

博士学位論文

導電性高分子アクチュエータの
電気化学クランプと分子構造の改良
による駆動安定化に関する研究

九州工業大学大学院生命体工学研究科

富永 和生

目次

第1章 序論

1.1 研究背景	1
1.2 研究の目的	2
1.3 本論文の構成	3

第2章 導電性高分子アクチュエータの基礎

2.1 緒言	5
2.2 有機化合物の基礎理論	5
2.2.1 有機化合物の分類	6
2.2.2 導電性高分子	6
2.2.3 導電性と結合と物質の電子状態	7
2.2.4 エネルギー帯構造と HOMO、LUMO	10
2.2.5 導電性高分子の分子構造	11
2.2.6 ドーピング	12
2.2.7 導電率とドーパント濃度の関係	14
2.2.8 キャリア移動度	16
2.2.9 様々な導電性高分子	17
2.2.10 ポリアニリン	19
2.2.11 ポリピロール	22
2.3 電気化学	24
2.3.1 電気二重層	26
2.3.2 電位	26
2.3.3 電荷量	27
2.3.4 ボルタンメトリー	27
2.3.5 ポテンショスタット	28
2.3.6 ガルバノスタット	28
2.3.7 ボルタンメトリー	28
2.3.8 電極面積とボルタもグラムの関係	30
2.3.9 掃引速度とボルタもグラムの関係	31
2.4 導電性高分子の合成(電解重合)	31
2.5 導電性高分子の電気化学的ドーピング・脱ドーピング	33
2.6 アクチュエータ	34

2.6.1	導電性高分子アクチュエータの伸縮機構	35
2.6.2	エネルギー変換効率	36
2.6.3	フォースジェネレーション・ブロッキングフォース	37
2.7	高分子物性論	38
2.7.1	弾性	38
2.7.2	粘性	39
2.7.3	クリープ	40

第3章 導電性高分子アクチュエータの作成方法と動特性解析手法

3.1	緒言	43
3.2	導電性高分子の作成工程と測定について	43
3.2.1	基板洗浄とマスキング	43
3.2.2	導電性高分子アクチュエータの成膜	44
3.2.3	導電率の測定	48
3.2.4	電解伸縮測定	49
3.2.4.1	測定装置	49
3.2.4.2	測定結果	50
3.3	核磁気共鳴法(NMR)	51
3.3.1	共鳴現象	51
3.4	引張試験	53
3.4.1	ヤング率の解析方法	53
3.4.2	測定装置	54

第4章 導電性高分子アクチュエータの電気化学クリープの基礎

4.1	緒言	55
4.2	ポリピロールアクチュエータの概要	55
4.2.1	性質	55
4.2.2	力学クリープと電気化学クリープ	56
4.3	導電性高分子アクチュエータの伸縮及びECクリープ現象の解明	57
4.3.1	伸縮率と電気化学活性層	57
4.3.2	走査速度の変化に伴う電気化学クリープ現象	62
4.3.3	伸縮率と温度依存性	64
4.3.4	伸縮率の温度と負荷依存性	71
4.4	結言	78

第5章 新規架橋構造を導入したポリピロールアクチュエータの開発	
5.1 緒言	79
5.2 新規架橋分子の合成	80
5.2.1 Dipyrrolo dodecane と Dipyrrolo hexane の開発	80
5.3 新規架橋分子を有した導電性高分子アクチュエータの作製	81
5.4 新規架橋分子を導入した導電性高分子アクチュエータの架橋効果	82
5.5 結言	85
第6章 新規架橋構造を導入したポリエチレンジオキシチオフエンアクチュエータの開発	
6.1 緒言	87
6.2 ポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)アクチュエータの作製	88
6.3 新規架橋分子の合成	89
6.3.1 1,6-ビス(3-チエニル)ドデカン及び1,6-ビス(3-チエニル)ヘキサンの開発	89
6.4 新規架橋分子を有した PEDOT アクチュエータの作製	90
6.5 PEDOT アクチュエータの基本特性	91
6.6 新規架橋分子を導入した導電性高分子アクチュエータの効果	94
6.7 結言	99
第7章 総括	101
参考文献	103
研究業績	107
謝辞	113
付録	115

第1章

序論

1.1 研究背景[1]

導電性高分子は、主鎖の π 電子共役系の発達により高い電導性、可逆的酸化還元反応過程による電導度やスペクトルが変化するなどの特異な機能性を有しており、これらの特徴を活かして様々なデバイスが提案、開発されている。特に、常温常圧下で薄膜を形成することができ、次世代技術として着目されているプラスチックエレクトロニクスを実現するキー材料として、その機能性の高性能化が強く望まれている。

ソフトアクチュエータは A.Katchalsky らによる “Artificial Muscle” の論文(Nature 1953 年)から始まり、様々な経緯を経て現在の研究までに至っている。1953 年以来様々な論文が掲載されたが、それから 20 年後の 1975 年に高分子コンプレックスによるソフトアクチュエータに関する論文が長田らによって書かれるまでほとんど研究報告がなかった。更にそれから 10 年後ようやく応用の可能性を視野に入れたソフトアクチュエータがより注目されるようになった。

これらソフトアクチュエータ[2-6]は、現在使用されているモータと比較して、ギアの磨れる音や電気ノイズの問題がなく、軽量、柔軟、低電圧駆動などの特徴を有し、将来、老人の介護やリハビリなど福祉ロボット、さらには小型デバイスへ、義足へ、宇宙機器への応用など幅広く使用用途が期待されている。これらの特徴を有したソフトアクチュエータはモータに代わる革新的な駆動源となり、新しい産業となることが期待され、世界的インパクトは大きい。ソフトアクチュエータの研究はゲル、イオン交換膜、高誘電率エラストマーおよび導電性高分子などの材料で行われているが、実用化には問題が多い。

これらの材料の中で、本研究で使用している導電性高分子によるアクチュエータの研究[7-10]は、金藤らが 1993 年に米国ペンシルバニア大学の A. G. MacDiarmid 教授のもとで始めて以来、カルタヘナ大(スペイン)、ウロンゴン大(オーストラリア)、米国ロスアラモス国立研究所、ジェット推進研究所、ブリティッシュコロンビア大、メリーランド大など大学や国立の研究所などで盛んに行われている。その動作原理は、導電性高分子を電気化学的に酸化・還元することによってイオンが出入りし、全イオンの体積

分が膨張することによって伸縮する(電解伸縮)。これまでの研究から伸縮率は最大 39%、収縮力が 22MPa 以上であることが知られている[11-19]。導電性高分子アクチュエータは骨格筋肉の伸縮率 25-30%、収縮力 0.4MPa に比べてはるかに優れているが、応答速度やサイクル安定性など解決すべき問題がある。

1.2 研究目的

現在の導電性高分子アクチュエータは上述したように骨格筋肉よりはるかに優れた性能を有している。しかし、実用化するために長期安定性を備えたアクチュエータの開発が求められている。さらに、長期安定性の中でも位置制御性は実用化に際し、高制御性という観点でも重要である。

導電性高分子アクチュエータは高分子から構成されていることからコンフォメーションの変化、分子滑りなどにより塑性変形(クリープ)が発生することが知られている。さらに、電気化学刺激を加えることでクリープが著しく増加する現象(電気化学クリープ)も発生する。そのため実用化する際に位置制御性が悪くなる問題がある。よって、導電性高分子のクリープの抑制のためにクリープ発生メカニズム、さらにそれらを解決する新しい分子の開発が必要となる。

以上の理由から、本研究では導電性高分子アクチュエータの基礎原理と電気化学クリープ発生メカニズム、さらに、新規構造を有した導電性高分子を合成することで長期安定性、クリープ抑制を行ったものについて評価を行い、高性能な導電性高分子アクチュエータを開発することを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は7章から構成される。第1章では、序論として本研究の背景及び目的を明らかにし、各章の内容について記述する。第2章では、導電性高分子アクチュエータの基礎について、伸縮機構、や既存の有機材料の概略等について記述する。第3章では、導電性高分子アクチュエータの具体的な作製方法について述べ、基板作製や成膜方法及び、実験に用いた導電率や電解伸縮の測定方法について記述する。第4章では、導電性高分子アクチュエータの問題点である電気化学クリープの現象の把握、環境依存性などについて記述し問題を提起する。第5章では、第4章の電気化学クリープの抑制方法として新規架橋分子を合成し、それらを導入することで電気化学クリープへの影響および伸縮率、電荷量への影響などについて議論する。第6章では、第5章で述べた新規架橋分子の導入のデメリットから、新しい導電性高分子主鎖を使用した導電性高分子アクチュエータの作製、基本特性を記述すると共に、さらに新たな架橋分子を合成し、その影響について議論する。第7章では、本研究から得られた成果についてまとめ、総括とする。

第2章

導電性高分子アクチュエータの基礎

2.1 緒言

本章では、まず、高分子系有機半導体材料である導電性高分子をモデルに、有機分子の電導性発現と電子物性のメカニズムについて記載する。次に、様々な導電性高分子の物性及び使用する材料に関する特徴を記載する。また、導電性高分子アクチュエータは電気化学的反応により動作を行うことから、電気化学についても記載する。そして、本章の最後では導電性高分子アクチュエータの概要、動作原理、評価法について記載する。

2.2 有機化合物の基礎理論

現在確認されている物質の種類は1300万にもおよび、90%近くは構成元素として炭素を含む[20]。有機化学とはこれらの膨大な数の炭素化合物を対象とする化学であり、炭素原子が互いに結合し、炭素原子の鎖を伸ばすことで多くの化合物を作る。一方このような炭素の特徴的な性質は炭素化合物の化学を体系化する上でも好都合であり、少数の化合物の性質や反応について理解すれば基本的に炭素数のより多い複雑な化合物にも当てはめて考えることができる。動物や植物の器官が作り出す物質はいずれも炭素を含み、19世紀半ごろまで、生命力の作用でしか生み出されないものと考えられていた。また、同時に有機化合物も人工的に合成できることがわかり、有機化合物という言葉の持つ本来の意味は失われ、天然物か合成物質かによらず、炭素化合物はすべて有機化合物と呼ばれるようになった。有機化合物は一般に次のような性質をもつ。

- (a) 可燃性で、燃えると二酸化炭素と水を生成する。
- (b) 融点や沸点が低い。
- (c) アルコールや糖類などのように水に溶ける有機化合物もあるが、一般には水に溶けにくい。有機溶媒には溶けるものが多い。
- (d) 密度が $1[\text{gcm}^{-3}]$ に満たないものが多い。

- (e) 有機化合物の反応は一般に遅い。反応速度を速くするために、触媒を使うことも多い、反応生成物も単一のもので得られることはまれで、たいていの場合、主生成物のほかにいくつかの副生成物ができる。

2.2.1 有機化合物の分類

有機化合物は炭素鎖の骨格の形によって、おおよそ Fig.2.1 にも示す次の三つに分類される [21].

- (a) 非環式化合物 : 炭素鎖が環状構造を持たずにつながった化合物。
 (b) 炭素環式化合物 : 炭素原子だけが連なって形成される環状の化合物。脂環式化合物と芳香族化合物に分類できる。
 (c) 複素環式化合物 : 環内に最低一個の炭素以外の原始、ヘテロ原子を含む環状化合物。ヘテロ原子として、酸素、窒素、硫黄が一般的である。

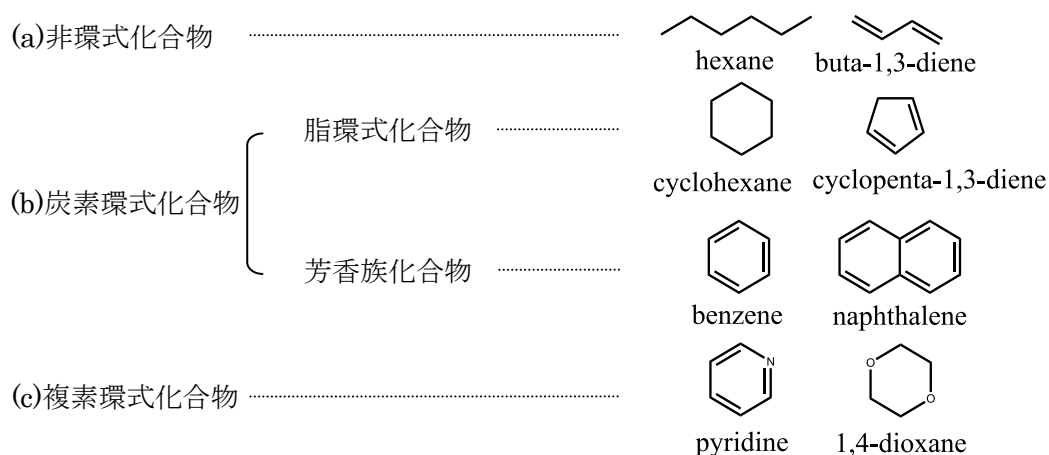


Fig.2.1 有機化合物の分類

2.2.2 導電性高分子

導電性高分子とは電気を通す高分子であるが、従来の絶縁性高分子が安定で、外場、外的因子の影響を受けず、不動の性質を有するのに対し、導電性高分子では逆に、外場、外的因子に敏感に感応、応答する。絶縁性高分子は主鎖が単結合からなり、 σ 電子が結合に関与しているのに対し、導電性高分子では、容易に低いエネルギーで励起され、遍歴性に富む π 電子が結合に関与している。これらは交互に単結合と二重結合が連なった共役系高分子である。これらの導電性高分子は電気的物性、光学的物性についても様々な特性を示すことから、有機半導体材料として広く用いられている[22]

導電性高分子はその特異な性質から電気伝導性があり、電気伝導は物質中をどれだけの電流が流れるか、動ける電荷(Q [c])と速度に関する。一般的に導電率は式 2.1 から求まる。

$$\sigma = ne\mu \quad (2.1)$$

σ : 導電率[S \cdot cm $^{-1}$] n : キャリア密度(/cm 3) e : 電荷素量 1.6×10^{-19} [C] μ : 移動度[cm 2 /Vs]

の関係で与えられる。これは、次のようにして導かれる。電荷 Q が速度 v で動くとき電流 i は、

$$i = Qv \quad (2.2)$$

となり、 Q は電子電荷 e がどれだけあるかであるから、

$$Q = ne \quad (2.3)$$

となり、速度 v は印加された電界 E と電荷の動き易さを表す移動度 μ と

$$v = \mu E \quad (2.4)$$

の関係で結ばれているので、電流 i は次式で与えられる。

$$i = ne\mu E \quad (2.5)$$

一方、導電率 σ は次式で定義されるので、

$$i = \sigma E \quad (2.6)$$

このことから、物質が電気を通すかどうかは n と μ で決まる。しかし、実際にはほとんど電流の流れない絶縁体でも μ が大きく、ゲルマニウム(Ge)、シリコン(Si)などの半導体並みのものもある、すなわち絶縁体か半導体か金属かを区別する最も重要な因子はキャリア密度 n である。

2.2.3 導電性と結合と物質の電子状態[23]

炭素原子は原子核の周りに 6 個の電子があり一番内部の 1s 軌道に 2 個、2s 軌道に 2 個、2p 軌道に 2 個あり、特に外側の 2s、2p 軌道の電子が電子分布の形を決めている。電子分布は炭素同士が接近してくると、電子分布の形が変わり結合することになり、電子の出入りが変わることで電子分布の形が変わり、それに伴う電子軌道は Fig.2.2 に示すようなものがある。

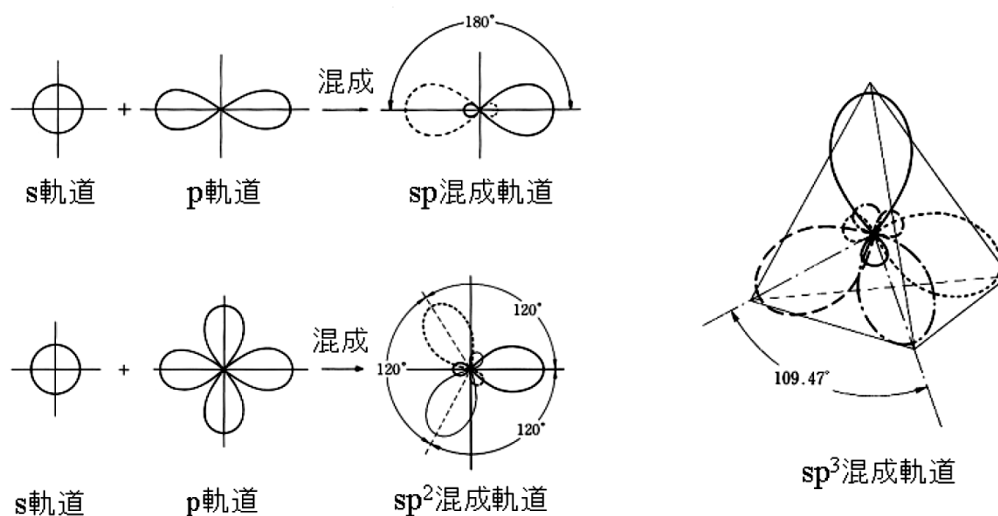


Fig.2.2 原子内電子軌道

分子内の軌道は原子軌道同士が近づいて重なると、二つの原子核を中心にして、新しく分子軌道(molecular orbital)が形成される。原子軌道の場合と同様、分子軌道にも2個の電子しか入ることができない。このとき、電子は二つの核の中間に存在する確率が大きくなり、電子が仲立ちとなって二つの原子核は互いに引き合う形となる。しかし、あまり核同士が近づくと、逆に原子核同士が反発しあうようになるので、釣り合いのとれた平均的な距離に固定される。このようにして形成される化学結合が共有結合である。

Fig.2.2 で示したいろいろな原子軌道の重なりで分子軌道ができる。いずれの場合も、分子軌道の形は結合軸周りに対照的である。このような分子軌道に収容されている電子対を σ 電子といい、この共有結合を σ 結合という。一般に、単結合と呼ばれる結合は σ 結合でできている。

炭素原子(C)は原子番号が6であり、6個の電子を持っている。その基底状態の電子配列は $1s^2 2s^2 2p^2$ 、すなわち1s軌道に2個、2s軌道に2個、2p軌道に2個の電子が入っており、対を作っていない電子が2つの2p軌道に分散している。これから予想される炭素の原子価は2価であるが、実際の炭素は4価の結合を作る。実際の炭素原子の結合は、混成軌道の考え方により次のように説明される。まず、共有結合を作る際に、2s軌道にある電子対の内、1つを空の $2p_z$ 軌道に移す。このような電子の移動を昇位(promotion)という(Fig.2.3)。昇位にはエネルギーが必要であるが、新たにできる2本の共有結合が放出するエネルギーで十分に補うことができる。また、この4本の結合が等価になることは、s軌道と3個のp軌道が混ざり合って新しく4つの等価な軌道ができると考えることで説明できる。このような軌道の再構成を混成(hybridization)と呼び、新しくできた原子軌道を混成軌道(hybrid orbital)という。メタンの混成軌道は、一個のs軌道と2個のp軌道をあわせて作られるので Fig.2.3 に示した sp^3 混成軌道とよばれる。 sp^3 混成軌道にはs軌道の性質が1/4、p軌道の性質が3/4備わっていることになる。

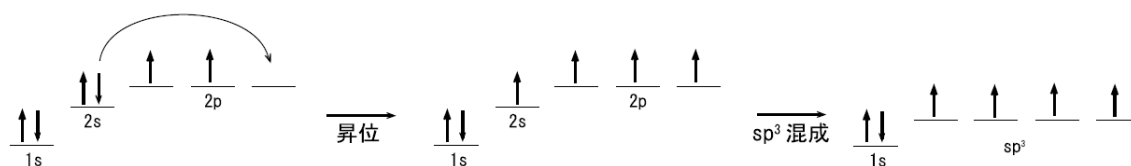


Fig.2.3 炭素の原子軌道の昇位と混成

sp^3 混成軌道は四方向に伸びた電子運動の反発が最も少なくなるように、互いに離れた位置をとる。このため、 sp^3 混成軌道は正四面体の中心から角頂点に伸びている。 σ 結合の電子はその結合は局在化しているため導電性は期待できない。また、炭素原子の結合には、 sp^3 混成軌道では説明できないものがある。エチレン $C_2H=CH_2$ 分子は平面分子で、その炭素原子は sp^2 混成軌道により説明される。すなわち、 $2s$ 軌道の電子が昇位して、2つの p 軌道、 p_x 、 p_y が混ざり合い新しい等価な三つの混成軌道ができる。 sp^2 混成軌道には正三角形の中心から頂点の方向に伸びており、結合は平面上で互いに 120 度の角をなす。混成に使われない $2p_z$ 軌道は sp^2 混成軌道が造る平面から垂直に出ている。エチレン分子では、2個の sp^2 混成軌道原子が軸方向から重なり合って一本の炭素-炭素 σ 結合を形成し、それぞれの炭素原子の残りの sp^2 混成軌道は水素原子と結合している。炭素-炭素 σ 結合の形成に伴い、 sp_z 軌道同士も重なり合って分子軌道が形成され、それぞれが持ち寄った合計2個の電子で満たされる。 p_z 軌道ともっとも効果的に重なるのは、両方の sp^2 混成軌道原子の平面が同一平面上にあるときである。その結果、エチレン分子の炭素原子と水素原子はすべて一つの平面上に乗ることになる。 p_z 軌道が作る分子軌道に入った電子を π 電子といい、 π 電子対のできる共有結合を π 結合という。すなわち、二重結合は、1本の σ 結合と一本の π 結合からできていることになる。

また、炭素原子の混成軌道には、 sp 混成軌道と呼ばれるものもある。 sp 混成軌道は1個の s 軌道と1個の p 軌道からできている等価な二つの軌道で、互いに反対方向に σ 結合を作る。混成しない2つの $2p$ 電子、すなわち2つの π 電子は隣の sp 炭素の2つの π 電子と2つの π 結合を作り、1つの σ 結合と併せて三重結合を形成する。先に述べたように、導電性を持つためには、 π 電子を持った炭素を骨格としている必要がある。しかも、分子の中でできるだけ多くの π 電子が隣り合っていることが望ましい。

導電性高分子は基本的に π 電子共役系が大きく発達した高分子ということが出来るが、どのように π 電子系が繋がっているのか、 C 、 H のみからなるのか、 N 、 S 、 Se 、 O をはじめとするヘテロ原子を含んでいるのかなどにより様々な分子構造のものがあ、その性質は基本的には各々の分子構造により決まるものである。しかしながら、実際に

は、その分子が固体としてどのように配置しているのか、分子間の距離はどの程度離れているのか、分子は結晶を形成しているのか、乱れた構造となっているのか、またその場合、どのような乱れをしているのかなどの結晶構造、高次構造等を大きく反映する。

このような結晶構造、高次構造、高分子鎖間の相互作用が導電性高分子の電子状態を決めているものであるというのはむろんであるが、キャリアの輸送のしやすさ、仕方にも、導電特性そのものにも大きな影響を与える。現在のところ、最も重要な結晶構造についても、知見の得られているのはごく僅かであり、あまり解明されていない。

導電性高分子をその分子構造によって大別すると、その共役系が高分子鎖に沿って一次元的に成長しているものと、二次元的に広がっているものとに分類される。一次元構造をとるものでは、隣り合う高分子鎖間の相互作用が弱い場合は一次元的特徴が現れ、理想的には金属となるわけであるが、実際には、ある有限の禁止帯幅を持つ絶縁体、半導体となるものが殆どである。しかしながら、一次元鎖のものでも適当な分子設計により、禁止帯幅を小さくし、殆ど0にする事も可能であることが示されている。

2.2.4 エネルギー帯構造と HOMO、LUMO

孤立原子中で電子が取り得るエネルギーは、シュレーディンガーの波動方程式から Fig.2.4 に示すようにとびとびの値となる。また、多数の原子を一元的に配列したとき(b) に示すようになり、仮想的な一次元結晶におけるエネルギー準位となる。この一次元結晶においては、各ポテンシャルエネルギーは、隣接原子同士で合成されるため、そのエネルギーは、図(b)のように下がってくる。各原子の電子のエネルギー準位は原子間の相互作用のため同一のエネルギー値をとらず、結晶内の原子数の数に分離する。これらの集まりをエネルギー帯(energy band)という。また、外側の軌道の電子はエネルギーが高く、隣接原子の影響を受けやすく、エネルギーの広がり方が大きくなる。

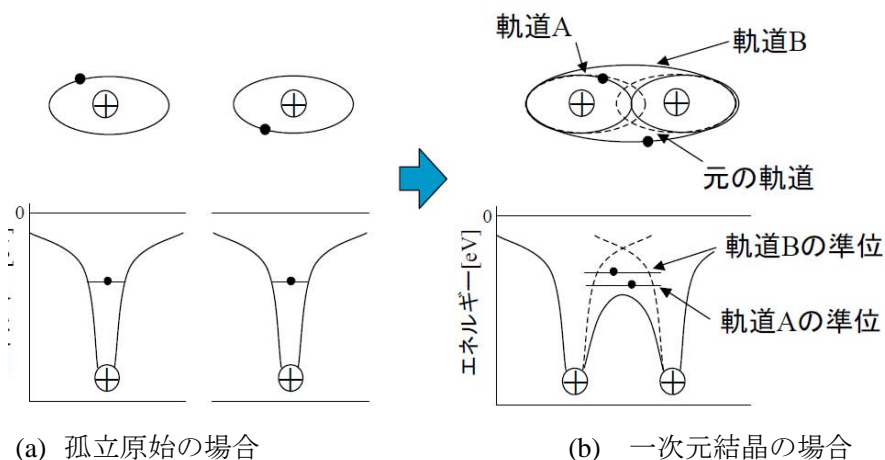
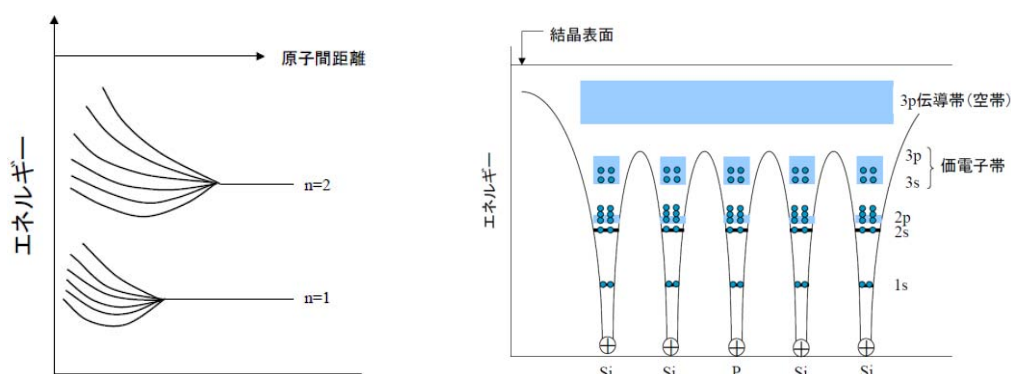


Fig.2.4 原子間を変えたときのエネルギー準位

Fig.2.5(a)に6個原子の接近によるエネルギー準位の分裂を示す。各原子が、孤立原子

の位置から互いに接近するとそれぞれの原子が相互作用を起こし、帯状のエネルギー状態、すなわちエネルギー帯となる。ここで重要な事は最外殻の電子を見ることでエネルギー帯を見るということである。Fig.2.5(b)に示したSiのエネルギー準位とエネルギー帯の図を見ると、Siは最外殻には電子が4つありその4つは3s軌道と3p軌道に存在する。しかし、3s軌道には2個の電子、3p軌道には6つの電子が入ることができる。つまり、4つの電子をひくと4つの電子を入れることができる伝導帯が生まれることになる。このように電子の存在が許される帯状のエネルギーである事から許容帯(allowed band)といい、また、二つの許容帯は電気伝導に寄与する伝導帯(conduction band : HOMO)と価電子によって決められている価電子帯(valence band : LUMO)にわかれる。それぞれ伝導帯、価電子帯のそれぞれのエネルギー状態は孤立原子の位置から互いに接近すると、最外殻の部分が混成軌道を示し、最外殻の電子が8個占有する場合、4つずつ分かれることになる。また、二つの許容帯の間で、電子が存在できないエネルギー領域を禁止帯(forbidden band)という [23].



(a) 孤立原始の場合 (b) 一次元結晶の場合

Fig.2.5 シリコンのエネルギー準位

2.2.5 導電性高分子の分子構造

一次元的な構造、高分子鎖間相互作用が小さい鎖状導電性高分子では禁止帯幅がゼロでなく絶縁体であり、逆に相互作用が強くなると π 電子が平面的に動けるようになり、禁止帯幅はゼロとなり金属となる、さらに三次元的に動ける構造のものも金属となる。

しかし、すべての鎖状導電性高分子は禁止帯幅 E_g がゼロでなく、これに対応する以上のエネルギーの光が吸収される。さらに、導電性高分子の禁止帯は炭素骨格のみならず、コンフォメーション、ヘテロ原子の存在、置換基の導入で大きく変化する。すなわち、結合交換の程度のみならず共役系の平面性などを始め種々の因子が影響を与え、結

果として禁止帯に変化を与えている. このような禁止帯幅をどの程度まで小さくできるのか、様々な試みが行われており、理論上ではポリチオフェン系統のものでは禁止帯をゼロとすることも可能であるとされている.

2.2.6 ドーピング[23][24]

導電性高分子が導電性を持つためには π 共役系高分子であるとともにドーピングが必要である. ドーピングにはドーパントを使用し、電子を引き抜くアクセプターと、注入するドナーの2種類がある. 導電性高分子ではアクセプターあるいはドナーをドーピングすることによって、 π 共役系高分子との間に道を起こさせる. アクセプタードーピングによってできる導電性物質での主なキャリアはホールであり、この場合の物質をp型という. ドナードーピングの場合には主なキャリアは電子で、このような物質をn型という. これらのドーピングの方法として、電解液に浸し電気化学的に行う方法、ガスにさらす方法、ドーパントを含む溶液に浸す方法などがある. ドーピング量による熱起電力の特性は種々の温度で測定するとその値は絶対温度に比例し、この状態は金属状態である事を示し、電気化学的ドーピングによる変化では、膜表面に明瞭なプラズマ反射が現れる. さらに磁氣的性質のドーピングによる変化として、スピン密度がドーピングに伴い急激に上昇し、高濃度になると減少するなどの特性変化を起こす.

π 共役系高分子にドーピングをしたとき電荷ソリトンやポラロンのような特別な荷電担体(キャリアー)が存在する. これらの新しい概念を用いると絶縁体-金属転移をある程度説明することが可能である.

ソリトンの形成とは、エネルギー的に等価でも構造が類似した高分子鎖が互いにつながったとき、原子の位置がひずんだ状態になり、両者の接するところに1つの π 電子が残る. このように π 電子と炭素原子の位置のひずみからなるものをソリトンという. また、ソリトンとは特殊な波のことで、周期性を持った一般的な波と異なり、安定した独立性を持つ粒子のように振る舞う. Fig.2.6にポリアセチレンの場合を示す. ポリアセチレンの場合 Fig.2.6(a)と(b)はエネルギー的に等価であり、どちらもとりえる(縮退しているともいう). それらが互いに一本の鎖上にある場合、近接する部分で二重結合が隣り合うこととなり(c)、 π 電子が余る事になる(d). これらの状態は炭素原子の位置が全体的にひずんでいることとなり(e)のような状態となる. これらは正と負の値を取りえ、正の電荷ソリトンがある場合(f)となり、負の電荷ソリトンを持つとき(g)となる. このような正負のソリトンは中性のソリトン状態(d)からドーピングが進むと正負の荷電ソリトンとなる.

ポラロンとは Fig.2.7(a)に示すようにドーピングされた同一鎖上に正電荷と負電荷がある場合、それらは互いに移動し、近づきあう、これらの対になった状態をポラロン(a)という. この時のポラロンは正のポラロンとなるが、逆に負のポラロンも存在する. さらに、ドーピングが進むとポラロン同士が会う確率が上がり、出会う

と π 電子同士が結合を作るようになり、余った正電荷のポーラロンは一定の距離を保つこれらの正電荷ポーラロンが対になった状態をバイポーラロン(c)といい、バイポーラロンが保たれつつ鎖の中を移動し電荷がひしめき合うようになり、導電率が上昇する。以上のようなドーピングに用いられるドーパントの種類を Table 2.1 に示す。

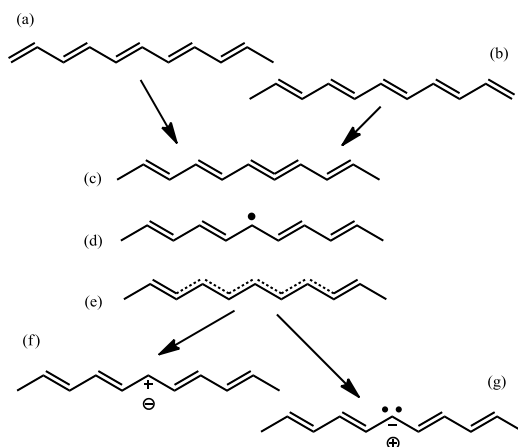
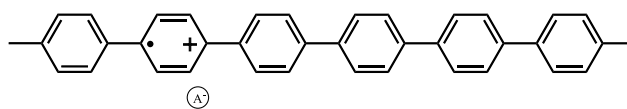
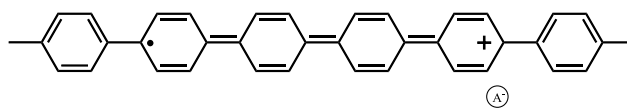


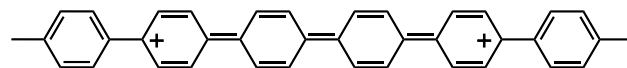
Fig.2.6 トランス型ポリアセチレンのソリトン



(a) ドーピングによる正電荷の誘起



(b) 正電荷が移動してポーラロンとなる



(c) バイポーラロン

Fig.2.7 ポーラロンとバイポーラロン

Table 2.1 ドーパントの種類

アクセプタ	
ハロゲン	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , ICl, ICl ₂ , IBr, IF ₃
ルイス酸	PF ₆ , AsF ₅ , SbF ₅ , BF ₃ , BCl ₃ , BBr ₂ , SO ₃ , GaCl ₃
遷移金属	NbF ₅ , TaF ₅ , MoF ₅ , WF ₅ , RuF ₅ , BiF ₅ , TiCl ₄ , ZrCl ₄ , HfCl ₄ , NbCl ₅
ハロゲン化物	MoCl ₃ , WCl ₃ , FeCl ₃ , TeCl ₆ , SnCl ₄ , FeBr ₃ , TaBr ₅ , TeI ₄
遷移金属の塩	AgClO ₄ , AgBF ₄ , H ₂ IrCl ₆ , FeBr ₃ , TaBr ₅ , TeI ₄
有機化合物	TCNE, TCNQ, DDQ, クロラニル
その他	O ₂ (CH ₃) ₃ ⁻ , XeOF ₄ , XeF, NOSbF ₆ , NOSbCl ₆ , NOBF ₄ , NOPF ₄
ドナー	
アルカリ土類金属	Be, Mg, Ca, Sc, Ba, Ag, Bu, Yb
およびその他の金属	
電気化学的ドーピング	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , R ₄ N ⁺ , R ₄ P ⁺ , (R=CH ₃ , n-C ₄ H ₉ , C ₆ H ₅)

2.2.7 導電率とドーパント濃度の関係

これまでに高い導電率をもつことが実験的に明らかにされている高分子は、いずれもドーピング処理が行われたものである。未ドーブ(中性)状態の高分子の真の導電率の解明にはなお問題を残しているものの、ドーパントを含む高分子の導電率とドーパント濃度の関係については多くの研究が行われている。

まず、白川はポリアセチレンの導電率がドーパント濃度の3乗に比例し、ドーパントの種類に依存しないことを明らかにした[21]。次いで、弘岡らはいろいろな種類の π 共役系高分子の導電率 σ とドーパント濃度 y_{π} の間に

$$\sigma = 10^6 \times y_{\pi}^3 \quad (\sigma : \text{S/cm}) \quad (2.7)$$

という簡単な関係が存在することを示した[25]。ここで、 y_{π} は共役高分子中の π 電子当たりのドーパントの種類によらず、広い範囲で成立する。Fig.2.8は多くの π 共役系高分子の σ に関するデータをまとめたものである。ここで取り上げられている高分子は、ポリアセチレン(PA)、ポリ(パラフェニレン)(PPP)、PPV、MOPPV、PTV、ポリピロール(PPy)、ポリ(2,5-チエニレン)(ポリチオフェン)(PT)、ポリ(3-メチルチオフェン)(PMT)、ポリ(イソチアナフテン)(PITN)、ポリ(フェニレンスルフィド)(PS)、ポリ(フェニレンオキシド)(PPO)の11種である。また、延伸高分子も含まれている。ドーパントの種類は図中の記号を変えて表してある。

σ と y_{π} の間にこのような簡単な関係が成立することは驚くべきことである。 y_{π} は高分子からドーパントへの電荷の移動程度を表しているため、 σ が y_{π} の3乗に比例すると

いう実験事実はキャリア移動度が y_{π} 増加とともにほぼその 2 乗に比例して急増することを示唆している[26].

