

イオン導電性アクチュエータの性能と
インピーダンスの研究

2010年 3月

中村 太郎

目次

第1章 序論.....	1
1.1 はじめに	1
1.2 高分子アクチュエータ	1
1.2.1 高分子アクチュエータの種類と特徴.....	1
1.2.2 イオンポリマーメタル複合体	3
1.2.3 IPMCの動作原理.....	5
1.3 本研究の背景と位置づけ	7
1.4 IPMCの電氣的インピーダンス	8
1.5 IPMCのデバイスへの応用	10
1.5.1 人工呼吸用痰除去装置.....	10
1.5.2 関節用曲げセンサ	11
1.5.3 IPMCを用いた魚ロボット	12
1.5.4 能動マイクロカテーテル.....	12
1.6 本論文の構成	14
参考文献	15
第2章 目的.....	18
第3章 IPMCの作製	19
3.1 はじめに	19

3.2	IPMCの作成.....	19
3.2.1	Nafion膜の作成.....	19
3.2.2	加水分解.....	21
3.2.3	化学メッキ.....	21
3.3	IPMCの性能向上.....	23
3.3.1	繰り返しメッキ.....	23
3.3.2	ヒートプレス時のプレヒート時間の追加.....	23
	参考文献.....	24
	第4章 IPMCの基本特性.....	25
4.1	はじめに.....	25
4.2	IPMCの発生力計測.....	25
4.3	IPMCのセンサ特性実験.....	27
4.3.1	変位と起電力.....	27
4.3.2	IPMCの含水率とセンサ特性.....	27
4.3.3	IPMCの曲げ角度と起電力.....	28
4.4	実験結果と考察.....	28
4.4.1	IPMCの発生力.....	28
4.4.2	変位と起電力.....	32
4.4.3	IPMCの含水率とセンサ特性.....	33
4.4.4	IPMCの曲げ角度と起電力.....	35
4.5	第4章まとめ.....	36
	参考文献.....	37

第 5 章	IPMCの発生力と電氣的インピーダンス	38
5.1	IPMCの電氣的インピーダンス	38
5.1.1	IPMCの電氣的等価回路	38
5.1.2	電気二重層容量	39
5.2	交流インピーダンス法によるインピーダンス解析	40
5.3	実験方法	43
5.3.1	実験材料	43
5.3.2	IPMCの発生力測定	43
5.3.3	IPMCのインピーダンス測定	44
5.4	結果と考察	45
5.4.1	膜厚	45
5.4.2	メッキ回数	52
5.4.3	プレヒート時間追加	60
5.5	CPEを考慮したフィッティング	67
5.6	第 5 章まとめ	76
	参考文献	77
第 6 章	結論	79
6.1	各章の要約	79
6.2	結論と今後の展望	81
第 7 章	謝辞	82

第 1 章 序論

1.1 はじめに

ここでは、人工筋肉及び医療用アクチュエータへの応用が考えられている高分子アクチュエータと IPMC との比較と位置づけを示し、IPMC 関連の既往の研究と IPMC を用いたデバイスへの応用例の紹介を行う。

1.2 高分子アクチュエータ

1.2.1 高分子アクチュエータの種類と特徴

高分子を材料としたアクチュエータは、金属やセラミックを材料としたアクチュエータと比較して、材料が柔軟、少ないエネルギーで大きい変位が得られる等の特徴を有しており、次世代のアクチュエータとして期待されている。

特に柔軟であるという性質から、従来のアクチュエータには再現困難であった生物的な柔らかい動きの再現が容易になったため、生体の筋肉と同様の働きをする、高分子アクチュエータを用いた人工筋肉の開発・研究が行われている。¹⁾²⁾我々も人工筋肉を含めた医療用のアクチュエータへの応用を目指して、高分子アクチュエータの高機能化・実用化を目指したデバイスの試作等を行っている。³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾

高分子アクチュエータの中には、用いる材料の違いから様々な種類のアクチュエータがあり、それぞれのアクチュエータについて多くの研究がなされている。高分子アクチュエータの分類は、材料の電気物性の違いとして分類することができ、(1)誘電性、(2)電子導電性、(3)イオン導電性の3つに分けられる。以下にそれぞれの高分子アクチュエータの概略を述べる。表 1-1 に、高分子アクチュエータの性能を示す。

(1) 誘電性高分子アクチュエータ⁷⁾

誘電性高分子アクチュエータは柔らかい電極に誘電体が挟まれたコンデンサと同様の構造をしている。誘電体はフィルム状で厚さ約 100 μm のものが用いられ、電極間に数 kV の電圧を印加すると電極間に大きな電界が発生し、電極同士が引き付けあう。その結果弾性変形を起こし電極と水平方向に伸張する。電極に対して垂直方向の圧縮変位は極微小であるので、アクチュエータとして利用するには伸張方向の変位を利用する。誘電体にはシリコンやアクリル、ウレタンのエラストマーが用いられている。

(2) 電子導電性高分子アクチュエータ⁷⁾

電子導電性アクチュエータは、材料の酸化状態で膨潤、還元状態で収縮する性質を利用したものである。材料の導電性高分子は π 共役系のポリマーで、単結合と二重結合が交互に繋がって構成され、重結合のうち一本の結合に使われる電子が余ることで電子の移動が可能となる。この高分子内を電子が通るときのイオンの出入りで高分子鎖の構造が変化し、高分子自体が変形、伸縮する。導電性高分子に出入りするイオンが陽イオンであるものをカチオン駆動、陰イオンであるものをアニオン駆動と呼ぶ。この原理から、生体の筋肉のような伸縮するアクチュエータとして用いることが可能となる。また、伸縮率の異なる材料を張り合わせることで屈曲動作も可能となる。

(3) イオン導電性高分子アクチュエータ⁷⁾

イオン導電性アクチュエータは、フッ素樹脂イオン交換膜の両面に金や白金を無電解メッキ法で接合したものでイオンポリマーメタル複合体 (IPMC) とも呼ばれる。この両面に電圧をかけると陽極側に屈曲する性質を持っている。この屈曲応答の主な原因は、電圧を加えた時に生じる容量性電流に伴う体積流によって発生した応力によるものと言われている。膜自体に導電性があればどのような環境でも駆動させることが可能であるが、膜中の水が無くなると屈曲反応を起こさなくなるので、基本的には水中で駆動させる。

表 1-1 高分子アクチュエータの性能⁷⁾

	最大変位	最大発生力	最大応答速度	標準駆動電圧	動作環境
イオン導電性高分子	40%	500Pa V ⁻¹	10ms	数 V	基本的に水中
電子導電性高分子	2~5%	2~5MPa	3s	数 V	基本的に水中
誘電性高分子 (シリコン)	32%	15MPa	10 μ s	数 kV	空中
生体筋	30%	0.3MPa	100ms		

いずれの高分子アクチュエータも生体筋と比べて、一長一短と言った性能になっているが人工筋肉の開発するに当たり、我々はイオン導電性高分子アクチュエータをその材料として選択した。その理由は生体筋と比較して最大発生力は劣るが、他の性能に関しては生体筋の性能を上回っていることと、生体内でアクチュエータを用いる場合には、動作環境は基本的に水中と同様の環境になることから、水中でも駆動可能であるためである。

1.2.2 イオンポリマーメタル複合体

イオン導電性高分子の一種であるイオンポリマーメタル複合体 (IPMC) は、電界などで歪み、圧力を発生するエレクトロアクティブポリマー (EAP) の 1 種である。ポリマーが変形を起こすメカニズムには、電界によるものの他、化学反応によるもの (Katchalsky⁸⁾, 1949, Otero⁹⁾, 1995)、熱によるもの (Kishi¹⁰⁾, 1993)、空圧によるもの (Shahinpoor¹¹⁾, 1992)、光によるもの (van der Veen and Prins¹²⁾, 1971)、磁場によるもの (Zrinyi¹³⁾, 1997) などがある。

EAP には静電型とイオン型があり、前者は強電界 (~ 200 MV/m) を必要とする。イオン型 EAP にはゲル型、ポリマーメタル複合体型、導電性ポリマー型、カーボンナノチューブ型などがあり、数ボルトの電圧、または、2-4 kV/m 程度の電界で動作する。

IPMC は、低電圧で動作するイオン型 EAP で、ポリマー鎖の中を陽イオンが移動することによって屈曲・伸展動作を起こす。IPMC の化学めっきによる作成法は、Millet, Pinneri ら¹⁴⁾および竹中ら¹⁵⁾によって 1980 年代に考案された。アクチュエータとして動作する IPMC は 1992 年に黒黒ら¹⁶⁾が開発した。また、センサとして応用する IPMC は、Shahinpoor¹⁷⁾らによって 1998 年に作成された。

IPMC の大きな特徴は、発生変位の大きさと応答時間である。IPMC を短冊状に成形したアクチュエータでは、梁 (ビーム) としての長さ (beam length) を L_0 とすると、ビーム長に対する屈曲した時の弧長 (arc length) δ が、 L_0 を超える。すなわち、 δ/L_0 が最大 1.6 程度まで達する。また、屈曲・伸展の動作は、応答速度 50 msec (20 Hz) 程度まで観察可能である。変位は小さくなるが、実際には 100Hz まで周波数応答があることが報告されている。⁷⁾

現在最もよく用いられている IPMC 用ポリマー素材は、次の 2 種類である。

(1) パーフッロカーボンスルホン酸系ポリマー

パーフッロカーボンスルホン酸系ポリマーは、炭素-フッ素骨格とスルホン酸基を持つパーフッロ側鎖から構成されるポリマーで、tetrafluoroethylene と perfluoro[2-(fluorosulfonylethoxy)propylvinyl ether]の共重合体で図 1-1 のような構造をしている。

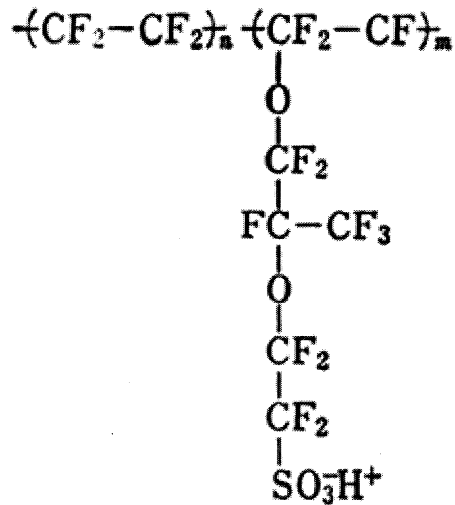


図 1-1 パーフッロアルケン類ポリマー構造式

(2) スチレン / ジビニルベンゼン類ポリマー

スチレン / ジビニルベンゼン類ポリマーのフェニル環が、イオングループによって置換されたもの。ここでは、窒素原子がイオングループに固定される。これらのポリマーは、密にクロスリンクされてして固い。

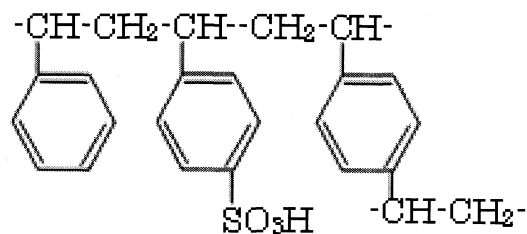


図 1-2 スチレン/ジビニルベンゼン類ポリマー構造式

IPMC で用いられるカウンターイオンには、ナトリウムイオン、セシウムイオン、又はテトラエチルアンモニウム (TEA) などがある。

また、IPMC の材料であるフッ素系イオン交換樹脂は従来、燃料電池、ソーダ電解工業などに使用されているものであり、化学的、熱的に極めて安定で、またイオン伝導度など電気化学的性質も優れている。また、電極材料の金と白金は、化学的に安定（酸化還元反をしない）、柔らかい、表面伝導が大きい、電位窓が広い（分極性である電位領域が広い）等のイオン導電性高分子アクチュエータの要求する条件を満たしていることから用いられている。表 1-2 に IPMC の基礎特性を示す。

表 1-2 IPMC の基礎特性

ヤング率 E	最大約 2 GPa
ずり弾性率 G	最大約 1 GPa
ポワソン比 ν	0.3-0.4
電力密度	最大 200 mW/cm ³
発生力	最大 4.9MPa
周波数特性	アクチュエータ（振動モード）：最大 1 kHz センサ：最大 1 MHz
効率（電気機械エネルギー変換効率）	アクチュエータ：約 25% センサ：約 90%
密度	約 1.8 g/cm ³

1.2.3 IPMCの動作原理

IPMC が屈曲する原理は大きく分けて二つあると考えられる。一つは、イオンの移動、電極反応によるイオン生成、消滅により起こる高分子内の浸透圧の変化、またイオン環境の変化による同種電荷間の正電反発力の変化、そしてこれらの要因と高分子の弾性力のバランスでの変形。もう一つは、電場をかけた時に流れる電流にカップリングした体積流が生じる electrokinetic な現象により応力が発生し、それによって高分子が変形する

ものである。⁷⁾一般的に、高分子の荷電基が強酸の場合には、後者の electrokinetic の効果が強くなると言われている。

我々が IPMC の材料として用いている Nafion は、荷電基がスルホン酸で強酸であるため electrokinetic の効果を強く受けて変形をしていると考えられる。Nafion を材料とする IPMC では電場をかけた時に、Nafion 内の陽イオンが水分子を伴って移動し、陰極側での膨潤、陽極側での収縮が起こり、バイモルフの原理による陽極側への屈曲が生じる。これが、electrokinetic 効果による屈曲の原理である。

図 1-3 に IPMC の動作原理を表したものを示す。IPMC 膜に一定電圧を加えた場合、プラス極側へ素早く屈曲し、その後ゆっくりと反対側へ戻るという挙動を示す。この動作の原理は、カチオン(陽イオン)の移動に伴う水分子の移動として考えることができる。図 1-3 に示すように、電圧を加えると高分子内を動くことのできるカチオン(カウンターイオン)が水分子とともに動き、陰極側の含水率が高まり、逆に陽極側は、水分子が相対的に減少する。陰極側は水分子の膨潤圧により膨張し、IPMC 膜はプラス極側へ屈曲する。これらの動作はポリマーの種類やカウンターイオン、電極の種類によっても異なる。図 1-4 に IPMC の屈曲応答の写真を示す。

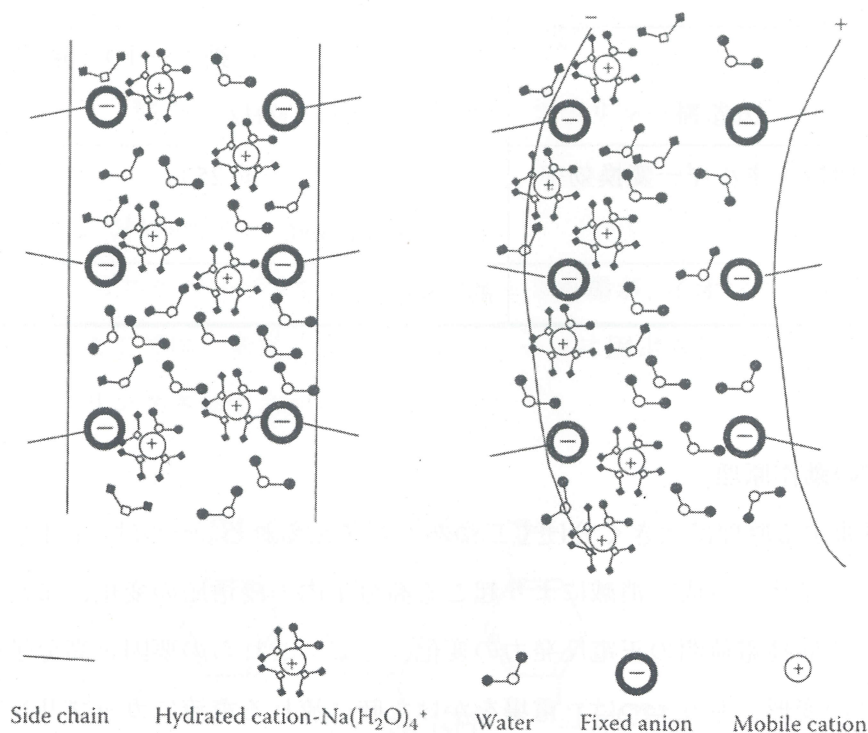


図 1-3 IPMC の動作原理¹⁸⁾



図 1-4 IPMC の屈曲反応

1.3 本研究の背景と位置づけ

現在、IPMC に関して屈曲メカニズムのモデル化、機能向上等の研究が数多く進められている。

屈曲メカニズムのモデル化については、IPMC 屈曲は、(1) 電界によって膜内のカウンターイオンと水が移動し、それによって引き起こされる膜中の含水率の変化によって、陽極側で膜が収縮、陰極側で膨張（陽イオン交換膜の場合）して陽極側に屈曲をさせる力、(2) 陰極側にカウンターイオンが集まると陽極側では固定電荷が偏在することになり、この固定電荷間で反発力が生じて陰極側へ屈曲する力、さらに (3) 高分子の剛性のバランスによる力の 3 つの力が合わさって屈曲応答を引き起こしていると考えられている。⁷⁾ これらの発生する力から、求められたモデルのシミュレーションの結果も実測値と良好な一致を得ており、²⁰⁾²¹⁾²²⁾²⁷⁾ このモデル化と実験的検証から IPMC の材料設計に当たっての設計指針も得られている。

機能向上に関しては大きく分けて、高分子と金属の接合技術、¹²⁾ 材料となる高分子の改良、膜内のカウンターイオンの交換²⁰⁾²¹⁾²²⁾等の研究が行われている。高分子と金属の接合には化学メッキを用いており、この化学メッキの工程を繰り返すことによってメッキより成長させることが可能になり、金属と高分子の接合をより密なものとするのが可能になった。²³⁾ 図 1-5 に 2 回、4 回とメッキ回数を増加させた時の SEM 画像を示す。また、高分子内のカウンターイオンを交換することにより、変位を大きくすることが可

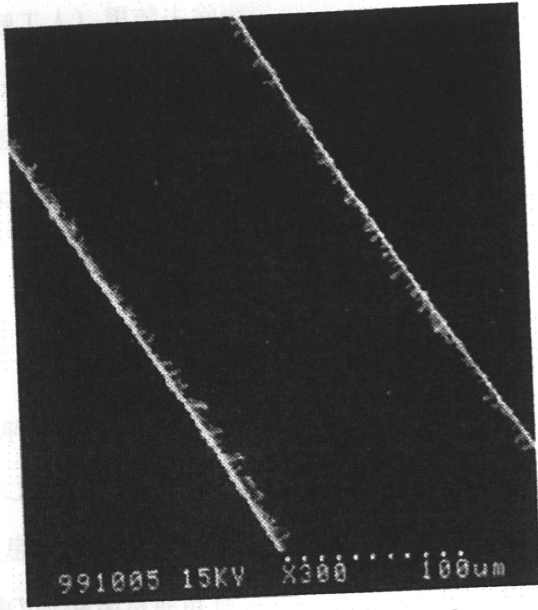
能になったとの報告²⁴⁾もある。

しかし、IPMC の機能評価には、変位を用いている研究がほとんどで IPMC の発生力に関して評価されているものが少ない。変位に関しては表 1-1 に示したように、生体筋よりも変位が大きく現時点で実用可能なレベルに達しているが、発生力は生体筋に劣っていることから、IPMC の発生力の向上、評価は重要な要素であると言える。本研究では、IPMC の発生力を向上させる方法を探る為に、発生力向上の手法を試みた IPMC の発生力の計測を行った。

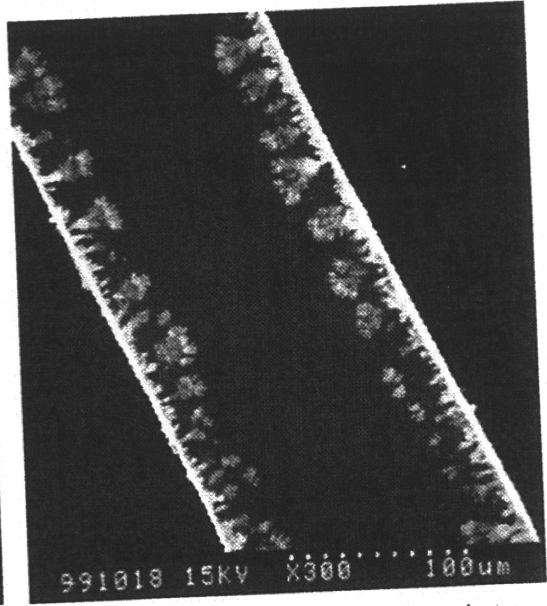
1.4 IPMC の電氣的インピーダンス

IPMC の変位量向上を目的として行ったカウンターイオンの交換が、カウンターイオンの種類によって IPMC の変位と電氣的インピーダンスを変化させるという報告²⁵⁾があることから、IPMC の電氣的インピーダンスは、IPMC の変位や発生力に関係あると仮定した。

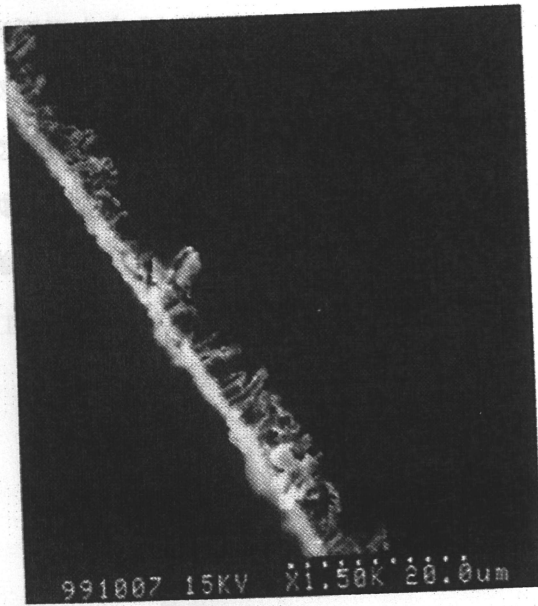
そこで、機能向上を行った IPMC の電氣的インピーダンスを計測することによって、IPMC の機能向上を目的として行った手法が、電氣的インピーダンスへのどのような影響が現れるか検討を行うことによって、電氣的インピーダンスと発生力の関係を明らかにすることを考えた。



100 μm



100 μm



20 μm
2回目



20 μm
4回目

図 1-5 IPMC の断面 SEM 画像¹⁹⁾

1.5 IPMCのデバイスへの応用

ここでは、IPMC を用いたデバイスの応用例について述べる。我々が医療用アクチュエータへの応用を目標として試作しているデバイス、人工呼吸用痰除去装置（人工呼吸回路内用ユニット）と IPMC のセンサ機能を利用した関節用曲げセンサについて述べる。

また、他の応用例としてイーメックス社が開発を行っている人工筋肉への応用を目指して作られた魚ロボットと医療用のアクチュエータへの応用を目指した能動マイクロカテーテルの二つについて紹介を行う。

1.5.1 人工呼吸用痰除去装置

人工呼吸器を用いた人工呼吸時には、気道に挿管チューブを挿入してそこに人工呼吸回路を接続する。その時、挿管チューブ内に痰などの分泌物が貯留し、回路が閉塞してしまう恐れがあるために、定期的に分泌物を吸入して除去する必要がある。これは患者にとって大きな負担となるため、自動的に分泌物の貯留を検知し、貯留した分泌物の除去を行うことが可能なデバイスの試作を行った。⁵⁾

図 1-6 に人工回路内ユニットの試作品を示す。短冊状に裁断した IPMC を人工呼吸回路から型を取った土台に複数差し込んだ構造をしている。分泌物の貯留を回路内径の減少から起こる流速の変化で検知し、分泌物の貯留を検知したらユニットに組み込んである複数の IPMC に位相を変えた電流で駆動することにより、分泌物を掻き出す様な動きをさせて分泌物の除去を目的とする装置である。実際に人工呼吸回路に組み込んだ様子を図 1-7 に示す。

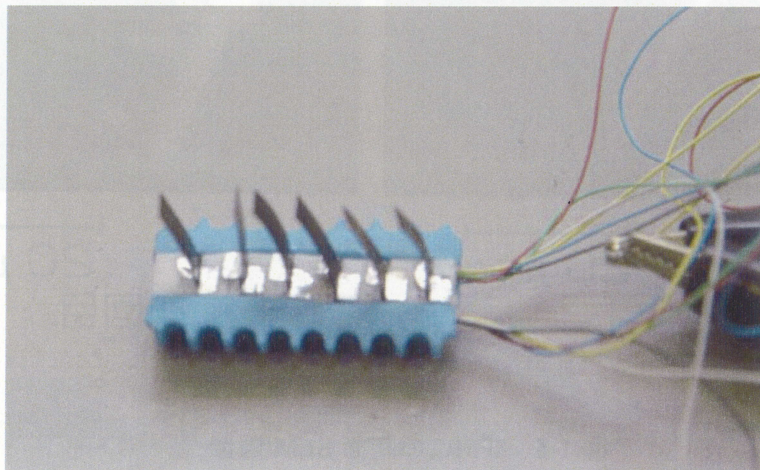


図 1-6 人工呼吸回路内ユニット⁵⁾

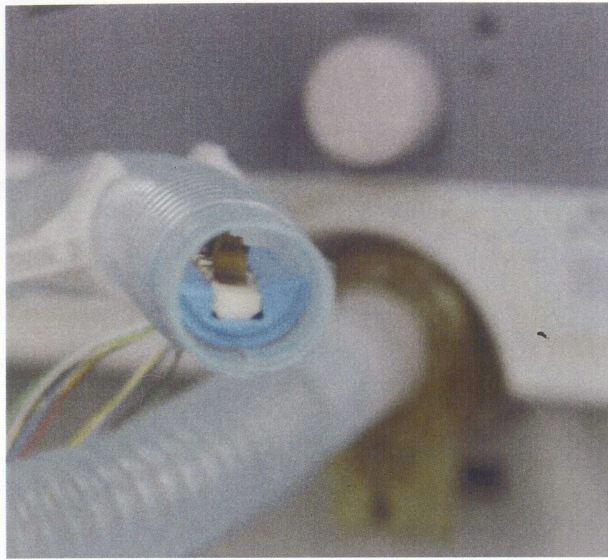


図 1-7 呼吸回路に取り付けた人工呼吸内ユニット⁵⁾

1.5.2 関節用曲げセンサ

IPMC のセンサ機能に着目して応用を考えたのが、関節用の曲げセンサ⁴⁾⁶⁾である。このセンサは IPMC の曲げ角度に応じた起電力が発生する性質を利用して、図 1-8 のように関節部に IPMC を取り付けた状態で関節の曲がった角度を検知するセンサである。

