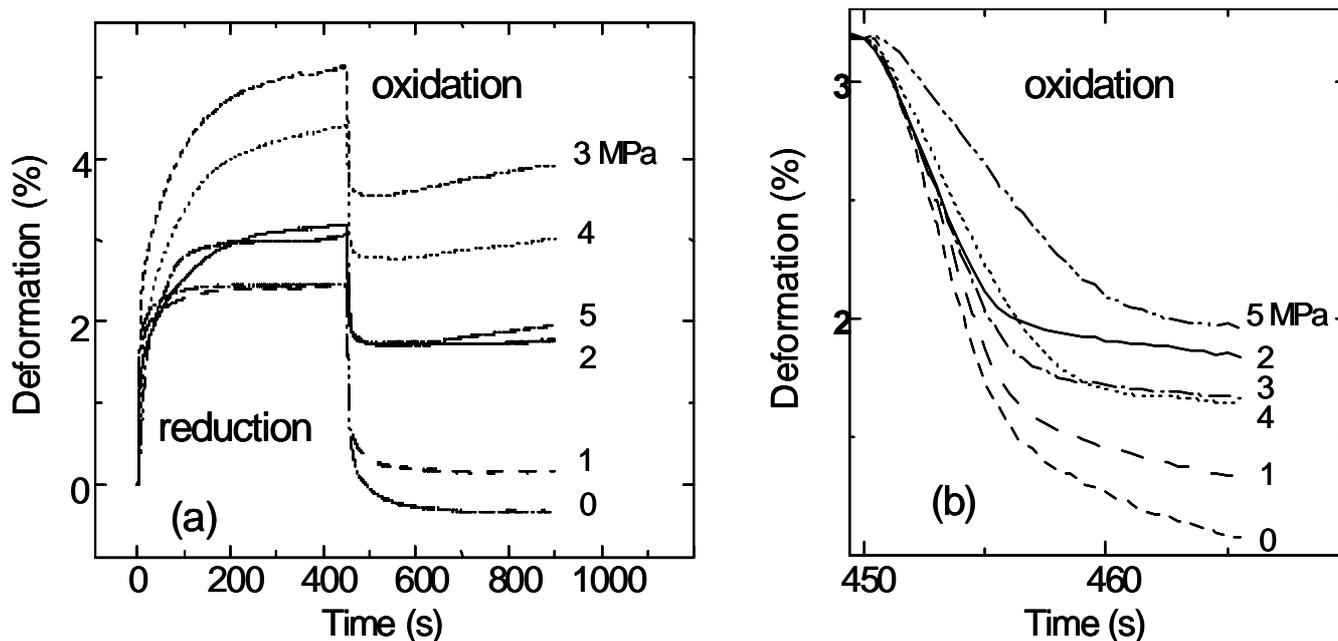


図3 - 4 1 M o l N a C l 電解質水溶液中にて駆動した場合の P P y / D B S チューブアクチュエーターの ( a ) 1 サイクル , ( b ) 酸化過程の電解伸縮量と荷重負荷の依存性

図3 - 4 の曲線に示されるようにクリーピングはより高い引張荷重下ではさらに増加されることが観測された。したがって電気化学的な還元による固有の伸張率をクリーピングによる伸張と切り分けて定量化する事は困難である。2MPa の荷重より上で観測されるクリープは、 $CF_3SO_3$  をドーピングされたアニオン駆動型 P P y アクチュエーターのものとは比べて少しであった。(PPy/ $CF_3SO_3$ ) また Madden らが報告した<sup>[25]</sup>PF<sub>6</sub> をドーピングした PPY フィルムと比較しても小さかった。

図3 - 5 に各々の引張荷重下でのアクチュエーターの電解伸縮による応力 - ひずみ荷曲線を示す。無負荷状態での伸縮率はおよそ 2.8% であった。そして引張荷重が増加するにつれて伸縮率は 5MPa の時点で半分となるように単調に減少した)。伸縮率は引張無負荷の時最大値を示すが、図3 - 5 のように引張荷重が増加すると共に減少し、ある負荷では伸縮率はゼロになる。この負荷に相当する力を抗力 ( B l o c k i n g F o r c e ) という。本実験の結果では、ブロッキング力がおよそ 10 M P a であることを示す。<sup>[24,27]</sup>

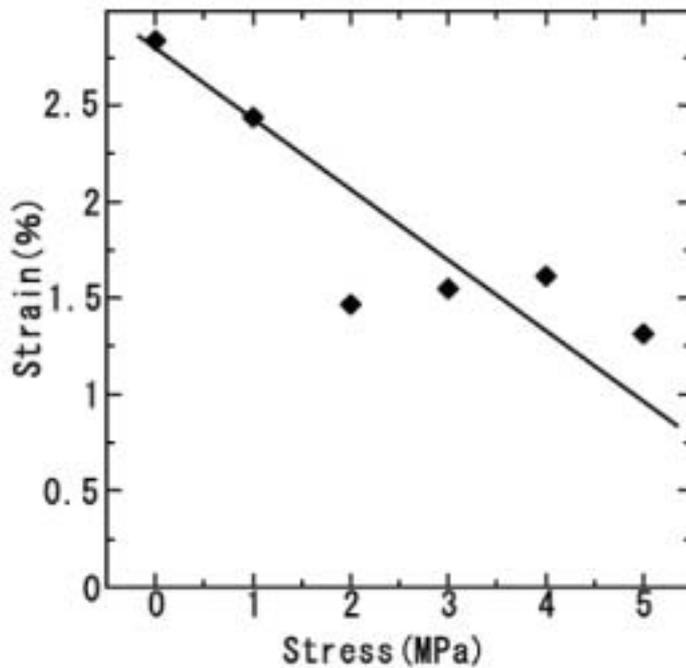


図 3 - 5 P P y / D B S チューブの応力 - ひずみ曲線

Spinks らの報告<sup>[24]</sup>によれば、初段階伸張 ( $\Delta l$ ) は近似的に以下の式ようにならわされる。

$$\Delta l/l_0 = \Delta l_0/l_0 - f/(SE) \quad (\text{式 2})$$

ここで  $l_0$  : フィルムの自然長 (元の長さ) (mm)

$l$  : 引張負荷時の伸張したフィルム長さ (mm)

$l_0$  : 無負荷時の伸張したフィルム長さ (mm)

$f$  : 荷重 (g)

$S$  : 断面積 ( $\text{mm}^2$ )

$E$  : 酸化時ヤング率 (GPa)

図 3 - 5 の実線は、若干のばらつきはあるものの  $l_0/l_0 = 2.8\%$ 、および  $E=0.28\text{GPa}$  のパラメータから求めた近似線図である。直線の傾きからヤング率  $E$  は、実験誤差は含むものの測定値である  $0.26\text{GPa}$  と比較してもかなり良く合致している。

### 3.3-2 NaCl水溶液中の引張荷重下におけるPPY/DBS アクチュエータの負荷 電流特性

本節ではカチオン駆動型PPyアクチュエータの引張負荷増加に対する電流波形について考察する。本実験での酸化時と還元時の電流応答を図3-6 (a)、(b)にそれぞれ示す

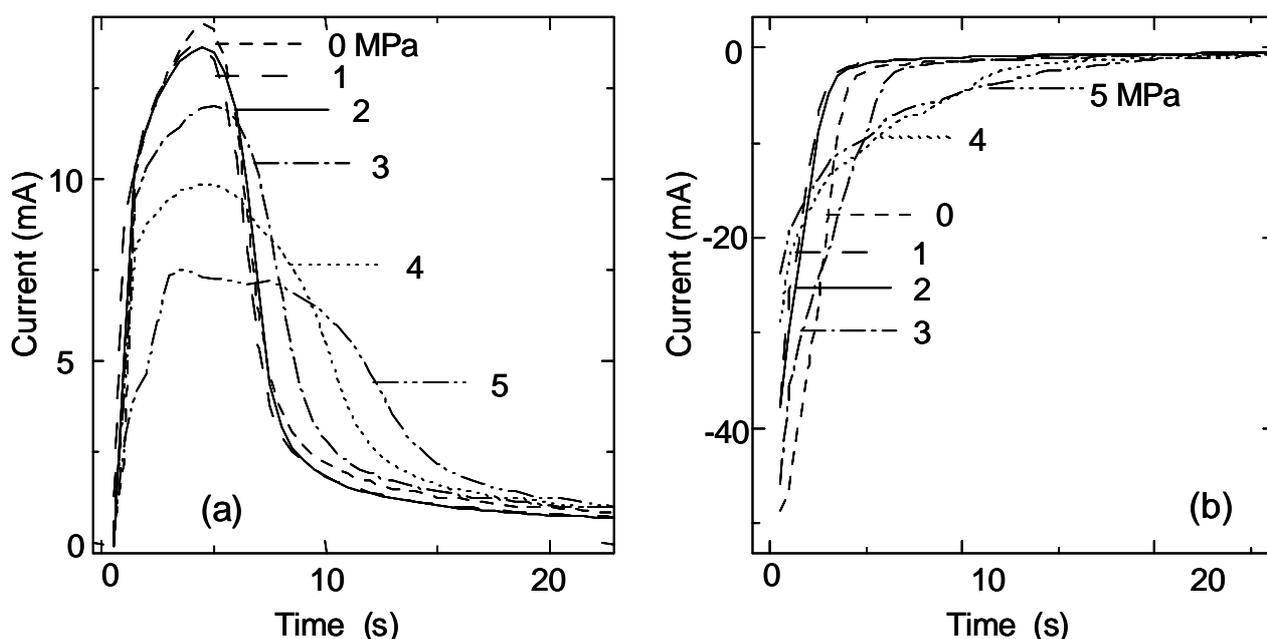


図3-6 各引張荷重下におけるPPy/DBSチューブの(a)酸化時及び(b)還元時の電流応答の負荷依存性

高い荷重負荷下では酸化電流(図3-6(a))のピークは縮小し、より長い間持続されている。それは電気化学セル中のインピーダンスの増加を示しており、アクチュエータが荷重負荷を感じているのを示している。

図3-4(b)及び図3-6(a)から明確に見られる様に、自然の筋肉と同様、高い負荷状態では荷重を引き上げるのにアクチュエータの収縮はより長い時間を要している。なぜ高い荷重下において電流が減少(インピーダンスの増加)したり、長く継続するのは疑問である。セルのインピーダンスには、PPy/DBSチューブと電極間の接触抵抗とチューブ内部、及び電解質溶液の抵抗が含まれる。このうち接触抵抗と電解質溶液の抵抗は荷重負荷によって変化しないと考えられるため、PPy/DBSチューブ内部抵抗がインピーダンス増加の主な原因であると言える。酸化中のPPy/DBSチューブの電導

度は向上すると共に収縮、かつ硬くなる。そのことから考えられる一つのメカニズムとして、チューブの収縮及び硬くなったことにより水分子と絡み合ったカチオンの拡散が低速化し、インピーダンスの増加が生じたと考えられる。

他の複合的なメカニズムも絡み合ったものだと推定され、現時点では詳細なメカニズムは分かっていない。

酸化の間に蓄積された総電荷を荷重負荷の関数として図3-7に示す。図より注入された電荷量は荷重に対してほぼ一定であることが示されている。

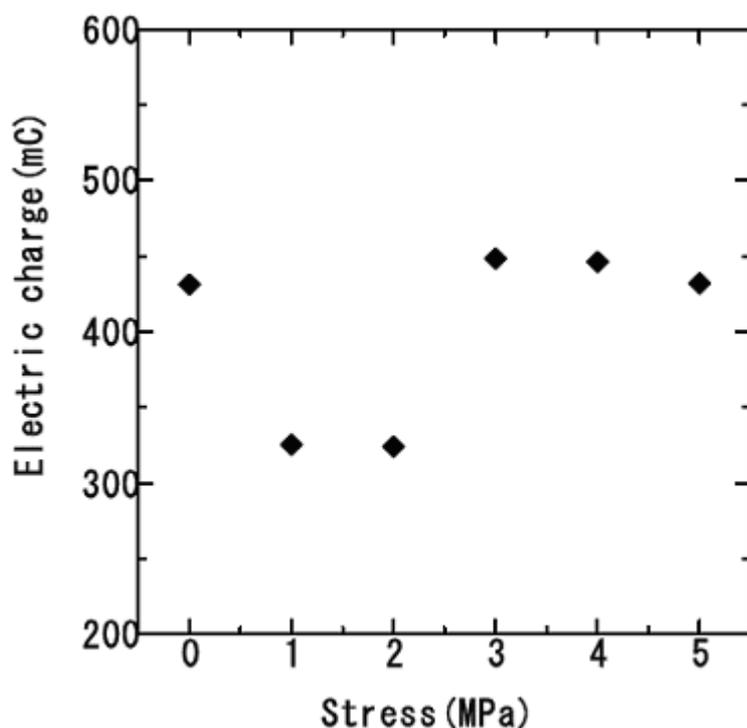


図3-7 酸化中にチューブ内に注入された電荷量の荷重依存性

1, 2 MPaの荷重負荷条件で見られる様に、他の荷重条件に比べて電荷量が小さいのは、これらのデータが実験の初期の段階で得られた事と関連していると考えられる。また図3-5 PPy/DBSチューブの応力-ひずみ曲線に示した様に、同じく1, 2 MPa時のひずみ量は他に比べ小さな伸縮であった。この結果はひずみの大きさは、アクチュエーター駆動のため取り込まれるイオン又は電荷の数と一定に比例していると言える。<sup>[9,25]</sup>

チューブアクチュエーターを駆動するための電荷の合計はおよそ450 mCでありチューブを製作する間に消費した電荷(1.41 C)の32%に匹敵する。

これまでの結果から荷重負荷と電流波形の関係(依存)はアニオン駆動型(P P y / C F <sub>3</sub> S O <sub>3</sub>)フィルムのもとは全く異なっている。そのフィルムでは、より重い荷重状態では電流のピークは増加しかつ長く続いた。<sup>[27]</sup> アニオン駆動型 P P y / C F <sub>3</sub> S O <sub>3</sub> アクチュエーターの場合、カチオン駆動型アクチュエーターと全く反対に、フィルムは還元時に収縮、そして軟らかくなり、かつ電導度は低下する。カチオン駆動型 P P y / D B S チューブアクチュエーターの場合、電気化学的還元中チューブは伸延、そして軟らかくなり、荷重負荷はチューブの伸延に寄与する。これらの現象が還元電流のピークが酸化電流に比べ各時点で非常に大きい事に関連していると思われる。また、還元電流においても荷重負荷が大きくなるにつれ長く継続することが分かった。しかしながら現時点ではその詳細は分かっていない。

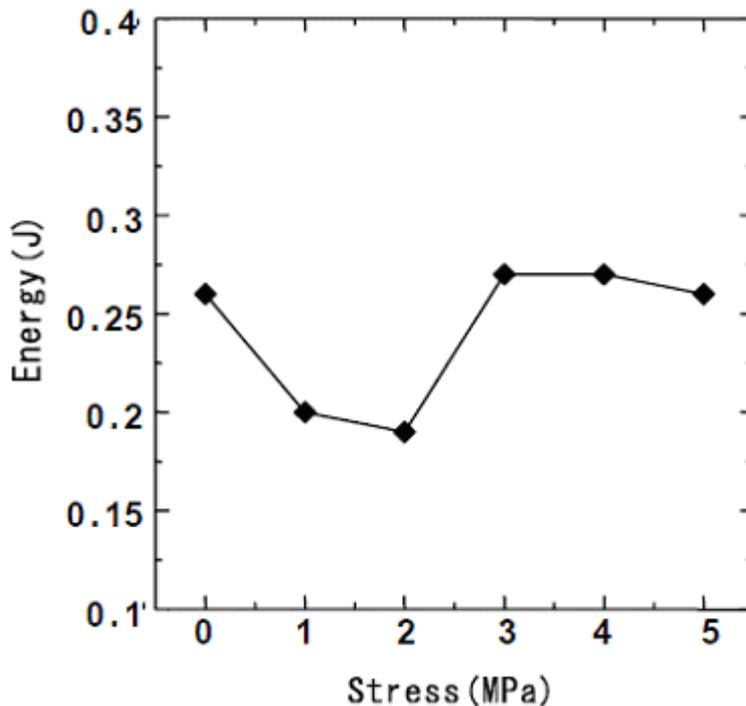


図 3 - 8 P P y / D B S チューブへの電気入力エネルギーと負荷依存性

チューブが収縮している間に入力された電気エネルギーを負荷荷重の関数として図 3 - 8 に示す。無負荷状態でのフィルムの  $E_{E_{in}}$  はおよそ 0.25 J であった。そしてその大部分は P P y が酸化されたことによるバッテリーに充電されていると考えられる。そのほとんどは再度取り出し可能な電気入力エネルギーである。

