

た。これらは作製時に有効な加熱焼成を経た為、ナノレベルの構造変化が PAN ゲル内に引き起こされ、強化されたと考えられる。

## II.Nafion の屈曲制御性の向上とポンプの試作

### II-A. 研究目的

イオン交換高分子膜 Nafion は表面に金属メッキを施した後水和させ、電圧を印加すると図 II-1 のように大きく屈曲する。必要とされる印加電圧はわずか数 V 程度であるが、その屈曲は極めて大きい。将来的には低消費エネルギーの大変形アクチュエータ材料として利用可能な材料となる可能性が指摘されている。我々は医療用ポンプへの応用を念頭にその性質の検討を行いポンプの試作を行なった。そして、その性能評価を行った。

### II-B. 研究方法

#### II-B-1. 膜状電解質高分子の熱成型

Nafion をアクチュエータとして用いるには図 II-1 のような単純な動きだけでなく、複雑な動きも要求される。しかし、Nafion はシート形状で販売されており、任意の複雑な形状を持たせるという事が出来ない。我々は 240°C 程度の熱をしばらく Nafion に印加する事で限られた形状ではあるが成型加工が出来る事を見出したので、熱成型加工した Nafion の印加電圧下での動きを観察した。

#### II-B-2. Nafion 表面メッキのパターン化

Nafion を熱成型せずとも図 II-1 に示すような梁状の Nafion を何枚か組み合わせ、それぞれ独立に電圧を印加すれば複雑な動きは可能になる。しかし、それでは出来上がった Nafion アクチュエータの構造が複雑になりすぎる。可能ならば唯一枚の Nafion を用いて複雑な変形運動を可能にしたい。その方法の一つとし

て Nafion 表面に目的に応じた動きを持たせるように複雑な電極パターンをメッキする方法が考えられる。図 II-2 にあるように Nafion 表面の斜線部のみをメッキする。Nafion 中央部にはメッキ面がない為に図 II-2(b) の様に Nafion の左右で印加電圧の極性を反対にするとが可能となる。この手法を用いれば左右逆方向の Nafion の複雑な屈曲が期待される。

#### II-B-3. Nafion ポンプの試作

Nafion を利用して実際に水を排出するポンプを作製した。

### II-C. 研究結果

#### II-C-1. 膜状電解質高分子の熱成型

アイロンで 240°C 程度の熱を Nafion に印加する事で限られた形状ではあるが成型加工が出来る事を見出した。図 II-3 にコイル状に成型した Nafion の変形挙動を連続写真の形で示す。印加電圧の極性を変える事で Nafion の「巻き取り-展開」が可能である。

#### II-C-2. Nafion 表面メッキのパターン化

図 II-2 に従って作製し、実際に駆動させた Nafion の写真が図 II-4 である。なおここで用いた Nafion は側面から Nafion の向こう側の屈曲も見えるようにする為櫛型である。図 II-4(a) は電極にセットされた Nafion を上面、図 II-4(b)、(c) は側面から見た図である。図 II-4(b) では手前上面が正極、下面が負極、向こう側上面が負極、下面が正極、図 II-4(c) では手前側上面が負極、下面が正極、向こう側上面が正極、下面が負極。特に図中、白丸で囲んだ部分に特に注目してみると、手前側と向こう側で逆方向への動きが引き起こされている事がわかる。

#### II-C-3. Nafion ポンプの試作

図 II-5 の図面に従い 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。

図 II-6 に示すように表面に銀メッキを行い、放射状に切り込みを入れた Nafion を用意する。この Nafion を図 II-7 に示すように電極にセットする。この電極を通じて Nafion に電圧を印加すると図 II-8 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(図 II-5 参照)水を押し出すことが可能となる。図 II-9 は作製したポンプの稼動時の写真である。水滴がノズル先端から出ているのがわかる(図中白丸)。表 II-1 にポンプの性能表を示す。

## II-D. 考察

比較的成型や制御困難な Nafion でも加熱成型やメッキのパターン化で、ある程度複雑な運動を行わせることが可能であることがわかった。更に、実際にポンプ部品として稼動させることも実用レベルにはまだ到達しないものの達成可能であることがわかった。図 II-9 に示したポンプは毎分数百 $\mu\text{l}$ の水を排出する性能があることが確かめられた。しかし、このポンプは連続使用はまだ出来ない。

## III. 脱水イオン交換膜の印加電圧下における屈曲制御性

### III-A. 研究目的

Nafion 等のイオン交換膜は表面を金属メッキした後に含水させると、僅かな印加電圧下で屈曲するが、その屈曲制御性はたったの数分で失われてしまう事が問題であった。しかし、Selemion(旭硝子)と呼ばれるイオン交換膜を用いた実験を行う中で従来の手法に反し、イオン交換膜を脱水してもその屈曲性は失われず、むしろ、含水イオン交換膜と対照的に、長時間に渡って精度の高い屈曲制御が可能になる事が明らかとなった。ここでは脱水 Selemion の性質について詳述し、更に、脱水 Selemion の屈曲が引き起こされるのかを明らかにする事を試みた。

### III-B. 研究方法

まず実験の詳細に入る前に、従来受け入れられている含水イオン交換膜の屈曲メカニズムについて述べる。ここでは梁状の Nafion を例に説明する。Nafion は厚さ  $180\mu\text{m}$  程度の高分子膜であり、多量の固定解離基 $-\text{SO}_3\text{H}$  を含んでいる。図 III-1 に Nafion の分子構造を示す。図 III-2 は上下面を金属メッキされた梁状 Nafion の試料の構造を示している。なおこの試料は含水状態にあるとする。

Nafion に電圧を印加すると屈曲が引き起こされる。これは図 III-3 に示す様に、Nafion 内部に存在する水和カチオンが印加電圧によって上方へ引き寄せられ、Nafion 上面から下面へかけて体積勾配が生ずる事で下方への屈曲が引き起こされると広く考えられている。この屈曲メカニズムは Nafion のみならず、他種のイオン交換膜の屈曲メカニズムとしても受け入れられるものと考えられている。

以下、イオン交換膜の一つである Selemion を用いて長時間高精度屈曲を目指して実験を行った。

#### III-B-1. 脱水 Selemion の屈曲と制御性

用いた Selemion は厚さが  $140\mu\text{m}$  程度の膜状高分子で、Nafion 同様 $-\text{SO}_3\text{H}$ を固定解離基として持つ。 $-\text{SO}_3\text{H}$  は水の存在下で $-\text{SO}_3^-$ と $\text{H}^+$ に解離する。

試料として Selemion 表面を銀鏡反応により銀メッキした。そして、長さ  $20\text{mm}$ 、幅  $2\text{mm}$  の短冊状に切断した。これら短冊状の銀メッキした Selemion の半分を  $1\text{M}$  の  $\text{HCl}$  中で保存し(以後この試料を H-S と呼ぶ)、残り半分を脱水するためにデシケータ中に乾燥剤と共に保存した(以後この試料を D-S と呼ぶ)。同様にして短冊状の銀メッキした Nafion も作製し、半分を  $1\text{M}$  の  $\text{HCl}$  中で保存し(以後この試料を H-N と呼ぶ)、残り半分を脱水するためにデシ

ケータ中に乾燥剤と共に保存した(以後この試料を D-N と呼ぶ)。

これら 4 種の試料に対して直流電圧を印加し、その屈曲による曲率の時間依存性を測定した。そして更に屈曲制御性を見るために印加電圧の極性を変化させる事に伴う、曲率の変化挙動を調べた。