このセンサの利点は、IPMC 自体が起電力を発生させるのでセンサの駆動に電源が不要になることと小型化が容易で非常に軽いという点が挙げられる。主な応用例は、レートレスポンス機能を有するペースメーカ等に用いる体動検知センサやロボットの関節、人工関節の角度センサ等が考えられる。

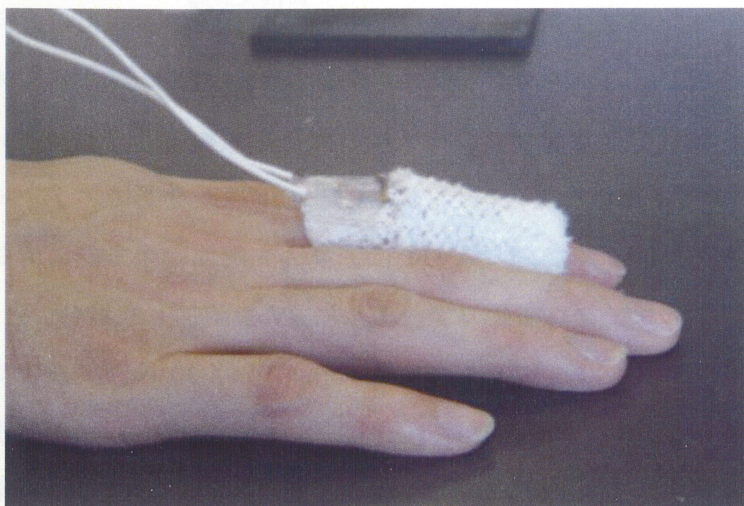


図 1-8 関節用曲げセンサ

1.5.3 IPMC を用いた魚ロボット

図 1-9 は IPMC を魚ロボットの尾ヒレに用い水中を泳がせることが可能なロボットである。¹⁹⁾IPMC の特徴である生物的で、しなやかな動きにより、魚の自然な動きを模倣することが可能になっている。また、水槽に巻いているコイルから電磁誘導で魚ロボット内のコイルに電力を供給し、一年以上泳ぎ続けることができる。これは IPMC 素子自体が動くため軽量・コンパクトであること、消費電力が少なく非接触によるエネルギー伝送が可能のために実現したもので、IPMC を用いた初めての製品である。

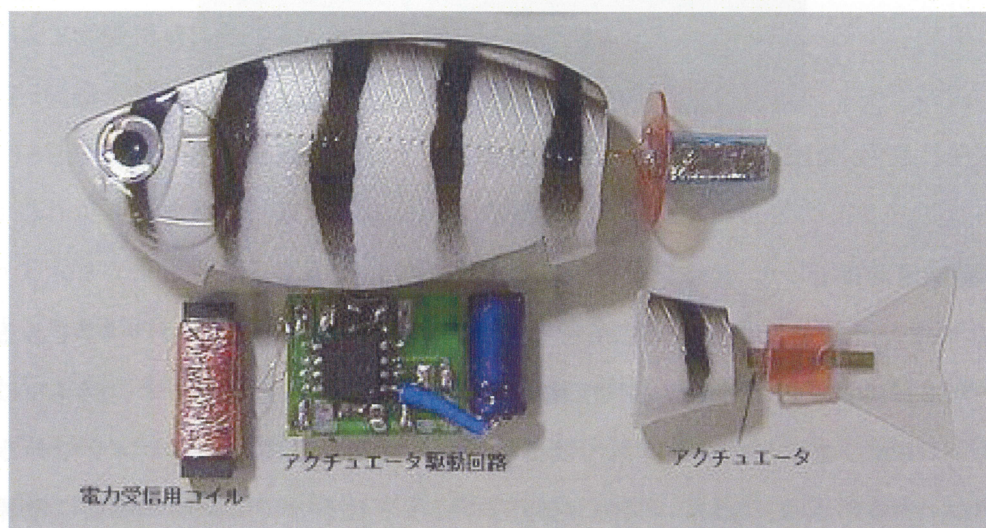


図 1-9 IPMC を用いた魚ロボット¹⁹⁾

1.5.4 能動マイクロカテーテル

チューブ状のイオン導電性高分子に 4 つの電極を形成し、360 度の方向に動かすことの可能な素子を作成し、これをカテーテルの先端につけることによって体外からカテーテル先端の方向を制御できる能動カテーテルの開発を瀬和ら¹⁹⁾が行っている。

図 1-10 に示すように電極を 4 分割し、4 つのリード線を介してアクチュエータに電位をかけ、ジョイスティックで制御することにより、先端部は全方向に湾曲することが可能となっている。このマイクロ能動カテーテルに 3V を印加した場合、先端部を 60 度湾曲させるために約 10 秒、90 度に（曲率半径 10[mm]）約 30 秒、継続して一方向に曲げ続けることにより 180 度以上（曲率半径 5mm）が得られ、実用化レベルを達成している。現在、動物実験を経て、生体内での動作および血管内手術への適用を確認し、治験の準備を行っている。図 1-11 に能動マイクロカテーテルの実際の運用の例を示す。

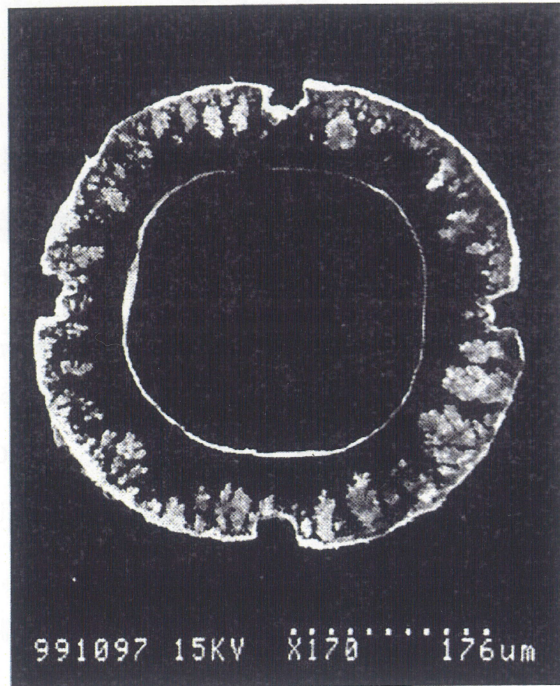


図 1-10 能動マイクロカテーテル先端の断面図¹⁹⁾

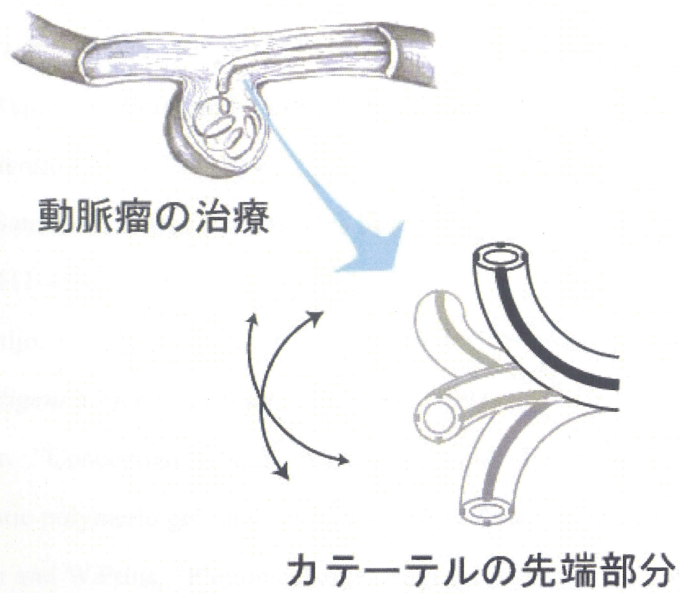


図 1-11 能動マイクロカテーテルの実際¹⁹⁾

1.6 本論文の構成

本論文は6章からなり、第1章は序論である。

第2章の「目的」では本研究での目的を述べた。

第3章の「IPMCの作製」では、本研究で用いたIPMCの作製法と、IPMCの性能向上させることが出来る繰り返しメッキとプレヒート時間追加の方法についてまとめた。

第4章の「IPMCの基本特性」では、IPMCのアクチュエータ機能とセンサ機能の基本特性について述べた。アクチュエータ機能は、IPMCに電流を流したときの発生力を計測し、センサ機能はIPMCを屈曲させた時に発生した起電力の計測を行った。

第5章の「IPMCの発生力とインピーダンス特性」では、IPMCの電氣的インピーダンスを計測し、電氣的インピーダンスと発生力との関連性を検討した。また、CPEを用いたフィッティングも行った結果を述べた。

第6章は総括で第4章と第5章で得られた結果を総括し、結論とした。

参考文献

- 1) 長田義仁,西野政彦,“ケモメカニカルゲル—人工筋肉の可能性”,人工臓器 27 卷 3 号,614-619,1998.
- 2) 小黒啓介,“高分子電解質膜によるアクチュエータ”,生体材料 Vol.16 ,No.2, 100-106, 1998.
- 3) T.Ihara, Y.Ikada, T.Nakamura, T. Mukai, and K.Asaka, “Solid Polymer Electrolyte Membrane FlowSensor for Tracheal Tube”, *Proc.SPIE*, 6167, 61670U-1-61670U-8, San Diego, 2006.
- 4) T.Nakamura, T.Ihara, T.Mukai, K.Asaka, ”Water Content of Ion Polymer Metal Compound and itsSensor Characteristics”, *Proc. 8th SICE System Integration Division Annual Conference*, 223-224, 2007.
- 5) T.Ihara, T.Nakamura, T.Mukai, and K.Asaka, “Ion Polymer Metal Compound Actuator for Active Phlegm Remover in Ventilator Circuit”, *Proc. 11th International Conference on New Actuators*, 523-526, 2008.
- 6) T.Nakamura, T.Ihara, T.Mukai, K.Asaka, T.Noritsugu, ”Ion Polymer Metal Compound as a Power Assist Hand Sensor”, *Proc. 11th International Conference on New Actuators*, 981-984, 2008.
- 7) 安積欣志,“高分子アクチュエータ材料”,高分子 50 卷 7 月号,450-453,2001.
- 8) Katchalsky, “Rapid swelling and deswelling of reversible gels of polymeric acids by ionization”, *Experientia V*: 319-320, 1949.
- 9) T.F.Otero, J.M.Sansinena, ”Artificial muscles based on conducting polymers” *Bioelectrochem Bioenergetics*. 38,411-414, 1995.
- 10) R.Kishi, H.Ichijo, O.Hirasa, ”Thermo-responsive devices using poly (vinyl methyl ether) hydrogels”, *J.Intelligent Mater.Syst.Struct.* 4, 533-537, 1993.
- 11) M.Shahinpoor, ”Conceptual design, kinematics and dynamics of swimming robotic structures using ionic polymeric gel muscles”,*Smart Matr. Struct.* 1(1),91-94, 1992.
- 12) G.van der Veen and W.Prins, ”Photomechanics directed bending of a polymer film by light”, *Phys. Sci.* 230-270, 1971.

- 13) M.Zrini, L.Barsi, D.Szabo, and H.G.Kilian, "Direct observation of abrupt shape transition in ferrogels induced by nonuniform magnetic field", *J.Chem.Phys.* 106(13), 5685-5692, 1997.
- 14) P.Millet, M.Pinneri, R.Durand, "New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis", *J.Appl. Electrochem.* 19, 162-166, 1989.
- 15) H.Takenaka, E.Torikai, Y.Kawami, N.Wakabayashi,"Solid polymer electrolyte water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy* ,7,397-403, 1982.
- 16) K.Oguro, Y.Kawami, H.Takenaka, "Bending of an ion-conducting polymer film electrode composite by an electric stimulus at low voltage" *Trans. J. Micromach. Soc.* 5, 27-30, 1992.
- 17) M.Shahinpoor, Y.Bar-Cohen, J.Simpson, J.Smith, "Ionic polymer-metal composites(IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles- A review" *Smart Mater. Struct.* J,7,5-30, 1998.
- 18) M.shahinpoor, K-J.Kim, M.Mojarrad. "Artificial Muscles",Taylor&Francis,pp23-59,2007.
- 19) 長田義仁,"ソフトアクチュエータ開発の最前線",エヌ・ティー・エス, pp76-112,2004.
- 20) K.Asaka, K.Oguro, Y.Nishimura, M.Mizuhata, H.Takenaka, "Bending of Polyelectrolyte Membrane-Platinum Composites by Electric Stimuli I. Response Characteristics to Various Waveforms", *Polymer J*, 27, 436-440, 1995.
- 21) K.Asaka, K.Oguro "Bending of Polyelectrolyte Membrane-Platinum Composites by Electric Stimuli Part II. Response Characteristics to Various Waveforms", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 480, 186-198, 2000.
- 22) K.Asaka, K.Oguro, "Bending of Polyelectrolyte Membrane-Platinum Composites by Electric Stimuli III Self-Oscillation", *Electrochim. Acta*, 45, 4517-4523, 2000.
- 23) N. Fujiwara, K. Asaka, Y. Nishimura, K. Oguro, E. Torikai," Preparation of Gold-Solid Electrolyte Composites as Electric Stimuli-Responsive Materials", *Chem. Materials*, 12 , 1750-1754, 2000.
- 24) Y.Abe, A.Mochizuki, T.Kawashima, S,Yamashita, K,Asaka K.Oguro, "Effect on Bending Behavior of Counter Cation Species in Perfluorinated Sulfonate Membrane-platinum Composite", *Polymers for Advanced Tecnologies* 9, 520-526, 1998.
- 25) K.Onishi, S,Sewa, K.Asaka, N.Fujiwara, K.Oguro, "The effects of conter ions on characterization and performance of a solid polymer electlyte actuator", *Electrochemica Acta*, 46, 1233-1241, 2001.

26) K.Takagi, Y.Nakabo, Zhi-Wei Luo, K.Asaka, "On Counter-Ion Doping Effect to Electrical Impedance Change of IPMC Actuator", 第7回 SICE システムインテグレーション部門講演会論文集, 177-178, 2006.

第2章 目的

IPMC の発生力は、生体の筋肉に劣るため、同等の力を得ようとするとき IPMC を束ねて使うなど余分な工程が必要になる。用いる IPMC が多くなると電極の配置、IPMC 同士の絶縁など装置が煩雑になるため、可能な限り IPMC の発生力を高めることが望まれている。

本研究では IPMC の発生力とインピーダンスを計測し、発生力とインピーダンスとの関連性を明らかにし、IPMC 作製のための最適な条件の発見とともにインピーダンスから IPMC の発生力のメカニズム解明の手がかりを探ることを目的とした。

第3章 IPMCの作製

3.1 はじめに

IPMC の作成方法は材料の選択に始まり、イオン導電性高分子の成型方法、化学めっきを施す際の錯体イオンの吸着時間、錯体イオン吸着後の還元剤の種類・還元時の温度と時間などそれぞれの工程で工夫をすることで、IPMC の性能に違いが出る。¹⁾²⁾

我々が作製している IPMC の材料は、イオン導電性高分子に Nafion を、電極の材料には金を用いている。この材料を選択した理由は、Nafion が化学的、熱的に安定しており、イオン電導度など電気化学的性質も非常に優れているためである。電極材料については、これまでの IPMC の電極に関する研究で報告されている電極に要求されている条件は、(1) 表面伝導が大きい、(2) 柔らかい、(3) 化学的に安定、(4) 電位窓が大きい、(5) イオン導電性高分子との接合強度が強い等があり、³⁾これらの条件を満たす金属は金であるため金を電極材料に選択している。

市販の Nafion 膜の厚さは 180 μm までであり、これ以上の任意の厚さの Nafion 膜を得るために、我々は Nafion Resin R-1100 をヒートプレスしている。

本章では、我々が行っている IPMC の作成方法と IPMC の性能向上のための繰り返しメッキ、プレヒート時間の追加について述べる。

3.2 IPMCの作成

IPMC の作成の工程は大きく分けて、(1) Nafion 膜の成型 (2) 加水分解 (3) 化学メッキによる電極形成の三つがある。それぞれの工程について以下に記述する。

3.2.1 Nafion 膜の作成

Nafion 膜の熱可塑性の前駆体であるデュボン社製 Nafion Resin R-1100 を融点付近の温度 (185 $^{\circ}\text{C}$) でヒートプレスして任意の厚さの Nafion 膜を作成した。

ヒートプレス時の圧力とプレス時間と Nafion Resin R-1100 の量を調節することで任意の厚さの Nafion 膜を作成することが可能である。表 3-1 にそれぞれの厚さでの作成条件を示す。Nafion Resin R-1100 を図 3-1 に、図 3-2 にヒートプレス後の Nafion Resin R-1100 を示す。

表 3-1 Nafion 膜の作成条件

厚さ [μm]	試料の重量 [g]	圧力 [MPa]	プレス時間 [min]
200	3	12	7
400	6.2	10	4
800	9	3	9

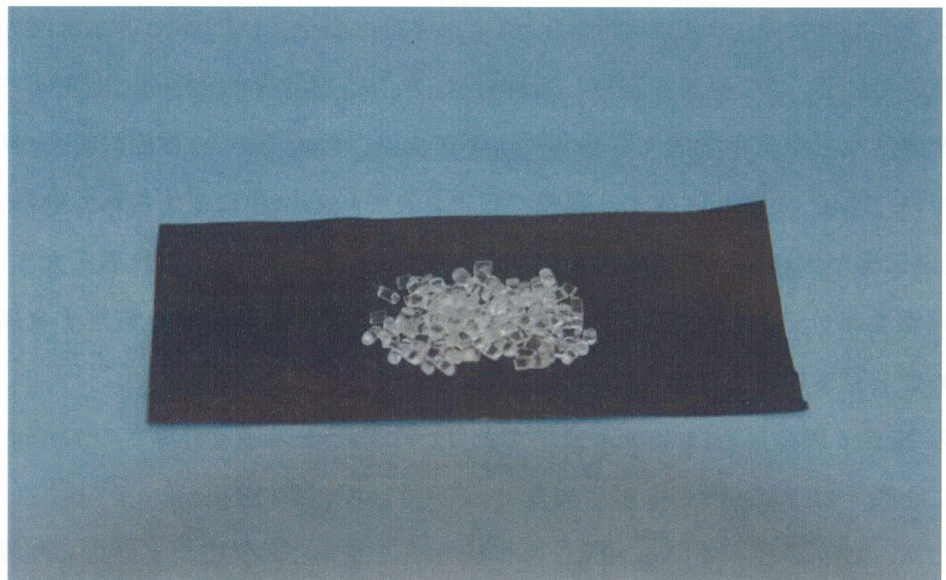


図 3-1 Nafion Resin R-1100

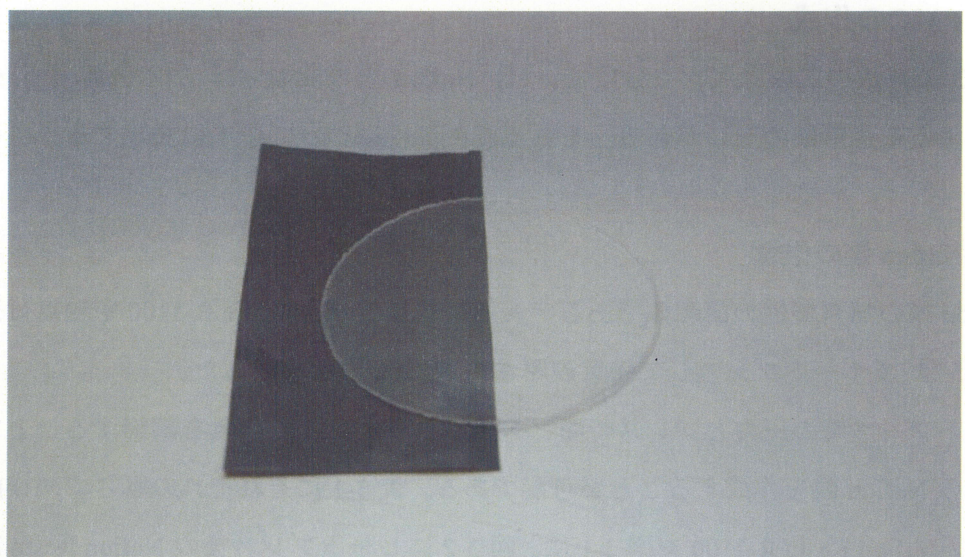


図 3-2 ヒートプレス後の Nafion Resin R-1100

3.2.2 加水分解

Nafion Resin R-1100 をヒートプレスし成型した Nafion 膜はイオン交換能を有しておらず、加水分解を行ってイオン交換能を持たせる必要がある。加水分解は、精製水、ジメチルスルホキシド、水酸化カリウムを重量比 50:35:15 で混合した薬液を 80℃ に加温し、成型した Nafion 膜をこの水溶液中に 2 時間浸けて行った。この処理を行うことで、イオン交換能がある Nafion 膜を得ることができる。

図 3-3 に、加水分解前の Nafion 膜と加水分解後の Nafion 膜の構造式を示す。(左：加水分解前 右：加水分解後)

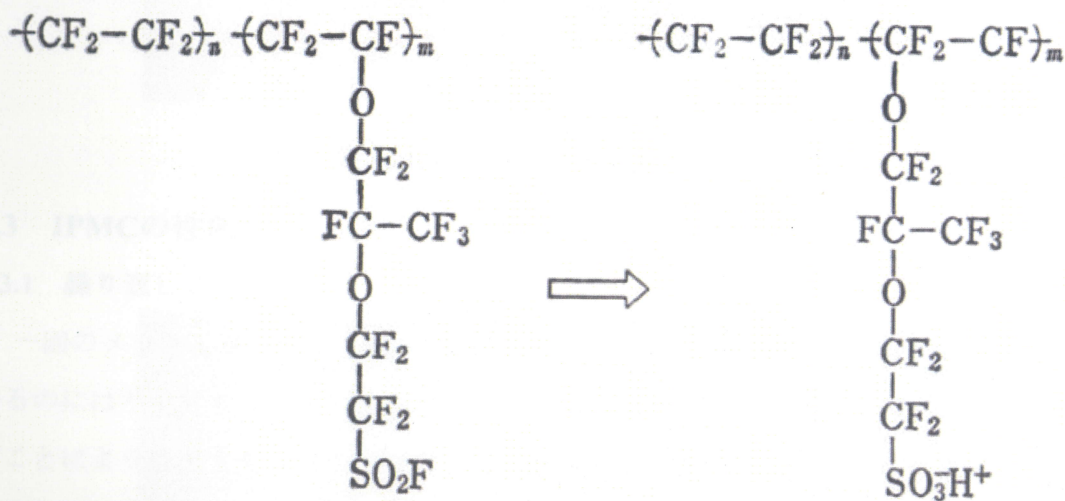


図 3-3 加水分解前と加水分解後の Nafion の構造式

3.2.3 化学メッキ

Nafion 膜を塩化ジクロロフェナトロリン金 (□) $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 水溶液中に 12 時間以上浸し、イオン交換反応で金錯体を膜中に吸着させた (図 3-4)。次に、金錯体を吸着させた Nafion 膜を亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 水溶液で還元をした。これによって膜内部に取り込まれた金錯体が膜の表面から膜の内部に析出させることができる (図 3-5)。これによって膜両面に金メッキが施される。図 3-6 に化学メッキの概念図を示す。