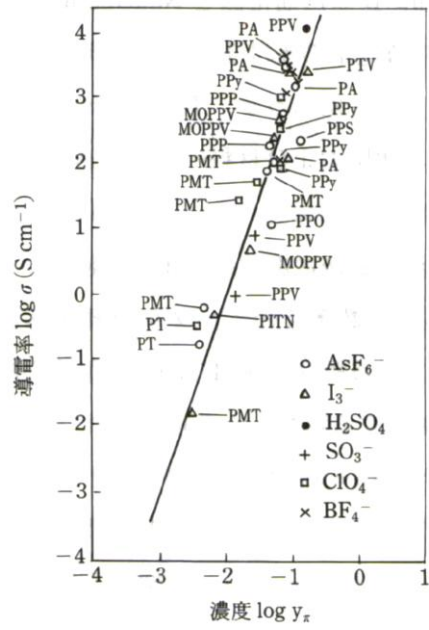


Fig.2.8 共役系高分子の導電率とドーパント濃度の関係

2.2.8 キャリア移動度[27][28]

材料の導電率はキャリア濃度とキャリア移動度の積に比例する。したがって、導電性高分子の伝導機構を解明し、導電性高分子設計を理論的に行うためには、導電率の値のみでなく、移動度を独立した方法で決定することが重要になる。

導電率が絶縁体～半導体領域にある高分子材料については、いわゆるドリフト移動度の測定によって、数多くのデータが発表されている。一例として、PPS-TCNQ系のドリフト移動度 μ とTCNQ濃度 C の関係をFig.2.9に示す。TCNQの濃度範囲を異にする独立した2機関における測定結果は1つの傾向でまとめることができ、データが信頼できることを示唆している。ただし、この範囲のPPS-TCNQ系の導電率は 10^{-6} [S/cm]以下という領域にある。

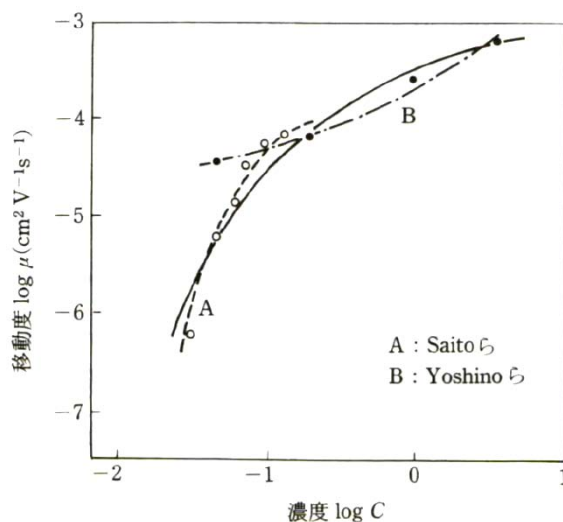


Fig.2.9 PPS-TCNQ系のキャリア移動度とTCNQ濃度の関係

2.2.9 様々な導電性高分子[24]

導電性高分子は数百種類以上あり、すべて π 共役系である。その骨格の特徴によっていくつかの種類に分類することができ、直鎖共役系、芳香族共役系、含ヘテロ原子共役系、混合型共役系、縮合芳香環系などあげられる。

直鎖共役系導電性高分子

Fig.2.10 に直鎖共役系導電性高分子を示す。これらの生成法としてアセチレンガスのチーグラール・ナッタ触媒による重合法、あるいはポリビニルアルコールやポリ塩化ビニルの脱水あるいは脱ハロゲン化水素反応による試みもある。もっとも単純な直鎖共役系導電性高分子は Fig.2.10(d)のポリイン(カルビン)であり、 sp 混成をした炭素原子のみからなる炭素の同素体で、

Fig.2.10(d)(e)のように二種類の異性体が考えられる。無限に長いポリインについての理論的な解析からは、アセチレン骨格の方が安定であるとされている。しかし、実際のポリインは反応性が高く、鎖間で結合を作って単純な形状を保持しにくいと考えられる。

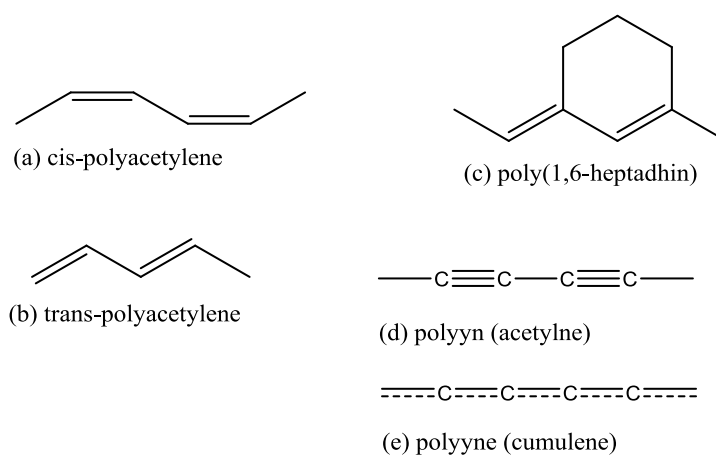


Fig.2.10 直鎖共役系導電性高分子

芳香族共役系導電性高分子

Fig.2.11 に芳香族共役系導電性高分子を示す。 $(4n+2)\pi$ 系の芳香環がつながってできたものであり、Fig.2.11(a)のポリ(p-フェニレン)[29][30]などは代表的な高分子で、ベンゼン環がパラ位で連結してできたものである。その構造は隣り合う水素原子の反発により各フェニル環は 23° 程度ねじれている。

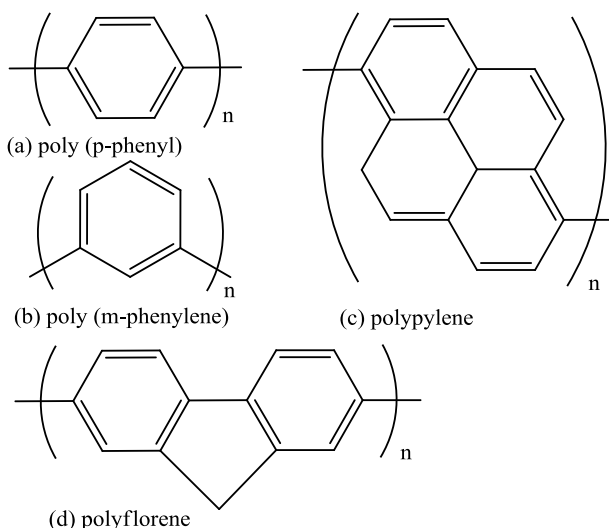


Fig.2.11 芳香族共役系導電性高分子

ヘテロ環共役系導電性高分子

Fig.2.12 にヘテロ環式共役系導電性高分子を示す。ピロール環やチオフェン環も 6π 系芳香環であり、ほとんど電解酸化重合によって良質なフィルムを作ることができる。通常、2、5位が連結して高分子を形成するのでポリチオフェンの正式な名称は、ポリ(2,5-チエニレン)である。電解重合では支持電解質のイオン(ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^-)がドーパントとして入り、はじめから導電性を得ることができる。さらにドーパントを脱ドーピングした上で、別のドーパントを入れることも可能である。例えばポリチオフェン、ポリピロールの電解酸化重合では、モノマーの酸化電位をできるだけ低くすることで副反応を押さえ、より完全な高分子骨格を作ることができる。ピロールなどでは α -ピロールやジヒドロベンゾジピロールを用いることも検討されている。さらに、電解酸化重合法は、電位走査法により研究され改善されている[31]。これらの研究によりナノチューブの作製、 C_{60} をアクセプターとしてドーピングしたポリ(3-ドデシルチオフェン)では、光励起電解道が起こることが確認され、太陽電池への応用などもある[33]。また、電界効果型トランジスタ(Field Effect Transistor : FET)にも応用されている。さらに、ポリアニリン(PANI)やポリピロール(PPy)などは、酸化還元反応による電解伸縮機構を利用して、ソフトアクチュエータに応用されている[34][35]。

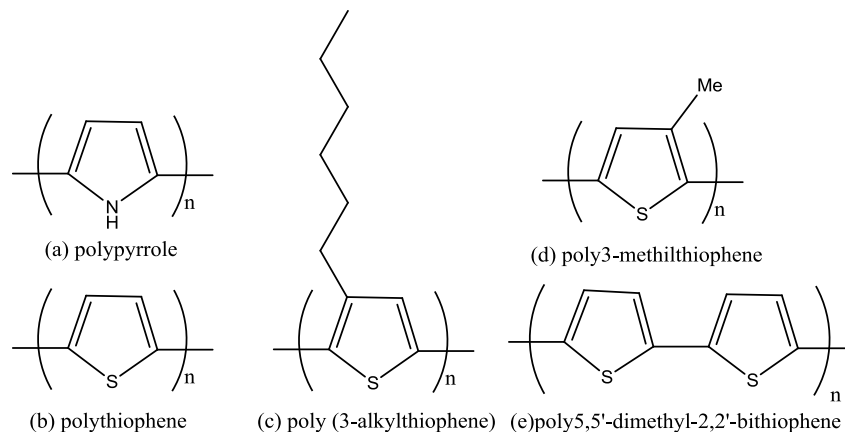


Fig.2.12 ヘテロ環式共役系導電性高分子

含ヘテロ原子共役系導電性高分子

Fig.2.13 に含ヘテロ環共役系導電性高分子を示す。これらの導電性高分子はヘテロ環共役系とは違い、単独にヘテロ原子が含まれている共役を形成している。本研究で使用するポリアニリンもこの系に属する。さらに、導電性高分子研究の先駆けとなった Fig.2.13(a)に示したポリチアジル(SN)_x も同グループである。

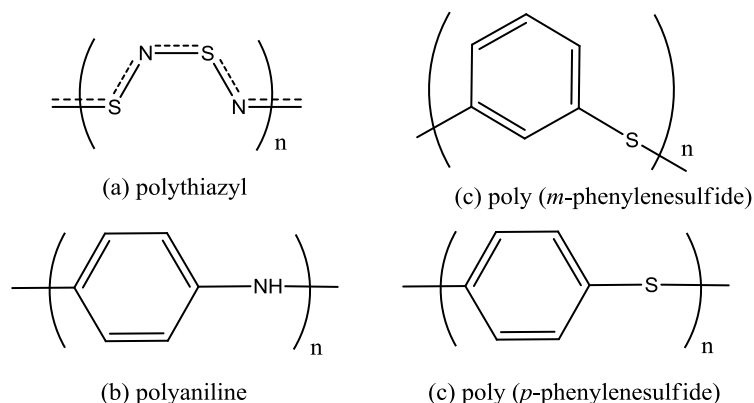


Fig.2.13 含ヘテロ原子共役系導電性高分子

2.2.10 ポリアニリン[23][24]

ポリアニリン(PANi)は前項でも示したように含ヘテロ原子共役系導電性高分子に属している。PANiを得るには電解酸化重合でフィルムとして、化学的酸化重合では粉末として得ることができる。もともと化学酸化による生成物はアニリンブラックとして160年も前から知られていたが、ほとんど電子物性的な知見が研究されていなかったため、マクダイアミッド(MacDiarmid)らによる電気化学的挙動に注目するまで手つかずであった。その後、これらの挙動に注目した研究者らは二次電池への応用を行い導電性高分子の最初の実用化として話題となった。

・構造変化と導電率

導電性高分子の中でもPANiは他の導電性高分子にない、溶媒に溶けるという特徴を示し、酸処理によって導電率が大きく変化する[36]など、共役系 π 電子のみでなく窒素原子による導電率の変化を示す。

エメラルディンベース(Emeraldine Base:EB)は塩基性であり、絶縁性で溶媒に溶解希薄溶液は濃い青色を呈し、キャストによりフィルムに加工することができる。EBはポリアニリンのいろいろな形態の中でも安定である。このEBを塩酸処理すると導電性が高い不溶のエメラルディン塩(Emeraldine Salt:ES)となる。さらに、Fig.2.14に示すベンゼノイド-アミンの還元型とキノイド-イミン構造の酸化型が存在し、それぞれルコエメラルディン塩(Lucoemeraldine Salt:LS)とペルグラニリン塩(Pernigraniline Salt:PS)と呼ばれ、LSは空気中のわずかな酸素によっても酸化され、PSは加水分解により劣化する。これらPANiは酸のドーピングによる導電率の発現機構からpHと親密な関係

がある。pH4~2の間で急激な導電率の変化があり、それ以上それ以下ではほぼ一定の値を示す。pH4では 10^{-10} [S/cm]と絶縁的な導電率を示すが、pH2では数[S/cm]となる。

・電気化学と吸収スペクトル

PANiは導電率の変化と同時にスペクトルの顕著な変化をすることも知られ、エレクトロクロミズムにも応用が可能である。Fig.2.14に電気化学とスペクトルの変化についても示す。もっとも還元されたLS状態では可視領域での吸収は見られない。全体的な構造変化の中で導電率をもっとも上昇するESは高波長側(800[nm]付近)にピークが見られ、また、可視領域でも全体的に吸収されることから緑色をしている。さらに、PSでは550[nm]付近に吸収が見られ、紫色に変化を起こす。これらの変化と電気化学反応を対比すると、プロトネーションが極度に進むピーク位置で構造変化をし、電子準位が変化することで光学遷移がおこっている。

これらの吸収は基本的にベンゼン環の π 電子に起因する π - π^* 遷移が約320[nm](3.9[eV])に現れ[36][37]、キノイドイミン構造の n - π^* 吸収は650[nm](2.1[eV])に現れる。

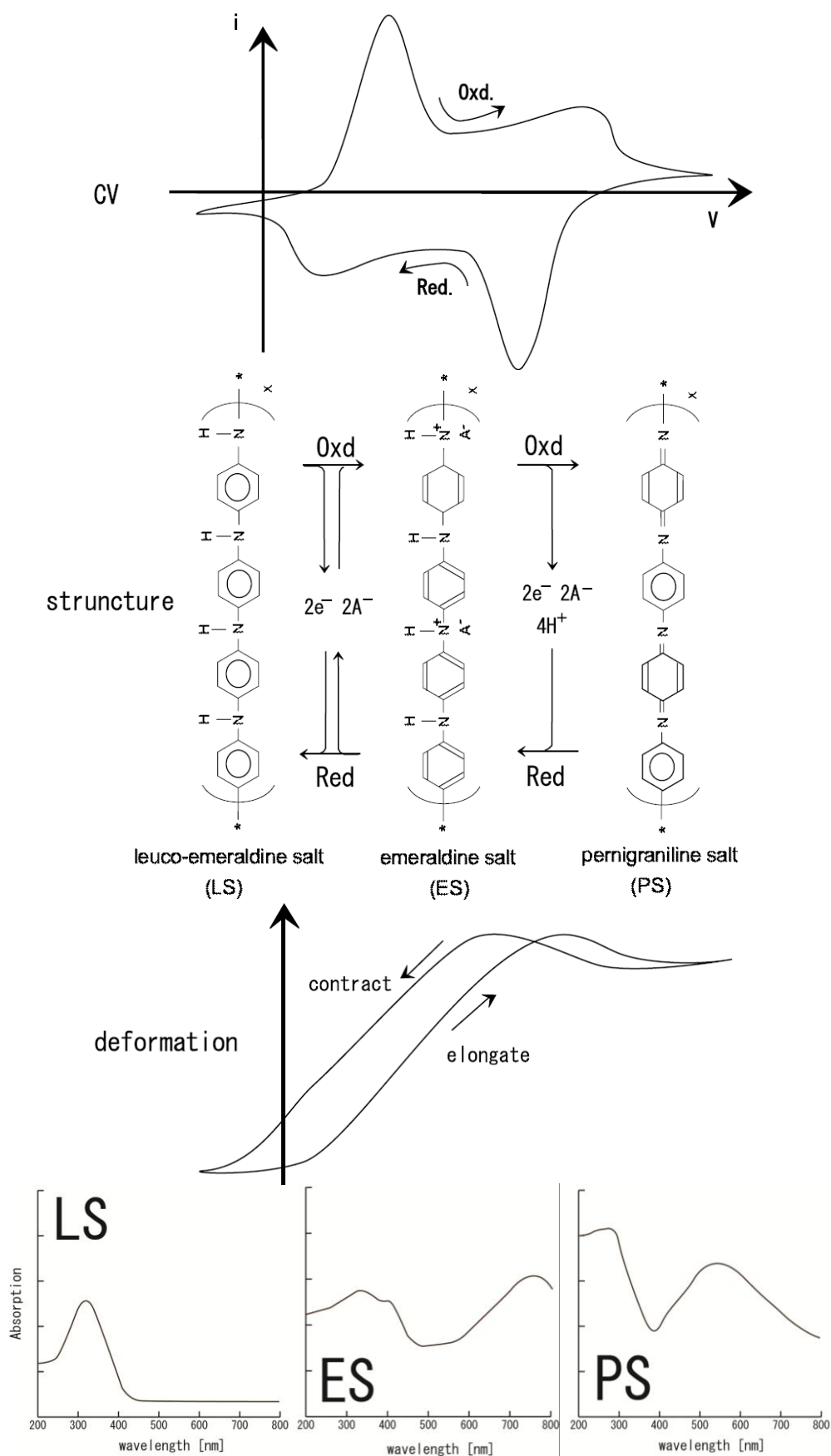


Fig.2.14 ポリアニリンの電気化学的挙動

- ・可溶性[38]

PANi はほかの導電性高分子と違い可溶性がある。Table 2.2 に溶媒とその溶解度を示す。この実験結果はポリアニリンをジクロロメタンに溶解させ、その溶液を各溶液へ溶解させた時の溶解度を測定したものである。

Table 2.2 ポリアニリンの溶媒とその溶解度

溶媒	溶解度	溶媒	溶解度
Benzene	8ml	Cyclohexanol	2ml
Toluene	8ml	Methyl cyclohexane	2ml
Xylene	8ml	Diethyl phthalate	4ml
chlorobenzene	6ml	Ethyleneglycol	x
1、2-dichloro benzene	6ml	Tetrahydrofuran	x
Nitrobenzene	6ml	2-butoxyethanol	x
N、N-Dimethylformamide	4ml	Methanol	x
Dimethyl sulfoxide	6ml	Ethanol	x
N-methyl-2-pyrrolidone	6ml	Isoamylalcohol	x
Butanol	2ml	Paraffin oil	x
Decanol	2ml		

(溶解度：溶媒 10mL に溶ける PANi 量)

2.2.11 ポリピロール[25][26]

- ・ポリピロールの構造と電解重合

Fig.2.15、2.16 に基本的なポリピロールの構造と電解重合での成長過程を示す。電解重合法で合成された最初の導電性高分子がポリピロールである。ポリピロールは、高導電性・熱安定性等の性質が知られており、ポリエチレン等他の一般的な高分子材料よりも引っ張り強度や弾性率は高い。

電解重合の溶媒としてはベンズニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、無水酢酸、安息香酸メチルなどの非プロトン溶媒ばかりでなく、メタノールやエタノール、さらには水等のプロトン性溶媒中でも重合することができる。そのため、無機塩・界面活性剤・水溶性高分子・さらにはたんぱく質等の生理活性物質など、様々な物質が支持電解質として使用できる。これらの電解質の陰イオンは重合の際にポリピロールに取り込まれるため、導電性高分子自体の機能の他に新たな性質を付加できるので興味深い。

また、重合の際に取り込まれたドーパントは、後で電気化学的に脱ドーパして他のドーパントと交換することもでき、複数のドーパントを混在させることが可能である。こ

のように、付加的な性質と力学的に優れた性質を併せ持つポリピロールは、今後のより一層の研究と実用化が期待されている。

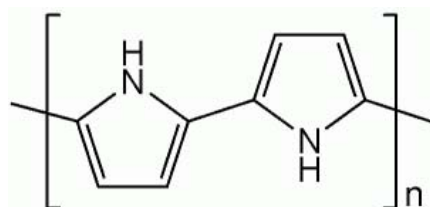


Fig.2.15 ポリピロールの構造

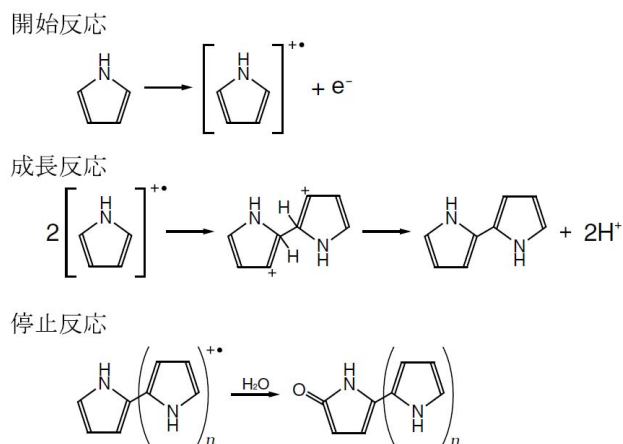


Fig.2.16 ポリピロールの重合成長

・ ポリピロールの導電性

ポリピロールの導電性は温度に依存する熱活性化型で、その対数を温度 $T^{1/4}$ に対してプロットすると直線になる。これは、ポリピロールの伝導様式が非晶質半導体で提案されている三次元の広範囲ホッピングモデルに類似したものであることを示している。

ポリピロールの電気伝導において、荷電担体はポリチオフェンやポリフェニレンなどの非縮退系導電性高分子と同様に、ポーラロンやバイポーラロンであると考えられている。このうち、ポーラロンはドーパントによって分子鎖から電子が引き抜かれて生成したラジカルカチオンであり、バイポーラロンは2つのポーラロンが結合したジカチオンである(Fig.2.17)。このため、ポリピロールの導電率はドーパントの種類や濃度に依存する。また、重合度や共役系の長さ、分岐などの分子構造による影響も大きく、合成条件によっても大きく変化する。

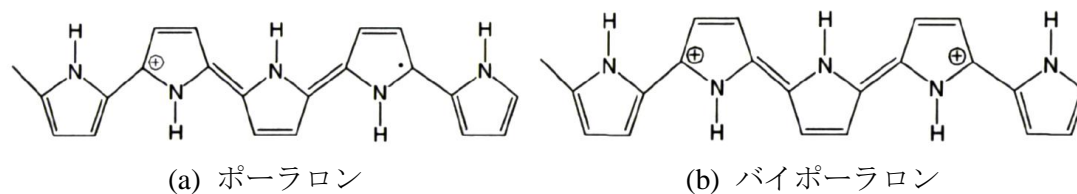


Fig.2.17 ポリピロールにおける荷電担体

ポリピロールの導電率は最初 50~100S/cm 程度であったが、重合法の改良により、1000S/cm まで上昇した。この値は-20℃で重合し、2.2 倍の延伸を加えて得られたものである。このような結果は、分子レベルのポリピロールの導電率がさらに高いことを示唆

している。このため、ポリピロールの将来の課題はマイクロな分子配列技術の開発と考えられ、これにより情報化社会の基盤を形成するマイクロエレクトロニクス分野への応用展開が期待される。

・ ポリピロールの安定性

ポリピロールは、ドーブ状態が安定な導電性高分子であり、脱ドーブ状態で酸素にさらすと酸化により劣化する。このため、安定性はドーパントの種類によって異なり、アルキルベンゼンスルホン酸やアルキルナフタレンスルホン酸のような嵩高いものほど優れている。

空気中における導電率は、室温付近でも長時間経過すると導電性が失われる温度と時間に依存する熱活性化型に分類される。また、温度が高いほど短時間で低下するが、この場合には誘導期間が存在する。実際、導電率は数十秒程度の短時間の加熱であれば、260°Cでも低下せず、むしろ上昇する傾向が見られる。これは、加熱によってドーパントの再配置が起こったためと考えられ、ハンダ耐熱性を要求される電子部品材料にポリピロールが利用できることを示している。一方、真空中では長期にわたって300°C以上の耐熱性を保持する。したがって、封止を確実にすれば、電子デバイスの信頼性を得るための試験項目を満たすことができる。

また、ポリピロールは当初、不溶不融と考えられていたが、重合条件の調整を行う事によって可溶性ポリピロールを合成できることが近年報告されている[39]。

2.3 電気化学[40]

電気化学は“電気分解”、“電池”、“酸化還元”などに代表される現象である。電気分解は“ひとりでは進まない酸化還元反応を電気エネルギーで進ませる”と説明することができる。また、電池も電子の授受およびイオンの拡散などの化学反応によるものである。電気分解も電池も酸化還元反応によるもので、電子の授受における反応をいう。酸化は物質から電子を取り去る反応で、還元とは電子を与える反応である。

ここで、電気分解における電気化学を考える。電気化学は Fig.2.18 に示すように①から③の順に反応が進む。

① 両極に小さな電圧をかけると電解質を介したイオンが界面コンデンサーの充電が起き、0.01 秒台だけ充電電流が流れる。結果、両電極に電子の授受の舞台である電気二重層が生まれる。

② 電圧を上げていくと、電気エネルギーが十分な値に届き、溶媒・溶質・電極自身のうち何かが電極に電子を渡し、他の物質が陰極から電子をもらい、電解が始まる。電解が始まると、陽極付近の溶液は正電荷が増え、逆に陰極では負電荷が増える。しかし、

同じ符号の電荷は反発するため密集できない．そのため、過剰の電荷はイオンにより打ち消そうとされる．

③ 溶液中の陽イオンは陰極に向かい、陰イオンは陽極に向かう．この移動により電流が流れ出す．

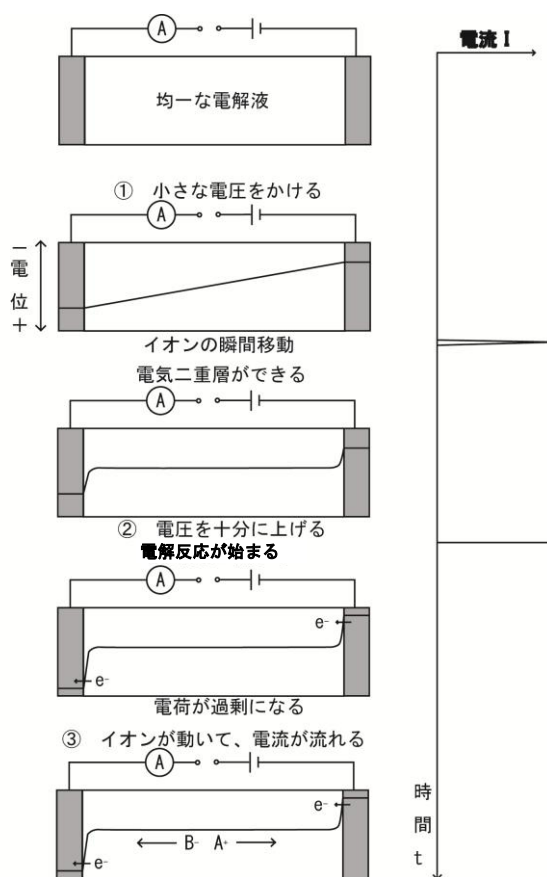


Fig.2.18 電気分解の進み方と電流の関係

2.3.1 電気二重層

ここで、Fig.2.19 に示す電気二重層が電気化学では重要なファクターとなる。電気二重層は薄く 0.1[M] 希硫酸なら 1[nm] 程度といわれている。この薄さは重要であり、溶液側の物質が電極と電子を容易に授受できる距離である。また、1[V] 近い電圧をかければ電界の強さは $10^6 \sim 10^7 [\text{Vcm}^{-1}]$ という強い電界が発生している。Fig.2.14 の B の領域には、電位勾配がなく電界もない。また、電界がなければ電荷を持つイオンは電界を感じない。つまり、電極に少量の電圧をかけたとしてもイオンは反応しない。

電気二重層の厚みはイオン濃度にも依存し濃度が下がると平方根に反比例し厚くなる。つまり、濃度が下がると電圧が分散するため大きな電圧をかけなければならない。

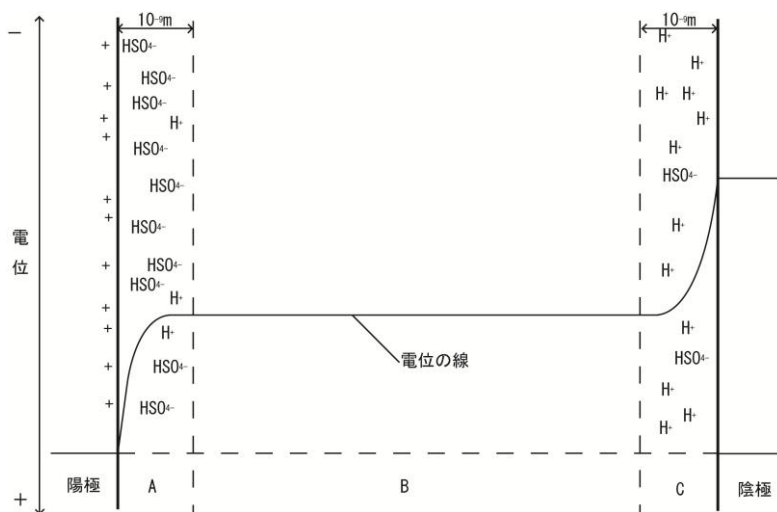


Fig.2.19 希硫酸中の電極表面の電気二重層

2.3.2 電位

電位は水素イオンと水素の電子授受平衡に基づきそれらの反応エネルギーであるギブズの自由エネルギー (ΔG) は 0 であり電気エネルギーと同格の量である。また、平衡反応のため両辺のエネルギーは等しく、活量 a を持つ物質 1[mol] のギブズエネルギーは以下の式に従う。

$$\Delta G = -RT \ln a \quad (2.8)$$

また、原型のギブズエネルギー＝生成系のギブズエネルギーから質量作用の法則がなりたつ。ここで、イオンと電子は帯電している。また、溶液中でも固体中でも、空間のあらゆる点には電位があるため、荷電子は電気エネルギーを余分に持つことになる。粒子 i の価数が z_i なら 1[mol] の電荷は $z_i F [\text{C}]$ となるので、基準点から測って E_i という電位

にいる粒子 1[mol]の電気エネルギーは $z_i F E_i$ となる。従って荷電子粒子を含む平衡を扱うとき、化学ポテンシャルは μ_i ではなく $z_i F E_i$ を足さなければならない。

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F E_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F E_i \quad (2.9)$$

$\tilde{\mu}_i$: 荷電子粒子の電気化学ポテンシャル



このことから、電気化学反応場である界面の電子授受平衡式(2.10)と(2.9)を整理すると

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_P^p \cdot a_Q^q}{a_X^x \cdot a_Y^y} \quad (2.11)$$

酸化体を O、還元体を R とすると

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2.12)$$

となり、これをネルンストの式という。

2.3.3 電荷量

電荷量は電流の積算により求めることができる。

$$Q = \int_{t_2}^{t_1} i(t) dt \quad (2.13)$$

i は電流値であり t_1 から t_2 の間の単位時間あたりの q の移動量である。

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (2.14)$$

2.3.4 ボルタンメトリー

電流 - 電位曲線の測定には、大別すると 2 種類あり、一つが定電位法で、もう一方が定電流法である。前者は電気化学反応の駆動力である電位を制御して、電流変化を測定する方法である。一方、後者の方法は、定電流を回路に流し、そのとき現れる電位変化を測定する。定電位の測定にはポテンシオスタットが、定電流の設定にはガルバノスタットが用いられる。

2.3.5 ポテンシostat

参照電極を基準として作用電極を一定の電位に設定しても、電極反応が進行するにつれて表面での反応種の濃度は減少し、また生成物の濃度は増加するため、電極電位は初めに設定した電位から他の電位に変化してしまうのが普通である。もしもこの設定電位を一定に保ちたいならば、作用電極と参照電極との間の電位をにらみながら、この操作を短時間内に実施するのは不可能に近い。これを可能にしたのがポテンシostatである。ポテンシostatとは、作用電極の参照電極に対する電位を、設定した電位に常に保つように出来る装置のことをいう。

2.3.6 ガルバノスタット

電流 - 電位曲線、すなわち分極特性の測定は、一般にポテンシostatを用いる定電位法が用いられることが多い。しかし、もう一つの測定法の定電流も広く用いられる。この場合には、電極に流れる電流を一定に保つ（または任意の大きさの電流を流す）装置として、ガルバノスタットが知られている。これを用いれば、電位の時間変化を記録して、電気化学反応を調べることができる。

2.3.7 ボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーとはFig.2.20に示すように作用電極Wと参照電極R、対向電極Cから構成されるポテンシostatにより電解液中で幅広い電位範囲を振ることで、電極反応を計測する装置である。作用電極はそれ自身が電極反応する活性電極であるか、狭い電位範囲でしか反応しない不活性電極(白金、金、グラッシカーボン)を使用し、振る舞いをみる。参照電極には様々な種類の電極を用いるが、通常 Ag-AgCl 電極や SCE[40]を用いる。

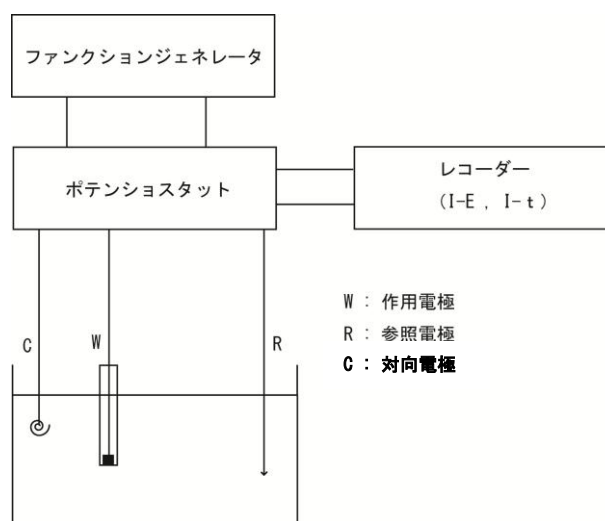


Fig.2.20 ボルタンメトリー装置概略

支持電解質だけを含む溶液中で酸化還元が起こらない範囲で電位を走査すると、電極と電解液の間に電流(ファラデー電流)が流れないため、等価回路として溶液抵抗 R と電気二重層容量 C を含む直列回路となる。

反応物 R を含む溶液で R は可逆的な電子授受反応を行う。



この反応における電極表面での還元体と酸化体の濃度は前述したネルンスト式に従って変化する。電位領域 $E_i \sim E_j \sim E_\lambda$ の往復で、Fig.2.21(c)、(d)の電流が観測できる。このとき、等価回路は Fig.2.21(b) のようになり、ファラデー電流が抵抗 R_f (反応抵抗) を流れる。