### III-B-2. 高速振動交流電圧下での屈曲

次にやや高い振動数の交流印加電圧のもとで曲率がどの様に振舞うかを調べた。

### III-B-3. 屈曲メカニズム

先に述べた D-S と同じタイプの試料を用いる。脱水 Selemion は屈曲する際に必ず、印加電圧正極の方向へ屈曲し、Selemion 正極表面上の銀層は白から黒へ変色する。極性を反転すると黒から白へ戻る。つまり正極表面は黒色となり、負極表面は白色となるのである。白色は銀(Ag)の色であるが、黒色は酸化銀(Ag<sub>2</sub>O)の色であると考えられる。Ag<sub>2</sub>O は高温下で Ag と O<sub>2</sub> に分解する事が知られているが、この黒い物質も 240°C の高温下では白色に戻る。屈曲の際、この変色は必ず引き起こされ、 $4Ag + O_2 = 2Ag_2O$  の酸化還元反応が屈曲に寄与している事が示唆される。実際に酸化還元が引き起こされているかどうかを調べる為に以下に述べる実験を行った。

## III-C. 研究結果

### III-C-1. 脱水 Selemion の屈曲と制御性

図 III-4 は一定電圧下での H-N と H-S の曲率の時間依存性を示す。この測定は梁状の試料を図 III-3 に示す様に水平に保持して、電圧をかけた場合の曲率の時間依存性を記録したものである。なお、下方への屈曲を正曲率を持つ屈曲と定義した。3V 印加の場合、いずれも 1V 印加の場合よりも電圧が高いので、最初はより大きい曲率を示すが、すぐに屈曲緩和が起きてしまう。屈曲緩和はアクチュエータ材

料には望ましくないが、含水イオン交換膜に特徴的な現象であると考えられており、この発生を抑制する事は困難である。印加電圧 1V の場合は比較的安定した曲率を維持するようである。なお H-S に関し、印加電圧 1V の場合、電圧印加直後、負の曲率(矢印)が現れるが、もし従来の屈曲メカニズムが正しいのであれば、これは H-S 中に含まれる水和 Cl<sup>-</sup> が試料の下面方向へ印加電圧によって引き寄せられる為であると推測される。次に、上記と同種の試料に極性反転を伴う一定電圧を印加して、その曲率の変化を調べた。図 III-5 はその結果である。図横軸の矢印で示された時刻(30 秒毎)に極性反転を行った。いずれの試料も決して望ましい屈曲制御性を示す事は無かった。時間と共に、また極性反転回数が増すごとにその曲率値が初期時刻での曲率値より大きくなっていく。

ここまで行われた測定と同じ測定を D-N、D-S に対して行った。D-N は一定電圧 1V、3V いずれの場合も屈曲を示さず、D-S も一定電圧 1V 下では屈曲を示さなかった。しかし 3V の一定電圧下では図 III-6 に示す様に屈曲を示した。更に、含水された Selemion 試料 H-S に比べその曲率は小さいものの、極性反転無しで 3V 一定電圧下で屈曲緩和は起きなかった。また、30 秒ごとの極性反転を行った場合、その曲率値は高い精度で制御されうる事が観測された。例えば、図 III-6 中矢印 a(曲率は  $-0.02\text{mm}^{-1}$  程度)で示された時刻において極性反転を行うと 30 秒後には曲率は矢印 A で示された値( $0.02\text{mm}^{-1}$  程度)になる。矢印 b で示された時刻における曲率は  $-0.02\text{mm}^{-1}$  程度で a における曲率とほぼ等しいが、この時刻に極性反転を行うとやはり矢印 B で示された 30 秒後には A における曲率とほぼ等しい曲率  $0.02\text{mm}^{-1}$  程度が実現される。なお D-N は先に述べた通り屈曲を示さなかったが、電圧を 5V まで上昇させると屈曲を示し、3V 下での D-S 同様、屈曲緩和も無く、更に高い屈曲制御性を

示した。アクチュエータ利用のためには、より低消費エネルギーである事が望ましいので、今後の議論では屈曲に 5V を必要とする D-N には触れない。

### III-C-2. 高速振動交流電圧下での屈曲

アクチュエータは長時間高精度の屈曲制御性を示す必要があるので、絶えず電圧値が変動する交流電圧下でその曲率値がどのような振舞いを見せるかを観測した。図 III-7 は H-N、H-S が印加電圧  $V(\text{volt}) = 1\sin(0.4\pi t)$ 、 $V(\text{volt}) = 3\sin(0.4\pi t)$  の交流電界の下、どのような曲率の振舞いを示すかを表したものである。いずれも印加交流電圧に応じて曲率の変化を示すが、曲率の振幅や振動の中心は決して一定には保たれず、アクチュエータ材料として屈曲制御性に問題がある。しかし、図 III-8 に示す様に D-S は  $V(\text{volt}) = 3\sin(0.4\pi t)$  の印加電圧のもと、振幅も振動の中心も比較的安定した値を示す。しかもこの性質は最低でも数時間かなりの精度で維持される事が観測された。つまり最低でも数時間という従来に無い長寿命が実現された。なお D-S は  $V(\text{volt}) = 1\sin(0.4\pi t)$  の下では屈曲を示さない。

イオン交換膜の屈曲を引き起こす為には膜に対する大量の含水が必須と考えられてきたが、むしろ脱水を施す方がその屈曲制御性向上のためには望ましい。また脱水を施す事によって長寿命も実現される。脱水処理によるこの様な性質の向上がなぜ実現されるのかは明らかではないが、含水イオン交換膜に特有の屈曲緩和が観測されない事から、従来とは異なる屈曲メカニズムによるものと考えられる。実際に我々の研究から、脱水 Selemion の屈曲は Selemion 表面のメッキ銀層の酸化還元が寄与しているであろう事が間接的に示唆されており、その点に関し以下に詳述する。

### III-C-3. 屈曲メカニズム

D-S の屈曲に  $4\text{Ag} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{O}$  の酸化還元反応が屈曲に本当に寄与しているかどうかを調べるために、酸素( $\text{O}_2$ )がほとんど存在しない真空に近い状態の密閉容器中(気圧 $\sim$ 100mHg)で Selemion に 3V の一定電圧を印加する実験を行った。Selemion 正極表面で白から黒への色変化が観測されたが、それは大気中で電圧を印加した場合に得られる黒色よりも薄い黒色で、しかも曲率も大気中での曲率より明らかに小さかった。これは  $\text{O}_2$  が不足している環境にあるためであると考えられる。つまり屈曲が引き起こされる際には  $\text{O}_2$  が深く関与していることを示唆する。すなわち、酸化還元が屈曲に関与している事を意味する。

しかし、 $\text{O}_2$  の不足ではなく、単に周囲の気圧が低い事が屈曲性能を低減させた可能性も考えられる。そこで大気圧とほぼ同じ気圧を持つ窒素ガスのみで満たされた密閉容器中で同様な測定を行った。しかしやはり曲率は小さいままだった。つまりこれも屈曲に酸化還元が寄与している事を示唆する実験結果と解釈される。

しかし、これら実験を行う中で、我々は脱水 Selemion の屈曲には極めて微量ではあるが水が必要であることを見出した。以下に述べるのは微量の水の必要性を示唆する実験である。

試料 D-S を十分長期に渡ってデシケータ中に乾燥剤と共に保存する。次に  $240^\circ\text{C}$  のアイロンで D-S を十分加熱してより完全な脱水を施す。アイロンによる加熱後直ちに D-S 試料を大気中に定められた時間放置し、その直後に 3V の一定電圧を印加して、その曲率の時間依存性を測定した。図 III-9 はその結果であるが、大気中への放置時間が長いほど曲率値が上昇していることがわかる。これはアイロンによる脱水処理が Selemion 中の極微量の水までも取り去ってしまい、iD-S(0)の様に殆ど水を含んでいない試料は余り屈曲を示す事は無くなってしまいが、大気中に長時間放置され