### 3.3.3 NaCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBS アクチュエーターのエネルギー変換効率

本節ではカチオン駆動型PPyアクチュエーターへの電気入力エネルギーに対する錘の吊り上げによる機械仕事エネルギーとの変換効率を求めた。電気入力エネルギー  $E_{e_{in}}$ 、および機械仕事エネルギー  $E_{m_{out}}$  は以下の式3, 4より算出した。

$$E_{e_{in}} = V \cdot I dt \quad \dots \cdot (式3)$$

ここで  $V$  : 酸化時の印加電圧 (V)

$I$  : 酸化時電流値 (A)

$$E_{m_{out}} = m g h \quad \dots \cdot (式4)$$

ここで  $m$  : 荷重 (Kg)

$g$  : 重力加速度 ( $9.8 \text{ m/s}^2$ )

$h$  : 酸化時アクチュエーター変形量 (m)

機械出力エネルギー ( $E_{m_{out}}$ ) と負荷条件の関係を図3-9に示す。  
4 - 5 MPaの荷重下で飽和状態を示しており、およそ出力エネルギーは150  $\mu\text{J}$  である。 $E_{m_{out}}$ の飽和は最大の取り出し出来るエネルギーに相当する。  
 $E_{m_{out}}$ は、 $l/l_0$ が半分の状態で最大値( $f_{\max}$ )となる。それらは機械出力エネルギーからも明白であり、下記関係式5, 6<sup>[24]</sup>からも確認することが出来る。

$$E_{m_{out}} = f\Delta l = f\Delta l_0 - f^2 l_0 / (SE) \quad (式5)$$

$$f_{\max} = \Delta l_0 SE / (2l_0). \quad (式6)$$

機械的エネルギーは  $100 \text{ kJ/m}^3$  で最大のパワー / 体積密度を示す。

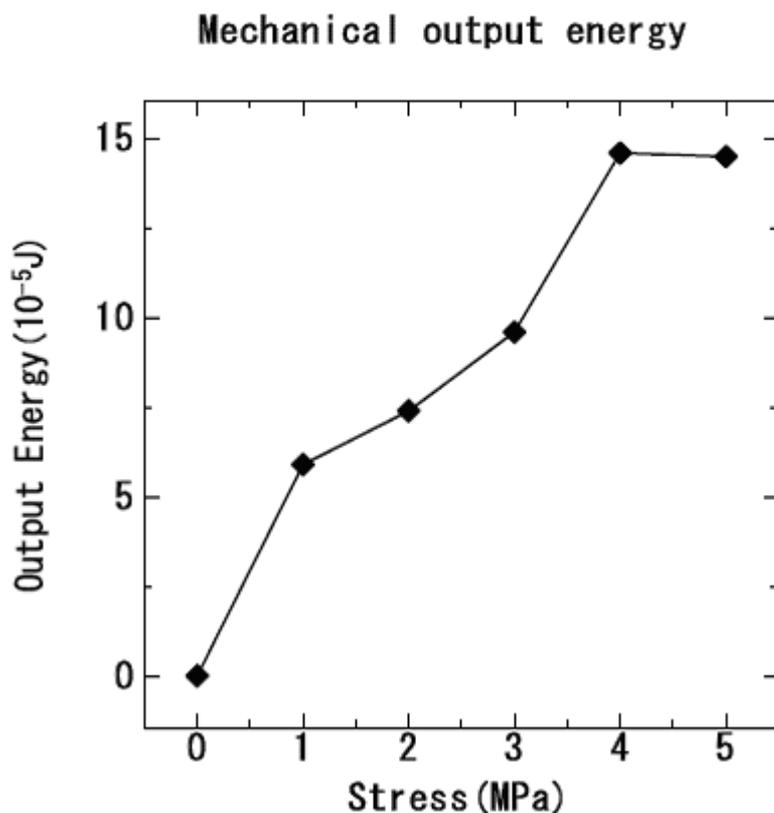


図3 - 9 1 M o l N a C l 溶液中での電解伸縮による機械出力エネルギーの負荷依存性

P P y / D B S チューブアクチュエーターのエネルギー変換効率を荷重負荷関数として図3 - 10に示す。

最大エネルギー変換効率は0.06%であり、その変換効率は(PPy/CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)フィルムよりもはるかに少ないものの、この数値は、Smela et al.等による polyaniline アクチュエーターにおいて報告<sup>[28]</sup>された諸数値に匹敵、または少し良いものであった。

これら低い変換効率は電気化学サイクル中に起こる2次電池への充電による働きが大きな原因である。すなわちフィルムは2次電池として作用し、酸化過程では電荷を蓄、還元過程では電荷を放電する。そのため、放電によるエネルギーをうまく取り出すことによりエネルギー効率は改善することが可能である。

しかしながら現時点では回復されるエネルギーがどれくらいの量があるのかは分かっていない。詳細の解明のためには更なる研究が必要である。

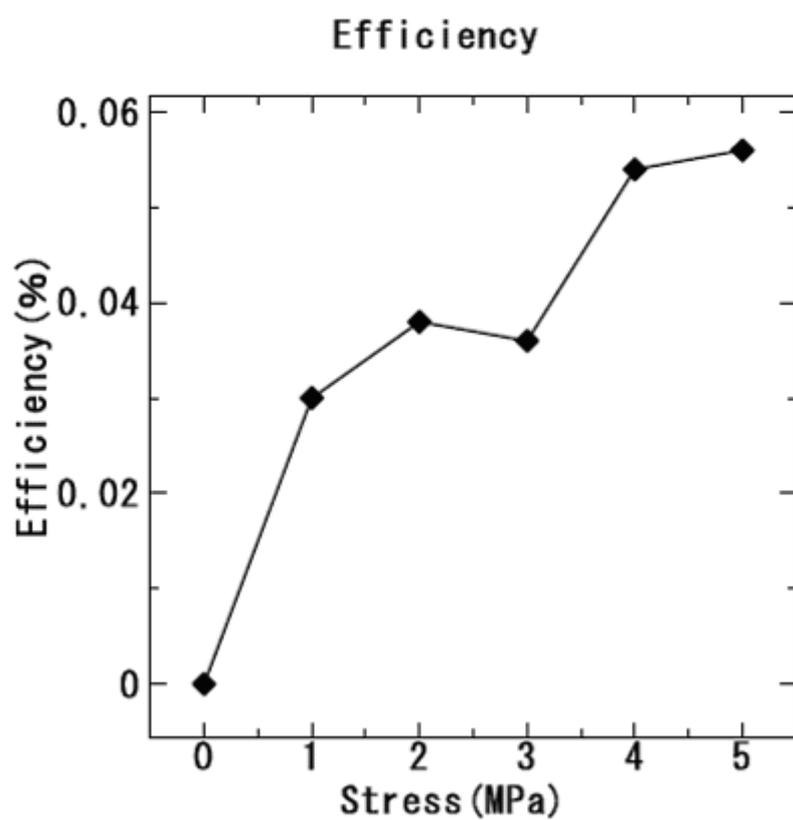


図 3 - 1 0 P P y / D B S チューブの荷重負荷に対するエネルギー変換効率

### 3.3-4 異なる駆動用カチオン ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ ) の電解伸縮特性

PPy / DBS のチューブアクチュエーターに  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$  参照電極に対して  $0.6 \text{ V} \times 400 \text{ 秒} - 0.85 \text{ V} \times 400 \text{ 秒}$  の矩形電圧を与えた。図 3 - 11 ( a ) は  $\text{NaCl}$  の電解液中で操作される  $l$  の電解収縮を示している。そして図 3 - 11 ( b ) の線図は収縮応答の始まりを  $t = 0$  として曲線の始点を重ねて図示した。図 3 - 12 ( a ) ( b ) は図 3 - 11 のそれらと全く同じく電解液を  $\text{KCl}$  にした場合に観察された結果である。各々の荷重サイクルにおいて状態を平衡させるため 3 サイクル実行した。図 3 - 13 ( a ) ( b ) は  $\text{NaCl}$  電解液中のそれぞれ酸化、還元の流れ応答である。図 3 - 14 ( a ) ( b ) は  $\text{KCl}$  の場合である。前節 3.3 では  $\text{NaCl}$  電解溶液内において引張荷重を 2, 1, 0, 3, 4, 5 MPa と連続して負荷したが、本実験ではそうではなく 0, 1, 2, 3, 4, 5 MPa の引張荷重を連続して加えた。<sup>[23]</sup>

これまでの実験の結果<sup>[23,24]</sup>はアルカリ塩化物 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , そして  $\text{K}^+$ ) ごとの電解質溶液中でのカチオン駆動型 PPy / DBS アクチュエーターの電解伸縮の特性及び電流応答は、ひずみ量や電流量の大きさを除いて本質的には同じであった。

図 3 - 15 ( a )  $\text{NaCl}$  と ( b )  $\text{KCl}$  の曲線は酸化過程中の引張荷重の関数として電気的入力エネルギー ( $E_{\text{e i n}}$ ) と挿入された電荷量を示す。図 3 - 16 の ( a ) ( b ) は  $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$  電解液中で操作された PPy / DBS のひずみを各々記述した。高い引張荷重下では PPy / DBS フィルムのクリーニング量が含まれたため、本節で表したひずみ量 (%) は各々の荷重下での収縮前のチューブの長さとの比から求めた。

図 3 - 17 の曲線は ( a )  $\text{NaCl}$ 、( b )  $\text{KCl}$  電解液中で操作された PPy / DBS のエネルギー変換効率と機械的出力 ( $E_{\text{m o u t}}$ ) である。

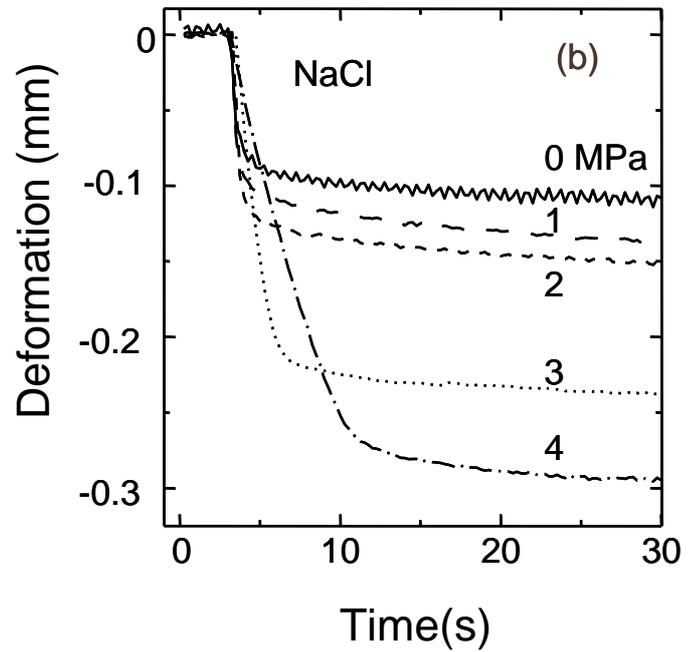
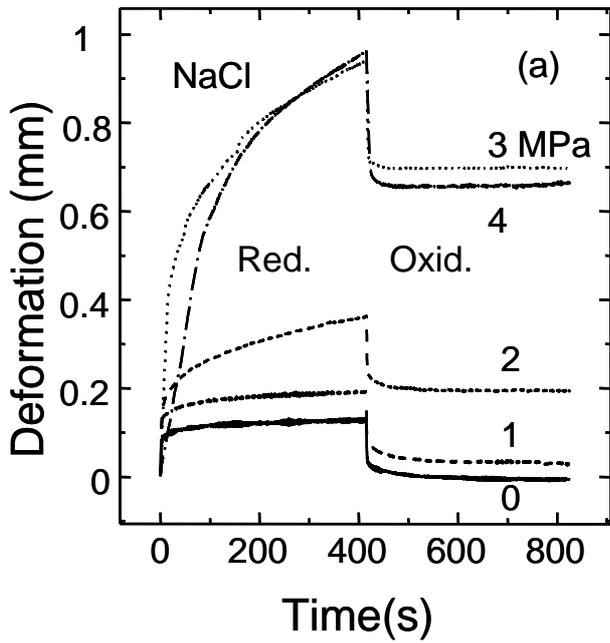


図 3 - 1 1 1 M o l / N a C l 電解質溶液中にて駆動した場合の P P y / D B S チューブアクチュエーターの ( a ) 1 サイクル , ( b ) 酸化過程の電解伸縮量と荷重負荷の依存性

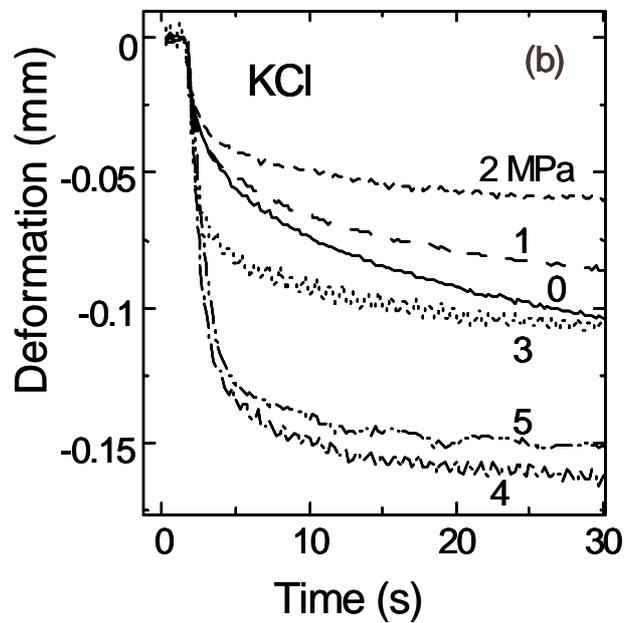
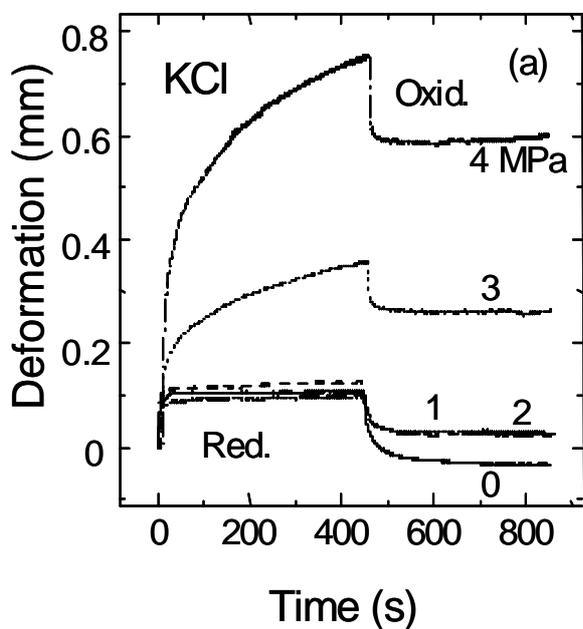


図 3 - 1 2 1 M o l / N a C l 電解質溶液中にて駆動した場合の P P y / D B S チューブアクチュエーターの ( a ) 1 サイクル , ( b ) 酸化過程の電解伸縮量と荷重負荷の依存性

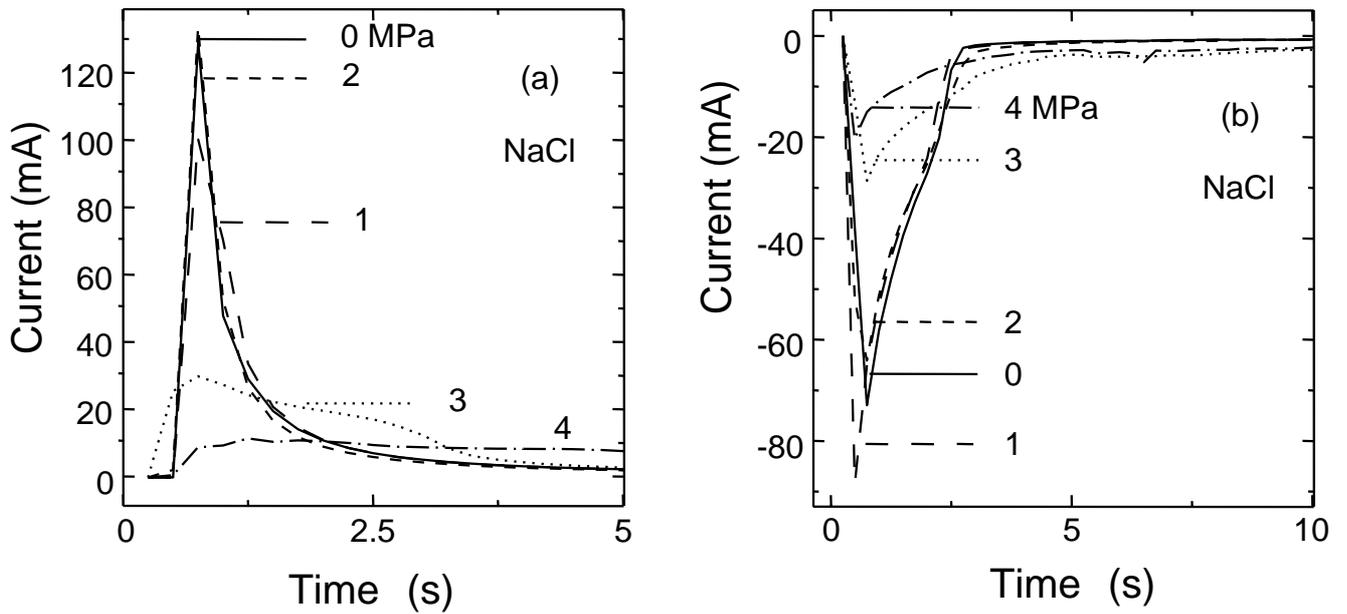


図 3 - 1 3 NaCl 溶液中の各引張荷重下における P P y / D B S チューブアクチュエーターの ( a ) 酸化時 及び ( b ) 還元時の電流応答の負荷依存性

