

## 第4回研究成果報告会プログラム

2月19日(木)

13:30~13:45

研究組織の紹介

研究全般について

「ナノチューブ、ナノ/マイクロ微粒子の組織反応性とバイオ応用」の今後の課題

北海道大学大学院歯学研究科歯科理工学講座

亘理 文夫

13:45~14:10

カーボンナノチューブ(CNT) 固体化の特性評価ならびに

CNTとTiのHApコーティングに関する研究

東北大学大学院工学研究科附属破壊制御システム研究施設

小野木 伯薫・○山本 剛・高橋 亨・橋田 俊之

14:10~14:35

ナノ微粒子の生成・物性および生体に与える電磁気的影響

— 単細胞個体(ゾウリムシ)での生体親和性試験 —

石巻専修大学理工学部情報電子工学科・生物生産工学科

羽田 紘一・○芳賀 信幸・川村 暁

14:35~15:00

電界応答性電解質高分子膜の構造制御による耐久性向上と変形制御そしてポンプの試作

岐阜大学工学部人間情報システム工学科

野方 文夫・○玉川 浩久

15:00~15:25

カーボンナノファイバーのサイズ制御

東北大学大学院工学研究科・環境科学研究科

○佐藤 義倫・田路和幸

15:25~15:50

CNT 固化体の特性評価ならびに CNT と Ti の HA コーティングに関する研究

～ HA コーティングに関する研究 ～

東北大学大学院工学研究科附属破壊制御システム研究施設

○小野木 伯薫・橋田 俊之

15:50~16:05

休憩

16:05~16:30

カーボンナノチューブの生体材料への応用—細胞培養担体としての応用—

北海道大学大学院歯学研究科

○青木 尚史・佐々木 紘子・山本 悟・横山 敦郎・川崎 貴生・野田坂 佳伸  
進藤 正信・向後 隆男・赤坂 司・宇尾 基弘・亘理 文夫

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

16:30~16:55

カーボンナノチューブの機能化とバイオへの応用 ~ 糖質化合物による修飾とその機能 ~

北海道大学大学院歯学研究科

○赤坂 司・佐々木 紘子・青木 尚史・横山 敦郎  
田村 一央・宇尾 基弘・亘理 文夫

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

16:55~17:55

特別講演—Nanocrystalline calcium phosphates as bone substitution materials and

for cell transfection

Institute of Inorganic Chemistry,

University of Duisburg-Essen, Germany

Prof. Matthias Epple

17:55~18:20

Use of Alginate as the Solubilizing Agent for Preparation of Water-Soluble

Carbon Nanotubes/Nanofibers

北海道大学大学院理学研究科

○古月 文志

北海道大学大学院歯学研究科

野田坂 佳伸・横山 敦郎・進藤 正信・亘理 文夫

富士レビオ株式会社

柴 肇一

18:20~18:45

水溶性カーボンチューブならびにカーボンナノロッドは

マクロファージならびに転写因子 NF- $\kappa$ B を活性化するのか

北海道大学大学院歯学研究科

柴田 健一郎・○藤田 真理・○黒岩 理暢・亘理 文夫

東北大学大学院工学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

北海道大学大学院理学研究科

古月 文志

19:30~21:00

懇親会

2月20日(金)

9:00~9:10

多層カーボンナノチューブの固化の試み

北海道大学大学院歯学研究科

○王 蔚・近藤 英臣・横山 敦郎・川崎 貴生・宇尾 基弘・亘理 文夫

東北大学金属材料研究所

大森 守

9:10~9:35

カーボンナノチューブの生体材料への応用—in vivo での CNT 固化体に対する反応—

北海道大学大学院歯学研究科

○横山 敦郎・山本 悟・青木 尚史・佐々木 紘子・川崎 貴生

向後 隆男・赤坂 司・宇尾 基弘・亘理 文夫

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

9:35~10:00

ナノ粒子の健康影響研究の現状と問題点

北海道大学大学院歯学研究科

○田村 一央・宇尾 基弘・高師 則行・赤坂 司

ロスカ イオシフ ダニエル・戸塚 靖則・田路 和幸・亘理 文夫

富士レビオ株式会社

柴 肇一

10:00~10:15

カーボンナノチューブを用いた複合材料の作製と評価

およびカーボンナノカプセルの生体為害性の調査

北海道大学大学院歯学研究科

宇尾 基弘

10:15~10:30

Microparticle formation in emulsification solvent evaporation method

北海道大学大学院歯学研究科

○ロスカ イオシフ ダニエル・亘理 文夫・宇尾 基弘・赤坂 司・田村 一央

10:30~10:45

休憩

10:45~11:10

ナノクラスターキャラクタリゼーション手法の開発

北海道大学触媒化学研究センター

○朝倉 清高・田 旺帝・鈴木 秀士・新美 大伸

11:10~11:20

カーボンナノチューブの機能化とバイオ応用 ~ 単層カーボンナノチューブの柔軟性を探る ~

北海道大学大学院歯学研究科

○佐々木 紘子・青木 尚史・横山 敦郎・川崎 貴生

赤坂 司・宇尾 基弘・亘理 文夫

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

11:20~11:45

多層カーボンナノチューブの固化とハイドロキシアパタイト被覆

東北大学金属材料研究所

○大森 守・大久保 昭

東北大学大学院工学研究科

小野木 伯薫・橋田 俊之・田路 和幸

11:45~12:10

カーボンナノチューブの筋芽細胞ならびに骨芽細胞培養系における

細胞増殖活性と細胞機能に及ぼす影響

北海道大学大学院歯学研究科

○田村 正人・川崎 貴生・衣斐 美歩

東北大学大学院環境科学研究科

秋本 結輝・佐藤 義倫・田路 和幸

13:30~

フリーディスカッション

# カーボンナノチューブ(CNT)固化体の特性評価ならびにCNTとTiの HApコーティングに関する研究

東北大学大学院工学研究科

破壊制御システム研究施設

小野木伯薫・山本剛・高橋亨・橋田俊之

## 1. 単層カーボンナノチューブ (SWNTs) 固化体の特性評価

### 1-1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNTs)を生体材料として利用するためには、CNTsの生体適合性の評価とともに、CNT固化体の作製法の確立が不可欠である。本課題においては、アーク放電法により合成した未精製の煤、精製を行ったSWNTsおよび精製を行ったSWNTsに結合材としてフェノール樹脂を50wt%混合したSWNTsを放電プラズマ焼結法(SPS法)により焼結した固化体を作製した。機械的特性の評価にはスモールパンチ試験法(SP試験法)を用い、SWNT焼結体の縦弾性係数および破壊エネルギーの測定を行った。また、ラマン分光器および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて微細構造の評価を行った。

### 1-2. 試料の準備およびSWNT焼結体の作製

#### 1-2-1. SWNTsの精製

アーク放電法で合成した煤には、SWNTsの他に金属微粒子、フラーレン、アモルファスカーボンなどの副生成物が存在する。それらの除去を行うために、450℃に保持したオープンでアモルファスカーボンの燃焼酸化を30分間行った。処理後の煤を500℃のオープンで燃焼酸化を30分間行い、金属微粒子を取り囲むグラファイトカプセルの除去を行った。残った煤を6MのHClで洗浄し、金属微粒子を溶解し除去した。再度500℃のオープンで燃焼酸化を30分間行い、残った煤を6MのHClで洗浄し、金属微粒子を溶解し除去した。

#### 1-2-2. SWNT焼結体の作製

SWNTsの固化にはSPS法を用いた。SWNT焼結体の作製パラメータを表1に示す。試験片は一つの作製条件に対し2個用意した。機械的特性および微細構造の比較のために、常温環境下で40MPaおよび120MPaの一軸圧縮のみで作製した試験片も用意した。精製を行ったSWNTsのみの焼結体では負荷圧力が120MPaの際、1200℃および1400℃の温度で焼結した試験片については、焼結後に圧力を除荷する際に発生したと思われる層状の剥離が試験片内に生じ、研磨中に破損した。従い、これらの作製条件については目視で破損が観察されなかった

