

図2 ナノカーボン高分子アクチュエータの基本動作 (左). 電圧を加えた際に、イオンがそれぞれの電極層に移動して、電極層が伸縮することにより屈曲応答する高分子アクチュエータ応答モデル模式図 (右)

3. 研究開発方法

ここでは、本項目に共通する開発方法について記載する。アクチュエータ素子の一般的な作製法の模式図を図3に示す。必要な材料を溶媒に分散させた分散液を、テフロンなどの型に流し込み溶媒を蒸発させることによって、電極層、電解質層のフィルムを形成し、それぞれのフィルムを熱プレスで成形することでアクチュエータ素子を作製する。このようにして作製したアクチュエータ素子を必要なサイズに切り込み、点字ディスプレイ用の電極に組込むことで、点字ディスプレイを作製可能である。

具体的に本開発では、以下の様なアクチュエータを作製し、逆変位現象、劣化現象の評価、対策の検討を行った。

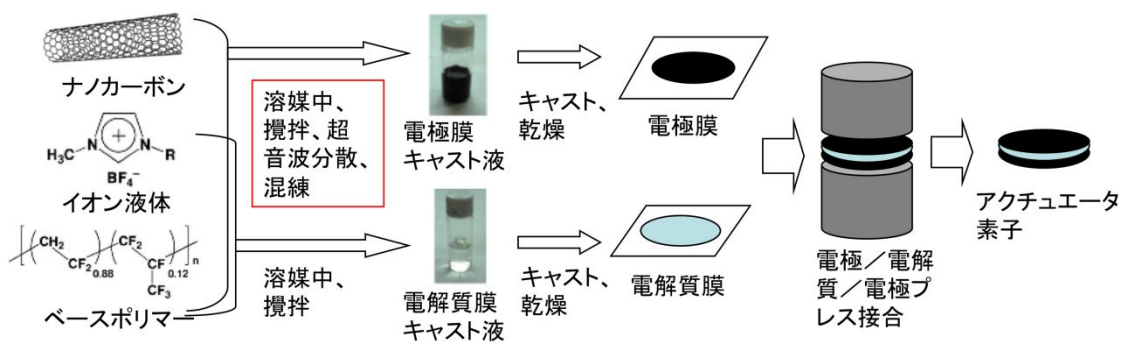
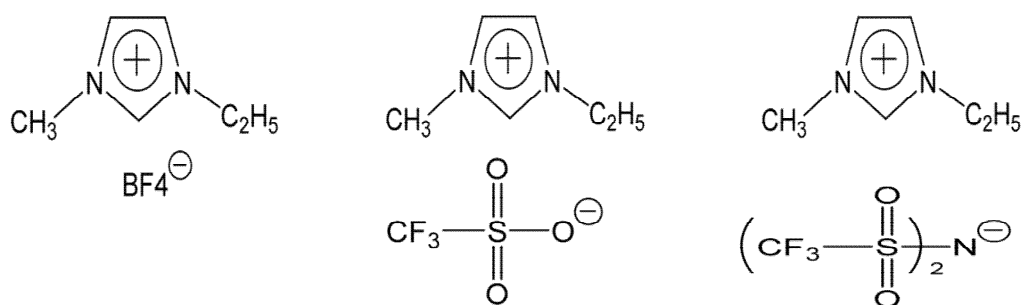


図3 ナノカーボン高分子アクチュエータの作製法模式図

1) 電極液の調製

50mgの単層カーボンナノチューブ (HiPco™, Unidym社) (以下CNTと略す)、(7章の素子においては、50mgのポリアニリン微粒子 (Aldrich社(20 wt% polyaniline on carbon black)) を添加)、80mgのベースポリマー、ポリフッ化ビニリデン (ヘキサフルオロプロピレン) 共重合体 (PVDF (HFP))

(Kynar2801, Arkema社)、イオン液体 (EMIBF₄120mg (7章の素子においては240mg)、あるいはEMITFS 240mg: 各イオン液体については図4を参照) を9mLの溶媒(ジメチルアセトアミド(DMAC))に添加し、得られた溶液を室温で攪拌(全工程で4日間)、超音波(全工程で2日間)にて分散することにより、粘性のある電極液を得た。



1-エチル-3-メチルイ ミダゾリウム(EMI) テト ラフルオロボレート (BF ₄)	EMI トリフルオロ スルホン酸(TFS)	EMI トリフルオス ルフォニルイミド (TFSI)
導電率：13.6mS/cm	導電率：9.29mS/cm	導電率：9.29mS/cm
粘度：31.8cP@25°C	粘度：42.7cP@25°C	粘度：42.7cP@25°C
融点：14.6°C	融点：-10°C	融点：-10°C

