

導電性高分子ソフトアクチュエータの マイクロポンプへの応用に関する研究

中 喜隆

目次	…1
使用記号	…4
1 章 背景と目的	…5
1.1. 研究背景	…5
1.2. 従来の研究	…8
1.2.1. 導電性高分子に関する研究	…8
1.2.2. 導電性高分子ソフトアクチュエータに関する研究	…8
1.2.3. 多層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータに関する研究	…9
1.2.4. 導電性高分子ソフトアクチュエータの実用化に関する研究	…9
1.3. 研究目的	…10
2 章 実験装置	…11
2.1. 電解重合装置	…11
2.2. 導電性高分子ソフトアクチュエータ	…12
2.3. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータ	…13
2.4. サイクリックボルタンメトリー	…14
3 章 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデル	…15
3.1. 単層の導電性高分子ソフトアクチュエータ	…17
3.2. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデル	…20
3.3. まとめ	…22
4 章 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学反応と変形挙動	…23
4.1. 不活性な層と活性な層からなる導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学反応と変形挙動	…25

4.2.	活性な層二層からなる導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学反応と変形挙動	…27
4.3.	注入電荷量と変形挙動の関係	…30
4.4.	まとめ	…32
5 章	バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータに対する力学的拘束の影響	…33
5.1.	拘束されたアクチュエータの電気化学的反応	…33
5.2.	注入電荷量と変形挙動の関係	…35
5.3.	まとめ	…36
6 章	バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータにおけるイオン種の影響	…37
6.1.	変形挙動に与えるイオン種の影響	…38
6.2.	イオン種によるバイモルフ構造をもつ各層に流れる電流	…42
6.3.	変形挙動に与えるイオン種の影響	…45
6.4.	消費エネルギーに与えるイオン種の影響	…47
6.5.	まとめ	…48
7 章	バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの設計と応用	…49
7.1.	開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの試作とそのマイクロポンプへの応用	…49
7.1.1.	開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの試作	…49
7.1.2.	アニオン駆動層およびカチオン駆動層の長さの比と変形挙動	…52
7.1.3.	スパン方向に拡張した開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータにおけるスリットの効果	…54
7.1.4.	開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの構築	…57
7.1.5.	開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの基礎特性	…58

7.1.5.1.	ソフトアクチュエータの変形挙動と輸送体積	…58
7.1.5.2.	流量-圧力特性	…61
7.1.5.3.	エネルギー消費率および効率	…63
7.2.	蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの試作とそのマイクロポンプへの応用	…66
7.2.1.	蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの試作	…66
7.2.2.	変形の位相差における導電率および膜厚の影響	…68
7.2.3.	蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの構築	…71
7.2.4.	蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの基礎特性	…72
7.2.4.1.	ソフトアクチュエータの変形と輸送体積	…72
7.2.4.2.	流量 - 圧力特性	…73
7.2.4.3.	エネルギー消費率および効率	…75
7.3.	まとめ	…75
8章	結論	…77
8.1.	本研究の結論	…77
8.2.	今後の展望	…78
	参考文献	…79
	謝辞	…83

使用記号

C	: 単層の駆動層の電気容量	[F]
C _a	: アニオン駆動層の電気容量	[F]
C _c	: カチオン駆動層の電気容量	[F]
E	: 入力エネルギー	[mJ]
E _c	: エネルギー消費率	[mJ/μl]
I	: 入力電流	[mA]
L	: 変形量	[rad.]
P	: マイクロポンプのヘッド	[Pa]
Q	: 測定時に蓄えられる電荷量	[C]
Q _{flow}	: マイクロポンプの流量	[μl/s]
Q _{max}	: 最大に蓄えられる電荷量	[C]
R	: 単層の駆動層の抵抗	[Ω]
R ^{''} , R ^{'''}	: アクチュエータ以外の抵抗	[Ω]
R _a	: アニオン駆動層の抵抗	[Ω]
R _c	: カチオン駆動層の抵抗	[Ω]
R _{oxi}	: 酸化状態の抵抗	[Ω]
R _{red}	: 還元状態の抵抗	[Ω]
t	: 単位周期の時間	[s]
V	: 入力電圧	[V]
V _{dopant}	: ドーパントイオンの体積	[Åm ³]
V _r	: V _{dopant} /V _{supporting ion}	
V _{supporting ion}	: 支持電解質のイオン体積	[Åm ³]
α	: 比例係数	[rad]
η	: マイクロポンプの効率	[%]
η _A	: 屈曲角/入力エネルギー	[rad./mJ]

使用用語

CV	: サイクリックボルタンメトリー
DBS	: ドデシルベンゼンスルホン酸
LiTFSI	: リチウムビストリフルオロメタンズルホンイミド
PPy	: ポリピロール
PPS	: パラフェノールズルホン酸
NaPF ₆	: ヘキサフルオロリン酸ナトリウム
NaCl	: 塩化ナトリウム
TBATFS	: テトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンズルホン酸
TBATFSI	: テトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンズルホンイミド

1章 背景と目的

1.1. 研究背景

DNA 分析や新しい化学物質の開発などを旨として、高度医療技術分野のにおいて μ -TAS (Micro Total Analysis Systems) (図 1.1) の研究開発が世界中で盛んに行われている。 μ -TAS は DNA 分析においては、分析に必要な試薬および血液を混合するために用いられ、化学物質の開発においては複数の化学物質を混合するために用いられる。混合される物質間の化学反応速度は温度等の諸条件が同じ場合一定であるため、少量であるほど反応開始から終了までの時間は短くなる。そのために μ -TAS には、少量の物質を高精度に混合する能力が求められる。よって μ -TAS には、微小流量 (1 ~ 100 [μ l/min]) を高精度 (0.1 [μ l/min]) に送液可能なマイクロポンプが必要不可欠となる。さらに、 μ -TAS では血液や様々な薬品を取り扱う必要があるため、マイクロポンプには高粘性流体およびスラリーへの精密な対応も求められる。また、マイクロチャンネル内に微小流量を送ることから、その内部流れは非常に低いレイノルズ数領域の流れとなる。さらに高粘性流体を送液する場合、そのレイノルズ数はさらに減少する。低レイノルズ数領域の流れにおいては、慣性の影響よりも粘性の影響が非常に大きくなる。田中らは低レイノルズ数領域では、従来型ポンプの主流であるターボポンプの効率が著しく低下し送液が困難になることを明らかにしている⁽¹⁾。極低レイノルズ数領域では、かえって容積型や電磁泳動型のポンプの方がターボ型ポンプよりも性能が高い。電磁泳動型のポンプは、磁場によるイオンの移動を利用して流体を輸送するため、送液可能な流体が限定されてしまう。そこで本研究では、高粘性流体およびスラリーに対応し、送液可能な流体が限定されない容積型のマイクロポンプの研究開発を目的とする。

従来、容積型のマイクロポンプはダイヤフラム型が殆どであり、逆止弁もしくはディフューザ/ノズルが備わっている。そのため、構成する部品点数が多く、小型化が困難となっていた。また、逆止弁は送液する際に大きな抵抗となり、ディフューザ/ノズルは逆流によりポンプ性能を低下させている。これまでに、容積型のポンプで複数のアクチュエータを用い、それらに位相差を与え、蠕動運動を模擬したポンプについて報告がなされている。⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。その結果、従来のダイヤフラム型に比べ生じる逆流および脈動が少なく、効果的に送液できることがわかった。しかしアクチュエータ自身を我々生物の腸のように蠕動運動させることで送液するポンプは未だ実現されていない。蠕動運動により送液するポンプを実現するためには、蠕動運動するアクチュエータの実現が必要不可欠となる。

一方で、特に DNA 分析においては携帯可能なサイズに小型化することも求められる。 μ -TAS は流路 (マイクロチャンネル) およびポンプ (マイクロポンプ) から構成される (図 1.1)。そのうち、マイクロチャンネルの製造方法は MEMS 技術により実現されている。しかしながら、ポンプの小型化は十分に実現されていないのが現状である。ポンプはアクチュエータ、電源および制御回路からなる。電源および制御回路を含めたマイクロポンプの小型化を実現するためには、使用するアクチュエータの個数は少ない方が良い。ディフューザ/ノズルや逆止弁を有さずに、一つのアクチュエータで送液するポンプを実現するためには、アクチュエータ自身が蠕動運

動すれば良い。そのためには、蠕動運動をさせることが可能なアクチュエータが必要である。

従来のアクチュエータとしてモータやソレノイドアクチュエータなどがあるが、それらは重厚であり、構造が複雑であるために小型・軽量化が困難であった。また、進歩した MEMS 技術を利用した小型アクチュエータの研究開発が盛んに行われ、 piezoelectric アクチュエータのように小型・軽量の素子も開発されている。しかし、それは駆動に高い電圧を必要とするために大きなバッテリーや変換機が必要であり、システム全体として小型化が困難である。さらには、従来のアクチュエータの変形は回転、伸縮または屈曲のいずれかのみであり、蠕動運動などの複雑な動きを再現するためにはリンク機構などの多くの部品が必要である。

一方で導電性高分子ソフトアクチュエータは、低い消費電力で動作し、その変形は三次元的な体積の膨潤・収縮であることが知られている。そこで本研究では導電性高分子ソフトアクチュエータが蠕動運動により送液するマイクロポンプに適していると考え、導電性高分子ソフトアクチュエータをマイクロポンプへ応用することを提案する。

導電性高分子は電気化学的な酸化還元反応によりその電気伝導度が絶縁体から金属並みになることが知られている⁽⁶⁾。その一方で、電気化学的酸化・還元反応により膨潤・収縮を行うことが知られている^{(7),(8)}。導電性高分子ソフトアクチュエータは薄いフィルム形状であるため小型、軽量である。さらには、高応答性、高耐久性、柔軟性、可塑性を有し、低駆動電圧で駆動可能であり、アクチュエータとして有用な特徴を併せ持っている。また、印加電圧の調整により変形の振幅や周波数を容易に変化させることが可能である。これらのことから導電性高分子は新機能性材料として注目されている。

導電性高分子（ソフトアクチュエータ）は電気化学的な酸化・還元によって伸縮（電解伸縮）するものであり、伸縮率、発生力の点で最も優れた材料として注目されている。導電性高分子（ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン等）の中でも、広範囲の pH 領域中でも伸縮が可能である点からポリピロールを用いた研究が行われている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。導電性高分子を用いたソフトアクチュエータは、これまでの研究から伸縮率最大約 39%、収縮力は筋肉の 10 倍以上の 22MPa の性能を持ったものが開発されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

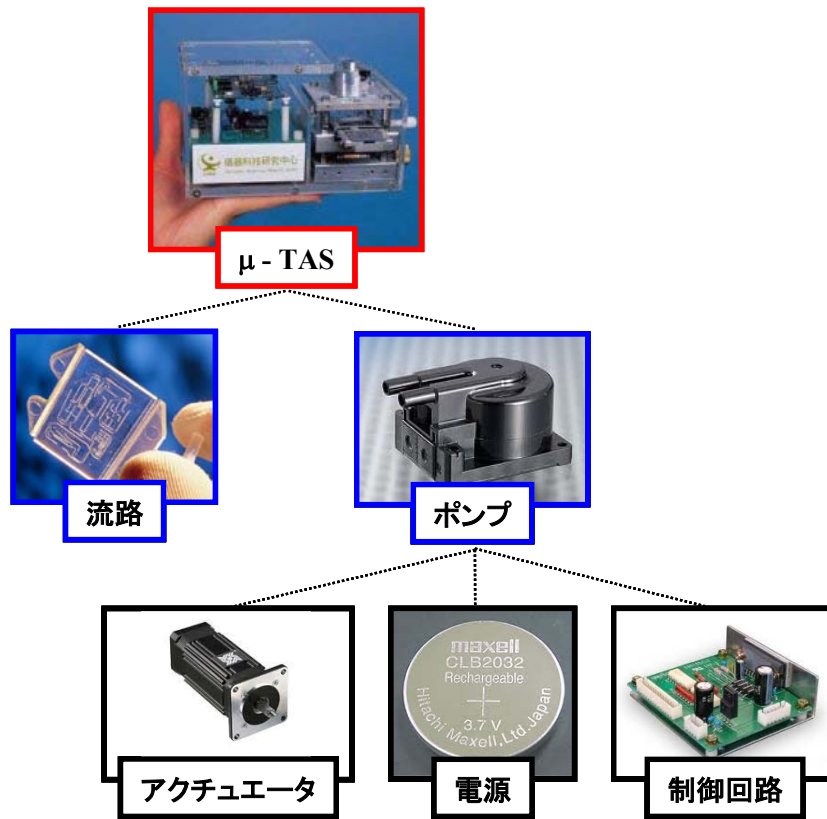


Fig. 1.1 μ-TAS

1.2. 従来の研究

1.2.1. 導電性高分子に関する研究

高分子は一般に絶縁体として知られている。しかし、導電性高分子は酸化剤をドーピング（酸化）することにより金属並みの伝導度を得ることができる。これは、高分子には導電経路は通常存在しているが、電子を運ぶキャリアが存在していないことが理由である。したがって、導電性高分子は塩をドーピングすることにより、高分子内にキャリアを注入し、このキャリアの移動により電子を移動させることが可能となり、金属並みの伝導度を得ることが可能である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

導電性高分子は電気化学的な酸化還元反応によりその電気伝導度が絶縁体から金属並みに激変することから、薄膜トランジスタ、太陽電池、液晶などへの応用が期待され、それらに関する研究がこれまでに世界中で盛んに行われている。従来金属やシリコンなどの無機系の半導体によって作製されていた部品を導電性高分子に置き換えることが可能であり、それにより小型軽量の製品が作製できると期待されている。

導電性高分子は高い伝導度を有する一方で、電気化学的酸化・還元反応を行うことにより、イオンをドープ・脱ドープさせることにより、その体積を膨潤・収縮させる電解伸縮という特徴を併せ持っている⁽¹⁷⁾。この電解伸縮を利用することにより、ソフトアクチュエータとしての応用が可能である。

1.2.2. 導電性高分子ソフトアクチュエータに関する研究

これまでに導電性高分子ソフトアクチュエータの研究は、原ら⁽¹⁸⁾によりモノマーにポリピロール、支持電解質に嵩高いイオンであるテトラブチルアンモニウム (TBA) を用いて、伸縮率が 30 %以上ある膜状フィルムの開発が行われてきた。また、S.Radhakrishnan ら⁽¹⁹⁾ はポリピロール膜に支持層を設置することによる屈曲の影響を明らかにし、R.Kiefer ら⁽²⁰⁾ は TBACF₃SO₃ 中において定電圧重合された線状のポリピロールフィルムの挙動について明らかにした。

導電性高分子ソフトアクチュエータは作製条件および動作条件によってその特性が大きく変化する。とりわけ、動作特性の劣化やサイクル寿命の短縮が、導電性高分子ソフトアクチュエータの実用化を困難にしている。作製条件では溶液の種類および濃度、温度、重合電圧などについての報告がなされ、各々のアクチュエータに対して最適な条件が示されている⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾。最近では新たにイオン性液体を用いることでより安定した導電性高分子ソフトアクチュエータが作製され、それは溶液中だけでなく空気中でも動作可能となっている⁽²⁵⁾。また、作製条件によって導電性高分子ソフトアクチュエータの膜質や膜表面の構造が異なり、それがソフトアクチュエータの特性に大きく影響していることも明らかになっている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。動作条件において、動作溶液、温度、電圧または電流の印加波形と導電性高分子ソフトアクチュエータの挙動、耐久性の関連性について報告がなされている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。

これまでに導電性高分子ソフトアクチュエータの特性の解明や性能向上に関する

る研究が盛んに行われてきた。しかし、導電性高分子ソフトアクチュエータの実用化技術に関する研究は少ないのが現状である。本研究では導電性高分子ソフトアクチュエータを実用化するためには、バイモルフ構造の導電性高分子ソフトアクチュエータの研究が不可欠だと考えている。

1.2.3. 多層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータに関する研究

Otero らは高分子膜の両側に導電性高分子ソフトアクチュエータを電解重合することで高分子膜を導電性高分子ソフトアクチュエータで挟んだ三層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータにより屈曲運動を実現し、その特性を明らかにしている⁽³¹⁾⁽³²⁾。三層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータでは変形に関わるイオンが一つであり、両側のソフトアクチュエータがそれぞれ、一方が酸化状態の時もう一方が還元状態である。そのため三層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータの変形速度はソフトアクチュエータに流れる電流に比例し、変形量は注入電荷量に比例することがわかっている。

Madden らは、上記のアクチュエータの高分子膜と導電性高分子ソフトアクチュエータの間に金をメッキすることにより導電率を高くすることで応答性を向上させた⁽³³⁾。

高分子膜を用いた多層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータは単層の導電性高分子ソフトアクチュエータで明らかになった特性や駆動メカニズムが容易に適応でき、さらに電気化学的反応がバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータに比べると単純である。これは、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータよりも制御が容易であるなどといった利点があるものの、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータのように二層の電気化学的反応を変えることにより複雑な挙動を実現するといったことは困難である。

1.2.4. 導電性高分子ソフトアクチュエータのマイクロポンプへの応用に関する研究

近年、導電性高分子ソフトアクチュエータを従来のアクチュエータの代替として様々な分野で実用化の研究が進められている⁽³⁴⁾が、本研究と同様に、マイクロポンプへの応用も試みられ、様々な形状の導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプに関する研究が行われている。Ramirez ら⁽⁴²⁾は屈曲運動するソフトアクチュエータを開発し、これを2枚用いたマイクロポンプを構築している。さらには、Wu ら⁽⁴¹⁾はチューブ状ソフトアクチュエータを開発し、これをマイクロポンプに応用している。さらには、本研究室では、これまでに局所的な変形を行う面状のソフトアクチュエータを開発し、マイクロポンプへと応用している⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。

導電性高分子ソフトアクチュエータは単位体積あたりに発生する力が従来のアクチュエータよりも大きく動作に必要なエネルギーは低い。すなわち導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは従来のアクチュエータを用いたマ

マイクロポンプよりも高い性能が期待できる。さらに、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータは本研究により明らかになったことを利用すれば蠕動運動を実現させることは十分に可能である。

1.3 研究目的

本研究では、導電性高分子ソフトアクチュエータのマイクロポンプへの応用を目指し、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータについて電気化学的反応と挙動の関連を明らかにする。さらには、バイモルフ構造のソフトアクチュエータの支持電解質およびドーパントによる特性を明らかにする。そして、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータを利用して開閉運動および蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを設計、試作し、それをを用いたマイクロポンプの設計、試作および性能評価を行う。

2章 実験装置

2.1 電解重合装置

導電性高分子フィルムは、図 2.1 に示すように電解重合法により作製された。この手法はモノマーおよび支持電解質を含む電解液中に電極対を挿入し、電極間に電位差を与えることで陽極板上にフィルム形状の導電性高分子を生成する手法である。本研究では導電性高分子の中でも幅広い pH 領域において安定な駆動が可能であり、機械的強度が十分に高いポリピロール (Polypyrrole, PPy) によりアクチュエータを作製した。ポリピロールは黒色のフィルム状態で重合され、その膜厚は電解重合時間を行う時間に依存する。作用電極、対向電極および参照電極はそれぞれチタン板、白金板および銀線を用いた。ピロール(Py)をモノマーとし、支持電解質にパラフェノールスルホン酸 (PPS), テトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (TBATFS), テトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホンイミド (TBATFSI) およびドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) を用いた。

ポテンショガルバノスタットにより作用電極 (WE) であるチタン板に定電流を流す。WE に用いるチタン板は対向電極に向かい合った面に電解重合を行う。また、裏面は絶縁テープで覆い、電解反応が起きない状態として対向電極側にのみ均等にポリピロールが重合されるように配置する。電解重合を行う前には、白金板、銀線およびチタン板をアセトンに浸し超音波洗浄器により洗浄し、同様に蒸留水に浸した状態で再度洗浄を行う。WE に重合された導電性高分子は、チタン板の側面部分に重合されたポリピロール (PPy) を削り落とし、表面に重合されたフィルム形状の PPy をカッターナイフなどを使用して電極板から剥がす。

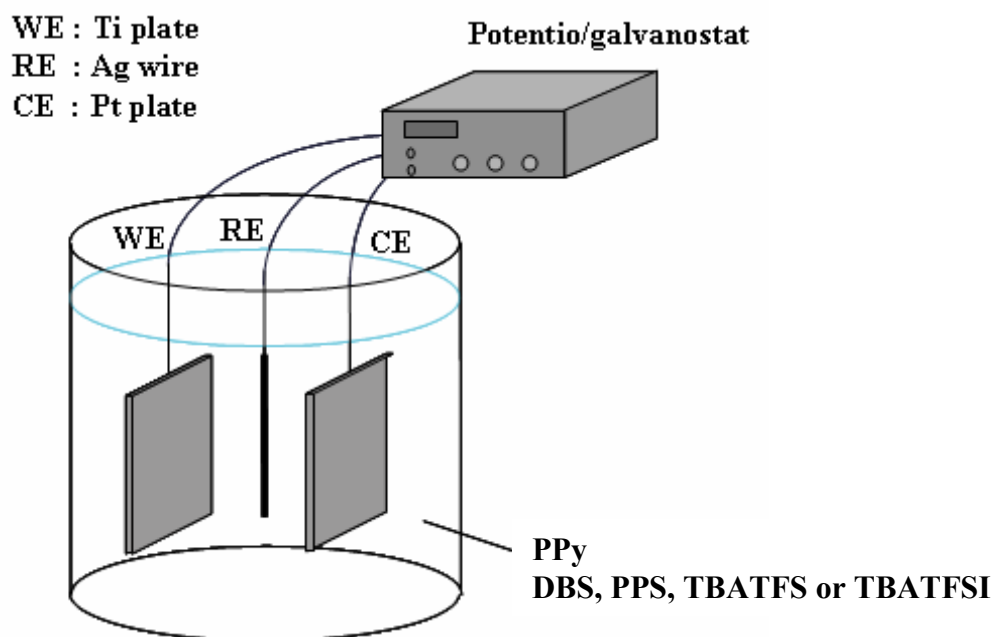


Fig. 2.1 Experimental system for electropolymerization

2.2 導電性高分子ソフトアクチュエータ

現在、導電性高分子としてポリアセチレン(Polyacetylene), ポリピロール, ポリアニリン(Polyaniline, PAn), ポリチオフェン(Polythiophene, PAT)などが主に用いられている。本研究では、ポリピロールを用いた。ポリピロールは、機械的な強度が高く、他の導電性高分子に比べて広範囲の pH 領域($3 < \text{pH} < 10$)での駆動が可能であるという特徴を持っている。ポリピロールを用いたアクチュエータは血液中や NaCl 水溶液での駆動が可能であるため、医療機器や化学分析装置への応用が十分可能であると考えられる。ポリアニリンなどは強い酸性溶液中 ($\text{pH} < 3$) でのみ駆動が可能なため応用が困難であると考えられる。

導電性高分子は単体では絶縁体であり、ドーピングすることにより金属並みの導電率を得ることができる。導電性高分子は他の高分子とは異なり、導電経路は存在しているがキャリアが存在していない状態、即ち電子の通り道はあるがその電子を運ぶための運び手がないため絶縁体の状態である。しかし、支持電解質をドーピングし、キャリアを注入することによって金属並みの導電率を得ることができる。また、電気化学的酸化・還元によって、イオンがドーブもしくは脱ドーブされる際に導電性高分子が膨潤もしくは収縮する電解伸縮という特徴も併せ持っている。この電解伸縮という特徴を利用することで導電性高分子はソフトアクチュエータとして利用できる。

導電性高分子ソフトアクチュエータは薄いフィルム形状で作成可能であることから、非常に柔軟、軽量である。さらにその駆動電圧は、 ± 1.5 [V] 程度と低く、 piezo 素子などの圧電素子の 200 [V] と比べて非常に低い。また、窒素雰囲気中という特殊な環境においてはああるが、約 30000 サイクルの駆動が可能である。

本研究で作製したソフトアクチュエータフィルムを図 2.2 に示す。これまでの研究で、導電性高分子の原料となるモノマーとして、アニリン、アセチレン、チオフェンおよびピロールなどが知られている。モノマーを変化させることにより導電性高分子の性質は大きく変化する。特にポリピロールはソフトアクチュエータに有用な特性を有する。ポリピロールは広い pH 領域での使用が可能である。さらに、作成されるソフトアクチュエータは強靱なフィルム状であり、機械的な強度も十分である。よって、本研究の最終目標であるマイクロポンプへの応用にも最適であると考えられる。



Fig. 2.2 A conducting polymer (Polypyrrole)

2.3 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータ

アニオン駆動層およびカチオン駆動層からなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの酸化・還元反応時の駆動メカニズムを図 2.3 に示す。

電気化学的酸化状態において、アニオン駆動層はアニオンがドーピングすることにより膨潤し、カチオン駆動層はカチオンが脱ドーピングすることによって収縮する。その結果、電気化学的酸化状態にはカチオン駆動層側へと屈曲する。一方、還元時にはアニオン駆動層の収縮およびカチオン駆動層の膨潤により、アニオン駆動層側へと屈曲する。さらには、2層の伸縮運動の組み合わせにより、酸化・還元状態のいずれにおいても単層構造と比較して大きな変形を行うことが知られている。