Table 1 Processing conditions of SWNT solids prepared by spark plasma sintering

Materials	Sintering temperature (°C)	Sintering pressure (MPa)	Duration time (sec)
No-purification	1000	120	5
SWNTs	600-1400	40, 120	5
SWNTs+Phenol resin	1000, 1200	40	5

1個の試験片で機械的特性および微細構造の評価を行った。また、常温環境下で負荷圧力が40MPaの試験片については、極めて脆性的であり機械的特性評価をすることが出来なかった。SWNT焼結体の機械的特性評価には、小型試験法であるSP試験法による破壊特性評価を用い、縦弾性係数および破壊エネルギーの評価を行った。

### 1-3. 実験結果

#### 1-3-1. SWNT焼結体の機械的特性評価

図1にSWNTsのみを使用した焼結体のSP試験により得られた縦弾性係数と焼結温度の関係を示す。焼結温度の増加に伴い、縦弾性係数は増加する傾向を示し、負荷圧力が40MPaに比べて120MPaの方が高い値を示す傾向が観察された。40MPaの焼結条件では800℃以下、120MPaでは600℃以下で最低値を示し、縦弾性係数に及ぼす焼結圧力および焼結温度の影響は観察されなくなった。SP試験後の試験片には、負荷のために用いた球状パンチャーによる圧痕が形成され、き裂はその端部からコーン状に進展していることが認められた。これは、作製したSWNT焼結体は、未精製のものには認められなかった非弾性変形を有し、応力の再分配の結果によるものと推察される。従って、本報告では最大荷重までの荷重-荷重線変位曲線の面積を圧痕の面積で除した破壊エネルギーで評価した。破壊機構の詳細については今後さらに検討すべき課題である。図2にSP試験により得られた破壊エネルギーと焼結温度の関係を示す。各圧力条件においても焼結温度の増加に伴い、破壊エネルギーは増加する傾向が観察される。1400℃,120MPaの条件で作製した焼結体については、変形の初期段階で最大荷重を示した結果、その破壊エネルギーは低下した。

#### 1-3-2 SWNT焼結体の微細構造評価

SWNT焼結体の微細構造の評価には、ラマン分光器および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。図3に無次元化した強度比R(G-band/D-band)と焼結温度の関係を示す。各圧力条件において、焼結温度が高くなるにつれて試験内に含まれるSWNTsの存在率が低くなる傾向を示し、40MPaに比べて120MPaでは顕著に現れる傾向であることが観察される。また、SEMによる破面観察の結果(図4)からも、円柱状のバンドル構造からシート状の構

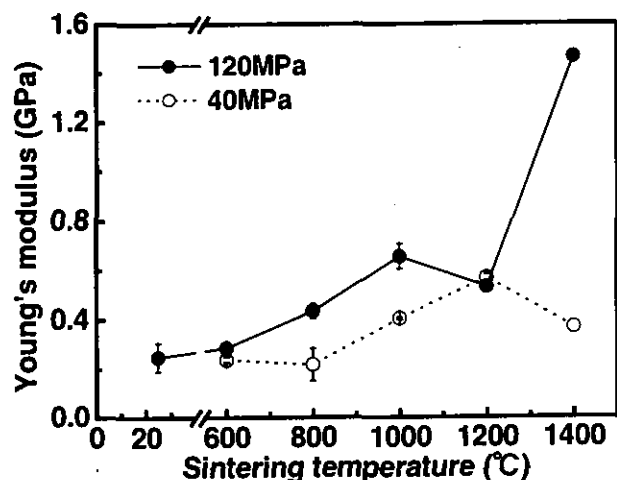


Figure 1 Relationship between Young's modulus and sintering temperature

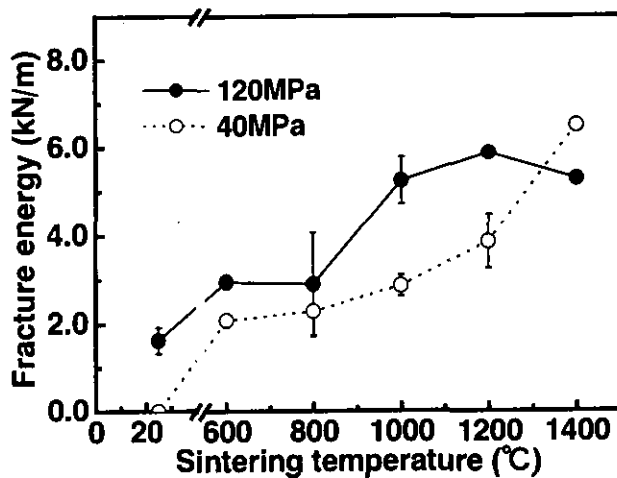


Figure 2 Relationship between fracture energy and sintering temperature

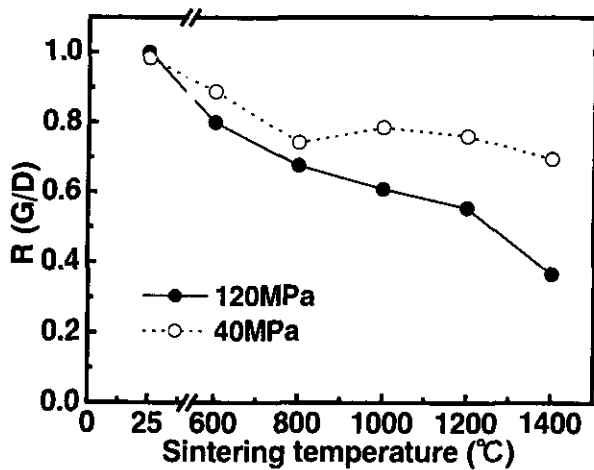


Figure. 3 Relationship between R(G/D) and sintering temperature

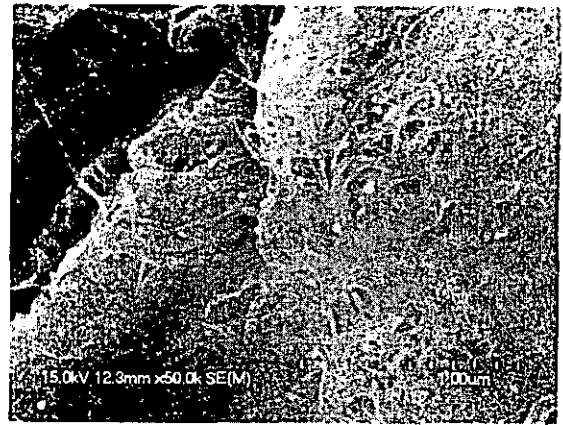


Figure 4 Fracture surface of the SWNT solid (pressure:120MPa, temperature:1200°C)

造に変化したと思われる個所が観察された。常温環境下で作製した固化体では強度比に圧力の影響が見られないことから、焼結温度および焼結圧力の相乗作用によりSWNTsの構造変化が生じたことが推察される。

### 1-3-3 機械的特性の比較

図5に未精製の煤を使用した焼結体と精製を行ったSWNT焼結体のSP試験後の試験片を示す。焼結体の作製条件はいずれも1000°C、120MPaである。未精製の煤を使用した焼結体は、脆性材料に特有な、試験片中央部から放射状にき裂が進展する破壊を起こしたことが観察される。一方、精製を行ったSWNT焼結体では負荷のために用いた球状パンチャーによる圧痕が形成され、き裂はその端部からコーン状に進展していることが認められた。図6にSP試験により得られた応力-無次元化変位曲線を示す。実験結果は図5に示した試験片と同一なものである。いずれの試験片において負荷の初期段階においては弾性変形を示しているが、未精製の焼結体(No-purification)では、荷重が最大値に達した後に急激に降下し、試験片が脆性破壊したことが観察される。一方、精製を行った焼結体(Purification)では、未精製のものには認められなかった、荷重の増加後にわずかな荷重低下を示すが、その後再び増加し最大荷重に達する非弾性変形的な破壊挙動を示し、大幅な変位の増加が観察された。