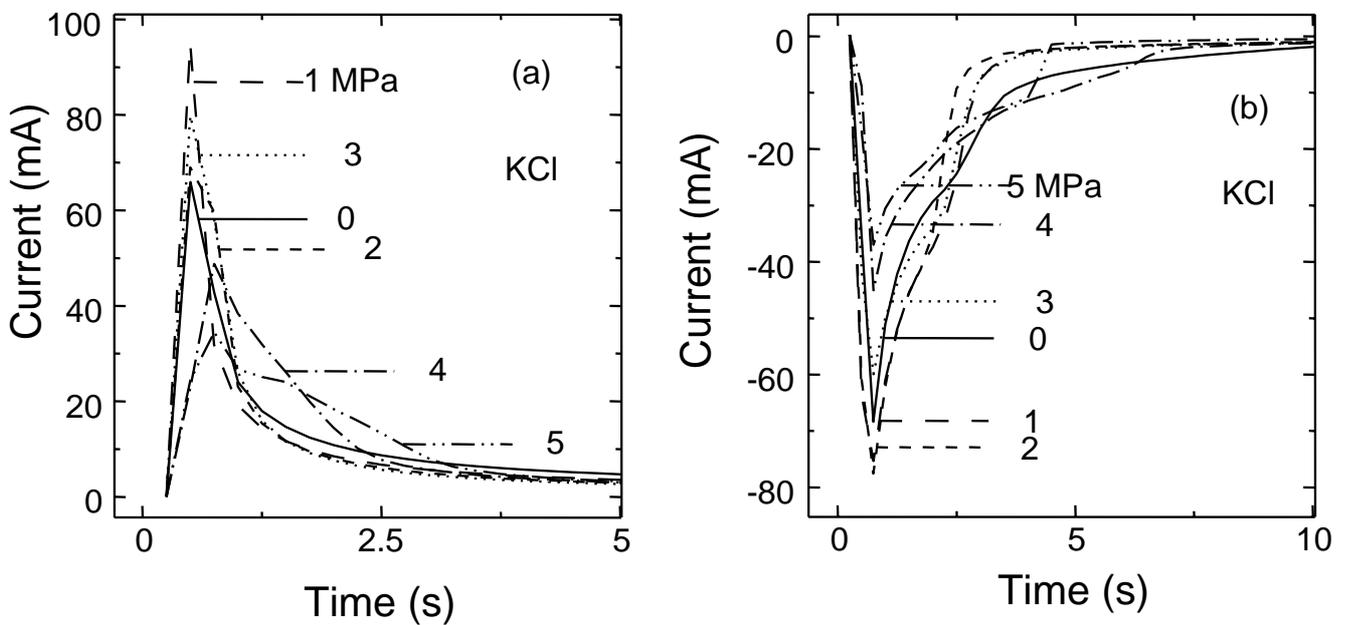


図 3 - 1 4 K C l 溶液中の各引張荷重下における P P y / D B S チューブアクチュエーターの ( a ) 酸化時 及び ( b ) 還元時の電流応答の負荷依存性

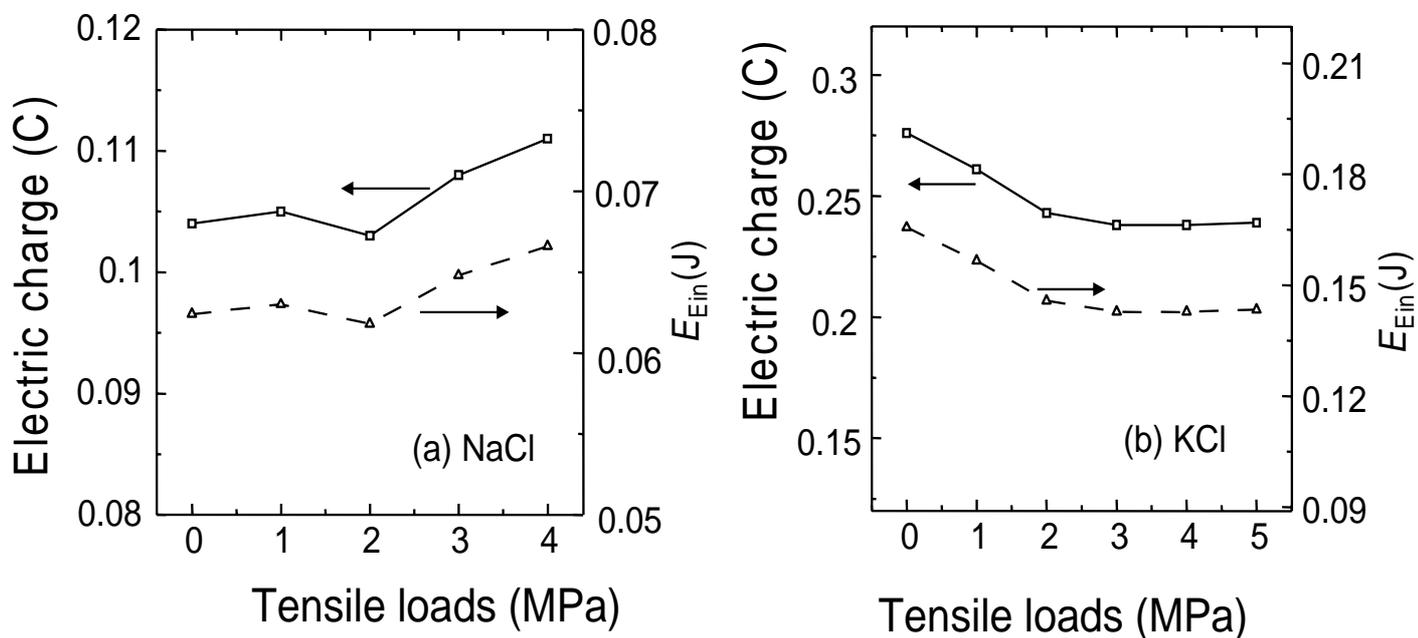


図 3 - 1 5 ( a ) N a C l 電解液中、( b ) K C l 電解液中での注入された電荷及び電気入力エネルギー ( $E_{Ein}$ ) との引張荷重の依存性

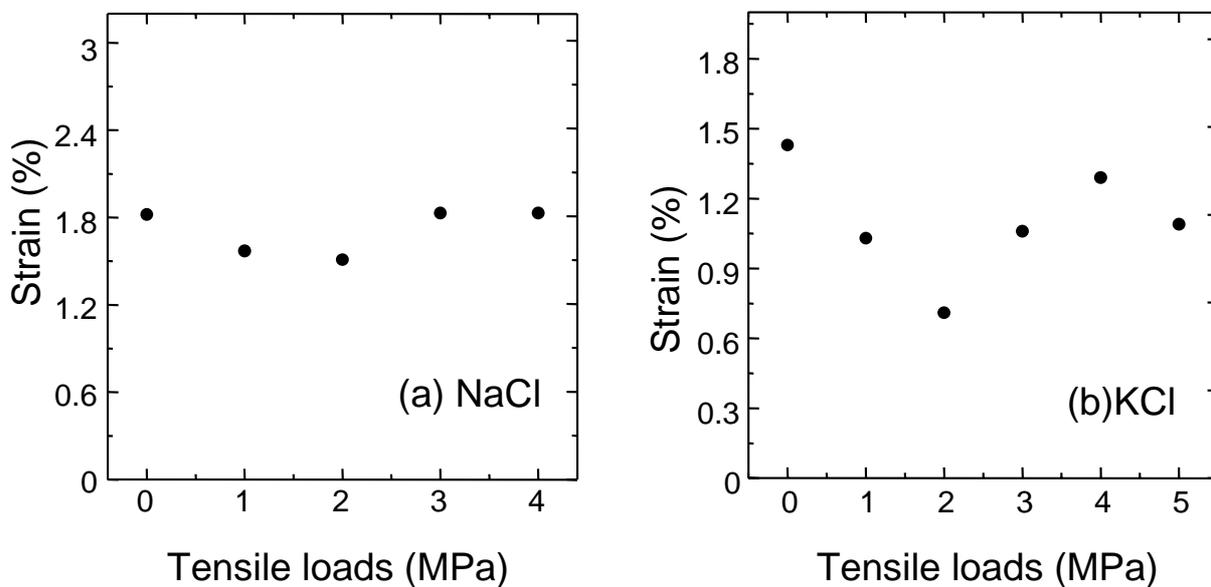


図 3 - 1 6 ( a ) N a C l 電解液中、( b ) K C l 電解液中での P P y / D B S チューブアクチュエーターの電解伸縮による応力 - ひずみ曲線

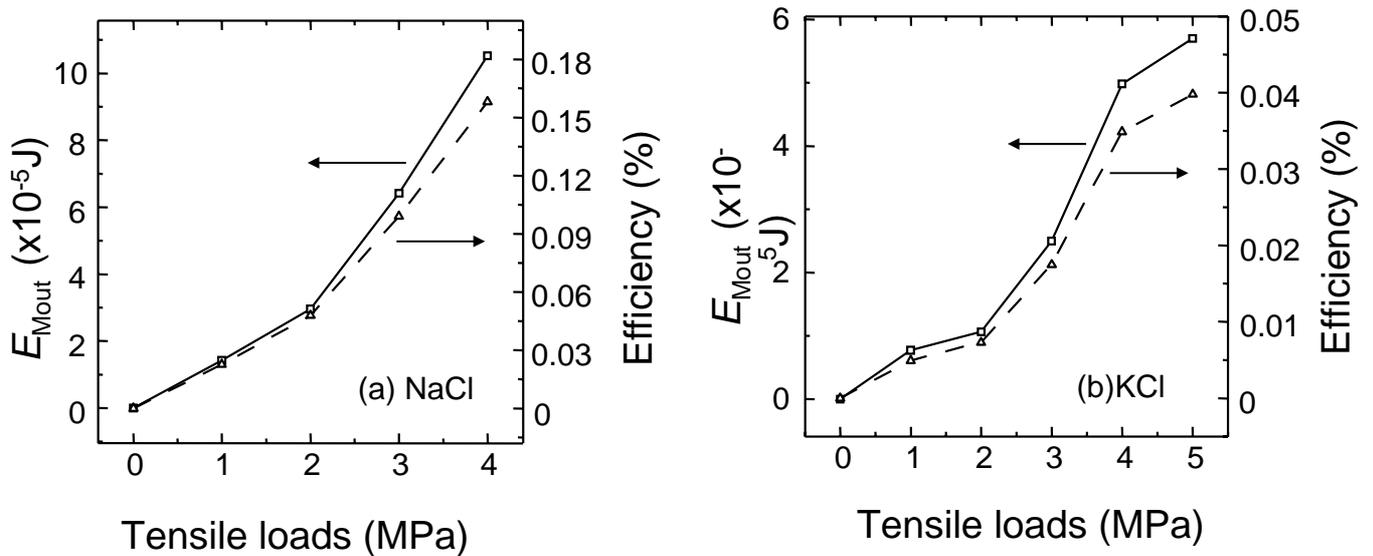


図3 - 17 ( a ) N a C l 電解液中、( b ) K C l 電解液中で駆動された P P y / D B S アクチュエーターの機械出力エネルギー (  $E_{Mout}$  ) とのエネルギー変換効率の負荷依存性

PPy / DBS チューブは 3 MPa の高い引張荷重では還元サイクル中クリーピングにより伸展している。それは図 3 - 11 , 12 の ( a ) で示したように明らかである。また一方で図 3 - 11 , 12 ( b ) の曲線に示されたように変形 ( 1、もしくは収縮ストローク ) は高い引張荷重下においては 2 倍以上も増加している。収縮ストロークの増加はクリーピングに関連していると考えられる。

しかしながらひずみ率 ( % ) は本節前述の定義によりクリーピングによるチューブの総長さが増加しているため図 3 - 16 に示したようにほぼ一定である。高い引張荷重と電気化学的なサイクルの元でポリマーの組織は直線的に再編成され変形は引張の方向に沿ってむしろ等方的変形より、より一次的に発生する。その非等方的な変形は大きな引張荷重によるヒステリシスの影響である。図 3 - 13 , 14 に示した様に高い引張荷重下において酸化及び還元電流の両方共が減少し、そして長く継続される。これは前節同様アクチュエーターのインピータンスの増加を示している。

この現象はアニオンが動かずカウンターイオンが反対の方向に流れるカチオン駆動型アクチュエーター特有の振る舞いから来ていると推測される。また一方で非等方性 ( 多軸的 ) 変形のもう一つの理由としてイオンの円筒状 ( チューブの厚み方向 ) への拡散によるチューブ円筒方向へ沿っての変形が考えられる。

しかしながら現時点では P P y / D B S の劣化や形状による電気抵抗の減少の要因は明らかになっていない。これらの結果から P P Y / D B S アクチュエーターは引張荷重下では 2 M P a 以下では繰り返して使用可能と考えられる。現在の P P y / D B S アクチュエーターは 3 M P a の引張荷重以上の厳しいトレーニングではほとんど破断してしまうことが予想される。

前節同様異なるイオンである K<sup>+</sup> おいても変形の大きさは  $Q_{e i n}$  に比例するので図 3 - 1 5 に示すように  $Q_{e i n}$  は基本的にほぼ一定かもしくはブロッキング力に接近するにしたがって減少する。[24,29]

参照電極に対して矩形波電圧を与えることによって挿入される電気エネルギーは、仕事もしくは重りを引き上げることに對してほぼ一定かさらに減少する。図 3 - 1 7 に示したように機械出力と効率は引張荷重の増加に伴い大きくなる。本章 3 . 3 - 3 の ( 式 5 ) より現在のところ P P y / D B S アクチュエーターはブロッキングストレスの半分以下の引張荷重で仕事をしていると考えられる。

### 3 . 3 - 5 P P Y / D B S アクチュエーターの伸縮率と水溶液中の駆動用カチオンのストークス半径の依存性

図 3 - 1 8 に挿入されたカチオンが水分子によって溶媒和されたことを示すストークス半径 ( R s ) [27] と、無負荷時の電解収縮のひずみ量の依存性を示した。ストークス半径は  $L I^+ = 0 . 2 4$ 、 $N a^+ = 0 . 1 8$ 、 $K^+ = 0 . 1 3$  である。本節ではストークス半径 R s と挿入された電荷量  $Q_{i n}$  の総計の関係を調べることでカチオンのドーピング量による体積の増加を推定した。ここではフィルムの膨張を等方的な変形と仮定し、かつ体積の増加をカチオンの挿入を主な原因と仮定することで

$$l^3 = \left[ \left( \frac{Q}{e} \right) \left( \frac{4}{3} \right) R s^3 \right]$$

の関係式が得られる。ここで e は電子素量、例えば引張負荷が 0 M P a で N a C l 電解質水溶液中で P P Y / D B S アクチュエーターを駆動した場合を例にとると図 3 - 1 5 ( a ) から  $Q_{i n} = 0 . 1 0 4 C$ 、ストークス半径を  $R s = 0 . 1 8 n m$  とすると l として 0 . 1 8 m m が得られる。

この結果は図 3 - 1 1 ( b ) より実験的に求められた 0 . 1 2 m m の値とほ

ば一致する。KClの電解液では $Q_{e_{in}}$ は大きな値となるが、これは副反応とフィルムの劣化を原因とする酸化電流が長く継続した結果であると考えられる。 $Q_{e_{in}}$ を酸化開始10秒以内の早い段階から計算した場合、変形の大きさは計算値かなり良く一致した。

ストークス半径はイオンが水和した状態でのイオン半径であり小さなイオンほど点に集中する電荷を和らげるために大きい。この結果から電解伸縮は水和したイオンの出入りによって発現していることが分かる。

