

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760084

研究課題名(和文)イオン導電性高分子アクチュエータにおける疲労損傷メカニズムの解明

研究課題名(英文)Study on fatigue damage mechanism of Ionic Polymer Metal (IPMC) actuator

研究代表者

大宮 正毅(Omiya, Masaki)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：30302938

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：イオン導電性高分子アクチュエータとは、イオン導電性高分子の両面に電極を接合したものであり、水溶液中で電極間に電圧を印加すると高分子内部の水和した陽イオンが陰極側へ移動することにより屈曲運動を示す。このアクチュエータは、軽量で柔軟、湿潤な環境下で駆動可能、小型化が可能といった特徴を持つが、長期使用時の機能の保証について十分に検討されてはいない。そこで、本研究ではイオン導電性高分子アクチュエータにおける電極金属および高分子電解質膜の疲労特性に着目し、それらの疲労損傷メカニズムを明らかにし、さらに電気的特性との関係を調査することで、長期使用時のアクチュエータの応答劣化機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：An ionic polymer-metal composite (IPMC) actuator undergoes a large bending motion when a low electric field is applied across its thickness. IPMC actuators are thus promising for a wide range of applications. However, basic understanding of long-term durability under AC voltage has not been revealed. Therefore, in this project, we aimed to evaluate the deformation properties of IPMC actuator under long-term AC voltage. To evaluate deformation properties, tip displacement and the voltage between both electrodes were measured. Additionally, by the AC impedance measurement, three electric factors that could cause the change of deformation properties were examined. It is concluded that there are three degradation mechanism for the long-term motion of IPMC actuator; ion migration in Nafion membrane, mechanical damage on electrodes, and chemical reaction on electrodes.

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 金属 薄膜 疲労 イオン 損傷

1. 研究開始当初の背景

近年、イオン導電性アクチュエータが研究され、人工筋肉やマイクロカテーテルなどに応用されている。これは、イオン導電性高分子に電場をかけると、水和したカウンターイオンが陰極に移動し、陰極側が膨潤、陽極側が収縮することで湾曲が生じる。イオン導電性高分子をアクチュエータとして用いる利点は、曲げ剛性が小さく変形が大きい、数 V 程度の電圧で稼動し、消費電力・発熱が少ない、水溶液中でも稼動する、などが挙げられる。しかしながら、実用性を考えた場合、イオン導電性高分子アクチュエータの機械的な強度・信頼性の検討がほとんど行われていないのが現状である。例えば、

- 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付着強度と、界面付着強度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。

などの課題があげられ、これらの機械的強度・信頼性を明らかにすることが実用上大変重要である。

2. 研究の目的

本研究課題では、イオン導電性高分子アクチュエータにおける電極金属および高分子電解質膜の疲労特性に着目し、その疲労損傷メカニズムを解明する、さらに電気的特性との関係を調べることで、アクチュエータの応答劣化機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

イオン導電性高分子膜Nafion[®]に無電解メッキ法で、電極金属としてパラジウム(Pd)を成膜した。次に、陽イオン種および濃度を揃えた硝酸ナトリウム(NaNO_3)水溶液および硫酸ナトリウム(NaSO_4)水溶液中で、イオン導電性高分子アクチュエータの繰返し動作試験を行った。このとき、図1に示すような変形特性評価システムを構築した。ファンクションジェネレータから電圧振幅一定の正弦波を発信し、アクチュエータに入力させ、その時のアクチュエータの変形応答をレーザー変位計にて測定した。これより、機械的特性の変化について評価した。また、繰返し動作試験中にイオン導電性高分子アクチュエータのインピーダンス測定を行い、バルク抵抗、電荷移動抵抗、電気二重層容量を測定した。これより、電気的特性の変化について評価した。