図7に精製を行ったSWNTsに結合材としてフェノール樹脂を50wt%混合した焼結体と精製を行ったSWNT焼

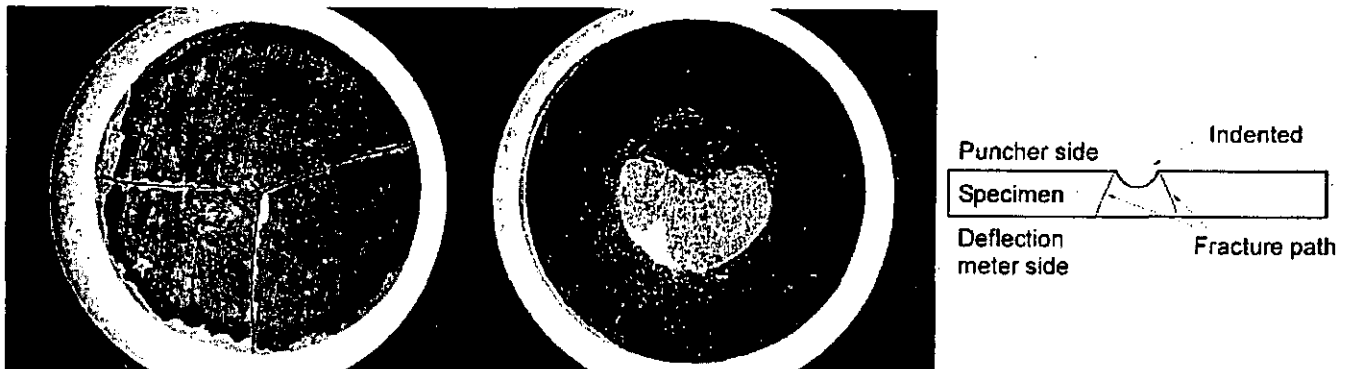


Figure 5 Crack propagation in the solid prepared using unpurified raw-soot (left) and SWNT solid (center) Schematic illustration of the SWNT solid fracture path in the SWNT solid in also shown (right)

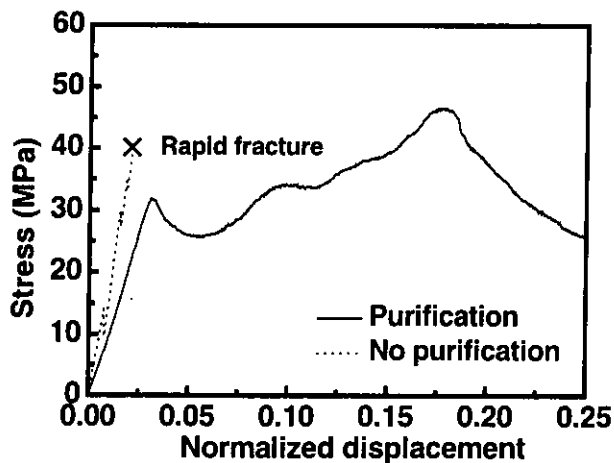


Figure 6. Relationship between stress and normalized displacement (temperature : 1000°C, pressure : 120MPa)

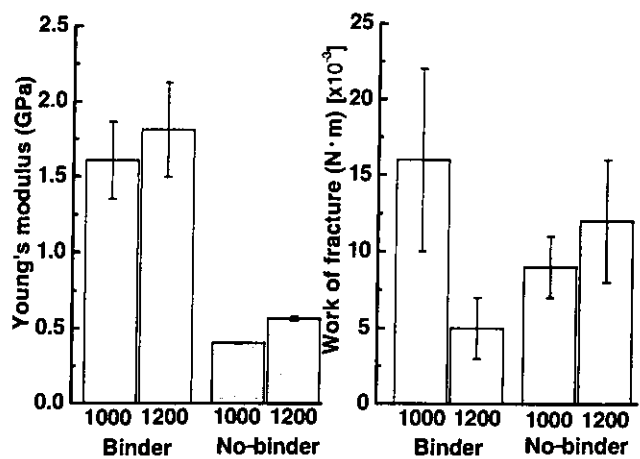


Figure 7. The comparison of the Young's modulus in the SWNT solids using binder and the no-binder (left)  
The comparison of the work of fracture in the SWNT solids using binder and the SWNT solids (no-binder) (right)

結体の縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の比較を示す。焼結体の作製条件は焼結温度が1000°Cおよび1200°C、焼結圧力は40MPaである。縦弾性係数の比較では、SWNTsのみの焼結体に比べ結合材を使用した焼結体で、いずれの焼結温度においても高い値を示す傾向が観察された。一方、最大荷重までの仕事量の比較では、焼結温度においてデータのばらつきは見られるものの、その値に大きな差は観察されなかった。図8にSP試験により得られた荷重-荷重線変位曲線を示す。結合材を使用した焼結体(Binder)では精製を行ったSWNT焼結体(No-binder)に比べ高い荷重を示すが、そのピークはSWNT焼結体に比べ早い段階で起きていることが観察される。従い、結合材を使用した焼結体に高い縦弾性係数および最大荷重が見られるが、最大荷重に至るまでの仕事量では大きな差が見られない。

#### 1-4 結言

本研究により得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 放電プラズマ焼結法を使用することにより、精製を行ったSWNTsのみで固化体を作製することができた。
- (2) 精製を行ったSWNT焼結体の破壊挙動は、未精製の焼結体には認められなかった非弾性変形を示した。
- (3) 焼結温度および焼結圧力の相乗作用により単層カーボンナノチューブは構造変化を起こした。この変化は、焼結温度および焼結圧力が高い条件ほど顕著であった。
- (4) フェノール樹脂を加えた焼結体では、SWNT焼結体に比べ高い縦弾性係数および最大荷重が得られるが、最大荷重までの仕事量には大きな差が見られなかった。

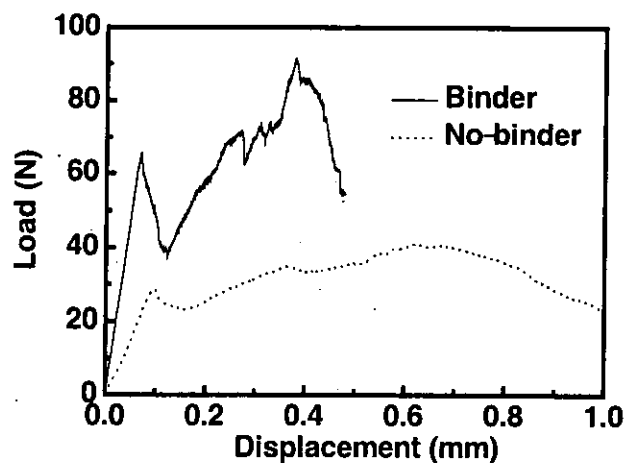


Figure 8. Relationship between load and displacement (temperature : 1000°C, pressure : 40MPa)



# ナノ微粒子の生成・物性および生体に与える電磁気的影響 —単細胞個体（ゾウリムシ）での生体親和性試験

石巻専修大学理工学部情報電子工学科<sup>1)</sup>・生物生産工学科<sup>2)</sup>

羽田紘一<sup>1)</sup>、○芳賀信幸<sup>2)</sup>、川村 暁<sup>1)</sup>

## 1. 概要

生体内に様々な形で存在するFe等の金属やそのイオンに着目し、主としてFeイオンで構成されるフェライト系磁性微粒子（液相反応法）や金属微粒子（希ガス中蒸発法）を中心に種々合成し、単細胞個体であるゾウリムシ等を対象に組織反応性とバイオ応用への適応を調べるとともに、物性学的観点から殊にナノ化に伴い顕現する特異磁性とその起因に着目して、メスバウアー分光実験による特異物性の探索と計算機シミュレーション実験による検証もとりいれ、研究の展開を図っている。また磁性微粒子としての磁気工学的応用も視野に入れて進めている。カーボンナノチューブ（CNT）についてもゾウリムシを対象に、体内摂取に際しての生体親和性について細胞生存率を指標に予備実験を行い、為害性のないことを得ている。

## 2. 主な成果

### ① ナノ微粒子、マイクロ微粒子の生成

六方晶系フェライト微粒子（基本型 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>）を対象に、Mn置換Baフェライト及びLa-Co置換Srフェライト微粒子を生成し、置換による高保磁力が得られることを確認した（格子歪導入に伴う歪磁気異方性の顕現及び単磁区粒子臨界径の増大が起因）。

