

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 4 月 9 日現在

機関番号：11601
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2018～2020
課題番号：18K04040
研究課題名(和文) ロボティクスやメカトロニクスにおける伸張性と弾力性に富む画期的な多機能材料の開発

研究課題名(英文) Development of ground-breaking multi-intelligent material with rich expandability and elasticity

研究代表者
島田 邦雄(Shimada, Kunio)
福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号：80251883
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：導電性高分子溶液における電解重合法を駆使することで、従来にない夢を実現する様々な技術確立を本研究の目的とする。具体的には、 piezo素子を含むセンサ、キャパシタ、バッテリー、太陽電池、有機ELの多機能性を有する素材の開発の確立を行った。特に、水分量や経年的影響の解決のために水和物とPDMSを使用した新しい作成手法の提案、圧縮と伸長に対する、また様々な表面の物体の粗さにおけるセンシング、太陽発電による電気を充電するキャパシタ、ジエン系及び非ジエン系のゴムと混合することによって成る湿式太陽電池の開発、圧縮や引張下、放射能下での光起電力効果の解明と理論的説明等を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在の太陽電池の使い方は、固体材料であり、かつ、平板であるため場所等の制約により設置場所が限定される使い方でしかない。これがゴムで出来た太陽電池であると、伸縮性や弾力性があり、かつ、色々な形に成形することができるので、色々な場所で使うことが可能となる。例えば、ロボットの外皮に使うと無電源型ロボットが可能となる。さらに、同じMCFゴムであることから、piezo効果や光起電力効果などのセンシングも兼ね備えた、かつ、キャパシタやバッテリーの充放電を兼ね備えた外皮となるので、ロボティクスにおける新しいロボット工学の進展や、メカトロニクスにおける新しいセンシング技術の進展に寄与し、新しい学術的革新をもたらす。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to establish the variegated technique which realize the unconventional dream by utilizing the electrolytic polymerization on conductive polymer solution. Specifically describing, the establishment of the development of multi-functional materials on sensor including piezo-element, capacitor, battery, solar cell and organic EL was conducted. In especial, the proposal of new production with using hydrate and PDMS for solution of effects of water and aged deterioration, the sensing of compression or tension and various surface roughness, the capacitor charging electricity with using solar cell, the development of wet-type solar cell by mixing diene and non-diene rubbers, and the clarification of photovoltaic effect under irradiation and their theoretical explanation, were carried out.

研究分野：流体工学

キーワード：ゴム 電解重合 機能性流体 磁場 太陽電池 センサ キャパシタ 新素材

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題の解決のための再生可能エネルギーの模索や、センシング技術によるロボットやメカトロニクス等における画期的素材の開発など、機能性を有する素材開発はますます重要視されてきている。その中で、導電性高分子溶液におけるプラスチックや薄膜での機能物質の創製は、ノーベル化学賞における白川先生らによる貢献が大きい。例えば、ピエゾ素子などのセンサ、バッテリー、太陽電池、有機 EL など、我々の生活になくてはならない物となっている。特に、太陽電池の高効率化は有機太陽電池の開発に寄るところが大きく、ロボットやメカトロニクスにおけるセンサにはピエゾ素子のピエゾ効果の考え方が重要である。こういった背景から、導電性高分子溶液による機能物質の創製は重要な位置を占めており、それに関する研究が重要視されている。

しかしながら、これまでの導電性高分子溶液は、プラスチックを扱ったものであり、高分子溶液のもう一つとしてゴムは全く扱われていない。そこで、プラスチックとゴムの決定的な違いは伸張性と弾力性の有無にあることから、ゴムによって伸張性と弾力性を有する機能物質の創製が可能ならば、これまで夢とされてきた様々な技術が可能になる。例えば、従来のセラミックス系ピエゾ素子に見られる圧縮により破壊することがないので過酷な環境での使い方が可能であり、また、バッテリーも変形しながら充放電が可能となって様々な形での使い方が可能となる。特に、太陽電池においては、従来の衝撃を与えないデリケートな使い方をせずによくなり、ロボットの外皮に人工皮膚として利用すると、電源を必要とせず自己発電しながら稼働でき、また、センシングしながら充放電も自分で出来るようになる。本研究はこうした従来にない、かつ夢を実現する様々な技術をどこまで可能に出来るかといった点にあり、こうした技術の確立を行うことによって、社会に対して産業的・工業的にブレークスルーを行うと同時に、機能物質の創製における学術的進展を図るものである。