図4 用いたイオン液体の分子構造と代表的特性

2) キャスト (電極膜の作成)

上記で得られた電極液を2.5cmx2.5cmのテフロン型中にキャストし、溶媒を乾燥すると黒色のCNT、導電性添加物、イオン液体、ベースポリマーからなる自立した電極膜が得られた。膜厚は、キャスト量により調節した。

3) 電解質液の調製

100mgのEMIBF₄、あるいは131mgのEMITFSと100mgのPVDF(HFP)をメチルペンタノン (MP) とプロピレンカーボネート (PC) の混合溶媒に入れ、加熱、攪拌 (1日) することにより、無色透明な電解質液を得た。

4) キャスト(電解質膜の作成)

2.5cmx2.5cmのアルミ型中に電解質液をキャストし、溶媒を乾燥させることにより、膜厚10~20μmで半透明な自立した電解質膜を得た。

5) アクチュエータ(三層)素子の作製

上記4) で得られる電解質膜を2) で得られる電極膜2枚で挟み、加熱(70℃) プレス(プレス圧=270MPa)することにより、三層構造のアクチュエータ素子を作成した。これを、所望の形状に切出し変位、発生力を測定した。

試料評価法

アクチュエータの変形量は変位を測定することで行った。アクチュエータ試料片を幅2mm、長さ10mmに切り取り、5mmを金電極で押さえ、電圧を印加した。4mmの位置にレーザーを当てて、レーザー変位計により変位を測定した。その際の電圧、電流も同時に測定した。

電圧を加えた際、アクチュエータ素子はプラス極側へ変形する。そのまま、電圧をかけ続けると、マイナス極側へゆっくりと曲がり始める。長時間放置すると、中立点を超して、マイナス極側へ戻る場合もある(逆変位現象)。その様子をレーザー変位計で測定したものを図5に示す。さらに、この評価のあと、再び、電圧を加えて評価すると、変形応答が小さくなる(劣化現象)。本開発項目では、この問題の原因を調べ、対策法を呈示した。

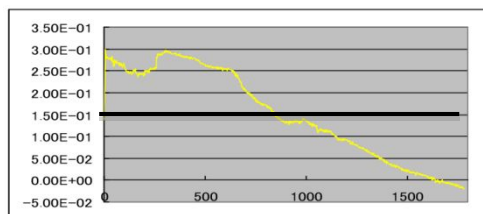


図5 標準のアクチュエータに2Vの電圧を印加し続けた時の変位の時間変化。逆変位現象が観測される。

4. 変形メカニズムの観点から検証し改良

逆変位現象は、空中駆動させる際の大気中の水の影響や素子中に内包されるイオン液体の分解等などの要因でも起こりうる可能性もあるが、そもそも、

開発しているアクチュエータの変形メカニズム的に変位の戻りや逆変位応答が起こりうる可能性もある。アクチュエータ素子の主な変形メカニズムとそのメカニズムによる電極膜の伸縮方向を以下に示した。これらのうち、電極の極性あるいはイオンの移動する方向により電極膜の伸び縮みの方向が変化するのは、①、②のメカニズムが関係していることが分かる。そこで、以後の実験では主に、①、②のメカニズムの関与について議論する。

<アクチュエータの主な変形メカニズム>

① 電気的なチャージによる炭素-炭素結合の伸縮

+にチャージした電極（縮）、-にチャージした電極（伸）

② イオンの排除体積効果

チャージ時：いずれの電極も（伸）、ディスチャージ時：いずれの電極も（縮）

③ イオンの静電反発：いずれの電極も（伸）

図6のように電極膜あるいは電解質膜からイオン液体を除去あるいは添加量を調整した6種類の三層構造アクチュエータ素子を作成し、その変形応答を調べた。以下に各素子の変形を誘起する主な要因を示す。