### ② 表面磁気異方性に関する計算機シミュレーション実験

ナノ粒子の構造と物性を律する要因は、粒子表面層を占める原子（結合配位数がバルク内原子より減少）数が多いことに端を発すると考えられ、これが原因でバルク体とは異なる固有の物性を呈することとなる。今回、磁性微粒子の表面・界面における「表面磁気異方性の誘起」の観点から、シミュレーション実験を行い、実測のデータ（磁化特性・高磁場下Mossbauerデータ（spin canting構造の示唆））と照合することで有意な結果を得た。

### ③ カーボンナノチューブ・微粒子と生体との相互作用

生体親和性に及ぼす微粒子の影響について、サイズ効果・表面効果の両面から細胞機能試験での評価を進めている。ゾウリムシを対象に実験を行い、CNTについては細胞生存率に特段異常のないことを認めた。

今回は、このうち③についての予備的実験の結果を中心に述べる。

### 3. ナノ微粒子のゾウリムシの生存および増殖に及ぼす影響

#### 3. 1. ゾウリムシ

ゾウリムシ (*Paramecium caudatum*) は世界中の淡水域に広く棲息する単細胞性真核生物 (Unicellular eukaryotic organism) で、細胞体は長軸約180  $\mu\text{m}$ 、短軸約50  $\mu\text{m}$ の回転楕円体をしている。細胞表面には約5000本の繊毛が生えており、この繊毛を用いて、遊泳、摂食、性的細胞認識などを行っている。ゾウリムシは古くから遺伝学、生理学、電気生理学、生化学などの分野で高等多細胞生物のモデル生物として用いられてきた。特に、電気生理学の分野では、「動く感覚細胞」・「動く神経細胞」と呼ばれ、神経興奮の分子メカニズムの解明も進んでいる。また、遺伝情報の保存及び発現システムも基本的にはヒトをはじめとする高等多細胞生物と同じ形式のものを備えている。

ゾウリムシは自然界では枯草菌や大腸菌の仲間を好んで餌とするが、完全合成培地での無菌培養も可能である。従って、外界からの栄養源の取り込みは、粒子性の物質を取り込む食作用 (phagocytosis) と可溶性の物質を取り込む飲作用 (pinocytosis) の両方を状況に応じて使い分けているものと考えられる。

本実験では、ナノ微粒子の影響を見る際、枯草菌を含む培養液と生理食塩水の2種類を用いた。培養液の場合には、ゾウリムシは約8時間おきに分裂するので、細胞増殖能力を評価するのに適しており、生理食塩水の場合には細胞分裂が停止するので、分裂停止期の細胞のモデルになりうるものと考えられる。

#### 3. 2. 食胞形成能に対する影響

##### 1) CNT

CNT (ナノロッド、メタル除去) を生理食塩水で3度洗い、最終濃度が50  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ となるように調製し、ゾウリムシ21細胞を用いて細胞内へのCNTの取り込みを経時的に測定した。CNTの取り込み量は、形成された食胞 (細胞口から取り込まれた粒子性物質を濃縮した膜で包まれた小胞) を数えることによって調べた (写真a)。食胞形成能力は測定した3日間では、なんら阻害されることなく高いレベルにあることがわかった。

##### 2) $\text{TiO}_2$

CNTと比較するために同じ濃度の $\text{TiO}_2$ を用いて同様の取り込み実験を行ったが、両者の間に大きな違いは認められなかった (写真b)。

##### 3) まとめ

本実験で用いたナノ微粒子はどれも、ゾウリムシの食胞形成能に対して大きな影響を与えるものではなかった。云いかえると、これらのナノ微粒子はゾウリムシの摂食行動に対しては有害な影響は与えないものと思われる。

### 3. 3. 分裂停止期 (post-mitotic cell cycle) の細胞に対する影響

NiOおよびNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の分裂停止期の細胞に対する影響をFig. 1a, 1bに示した。CNTの場合には、調べた最大値である50 μg/μlでも3日間で100%の生存率を示したが、NiOとNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の場合にはグラフに見られるように濃度に依存して生存率は低下した。

次に、希釈シリーズの溶液を作り、各濃度における生存率を調べた結果、Fig. 2a, 2b, 2cに示す通り、生存率50%濃度はNiOとNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ではおよそ10 μg/μl付近に認められた。

### 3. 4. 細胞増殖に対する影響

CNT、NiOおよびNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の細胞増殖に対する影響を見るために、それぞれのナノ微粒子を細菌を含む培養液に混合し、それぞれの溶液にゾウリムシを1細胞ずつ単離して細胞増殖を調べた。CNTでは0.05 μg/μlから増殖阻害効果が現われたが、阻害効果はコントロール比で40%付近で安定化した (Fig. 3a)。その後、処理した細胞群をCNTを含まない新鮮な培養液に移して増殖能力を調べた結果、どの処理群でもコントロールレベルまで回復した (Fig. 3b、統計処理の結果、0.5 μg/μlの実験群でもコントロールとの間に有意な差はなかった)。

NiOおよびNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は共に強い増殖阻害効果を示した (Fig. 3c, 3d)。

次に、CNT (10 μg/μl)、NiO (25 μg/μl) およびNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (40 μg/μl) の阻害効果における可逆性を調べた。Fig. 4a, 4bに示すように、これら3種類のナノ微粒子の増殖阻害作用はいずれも可逆的なものであることが明らかになった。

### 3. 5. まとめと考察

本実験で用いたゾウリムシの細胞年齢は接合が完了して新しい世代が始まってからわずか50回程度の分裂しか経ていない若いものであった。結果からも明らかなように、本実験で用いたナノ微粒子は様々な形でゾウリムシの生理機能に影響を及ぼすことが予想される。これは細胞学的には大変興味深い現象であるが、今後は、細胞年齢の増加に伴う影響 (ヒトや多細胞生物では個体の老化に相当するエイジング現象) についても注意深く検討する必要がある。

ゾウリムシは全体積の約20%まで細胞内に直接物質を注入することが出来る細胞である。ナノ微粒子のマイクロインジェクションによる細胞機能への影響を調べる実験は他の細胞系では得ることが困難な様々な情報をもたらす可能性があり、今後は是非検討して見たい課題である。

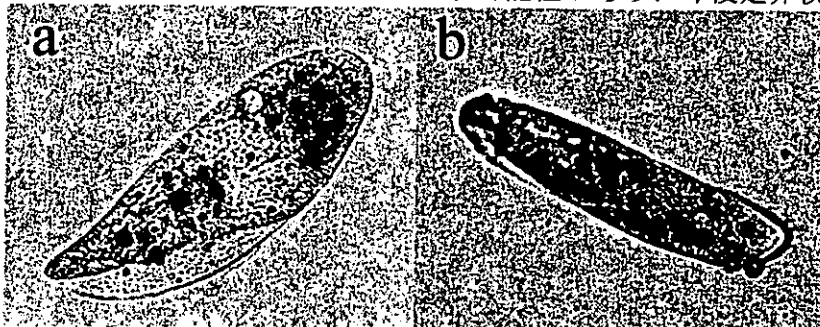
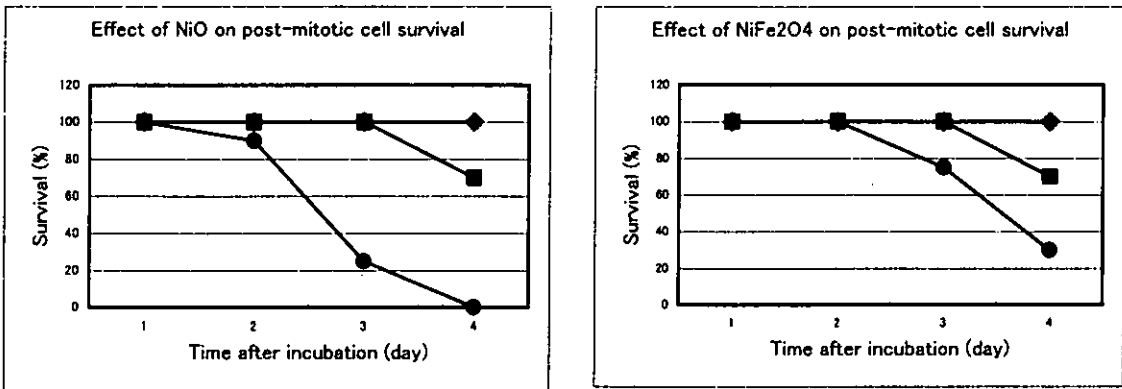