た他の試料、例えば iD-S(15)は大気中から水分を吸収し、その屈曲性を取り戻したと解釈される。更に、この解釈を確かめる為にアイロンによる加熱処理を施した D-S を異なる相対湿度の環境下に数時間以上放置した後に曲率の時間依存性を調べた。図 III-10 はその結果である。完全には言えないが、相対湿度上昇と共に曲率が上昇する傾向にあることが分かる。これは大気中の微量の水が Selemion の屈曲に寄与している事を示唆する。

これまでの議論を総括すると D-S が低酸素環境中、低気圧中で屈曲しなかったのはむしろただ単に D-S を取り巻く環境に水が不足していたために過ぎなかったとも考えられる。そこで我々は大气圧と同じ気圧の 100% 窒素ガス雰囲気を作り出し、相対湿度を 40% から 90% まで変化させて D-S の屈曲試験を行った。結果は相対湿度が上昇するにつれて屈曲が大きくなるというものであった。この結果は屈曲に対する  $O_2$  の必要性を否定し、水だけが大きく関わっていることを示唆する実験結果のように考えられるが、たとえこの様な環境下であっても屈曲が引き起こされる時は必ず D-S の正極表面は黒色に変化し、極性を反転させると白色に戻った。つまり屈曲にはやはり  $4Ag + O_2 = 2Ag_2O$  の酸化還元反応が関与していることは明らかである。今の場合、屈曲試験は 100% 窒素雰囲気中で行ったので  $O_2$  は存在しないように思えるが、おそらく、大気中の水分が印加電圧によって電気分解し、酸素が生成したものと思われる。

### III-D. 考察

ここまでの議論で Selemion 表面の Ag の酸化還元が屈曲に寄与しているであろう事が示唆されたが、具体的にどのようなメカニズムによって屈曲が引き起こされているかはまだ明らかではない。しかし、ここで我々は一つの可能性を紹介する。

Selemion は高分子である故、その表面には

激しい起伏があり、例えば(少し誇張してあるが)図 III-11 に示す様に、所々銀層が Selemion 内部に深く食い込んでいる。それを端的に表した拡大図が図 III-11(a)である。起伏の激しい Selemion 表面(この場合下面)に大きく開いた口があり、その内部に 4 つの銀原子が捉えられている。酸化が引き起こされると図 III-11(b)の様に 4 つの銀原子が O に結合し ( $Ag_2O$  が生成し)、結果的に大きく開いた口が狭まる。Selemion 上面では(a)→(b)とは逆の過程(還元)である(b)→(a)が引き起こされ、狭まっていた口が大きく開く。つまり下面での「口の狭まり(gap narrowing)」と上面での「口の広がり(gap widening)」によって結果的に Selemion は下方へ屈曲すると考えられる。

なお D-S と同じタイプの試料を用いて(サイズは本報告書に述べたものよりも大きく、 $\sim 2.5\text{cm} \times \sim 2.5\text{cm}$  程度)ポンプを試作し、流量  $900\mu\text{l}/\text{min}$  を実現した。

### E. 結論(I, II, III 全三部の結論)

- i) PAN 繊維を焼成する際に有効な加熱処理を施す事で、伸縮性、発生力、強度、耐久性に優れた PAN ゲルが作製可能である事がわかった。
- ii) Nafion は成型困難な材料であるが、熱成型や、特殊なデザインを用いることで、複雑な運動をさせる事が可能であり、更に、これを用いて流量数百  $\mu\text{l}/\text{min}$  の性能のポンプの試作に成功した。
- iii) イオン交換膜は含水するのではなく、脱水する方がその性能が向上する。ただし、100%の完全脱水ではなく、極微量の水分を含ませておく必要がある。
- iv) 銀メッキされた脱水イオン交換膜の場合、その屈曲は銀メッキ層の酸化還元に支配され、従来の屈曲メカニズムと異なり、銀層の酸化還元によるイオン交換膜表面状態の変化がその屈曲に寄与していると推測される。

全体として、用いたゲルやイオン交換膜の

性質を寄り向上させることに成功し、実用的なアクチュエータの実現にまでは行かないものの、今後の進展が期待出来る結果を得られたと言える。

#### F. 研究発表(本プロジェクトに関わるもの全て)

##### 1.論文発表

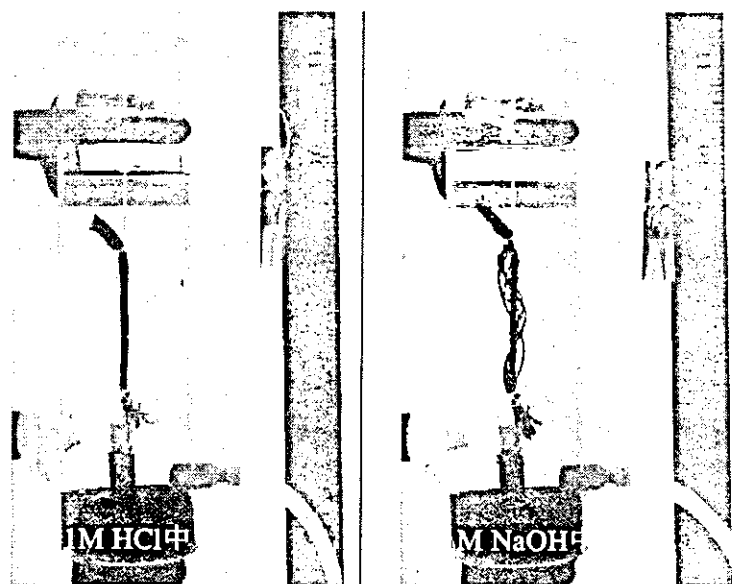
1. Tamagawa H, Noagata F, Watanabe T, Abe A, Yagasaki K, Jin J.-Y: Influence of metal plating treatment on the electric response of Nafion. *J. Mater. Sci.* 38, 1039-1044, (2003).
2. Popovic S, Tamagawa H, Nogata F, Taya M: FIBER AND SHEET PAN GELS FOR THE ACTUATOR USE. *Research Reports of the Faculty of Engineering, Gifu University*, 54, 53-60, (2004).
3. Tamagawa H, Nogata F: Extension of Colacicco's experiment supporting the adsorption theory. *J. Colloid and Interface Sci.*, 275, 113-122, (2004).
4. Tamagawa H, Nogata F, Yagasaki K: An interpretation on the amphoteric gel hardness variance through the potential and hardness measurement. *J. Colloid and Interface Sci.*, 275, 107-112, (2004).
5. Tamagawa H, Nogata F: Bending response of dehydrated ion exchange polymer membranes to the applied voltage. *J. Membrane Sci.*, 243, 229-234, (2004).
6. Tamagawa H, Nogata F, Popovic S: Roles of Ag redox reaction and water absorption inducing the Selemion bending. accepted in *J. Membrane Sci.*, (2004).

##### 2.プロシーディング

1. Tamagawa H, Noagata F, Watanabe T, Abe A, Popovic S: Influence of the thermal treatment applied to PAN gel on its length change and generated force. accepted in *IEEE BIBE 2003, Maryland*, 281-284, (2003).
2. Tamagawa H, Noagata F: Durable PAN gels prepared by the thermal treatment to PAN fibers. *ATEM'03, Nagoya, OS07W0041 (CD-ROM)*, (2003).
3. Tamagawa H, Nogata F: Improved controllability of a fully dehydrated Selemion actuator. *ICCAS 2004, Bangkok, WA06-03 (CD-ROM)*, (2004).