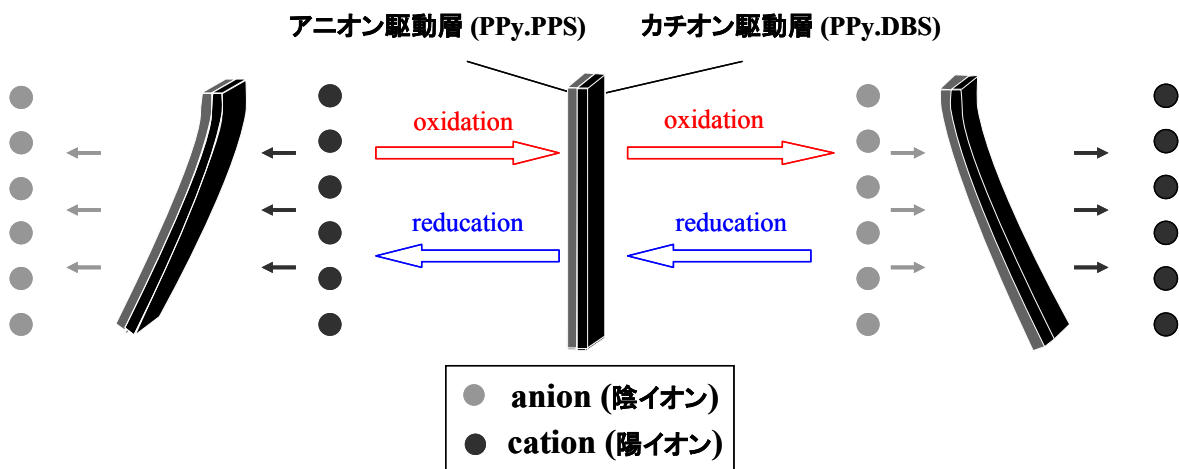


Fig. 2.3 Mechanism of bimorph structure

2.4 サイクリックボルタンメトリー

電気化学反応を取り扱っていく上で、電極の電位とその際流れる電流値の関係は重要である。通常、電気化学反応を解析および分析を行なう際、電圧値および電流値をそれぞれ横軸および縦軸にグラフ化した電流-電位曲線(CV 曲線またはサイクリックボルタモグラム)を使用する。このような方法を一般的にボルタンメトリーとよぶ。CV 曲線を図 2.4 に示す。

ボルタンメトリーには色々な方法が存在しているが今回は電圧の掃引を数回行い、その際の電流値を調べる方法を用いた。電位走査速度は 10 [mV/sec] である。CV 曲線から、そのピーク値から電気化学的酸化・還元状態を知ることが可能である。図 2.4 の場合、0.1 [V]付近において電気化学的酸化が最大に起こり、-0.8 [V]付近において電気化学的還元状態であることがわかる。

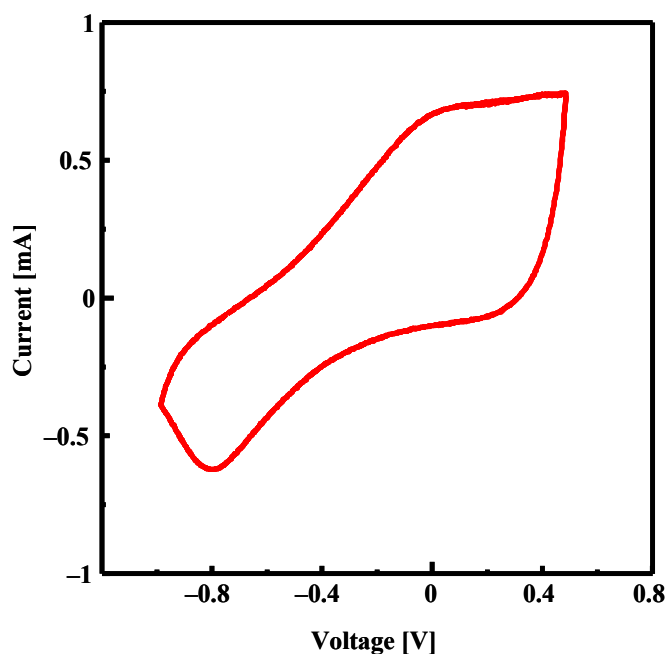


Fig. 2.4 Cyclic voltammetry of conducting polymer soft actuator

3章 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデルの構築

本研究では、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学反応と変形挙動の関連性およびイオン種の影響を調べる (4,5 および 6 章に後述する)。

バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータでは、異なる二層を組み合わせるために、その二層が異なる電気化学的反応を行う。しかし、各々の層の電流値を計測することはソフトアクチュエータの構造上困難である。そこで、本研究では電気回路モデルを構築することで各層の電気化学的反応を捉えることを試みる。

McCombine ら⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾は単層の導電性高分子ソフトアクチュエータの伸縮に対して図 3.1 に示すモデルを提案している。提案されたモデルは電気系モデルと力学系モデルから構成されている。電気系モデルから力学系モデルへの変換には注入電荷量とアクチュエータの変位量が比例するという特徴を利用している。図 3.2 に矩形の電流を印加した場合の変位量、電圧および電流を示す。横軸は時間を示し、上図、中図および下図の縦軸はそれぞれ変形量、電圧および電流を示す。提案されたモデルの力学系モデルは実現象を非常によく再現できている。電気系モデルについては印加電流波形が矩形波の場合には実現象をよく再現できている。しかし、矩形波の電流以外の入力を与えた際に実現象を十分に再現できなかった。特に電気化学反応を調べる際によく使われる CV 法では、印加電圧波形を三角波形にし、電圧を掃引する。その場合、実験値と十分な一致を確認できなかった。これは、導電性高分子ソフトアクチュエータの導電率が電気化学的酸化・還元反応により変化することを捉えていないためである。研究対象のバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータは二層が互いに影響を及ぼしあう。すなわち、一方の層の導電率の違いが、もう一方の層の電気化学的反応に大きく影響すると考えられるため、電気化学的酸化・還元状態における導電性高分子ソフトアクチュエータの導電率の変化が単層の場合以上に重要である。

そこで本研究では、導電率を電気化学的酸化・還元反応にあわせて可変にすることにより電圧を掃引した場合においても導電性高分子ソフトアクチュエータに流れる電流を捉えることを目指し、電気回路モデルを見直すことで、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学的反応を捉えることに成功した。

図 3.3 にバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの動作装置を示す。動作装置はポテンシオ・ガルバナスタット、導電性高分子ソフトアクチュエータ、白金版、銀線および水槽により構成されている。作用電極、参照電極および対向電極には導電性高分子ソフトアクチュエータ、銀線および白金板を用いた。水槽内は電解溶液により満たされており、導電性高分子ソフトアクチュエータおよび電極は電解溶液中に浸されている。バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータはポテンシオ・ガルバナスタットにより三角波形 (走査速度 10 [mV/sec]) の電圧を印加され屈曲する。印加された電圧値および導電性高分子ソフトアクチュエータ内を流れた電流値はポテンシオ・ガルバナスタットにより測定さ

れる.

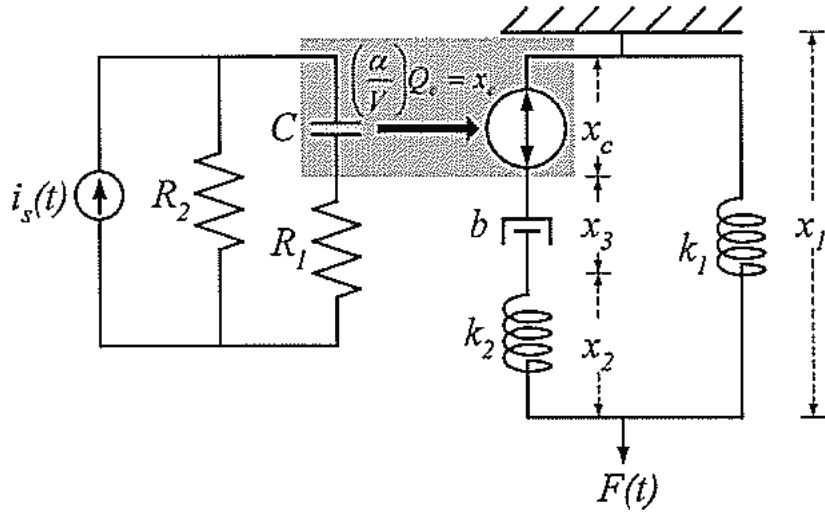


Fig. 3.1 Polypyrrole actuator model. The model shows charge-induced strain as a contractile element in the left-hand branch of a standard linear solid viscoelastic model

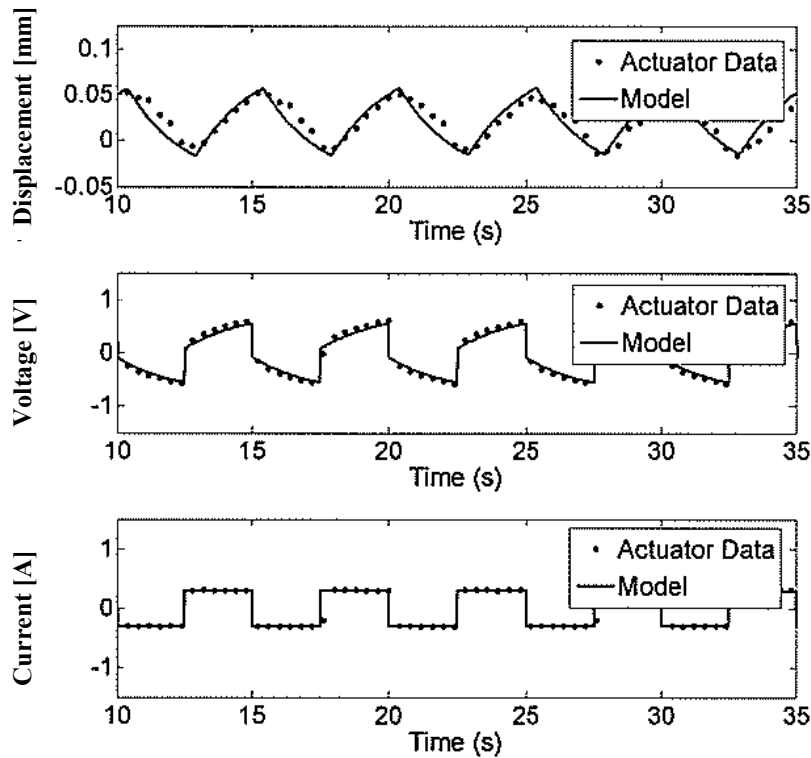


Fig. 3.2 Voltage, current and displacement data from polypyrrole actuator under constant load and ± 300 [mA] square current waveform input

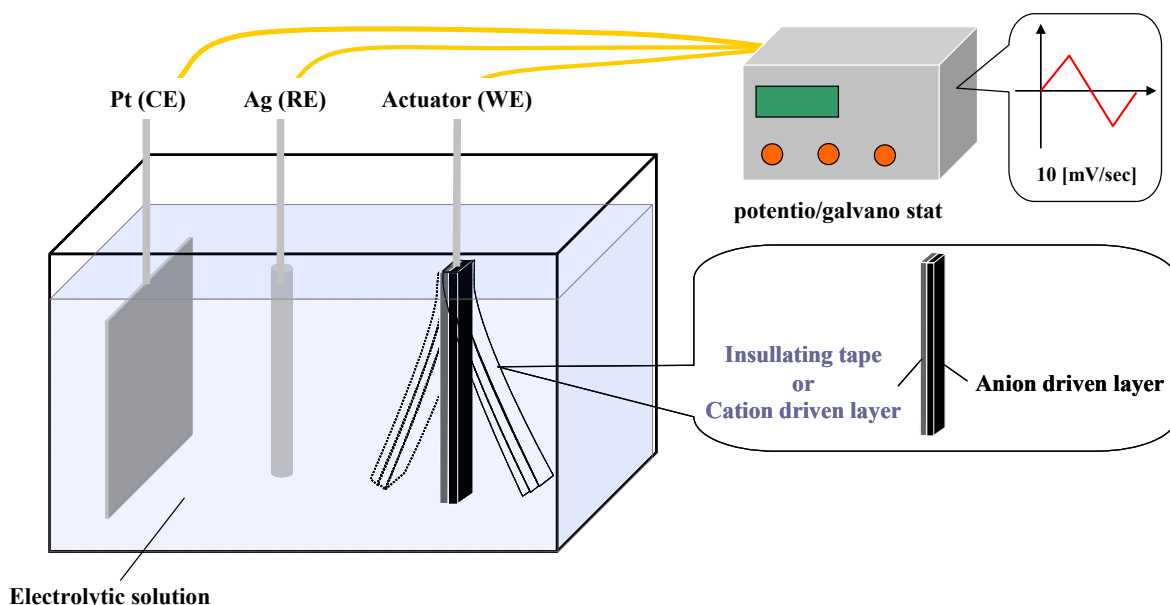


Fig.3.3 Experimental set up for moving conducting polymer soft actuator with bimorph structure and measuring voltage and current

3.1 単層の導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデルの精度

図 3.1.1 に単層の導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデルを示す。 R'' , R および C はそれぞれ導電性高分子ソフトアクチュエータ以外の抵抗 [Ω], 導電性高分子ソフトアクチュエータの抵抗 [Ω] および導電性高分子ソフトアクチュエータの電気容量 [F]を示す。 導電性高分子ソフトアクチュエータは電気化学的酸化・還元状態においてその抵抗が変化することが知られており、電気化学的酸化状態で低く、還元状態で高くなる。 電気回路モデルにおいて導電性高分子ソフトアクチュエータの抵抗を可変抵抗 R とし、式 (3-1) により計算した。 R , R_{red} , R_{oxi} , Q_{max} および Q はそれぞれ導電性高分子ソフトアクチュエータの抵抗 [Ω], 還元時の導電性高分子ソフトアクチュエータの抵抗 [Ω], 酸化時の導電性高分子ソフトアクチュエータの抵抗 [Ω], 1 周期で出入りする電荷量 [C] および任意の時点で蓄えられている電荷量 [C] である。

$$R = \frac{|R_{red} - R_{oxi}|}{Q_{max}} Q \tag{3-1}$$

図 3.1.2 に PPy.PPS (1×30 [mm²]) のサイクリックボルタンメトリー (CV) の実験結果および計算結果を示す。 横軸および縦軸はそれぞれ電圧および電流を示す。

ソフトアクチュエータを 1.0M の NaCl 水溶液中で駆動させ、印加電圧は-1.0 [V]から 0.5 [V]の範囲で印加電圧速度 10 [mV/sec] の三角波を与える。

電気化学的酸化状態においてモデルの計算結果は実験結果と非常によく一致している。一方、還元状態においては計算結果と実験結果の間にはずれが生じている。これは、CV の実験結果が酸化状態に偏っており、脱ドーピングするイオンよりもドーピングするイオンが多いためである。モデルにおいては脱ドーピングするイオンとドーピングするイオンの数は同じであるとして計算している。その結果還元状態で実験結果と計算結果にずれが生じたと考えられる。

図 3.1.3 に実験結果および計算結果の電流値の関係および回帰直線を示す。横軸および縦軸はそれぞれ実験結果および計算結果における電流値を示す。

実験結果および計算結果の電流値はヒステリシスを描くものの、相関係数の二乗は 0.918 となっており、一般的に相関があるといわれる 0.7 を大きく上回っている。よって本モデルは導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学的反応を十分に再現されていると言える。

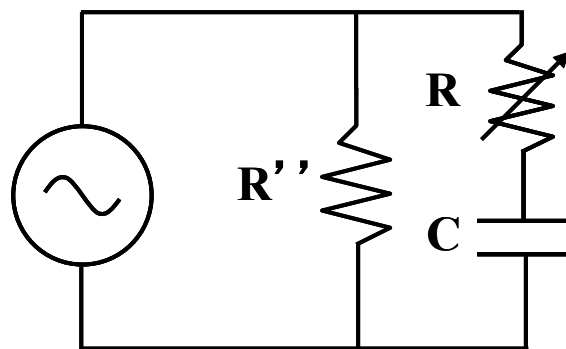


Fig. 3.1.1 Electric circuit model of conducting polymer soft actuator

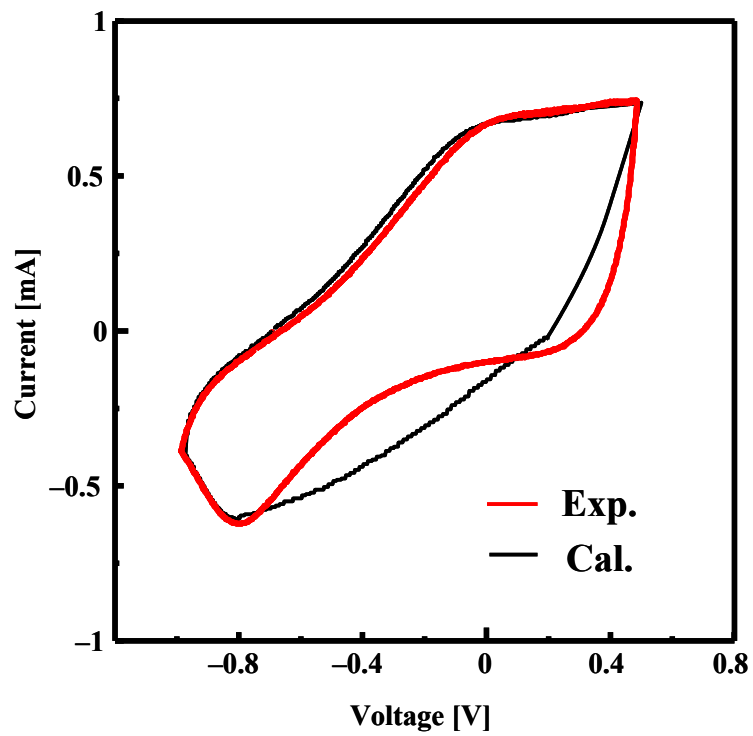


Fig. 3.1.2 Cyclic voltammetry of PPy.PPS film in NaCl aq.

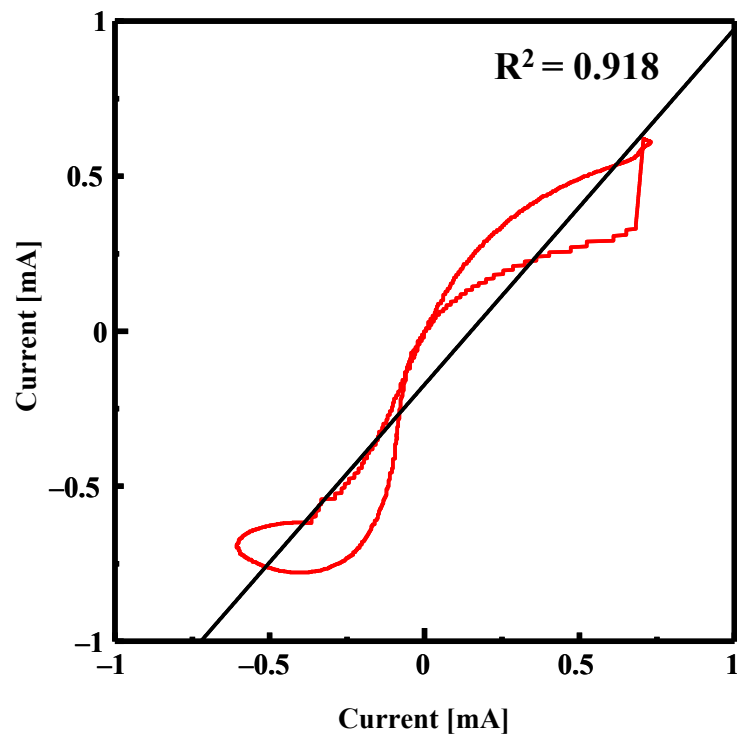


Fig. 3.1.3 Regression line and relation of currents between experimental and calculate of results

3.2 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデルの精度

前節において、単層の導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデルを構築した。本節では単層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデルを二つ組み合わせることで、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデルへ拡張した。

図 3.2.1 にバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気回路モデルを示す。 R''' , R_c , R_a , C_c および C_a はそれぞれ導電性高分子ソフトアクチュエータ以外の抵抗 [Ω], カチオン駆動層の導電性高分子ソフトアクチュエータの抵抗 [Ω], アニオン駆動層の導電性高分子ソフトアクチュエータの抵抗 [Ω], カチオン駆動層の導電性高分子ソフトアクチュエータの電気容量 [F] およびアニオン駆動層の導電性高分子ソフトアクチュエータの電気容量 [F] を示す。

図 3.2.2 に PPy.DBs/PPy.TFSI (1×30 [mm^2]) のサイクリックボルタンメトリー (CV) の実験結果および計算結果を示す。横軸および縦軸はそれぞれ電圧および電流を示す。ソフトアクチュエータを 0.5M の LiTFSI 水/PC の混合溶液中で駆動させ、印加電圧は -0.7 [V] から 0.3 [V] の範囲で印加電圧速度 10 [mV/sec] の三角波を与える。電気化学的酸化・還元状態共に実験結果と計算結果は非常によく一致している。これは、CV の実験結果が酸化および還元に偏っておらず、脱ドーブするイオンよりもドーブするイオンがほぼ等しい。その結果、実験結果と計算結果はよく一致したと考えられる。

図 3.2.3 に実験結果および計算結果の電流値の関係および回帰直線を示す。横軸および縦軸はそれぞれ実験結果および計算結果における電流値を示す。実験結果および計算結果の電流値はヒステリシスを描くものの、相関係数の二乗は 0.993 となっており、一般的に相関があるといわれる 0.7 を上回っている。よってモデルはバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学的反応を十分に再現していると言える。

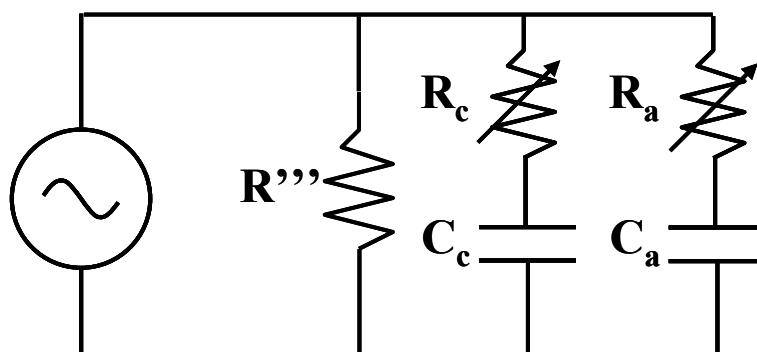


Fig. 3.2.1 Electric circuit model of bimorph structure conducting polymer soft actuator

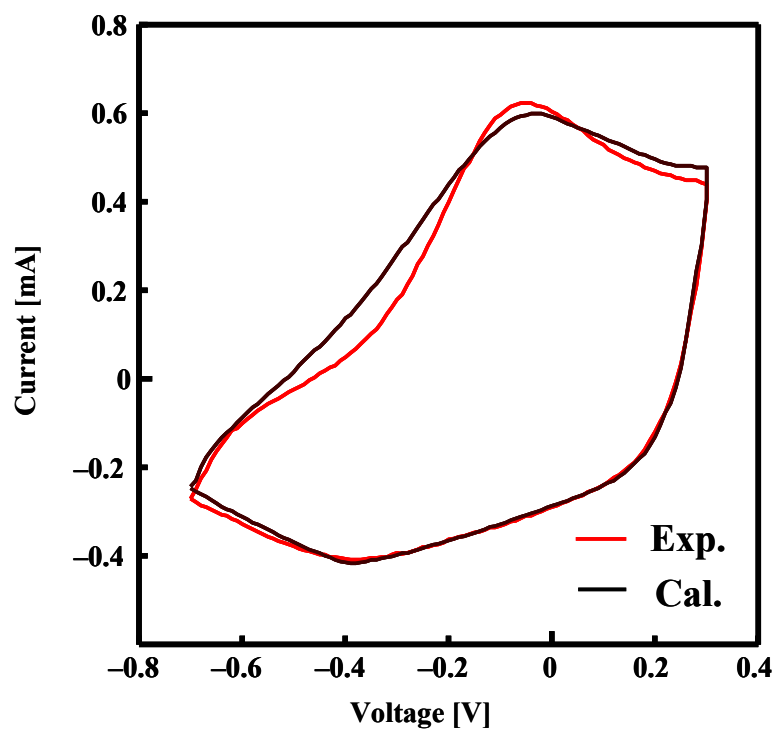


Fig. 3.2.2 Cyclic voltammetry of PPy.DBs/PPy.TFSI film in LiTFSI aq./PC solution

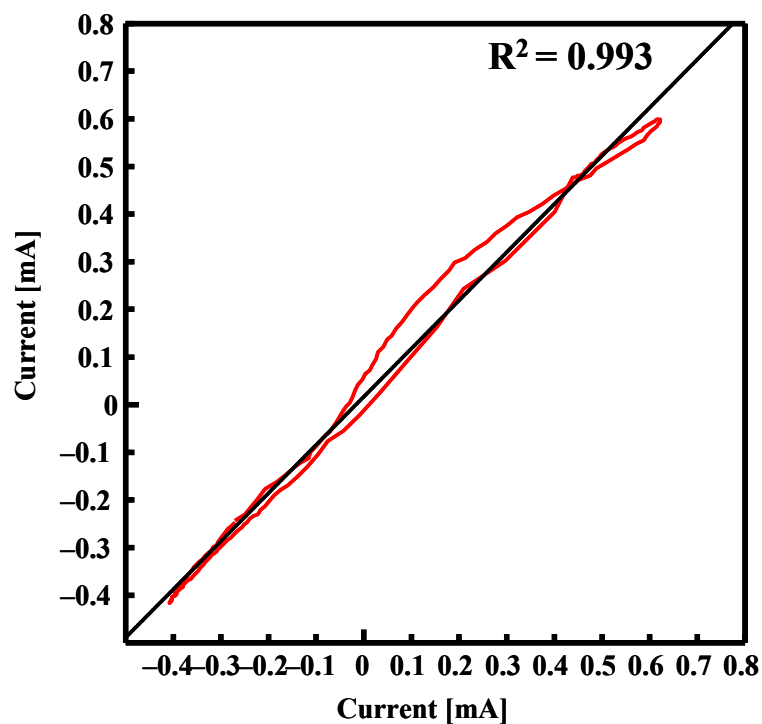


Fig. 3.2.3 Regression line and relation of currents between in experimental results and in calculate of result

3.3 まとめ

1. 導電性高分子ソフトアクチュエータは可変抵抗およびコンデンサを用いた電気回路によりモデル化できることがわかった。このとき、可変抵抗は注入電荷量に比例して抵抗値が変化する。
2. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学的反応は、本研究で提案した電気回路モデルにより再現されることがわかった。このことからバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの各層の電気化学的反応には、単層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータを並列に接続した電気回路と類似した関係が成り立つことがわかった。

4章 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学反応と変形挙動

導電性高分子ソフトアクチュエータの変形は体積の膨潤・収縮によるものであり、その変形速度および変形量はそれぞれ電流および注入電荷量に比例していることが報告されている。さらに淵脇らがバイモルフ構造にすることでその変形を屈曲運動に変換することができることを報告している⁽³⁸⁾。