写真 CNTとTiO<sub>2</sub>を取り込んだゾウリムシの写真 (生細胞)。

(a). CNT (b). TiO<sub>2</sub>

Fig. 1 NiOとNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の分裂停止期の細胞に対する影響



左図 (Fig. 1a) はNiOで、ダイヤモンド: 0.25  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 、四角: 2.5  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 、丸: 25  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 。右図 (Fig. 1b) はダイヤモンド: 0.4  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 、四角: 4.0  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 、丸: 40  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 。

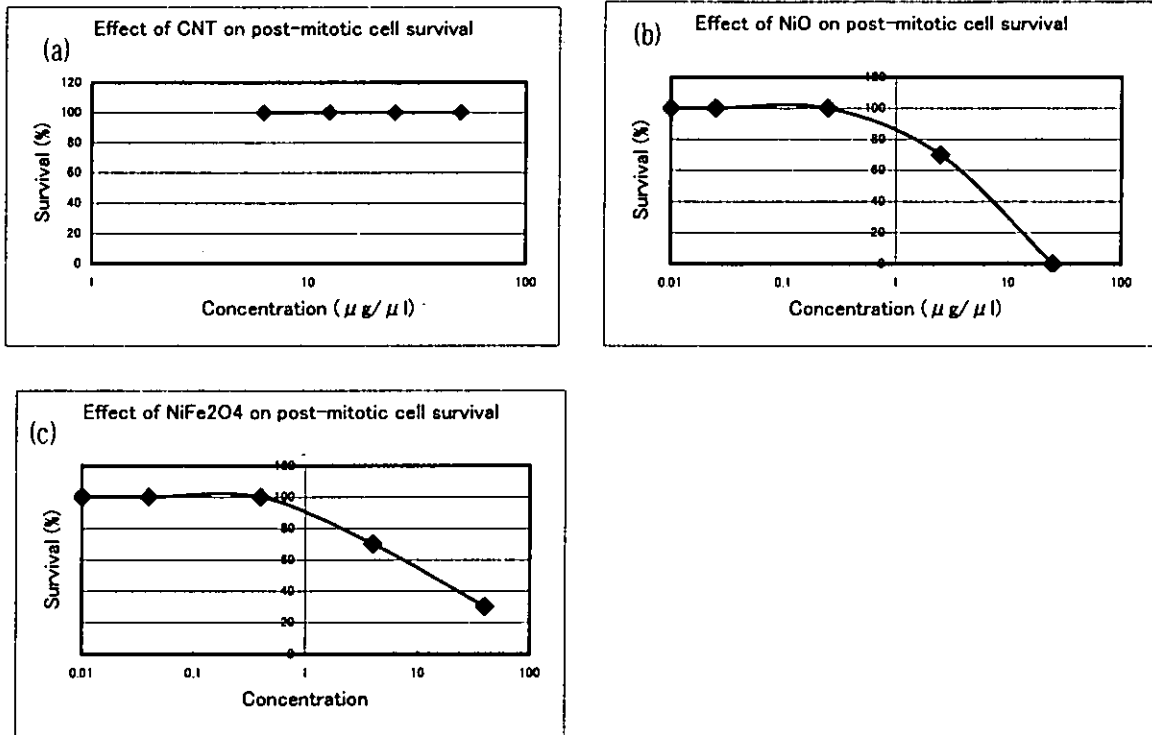


Fig. 2a, 2b, 2c ナノ微粒子3種の分裂停止期の細胞に対する阻害効果

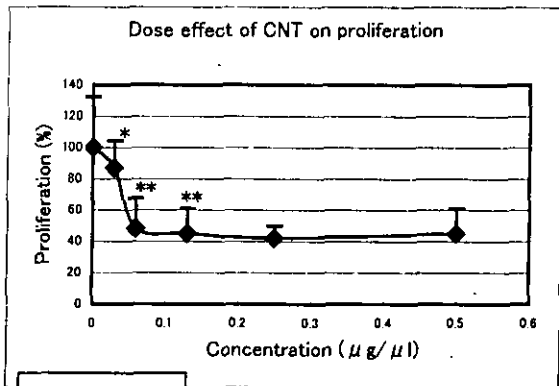


Fig. 3a

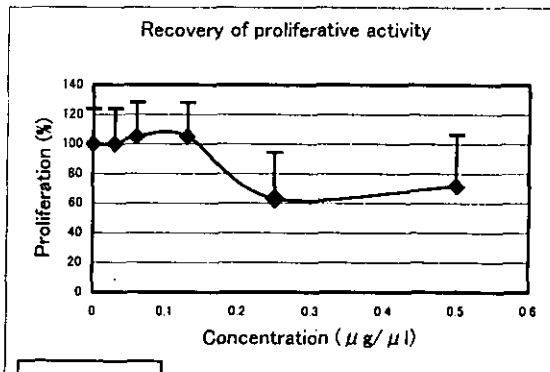


Fig. 3b

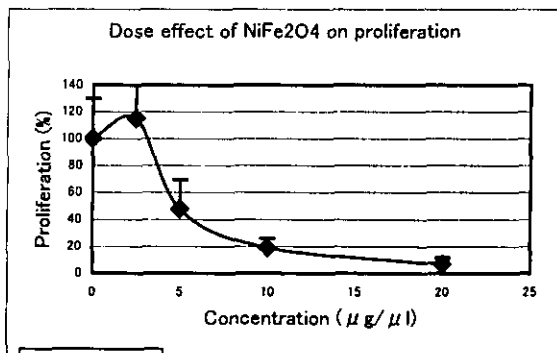


Fig. 3c

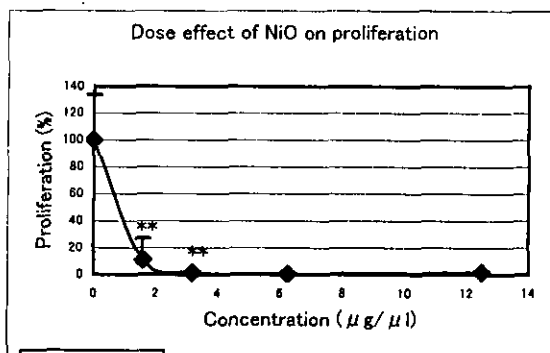


Fig. 3d

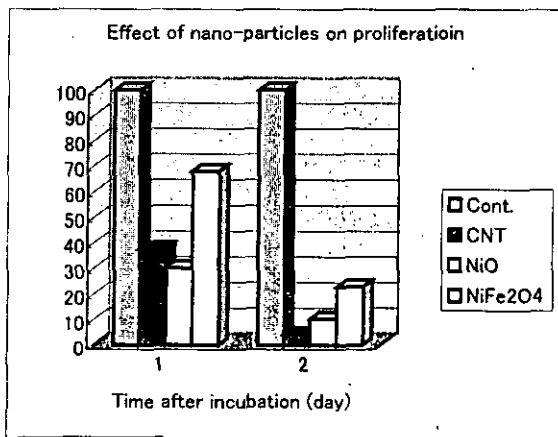


Fig. 4a

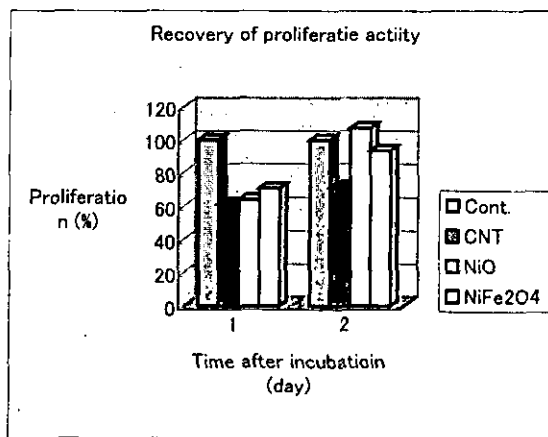


Fig. 4b

# 電界応答性電解質高分子膜の構造制御による耐久性向上と変形制御 そしてポンプの試作

岐阜大学工学部人間情報システム工学科

野方文雄・○玉川浩久

## 1. 緒言

我々はこれまで電解質性高分子を用いたアクチュエータの作製に取り組んできた。この研究を行う際に常に問題となる事柄に(i) 低耐久性、(ii) 低発生力、(iii) 屈曲緩和発生、(iv) 発生力緩和発生、が挙げられる。われわれはこれら問題を解決する方法をこれまで模索し、報告会でもその成果を報告してきた。しかしながらこれらの問題の根本的解決には至っていない。今回の報告では(i) 低発生力、(ii) 低耐久性をかなり改善し、更に(iii) 屈曲緩和発生、(iv) 発生力緩和発生をほぼ完全に抑える方法を見出したので、それを報告する。また実際に電解質性高分子をポンプ材料に用いて水を排出するポンプの試作品を作製したのでそれに付いても報告する。