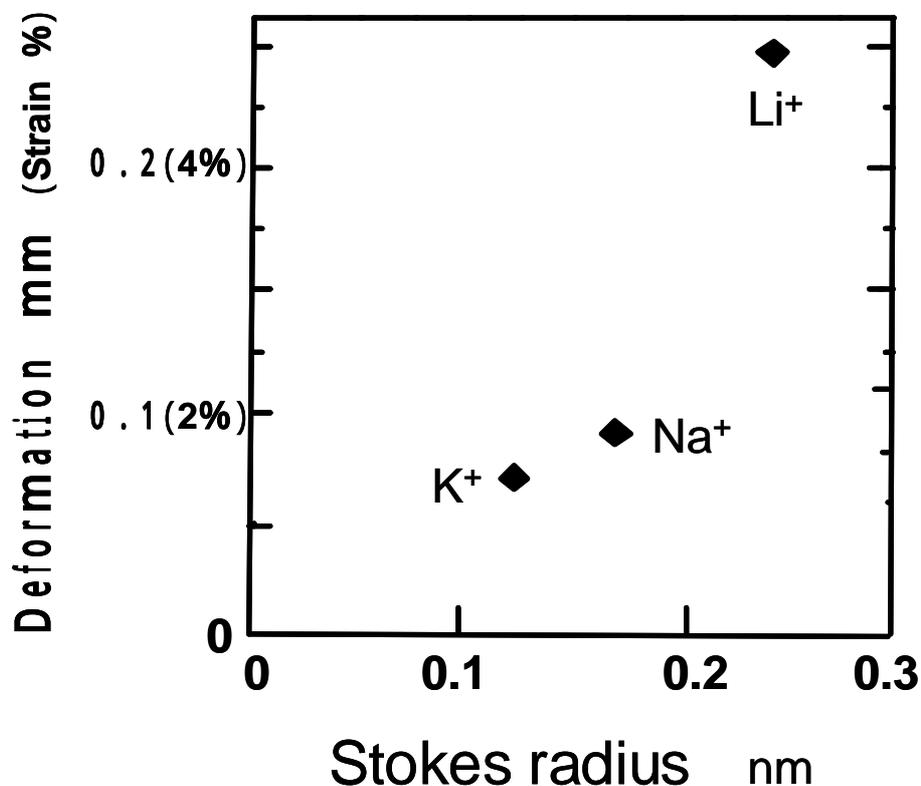


図3 - 18 無負荷状態におけるPPy/DBSチューブの電解伸縮による変形量(ひずみ)と3種類の駆動用カチオンのストークス半径の依存性

### 3.5 まとめ

本章ではNaCl電解質水溶液中でのカチオン駆動型PPy/DBSチューブアクチュエーターの引張荷重負荷下における電解伸縮による仕事挙動について考察した。その中で荷重負荷によって、収縮（酸化）、伸延（還元）過程においてアクチュエーターを駆動するための各々の電流波形に差異が生じる事が分かった。これはPPy/DBSアクチュエーターが負荷を感じ取っていることを示唆している。またそれはアニオン駆動型アクチュエーターとも違う挙動であった。

エネルギー変換効率はアクチュエーターのブロッキングフォースの約50%で最大値となり、入力された電気エネルギーの0.06%とかなり低い事が分かった。本実験では最高の効率はおよそ5MPaの荷重の下で得られた。

この低いエネルギー変換効率は、PPy/DBSフィルムが蓄・放電可能な2次電池であることから、電気化学的サイクルで消費される電荷の数10%がフィルム内への充電に充てられた事による。現在どれくらいの電気エネルギーがフィルム内に蓄えられるかは正確には分かっていない。

本章後半では、PPy/DBSチューブを駆動するための電解質水溶液に、異なるカチオンであるKCl電解質溶液を用いてPPY/DBSチューブの仕事挙動を調べた。その結果、いくつかの荷重負荷を加えた条件下でそれぞれの電解伸縮挙動は本質的に同じであった。また無負荷状態での電解伸縮によるフィルムの伸展量は、フィルム内に取り込まれる電解質水溶液中のカチオンのストークス半径に依存することが分かった。

## 第 4 章

引張荷重下における P P Y / D B S フィルム  
の電解伸縮による非等方的変形と  
メモリー効果

## 4 . 1 緒言

前章では引張荷重下での導電性高分子の電解伸縮特性を等方的な変形モデルを基に調べた。そこでは高い引張荷重下において電気化学的サイクル中、クリーピングによりフィルムのポリマーの組織は直線的に再編成され変形は引張荷重方向に沿って増加し、むしろ等方的変形からより一次的に発生した。

この章では1 M o l L i C l 水溶液中において複数の荷重条件下で駆動されたカチオン駆動型 P P y / D B S アクチュエーターの非線形的な挙動について言及する。その中で大きな引張荷重下において挿入される電荷量に対して、電解伸縮によるフィルムの伸縮が非線形であることが確認された。これらについてフィルムの非等方的な変形モデルを用いて考察する。また、高い引張荷重によって生じたクリーピングによる変形が、その荷重の除去により復元されることについてフィルム内部のダイナミクスの観点から考察する。最後に引張荷重の関数として電気入力エネルギーから機械出力エネルギーへの変換効率についても報告する。

## 4.2 実験

本章で記載するカチオン駆動型 PPy / DBS フィルムアクチュエーターは、第 2 章 図 2 - 6 で示した電解重合の基本セルを用いて、表 4 - 1 の重合条件にて試料の作製を行った。上記基本セルを用い 0.25 mol / l の DBS と 0.15 mol / l の PPy を溶解させた水溶液中に、作用電極として Ti プレート、対向電極として Ni プレート、及び Ag / AgCl を参照電極として浸し、1500 秒間 1 mA / cm<sup>2</sup> の一定電流下で電解重合させ作用電極 (Ti プレート) 上に薄膜のフィルムを得た。<sup>[30,31]</sup> 作成された PPy / DBS フィルムは厚み 14 μm、電導度は 30 - 50 S / cm、ヤング率は酸化状態で 0.14 GPa、還元状態で 0.07 GPa であった。<sup>[31]</sup> 本章の実験では作成された PPy / DBS フィルムを幅 2 mm、長さ 10 mm (実際に電解伸縮するフィルム長) の短冊状のフィルムとして切り出し、図 3 - 2 に示した電解伸縮測定装置を用いてフィルムアクチュエーターの挙動を観察した。<sup>[29-31]</sup>

電気入力エネルギーは  $E_{Ein}$ 、機械出力エネルギーは  $E_{Mout}$  は第 3 章に記載した式 3, 4 を用いて算出した。本章では電解液として 1 mol LiCl 水溶液を用いた。

表 4 - 1 PPy / DBS フィルム電解重合条件

ドーパント	DBS 0.25M
モノマ	Pyrrrole 0.15M
溶媒	純水
作用電極	Ti板
対向電極	Ni板
電流密度	1.0mA/cm <sup>2</sup>
重合電流	6.5mA(2.6 × 2.5cm <sup>2</sup> )
重合時間	1500sec

## 4.3 結果と考察

### 4.3-1 LiCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBSフィルムのサイクリックボルタムグラムと電解伸縮特性

複数の荷重条件下において1 Mol/L LiCl水溶液中でのPPy/DBSフィルムのサイクリックボルタムグラムを図4-1(a)に示す。加えた電圧は参照電極に対して-850 mV 300 s(還元)から+600 mV 300 s(酸化)の掃印電圧、スキャンレート3 mV/sである。図4-1(b)中のカーブは同様の電気化学サイクル間で測定されたフィルムの変形量を示している。本実験中フィルムには0から5 MPaまで1 MPaごと順番に引張ストレスを加え3サイクル駆動した。電気化学的なサイクル中、図4-1(b)に示すカーブの様にフィルムは5 MPaに至る引張荷重によりクリーニングを伴いながら連続的に伸び、その伸び量は20%となった。ここで伸び量 $\Delta L$ はフィルムの初期段階から積み重ねられた増加分である。このクリーニングは、強い一軸方向の引張荷重によるフィルムの非等方的変形(ポリマーの構造変化)とポリマー主鎖の破断とポリマー間のすべりの結果である。フィルムは電気化学的な酸化-還元のサイクルの中で、各々縮み、伸びを周期的に繰り返した。この現象は第3章においてPPy/DBSチューブアクチュエーター内にNa<sup>+</sup>イオンをドープした場合と同様のカチオン駆動型の電解伸縮挙動を示した。図4-1(a)のCV曲線は各々の荷重条件中で3回目のサイクルのデータをプロットした。ここでは引張荷重の増加に伴い、その曲線は酸化過程の0 V付近で傾きが小さくなり、かつ酸化電流減少は鈍化し変曲点は高い正電圧側へシフトした。また還元過程においては-400 mV近辺のピークが高電圧側へシフトした。その後、5 MPaの引張荷重を除去し0 MPaでサイクルを繰り返したところ、そのCV曲線は荷重を除去する前の5 MPaのそれとほぼ同様の軌跡を示した。

引張荷重下でのCV曲線のピークのシフトは、第一にフィルムのクリーニングが、もしくは第二に引張荷重によるポリマーの主要な主鎖の構造変化(伸び)により生じた結果であると考えられる。すなわち第一にはクリーニングによりポリマー主鎖が伸び、イオン化ポテンシャルが減少した(もしくは電子の分子軌道が押し上げられた)ことが要因と考えられる。

また第二に別のメカニズムによりこの結果を説明することも可能である。これらの曲線に起こっている現象として還元過程ではカチオンはフィルム内部に

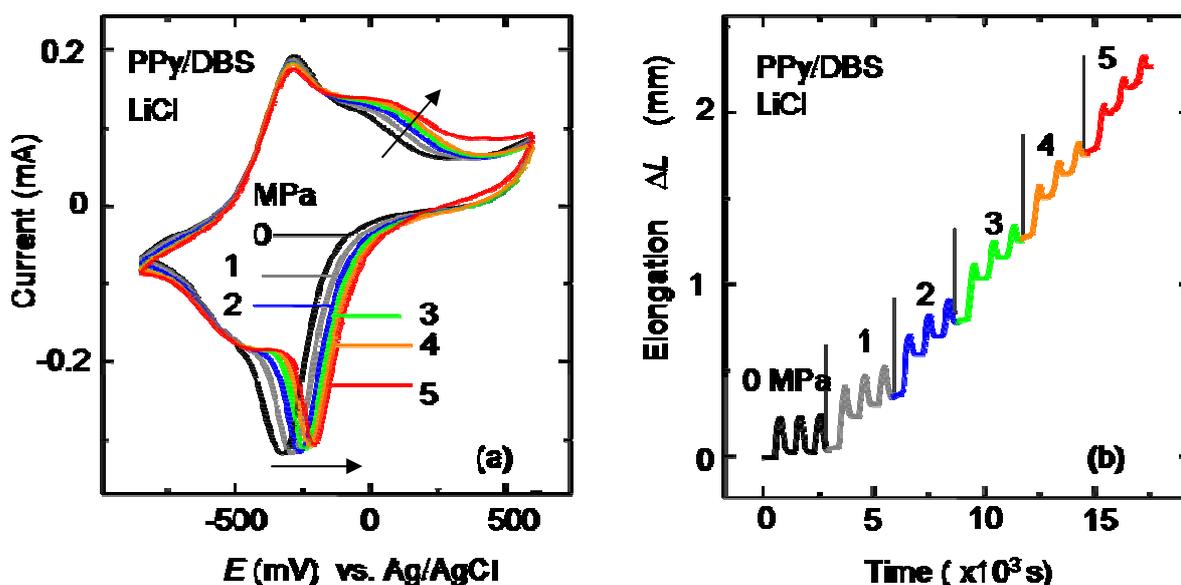


図4 - 1 各荷重条件下で1 M o l L i C l 水溶液中で駆動された P P y / D B S フィルムの ( a ) C V 曲線 ( スキャンレート 3 m V / s ) 及び ( b ) 電解伸縮によるフィルムの変形量

挿入され、その結果フィルムは伸延する。その過程では引張荷重が加えられることによりフィルムの伸延は加速されている。その結果、還元のパークが正電圧側にシフトすると考えられる。また酸化過程ではカチオンはフィルムから押し出される力を受け結果としてフィルムは収縮する。これは引張荷重によりフィルムが伸延する方向とはまったく反対の方向である。故に酸化過程でのピークはカチオンがフィルム内部から外部に押し出されるのを押さえ込むため、より高電圧側にシフトしたと考えられる。

第2の仮説の考察する上で、この実験最後の引張荷重を除去した条件下でも C V 曲線が即座に実験開始初期の 0 M P a 時と同様の軌跡を描かないことから他の要因も大きく関与していることが考えられる。現時点においては、これらの現象は電気化学サイクル中において、メモリー効果に称せられるかのごとく、ポリマー中の組織が流動的かつ複雑な絡み合いや動的な変化を生じていると考えられるが、現時点においてその詳細なメカニズムは解明できていない。

#### 4.3-2 LiCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBSフィルムの負荷-電荷特性

図4-2にLiCl水溶液中で順次1MPaごと0~5MPaまで引張荷重を加えた場合の電解伸縮によるPPy/DBSフィルムに挿入される電荷量と伸縮量の大きさの関係を示す。ここでの電荷量 $Q$ は図4-1(a)のCV曲線からスキャンレートを3mV/Sとしてより算出した。同じく伸び量 $L$ は図4-1(b)の各々の引張加重条件下において3サイクル目のデータを用いた。 $L$ についてはクリーピングによる伸び量も含まれている。図4-2(a)に示す様にフィルムの酸化過程において0~1MPaの低い引張荷重下では伸張量とフィルム内に挿入される電荷量は比例関係を示した。

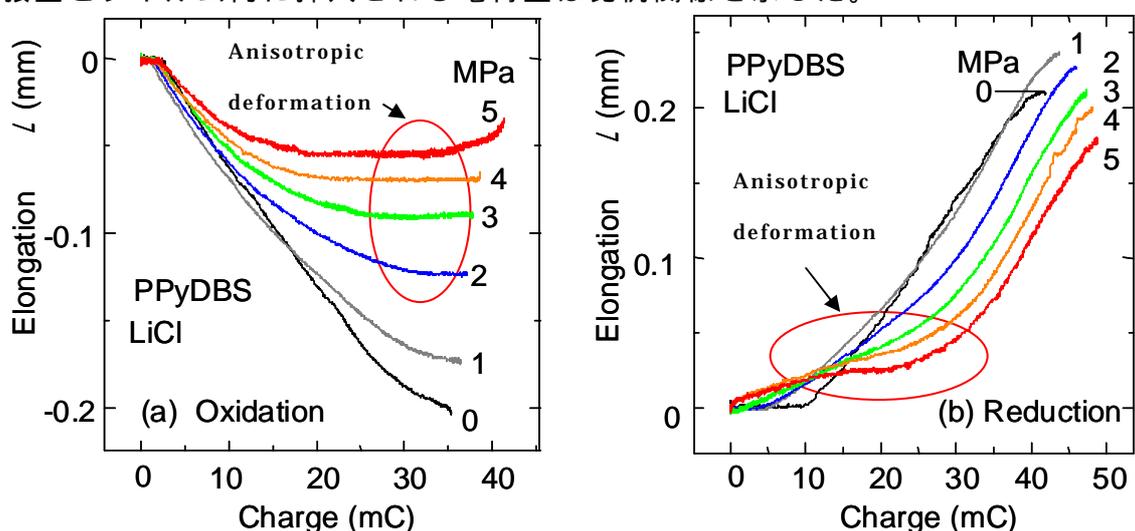


図4-2 LiCl水溶液中の(a)酸化時の収縮量と電荷、(b)還元時の伸延量と電荷依存性

しかしながら2MPaを超える大きな引張荷重条件下ではカチオンがフィルムから出て行っているにもかかわらず、フィルム内に挿入される電荷が増えるにつれ、酸化過程での収縮は明確に飽和状態となった。

また還元過程においては、図4-2(b)に示す様にフィルムの伸びは低い引張荷重条件下では挿入される電荷量に対して概ね比例関係にあるが、大きな引張荷重下では電荷量が低い状態では大きい伸びを示さず、電荷量が大きくなったときに急速に変化することがわかった。この $L$ と挿入される電荷量 $Q$ の非線形的な関係は電解収縮の詳細なメカニズムを考える上で重要な点である。