本章では電気化学的に不活性な層と活性な層からなるバイモルフ構造および電気化学的に活性な層二層からなる導電性高分子ソフトアクチュエータにおける電気化学反応および変形挙動の関係を明らかにする。具体的には、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの屈曲角速度および屈曲角が電流および注入電荷量と比例しているのか調べた。

図 4.1 に測定実験装置を示す。実験装置はポテンシオ・ガルバナスタット、導電性高分子ソフトアクチュエータ、白金版、銀線、水槽、カメラおよび PC により構成されている。作用電極、参照電極および対向電極には導電性高分子ソフトアクチュエータ、銀線および白金版を用いた。水槽内は電解溶液により満たされており、導電性高分子ソフトアクチュエータおよび電極は電解溶液中に浸されている。バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータはポテンシオ・ガルバナスタットにより三角波形 (走査速度 10 [mV/sec]) の電圧を印加され屈曲する。印加された電圧値および導電性高分子ソフトアクチュエータ内を流れた電流値はポテンシオ・ガルバナスタットにより測定される。導電性高分子ソフトアクチュエータの変形挙動はカメラにより撮影され、撮影データは PC に送られ、PC 上で画像計測することにより導電性高分子ソフトアクチュエータの屈曲角は算出される。

本研究ではアクチュエータの変形挙動をデジタルビデオカメラにより撮影し、撮影された動画から屈曲角を計測した。具体的には、図 4.2 に示すように長さ 30 [mm] のアクチュエータ上の 300 点の位置を計測する。計測された各点の屈曲角を算出し、積分する。積分された角度を長さで割ることにより、単位長さあたりの屈曲角を算出した。角度は無次元数であるラジアンで表した。

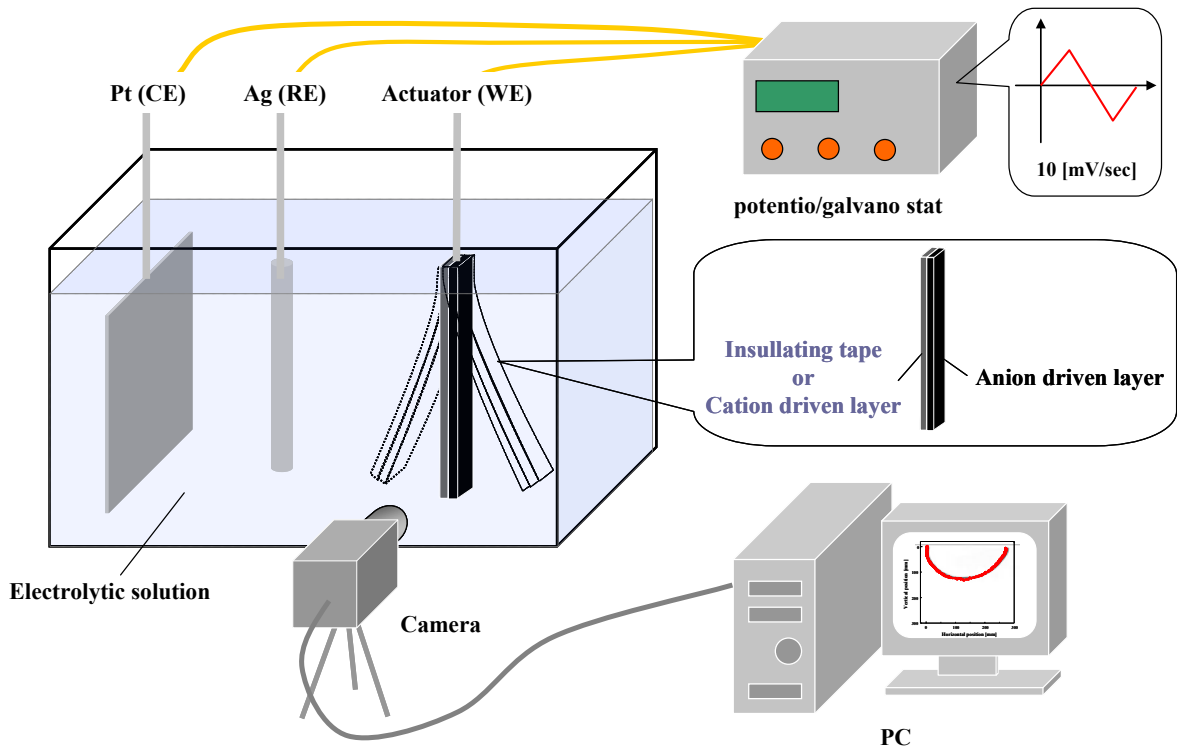


Fig.4.1 Experimental apparatus for moving conducting polymer soft actuator with bimorph structure and measuring flexion angle, voltage and current

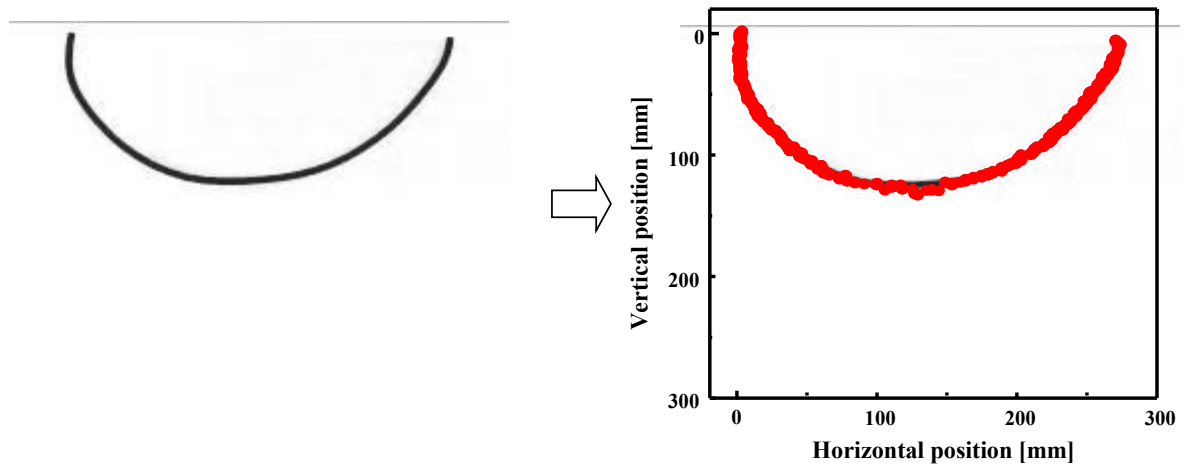


Fig. 4.2 Measurement method of angle

4.1 不活性な層と活性な層からなる導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学反応と変形挙動

図 4.1.1 に電気化学的に不活性な層と活性な層からなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの動作実験時の実験条件を示す. 作用電極には先端を白金板で挟んだ短冊状のバイモルフ構造をもつソフトアクチュエータ, 対向電極におよび参照電極にはそれぞれ白金板および銀線を用いた. 向かって左側が絶縁テープ, 向かって右側が PPy.PPS となるように, 電極にアクチュエータを設置した. 走査速度は 10 [mV/sec] で与え, このときのアクチュエータの屈曲の様子をビデオカメラで撮影する. ソフトアクチュエータを 1.0M の NaCl 水溶液中で駆動させ, 印加電圧は -1.0 [V] から 0.5 [V] の範囲で印加電圧速度 10 [mV/sec] の三角波を与える.

図 4.1.2 に電気化学的に不活性な絶縁テープおよびアニオン駆動層である PPy.PPS (1×30 [mm²]) からなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータ (Insulating tape/PPy.PPS) のサイクリックボルタンメトリー (CV) を示す. 横軸および縦軸はそれぞれ電圧および電流を示す.

Insulating tape/PPy.PPS において酸化・還元電流値にピーク値が確認でき, アクチュエータは電気化学的に反応し, ドーパントイオンをドーピング・脱ドーピングしていることがわかった.

図 4.1.3 に図 4.1.2 中の ○, ○, ○, ○, ○ および ○ における挙動を示す. 撮影画像は左側に絶縁テープ, 右側に PPy.PPS となるように撮影した.

Insulating tape/PPy.PPS のバイモルフ構造をもつソフトアクチュエータは PPy.PPS の伸縮により屈曲運動を行う. 電気化学的酸化状態において PPy.PPS は Cl⁻ をドーピングし膨潤するためにアクチュエータは左側に屈曲する. 一方電気化学的還元状態において PPy.PPS は Cl⁻ を脱ドーピングし収縮するためにアクチュエータは右側に屈曲する.

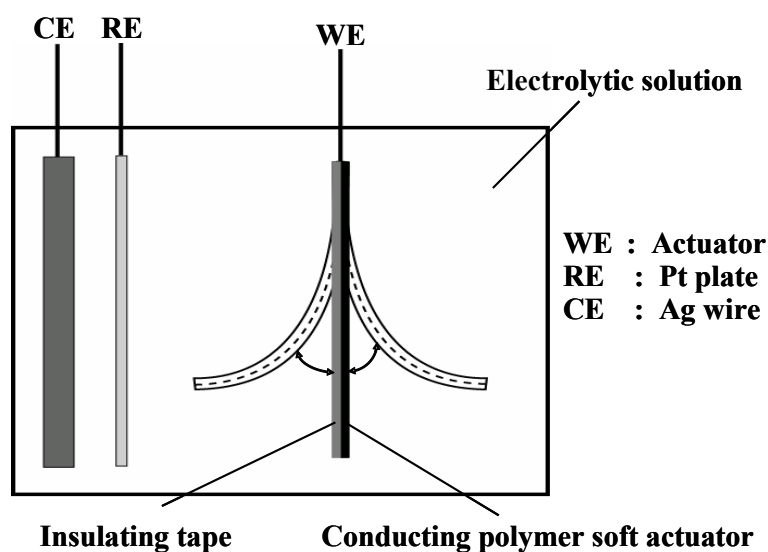


Fig. 4.1.1 Experimental set up for bending motion of conducting polymer soft actuator

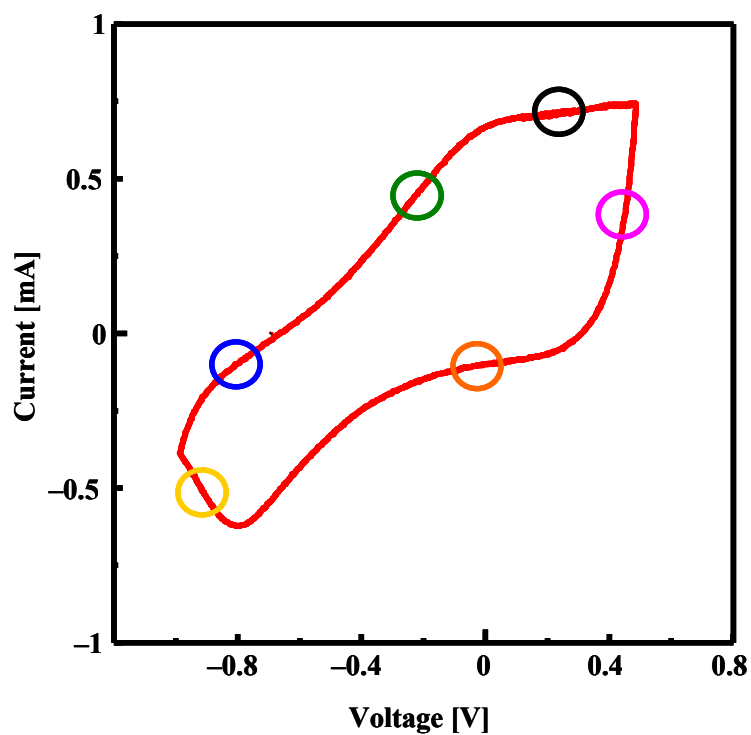


Fig. 4.1.2 Cyclic voltammetry of PPy.PPS film in NaCl aq..

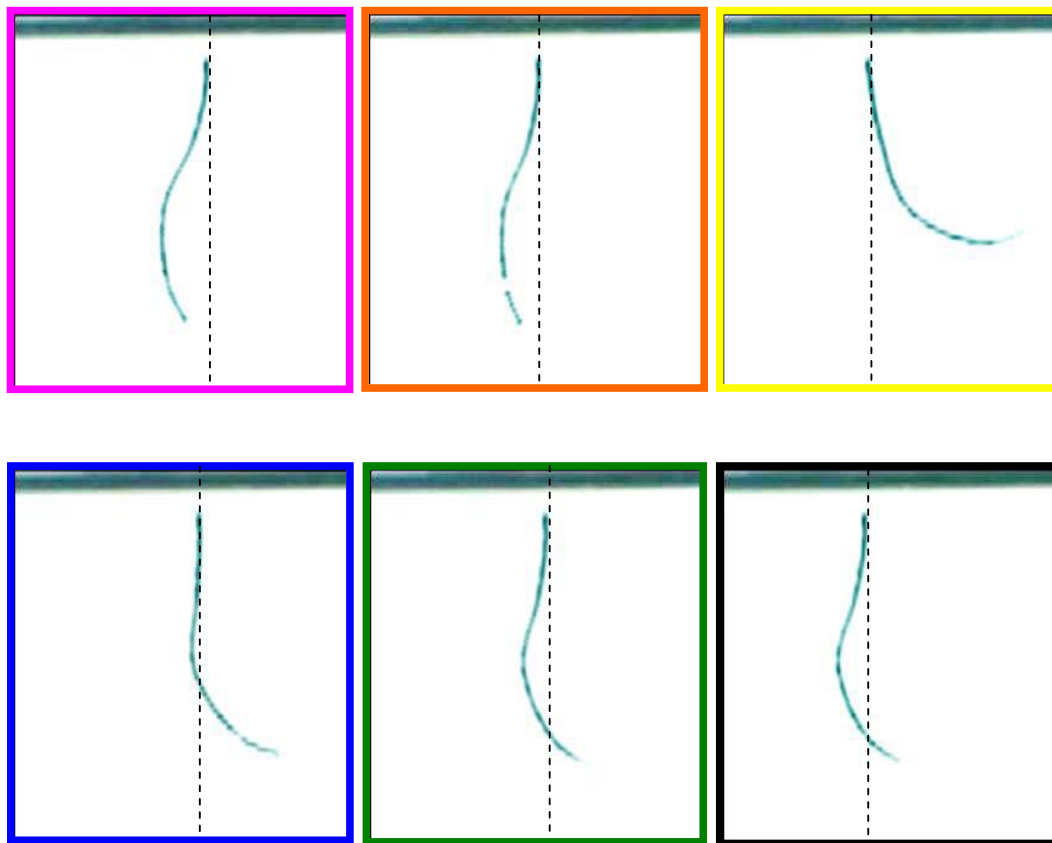


Fig. 4.1.3 Bending motion of insulating tape/PPy.PPS in NaCl aq.

4.2 活性な層二層からなる導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学反応と変形挙動

図 4.2.1 に電気化学的に活性な二層（アニオン駆動層およびカチオン駆動層）からなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの動作実験装置を示す。作用電極には先端を白金板で挟んだ短冊状のバイモルフ構造をもつソフトアクチュエータ，対向電極におよび参照電極にはそれぞれ白金板および銀線を用いた。向かって左側が PPy.DBs，向かって右側が PPy.PPS となるように，電極にアクチュエータを設置した。ソフトアクチュエータを 1.0M の NaCl 水溶液中で駆動させ，印加電圧は -0.9 [V] から 0.4 [V] の範囲で印加電圧速度 10 [mV/sec] の三角波を与え，このときのアクチュエータの屈曲の様子をビデオカメラで撮影した。

図 4.2.2 にカチオン駆動層である PPy.DBs (1×30 [mm²]) およびアニオン駆動層である PPy.PPS (1×30 [mm²]) からなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータ (PPy.DBs/PPy.PPS) のサイクリックボルタンメトリー (CV) を示す。横軸および縦軸はそれぞれ電圧および電流を示す。

PPy.DBs/PPy.PPS において，酸化・還元電流値にピークが確認でき，アクチュエータは電気化学的に反応され，ドーパントイオンをドーピング・脱ドーピングしている。Insulating tape/PPy.PPS と比較して印加電圧範囲が小さくなっていることがわかり，電流のピーク値が大きくなっていることもわかる。さらには，CV の電気化学的酸化・還元それぞれの状態の面積がほぼ等しいことから，PPy.DBs/PPy.PPS は電気化学的に酸化，還元どちらにも偏らず安定して動作していることがわかった。Insulating tape/PPy.PPS の場合，絶縁テープは変形を阻害し，さらには絶縁テープ側の導電性高分子ソフトアクチュエータの膜表面の反応を阻害する。一方，PPy.DBs/PPy.PPS の場合，PPy.DBs および PPy.PPS 共に変形するためお互いの変形を阻害しない。さらには，PPy.DBs および PPy.PPS 共に電気化学的に反応することが可能である。よって印加電圧範囲は小さくなり，電流値は大きくなったと考えられる。

図 4.2.3 に図 4.2.2 中の ○，○，○，○，○ および ○ における変形を示す。左側に PPy.DBs，右側に PPy.PPS となるように撮影した。

PPy.DBs/PPy.PPS は，電気化学的酸化・還元反応により屈曲運動を行う。電気化学的酸化時には，カチオンとなる Na⁺ が脱ドーピングされるためにカチオン駆動層である PPy.DBs が収縮し，アニオンとなる Cl⁻ がドーピングするためにアニオン駆動層である PPy.PPS が伸張する。そのためにソフトアクチュエータは左側に屈曲する。電気化学的還元時には，カチオンとなる Na⁺ がドーピングされるためにカチオン駆動層が伸張し，アニオンとなる Cl⁻ が脱ドーピングされるためにアニオン駆動層は収縮する。そのためにソフトアクチュエータは右側に屈曲する。

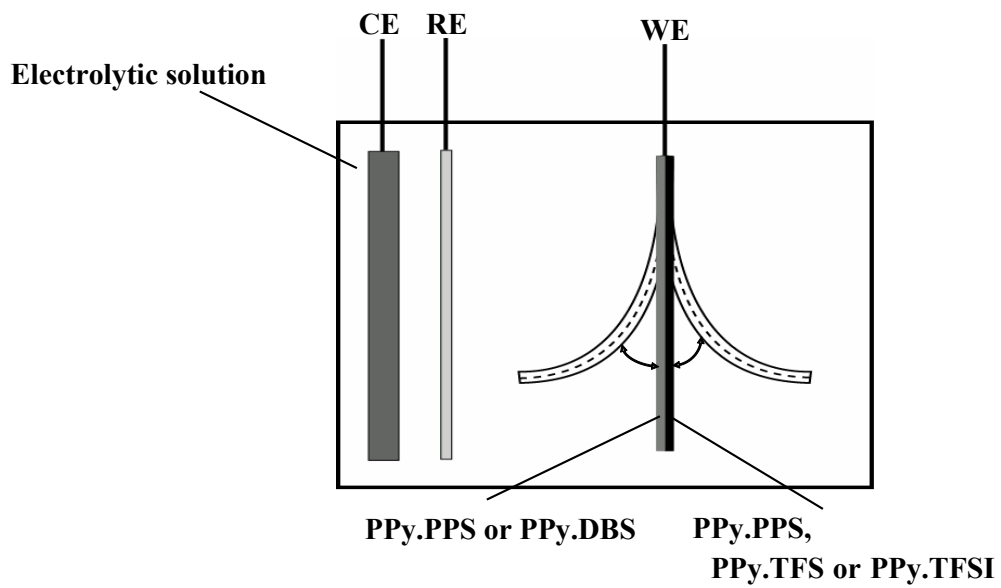


Fig. 4.2.1 Experimental set up for bending motion of conducting polymer soft actuator

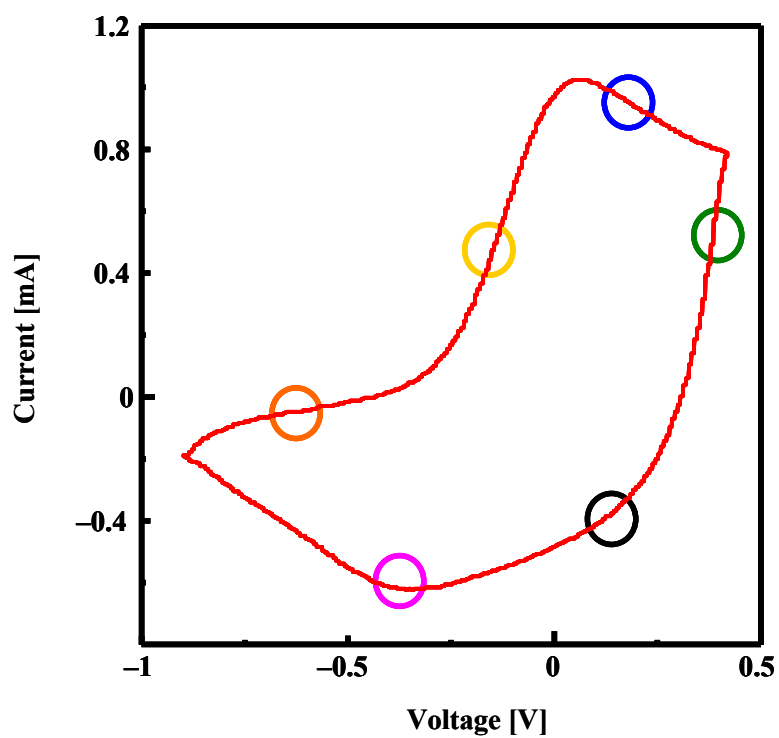


Fig. 4.2.2 Cyclic voltammetry of PPy.DBS/PPy.PPS film in NaCl aq..

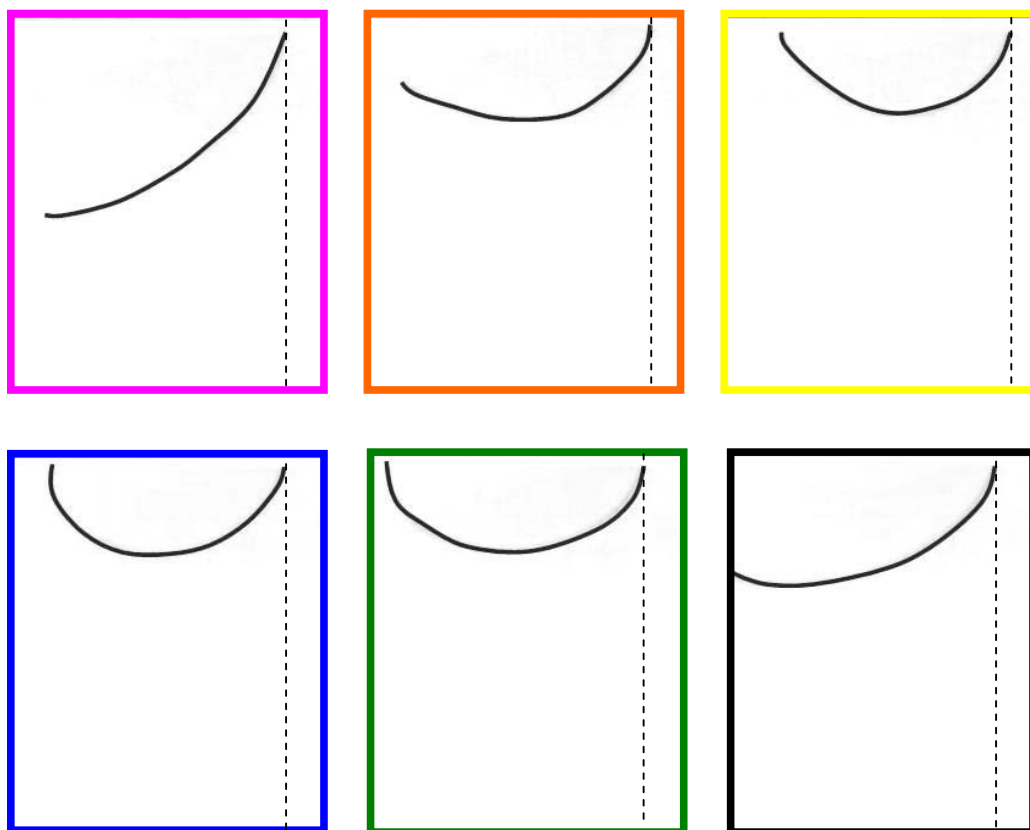
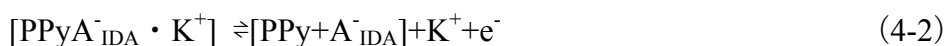


Fig. 4.2.3 Bending motion of insulating tape/PPy.PPS in NaCl aq.

4.3 注入電荷量と変形挙動との関係

バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの CV 曲線(Cyclic Voltammetry) および注入電荷量を図 4.3.1 に示す. 横軸に電圧値, 上図および下図の縦軸はそれぞれ電流値および注入電荷量を示す. CV 曲線から, バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータは -0.9 [V] 付近で還元のパークを示し, +0.6 [V] 付近で酸化のパークを示す. 酸化, 還元ともにそのパーク値は一つであるため, ソフトアクチュエータは安定した酸化還元反応を行っていることがわかる. さらには, 注入電荷量のループから, アニオン駆動層およびカチオン駆動層に対するイオンのドーピング・脱ドーピングが可逆的に行われていることがわかる. この結果本研究の導電性高分子ソフトアクチュエータは電気化学的に安定しており, その駆動も安定していると考えられる.

アニオン駆動層およびカチオン駆動層の導電性高分子ソフトアクチュエータの反応はそれぞれ式 (4-1) および (4-2) であらわされる.



式 (4-1) および (4-2) からアニオン駆動層およびカチオン駆動層はそれぞれ電子が一つ移動するとドーパントが一つ移動することがわかり, 移動する電子の個数と導電性高分子ソフトアクチュエータにドーピング・脱ドーピングするドーパントの個数が一致していることがわかる. このことから, 導電性高分子ソフトアクチュエータの電流と変形速度 (屈曲角速度), 注入電荷量と変位量 (屈曲角) が比例することがわかる.

図 4.3.2 に Insulating tape/PPy.PPS および PPy.DBS/PPy.PPS のバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの注入電荷量と屈曲角の関係を示す. 横軸および縦軸はそれぞれ導電性高分子ソフトアクチュエータの注入電荷量および屈曲角を示す.