## 2. 実験

### 2-1. 膜状電解質高分子の(i) 低発生力、(ii) 低耐久性の改善

#### 2-1-1. 試料の作成

Nafionと呼ばれる膜状電解質性高分子を試料として用いた。これまで通り、Nafion表面に銀メッキを施し、1M HClに浸漬した。銀メッキは電極として働く。多量の可動イオンをNafion中に導入し、屈曲性を向上させるためにNafion試料を1M HClに浸漬した。この試料をSilver Plated Nafion (SPN)と名付ける。更に、他に2種類のNafion試料を作成したので以下説明する。まずSPNを作製する。このSPNを1日間1MのHCl中に浸漬した後、その表面にドータイト(D-362、藤倉化成)を塗布する。そして1M HCl中に保存する。この試料をDotite Coated Nafion (DCN)と名付ける。なおドータイトとは液状高分子と銀粉末の混合物で、乾燥させると電気伝導性の固体高分子となる。もう一つの試料の作製法について説明する。まずドータイト塗布してある試料DCNを作製する。このDCNの一辺にFigure 1(a)に示すようにマスキングテープを貼る。そして表面にメタクリル酸メチルポリマーとトルエンの混合物を塗布するFigure 1(b)。なおメタクリル酸メチルポリマーとトルエンの混合比は重量比で1:4である。この試料をDotite & PMMA Coated Nafion (DPCN)と名付ける。DCNのドータイト塗布の理由及びDPCNのドータイト-PMMA塗布の理由は3-1節に述べる。なお、試料はいずれも実験使用時には20mm(長さ)

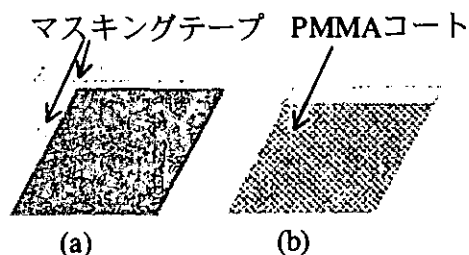


Figure 1 Nafion試料の作製手順の一部 (a) マスキングテープをDCNの一辺に貼る (b) PMMAとトルエンの混合物を塗布する

×2mm(幅)の短冊状に切断して用いた。

## 2-1-2. 測定

**屈曲測定** 1V電圧下でのSPNの曲率の時間依存性をレーザー変位計で測定した。実験セットアップをFigure 2に簡単に示す。1Vの電圧印加によって真直ぐの形状であったSPNが曲がる。同様な測定をDCN及びDPCNに対しても行った。DPCNは絶縁性のPMMAによって表面コートされているので電圧を印加する事が出来ない。従ってマスキングテープを剥がしてドータイト面を露出させ、この面から電圧印加を行う。



ジャッキ

Figure 2 屈曲過程におけるNafionの曲率測定法

**発生力測定** 1Vの印加電圧下でSPNによって生み出される力の時間依存性を測定した。Figure 3に示すようにSPNの先端を電子天秤の台座上に置く。1Vの電圧を印加するとSPNは下方へ曲がろうとする。この時電子天秤の台座が下方へ押され、その力が電子天秤によって検出される。同様な測定をDCN及びDPCNに対しても行った。



ジャッキ

電子天秤

Figure 3 屈曲過程におけるNafionの発生力の測定法

**耐久性測定** SPN、DCN、DPCNをいずれも(i)1M HCl水溶液中に保存あるいは(ii)デシケータの中に保存し、その屈曲性能の劣化の程度を調べた。

## 2-2. 膜状電解質高分子の(iii)屈曲緩和、(iv)発生力緩和の抑制

### 2-2-1. 試料の作成

Selemion(旭硝子)と呼ばれるイオン交換膜を試料として用いた。Selemionには固定正電荷、固定負電荷を持つ物の二種類があるが、ここでは固定負電荷を持つNafionとは逆に前者を用いた。Selemion表面に銀メッキを施し20mm(長さ)×2mm(幅)の短冊状に切断した。作製した短冊状の銀メッキを施したSelemionの半分を1M HCl水溶液に浸漬し、残りの半分をデシケータ中で大幅に乾燥する(完全乾燥ではない)。前者の試料をSilver plated hydrated Selemion (ShS)、後者をSilver plated dehydrated Selemion (SdS)と名付ける。

### 2-2-2. 測定

**屈曲測定** 2-1-2節に述べた方法と同様な方法でShS及びSdSに対して屈曲測定を行なった。

**発生力測定** 2-1-2節に述べた方法と同様な方法でShS及びSdSに対して屈曲測定を行なった。

### 2-3. Nafionポンプの試作

DCNを作製し、それをもとにして水を排出するポンプを作製した。ただしDCNには1M HClでは無く、硫酸銅と硫酸の混合水溶液を含ませた。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 膜状電解質高分子の(i)低発生力、(ii)低耐久性の改善

**屈曲測定** Figure 4 はSPN、DCN、DPCNの曲率の時間依存性を示している。DCNの曲率はSPNより少し小さい。これはSPNがDCNよりもやや硬いことに起因し、この硬さはDCNのドータイト層によってもたらされるものである。しかし、この曲率は小さいと言えども十分アクチュエータとして使える程度の大きさがある。DPCNの曲率は他の二つと比べてかなり小さい。これもドータイト-PMMAコートにより試料が硬化した為であると考えられる。しかしこれもまたアクチュエータとしては十分大きな曲率であるということが出来る。

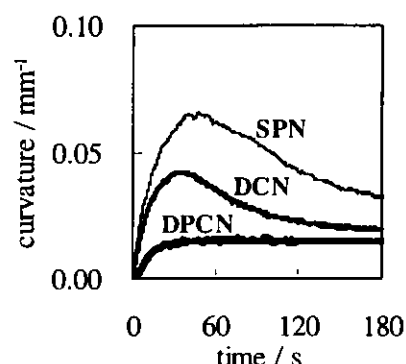


Figure 4 SPN、DCN、DPCNの曲率の時間依存性

**発生力測定** Figure 5はSPN、DCN、DPCNの発生力の時間依存性を示している。Figure 5中の発生力の値f は実際に測定された発生力値Fではない。fは $f = F \div 2(\text{mm})$ によって定義された式で与えられた発生力の換算値であり、この式中の2(mm)とはNafion試料の幅である。つまりfはNafionの幅を1(mm)と仮定したときの発生力を意味する。DCNの発生力はSPNよりはるかに大きい。これはDCNがSPNよりも硬い事によると考えられる。DPCNは他の二つよりはるかに大きい発生力を示している。これもまたDPCNが硬い事によると考えられる。