##### 3.学会発表

1. 渡邊豊隆、阿部明紀、中川崇晃、高瀬裕樹、玉川浩久、野方文雄:固定解離基を含む高分子膜の外部刺激応答に関する研究. 日本機械学会東海支部 第 52 期総会・講演会. 2003.3.15. 名古屋
2. 中川崇晃、高瀬裕樹、渡邊豊隆、阿部明紀、玉川浩久、野方文雄:固定負電荷あるいは正電荷を持つ IPMC アクチュエータ 日本機械学会東海学生会 第 34 回学生員卒業研究発表講演会. 2003.3.13. 名古屋



図I-1 1M HCl中で収縮, 1M NaOH中で伸長  
伸縮率は12%であるが作製法によって遥より大きな伸縮率  
実現が可能。しかし強度の著しい低下が起きる。

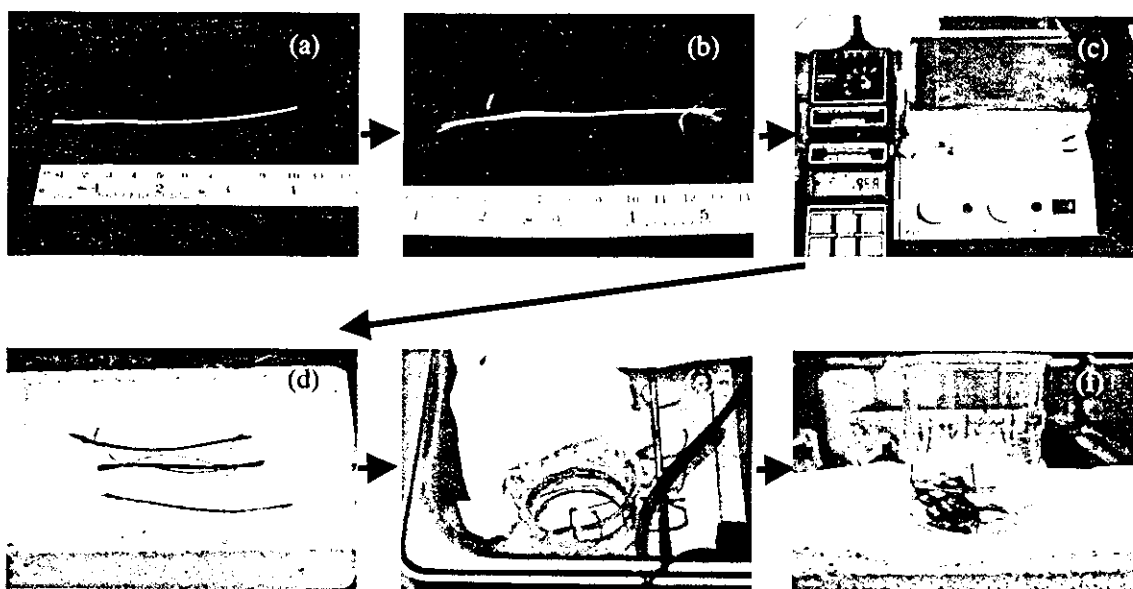


表 I-1 焼成時間

t / hour	1	2	3	4	5	6
----------	---	---	---	---	---	---

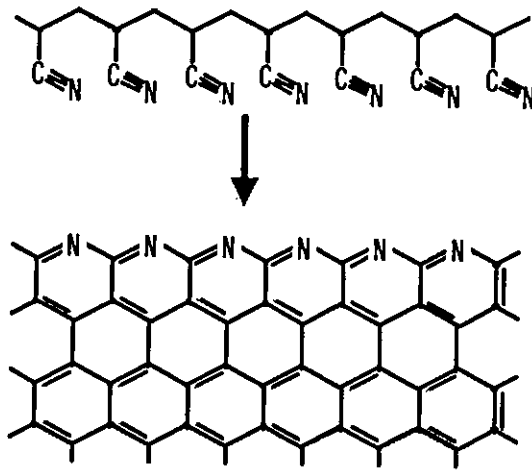


図 I-3 PAN のカーボンファイバーへの構造変化

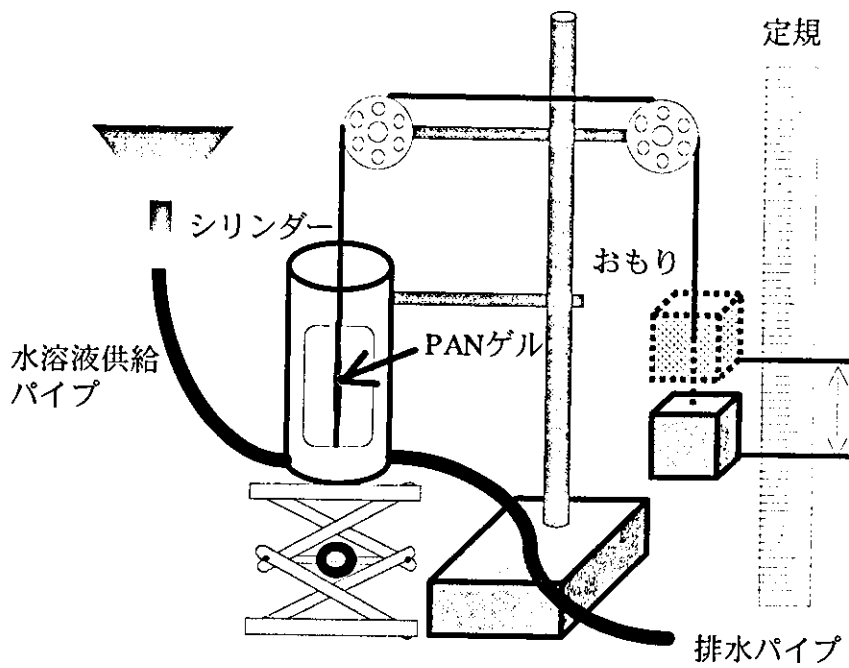


図 I-4 PAN ゲルの伸長比測定装置

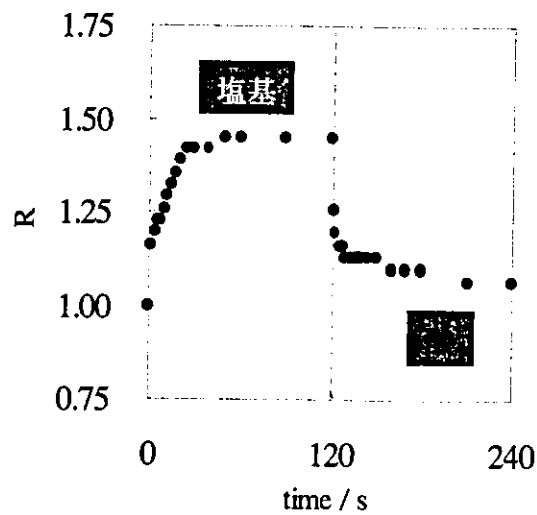


図 I-5 Pref の酸塩基交換による伸長比の時間依存性



表 I-2 R の最大値( $R_{max}$ )

Pref	P1	P2	P3	P4	P5	P6
						$R_{max}$

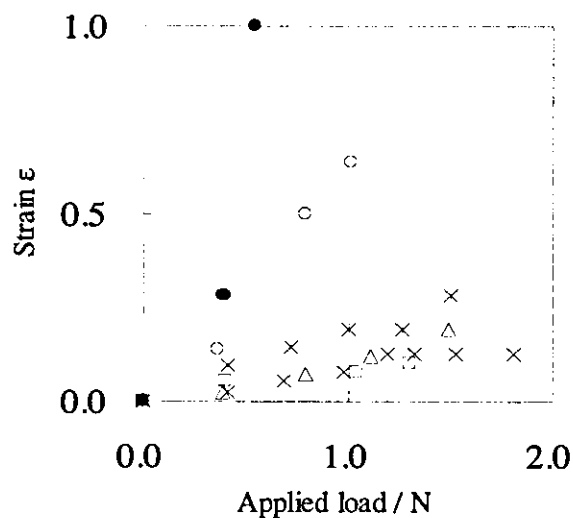


図 I-6 荷重に対する P1 - P6 の歪 荷重は破断が起きるまで与えられた P1(○), P2(●), P3(△), P4(□), P5(×), P6(\*)