2. 研究の目的

プラスチックでないもう一つの高分子溶液としてのゴムに対して、導電性高分子溶液における電解重合法を駆使することで、従来にない、かつ夢を実現する様々な技術の確立することを本研究の目的とする。具体的には、ピエゾ素子を含むセンサ、キャパシタ、バッテリー、太陽電池、有機 EL の多機能性を有する素材の開発の確立を行う。

3. 研究の方法

導電性高分子における電解重合法を高分子溶液のもう一つであるゴム、ここでは天然ゴム(水溶性)に適用することにより、ピエゾ素子を含むセンサ、キャパシタ、バッテリー、太陽電池、有機 EL の多機能性を有する素材の開発の確立を行う。これら素材の開発をどのような手法で行うのか理解し易いように、まず、本電解重合法の概略を下記に示す。

MCF は磁性流体(オレイン酸が被覆された 10nm オーダのマグネタイト粒子 (Fe_3O_4) が溶媒(本研究では水ベースを使用))と $1\mu m$ オーダの金属粒子(本研究では Ni 粒子を使用)とから成り、これに天然ゴム(NR-latex)を混合し(MCF ゴム)、図 1 に示すように、例えば 188mT の磁石を電極外側より印加しながら $2.7A \cdot 6V$

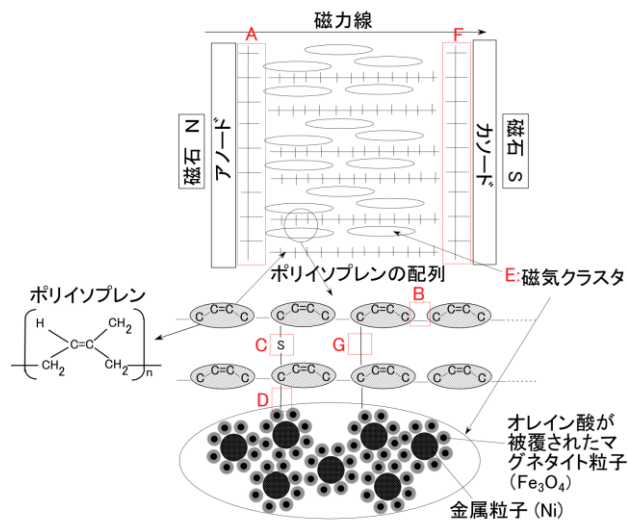


図 1 MCF ゴムの電解重合法によるゴム化モデル

の電場を印加すると、NR-latex 中のゴム分子(ポリイソプレン)同士が電解重合により架橋する(B, G)他に、オレイン酸とも架橋する(D)。(通常のゴムの架橋は、硫黄 S を混合し熱印加によりゴム分子同士が架橋する(C)が、そのような手法は MCF ゴムでも有り得る)ここで、磁場印加により Fe_3O_4 と Ni 粒子が凝集体を形成し磁気クラスタを形成して(通常、針状(E))磁力線方向に整列し、磁場方向と印加電場方向が同一であることから、ポリイソプレンによる長いゴム分子が磁力線方向に磁気クラスタと同一方向に整列する。また、電場印加によりアノードとカソード付近では電気化学反応が異なり(A, F)、結局、MCF ゴムは真ん中の部分と A と F の 3 層から構成されて出来る。このようにゴム分子が磁力線方向に磁気クラスタと同一方向に整列する

ことから電気や熱はこの方向に最も流れ易く、超高感度なセンサを作ることが出来る。この際、ドーパント（添加剤）を混合して電解重合を行うことにより、ポリイソプレンやオレイン酸とドーパント間で電子やホール（正孔）の移動が起きるため、MCF ゴム中に見掛け上 $n \cdot p$ 型半導体としての性質が生ずる。