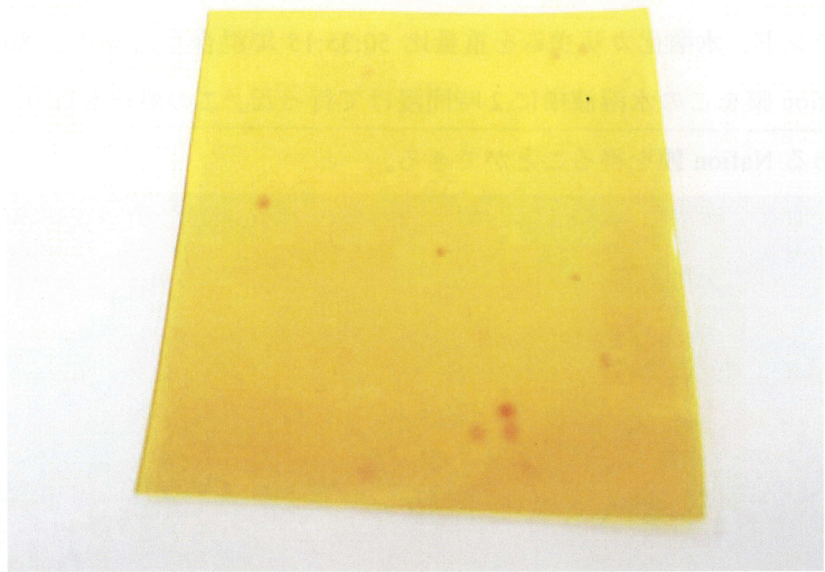


図 3-4 金錯体吸着後の Nafion 膜

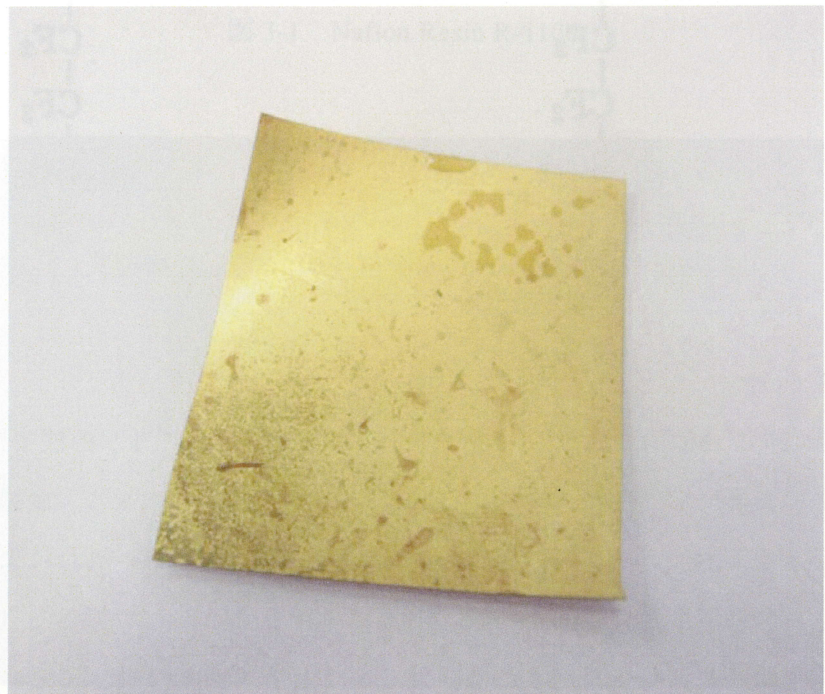


図 3-5 還元後の Nafion 膜

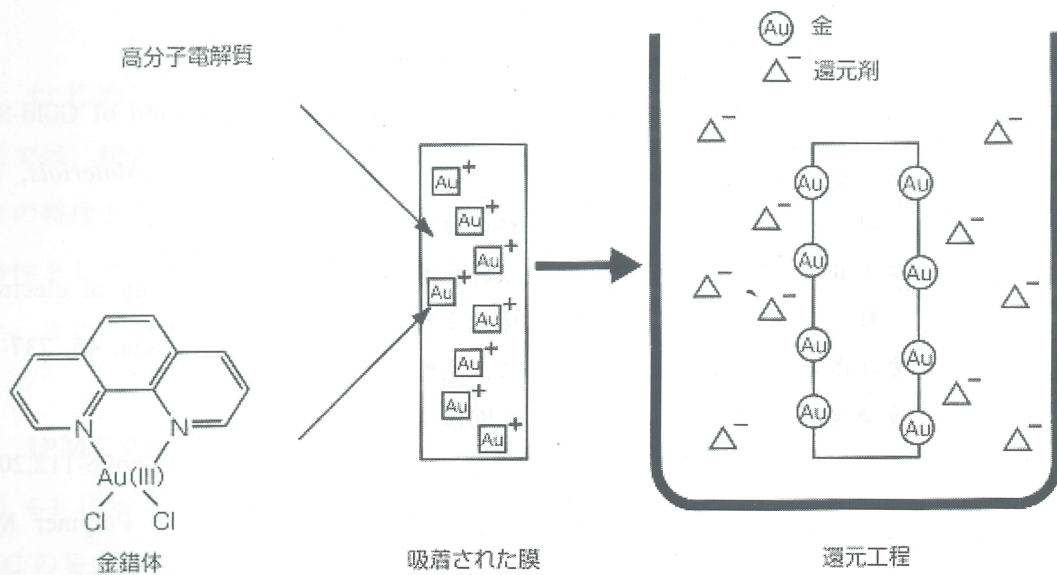


図 3-6 化学めっきの概念³⁾

3.3 IPMCの性能向上

3.3.1 繰り返しメッキ

一回のメッキ工程で析出される金の量は片面 $1\sim 2\text{mg/cm}^2$ 程度であり、電極として用いるのには不十分であるため、前述した化学メッキの吸着と還元工程を何回も繰り返すことにより析出する金の量を増やすことが可能である。図 1-5 示すようにメッキ回数を増加させると膜内部にフラクタル状の金メッキ層が成長していることが分かる。

3.3.2 ヒートプレス時のプレヒート時間の追加

IPMC の材料としての Nafion 膜の性能向上のために、ヒートプレス時に余熱を追加することを考えた (この余熱の時間をプレヒート時間と呼ぶ)。⁴⁾これは加圧する前に余熱を追加することによって Nafion 膜の配向をそろえることとヒートプレス時に Nafion フィルムに混入する微細な空気の除去を目的として行った。プレヒートは Nafion Resin R-1100 の融点近くの温度 (185°C) で圧をかけずに行った。プレヒート時間の追加による機能向上の結果は第 5 章に記す。

参考文献

- 1) N. Fujiwara, K. Asaka, Y. Nishimura, K. Oguro, E. Torikai, "Preparation of Gold-Solid Electrolyte Composites as Electric Stimuli-Responsive Materials", *Chem. Materials*, 12 , 1750-1754, 2000.
- 2) K.Onishi, S.Sewa, K.Asaka, "Naoko Fujiwara, Keisuke Oguro:Morphology of electrodes and bending response of the polymer electrolyte actuator" ,*Electrochimica Acta*, 46, 737-743, 2000.
- 3) 長田義仁, "ソフトアクチュエータ開発の最前線", エヌ・ティー・エス, pp76-112, 2004.
- 4) T.Ihara, T.Nakamura, T.Mukai, K.Asaka, "Heat Press Process of Ion Polymer Metal Compound and its Generating Stress", *Proc. 8th SICE System Integration Division Annual Conference*, 221-222, 2007.

第4章 IPMCの基本特性

4.1 はじめに

ここでは、IPMC のアクチュエータとセンサの基本特性の計測結果を記す。アクチュエータの特性としては主に膜厚と周波数の違いによる発生力特性を計測した。一方センサの特性としては膜厚での起電力の違い、変位と起電力及び曲げ角度と起電力特性を測定した。また、IPMC の含水率とセンサ特性の関係も調べた。

4.2 IPMC の発生力計測

図 4-1 に示すように IPMC を屈曲させたときに発生する等尺性張力の計測を行ない IPMC の発生力とした。図 4-2 のように 10mm×20mm に裁断した IPMC を水中で IPMC の下端 3mm を電極で挟み、上端部分は、IPMC を動かないように上端から 2mm の部分をクリップで固定した。この状態で、下端の電極から電界をかけて IPMC を屈曲させた時に発生する張力をアイソメトリックトランスデューサ（日本光電 TB-651T）を用いて計測をした。計測に用いた IPMC は Nafion Resin R-1100 をヒートプレスして作成した 200,400,800 μ m の Nafion フィルムを一回メッキしたものである。ガルバノスタット（北斗電工 HA-151）を用いて、電流値が 0~300mA の範囲で 50mA 間隔、周波数を 0.5Hz,1Hz,2Hz と変化させて IPMC を駆動し、その時生じた等尺性張力の計測を行った。図 4-3 に発生力計測装置のブロック図を示す。

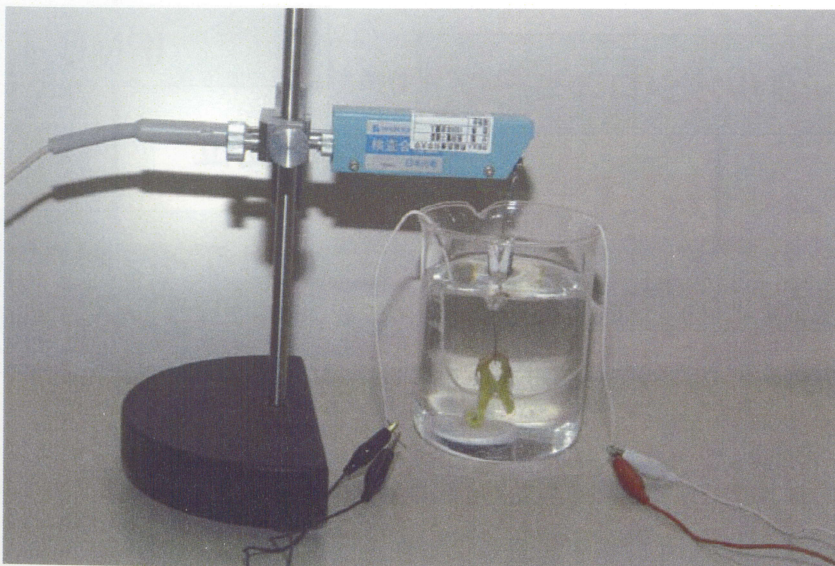


図 4-1 IPMC の等尺性張力測定

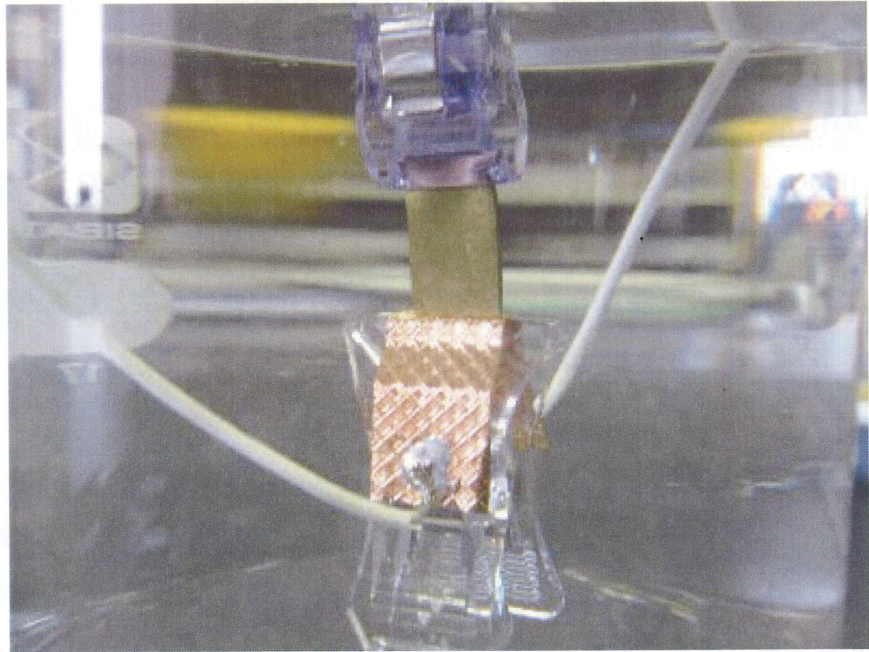


図 4-2 IPMC の固定の様子

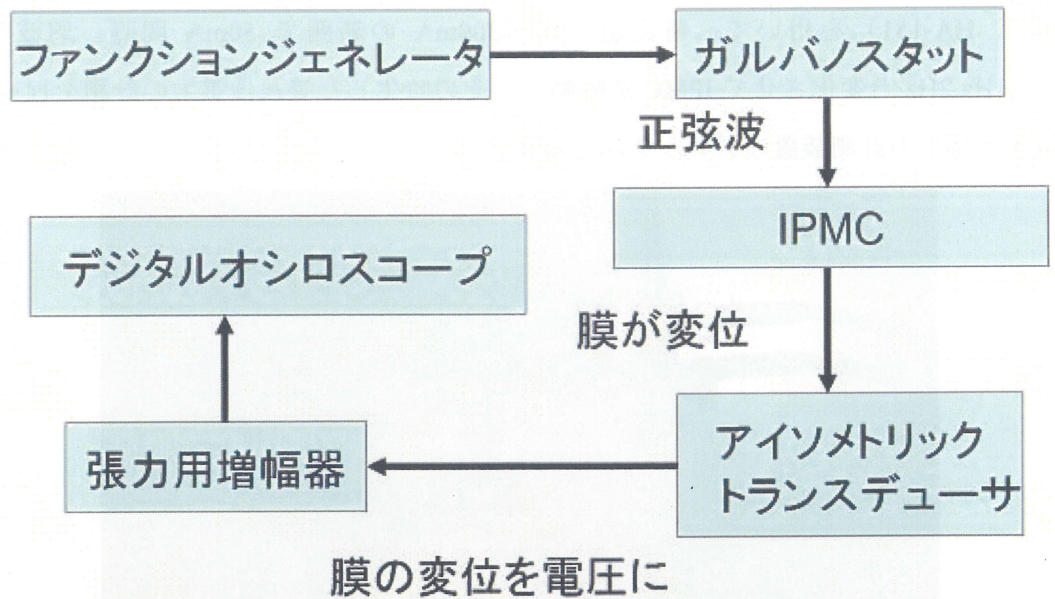


図 4-3 発生力測定ブロック図

4.3 IPMC のセンサ特性実験

4.3.1 変位と起電力

厚さ 200 μm と 400 μm の二種類の IPMC を用意し、これを 10mm \times 60mm に裁断したものを大気中で測定装置に固定し、外から力を加えて IPMC を屈曲させた。その時に発生した起電力を電圧増幅器（株式会社エヌエフ回路設計ブロック SA-400FS）で増幅しデジタルオシロスコープ（テクトロニクス社 TDS-2002B）で記録し、IPMC の変位はレーザ変位計（株式会社キーエンス LK-080）で計測し、デジタルオシロスコープで記録した。図 4-4 に実験装置のブロック図を示す。

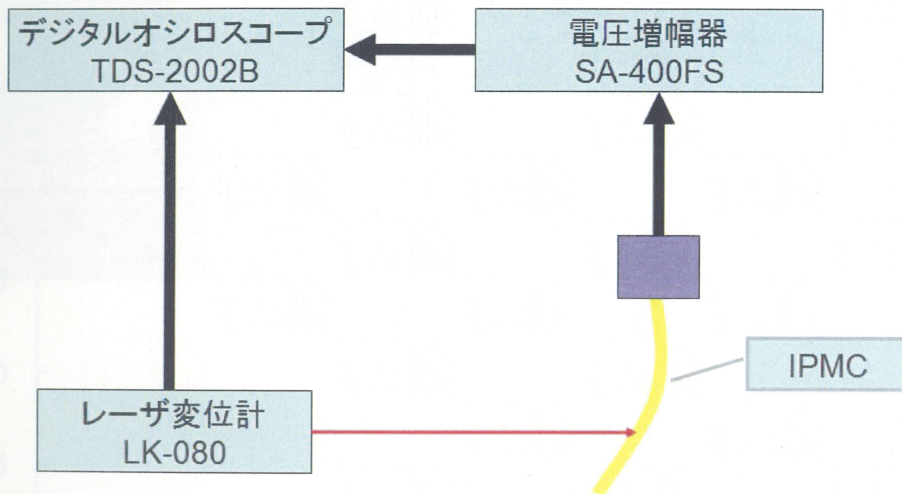


図 4-4 センサ特性計測装置ブロック図

4.3.2 IPMC の含水率とセンサ特性

Nafion117 を一回メッキした IPMC を 10mm \times 60mm に裁断し、精製水中で保管し十分に含水したものと大気中で保存したものの二種類を用意した。これを大気中に固定し、外力によって発生した起電力を計測した。

計測は 4.3.1 変位と起電力での方法と同様に行った。また、IPMC の含水率と起電力との関係を調べるため、IPMC を乾燥させる過程で重量と変位に対する起電力を計測した。

4.3.3 IPMC の曲げ角度と起電力

大気中に保存した Nafion117 を一回メッキした IPMC を、図 4-5 により取り付け、IPMC の曲げ角度と発生する起電力の計測を行った。曲げた角度は 0~150°の範囲である。起電力の計測方法は 4.3.1 変位と起電力での方法と同様に行った。

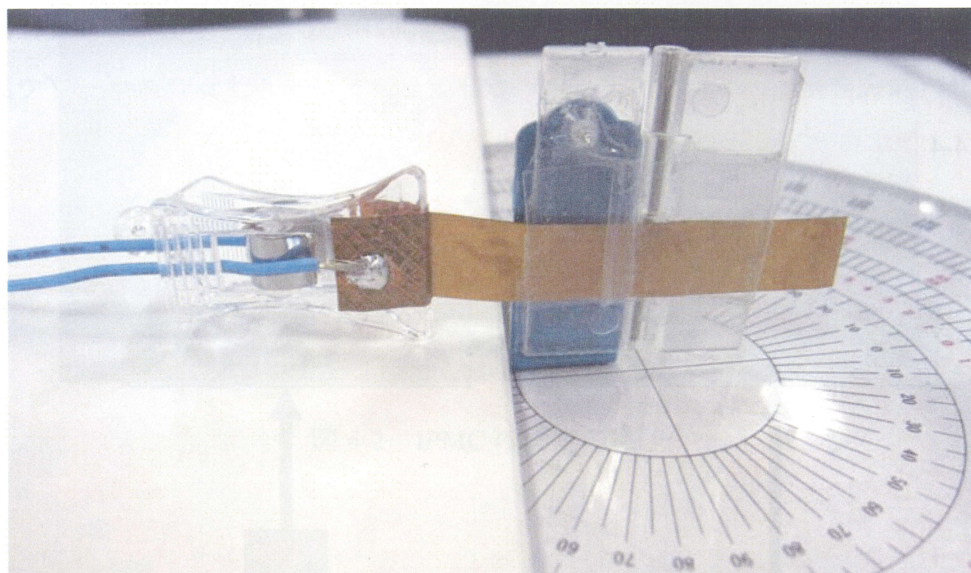


図 4-5 曲げ角度と起電力測定

4.4 実験結果と考察

4.4.1 IPMC の発生力

厚さ 200 μm の IPMC の発生力計測の結果を図 4-6 に示す。IPMC は電流値が増加すると発生力が増加した。これは IPMC が電流駆動型のアクチュエータであり、¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾電流値が高いほど IPMC 中の多くのイオンが移動する。その結果、IPMC の水分子の移動も多くなり、⁵⁾⁷⁾⁸⁾IPMC がより大きい屈曲反応を起こしそれが発生力の増加に繋がったと考えられる。

また、周波数の増加は発生力を減少させることが確認された。これは、IPMC 中の水が陰極側に移動するには時間が必要であり、⁴⁾⁷⁾⁸⁾周波数が高くなるにつれて陰極側に移動できない水分子が増加するため、IPMC の屈曲反応が小さくなり、その結果、発生力が減少したと考えられる。

図 4-7 に厚さ 400 μm 、図 4-8 に厚さ 800 μm の IPMC の発生力計測の結果を示す。厚さ

を変えた結果でも、電流値が増加すると発生力が増加し、周波数が増加すると発生力は減少した。厚さを変化させた時の発生力特性の違いは見られなかった。

図 4-9 に電流値が 300mA 時の膜厚と発生力を示す。周波数が 0.5Hz 時の 200 μm の発生力は、約 20mN、400 μm で約 40mN、800 μm で約 70mN と IPMC の発生力は膜厚におおよそ比例する結果が得られた。膜厚の増加による発生力の増加の一番の要因は、膜厚を増加させたことによる IPMC 自体の剛性の増加が挙げられる。IPMC の変位は膜厚を増加させると著しく減少する (図 4-10)⁹⁾ が、発生力は増加することが確認された。

図 4-11 に、周波数と電流値が 300mA 時の発生力の関係を示す。周波数を 0.5Hz から 2Hz に増加させると発生力は、200 μm で約 50%の減少、400 μm で約 35%の減少、800 μm で約 30%減少した。このことから膜厚が大きいほど周波数による発生力の減少は少なくなる傾向が認められた。