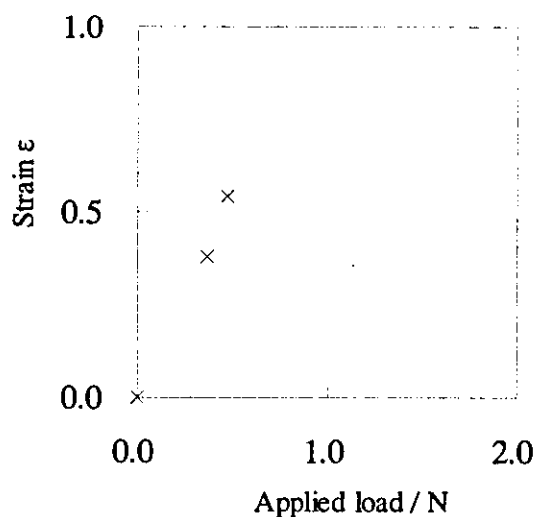


図 I-7 P5 の歪の振る舞い この P5 試料は作製後更に 4 時間 80℃ の 1M NaOH 中で加水分解された。荷重は P5 が破断するまで与えられた。

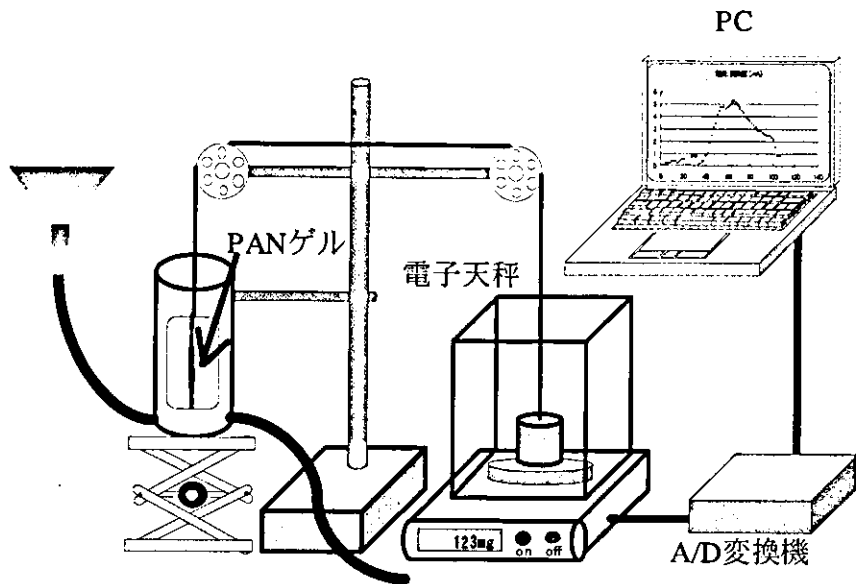


図 I-8 PAN ゲルの発生力測定装置

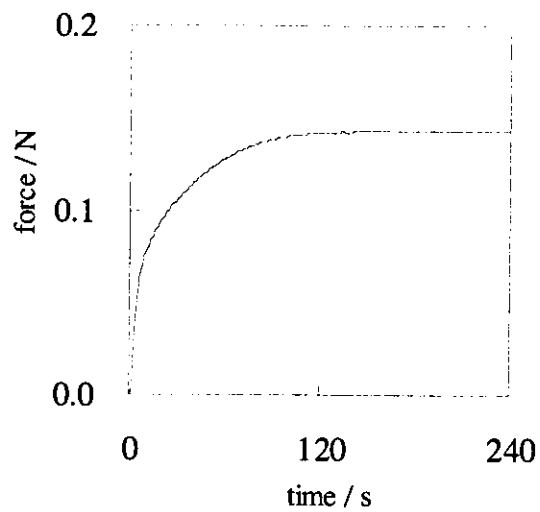


図 I-9 Pref の発生力の時間依存性

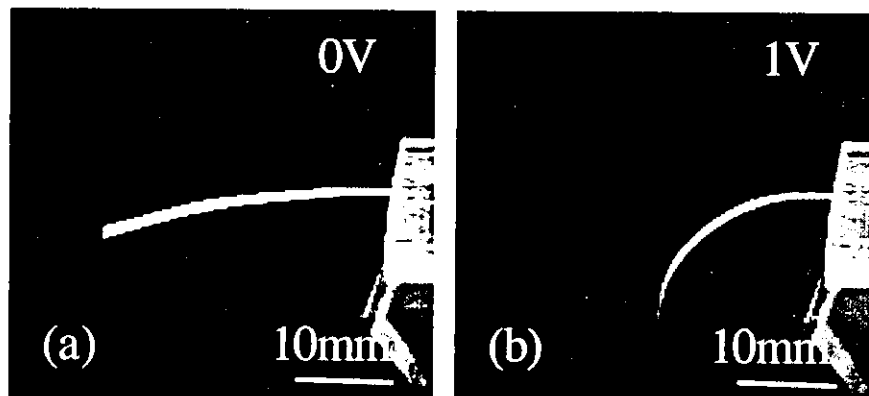


図 II-1 Nafion の 1V 印加電圧下における屈曲 (a)0V 下 (b)1V 下

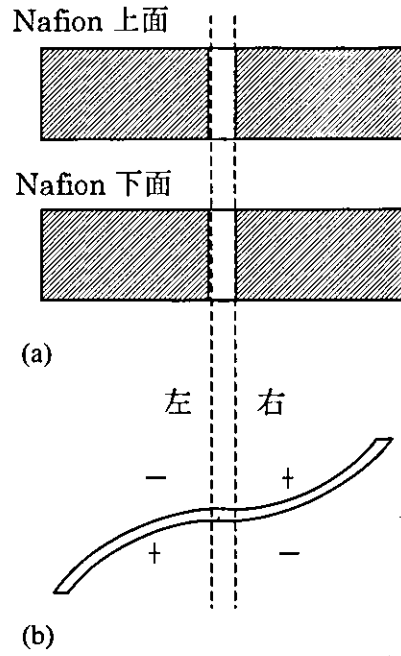


図 II-2 (a)Nafion 上下面のメッキ(斜線部)のパターンと  
(b)印加電圧下の屈曲した Nafion の側面図

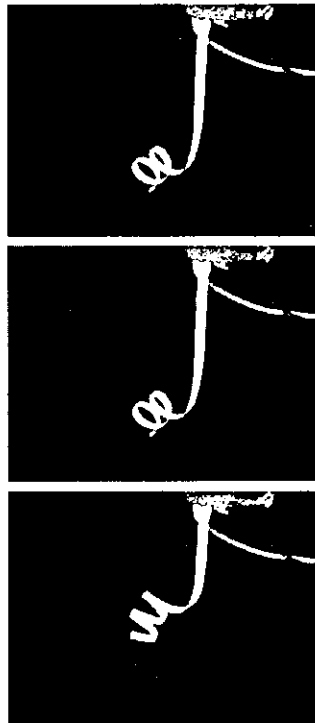


図 II-3 コイル状に熱成型した Nafion の印加電圧下における展開運動

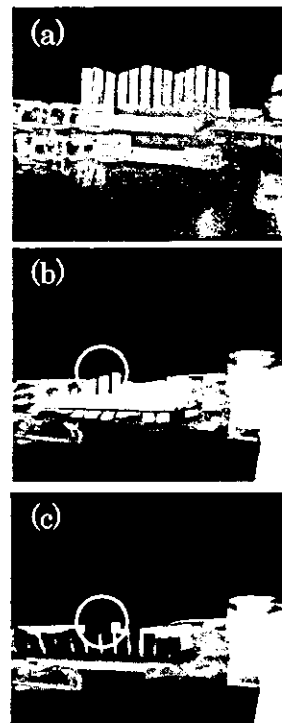


図 II-4 図 II-2 に従ったメッキパターンを施した Nafion の運動

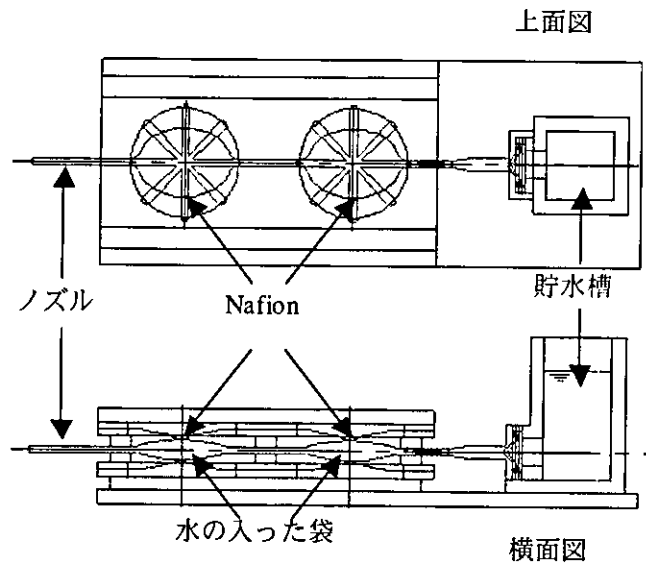


図 II-5 Nafion ポンプのデザイン

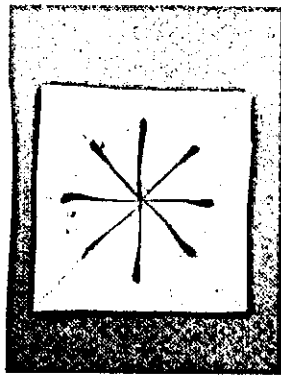


図 II-6 表面に銀メッキを行い、放射状に切り込みを入れた Nafion