4. 研究成果

プラスチックでないもう一つの高分子溶液としてのゴムに対して、図1に示す導電性高分子溶液における電解重合法を駆使することで、従来にない、かつ夢を実現する様々な素材の開発に関する技術を下記に示す各項目について確立した。

(1) ピエゾ素子を含むセンサ

ピエゾ効果の原理は、MCF ゴム中に内在する水分子やポリイソプレンがラジカル化したイオン分子間の距離が圧縮や伸長により変化することで発生するイオン電導であることまでは判明している。本研究では、水分量や経年的影響とその対策が課題として残っており、これらの解決のために、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水和物と PDMS を使用すると、経年変化が抑えられ、また、センサに付随することが必須の導線がゴムと付着すること、また、こうして得られる MCF ゴムセンサは水中で使用可能であることが判明した^①。このセンサについて、圧縮と伸長による電気信号変化の測定を通して、図2に示すような様々なタイプのセンサ化の技術を提案した^①。特に、ゴムに接着する金属による導線のセンサに対する固着手法の開発は、センサに限らず、新しい接着技術を提案するものともなった。これらの技術は、論文や特許にて公表する運びとなった。また、これにより工業化に結びつけられると期待できる。

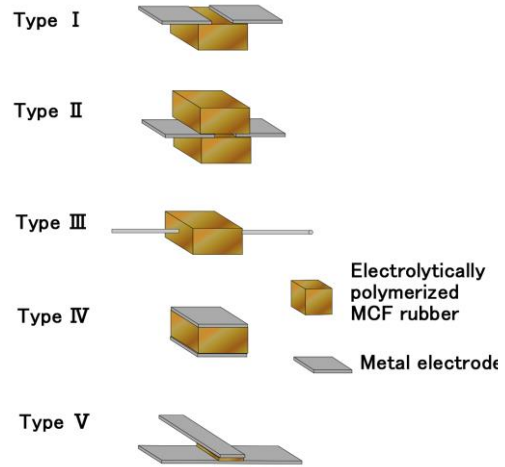


図2 MCF ゴムセンサの形態^①

(2) キャパシタとバッテリー

導電性高分子溶液におけるプラスチックの場合での有機バッテリーで使われているドーパントについて文献等により調査して数種類選定し、それをドーパントとして用いて作成した。そして圧縮や引張下において、ポテンショメータやインピーダンス測定により充放電特性を計測した。これについても、工業化に結びつけられると期待できる。特に、図3に示すように、複数列のスイッチ部を設けた箇所、その一部の箇所に光を照射させると、これらの箇所間で通電する他、太陽発電による電気を充電するキャパシタともなることを実験的に得た^②。

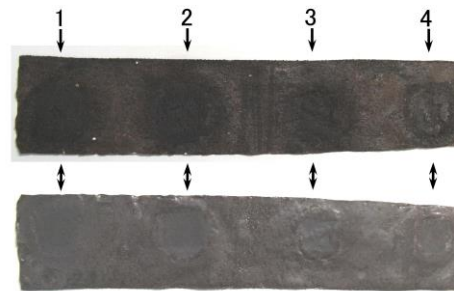


図3 複数スイッチ列を有する MCF ゴム^②

(3) 太陽電池

ジエン系及び非ジエン系のゴムと混合した MCF ゴムを用いて行った。色素増感型太陽電池等の湿式太陽電池が参考になることから、その場合でのドーパントについて文献等により調査して選定し、MCF ゴムの太陽電池を作成した。そして光照射時の圧縮や引張下において、電流-電圧特性試験、ポテンショメータによる光誘起力特性の測定を行った^{③-④}。これにより、ドーパントの種類により光起電力効果が異なり最適なドーパントや電解重合時の実験条件が存在すること、また、塑性領域よりも弾性領域で光起電力効果が増すことが最大の特徴として得られた。こうして、伸張性や圧縮性に富むゴム型の太陽電池を作成する手法を確立できた。特にゴム素材については、電解重合による変化の違いについて実験的に得ることが出来た^{③-④}。図4には、それらの一例として伸張下での光起電流の変化を示す^④。これらの光起