作用電極に $E_i = E_j - 0.2[\text{V}]$ から $E_\lambda = E_j - 0.2[\text{V}]$ まで走査すると、Fig.2.21 に示す理想のボルタもグラムが測定できる。電子授受は十分に早いことから、電流 I はおもに物質輸送できまり、次式のようなになる。

$$I = nFAD_p | dc_p/dx |_{x=0} \quad (2.16)$$

このような電子授受が十分早い O/R 系のボルタモグラムでは、酸化ピーク電流 I_{pa} 、酸化ピーク電位 E_{pa} 、電流が I_{pa} の半分になる電位 $E_{p/2}$ 、半波電位 $E_{1/2}$ 、還元ピーク I_{pc} 、還元ピーク E_{pc} などを定義できる。これらの値は、反応電子 n 、拡散係数 $D[\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$ 、走査速度 $v[\text{Vs}^{-1}]$ 、濃度 $c[\text{mol cm}^{-3}]$ との間に以下の関係がある。

$$I_{pa} = 2.69 \times 10^5 n A c_{Rb} (n v D_R)^{1/2} \quad (2.17)$$

I_{pa} : 酸化ピーク電流、 n : 反応電子数、 A : 電極面積 [cm^2]
 c_{Rb} : 濃度 [mol L^{-1}]、 v : 走査速度 [Vs^{-1}]、 D_R : 拡散係数 [cm^2s^{-1}]

半波電位 $E_{1/2}$ はネルンストの式の E_j との関係にあり、拡散係数 $D_R \doteq D_o$ ならば $E_{1/2} = E_j$ が成り立つ。つまり、ボルタモグラムは E_j の値を示す。

例えば、酸化還元反応が可逆であれば、還元電位 (E_{pc}) と酸化電流 (I_{pa}) は近似的に等しくなり、ピーク電位の差は 57 [mV] となり、これに近いほど可逆性があるといえる。非可逆系の場合には、ピーク電位の差 (半波電位 $E_{1/2}$) はこの値より大きくなることから、電極反応の可逆性の判定が可能となる。

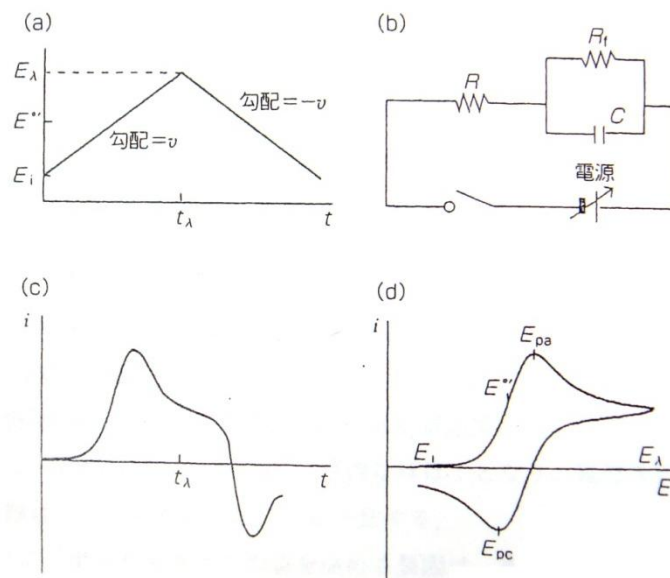


Fig.2.21 ボルタモグラムと等価回路

2.3.8 電極面積とボルタモグラムの関係

電極面積とボルタモグラムの形は関係が深い。Fig.2.22 に示すように大きな電極では、拡散層は電極半径より小さいため、反応物は電極面にほぼ垂直に拡散する。しかし、微小電極では走査速度が遅いとき、拡散層は電極半径より大きくなる。拡散層の形は半球に近づき、反応物は半球表面から微小電極に向けて収束するように拡散する。半球の表面積が時間とともに増えるため、反応物の供給量が増加していく。電極上の反応速度には限界があるため、供給量と反応量が釣り合い、拡散層も電流値も一定になる。

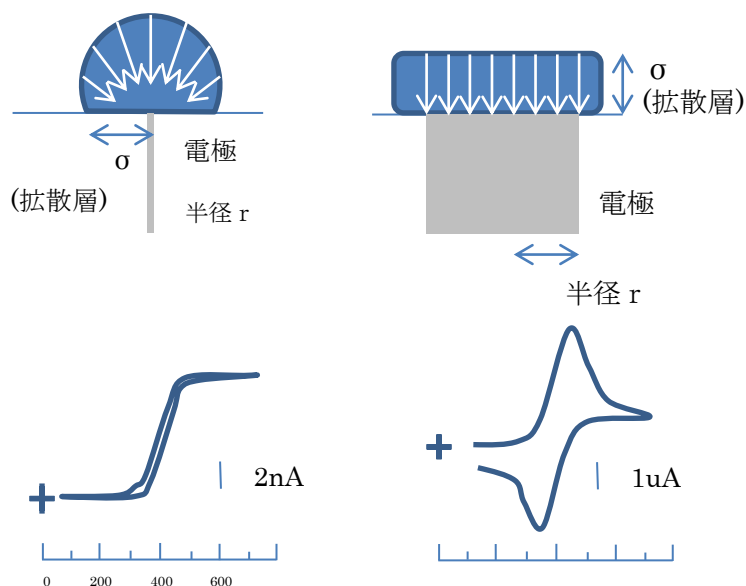


Fig.2.22 電極のサイズによるボルタモグラムの変形

2.3.9 掃引速度とボルタモグラムの関係

掃引速度を変化させた場合に得られるサイクリックボルタモグラムの例を Fig.2.23 に示す. 活物質中でのドーパントの分布が平衡状態を保っている間は、ある電位での電流値はほぼ掃引速度に比例し、酸化、還元ピーク電流(E_{pa} 、 E_{pc})も一定であるが、拡散律速の領域に入ると電流値は比例しなくなり、また、 E_{pa} 、 E_{pc} を与える電位も図に示すようシフトする. 平衡状態が保たれている掃引速度でキャパシティブ電流や不純物によるバックグラウンド電流がファラデー電流に対して無視できる場合、サイクリックボルタモグラムの横軸を時間に変化して電流値を積分すると Q-E 曲線を得ることができる.

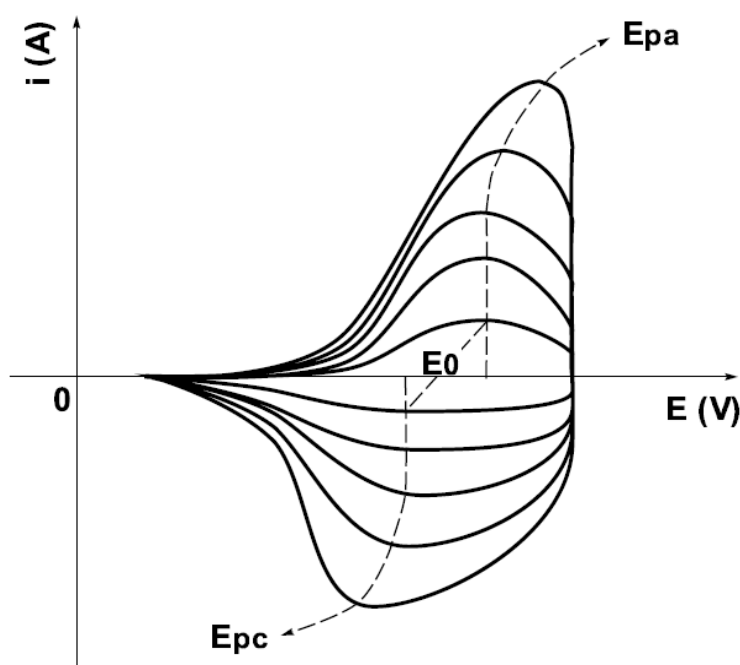


Fig.2.23 掃引速度とボルタモグラムの関係

2.4 導電性高分子の合成 (電解重合)

導電性高分子を合成する方法としては、モノマーを酸化剤や触媒を用いて重合する化学的重合法、非共役系ポリマーからなる中間体を熱処理して導電性高分子とする方法、芳香族化合物をモノマーとして電気化学的に酸化又は還元して重合する電解重合法などがある. 良質で均一な導電性高分子を得ることは容易ではなく、その質は様々な要因によって左右されるため、現在でも最適な重合法というものは確立されていない. しかし、この中でも電解重合法は導電性高分子を直接膜状に合成でき、また重合のために通

電した電荷量はほぼ 100% 重合に使われるため、生成される高分子膜の形状や膜厚の制御が容易なので、研究や実用的にも優れた重合法であると言える。

電解重合法は、基本的には重合しようとするモノマーを適当な支持電解質(ドーパント)を含む電解液に溶解し、これに電極対および必要に応じて参照電極を浸漬して電圧を印加して行われる。Fig.2.24 に簡単な反応装置を示す。反応によってモノマーは陽極表面上で酸化、または陰極表面上で還元されて重合し、膜状になって析出する。電解酸化重合で得られた膜は、支持電解質の陰イオンがドーパントとして取り込まれており、電解還元重合の場合には支持電解質の陽イオンが取り込まれている。これらのドーパントがキャリアを生成し、高い導電性を生んでいる。これらのドーパントは、重合後に電圧を制御して加えることによってドーピング・脱ドーピングすることができ、ドーパント濃度を制御することも可能である。

電解重合法における重要な条件は電解重合液の構成、つまり溶媒の種類、支持電解質とモノマーの種類と濃度であり、この構成によって、得られる導電性高分子膜の性質は大きく変わる。また、重合の際の電流密度、作用電極と対向電極の距離、温度などの環境要因も生成される膜質に影響を与える。さらには、電解重合液の構成によって最適な条件も変わるため、均一な膜質の導電性高分子を得るには多くの実験と試行錯誤が必要である。

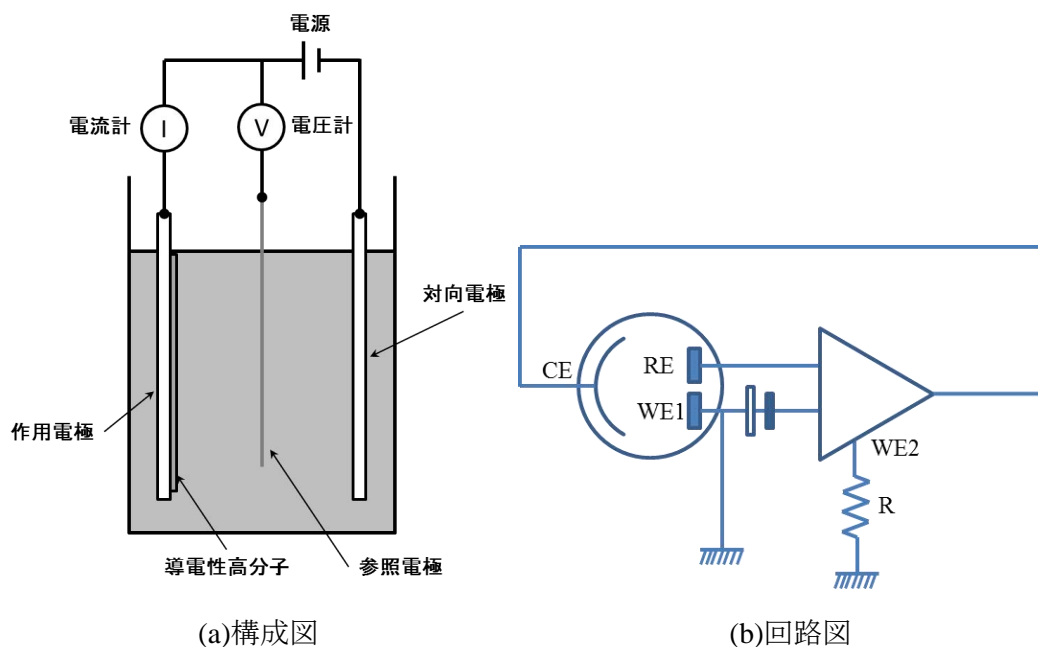


Fig.2.24 電解重合装置の構成

2.5 導電性高分子の電気化学的ドーピング・脱ドーピング

導電性高分子において、その導電性や伸縮率等の性質を決める上で極めて重要な役割を持つのがドーピングである。導電性高分子の高導電率はドーピングによって達成される場合が多く、実用的には、どのようなドーパントがどのような場所にドーピングされるかが基本的に重要である。そのドーパントの電子親和力、イオン化ポテンシャル、大きさ等には大きな差がある。また、十分にドーピングされるかどうかはドーパントの性質だけではなく、ドーピング方法と条件によるものも大きい。

電気化学的ドーピングは、ドーピングしたい物質をイオンとして含む電解質を適当な溶媒に溶かして調整した電解質溶液に、電解質液と作用電極、対向電極、必要に応じて参照電極を挿入し、作用電極にとりつけた導電性高分子に電圧を印加する事によって行われる。例えば、アニオン(陰イオン)をドーピングしようとする場合は導電性高分子が正電位になるように電圧を印加(陽極で重合)し、逆にカチオン(陽イオン)をドーピングする場合は負電位になるように電圧を印加(陰極で重合)する。Fig.2.25 は、陽極・陰極それぞれにおけるドーピングの概念図である。脱ドーピングする場合は、ドーピングした場合は逆の電位になるように電圧を印加すれば良い。

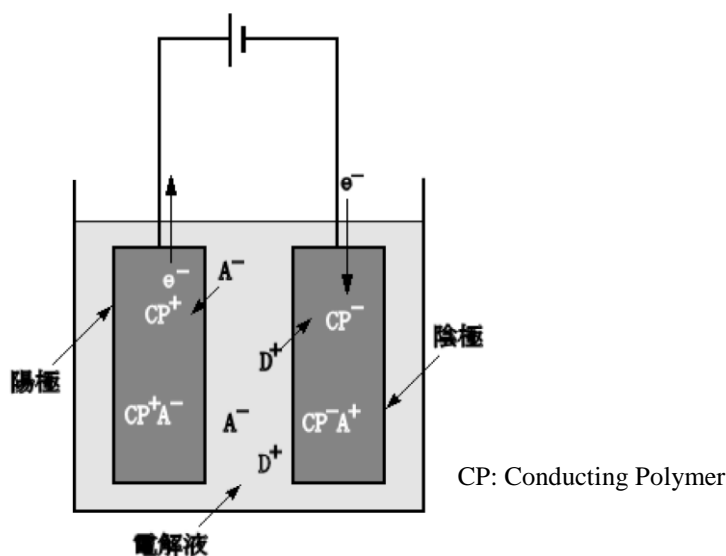


Fig.2.25 電気化学的ドーピングの概念図と反応式

2.6 アクチュエータ

ここでアクチュエータの概念及び他構造のアクチュエータについて簡単に説明を行う。まずアクチュエータとは、電気や化学、熱、圧力、光などの様々なエネルギーを、力学的エネルギーに変換するもので、機械装置稼働部の動きを正確に駆動する装置の総称である。アクチュエータには、電磁気力を用いたモーターやサーボ、油圧シリンダーや空圧シリンダーなどの機械的なものから、圧電素子や形状記憶合金などを用いたものまで様々なものがある。その素材には、金属やセラミックスまたは、それらでできた機械などを用いたものが一般的で、高分子を用いたものはまだ少ない。高分子を用いたものには、高分子ゲルやエラストマーを用いたものがあり、目下かなり多くの企業や大学でさかんに研究されている。

近年、導電性高分子を用いたアクチュエータが注目されている。それは、金属やセラミックス、機械などを用いたアクチュエータに比べて軽量で、柔軟な動きをすることから、人工筋肉や駆動素子への応用が期待されているためである。駆動素子や医療用としてのアクチュエータの位置付けは重要であり、人体に直接接触れる医療機器などは組織を傷つけない柔らかい素材のアクチュエータ、介護用のロボットや介護用補助機器として、人間の外部から動作の手助けや弱った筋力そのものを補うための柔軟で軽いアクチュエータの開発が期待されている。さらに、介護用として現在開発が進められているものに、衣服のように着て個人の筋力の補助をし、力を倍増する役目を果たすもので、現在は空気圧を利用したアクチュエータが利用されている。これらは、力のない人が寝たきりの老人の世話をするときや筋力の弱っている人が自力で行動するときの補助として使うことができる。

2.6.1 導電性高分子アクチュエータの伸縮機構

導電性高分子アクチュエータの伸縮機構はさまざまなモデルが考案されている。Fig.2.26 にそれぞれの伸縮機構を示す。[1]

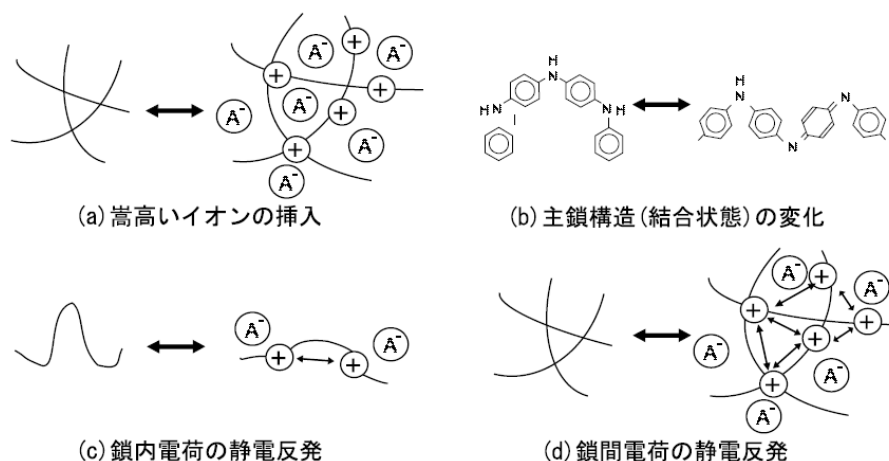


Fig.2.26 伸縮機構

(a)嵩高いイオンの挿入 (b)主鎖構造(結合状態)の変化
(c)鎖内電荷の静電反発 (d)鎖間電荷の静電反発

導電性高分子は酸化還元反応により対イオンが高分子鎖間に挿入されて伸縮する Fig.2.26(a)の機構が第一に考えられる。この場合、少なくともドーパントがしめる体積、さらに電気化学的方法ではイオンが支持電解液と溶媒和を形成することもあるので、それだけ導電性高分子の中に取り込まれる体積が増加する。この機構の他に、酸化によって電気伝導度が劇的に増加することで、二重結合は一重結合に比べて剛直であること、また、一次元性による大きい電子-格子相互作用も形態(コンフォメーション)変化を引き起こす要因と考えられる。この効果として、Fig.2.26(b)に示す高分子の形態変化が2番目にあげられる。すなわち、導電性高分子が酸化により高い伝導性を示すには、共役長が直線的に長く伸び、かつ荷電体が接近して並ぶ必要がある。このことは、延伸によって伝導度が1-2桁大きくなることから明らかである。電導機構として荷電したソリトンやポーラロンが鎖上を移動するイメージが描かれるが、そのためには質量が大きいドーパントを引きずらなければならないので、ほとんど起こりえない。量子論的には広がりを持った荷電粒子が近接することにより、これらの波動関数が重なり合って生じたバンドを電荷が移動するモデルが正しい。高濃度ではバンドの中にフェルミ順位が現れ、まさに金属になる。

電荷を帯びたソリトン、ポーラロンあるいはバイポーラロンは一つの炭素原子の上に乗点として存在するのではなく、数個の炭素原子上に空間的に広がる。量子力学が教えるに、荷電が広がることによって電子的なエネルギーは低い状態になるが、ドーパントとクーロン引力作用によって、ある大きさにバランスする。この大きさは炭素原子数で約15~16個、ポリピロールの場合にはピロールユニットが3個あまりの長さで、その長さ程度が剛直になる。高い濃度にドーピングされ、交互交替が緩和された領域が高分子鎖を埋め尽くすと金属状態になり、全体にわたって剛直な棒状になる。

第3番目の伸縮機構として、高分子ゲルでみられるような同種電荷間の静電反発がある。この静電反発は負イオンによって大部分が遮蔽されるが、残りの電荷は分子内と分子間の静電反発として作用すると考えられる。すなわち、Fig.2.21(c)と(d)に示すように同一鎖上の電荷は高分子を剛直にし、近接する鎖間の電荷は分子間を拡張させるように働く。これらの伸縮機構が複雑に絡み合い、酸化とドーピング効果によって、形態変化をもたらしている。

2.6.2 エネルギー変換効率

エネルギー変換効率は、入力エネルギーに対しての出力エネルギーの割合である。ある試料に電流 I を時間 t だけ流したときの電荷量を Q とすると、

$$Q = \int I dt \quad (C) \quad (2.18)$$

で求めることができる。電気的入力エネルギー E_{in} は電荷量と電圧の積から算出され、

$$E_{in} = Q \cdot V = V \int I dt \quad (J) \quad (2.19)$$

V : 酸化電位(V) I : 酸化電流(A)

と表すことができる。

対して、機械的出力エネルギー E_{out} は、ある力 F (一定)で、 h だけ持ち上げたときと、

$$E_{out} = F \cdot h \quad (J) \quad (2.20)$$

F : 試料にかかる力(N) h : 酸化時の試料の収縮長(m)

と表すことができる。式(2.19)、(2.20)を用いて、エネルギー変換効率 μ は、

$$\mu = E_{out}/E_{in} \times 100 \quad (\%) \quad (2.21)$$

で表される。これらの式から実験を行う上で、電荷量(電流)・電圧値・負荷の大きさ・収縮長などの値が、エネルギー変換効率を計算する上で重要な要素である。

2.6.3 フォースジェネレーション・ブロッキングフォース[41]

アクチュエータが駆動している時、負荷が一定の時、アクチュエータと負荷における力のバランスは変化しない。これらは、アクチュエータで発生する力が変化する場合と厳密に区別しなければならない。発生した力は、特別な考慮を必要とし、アクチュエータにかかる負荷は、機械的なアレンジメントにより、明白な硬度を示す弾性媒体を押す機構でなければならない。アクチュエータによって発生する力/ストロークの関係は、アクチュエータのスクイーズドスティフネス $S(E)$ に対するスティフネス $S(A)$ の関係に依存する。アクチュエータが、理論的に無限に堅い壁で固定され、その動きを妨げられると、印加電圧による活性は総て力の発生に変換される。この力が"ブロッキングフォース"と呼ばれ、おおざっぱには印加電圧に比例する。つまり、アクチュエータの力の発生は、ストロークの犠牲によって成り立ち、最大発生力はストロークがゼロの時に達成される。

Fig. 2.27 に示す通り、アクチュエータの動作点 A (ストロークと力のバランスした点) は、スティフネス線 $S(E)(N/\mu m)$ とアクチュエータの特性 $\Delta I_{max}-F_B$ との交点から得られる。基本的な3つのケースについて、発生力 - ストローク ダイアグラムの使用法を以下に例証する。

1. 例: $S(E)=0$ アクチュエータの硬度と比較し、負荷の大きさが無視できる場合。

このケースは、フォース変動がゼロの場合に当てはまる。そして、アクチュエータは最大のストロークを示す。適切に設計されたアクチュエータの予備圧力システムは、この状況でも動作する。

2. 例: $S(E)=\infty$ 限りなく大きな負荷中で固定したアクチュエータの場合

ブロッキング状態では、アクチュエータはストロークを発生することが出来ず、押荷重のみ発生することが可能となる。実際にはブロッキングは、材料の硬さによる受動的固定のため起きないことが知られている。したがってここで述べられる最大の力は、実際には発生することがなく、ブロッキングフォースから、発生力 - ストローク ダイアグラム(Fig. 2.27)を作製することが出来る。

3. 例: $S(E)=S(A)$

この場合、アクチュエータから負荷である装置に、物理的な最大限の仕事を送達することが出来る。得られるストロークは最大のストローク I_{max} の半分であり、発生力はブロッキングフォース F_B の半分となる。

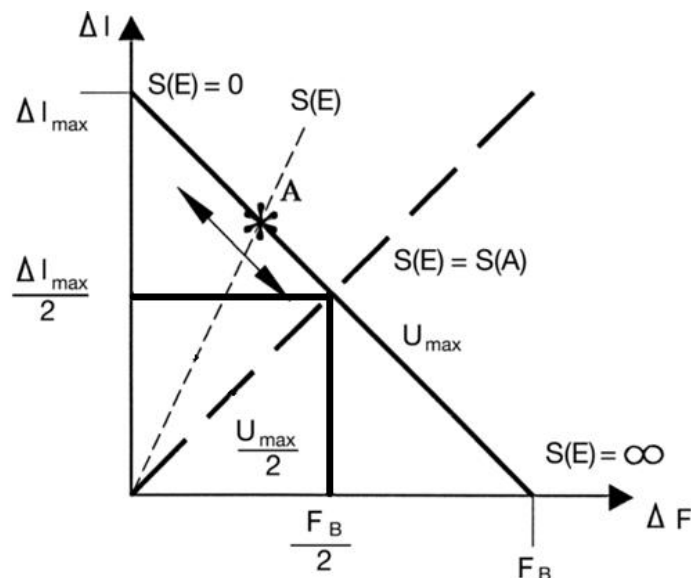


Fig. 2.27 発生力とストロークによるアクチュエータとの関係

2.7 高分子物性論

物体に外力を加えると変形、つまりひずみが生じる。この外力が弾性領域内であれば、外力を取り除くことで、変形は無くなり、ひずみが元に戻る弾性変形を行う。しかし、外力を増加させ、ある一定値を超えると、外力を取り除いても、元の形状に戻らず、変形が残る(永久変形またはクリープ)。この永久変形が生じる限界値をその物体の降伏値という。また、このような変形挙動を塑性変形といい、この塑性変形が進むと破断が生じる。 [7]

2.7.1 弾性

Fig.2.28 の直方体 a を z 軸方向に向かって力を与えると、直方体は b にひずみ、変形を起こす。この時の変形は式で示すと

$$f = \frac{F}{bc} = E \frac{\Delta a}{a} = Ea \tag{2.22}$$

となる。この時の比例定数 E がヤング率(Young modulus)である。

また、材料を変形してゆくと Fig.2.29 のような曲線に変化する。これが一般に知られている応力-ひずみ(strain-stress)曲線であり、この原点 0 より降伏点までの直線的な変形が前述の可逆的 young 変形の成り立つ弾性域である。これを超えると、材料の変形は応力に従わなくなり、応力の解除によってもひずみは元に戻らない。このような応力に対して非比例関係でひずむ現象が弾性挙動である。このような弾性をレオロジーでは古典的弾性もしくはエネルギー弾性、結晶弾性と呼ぶ。

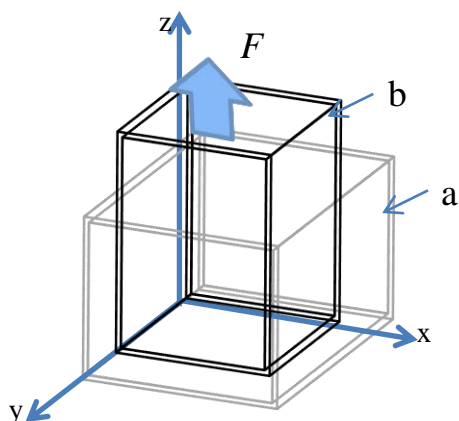


Fig.2.28 弾性体への応力印加によるひずみ

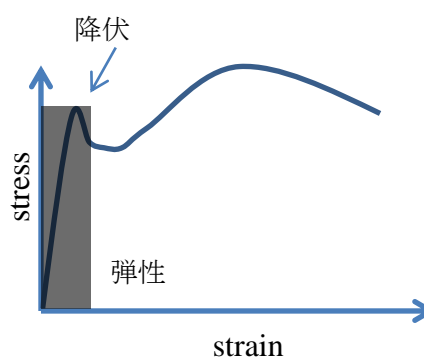


Fig.2.29 strain-stress 曲線

2.7.2 粘性

粘性体とは、応力を加えて変形を起こさせた場合、応力を取り除いても原型に戻らない物体を指す。流体などが粘性体の例として適当であると考えられる。例えば水に力を加えると、短時間には反力が発生するが、時間経過後も反力を受けない。これが粘性挙動である。

先ほどの弾性と同じように strain-stress を描くと Fig.2.30 のようになる。この図では、応力の変わりにズリ速度を高めて行った場合の応力見ている。

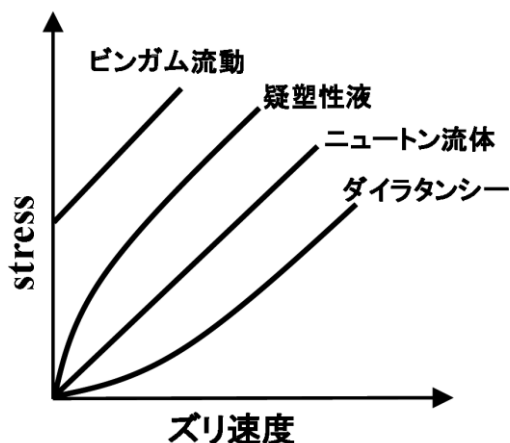


Fig.2.30 各種流動体での strain-stress 曲線

つまり、応力に対する応答はニュートン流体を除き比例関係にはならない。多くの流体は非ニュートン流体である。

2.7.3 クリープ

まず、弾性体と粘性体を簡略化するため Fig.2.31 のように弾性体をバネ、粘性体をダッシュポットとして示す。それぞれ単独の場合の時間とひずみの関係を Fig.2.32 に示す。

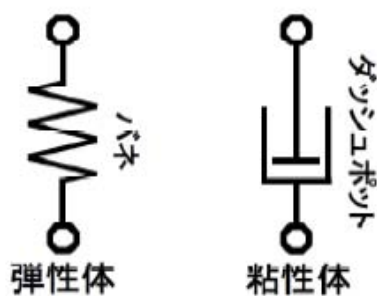


Fig.2.31 弾性体と粘性体の模式図

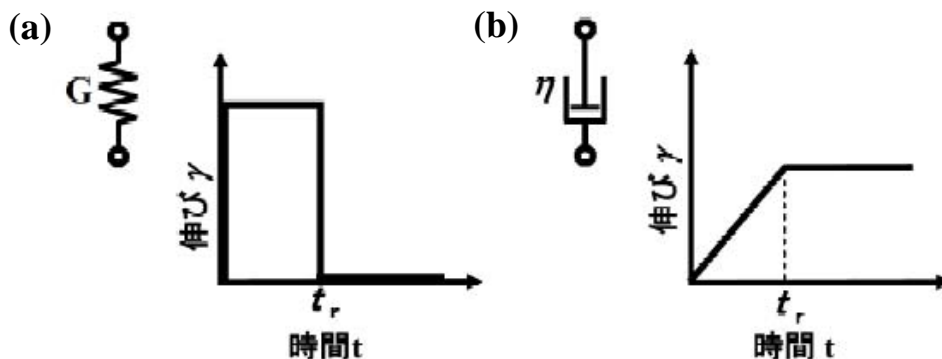


Fig.2.32 (a) 完全弾性模型の変形挙動 (b) 完全粘性模型の変形挙動
(荷重は、時間 0～ t_r まで加えた)

Fig.2.32(a)においては、荷重を加えるとバネは瞬時に変形を起こすため、伸びは瞬間的に最大となり、時間 t_r において 0 となる。一方、(b)のように粘性体に荷重を印加すると徐々に全長が伸びていく。これに t_r で応力の解除を行っても、変形は元には戻らない。このように弾性体と粘性体では挙動がかなり異なる。つまり、粘性体では荷重の解放後も伸び量が残り続ける。これがクリープ現象と呼ばれる。

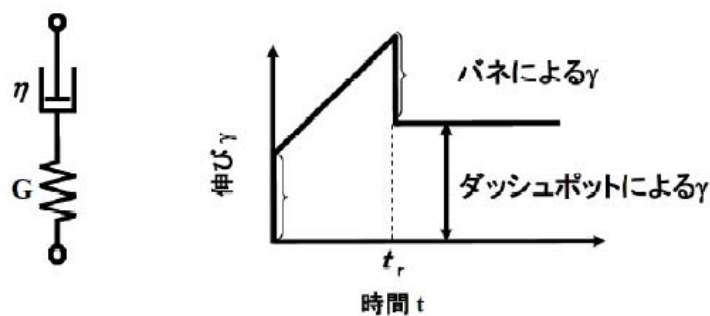


Fig.2.33 Maxwell 模型によるクリープおよび回復曲線

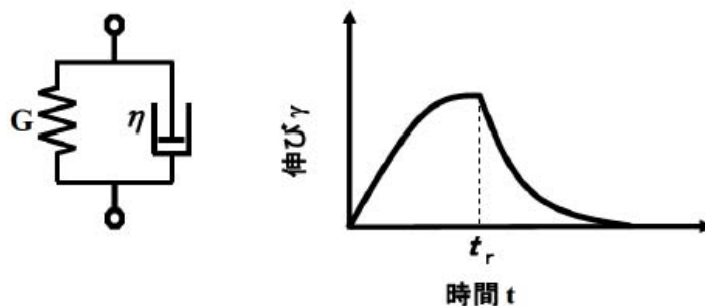


Fig.2.34 Voigt 模型によるクリープおよび回復曲線

Fig.2.33 に Maxwell 模型を、Fig.2.34 に Voigt 模型を示す。Maxwell 模型はバネとダッシュポットが直列に配置されたものである。これにおいては、荷重によって瞬時にバネ部分が伸び、遅れてダッシュポットが徐々に伸び始める。この状態で荷重を除荷すると、瞬間的にバネが縮むが、伸びたダッシュポットは伸び続ける。

Voigt 模型においては、荷重を加えてもバネとダッシュポットが並列接合であるため、バネのみが伸びることはできない。このためダッシュポットの伸びと共に緩やかに伸びる(遅延クリープ)。時間 t_r 経過後、除荷するとまた緩やかに伸びが回復していく。このときの回復はバネが含まれているため無限大の時間を経て元長に戻る。

実際の変形では、より複雑であり応力に対する応答はこれらを組み合わせた 4 要素模型でよく説明される。4 要素模型を Fig.2.35 に示す。

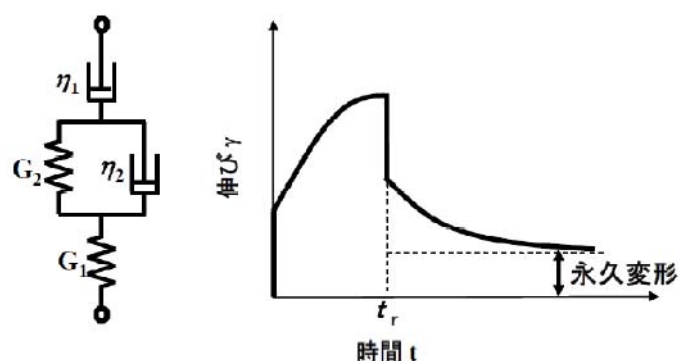


Fig.2.35 Voigt の 4 要素模型によるクリープおよびその回復曲線

まず、荷重によって G_1 が瞬時に伸びる。続いて、中央の Voigt 部と η_1 が伸び始める。除荷を行うと、 G_1 の変形は瞬時に戻るが、Voigt 部は遅延クリープとなり、 η_1 が永久変形として残る。

第3章

導電性高分子アクチュエータの 作製法と動特性解析手法

3.1 緒言

本章では、本研究で行う導電性高分子アクチュエータの具体的な作製と測定方法について記載する。また、ヤング率測定や合成した材料の同定に使用する核磁気共鳴 (NMR) といった物性解析手法について記載する。

3.2 導電性高分子の作製工程と測定系について

3.2.1 基板洗浄とマスクング

電解重合法により成膜する導電性高分子において、成膜時に電極として使用する金属材料の種類や表面の洗浄はアクチュエータの特性を大きく左右するため重要である。そのために基板とする白金やステンレス、チタンなどの選定およびその基板表面の平滑化は欠かせない。電解重合で一般的に使用される白金は、安定性や金属水素化物 MH の生成ギブスエネルギー ΔfG が負で絶対値が最大となり成膜電極としては最適である。しかし、導電性高分子アクチュエータを作製する上で成膜後に剥離させることを考えると、吸着性の良い白金は剥離性が悪くハンドリング性が悪くなる。そのため、比較的剥離性がよく作用電極として使用されるチタンが用いられる。また、チタンは電解重合時に強靱な膜を作製するに適している。

電解重合では電極表面に突起や傷などがあるとそこへ電界集中が起これば不均一な膜ができるので平滑性が重要である。更に、電極のエッジも電界が集中し、縁が厚くなり不均一な膜となるので、金属のマスクングも重要なプロセスである。Fig.3.1 に平滑な表面と不平滑な表面での電界集中の模式図を示す。また、基板のマスクについて示す。これらの操作により電解重合時に平滑で緻密な自立膜を形成することができる。