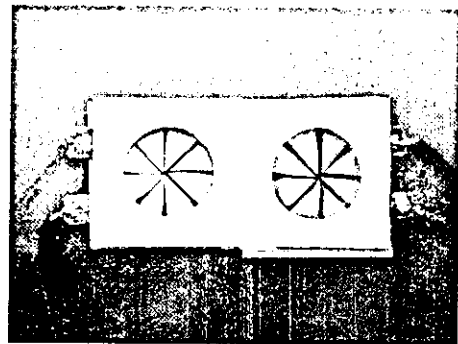


図 II-7 電極にセットされた図 II-6 に示したタイプの Nafion

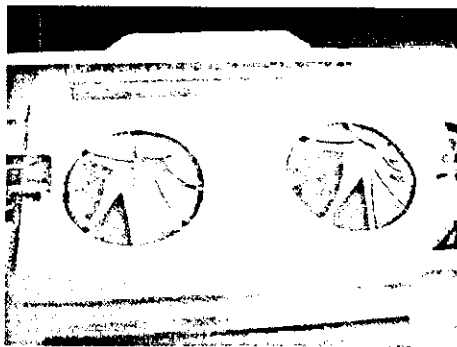


図 II-8 図 II-7 に示した Nafion に電圧を印加した場合の屈曲

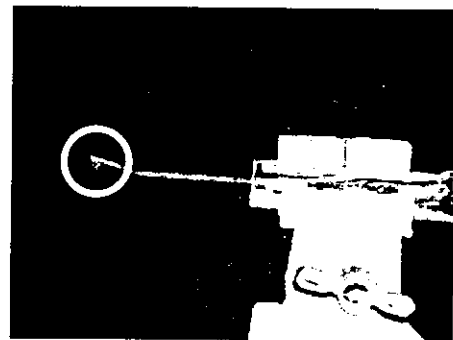


図 II-9 Nafion ポンプの駆動 水滴がノズルから排出 (図中白丸)

表 II-1 Nafion ポンプの性能表\*

形式	容積型高分子ポンプ
口径	直径 1mm
流量	数百 $\mu\text{l} / \text{min}$
電圧	DC1 - 2 / V
外形寸法	L 200mm $\times$ W 35mm $\times$ H15mm
重量	35g

\*オモリ、電源装置は外形寸法、重量に含まず

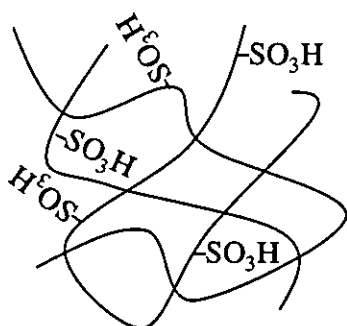


図 III-1 Nafion の分子構造  
 $-\text{SO}_3\text{H}$  基がフルオロカーボン  
 主鎖に branch として存在

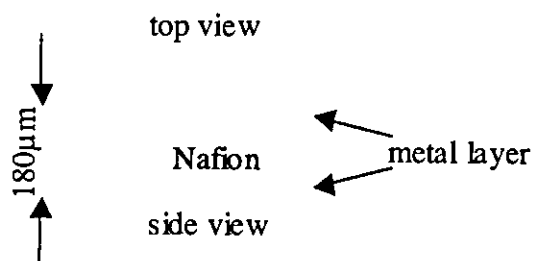


図 III-2 上下面を金属メッキされた梁状  
 Nafion Nafion は含水状態にあるとする

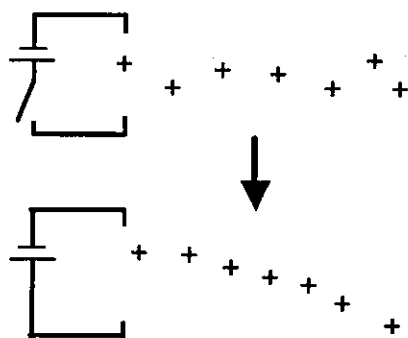


図 III-3 Nafion の屈曲メカニズム 水和カチオンが印加電圧により  
 上方へ引き寄せられ、Nafion 上面から下面へかけて体積勾配が生じ、  
 下方への屈曲が引き起こされる

