

発電するゲル「ゲル-エレクトレット」の創成に成功

～軽量で柔軟な運動センサとしてウェアラブルヘルスケア応用に期待～

配布日時：2024年4月18日 14時

NIMS（国立研究開発法人物質・材料研究機構）

国立大学法人北海道大学

学校法人明治薬科大学

概要

1. NIMS*、北海道大学、および明治薬科大学からなる研究チームは、多くの静電荷を内部に安定的に保持できるゲル材料（ゲル-エレクトレット）を開発しました。このゲルを組み込んだ自由変形可能な電極は、人体の運動などで生じる低周波の振動を電圧シグナルとして出力するセンサ機能を示すことから、ウェアラブルヘルスケアなどへの応用が期待されます。

2. ヘルスケアやロボティクスなどのソフトエレクトロニクスへの適応が可能な、柔軟、軽量、且つ自己発電できる材料への期待が近年高まっています。外部電源を用いずに静電荷を持続的に保持できるエレクトレット材料は振動発電素子への応用が可能であり、静電荷を安定化する π 共役色素部位と柔軟な分岐炭化水素（アルキル）鎖からなる難揮発性の常温液体（アルキル- π 液体）は、流動性のある液体エレクトレットとしてNIMSが先導して開発を進めている新規材料です。このアルキル- π 液体は優れた帯電特性を示し、さらに塗布や浸透などの方法を活用できることから成形加工性に優れる反面、流体であるため液漏れ・染み出しなど電極作製時の固定化や封止に課題がありました。また、発電機能の向上のために帯電量のさらなる増大も必要でした。

3. 今回研究チームは、アルキル- π 液体に微量の低分子ゲル化剤を加えることで貯蔵弾性率を4千万倍増加させ、固定化や封止が容易であるゲル（アルキル- π ゲル）の創成に成功しました。さらに、このゲルを帯電処理して得られたゲル-エレクトレットは、ゲル化によって内部に静電荷を閉じ込める効果が向上したために、母材（液体）と比較して24%の帯電量の向上を達成しました。また、ゲル-エレクトレットを組み込んだ柔軟な電極素子は、17Hzの低周波振動に対し出力600mV（液体素子より83%増大）の振動センサ機能を示しました。

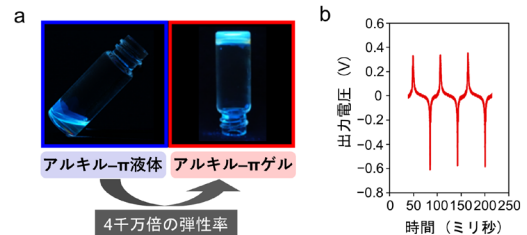


図.(a) アルキル- π 液体およびアルキル- π ゲルの写真。(b)アルキル- π ゲルを基材として作製した振動センサ素子の17 Hz振動に対する応答。

4. 今後、帯電特性（帯電量、帯電寿命）とゲル強度をさらに高めて素子性能を向上させることで、微弱な振動や様々な歪み変形に追従可能なウェアラブルセンサとしての実用化を目指します。また、本ゲル材料は回収し、振動センサ素子への再利用も可能なことから、サーキュラーエコノミーに資する材料としても期待できます。

5. 本研究はNIMS ナノアーキテクトゥクス材料研究センター（MANA）フロンティア分子グループ 堅山瑛人研修生（北海道大学-NIMS 連携大学院）、名倉和彦研究員、中西尚志グループリーダーと、明治薬科大学 山中正道教授らの研究チームによって行われました。

6. 本研究成果は2024年4月11日付で学術誌「Angewandte Chemie International Edition」でオンライン公開されました。

* 物質・材料研究機構は、その略称をNIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

研究の背景

医療技術や電子材料技術の発展に伴い、ヘルスケアやロボティクスなどのソフトエレクトロニクスに適用できる柔軟かつ軽量のソフト材料の開発が近年重要視されています。そのような機能性材料として、これまでに、機能性 π 共役色素部位を有するゲル化剤を用いて水や有機溶媒をゲル化した機能性ゲルが研究されてきました。しかしながらこのような機能性ゲルは、水や有機溶媒の揮発性のために大気中で長期間安定に利用できないことや、ゲル化剤の添加量によって機能性色素部位の含有量が制限されることから発現機能の高密度化の観点からも不利であり、実用化はほとんど進んでいませんでした。