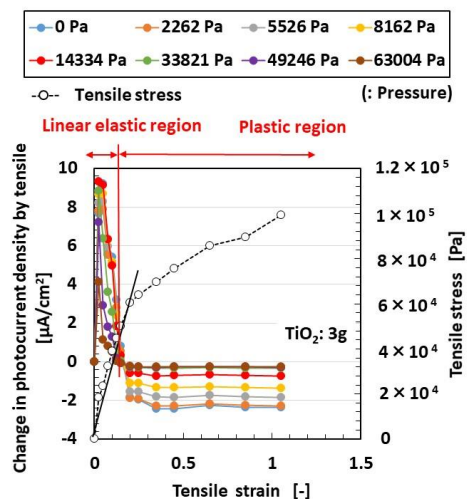


図4 伸張下での光起電流の変化^④

電力効果の実験値については、太陽電池等
 価回路とトンネル理論を用いて理論的に
 説明した。さらに、エナジーハーベスチ
 ングをワイドなレンジの電磁波周波数帯
 における発電技術と位置づけ、図5に示す
 ように、放射能下での光起電力効果を実験
 的に調べてその効果があることを確認し、
 また、独自の理論を展開することにより、
 その光起電力効果と放射能効果について
 理論的に説明した^⑤。

(4) センサ

紙や布、凹凸面、植物の表面などの様々
 な表面の物体の粗さをセンシングが可能
 であることを実験的に示し、センシングの
 有効性を示した。その一例を図6に示す^⑥。

(5) 有機EL

有機ELについては、導電性高分子溶液
 におけるプラスチックの場合での有機EL
 で使われているドーパントについて文献
 等により調査して選定し、有機ELを作成
 する実験を試みた。その結果、塑料
 チックの場合と較べてゴムの場合には、ド
 ーパント等の選定が必要であるとの知見を
 得た。

現在、エネルギー問題の解決策として太陽
 電池がクローズアップされてきているが、
 その使い方は、固体材料であり、かつ、平
 板であるため場所等の制約により設置場
 所が限定される使い方ではない。これが
 ゴムで出来た太陽電池であると、伸縮性や
 弾力性があり、かつ、色んな形に成形す
 ることができるので、色んな場所で使う
 ことが可能となる。例えば、ロボットの
 外皮に使うと無電源型ロボットが可能と
 なる。さらに、同じMCFゴムであること
 から、ピエゾ効果や光起電力効果などの
 センシングも兼ね備えた、かつ、キャパ
 シタやバッテリーの充放電を兼ね備え
 た外皮となるので、ロボティクスにお
 ける新しいロボット工学の進展や、メカ
 トロニクスにおける新しいセンシング
 技術の進展に寄与することになる。こ
 うした技術はロボティクスやメカトロ
 ニクスにおいて今まで見た事が無く独
 自性があると共に、新しい学術的革新
 をもたらすものとなり、また、様々
 な使い方の創造性を生むことにもなる。