電流と変形速度の関係と同様に, いずれのアクチュエータにおいても注入電荷量と屈曲角は線形に比例していることがわかる. さらに, Insulating tape/PPy.PPS よりも PPy.DBS/PPy.PPS の方が注入電荷量に対する屈曲角が大きいことがわかる. これは Insulating tape/PPy.PPS は PPy.PPS のみの伸縮により変形しているのに対し, PPy.DBS/PPy.PPS は酸化時には PPy.DBS が収縮, PPy.PPS が伸張し, 還元時には PPy.DBS が伸張, PPy.PPS が収縮し, 二層が反対方向に伸縮することにより変形しているためである.

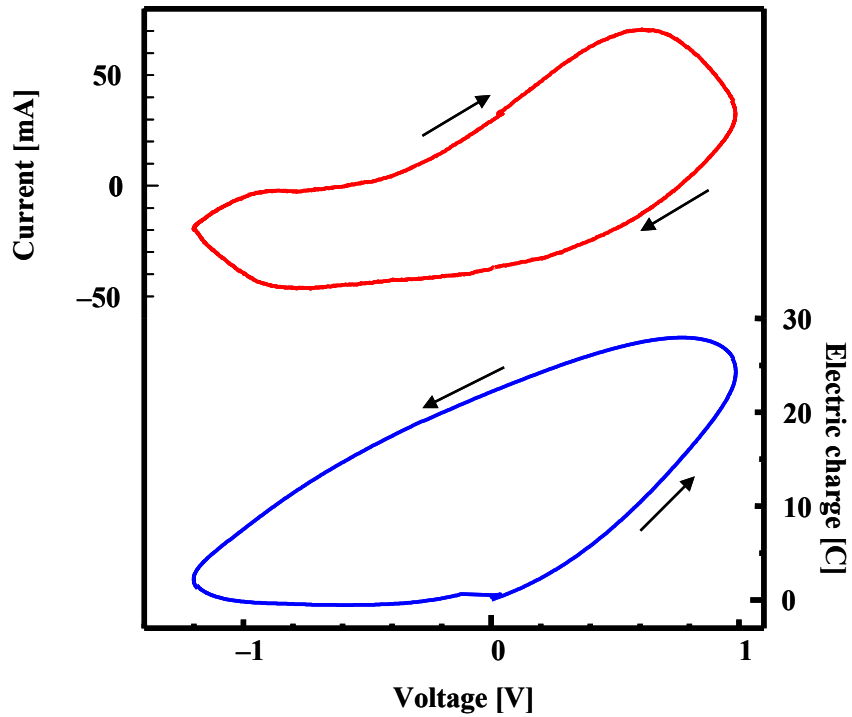


Fig. 4.3.1 Cyclic voltammetry and Electric charge of bimorph structure conducting polymer soft actuator.

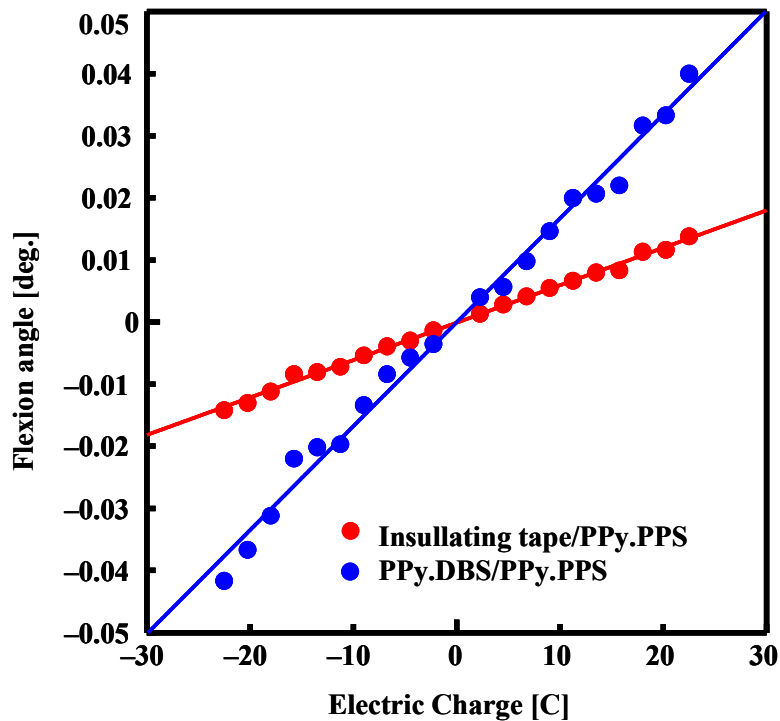


Fig. 4.3.2 Linear relationship between the flexion angle and the electric charge through the bimorph conducting polymer soft actuators which are Insulating tape/PPy.PPS and PPy.DBS/PPy.PPS.

4.4 まとめ

4章の結果をまとめると以下のことがわかった。

1. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学的反応

電気化学的に不活性な層と導電性高分子ソフトアクチュエータからなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータ (Insulating tape/PPy.PPS) および二層の導電性高分子ソフトアクチュエータからなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータ (PPy.DBS/PPy.PPS) 共に電気化学的酸化還元反応を行い、イオンをドーピング・脱ドーピングしていることがわかった。

アニオン駆動層およびカチオン駆動層からなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータは電気化学的に不活性な層と導電性高分子ソフトアクチュエータからなるバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータと比較して小さな印加電圧範囲でより大きな電流値を得ることができ、小さな印加電圧範囲でより多くの電気化学的反応がおこることがわかった。

2. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの変形挙動

バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータは電気化学的酸化・還元により屈曲運動を行うことがわかった。バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの屈曲角速度および屈曲角はそれぞれ導電性高分子に流れる電流および蓄えられる注入電荷量に比例することがわかった。

5章 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータに対する力学的拘束の影響

前章でバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータは二層の組み合わせによらず屈曲角速度および屈曲角が線形に比例していること、二層の組み合わせによってその比例係数が異なることを明らかにした。

導電性高分子ソフトアクチュエータを工業的に応用するためには、導電性高分子ソフトアクチュエータに様々な変形を行わせ、その変形を対象物に伝える必要がある。変形方向を変える場合、および対象物に変形を伝える際には必ず抵抗が生じ、変形が阻害されることが十分考えられる。よって、変形が阻害された場合に導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学的反応や前章で述べた注入電荷量と挙動の関係がどのように影響をうけるのかを明らかにしておく必要がある。

そこで本章ではバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータが力学的拘束を与えられた場合の影響を明らかにする。

5.1 拘束されたアクチュエータの電気化学的反応

図 5.1.1 に PPy.DBS/PPy.TFSI のバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータに拘束を与え屈曲運動を抑制した状態および拘束を与えない状態で動かした際の CV 曲線(Cyclic Voltammetry) および変形量(屈曲角)を示す。横軸に電圧値、上図および下図の縦軸はそれぞれ電流値および屈曲角を示す。青い実線および赤い実線には拘束を与えた場合の結果および拘束を与えない場合の結果を示す。

バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの上下端を固定することにより屈曲方向の変形量を 80 % 減少させた。その結果、CV における電流値は最大で 50 % 減少した。導電性高分子ソフトアクチュエータの変形に拘束を与えることにより電流値が減少することがわかった。導電性高分子ソフトアクチュエータは、電気化学的酸化・還元により移動する電子の個数とアクチュエータにドーブ・脱ドーブするイオンの個数が 1:1 になっている。また、イオンがドーブ・脱ドーブすることにより変形している。すなわち変形に拘束を与えることでアクチュエータの変形を阻害するとそれが電流値に反映されることがわかった。

今回の実験で屈曲方向の変形量を 80 % 減少させたにも関わらず電流値の減少が 50 % に留まったのは、導電性高分子ソフトアクチュエータが膜厚方向に変形したためだと考えられる。導電性高分子ソフトアクチュエータは体積の膨潤・収縮を行うため、その変形は一方向ではない。その結果、変形の拘束の少ない膜厚方向には変形が可能であり、膜厚方向の変形によって生じる電流値が残るため電流値の減少が少なかった。

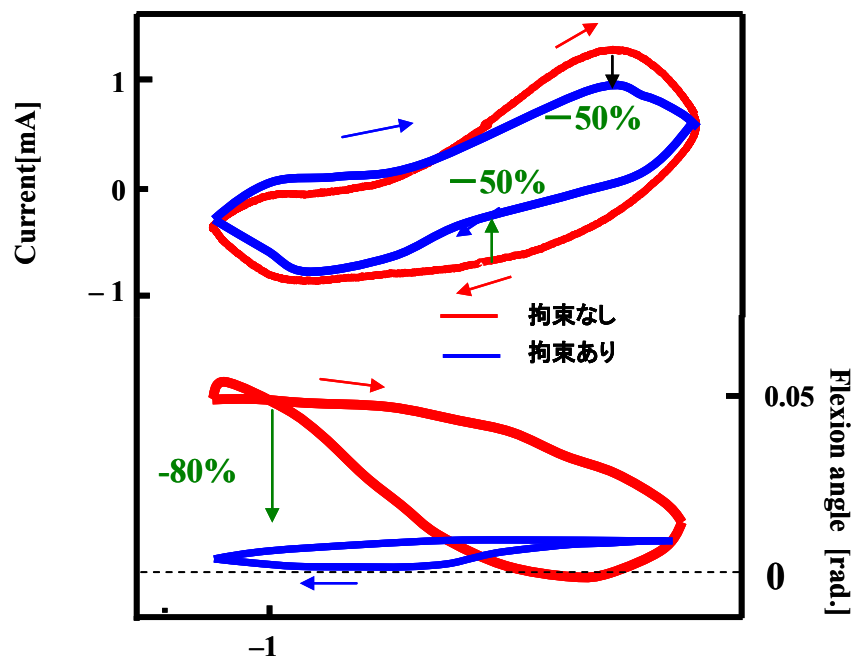


Fig. 5.1.1 Cyclic voltammetry and flexion angle of bimorph structure conducting polymer soft actuator

5.2 注入電荷量と変形挙動の関係

図 5.2 に屈曲運動に拘束を与えた場合と与えない場合のバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの注入電荷量と屈曲角の関係を示す。横軸および縦軸はそれぞれ注入電荷量および屈曲角を示す。赤い●および青い●はそれぞれ屈曲運動に拘束を与えない場合および与える場合を示す。

屈曲運動に拘束を与えることで注入電荷量あたりの屈曲角は小さくなるものの、注入電荷量と屈曲角の間には比例関係が保たれた。また、拘束を与える場合と与えない場合で傾きがことなるのは、膜厚方向の変形による注入電荷量の割合が異なるためであると考えられる。

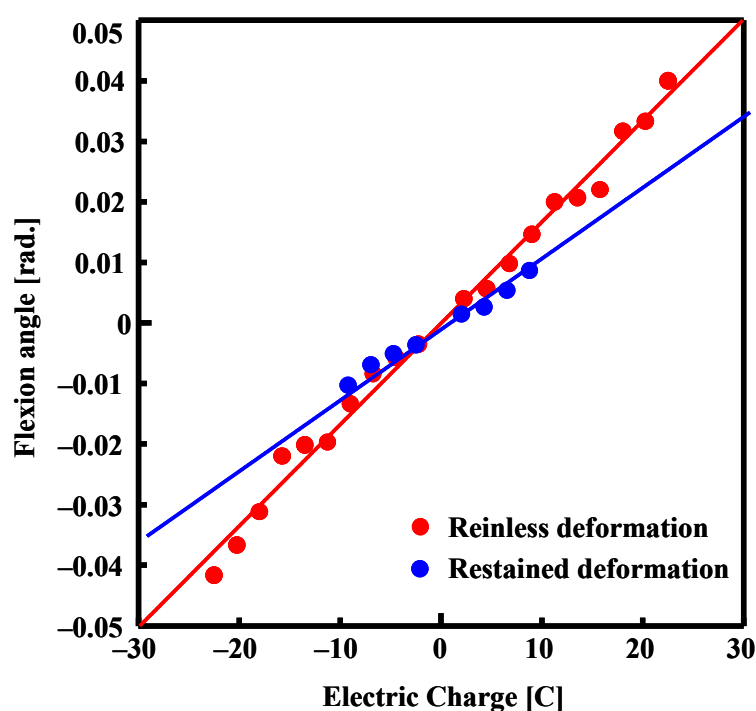


Fig. 5.2 Linear relationship between the flexion angle and the electric charge through the bimorph conducting polymer soft actuators which are reinless or restained deformation soft actuators

5.3 まとめ

5章では、次のことがわかった

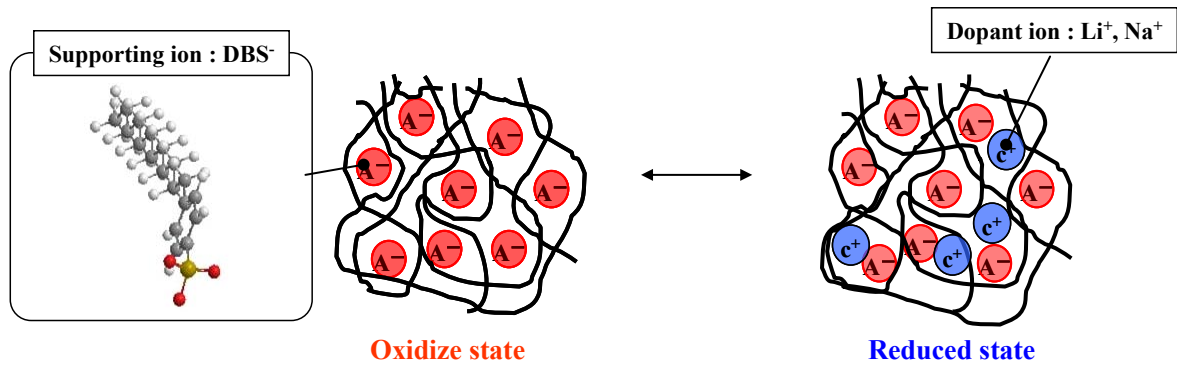
1. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの屈曲運動を拘束することにより電流値は小さくなり、電気化学的反応が抑制されることがわかった。すなわち、導電性高分子ソフトアクチュエータの電流値に変形を拘束した影響が反映されることがわかった。
2. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの屈曲運動を拘束しても膜厚方向の変形は拘束されないために、屈曲運動の減少に比べ電流値の減少は小さいことがわかった。
3. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの屈曲運動を拘束しても注入電荷量と屈曲角が比例関係を保つ。

6章 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータにおけるイオン種の影響

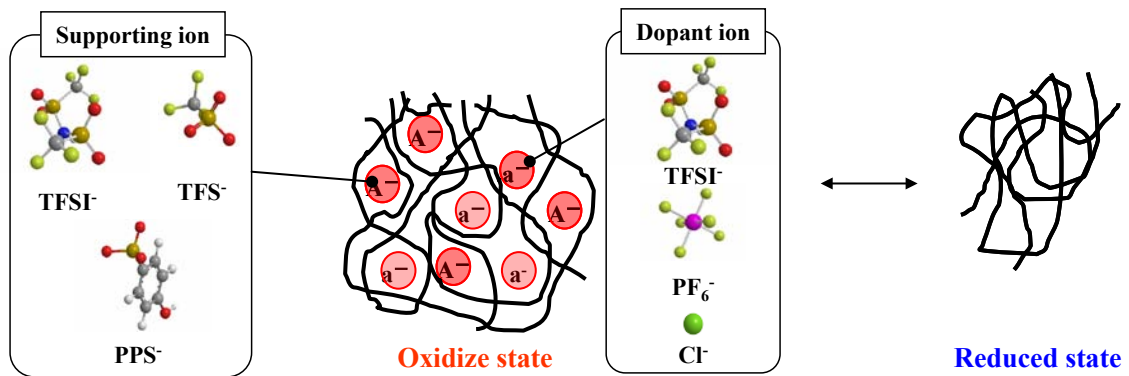
前章までにバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータにおいても屈曲角速度と電流, 屈曲角と注入電荷量が比例することを明らかにし, さらには, その変形を拘束しても比例関係は保たれることを明らかにした.

本章ではバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータを構成する各層の支持電解質およびドーパントとなるイオン種の影響を明らかにし, 最適な動作条件を調べる. ここで支持電解質とは導電性高分子ソフトアクチュエータ作製時に取り込まれているイオンを示し, ドーパントとは電気化学的酸化・還元により導電性高分子ソフトアクチュエータに電解溶液よりドーピング・脱ドーピングするイオンを示す.

図 6.1 にカチオン駆動層 (図 6.1 (a)) およびアニオン駆動層 (図 6.1 (b)) の動作メカニズムを示す. 図中の Supporting ion および Dopant ion はそれぞれ支持電解質およびドーパントを示し, A^- , a^- および c^+ はそれぞれ支持電解質であるアニオン, ドーパントであるアニオンおよびドーパントであるカチオンを示す. カチオン駆動層は支持電解質として大きなアニオンを取り込んだ状態で作製されるために, 電気化学的酸化・還元によって支持電解質がドーピング・脱ドーピングできない. その結果ソフトアクチュエータ内部の電氣的平衡を保つためにドーパントとしてカチオンをドーピング・脱ドーピングさせる. すなわちカチオン駆動層においては, ドーパントの体積のみが変形挙動に影響を与える. 一方で, アニオン駆動層は支持電解質としてアニオンを取り込んだ状態で作製される場所はカチオン駆動層と共通している. しかしアニオン駆動層の場合, 支持電解質は電気化学的酸化・還元によりドーピング・脱ドーピングすることができる. 電気化学的酸化・還元を繰り返すことによりドーパントのドーピング・脱ドーピングが支配的となる. また, 支持電解質とドーパントの体積の割合が重要である. なぜならば導電性高分子ソフトアクチュエータの鎖分子構造は支持電解質により決まる. よって鎖分子間の距離は支持電解質の体積により決定される. ドーパントは支持電解質が脱ドーピングした場所にドーピングする. そのため支持電解質より小さいドーパントは内部に入りやすく, カチオン駆動層と同様ドーパントの体積が変形挙動に影響を与える. しかし, 支持電解質より大きなドーパントはドーピングしにくいために, ドーピングされたドーパントの数と体積が変形挙動に影響を与える.



(a) Cation driven layer (PPy.DBS)



(b) Anion driven layer (PPy.PPS, PPy.TFS, PPy.TFSI)

Fig.6.1 Driving mechanism of conducting polymer soft actuators which are cation driven layer and anion driven layer

6.1 変形に与えるイオン種の影響

図 6.1.1 に PPy.DBS/PPy.TFSI を LiTFSI, NaPF₆ および NaCl 溶液中で動作させた際の注入電荷量と変形の関係を示す. 縦軸および横軸はそれぞれ注入電荷量および屈曲角である. 電気化学的酸化状態の結果を (a), 還元状態の結果を (b) に示す. 赤の実線, 緑の実線および青の実線はそれぞれ LiTFSI, NaPF₆ および NaCl 溶液中で動作させた場合の結果を示す.

電気化学的酸化状態, 還元状態いずれにおいても注入電荷量に比例して屈曲角が増加していることがわかる. また, 大きなドーパントを含む溶液ほど少ない電荷量で大きな変形を得ていることがわかる. これは, 導電性高分子ソフトアクチュエータに取り込まれるイオンがイオン体積によらず電子 1 つに対して 1 つずつ取り込まれるためである. すなわち, 同じ屈曲角を得るために必要とするイオンの個数が大きなドーパントの方が少なくてすむためである.

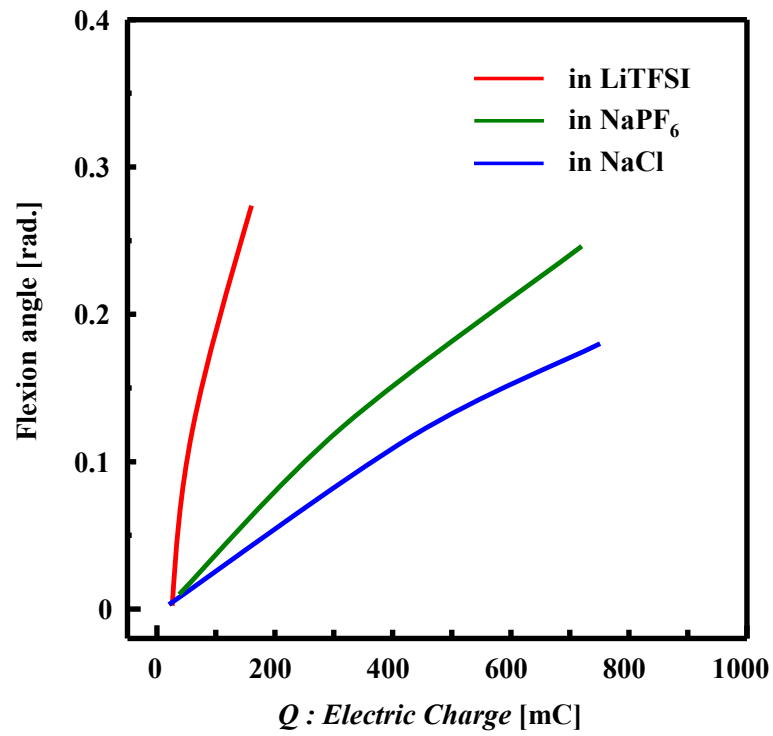
一方でまた, 注入電荷量に対して屈曲角はほぼ線形に増加するものの完全には線形に増加していない. これは, バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの場合, アニオン駆動層およびカチオン駆動層どちらのイオンもドーブ・脱ドーブすることが可能であるために, アニオン駆動層とカチオン駆動層の反応が異

なる可能性がある。その結果、注入電荷量に対して屈曲角が線形に比例しないと考えられる。

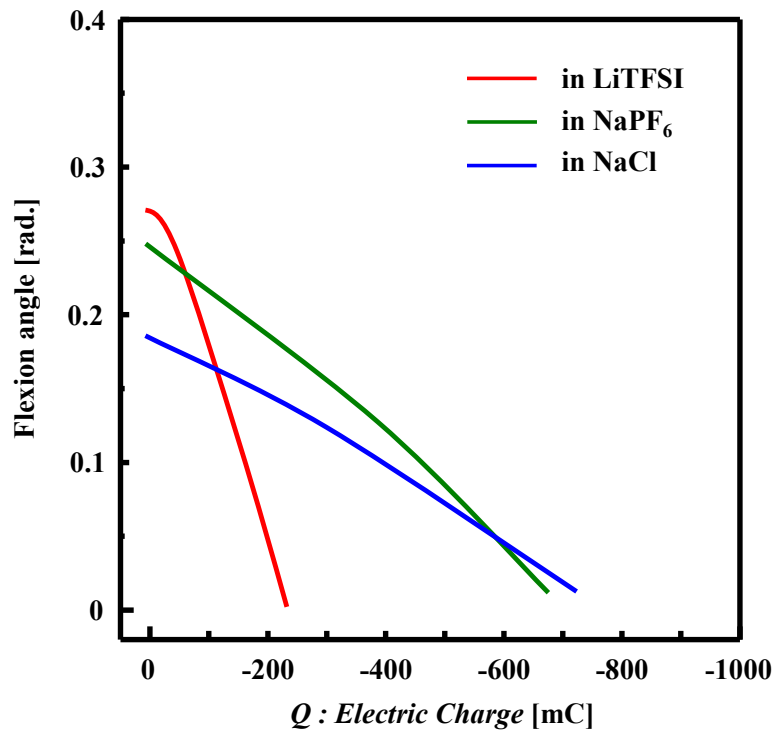
図 6.1.2 に PPy.DBS/PPy.PPS を LiTFSI, NaPF₆ および NaCl 溶液中で動作させた際の注入電荷量と変形の関係を示す。縦軸および横軸はそれぞれ注入電荷量および屈曲角である。電気化学的酸化状態の結果を (a), 還元状態の結果を (b) に示す。

PPy.DBS/PPy.PPS の場合も PPy.DBS/PPy.TFSI の場合と同様に電気化学的酸化状態、還元状態いずれにおいても注入電荷量に比例して屈曲角が増加していることがわかる。しかし、PPy.DBS/PPy.TFSI の場合と異なり、大きなドーパントを含む溶液であっても注入電荷量に対する屈曲角は大きくなることわかないことがわかる。これは、PPy.DBS/PPy.PPS の支持電解質に対してドーパントである TFSI および PF₆ が容易にドーピング・脱ドーピングできないためである。また、注入電荷量に対して屈曲角は PPy.DBS/PPy.TFSI の場合に比べて線形に比例している。これは、アニオン駆動層の支持電解質に対してアニオンのドーパントが大きいため、ドーパントのドーピング・脱ドーピングが容易に行われず、アニオン駆動層の反応が阻害されているためである。その結果、変形は主にカチオン駆動層の反応によって行われ、その結果アニオン駆動層のドーパントの大きさとアクチュエータの変形が比例せず、さらには、注入電荷量に対して屈曲角が線形になることがわかった。

以上のことからバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータは支持電解質がドーパントよりも大きい場合、アニオン駆動層およびカチオン駆動層が反応し、支持電解質がドーパントよりも小さい場合、主にカチオン駆動層のみが反応していると言える。

