

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 2 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05687

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機械的・電気化学的損傷機構の解明

研究課題名(英文) Mechanical and Electrochemical Damage Mechanism of Ionic Polymer Metal Composite Actuators

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) 3,900,000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は、水溶液中で電場を印可すると水和した陽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屈曲する特徴を持つ。本研究では、イオン導電性高分子アクチュエータを長期間駆動させた際に問題となりうる機械的および電気的損傷メカニズムについて明らかにした。そして、電極金属の欠陥から生じるき裂の発生・進展を抑制することが、長期信頼性を確保するうえで重要であることを示した。

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 under a wet environment. This actuator is expected to be applied in a wide range of fields including microelectromechanical systems (MEMS) and artificial muscles. In this study, IPMC actuators with palladium electrodes were used. However, it was found that this actuator had very randomly deformation properties when AC voltage was applied. Therefore, in this study, the degradation mechanisms of IPMC actuators were revealed from mechanical and electrical points of view. The results suggested that it is important to suppress the surface crack initiation and propagation to ensure the long-term reliability of IPMC actuators.

研究分野：材料力学

キーワード：ソフトアクチュエータ 高分子 薄膜 疲労 破壊 損傷

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ソフトアクチュエータが注目されており、特に、イオン導電性高分子アクチュエータは、人工筋肉やマイクロカテーテルなどに応用されている。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。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、アクチュエータを繰り返し動作させたときの高分子電解質膜と電極金属における機械的および電気的損傷に着目し、イオン導電性高分子アクチュエータの損傷メカニズムの全容を解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 繰り返し変形時の機械的特性評価試験

図 1 に示すように、高分子電解質膜である Nafion 膜に無電解めっき法によりパラジウムを電極として製膜し、矩形状のイオン導電性高分子アクチュエータを製作した。その後、図 2 に示すような実験系において、40 mm × 5 mm のアクチュエータを純水中で上部をクリップで固定し、ファンクションジェネレータを接続した。クリップで固定する部分（図中赤部）は自由に決めることが可能であり、それにより固定されずに動作する長さを調節可能である。イオン導電性高分子アクチュエータの下端から 2 mm の位置にレーザー変位計のレーザーを当て、変位を測定した。レーザー変位計にはその出力を計測するためにデータロガーを接続した。

純水中のイオン導電性高分子アクチュエータに周波数 1.0 Hz、振幅 3.0 V、オフセッ

ト 0 V の正弦波を 5000 サイクル印加した。その後、60 秒間電圧を停止し、正弦波の周波数を 1.0 Hz ~ 8.0 Hz の間で 2 秒ごとに 0.1 Hz ずつ変化させながら印加した。その際のイオン導電性高分子アクチュエータの先端変位を測定し、アクチュエータの振幅および先端変位と正弦波の位相差を計算した。この変位および振幅を 5000 サイクル時の周波数特性とし、上記の操作を 10 回繰り返すことにより 5000, 10000, 15000, ... 50000 サイクル時の周波数特性を得た。また、実験前後において電極表面を光学顕微鏡により観察した。



図 1：製作した IPMC アクチュエータ（長さ 40mm × 幅 10mm × 厚さ 0.2mm）

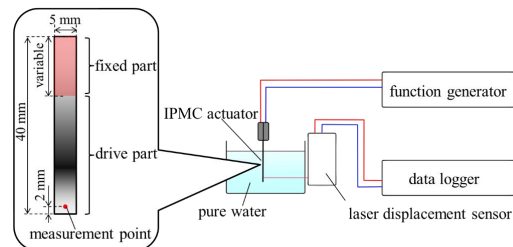


図 2：繰り返し変形時の機械的特性評価試験

#### (2) 繰り返し変形時の電気的特性評価試験

図 3 のような実験系において、機械的特性評価試験と同様に、イオン導電性高分子アクチュエータ上部を固定し、ファンクションジェネレータに接続した。アクチュエータの下端から 2mm の位置にレーザー変位計のレーザーを当て、この位置の変位を先端変位とした。ファンクションジェネレータとイオン導電性高分子アクチュエータの間に抵抗を接続し、抵抗にかかる電圧、イオン導電性高分子アクチュエータにかかる電圧、レーザー変位計の値をデータロガーにより記録した。抵抗は  $1.0 \pm 1\%$  のものを 2 つ並列に接続し、0.5 とした。