ACT 素子 1：メカニズム①+②（チャージ、ディスチャージ両方）<基準膜>

ACT 素子 2：メカニズム①+②（ディスチャージが優先）

ACT 素子 3：メカニズム②（チャージが優先）

ACT 素子 4：コントロール（イオンの移動無）

ACT 素子 5：メカニズム①+②（ディスチャージが優先）

ACT 素子 6：メカニズム①+②（ディスチャージ多いがチャージも影響）

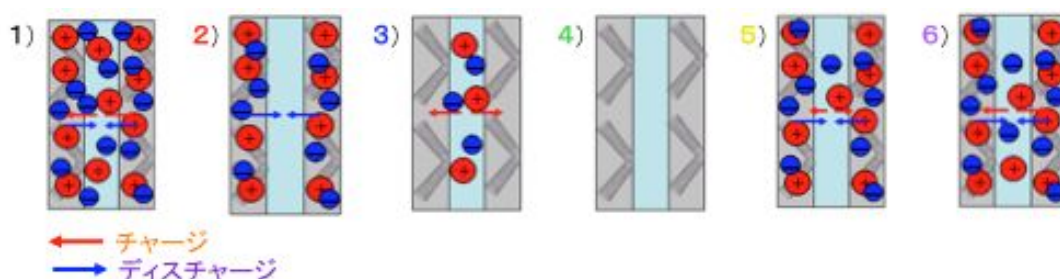


図6 素子の設計：イオンの流れを規制した素子の作製

以上、6素子に+2.0Vの定常電圧を印加した時の電流変化及び変位変化

を図 7 に示した。図 7-1) を見ると、電極膜及び電解質膜、いずれにも、イオン液体が多く含まれる場合 (ACT 素子 1) は、電圧印加後、直ちに＋方向 (順方向) 変形するが、その後、一定電圧をかけ続けると、次第に変位量が減少し、電圧印加開始から 860 秒で電圧印加前の原点まで戻り、さらに、電圧を印加したままにしておくと、電圧印加直後に屈曲変形した方向とは逆の方向 (－方向) に変形が見られた。

これに対し、電解質膜からイオン液体を取り除いた、ACT 素子 2 では、同様に +2.0V の電圧を印加し続けると、順方向に大きく動いた後、若干変位が戻るものの、2 時間 (8000 秒) たっても変位は安定し、それ以上の変位の戻りは見られなかった。その他の特徴としては、この素子 2 は最大変位が素子 1 に比べ、2 倍程度となり大きな変位が見られた。ただし、最大変位点に達するまでの時間は遅い。素子 2 とは逆に三層構造の真ん中にある電解質膜にイオン液体を含まない ACT 素子 3 では、素子 1、素子 2 とは全く異なり、+2.0V の電圧を印加すると、変位量は小さいものの、素子 1、素子 2 の変形方向と逆方向 (逆変位) に変形した。この素子に周波数 0.1 Hz の交流電圧 (± 2.0 V) を印加した場合の電流変化を素子 2 の同条件での電流変化と比較すると、素子 2 よりも素子 3 のほうが電流は 3～4 倍程度、効率よく流れることも分かった。電極膜および電解質膜、いずれにも、イオン液体が含まれていない素子 4 では、どの層にもイオン液体がないためか、+2.0V の一定電流を長時間印加しても、ほとんど変位は見られなかった。このことから、当研究開発の ACT の変形には、イオンの移動が必要であることがわかる。では、イオンの量により、アクチュエータの変形応答はどう変わるのだろうか？それを確認するため、素子 2 の真ん中の電解質膜中にイオン液体を電解質膜中の支持高分子 (PVDF(HFP)) に対して 1 wt%、10 wt% と添加するイオン液体の量を増やして、変形応答に及ぼす影響を調べた。なお、通常の素子 (素子 1) ではイオン液体は支持高分子に対して同量、すなわち、50 wt% 添加されている。それぞれの結果を図 7-5)、図 7-6) に示した。これらの結果から、電解質膜中のイオン液体量を増やしていくと、最大変位点に達するまでの時間が、より速くなることが分かる。しかし、電解質膜中のイオン液体量を 10 wt% まで増やすと、最大変位により短い時間で達する反面、その後、+2.0V を印加した場合の素子変形の順方向とは逆方向に変位し、変位の戻り現象が見られた。さらに、2 時間