引張荷重下においてその大小によるPPy/DBSフィルム内の電解収縮現象のモデルを図4-3に示す。

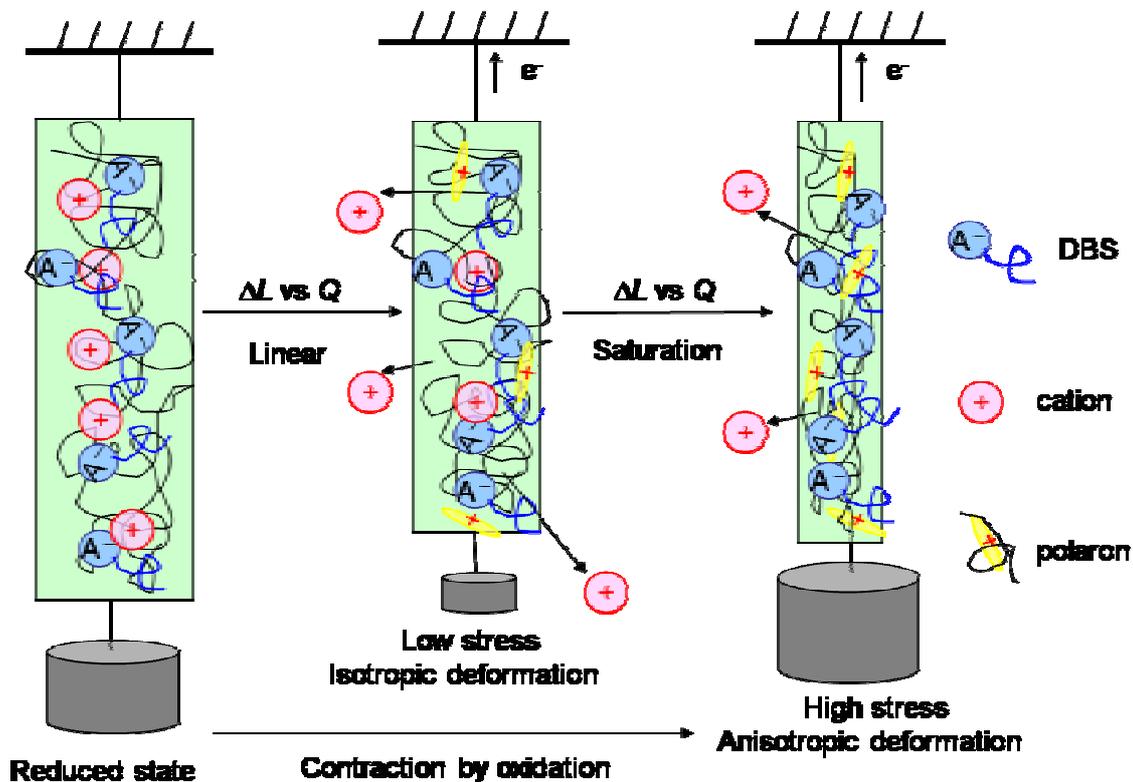


図 4 - 3 高い引張荷重下と低い引張荷重下での P P Y / D B S フィルムの電解伸縮の概念図

酸化（収縮）過程においては、0 ~ 1 MPa の低引張荷重条件下では図 4 - 2 ( a ) に示した曲線のように  $L$  と電荷量  $Q$  との直線関係は、フィルムの等方的な収縮として説明できる。同じく図 4 - 2 ( a ) においては 3 ~ 5 MPa の高い引張荷重下においてもフィルム内に挿入される電荷量が少ない場合は、等方的な収縮過程を示すものの、挿入される電荷量が大きくなるにつれ、引張方向への収縮は飽和状態を示すこととなる。この飽和状態は図 4 - 3 に示したようフィルムが非等方性の収縮をおこなうモデルとして説明できる。すなわちこの状態ではフィルムの長手方向の収縮力は引張荷重と釣り合いながら寸法形状を維持し、更なる電荷の挿入によりカチオンが搾り出されフィルムが厚み方向に収縮を始めたと考えられる。

還元過程での電解収縮は図 4 - 2 ( b ) から酸化過程とはまったく逆のメカニズムにより行われていると説明できる。低い引張荷重下においては等方的に伸長し、高い引張荷重下においては低い電荷量のうちは厚み方向に膨潤し、電荷量が増えるにつれ荷重方向に伸量は増加した。

### 4.3-3 LiCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBSフィルムの電解伸縮のサイクル依存性

図4-5に0~3MPaの引張荷重下で、矩形波電圧を与えた場合のPPy/DBSフィルムの各サイクルでの伸展量  $L$  と電気化学サイクルの依存性を示す。図4-5より3MPaを超える大きな引張荷重下でははっきりとしたクリーピングが観測されている。その後3MPaの荷重を除去したときのフィルムの挙動はNaClを電解液に使った実験結果<sup>[3-2]</sup>と同様の挙動を示し図4-5の破線に示すようクリープが復元することが確認された。一般にクリーピング現象は、引張荷重がフィルムの弾性域より大きい場合にポリマー主鎖の破断やスリップにより発生する永久変形である。PPy/DBSフィルムの中で電気化学的反応により、ポリマー主鎖は動的に揺れ動き外力に沿って再配列され伸延したと考えられる。その後電気化学的還元が終了することで非等方的な変形（引張方向に沿ってポリマーが大きく伸びた状態）が固定、もしくは凍結された。その現象は、フィルム内のアニオンと、電気化学的酸化時に複数のポリマー主鎖上にできたポリカチオンの間にイオン架橋（Ionic cross link）によりブリッジポイントが形成され、それがピン止めとなって主鎖のすべり等による変形が凍結されたと考えられる。これは変形状態を記憶していると言える。その後、荷重を除去し電気化学サイクルを繰り返すことで凍結された伸びの状態は解除、凍結を繰り返し次第に元の状態に戻り、それによりクリーピングの回復が起こる。その要因としてはポリマー主鎖の弾性、即ち熱運動が考えられる。

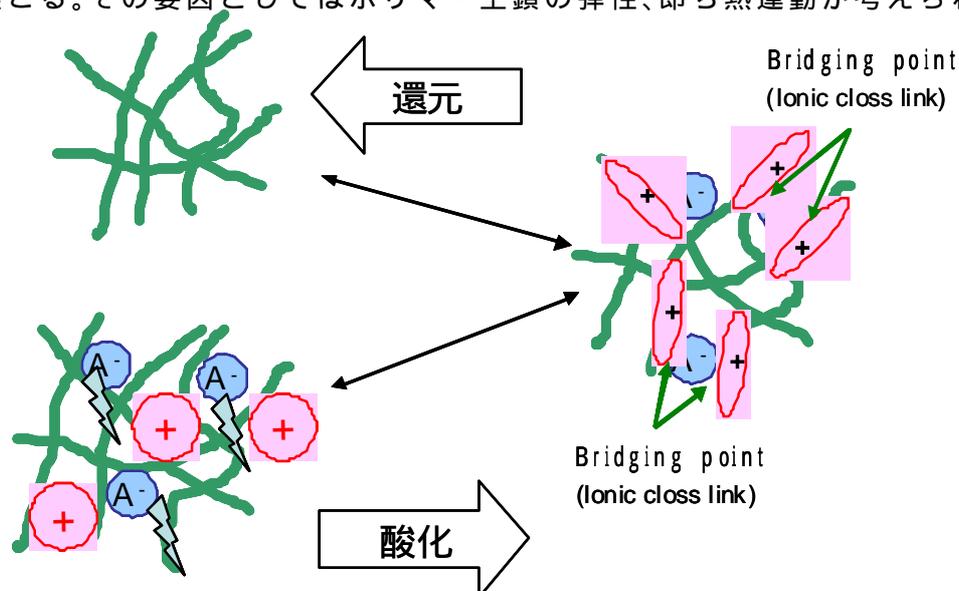


図4-4 フィルム内に取り込まれたアニオンとポリマー主鎖上のポリカチオン間のブリッジポイント

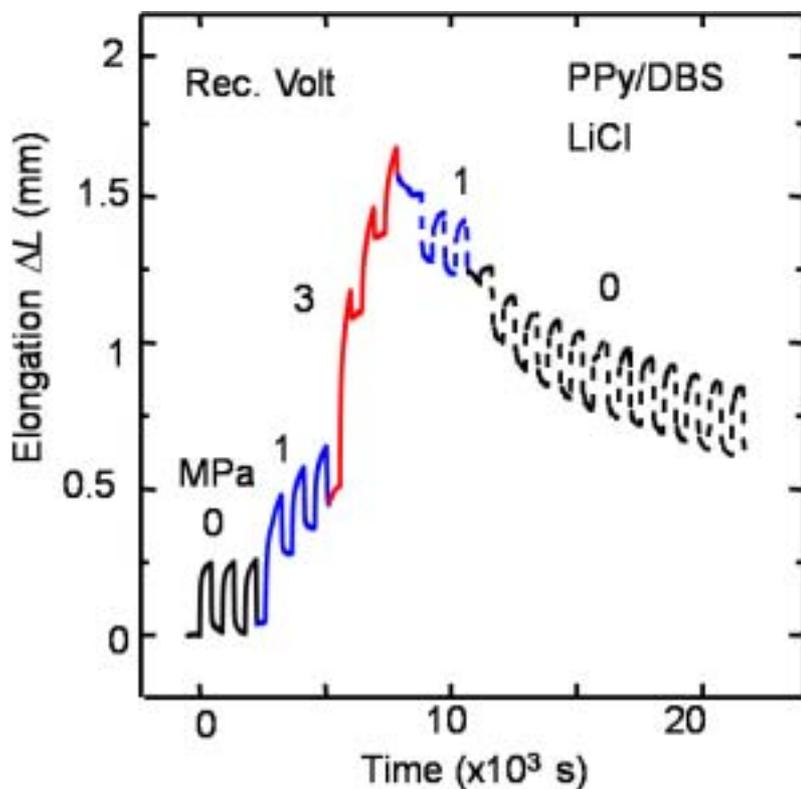


図 4 - 5 引張荷重下での矩形波電圧の繰り返し印加サイクルにおける電解伸縮によるフィルム変形量の経緯  
( - 8 5 0 m V / 4 5 0 s 、 6 0 0 m V / 4 5 0 s )

図 4 - 6 に引張荷重下で  $Li / Cl$  水溶液中の  $PPy / DBS$  フィルムの電流応答をしめす。ここで酸化電流の時間応答は還元時の応答に比べてより長く、波形、電流量につても違いを生じた。それは還元状態のフィルムの電導度が酸化状態にあるフィルムの電導度に比べ低い値であることから説明することができる。つまり電導度が低い分還元状態のフィルムが酸化されるには長い時間を要することが分かる。引張荷重が高い条件化においては酸化電流の時間応答は荷重が増えるにつれ遅れを生じ、かつ図 4 - 6 ( a ) の破線で示すように引張荷重を開放しても元に戻ることはなかった。この現象は部分的ながら初期の状態からフィルムの電導度が減少しているためと考えられる。

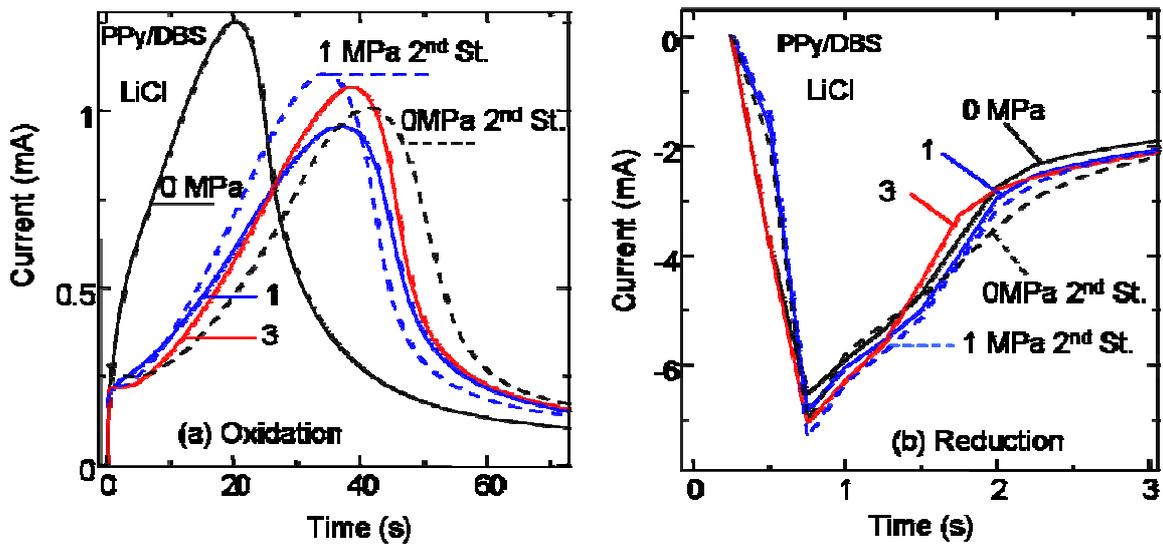


図 4 - 6 LiCl 水溶液中の引張荷重下における PPy / DBS フィルムの電解伸縮による ( a ) 酸化電流、及び ( b ) 還元電流の時間応答 ( 個々で図中の破線は図 4 - 4 中に 3 MPa の荷重を除去した後の第 2 ステージの電流を示す。)

一方還元電流は酸化電流に比べ大きく、かつ素早く起こる。これは先とは逆に酸化状態のフィルムの高い導電率によるものである。それ故還元はフィルム全体に即座に起こりうる。一方で酸化電流にみられた引張荷重による応答時間など電流波形の目立った変化は還元電流では見られず、図 4 - 6 ( b ) に示す様幾つかの荷重条件化でほぼ同様の電流波形となった。

#### 4.3-4 LiCl水溶液中の引張荷重下におけるPPy/DBS フィルムのエネルギー変換効率

図4-7に引張荷重の関数としてPPy/DBSフィルムの電解収縮のエネルギー変換効率と変形量(  $L$  )の関係を示す。 $L$ とストレスの曲線は第3章で示したように、アクチュエーターの機械的アウトプットを示している。

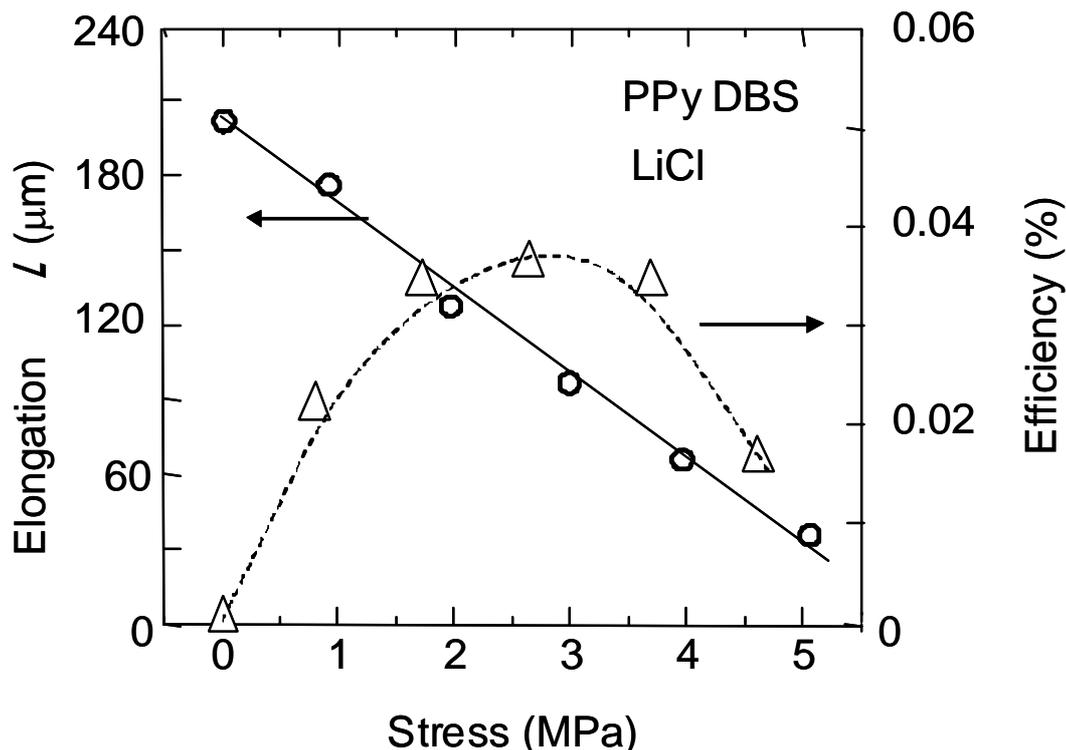


図4-7 LiCl水溶液中でのPPy/DBSフィルムの  
電解伸縮のエネルギー変換効率と応力-ひずみ曲線

本件研究で得られたLiClを電解質水溶液中で駆動したPPy/DBSフィルムではエネルギー変換効率は最大で約0.04%であった、この値はNaClを用いた場合に匹敵するものであった。

荷重減少に伴う収縮量  $L$  の線形的な現象は、フィルム内部でのエネルギーの消費を示している。これは収縮しようとする力とフィルムの弾性反発力との間での力の釣り合いの結果と言える。すなわち電解伸縮におけるエネルギーの50%はフィルムの中で消費されていることになる。

この結果は、耐えられなくなるまではほぼ一定の状態に変位を維持できる自然な筋肉を比較することは大変興味深い。

## 4 . 4 まとめ

本章ではLiCl水溶液中にて各引張荷重条件下でPPy/DBSフィルムのサイクリックボルタムグラム、及び矩形波電圧を与えた場合の電気化学的な挙動について考察した。その中で、特に高い引張荷重条件下において、PPy/DBSフィルムに脱挿入される電荷の数に対して、電解伸縮による変形は酸化過程、及び還元過程の両方において非線形的な関係を示すことが分かった。

そのことからPPy/DBSフィルムは単軸（引張）荷重の増加に伴い荷重の小さい時は等方的な変形を示し、荷重が増加するにつれてクリーピングにより非等方的な変形挙動に変化することが分かった。高い引張荷重下でのフィルムのクリーピングは4.3結果と考察で示したようPPyポリマー主鎖の構造変化とクリーピングによるポリマー主鎖の破断、およびポリマー主鎖間のすべりで生じ、還元終了後、フィルム内のアニオンと、電気化学的酸化時に複数のポリマー主鎖上にできたポリカチオンの間にブリッジポイントが形成され、それがピン止めとなって主鎖のすべり等による変形が凍結された(メモリー効果)と考えられる。

また、高い単軸（引張）荷重により生じたクリーピングによる変形は、その荷重を除去することで復元されることが確認された。それは荷重除去後、凍結されていたフィルム内部状態が電気化学サイクルにより元に戻され、フィルムのメモリー効果によりポリマー主鎖の弾性、すなわち熱運動においてクリーピングの回復が起こったと考えられる。本章で用いたLiCl水溶液中のPPy/DBSフィルムの最大エネルギー変換効率は0.04%であり大変小さいものであった。

## 第 5 章

# カチオン駆動アクチュエーターの繰り返し 荷重下の負荷特性

## 5 . 1 緒言

前章では導電性高分子 P P y / D B S より製作されたソフトアクチュエーターが電解伸縮において高い引張荷重を受けることでクリーピングにより単軸（引張）方向に大きく非等方的に変形し、その変形が電気化学的に凍結（記憶）されることを確認した。その後の荷重を除去し電気化学的サイクルを繰り返すことでフィルムの凍結が解除されメモリー効果によりクリーピングが復元することが分かった。

本章では引張荷重下でのフィルムの劣化のメカニズムを検証するため、前章で確認された高い荷重で生じたフィルムのクリーピングが、荷重の除去により復元される現象に着目し、その後の荷重サイクルの繰り返しによりフィルムの挙動がどう変化するかを調べた。

生体の筋肉はこれらの仕事の繰り返し(トレーニング)によって強化される。また一方で筋肉は長時間の労働によって疲れを感じ、そして老化していく。本章では引張荷重下におけるカチオン駆動型 P P Y アクチュエーターの挙動をトレーニング効果、及び疲労の観点から考察を行う。

## 5.2 実験

本章で研究したカチオン駆動型 PPy / DBS フィルムアクチュエーターは、第 2 章 図 2 - 6 で示した電解重合の基本セルを用いて、第 4 章 表 4 - 1 の重合条件と同一条件にて試料の作製を行った。作製された PPy / DBS フィルムは厚み 10  $\mu\text{m}$ 、電導度は 30 - 50  $\text{s/cm}$ 、ヤング率は酸化状態で 0.14 GPa、還元状態で 0.07 GPa であった。本章の実験では作成された PPy / DBS フィルムを幅 2 mm、長さ 10 mm (実際に電解伸縮するフィルム長) の短冊状のフィルムとして切り出し、第 3 章 図 3 - 2 に示した電解伸縮測定装置を用いてフィルムアクチュエーターの挙動を観察した。

電気入力エネルギーは  $E_{Ein}$  機械出力エネルギーは  $E_{Mout}$  は前章と同様に定義した。本章では電解液として 1 mol NaCl 水溶液を用いた。

## 5.3 結果と考察

### 5.3-1 NaCl水溶液中で繰り返し負荷を受ける場合の PPy/DBSフィルムの電解伸縮特性

複数の荷重条件下において1 M o l NaCl水溶液中での PPy/DBS フィルムのサイクリックボルタムグラムを図5-1に示す。加えた電圧は参照電極に対して - 850 mV 300 s (還元) から + 600 mV 300 s (酸化) の掃印電圧である。図5-2中のカーブは同様の電気化学サイクル間で測定されたフィルムの変形量を示している。フィルムには0から5 MPaまで1 MPaごとに順番に引張負荷を加え、各荷重条件下にて3サイクル行った。フィルムは電解質水溶液に LiCl を用いた場合と同様カチオン駆動フィルム型の電解伸縮挙動を示し<sup>[27,32]</sup>、負電圧の印加(還元)で伸びそして正電圧の印加(酸化)において収縮した。CV曲線波形も同じく酸化サイクル中0 V付近において引張荷重が増加するにつれ勾配は減少し、かつ電流減少の変曲点は高い正電圧側へシフトし、還元サイクルでもまた - 400 mV 周りのピークが高い電圧側へシフトしている。5 MPaの引張負荷を除いた後の0 MPaのCVは図5-1の破線(0 after Training)で示したように5 MPaのそれとほとんど同様のCV曲線をトレースした。

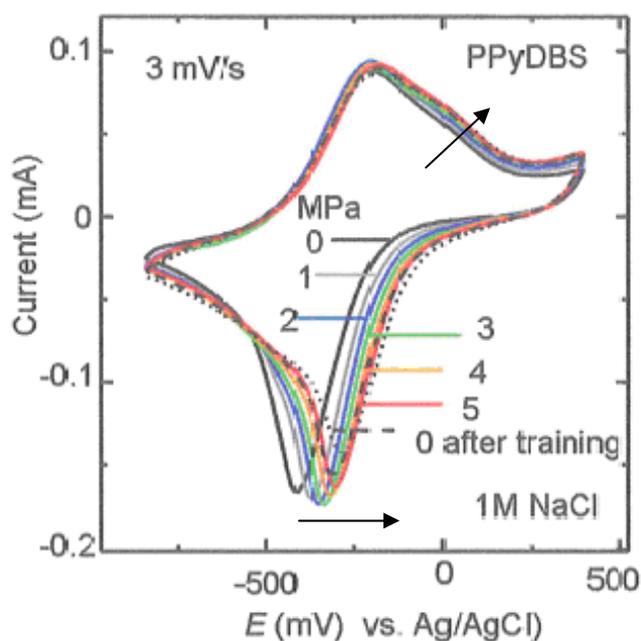


図5-1 0 ~ 5 MPaの各引張荷重下におけるNaCl水溶液中での PPy/DBSフィルムのCV曲線(スキャンレート3 mV/s)

図 5 - 2 の曲線は同様の電気化学的サイクルの中で測定されたフィルムの変形量を示している。変形はフィルムの初期長 10 mm からのサイクル上でのフィルムの増加分である。フィルムは明らかに各々の電気化学的な還元とクリープによって伸展していることが観測され、そして高い引張荷重で増加している。この現象は引張応力によりポリマー鎖が引張方向に沿って直線状に配向されたことに起因する。5 MPa の引張負荷を除いた後は、クリーピングにより引き起こされた非等方的なひずみの緩和の結果によりフィルムは電気化学サイクル中で収縮（復元）した。

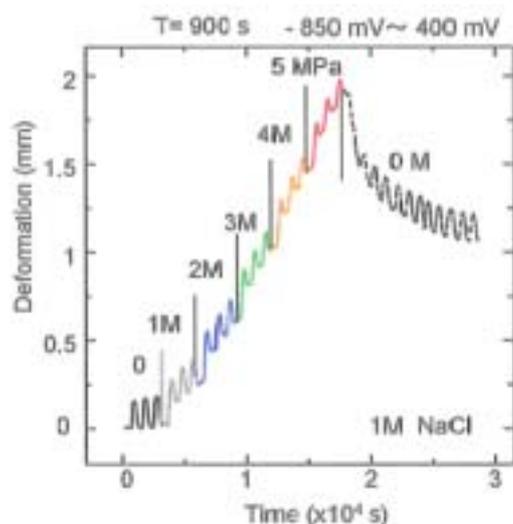


図 5 - 2 図 5 - 1 に示した C V 測定中のフィルムの変形量の推移

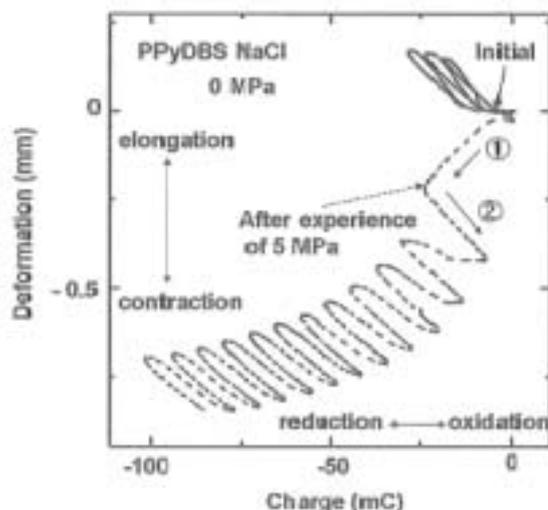


図 5 - 3 無負荷時のフィルム初期状態と荷重履歴後のフィルムの変形挙動（変形量は図 5 - 2 より求めサイクルのスタートを変形量 0 mm 電荷量 0 m C として重ね合わせた）

このように高い引張荷重の除去後無負荷状態において CV 波形はサイクル初期の 0 MPa の波形が復元されないにもかかわらず、フィルムの変位は荷重除去後クリープの復元が確認された。また挿入された電荷量と変形の関係も本質的には LiCl 水溶液の場合と同様高い引張荷重下では非等方的な変形を生じ、メモリー効果も確認された。

図 5 - 3 の曲線はサイクルの初期段階において引張荷重がない状態と 5 MPa までの引張荷重をかけた後に荷重を除去し、再度無負荷状態に戻した場合とのフィルム変形の履歴と電気化学的サイクルで注入された電荷の関係を示している。この曲線では荷重をかける前の無負荷状態の挙動と、その後大きな引張荷重を経験した後にその引張荷重を除去した無負荷時において、フィルムへの注入された電荷とフィルム変形のストロークを重ね合わせて図示した。本実験での電気化学的サイクルを始めた初期の 0 MPa (無負荷状態) の 3 サイクルにおいては各々収縮と伸展の変形ストロークはほとんど一定である。しかしながら高い引張荷重の経験後、0 MPa まで荷重を除去した状態での変形のストロークは図 5 - 3 の破線に示されるように変形挙動はクリーピングの復元や電気化学的なサイクルにより大きく変化した。この破線に示したように荷重除去後の初期の変形においてフィルムは還元課程においてもクリーピングの大きな復元によって伸びの替わりに収縮した。このように示した酸化過程での収縮は初期の無負荷状態でのフィルム変形の収縮のより大きいものであった。この現象は導電性高分子ソフトアクチュエーターのトレーニング効果と称される。

[30,33]

図 5 - 4 に 1 MPa、4 MPa、7 MPa の順で引張荷重を変化させた荷重履歴を 1 ステージとして、そのステージを 3 回繰り返した荷重履歴において、矩形波電圧を与えた場合のフィルムの伸び  $\Delta L$  のサイクル依存性を示す。電圧は参照電極に対して - 850 mV 300 s (還元) から + 600 mV 300 s (酸化) の矩形波電圧を加えた。すべての荷重条件において上記電圧条件にて電解伸縮サイクルを 4 回繰り返した。図 5 - 4 の各々の曲線は各荷重下での 2 サイクル目のデータをを用い、曲線の最初を  $t = 0$ 、伸張率 0 % として還元のスタートとした。

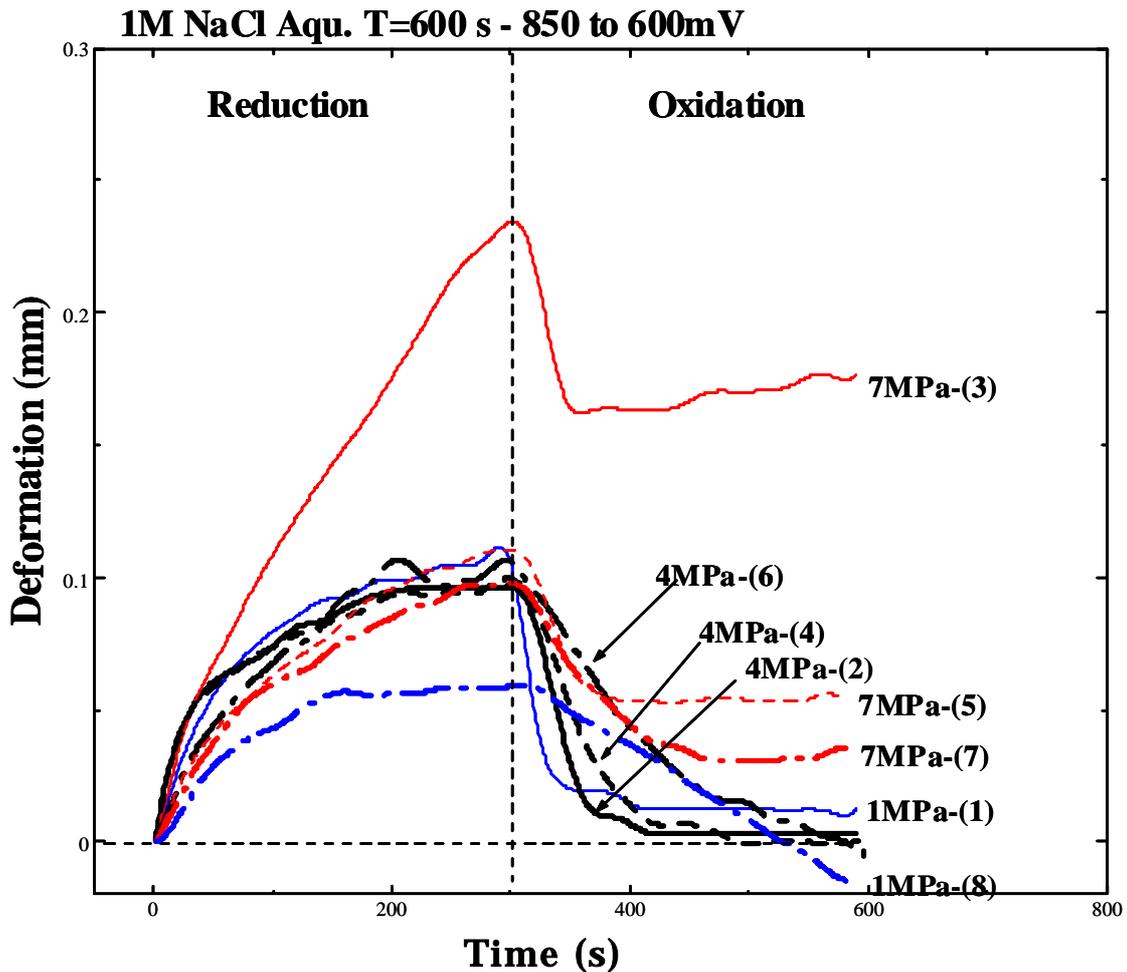


図 5 - 4 各引張荷重下でのフィルムの電解伸縮による変形量  $\Delta L$  と  
 繰り返し負荷によるサイクル依存性  
 ここで実線は荷重履歴 ( 1 4 7 M P a ) の第 1 ステージ  
 破線は第 2 ステージ、一点鎖線は第 3 ステージを示す

図 5 - 4 より 7 M P a の大きな引張荷重下ではクリープが観測されている。  
 その後、7 M P a の荷重を取り除き 4 M P a に軽減したときのフィルムの挙動  
 は図 5 - 4 の破線に示すようクリープの復元により、サイクル中の 4 M P a  
 ( 2 ) と比して 4 M P a ( 4 ) ( 6 ) では収縮量の増加が得られている。図 5  
 - 5 に 4 M P a の荷重下での伸縮量を示す。還元状態 ( b ) では伸延量は荷重  
 履歴により大きな差異は見られないものの、酸化状態 ( a ) の収縮量は荷重履  
 歴が増すにつれ伸縮量の変化が見られ 4 M P a の第 3 サイクル目では初期状態  
 に比べ収縮率が 0 . 3 % と僅かに増加した。

これは先の実験でクリープが生じない無負荷状態において、大きな荷重履歴  
 後に荷重を除去した時、それまでのクリーピングの復元が生じることと同様、

初期段階において3 MPaを超える大きなクリーピングを生ずる高い引張荷重においても、それ以上大きな荷重除去後はフィルムの収縮が復元、もしくはわずかながらでも収縮量が増加することが確認された。この様に無負荷、低荷重下以外でも荷重の変化（軽減）によりアクチュエーターのトレーニング効果が得られることが分かった。このトレーニング効果は荷重履歴の中で7 MPaの引張負荷で生じた大きなクリーピングが復元されていると考えられる。