一方、NIMS の中西らはこれまでに、光・電子機能を有する π 共役色素部位と、電気絶縁性を有し柔軟な分岐炭化水素（アルキル）鎖を組み合わせた、難揮発性の常温液体（アルキル- π 液体）の開発に取り組んできました。アルキル- π 液体は様々な変形に追従できる流動性、塗布や浸透などの方法を活用した優れた成形加工性を示し、超高濃度に機能性色素部位を含有できることから、次世代のソフトエレクトロニクス材料として注目されています。アルキル- π 液体は、コロナ帯電¹⁾によって注入された静電荷を液体内に安定に保持し、液状のエレクトレット²⁾として利用できることが見出されており、柔軟な電極に組み込んだ素子では、低周波の振動を電圧出力としてセンシングできます。この振動センサ素子は、医療や介護の現場などでの応用が期待されます。しかしながら、アルキル- π 液体は流体であるため、液漏れや染みだしなど、電極素子作製時の固定化や封止に課題がありました。したがって、用途に応じてアルキル- π 液体の弾性を簡便に調整できる手法が求められていました。また、より優れたセンサ素子を作製するために、帯電力をさらに向上させることも課題でした。このような背景から、アルキル- π 液体をゲル化することで、i) 弾性を高め、ii) 難揮発性、iii) 大気中で長期間安定に取り扱える、iv) 超高濃度に機能性色素部位を含有する、v) 帯電性に優れる、これまでになく新規ゲル材料が創成できると考えました。

研究内容と成果

今回研究チームは、液漏れや染みだしなどのアルキル- π 液体の固定化や封止における課題解決の観点において、低分子ゲル化剤³⁾によってアルキル- π 液体をゲル化し、貯蔵弾性率⁴⁾を制御するコンセプトを提案しました。この前例の無かったアルキル- π ゲルの基本的な物性を明らかにするため、 π 共役色素の一種であるナフタレン分子に分岐アルキル鎖を導入した液体分子（アルキル-ナフタレン液体、図 1a）について詳細な検討を行いました。アルキル-ナフタレン液体に微量（1 重量パーセント程度）の低分子ゲル化剤（図 1b）を加え、130°C に加熱して溶解させた後、室温に冷却することで、流動性を失ったゲルが得られました。母材となる液体と比べてゲルでは貯蔵弾性率が 4 千万倍増加しました（図 1c）。ゲル中にはナノメートルスケールの微小な繊維構造が形成されており、この網目状繊維構造の形成が貯蔵弾性率の大幅増加に起因していることがわかりました（図 1d）。

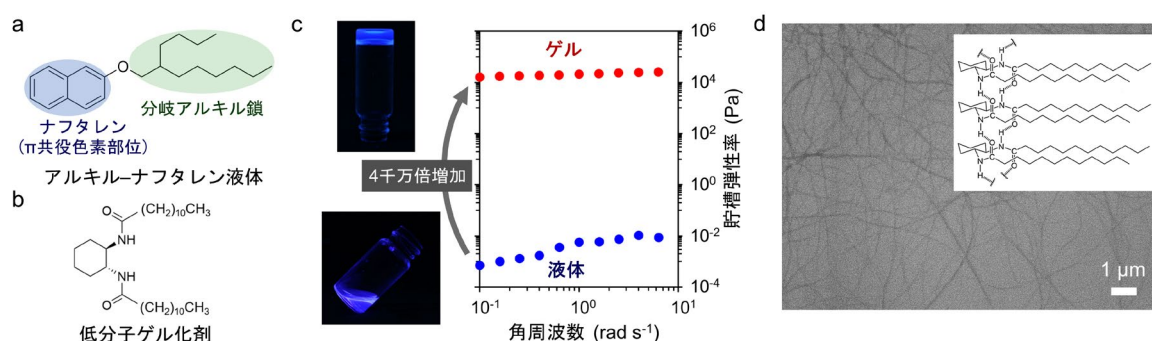


図 1. (a) アルキル-ナフタレン液体および (b) 低分子ゲル化剤の分子構造。(c) アルキル-ナフタレン液体およびそのゲルの写真と貯蔵弾性率。(d) ゲル中に形成された繊維構造の電子顕微鏡像と低分子ゲル化剤が組織配列した状態の模式図。