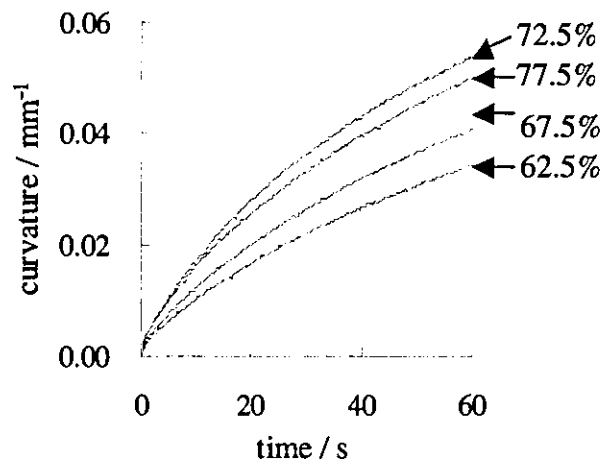


図 III-10 一定印加電圧のもとでの D-S の曲率の時間依存性  
それぞれ相対湿度 62.5, 67.5, 72.5, 77.5% の下で測定した

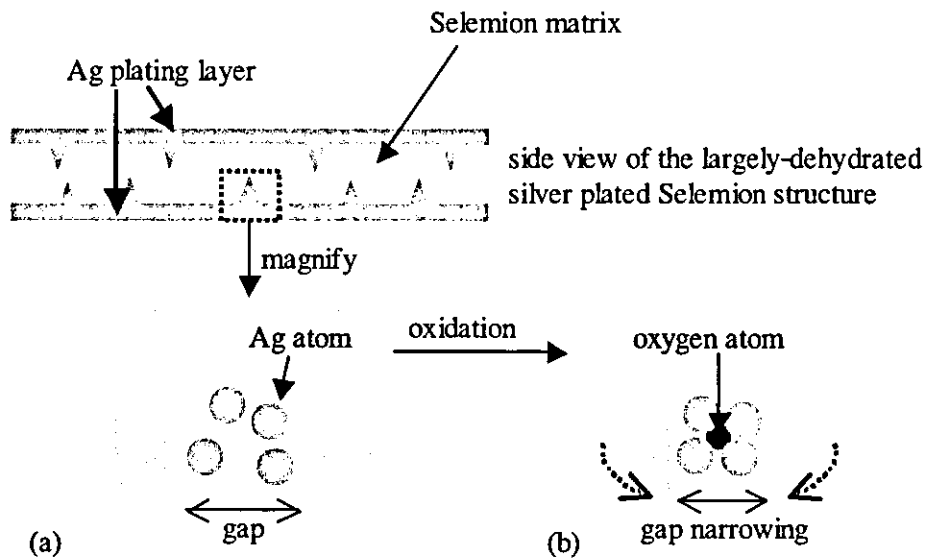


図 III-11 銀メッキされた脱水 Selemion 構造の側面図 (a)起伏の激しい Selemion 表面 (この場合下面)に大きく開いた口があり、その内部に 4 つの銀原子が捉えられている。(b)酸化によって 4 つの銀原子が O に結合し(Ag<sub>2</sub>O が生成し)、結果的に大きく開いた口が狭まる。 Selemion 上面では(a)→(b)とは逆の過程(還元)である(b)→(a)が引き起こされ、狭まっていた口が大きく開く 結果的に下方へ屈曲

平成 14 年度 - 平成 16 年度  
研究成果の刊行に関する一覧表

発表者氏名	論文タイトル	発表雑誌名	巻号	ページ	出版年
Ryuichiro Kumazawaa*, Fumio Watarib, Noriyuki Takashia, Yukihiro Tanimuraa, Motohiro Uob, Yasunori Totsuka	Effects of Ti ions and particles on neutrophil function and morphology	Biomaterials	23	3757-3764	2002
Y.Tamura, A.Yokoyama, F.Watari and T.Kawasaki	Surface properties and biocompatibility of nitrided titanium for abrasion resistant implant materials	Dental Materials Journal	21	355-372	2002
Y.Tamura, A.Yokoyama, F.Watari, M.Uo, T.Kawasaki	Mechanical properties of surface nitrided titanium for abrasion resistant implant materials	Materials Transaction	43	3043-3051	2002
K.Tamura, N.Takashi, R.Kumazawa, F.Watari and Y.Totsuka	Effect of particle size on cell function and morphology in titanium and nickel	Materials Transaction	43	3052-3057	2002
谷村幸広、亘理文夫、宇尾基弘、戸塚靖則	金属イオン修飾による二酸化チタン光触媒の可視光応答性付与と歯科応用のための基礎研究	歯科材料・器械	21	342-350	2002
亘理文夫、田村 央、高師則行、宇尾基弘、赤坂司、戸塚靖則、古月文志、佐藤義倫、田路和幸	微粒子と生体反応	ナノ学会誌	2	33-37	2003
M.Uo, A.Berglund, J.Cardenas, L.Pohl, F.Watari, M.Bergman, S.Sjöberg	Surface analysis of dental amalgams by x-ray photoelectron spectrometry and x-ray diffraction spectrometry	Dental Materials	19	639-644	2003
Watari,F., Yokoyama, A., Omori,M., Hirai,T., Kondo,H., Uo,M., Kawasaki,T.	Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical	Composites Science and Technology.	64	139-142	2004
K.Tamura, N.Takashi, T.Akasaka, I.D.Rosca, M.Uo, Y.Totsuka and F.Watari	Effects of micro/nano particle size on cell function and morphology	Key Engineering Materials	254-256	919-922	2004
M.Uo, M.Tanaka, F.Watari	Quantitative analysis of biological specimens by X-ray scanning analytical microscope	Journal of Biomedical Materials Research, PartB	70B	146-151	2004
M.Uo, M.Okamoto, F.Watari, K.Tani, M.Morita, A.Shintani	Rare earth oxide containing fluorescent glass filler for composite resin	Dental Materials Journal	24	1号掲載予定	2005
N.Tanaka, J.Yamasaki, T.Kawai and H.Pan	The first observation of carbon nanotubes by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy	Nanotechnology	15	1779-1784	2004
B.Fugetsu, S.Satoh, T.Shiba, T.Mizutani, Y.Nodasaka, K.Yamazaki, K.Shimizu, M.Shindoh, K.Shibata, N.Nishi, Y.Sato, K.Tohtji, F.Watari	Large-Scale Production of Ba <sup>2+</sup> -Alginate-Coated Vesicles of Carbon Nanofibers for DNA-Interactive Pollutant Elimination	Bulletin of Chemical Society of Japan	77	1945-1950	2004

発表者氏名	論文タイトル	発表雑誌名	巻号	ページ	出版年
B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba, T. Mizutani, Y. -B, Lin, N. Terui, Y. Nodasaka, K. Sasa, K. Shimizu, T. Akasaka, M. Shindoh, K. I. Shibata, A. Yokoyama, M. Mori, K. Tanaka, Y. Sato, K. Tohji, S. Tanaka, N. Nishi, F. Watari	Caged Multiwalled Carbon Nanotubes as the Adsorbents for Affinity-Based Elimination of Ionic Dyes	Environmental Science & Technology	38	6890-6896	2004
K.Asakura	Recent developments in the <i>in situ</i> XAFS and related work for the characterization of catalysts in Japan	Catalysis Surveys from Asia	7	177-182	2003
K.Asakura, W.J.Chun, K.Tohji, Y.Sato and F.Watari	X-ray Absorption Fine Structure Studies on the Local Structures of Ni Impurities in a Carbon Nanotube	Chemistry Letters	34	382-383	2005
O. Perales-Perez, H. Sasaki, A. Kasuya, B. Jeyadevan, K. Tohji, T. Hihara, K. Sumiyama	Production of monodisordered particles by using effective size selection	Journal of Applied Physics	91	6958-6960	2002
Toshiji Kudo, Yuki Akimoto, Kozo Shinoda, Balachandran Jeyadevan, Kazuyuki Tohji, Takashi Nirasawa, Markus Waelchli, Wolfgang Krtzschmer	Characterization and Structures of Dimeric C <sub>70</sub> Oxides, C <sub>140</sub> O, Synthesized with Hydrothermal Treatment	The Journal of Physical Chemistry B	106	4383-4389	2002
B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. Djayaprawira, M. Tsunoda, M. Takahashi	Direct Synthesis of fct-FePt Nanoparticles by Chemical Route	Japanese Journal of Applied Physics	42	L350-L352	2003
B. Jeyadevan, A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji	Towards Direct Synthesis of fct-FePt Particles by Chemical Route	Journal of Applied Physics	93	7574-7576	2003
C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji	Polyol Process Derived CoPt Nanoparticles: Structural and Magnetic Properties	Journal of Applied Physics	93	7583-7585	2003
B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji	Mn-Zn ferrite with higher magnetization for temperature sensitive magnetic fluid	Journal of Applied Physics	93	8450-8452	2003
H. Ye, Q. Zhang, F. Saito, B. Jeyadevan, K. Tohji, M. Tsunoda	Method for the synthesis of CrO <sub>2</sub> at ambient pressure and temperature	Journal of Applied Physics	93	6856-6858	2003
C. N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, Oscar Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji	Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio	Journal of Colloid and Interface Science	263	80-83	2003
C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D. J. Djayaprawira, M. Takahashi, R. Justin Joseyphus, A. Narayanasamy	Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles	Applied Physics Letters	83	2862-2864	2003