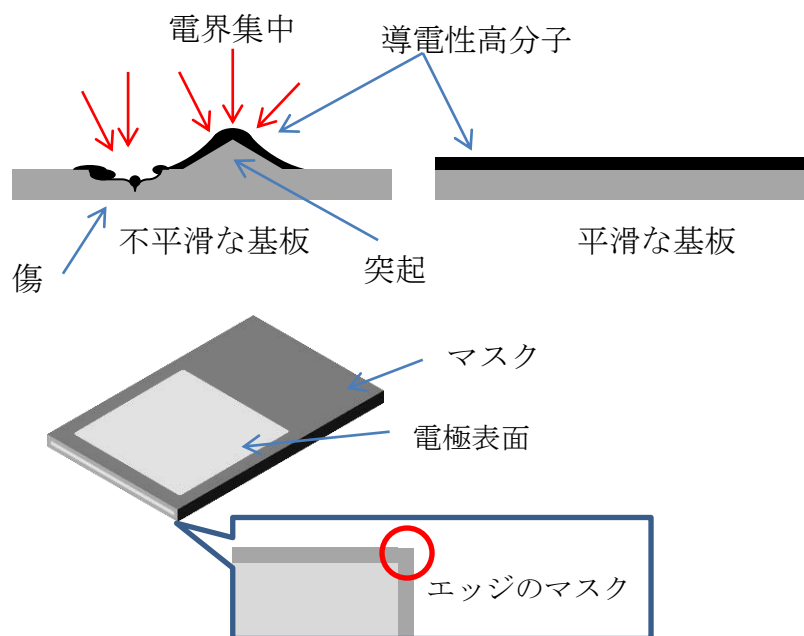


Fig.3.1 電極表面とエッジにおける電界集中

3.2.2 導電性高分子アクチュエータの成膜

導電性高分子を作製する方法は化学重合と電解重合の2通りが一般的であり、ポリアニリンは化学重合を行い、ポリピロールでは電解重合を用いる。ここで化学重合を使用するポリアニリンは2章でも記述したように特定溶媒に可溶であるために化学重合後に溶解させキャスト法により成膜を行う。しかし、ポリピロールの場合、溶解性がないために電解重合により成膜を行う必要がある。

一般的に導電性高分子アクチュエータの特性は成膜条件に大きく依存する[42]。電解重合においてまず注意しなければならないのが溶液の調整である。溶液はモノマー濃度、支持電解質の種類と濃度および溶媒の種類など多くのパラメータがあり、これらは膜質ひいては伸縮特性に大きく関わる。

試料の作製法として電解重合法について詳述する。電解重合法は、モノマーから直接、高分子膜として簡単に作製できることから、研究・製品応用の両面においてよく用いられる。図 3.2 に示す重合装置を用いて、カチオン駆動型アクチュエータを作製した。重合条件と試薬を Table 3.1 に記す。また、電解重合時の界面の反応について Fig.3.4 に示す。

Table 3.1 PPy/DBS 膜の重合条件

重合方法	定電流電解重合法
電流密度	1.0[mA/cm ²]
重合時間	25[min]
重合温度	室温(約 20[°C])
作用電極(WE)	チタン板 (Ti)
対向電極(CE)	ニッケル板 (Ni)
参照電極(RE)	塩化銀線 (Ag/AgCl)
溶媒	蒸留水(窒素置換を施したもの)
モノマー	ピロール (Py) (0.20[M])
支持電解質	ドデシルベンゼンスルホン酸 (HDBS) (0.20[M])

実際の重合においては、はじめに、支持電解質である DBS(0.653[g])に蒸留水(9.21[g])を入れてスターラーで約 50[min]攪拌し、溶液を作製した。次に、この溶液にモノマーである Py(0.134[g])を入れ、スターラーで約 10[min]攪拌し、全体で 10[ml]の電解液を作製した。ここで、Py を後に混ぜた理由は、Py が光や空気によって酸化してしまうのを防ぐためである(以下同様)。また、スターラーでの攪拌作業は室温で行った(以下同様)。そして、Ti の成膜する部分および電極を挟む部分以外にマスクを行い、Fig.3.2 に示す重合装置を用いて、定電流電解重合法により重合時間 25[min]で成膜を行った。ここで、重合時間を 25[min]に設定した場合の PPy/DBS 膜の膜厚の理想値を求める。

(計算方法)

PPy/DBS 膜の重量を求める。重合後の膜は、Fig.3.5 のような構造になっているので、1 ユニット(Py 1 個と DBS の結合)のモル質量は $67.09 + 326.49/3 = 175.92$ [g/mol]。1 ユニットの結合に必要な電子の個数は 2.3[個]なので、1[mol]における結合に必要な電子の個数は $2.3 \times \text{アボガドロ定数}(6.0 \times 10^{23}) = 1.38 \times 10^{24}$ [個/mol]。1[C]で得られる電子の個数は $1/e^- = 0.63 \times 10^{19}$ [個/C]なので、1[C]における PPy/DBS 膜の重量は $0.63 \times 10^{19} \times 175.92 / 1.38 \times 10^{24} = 8.03 \times 10^{-4}$ [g/C]。25[min]の重合におけるクーロン量は $6.5[\text{mA}](\text{重合時の電流値}) \times 1500[\text{s}] = 9750$ [mC] = 9.75 [C]なので、PPy/DBS 膜の重量は $8.03 \times 10^{-4} \times 9.75 = 7.83 \times 10^{-3}$ [g]。

ここで、比重がおよそ1であることから、PPy/DBS膜の体積は $7.83 \times 10^{-3} \text{ [cm}^3\text{]}$. よって、膜厚は $7.83 \times 10^{-3} \text{ [cm}^3\text{]} / 6.5 \text{ [cm}^2\text{]} (\text{表面積}) = 1.20 \times 10^{-3} \text{ [cm]} \simeq 12 \text{ [\mu m]}$.

実際に作製した PPy/DBS 膜の膜厚は 12.4 [\mu m] であり、導電率は 44 [S/cm] であった.

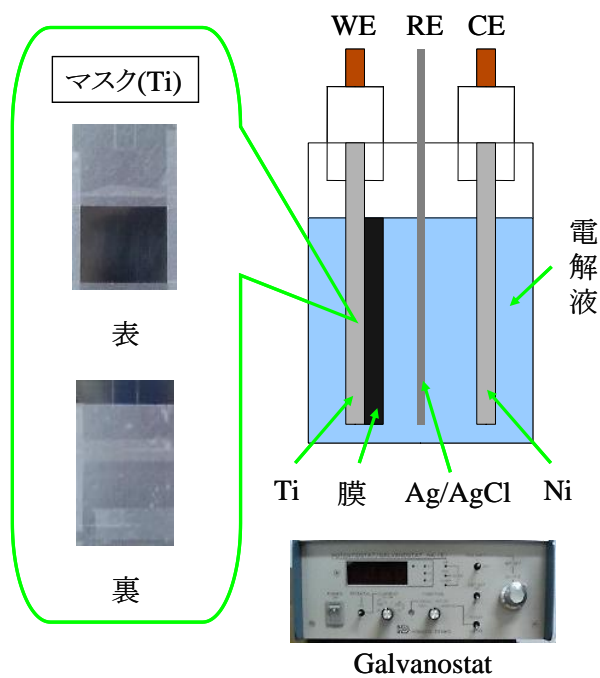


Fig.3.2 電解重合装置

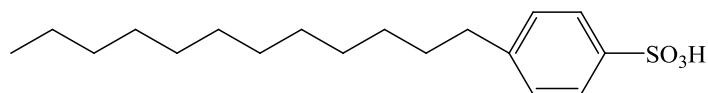


Fig.3.3 DBS の構造

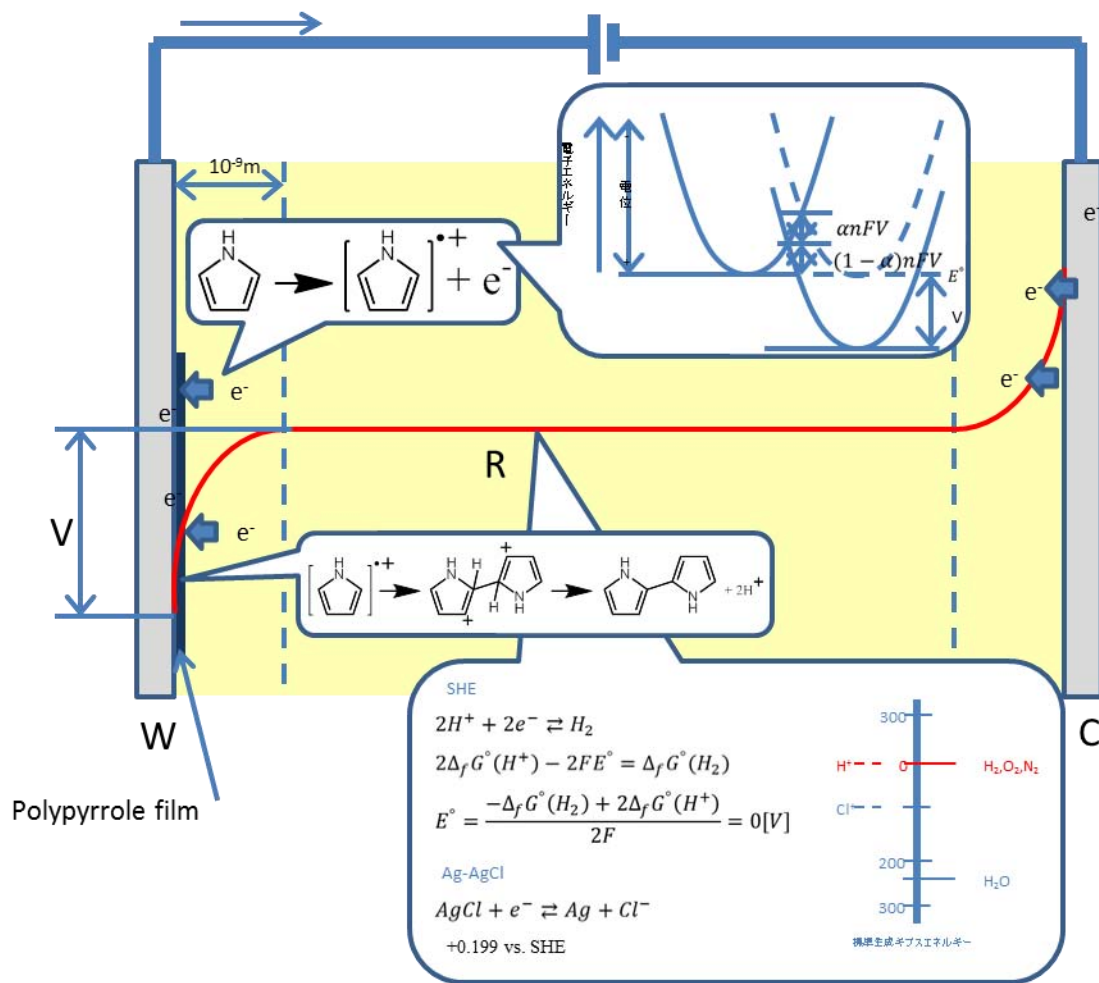


Fig.3.4 電界重合時の界面の反応

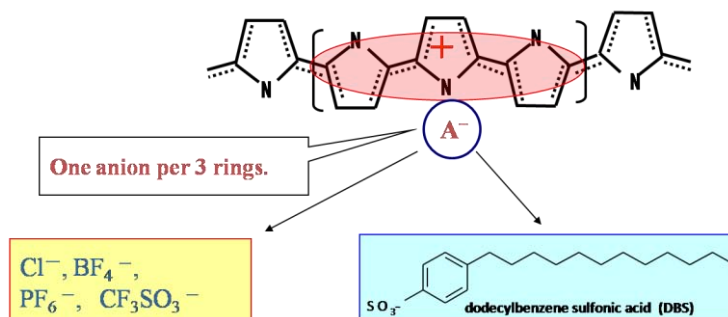


Fig.3.5 重合後のポリピロール膜の構造

3.2.3 導電率の測定[43]

導電性高分子が絶縁相である場合の導電率は2端子法(Fig.3.6(a))で行う。特に極端に導電率が低い場合、単純な2端子法では表面漏洩電流の影響が出てくるので、ガードリング電極を設けて、真に内部に流れる電流のみを測定する。高抵抗試料の場合、電圧印加直後は吸収電流が流れるので、十分時間がたって吸収電流の寄与が無視できるようになったところでの値を用いる。このときの電流を*i*、印加電圧を*V*、電極間距離を*L*、試料の断面積を*S*とすれば、導電率 σ は次式で与えられる。

$$\sigma = \frac{iL}{VS} \quad (3.1)$$

試料の導電率が高い場合、2端子法では、測定端子として用いるリード線や、リード線と試料の接続部分における接触抵抗が測定に大きな影響を及ぼす。そこで、これらの影響を受けずに導電率を測定する方法として4端子法(Fig.3.6(b))が用いられる。

単純な4端子法では、Fig.3.6(b)のように長方形あるいは線状の試料に4つの電極を取り付け、定電流源を用いて外側の2つの端子から試料に一定の電流(*i*)を流す。内側の2つの端子を用いて、電圧(*V*)を測定する。この電圧計の入力インピーダンスは試料抵抗に比べて十分高くなければならない。電圧端子間の距離を*L*、試料の断面積を*S*とすれば、導電率 σ はやはり式3.1で得られる。通常、電流源は直流を用いる場合が多いので直流四端子法ともよばれるが、交流電源を用いれば交流導電率の測定が行える。

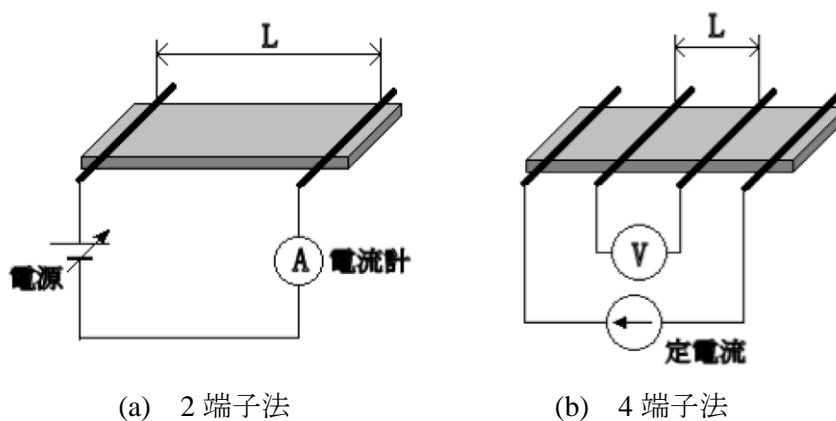


Fig.3.6 導電率の測定法

3.2.4 電解伸縮測定

3.2.4.1 測定装置

Fig.3.7 に本実験で使用した電解伸縮測定装置を示す。この測定システムは、レーザー変位計(Keyence IL-030)、ポテンシオガルバノスタット(北斗電工 HA-151)、ファンクションジェネレータ(NF DF1906)、パーソナルコンピュータで構成される。3電極方式でCVの測定と同時に、レーザー変位計でPPy膜の電解伸縮(ECMD: Electrochemomechanical Deformation)を測定し、PCに記録するシステムである。

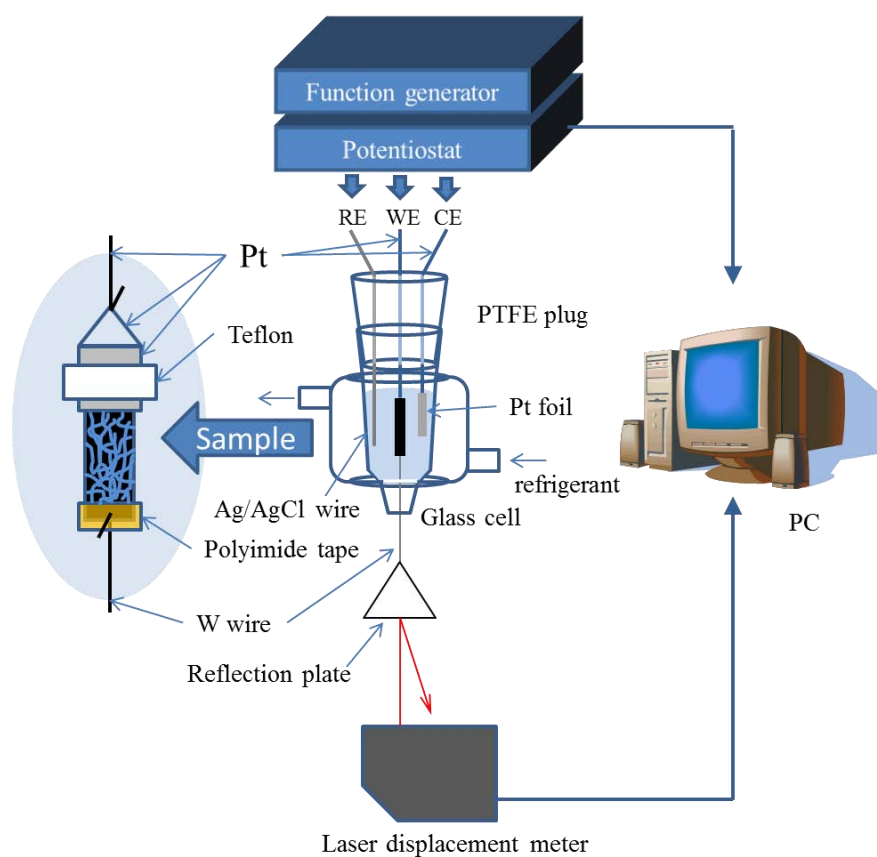


Fig.3.7 電解伸縮測定装置

3.2.4.2 測定結果

電気化学で動作する導電性高分子アクチュエータの動作特性の評価には、サイクリックボルタンメトリー (CV) および伸縮が重要な情報となる。ここでは実際の結果および解析方法を記述す。

測定試料として PPy 膜を幅 2[mm], 長さ 10[mm] 程度の短冊状に切り出し, Fig.3.7 のように設定した。以下に, 0.5[M] NaCl 水溶液, 走査速度 10[mV/s], 電位幅 -850[mV] ~ +300[mV], 荷重 1.0[MPa] での PPy/DBS 膜の測定を行った。

Fig.3.8 に示した CV と ECMD は周期的な電圧の変化による導電性高分子膜の電流量および電解伸縮率を示している。赤で示したラインが一サイクルの挙動である。電圧をマイナス方向つまり還元方向へ走査させると電流値がマイナスとなりそれに伴い PPy/DBS 膜の特徴であるカチオンが膜に挿入されることで膨張し、伸縮率が増加していることがわかる。また、Fig.3.9 に CV と電解液の拡散の関係について示す。電圧の印加に伴い電流値が上昇する。上昇することにより膜自体がマイナスの電荷を帯びることで外部にあるイオンが挿入される。また、導電性高分子と電解液の間で電気化学反応が進む。それにより徐々に電解液の濃度が減少し、図に示したような拡散が発生する。最終的には元に戻り再度同じように繰り返される。このようにして電気化学反応により電解伸縮が発生し Fig.3.8 のような結果を得ることができる。

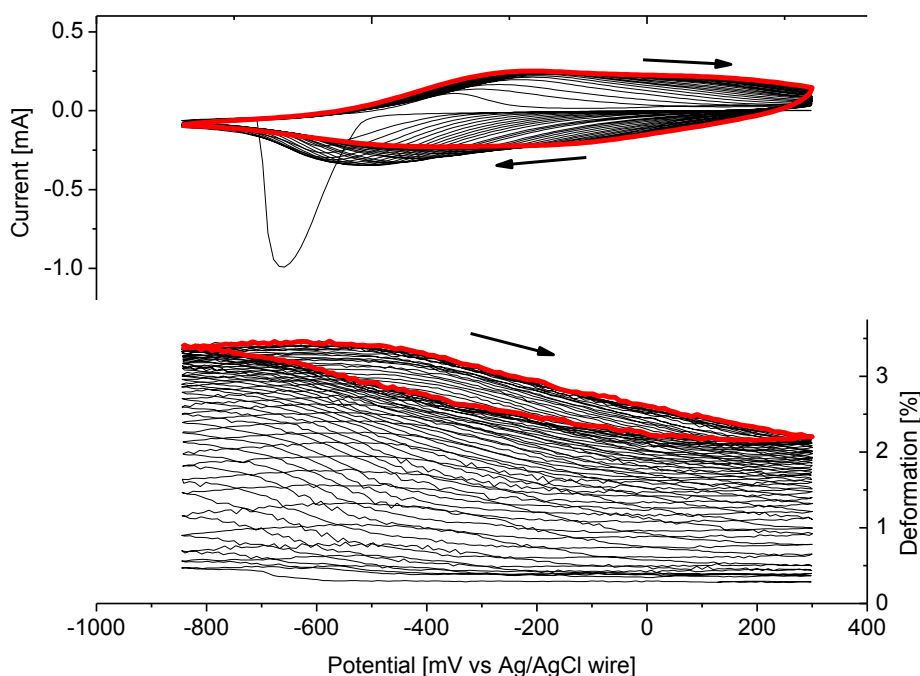


Fig.3.8 サイクリックボルタンメトリーと電解伸縮

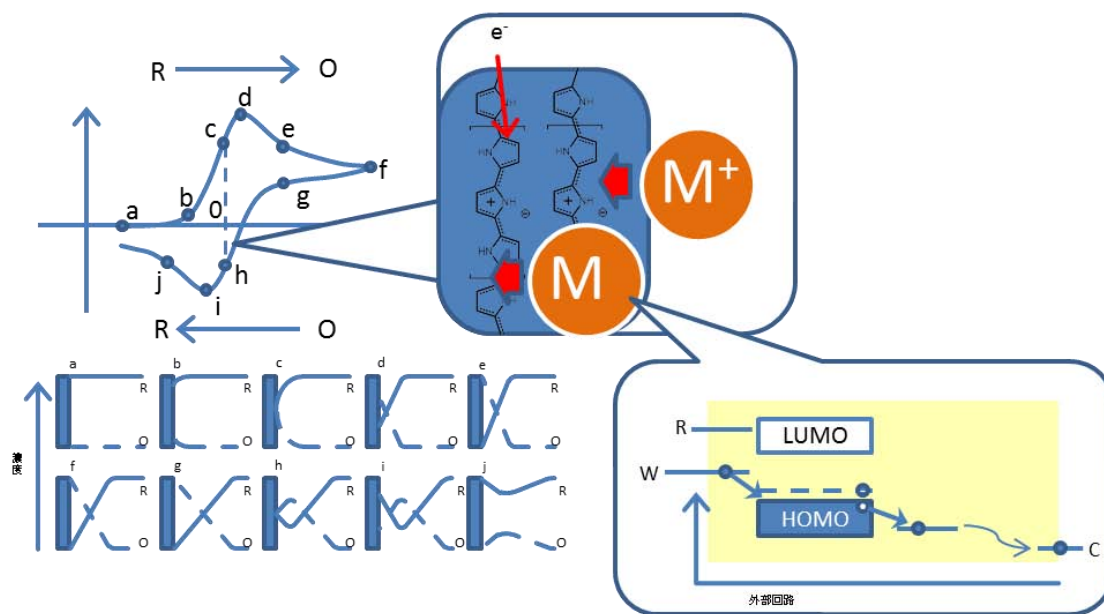


Fig.3.9 電解伸縮のサイクリックボルタモグラムの挙動と拡散の関係

3.3 核磁気共鳴法 (NMR) [44]

3.3.1 共鳴現象

本研究で新しく合成した分子に関し、NMR を用いることで同定を行った。以下に NMR の一般的な理論を示す。

Fig.3.10 に示すようにすべての原子核は角運動量 p (核スピン)と、それに伴う磁気モーメント $\mu = \gamma p$ を持っている。磁気回転比 γ はそれぞれの核に固有の定数であり、量子理論から式を導くことができる。これらの関係式は原子核の核角運動量量子数(核スピン量子数)で整数または半整数をとる。

均一な静磁場 \mathbf{B}_0 中では、角運動量ベクトル \mathbf{P} が \mathbf{B}_0 ベクトルに対して特別な角度をとることができる(方向の量子化)。たとえば水素核において、プロトンの角運動量量子数は $1/2$ をとり、磁気量子数は $m = \pm 1/2$ となり、水素核に生じるエネルギー準位は Fig3.11 に示すようになる。より低いエネルギー状態では磁気モーメントは磁気量子数より、Larmor 周波数 $\nu_0 = |\gamma| \cdot \mathbf{B}_0 / 2\pi$ で、 \mathbf{B}_0 の周りを歳差運動する。また、より高いエネルギー状態では逆に $-\mathbf{B}_0$ の周りを歳差運動する。

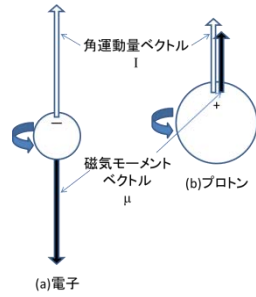


Fig.3.10 磁気モーメントと角運動量ベクトル

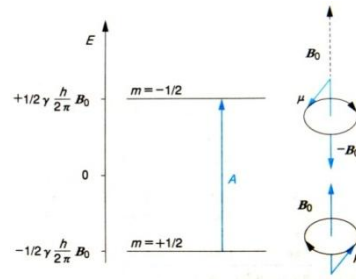


Fig.3.11 磁場 B_0 中のプロトンのエネルギー準位

熱平衡の元で ^1H 核は Boltzmann 分布に従いエネルギー差はきわめて小さく、占有数は低いエネルギー状態の法からごくわずかに過剰となる。つまり、エネルギー差のエネルギーの光を照射すると、スピンの反転が誘起される。占有数に差があるために、吸収が優先し、共鳴条件は以下の式のようになる。

$$h\nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \tag{3.2}$$

h : プランク定数、 ν : 共鳴周波数、 ΔE : エネルギー差
 γ 磁気回転比、 B_0 : 静電磁場

共鳴条件が満たされると、二つの Zeeman 準位間の占有数の差は、吸収によって非常に速く消失する。これは、励起と緩和であり、Fig.3.12 に示すように外部磁場 B_0 をかけると(a)の状態になり、共振周波数 ν を当てると遷移が起こり、電磁波を吸収する。この共振周波数を与え続けると(b)の状態となり、それ以上遷移が起こらなくなる(飽和)。このとき NMR の測定ができなくなる。つまり、この飽和が起こる前の状態で吸収を観測する事でスペクトルを計測する。このような原理を用いて NMR により合成物の同定が可能となる。

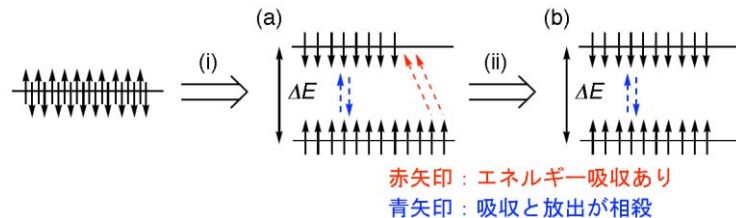


Fig.3.12 励起と緩和

3.4 引張試験

導電性高分子アクチュエータの動作原理はいまだ詳細に解明されていなく、Fig.2.26 に示した主鎖構造の変化や鎖内電荷の静電反発などは不確かである。また、その試験方法も Spinks らが行なっている方法や金藤らが行なっている方法など複数あり、まだ確立していない。しかし、近年、導電性高分子の伸縮率や発生力は素子自体のヤング率に関係しているのではないかという考えがある。本研究では導電性高分子のヤング率と温度依存性の測定を行った。以下にヤング率の解析方法と測定装置、測定方法について記載する。

3.4.1 ヤング率の解析方法

ヤング率は通常、Fig.3.13 に示される引張応力-歪曲線の上にある 2 点の規定された歪の値を元に以下の式を用いて導き出される。

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

E_t : 引張弾性率 [MPa]

σ_1 : ひずみ $\varepsilon_1 = 0.05$ [%] の引張応力 [MPa]

σ_2 : ひずみ $\varepsilon_2 = 0.25$ [%] の引張応力 [MPa]

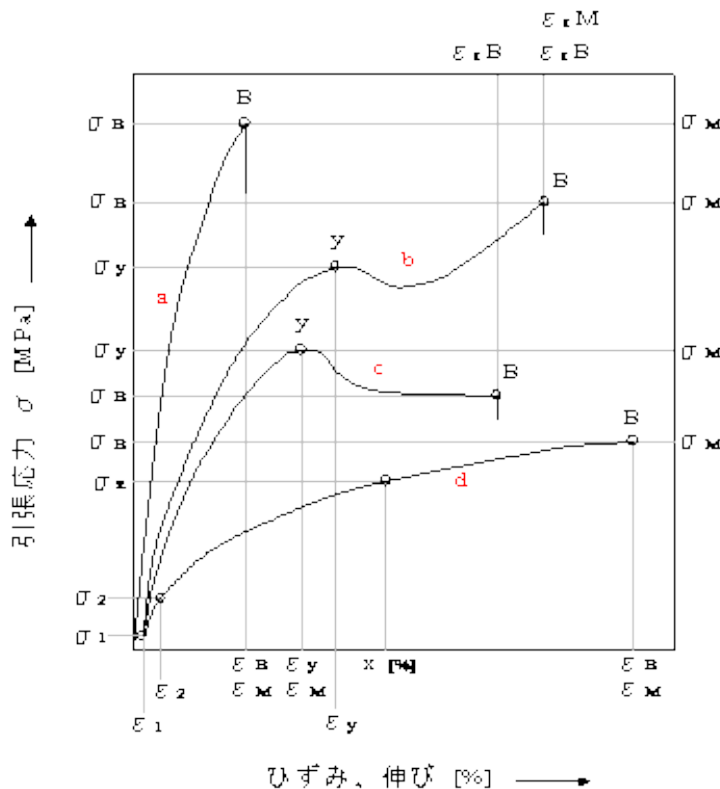


Fig.3.13 プラスチックの応力歪線図

引張応力-ひずみ曲線上にある2点の規定されたひずみの値をもとに、図の2点 (σ_1, σ_2) と (ϵ_1, ϵ_2) は、d 曲線だけに ($\epsilon_1 = 0.05\%$, $\epsilon_2 = 0.25\%$) と示されている。曲線 b では、降伏応力 (σ_y) は破壊応力 (σ_B) より小さいので、破壊強さ (σ_B) がこの材料の引張強さとなる。 ($\sigma_B = \sigma_M$) 曲線 c では、降伏応力 (σ_y) が最大応力であるので、引張強さは σ_y となる。以上のようにして求めた引張弾性率は、ヤング率または縦弾性率と呼ばれるが、単に弾性率もしくはモジュラスと呼ばれている。

引張荷重に対する引張弾性率のほかに、圧縮荷重に対する圧縮弾性率、曲げ荷重に対する曲げ弾性率などがあるが、弾性率は物体の変形のしにくさ (いわゆる剛性) を表す尺度として重要である。弾性率には、このほかに、せん断荷重に対する弾性率としてせん断弾性率もしくは剛性率 (記号 G) がある。せん断弾性率は横弾性率とも呼ばれる。プラスチック材料に長時間継続して引張荷重をかけた場合には、クリープ変形が発生するので、ひずみ ϵ のほかにクリープ変形を加算して弾性係数を算出しなければならない。このようにして算出した弾性率は、“見かけの弾性率”とも呼ばれるものでプラスチック部品を実際に使用する際の重要なデータである。

3.4.2 測定装置

ヤング率の測定には Fig.3.14 に示す引張試験機 (EZ-test、島津製作所) を使用して行った。また、温度制御を行うため、特注したジャケット付きガラス器具を設置している。さらに、Fig.3.15 に試料片をしめす。試料片は $5\text{mm} \times 2\text{mm}$ の大きさの試料を作製し、荷重が集中するように中央部に切り欠きを入れた。それらの試料をテフロンと白金で作製した掴み治具に取り付け引張試験を行った。



Fig.3.14 引張試験機

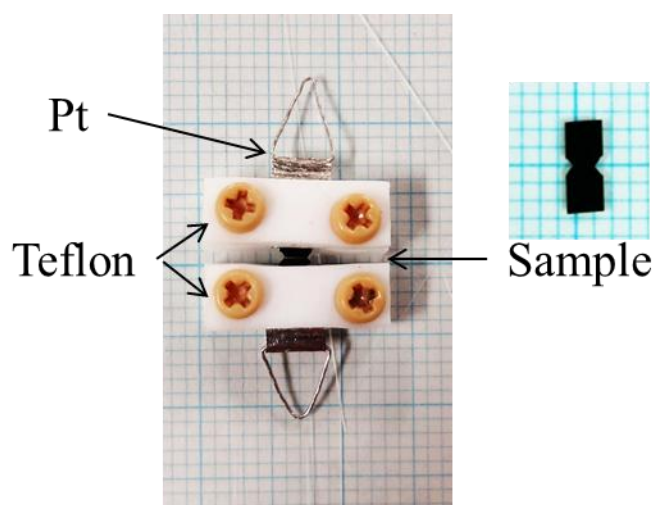


Fig.3.15 引張試験機用試料

第4章

導電性高分子アクチュエータの 電気化学クリープの基礎

4.1 緒言

本章では、導電性高分子アクチュエータで発生する電気化学クリープ(ECクリープ)の原因を解明するため、電解重合法により作製したポリピロールアクチュエータを用いて、様々な評価手法により膜のECクリープ、ECMD、CVなどの挙動を調べたので記述する。

4.2 ポリピロールアクチュエータの概要

本章で用いたポリピロールアクチュエータについて、以下にその概要と最近の研究動向について記載する。

4.2.1 性質

ポリピロールは電解重合法で作製された最初の導電性高分子であり、高導電性・熱安定性等の性質が知られており、ポリエチレン等の一般的な高分子材料よりも強度や弾性率が高い。本研究室で多く使用されるポリピロールソフトアクチュエータは電解重合時の溶媒として水を用い、支持電解質としてドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)を使用している。この時、電解質の陰イオンは重合の際にピロールと共に膜内に取り込まれるため、高分子自体の機能の他に新たな機能の付加が行える。DBSは可塑剤の代表的な材料であり、これを使用したポリピロールソフトアクチュエータは柔軟性をもち、引張強度や弾性率が高い。3章でも示した作製方法によりポリピロール/ドデシルベンゼンスルホン酸(PPy/DBS)の膜を作製した。

Fig.4.1(a)に示すのが PPy/DBS の作用電極側の表面であり、Fig.4.1(b)に示すのが電解液側の表面である。それぞれの表面形状は異なり作用電極側は作用電極の表面形状を転写したような綺麗な光沢表面をしている。一方、電解液表面側は電解液から供給されたピロールモノマーがその表面で電解重合されることから、ポリマー形成のままの表面をしている。そのため作用電極表面とは異なり微細な凹凸のある表面となっている。