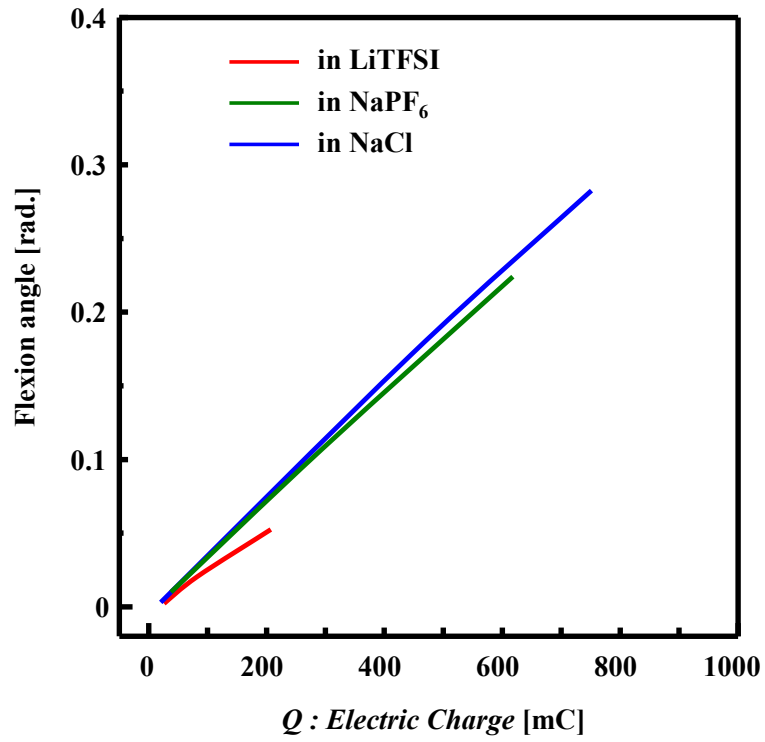


(a) Oxidation state

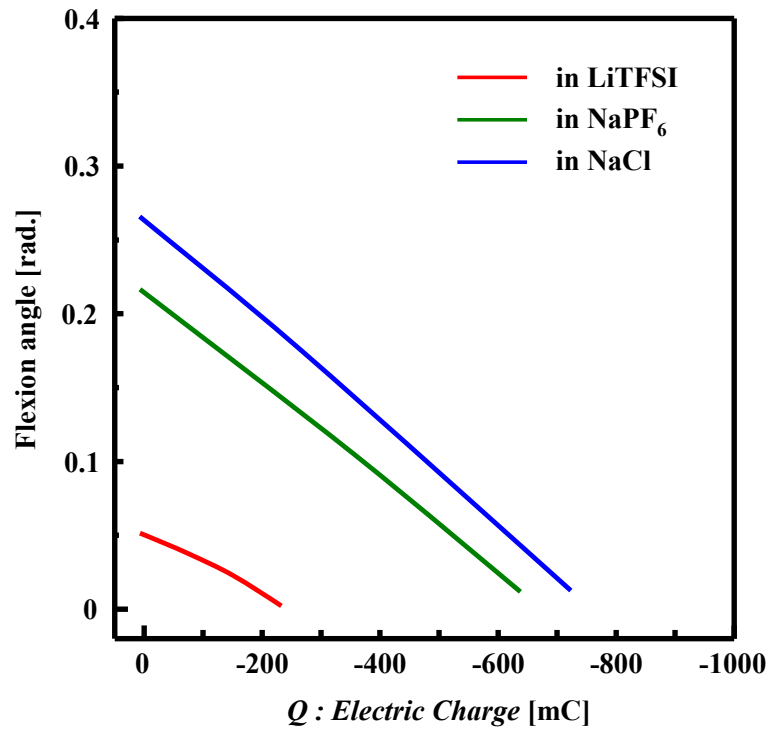


(b) Reduced state

Fig. 6.1.1 Relation between electric charge and flexion angle of PPy.DBs/PPy.TFSI



(a) Oxidation state



(b) Reduced state

Fig. 6.1.2 Relation between electric charge and flexion angle of PPy.DBS/PPy.PPS

6.2 イオン種によるバイモルフ構造をもつ各層に流れる電流

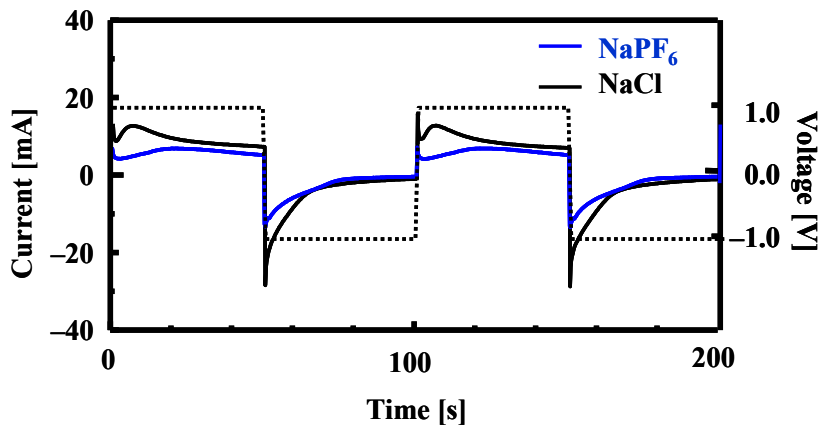
図 6.2.1 に単層構造である PPy.PPS および PPy.DBS を NaPF_6 および NaCl 溶液中で動作させた際の電流値を示す。横軸および縦軸はそれぞれ時間および電流であり、青い実線および黒い実線は NaPF_6 溶液中および NaCl 溶液中で動作させた結果である。

PPy.PPS の場合、 NaCl 溶液中よりも NaPF_6 溶液中で動作させた方が電流が小さいことがわかる (図 6.2.1 (a))。これは、 PF_6^- が Cl^- に比べて大きく PPy.PPS にドープ・脱ドープしにくいからである。一方、PPy.DBS の場合、 NaCl 溶液中でも NaPF_6 溶液中でも同程度の電流が流れた (図 6.2.1 (b))。これは、 NaCl および NaPF_6 共に水溶液であり、さらには共にカチオンが Na^+ であるためであると考えられる。

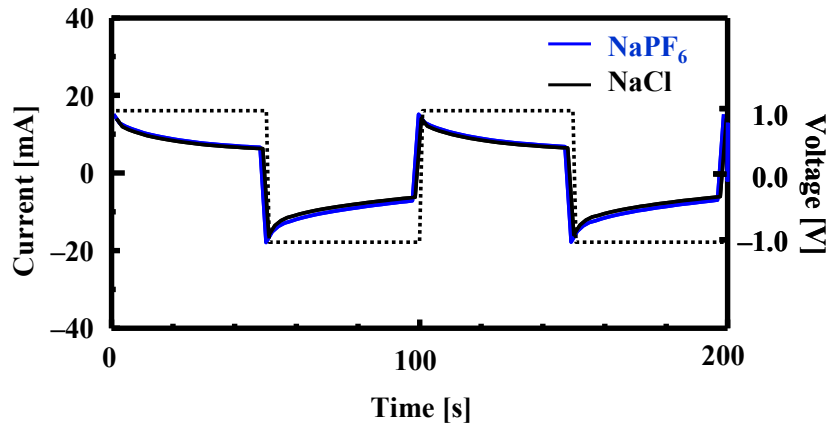
また、アニオン駆動層の電流値が酸化状態 (電流値が正の場合) になった瞬間、一度ピークを迎えるものの、その後一旦下がり、その後増加し、酸化状態になってから 10 秒後辺りで再びピークを迎え、その後なだらかに減少する。一方で還元状態 (電流値が負の場合) は還元状態になった瞬間に電流のピークを迎えその後なだらかに減少する。これは、電圧が切り変わって酸化状態になった瞬間、アクチュエータ内の自由電子が移動するため一度目のピークを迎える。しかし、アクチュエータの導電率は還元により低くなっているために、アクチュエータ全体に電気が流れない。その後酸化により徐々に導電率が増加し、アクチュエータの反応面積は増加する。再びピークを迎えた後は、アクチュエータ内の電荷が増していくに従い、印加電圧との電圧差が少なくなり、徐々に電流は減少していく。一方、還元状態になった瞬間は、アクチュエータの導電率は酸化により高くなっており、還元状態になった瞬間にアクチュエータ全体が反応できるためにピークは一度しか迎えない。

図 6.2.2 にバイモルフ構造である PPy.DBS/PPy.PPS を NaPF_6 および NaCl 溶液中で動作させた際の電流値を基に図 3.2.1 に示した電気回路モデルにより計算した電流値を示す。横軸および縦軸はそれぞれ時間および電流であり、青い実線および黒い実線は NaPF_6 溶液中および NaCl 溶液中で動作させた結果である。

PPy.DBS/PPy.PPS において、アニオン駆動層である PPy.PPS の電流値は単層の実験結果と非常によく似ている。一方、カチオン駆動層である PPy.DBS の電流値は NaPF_6 溶液中で動作した場合はわずかながら単層の場合と比べ大きくなっているもののほぼ同程度であるのに対し、 NaCl 溶液中で動作した場合は単層の場合と比較して小さくなっていることがわかる。しかし、その差は電流の正負が切り替わる直前には両溶液中で動作させた場合いずれでもほぼ同じ電流値が得られている。このことから、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学的反応はアニオン駆動層の状態によってカチオン駆動層の状態が変化すると考えられる。アニオン駆動層が多く反応しているときには、カチオン駆動層の反応は少なく、アニオン駆動層の反応が少ないときカチオン駆動層の反応は多くなる。これは、アニオン駆動層の導電率がカチオン駆動層の導電率よりも高いことが原因だと考えられる。すなわち、最初に導電率の高いアニオン駆動層に電流は流れ、アニオン駆動層の反応が収束するにつれてカチオン駆動層側にも電流が流れると考えられる。よってバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの電気化学的反応にはアニオン駆動層の反応が大きく影響を及ぼすことがわかった。

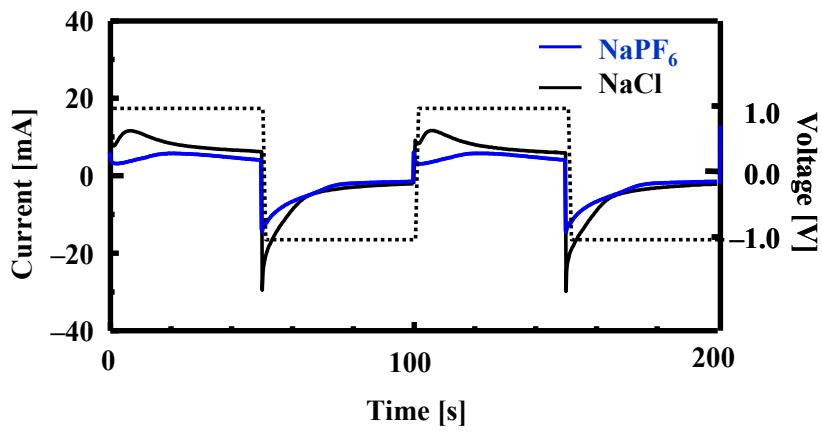


(a) PPy.PPS

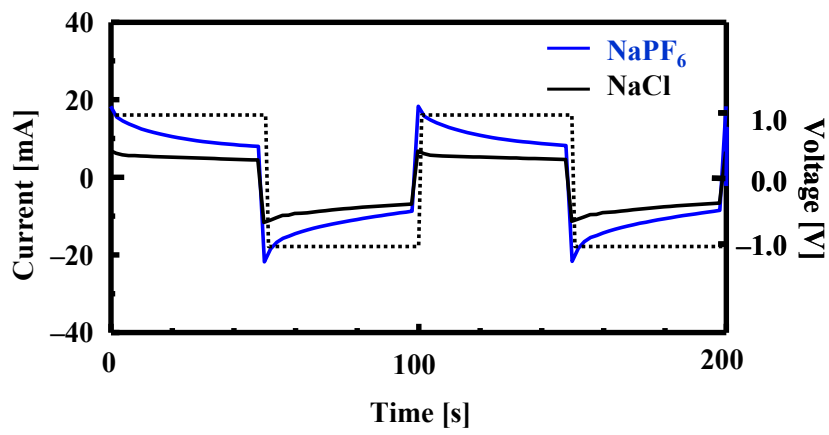


(b) PPy.DBS

Fig. 6.2.1 Current of single layer conducting polymer soft actuator



(a) PPy.PPS



(b) PPy.DBS

Fig. 6.2.2 Current of bimorph structure conducting polymer soft actuator calculated by electric circuit model

6.3 変形挙動に与えるイオン種の影響

前節までの結果から、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータはアニオン駆動層の影響が支配的であることがわかった。そこで、アニオン駆動層の支持電解質およびドーパントの関係が変形挙動に与える影響を明らかにする。

アニオン駆動層のドーパントのドーピング・脱ドーピングのしやすさは支持電解質の大きさに対してドーパントの大きさがどの程度であるかが重要であることが前節までにわかった。そこで、イオン種の影響を評価するためにドーパントの体積を支持電解質の体積で割り、支持電解質の体積に対するドーパントの体積の割合を求め、評価した。

図 6.3 にアニオン駆動層の支持電解質に対するドーパントの体積の割合と変位量（屈曲角）の関係を示す。横軸および縦軸はそれぞれドーパントを支持電解質で割った値および屈曲角である。

支持電解質の大きさがドーパントの大きさよりも小さい場合（ドーパントの体積/支持電解質の体積 > 1）、ドーパントが大きいくほど屈曲角が大きくなり、その間には線形の関係があることから、式 (6-3) で表させる。 L , α , $V_{Dopantion}$, $V_{Supportingion}$ および V_r はそれぞれ導電性高分子ソフトアクチュエータの屈曲角 [rad.], 比例係数, ドーパントの体積 [\AA^3], 支持電解質の体積 [\AA^3], ドーパントの体積/支持電解質の体積を表す係数である。

$$L = \alpha \frac{V_{Dopantion}}{V_{Supportingion}} = \alpha V_r \quad (6-3)$$

PPy.DBS/PPy.TFSI および PPy.DBS/PPy.TFS の場合の α はそれぞれ 0.195 および 0.198 であり、非常に近い値である。よって、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの種類によらず、屈曲角が支持電解質に対するドーパントの体積の割合に依存していることがわかる。

一方、支持電解質の大きさがドーパントの大きさよりも大きい場合 ($V_r < 1$)、ドーパントが大きくなるほど屈曲角は小さくなる。これは、ドーパントが大きくなるほどアニオン駆動層内にドーピング・脱ドーピングできるドーパントの数が少なくなり、屈曲角の小さなカチオン駆動層が主に反応するためである。

バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータは V_r が 1 に近いほど大きな変形を行うことがわかった。

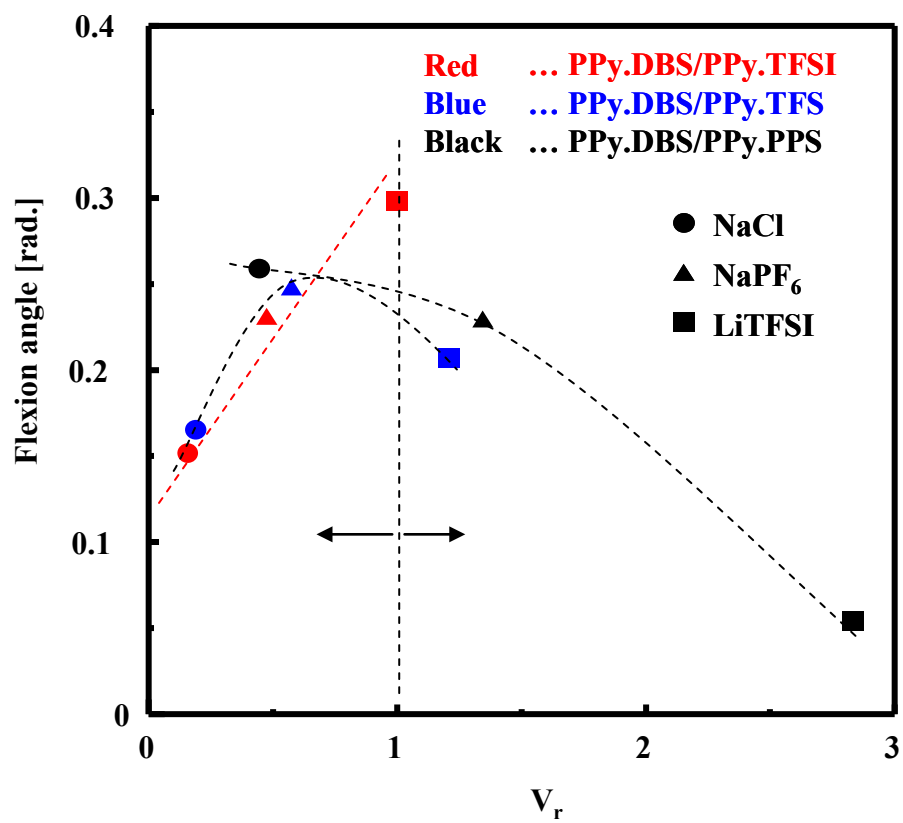


Fig. 6.3 Relation between ratio of V_r and flexion angle

6.4 消費エネルギーに与えるイオン種の影響

図 6.4 にアニオン駆動層の支持電解質に対するドーパントの体積の割合と屈曲角/入力エネルギー (η_A) の関係を示す. 横軸および縦軸はそれぞれ V_r および η_A である.

いずれのアクチュエータにおいても V_r が 1 より小さい範囲において, V_r が 1 に近づくほど η_A は大きくなっている. 特に PPy.DBS/PPy.TFSI を LiTFSI 溶液中で動作させたときの η_A は著しく高くなっている. これは, PPy.DBS/PPy.TFSI の入力エネルギーが小さいためである. PPy.TFSI は支持電解質が大きいためにより大きなドーパントをドーピング・脱ドーピングすることができ, その結果少ない注入電荷量で大きな変形を行えるためである.

最も少ない入力エネルギーで大きく変形するためには, より大きな支持電解質と支持電解質を超えない大きさのより支持電解質に近いドーパントの組み合わせが最適である. 本研究で試みたソフトアクチュエータおよび溶液の組み合わせの中では PPy.DBS/PPy.TFSI および LiTFSI 溶液の組み合わせが最適である.

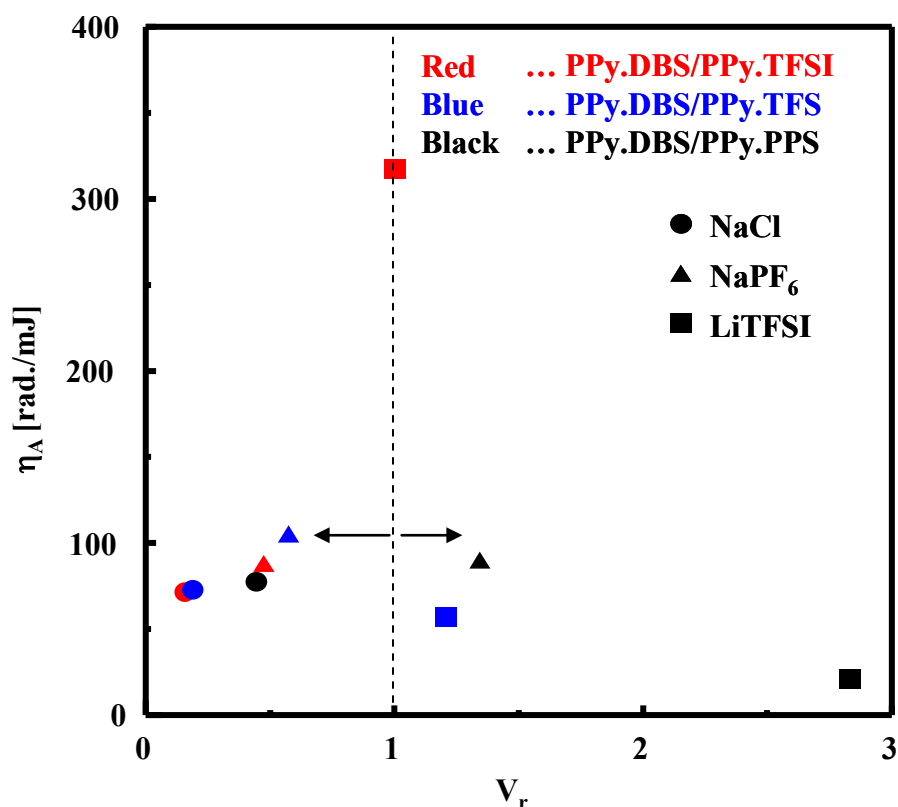


Fig. 6.4 Relation between ratio of dopant volume/supporting volume and ratio of deformation/input energy

6.5 まとめ

1. 支持電解質の大きさがドーパントの大きさよりも小さい場合 ($V_r > 1$), ドーパントが大きいほど屈曲角が大きくなり, その間には線形の関係があることがわかった. 一方で, 支持電解質の大きさがドーパントの大きさよりも大きい場合 ($V_r < 1$), ドーパントが大きくなるほど屈曲角は小さくなることがわかった.
2. いずれのアクチュエータにおいても V_r が 1 より小さい範囲で 1 に近づくほど η_A は大きくなっており, 特に PPy.DBS/PPy.TFSI を LiTFSI 溶液中で動作させたとき η_A は著しく高くなることがわかった.
3. 最も少ない入力エネルギーで大きく変形するためには, より大きな支持電解質と支持電解質を超えない大きさのより支持電解質に近いドーパントの組み合わせが最適である.

7章 バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの設計と応用

前章までにバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの二層間の電気化学的反応および力学的な拘束と変形の関係、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータのイオン種による特性を明らかにした。その結果、二層間の電気化学的反応はイオン種により決定されることがわかり、それぞれのイオン種における変形挙動の特性も明らかになった。本研究では導電性高分子ソフトアクチュエータを実用化技術へ展開することを目標としてきた。そこで本章ではバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータをマイクロポンプへ用いた結果について示す。具体的には、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータを用い、開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを構築した。さらには、開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータをスパン方向に拡張し、三次元形状へ拡張した。スパン方向に拡張した際、その変形挙動は三次元的に複雑になったが、スリットを施すことにより三次元性を抑え十分な開閉運動を行うことがわかった。さらには、管状のアクチュエータに開閉運動を行わせ、その変形に位相差を与えることで蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを構築することができた。開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプを構築し、その性能が従来のマイクロポンプよりも優れていることを確認した。また、蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを利用した世界で初めてのマイクロポンプの開発が行われ、実用化への可能性が具体的に確認された。

7.1 開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの設計とそのマイクロポンプへの応用

7.1.1 開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの作製

開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの作製方法を図7.1.1.1に示す。開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータは、カチオン駆動層 (30×28 [mm²])の中央部にアニオン駆動層 (20×28 [mm²])を配置したバイモルフ構造をもつ二つのソフトアクチュエータにより構成される。初めに、電解重合によりカチオン駆動層が Ti 電極 (30×30 [mm²]) 上に作製される。次に絶縁テープを両端から 5mm の幅で張り、カチオン駆動層を電解重合することにより、カチオン駆動層中心部分にアニオン駆動層(30×20 [mm²])が作製される。これにより中心部分がカチオン駆動層の中心部分にカチオン駆動層とアニオン駆動層からなるバイモルフ構造を配置したアクチュエータを得る。

作製されたソフトアクチュエータを 30×1 [mm²]のサイズで短冊状に二つ切り取り、各々のソフトアクチュエータを向かい合わせに配置し、その上部および下部を白金板により固定することで、一つの開閉運動を行うソフトアクチュエータが得られる。

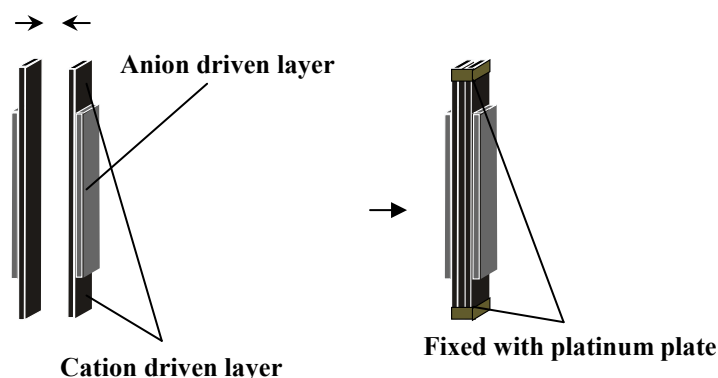


Fig. 7.1.1.1 Preparation for opening closing movement conducting polymer soft actuator

図 7.1.1.2 の(a)および(b)にそれぞれカチオン駆動層 (PPy.DBs) およびアニオン駆動層 (PPy.PPS) を向かい合わせに配置したソフトアクチュエータを示す。

図 7.1.1.3 の(a)および(b)にそれぞれカチオン駆動層およびアニオン駆動層を向かい合わせに配置したソフトアクチュエータの変形を示す。対向電極および参照電極にはそれぞれ白金板および銀線を用い、電解溶液には NaCl を用いた。印加電圧として -1.2 [V] から 0.6 [V] の範囲の正弦波を与え、その駆動周波数は 0.0025 [Hz] である。どちらのソフトアクチュエータも電気化学的酸化・還元により開閉運動を行う。カチオン駆動層を向かい合わせに配置したソフトアクチュエータは還元時に完全に閉じて、酸化時に開く運動を行っている(図 7.1.1.3(a))。還元時には、カチオンとなる Na^+ がドーピングされるためにカチオン駆動層が伸張し、アニオンとなる Cl^- が脱ドーピングされるためにアニオン駆動層は収縮する。そのためにソフトアクチュエータは閉じる。酸化時には、カチオン駆動層は Na^+ が脱ドーピングされるために収縮し、アニオン駆動層は Cl^- がドーピングされるためにアニオン駆動層は伸張し、ソフトアクチュエータは開く。

一方、アニオン駆動層が内側に向かい合わせに配置されたソフトアクチュエータは、還元時に開き、酸化時に閉じる運動を行う。しかしながら、カチオン駆動層を向かい合わせにしたアクチュエータでは、十分な開閉運動を行うことができなかった(図 7.1.1.3 (b))。特に、酸化時において完全に閉じることができない。アニオン駆動層となる PPy.PPS フィルムはカチオン駆動層となる PPy.DBs フィルムに比べて伸縮率が大きく、さらには、導電性高分子ソフトアクチュエータは伸張時に比べて、収縮時に大きな力を発生することが知られている。そのため、カチオン駆動層が内側に向かい合わせに配置されたソフトアクチュエータにおいて、外側に配置されたアニオン駆動層が支配的に駆動することから、カチオン駆動層が内側に向かい合わせに配置されたソフトアクチュエータの開閉運動が大きくなる。

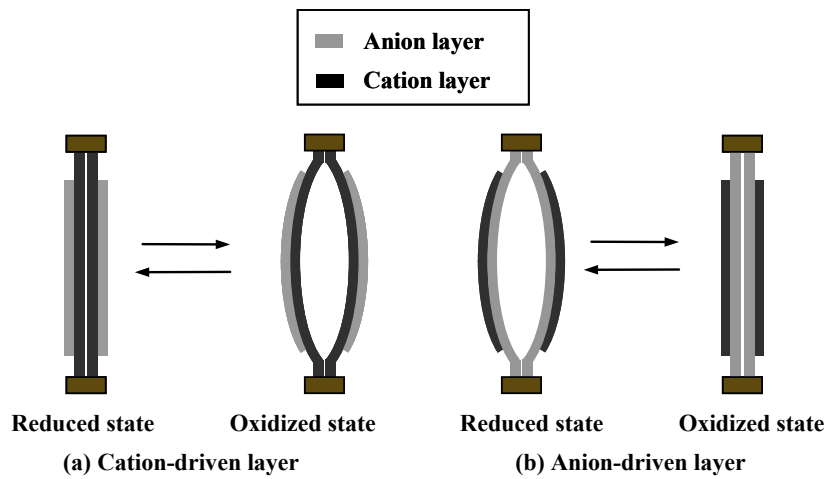


Fig. 7.1.1.2 Cation-driven layer and anion-driven layer arranged in face-to-face relation

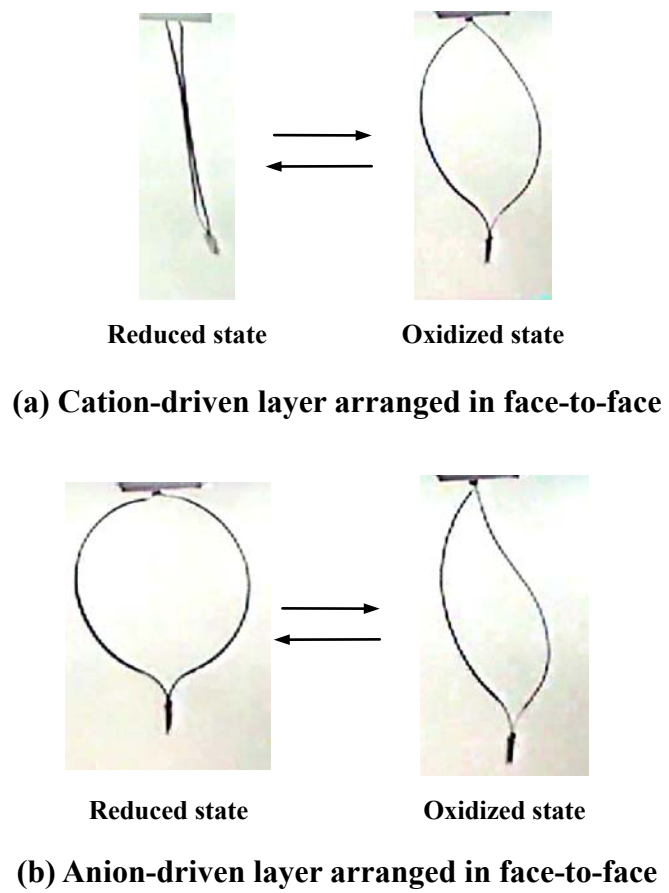


Fig. 7.1.1.3 Open-close movement of the soft actuators

7.1.2 アニオン駆動層およびカチオン駆動層の長さの比と変形挙動

図 7.1.2.1 にカチオン駆動層が内側に向かい合わせに配置されたソフトアクチュエータの断面図を示す。アニオン駆動層およびカチオン駆動層の長さをそれぞれ a および b と定義する。

図 7.1.2.2(a) に $a = 20$ [mm] および $b = 30$ [mm] のソフトアクチュエータを示す。中心部分がアニオン駆動層およびカチオン駆動層からなるバイモルフ構造となり、上端および下端はカチオン駆動層単層である。すなわち、 $a:b$ は 2:3 である。図 7.1.2.2(b) に $a:b$ が 1:3 のソフトアクチュエータの挙動を示す。

図 7.1.2.2(a) に示すように $a:b$ が 2:3 の場合、ソフトアクチュエータは酸化状態で開き、還元状態で完全に閉じる運動を行っている。一方、 $a:b$ が 1:3 の場合、ソフトアクチュエータ中央部分が大きく開くものの、還元時に閉じることが難しい。これはアニオン駆動層の面積が小さくアクチュエータを完全に閉じるのに十分な力を発生できていないためである。よって開閉運動を行うのに最適な $a:b$ は 2:3 であると言える。

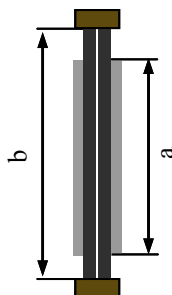
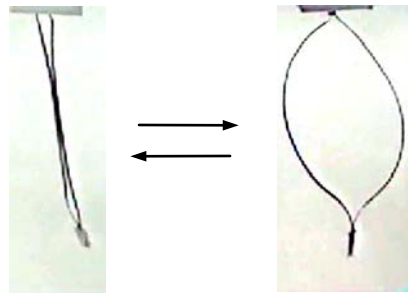


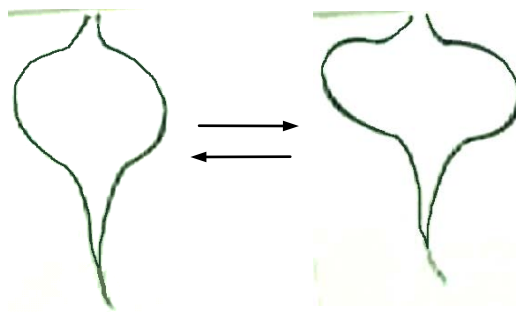
Fig. 7.1.2.1 Lengths of the anion-driven and cation-driven layers



Reduced state

Oxidized state

(a) At the ratios a:b = 2:3



Reduced state

Oxidized state

(b) At the ratios a:b = 1:3

Fig. 7.1.2.2 Open-close movement of the soft actuator

7.1.3 スパン方向に拡張した開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータにおけるスリットの効果

図 7.1.3.1 に面状の開閉運動するソフトアクチュエータ (30×28 [mm^2]) の作製方法を示す. 作製された面状ソフトアクチュエータ二つを向かい合わせに配置し, その上下端を白金板により固定することにより面状の開閉運動するソフトアクチュエータは得られる.

図 7.1.3.2 に短冊状 (30×1 [mm^2]) のソフトアクチュエータをスパン方向に並べて配置した開閉運動するソフトアクチュエータを示す. 短冊状ソフトアクチュエータを面状ソフトアクチュエータから 28 本切り出し, 切り出したソフトアクチュエータを並べて配置し, その上下端を白金板により固定した.

図 7.1.3.3 に面状のアクチュエータにスリットを施した開閉運動するソフトアクチュエータを示す. 面状ソフトアクチュエータ二枚を作製し, 各々のソフトアクチュエータに 1 [mm] 間隔でスリットを施し, その上下端を白金板により固定した.

図 7.1.3.4 (a), (b) および (c) に面状のソフトアクチュエータ, 幅 1 [mm] の短冊状ソフトアクチュエータをスパン方向に並べその上下端を固定したソフトアクチュエータおよび面状ソフトアクチュエータに幅 1 [mm] のスリットを施したソフトアクチュエータの挙動を示す.

面状ソフトアクチュエータの場合, 面状ソフトアクチュエータ自身が三次元的な変形を行い, 十分な開閉運動を行うことができなかった (図 7.1.3.4(a)). これは, ソフトアクチュエータのアスペクト比が小さすぎ, ソフトアクチュエータの膨潤, 収縮運動がスパン方向に影響をおよぼすためであると考えられる.

幅 1 [mm] の短冊状ソフトアクチュエータを複数用いスパン方向に並べて配置したソフトアクチュエータの場合, 酸化・還元状態において開閉運動を行う. しかしながら, 各ソフトアクチュエータの変形は同期せず, 結果十分な開閉運動を行うことができなかった (図 7.1.3.4(b)). 各短冊状ソフトアクチュエータ自身の三次元的な変形は抑制されている. しかし, 上下端を固定する際, 各短冊状ソフトアクチュエータが独立して電極に固定される. その結果, 各短冊状ソフトアクチュエータに与えられる電圧は各々の短冊ごとに異なり, 各短冊状ソフトアクチュエータが異なる変形を行った.

面状のソフトアクチュエータに 1 [mm] 間隔のスリットを施したソフトアクチュエータは, きれいな開閉運動を行った (図 7.1.3.4(c)). 各スリットのアクチュエータは三次元的な屈曲運動を行わず, さらには, 面全体としても三次元的変形を行わなかった. 面状ソフトアクチュエータにスリットを施すことにより, 各々のスリットのソフトアクチュエータのアスペクト比は高くなり, その結果各スリットは三次元的変形を行うことなく二次元的に開閉運動を行う. さらに, 面状ソフトアクチュエータにスリットを入れていることから, 複数の短冊状ソフトアクチュエータを独立して並べた場合とは異なり, 各々の短冊にかかる電圧も同等となる. その結果, 各スリットの変形は同期する. また, 複数の短冊状ソフトアクチュエータを並べて配置した場合と異なり, アクチュエータの上下端は一体となっているため破れにくい. 面状のソフトアクチュエータにスリットを施すことにより, 面状のアクチュエータにおいても開閉運動が可能であることがわかった.

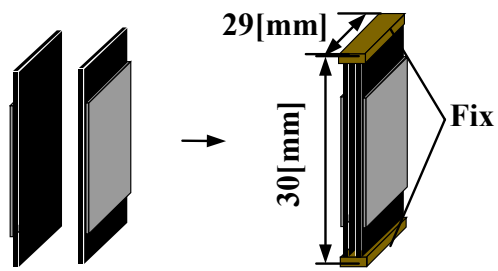


Fig. 7.1.3.1 A wide plane soft actuator of 30×28 [mm²]

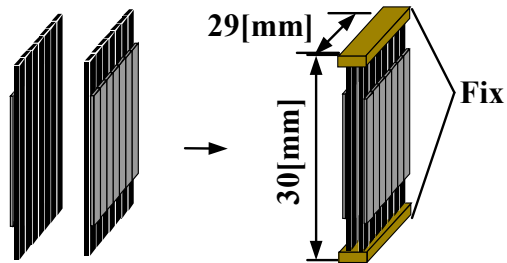


Fig. 7.1.3.2 A wide plane soft actuator in which 28 pieces of reed shaped actuators (30×1 [mm²]) are laid out

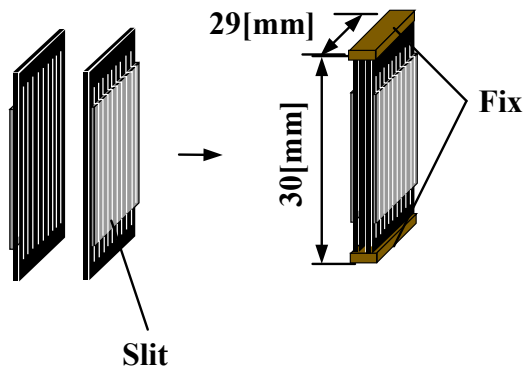
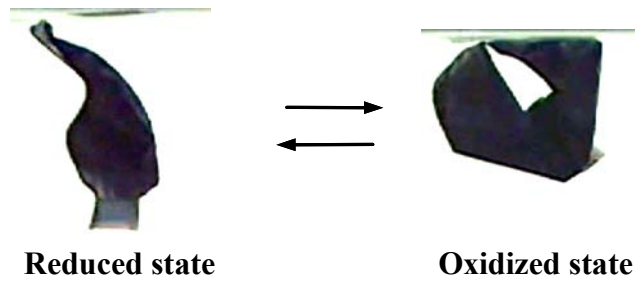
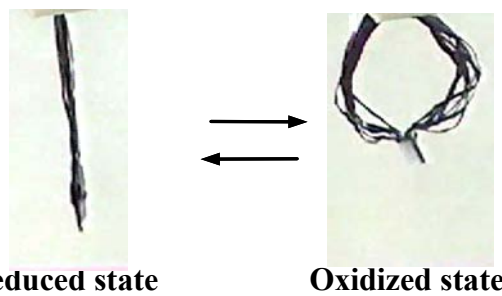


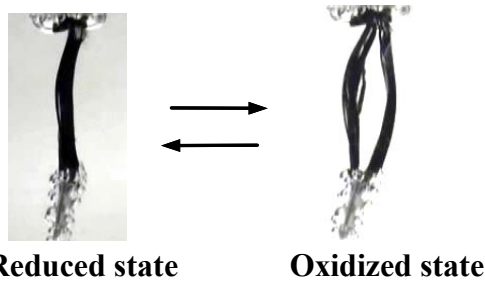
Fig. 7.1.3.3 A wide plane soft actuator of 30×28 [mm²] in which 27 slits are set in the interval of 1 [mm]



(a) Soft actuator of 30×28 [mm²]



(b) Soft actuator in which 28 pieces of reed shaped actuators (30×1 [mm²]) are laid out



(c) Soft actuator of 30×28 [mm²] in which 27 slits are set in the interval of 1 [mm]

Fig .7.1.3.4 Open-close movement of the wide plane soft actuator

7.1.4 開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの試作

二つの開閉運動するソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプを図 7.1.4 に示す。マイクロポンプに接続したチューブの片端にはタンクを接続し、このタンク内部の流体を一方向に輸送する。それぞれのソフトアクチュエータの外側には対向電極および参照電極の白金板および銀線が設置されており、電解液は PPy.PPS ソフトアクチュエータの場合 1 M の NaCl 水溶液であり、PPy.TFSI のソフトアクチュエータの場合 0.5 M の LiTFSI である。印加電圧は矩形波であり、その電圧範囲は入口側のソフトアクチュエータおよび出口側のソフトアクチュエータがそれぞれ -1.2 [V] から +1.0 [V] および -0.6 [V] から +0.5 [V] であり、その周波数は 0.005 [Hz] である。また、二つのソフトアクチュエータに与える電圧には 180° の位相差を与えている。

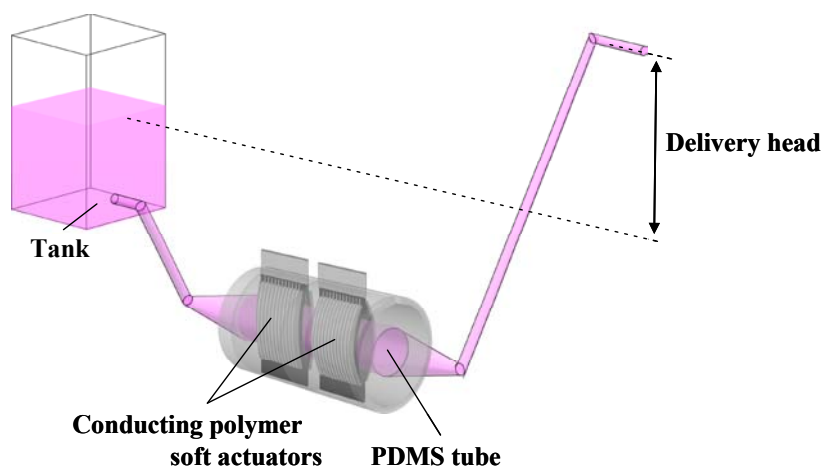


Fig. 7.1.4 Micro pump with conducting polymer soft actuators as driving source

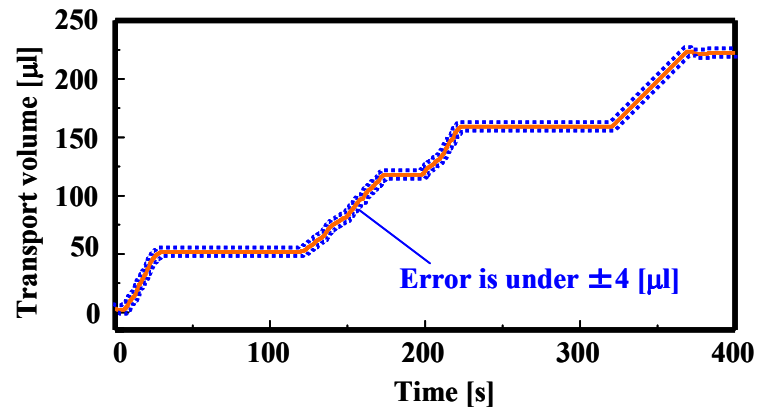
7.1.5 開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの基礎特性

7.1.5.1 ソフトアクチュエータの変形と輸送体積

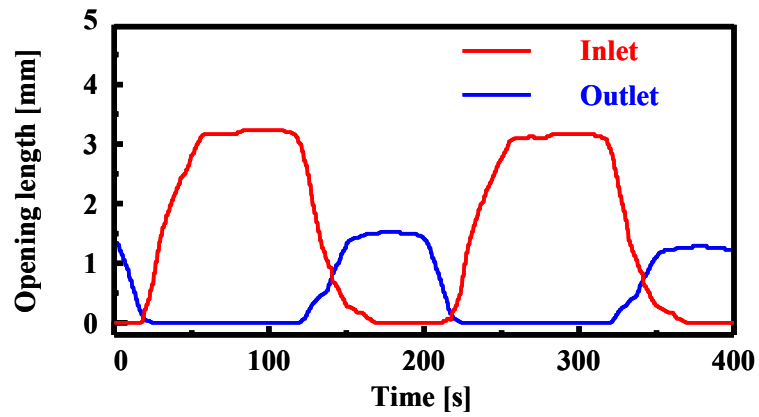
図 7.1.5.1.1 に内部流体を逆流することなく一方向に流体を輸送した場合の二つの開閉運動するソフトアクチュエータの変位量と内部流体の輸送量の関係を示す。図 7.1.5.1.1 (a) の横軸および縦軸にそれぞれ時間および内部流体の輸送量を示し、図 7.1.5.1.1 (b) の横軸および縦軸にそれぞれ時間および二つの開閉運動するソフトアクチュエータの変位量を示す。図 7.1.5.1.1 (b) の赤の実線は入口側のソフトアクチュエータの変形を示し、青の実線は出口側のソフトアクチュエータの変位量を示す。ソフトアクチュエータの変位量は、開閉運動するソフトアクチュエータを構成する二枚のアクチュエータの間隔であり、ソフトアクチュエータの開度である。

二つの開閉運動するソフトアクチュエータに 180° の位相差を与えることにより、アクチュエータの一方が酸化状態となり開き、もう一方が還元状態となり閉じる。また、入口側のソフトアクチュエータに出口側のソフトアクチュエータよりも大きな電圧を与えることによって、その変形量および変形速度を出口側のソフトアクチュエータの 2 倍以上にする。その結果、出口側のソフトアクチュエータが開いた際に発生する逆流と同等、またはそれ以上の流量を入口側のソフトアクチュエータが輸送することで逆流が抑制され、一方向への輸送が可能となる。

図 7.1.5.1.2 に二つのソフトアクチュエータに与える位相差と流量の関係を示す。横軸および縦軸はそれぞれ二つのソフトアクチュエータに与える位相差および流量である。●および◆はそれぞれ輸送流体が水およびグリセリンの場合である。二つのソフトアクチュエータに与える位相差が π および $4\pi/3$ の場合のみ流量を得ることができる。さらには、位相差が π の場合最も大きい流量を得ることができる。これは、位相差が π の場合、一方のソフトアクチュエータが開き、もう一方のソフトアクチュエータが閉じるように駆動することにより、1 周期の大部分の時間どちらか一方のソフトアクチュエータが閉じているためである。この結果逆流が抑えられ一方向に流体を輸送することが可能である。



(a) Transport volume



(b) Deformation

Fig. 7.1.5.1.1 Deformation mode of soft actuators and transport volume of the micro pump

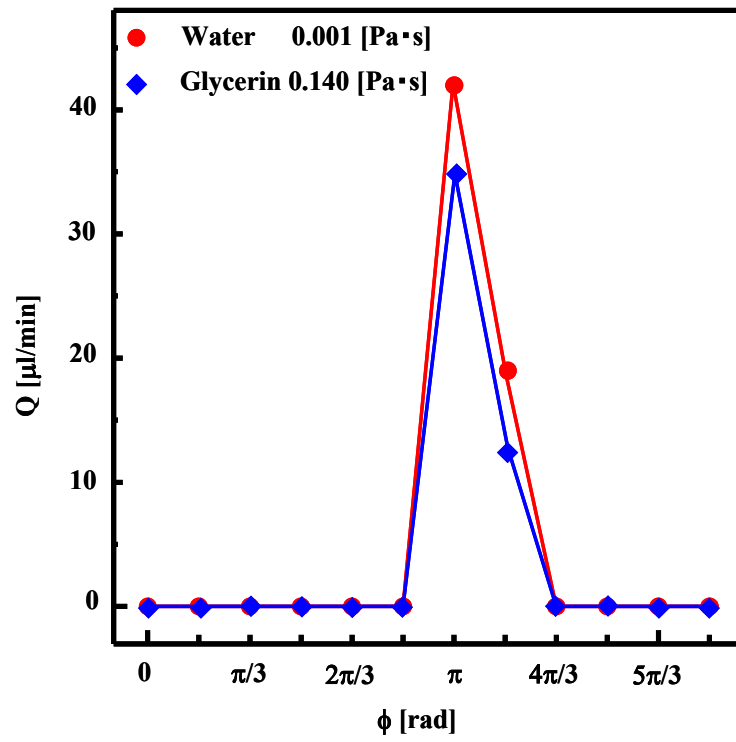


Fig. 7.1.5.1.2 Phase and flow rate of micro pump

7.1.5.2 流量-圧力性能

二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプのヘッドによる圧力と流量の関係を図 7.1.5.2.1 に示す. 横軸および縦軸にそれぞれ流量およびヘッドによる圧力を示す. 赤の●, 青の▲, 緑の■, 橙の◆, 紫の▼は輸送流体が水 (0.001 [Pas]), グリセリン (0.150 [Pas]), シリコンオイル(0.200 [Pa·s]), シリコンオイル(0.300 [Pa·s])およびシリコンオイル(0.400 [Pa·s]) の結果を示す.

流量が増加するのに伴い, ヘッドによる圧力が減少していることがわかる. いずれの輸送流体の場合も同程度の流量およびヘッドが得られている. これは, 本研究のマイクロポンプが体積変化を利用して流体を輸送しているためである.

図 7.1.5.2.2 に本研究で提案したマイクロポンプと従来のマイクロポンプの圧力および流量を示す. 横軸および縦軸はそれぞれ流量およびヘッドを示す. 赤の●, 青の■, 緑の◆, 橙の▲, 黒の×および紫の▼はそれぞれ本研究で提案したマイクロポンプ, Ling⁽⁴⁰⁾らの開発したマイクロポンプ, Wu⁽⁴¹⁾らの開発したマイクロポンプ, Ramirez⁽⁴²⁾らの開発したマイクロポンプ, Santra⁽⁴³⁾らの開発したマイクロポンプおよび Geipel⁽⁴⁴⁾らの開発したマイクロポンプの結果を示す.

本研究のマイクロポンプはソフトアクチュエータのアニオン駆動層を PPy.PPS から PPy.TFSI に変更することによりヘッドを 250 [Pa] から 2.5 [kPa] に増加させることが可能であり, さらには, ソフトアクチュエータを二枚重ねることによりヘッドを 5 [kPa]まで増加させることが可能である. 本研究のマイクロポンプは従来のマイクロポンプと比べてヘッド, 流量共に高いことがわかる. また, Wu らのマイクロポンプと本研究のマイクロポンプは従来のマイクロポンプと比較して微小流量を輸送可能である. これは, 導電性高分子ソフトアクチュエータを用いているためである. 導電性高分子ソフトアクチュエータは, 非常に遅い周波数で微小に変形させることが可能である. 一方, 従来のマイクロポンプにおいて用いられたピエゾ素子は, 低い周波数で微小に変形させることが難しい.