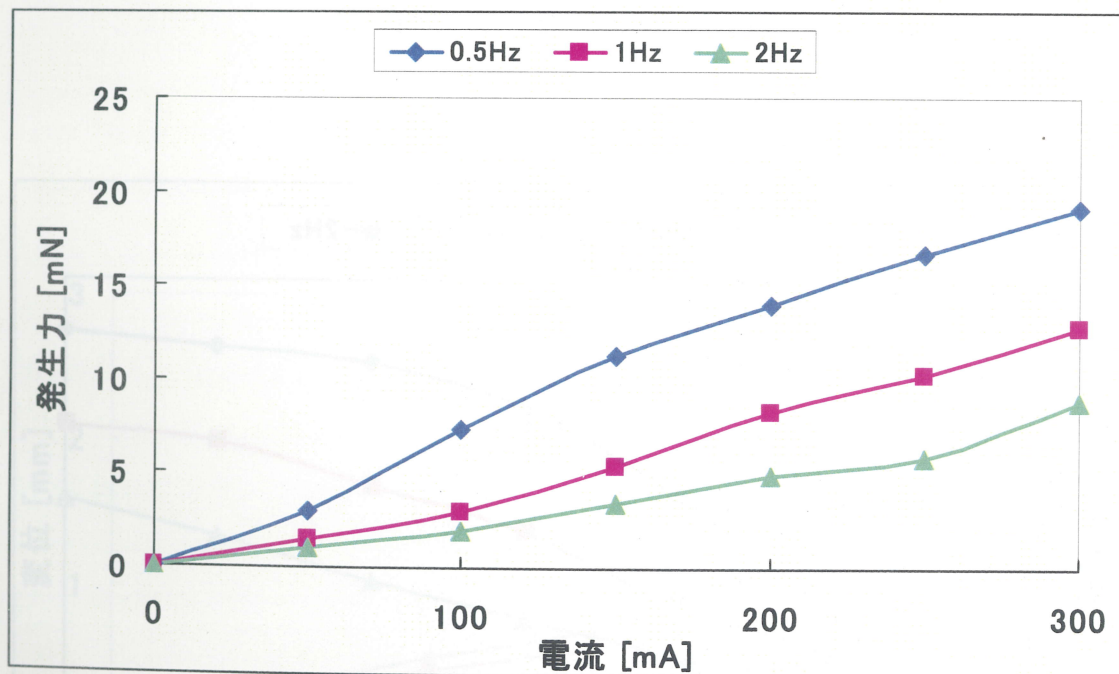


図 4-6 IPMC の発生力 200 μm

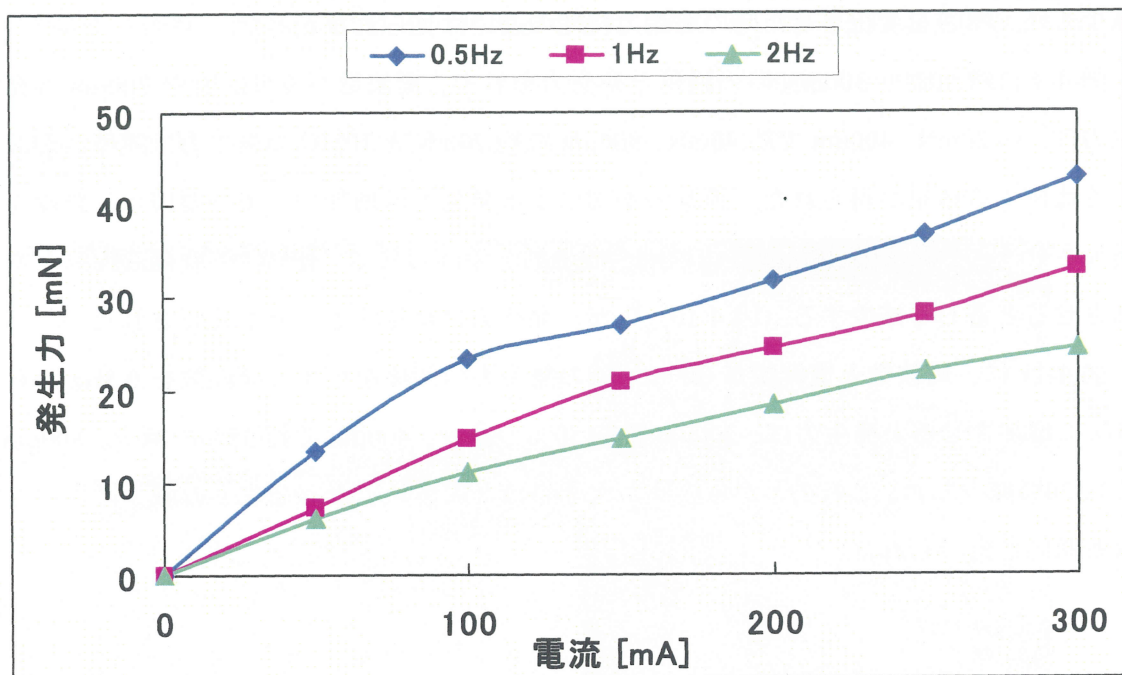


図 4-7 IPMC の発生力 400 μ m

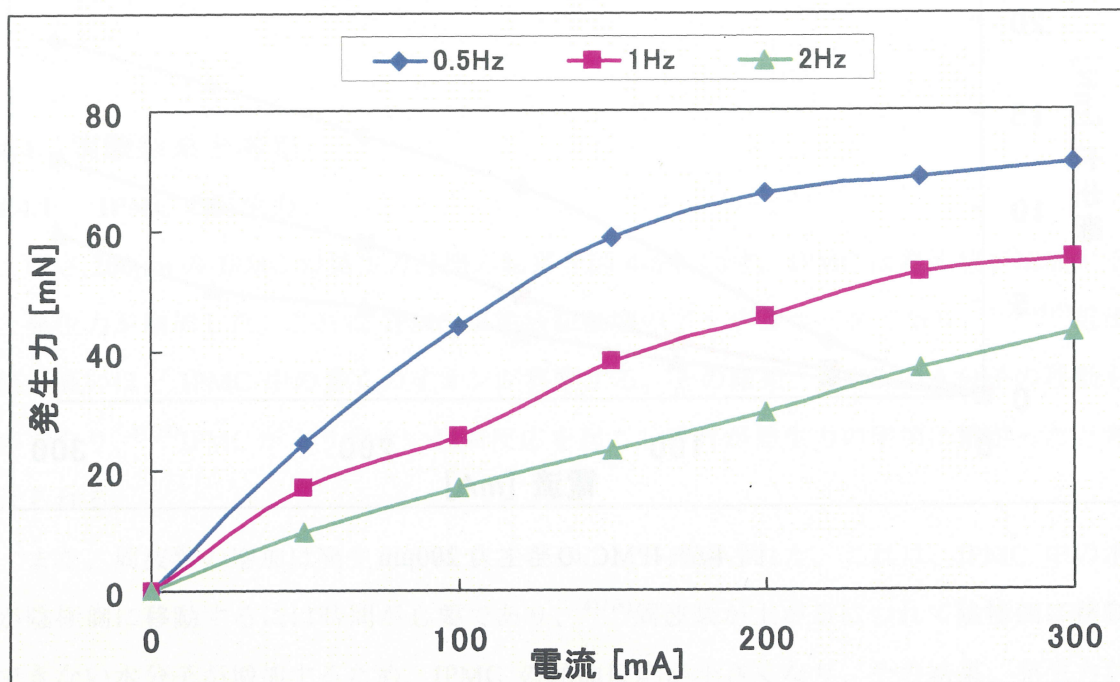


図 4-8 IPMC の発生力 800 μ m

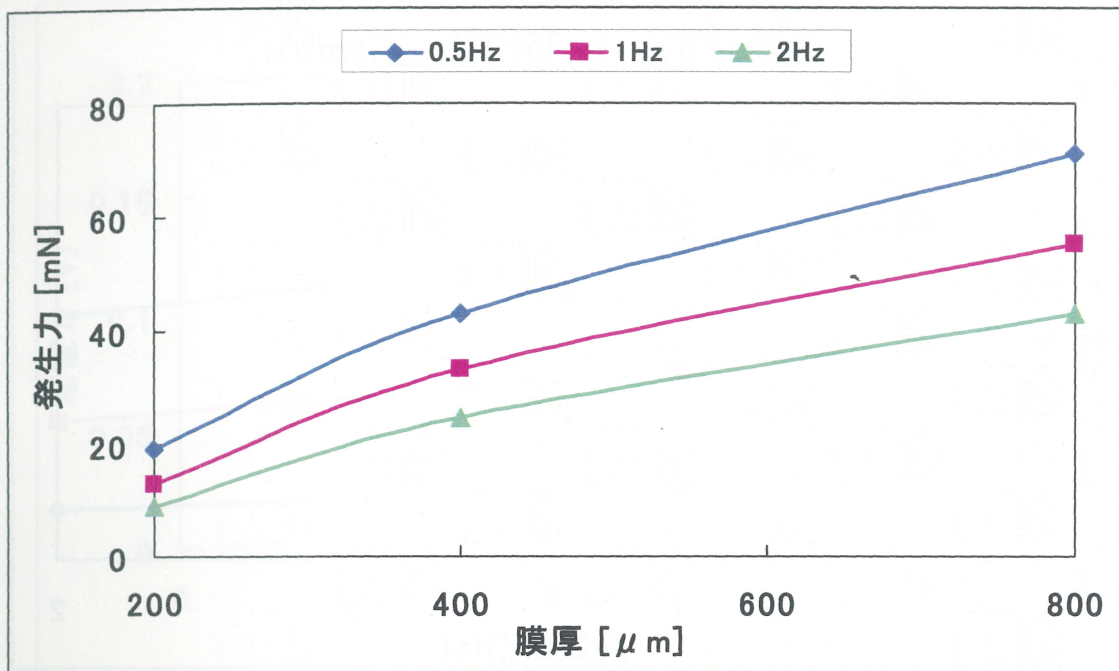


図 4-9 膜厚と発生力

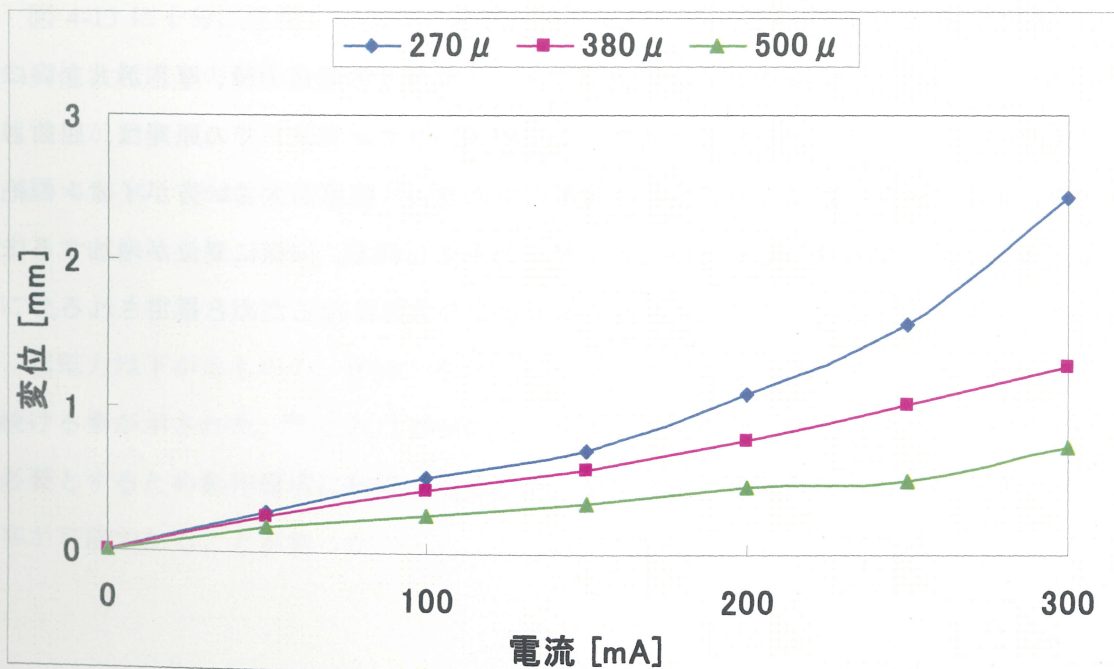


図 4-10 IPMC の厚さと変位特性⁹⁾

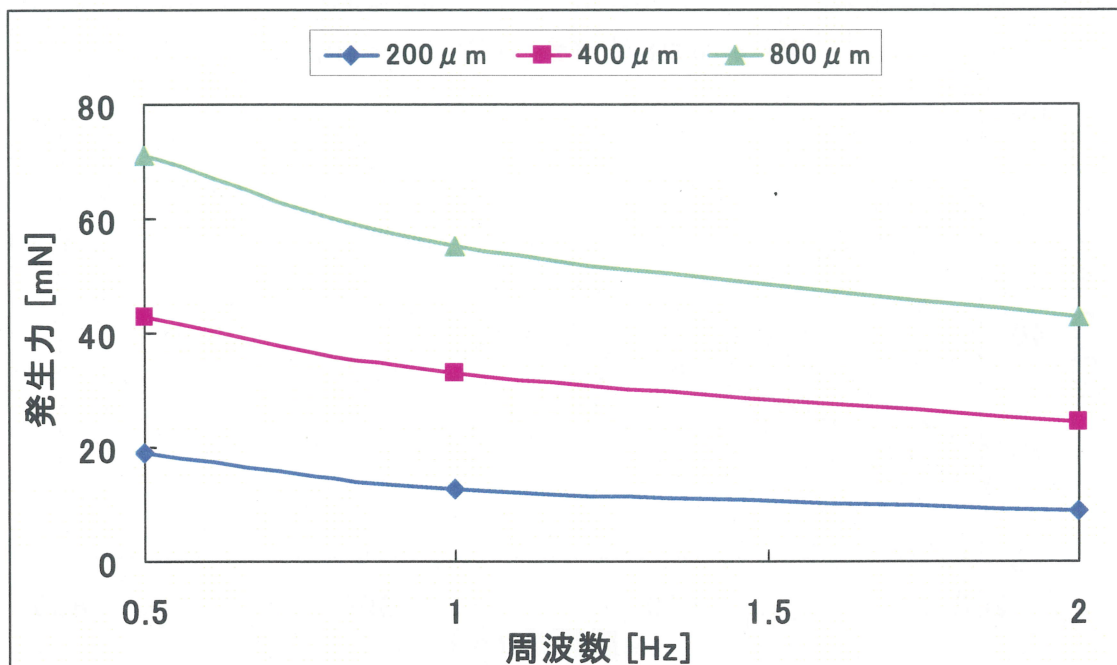


図 4-11 周波数と IPMC の発生力

4.4.2 変位と起電力

図 4-12 に、厚さ別の変位と起電力の結果を示す。センサの起電力は、厚さが大きいほど大きく、また、変位が大きいほど増加した。IPMC のセンサとしての原理は、屈曲させた時のイオン密度の差によって生じる起電力であり、⁸⁾ 膜厚が大きい方がイオンの絶対量も多いため、屈曲時の起電力が大きくなると考えられる。同様に変位が増加するほど起電力が大きくなるのは、イオン密度の偏りがより大きくなるためと推定される。

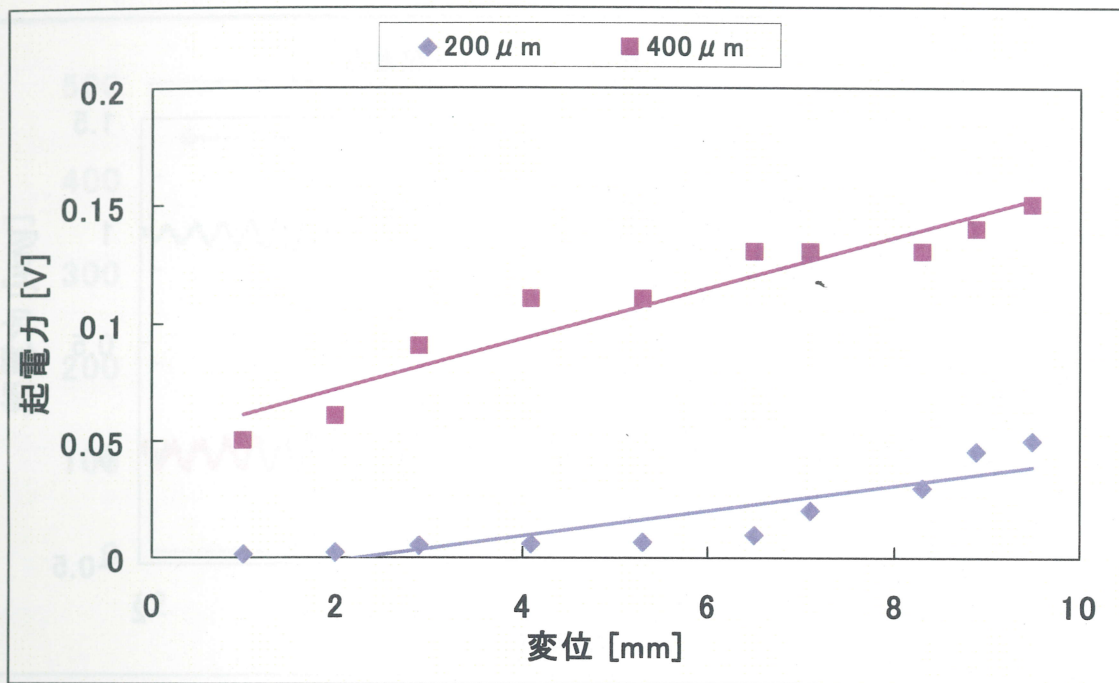


図 4-12 厚さ別変位と起電力特性

4.4.3 IPMC の含水率とセンサ特性

図 4-13 に十分に湿潤した IPMC の変位と起電力の関係を、図 4-14 に乾燥した IPMC の変位と起電力の関係を示す。湿潤した IPMC と乾燥した IPMC とともに変位に追従した起電力が発生し、単位変位当たりの起電力は乾燥時の方が小さくなることが示された。

図 4-15 に、IPMC の含水率と起電力の関係を示す。含水率が減少すると起電力は減少することが示され、十分に湿潤した状態（含水率 12%）から乾燥した状態（含水率 0%）になると、起電力は約 30%程度にまで減少した。

起電力は下がるものの、IPMC をセンサとして用いる場合には水を必要とせず機能し続ける事が示された。¹⁰⁾ これは IPMC をアクチュエータとして用いる時には湿潤環境を必要とするため動作環境に制限が生じるが、センサとしては動作環境に制限無く用いる事が可能であることが判った。

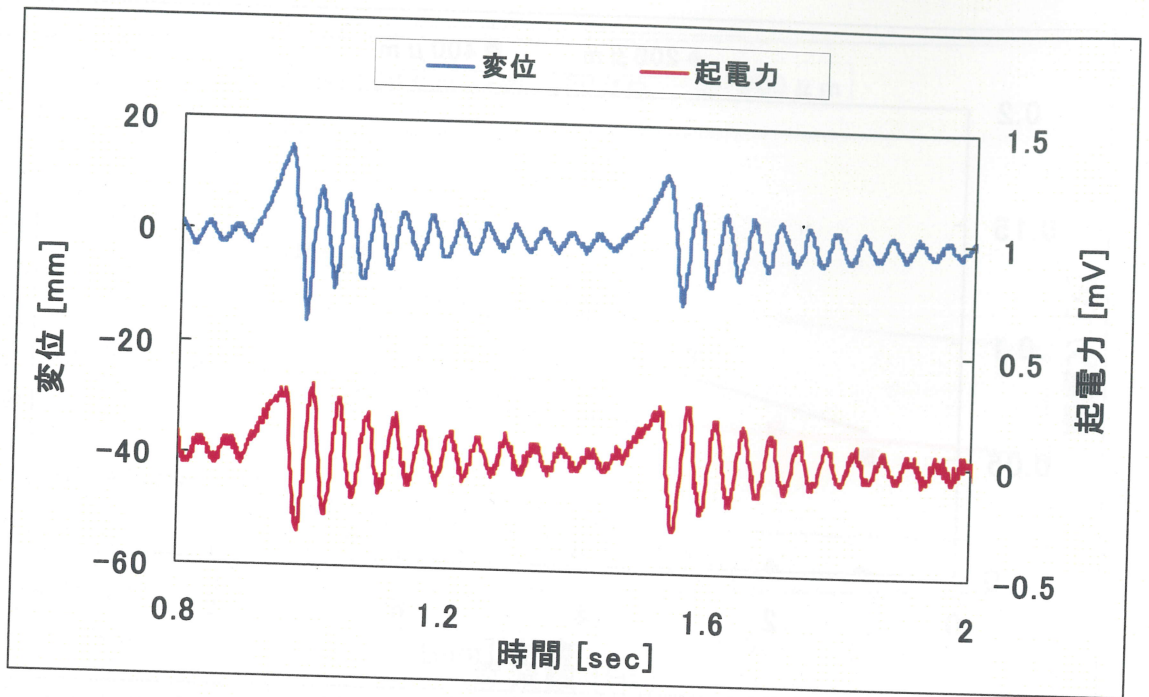


図 4-13 IPMC のセンサの起電力と変位の時間変化 (湿潤時)

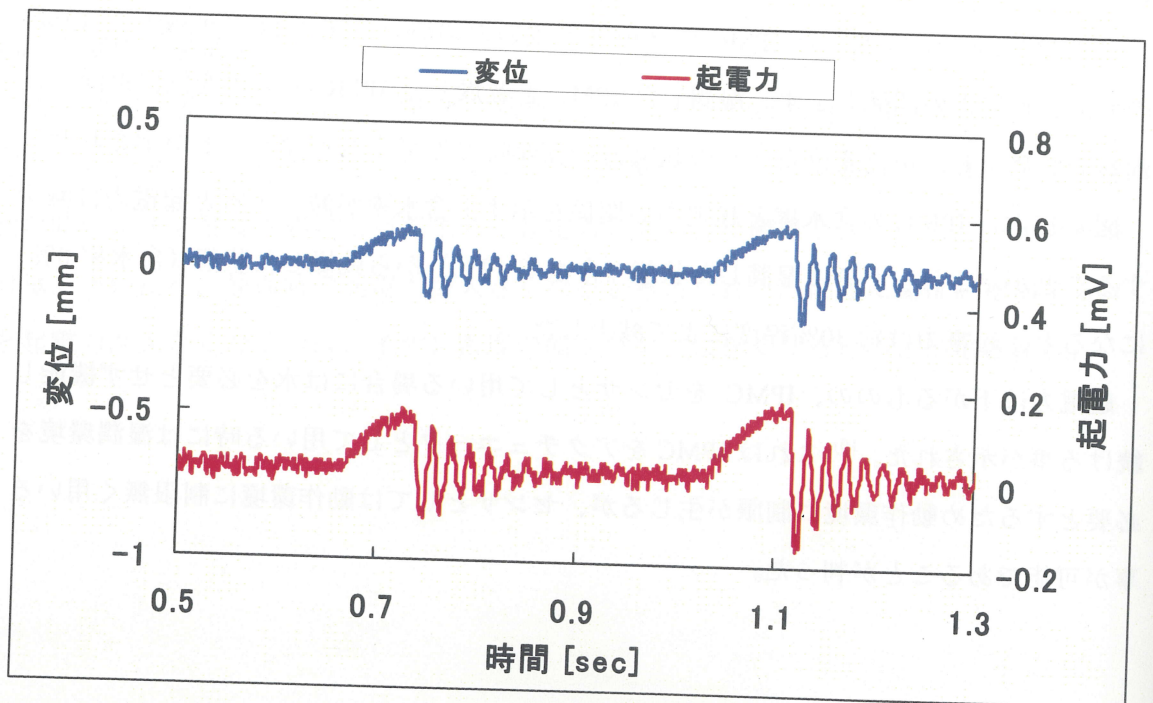


図 4-14 IPMC のセンサの起電力と変位の時間変化 (乾燥時)

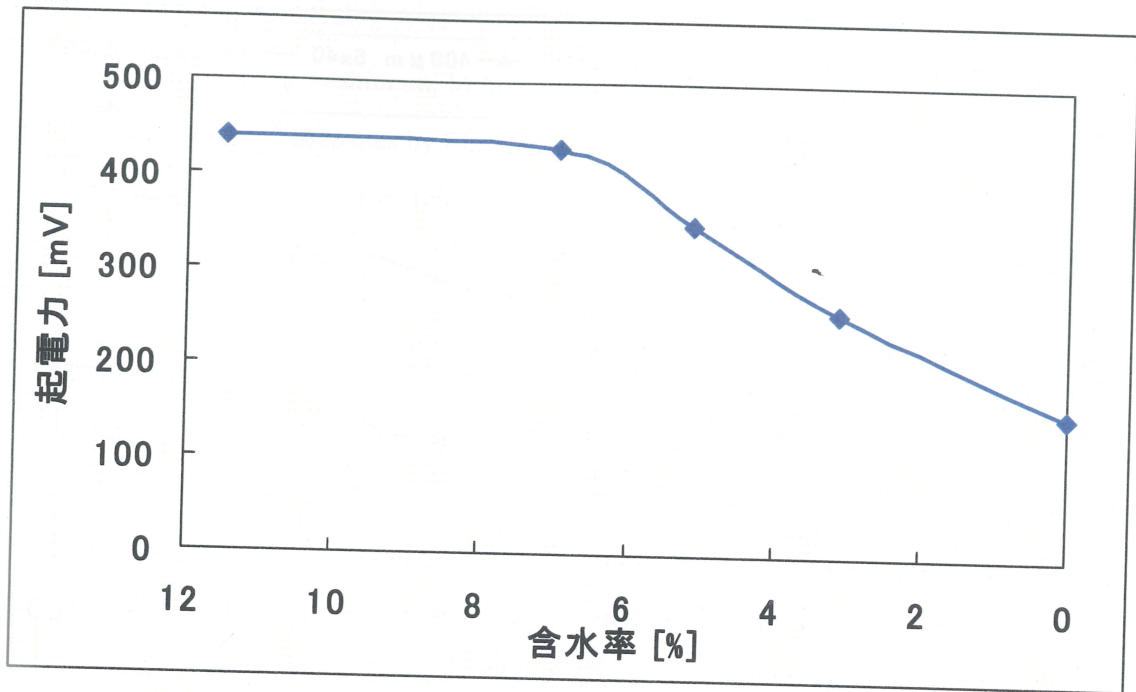


図 4-15 含水率と起電力

4.4.4 IPMC の曲げ角度と起電力

図 4-16 に曲げ角度と起電力の関係を示す。IPMC の起電力は曲げ角度の増加と共に増加した。また、起電力の大きさは膜厚と膜幅が大きいほど増加することから、IPMC の起電力は体積の増加によって増加するものと考えられる。これは、IPMC の体積が増加する程、IPMC 中に存在するイオン量が増加するために起電力も増加したと考えられる。

角度の増加で発生力が直線的に増加することから、IPMC を用いた曲げ角度センサはロボットの関節に用いる角度センサにおいて十分実用可能な特性を有していると言える。

IPMC 中に水が存在してなくても駆動可能という、駆動環境に依存しない点も大きな利点である。

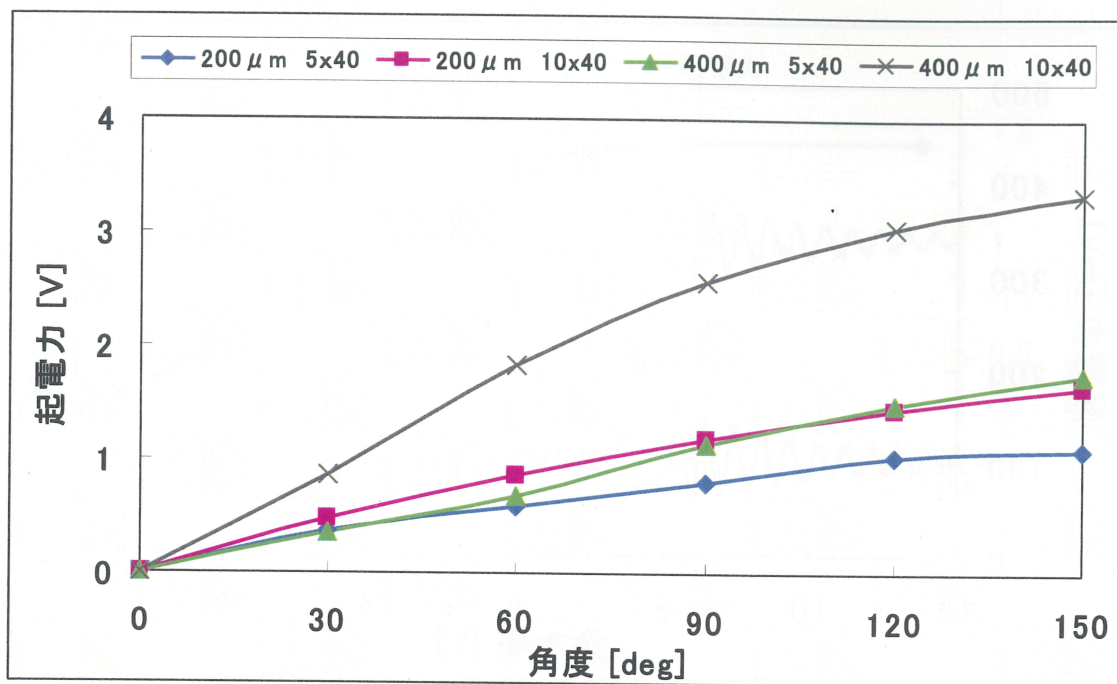


図 4-16 曲げ角度と起電力

4.5 第 4 章まとめ

第 4 章では、IPMC の基本特性、特にアクチュエータとセンサの特性についての計測を行い、以下の結論を得た。

- (1) IPMC の発生力の増加に関する要素は、電流値と膜厚の増加であった。周波数の増加は発生力の減少となった。
- (2) IPMC のセンサ特性は、IPMC の変位、曲げ角度が大きいく程、起電力は大きくなった。
- (3) 湿潤した IPMC と乾燥した IPMC の起電力を比較した結果、乾燥した IPMC は起電力が小さくなるが、湿潤した IPMC と同様の特性を有していた。また、IPMC 中に水が存在していなくても、センサとしては機能できることが確認された。

参考文献

- 1) K.Asaka, K.Oguro, Y.Nishimura, M.Mizuhata, H.Takenaka, "Bending of Polyelectrolyte Membrane-Platinum Composites by Electric Stimuli I. Response Characteristics to Various Waveforms", *Polymer J*, 27, 436-440, 1995.
- 2) K.Asaka, K.Oguro, "Bending of Polyelectrolyte Membrane-Platinum Composites by Electric Stimuli Part II. Response Characteristics to Various Waveforms", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 480, 186-198, 2000.
- 3) K.Asaka, K.Oguro, "Bending of Polyelectrolyte Membrane-Platinum Composites by Electric Stimuli III Self-Oscillation", *Electrochim. Acta*, 45, 4517-4523, 2000.
- 4) K.Onishi, S.Sewa, K.Asaka, N.Fujiwara, K.Oguro, "Morphology of electrodes and bending response of the polymer electrolyte actuator", *Electrochimica Acta* 46,737-743,2000.
- 5) 小黒啓介, "高分子電解質膜によるアクチュエータ", 生体材料 Vol.16 No.2, 100-106, 1998.
- 6) 安積欣志, "高分子アクチュエータ材料", 高分子 50 卷 7 月号, 450-453, 2001.
- 7) K.Onishi, S.Sewa, K.Asaka, N.Fujiwara, K.Oguro, "The effects of counter ions on characterization and performance of a solid polymer electrolyte actuator", *Electrochimica Acta*, 46, 1233-1241, 2001.
- 8) 長田義仁, "ソフトアクチュエータ開発の最前線", エヌ・ティー・エス, pp76-112, 2004.
- 9) 飯島明美, 吉原恵子, "イオン導電性高分子アクチュエータの基礎研究"平成 15 年度卒業論文.
- 10) T.Nakamura, T.Ihara, T.Mukai, K.Asaka, T.Noritsugu, "Ion Polymer Metal Compound as a Power Assist Hand Sensor", *Proc. 11th International Conference on New Actuators*, 981-984, 2008.