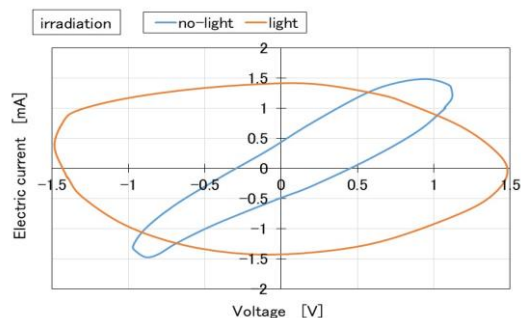


図5 放射線下でのCV曲線の変化^⑤

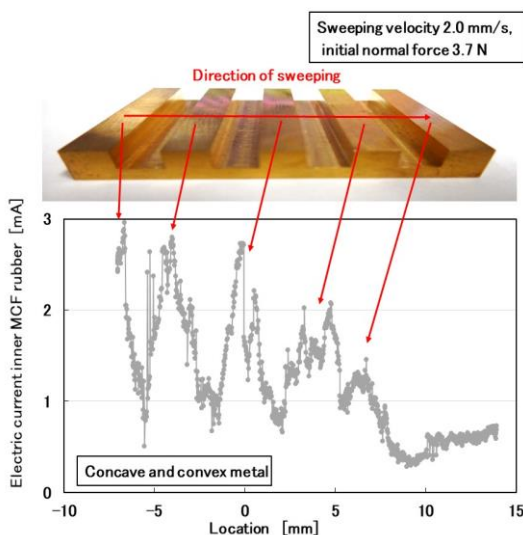


図6 凹凸面の性状を捉えるセンサの有効性^⑥

<引用文献>

- ① Kunio SHIMADA, Hiroshige KIKURA, Hideharu TAKAHASHI and Ryo IKEDA, Novel adhesion technique using metallic or non-metallic hydrous oxide of metal complexes involving magnetic compound fluid rubber under electrolytic polymerization and magnetic field for producing sensors, Sensors, Vol. 19, No. 3, 2019, 689
- ② Kunio SHIMADA, Elastic MCF rubber with photovoltaics and sensing on Hybrid Skin (H-Skin) for Artificial Skin by Utilizing Natural Rubber: 2nd report on the effect of tension and compression on the hybrid photo- and piezo-electricity properties in wet-type solar cell rubber, Sensors, Vol. 18, No. 6, 2018, 1848
- ③ Kunio SHIMADA, Elastic MCF rubber with photovoltaics and sensing on Hybrid Skin (H-Skin) for Artificial Skin by Utilizing Natural Rubber: Third report on electric charge and storage under tension and compression, Sensors, Vol. 18, No. 6, 2018, 1853
- ④ Kunio SHIMADA, Hiroshige KIKURA, Ryo IKEDA, Hideharu TAKAHASHI, Clarification of catalytic effect on large stretchable and compressible rubber dye-sensitized solar cells, Energies, Vol. 13, No. 24, 2020, 6658
- ⑤ Kunio SHIMADA, Ryoju KATO, Ryo IKEDA, Hiroshige KIKURA, Hideharu TAKAHASHI, γ -ray irradiation effect on MCF rubber solar cells with both photovoltaics and sensing involving semiconductors fabricated under magnetic and electric fields, World Journal of Mechanics, Vol. 10, No. 8, 2020, pp.95-119
- ⑥ Kunio SHIMADA, Ryo IKEDA, Hiroshige KIKURA, Hideharu TAKAHASHI, Enhancement of

diversity in production and application utilizing electrolytically polymerized rubber sensors with MCF: The second report on various engineering applications, Sensors, Vol. 20, No. 17, 2020, 4674