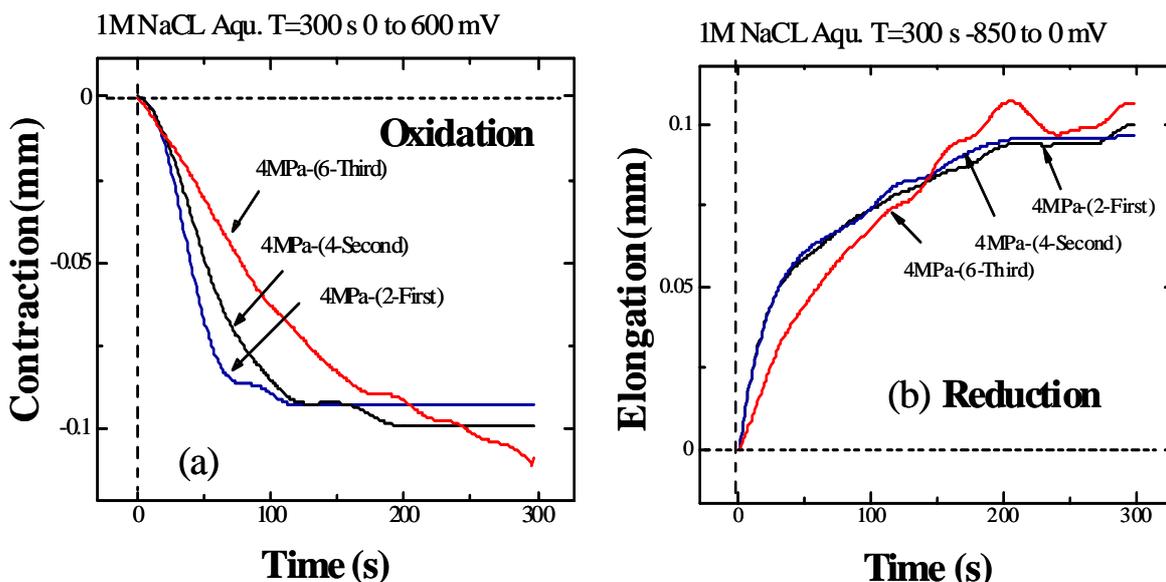


図 5 - 5 図 5 - 4 より 4 MPa での第 1 ~ 3 ステージでの ( a ) 還元過程 ( b ) 酸化過程での電解伸縮によるそれぞれ伸展量、収縮量

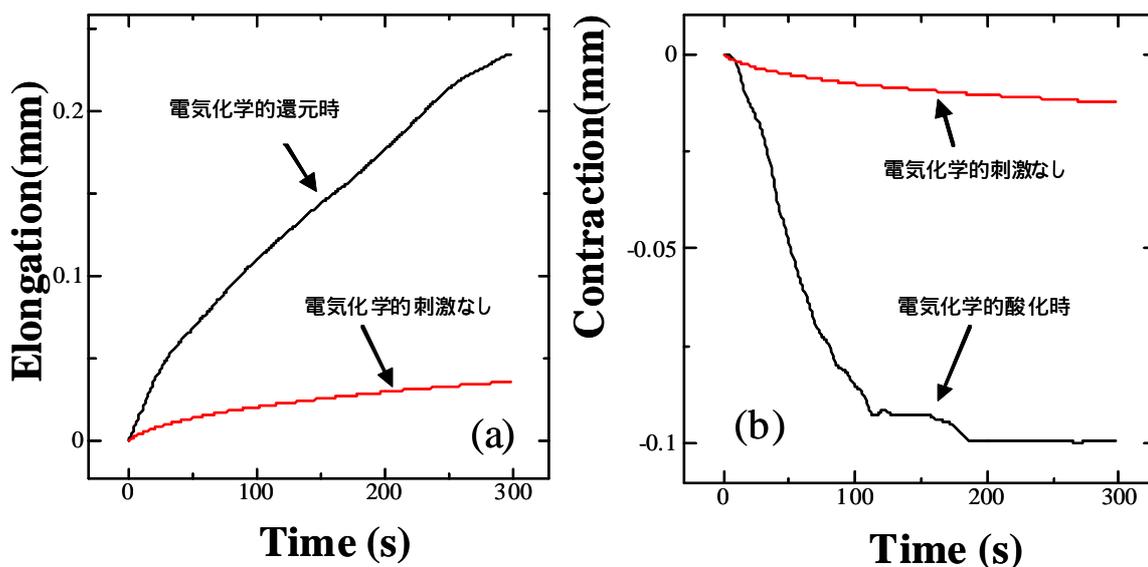


図 5 - 6 ( a ) 7 MPa ( b ) 4 MPa の荷重下における電気化学的刺激の有無によるフィルムの変形量

図5-6でPPy/DBSフィルムの引張荷重下でのクリーピングとその復元(トレーニング効果)について電気化学的な酸化還元を受ける場合と、電気化学的な刺激を与えない静的状態について引張荷重を与えた、および軽減した条件化でのそれぞれの変形量を比較した。

図5-6(a)では4MPaの負荷時から7MPaに荷重を増加させ、その時点をと $t = 0$ として測定した。同じく(b)においては7MPaから4MPaに引張荷重を減少させその時点をと $t = 0$ として測定した。その結果、電気化学的刺激のない静的な条件下において引張荷重の増加によるクリーピングの増加(a)、引張荷重軽減によるクリーピングの復元(b)の両方において、電気化学的酸化還元の刺激を受けた場合の方が、クリーピングの増加、およびその復元も大きく増加することが分かった。

クリーピングは、引張荷重がフィルムの弾性域より大きい場合にポリマー主鎖の破断やポリマー主鎖スリップにより発生する変形であり、またクリーピングの復元が起こる要因としてはポリマー主鎖の弾性、すなわち熱運動が考えられる。図5-6(a)(b)のクリーピングの増加、およびその復元増加はそれらが電機化学的刺激により加速されたと考えられる。すなわち電気化学サイクル中の酸化還元によるカチオンの出入りによる流動的な運動と、主鎖の構造変化によりフィルム内のポリマーの主鎖が動的に揺れ動き再配列や構造変化によるものと考えられる。

電気化学的なサイクルと引張荷重による機械的変形の詳細な関係は分かっていない。しかしながらこの結果からも電気化学的刺激による大きなクリープ及び復元のメカニズムは、フィルムが高い交わりでの結合であるか、もしくは非結晶のような組織を有し、その組織が電気化学的刺激により主鎖の動的、流動的な運動が加速された一要因かと推定される。

### 5.3-2 NaCl水溶液中で繰り返し負荷を受ける場合の PPy/DBSフィルムの負荷-電流特性

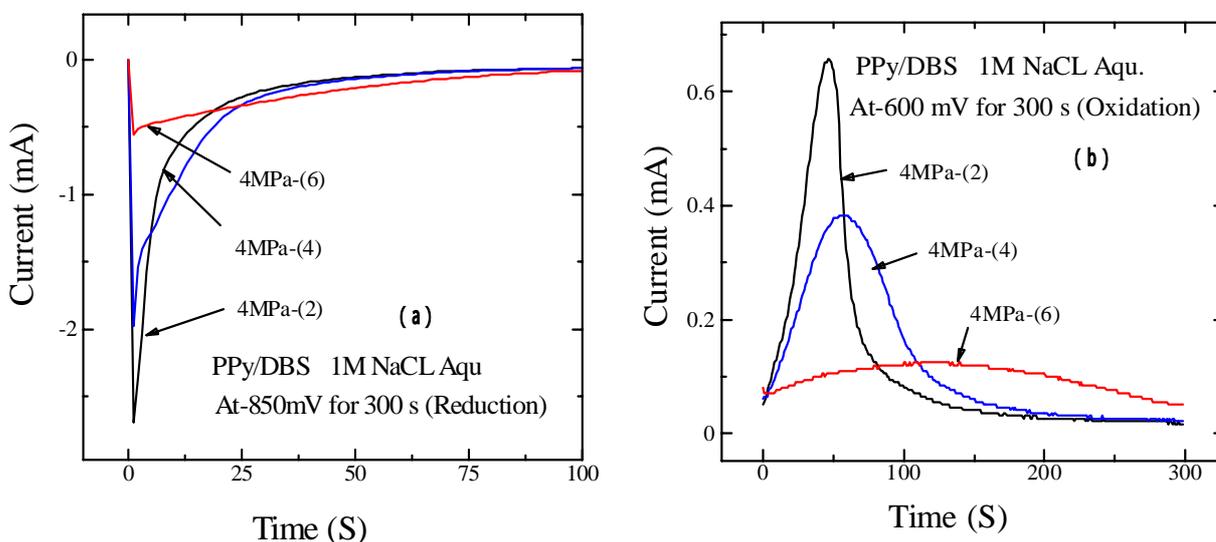


図5-7 (a)還元電流 (b)酸化電流  
との荷重履歴の繰り返しサイクル依存性

図5-7(a)(b)は各荷重履歴の第1,2,3ステージの引張荷重4MPa下の第2サイクル目の各々酸化、還元電流応答を示す。第3章ではPPy/DBSフィルムが引張荷重が増加するにつれ酸化・還元電流が変化することを報告した。ここでは図5-7(a)(b)に示したようにフィルムに加えられた引張荷重の履歴によって同一の負荷条件(4MPa)においても還元と酸化各々の間で電流の応答が著しく異なってくる事が分かった。還元開始後のピークは各荷重履歴ごとでほぼ同時に発生するがピークの高さは履歴により減少している。また一方で酸化はおよそ60秒から120秒遅れてピークを示しながらゆっくりと起きる。この現象はフィルムの電導度が大きな引張荷重下において低下し、その繰り返しによりフィルムは疲労したと言える。それにより図5-6(a)に示すようフィルムのサイクル中の最大伸縮量にいたるまでの時間も長くなり電気刺激に対する応答性も低下した。この現象は人間がものを運ぶ仕事を繰り返すとき筋肉の緊張を開放するときと同じでも、筋肉を収縮させる(エネルギーを必要とする)動作では疲労により動きのスピードが落ちることと類似している。

表 5 - 1 荷重条件下にて 1 M o l N a C l 水溶液中での駆動された P P y / D B S フィルムの電気化学サイクルによる電導度の変化

Tensile stress (number of cycle)	conductivity (S/cm)	
	Before cycle	After cycle
0MPa(26)	28	28
0MPa(8) 1,2,3,4,5,6MPa(3 × 7)	28	2
0MPa(12) 0,1,3,1,0MPa(3 × 5)	34	1
0MPa(12) 0,1,3,1,0MPa(3 × 5)	34	4

引張荷重下における電気化学的サイクルによる P P y / D B S フィルムの電気伝導度の変化を表 5 - 1 に示す。電導度は 4 端子法によって測定した。引張荷重がない状態では初回 28 S / C M ジーメンズであった電導度は 26 サイクルになっても変化する事はなかった。テストの間でもフィルムは形状を保ち機械的に切断することはなかった。<sup>[30]</sup>しかしながら荷重を順次 1 5 M P a まで引張荷重を増加させた電気化学的サイクルによるフィルムのトレーニングを行った場合には、初回には 28 S / C M あった電導度は 1 , 2 , 3 , 5 M P a までの各々の 3 サイクルの引張荷重下で 18 サイクル後に 2 S / C m ジーメンズに減少していることが得られた。また今回の実験では 1 4 7 M P a の荷重履歴を 1 ステージとし 3 ステージの繰り返しを行った実験（合計 32 回の電気化学的酸化還元を受けた）では最終の 1 M P a の低負荷状態でありながらサイクルの途中フィルムは電導度の損失を主たる原因のため電気刺激に応答しなくなり死んでしまった。（切れてしまった。）最初は 38 ジーメンズであった電導度は引張荷重の繰り返しサイクル負荷のもとで 0 . 1 S / C m ジーメンズに減少した。これらの結果から引張荷の増加、および高引張荷重下での電気化学酸化によりフィルムの電導度が著しく低下することが分かった。

引張荷重下での電導度の劣化の明確なメカニズムは現時点では分かっていない。しかしながら高い引張荷重によりフィルム内のポリマー主鎖は部分的に、かつ繰り返し荷重履歴によりその部分がより広範囲にわたって引張方向に沿って配向し主鎖構造も直線化されることで電導度は向上する。それによる大きな酸化電流が主鎖内の電子システムを攻撃し、結果として導電度の減少を招くことでフィルムの劣化が加速されると考えられる。また、図 5 - 1 に示した還元のパークのシフトはこのフィルムの電導度の劣化に関連していると考えられ

る。引張荷重下におけるポリマー主鎖の単軸の伸びは化学ポテンシャルを減少し図5-1に示された酸化還元電位において容易に酸化や過充電の結果となると考えられる。

電流の時間積分により酸化と還元サイクルのための電荷量を求めることができる。伸び、収縮の電荷依存性をそれぞれ図5-8(a)(b)に示す。

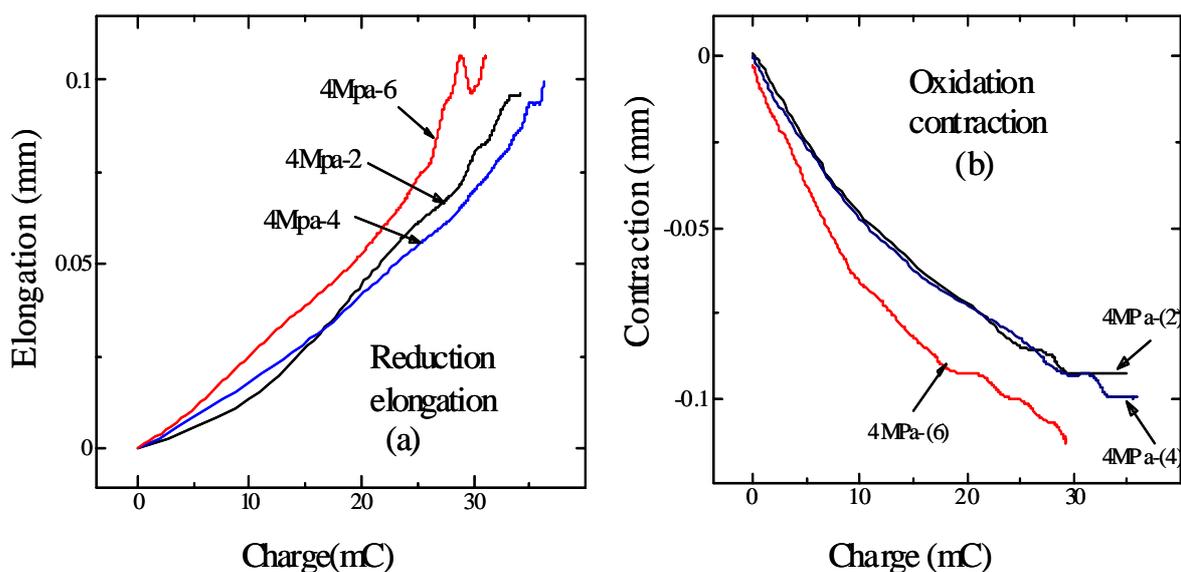


図5-8 4MPa第1～3ステージでの(a)酸化時の収縮量と電荷、及び(b)還元時の伸延量と電荷の荷重履歴の繰り返しサイクル依存性

図5-8(a)(b)に挿入された還元、酸化による電荷量と伸び及び収縮のそれぞれの関係を示す。図5-8の還元状態では4MPa(2)の初期の状態(第1ステージ)ではクリーピングにより(少ない電荷量に対し伸びるのに対し)4回目の荷重履歴(第2ステージ)をもつ4MPa-(6)のカーブではより少ない電荷量で伸びていることが分かる。

また一方では酸化による収縮は一回目の荷重履歴ではクリーピングにより収縮が妨げられているが、3回目ではより少ない電荷量で収縮することが見られる。これは繰り返しの高い引張荷重によるポリマー主鎖の配向により等方的な変形に寄与する主鎖が減少し、引張方向に沿った単一方向への収縮に電荷が使われたと考えられる。