第5章 IPMCの発生力と電気的インピーダンス

5.1 IPMCの電気的インピーダンス

5.1.1 IPMCの電気的等価回路

IPMCの電気的インピーダンスを計測する上で最も重要となってくるのが、IPMCの電気等価回路の構築である。IPMCの電気等価回路は、現在さまざまなモデルが考案されており、中でも一番単純な電気等価回路は、次のようなものである。

IPMCの構造は、図5-1の様に材料のNafion膜を金メッキした構造になっている。IPMCに電界をかけた時に、金メッキの層とNafion膜の界面で電気二重層が形成されると言われている。この電気二重層がコンデンサの性質を持っており、片方の電極とNafion膜とで、一つのコンデンサが存在することと同義になる。IPMCは両面に電極を持つため、もう一つコンデンサが形成されることになる。そして、電極間のNafion膜は膜中のイオン導電性に関与している膜抵抗となり、抵抗成分で表される。

以上より、IPMCの電気等価回路は、膜抵抗の両端にコンデンサが接続された形となり、さらに二つのコンデンサを一つにまとめて、単純なCR直列回路として扱うことが出来る。¹⁾

本研究では、この等価回路を採用し膜抵抗とコンデンサの静電容量(電気二重層容量)を算出し、この二つの要素とIPMCの発生力との関係を検討した。²⁾

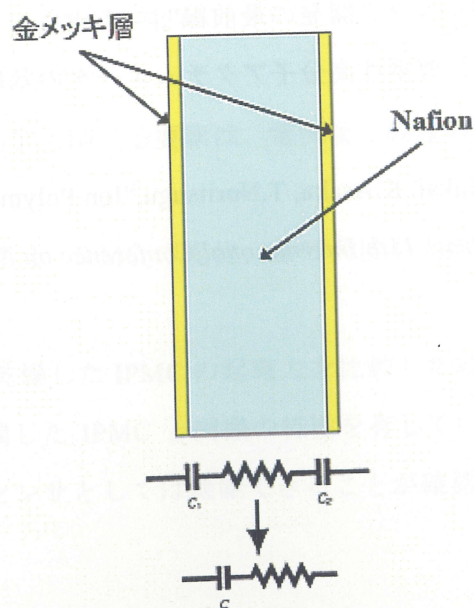


図5-1 IPMCの等価回路¹⁾

5.1.2 電気二重層容量

電極に電流を流すと電極と物質界面の間に分極が起こり、コンデンサのような状態となる。これは、電気二重層と呼ばれるものでいくつかのモデルが提案されている。

図5-2にSternの電気二重層モデルを示す。Sternの電気二重層モデルは、電極面でのイオン濃度で静電容量が変化しないHelmholtz固定層とバルク濃度とHelmholtz固定層間で勾配を形成する拡散二重層（Gouy-Chapmanの拡散二重層）からなっている。³⁾本研究では、このSternの電気二重層モデルを採用した。

Helmholtz固定層による、電気二重層容量 $C[F]$ は以下のように表される。

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\kappa_0 \epsilon S}{d} \quad (5-1)$$

ここで、 $V[V]$ は電圧、 $Q[C]$ は蓄えられた電荷、 $\kappa_0[F/m]$ は真空での誘電率、 ϵ は電解質(Nafion)の比誘電率、 $S[m^2]$ は電極面積、 $d[m]$ は電極及び溶液側の層間距離（電気二重層の厚さ）である。

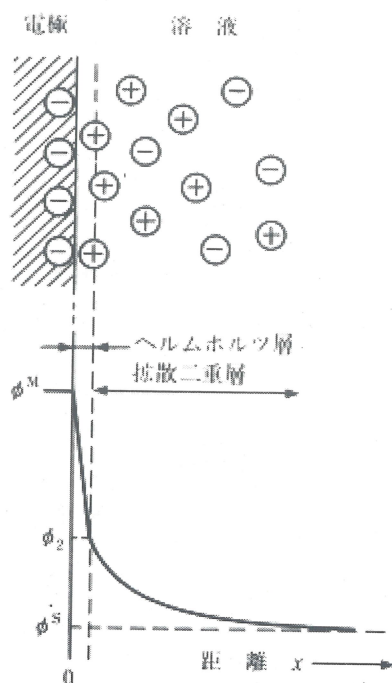


図5-2 Sternの電気二重層モデル³⁾

5.2 交流インピーダンス法によるインピーダンス解析

IPMCのインピーダンス解析は、LCRメータ(ヒューレットパッカード 4284A)でIPMCのアドミタンスの測定を行った。今回のインピーダンス解析で、インピーダンスではなくアドミタンスで測定したのはIPMCが電氣的に抵抗成分Rと容量成分Cの直列接続で表されると仮定したからである。測定結果はCole-Coleプロットを作図し、そこからIPMCの膜抵抗と電気二重層容量を計算で求めるのであるが、インピーダンスで計測を行うとCRの直列接続の場合には、図5-3の最上段のようにCole-Coleプロットが半円を描かないので計算で膜抵抗と電気二重層容量を求めることができない。そこで、Cole-Coleプロットで半円が描けることを可能するためアドミタンスでの計測を行った。アドミタンスで計測を行うことでCRの直列回路をCRの並列回路のインピーダンス計測によるCole-Coleプロットと同様の半円を描かせることが可能になる。

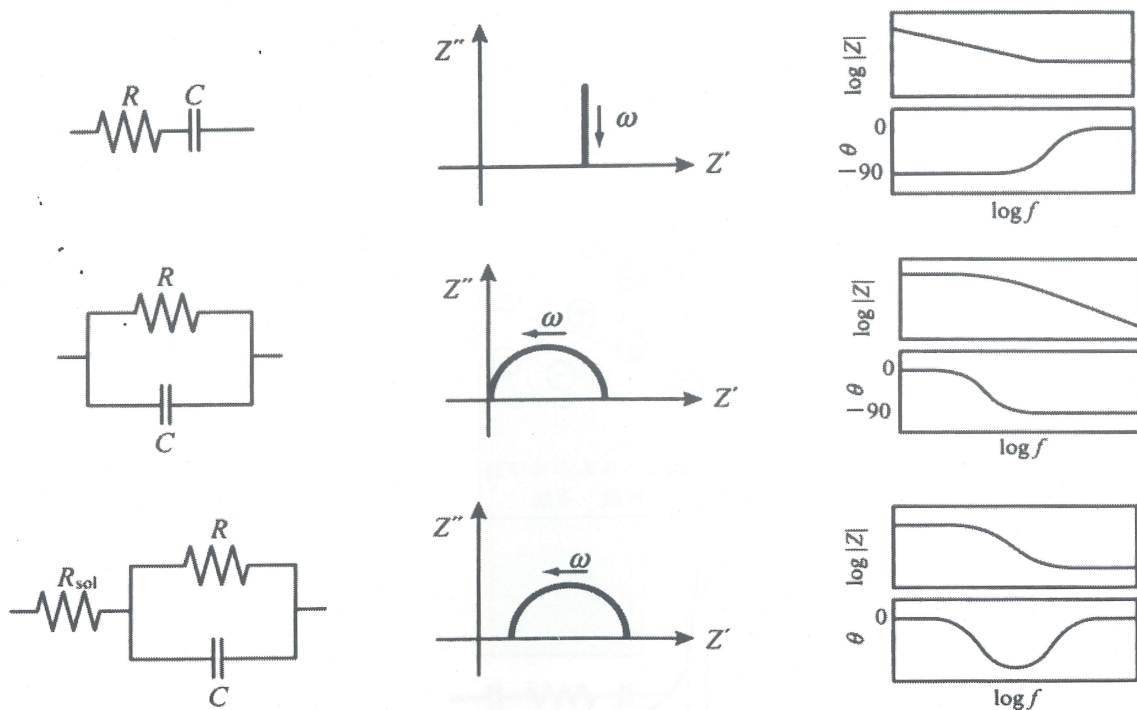


図 5-3 C と R を用いた等価回路の Cole-Cole プロットと Bode プロット⁴⁾

予備実験で、IPMCのアドミタンス計測を行い、Cole-Coleプロットを描いてみると図5-4のようにアドミタンスの軌跡は半円になった。また、IPMCのBodeプロットを図5-5、5-6に示す。このBodeプロットの形からもIPMCの電氣的等価回路は抵抗成分 R と容量成分 C の直列接続のものとおおよそ一致することが確認された。⁴⁾⁵⁾

以上より、IPMCは抵抗成分 R と容量成分 C の直列回路として取り扱って問題が無いと言える。

膜抵抗と電気二重層容量は、以下の方法で算出した。

膜抵抗 R は、以下の様に表される。

$$R = \frac{1}{Y'_{\max}} \quad (5-2)$$

ここで、 Y'_{\max} は、半円の実数軸の最大値である。また、電気二重層容量 C は、以下の様に表される。

$$C = \frac{1}{2\pi fR} \quad (5-3)$$

f は、 Y'' の値が最大になるときの周波数、 R は膜抵抗である。

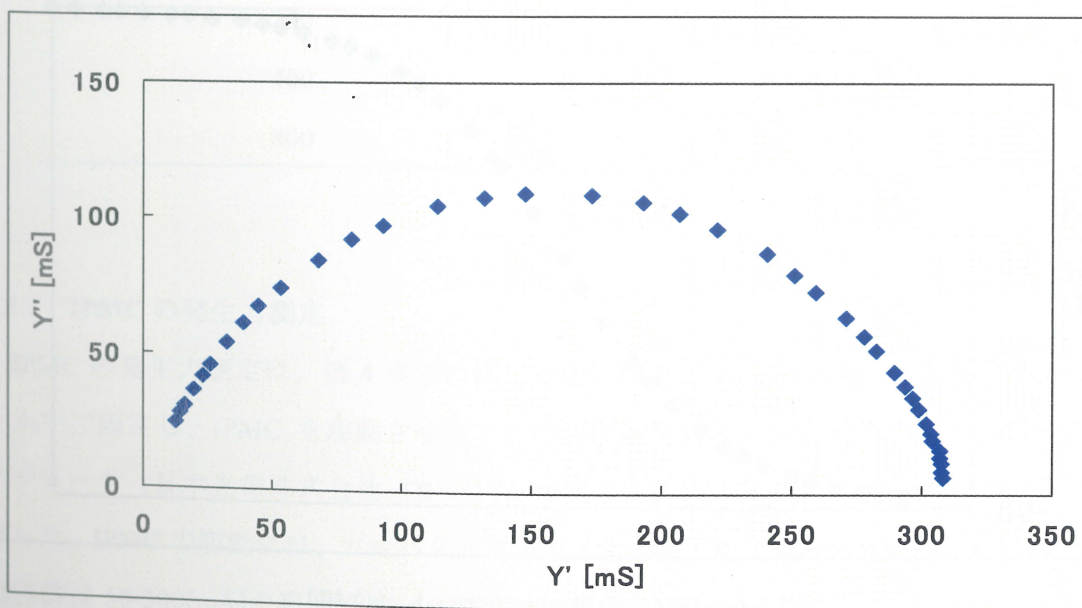


図5-4 IPMCのCole-Coleプロット

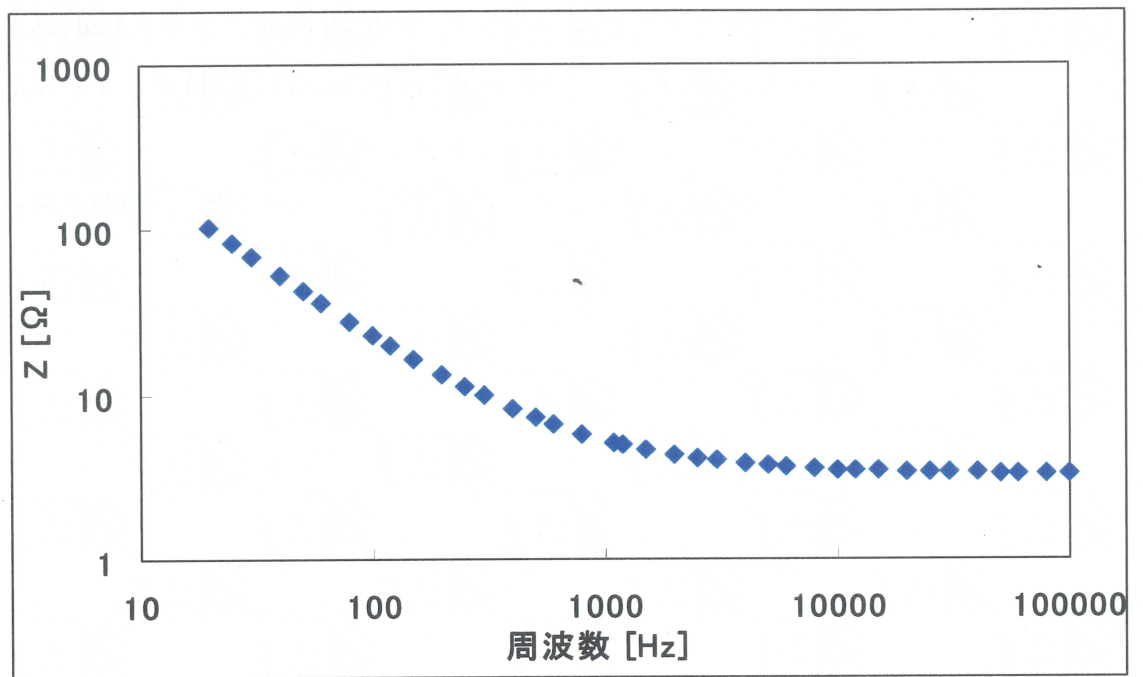


図 5-5 IPMC の Bode プロット (インピーダンス)

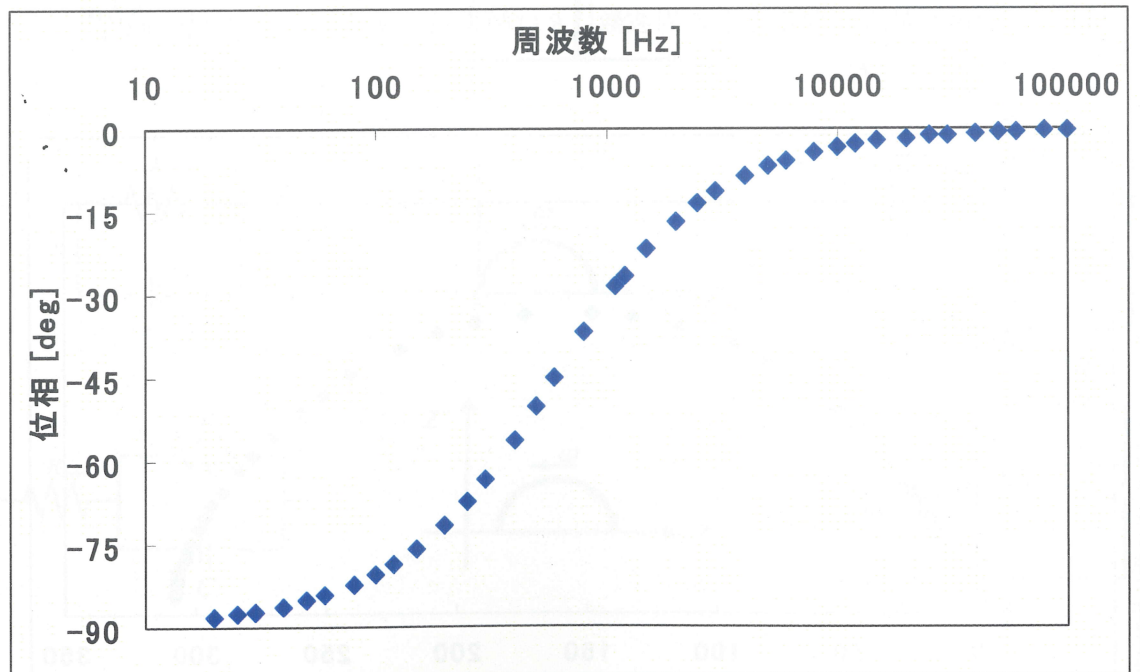


図 5-6 IPMC の Bode プロット (位相)

5.3 実験方法

5.3.1 実験材料

(1) 膜厚

Nafion Resin R1100 をヒートプレスし、厚さが 200,400,800 μm の Nafion フィルムを作製し、このフィルムを一回メッキした IPMC を準備した。

(2) 繰り返しメッキ

ヒートプレスで Nafion フィルム作製の際に生じる、Nafion フィルムの厚さ、表面の状態の違いを無くすために、市販されている Nafion フィルム (Nafion 117) を用いてこれを繰り返しメッキし、1~5 回メッキした IPMC を準備した。

(3) プレヒートの追加

ヒートプレス時における加圧前のプレヒート時間を 15,30,60min 追加したものとプレヒート時間を追加しない Nafion フィルムを作製した (厚さ 400 μm)。このフィルムを 1 回メッキした IPMC を準備した。

表 5-1 測定した IPMC の膜厚

乾燥時膜厚 [μm]	メッキ後厚さ [μm]
200	241 \pm 2.4
400	481 \pm 9.8
800	1024 \pm 9.7

5.3.2 IPMC の発生力測定

IPMC の発生力測定は、第 4 章での測定方法と同様に 10mm \times 20mm に裁断した IPMC を水中で固定し、IPMC を駆動させた。この時に発生した力をアイソメトリックトランスデューサ (日本光電株式会社 TB-651T) で測定を行い、デジタルオシロスコープで記録した。IPMC の駆動には、ガルバナスタット (北斗電工株式会社 HA151) を用いた。

電流値は 50-300[mA] の範囲で 50mA 間隔での測定を行った。

5.3.3 IPMC のインピーダンス測定

IPMC を 10mm×20mm に裁断し、電極で裁断した IPMC の下端 5mm を挟み LCR メータ (ヒューレットパッカード社 4284A) でアドミタンスの計測を行った。計測した周波数範囲は 20Hz~100kHz である。計測した結果を Cole-Cole プロットと Bode プロットとを用いてインピーダンスの解析を行った。図 5-7 にインピーダンス計測装置を図 5-8 に計測時の電極と IPMC を示す。

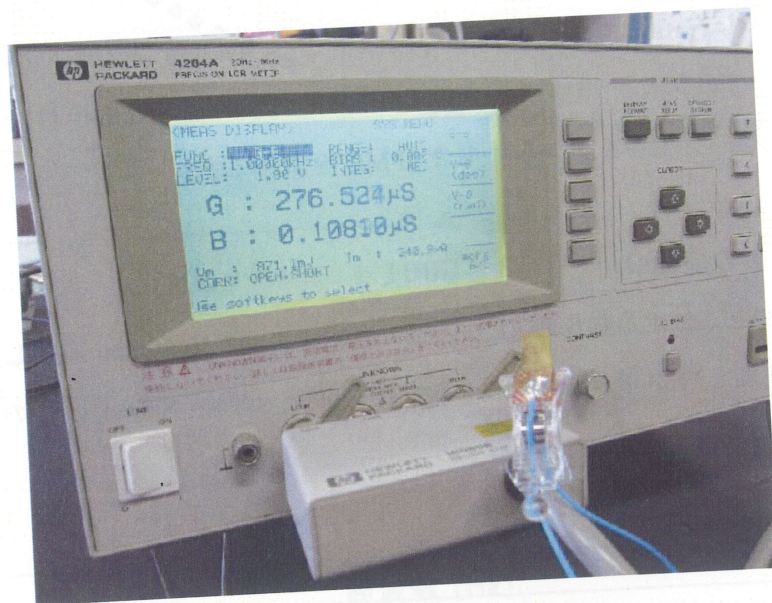


図 5-7 インピーダンス計測装置

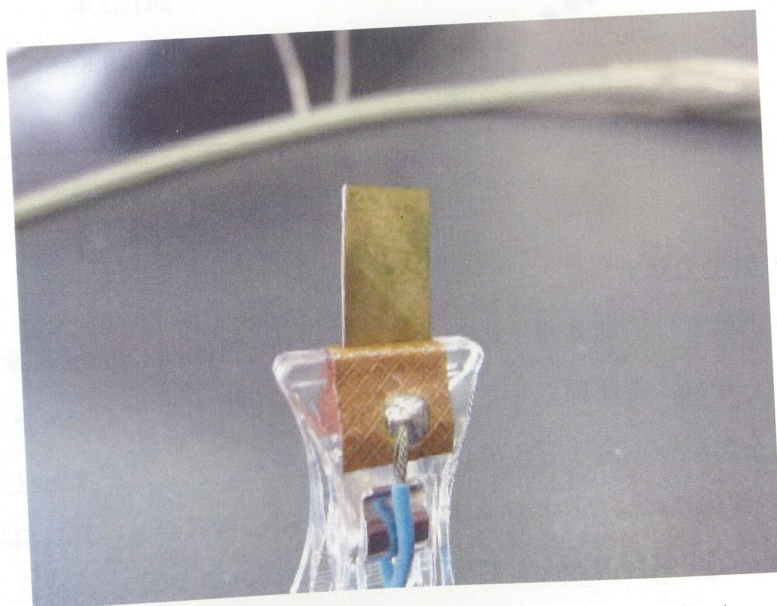


図 5-8 インピーダンス計測時の IPMC と電極

5.4 結果と考察

5.4.1 膜厚

インピーダンス計測に用いた IPMC の膜厚別の発生力を図 5-9、5-10 に示す。図 5-10 は電流値が 300mA 時の膜厚それぞれの発生力を示したものである。第 4 章の結果と同様に発生力は電流値に伴って増加する結果となった。発生力は膜厚におおよそ比例する結果となった。膜厚の増加による発生力の増加は、IPMC の剛性の増加が主な要因である。図 5-11 に膜厚別の Cole-Cole プロットを図 5-12 と図 5-13 に Bode プロットを示す。図 5-11 の Cole-Cole プロットから算出した IPMC の膜抵抗と静電容量を図 5-14 と図 5-15 に示す。

膜抵抗と静電容量共に膜厚に比例して増加した。膜抵抗の増加は、膜厚と同じ割合で増加していることから、厚さが増加したことによる抵抗の増加と考えられる。静電容量の増加は、1) 膜厚の増加による IPMC 自体に存在するイオン量の増加によるもの。2) 電極形成時の金錯体の取り込み量の増加によるもの。3) 還元時に析出する金の量が増加し、金メッキ層が薄い IPMC と比較して厚くなることに起因するものと考察される。その結果、表面の電気伝導度の向上、電極活性点の増加により電気二重層容量が増加したと考えられる。この電気二重層容量の増加がより多くの IPMC 中の水分子を移動させることを可能にし、⁶⁾⁷⁾⁸⁾発生力増加の要因となったと考えられる。

それぞれの膜厚の IPMC 断面の SEM 画像を図 5-16～5-18 に示した。SEM 画像から、金メッキ層の厚さを計測した結果を表 5-2 に示す。メッキ層の厚さは膜厚が大きいほど増加することが確認された。図 5-19 に膜厚別の含水率を示す。含水率は全ての膜厚で約 15% であり、膜厚による含水率の変化は見られなかった。含水率の増加は、IPMC の剛性を低下し変位を大きくする働きがある ⁷⁾⁹⁾が、剛性の低下は発生力の低下の要因となる。