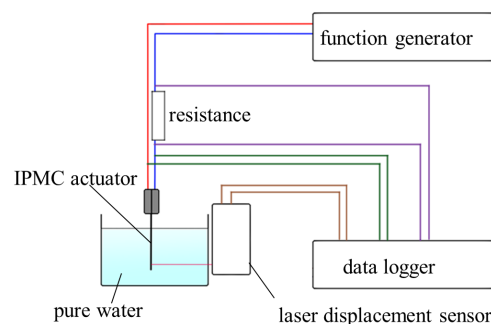


図 3：繰り返し変形時の電気的特性評価試験

### (3) 電極表面観察

イオン導電性高分子アクチュエータに振幅 3.0 V, 周波数 1 Hz の正弦波を印加し続け、振幅が 0 になるまで動作させた。動作前と動作後において電極表面をレーザー顕微鏡により観察し、算術平均粗さおよび最大谷深さを測定した。さらに、動作後のイオン導電性高分子アクチュエータの電極金属をエッチングにより除去し、Nafion 膜表面の粗さをレーザー顕微鏡で観察した。

### (4) 高分子電解質膜の破壊特性評価

パラジウムめっきを施す際に高分子電解質膜に化学的損傷を与える可能性を考慮して、化学的損傷を与えた高分子電解質膜の破壊抵抗および疲労き裂進展特性について調査した。鉄イオンを含む溶液中に過酸化水素水を入れ、高分子電解質膜を 80℃, 24 時間処理することで化学的損傷を与えた。その後、矩形の試験片を切り出し、両側にき裂を導入し、温度・湿度を制御しながら引張試験を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 繰返し変形時の機械的特性評価試験

図 4 に繰返し変形時の振幅と周波数の関係を示す。これより、繰返し数が増加するにしたがって、振幅が低下していることがわかる。また、固有振動数も繰返しサイクル数とともに変化していることがわかる。

さらに、片持ち梁によるモデル化を行い、固有振動数からヤング率を求めた結果を図 5 に示す。これより、繰返しサイクル数と

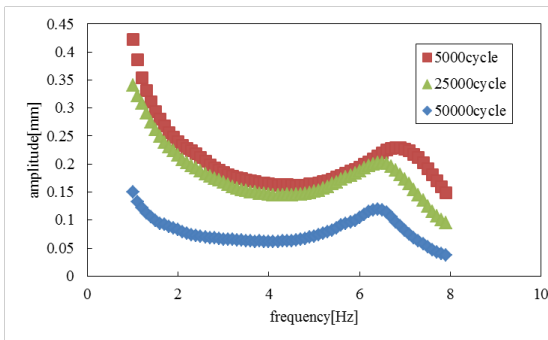


図 4：振幅と周波数の関係

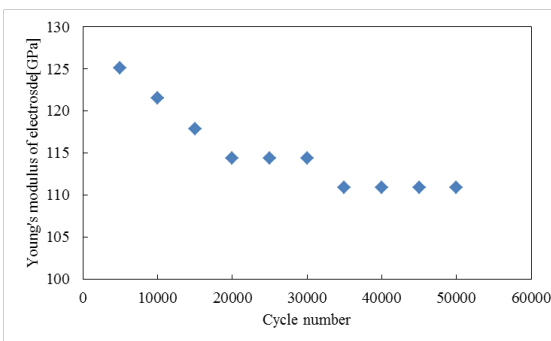


図 5：電極ヤング率とサイクル数の関係

もにヤング率は低下し、35000 サイクルで初期に比べて約 10%程度、ヤング率が低下することが分かった。

### (2) 繰返し変形時の電気的特性評価試験

図 6 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変化を示す。インピーダンスも一定の値をとらず、繰返しサイクル数とともに増加することがわかる。インピーダンスの値が一定でないということはすなわち、イオン導電性高分子アクチュエータに印加される電圧を一定に保てないことを意味する。電圧を一定に保てない場合、アクチュエータの動作もそれに伴い変動してしまうため、実用化の際には、何らかの制御システムを導入する必要がある。