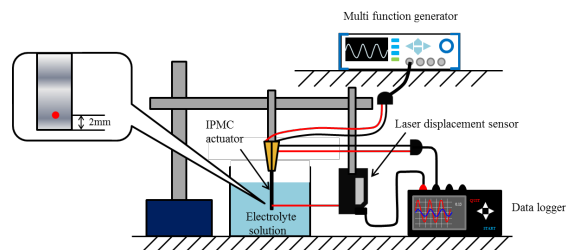


図1 変形特性評価システム

4. 研究成果

(1) 機械的特性評価

図2に繰返し動作試験中の印可電圧とアクチュエータ変位との時間変化を示す。これより、アクチュエータの変形応答は、入力電圧に対して位相の遅れはあるが、正弦波状の変形応答を示していることがわかる。また、図3,4にそれぞれの溶液で行った繰返し動作試験時の振幅を示す。硝酸ナトリウム(NaNO_3)水溶液中では、サイクル数が100を越えたあとに振幅の急激な増加が始まっていることがわかる。また、2000~3000サイクル付近で振幅が一定値をとるが、その後、緩やかに減少していることがわかる。一方、硫酸ナトリ

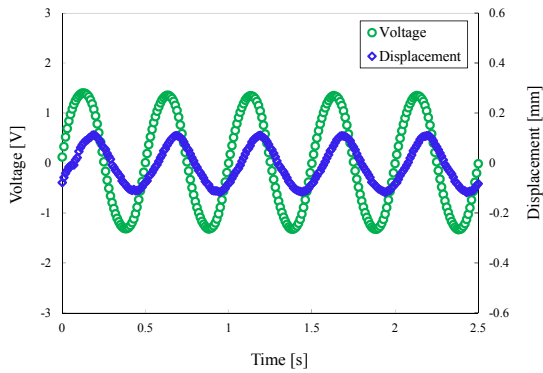


図2 先端変位と両端電圧の時間変化
(NaNO_3aq , 正弦波印加時)

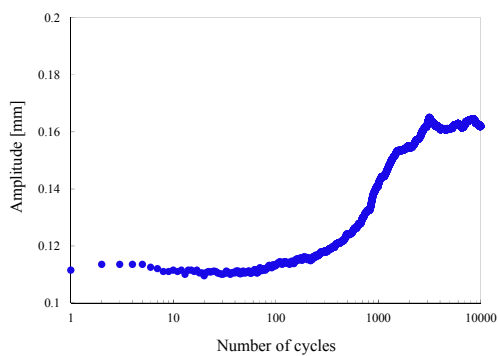


図3 先端振幅(NaNO_3aq , 正弦波印加時)

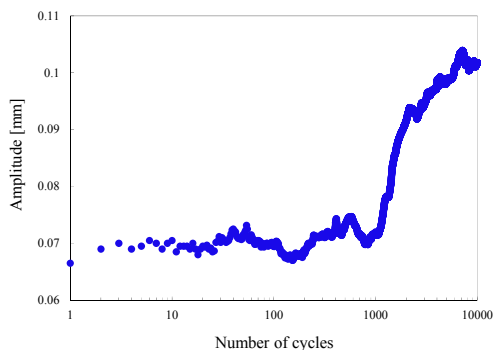


図4 先端振幅(NaSO_4aq , 正弦波印加時)

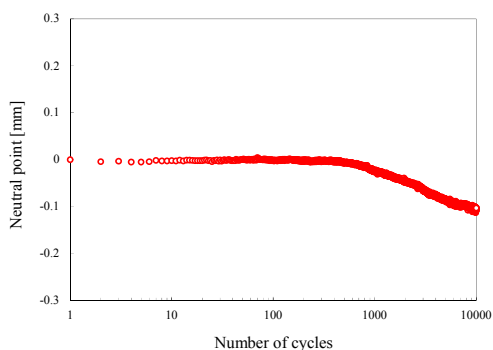


図5 各サイクルにおける中立点位置
(NaNO_3aq , 正弦波印加時)