更に、Fig.4.2 に示した走査型電子顕微鏡(SEM)で表面形状および断面形状を観察すると、電解液表面は凹凸があり、断面を観察すると緻密な膜が形成されている。

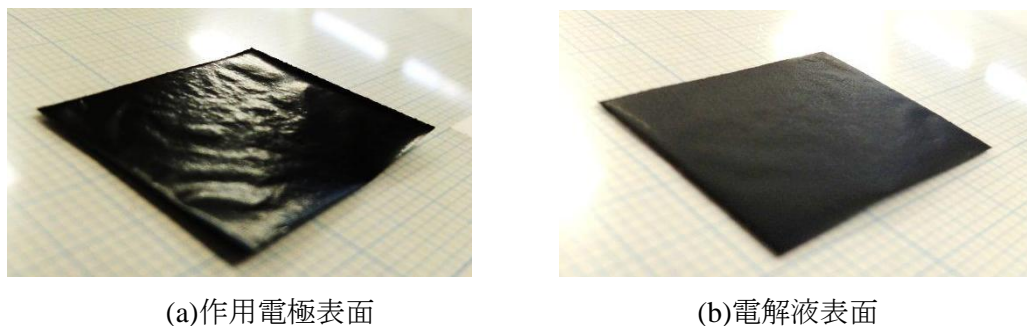


Fig.4.1 電解重合により成膜したポリピロール

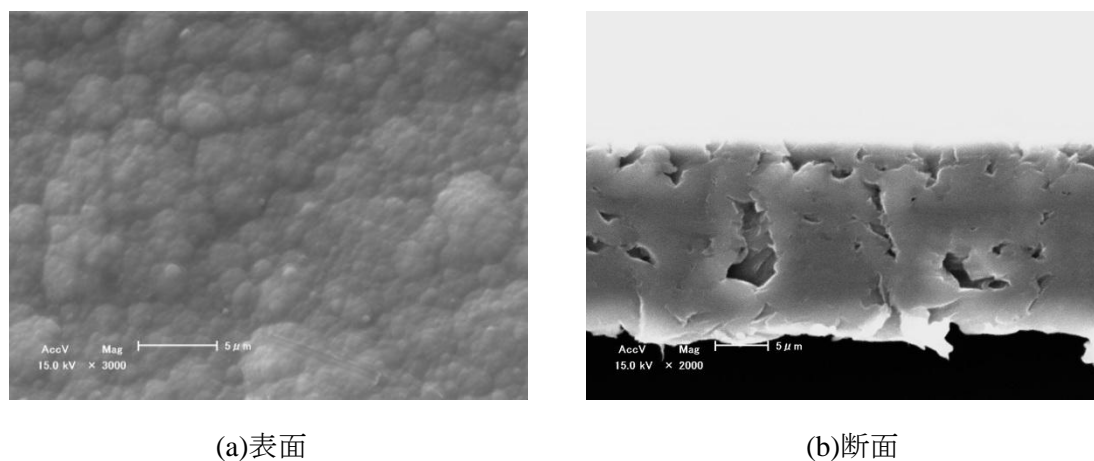


Fig.4.2 SEM 観察像

4.2.2 力学クリープと電気化学クリープ

Fig.4.3 に 3MPa の負荷をかけた時の PPy/DBS の CV および ECMD の 5 サイクルごとの結果を示す。電気化学反応で繰り返される伸縮運動は CV のピークの変化および伸縮率、伸縮位置の変化(クリープ)を伴う。また、Fig.4.4 に力学クリープと電気化学的酸化還元サイクルによるクリープ(EC クリープ)の違いについて示す。黒線は一定負荷における力学クリープであり、赤線は電気化学刺激を加え、周期的に伸縮させた電気化学クリープ(EC クリープ)である。図からも明らかかなように EC クリープは力学クリープを大幅に上回ることが判る。

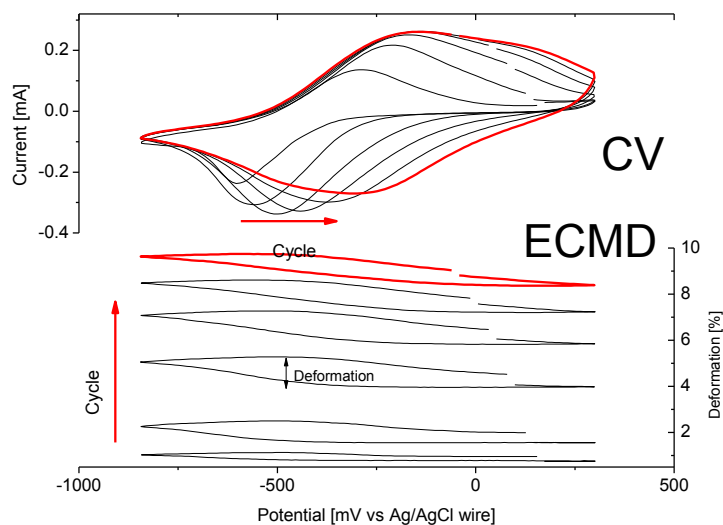


Fig.4.3 PPy/DBS 膜の CV および ECMD

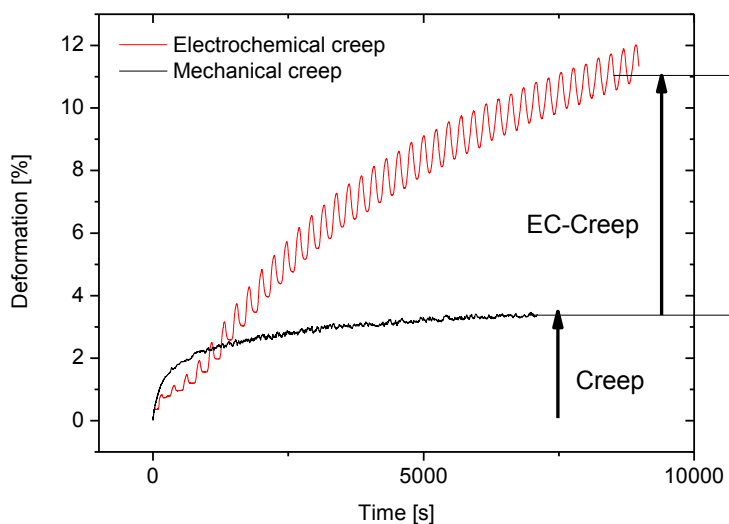


Fig.4.4 EC クリープと力学クリープ

4.3 導電性高分子アクチュエータの伸縮および EC クリープ現象の解明

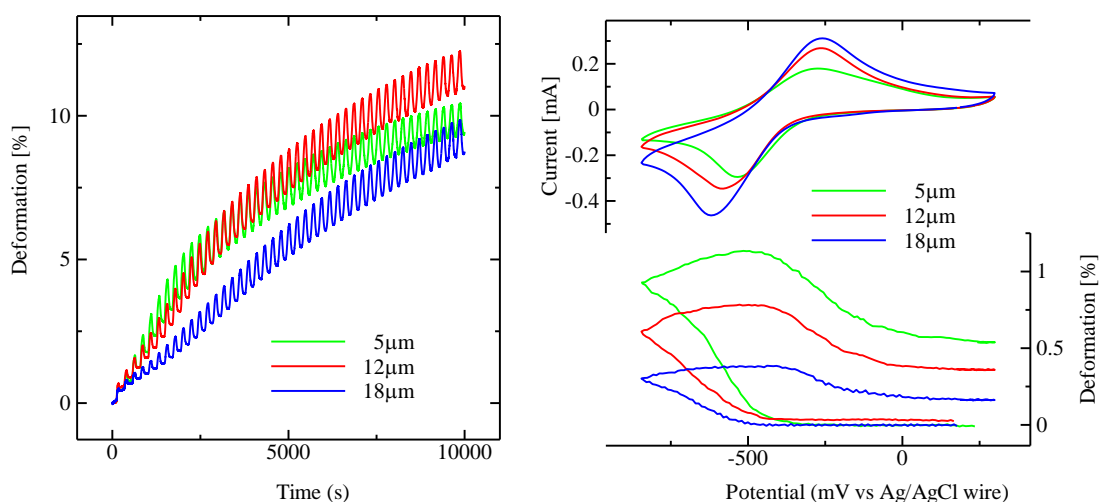
本項目では 4.2.2 で示した EC クリープの原因解明のため、電解伸縮率と膜の活性層の解明、温度依存性、ヤング率の温度依存性とブロックフォースの温度依存性、について記載する。

4.3.1 伸縮率と電気化学活性層

導電性高分子アクチュエータの伸縮原理は 2.6.1 に示した通りである。しかし、膜自体は厚く、電解反応が起こる場所は特定されていない。膜全体が常に電気化学的活性状

態であれば、大きな伸縮を得ると共に現象の説明もしやすい。しかし、実際の電解伸縮の機構は複雑であり、電解伸縮に寄与する活性層の把握もされていない。さらに、4.2.2で示したようにクリープは電気化学刺激により促進されていることから、膜内部とECクリープの関係が重要である。これらの知見は導電性高分子アクチュエータの形状を決定づけるのに大きく寄与すると考える。

電気化学活性層を解明するために、様々な膜厚の導電性高分子アクチュエータのECMDの関係を調べた。Fig.4.5に各膜厚における伸縮率の時間応答を示す。Fig.4.5(a)から膜厚の変化に伴う最終的なECクリープの違いはあまり見られない。しかし、その初期状態付近(0~5000s)で大きな違いが見られる。これら初期状態(4サイクル目)のCVおよびECMDをFig.4.5(b)に示す。この図から、各膜の電荷量と伸縮率に相関がみられ、膜厚の増加に伴い、電荷量と伸縮率の間には反比例の関係を示した。また、その電荷量と伸縮率、さらに単位電荷あたりの伸縮率をTable 4.1に示す。単位電荷あたりの伸縮率は5 μm が一番大きいことから、膜厚が薄い程活性層の全体に占める割合が大きく、形成速度が早い事が判る。



(a)伸縮率と時間の関係

(b)4 サイクル目 CV と ECMD

Fig.4.5 伸縮率と膜厚の関係

Table 4.1 4 サイクル目の電荷量及び伸縮率

thickness[μm]	Charge [mC]	Deformation[%]	%/mC
5	11.8	1.139	0.096
12	14.3	0.763	0.053
18	19.4	0.393	0.020

Fig.4.6 に様々な膜厚での伸縮率-サイクル依存性を示し、Fig.4.7 に電荷量-サイクル依存性を示す。Fig.4.6 から膜厚の増加により最大伸縮率の到達時間が遅れているのがわかる。また、Fig.4.7 に対応させると電荷量の飽和時間とほぼ一致している。このことから、膜厚が薄い程全体に占める活性層の割合が大きく、その形成が速いと示唆できる。

Fig.4.8 に各サイクルの伸縮率の差から算出した伸縮増加率とサイクル依存性を示し、Fig.4.9 に各サイクルの電荷量の差から算出した電荷増加率とサイクル依存性を示す。Fig.4.8 から膜厚の増加と共に伸縮増加率に遅れが出ていることがわかる。しかし、Fig.4.9 に示す電荷増加率は伸縮増加率の遅れにもかかわらず、全ての膜厚で同じ傾向を示す結果となった。

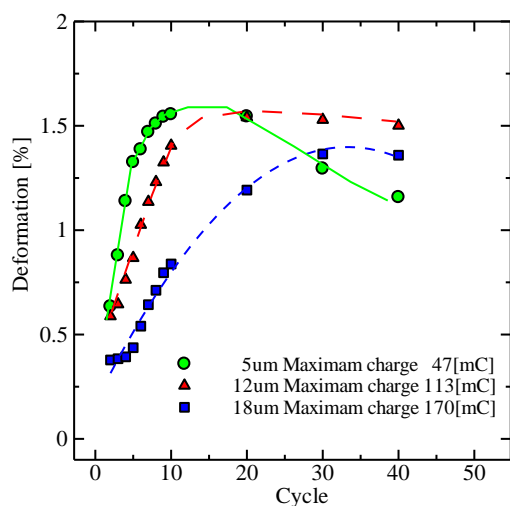


Fig.4.6 伸縮率と膜厚の関係

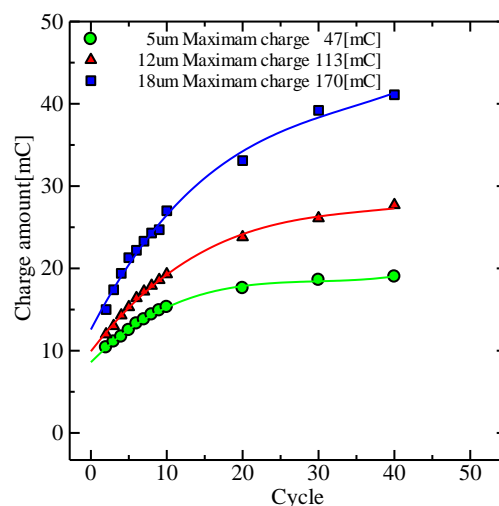


Fig.4.7 電荷量と膜厚の関係

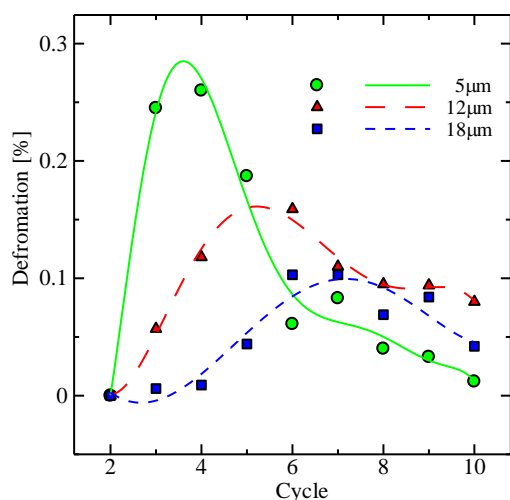


Fig.4.8 伸縮増加率と膜厚の関係

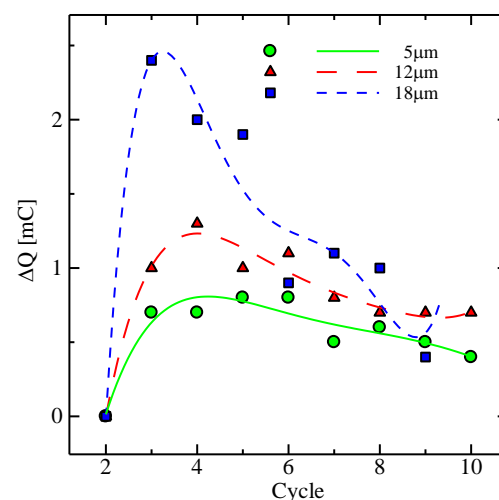


Fig.4.9 電荷増加量と膜厚の関係

以上の結果から、膜厚と電荷量、伸縮率に相関があり、膜厚方向への活性層の形成が伸縮率の特性に大きく関わっている事がわかった。

次にこの膜厚の変化による電荷量と伸縮率がECクリープにどのように影響を及ぼすのか Fig.4.10 に伸縮率の差から算出した EC クリープ率を示す。この図は各サイクルにおける EC クリープ量の差をプロットしたものであり、EC クリープが起こる速度を表すこととなる。この図から膜厚の増加と共に EC クリープの遅れが出ていることがわかる。

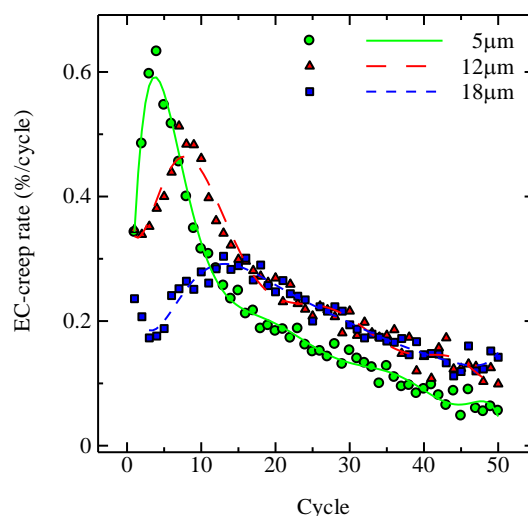


Fig.4.10 EC クリープ率と膜厚の関係

これらの遅れは Fig.4.8 に示した伸縮増加率とも相関があり、膜厚方向の活性層の形成が原因である事がわかる。

Fig.4.5 で示した膜厚の増加に伴う最大伸縮率到達時間が長くなっていること、Fig.4.6 で示した膜厚の増加に伴う電荷量の増加から、膜厚の増加が注入電荷の増加と時間遅れを作り伸縮率に寄与したと示唆する。

Fig.4.9 に示した電荷増加量と膜厚の関係では、膜厚の増加により導電性高分子の絶対量が増えまた、ピークが変わらないのは同じ速度で電荷注入が行えているからである。しかし、Fig.4.8 に示した伸縮増加率と膜厚の関係では膜厚の増加と共に最大増加時間が遅れている。つまり、電荷の最大増加時間が同じなのにもかかわらず伸縮へ寄与できる部分が少なくなっているということである。逆に言うと十分な電荷量を与えて伸縮をさせようとしているにもかかわらず、それを阻害させる部分があるということである。

Fig.4.11 に活性層と不活性層の概念図を示す。膜厚が増加すると共に不活性層の割合が増加し、伸縮しない芯の部分ができる。このことによりいくら活性層が多く存在したと

しても伸縮率は上がらず、時間の経過を伴わなければ不活性層の除去をすることができない。このために上記のような電荷量の増加はともなわず、伸縮率の遅れが生じていると予想される。Table.4.2 に示した伸縮率と活性層の関係では、各膜の最大伸縮時の電荷量を示し、その全電荷量との割合をしめす。この表から導電性高分子を動作させるためには膜の約 25%を活性化する必要があると判る。

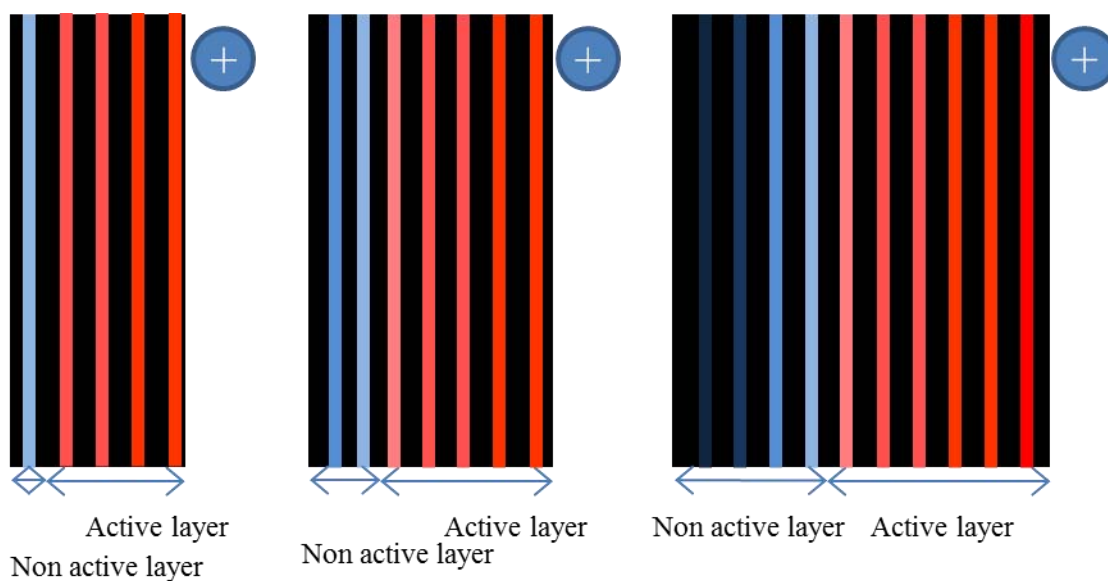


Fig.4.11 膜厚と活性層の関係

Table.4.2 伸縮率と活性層の関係

Thickness[μm]	Total Charge [mC]	Charge of maximum deformation[mC]	Active rate[%]
5	47	13.0	27.7
12	113	28.5	25.2
18	170	40.9	24.1

4.3.2 走査速度の変化に伴う EC クリープ現象

Fig.4.12 に様々な走査速度の三角波を印加した場合の、電解伸縮の時間応答を示す。電解伸縮の大きさは走査速度が遅いほど大きいですが、EC クリープは同じ動作時間において走査速度に殆ど依存しない、単一的なクリープ挙動を示すことが明らかとなった。一般に、走査速度の減少に伴う電解伸縮量の増加は、速度低減により一サイクル間での脱注入電荷量が増加し、流入・排出する総イオン数が増えたことで説明づけられる。一方で、遅い走査速度での電解反応は、高い酸化、還元電位を長い時間に渡って試料片に印加し続けるため、一般に導電性高分子の劣化を著しく促進することが知られている。Fig.4.12 で判明した走査速度の違いにより発現する EC クリープの単一性から、発生する EC クリープは PPy の電気化学的劣化に帰属されないことを示唆する。以上の考察は、以前報告した PPy 膜に大負荷を印加して生じた大きな EC クリープが、印加した張力の開放によりクリープ回復する効果とも関連している[45]。即ち、EC クリープは不可逆的な高分子の化学的構造の破壊よりも、むしろ高分子主鎖の粘弾性的な力学的配向性の変動に因ることを示唆している (Fig.4.13)。

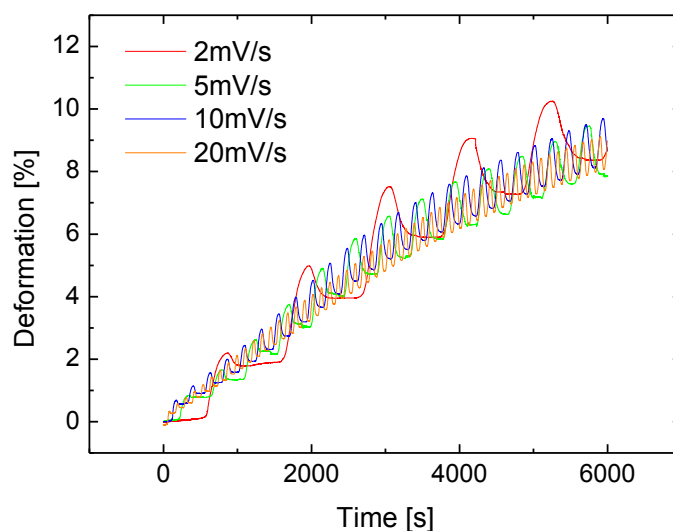


Fig.4.12. 異なる走査速度での電解伸縮の応答

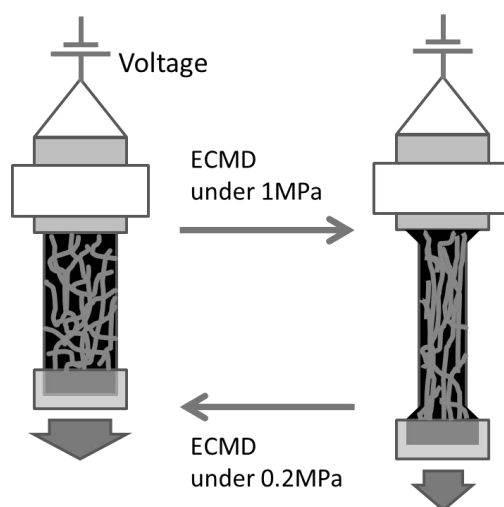


Fig.4.13. 配向性の変動に伴う EC クリープと回復

4.3.3 伸縮率と温度依存性

Fig.4.14にCV及びECMDの温度依存性を示す。温度上昇に伴いCVの面積、つまり電荷量が増幅し、共にECMDも増加していることが見られた。また、Fig.4.15に各温度での伸縮率のサイクル依存性およびFig.4.16に各温度での電荷量のサイクル依存性を示す。初期状態(0~10サイクル)では温度変化に伴い電荷量が増加し、伸縮率の大幅な増長が示された。しかし、40℃以上の温度環境のアクチュエータは、10サイクル以降で電荷量はほぼ一定の値を示しているのに対し、伸縮率が減少していることが見られた。

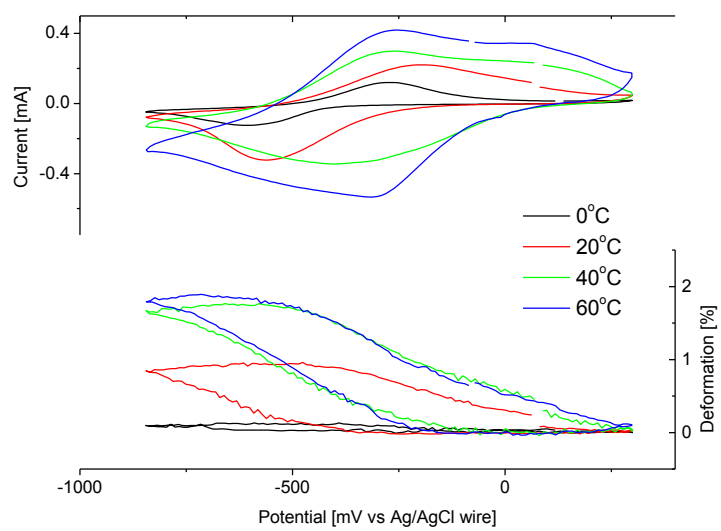


Fig.4.14 4サイクル目のCVとECMDの温度依存性

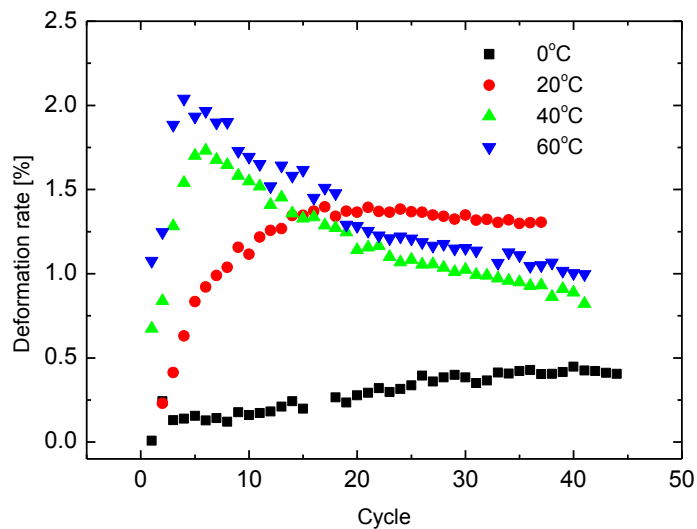


Fig.4.15 0.3MPaでの各温度における伸縮率変化のサイクル依存性

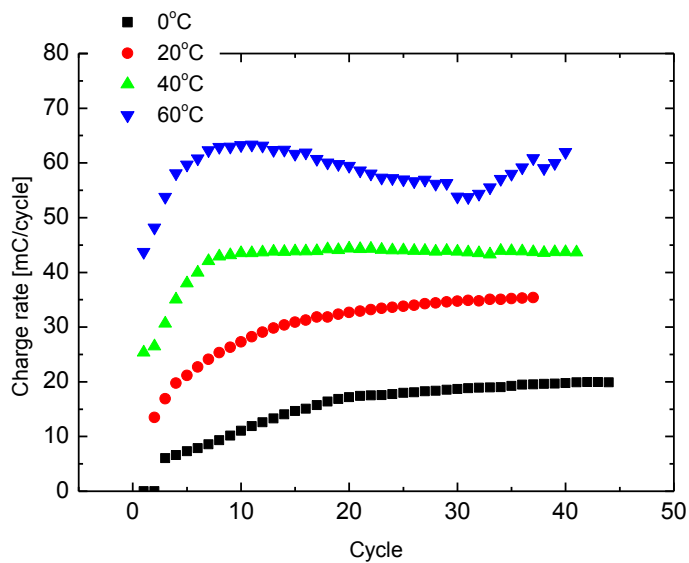


Fig.4.16 0.3MPaでの各温度における電荷量のサイクル依存性

Fig.4.17(a)各温度におけるクリープの時間依存性を、Fig.4.17(b)に単位電荷当たりの伸縮率のサイクル依存性を示す. この図から0°C、20°Cで動作しているアクチュエータは時間の経過と共に全長がクリープしているのに対し、40°C、60°Cで動作しているアクチュエータは時間の経過と共に全長が縮んでいることが明らかとなった. また、40°C、60°Cにおける単位電荷あたりの伸縮率が減少していることが示された.

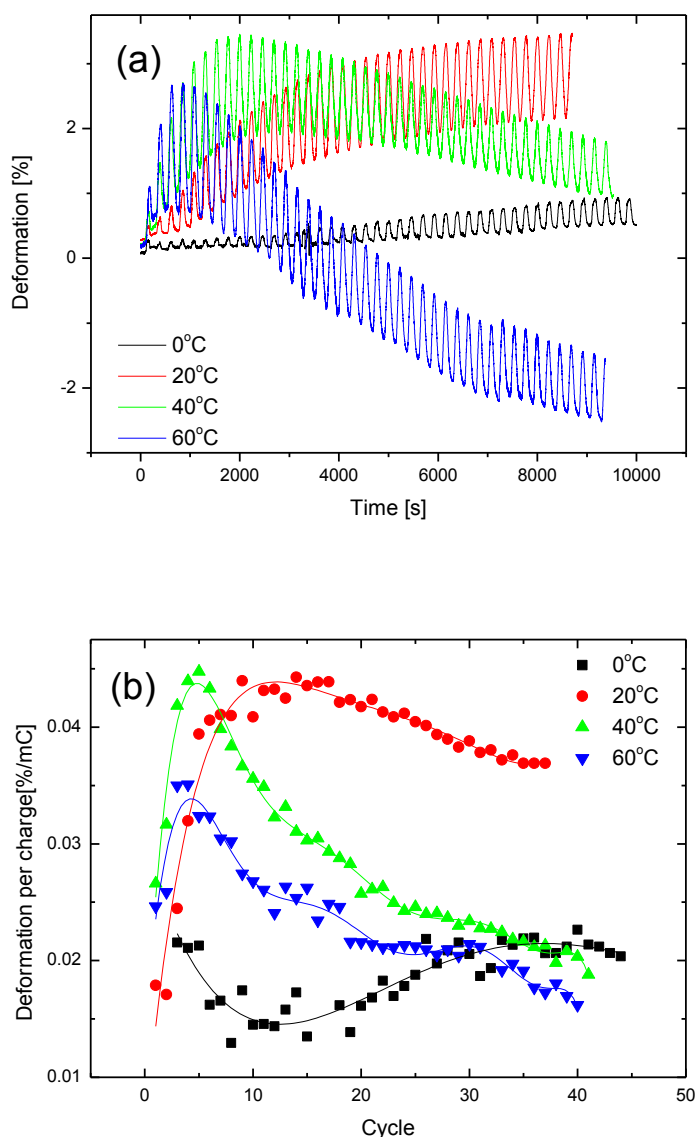


Fig. 4.17 0.3MPaにおけるECクリープのサイクル依存性(a) 各温度における単位電荷当たりの電解伸縮率(b)

◆初期状態における電解伸縮の原理

Fig.4.14で示された結果から、導電性高分子アクチュエータの活性は温度に大きく依存し、最も影響をおよぼすものは電荷量の増加であり、それに伴い伸縮率が增大することが判った。Fig.4.18に各サイクルにおける電荷量と温度の関係を示す。この図でも示されるように温度増加と共に電荷量の増加が見られる。つまり、高温ではより導電性高分子自体の電気化学的活性は上がる。しかし、導電性高分子は電気化学活性だけではなくその力学的挙動にも大きく影響されることが一般の高分子化学で知られている[46]。その一般的な挙動として、温度上昇に伴い膜のヤング率が下がり膜の機械的強度が下がるというものである。これに関し、Fig.4.19に実際に温度変化によるヤング率の測定を行った結果を示す。

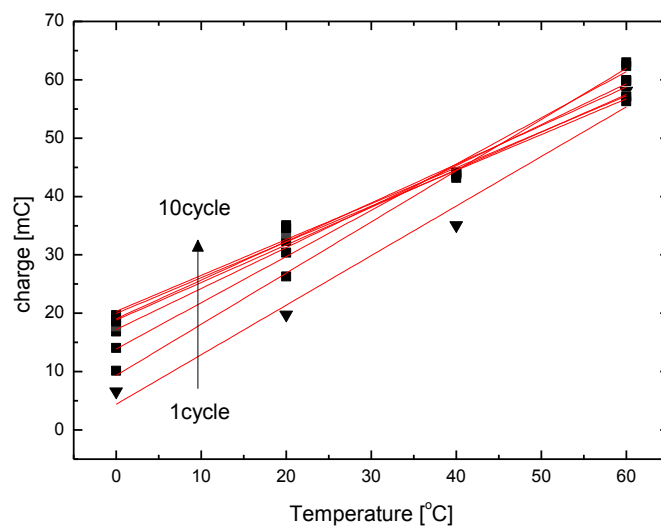


Fig.4.18 各サイクルにおける電荷量と温度の関係

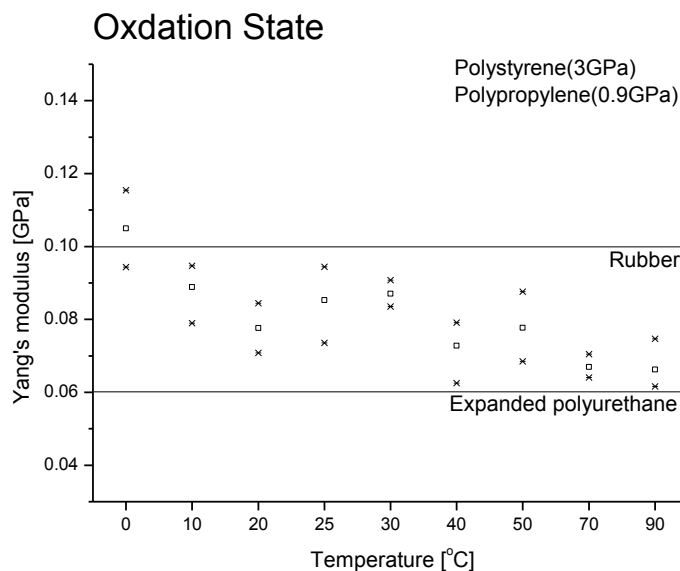


Fig.4.19 PPy/DBS膜のヤング率の温度依存性

Fig.4.19より温度の増加によりによるヤング率の低下が見られた。しかし、ヤング率の減少に伴う伸縮率の大きな低下や電荷量の減少などは見られないことが示された。これは本研究で使用したPPy/DBS膜のガラス転移温度が更に高い位置にあるからである。このことから伸縮率は膜のヤング率に大きく影響しないことが示された。

導電性高分子アクチュエータの伸縮挙動は膜のみに制約するのではなく、その使用する電解液にも大きく関係する。一般的に電解液の伝導度は温度上昇と共に高くなることが知られている。Fig.4.20に電解液や固体電解質などの温度依存性を示す。ここからもわかるように電解液の伝導性と温度は密接な関係にあるといえる。

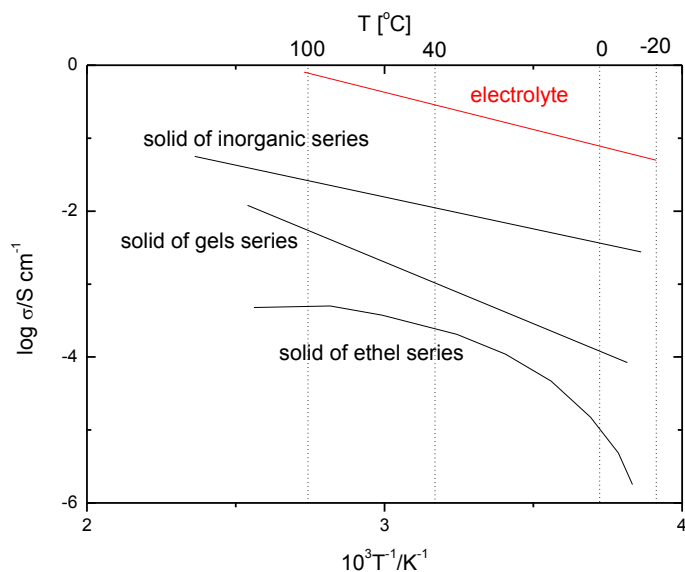


Fig.4.20 一般的な電解液の伝導性と温度依存性

Fig.4.21に実際に使用した電解質であるNaCl水溶液の伝導率と温度依存性、また、アクチュエータの注入電荷量と温度の依存性を示す。ここでも、温度の上昇に伴い電解液の伝導率が向上し、同時にアクチュエータへの注入電荷量も増大していることがわかる。以上のことから温度変化により、膜の機械強度はほとんど変化しないが、膜の電荷量が増加したため伸縮率が増加したといえる。

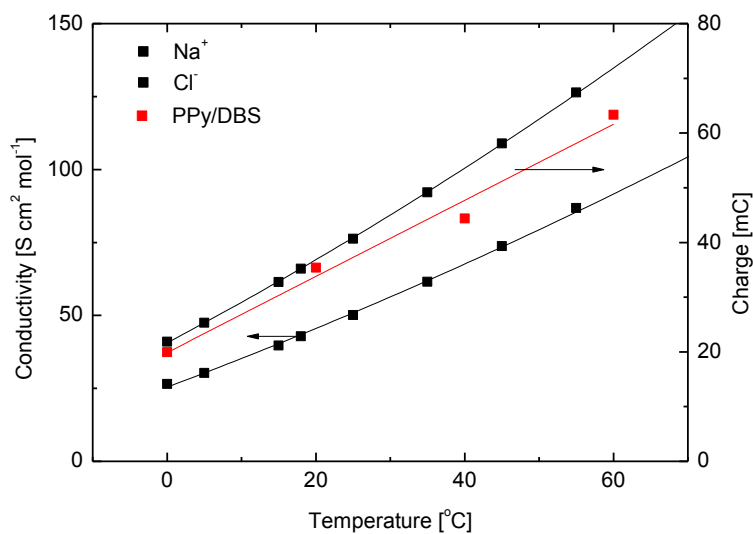


Fig.4.21 電解液およびアクチュエータの注入電荷量と温度の関係

◆後期状態における電解伸縮の原理

Fig.4.17に示したECクリープと温度の関係について電解伸縮開始後1000秒以降(5サイクル以降)の挙動について考察する。後期状態においてFig.4.16に示したように電荷量の変化は殆ど見られない。しかし、ここで示したECクリープは40°Cと60°Cの高温状態において負方向へ移行しているのが見られた。このような現象は、高温状態での一般的な高分子にも見られる。温度変化において一般的な高分子主鎖はFig.4.22に示した分子動力学計算の結果[47]のように伸びきった状態から収縮した状態を示すことが知られている。本研究で取り扱う導電性高分子にも同じ場合が適応でき、高温状態においてこのコンフォメーションの変化が、負方向へ移行させる力が大きいことにより発生したことイえる。また、このようなダイナミックなクリープの回復は、電気化学でクリープが促進されると同じように、電気化学により回復が促進されたといえる。

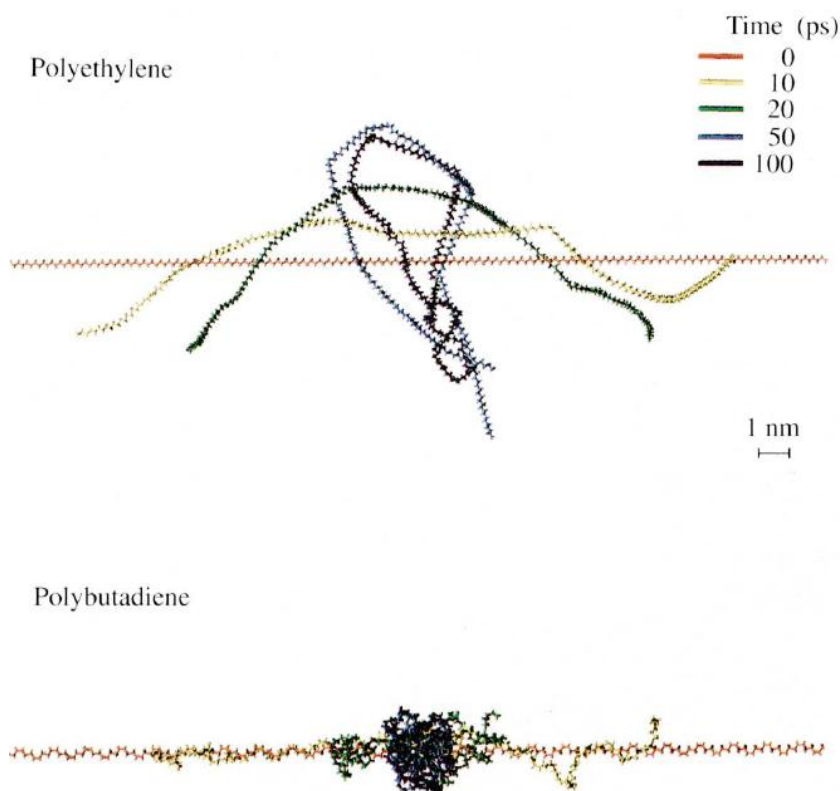


Fig.4.22 分子の温度変化によるコンフォメーションの違い

4.3.4 伸縮率の温度と負荷依存性

Fig.4.23からFig.4.26に各温度での各負荷における電解伸縮を示す. 0°C 、 20°C において負荷による変動は大きく変化していないことがわかる. しかし、 40°C 、 60°C の高温環境では伸縮率が大きく変化し、特に初期状態(0~5cycle)における挙動が変化したといえる.