この手法は微量の低分子ゲル化剤をアルキル- π 液体に混合する簡便さに加えて、比較的粘度の低いアルキル-ナフタレン液体（粘度:46 mPa·s）だけでなく、粘度 17 Pa·s までの 3 桁に渡って粘度の異なる様々なアルキル- π 液体をゲル化することができる、汎用性の高い弾性率の制御技術と言えます。さらに、アルキル- π ゲルの独創的な点として、難揮発性と超高濃度に機能性色素部位を含有することが挙げられます。従来の機能性ゲルは、機能性色素部位を含有するゲル化剤を用いて、有機溶媒や水をゲル化させたものであ

り、有機溶媒や水の揮発のために大気中で長期間安定に扱うことができない難点がありました。また、ゲルとしての柔軟性を損なわないためには添加できる機能的な π 共役色素の量に制約があり、機能的な色素部位の含有率は数重量パーセント程度にとどまっていた。一方、アルキル- π 液体は常圧で195℃以上まで揮発せず液体として安定に存在できます。また、アルキル- π ゲルは大気中で10か月以上にわたってゲル状態で保存できることが確認されています。さらに、母材であるアルキル- π 液体自体が高濃度で機能的な色素部位を含有し、同時に優れた柔軟性・変形性を有することから、ゲル化した後も柔らかさを損なうことなく、かつ超高濃度（最大59重量パーセント）に機能的な色素部位を含有する、これまでにない機能的な π ゲルとなりました。

こうしたアルキル- π 液体のなかで、 π 共役色素の一種であるピレンを分岐アルキル鎖によって液体化した分子（アルキル-ピレン液体、図2a）は、比較的大きな π 共役色素部位を有し、絶縁性の分岐アルキル鎖を多く有しており、静電荷の安定的な貯蔵において有利な液体です。研究チームはアルキル-ピレン液体をゲル化し（図2b）、コロナ帯電処理によってゲル-エレクトレットを創成しました。更に、柔軟な電極で挟んで封止することで振動センサ素子を作製しました（図2c）。正極コロナ帯電処理では、 N_2^+ 、 O_2^+ 、 H_3O^+ などの大気中の帯電した化学種がアルキル- π 液体またはゲル中に注入されます。図2dに示すように、この素子に圧力、振動や歪みが加わると、電極間距離の変化に応じて電圧が生じることから、振動や歪みのセンシングに利用できます。本振動センサでは、エレクトレットの電荷保持量が大いほど、大きい出力電圧が生じます。ゲル化によって、電極素子作製の際の封止や固定化が容易になったことに加え、帯電量は液体より24%増加しました。これは、ゲル化により液体の流動性が低下したことによって、帯電した化学種がゲル内部により効果的に閉じ込められたためと考えられます。また、ゲル-エレクトレットを組み込んだ柔軟な電極素子では、17 Hzの振動に対し出力600 mV（液体素子より83%増大）の振動センサ機能を示しました（図2e, f）。また、本研究では、一度エレクトレットとして使用したアルキル- π ゲルを回収し、振動センサ素子への再利用も可能なことを確認しており、サーキュラーエコノミーの観点でも有益な材料であることを実証しました。