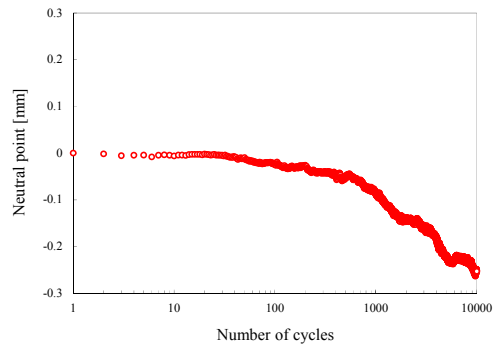
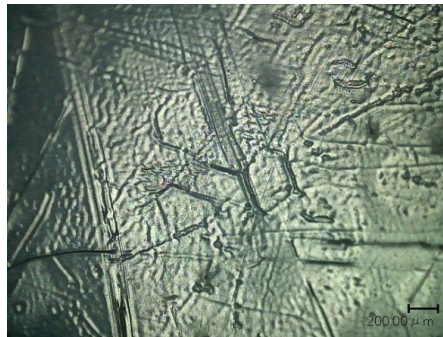


図6 各サイクルにおける中立点位置
(NaSO_4aq , 正弦波印加時)



(a)実験前



(b)実験後

図7 電極表面の観察結果

ウム(NaSO_4)水溶液中では、1000 サイクル後に振幅の増加が始まり、7000～8000 サイクルで増加が止まっていることがわかる。図5,6に各サイクルにおける中立点位置を示す。これより、どの条件においても実験全体を通して、負の方向へ中立点の位置が移動していることがわかる。このことから、サイクル数を増すごとに中立点位置がある一方に傾いていき、傾いていく方向と反対側の電極にかかる曲げによる引張応力が増していく可能性があることが示唆される。

実験後の電極表面の観察結果を図 7 に示す。これより、実験後では実験前と比較して電極表面にあるき裂の幅が広がっていることがわかる。また、実験前にき裂が存在していなかった場所にもき裂が発生していることが確認できた。これらのことから、繰返し変形によりイオン導電性高分子アクチュエータの電極表面はき裂の発生や進展といった損傷を受けることがわかった。また、電極表面を注意深く観察すると、水溶液液面と空気の境界部で電極がわずかに変色していることもわかった。

(2) 電気的特性評価

硝酸ナトリウム水溶液および硫酸ナトリウム水溶液中でイオン交換を行った後、交流インピーダンス測定を行い、これを 1 サイクル目におけるインピーダンスの測定結果とした。その後、繰返し動作試験（正弦波、振幅 3.0 V、周波数 2 Hz）をそれぞれの溶液中で試験片に印加し、各サイクル（10、100、200、500、1000、2000、5000、10000 サイクル）において交流インピーダンス測定を実施した。なお、各サイクルで測定後、両面の電極をショートさせたまま一定時間放置することで IPMC アクチュエータを初期状態（0 サイクル）に戻し、その後再び必要なサイクル数を 0 サイクルから印加するという流れで実験を行った。

図 8、9 に各水溶液における 1、10、100、1000、10000 サイクルでのナイキストプロットを示す。これよりサイクル数が増すごとにグラフが右側に倒れていくことがわかり、また、その長さも短くなっていくことからインピーダンスが徐々に小さくなっていることが確認できる。

次に、交流インピーダンス結果を図 10 に示す等価回路にフィッティングさせることで、イオン導電性高分子アクチュエータの構成要素の抵抗、容量成分を同定した。ここで

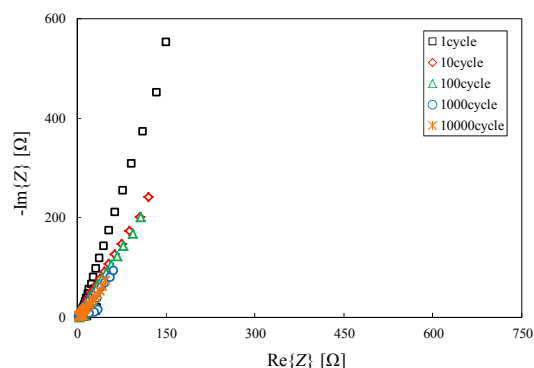


図 8 各サイクルでのナイキストプロット (NaNO₃aq)

