

人工筋肉デバイス用イオン液体 —ポリマーソフトマテリアルの開発

Development of Ionic Liquid–Polymer Soft Material for Artificial Muscle Device

大阪大学大学院工学研究科 高度人材育成センター 助教 津田 哲哉
Frontier Research Base for Global Young Researchers, Graduate School of Engineering,
Osaka University, Tetsuya Tsuda

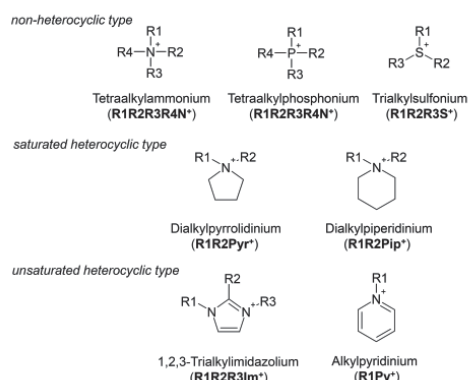
1. 諸言

室温イオン液体 (Room-Temperature Ionic Liquid [RTIL]) は、室温で液相を有する塩の総称であり、イオンのみから構成される液体である。Fig. 1 に RTIL を構成する典型的なイオン種を示しているが、一般的に RTIL を構成するイオン種は大きなイオン体積を有し、その電荷は 1 または -1 である場合がほとんどである。このような条件下では、 Na^+ や Cl^- などの単原子イオンと比較して、電荷密度が大きく減少することになるため、+ イオン (カチオン) と - イオン (アニオン) の間に存在するイオン間相互作用 (イオン結合力) は著しく減少する。これに加え、それらのイオンは多様な分子振動モードを有することもあり、 NaCl などの無機塩と比較すると RTIL などの有機塩の融点は大きく降下する。一般的に RTIL は従来の溶媒系には無い特異な特徴を数多く持っているが、それらの多くは RTIL が適度なイオン結合力を有していることに起因している。

RTIL は難揮発性・難燃性でありながら、比較的高いイオン伝導性を示す、高い電気化学安定性を持つなどの従来の溶媒には無い特異な特徴を有しているため、様々な分野で RTIL をエネルギーデバイスや機能材料の創成に利用する試みがなされている^{1, 2)}。しかしながら、RTIL を電気化学人工筋肉デバイス (電気化学ソフトアクチュエータ) に応用した例はあまり多くない³⁻⁹⁾。従来の溶媒系を電解質に用いた電気化学人工筋肉デバイスは軽量かつ応答速度

が速いため、次世代駆動デバイスとして注目されている。しかし、溶媒が蒸発するとこのデバイスの駆動に必要なイオンの分極が不可能となるため、このデバイスが使用できる条件は限られてしまう。一方、RTIL をこのデバイスに適用できれば、その難揮発性や高い物理化学安定性のために、メンテナンスフリーで長期にわたって使用することが可能となるだけでなく、医療技術分野や宇宙開発技術など、過酷な使用条件が求められる分野への展開も期待できる。また、デバイスの構造が単純かつ成形が容易であるため、NEMS/MEMS への展開も十分に期待できる。

Common Cations



Common Side Chains: CH_3 (Me), C_2H_5 (Et), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (Pr), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (Bu), $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (Hex), $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (Oct), $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ (Dec), $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ (Hexde), CH_2OCH_2 (MeOMe), $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4$ (MeOEt).

Common Anions

BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, CF_3BF_3^- , $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$, $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$, PF_6^- , $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_5^-$ (FAP), CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- (TfO⁻), $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (Tf₂N⁻), $\text{N}(\text{COF}_2)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ (FSA⁻), EtOSO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- , SeCN^- , CuCl_2^- , AlCl_4^- , ZnCl_4^{2-} , $\text{F}(\text{HF})_2\text{S}^-$ etc.

Fig. 1 Typical cations and anions used for preparation of RTILs. Abbreviation forms are indicated by bold type.