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 10件）

1. 著者名 Shimada Kunio, Ikeda Ryo, Kikura Hiroshige, Takahashi Hideharu	4. 巻 19
2. 論文標題 Development of a Magnetic Compound Fluid Rubber Stability Sensor and a Novel Production Technique via Combination of Natural, Chloroprene and Silicone Rubbers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 3901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/s19183901	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kunio SHIMADA, Ryo IKEDA, Hiroshige KIKURA, Hideharu TAKAHASHI	4. 巻 Vol.9, No.9
2. 論文標題 Development of Magnetic Compound Fluid Rubber Sensor for Practical Usage on γ -Irradiation and Energy Harvesting for Broad-Band Electromagnetic Waves	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 World Journal of Mechanics	6. 最初と最後の頁 205-231
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4236/wjm.2019.99014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Shimada Kunio, Kikura Hiroshige, Takahashi Hideharu, Ikeda Ryo	4. 巻 19
2. 論文標題 Novel Adhesion Technique Using Metallic or Non-Metallic Hydrrous Oxide of Metal Complexes Involving Magnetic Compound Fluid Rubber under Electrolytic Polymerization and Magnetic Field for Producing Sensors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 689
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/s19030689	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Shimada Kunio	4. 巻 5
2. 論文標題 Effect of Magnetic Field and Aggregation on Electrical Characteristics of Magnetically Responsive Suspensions for Novel Hybrid Liquid Capacitor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/magnetochemistry5020038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Shimada Kunio	4. 巻 18
2. 論文標題 Elastic MCF Rubber with Photovoltaics and Sensing for Use as Artificial or Hybrid Skin (H-Skin): 1st Report on Dry-Type Solar Cell Rubber with Piezoelectricity for Compressive Sensing	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s18061841	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kunio SHIMADA	4. 巻 18
2. 論文標題 Elastic MCF rubber with photovoltaics and sensing on hybrid skin (H-Skin) for artificial skin by utilizing natural rubber : 2nd report on the effect of tension and compression on the hybrid photo- and piezo-electricity properties in wet-type solar cell rubber	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1848
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s18061848	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kunio SHIMADA	4. 巻 18
2. 論文標題 Elastic MCF rubber with photovoltaics and sensing on hybrid skin (H-Skin) for artificial skin by utilizing natural rubber: Third report on electric charge and storage under tension and compression	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s18061853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kunio SHIMADA, Ryo IKEDA, Hiroshige KIKURA, Hideharu TAKAHASHI	4. 巻 20
2. 論文標題 Enhancement of diversity in production and application utilizing electrolytically polymerized rubber sensors with MCF: 1st report on consummate fabrication combining varied kinds of constituents with porous permeant stocking-like rubber	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 4658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s20174658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kunio SHIMADA, Ryo IKEDA, Hiroshige KIKURA, Hideharu TAKAHASHI	4. 巻 20
2. 論文標題 Enhancement of diversity in production and application utilizing electrolytically polymerized rubber sensors with MCF: The second report on various engineering applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 4674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s20174674	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kunio SHIMADA, Ryoju KATO, Ryo IKEDA, Hiroshige KIKURA, Hideharu TAKAHASHI	4. 巻 10
2. 論文標題 -ray irradiation effect on MCF rubber solar cells with both photovoltaics and sensing involving semiconductors fabricated under magnetic and electric fields	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 World Journal of Mechanics	6. 最初と最後の頁 95-119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4236/wjm.2020.108008	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo IKEDA, Kunio SHIMADA, Hideharu TAKAHASHI and Hiroshige KIKURA	4. 巻 5
2. 論文標題 Fundamental Study of Sensing Technique Utilizing Magnetic Compound Fluid Rubber Sensor Under Radiation Environment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Experimental Mechanics	6. 最初と最後の頁 185-190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kunio SHIMADA, Hiroshige KIKURA, Ryo IKEDA, Hideharu TAKAHASHI	4. 巻 13
2. 論文標題 Clarification of catalytic effect on large stretchable and compressible rubber dye-sensitized solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energies	6. 最初と最後の頁 6658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/en13246658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計7件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 池田 遼, 島田 邦雄, 高橋 秀治, 木倉 宏成
2. 発表標題 放射線環境下におけるMCF ゴムセンサの電位特性
3. 学会等名 第31回電磁力関連のダイナミックシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田邦雄
2. 発表標題 新しい多機能性を有するゴムにおけるセンサー化(金属とゴムの新しい接手法)
3. 学会等名 2019年年次大会日本ゴム協会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田邦雄, 嵯峨宣彦
2. 発表標題 ピエゾ効果・光起電力効果・キャパシタを同時に有するゴムセンサのセンサ化に関する研究
3. 学会等名 ロボティクス・メカトロニクス講演会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田邦雄
2. 発表標題 電解重合による新しい接着技術によるセンサ化に関する研究
3. 学会等名 令和元年度電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田邦雄, 池田 遼, 木倉宏成, 高橋秀治
2. 発表標題 大震災による放射能建屋内実装ロボットに搭載するための新しいセンサの開発, 放射能と高水温下に耐えるセンサの開発
3. 学会等名 第37回日本ロボット学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田邦雄
2. 発表標題 MCFゴムによる piezo素子と太陽電池の両機能を有するハイブリッドスキンの開発
3. 学会等名 日本ゴム協会2018年年次大会研究発表講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島田邦雄, 西田 均
2. 発表標題 ゴムを太陽電池化と piezo素子化する技術に関する研究
3. 学会等名 第27回MAGDAコンファレンス in Katsushika
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ゴムと金属等との接着方法	発明者 島田邦雄	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許出願2018-220957	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------