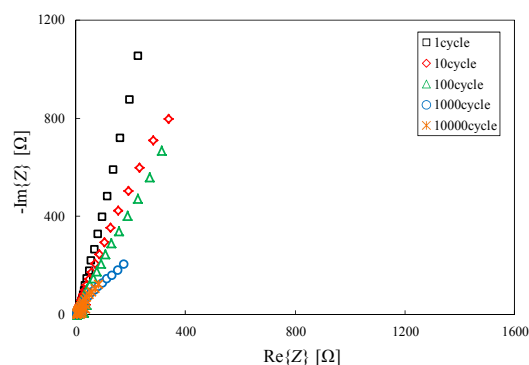


図 9 各サイクルでのナイキストプロット (NaSO₄aq)

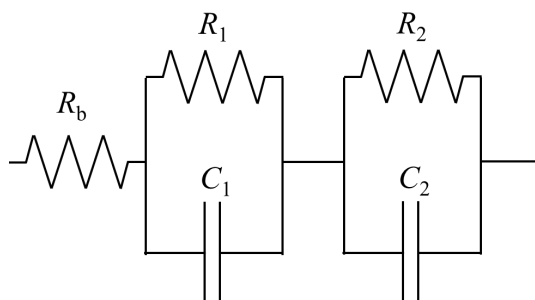
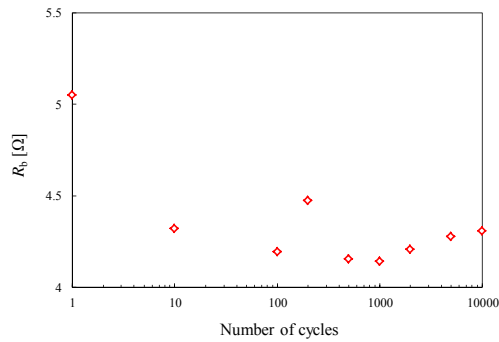


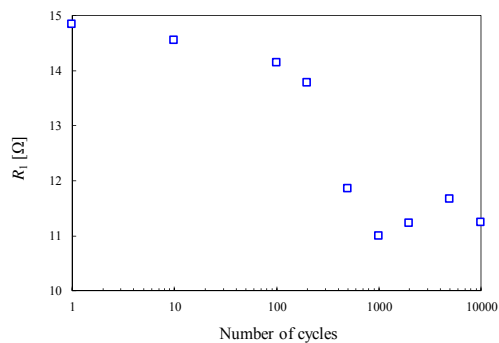
図 10 本研究で用いたイオン導電性高分子アクチュエータの電気的等価回路

R_b はバルク抵抗、 R_1, R_2 は電荷移動抵抗、 C_1, C_2 は電気二重層容量を示す。

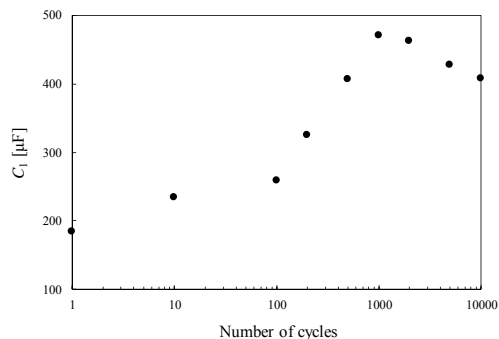
図 11(a)に硝酸ナトリウム水溶液における繰返しサイクル数とバルク抵抗 R_b との関係を示す。これより、電圧印加開始直後（1 サイクル後）から大きくバルク抵抗 R_b が減少している。しかし、その後は大きな変化がないことも確認できる。図 11(b)に繰返しサイクル