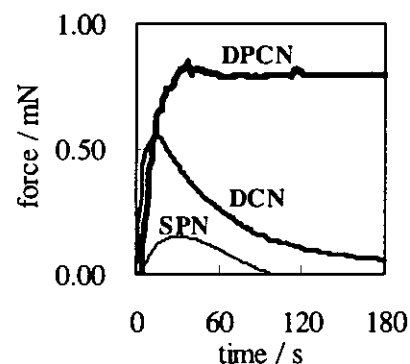


Figure 5 SPN、DCN、DPCNの発生力の時間依存性

ここまでの結果より、Nafionにドータイトを塗布することで得られたNafionであるDCNは比較的大きく曲がる上に発生力も大きくなることがわかる。ただ、ここで、DCNのドータイト層の下にある銀層はもはや全く意味をなさないと考えられるかもしれない。しかしながらそれは正しくない。銀層はDCNを大きく屈曲する役割を果たしている。この点について以下説明する。Figure 6に示すようにNafionに1Vの電圧を印加する事でNafionの正極側の銀層が電子を放出してイオン化し $\text{Ag}^+$ に



なる(1st step)、 $\text{Ag}^+$ は水和され(2nd step)、負極側へ引き寄せられる(3rd step)。この水和 $\text{Ag}^+$ の移動によってNafionの正極側が収縮し、負極側が膨潤する。結果的に負極方向への屈曲が引き起こされる。同様なことはDPCNに対しても当てはまる。

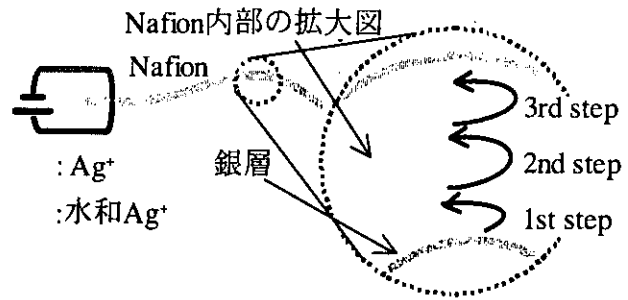


Figure 6 銀層の役割 1V下でNafionの正極側の銀層がイオン化され $\text{Ag}^+$ になる(1st step)、 $\text{Ag}^+$ は水和され(2nd step)、負極側へ引き寄せられる(3rd step)。この水和 $\text{Ag}^+$ の移動によってNafionの屈曲を引き起こす。

**耐久性の向上** Nafion表面に高耐久性のコートを行うことは高耐久性のNafionアクチュエータを作製するために重要なことである。し

かしながら、高耐久性、高伸縮性、水溶液の不透過性、そしてNafion表面への高接着性といった条件を満たすコート材を見出すのは困難である。特にNafionはフルオロカーボン系の材料である為高接着性のコート材を見出すのは困難であると思われた。しかし、ドータイトは比較的Nafion表面と親和性の良く、表面コート材としての役割を十分果たすようであった。たとえばSPNが1M HCl水溶液中に保存された場合、表面の銀層が2、3日のうちに剥がれ落ちてしまう。結果的にSPNは印加電圧下での屈曲性を失ってしまう。しかし、ドータイトを塗布されたDCNは1M HCl中でも比較的長期間その屈曲性は維持される。ただ、最終的にはやはりその屈曲性は失われてしまう。これはドータイト中の銀がHCl水溶液中に次第に溶け出し最終的には電気伝導性が失われてしまう為と考えられる。つまり非常に長期間Nafionの屈曲性を維持する為にはこのドータイト層も何かの材料でコートし、保護する必要がある。更にドータイトコートだけを施したDCNにはコートが剥離するという問題がある。Figure 7は実際に表面コートの剥離が起きた状態を剥離が起きていないものと一緒に撮影したものである。剥離はドータイト層の角から起こり易い為、既に2-1-1節で述べた通り、絶縁性のPMMA(PMMAとトルエンの重量比1:4の混合物)をDCN全面に塗布した。これをDPCNと名付けた。DPCNは他の2つに比べて遥かに長期間1M HCl中での保存が可能となった。そして剥離の問題も起こらなくなった。そして、更に別な試験も行なった。SPNとDPCNを低湿度の箱の中に保存する。次第に乾燥が進みSPNは1Vの印加電圧下で屈曲を示さなくなる。しかし、DPCNは長期間に渡ってその屈曲性を失わない事が分かった。水溶液中とは逆にデシケータ中で乾燥環境下に置かれてもDPCNは他のSPN、DCNよりも長期に渡ってその屈曲性を維持した。

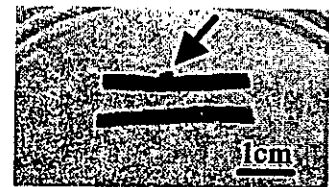


Figure 7 DCNの写真 剥離が起きた物と剥離が起きていない物

### 3-2. 膜状電解質高分子の(iii)屈曲緩和、(iv)発生力緩和の抑制

**屈曲測定及び発生力測定** Figure 8は1V印加電圧下におけるShSの曲率の時間依存性を表している。

曲率が負であるのはSelemionは正の曲率を持つと定義したNafionと逆方向に曲がるからである。ShSの曲率は時間と共に減衰し、屈曲緩和が引き起こされている事がわかる。この緩和は以下のような機構によるものと考えられる。Figure 9に示すようにSelemionは水和可動アニオンを含んでおり(Figure 9(a))、電圧を印加する事によりこの水和可動アニオンが正極側へ移動し(Figure 9(b))、Figure 9(b)中の破線で囲まれている部分の体積が増加し、結果として正極側へ曲がる。正極側が混雑しているため、しばらくすると非水和水が負極側へ押し出され、更に一部水和水も可動アニオンから離脱し非水和水となり、やはり負極側へ押し出され、結果的にFigure 9(c)のように緩和が引き起こされると考えられる。そこでこの緩和を抑える方法としてあえてSelemionの脱水を行った。その脱水されたSelemionが前述のSdSである。なお、SdS中にはわずかに水が残っているようであった。1Vの電圧を印加しても屈曲は起きなかった。3Vの電圧を印加するとFigure 10に示すように屈曲が観測された。しかし、緩和は観測されなかった。更にここで気が付く事は屈曲の方向がShSと逆であることである。つまり、SdSの屈曲機構はShSと異なる事が考えられる。まだはっきりした事はわからないが、電圧をSdSに印加すると屈曲同時に正極表面のAg層が負極側へ移動しているようである。このAg層の移動がどのように屈曲の発生と関わっているのかはまだ分からないが、何か重要な役割を果たしている事が予想される。そし

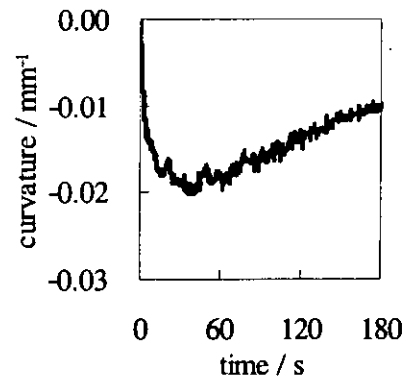


Figure 8 ShS の曲率の時間依存性

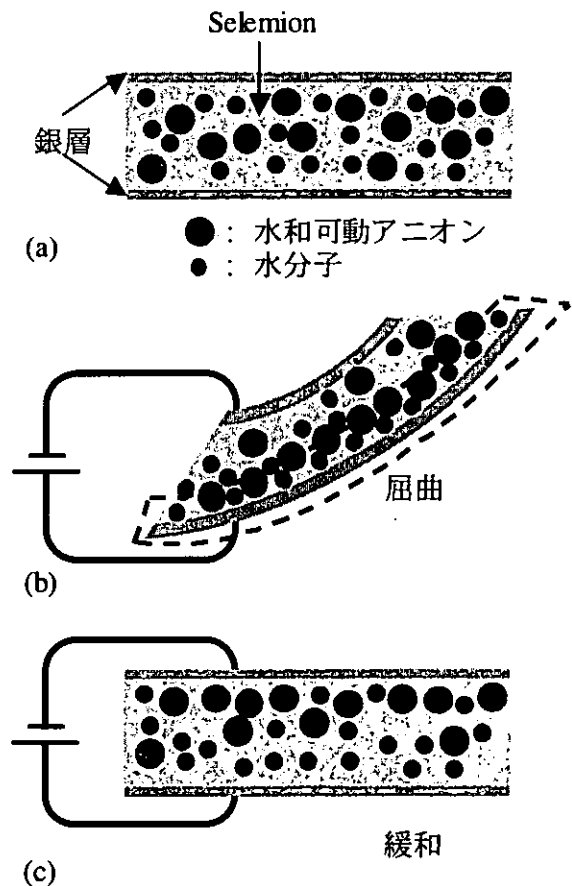


Figure 9 Selemionの緩和過程 (a)電圧印加前 (b)電圧印加による負極方向への屈曲 破線部に囲まれた部分に可動水和水が集中し屈曲が引き起こされる (c)非水和水が負極側へ押し出され、緩和が引き起こされる。