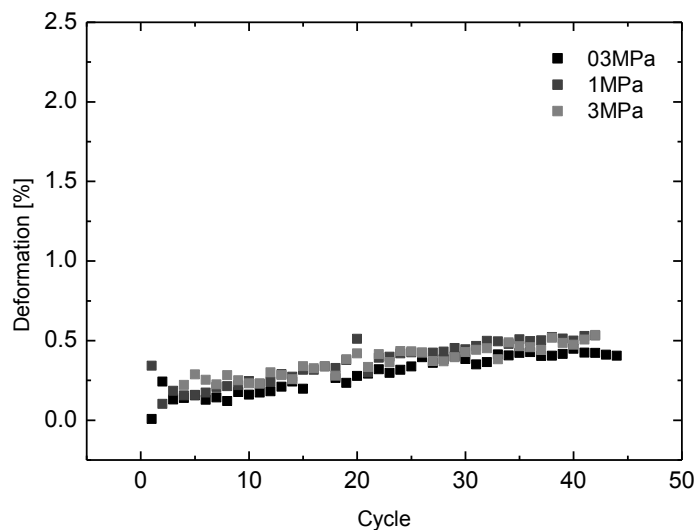


Fig.4.23 0°C における各負荷での伸縮率

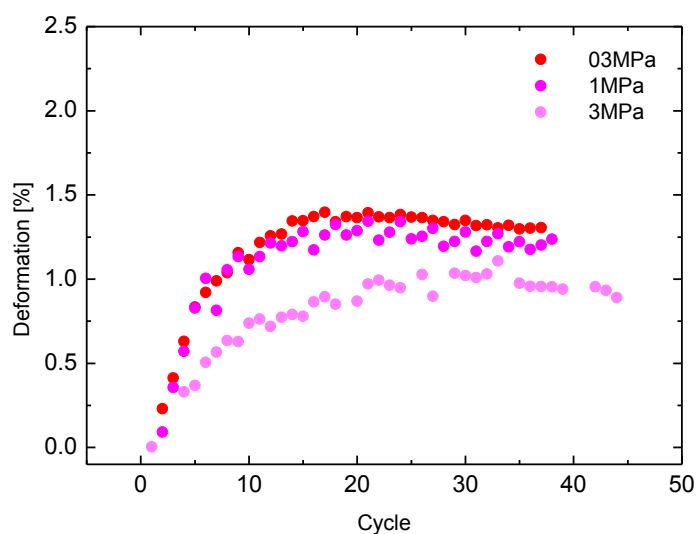


Fig.4.24 20°C における各負荷での伸縮率

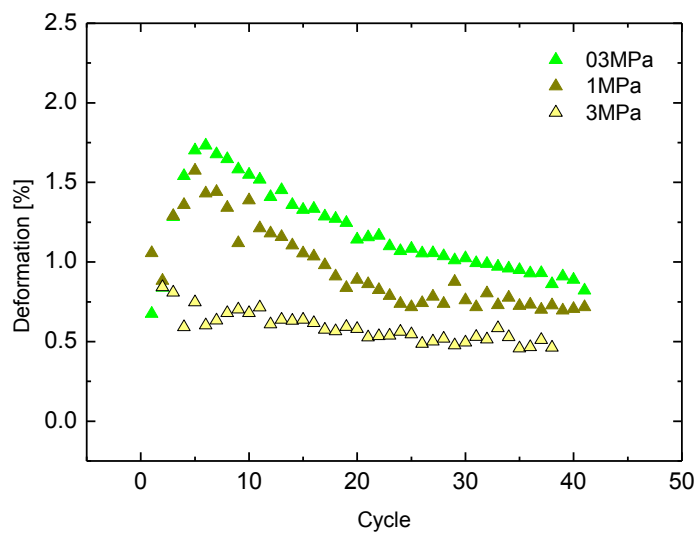


Fig.4.25 40°Cにおける各負荷での伸縮率

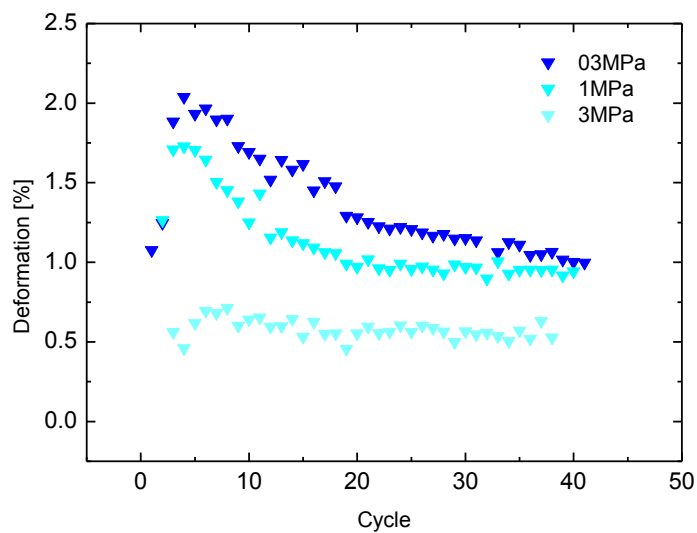


Fig.4.26 60°Cにおける各負荷での伸縮率

Fig.4.27からFig.4.30に各温度における各負荷での電荷量のサイクル依存性を示す。0°Cから60°Cにおいて負荷による電荷量の大きな変化はなく、どの負荷においても同じような傾向を示すことがわかった。

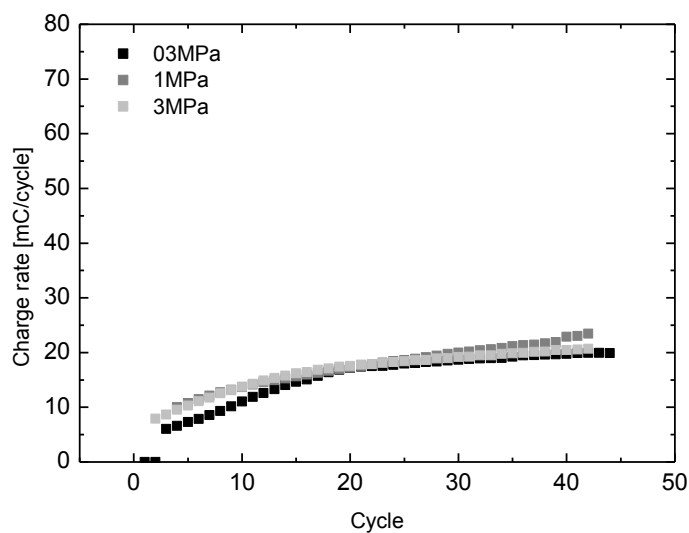


Fig.4.27 0°Cにおける各負荷での電荷量

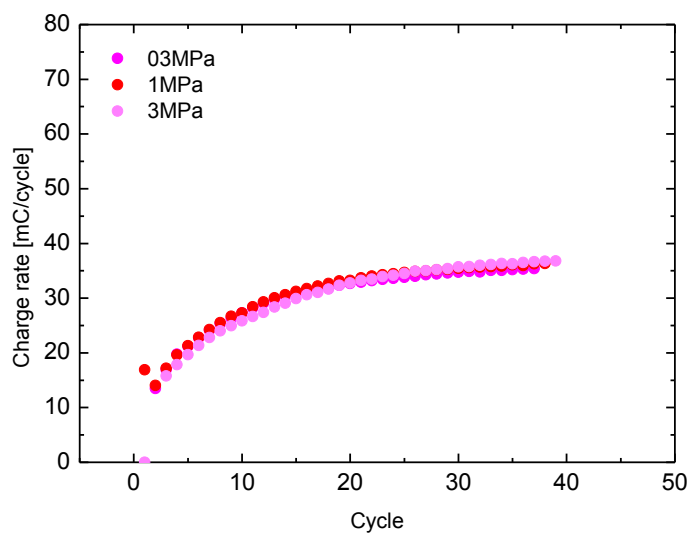


Fig.4.28 20°Cにおける各負荷での電荷量

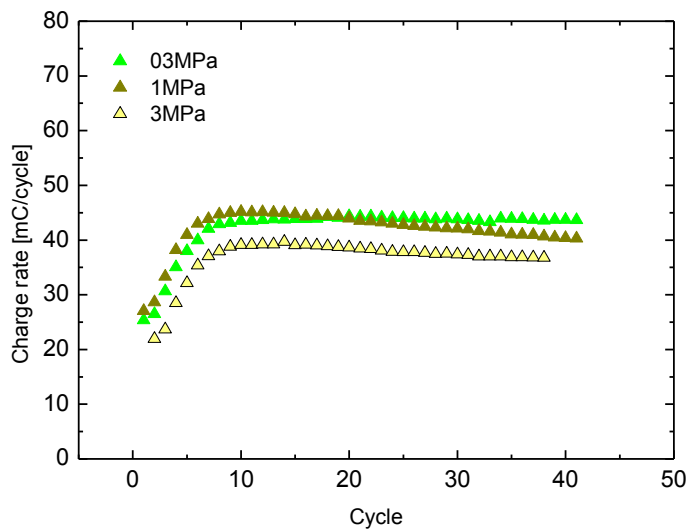


Fig.4.29 40°Cにおける各負荷での電荷量

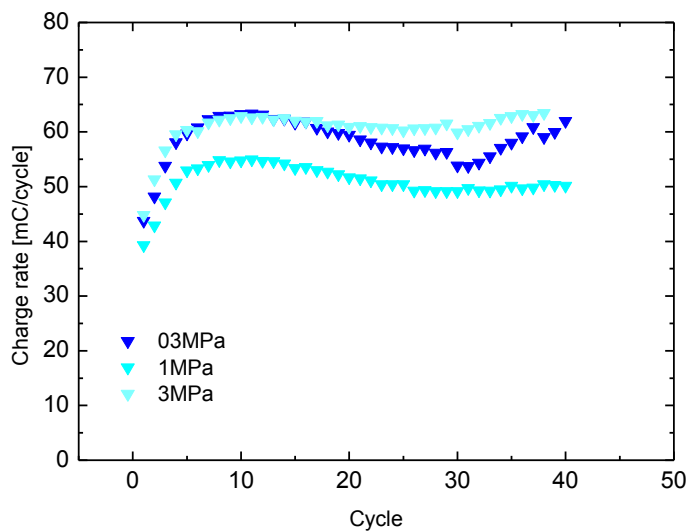


Fig.4.30 60°Cにおける各負荷での電荷量

Fig.4.31とFig.4.32に1MPaおよび3MPaにおける各温度環境でのECクリープを示す。負荷の増大により周期的伸縮が減少していることが見られる。また、Fig.4.17で示した0.3MPa、Fig.4.26で示した1MPaの負荷ではクリープ回復が見られるのに対し、Fig.4.28で示した3MPaの負荷では見られないのが確認できた。また、高負荷になればECクリープが増大し、温度上昇に伴いECクリープが負方向へ回復する事がわかった。

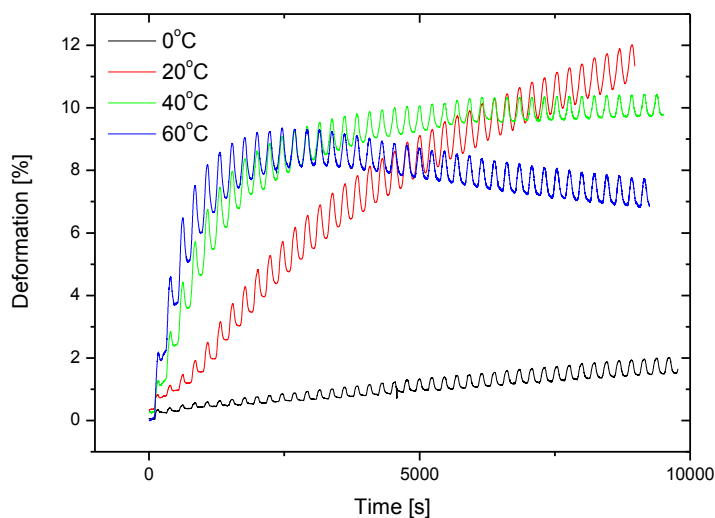


Fig.4.31 1MPaにおける各温度環境でのECクリープ

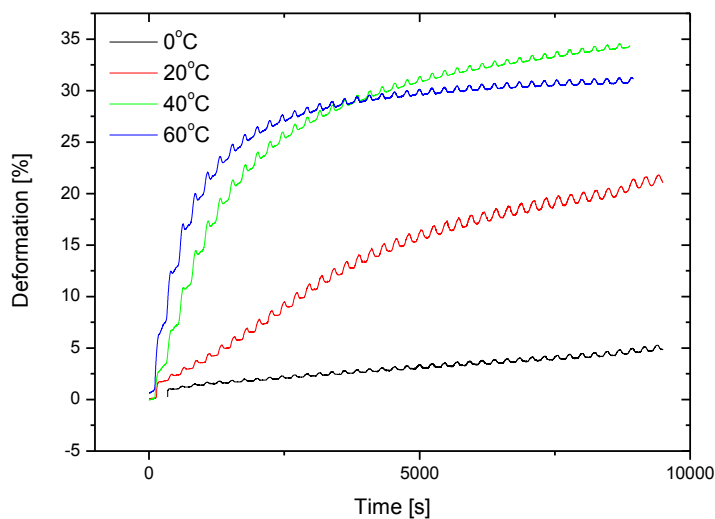


Fig.4.32 3MPaにおける各温度環境でのECクリープ

◆低温環境(0°C、20°C)における電荷量と伸縮挙動

Fig.4.23とFig.4.24に示した低温環境での伸縮率は、20°Cの3MPaで減少を示した以外はほぼ同じ伸縮率を示し、また、Fig.4.27とFig.4.28から、負荷の違いによる電荷量の変化がないことが判る。また、Fig.4.31とFig.4.32で示す3MPaにおけるECクリープでは最終クリープ量が1MPaの2倍となり増大を示した。しかし、伸縮率とクリープ量の関係を見ると、伸縮率の大きな増加もなく基本的な伸縮運動は保持したままであることがわかった。この事は負荷において電解伸縮率は変わらず、ECクリープだけが促進される事を示し、ECクリープを抑制することで、実際の使用において位置制御性が向上し、長期運転を可能にするものと示唆する。

◆高温環境(40°C、60°C)における電荷量と伸縮挙動

Fig.4.25とFig.4.26に示した40°Cと60°Cにおける各負荷での伸縮率とFig.4.29とFig.4.30で示した電荷量から、高温環境下で高負荷を与えると著しく伸縮率が低下している。しかし、電荷量に関しては大きな変化を示すことはなかった。また、初期状態(0~5Cycle)の電荷量の増加に伴い伸縮率が大きく、飽和電荷量に達してから電解伸縮は縮小傾向にあることが示された。これは膜活性層と電荷量が相関し、伸縮率が増大したと示唆する。さらに、全体が活性状態となると膜全体がエントロピー弾性を発現することにより硬くなり、伸縮を阻害したものと考えられる。

◆電気化学クリープ現象

Fig.4.31とFig.4.32に示した1MPa、3MPaにおける温度とECクリープの図から、負荷の増加によりECクリープが増加した。しかし、40°Cと60°Cにおいてクリープ量はほぼ同じ値を示し、ECクリープ飽和値を示していると考えられる。その大きさは約30%であった。負荷の増加によりECクリープが増加し、温度変化でECクリープ挙動が変化するものとわかった。また、1MPaにおいて60°Cでのクリープは最大クリープ量後に収縮していることから、高分子主鎖の破断による塑性変形クリープではなく、高分子主鎖のコンプォメーション変化および滑りにより発現したと示唆できる。

◆温度とブロックフォース

上記で示した温度と伸縮率、荷重と伸縮率の結果から温度とブロックフォースの関係をFig.4.33に示す。これから低温環境と高温環境では明らかな違いがあることが判った。高温では分子の熱運動が上がり、低負荷の時はその分子運動の活発性と電荷量の増加から伸縮率が增大しているが、そこへ大きな張力が加わると高分子が伸ばされ、伸縮に寄与できる高分子主鎖が束縛され、伸縮率の低下が起こったと示唆できる。

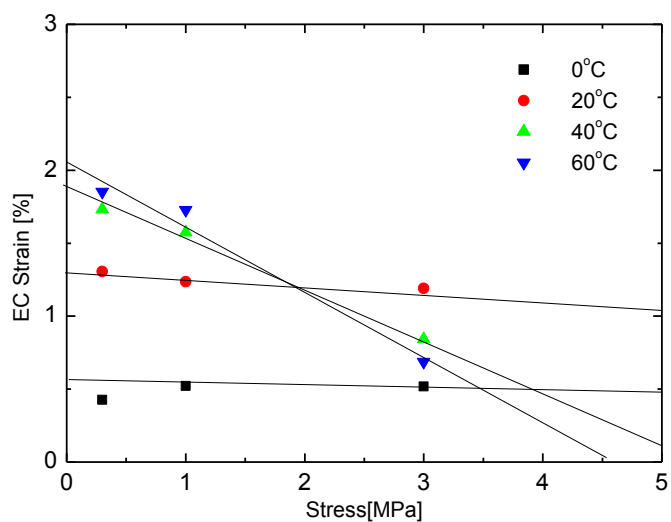


Fig.4.33 Strain-Stress曲線の温度依存性

4.4 結言

本章ではPPy/DBSを用いた導電性高分子アクチュエータの作製方法について紹介し、膜の状態、構造、表面形状、基本的な特性について述べた。さらに導電性高分子のECクリープ現象を解明するため活性層の概念、伸縮率と温度の依存性、伸縮率と負荷特性について示した。これらにより、導電性高分子アクチュエータは膜厚に大きく依存し、最大伸縮量に達するには膜全体の約25%が活性化しなければならないことがわかった。また、初期状態において伸縮率の向上を見込むためには膜の内部まで浸透するような膜の設計が必要だと示唆できた。また、膜厚が薄いと長時間運転することでその性能が低下してしまった。そのため最適な膜厚を探索する必要があることがわかった。この他に薄膜状ではなく繊維状に導電性高分子アクチュエータを設計するなどの考慮により不活性層を早期に活性化させる事ができると考える。

ECクリープの挙動として高分子の膜厚による最終的な値は変わらなかったが、クリープ速度の変化が現れ、不活性層により減少していることがわかった。

伸縮率と温度の変化では初期状態の変化と後期状態の変化の違いが著しく現れた。初期状態において温度の上昇に伴い伸縮率の向上が示されたが、後期状態において伸縮率の低下が見られた。温度上昇に伴う電荷量の増加は見られたものの後期状態における電荷量の現象はあまり見られなく、温度上昇に伴う伸縮率の低下は電気化学と別のところにあるとわかった。通常高分子は高温環境でそのコンフォメーションを起こすことが知られ、導電性高分子の動作途中でもこの現象により膜が収縮したことで電解伸縮率が落ちたものと考えられる。

伸縮率と荷重の関係では、荷重の増加と共にECクリープが大きく現れた。温度と荷重の変化に伴うECクリープについても高温状態で加速的にクリープが起こった。しかし、低温環境ではクリープの減少は抑えられ、分子の熱運動がECクリープに大きく影響していることがわかった。

以上のことから、膜の伸縮率の最大の要因は電荷量によるものだということがわかった。さらに、ECクリープは分子の熱運動に大きく関係し、大きな荷重によりECクリープが発生することから伸縮率の低下が起り、長期間の運転が困難となったといえる。これらの解決に高分子自体の設計をすることで解決すると示唆できる。

第5章

新規架橋構造を導入したポリピロール アクチュエータの開発^{[48][49]}

5.1 緒言

2章4章でも示したように導電性高分子を用いたソフトアクチュエータは大きな伸縮率、発生力、柔軟、軽量や低電圧駆動などの特徴を有していることから、次世代のアクチュエータとして注目を集めている[50]. 一方、問題として応答速度[51][52]、サイクル安定性や制御性[53]など多くの解決すべき課題を残している. 以上の問題に対してこれまでに、多孔質なフィルムを作製することで応答速度が改善され[51]、また、印加する電圧幅を制御したりイオン液体を導入することで長期安定性の向上を図ることが出来た[51]. 一方、位置制御性に対する問題は実運用に際し大変重要な因子[54][55][56]にもかかわらず、これまでの報告事例が少なく、具体的な解決方法は殆ど示されていない. こうした位置制御性に関わる一番の問題点としてクリープ現象がある. これはアクチュエータが高分子で形成されているため、大きな荷重により容易に発生する. 本論文の4章でも示したように高負荷を与えることで電気化学クリープ(EC クリープ)が発生し、また高温によりクリープが促進されることが示された.

導電性高分子アクチュエータの駆動は、比較的大きな荷重が加わった状態で、膜は本来の可逆的な駆動である電解伸縮に、クリープが重ね合わせで発現する[45][57]. 4章でも示したように、EC クリープは膜への比較的大きな引張負荷の下で電解反応を行なわせた際に脱注入されるイオン流動により、高分子主鎖間での物理架橋の滑りや破壊が原因として生じるものと推察されてきた[56].

本報告では、クリープの抑制を目的として、化学架橋の導入による EC クリープの抑制効果を調査した. 具体的には化学架橋を担う分子ユニットとして、アクチュエータを構成するピロールの窒素部を直鎖アルキルで連結した、二量体であるジピロロアルカン(diPy-C_n)(Fig.5.1)を新規に合成した. ポリピロール(PPy)膜を電気化学的に成膜する際に、ピロールモノマー(Py)に一定の分率でジピロロアルカンを混合することで、部分的に化学架橋構造が取り込まれた架橋性ポリピロール(PPy-diPy-C_n)を作製した. 得られた PPy

膜について、電導度、電解伸縮、脱注入電荷量などを調査し、化学架橋体が電解伸縮に与える影響について考察した。

5.2 新規架橋分子の合成

5.2.1 Dipyrrolo dodecane と Dipyrrolo hexane の開発

本研究で使用しているピロールに架橋効果を持たした新規分子を合成する。

Fig.5.1 に Dipyrrolo alkane の合成スキームを示す。本研究では文献を参考に強塩基雰囲気下で合成を行った[48]。まず、50ml のバイアルボトルにミキサーにより粉状にした KOH(6.7g)と DMSO(35ml)を加え攪拌し溶かした。次にピロールモノマーを(22mmol)加え1時間攪拌し、ピロールの窒素部分にある水素をカリウムにイオン置換した。そこへジブロモドデカン(10mmol)を加え4時間反応を行った。目的物の抽出にはジエチルエーテルを使用し、有機層と水層に分離を行い、有機層を分液漏斗により抽出を行った。また、乾燥には硫酸マグネシウムとエバポレータにより行い、さらにカラムを用いて目的物の抽出を行った。合成物の同定は NMR と質量分析法を用いて行い、それらの結果から Dipyrrolo alkane の構造であると同定した[49]。

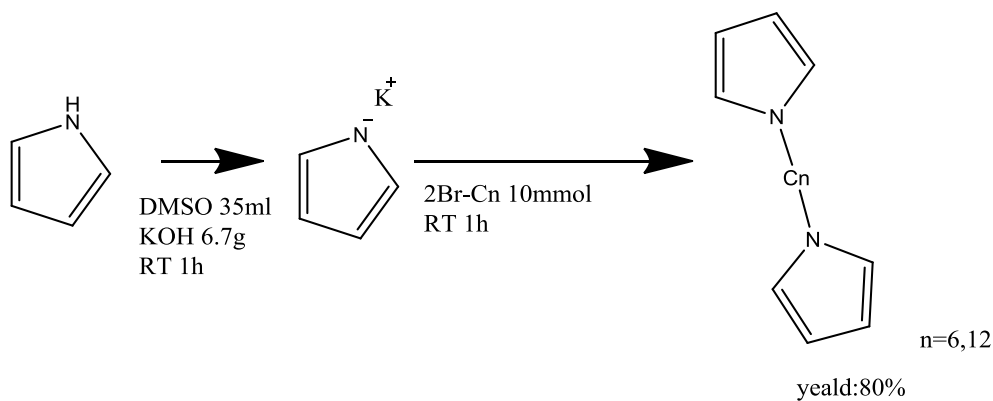


Fig.5.1 Dipyrrolo alkane のスキーム

5.3 新規架橋分子を有した導電性高分子アクチュエータの作製

新規架橋分子を有した導電性高分子を作製するために4章でも示した定電流電解重合法により成膜を行った。溶媒に安息香酸メチルを使用し濃度0.2Mのテトラブチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホン酸(TBADBS)にピロールモノマーと5.2で示した架橋分子を低比率で混合したものを重合液とし、定電流電解重合法(0.2mA/cm²、2hrs)によりTi陽極表面上に成膜を行った。架橋体モノマーの導入の有無により、化学架橋PPy膜をPPy_n.diPy-C_n/(TBA)DBS、化学架橋を含まない膜をPPy/(TBA)DBS、また対照実験として水溶液中で成膜したPPy膜であるPPy/DBSを作製した。

定電流電解重合法で作製した膜(25mm×25mm)は、電極表面から剥離することで同サイズの自立膜を得た。電解伸縮測定には、更に2mm×10mmの長方形に切り出した小片を駆動フィルムとして評価した。電解伸縮の評価は3章で示した装置により行った。試料片にサイクリックボルタモグラム(CV)で電気化学電位を印加し、固定電位幅での定電位走査速度の三角波を繰り返し入力して可逆的な電解伸縮を発生させた。本研究での駆動環境は、ECクリープの発生が認められる1MPa[53][58][59]の引長応力を付加して、0.5MのNaCl水溶液中で行った。

5.4 新規架橋分子を導入した導電性高分子アクチュエータの架橋効果

Fig.5.2(a)に様々な PPy 膜の電解伸縮と EC クリープの応答を示す. また各膜に対して CV の一サイクル間で生じるクリープの大きさを元に算出した、クリープ増加率の電気化学サイクルに対する応答を Fig.5.2(b)に示す. 以上の応答曲線から容易に読み取られるように、化学架橋体の導入が、発生する EC クリープの大きさを大幅に抑制することが明らかとなった. また EC クリープ増加率は、10 サイクル付近をピークに減衰する収束性を示した. 即ち、化学架橋体の導入は、EC クリープの量的抑制とともに、EC クリープの時間的収束を促進する効果を有していることが明らかとなった.

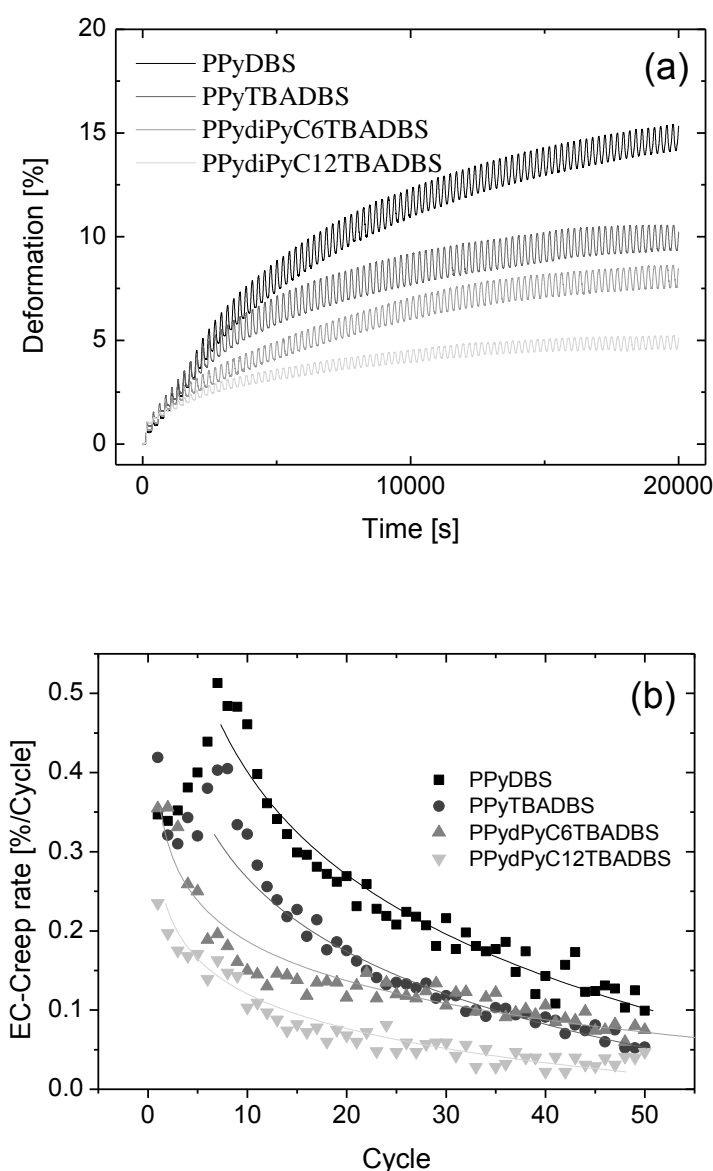


Fig.5.2 様々な膜の(a)電解伸縮応答と、(b)EC クリープ速度のサイクル依存性

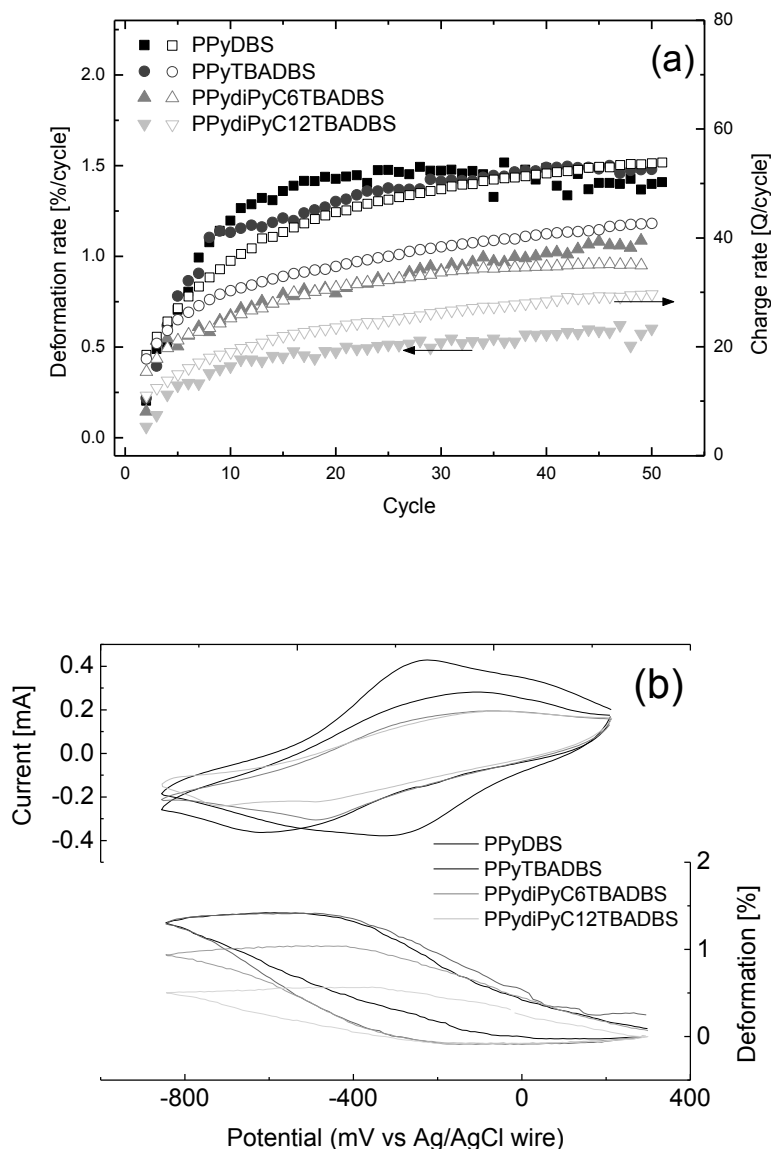


Fig.5.3 (a) 各電解サイクルにおける伸縮率と電荷量
(b)50 サイクルでの CV と電解伸縮

EC クリープの収束性を議論するため、電解サイクルを用いた EC クリープの収束係数 (τ)を以下の式で評価した.

$$y = y_0 + Ae^{-c/\tau}$$

ここで、 c は時間に対応する電解サイクル数を示し、 y_0 は0サイクルとの交点、 A は定数を示す. Fig.5.3(b)に50サイクル時でのCV波と電解伸縮を比較した図を示す. また

Table.5.1 に、この状態で算出されたサイクル当たりの脱注入電荷量(Q)、電解伸縮の大きさ(ΔL)、及びクリープ収束係数(τ)を示す。Table.5.1 から、化学架橋の導入により、膜の脱注入電荷量と電解伸縮の大きさは相関して小さくなった。更に脱注入される単位電荷あたりで駆動する電解伸縮の大きさ($\Delta L/Q$)の値は、diPy-C₁₂ 化学架橋体導入の場合を除いて、ほぼ 0.03 [mC/%]程度の大きさとなることが判った。これは、単一電荷の誘起する電解伸縮の量が、化学架橋体の導入を行った PPy 膜においても、通常の膜と同様の大きさとなることを意味する。すなわち、化学架橋体の導入後も電解伸縮の基本的な発現機構は保存されることを示している。また、Fig.5.3(a)に示したように安定した傾向を示している。一方、算出した EC クリープの収束係数は、化学架橋体の導入により比較的大きく減少した。この比較実験で使用した、化学架橋体を含む PPy は、モノマー分率で 10%の化学架橋体の添加を行った膜である。すなわち、比較的少量の架橋体の導入が、EC クリープの抑制に効果的に作用することが明らかとなった。

Table 5.1 50 サイクル目における電解伸縮パラメータと、算出した EC クリープ収束係数

	Q[mC]	ΔL [%]	$\Delta L/Q$ [%/mC]	τ
PPy/DBS	54.0	1.40	0.0259	0.181
PPyTBADBS	42.8	1.33	0.0311	0.131
PPy:dPy-C ₆ /(TBA)DBS	35.3	0.96	0.0272	0.070
PPy:dPy-C ₁₂ /(TBA)DBS	29.9	0.49	0.0162	0.062

化学架橋体の導入が膜の導電率に及ぼす影響を調査するため、様々な分率で化学架橋体を導入した PPy 膜の導電率と化学架橋体の混入率との関係を調査した(Table 5.2)。

この結果が示すとおり、化学架橋体の導入により膜の導電率は急速に減少した。導入した化学架橋体が飽和炭化水素の構造を含んでおり、基本的に二量体内での導電性が無い構造体であること、更に、PPy の窒素部への飽和炭化水素体の導入を行った diPy-C_n を PPy に重合する事で、PPy の実効共役長を減少させ、導電率が低下したと推察される。実際、先の Table.5.1 との対応から理解されるように、化学架橋体の導入による低い電導度の膜では、同時に電解伸縮率を決定付ける脱注入電荷量もまた減少している。即ち、化学架橋体の導入は、EC クリープの抑制と収束には極めて効果的なものの、膜の電導度の低下を誘起し、電解伸縮の性能も同時に劣化させる結果を引き起こしている。

Table5.2 架橋分子の比率と導電率の関係[S/cm]

mixing ratio of diPy-Cn	0%	10%	20%	30%	50%
PPy:dPy-C ₆ /(TBA)DBS	63	52	–	10	1.4
Ppy:dPy-C ₁₂ /(TBA)DBS		14	11	–	0.43

以上の結果から、EC クリープを抑制しつつ電解伸縮の性能を低下させない理想的な化学架橋体となる二量体構造が想定できる。すなわち、不飽和炭化水素で連結された電導性を保持する二量体分子を化学架橋体として導入すれば、膜は高い電導度を保持しながら、EC クリープを効果的に抑制する理想的な電解伸縮挙動を示すものと期待される。

5.5 結言

架橋 PPy 膜のイオン流動による伸縮と EC クリープの相互関係について研究を行った。EC クリープは架橋により抑制できた。しかし、伸縮は減少し、その原因は電気化学活性と導電率の低下によるものだった。架橋 PPy 膜における EC クリープが一定のサイクル後に飽和し、伸縮率も一定となったことから高分子鎖の断裂ではないことが示唆できる。この結果からイオン流動による伸縮により高分子鎖の構造が変わることで EC クリープが起こっていると考えられ、さらなる分子設計により伸縮率を保ったまま EC クリープが抑制できると示唆できる。

第6章

新規架橋構造を導入したポリエチレンジオキシチオフエンアクチュエータの開発

6.1 緒言

5章で示した新規架橋分子を導入したポリピロールアクチュエータではイオン流動による伸縮と EC-creep の相互関係から、架橋による EC-creep の抑制ができた。しかし、伸縮は減少し電気化学活性と導電率の低下が見られた。今回合成したピロール架橋分子は一位の部分にアルキルを合成した。しかし、一位にある NH は導電性に大きく寄与し、そこへアルキル鎖を導入することが原因で導電性が著しく落ちた。

本章では導電性を損なわないように架橋材料の分子設計を行い、導電率低下による伸縮率の低下を抑えた結果について報告する。

これまで、導電性高分子の主鎖としてポリピロールを用いてきた。しかし、ポリピロールの架橋分子を設計するにあたり、ピロールにアルキルやその他分子を入れることは非常に難しいことがわかった。そこで、導電性高分子主鎖として有機物電極としても有名なポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)を用い、そこへチオフエンの架橋分子を導入する方法を用いた。チオフエンは様々な分子をつなげることが比較的容易であり、電界効果トランジスタや太陽電池など幅広い分野で使用されている。本章では、チオフエンの3位部分をアルキルで連結した、2量体であるジチオアルカン(dithio- C_n)(Fig.6.1)を新規に合成しアクチュエータの特性について述べる。フィルムアクチュエータを構成する PEDOT 膜を電気化学的に成膜する際に、EDOT に一定の分率でジチオアルカンを混合することで、部分的に化学架橋構造が取り込まれた架橋性 PEDOT(PEDOT.dithio- C_n /(TBA)CF₃SO₃)を作製した。得られた PEDOT 膜について、電導度、電解伸縮、脱注入電荷量などを調査し、化学架橋体が電解伸縮に与える影響について考察した。

6.2 ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)アクチュエータの作製

試料の作製法として電解重合法を用いた。電解重合法は、モノマーから直接、高分子膜として簡単に作製できることから、研究・製品応用の両面において適している。重合装置は3章で示したポリピロールと同じ装置を用いて、カチオン駆動型アクチュエータを作製した。Table.6.1 に電解重合時の条件を示す。

ここでポリピロールの作製方法とは比べ電流密度や重合時間の変更を行った。電流密度を低くすることでポリマーの重合速度を遅くし膜質の良いものを得るためである。また、支持電解質にテトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンサルフォネート (TBA/CF₃SO₃)を使用したのは、EDOT 重合時にルイス酸系でなければ、自立膜を形成出来なかったためである。

Table 6.1 PEDOT/CF₃SO₃ 膜の重合条件

重合方法	定電流電解重合法
電流密度	0.2[mA/cm ²]
重合時間	2[h]
重合温度	室温(約 20[°C])
作用電極(WE)	チタン板 (Ti)
対向電極(CE)	ニッケル板 (Ni)
参照電極(RE)	塩化銀線 (Ag/AgCl)
溶媒	安息香酸メチル(窒素置換を施したもの)
モノマー	エチレンジオキシチオフェン (EDOT) (0.20[M])
支持電解質	テトラブチルアンモニウム トリフルオロメタンサルフォネート (TBACF ₃ SO ₃) (0.20[M])

実際の重合において、はじめに支持電解質である TBACF₃SO₃ (0.782[g])に安息香酸メチル(10.367[g])を入れてスターラーで約 10[min]攪拌し、溶液を作製した。次に、この溶液にモノマーである EDOT(0.284[g])を入れ、スターラーで約 10[min]攪拌し、全体で 10[ml]の電解液を作製した。また、スターラーでの攪拌作業は室温で行った(以下同様)。そして、Ti の成膜する部分および電極を挟む部分以外にマスクを行い、重合装置を用いて、定電流電解重合法により重合時間 2[h]で成膜を行った。作製した膜を Fig.6.1 に示す。ポリピロールと同様に作用電極表面は電極表面を転写したような光沢をし、電解液表面は凹凸がある形状となった。また、作用電極表面はポリアニンなどと同様に金属光沢をしている。得られた膜の導電率は 414[S/cm]であった。

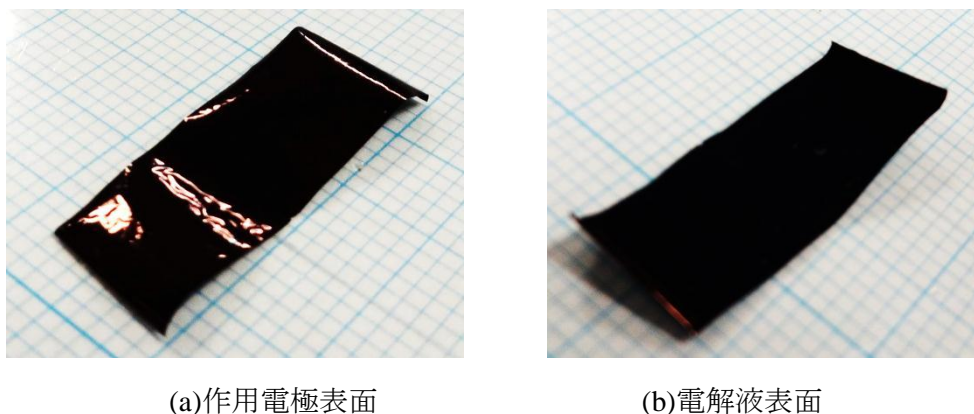


Fig.6.1 電解重合により成膜した PEDOT

6.3 新規架橋分子の合成

6.3.1 1,6-ビス(3-チエニル)ドデカン及び1,6-ビス(3-チエニル)ヘキサンの開発

本研究で使用しているチオフェンに架橋効果を持たした新規分子を合成方法について述べる。

Fig.6.2 に 1,6-ビス(3-チエニル)アルカンの合成スキームを示す。本研究では文献を参考にグリニャールで合成を行った[60]。まず、グリニャール試薬を作製するために 50ml のバイアルボトル 1 に粉末状のマグネシウム(8mmol:0.194g)とテトラヒドロフラン(THF:6.7ml)を加えた。次に THF(2ml)にジブロアルカン(4mmol:1.31g)を溶かした溶液を、1 滴ずつ加える。徐々に加えていくと同時に 67°Cまで加熱し反応を促進させた。また、反応が少しずつ低下していくため 80°Cまで加熱し、マグネシウムが溶けるまで約 3 時間反応させた。次にもう一つの 50ml のバイアルボトル 2 に[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロニッケル(II) ($\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$)(0.4mmol:0.273g)と THF(32ml)、3-ブromoチオフェン(8mmol)を加え攪拌した。バイアルボトル 2 を氷水で冷やしながらバイアルボトル 1 で作製したグリニャール試薬を少量ずつ加え、全量投入後、40°Cに加熱し 24 時間反応を行った。反応後、1M 塩酸を加えクエンチした。目的物の抽出にはジエチルエーテルを使用し、分液ロートを用いて 1M 塩酸で 3 回洗浄し、飽和食塩水にて 2 回洗浄を行った。また、乾燥には硫酸マグネシウムとエバポレータにより行い、更にカラムを用いて目的物の抽出を行った。合成物の同定は NMR と質量分析法を用いて行い、それらの結果から 1,6-ビス(3-チエニル)アルカンの構造であると同定した。

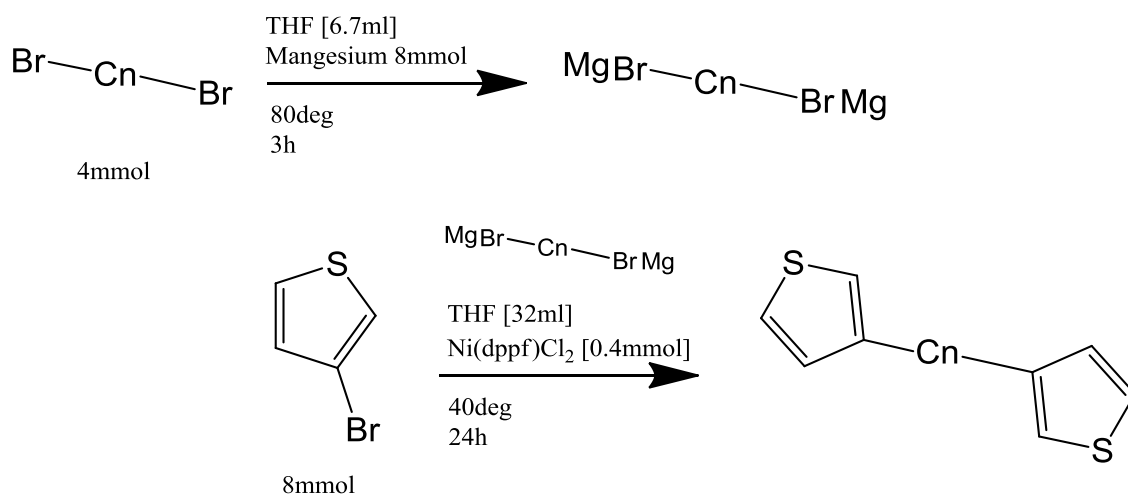


Fig.6.2 1,6-ビス(3-チエニル)アルカンの合成スキーム

6.4 新規架橋分子を有した PEDOT アクチュエータの作製

新規架橋分子を有した導電性高分子を作製するために 6.2 でも示した定電流電解重合法により成膜を行った。溶媒に安息香酸メチルを使用し濃度 0.2M のテトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルフォネート(TBA/CF₃SO₃)に EDOT モノマーと 6.3 で示した架橋分子を低比率で混合したものを重合液とし、定電流 (0.2mA/cm², 2hrs) により Ti 陽極表面上に電解重合を行った。架橋体モノマーの導入の有無により、化学架橋 PEDOT 膜 (Fig.6.3) を PEDOT.dithio-C_n/(TBA)CF₃SO₃、化学架橋を含まない膜を PEDOT/(TBA)CF₃SO₃ を作製した。

定電流電解重合法で作製した膜(25mm×25mm)は、電極表面から剥離することで同サイズの自立膜を得た。電解伸縮測定には、更に 2mm×10mm の長方形に切り出した小片を駆動フィルムとして評価した。電解伸縮の評価は 3 章で示した装置により行った。試料片にサイクリックボルタモグラム(CV)で電気化学電位を印加し、固定電位幅での定電位走査速度の三角波を繰り返し入力して可逆的な電解伸縮を発生させた。本研究での駆動環境は、電解クリープの発生が認められる 3 MPa[53][58][59]の引張応力を付加して、0.5 M の NaCl 水溶液中で行った。

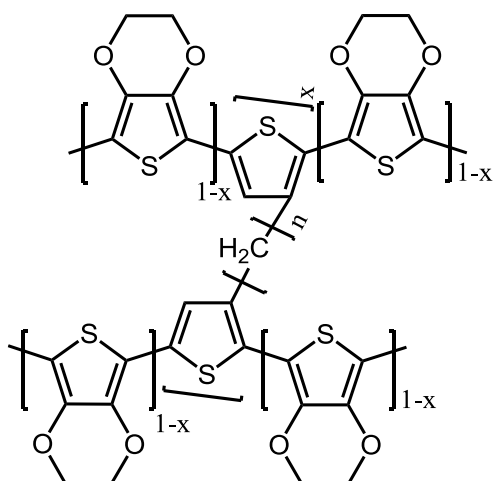


Fig.6.3 新規架橋分子構造を導入した PEDOT アクチュエータの分子構造

6.5 PEDOT アクチュエータの基礎特性

Fig.6.4 と Fig.6.6 に 0.3MPa と 3MPa の荷重における CV および ECMD を、Fig.6.5 に 0.3MPa と 3MPa の荷重における PEDOT 膜の電解伸縮と EC クリープの応答を示す。

Fig.6.4、Fig.6.5 に示した CV では荷重の増加にもかかわらずほとんどピークシフトが起こらず、常に電気化学安定な状態だということがわかる。また、伸縮率は 5 章で示した PPy 膜と同程度であることがわかる。さらに、Fig.6.6 から荷重の増加により EC クリープが大きく発現していることがわかる。

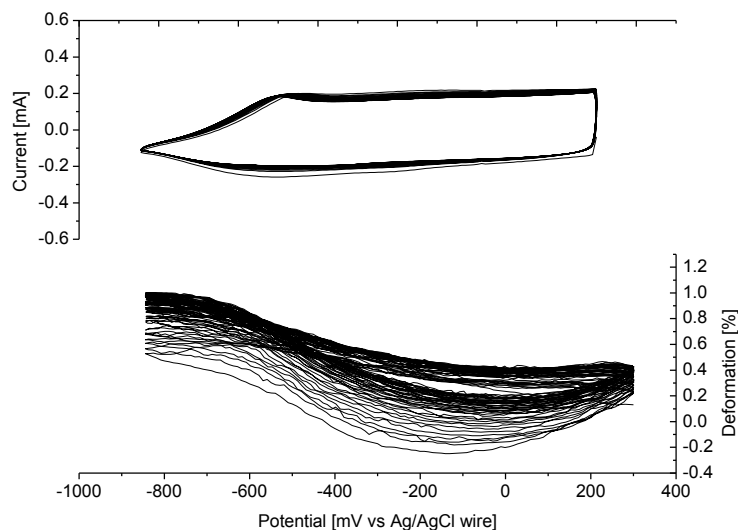


Fig.6.4 0.3MPa の荷重における CV および ECMD

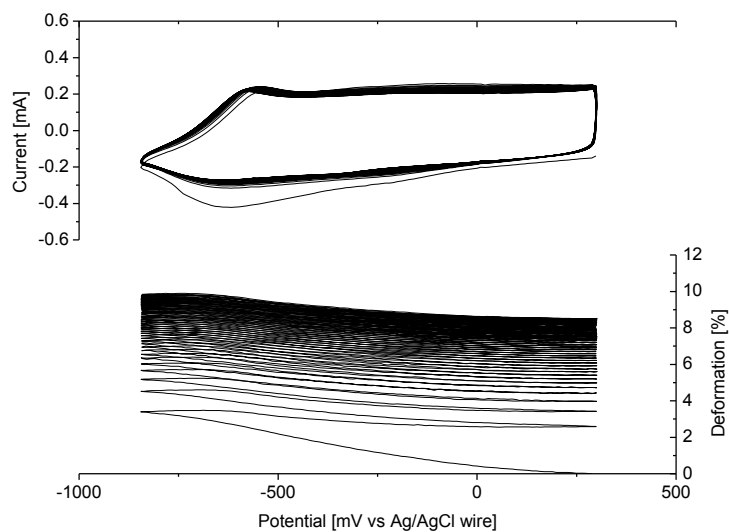


Fig.6.5 3MPa の荷重における CV および ECMD

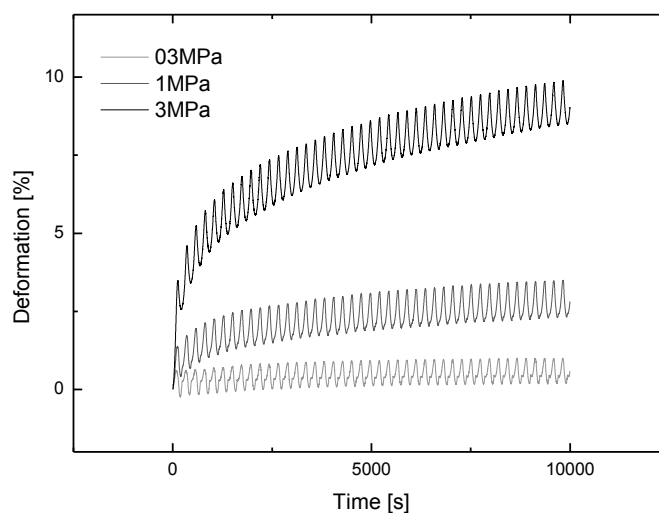


Fig.6.6 荷重による EC クリープの応答

Fig.6.7 に各引張負荷での伸縮率のサイクル依存性を示す. また、Fig.6.8 に各負荷での電荷量のサイクル依存性の関係を示す. 0.3MPa の伸縮率は 0.75% を示し、3MPa での伸縮率は 1.5% を示した. 荷重により伸縮率が増加する傾向が現れた. また、伸縮率は PPy 膜と違い初期から安定した伸縮を示し、長期サイクルにおいても十分な安定性を示した. さらに、電荷量に関しても長期サイクルにおいてほぼ一定の値を示した. しかし、0.3MPa と 3MPa における電荷量に対する伸縮率との相関関係が PPy 膜と逆となっている.

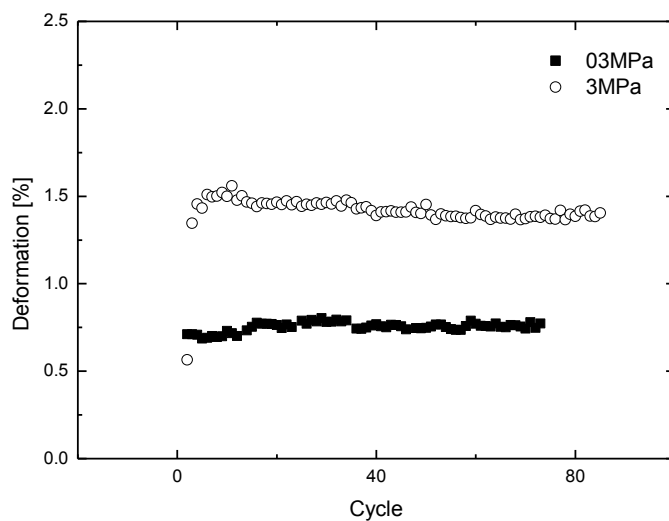


Fig.6.7 各負荷における電解伸縮率のサイクル依存性

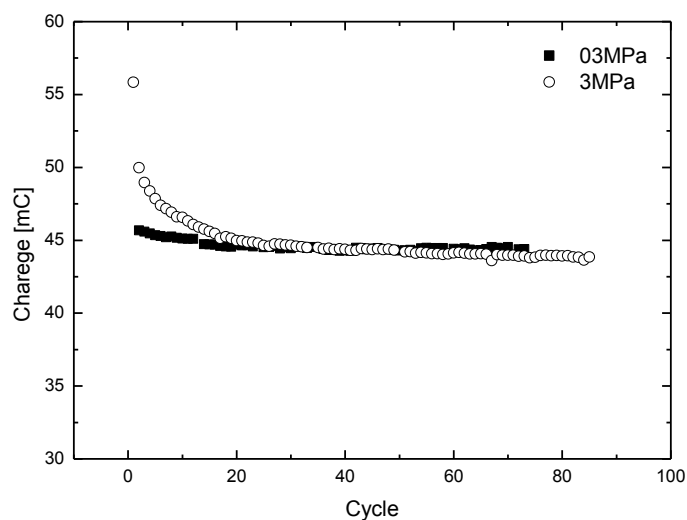


Fig.6.8 各負荷における電荷量のサイクル依存性

以上のことから PEDOT において電気化学的安定性が PPy 膜と比べはるかに性能の良い値を示す結果となった。また、それに伴う伸縮率も PPy 膜と同程度の値を示していることから、これまで長年続けられていた PPy 膜の応答速度改善方法[2][3]や伸縮率の向上[3]、長期安定性の向上を目指した報告[3]などを元に、PEDOT では大幅な性能向上が見込めると推察できる。

6.6 新規架橋分子を導入した導電性高分子アクチュエータの効果

Fig.6.9 に各架橋材を一定割合混合させた様々な PEDOT 膜の 0.3MPa の引張荷重での電解伸縮と EC クリープの応答を示す。以上の応答曲線から容易に読み取られるように、化学架橋体の導入が、発生する EC クリープの大きさを大幅に抑制することが明らかとなった。5 章で述べた架橋剤を導入した PPy 膜と同じような傾向を示したが、1,6-ビス(3-チエニル)ヘキサンを 10%導入した結果については EC クリープを増加させる傾向となった。

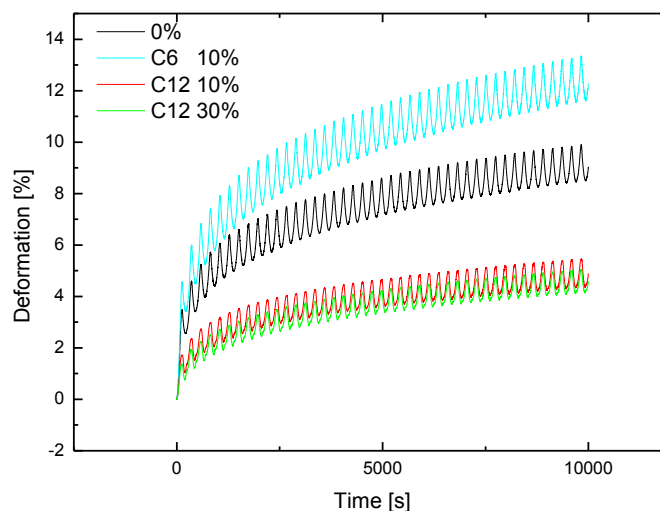


Fig6.9 各架橋分子を導入した時の電解伸縮応答

Fig.6.10 に 1,6-ビス(3-チエニル)ヘキサンを 10%加えた膜における各荷重での CV 及び ECMD を示し、Fig.6.11 に 1,6-ビス(3-チエニル)ドデカン を 10%加えた膜における各荷重での CV 及び ECMD を示し、Fig.6.12 に 1,6-ビス(3-チエニル)ドデカンを 30%加えた膜における各荷重での CV 及び ECMD を示す。どの膜においても非常に安定な CV を示し長期動作でもほぼ変わらない事が示された。また、荷重を印加しても CV が殆ど変わらないことから、外部負荷に対しても CV の安定性があるといえる。

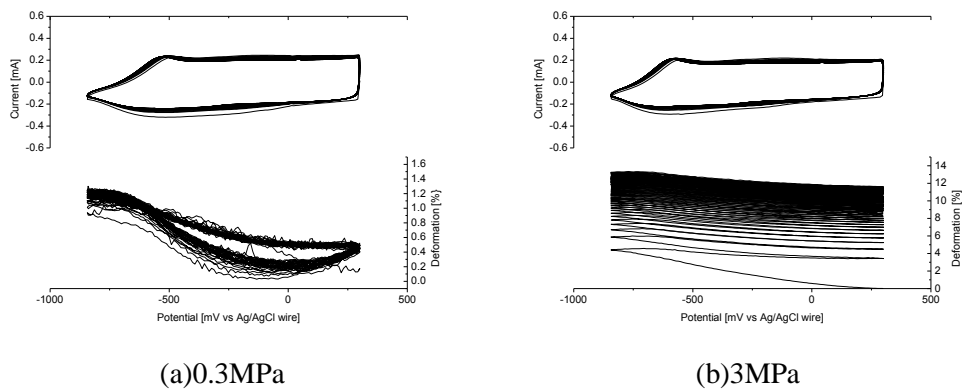


Fig.6.10 PEDOT.dithio-C₆10%/(TBA)CF₃SO₃ の CV 及び ECMD

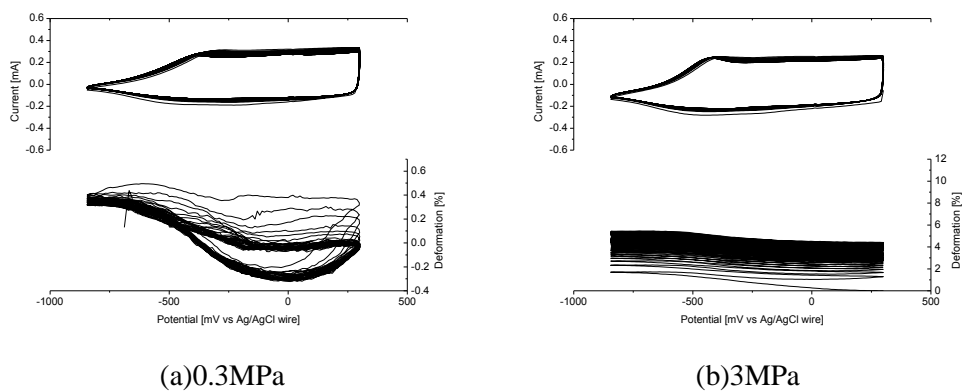


Fig.6.11 PEDOT.dithio-C₁₂10%/(TBA)CF₃SO₃ の CV 及び ECMD

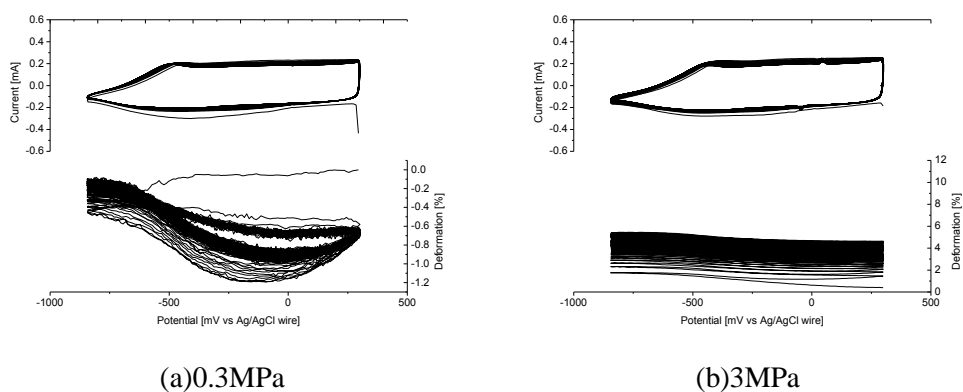


Fig.6.12 PEDOT.dithio-C₁₂30%/(TBA)CF₃SO₃ の CV 及び ECMD

Fig.6.13 から Fig.6.15 に各膜の電荷量と伸縮率のサイクル依存性を示す。電荷量はどの膜においてもほぼ 40[mC]を示し、架橋物のない PEDOT/(TBA)CF₃SO₃ 膜の 45[mC]と比べ減少する傾向を示した。また、PEDOT.dithio-C₁₂/(TBA)CF₃SO₃ の膜においては荷重の増加によって電荷量の増加が見られた。

伸縮率は各膜において架橋物のない PEDOT/(TBA)CF₃SO₃ 膜と同様に荷重により伸縮率の増加を示した、しかし、架橋材料の割合を増やすことでそれらの増加率が減っていることが示された。

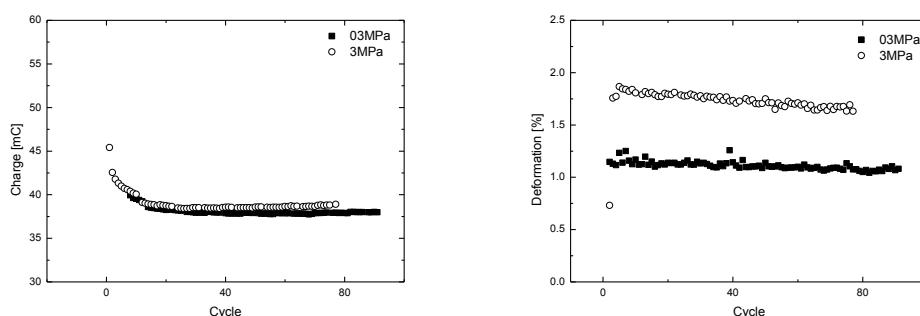


Fig.6.13 PEDOT.dithio-C₆10%/(TBA)CF₃SO₃ の電荷量及び伸縮率と時間特性

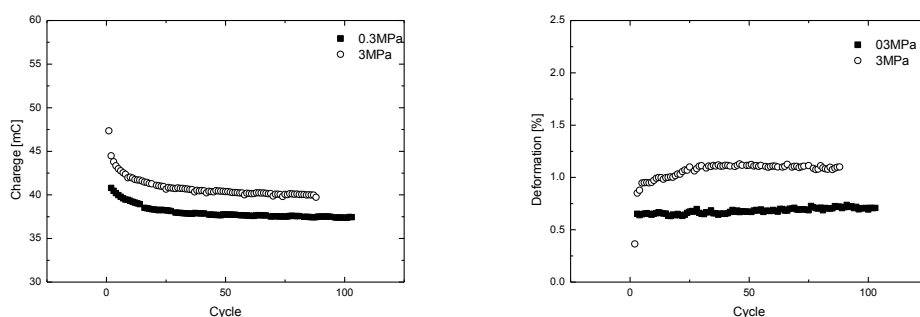


Fig.6.14 PEDOT.dithio-C₁₂10%/(TBA)CF₃SO₃ の電荷量及び伸縮率と時間特性

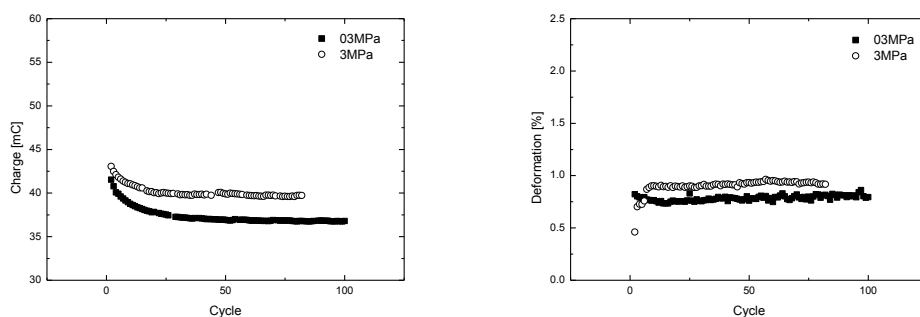


Fig.6.15 PEDOT.dithio-C₁₂30%/(TBA)CF₃SO₃ の電荷量及び伸縮率と時間特性

化学架橋体の導入が膜の導電率に及ぼす影響を調査するため、様々な分率で化学架橋体を導入した PEDOT 膜の導電率と化学架橋体の混合率との関係を調査した(Table 6.2). この結果が示す通り、PPy 膜と同じように架橋体の導入により膜の導電率は減少した. しかし、PPy 膜と比べると減少率は少なく、架橋体が入ったのにもかかわらず約 200[S/cm]を保っていることがわかる. PPy では窒素部への飽和炭化水素帯の導入による PPy 自身の導電率の低下が急速な導電率の減少となった. しかし、チオフェンの 3 位に飽和炭化水素体が導入されてもその導電性の欠如は起きないことが知られ、さまざまな電子材料の分子設計で用いられている.

これら導電率は PPy 膜でも示した電荷量の関係で重要な要素として、5 章で取り上げ、その低下により電荷量が 50%低下していることを示した. しかし、PEDOT 膜では導電率の低下に伴う電荷量の低下はあまり起きていない. これは電気化学的に膜抵抗が電子授受を行う抵抗と比べ低く、約 200[S/cm]の導電率であれば膜の導電率に律速されないためだと推察される.

Table 6.2 各膜の導電率

		[S/cm]		
	0%	10%	30%	
PEDOT.dithio-C ₁₂ (TBA)CF ₃ SO ₃	414	292	166	
PEDOT.dithio-C ₆ (TBA)CF ₃ SO ₃		412	-	

化学架橋体の導入が膜のヤング率に及ぼす影響を調査するため様々な分率で化学架橋体を導入した PEDOT 膜のヤング率と化学架橋体の混合率との関係を調査した(Table 6.3). この結果が示す通り、PPy 膜と同じように架橋体の導入により膜のヤング率は増加した. これらを電解伸縮と比べるとヤング率の増加に伴い、荷重増加時の伸縮率の増加が抑えられていることがわかる. つまり、通常ヤング率が低い場合(架橋がない場合)、荷重に伴う伸縮率の向上を阻害するものがなく、伸縮率が大きく変化(Fig.6.16(b))するのに対し、架橋材を導入することにより荷重に伴う伸縮率の向上を阻害し(Fig.6.16(d))、低負荷においても高負荷においても安定した伸縮率を発現することが可能となったと言える.