発表者氏名	論文タイトル	発表雑誌名	巻号	ページ	出版年
A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. Barnakov, I. Dmitruk, T. Nirasawa, V. Romanyuk, V. kumar, S. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. Belosludov, V. Sundararajan, Y. Kawazoe	Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectroscopy	Nature Materials	3	99-102	2004
Y. Sato, B. Jeyadevan, R. Hatakeyama, A. Kasuya, K. Tohji	Electronic properties of radial single-walled carbon nanotubes	Chemical Physics Letters	385	323-328	2004
Y. Akimoto, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Kaya, T. Matsumoto, M. Waelchli, Y. Kuroda	Synthesis of water-soluble fullerenes and their characterization	Proceedings of 1 <sup>st</sup> International Workshop on WATER DYNAMICS	1	81-82	2004
R. Justin Joseyphus, C. N. ChinNASamy, B. Jeyadevan, A. Kasuya, K. Shinoda, A. Narayanasamy, K. Tohji	Synthesis of ferrite Nanoparticles through aqueous process for biomedical applications	Proceedings of 1 <sup>st</sup> International Workshop on WATER DYNAMICS	1	51-53	2004
G.H. Jeong, N. Satake, T. Kato, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji	Simple methods for site-controlled carbon nanotube growth using radio-frequency plasma-enhanced chemical	Applied Physics A	79	85-87	2004
Y.Sato, Y.Akimoto, B.Jeyadevan, K.Motomiya, R.Hatakeyama, K.Tamura, T.Akasaka, M.Uo, A.Yokoyama, K.Shibata, F.Watari, K.Tohji	Size separation of carbon nanotubes for biomedical application	Proceedings of the International Society for Optical Engineering	5593	13-17	2004
Y.Sato, M.Ohtsubo, B.Jeyadevan, K.Tohji, K.Motomiya, R.Hatakeyama, G.Yamamoto, M.Omori, T.Hashida, K. Tamura, T.Akasaka, M.Uo, A.Yokoyama, F.Watari	Biocompatibility of carbon nanotube disk	Proceedings of the International Society for Optical Engineering	5593	623-627	2004
Y. Sawada, T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji	Application of multi-walled carbon nanotubes to CdS photocatalytic system	Proceedings of 2nd International Workshop on WATER DYNAMICS	2	293-296	2004
Y. Sasaki, M. Mizuno, Andrew C. Yu, M. Inoue, K. Yazawa, I. Ohta, M. Takahashi, B. Jeyadevan and K. Tohji	Crystallographic structures and magnetic properties of L10-type FePt nanoparticle monolayered films stabilized on functionalized surfaces	Journal of Magnetism and magnetic Materials	282	122-126	2004
R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan and S. Sendhilnathan	Effect of zinc substitution on Co Zn and Mn Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation	Journal of Magnetism and magnetic Materials	288	470-477	2005
Yuichi Sasaki, M. Mizuno, A. C. Yu, T. Miyauchi, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Sato, S. Hisano	Chemically synthesized L1 <sub>0</sub> -Type FePt nanoparticles and nanoparticle arrays via template-assisted self-assembly	IEEE Transactions on magnetics	41	660-664	2005
羽田 紘	ナノ粒子における格子歪と磁気特性	日本応用磁気学会誌	27	993-999	2003
川村 暁、羽田 紘	強磁性微粒子の保持力に与える表面磁気異方性の効果-計算 vs.実測-	粉体及び粉末冶金	51	703-707	2004

発表者氏名	論文タイトル	発表雑誌名	巻号	ページ	出版年
M. Omori, A. Okubo, M. Otsubo, T. Hashida and K. Tohji	Consolidation of Multi-Walled Carbon Nanotube and Hydroxyapatite Coating by the Spark Plasma System	Key Engineering Materials	254-256	395-398	2004
M. Omori, A. Okubo, T. Hashida and K Tohji	Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotube Compact by the Spark Plasma System (SPS)	粉体および粉末冶金(J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy)	52	115-119	2005
T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida	Bonding property of Hydroxyapatite and Titanium Treated with Hydrothermal Alkali Solution	Proceedings of 5 <sup>th</sup> International Conference on Solvo-Thermal Reactions		250-253	2002
小野木伯薫、橋田俊之、細井和之	骨置換材料のための水熱ホットプレス法によるハイドロキシアパタイトセラミックス-チタン接合体の作製	日本生体電気刺激研究会誌	17	21-23	2003
李俊国、小野木伯薫、劉麗輝、橋田俊之	HAp セラミックスの層状構造形成に及ぼす NH <sup>+</sup> の役割	日本生体電気刺激研究会誌	17	27-33	2003
Takamasa Onoki Kazuyuki Hosoi, Toshiyuki Hashida	Joining hydroxyapatite ceramics and titanium alloys by hydrothermal method	Key Engineering Materials	240	571-574	2003
Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi and Toshiyuki Hashida	Novel Techniques of Hydroxyapatite Coating on Titanium Utilizing Hydrothermal Hot-pressing	Transactions of the Materials Research Society of Japan	29	2675-2678	2004
Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi and Toshiyuki Hashida	GD-OES Analysis of the Interface Between Titanium and Hydroxyapatite Ceramics Produced by Hydrothermal Hot-pressing	Transactions of the Materials Research Society of Japan	29	2929-2932	2004
山本剛、佐藤義倫、高橋亨、大森守、田路和幸、橋田俊之	放電プラズマ焼結法により作製した単層カーボンナノチューブバルク固化体の機械的特性	日本機会学会論文集	A70 2	330-337	2005
Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi and Toshiyuki Hashida	New Technique for Bonding Hydroxyapatite Ceramics and Titanium by Hydrothermal Hot-pressing Method	Scripta Materialia	52	767-770	2005
A.Yokoyama, S.Yamamoto, T.Kawasaki, T.Kohgo, M.Nakasu.	Development of calcium phosphate cement using chitosan and citric acid for bone substitute materials	Biomaterials	23	1091-1101	2002
A.Yokoyama, H.Matsuno, S.Yamamoto, T.Kawasaki, T.Kohgo, M.Uo, F.Watari, M.Nakasu.	Tissue response to a newly develop calcium phosphate cement containing succinic acid and CM-chitin	Journal of Biomedical Materials Research	63	491-501	2003
横山敦郎、川崎貴生、冨理文夫	生体材料(デンタルインプラント)を目的とした傾斜機能材料の作製と生体反応	化学工業	54	837-842.	2003

発表者氏名	論文タイトル	発表雑誌名	巻号	ページ	出版年
Kondo,H., Yokoyama,A., Omori,M., Ohkubo,A., Hirai,T., Watari,F., Uo,M.,Kawasaki, T.	Fabrication of Titanium Nitride/Apatite Functionally Graded Implants by Spark Plasma Sintering.	Materials Transactions.	145	893-908	2004
Yokoyama,A.,Sato,Y.,Nodasaka, Y.,Yamamoto,S.,Kawasaki,T.,Shin doh,M.,Kohgo,T.,Akasaka,T.,Uo, M.,Tohji,K., Watari,F.	Biological behavior of hat-stacked carbon nanofibers in the subcutaneous tissue in rats	Nano Letters	5	157-161	2005
Tamagawa H, Nogata F, Watanabe T, Abe A, Yagasaki K, Jin J.-Y	Influence of metal plating treatment on the electric response of Nafion	Journal of Materials Science	38	1039-1044,	2003
Tamagawa H., Nogata F.	Extension of Colacicco's experiment supporting the adsorption theory	J. Colloid and Interface Sci.	275	113-122	2004
Tamagawa H, Nogata F, Yagasaki K.	An interpretation on the amphoteric gel hardness variance through the potential and hardness measurement	J. Colloid and Interface Sci.	275	107-112	2004
Tamagawa H, Nogata F	Bending response of dehydrated ion exchange polymer membranes to the applied voltage	J. Membrane Sci.	243	229-234	2004

書籍(田路)

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji	Stratified Materials Synthesized in Liquid-Phase	Y. Waseda A. Muramatsu	Morphology Control of Materials and Nanoparticles	Springer	Berlin, Germany	2003	P 65-84

#### IV. 研究成果の刊行物・別刷