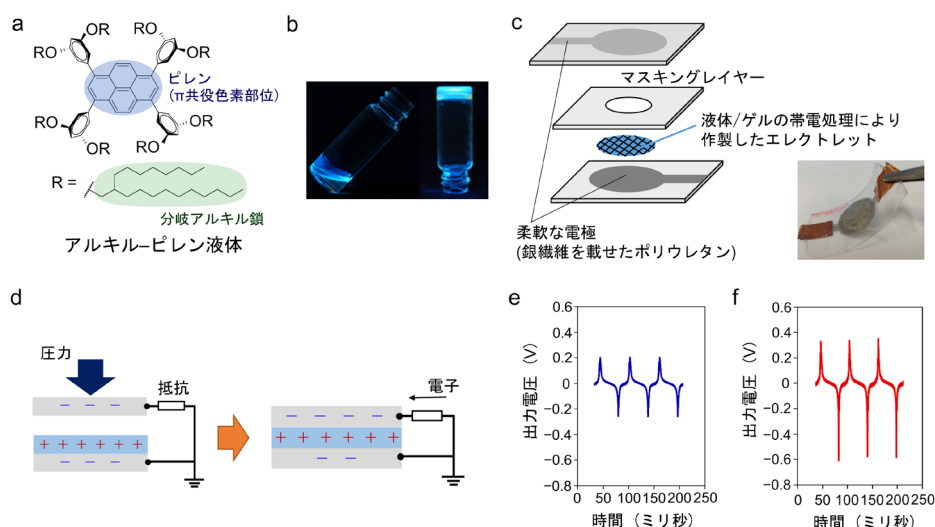


図2. (a) アルキル-ピレン液体の分子構造と、(b) 液体状態(左)およびゲル化後(右)の写真。(c) 振動センサ素子の構造および写真。(d) 振動センサ素子の動作メカニズム。(e) アルキル-ピレン液体および (f) そのゲルを基材として作製した振動センサ素子の17 Hz振動に対する出力電圧。

今後の展開

今後、帯電特性（帯電量、帯電寿命）とゲル強度をさらに高めて素子性能を向上させることで、微弱な振動や様々な歪み変形に追従可能なウェアラブルセンサとしての実用化（主にヘルスケアやロボティクス分野）を目指します。また今回開発したゲル材料は超高濃度に π 共役色素部位を含有することから、高性能な光電子機能的な材料として期待されるものであり、エレクトレット応用以外にも今後の研究開発によって新たなエレクトロニクス応用を開拓していきます。

掲載論文

題目：Alkyl- π Functional Molecular Gels: Control of Elastic Modulus and Improvement of Electret Performance
著者：Akito Tateyama, Kazuhiko Nagura, Masamichi Yamanaka, Takashi Nakanishi
雑誌：Angewandte Chemie International Edition (doi: 10.1002/anie.202402874)
掲載日時：2024年4月11日

用語解説

(1) コロナ帯電

一般に高圧力の気体中で一方の電極の近辺だけに高電界が集中するときにおこる部分放電をコロナ放電と呼び、その外観が王冠（コロナ）に似ていることからこの名がつけられています。コロナ放電によって発生したイオンを絶縁体表面に導いて帯電させる方法をコロナ帯電と呼びます。

(2) エレクトレット

電界のない状態においても、素材の表面近傍に電荷を半永久的に保持できる荷電体材料のこと。磁石（magnet）にならってエレクトレット（electret）と名付けられました。

(3) 低分子ゲル化剤

液体に少量添加することによって、ゲル化させることができる低分子量の化学物質のこと。分子同士が弱い結合によって連なって配列することができる化学構造になっており、液体中で連なった分子鎖がさらに集まって繊維構造を形成することによって液体の流動性を低下させ、ゲル化させることができます。

(4) 貯蔵弾性率

物体に外力やひずみが加わったときに、そのエネルギーが物体内に蓄えられる度合いを示す物理量。貯蔵弾性率が高いほど、物体が変形に対して固体的な挙動を取り、固い材料であることを示します。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

NIMS ナノアーキテクトニクス材料研究センター フロンティア分子グループ
グループリーダー 中西 尚志（なかにし たかし）

E-mail: NAKANISHI.Takashi@nims.go.jp

TEL: 029-860-4740

URL: https://www.nims.go.jp/funct_mol_g/

（報道・広報に関すること）

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

国立大学法人北海道大学 社会共創部広報課 広報・渉外担当

〒060-0808 北海道札幌市北区北8条西5丁目

E-mail: jp-press@general.hokudai.ac.jp

TEL: 011-706-2610

明治薬科大学 広報課（担当：高橋）

〒204-8588 東京都清瀬市野塩 2-522-1

E-mail: koho@my-pharm.ac.jp

TEL: 042-495-8615