本研究では、人工筋肉デバイス用のソフトマテリアルをポリマーと RTIL を用いて作製し、それを実際にデバイスに組み込むことで、その評価を行った。また、ビニル基を有する RTIL モノマーをポリマー化して作製したソフトマテリアルについても同様の検討を行った。

2. 実験

人工筋肉デバイス用の RTIL - ポリマーソフトマテリアルは、Fig. 2 に示した手法により作製した。ポリマーには、アセトンに容易に溶解する poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) を用いた。本研究では、様々な RTIL を用いて研究を行ったが、いずれの RTIL も既報の方法によって合成・精製したのち使用した¹⁰⁾。人工筋肉デバイスとしての評価は、金または白金でコーティングした RTIL - ポリマーソフトマテリアルを導電性ガラスで挟み込んだのち、電気化学測定装置に接続することで行った。得られたデバイスの駆動原理については、本研究室で開発した in situ 電気化学反応観察用電子顕微鏡 (ECSEM) システムを用いて調査した^{11), 12)}。

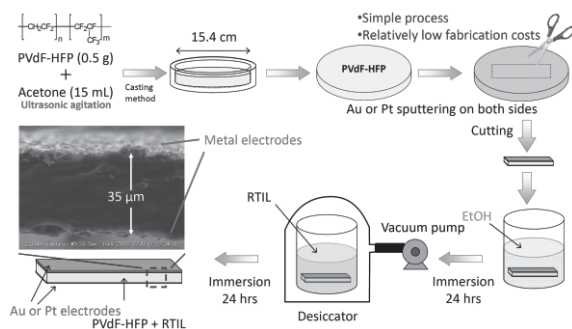


Fig. 2 Fabrication method of the RTIL-PVdF-HFP composite-type electrochemical artificial muscle device employed in this investigation.

また、本研究では、ビニル基を有する RTIL モノマーをラジカル重合開始剤 (アゾビスイソブチロニトリル) を添加してポリマー化して作製したイオノマー、ポリ 1- ブチル -3- ビニルイミダゾリウム テトラフルオロボレート (poly[BuVyIm][BF₄]) ならびにポリ 1- ブチル -3- ビニルイミダゾリウム ビストリフルオ

ロメタンスルフォニルアミド (poly[BuVyIm][Tf₂N]) をアセトンに溶解し、キャスト法で薄膜化する方法によってもソフトマテリアルを合成した。得られたソフトマテリアルは両面にマグネトロンスパッタリング装置を用いて金薄膜をコーティングしたのち、デバイスとしての評価を行った。

3. 結果と考察

本研究では、RTIL に 1- エチル -3- メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート ([EtMeIm][BF₄]) や 1- エチル -3- メチルイミダゾリウム ビストリフルオロメタンスルフォニルアミド ([EtMeIm][Tf₂N]) などを用いてデバイスを作製した。カチオンに長い側鎖 (C₁₂H₂₅ 以上) を有する RTIL については、これまでのところ、良好な屈曲挙動を示すデバイスは得られていないが、カチオンの側鎖がブチル基より短いものだけで構成される RTIL については、いずれの系においても人工筋肉デバイスはよく作動した。その一例として、RTIL に [EtMeIm][BF₄] を用いてデバイスを作製し、大気雰囲気下で ± 3.0 V の方形波電圧を印加した際の写真を Fig. 3a に示している。このデバイスは陽極方向に屈曲しているが、これは従来の RTIL - ポリマーソフトマテリアルを用いた

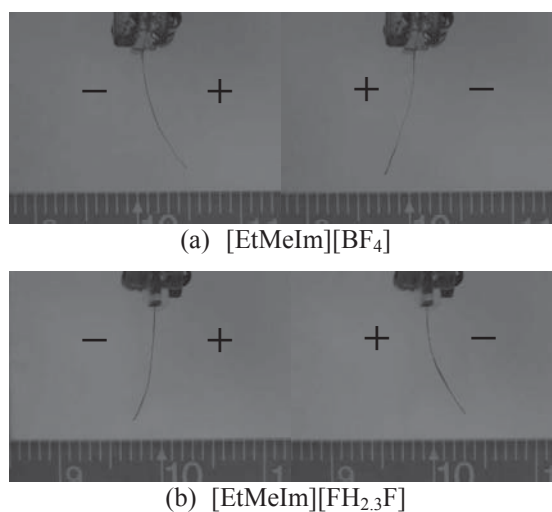


Fig. 3 Motion of electrochemical artificial muscle devices using RTILs at applied voltages of ± 3.0 V. +: positive electrode, -: negative electrode.

人工筋肉デバイスと同様である³⁻⁹⁾。また、Fig. 4のように、その変位幅は印加電圧の増加とともに増大した。このデバイスに電圧を印加するとカチオンは負極、アニオンは正極に分極するため、カチオンとアニオンの体積差によって電極近傍ではRTIL-ポリマーソフトマテリアルの膨張収縮が生じる。つまり、[EtMeIm][BF₄])のようにカチオンのイオン体積がアニオンよりも大きい場合には、この種のデバイスは必ず陽極側に屈曲する。これがこのデバイスの駆動メカニズムの一因であると考えられているが、量子化学計算により、アニオンの体積の方が大きいと考えられる [EtMeIm][Tf₂N] を用いてデバイスを作製した場合においても、陽極側に屈曲することが明らかになっている。これは上述したメカニズム以外にも駆動に寄与する現象が存在することを示唆しており、様々な観点から研究が行われている^{13),14)}。

次に、従来のRTIL系とは異なり、アニオンの輸率がカチオンよりも高い1-エチル-3-メチルイミダゾリウム フルオロヒドロジェネイト ([EtMeIm][FH_{2.3}F]) などのフルオロヒドロジェネイト系RTILを用いて人工筋肉デバイスを作製したところ、陰極方向へ屈曲するといった特異な挙動を見出すことができた (Fig. 3b)。このRTIL系は [EtMeIm][BF₄] と同様、アニオン種がカチオン種よりも小さいため、上述したモデルではデバイスは陽極方向に屈曲するはずである。しかし、フルオロヒドロジェネイト系RTILを用いた場合にはそうならず、この結果もイオン分極時の体積変化だけがデバイスの駆動に寄与している訳ではないことを強

く示唆している。そこで、当研究室で開発した *in situ* ECSEM システムを用いて、その屈曲挙動の解明を試みた。*in situ* ECSEM システムは溶液系の電気化学反応を電子顕微鏡で観察するためのシステムであり、その電解質には真空中で安定に存在することのできるRTILを用いる。当研究室ではこれまでにポリアニリンのドーピング・脱ドーピング反応¹¹⁾ や銀の析出反応¹⁵⁾ など数多くの電気化学反応の *in situ* 観察に成功している。このシステムには、エネルギー分散型蛍光X線分析 (EDX) 装置が装着されており、電気化学反応をSEMで観察できるだけでなく、その際に生じる元素分布の変化についても *in situ* で検討することが可能である。SEMは一次電子の照射によって試料表面近傍 (固体試料では10 nm以下) で生じた二次電子の強度比を画像化しているのに対し、EDXは一次電子の照射によって数μmの深さから発生した蛍光X線を検出し、元素分析を行うことが可能である。そのため、*in situ* ECSEM システムを用いると Fig. 5のように一次電子が電極に対して垂直に入射するような状態であっても、人工筋肉デバイスの電極厚みや一次電子放出時の加速電圧を適切にコントロールすることで、電圧印加時に生じる電解質/電極界面での元素分布の変化をEDXにより捉えることが可能となる。Fig. 6aは [EtMeIm][Tf₂N] を用いて人工筋肉デバイスを作製し、±3.5 Vの電圧を印加して得られたEDXスペクトルの変化を示している。この図から、炭素 (C) に起因するピークの強度は印加電圧によって明らかに変化しているのに対し、他元素 (N, O, F, Pt, S) の強度に

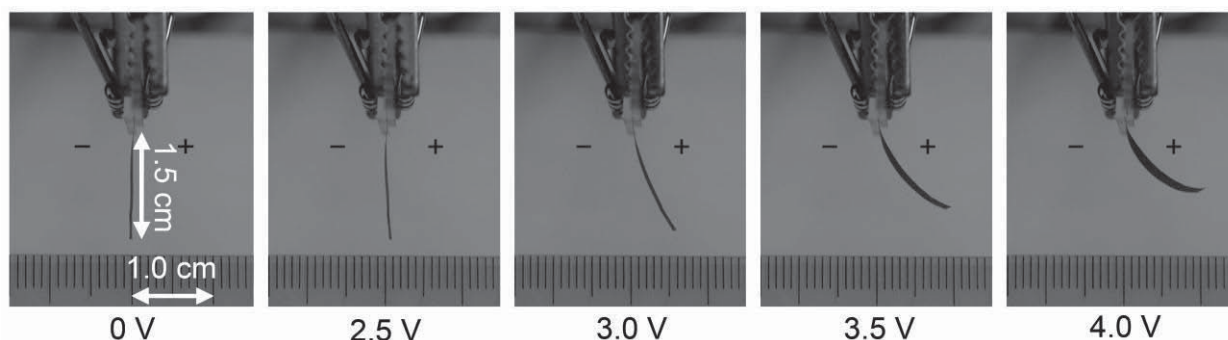


Fig. 4 Motion of an electrochemical artificial muscle device using [EtMeIm][BF₄] at different applied voltages. +: positive electrode, -: negative electrode.

については殆ど変化していないことが分かる。Cは主にカチオン種に含まれているため、これは電圧印加時にカチオン種が優先的に動いている

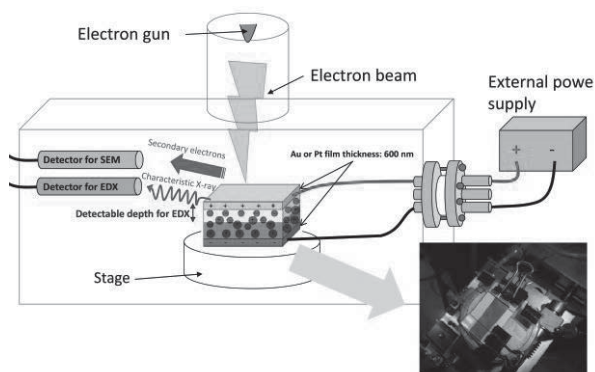


Fig. 5 A conceptual illustration of the in situ EC-SEM system used in this study and a photograph of the sample stage with the artificial muscle.

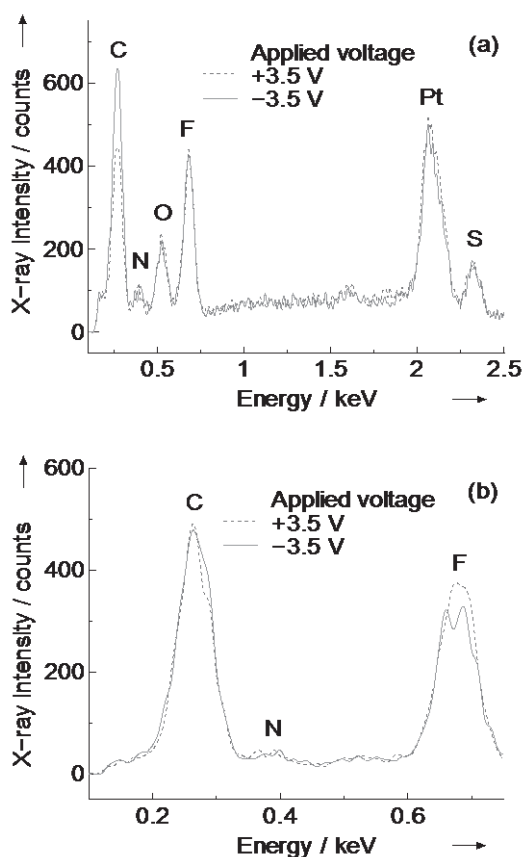


Fig. 6 in situ EDX spectra of (a) the [EtMeIm][Tf₂N] and (b) [EtMeIm][FH_{2.3}F]-based artificial muscle under applying voltage of ±3.5 V. The sampling time, which seamlessly started after pre-polarization at +3.5 or -3.5 V for 90 sec, was 180 sec.

ことを示唆している。一方、Fig. 6bのようにフルオロハイドロジェネート系 RTIL である [EtMeIm][FH_{2.3}F] を用いた場合には、F に起因するピークのみが大きく変化したことから、電圧を印加するとアニオン種が優先的に動くことが明らかとなった。同様の検討を様々な RTIL を用いて行った結果、電圧印加時にカチオンの方が動きやすい（カチオンの輸率が高い）RTIL を使用したデバイスについてはアノード方向に屈曲し、反対にアニオンが動きやすい（アニオンの輸率が高い）フルオロハイドロジェネート系 RTIL を使用したデバイスではカソード方向に屈曲することが分かった。つまり、イオンの輸率が屈曲方向を決定するといった興味深い結果が得られた。これを模式化すると Fig. 7 のようになる。RTIL - ポリマーソフトマテリアルを用いた電気化学人工筋肉デバイスの屈曲挙動には、様々な現象が関与している可能性が高く、その解明は簡単ではないが、本研究で得られた結果もその現象の 1 つであると考えられる。