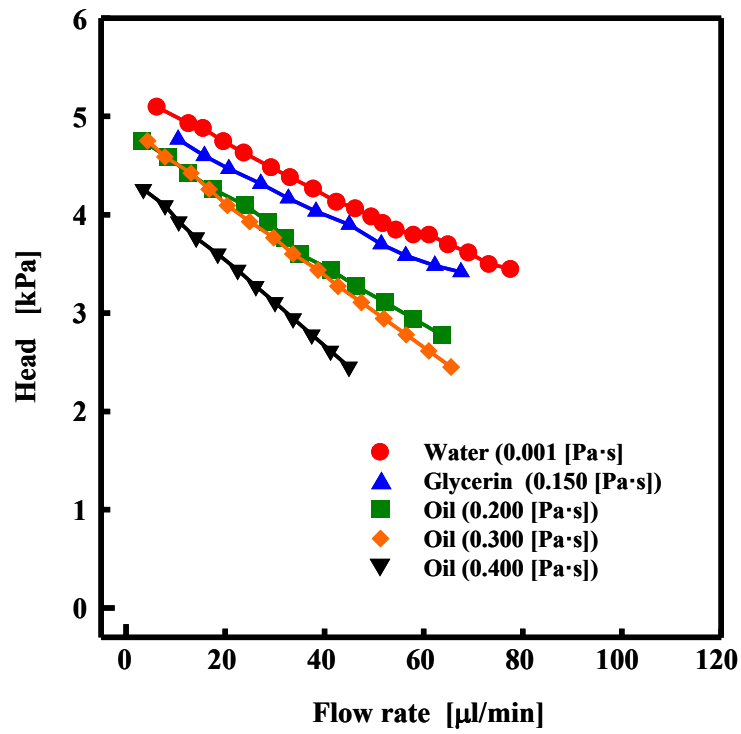


Fig. 7.1.5.2.1 Flow rate and Head performance of micro pumps

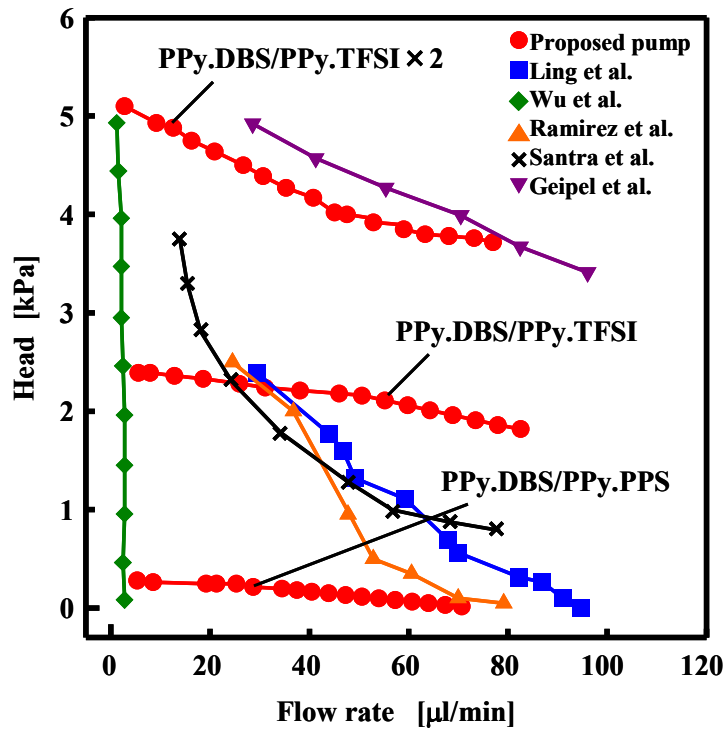


Fig. 7.1.5.2.2 Flow rate and Head performance of micro pumps

7.1.5.3 エネルギー消費率および効率

マイクロポンプの性能をエネルギー消費率および効率により評価した。一般にポンプの性能は効率により評価されるが、マイクロポンプを用いる環境化ではヘッドはそれほど重要で無い。そのため、ヘッドの影響の無いエネルギー消費率で評価されることが多い。

エネルギー消費率はマイクロポンプが単位流量を輸送する間に消費するエネルギーを表している。そのためエネルギー消費率が低いほどポンプの性能は高くなる。エネルギー消費率 E_c [mJ/ μ l] は式 (7-1) および (7-2) によって求められる。 E , I , V , t , E_c および Q_{flow} はそれぞれ単位時間あたりの消費エネルギー [mJ/s], 電流 [A], 電圧 [V], 時間 [s], エネルギー消費率 [mJ/ μ l] および流量 [μ l/s] である。一方で、効率 η [%] は式 (7-1) および (7-2) によって求められる。 E , P , Q_{flow} および η はそれぞれ消費エネルギー [mJ/ μ l], ヘッド [Pa], 流量 [μ l] および効率 [%] である。

$$E = \frac{\int VI dt}{t} \quad [\text{mJ/s}] \quad (7-1)$$

$$E_c = \frac{E}{Q_{flow}} \quad [\text{mJ}/\mu\text{l}] \quad (7-2)$$

$$\eta = \frac{PQ_{flow}}{E} \quad [\%] \quad (7-3)$$

図 7.1.5.3.1 に二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプおよび従来のマイクロポンプのエネルギー消費率を示す。横軸および縦軸にそれぞれ流量およびエネルギー消費率を示す。赤の●, 青の■, 緑の◆, 橙の▲, 黒の×および紫の▼はそれぞれ本研究で提案したマイクロポンプ, Ling らの開発したマイクロポンプ, Wu らの開発したマイクロポンプ, Ramirez らの開発したマイクロポンプ, Santra らの開発したマイクロポンプおよび Geipel らの開発したマイクロポンプの結果を示す。

本研究で提案した二つの開閉運動するソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは、従来のマイクロポンプの 1/2 以下の消費エネルギーで流体を輸送していることがわかる。導電性高分子ソフトアクチュエータは低駆動電圧で動作するため、マイクロポンプは少ない消費エネルギーで送液できる。また、二つの開閉運動するソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは従来のマイクロポンプよりも微小流量で送液が可能であることがわかる。従来のマイクロポンプは 20 [μ l/min] 以下の流量を高精度に送液することが非常に困難であったが、本研究で提案したマイクロポンプは 10 [μ l/min] 以下の流量でさえも高精度に輸送が可能である。

表 7.1 に本研究で提案した導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプおよび従来のアクチュエータを用いたマイクロポンプのエネルギー消費率, 効率, アクチュエータの種類, マイクロポンプのサイズ, 駆動電圧, 駆動電流および消費電力を示す.

図 7.1.5.3.1 と表 7.1 より, 本研究で提案した導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは, 従来のマイクロポンプに比べて, その消費電力が劇的に小さいことがわかる. 導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは, 従来のマイクロポンプに比べて非常に低い消費エネルギーで送液していることがわかる. 特に, Santra らのマグネットアクチュエータや Ling らや Geipel らのピエゾ素子を用いたマイクロポンプに比べると, その駆動電圧が 1/100 程度である. また, 導電性高分子アクチュエータを用いた Ramirez らのマイクロポンプに比べてもその消費エネルギーは低い. その結果, 効率は従来のマイクロポンプの 6 倍以上を得ている.

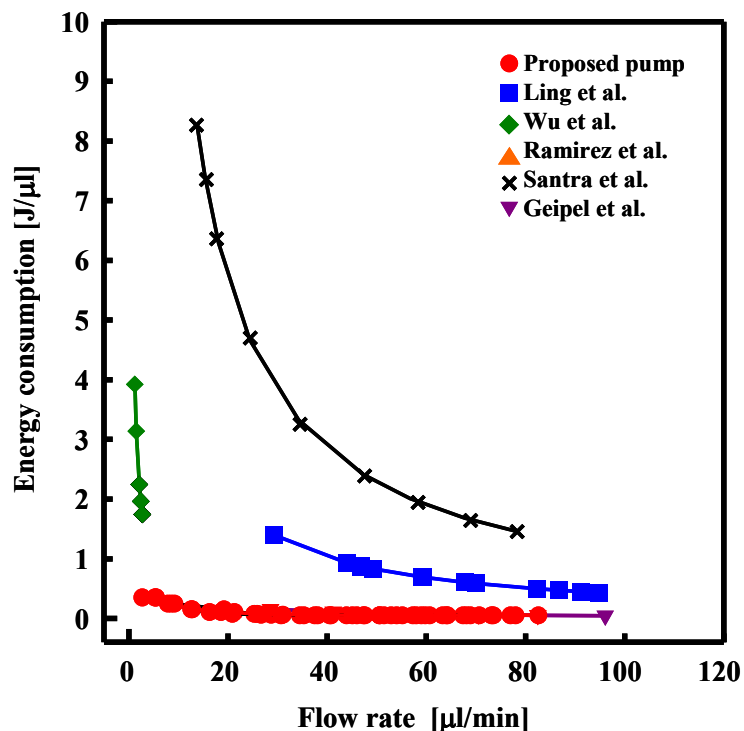


Fig. 7.1.5.3.1 Flow rate and energy consumption of the micro pump

Table 7.1 Energy consumption rate and efficiency of the proposed micropump compared with data conventional micropumps at approximately 28 [$\mu\text{L}/\text{min}$]

	Proposed pump	Ramirez et al.	Santra et al.	Ling et al.
Energy consumption rate [$\text{J}/\mu\text{l}$]	0.068 (28.7 [$\mu\text{l}/\text{min}$])	0.181 (24.5 [$\mu\text{l}/\text{min}$])	4.666 (24.4 [$\mu\text{l}/\text{min}$])	1.496 (29.4 [$\mu\text{l}/\text{min}$])
Efficiency $\times 10^{-3}$ [%]	6.06 (28.7 [$\mu\text{l}/\text{min}$])	1.48 (24.5 [$\mu\text{l}/\text{min}$])	0.05 (24.4 [$\mu\text{l}/\text{min}$])	0.17 (29.4 [$\mu\text{l}/\text{min}$])
Active material	Conducting polymer soft actuator	Ppy-Nafion-Ppy actuator	Permanent magnet actuator	Piezo actuator
Volume of active material [mm^3]	$20 \times 15 \times 0.14$	$1.0 \times 20 \times 0.10$	$\phi 9.6 \times 0.30$	$12 \times 12 \times 0.19$
Operating voltage [V]	-1.2 to 1.0	-3 to 3	-10 to 10	-114 to 114
Operating current [A]	-0.02 to 0.02	-0.15 to 0.20	-0.19 to 0.19	-0.6 to 0.6
Power consumption [W]	0.033	0.069	1.90	0.683

7.2 蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの設計とそのマイクロポンプへの応用

7.2.1 蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの作製

図 7.2.1.1 に蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの作製方法を示す。最初に直径 4 [mm]、軸方向長さ 70 [mm] のチタン棒上にカチオン駆動層を電解重合する (図 7.2.1.1 (b))。次に円周方向に幅 1 [mm] の間隔が対角線上に二箇所配置し、アニオン駆動層を電解重合する (図 7.2.1.1 (c))。最後に導電性高分子ソフトアクチュエータをチタン棒から抜き取る (図 7.2.1.1 (d)) ことで、管状に蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータは作製される (図 7.2.1.1(e))。

図 7.2.1.2 に蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの断面構造および電気化学的酸化・還元時の変形メカニズムを示す。

蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの断面構造は開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの構造と類似した構造となっている。そのため、蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの断面の形状は電気化学的酸化状態において、内側に配置したカチオン駆動層はカチオンの脱ドーピングにより収縮し、外側に配置したアニオン駆動層はアニオンのドーピングにより膨潤することで開く。一方、電気化学的還元状態において、内側に配置したカチオン駆動層はカチオンのドーピングにより膨潤し、外側に配置したアニオン駆動層はアニオンの脱ドーピングにより収縮することで閉じる。

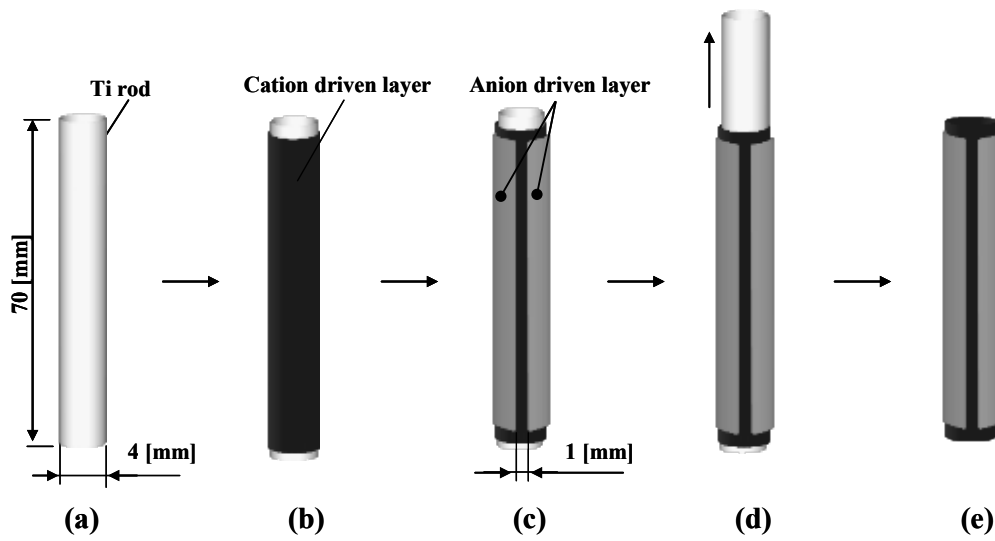


Fig. 7.2.1.1 Preparation for peristaltic motion conducting polymer soft actuator

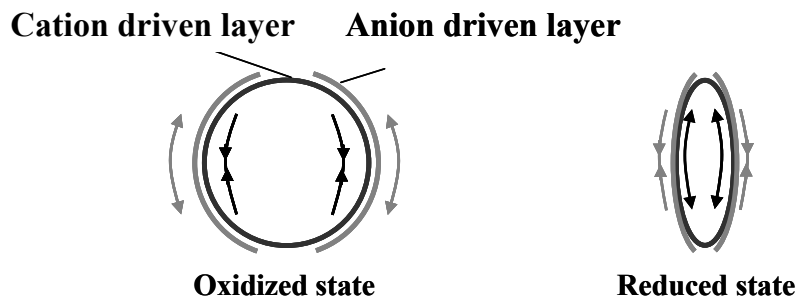


Fig. 7.2.1.2 Structure and deformation mechanism of peristaltic motion conducting polymer soft actuator

7.2.2 変形の位相差における導電率および膜厚の影響

図 7.2.2.1 に蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの変位計測を行うための実験装置を示す。導電性高分子ソフトアクチュエータは円筒状のカプセルの中心に固定されている。カプセル内には電解液が満たされている。カプセルの外側にはレーザ変位計が配置され、管状の導電性高分子ソフトアクチュエータの開度を計測している。本研究では、軸方向に三点（流入口、中央および流出口）の変位を測定した。

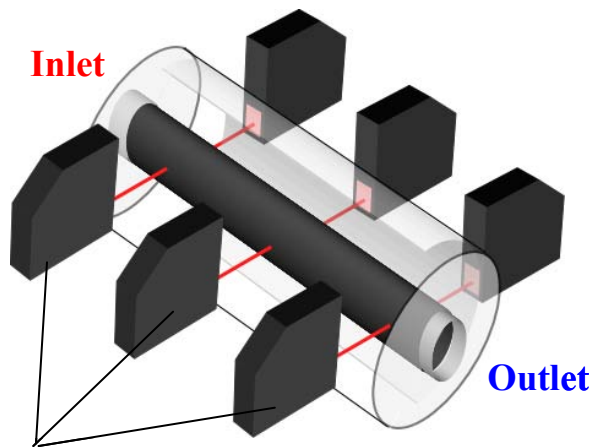
図 7.2.2.2 に蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの変形の測定点を示し、図 7.2.2.3 に測定点における開度を示す。図 7.2.2.2 の横軸には時間を示し、左および右の縦軸はそれぞれ開度および印加電圧の電位を示す。赤、緑および青の実線はそれぞれ入口側、アクチュエータ中央および出口側の位置の結果を示し、黒の破線は印加電圧を示す。

導電性高分子ソフトアクチュエータの変形には位相差があることが確認でき、赤、黒、青の順に波が進行していることから入口側から出口側に向かって変形が進行していることが確認できる。さらには、入口側および出口側の変形には 180 [deg.] の位相差があり、入口側の変形量は出口側の変形量の 2 倍になっていることがわかる。これは、二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプが流体を一方向に送液した場合と同様である。よって蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプも流体を一方向に送液できると予想できる。

導電性高分子ソフトアクチュエータの変形に位相差が現れたのは導電性高分子ソフトアクチュエータの変形速度が入口側から出口側に向かって遅くなっているためであると考えた。そこで、変形速度に影響する導電率および膜厚について調べた。

図 7.2.2.4 に導電性高分子ソフトアクチュエータの導電率と変形速度の関係を示す。横軸および縦軸はそれぞれ導電率および変形速度を示す。ここで蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの入口側の導電率は約 60 [S/cm]、出口側の導電率は約 80 [S/cm] であった。導電率が変化してもその変形速度に大きな違いは確認できなかった。よって導電率の違いは蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの変形に位相差を与える原因ではないと考えられる。

図 7.2.2.5 に導電性高分子ソフトアクチュエータの膜厚と変形速度の関係を示す。横軸および縦軸はそれぞれ膜厚および変形速度を示す。ここで蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの入口側および出口側の膜厚はそれぞれ 70 [μm] および 120 [μm] である。膜厚 70 [μm] の時の変形速度は 120 [$\mu\text{m}/\text{s}$] であり、膜厚 120 [μm] の時の変形速度は 80 [$\mu\text{m}/\text{s}$] である。よって入口側の変形速度は出口側の変形速度の 1.5 倍程度であると言える。以上より、蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの変形の位相差は膜厚の差によって与えられていることがわかった。



Laser displacement meter

Fig. 7.2.2.1 Experimental set up for measuring deformation of conducting polymer soft actuator its moving peristaltic motion

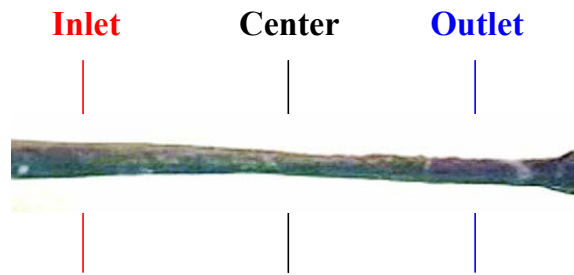


Fig. 7.2.2.2 Measurement point of peristaltic motion

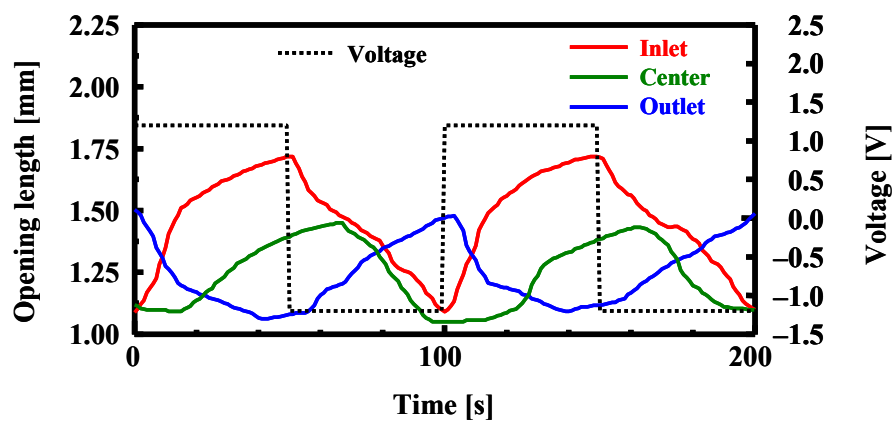


Fig. 7.2.2.3 Opening length of peristaltic motion conducting polymer soft actuator at measuring point

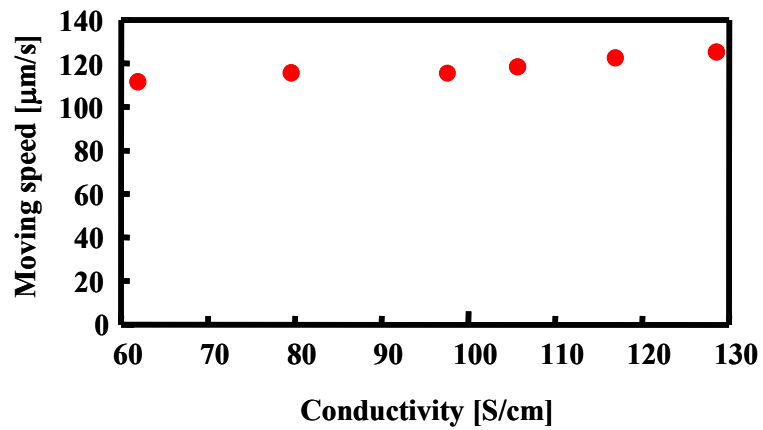


Fig. 7.2.2.4 Relation between conductivity and moving speed of conducting polymer soft actuator

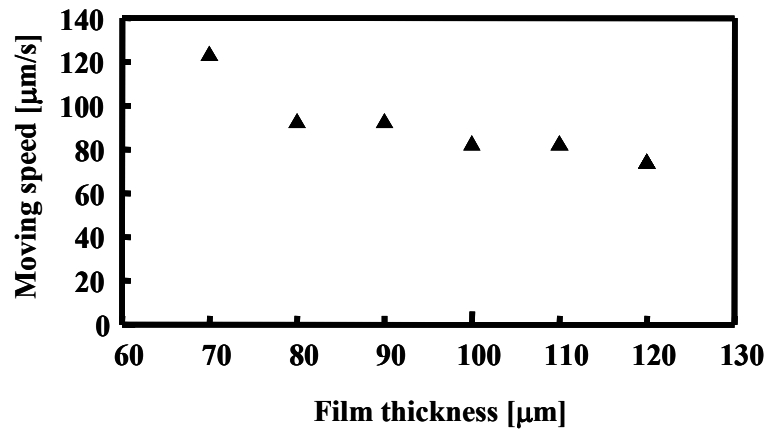


Fig. 7.2.2.5 Relation between film thickness and moving speed of conducting polymer soft actuator

7.2.3 蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの試作

蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプを図 7.2.3.1 に示す. 図 7.2.1.1 の方法で作製された導電性高分子ソフトアクチュエータ($\phi = 4.0 \times 70$ [mm²]) を長さ 60 [mm] にし, その両端を WE である Ti 管 (内径 3.8 [mm], 外径 4.0 [mm]) により固定する. ソフトアクチュエータの周りには CE である Pt 箔を隙間無く配置している. 導電性高分子ソフトアクチュエータおよび CE はポリエチレン製のカプセル ($\phi = 10 \times 60$ [mm²]) 内に密封される. 導電性高分子ソフトアクチュエータが変形することで内部の体積を変化させ, 送液する.

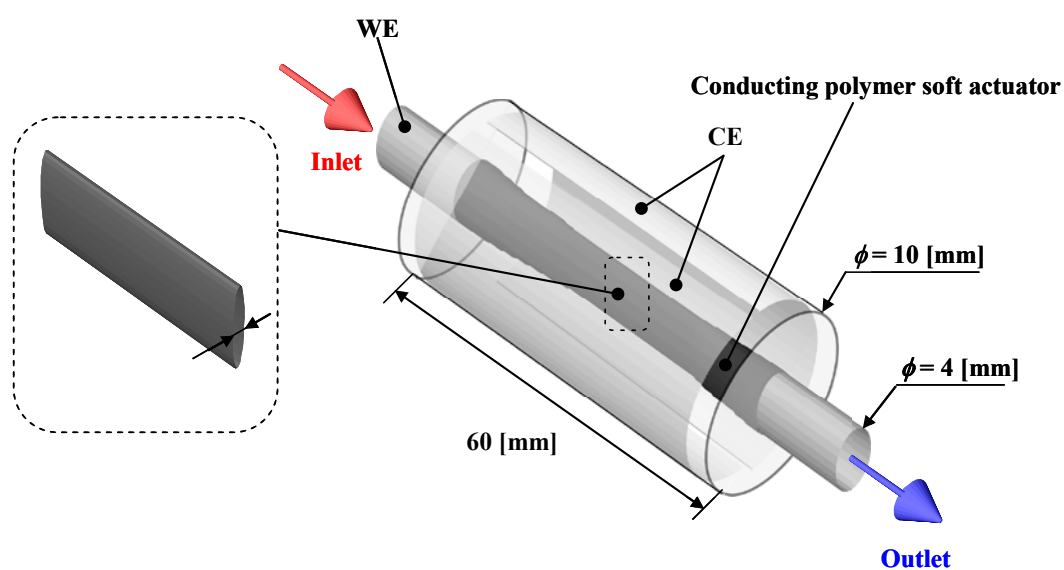


Fig. 7.2.3.1 Micro pump with peristaltic motion conducting polymer soft actuators as driving source

7.2.4 蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの基礎特性

7.2.4.1 ソフトアクチュエータの変形と輸送体積

図 7.2.4.1 に蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの変形と内部流体の輸送量の関係を示す. 図 7.2.4.1 (a) の横軸および縦軸にそれぞれ時間および内部流体の輸送量を示し, 図 7.2.4.1 (b) の横軸および縦軸にそれぞれ時間および蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの変形量を示す. 図 7.2.4.1 (b) の赤の実線は入口側のソフトアクチュエータの変形を示し, 青の実線は出口側のソフトアクチュエータの変形量を示す. ソフトアクチュエータの変形量は, 蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの断面の開度である.

蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの入口側と出口側の変形には 180° の位相差が生じている. また, 入口側の変形量が出口側の変形量の 2 倍以上になっている. この変形の仕方は二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプと同様であり, その結果一方向に流体を送液できる. さらには, 蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータではその変形が入口側から出口側に向かって連続的に進行する. その結果, 二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプでは流体を全く送液できない時間が存在し, 大きな脈動が発生していたのに対し, 蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプでは連続的に流体を送液することが可能となった.

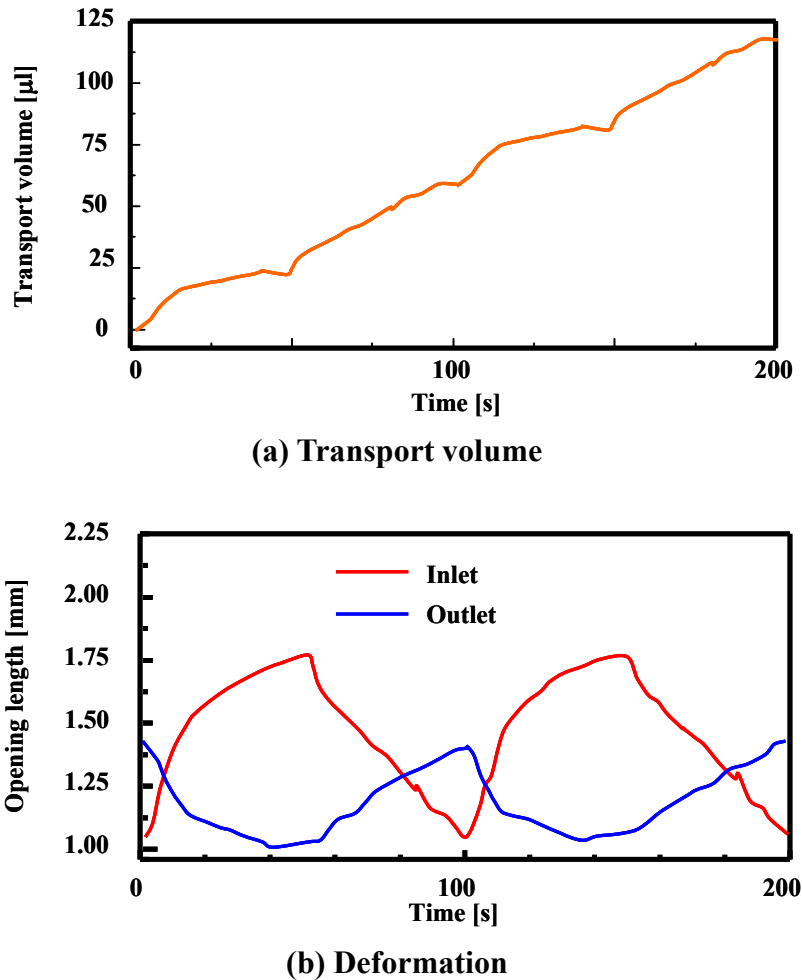


Fig. 7.2.4.1 Deformation mode of soft actuators and transport volume of the micro pump

7.2.4.2 流量-圧力性能

蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプのヘッドによる圧力と流量の関係を図 7.1.5.2.1 に示す. 横軸および縦軸にそれぞれ流量およびヘッドによる圧力を示す. また, 赤の●, 青の●, 黒の●, ◆, ▼, □および▽は輸送流体が水 (0.001 [Pa·s]), グリセリン (0.150 [Pa·s]), シリコンオイル (0.200 [Pa·s]), シリコンオイル (0.400 [Pa·s]), シリコンオイル (0.600 [Pa·s]), シリコンオイル (0.800 [Pa·s]) およびシリコンオイル (1.000 [Pa·s]) の結果を示す.