IPMC の含水率は次式を用いて算出した。

$$\text{含水率} = \frac{W_w}{W_s + W_w} \times 100[\%] \quad (5-4)$$

ここで、 W_w は IPMC 中の水の重量、 W_s は IPMC の重量である。

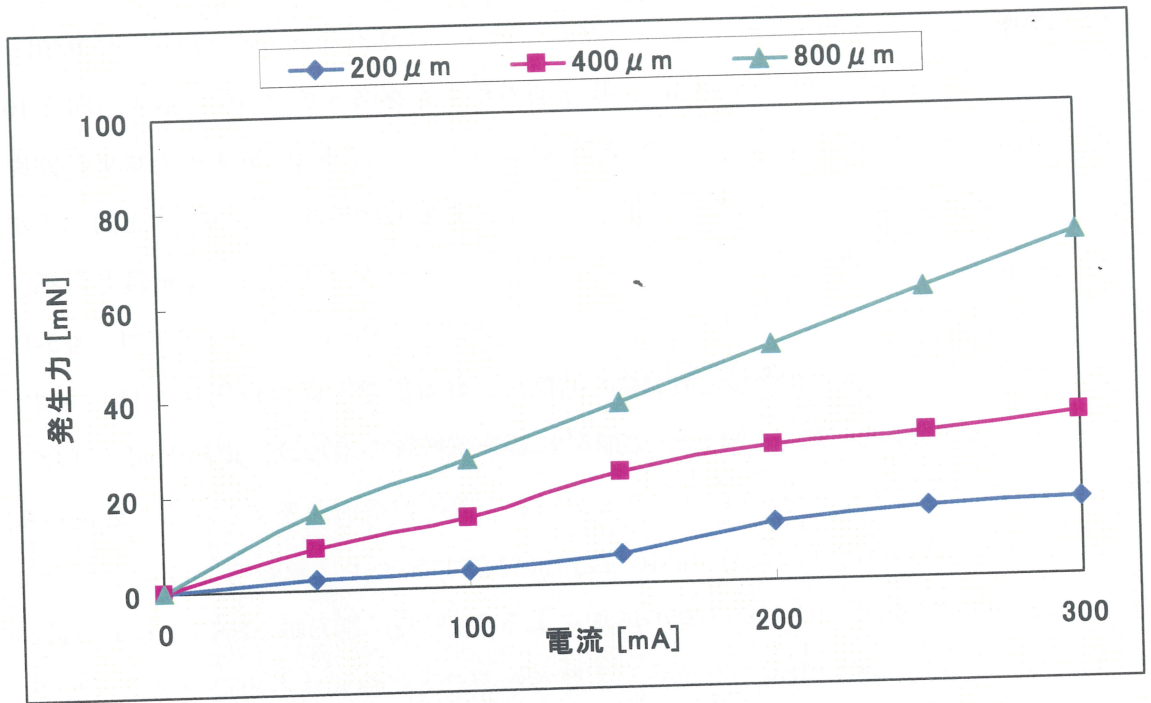


図 5-9 膜厚別発生力

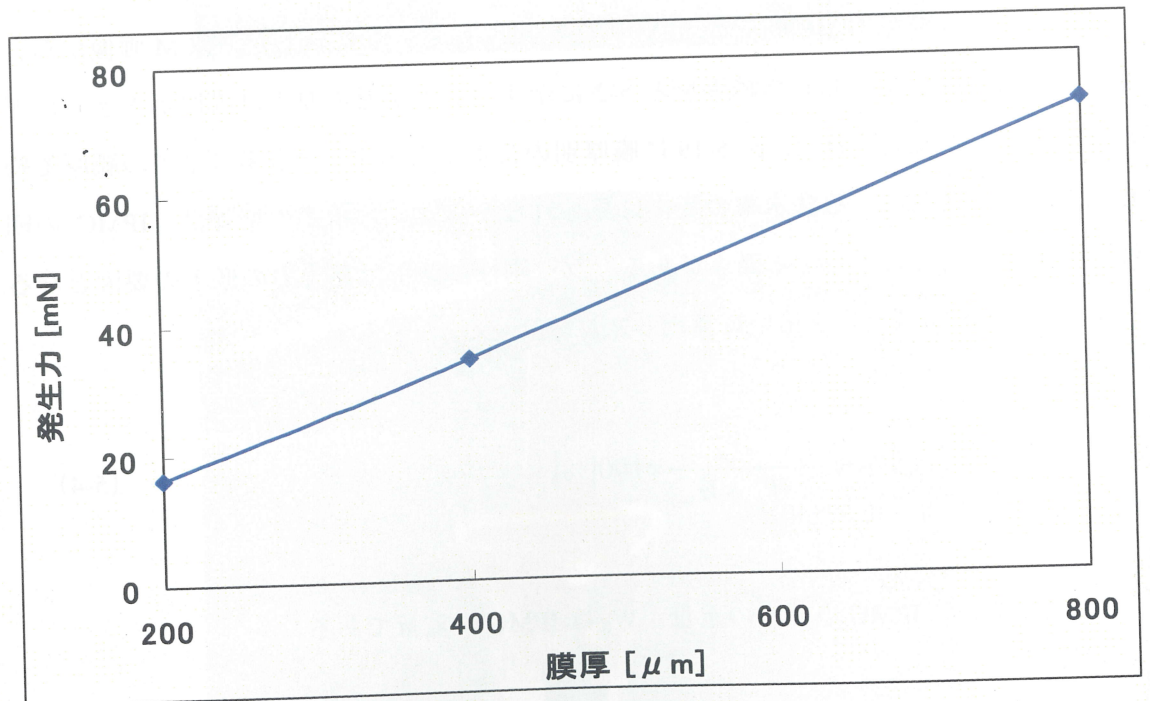


図 5-10 膜厚別発生力 (電流 300mA)

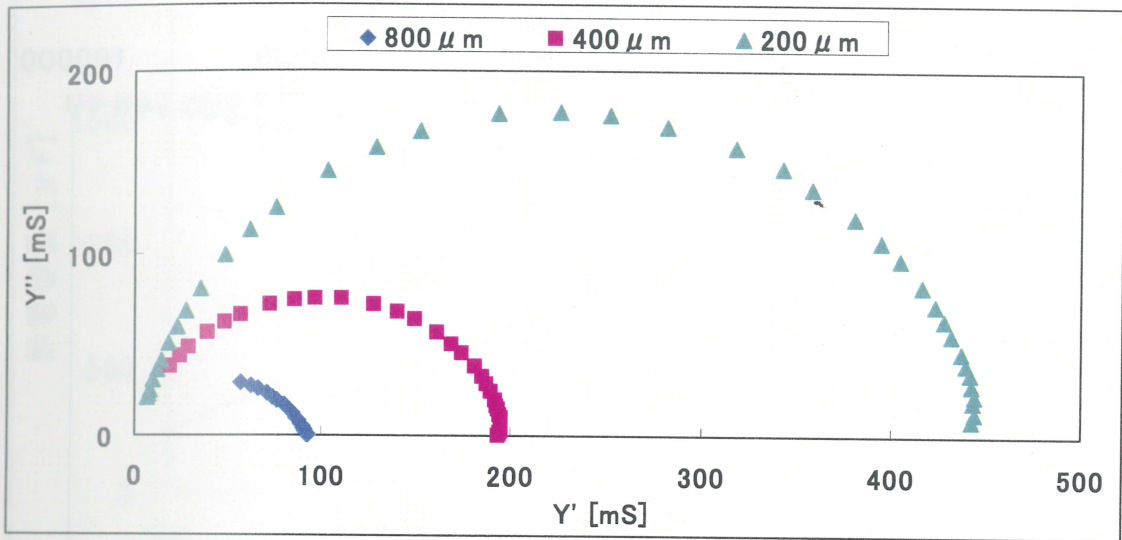


図 5-11 膜厚別 Cole-Cole プロット

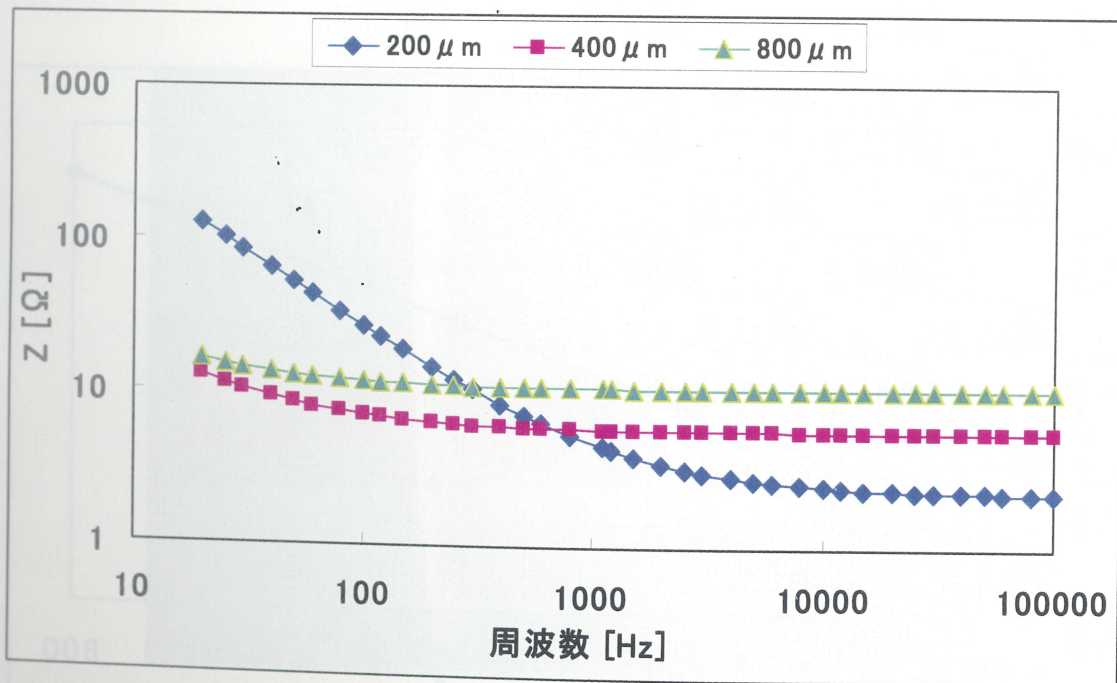


図 5-12 膜厚別 Bode プロット (インピーダンス)

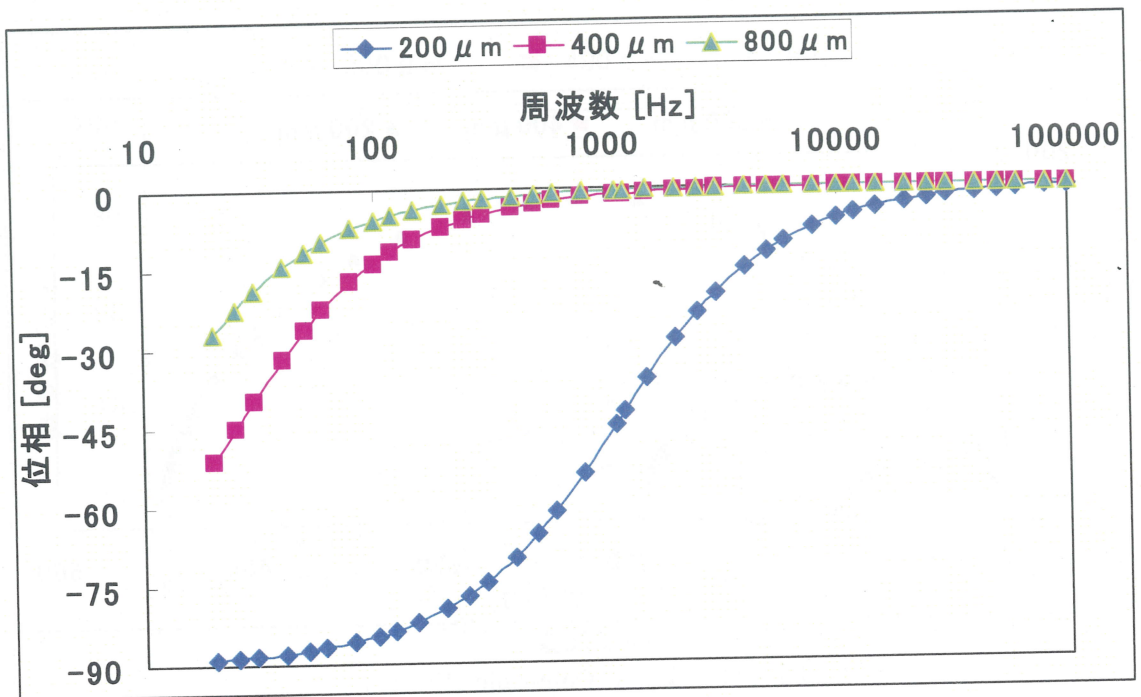


図 5-13 膜厚別 Bode プロット (位相)

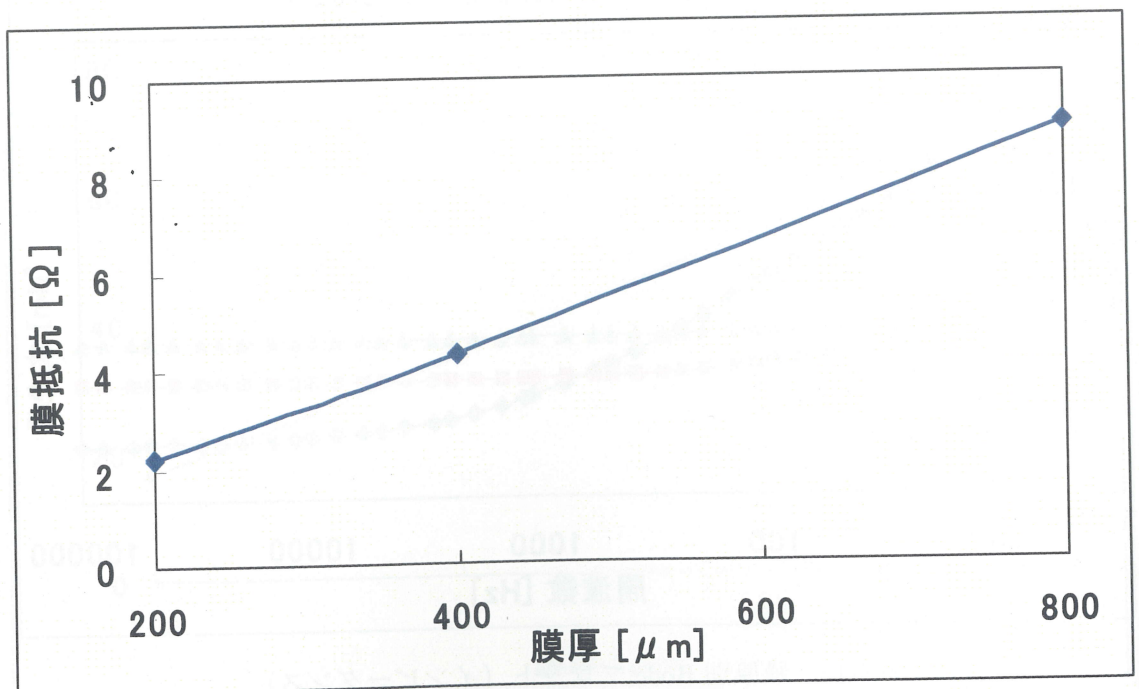


図 5-14 膜厚別の膜抵抗

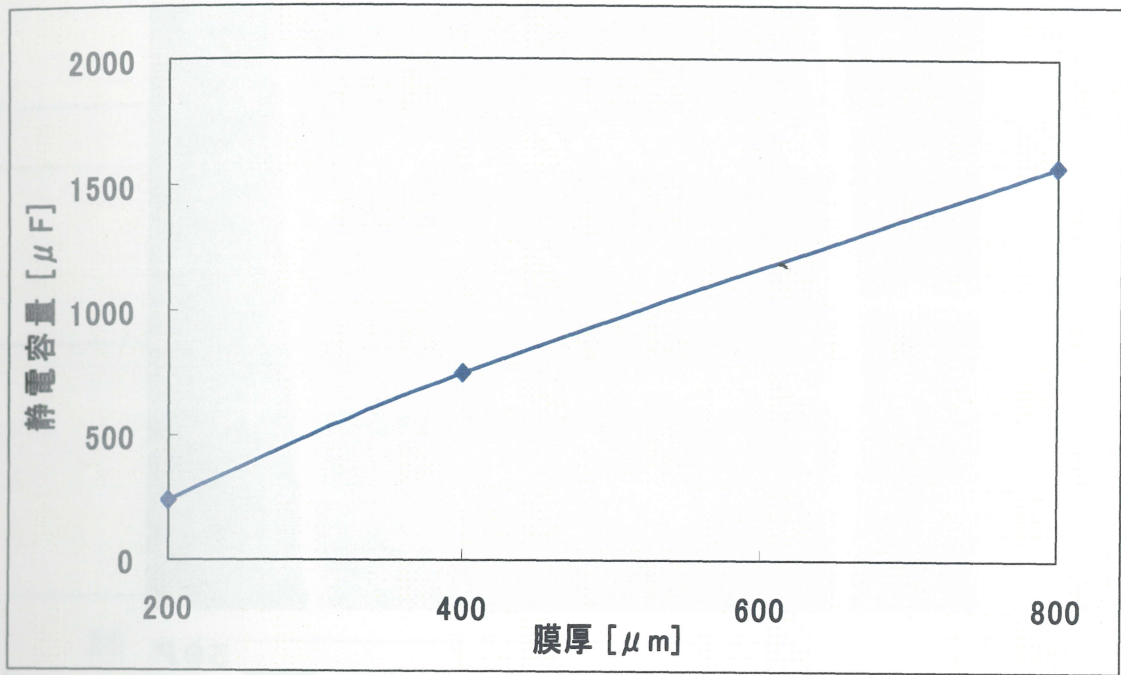


図 5-15 膜厚別の静電容量

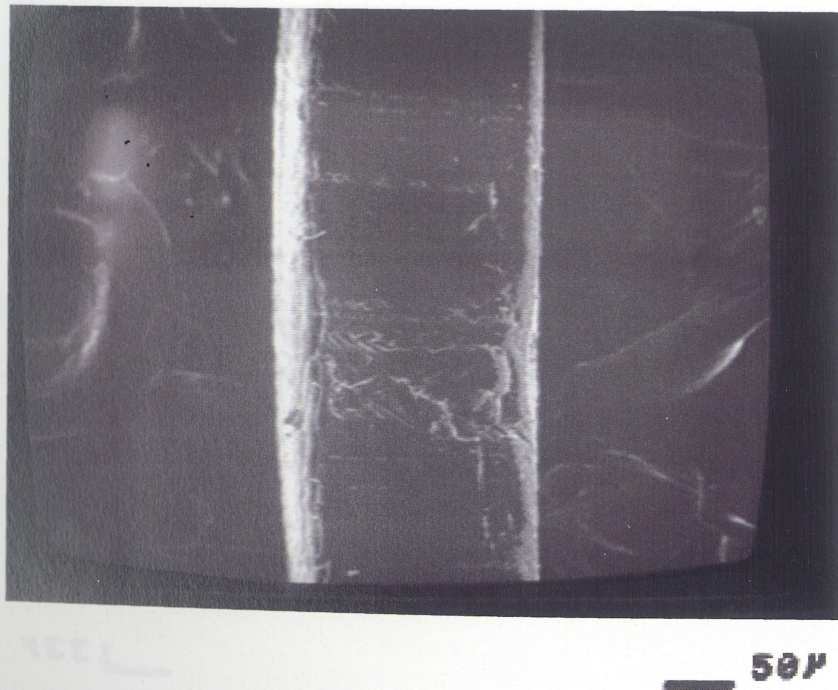


図 5-16 SEM 画像 (200 μm)

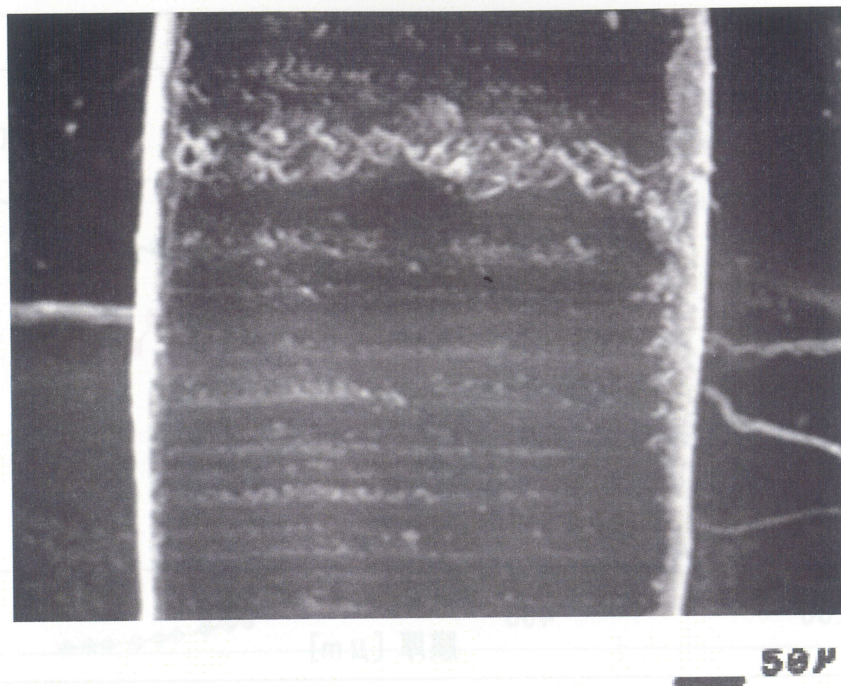


图 5-17 SEM 画像 (400μm)

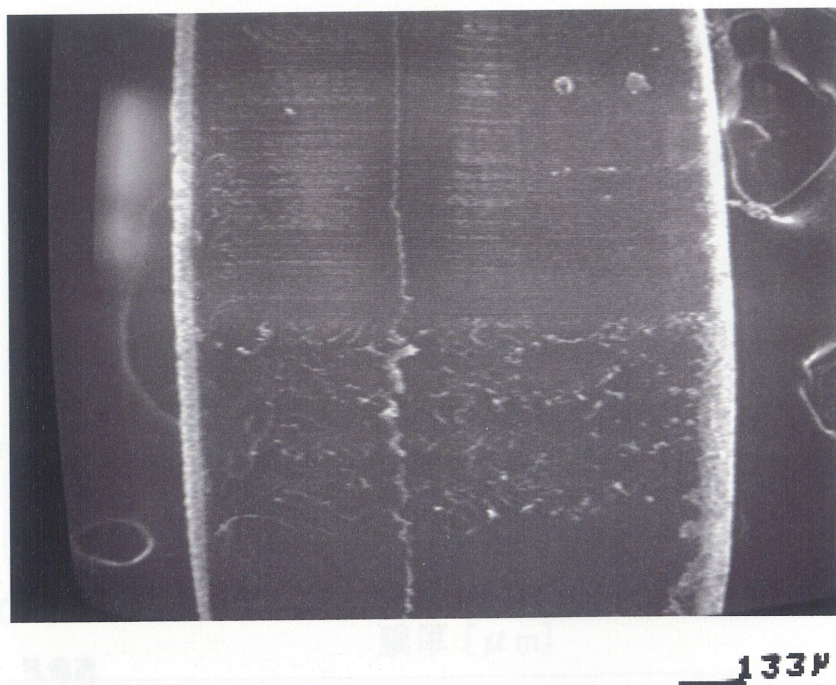


图 5-18 SEM 画像 (800μm)

表 5-2 膜厚とメッキ層厚

膜厚 [μm]	メッキ層厚 [μm]
200	10~20
400	20~30
800	40~70

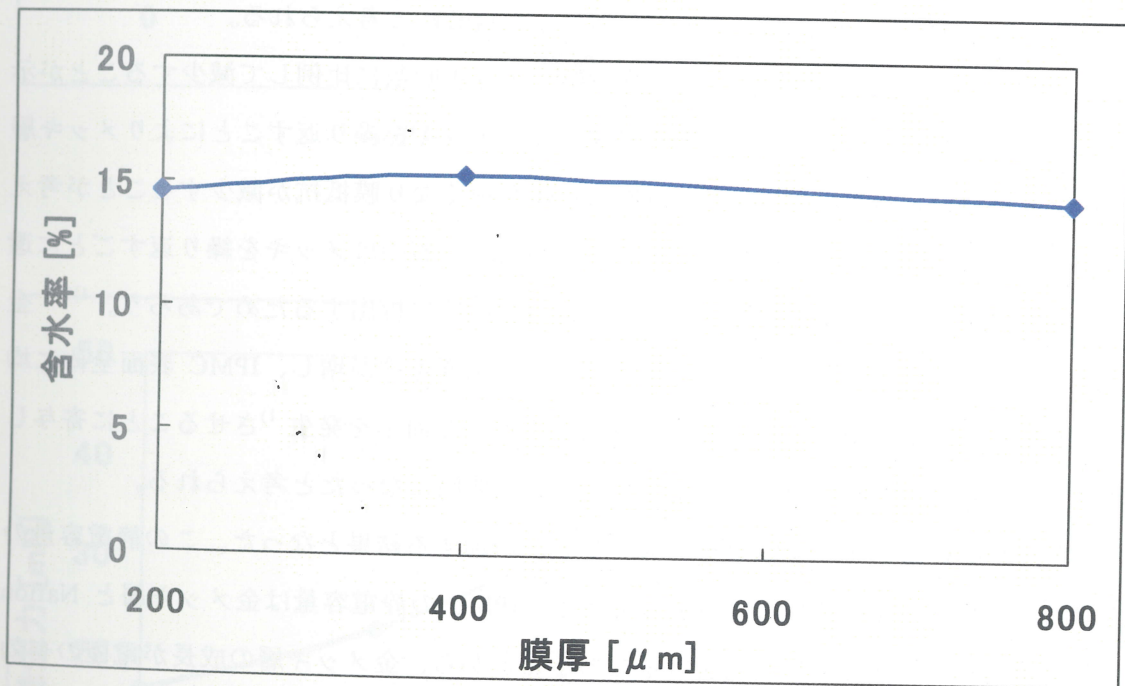


図 5-19 膜厚と含水率

5.4.2 メッキ回数

メッキ回数別の発生力を図 5-20、5-21 に示す。図 5-21 は電流値が 300mA 時のメッキ回数それぞれの発生力を示したものである。メッキ回数の増加は発生力を向上させることが確認された。メッキ回数を 1 回から 5 回にすることによって 2 倍以上の発生力を得ることが可能になった。図 5-22 にメッキ回数別の Cole-Cole プロットを図 5-23 と図 5-24 に Bode プロットを示す。図 5-22 の Cole-Cole プロットから算出した IPMC の膜抵抗と静電容量を図 5-25 と図 5-26 に示す。繰り返しメッキを行った IPMC 断面の SEM 画像を図 5-27~5-31 に示す。電極層がメッキを繰り返すにつれ厚くなる様子が観察された。表 5-3 に SEM 画像から計測したメッキ回数とメッキ層厚を示す。