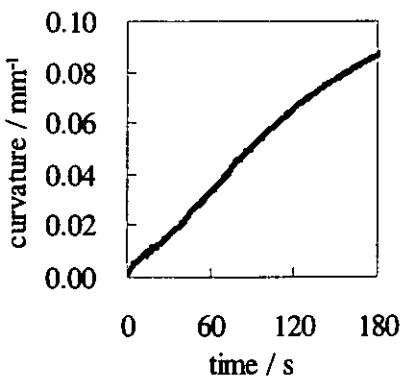


Figure 10 SdS の曲率の時間依存性

て屈曲の方向がShSとは逆であることからこの屈曲には可動アニオンはそれほど強く関わっていないと推測される。

3-1節ではNafionを用いた実験に付いて述べているのだから本来この脱水実験はSelemionではなくNafionを用いて行うべきであると考えるのは当然である。実際我々はNafionを脱水して同様な実験を行った。そして屈曲発生及び緩和抑制を観測する事が出来た。しかし、Selemionの場合よりもやや高い電圧(7-10V程度)を必要としたためSelemionの実験結果をここで述べた。これはNafionとSelemionの構造や厚さの違いによるためと思われる。Nafionは厚さ180 $\mu\text{m}$ であり、Selemionはそれより薄く130 $\mu\text{m}$ であるが故に、同じ電圧を印加してもNafionへの印加電界はSelemionへの印加電界よりもかなり低くなってしまふ。従ってその分屈曲を引き起こす効果が減衰する。今後NafionをSelemion程度の厚さまで薄く削り、同様な実験を行う予定である。更に、以下のような疑問が浮かぶかもしれない。脱水を施したSelemion、SdSが緩和を起ささないが故にNafionも脱水を施せば緩和を抑制できることが示されたわけであるがFigure 4、Figure 5にあるDPCNも脱水していないが緩和を示してはいない。この事実から、なぜわざわざ脱水をする必要があるのかという疑問が生ずるであろう。これには以下のような理由がある。脱水したSelemionにFigure 11(a)に示したような周期電界を印加するとFigure 11(b)のような印加電界に追従した周期的な曲率が現れ、これは10分間も持続する(10分間以上の測定は行っていない)。他方、DPCNは緩和は無いものの逆電界を印加してもそれほど優れた追従性を示さない。また駆動時間も極端に短い。従って制御の点から脱水を施した試料は脱水を施していない物に比べ優れていると言える。上述の薄く削ったNafionを用いれば振幅1.5-3Vの周期印加電圧下でこのような高い追従性が期待される(これは今後の研究課題である)。

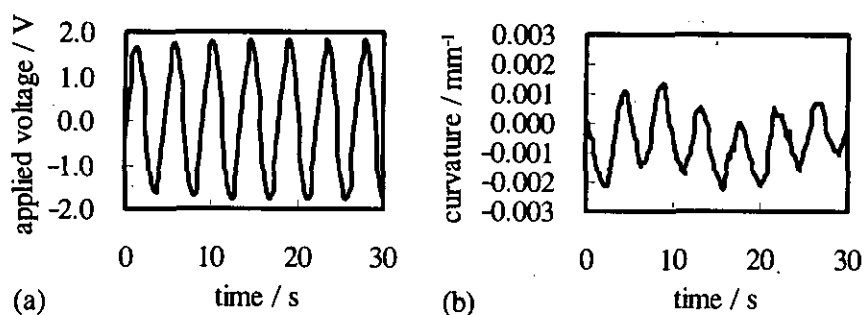


Figure 11 SdSに与えられた(a)周期電界とそれに対応した(b)曲率

### 3-3. Nafionポンプの試作

**図面** Figure 12の図面に従ってNafionポンプの試作を試みた。この図のNafion部について説明する。Figure 13に示すように正方形に透明なNafionを切り出し、表面に銀メッキを行う。次にドータイトを塗り(前述のDCNと同じタイプのNafionとなる)、硫酸銅と硫酸の混合水溶液に浸漬した後、カッ

ターで切込みを入れる。このNafionをFigure 14に示すように電極にセットする。この電極を通じてNafionに2Vの電圧を印加するとFigure 15に示すようにNafionが上へ屈曲する。この屈曲によって水の入った袋を押せば(Figure 12参照)水を押し出すことが可能となる。

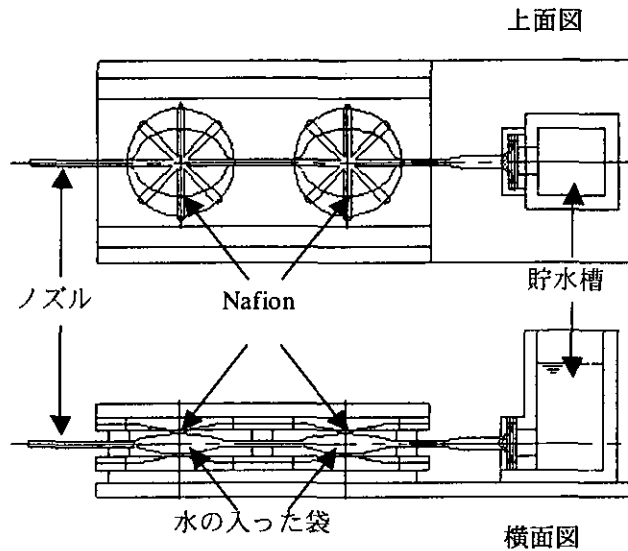
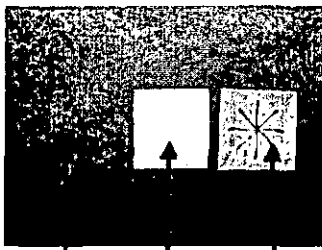


Figure 12 Nafionポンプのデザイン



Nafion  
銀メッキしたNafion  
切り込みを入れたNafion

Figure 13 Nafionポンプに  
使用されるNafion (DCN)の  
構造

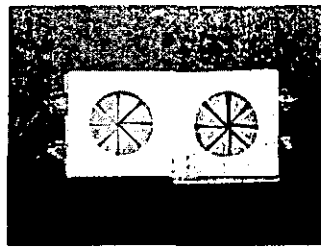


Figure 14 電極にセット  
された2枚の切り込みを  
入れたNafion

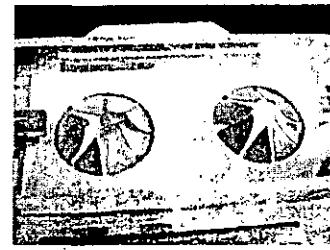


Figure 15 印加電圧下で  
屈曲する、電極にセット  
されたNafion

**構造** Figure 12に示した図面に従い、Figure 13~Figure 15に示した部品を用いてポンプを作ることを試みる。Figure 16に実際のポンプの各部品を用いてその構造を示す。

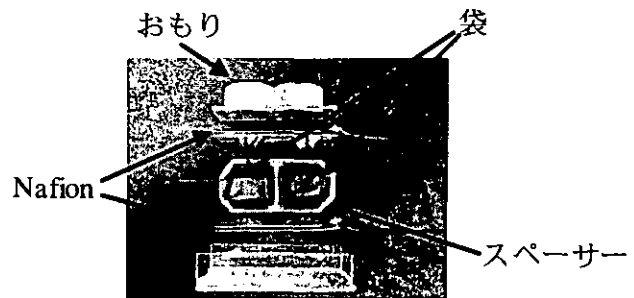


Figure 16 Nafionポンプの各部品