程度、+2.0V を印加し続けたが、素子の原点（ゼロ点）を通り越して、逆変位するまでには至らなかった。

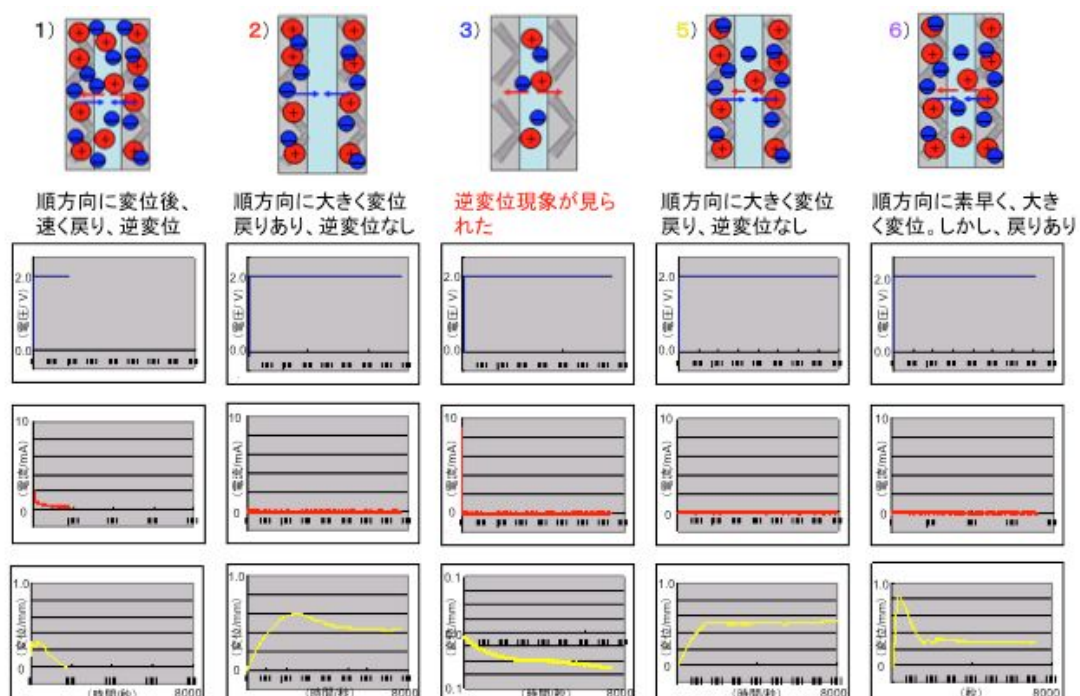


図7 アクチュエータ素子の構成と一定電圧印加時の変形応答

以上の結果から、CNT の炭素-炭素結合の伸縮現象は順方向の変位を誘起し、イオンの排除体積効果により、逆変位が誘起されることが示唆された。特に、素子3で逆変位現象が見られ、素子5、6で電解質膜中のイオン液体量を増やしていくと、素子6では変位の戻り現象が見られたことから、電解質膜から電極膜にイオンが移動してチャージされることにより、メカニズム的に戻り現象あるいは逆変位応答が発現するものと考えられる。

以上の実験から、先に述べたように電解質膜と電極膜界面でのイオンの移動が変位の戻り現象や逆変位応答を誘起しているものと考えられることから、この界面の修飾を考えた。外部環境の水の影響を遮蔽するという観点からも油脂による界面の修飾を試みた。具体的には、電極膜の電解質膜と接触する面に極少量の油脂を塗布し、電解質膜と加熱圧着（当研究開発 ACT 素子の通常の三層構造素子作成のプロセスと同様）することにより、界面を油脂で保護した ACT 素子を作成した（ACT 素子7）。電極膜および電解質膜

各膜中には、イオン液体量を素子1と同量添加した。素子7に+2.0Vの一定電圧を長時間印加した場合の変位応答変化を図8に示した。素子7に周波数0.1Hzの交流電圧(±2.0V)を印加した場合、油脂層を塗布していない素子1と、ほぼ同様の速

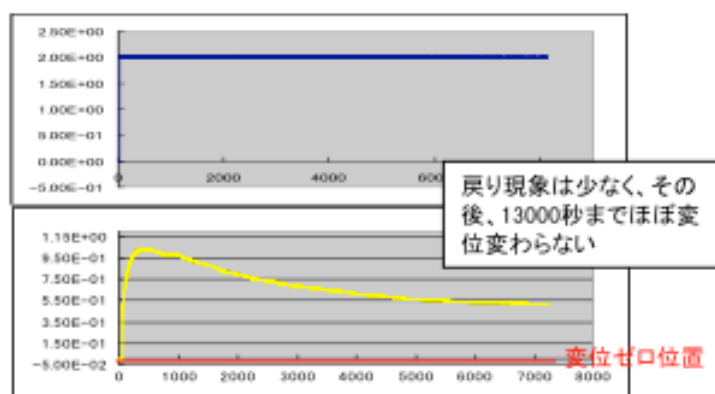


図8 逆変位現象の改善に対する、電極/電解質界面油脂層形成によるイオン移動制御の効果

い変位応答が見られた。そればかりか、素子1や素子6に比べ変位の戻り現象も小さく、高速の応答を保持したまま、長時間の電圧印加でも逆変位応答しないACT素子を提供できる可能性が明らかになった。

5. 電極反応の観点から検証し改良

本アクチュエータは、初めに述べた様に、電圧を加えた際に、電極に反対の電荷を持ったイオンが、電気二重層を形成するために移動し、その体積変化により、電極層が膨潤、収縮することにより、変形すると考えられる。しかしながら、逆変位現象などの複雑な変化は、上記の様な単なる、電気二重層充電のみでなく、電極における電気化学反応によって、体積変化が生じていることによって、応答が複雑になっている事も考えられる。通常、本アクチュエータの駆動電圧は、イオン液体が分解しない範囲の電圧に定められており、通常は、イオン液体が分解反応をおこしているとは考えにくい。大気中の水分、あるいは酸素等が、何らかの形で反応に関与している可能性は大きく、例えば、活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシターでも、水分、酸素の関与で、含まれる溶媒であるプロピレンカーボネイトの分解反応が報告されている。そこで、本開発では、逆変位現象への空気中の水分、酸素の寄与を調べるため、水分、酸素を除去したドライボックス中で、原材料の保存、試料の作製、およびレーザー変位計による評価を進めた。また、カーボンナノチューブ表面の官能基の影響を調べるため、CNTを熱処理したもので、アクチュエータを作製し、評価した。また、帝人株式会社から提供され

たメソフェーズピッチカーボンナノファイバー (CNF)、および CNF をアルカリで賦活処理を行い、比表面積を大きくしたもの(ACNF)を用いて、アクチュエータを作製し、評価した。

5-1. GB 中、および空気中での作製、評価した結果

図 9 は、アクチュエータ素子を 2V の直流電圧で駆動し、駆動した直後からの変位の時間変化を表したものである。いずれの素子も、最初にプラス側に曲がり、その後、マイナス側にゆっくりと戻ってくる現象がみられる。空気中と表示したものは、空気中で作製し、空気中で測定したもので、時間の経過とともにマイナス極側まで曲がる。一方、ドライボックスの中の、非水、脱酸素の環境の中で、試料作製、評価を行ったものは、この傾向が大幅に改善され、逆変位現象はみられるものの、マイナス極側までの変位はなくなっている。

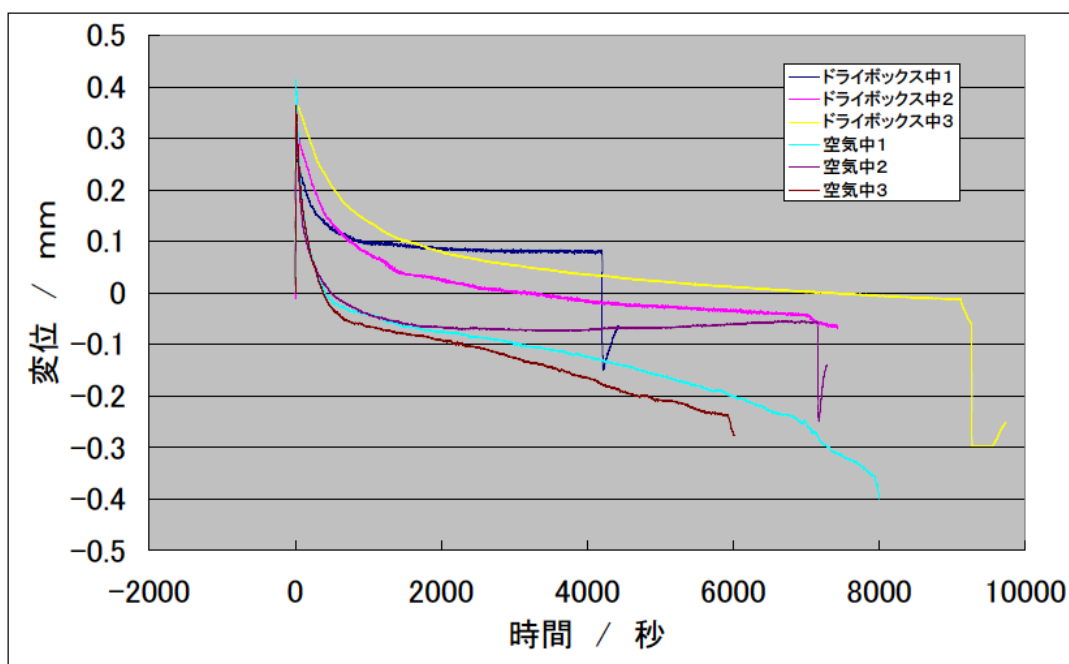


図 9 ナノカーボン高分子アクチュエータのドライボックス中と大気中で作製、変位測定した比較

5-2. CNT 表面の官能基の影響

CNT 表面に合成の過程、あるいは空気中の酸素や水に由来する、酸素原

子を含んだ官能基がたくさん存在することが知られている。その官能基が触媒となって、イオン液体等の電極反応を誘起し、逆変位現象を生じさせることも考えられる。ここでは、酸素官能基を除去することを目的とした CNT の水素還元、窒素処理、および酸素官能基を付加することを目的とした CNT のオゾン酸化を行い、その CNT でアクチュエータを作製して、評価し、表面官能基の影響を調べた。その結果、本アクチュエータ逆変位現象の改善のためには、CNT 表目の改質は、あまり効果がない事が分かった。

5-3. CNF, ACNF を電極に用いたアクチュエータ

電極材として、CNT を用いず、CNF あるいは、ACNF、およびその混合材を用い、アクチュエータを作製して評価した。その際、空気中で作製、評価したものと、ドライボックス(DB)中で作製、評価したものを比較した。

図 10 に、ACNF を電極材として用いた場合のアクチュエータに 3V の直流電圧を加えた場合の、空気中と DB 中の結果である。空気中での結果は、CNT のものと同様、逆変位現象がみられる。一方、ACNF のものは、逆変位現象がほとんどなく、電圧を印加している 4000 秒、2 回目の印加では 10000 秒の間、ほぼ完全に初期の変位を維持した。図 11 は同様の実験を 2V で行った場合であるが、こちらの場合、DB 中、空気中とも、逆変位現象がみられるが、CNT を電極にした場合より、大きい改善がみられる。一方、図 12 は ACNF 電極アクチュエータに 3V の直流評価を行った前後の、交流方形波 2.5V, 100mHz を印加した時の変位測定結果である。DB 中では、直流測定後に変位が少しずつ減少していくのが分かる。一方、空気中では、直流測定後は、ほとんど変形しなくなる。一方、図 13 に示す様に 2V の直流測定の前後で同様の測定を行った場合、ほとんど変化はない。

次に、同様の測定を ACNF と CNF の割合をかえて電極を作製し、DB 中で 3V の直流で測定を行った。すべての場合で基本的には、ACNF 電極と同様の結果であったが、CNF を加える程、変形応答は小さくなっていった。

以上から、CNF に賦活処理を行った電極を用い、駆動電圧を選ぶことで、大きく逆変位現象の改善、および、素子劣化の改善が可能であることがわかった。

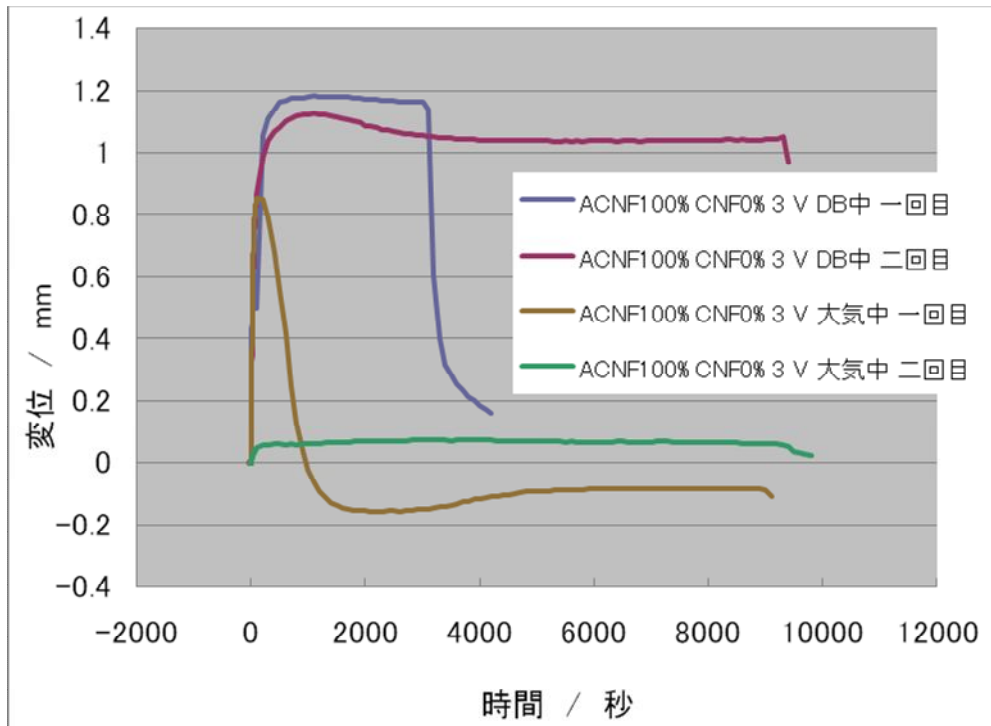


図 10 ACNF 電極ナノカーボンアクチュエータに 3V の直流電圧を印加した時の変位の時間変化

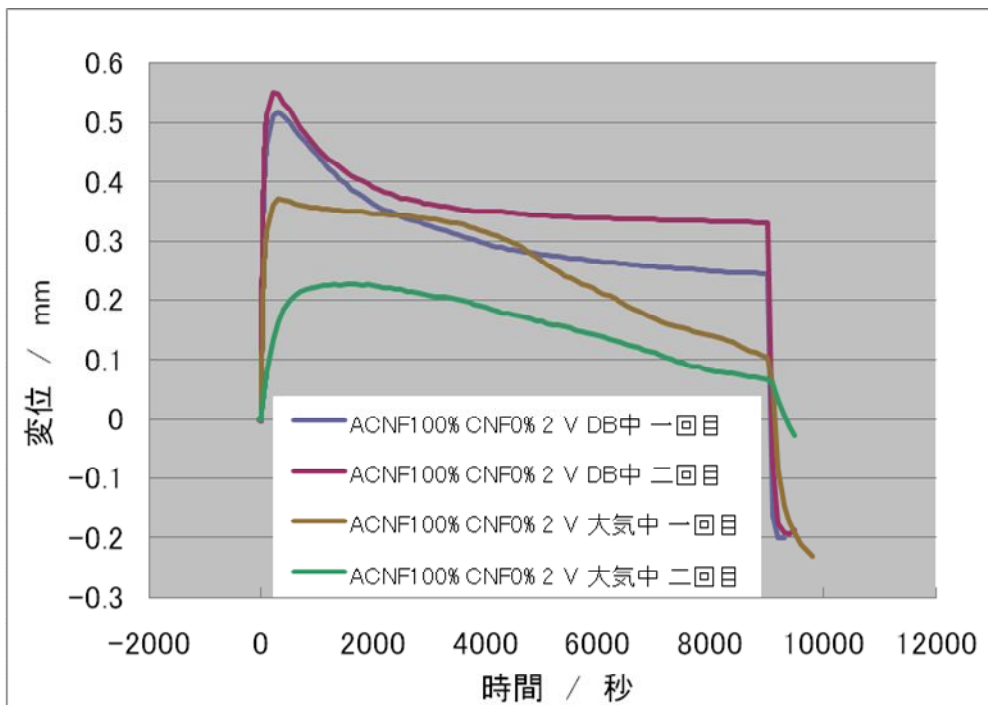


図 11 ACNF 電極ナノカーボンアクチュエータに 2V の直流電圧を印加した時の変位の時間変化

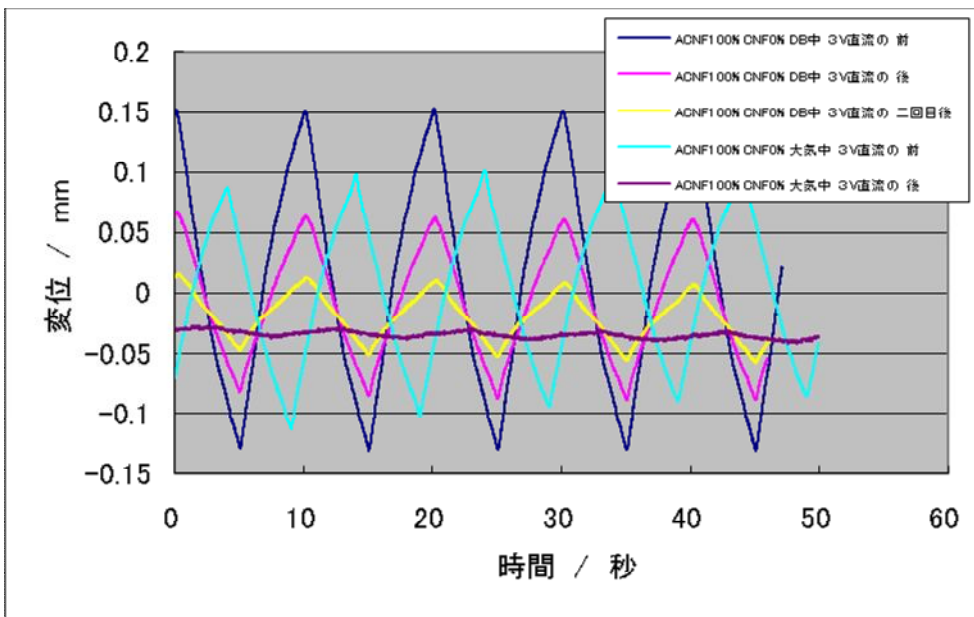


図 1 2 ACNF ナノカーボン高分子アクチュエータの 3 V 直流電圧測定前後の交流測定結果

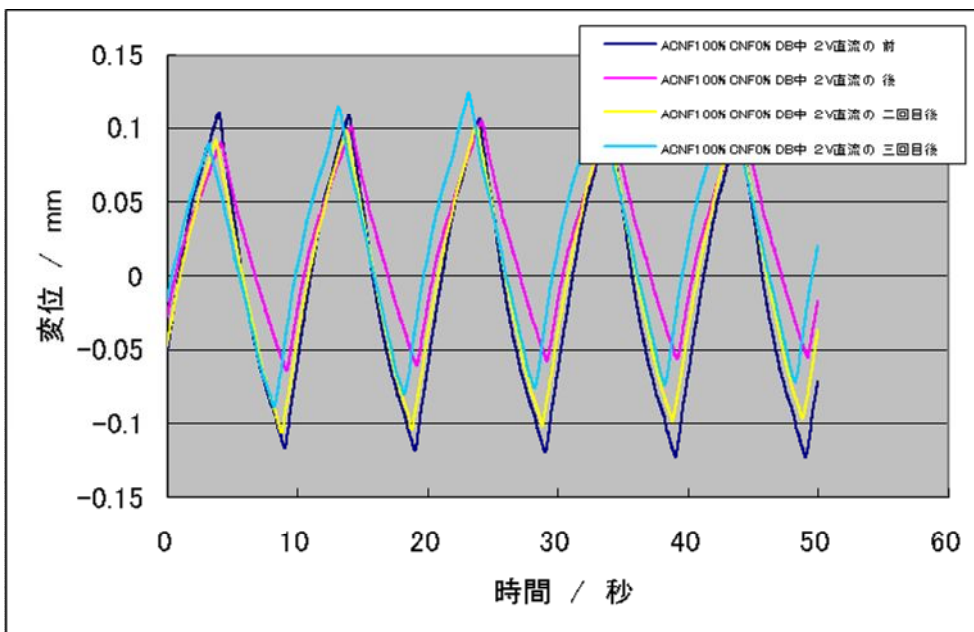


図 1 3 ACNF ナノカーボン高分子アクチュエータの 2V 直流電圧測定前後の交流測定結果

6. 電極の構造的要因の検証

素子の劣化現象の要因として、繰り返し使用による電極の機械的な構造破壊という可能性がある。その可能性を検証するため、走査型電子顕微鏡 (SEM)、あるいは原子力間顕微鏡 (AFM) で調べた結果について述べる。

通常、当研究開発の ACT 電極を SEM 観察すると、図 14 に示すような、1 本 1 本の CNT が複数本より合わさってできるバンドルが絡み合った三次元的な網の目構造が見られる。同様の ACT 電極膜を AFM により観察すると図 15-a) の様な凹凸像が得られた。図 14 の SEM 像と同様に、CNT のバンドルがより合わさったような構造が見られる。図 15-a) と同じ視野を、電極膜にバイアス電圧を印加して、その時、電極膜を通して探針に流れる電流を測定した (図 15-b)。図 15-a) と b) を比較すると、a) でより黄色く (高く) ひも状により合わさって見える部分が、b) でもより抵抗が低く電気が流れていることが分かった。さらに、得られた電流分布像 (b) から画像解析により、電極膜中でより導電率の高い部分と低い部分をマッピング (図 15-c) し (より導電率の高い部分を赤で表示)、導電性の高い部分の占有率を算出した。その占有率は 52.79% であった。

上記で述べたように、SEM に比べ、AFM は試料と探針を接触させて観測できるので、直接 ACT 電極に流れる電流像を調べることができる。しかしながら、一般的に SEM に比べ高額である。また、試料に直接、探針が触れるため、柔らかい試料では、うまく測定できない。また、探針の先端の構造や組成によって、同じ試料でも、かなり異なった結果が得られるため、最適な測定条件を見つけるのが難しい。我々の ACT 電極中には、重量比で 30% 程度の支持高分子と 50% 程度のイオン液体が含まれており、金属やセラミックスの試料に比べ、比較的柔らかい。そのような場合、非接触で電子線を試料にあてることにより形状を観察できる SEM が有効な測定手段となりうる。今回、プロジェクトで購入した SEM では従来の SEM に電圧印加装置を改造、装備することにより、表面の凹凸情報だけでなく、電子線により励起された試料表面の内部起電力像 (電流分布) を非接触で調べることが可能である。そこで、この改造 SEM を用いて、ACT 電極を評価した。図 16 にその結果を示した。様々な測定条件を検討した結果、加速電圧 30 kV、ビーム系を拡げることにより、ACT 素子の電極膜の内部起電力像が観察可能であることが分かった。図 16-a) が通常の SEM (二次電子) 像で、図 16-b) が