今回の SEM の撮影ではフラクタルな構造の電極¹⁰⁾が観察できなかったが、金メッキ層は Nafion 膜内部に成長することが確認された。この成長が金と Nafion 膜の接合強度を増加させ、電極活性点と接触面積の増加をもたらせたと考えられる。

インピーダンス計測の結果からも、膜抵抗がメッキ回数に比例して減少することが示された。SEM とインピーダンス計測の結果から、メッキを繰り返すことによりメッキ層が Nafion 膜内部に成長しその結果、電極間距離が短くなり膜抵抗が減少することが考えられる。繰り返しメッキによって、メッキ層が成長するのはメッキを繰り返すごとに還元剤が膜内部へ入り込み、すでに成長した金へ選択的に析出するためであろう。¹⁾¹⁰⁾ 金メッキ層が厚くなることによって、電極表面の電気導電性が増し、IPMC 表面全体に均一に電流が流れることになり、これが IPMC の均一な曲率を発生¹⁾させることに寄与したのであろう。この均一な曲率も発生力の増加の要因になったと考えられる。

一方、静電容量はメッキ回数を増加させると増加する結果となった。この静電容量の増加は、金メッキ層の増加によるものである。IPMC の静電容量は金メッキ層と Nafion 膜の界面で形成される電気二重層容量であることから、金メッキ層の成長が電極の有効面積を増加させるので、⁷⁾⁸⁾⁹⁾その結果、静電容量が増加したと考えられる。

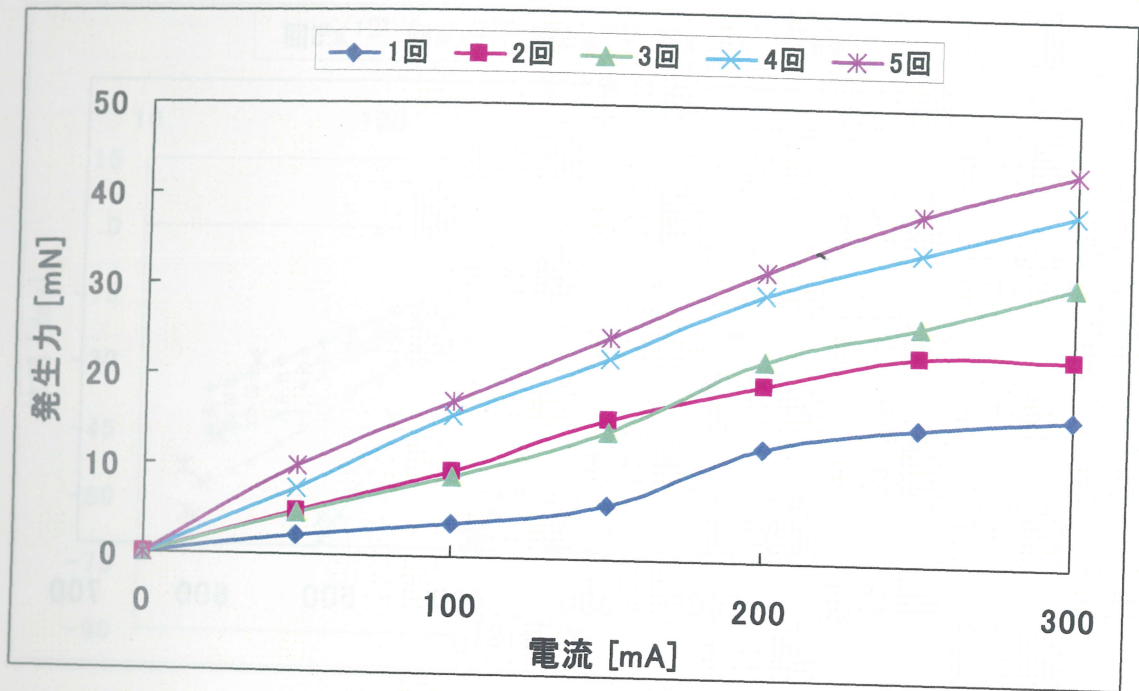


図 5-20 メッキ回数と発生力

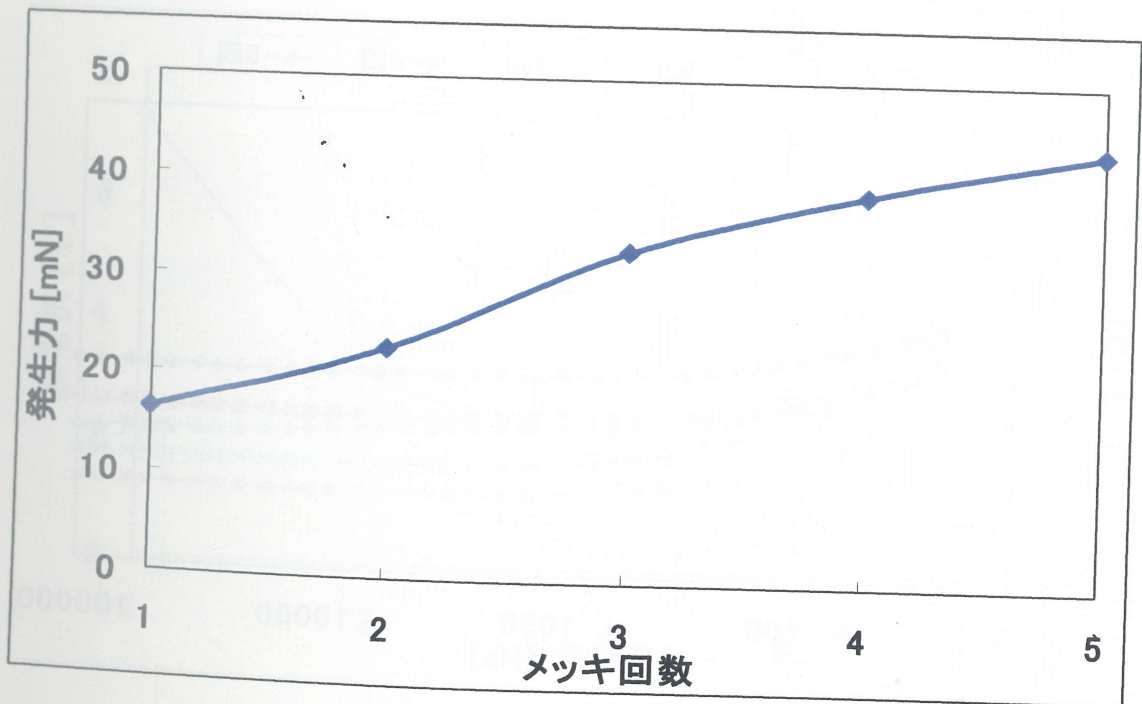


図 5-21 メッキ回数と発生力

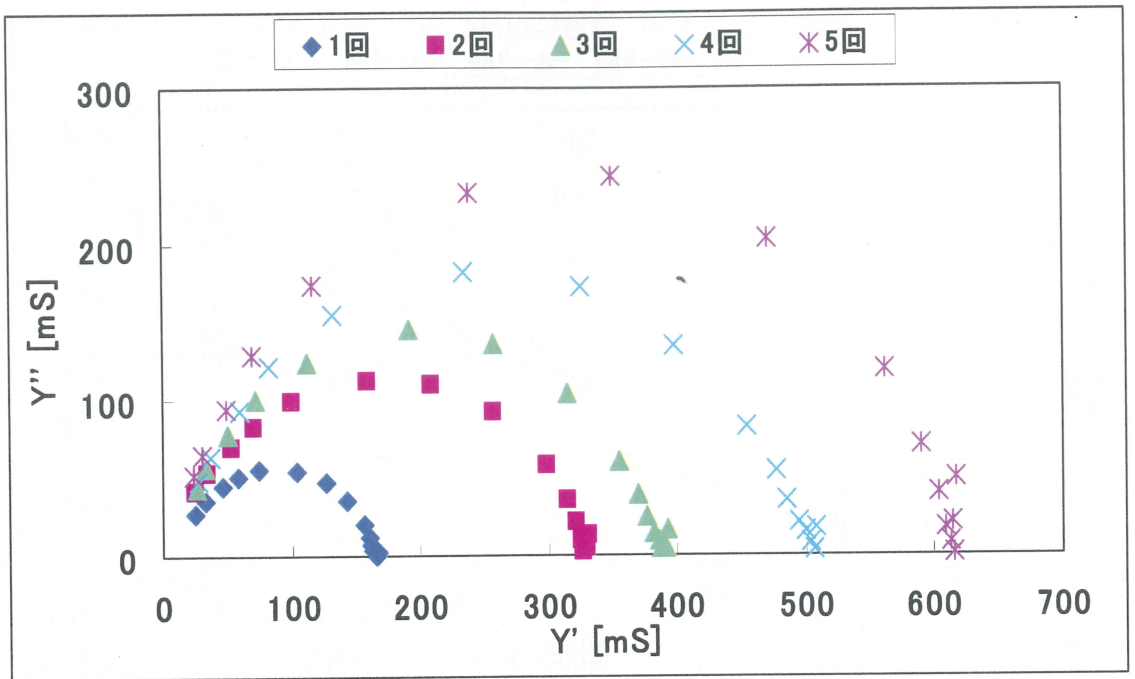


図 5-22 メッキ回数別 Cole-Cole プロット

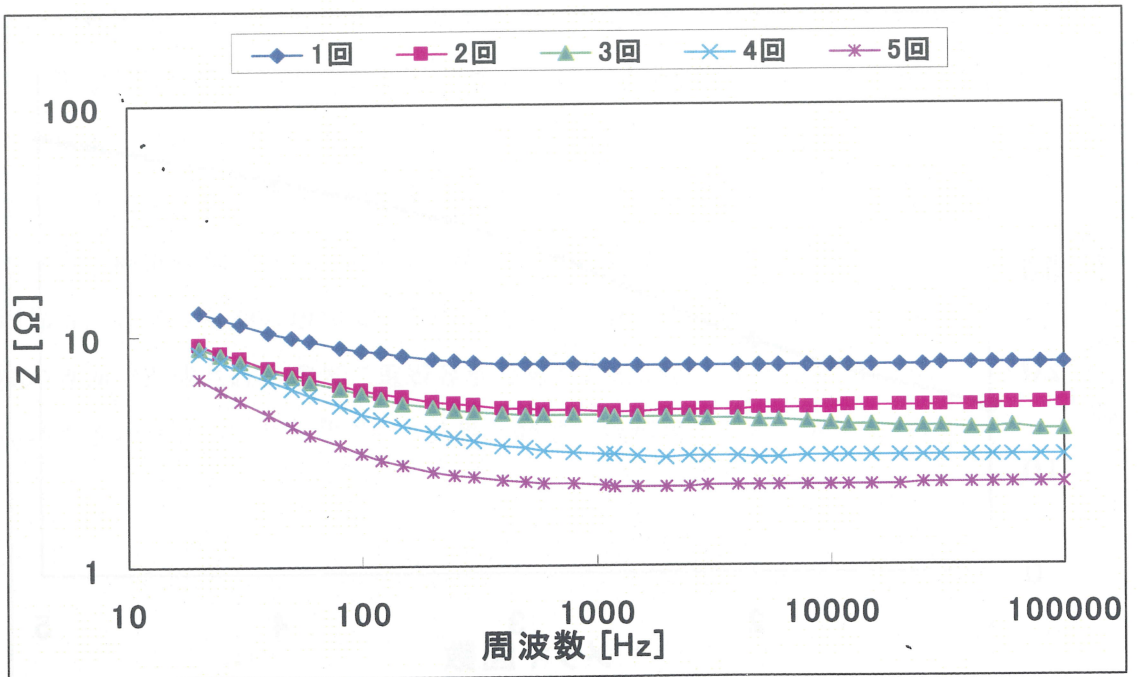


図 5-23 メッキ回数別 Bode プロット (インピーダンス)

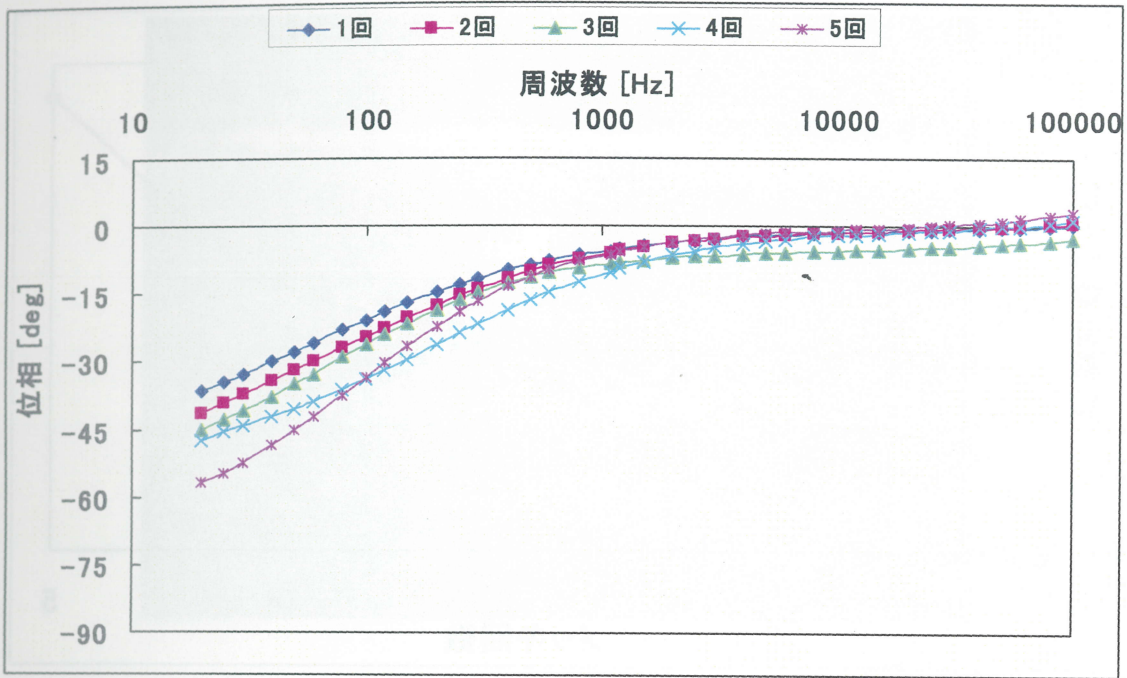


図 5-24 メッキ回数別 Bode プロット (位相)

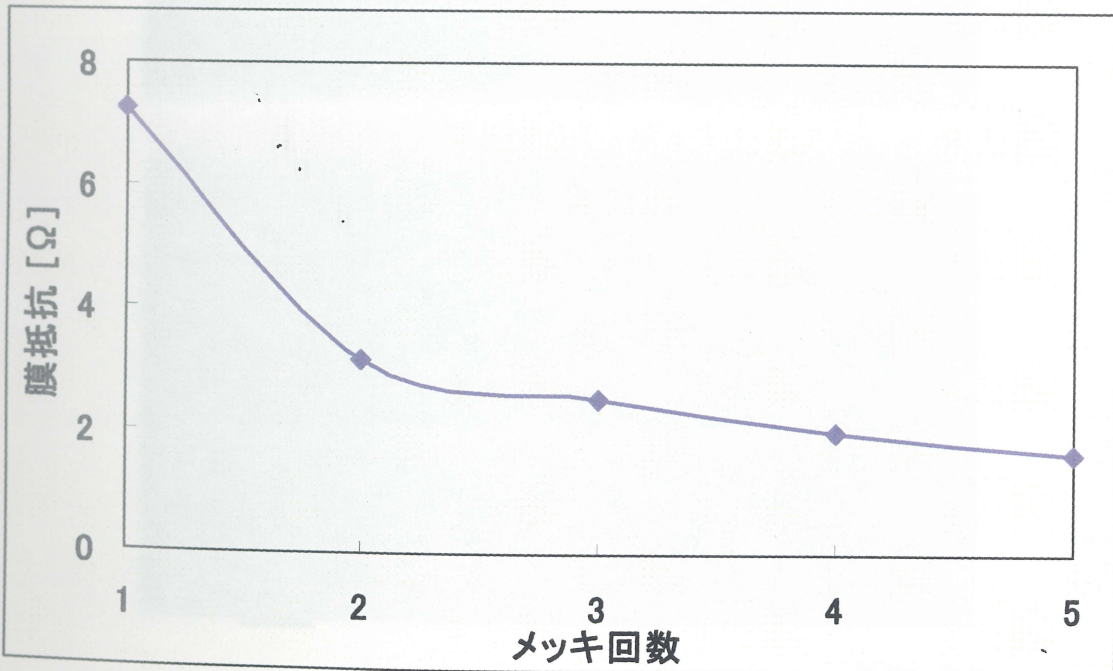


図 5-25 メッキ回数と膜抵抗

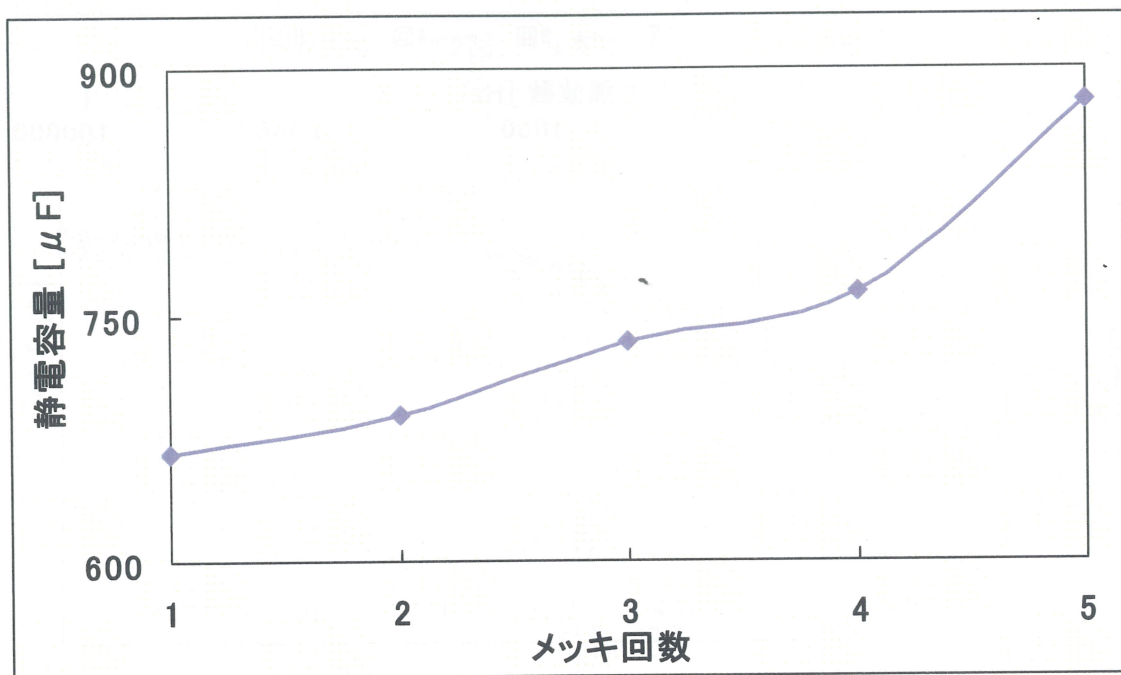
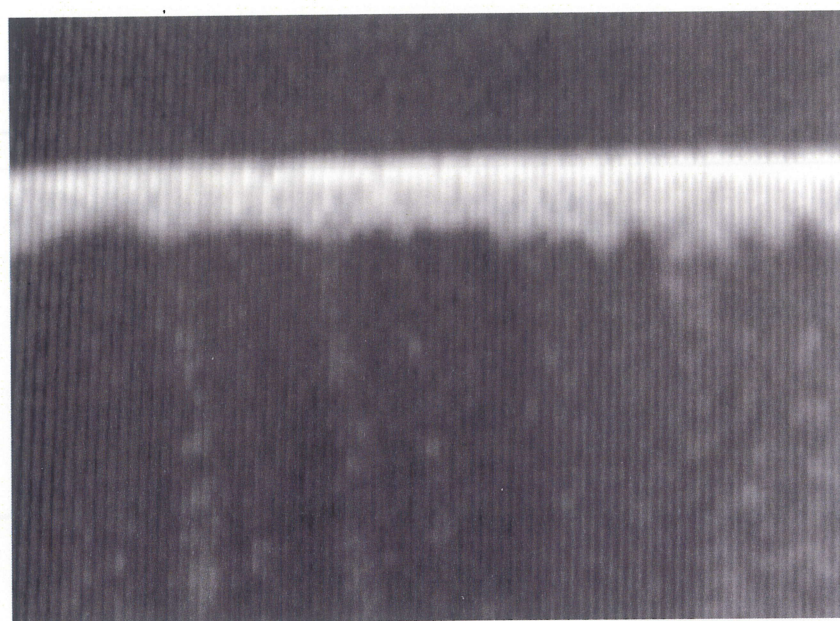
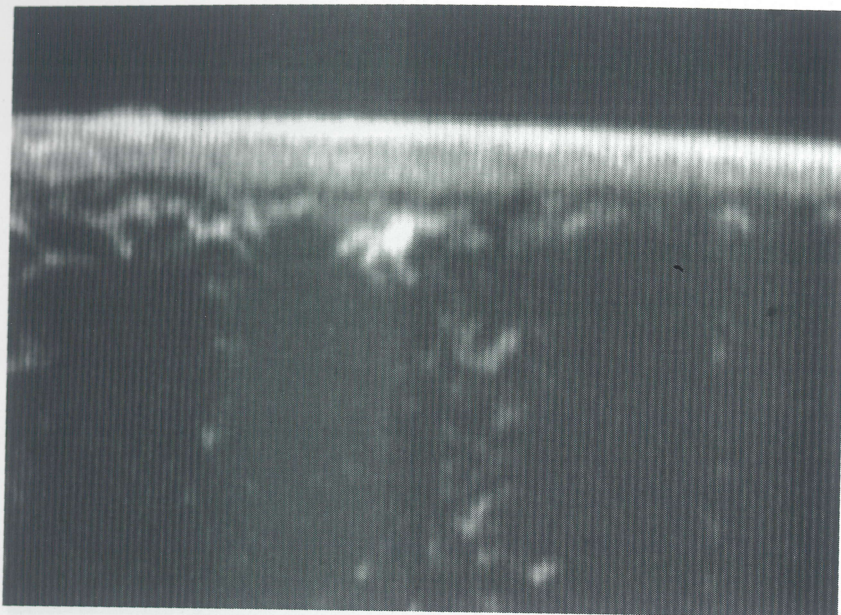


図 5-26 メッキ回数と静電容量



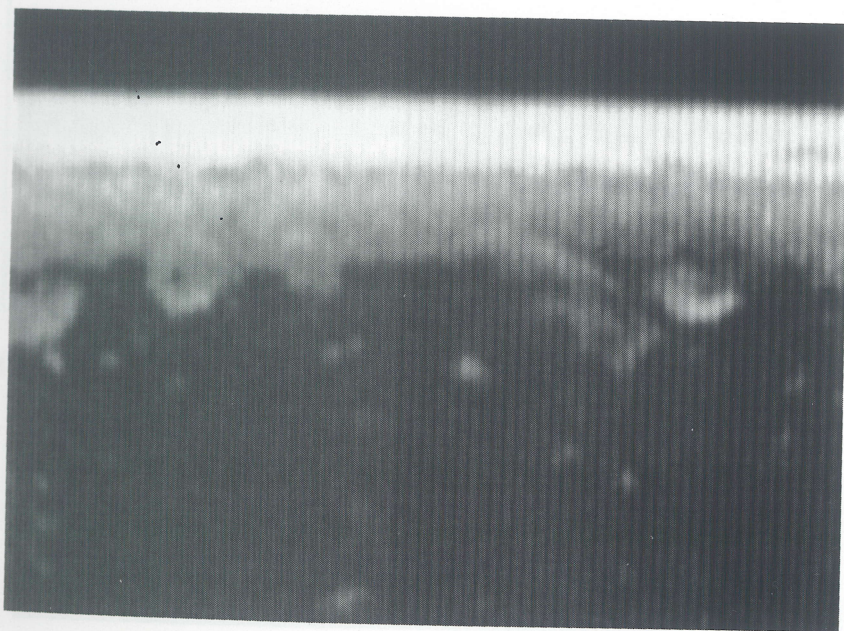
5.00 100 E 1000 S10 25.0μ

図 5-27 SEM 画像 (Nafion117 1回メッキ)