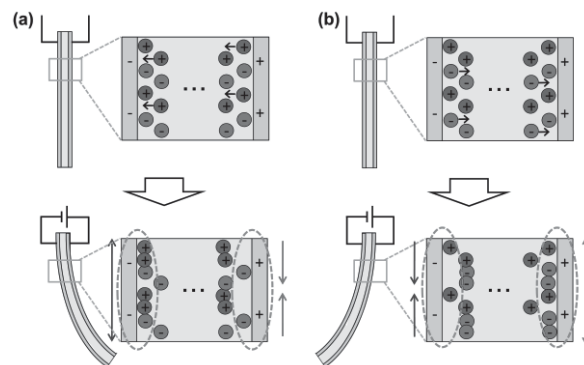


Fig. 7 Plausible bending mechanisms proposed by this investigation for (a) common RTILs and (b) fluorohydrogenate RTILs

本研究では、[BuVyIm][BF₄] や [BuVyIm][Tf₂N] などのビニル基を有するイオン液体をポリマー化して合成したイオノマーをソフトマテリアル化することについても検討した。得られたイオノマーは柔軟性に乏しかったが、これを薄膜化するとある程度の柔軟性を示すことが分かったため、デバイス化してその評価を行った。このデバイスも RTIL - PVdF-HFP ソフトマテリアルを使用した場合と同様、駆動することは分かっ

たが、その際の屈曲方向はいずれも陰極方向であった。これはカチオン部がポリマー化しており、電圧印加時にはアニオンが移動するためであると考えられ、この屈曲挙動についても Fig. 7 で示したモデルで説明することができる。

4. まとめ

本研究では、RTIL と PVdF-HFP を用いて、電気化学人工筋肉デバイス用のソフトマテリアルを合成することに成功した。また、この過程で、従来の RTIL を用いた人工筋肉デバイスとは異なる屈曲挙動を示すデバイスの作製にも成功した。これらの結果と in situ ECSEM システムによる in situ EDX 分析により、人工筋肉デバイスの屈曲挙動を引き起こす一因となりうる現象を明らかとすることができた。さらに、ビニル基を有する RTIL をポリマー化して合成したイオノマーをソフトマテリアル化することで、全固体型の電気化学人工筋肉デバイスを作製することに成功した。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご援助いただきました財団法人近畿地方発明センターに感謝いたします。

参考文献

- 1) *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition* (Eds.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- 2) *Electrodeposition from Ionic Liquids* (Eds.: F. Endres, A. P. Abbott, D. R. MacFarlane, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- 3) T. Fukushima, K. Asaka, A. Kosaka, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2410-2413.
- 4) K. Mukai, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, I. Takeuchi, T. Fukushima, T. Aida, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5555-5562.
- 5) I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, N. Terasawa, K. Mukai, T. Fukushima, T. Aida, *Electrochim. Acta*

2009, *54*, 1762-1768.

- 6) I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, N. Terasawa, K. Mukai, S. Shiraishi, *Carbon* **2009**, *47*, 1373-1380.
- 7) N. Terasawa, I. Takeuchi, H. Matsumoto, *Sens. Actuat. B* **2009**, *139*, 624-630.
- 8) K. Mukai, K. Asaka, T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, N. Terasawa, D. N. Futaba, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1582-1585.
- 9) N. Terasawa, I. Takeuchi, *Sens. Actuat. B* **2010**, *145*, 775-780.
- 10) T. Tsuda, C. L. Hussey, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 45 (Ed.: R. E. White), Springer Science+Business Media, New York, **2009**, pp. 63-174.
- 11) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196-1221.
- 12) S. Kuwabata, T. Tsuda, T. Torimoto, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3177-3188.
- 13) R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **1999**, *284*, 1340-1344.
- 14) H. Randriamahazaka, K. Asaka, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17982-17988.
- 15) S. Arimoto, D. Oyamatsu, T. Torimoto, S. Kuwabata, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 763-767.

研究成果発表

- 1) T. Tsuda, Y. Sato, S. Kuwabata, *ECS Trans.* **2010**, *25* (39), 73-89.
- 2) T. Tsuda, R. Sakao, Y. Sato, K. Matsumoto, R. Hagiwara, S. Kuwabata, Pacificchem2010 (Highlight Paper, 口頭発表).
- 3) T. Tsuda, S. Kuwabata, 11th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (Invited Paper, 口頭発表).
- 4) T. Tsuda, Y. Sato, R. Sakao, M. Baba, K. Matsumoto, R. Hagiwara, S. Kuwabata, submitted.