(a) バルク抵抗 R_b



(b)電荷移動抵抗 R_1



(c)電気二重層容量 C_1

図 11 サイクル数と電気的特性の変化 (NaNO₃aq)

数と電荷移動抵抗 R_1 との関係を示す。これより、100 サイクルまでは電荷移動抵抗 R_1 は緩やかに減少し、その後 100~1000 サイクルの間で急激に減少していることがわかる。図 11(c)に繰返しサイクル数と電気二重層容量 C_1 との関係を示す。これより、100 サイクル後から電気二重層容量が増加していること

がわかる。また、1000 サイクル後から減少に転じることも確認できる。

(3)アクチュエータの応答劣化メカニズム

繰返し動作時の機械的特性および電気的特性の変化から、イオン導電性高分子アクチュエータの応答劣化の原因は、高分子膜と電極界面付近のカウンターイオンの応答変化と電極金属の損傷とが組み合わさった複合的な要因が原因であると考えられる。すなわち、繰返しサイクル数の増加により、100 サイクル付近でカウンターの高分子膜-電極界面での抵抗が減少し、より多くのカウンターイオンが電気二重層を形成するようになり屈曲変形が大きくなる。一方、繰返し変形により電極金属に損傷が発生すると、アクチュエータの剛性が低下し、より変形がしやすくなり、振幅が大きくなる。その結果、屈曲時の体積変化が大きくなり、より多くのカウンターイオンが陰極に集まり、屈曲変形がさらに大きくなる。以上の過程を繰り返すことで、アクチュエータの振幅が次第に大きくなり応答が劣化すると考えられる。なお、中立点の変化は、両極での還元反応の程度の差異を表しており、元素分析の結果、酸化膜が形成されていることを確認している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

- (1) Wataru Aoyagi, Masaki Omiya, Mechanical and electrochemical properties of IPMC actuator with palladium electrodes in acid and alkaline solutions, Smart Materials and Structures, Vol.22, No.5, (2013), 055028 (10pp)(査読有)
- (2) Masaki Omiya, Wataru Aoyagi, Deformation behavior of ionic polymer metal composite actuator in several pH solutions”, Proceedings of SPIE, Smart

Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring 2013, Vol.8687, (2013), 868724-1-6. (査読無)

- (3) Wataru Aoyagi, Masaki Omiya, Characteristics of Ionic Polymer Metal Composite Actuator in several pH solutions, Proceedings of ISEM-ACEM-SEM-7th ISEM'12-Taipei, Taipei, Taiwan, (2012), Paper No. F108. (査読有)
- (4) 青柳 航, 大宮 正毅, イオン導電性高分子アクチュエータの変形挙動に関する pH 特性, 日本機械学会 2012 年度年次大会講演論文集, No.12-1, (2012), Paper No. J044111. (査読無)

[学会発表](計4件)

- (5) A. Takagi, M. Omiya, Effect of electrode deformation by chemical reaction on IPMC actuator, Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan, October 10-13, (2014).
- (6) Masaki Omiya, Wataru Aoyagi, Deformation behavior of ionic polymer metal composite actuator in several pH solutions”, 2013 SPIE Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, San Diego, California, United States, March 10-14, (2013).
- (7) Wataru Aoyagi, Masaki Omiya, Characteristics of Ionic Polymer Metal Composite Actuator in several pH solutions, ISEM-ACEM-SEM-7th ISEM'12 -Taipei, Taipei, Taiwan, November 8-11, (2012).
- (8) 青柳 航, 大宮 正毅, イオン導電性高分子アクチュエータの変形挙動に関する pH 特性, 日本機械学会 2012 年度年次大会, 金沢大学, 石川県金沢市, 2012 年 9 月 9 ~ 12 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大宮 正毅 (OMIYA MASAKI)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号: 30302938

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし