

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03846

研究課題名（和文）水素吸蔵型イオン導電性ハイブリッドアクチュエータの機械的・電気化学的特性評価

研究課題名（英文）Mechanical and electrochemical evaluation of hydrogen-driven ionic polymer metal composite actuator

研究代表者

大宮 正毅 (Omiya, Masaki)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：30302938

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、パラジウムを電極に持つイオン導電性高分子アクチュエータの開発を行った。このアクチュエータは、パラジウムが水素吸蔵時に示す体積膨張と、高分子電解質膜中で生じる陽イオンの移動に伴う体積膨張という2つの原理を利用したハイブリッドアクチュエータである。屈曲変形の理論モデルを新たに構築し、それぞれの駆動メカニズムの寄与度を明確にすることで、効率的にアクチュエータを駆動させるための設計指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン導電性高分子アクチュエータは、柔軟、低消費電力、水中で駆動できるなどの利点がある。本研究では、従来の駆動メカニズムに加えて、電極に水素吸蔵合金を用いることで、陽イオン移動と水素吸蔵による体積膨張の2つの駆動原理を利用した新たなアクチュエータを提案した。そして、屈曲変形の理論モデルを構築し、駆動メカニズムを明確化した点に学術的意義がある。さらに、将来の水素社会を見据えて、水の電気分解により発生する水素を利用した新たな機械要素を示した点に社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed an ionic conductive polymer actuator with palladium as an electrode. This actuator is a hybrid actuator that utilizes two principles: volume expansion indicated by palladium during hydrogen absorption and volume expansion due to the movement of hydrated cations in polymer electrolyte membranes. By constructing a new theoretical model for bending deformation and clarifying the contribution of each driving mechanism, a design guideline for efficiently driving the actuator was obtained.

研究分野：材料力学，破壊力学

キーワード：アクチュエータ 高分子 水素吸蔵合金 パラジウム 薄膜

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、高分子を利用したソフトアクチュエータが盛んに研究され、人工筋肉やマイクロカテーテルなどに応用されている。その中でも高分子電解質を金属薄膜で挟んだイオン導電性高分子アクチュエータは、曲げ剛性が小さく変形が大きい、数 V 程度の電圧で稼動、消費電力・発熱が少ない、水溶液中でも稼動する、などの利点があり、次世代アクチュエータとして期待されている。イオン導電性高分子アクチュエータは、電場を印可すると、高分子電解質膜内の水和した陽イオンが陰極に移動し、陰極側が膨張、陽極側が収縮することで湾曲が生じ駆動する。他方、次世代エネルギー源として期待されている水素を利用したアクチュエータの開発も盛んに研究されている。パラジウム等の水素吸蔵合金を利用し、水素の吸蔵・放出時に生じる体積膨張を利用したアクチュエータである。

水溶液中でイオン導電性高分子アクチュエータに電圧を印可すると、電極で水の電気分解が起こり水素が発生する。本研究では、この水素を電極の体積膨張に利用して、これら 2 つの動作原理を合体させた新たな低消費電力、高出力なハイブリッドアクチュエータを創生する。しかしながら、このハイブリッドアクチュエータの実用性を考えた場合、以下のような課題を解決する必要がある。

- 電極金属と高分子電解質膜とを組み合わせた複合膜としての機械的特性及び長期信頼性（疲労、環境雰囲気下における劣化）。
- 電極膜の成膜時に発生する残留応力の評価、及び、残留応力が及ぼすイオン導電性高分子アクチュエータの機能特性への影響。
- 電極膜と高分子電解質膜の界面における機械的・電気的結合状態の変化とそれによるイオン導電性高分子アクチュエータの機能特性への影響。

などがあげられ、これらの機械的・電気的信頼性を明らかにすることが実用上大変重要である。これらは主にアクチュエータを長期動作した場合の機能劣化に関連しており、これらの課題を解決することで、長期間信頼性のあるアクチュエータを開発することが可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、水素吸蔵合金であるパラジウムを電極とするイオン導電性高分子アクチュエータの創生と、その機械的・電気化学的特性を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 理論モデルの構築

パラジウムを電極とするイオン導電性高分子アクチュエータは、図 1 に示す 2 つのメカニズムで駆動する。1 つ目は、高分子電解質膜中に存在する水和した陽イオンが、電場が印可されると陰極側へ引き寄せられ、陰極側の高分子電解質膜が体積膨張することである。2 つ目は、水の電気分解により陰極側で発生する水素が、電極金属であるパラジウム中に侵入すると、パラジウムの格子間隔が広がり陰極が体積膨張することである。本研究では、図 2 に示すような三層の片持ちはりを考え、陰極に水素吸蔵による体積ひずみを導入することで、水素吸蔵による変形モデルを構築した。さらに、アクチュエータに発生している全曲げモーメントに対する 2 つのメカニズムの寄与率を算出し、アクチュエータ長さや電極膜厚の影響について調査した。

#### (2) アクチュエータの製作

ベースフィルムとして市販のポリ塩化ビニル (PVC) 膜 (厚さ 0.290 mm) および陽イオン交換膜 (Nafion117, 厚さ 0.178 mm) を使用した。それぞれの表面をサンドペーパーで粗くした後、純水で洗浄し、無電解めっき法を適用して、膜表面にパラジウムのメッキ層を成膜した。パラジウム電極を成膜した後、40 mm×10 mm の寸法に機械加工し、両面の電極を互いに絶縁することにより、パラジウム電極 PVC アクチュエータ (Pd-PVC) およびパラジウム電極イオン導電性高分子アクチュエータ (Pd-IPMC) を製作した。パラジウム電極の厚さの影響を調べる実験では、無電解めっきプロセスを複数回繰り返し、メッキ層の厚さを変化させた。なお、Pd-IPMC アクチュエータは、硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 水溶液に浸して、陽イオン交換膜中の水素イオンをナトリウム陽イオンに置換して実験に供した。

#### (3) 先端変位測定

水溶液中でアクチュエータの先端変位を測定する実験装置の概要を図 3 に示す。アクチュエータの付け根の 15 mm は電極クリップで固定されており、残りの 25 mm の部分がアクチュエータの有効作動長となる。アクチュエータの作動部分は水溶液に浸され、ポテンショ・ガルバナスタットを用いて、アクチュエータに電圧を印可した。アクチュエータの先端変位は、レーザー変位センサーを使用して測定し、データロガーを使用して先端変位を記録した。

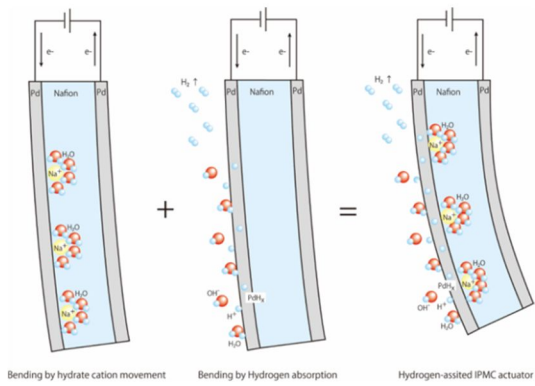


図 1：アクチュエータの駆動メカニズム

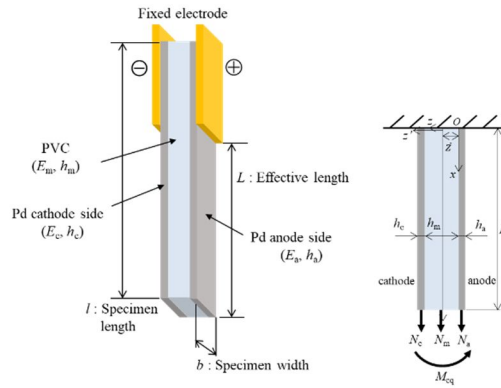


図 2：三層片持ちはりモデル

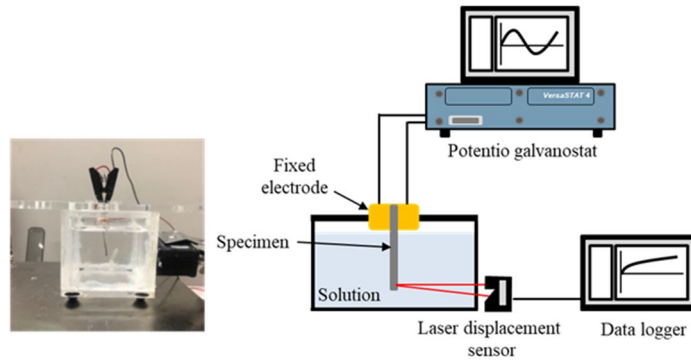


図 3：先端変位測定システムの概要

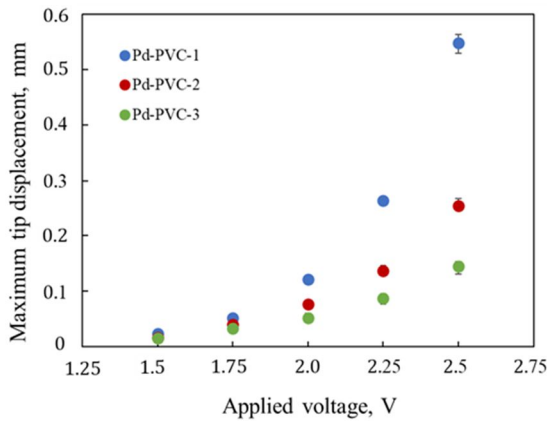


図 4：先端変位測定結果 (Pd-PVC)

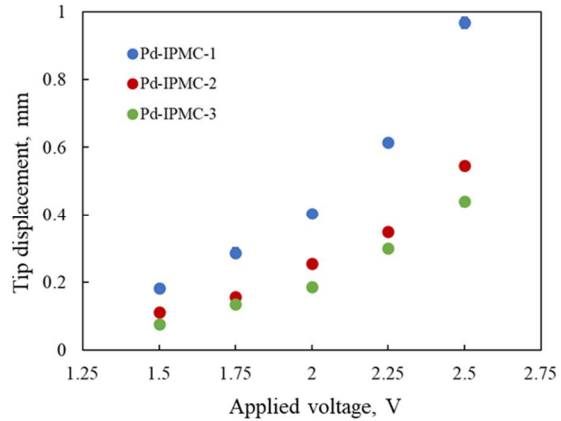


図 5：先端変位測定結果 (Pd-IPMC)

#### 4. 研究成果

##### (1) 先端変位測定結果

図 4 にパラジウム電極 PVC アクチュエータ (Pd-PVC) の先端変位を示す。それぞれ、0~1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5 V の直流ステップ電圧を 10 秒間印可した後の最大先端変位を示している。先端変位は、印加されたステップ電圧とともに増加し、電極厚さが薄い方が、先端変位は大きくなっている。なお、電極厚さは、Pd-PVC-1 < Pd-PVC-2 < Pd-PVC-3 の順で厚くなっている。これは、電極が薄いほど曲げ剛性が小さくなるためである。

図 5 にパラジウム電極イオン導電性高分子アクチュエータ (Pd-IPMC) の先端変位を示す。それぞれ、0~1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5 V の直流ステップ電圧を 10 秒間印可した後の最大先端変位を示している。Pd-PVC アクチュエータと同様に、先端変位は印加されたステップ電圧とともに増加し、電極厚さが薄い方が、先端変位は大きくなっている。電極厚さは、Pd-IPMC-1 < Pd-IPMC-2 < Pd-IPMC-3 の順で厚くなっている。また、図 4 と比較すると、Pd-IPMC の方が、全体的に先端変位量が大きくなっていることがわかる。

##### (2) 水素吸蔵により生じる電極金属の体積ひずみと曲げ応力

図 6(a) は、水素吸蔵により生じる陰極の体積ひずみを示している。体積ひずみは時間とともに増加し、印可電圧が高いほど大きくなっている。また、図 6(b) は電極金属に生じる曲げ応力を示し

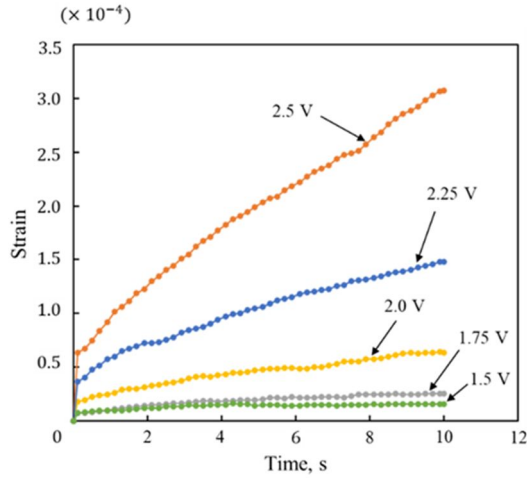


図 6(a)：水素吸蔵による陰極電極の体積ひずみ

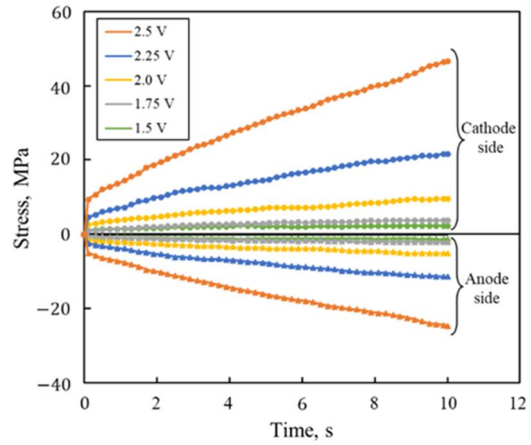


図 6(b)：水素吸蔵により生じる曲げ応力

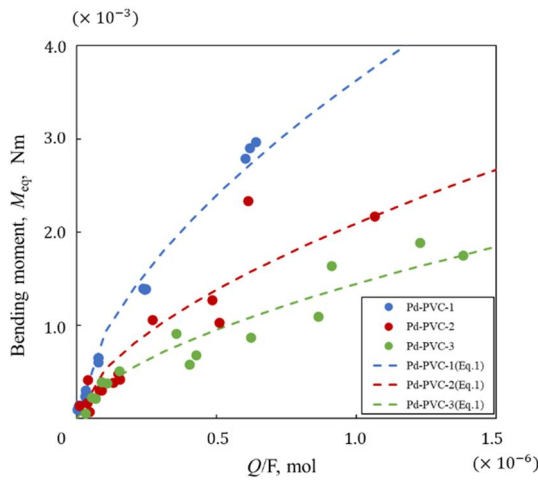


図 7(a)：曲げモーメントの予測結果(Pd-PVC)

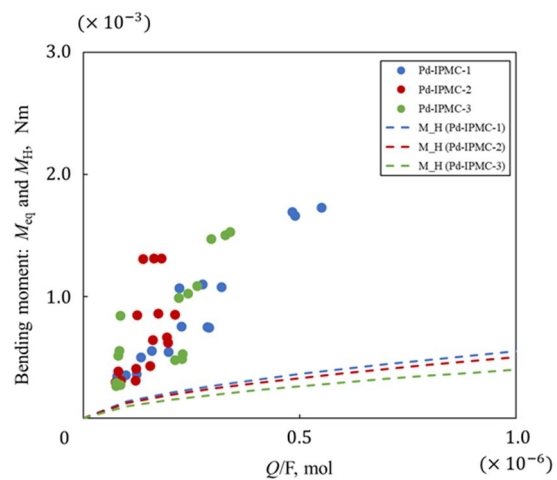


図 7(b)：曲げモーメントの予測結果(Pd-IPMC)

ている。陰極側は水素吸蔵により体積膨張するため引張応力が現れ、反対に陽極側は圧縮応力が現れる。陰極側での引張応力は時間とともに増加し、2.5VDC ステップ電圧で約 40MPa に達している。純パラジウムの降伏強度は約 60MPa であるため、本研究の範囲内であれば弾性変形と仮定できる。なお、中立軸が断面中心から陽極側にシフトするため、陽極側の応力の絶対値は陰極側の応力の絶対値よりも小さくなる。

### (3) 曲げモーメントの予測式

本研究では、水の電気分解で発生する水素をアクチュエータの駆動力として利用する。ここでは、アクチュエータに流れる電流値から、水素発生に消費された電荷量を見積り、さらに発生曲げモーメントと関連づける式を導出した。Sievert の法則によると、パラジウム電極への水素の透過性は、電極表面の水素分圧に依存する。さらに、Faraday の水の電気分解の法則から、生成される水素の量は電荷量  $Q$  に比例することから、アクチュエータに生じる曲げモーメントと電荷量は次式で関係づけられることを見出した。

$$M_H = \left(\frac{Q}{F}\right)^n \cdot f\left(\frac{h_c}{b}\right) \quad (1)$$

ここで、 $n$  は定数であり 0.6 とした。 $F$  は Faraday 定数、 $h_c$  は陰極の電極厚さ、 $b$  はアクチュエータの幅である。また、Pd-PVC アクチュエータの実験結果から、関数  $f(h_c/b)$  として次式が得られた。

$$f\left(\frac{h_c}{b}\right) = 30 \exp\left\{-637\left(\frac{h_c}{b}\right)\right\} \quad (2)$$

図 7(a)に Pd-PVC アクチュエータの実験結果と式(1)との比較結果を示す。種々の膜厚に対して、良好な予測結果が得られていることがわかる。式(1)は機械 - 電気 - 化学連成式となっており、アクチュエータ駆動時の電流値から、出力モーメントを予測することができる。図 7(b)に Pd-IPMC アクチュエータの実験結果と式(1)との比較結果を示す。この場合、実験結果と予測式とは乖離しており、この差分が、電解質膜内部の水和陽イオンの移動による発生モーメントと考える

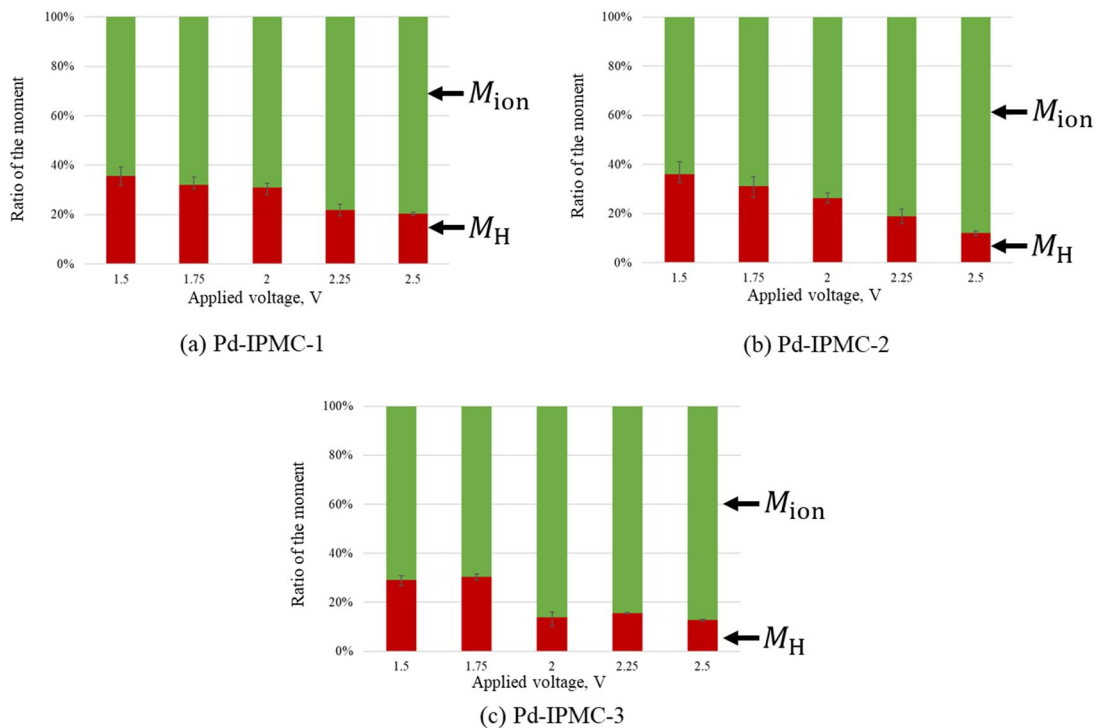


図 8：曲げモーメントに対する駆動メカニズムの寄与率  
(電極膜厚：Pd-IPMC-1 < Pd-IPMC-2 < Pd-IPMC-3)

ことができる。

#### (4) 全曲げモーメントに対する 2 つの駆動メカニズムの寄与率

図 7(b)で示したように、Pd-IPMC アクチュエータの発生曲げモーメントは、水素吸蔵によるものと、水和陽イオンの移動によるものに分類できる。アクチュエータ全体の曲げモーメントに対するそれぞれの寄与率を図 8 にまとめる。水素吸蔵による発生モーメント  $M_H$  の寄与率は、1.5 V DC では約 30~40%、2.5 V DC では 10~20%となっており、印加電圧の増加とともに減少している。また、薄い電極のほうが、水素吸蔵により生じるモーメントの寄与率が大きいことがわかる。これは、薄い電極のほうが、陰極に流入する電荷が水の電気分解で消費される傾向にあり、その結果、 $M_H$  の寄与率が大きくなったものと考えられる。一方、厚い電極の場合、電極と電解質膜の界面に電気二重層が形成され、電荷がトラップされやすくなり、より多くの水和陽イオンが陰極側に引き寄せられるため、 $M_{ion}$  の寄与率が大きくなったものと考えられる。以上のことから、薄いパラジウム電極を備えた Pd-IPMC アクチュエータのほうが、水素を駆動源として活用する際には、効果的であるといえる。

#### 5. まとめと今後の展望

本研究では水素吸蔵型イオン導電性ハイブリッドアクチュエータを提案し、実際にアクチュエータを製作し、その変形挙動を確認した。さらに、三層の片持ちはりを考え、陰極に水素吸蔵による体積ひずみを導入することで水素吸蔵による変形モデルを構築した。このモデルを用いて、水素駆動アクチュエータの発生モーメントを導出し、さらに、イオン導電性高分子アクチュエータへ応用することで、駆動メカニズムの分類、寄与度を評価した。これにより、水素吸蔵型イオン導電性ハイブリッドアクチュエータを設計する際の知見を深めることができた。また、水の電気分解により生じる水素量とアクチュエータに発生する曲げモーメントを関連づけるために、機械-電気-化学を結びつける新たな予測式を提案した。

今後の展望としては、アクチュエータ内部での更なる現象の解明、特に、駆動環境により影響を調査する必要がある。また、電極金属自体の結晶構造と局所機械的強度の把握、電極金属における電気化学反応 結合界面における機械的・電気的特性の変化を明らかにしていく必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masaki Omiya, Masato Kurokawa	4. 巻 46
2. 論文標題 Modelling and hydrogen-induced stress characterization of hydrogen-driven soft actuator using water splitting	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 2835-2843
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2020.10.119	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 Masaki Omiya, Masato Kurokawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Deformation mechanism of hydrogen-assisted ionic polymer metal composite actuator	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mechanics of Advanced Materials and Structures	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15376494.2021.2011990	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Masaki Omiya, Masato Kurokawa
2. 発表標題 Hydrogen-assisted ionic polymer metal composite (IPMC) actuator
3. 学会等名 The 7th Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures (ACMFMS2020+1) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masato Kurokawa, Masaki Omiya
2. 発表標題 Deformation characteristics of hydrogen storage type IPMC actuator
3. 学会等名 5th International Conference on Materials and Reliability (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒川正人, 大宮正毅
2. 発表標題 水素吸蔵型IPMCアクチュエータの変形特性
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大宮正毅
2. 発表標題 高分子基材上のパラジウム薄膜における水素吸蔵に伴うはく離解析
3. 学会等名 日本機械学会M&M2019材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masato Kurokawa, Masaki Omiya
2. 発表標題 Measurement of Output Force of Stacked Ionic Polymer Metal Composites(IPMC) Actuators
3. 学会等名 Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------