### 5.3-3 NaCl水溶液中で繰り返し負荷を受ける場合の PPy / DBS フィルムのエネルギー変換効率

表5-2 NaCl水溶液中で駆動した PPy / DBS フィルムの荷重サイクルの履歴による仕事特性のまとめ

荷重履歴	電気化学サイクル	収縮量 μm	収縮率 %	Oxi Q mC	入力エネルギー mJ	仕事量 μJ	酸化変換効率 %
1MPa-	1	93	0.019	26.3	16.0	198	0.012%
	2	99	0.020	26.8	16.4	213	0.013%
	3	106	0.021	29.7	18.1	227	0.013%
	4	119	0.024	30.6	18.7	255	0.014%
1MPa-	1	86	0.017	22.0	13.4	184	0.014%
	2	79	0.016	21.2	12.9	170	0.013%
	3	60	0.012	20.0	12.2	128	0.010%
	4	66	0.013	18.7	11.4	142	0.012%
4MPa-	1	99	0.020	35.2	21.5	887	0.041%
	2	93	0.019	35.0	21.3	829	0.039%
	3	74	0.015	35.9	21.9	664	0.030%
	4	93	0.019	35.9	21.9	829	0.038%
4MPa-	1	106	0.021	36.1	22.1	947	0.043%
	2	99	0.020	36.3	22.2	888	0.040%
	3	93	0.019	35.6	21.7	829	0.038%
	4	93	0.019	36.0	22.0	829	0.038%
4MPa-	1	126	0.025	29.6	18.0	1125	0.062%
	2	112	0.022	29.2	17.8	1006	0.056%
	3	93	0.019	29.2	17.8	829	0.047%
	4	86	0.017	28.6	17.4	770	0.044%
7MPa-	1	46	0.009	32.6	19.9	695	0.035%
	2	59	0.012	32.4	19.8	893	0.045%
	3	60	0.012	33.4	20.4	895	0.044%
	4	66	0.013	33.5	20.4	992	0.049%
7MPa-	1	33	0.007	35.7	21.8	496	0.023%
	2	53	0.011	36.1	22.1	793	0.036%
	3	99	0.020	36.2	22.1	1490	0.067%
	4	60	0.012	35.9	21.9	895	0.041%
7MPa-	1	59	0.012	33.5	20.4	893	0.044%
	2	59	0.012	33.3	20.3	893	0.044%
	3	86	0.017	33.2	20.3	1291	0.064%
	4	80	0.016	32.9	20.1	1194	0.059%

NaCl水溶液中で操作された PPy / DBS フィルムの引張荷重履歴（引張負荷の各ステージ、サイクル回数）の関数として電解伸縮量とエネルギー変換効率を表5-2に記した。荷重履歴（4MPa - 7Pa）のステージが進むにつれ、入力電気エネルギーに対する機械出力エネルギーの変換効率は0.037%から0.052%まで向上し効率についてもトレーニング効果により向上することが分かった。

しかしながら得られた機械的出力は最大負荷時はわずかμJであり、それ故電気入力エネルギーはほとんどが無駄に消費され大変小さい変換効率となった。

## 5 . 4 まとめ

本章ではアクチュエーターに加えられる荷重負荷が増減変動する場合、及び荷重履歴の繰り返しサイクルによる影響について、1 M o l N a C l 水溶液中における P P y / D B S フィルムのサイクリックボルタムグラム、及び矩形波電圧を与えた場合の電気化学的な挙動について考察した。その中で高い引張荷重とその開放、軽減によって引き起こされる P P y / D B S フィルムのトレーニング効果によって電解伸縮の収縮量、及びエネルギー変換効率が向上されることが分かった。この現象は4章で考察した様に単軸の荷重によるクリーニング、およびポリマー主鎖構造のメモリー効果によって発現する非等方的な変形とその復元によるものだと考えられる。変換効率は0 . 0 5 2 %であった。

また、高い引張荷重下においては P P y / D B S の劣化が著しく加速されることが確認された。さらに電気化学的サイクルが進むにつれ、伸縮率やエネルギー変換効率はトレーニング効果により一時的に向上するものの、フィルムの電導度の回復は確認されずサイクルが進むにつれフィルムの劣化が進むことが分かった。これら導電性高分子による人工筋肉の挙動と自然の筋肉との比較は、トレーニング効果と劣化（寿命）という点で類似する挙動を示すことは大変興味深く、今後の研究の課題である。

## 第 6 章 総括

本研究ではカチオン駆動型 PPy / DBS アクチュエーターの引張荷重下における負荷特性に関する研究を行った。

引張荷重下では荷重が大きくなるにつれフィルムは電解伸縮、及びクリーピングにより大きく変形した。そのフィルムの変形挙動は荷重の小さい場合は等方的な変形を示し、高い引張荷重下では非等方的な変形を示すことがわかった。

その後の引張荷重の除去、もしくは軽減した場合アクチュエーターのメモリー効果によりクリーピングの復元が確認された。またその復元時の収縮量は僅かながら初期状態よりも増加することが明らかとなりアクチュエーターのトレーニング効果が確認された。これらの現象は PPy / DBS アクチュエーターの電解伸縮過程におけるポリマー組織の動的、かつ流動的な変化と、その複雑な絡み合いによって生じていると考えられる。

また、引張荷重負荷下における電解伸縮によるアクチュエーターの仕事挙動は荷重負荷の大きさ、及び荷重履歴によって、収縮（酸化）、伸延（還元）過程においてアクチュエーターを駆動するための各々の電流波形に差異が生じることが分かった。それはアクチュエーターが荷重を感じ取っていると言える。

また、フィルムの寿命について引張荷重下におけるポリマー構造の変化により電気化学サイクルにおける過酸化、還元による電流によりポリマー主鎖内の電子システムを攻撃し電導度の低下、結果としてアクチュエーターの劣化を加速されることが確認された。人工筋肉の荷重に対する特性、トレーニング効果、疲労と寿命などの挙動が、生体筋肉のそれと共通点が非常に多いことは大変興味深い。

ソフトアクチュエーターは将来、人間親和型ロボットの駆動装置として大いに需要が期待される。現在、伸縮力、発生力、応答速度においては生体筋肉を凌ぐ結果も報告されているが、実用上、高い効率で安定駆動が可能な機械駆動要素としては、未だ不十分である。これらの材料の電解伸縮の詳細なメカニズムはまだ不明な点が多く、本来の特性を十分に活用していないと思われる。本研究では高い引張負荷のもとで電解伸縮挙動のメカニズムの解析からメモリー効果によるクリーピングの復元現象と、それに伴い収縮率が向上されるトレーニング効果が確認された。また荷重負荷によるフィルムの劣化加速のメカニズムを示せたことで、伸縮挙動の安定化、寿命の向上に何らかの示唆を与えるものと期待される。今後更なる電解伸縮現象を理解することは極めて重要である。

一方、導電性高分子ソフトアクチュエーターの実用化に向けて、材料としての研究開発だけでなく、エネルギー効率向上のため電流再利用などの駆動回路設計や、寿命向上のための最適、かつ効率的な駆動制御方法、アクチュエーターユニットとして対極や電解液などをパッケージングしたデバイス化などの周辺技術の開発も同時に取り組まなければならない課題である。導電性高分子ソフトアクチュエーターの実用化に向けた期待は大きい。今後各分野での研究開発が必要である。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多大なるご指導を頂きました、九州工業大学大学院生命体工学研究科 金藤敬一教授に心より感謝いたします。

また、本研究を学位論文としてまとめるにあたり、ご指導、ご助言を頂きました兵庫県立大学大学院 工学研究科電気系工学専攻 小野田光宣教授、並びに九州工業大学大学院生命体工学研究科 早瀬修二教授、安田隆准教授、同大学先端エコフィッティング技術研究開発センター 高嶋授准教授に、心より謝意を表します。

また、研究室の大和健太郎君、国房正克君、藤末久志君はじめ、皆様に感謝いたします。

また、数多くのご助言、ご助力を賜りましたニッタ株式会社 安東常務執行役員、並びにメカトログループの皆様には感謝いたします。

## 参考論文

- [1] T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, and R. H. Baughman: *Materials Today*, **10** (2007) 30.
- [2] S. Hara, T. Zama, W. Takashima, and K. Kaneto: *Polym. J.* **36** (2004) 151.
- [3] T. Zama, N. Tanaka, W. Takashima, and K. Kaneto: *Polymer Journal*, **38** (2006) 669.
- [4] Ha S M, Yuan W Y, Pei Q, Pelrine R and Stanford S (2006) *Adv. Mater.* **18** 887
- [5] Watanabe M. and Hirai T. (1999) *Appl. Phys. Lett.* **74** 2717
- [6] Osada T., Okiizaki H. and Hori H. (1992) *Nature* **355** 242
- [7] Fukushima T. Asaka K, Kosaka A and Aida T (2005) *Angew Chem Int.* **39** 5918
- [8]最新 導電性材料技術大全集 (下巻) p p 4 3 6 技術情報協会
- [9] K. Kaneto, Y. Sonoda, and W. Takashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 5918.
- [10] Baughman R H (1996) *Synth. Met.* **78** 339
- [11] De Rossi D, Della Santa A and Mazzoldi A (1997) *Synth. Met.* **90** 93
- [12] Hutchison A S, Lewis T W, Moulton S E, Spinks G M and Wallace G G (2000) *Synth. Met.* **113** 121
- [13] Hara S, Zama T, Sewa S, Takashima W and Kaneto K (2003) *Chem. Lett.* **32** 576

- [14] Takashima W, Pandey S S and Kaneto K (2003) Thin Solid Films 438 339
- [15] Takashima W, Pandey S S and Kaneto K (2004) Chem. Lett. 33 996
- [16] Hara S, Zama T, Ametani A, Takashima W and Kaneto K (2004) J. Mater. Chem. 14 2724
- [17] Hara S, Zama T, Takashima W and Kaneto K (2004) Synth. Met. 146 199
- [18] Hara S, Zama T, Takashima W and Kaneto K (2004) Polym. J. 36 933
- [19] Hara S, Zama T, Takashima W and Kaneto K (2005) Smart Mater. Struct. 14 1502
- [20] K. Yamato, and K. Kaneto Analytica Chimica Acta, 568 (2006) 133.
- [21] 金藤敬一：導電性高分子ベースの人工筋肉、長田義仁編集代表、ソフトアクチュエーター開発の最前線 第2章 pp 45 - 75 エヌ・ティー・エス(2004)
- [22] 金藤敬一：人工筋肉の実現を目指したソフトアクチュエーター開発の最前線応用物理、第76巻 第12号、1356 - 1361 (2007)
- [23] Bar-Cohen Y. (2001) Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles (Bellingham, WA: SPIE)
- [24] G.M. Spinks, V.-Tan Truong: Sensors and Actuators A, 119 (2005) p.455.
- [25] Madden J. D., Madden P. G., Anquetil P. A. and Hunter I. W.( 2001) Proc. MRS Fall Mtg 2001 vol 698
- [26] T.F. Otero and M. T. Cortes Sensors and Actuators B, 96 (2003) 152.

- [27] K. Kaneto, H. Fujisue, M. Kunifusa, and W. Takashima: *J. Smart Mat. and Struct.* 16 (2007) S250.
- [28] E. Smela, W. Lu, and B.R. Mattes: *Synthetic Metals*, 151 (2005) 25.
- [29] H. Fujisue, T. Sendai, K. Yamato, W. Takashima, and K. Kaneto: *Bioinspiration and Biomimetics*, 2 (2007) S1-S5
- [30] K. Kaneto, H. Suematsu and K. Yamato *Bioinsp.biomim* , 3 (2008) 035005.
- [31] K. Kaneto, H. Suematsu, and K. Yamato: *Advances in Science and Technology*, 61 (2008) 122.
- [32] H. Fujisue, T. Sendai, K. Yamato, W. Takashima, and K. Kaneto: *Bioinspiration and Biomimetics*, submitted (2007)
- [33] Kaneto K., Suematsu H. and Yamato K. 2008 Proc. 3rd Conf. Int. of Materiaux et Technologies (CIMTEC) (8-13 June 2008, Acireale, Sicily, Italy)

## 研究業績

### 学術雑誌等に発表した論文

( 査読有 )

**H. Fujisue, T. Sendai, K. Yamato, W. Takashima, and K. Kaneto**

**“Work Behaviors of Artificial Muscle based on Cation Driven Polypyrrole”**

**Bioinspiration and Biomimetics. Vol.2 pp.S1-S5 (2007)**

**T. Sendai, H. Suenami, and K. Kaneto**

**“Anisotropic Strain and Memory Effect in Electrochemomechanical Strain of Polypyrrole Films under High Tensile Stresses”**

**Japanese Journal of Applied Physics Vol.48 #051506 pp.1-4 (2009)**

### 準備中学術雑誌等

**K. Kaneto, H. Hashimoto and T. Sendai**

**“Training of Conducting Polymer Artificial Muscle by High Tensile Stress”**

**T. Sendai and K. Kaneto**

**“Training and Fatigue in Polypyrrole Artificial Muscles by High Tensile Stress”**

### 国際会議プロシーディング

**K. Kaneto, H. Suematsu, T. Sendai and W. Takashima**

**Load Stress Dependence of Soft Actuators using Cation Driven Polypyrrole**

**Material Research Society Symposium Proceedings Vol..1003E #20 (pp.1-12)**

**(2007)**

**K. Kaneto and T. Sendai,**

**“Anisotropic Strain and Memory Effect in Conducting Polymer Soft Actuators under High Tensile Stresses”**

**ICROS-SICE International Joint Conference 2009 August 18-21, 4B08-2**

**Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan**

**国際会議における発表**

**(口頭発表、査読有)**

**K. Kaneto, H. Fujisue, T. Sendai, K. Yamato, M. Kunifusa, and**

**W. Takashima,**

**“Load Dependence of Soft Actuators based on Polypyrrole/DBS films”**

**7th International Conference on Nano-Molecular Electronics**

**(ICNME2006)**

**December 13-15, 2006, International Conference Center Kobe (Japan),**

**<SV-3>**

**(口頭発表、査読無し)**

**K. Kaneto, H. Fujisue, T. Sendai, K. Yamato and W. Takashima**

**“Work behaviors of Soft Actuators based on Polypyrrole/DBS films “**

**Multifunctional Nanomaterials, Nanostructures and Applications**

**(MNNA) Dec. 22-23, 2006, University of Delhi, New Delhi, India.**

**K. Kaneto, H. Fujisue, T. Sendai, K. Yamato, and W. Takashima**

**“Work Behavior of Conducting Polymer Actuators”**

**9th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced**

**Materials, Cracow Poland 8-12 July 2007**

**K. Kaneto, H. Suenami, T. Sendai, K. Yamato and W. Takashima**  
**“WORK BEHAVIORS OF ARTIFICIAL MUSCLE BASED ON COINDUCTING POLYMERS “**

**The XVI International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 19-23, August of 2007, at the Symposium 9**  
**“New Trends in Polymer Chemistry and Characterization”**

**K. Kaneto, H. Suenami, T. Sendai, K. Yamato and W. Takashima**  
**“Work behaviors and Training Effects of Artificial Muscles based on Cation Driven Polypyrrole.**

**MRS Fall Meeting 26-30 Nov. 2007, Hynes Convention center, Boston, USA**

**K. Kaneto, H. Suenami, T. Sendai, and W. Takashima**

**“Training and fatigue in polypyrrole artificial muscles “**

**The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals,**

**July 6-11, 2008, Porto de Galinhas Pernambuco, Brasil, BMA1**

**K. Kaneto and T. Sendai,**

**“Anisotropic Strain and Memory Effect in Conducting Polymer Soft Actuators under High Tensile Stresses”**

**ICROS-SICE International Joint Conference 2009 August 18-21**

**Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan**

**(ポスター発表、査読なし)**

**H. Fujisue, T. Sendai, K. Yamato, W. Takashima and K. Kaneto**

**“Work Characteristics of Conducting Polymer Actuators using Cation Driven Polypyrrole”**

**MRS Spring Meeting, 9-13 April, 2007, San Francisco, USA**

## 国会学会・シンポジウム等における発表

### (口頭発表、査読なし)

藤末 久志、千代 智一、大和 健太郎、高嶋 授、金藤 敬一

「カチオン駆動型導電性高分子アクチュエーターの負荷特性」

第67回応用物理学会学術講演会 2006年8月29日 - 9月1日

30p - P - 3

金藤 敬一、藤末 久志、千代 智一、高嶋 授

「導電性高分子アクチュエーターのエネルギー変換効率」

第55回 高分子討論会 2006年9月20日 - 22日、3T01 富山大学

千代 智一、末松 浩嵩、金藤 敬一

「張力下でのポリピロールの異方的電解変形とメモリ効果」

第56回 応用物理学関係連合講演会 2009年3月30日 - 4月2日、

1a - ZD - 5 筑波大学

金藤 敬一、橋本 光、富永 和生、千代 智一

「導電性高分子の電解伸縮における張力負荷下でのクリーニングと巨大履歴」

第70回 応用物理学会 学術講演 2009年9月8日 - 11日、

10a - R - 11 富山大学

### (ポスター発表、査読なし)

千代 智一、末松 浩嵩、藤末久志、大和 健太郎、高嶋 授、金藤 敬一

「ポリピロールのソフトアクチュエーターにおける負荷特性」

高分子年次大会 2007年5月29 - 31日 3Pc175 2252

京都国際会館

金藤 敬一、藤末 久志、千代 智一、大和 健太郎、高嶋 授

「導電性高分子ソフトアクチュエーターの動特性」

高分子年次大会 2007年5月29 - 31日 3Pd176 2253

京都国際会館