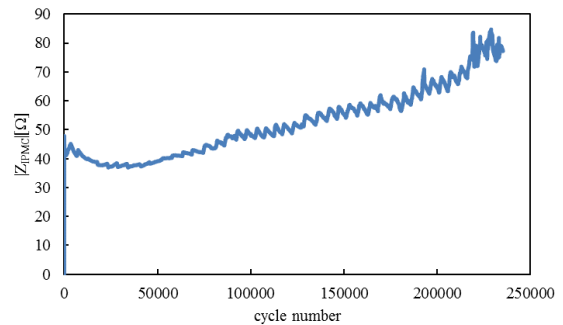


図 6：アクチュエータのインピーダンス変化

### (3) 電極表面観察

図 7 に繰返し動作前後の最大谷深さをレーザー顕微鏡で測定した結果を示す。動作後に最大谷深さが急激に大きくなっており、電極金属の厚さが数ミクロン程度であることから、イオン導電性高分子アクチュエータの動作によってき裂が成長し、電極金属から Nafion 膜内へき裂が進展していることがわかる。

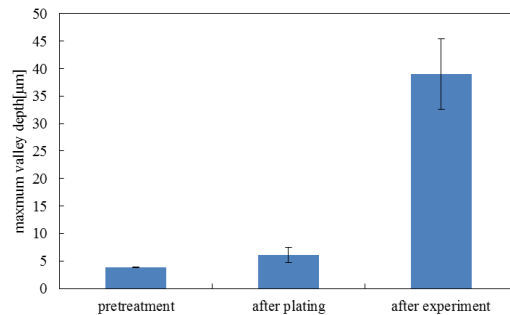


図 7：最大谷深さの比較

### (4) 高分子電解質膜の破壊特性評価

図 8 に化学処理前後の引張試験から求めた、Nafion 膜のき裂進展抵抗を示す。これより、いずれの温度・湿度条件においても、化学処理後は、き裂進展抵抗が低下していることがわかる。

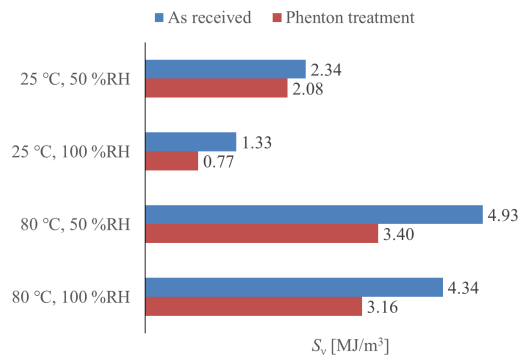


図 8 : 化学処理前後のき裂進展抵抗

以上より、イオン導電性高分子アクチュエータの繰返し動作における変形量の低下は以下のように説明できる。電極表面で発生したき裂が、電極深さ方向に進展し、Nafion 膜内部へと進展する。その結果、ヤング率の低下、インピーダンスの上昇を招き、アクチュエータへの印可電圧が低下することから、カウンターイオンの移動量が低下し、アクチュエータの変形量が低下する。

これらを防止するためには、電極金属における初期欠陥からのき裂発生・進展の抑制が重要であり、電極金属の高じん化、導電性高分子を採用するなどの対策が考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Wataru Aoyagi, Masaki Omiya, “ Anion Effects on the Ion Exchange Process and the Deformation Property of Ionic Polymer Metal Composite Actuators ”, Materials, 査読有, Vol.9, 2016, pp.1-12.

DOI: 10.3390/ma9060479

〔学会発表〕(計 2 件)

Tomoki Kawai, Masaki Omiya, “ Influence of Electrode Young's modulus on Deformation Behaviors of Ionic Polymer Metal Composite Actuator with Palladium Electrodes ”, Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016, Toyama, Japan, (2016)

川井朋紀, 大宮正毅, “ イオン導電性高分子アクチュエータにおける長期駆動時の変形特性 ”, 日本材料学会関東支部学生研究交流会, 東京, (2015)

## 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・教授

研究者番号 : 3 0 3 0 2 9 3 8