流量が増加するに伴い, ヘッドによる圧力が減少していることがわかる. 作動流体が水の場合, 流量は約 8 ~ 105 [$\mu\text{l}/\text{min}$] であり, 最大圧力は 32 [kPa] である. また, 水に比べて 400 倍粘性の高い流体であれば, 水とほぼ同等の流量域および圧力ヘッドが得られる. また, 水に比べて 1000 倍粘性の高い流体でさえも, 流量 0.2-3.4 [$\mu\text{l}/\text{min}$] および最大圧力ヘッド 11.1 [kPa] が得られることもわかった.

蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは, 二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプと比較して, 広い流量と高い圧力ヘッドを有している. 広い流量を得ることができた

理由は、蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの方がより高い周波数で動作可能であるためである。二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは 0.01 [Hz] 以上の周波数で駆動すると一方向へ送液することが困難となる。これは、導電性高分子ソフトアクチュエータの変形量が著しく減少するためである。一方の蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは 0.1 [Hz] の駆動でも一方向に送液することができる。その結果、広い流量域を得たと考えられる。一方、高いヘッドを得た理由は、蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータが管状のアクチュエータであることおよび変形が連続的に行われていることだと考えられる。管状のアクチュエータはスリットを施した開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータよりも強靱であり、さらには面全体で押しつぶすことが可能である。さらに、二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプにおいて、二つのソフトアクチュエータが同時に開く状態が存在するのに対して、蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプではソフトアクチュエータの中に必ず閉じた領域があり、逆流を抑えるためである。

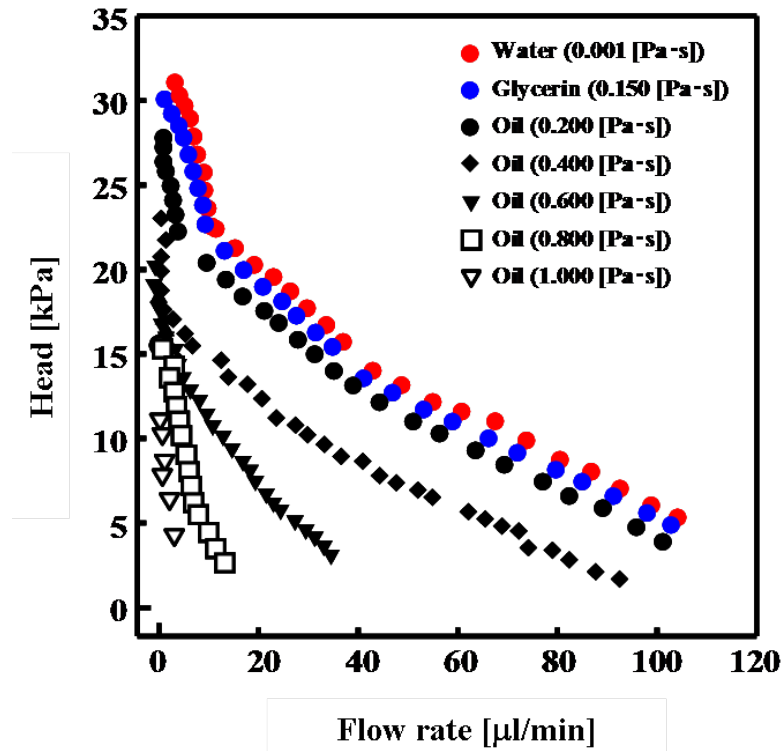


Fig. 7.2.4.2 Flow rate and Head performance of the micro pump

7.2.4.3 エネルギー消費率および効率

表 7.2 に蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプおよび従来のアクチュエータを用いたマイクロポンプのエネルギー消費率, 効率, アクチュエータの種類, 大きさ, 駆動電圧, 駆動電流および消費電力を示す.

蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは, 二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプ同様, 従来のマイクロポンプに比べて, その消費電力が劇的に小さいことがわかる. 導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは, 従来のマイクロポンプに比べて非常に低い消費エネルギーで流体を送液していることがわかる. 特に, Santra らのマグネットアクチュエータや Ling らや Geipel らのピエゾ素子を用いたマイクロポンプに比べると, その入力電圧が 1/100 程度である. また, 導電性高分子アクチュエータを用いた Ramirez らのマイクロポンプに比べてもその消費エネルギーは低い. その結果, 効率は従来のマイクロポンプの 6 倍以上を得ている.

ここで表 7.1 の二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプと比較すると, 蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは, 駆動電流が約 5 倍であるために, エネルギー消費率が約 5 倍となっていることがわかる. これは蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの方がアクチュエータの表面積が大きく, その結果より多く電気化学的反応を行うためである. 圧力ヘッドも 5 倍程度大きくなっているもののエネルギー消費が 5 倍程度大きいため効率にすると二つの開閉運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプと同程度となることがわかった.

7.3 まとめ

7 章では以下のことがわかった.

バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータを用いて, 開閉運動および蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを実現できることがわかった.

開閉運動および蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプは従来のマイクロポンプと比べて広い流量域, 高いヘッドを有し, 高精度に流量を調整可能であることがわかった. また, 水よりも粘性の高い流体でさえも送液することができることがわかった. さらには, 従来のマイクロポンプよりも非常に少ない消費エネルギーで流体を送液でき, 高い効率を有していることがわかった.

8章 結論

Table 7.2 Energy consumption rate and efficiency of the proposed micro pump compared with conventional micro pumps at approximately 28 $\mu\text{L}/\text{min}$

	Proposed pump	Ramirez et al.	Santra et al.	Ling et al.
Energy consumption rate [$\text{J}/\mu\text{l}$]	0.34 (28.7 $\mu\text{L}/\text{min}$)	0.181 (24.5 $\mu\text{L}/\text{min}$)	4.666 (24.4 $\mu\text{L}/\text{min}$)	1.496 (29.4 $\mu\text{L}/\text{min}$)
Efficiency $\times 10^{-3}$ [%]	6.13 (28.7 $\mu\text{L}/\text{min}$)	1.48 (24.5 $\mu\text{L}/\text{min}$)	0.05 (24.4 $\mu\text{L}/\text{min}$)	0.17 (29.4 $\mu\text{L}/\text{min}$)
Active material	Conducting polymer soft actuator	Ppy-Nafion-Ppy actuator	Permanent magnet actuator	Piezo actuator
Volume of active material [mm^3]	$\phi 4.0 \times 60 \times 0.14$	$1.0 \times 20 \times 0.10$	$\phi 9.6 \times 0.30$	$12 \times 12 \times 0.19$
Operating voltage [V]	-1.2 to 1.2	-3 to 3	-10 to 10	-114 to 114
Operating current [A]	-0.10 to 0.12	-0.15 to 0.20	-0.19 to 0.19	-0.6 to 0.6

8.1 本研究の結論

以上の研究を通して明らかになったことを以下に列挙する。

1. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの変形速度および変形量はそれぞれ電流および注入電荷量に比例する。
2. 導電性高分子ソフトアクチュエータの変形を拘束した場合、拘束に伴い電流値が低下するが、注入電荷量と変形量は比例関係にある。一方、変形の拘束に対して電流値の低下が小さい。これは、変形の拘束を行っていない膜厚方向にアクチュエータが膨潤するためである。
3. 二層の組み合わせにより変形速度および変形量が変化する。具体的には、支持電解質とドーパントの割合が1以下の場合と1以上の場合ではその特性が大きく異なる。支持電解質とドーパントの割合が1以下の場合、ドーパントの大きさに変形量は比例する。支持電解質とドーパントの割合が1以上の場合、支持電解質とドーパントの大きさの割合が1に近づくほど大きな変形をする。
4. 二層構造の導電性高分子ソフトアクチュエータのアニオン駆動層の支持電解質/ドーパントの割合が1以下の場合アニオン駆動層の方が導電率が高いためカチオン駆動層よりも反応が進む。一方、アニオン駆動層の支持電解質/ドーパントの割合が1以上の場合アニオン駆動層の反応が阻害され十分に反応できないため、反応しやすいカチオン駆動層の方が反応が進む。
5. アニオン駆動層の支持電解質が大きく、支持電解質/ドーパントの割合が1に近づくアクチュエータおよび溶液の組み合わせが最も少ないエネルギーで大きな変形をする。すなわち、効率の良いアクチュエータの動作条件である。
6. バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータを用いて開閉運動および蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータの開発に成功した。さらには、それらを用いたマイクロポンプを構築し、流体を一方向に送液することが可能となった。特に蠕動運動する導電性高分子ソフトアクチュエータを用いたマイクロポンプの流量は0.1~104.3 [$\mu\text{l}/\text{min}$]であり、最大圧力ヘッド31.1 [kPa]である。また、水に比べて400倍粘性の高い流体であれば、水とほぼ同等に送液が可能であり、水に比べて1,000倍粘性の高い流体でさえも送液が可能であることがわかった。さらには、従来のマイクロポンプに比べて非常に低いエネルギー消費率で動作する。
7. 導電性高分子ソフトアクチュエータをマイクロポンプに用いることは非常に有用である。

8.2 今後の展望

本研究ではバイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの実用化技術への展開を目指し、マイクロポンプの駆動装置として用いることを最終目標にしてその応用の具体的な可能性を示した。そのため、バイモルフ構造をもつ導電性高分子ソフトアクチュエータの基礎的な特性を明らかにしてきた。しかし、導電性高分子ソフトアクチュエータを実用化するためには、より大きな変形の実現、強靱なフィルムの実現、繰り返し精度および耐久性の向上など解決すべき課題は残っている。特に繰り返し精度および耐久性の向上は導電性高分子ソフトアクチュエータを実用化する上で最大の問題点である。それには、より安定した電気化学反応を行える条件およびアクチュエータを明らかにすることが求められる。

参考文献

- (1) 田中和博, 大橋秀雄, “低レイノルズ数領域における遠心ポンプの性能 (第1報, 実験的研究)”, 日本機械学会論文集 (B編), 50 卷, 449 号, (1984) pp.279-285
- (2) Y.H.Kim, K.T.Lau, R.Shepherd, Y.Wu, “Performance characteristics of a polypyrrole modified polydimethylsiloxane (PDMS) membrane based microfluidic pump”, *Sensors and Actuators A*, Vol.148 (2008) pp.239-244
- (3) 近藤豊, 丁向, 横田眞一, ”バイモルフ形 PZT 素子アレイを用いた薄形ぜん動管路形マイクロポンプ”, 日本機械学会論文集, No.68-666,pp.643-649.
- (4) 鈴木孝明, 秦秀敏, 新宅博文, 神野伊策, 小寺秀俊, ”圧電アクチュエータを用いた進行波型バルブレスマイクロポンプの開発”, 日本 AEM 学会誌 Volume13 No.4, pp.42-47(2005)
- (5) L.Jang, W.Kan, “Peristaltic piezoelectric micropump system for biomedical application”, *Biomed Microdevices* Vol.9 (2007) pp.619-626
- (6) M.A. Careema, Y. Velmurugu, S. Skaarup, K. West, “A voltammetry study on the diffusion of counter ions in polypyrrole films”, *Journal of Power Sources* 159 (2006) pp.210-214
- (7) M.A. Careem, K.P. Vidanapathirana, S. Skaarup, K. West, “Dependence of force produced by polypyrrole-based artificial muscles on ionic species involved”, *Solid State Ionics* 175 (2004) pp.725-728
- (8) M. Onoda, T. Okamoto, K. Tada, H. Nakayama, “Polypyrrole Films with Anisotropy for Artificial Muscles and Examination of Bending Behavior”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.38 (1999), pp.1070-1072.
- (9) Fuchiwaki M., Takashima W., Kaneto K., “Comparative study of electrochemomechanical deformations of poly(3-alkylthiophene)s, polyanilines and polypyrrole films, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol.40 (2001) pp.7110-7116
- (10) K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Minb and Alan G. MacDiarmid,” Artificial Muscle - Electromechanical Actuators Using Polyaniline Films”, *SYNTHETIC METALS* Vol.71 (1995) pp. 2211-2212
- (11) K. Kaneto, Y. Sonoda and W. Takashima, “Direct Measurement and Mechanism of Electro-Chemomechanical Expansion and Contraction in Polypyrrole Films”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 39, (2000), pp. 5918-5922.
- (12) Hara S., Zama T., Ametani A., Takashima W., Kaneto K., “Enhancement in electrochemical strain of a polypyrrole-metal composite film actuator”, *Journal of Materials Chemistry* Vol. 14 (2004) pp. 2724-2725
- (13) Hara S., Zama T., Ametani A., Takashima W., Kaneto K., “TFSI-doped polypyrrole actuator with 26% strain”, *Journal of Materials Chemistry* Vol. 14 (2004)

pp. 1516-1517

- (14) Hara S., Zama T., Takashima W., and Kaneto K., "Artificial muscles based on polypyrrole actuators with large strain and stress induced electrically", *Polymer Journal* Vol.36 (2004) pp. 151-161
- (15) S.Skaarup, K.West, L.M.W.K. Gunaratne, K.P.Vidanapathirana, M.A.Careem, "Determination of ionic carriers in polypyrrole", *Solid State Ionics* Vol.136-137 (2000) pp.577-582
- (16) S.Skaarup, L.Bay, K.Vidanapathirana, S.Thybo, P.Tofte, "Simultaneous anion and cation mobility in polypyrrole", *Solid State Ionics* Vol.159 (2003) pp.143-147
- (17) W.Takashima, S.S.Pandey, K.Kaneto, "Cyclic voltammetric and electrochemomechanical characteristics of freestanding polypyrrole films in diluted media", *Thin Solid Films* Vol.438-39 (2003) pp.339-345
- (18) Hara S., Zama T., Ametani A., Takashima W., Kaneto K., "TFSI-doped polypyrrole actuator with 26% strain", *Journal of Materials Chemistry* Vol. 14 (2004) pp. 1516-1517
- (19) S. Radhakrishnan, S. B. Kar, "Response characteristics of conducting polypyrrole bi-layer actuators: Role of backing layer polymer", *Sensors and Actuators B*, Vol. 119, Issue 1, (2006) pp. 94-98
- (20) R. Kiefer, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, P. A. Kilmartin, J. Travas-Sejdic, "Cation driven actuation for free standing PEDOT films prepared from propylene carbonate electrolytes containing TBACF₃SO₃", *Electrochimica Acta*, Volume 53, Issue 5, (2008), pp. 2593-2599
- (21) S.Hara, T.Zama, W.Takashima, K.Kaneto, "Tris(trifluoromethylsulfonyl)methide-doped polypyrrole as a conducting polymer actuator with large electrochemical strain", *Synthetic Metals* Vol.156 (2006) pp.351-355
- (22) T.Okamoto, K.Tada, M.Onoda, "Bending Machine Using Anisotropic Polypyrrole Films", *Japanese Journal Applied Physics* Vol.39 (2000) pp.2854-2858
- (23) M.Onoda, T.Okamoto, K.Tada, H.Nakayama, "Polypyrrole Films with Anisotropy for Artificial Muscles and Examination of Bending Behavior", *Japanese Journal Applied Physics* Vol.38 (2008) pp.1070-1072
- (24) Y.Nakazawa, T.Ebine, M.Kusunoki, H.Nishizawa, J.Hanna, H. Kokado, "Preparation of High Quality Polypyrrole Films", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol.27 No.7 (1988) pp.1304-1309
- (25) K. Yamato, K. Tominaga, W. Takashima, and K. Kaneto, "Stability of Electrochemomechanical Strains in Polypyrrole Films using Ionic Liquids",

Synthetic Metals, Vol.159, Issue9-10 (2009) pp.839-842

- (26) S.S.Pandey, W.Takashima, M.Fuchiwaki, K.Kaneto, "Effect of film morphology on the actuation behaviour in polypyrrole films", Synthetic Metals Vol.135-136 (2003) pp.50-60
- (27) M.Onoda, T.Okamoto, K.Tada, H.Nakayama, "Polypyrrole Films with Anisotropy for Artificial Muscles and Examination of Bending Behavior, Japanese Journal of Applied Physics Vol.38 (1999) pp.1070-1072
- (28) Y.Kato, K.Tada, M.Onoda, "Preparation of Large-Size Anisotropic Polypyrrole Film and Its Actuation Property", Japanese Journal of Applied Physics Vol.42 (2003) pp.1458-1461
- (29) 國房正克, 大和健太郎, 金藤敬一, "導電性高分子を用いたソフトアクチュエータの駆動特性 -アクチュエータの高速応答化に関する研究-", 電気通信学会信学技報 Vol 105 No.21 (2005) pp.5-10
- (30) T.F.Otero, J.J.L.Cascales, G.V.Arenas, "Mechanical characterization of free-standing polypyrrole film", Materials Science and Engineering, Vol. 27, Issue 1, (2007), pp. 18-22
- (31) T. F. Otero, M. T. Cortes, G.V. Arenas, "Linear movements from two bending triple-layers", Electrochimica Acta Volume 53, Issue 3, 20 December (2007) pp. 1252-1258
- (32) T. F. Otero, M. T. Cortes, "Artificial muscle : movement and position control", Chemical Communications, Vol.3 (2004) pp.284-285
- (33) J.D.Madden, R.A.Cush, T.S.Kanigan, I.W.Hunter, "Fast contracting polypyrrole actuators", Synthetic Metals Vol.113 (2000) p.185-192
- (34) K.Suiyama, K.Yamato, K.Ishii, K.Kaneto, "A Biomimetic Underwater Actuator : Categorization of fish using swimming behavior, and development of fin actuator using electro conductive polymer", Journal of the Japan Society of Naval Architects and Ocean Engineers Vol.6, (2007) pp.45-56
- (35) 瀧脇正樹, 田中和博, "微小変形する平面状導電性高分子アクチュエータとそのマイクロポンプへの応用", 日本機械学会流体工学部門講演会講演論文集, No. 05-32, pp. 32, (2005)
- (36) M. Fuchiwaki, K. Tanaka, K. Kaneto, "Planate conducting polymer actuator based on polypyrrole and its application", Sensors and Actuators A, Vol. 150 (2009) pp. 272-276
- (37) Ok Chan Jeong, Satoshi Konishi, "Fabrication and drive test of pneumatic PDMS micro pump", Sensor and Actuators A. Physical, Vol.135(2007),pp.849-856

- (38) D. B. McCombie, T. W. Secord and H. H. Asada, "Modeling and Observer Design for Polypyrrole Conducting Polymer Actuator Control Systems", Proceedings of the IEEE / RAS-EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics, Pisa, Italy (2006) pp.432-436
- (39) Mir Majid Teymoori, Ebrahim Abbaspur-Sani, "Design and simulation of a novel electrostatic peristaltic micro pump for drug delivery applications", Sensor and Actuators A. Physical, Vol.117(2005),pp.222-229"
- (40) Ling-Sheng Jang, Yuan-Jie Li, Sung-Ju Lin, Yi-Chu Hsu, Wu-Sung Yao, Mi-Ching Tsai, Ching-Cheng Hou, "A stand-alone peristaltic micropump based on piezoelectric actuation" Biomed Microdevices Vol.9 (2007), pp.185-194
- (41) Y Wu, D Zhou, P C Innis, WM Megill, G G Wallace, "TITAN:a conducting polymer based microfluidic pump" Smart Materials and Structures, Vol.14 (2005), pp. 1511-1516.
- (42) S. G. Ramirez, D. Diamond., "Biomimetic low power pumps based on soft actuators" Sensors and Actuators A . Physical. , Vol. 135, (2006), pp. 229-235.
- (43) S. Santra, P. Holloway, C. D. Batich, "Fabrication and testing of a magnetically actuated micropump", Sensors and Actuators B Vol.87 (2002) 358-364
- (44) A. Geipel F. Goldschmidtboing , A. Doll, P. Jantscheff ,N. Esser , U. Massing , P. Woias "An implantable active microport based on a self-priming high-performance two-stage micropump", Sensors and Actuators A Vol.145 (2008) pp.414-422

謝辭

本論文は、著者が九州工業大学大学院情報工学研究院情報システム専攻田中・瀧脇研究室で博士前期課程2年および博士後期課程3年を経て行った研究成果をまとめたものであります。この研究を行うにあたり、多くの方々のご指導、ご助言およびご協力を頂きました。ここに簡単ではありますが、感謝の気持ちを述べたいと思います。

本研究を行うにあたり、私の指導教官を引き受けて下さった九州工業大学大学院情報工学研究院教授 田中和博先生と九州工業大学大学院情報工学研究院准教授瀧脇正樹先生には心より厚くお礼申し上げます。田中和博先生と瀧脇正樹先生のお二人からご指導頂けることは私の人生において貴重な時間であったと確信しております。田中和博先生と瀧脇正樹先生からはそれぞれ研究、生き方について貴重なご指導を言い尽くせないほど頂きました。ここでその一部ではありますが、述べたいと思います。

田中和博先生には、私の研究の進捗状況、精神状態に応じた的確なご指導を頂きました。特に私は実験をすること（作業）に目を奪われ、現象の本質を考えようともしませんでした。そして、何度言われても改善しない私にも何度も繰り返しご指導くださいました。流体力学、特にポンプの豊富な経験から頂くご指摘は私の研究を進める上で大きな糧になりました。先生から頂いた研究は一般化することというお言葉は非常に衝撃を覚えました。研究の仕方やものの考え方など今後異なる研究を行う上でも必要なことを多く学びました。心より感謝致します。

瀧脇正樹先生には、私に興味深い研究テーマを提示し、ご指導頂いただけでなく、私の研究のために高価な実験器具、薬品を揃えて非常に良好な実験環境を整えて頂きました。さらには、数多くの学会に参加する機会を与えて頂き、発表資料を熱心にご指導して下さいました。何度言ってもわかりやすい資料を作らない私に対してあきらめず、わかるまで様々な方法でご指導くださいました。先生のご指導、ご助力無くしては私の研究は進まなかったと思います。先生には研究以外でも、いつも私に声をかけてくださり、時に厳しく時にやさしくご指導くださいました。いつも私に良いようにご尽力下さり、海外留学の機会まで頂きました。私が先生から頂いた機会を活かしていないにも関わらず、何度も機会を頂きました。本当に本当にありがとうございます。

九州工業大学大学院生命体工学研究科教授 金藤敬一先生には導電性高分子の専門家として学会ではいつも的確のご指摘を頂きました。また、導電性高分子ソフトアクチュエータに関して勉強不足の私に具体的なアドバイスも頂きました。また、私の研究において、金藤先生の研究室の成果を非常に参考にさせて頂き、金藤先生の研究が無ければ私は導電性高分子ソフトアクチュエータを作製することもできなかったと思います。心より感謝申し上げます。

九州工業大学大学院情報工学研究院教授 徳田君代先生には、いつも廊下で会った時には声をかけて頂きました。さらには、講究などにおいて企業で培われた豊富な経験からの的確なご指導賜りました。また、この度は私の論文審査委員を引き受けてくださいました。心より感謝致します。

九州工業大学大学院情報工学研究院教授 小田部荘司先生には、事前審査の直前に急遽、論文審査委員をお願いしたにも係わらず、快く引き受けて下さいました。また、電気系のスペシャリストとして私の考えが及ばなかった点もご指摘下さり、

本論文の内容の理論的な部分を補うことができました。心より感謝いたします。

九州工業大学情報工学部機械情報工学科助教 清水文雄先生にはゼミ発表の際には、多くのアドバイスを頂きました。また、コンピュータのメールサーバ、数値計算などでは大変お世話になりました。

九州工業大学情報工学部機械情報工学科技官 肥後寛さんには実験室の安全管理や実験装置を貸して頂きました。心より感謝いたします。

研究室の先輩には、夜遅くまで議論やご指導頂きました。私は池田賢治先輩の卒業と同時に研究室に入ったのですが、お会いする機会があった時に、お忙しい中導電性高分子ソフトアクチュエータの基本を教えてくださいました。池田賢治先輩の研究成果がなければ私の研究は成り立たなかったと思っております。富井亮先輩および吉田博先輩は研究が進まず悩んでいるときに、お忙しいにも関わらず私を励まして下さいました。そして気持ちが緩んでいる時には、気持ちを引き締めるように注意して下さいました。研究室に入った直後から研究室で楽しく生活できたのは諸先輩方のお陰だと本当に感謝致しております。

同級生の村上雅義君には生活、研究両面で本当にお世話になりました。私は大学院に入ってから導電性高分子ソフトアクチュエータの研究をしていますが、村上君は学部生の時から導電性高分子ソフトアクチュエータの研究をしており、自分の研究が忙しいにも関わらず、私の実験を手伝いながら教えてくださいました。また、私が博士後期課程に進学すると決めた後は、自分のことよりも私の研究を優先してくれました。村上君とは何でも話し合え、楽しく研究をすることができました。

導電性高分子ソフトアクチュエータの研究グループの後輩の山下隆君、佐藤英弥君、森健君、岩橋大輔君、松村信孝君、是永啓剛君、中山洋平君には本当に感謝しております。自分達で勉強して、私が考えもしなかったアイデアや考察を考え、さらに私の研究の補助もして下さいました。後輩からのプレッシャーはつらいときもありましたが、それが私を前に押ししていたのだと今は思います。ありがとうございました。

私は田中・淵脇研究室で学べたことに感謝致しております。先生と学生、学生同士と研究室全体が一致団結している雰囲気は、研究が進まない時に非常に助かりました。本研究室は流体の研究室で、導電性高分子ソフトアクチュエータに関わっている学生は少ないのですが、先輩、後輩問わず自分のテーマと関係がないことでも議論して下さいました。田中・淵脇研究室の皆さまに心より感謝致しております。

最後に当初博士前期課程までしか行かないと言っていたにも関わらず勝手に博士後期課程に進学しても支えてくれた両親に感謝いたします。