Table 6.3 各膜のヤング率

		[GPa]		
	0%	10%	30%	
PEDOT.dithio-C ₁₂ (TBA)CF ₃ SO ₃	0.032	0.043	0.058	
PEDOT.dithio-C ₆ (TBA)CF ₃ SO ₃		0.038	-	

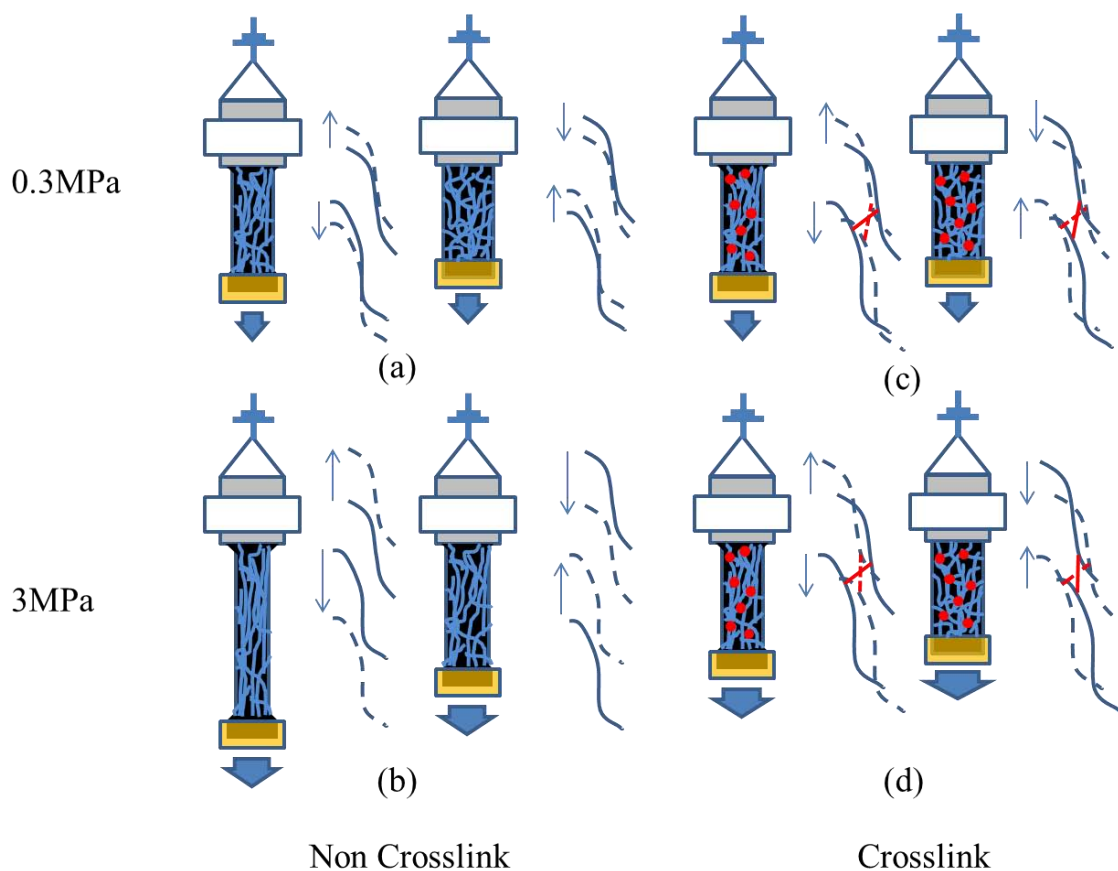


Fig.6.16 架橋材料による分子の可動範囲について

化学架橋体の導入による膜の靱性に及ぼす影響を調査するため様々な分率で化学架橋体を導入した PEDOT 膜の破断点と化学架橋体の混合率との関係を調査した(Table 6.4).

これらが示すとおり架橋分子の導入に伴い破断点が伸びているのがわかる。つまり、靱性が上がっているということである。一般的に長鎖アルカンは分子的に柔らかく、動きやすいと知られている。本研究で使用した架橋分子にもこの長鎖アルカンを用いていることから強度の向上だけでなく、靱性の向上にも影響したものと考えられる。

Table 6.4 各膜の破断点

		[mm]	
	0%	10%	30%
PEDOT.dithio-C ₁₂ (TBA)CF ₃ SO ₃	0.287	0.329	0.424
PEDOT.dithio-C ₆ (TBA)CF ₃ SO ₃		0.344	-

6.7 結言

PEDOT 膜の作製方法の確立、架橋分子の合成およびイオン流動による伸縮と EC クリープの相互関係について研究を行った。PEDOT 膜において PPy 膜と同程度の伸縮率を得ることができた。さらに電気化学サイクルは非常に安定に動作することが判った。負荷特性において荷重の増加と共に伸縮率の向上がみられた。架橋分子の導入により EC クリープは大幅に抑制できた。さらに、架橋 PPy 膜で問題であった架橋分子の導入による伸縮率の低下は架橋 PEDOT 膜では見られなかった。これは架橋分子がチオフェンの 3 位にありチオフェン自体の導電性を著しく低下することなく架橋でき、PEDOT 自体の導電率が PPy の 10 倍と非常に高かった要因であるといえる。また、架橋分子に長鎖アルカンを使用していることから分子の自由運動を強く拘束することなく架橋している点も要因であると考えられる。これらの結果から PEDOT を主鎖に持つ架橋導電性高分子アクチュエータの開発は今後の性能向上する材料として期待される。

第7章

総括

本研究では、電気化学クリープを抑制し、温度や負荷に対して安定に動作ができる可能性を持った導電性高分子アクチュエータの材料を発見した。これまでの導電性高分子アクチュエータは電気化学不安定性、長期動作不安定性、位置制御問題、温度変化による性能の変化など様々な問題があった。特に電気化学クリープ現象を含む長期運転や環境安定性のもつ素子を実現しなければならないという非常に難しい課題であったが、目標達成までの研究過程で様々な知見と成果が得られたので以下に記載する。

① 電気化学クリープの現象の把握

これまで導電性高分子アクチュエータの問題点として、高伸縮率や高い応答速度、高発生力、長期安定性などを議論していた。その中で長期安定性は伸縮率の維持やCVの安定性などを目的としたものが多かった。本研究で取り扱う電気化学クリープは長期安定性の中でも重要な問題点にもかかわらず議論がなく、現象の把握はこれまで全くされていなかった。この電気化学クリープは通常の力学クリープだけでなく電気化学刺激によりそのクリープ量が増加するものであり、負荷、温度によって増加することが今回の実験で明らかとなった。また、高温環境においてクリープ回復という現象が起きた。これは温度上昇により高分子の熱運動が激しくなり、電気化学刺激と相互作用し、エントロピー弾性が発現したと推察される。

さらに、膜の電解伸縮に寄与する活性層の把握も行った。これにより、膜全体の約25%が活性状態となることで、最大電解伸縮率を示すことが判った。

② 新規架橋分子を有したポリピロールアクチュエータ

電気化学クリープの抑制のため、通常の高分子でも力学クリープの抑制のために扱われている化学架橋の考えを導入した。化学架橋材料に導電性高分子主鎖で使われているピロールを骨格に用いた。ジピロロドデカンとジピロロヘキサンを合成し、導電性高分子に導入することで架橋ポリピロールアクチュエータの作製を行った。その結果、電気化学クリープを70%抑制することができた。しかし、電気化学クリープの抑制と共に電

解伸縮率が減少する結果となった。この原因として、導電率の低下によるものとわかった。通常、飽和炭化水素の導入により導電率が低下することが知られ、本研究で合成したジピロロアルカンにも長鎖の飽和炭化水素が含有されていることから導電率が低下したものと判った。さらに、ジピロロアルカンはピロールの1位にアルカンが位置しているため、ポリピロールにこれらを重合すると主鎖自体の共役系が制限される事で導電率が著しく低下したと推察される。このことから、導電性高分子主鎖の導電性を保持した架橋分子の設計が必要であると判った。

③ 新規架橋分子を導入したポリエチレンジオキシチオフェンアクチュエータ

ポリピロールを用いて導電性高分子主鎖の導電性を低下させることなく、架橋材料の合成をするのは非常に難しく、その特異なピロールの構造が問題であるということが前項でわかった。本研究では、導電性高分子主鎖にポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)を使用し、架橋材料に様々な分子構造が比較的簡単に合成できるチオフェンを用いることで導電性を保持した架橋導電性高分子の開発を行った。チオフェンは電界効果トランジスタや太陽電池、有機ELなど様々なエレクトロニクス材料に使用され、その合成方法の参照も容易である。

PEDOT アクチュエータの基本特性として、ポリピロールアクチュエータと同等の電解伸縮率を有する結果となった。さらに、ポリピロールにはなかった高い電気化学安定性を持ち、長期運転にも耐えうる傾向を示した。

PEDOT アクチュエータは荷重の増加による伸縮率の向上が見られ、ポリピロールやその他の導電性高分子アクチュエータにはない結果を示した。通常、荷重の増加と共に高分子が伸び、引き上げる力が減少することで、伸縮率の低下が起こるのが一般的であった。今回使用したPEDOTはその導電性の良さ、 π 電子系の広がりなど電子移動の効果が大きく、さらに、材料自体がピロールと比べてコンパクトネスなため、低荷重では低高荷重による伸縮率の違いが見られ、特に高荷重で高分子が伸ばされ本来の性能が出せたと推察する。

チオフェンの3位にアルカンを合成したジチオチアルカンをPEDOT膜に導入することで電気化学クリープを50%抑制することに成功した。さらに、ポリピロールアクチュエータで問題であった伸縮率の低下もなく、安定した伸縮率を示す結果となった。また、架橋分子を含まないPEDOT膜に現れた荷重増加に伴う伸縮率の増大が減少し、0.3MPa、3MPaともに安定した伸縮率を示す結果となった。

以上の報告はこれまで研究例がなく電気化学クリープの概念、架橋分子の導入、PEDOTアクチュエータの基本特性、導電性高分子アクチュエータ用架橋分子の設計指針など、新規な考え方であり導電性高分子アクチュエータの研究において重要な指針となる。

参考文献

- [1]長田 義仁, "ソフトアクチュエータ開発の最前線-人工筋肉の実現を目指して-", エヌ・ディー・エス, (2004).
- [2]T. Osada, H. Okiizaki and H. Hori. *Nature* 355 (1992), pp. 242.
- [3]K. Oguro, Y. Kawami and H. Takenaka. *J. Micromach. Soc.* 5 (1992), pp. 27.
- [4]K. Onishi, S. Sewa, K. Asaka, and K. Oguro. *Electrochem. Acta* 46 (2001), pp. 1233.
- [5]M. Watanabe and T. Hirai. *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), pp. 2717.
- [6] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.C. Wallace, A. Mazzoldi, D.D. Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth and M. Kertesz. *Science* 284 (1999), pp. 1340.
- [7]K. Kaneto, Y. Sonoda and W. Takashima. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000), pp. 5918.
- [8]R.H.Baughman, *Synth. Met.* 78 (1996) pp. 339.
- [9]D. De Rossia, A. Della Santaa and A. Mazzoldia, *Synth. Met.* 90 (1997)p p. 93.
- [10]A.S. Hutchison, T.W. Lewis, S.E. Moulton, G.M. Spinks and G.G. Wallace, *Synth.Met.* 113 (2000), pp. 121.
- [11]S. Hara, T. Zama, S. Sewa,W. Takashima and K. Kaneto, *Chem. Lett.* 32 (2003), pp. 576.
- [12]W. Takashima, S.S. Pandey, and K. Kaneto, *Thin Solid Films* 438 (2003),p p. 339.
- [13]W. Takashima, S.S. Pandey, and K. Kaneto, *Chem. Lett.* 33 (2004), pp.996.
- [14]S. Hara, T. Zama, A.Ametani, W. Takashima and K. Kaneto, *Polym.J.*, 36 (2004) pp.151.
- [15]S. Hara, T. Zama, A.Ametani, W. Takashima and K. Kaneto, *J. Mater. Chem.* 14 (2004), pp.2724.
- [16]S. Hara, T. Zama, A.Ametani, W. Takashima and K. Kaneto, *Synth.Met.* 146 (2004), pp.199.
- [17]S. Hara, T. Zama, A.Ametani, W. Takashima and K. Kaneto, *Polym.J.*, 36 (2004), pp.933.
- [18]S. Hara, T. Zama, A.Ametani, W. Takashima and K. Kaneto, *Smart Mat.Struct.*, 14 (2004), pp.1502
- [19] K.Yamato, K.Kaneto, *Analytica Chemica Acta*, 568 (2006) pp.133.
- [20] 岩本光正, 他: 有機半導体の実用化技術, サイエンスフォーラム, (1993).
- [21] 小林 哲二, "有機化学", 裳華房, (1997).
- [22] 山本隆一, 他: 導電性高分子材料の開発と応用, 技術情報協会, (2001).
- [23]吉野 勝美, "分子とエレクトロニクス-導電性高分子とその機能応用", 産業図書株式会社, (1991).
- [24]赤木 和夫、田中一義, "白川英樹博士と導電性高分子", 化学同人, (2002).

- [25] M. Hirooka and T. Doi, *Synthetic Metals*, 17(1987), pp.209
- [26] M. Hirooka *et al.*, Macro' 88 Proceedings, J. Pure & Appl. Chem. (in press)
- [27] S. Saito *et al.*, *Polymer J.*, 17 (1985), pp. 209
- [28] M. S. Yun and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985), pp. 1950
- [29] Y. Delugeard, J.L. Baudour, J. Desuche, *Acta Crystallogr*, B32, (1976), pp702
- [30] J.L. Baudour, P. Rivet, Y. Delugeard, *Acta Crystallogr*, B34, (1978), pp625
- [31] G. zotti, Cattarin, N. Comisso, S. J. Electroanal Chem., (1987), pp235.
- [32] E. Smela, W. Lu and B. R. Mattes: *Synth. Met.*, 14, 25, (2005).
- [33] K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, T. Kawai, S.B. Lee, I.U. Bakhadirov, A.A. zakhidov, and K. Yoshino, "Conducting polymer – fullerene D – A photocell with decreased serial resistance : ITO/PAT(C60)/y/C60/Al structure", *Synthetic Metals.*, 85, (1997), pp1349
- [34] W. Takashima, M. Fukui, and K. Kaneto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995), pp. 3786
- [35] G. Gustafson, G.Y. Treacy, G.M. er al., *Cao. Nature.*, (1992), pp357
- [36] A. G. MacDiarmid, R. Salaneck, I. Lundstrom, W. Oxford Scientific Press, 73, (1993), pp. 73
- [37] W. S. Huang, G. MacDiarmid, *Polymer.*, 34, (1993), pp. 1833
- [38] Palaniappan. Srinivasan, Anbalagan, Amarnath, Chellachamy, "Process for the preparation of Polyaniline salt." US patent 6630567.
- [39] A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 84, (1997), pp. 27
- [40] 渡辺 正, "電気化学", 丸善株式会社, (2001)
- [41] Piezoelectrical and Electrostrictive Stack Actuators and Ring Actuators, 株式会社キーストンインターナショナル
- [42] S. Ashley, *Scientific American*, October (2003)
- [43] 吉野勝美 /編 : 導電性高分子の基礎と応用, アイピーシー (1988)
- [44] M. Hesse, "有機化学のためのスペクトル解析法", 化学同人, (2000)
- [45] T. Sendai, H. Suematsu, and K. Kaneto *Jpn. J. Appl. Phys.* 48(2009), 051506
- [46] 祖父江, 寛, "鎖状高分子の物性と熱運動 : 高分子物性論の 2 章" 生産研究. 13(3), 1961.03.01, pp. 57-62
- [47] 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 29 No. 1 (1994. 3)
- [48] K. Tominaga, M. Ishii, W. Takashima, K. Kaneto, Functionally Groded Material FORUM of JAPAN, vol.25,(2011) in press
- [49] K. Tominaga, K. Hamai, B. Gupta, Y. Kudoh, W. Takashima, R. Prakash and K. Kaneto, *ICNME 14*(2011), pp. 143
- [50] R. H. Baughman, *Synth. Met.* 78 (1996), pp. 339
- [51] S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto. *Polym. J.* 36(2004), pp. 151
- [52] Y. Sonoda, W. Takashima, K. Kaneto. *Synth. Met.* 121,(2001), pp. 267
- [53] K. Yamato, K. Tominaga, W. Takashima, K. Kaneto. *Synth. Met.* 159(2009), pp. 839

- [54]E. Smela, W. Lu, and B. R. Mattes: *Synth. Met.* 151(2005), pp. 25
- [55]J. D. Madden, D. Rinderknecht, and I. W. Hunter, *Sens. Actuators A.* 133(2007), pp. 210
- [56]K. Kaneto, H. Hashimoto, K. Tominaga, and W. Takashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011), 021603
- [57] W. Takashima, S.S. Pandey, M. Fuchiwaki, K. Kaneto. *Jpn. J. App. Phys.* 41(2002), pp. 7532
- [58]S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto. *Polym. J.* 36 (2004), pp. 151
- [59]Y. Sonoda, W. Takashima, K. Kaneto. *Synth. Met.* 121 (2001), pp.267
- [60]V. Ho, B. W. Boudouris, and R. A. Segalman, *Macromolecules* 2010, 43(19), pp. 7895

研究業績

7.1 論文

1. W. Takashima, M. Nakashima, H. Hashimoto, K. Tominaga and K. Kaneto
“Suppression of pH effect on the electrochemical deformation in polyaniline film”
Thin Solid Films, Vol. 518, Issue 2(2009)pp 674-677
2. K. Tominaga, H. Hashimoto, W. Takashima and K. Kaneto
“Electrochemical activity of Polyaniline in high pH solution”
The Institute of Electronics, Information and Communication engineers(IEICE)
Technical Report SDM2009-2 OEM2009-2, Vol109, Issue20(2009)pp5-8
3. H. Hashimoto, K. Tominaga and K. Kaneto
“Training effect of polyaniline soft actuators”
2009 ICROS-SICE International Joint Conference (ICCAS-SICE 2009) Fukuoka, Japan,
(2009)4757-4760
4. K. Yamato, K. Tominaga, W. Takashima and K. Kaneto
“Stability of electrochemomechanical strains in polypyrrole films using ionic liquids”
Synthetic Metals, Vol.159, Issue 9-10 (2009)pp 839-842
5. K. Tominaga, W. Takashima and K. Kaneto
“Electrochemical Activity of Polyaniline based on Mixed dopants and Cation
Movement toward High pH Regio”
Thin solid films, Vol.519, Issue 3 (2010)pp 978-981
6. W. Takashima, H. Hashimoto, K. Tominaga, A. Tanaka, S. S. Pandey and K. Kaneto
“Solvation effect on the ion exchange in polypyrrole film doped with sulfonated
polyaniline”
Thin Solid Films, Vol.519, Issue 3 (2010) 1093-1099
7. K. Tominaga, K. Hamai, B. Gupta, Y. Kudoh, W. Takashima, R. Prakash and K.
Kaneto
“Suppression of electrochemical creep by cross-link in polypyrrole soft actuators”
Physics Procedia, Vol.14(2011) 143-146

8. K. Tominaga, H. Hashimoto, W. Takashima and K. Kaneto
“Training and shape retention in conducting polymer artificial muscles”
Smart Materials and Structures (2011) in press
9. K. Tominaga, M. Ishii, W. Takashima and K. Kaneto
“Cross-linker effects on electrochemical creep in polypyrrole soft actuators”
Functionally Groded Material FORUM of JAPAN, vol.25(2011) in press
10. K. Tominaga, M. Ishii, K. Takayanagi, Y. Kudou, W. Takashim and K. Kaneto
“Suppression of electrochemical creep by cross-link in PEDOT soft actuators”
Japanese Journal of Applied Physics
to be published

7.2 国際会議

1. K. Tominaga, W. Takashima, A. Pron and K. Kaneto,
“Electrochemical activity of polyaniline using a plasticizer dopants”
The 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2008),
Kobe, Japan, PI-57, December 16-18, 2008(ポスター発表)
2. K. Tominaga, H. Hashimoto, W. Takashima and K. Kaneto,
“Electrochemical activity of polyaniline in neutral solution”
5th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics
Miyazaki, Japan, mbe5-4, March 15-17, 2009(ポスター発表)
3. K. Tominaga, F. Lincker, R. Demadrille, J. Rimarcik, S. Sadki, M. Zagorska, K. Kaneto, V. Lukes and A. Pron
“Spectroscopic and electrochemical investigations of thiophene oligomers and copolymers containing fluorenone or benzothiadiazole units: a combined experimental and theoretical study”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010
Kyoto, Japan, ICSM10-P0222, July 4-9, 2010(ポスター発表)

4. K. Tominaga, H. Katuyoshi, B. Gupta, W. Takashima, R. Prakash and K. Kaneto
“New Design of Polypyrrole for Conducting Polymer Actuator”
International School & Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials, Argonne National Laboratory's
Chicago, March 13-18, 2011(ポスター発表)
5. K. Tominaga, T. Shinonome, W. Takashima and K. Kaneto,
“Electrochemical Actuation and Creeping of Porous Polypyrrole film in Ionic Liquids”
Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio
Cergy-Pontoise, Paris, France, October 25-27, 2011(口頭発表)
6. K. Tominaga, T. Shinonome, W. Takashima and K. Kaneto
“Electrochemical Generated Strains Of Polypyrrole film in Ionic Liquids”
Materials Research Society(MRS2011)
Hynes Conbention Center, Boston, MA, Boston, USA, November 28-December 2,
2011(ポスター発表予定)
7. K. Tominaga, W. Takashima and K. Kaneto
“Electrochemical Creep of Polypyrrole film in Ionic Liquids”
India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation
EGRET Himeji Japan, December 7-10, 2011(口頭発表予定)

7.3 研究経費

1. 平成 23 年度 日本学術振興会特別研究員(DC2)

7.4 国内学会

・口頭発表

1. 富永 和生、大川 真、加藤 慶一、高嶋 授、金藤 敬一
“可塑剤をドーパントに用いた導電性高分子アクチュエータ”
2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会
30p-ZX-5/Ⅲ、日本大学、千葉、3 月 27-30 日、2008 年

2. 富永 和生、中村 優、高嶋 授、ブローン アダム、金藤 敬一
“高 pH 溶液におけるポリアニリンの電解活性”
2008 年秋 第 69 回応用物理学会学術講演会
3a-T-7、中部大学、愛媛、9 月 2-5 日、2008 年
3. 富永 和生、橋本 光、高嶋 授、金藤 敬一
“ポリアニリンの高い pH 水溶液中での電気化学的活性”
2009 年春 第 56 回応用物理学関係連合講演会
1a-ZD-4、筑波大学、茨城、3 月 30 日-4 月 2 日、2009 年
4. 富永 和生、橋本 光、高嶋 授、金藤 敬一
“高 pH 溶液におけるポリアニリンの電解活性”
電子情報通信学会、有機エレクトロニクス研究会(OEM)
SDM2009-2、産総研九州センター、佐賀、4 月 23 日、2009 年
5. 富永 和生、東雲 輝之、高嶋 授、金藤 敬一
“ポリピロールとイオン性液体を用いたソフトアクチュエータの動作特性”
2011 年秋 第 72 回応用物理学会学術講演
19-G-1、山形大学、山形、8 月 29 日-9 月 2 日、2011 年
6. 富永 和生、濱井 克圭、高嶋 授、金藤 敬一
“導電性高分子アクチュエータのクリープ現象”
2011 年秋 季第 72 回応用物理学会学術講演
19-G-2、山形大学、山形、8 月 29 日-9 月 2 日、2011 年

・ポスター発表

1. 富永 和生、加藤 慶一、高嶋 授、金藤 敬一
“可塑剤をドーパントに用いた導電性高分子アクチュエータ”
第 45 回化学関連支部合同九州大会
6_6.039、北九州国際会議場、福岡、7 月 5 日、2008 年
2. 富永 和生、F. Lincker、R. Demadrille、J. Rimarcik、S. Sadki、M. Zagorska、
金藤 敬一、V. Lukes、A. Pron
“ベンゾチアジアゾール・フルオレン骨格を有する新規ドナー・アクセプター
型分子の電気化学”
第 47 回化学関連支部合同九州大会
北九州国際会議場、福岡、7 月 10 日、2010 年

3. 富永 和生、高柳 宏平、高嶋 授、金藤 敬一
“新規構造を有した導電性高分子アクチュエータ”
第 48 回化学関連支部合同九州大会
3_6.06、北九州国際会議場、福岡、3 月 7 日-4 月 1 日、2011 年

7.5 その他特記事項

1. 2009 年 7 月～8 月(1 ヶ月)
Wollongong University (Australia)
Intelligent Polymer Research Institute(IPR)
にて海外短期留学
文部科学省 平成 19 年度-21 年度組織的な大学院教育課企画推進プログラム
“グローバル研究マインド強化教育プログラム”に参加
URL:
<http://www.life.kyutech.ac.jp/gp07/>
2. 2009 年 9 月～2010 年 4 月(7 ヶ月)
Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (France)
Intitut Nanosciences et cyogenie(INAC)
Structure et Propriétés d'Architectures Moleculaires (SPrAM)
にて海外長期留学
日本学術振興会：若手研究者インターナショナル・トレーニング・プログラム(ITP)
に参加
URL:<http://www.jsps.go.jp/j-itp/index.html>
3. 2009 年 10 月 26 日～30 日
独立行政法人日本学術振興会(JSPS)
若手研究者インターナショナルトレーニングプログラム(ITP)
-分子素子へ向けた多重機能物質開拓の為の日米欧連携若手育成プログラム-
“3rd International Advanced School: Molecular Switching and Functional Materials”
“5th Japan-France Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and
Spintronics”
University Rennes 1,Beaulieu Campus, Rennes, France にて参加と発表
4. 2011 年 3 月 14 日～18 日
JSPS 若手研究者インターナショナルトレーニングプログラム
-分子素子へ向けた多重機能物質開拓の為の日米欧連携若手育成プログラム-
"International School & Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials"
Argonne National Laboratory, Chicago, IL, USA にて参加と発表

謝辞

本研究は九州工業大学 金藤敬一 教授、高嶋授 准教授、永松秀一 助教の懇切丁寧なるご指導の下に作成しました。多くのご意見、ご検討を頂きましたことに心から感謝申し上げます。

九州工業大学 金藤敬一 教授、早瀬修二 教授、小野田光宣 教授、高嶋授 准教授にはご多忙中の中、本学位論文の審査を快諾して頂き、論文に関する多くのアドバイスもいただきましたことに心から感謝申し上げます。

金藤研究室最後の学生として多くを学ばせていただきました金藤敬一 教授、さまざまなアイデア、考え方を教えていただいた高嶋授 准教授、学生に最も近い先生として実験を教えていただいた永松秀一 助教に心から感謝申し上げます。

研究費を援助していただきました財団法人 北九州産業学術推進機構(FAIS)、(独)日本学術振興会 DC に心から感謝申し上げます。

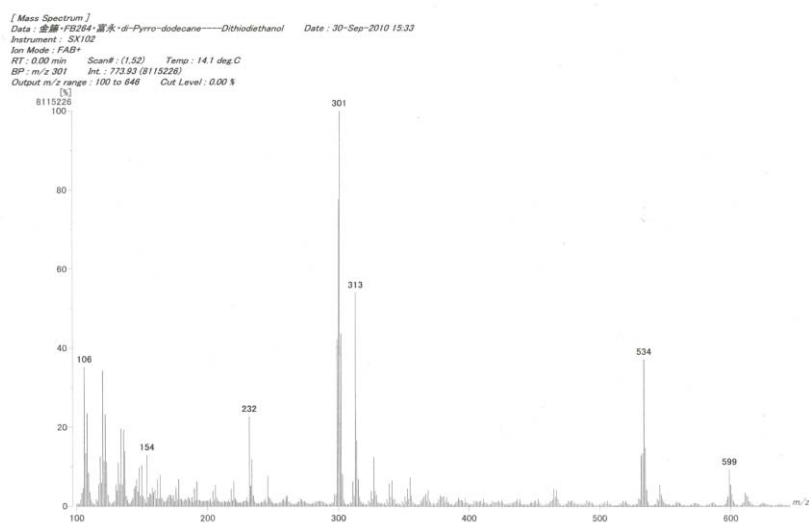
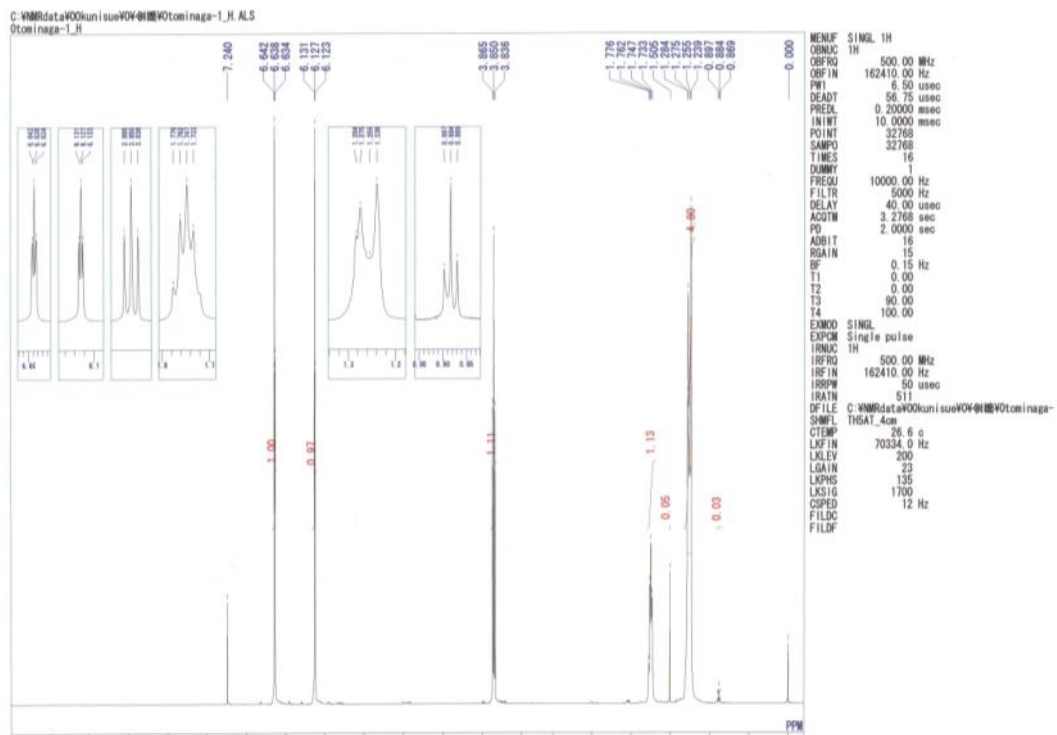
研究留学でお世話になった Wollongong University(オーストラリア)の Prof. Geoffrey M. Spinks、Dr. Adrian Gestos、Commissariat à l'énergie atomique(フランス)の Dr. Adam Pron に心からの感謝を申し上げます。

本研究をサポートしてくれた金藤・高嶋研究室の石井 優輝君、濱井 克圭君、橋本 光君やその他のメンバー、暖かく学生生活を見守っていただいた家族と心の支えとなってくれた友人たちにも心から感謝申し上げます。

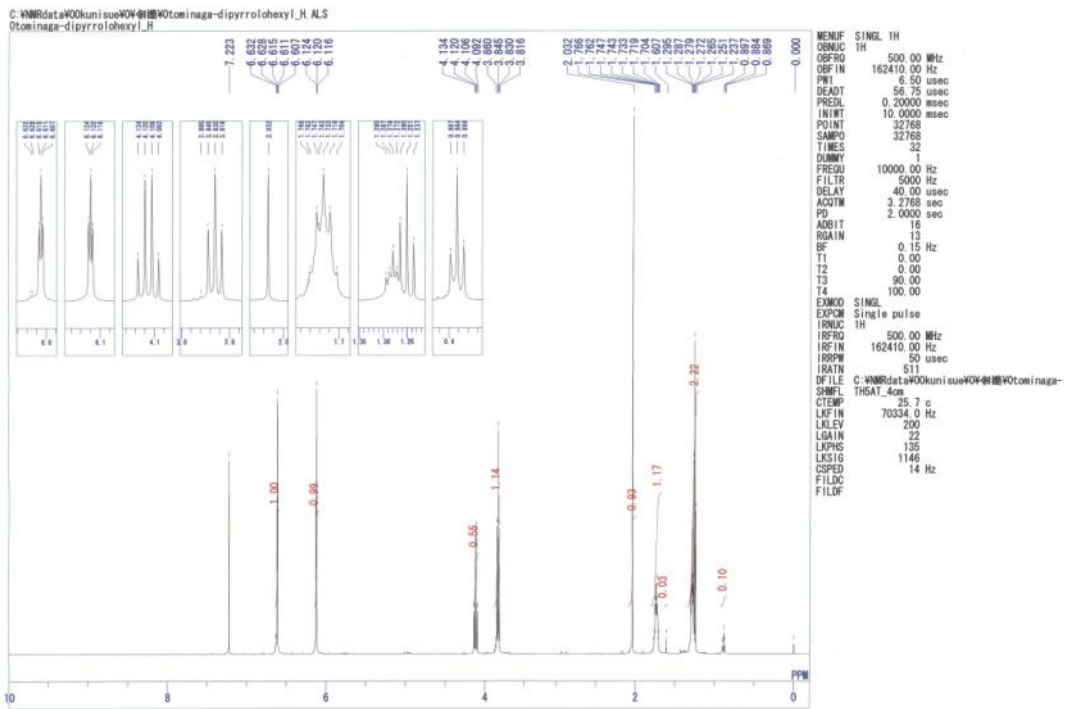
付録

本研究で合成した材料の核磁気共鳴スペクトルと質量分析スペクトルを示す。

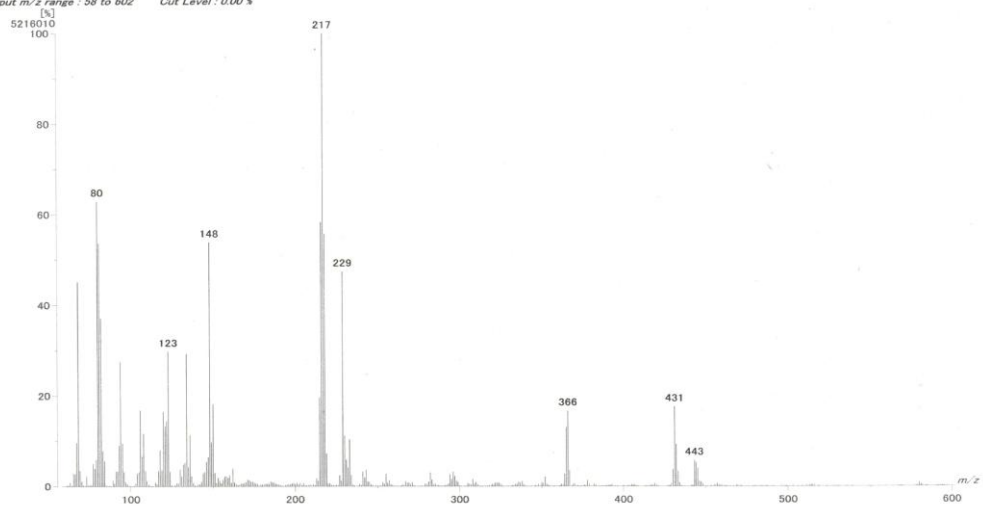
Dipyrrolododecan



Dipyrrolohexane



[Mass Spectrum]
Data : 空欄+FG304+富永+dipyrrolohexyl-NBA Date : 21-Oct-2010 18:30
Ion Mode : FAB+
RT : 0.19 min Scan# : (2.0) Temp : 12.8 deg.C
BP : m/z 217 Int : 497.44 (5216010)
Output m/z range : 58 to 602 Cut Level : 0.00 %



1,6-Bis(3-thienyl)dodecane