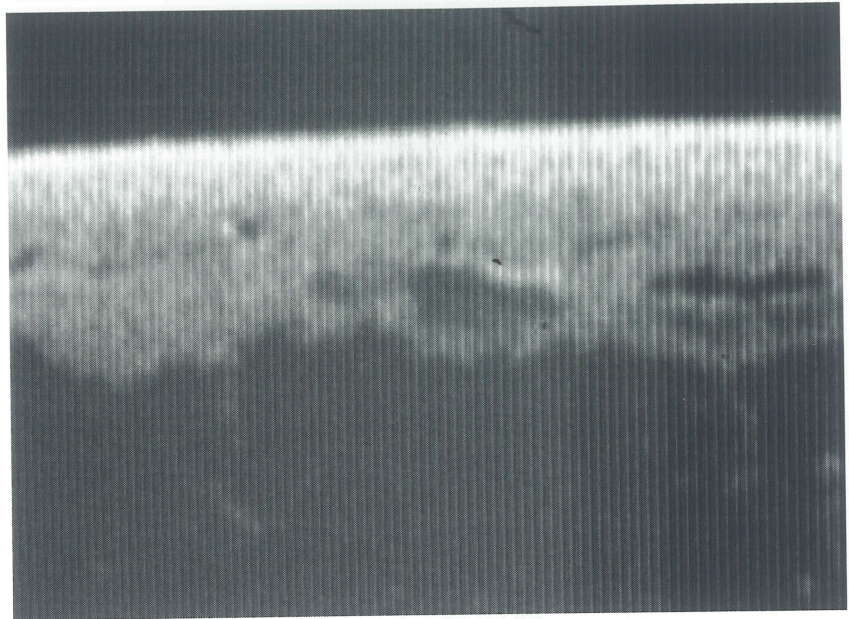
25.0μ

図 5-28 SEM 画像 (Nafion117 2回メッキ)



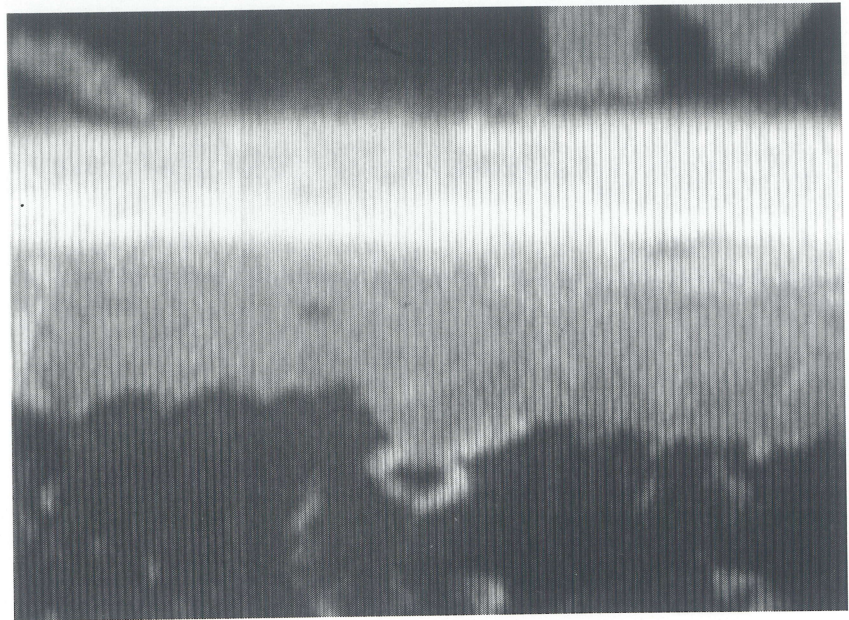
25.0μ

図 5-29 SEM 画像 (Nafion117 3回メッキ)



25.0 μ

図 5-30 SEM 画像 (Nafion117 4回メッキ)



25.0 μ

図 5-31 SEM 画像 (Nafion117 5回メッキ)

表 5-3 メッキ回数とメッキ層厚

メッキ回数 [μm]	メッキ層厚 [μm]
1	10~20
2	15~25
3	40~50
4	60~70
5	70~90

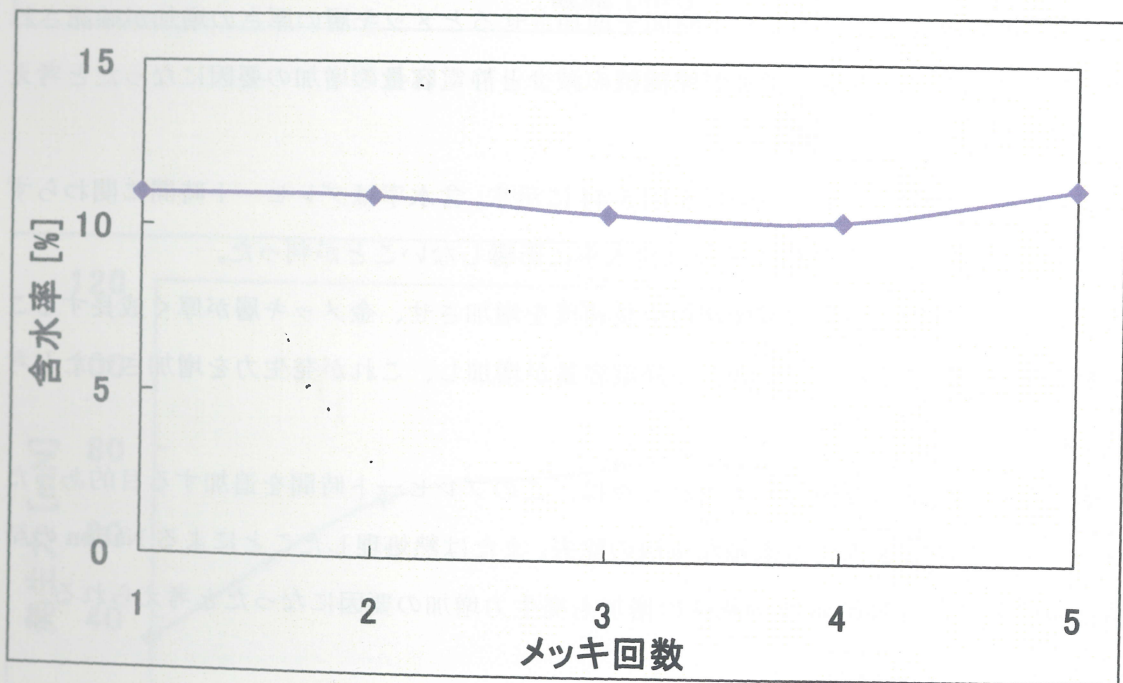


図 5-32 メッキ回数と含水率

5.4.3 プレヒート時間追加

プレヒート時間別の発生力を図 5-33 と図 5-34 に示す。図 5-34 は電流値が 300mA 時の発生力を示したものである。プレヒート時間の増加は発生力を向上させることが確認された。全く余熱をしないプレヒート時間 0min とプレヒート時間 60min の発生力を比較すると約 3 倍の発生力が得られた。図 5-35 にプレヒート時間別の Cole-Cole プロットを図 5-36 と図 5-37 に Bode プロットを示す。図 5-35 の Cole-Cole プロットから算出した、IPMC の膜抵抗と静電容量を図 5-38 と図 5-39 に示す。

膜抵抗は、プレヒート時間の増加によって 0min から 15min で減少する傾向が見られたが、15min 以降は膜抵抗の減少は見られなかった。プレヒート時間の追加が膜抵抗に大きな変化を与える結果にはならなかった。静電容量は、プレヒート時間の増加によって増加した。プレヒート時間が 0min と 60min を比較すると 4 倍以上の静電容量の増加が確認された。また、プレヒート時間を追加した IPMC の SEM 写真を図 5-40～5-43 に示した。SEM 画像からプレヒート時間を増加させるとメッキ層の厚さの増加が確認された。このメッキ層の厚さの増加が膜抵抗の減少と静電容量の増加の要因になったと考えられる。

プレヒート時間と含水率の関係を図 5-44 に示す。含水率はプレヒート時間に関わらず約 15% で、プレヒート時間の追加は含水率に影響しないことが判った。

プレヒート時間の追加は電極層の成長速度を増加させ、金メッキ層が厚く成長することが分かった。その結果、IPMC の静電容量が増加し、これが発生力を増加させたと考えられる。

他の発生力増加の要因で考えられる点は、このプレヒート時間を追加する目的あったヒートプレス時に混入する微細な気泡の除去、または熱処理したことによる Nafion の結晶化の促進による Nafion 膜の剛性の増加も発生力増加の要因になったと考えられる。

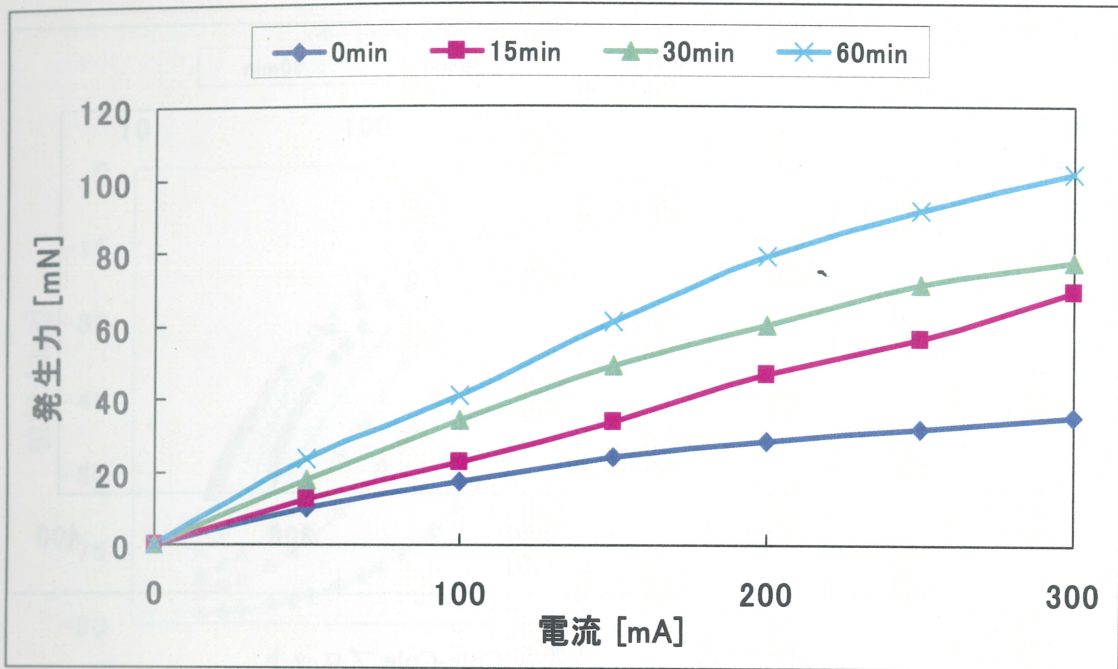


図 5-33 プレヒート時間と発生力

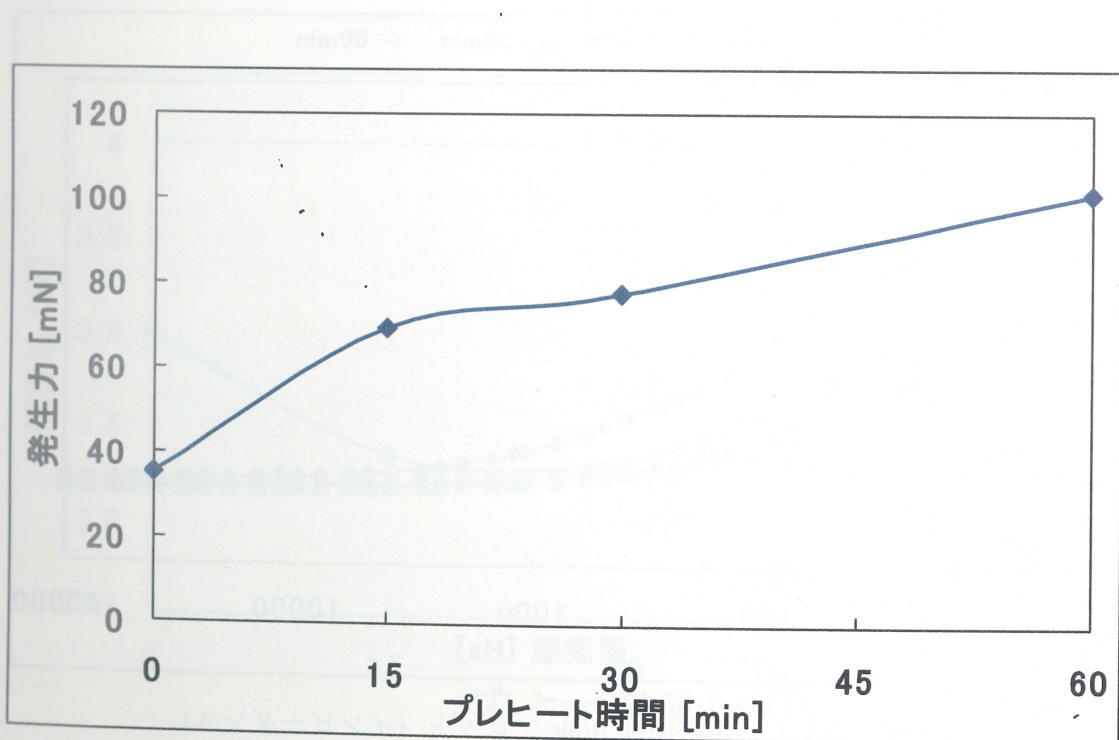


図 5-34 プレヒート時間と発生力 (電流値 300mA)

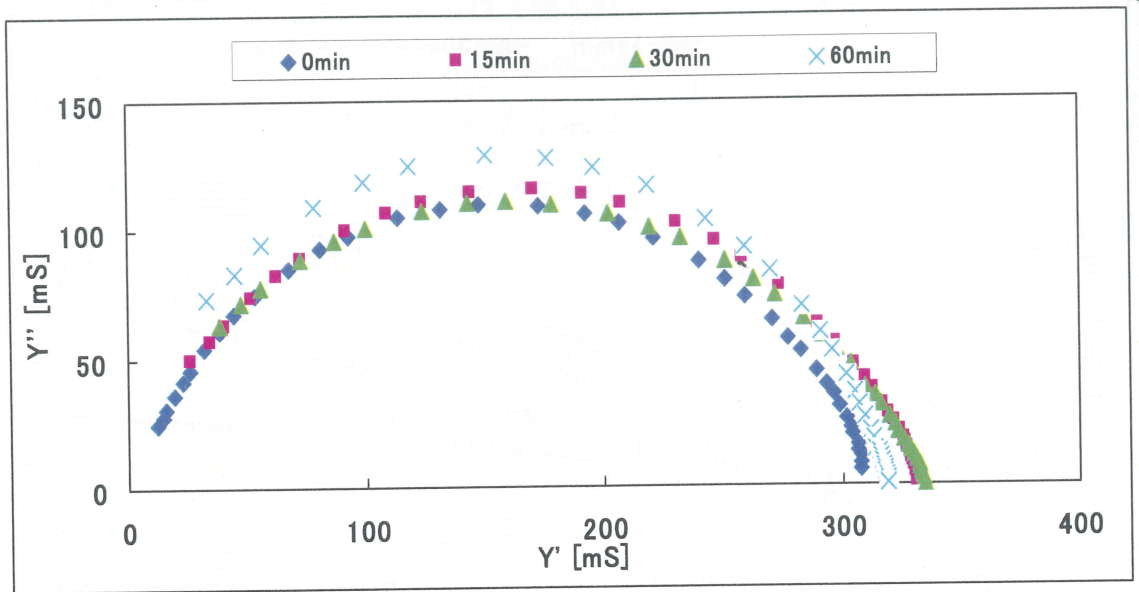


図 5-35 プレヒート時間別 Cole-Cole プロット

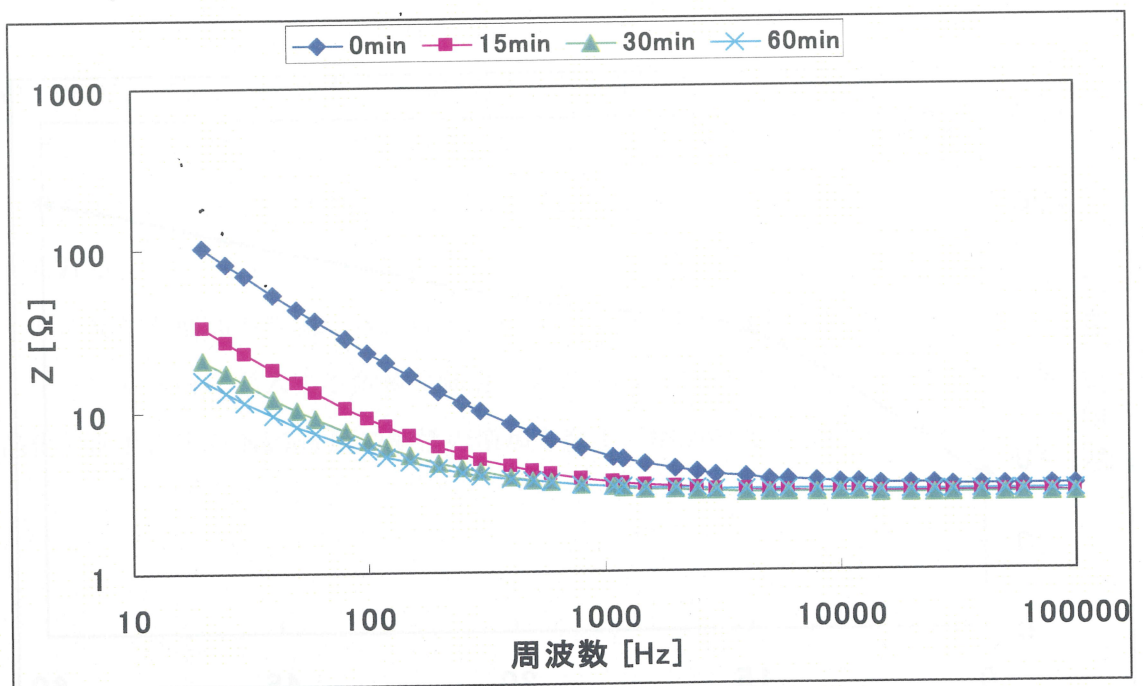


図 5-36 プレヒート時間別 Bode プロット (インピーダンス)

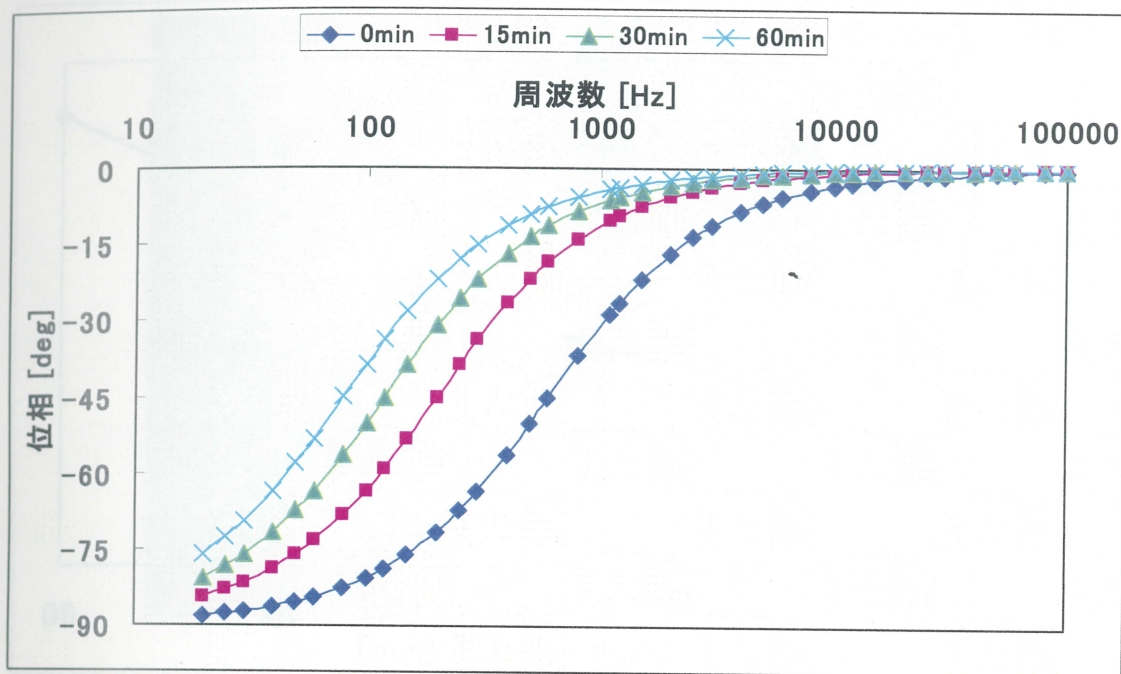


図 5-37 プレヒート時間別 Bode プロット (位相)

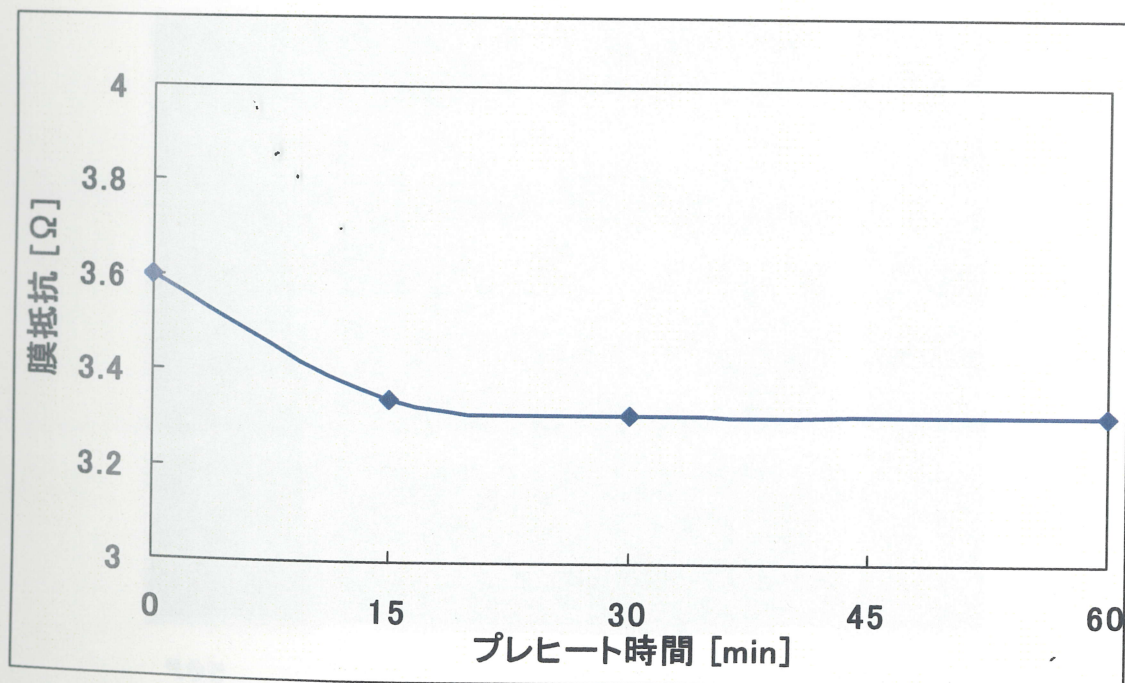


図 5-38 プレヒート時間と膜抵抗

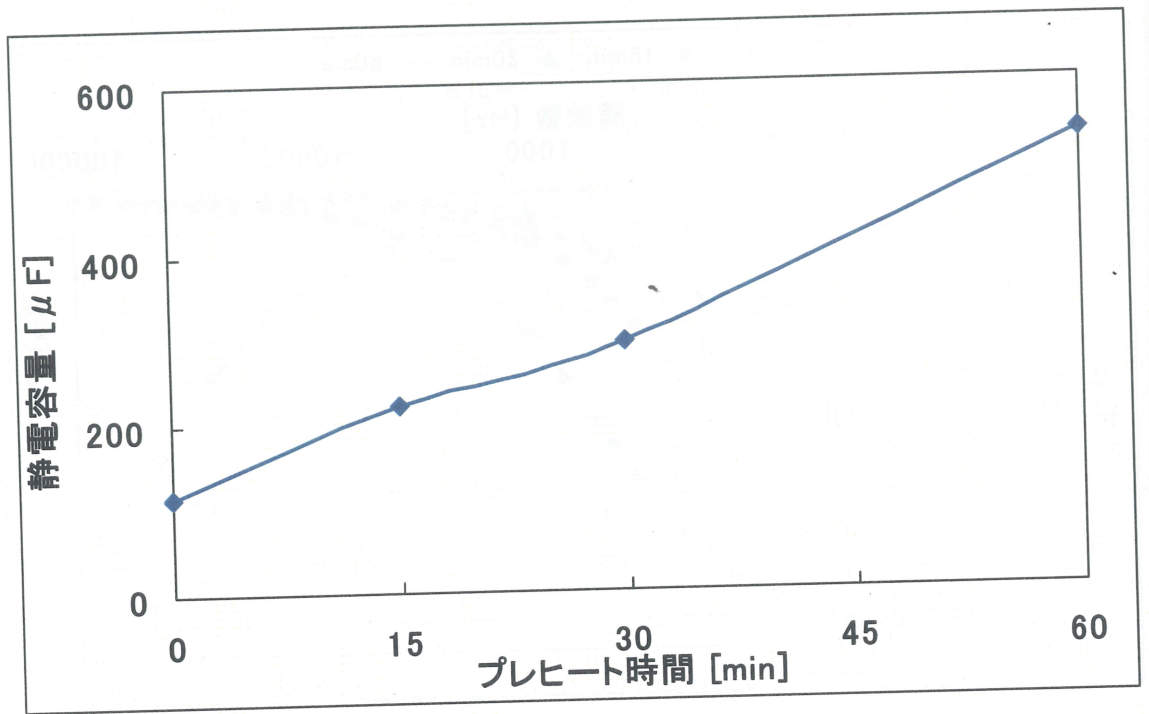


図 5-39 プレヒート時間と静電容量

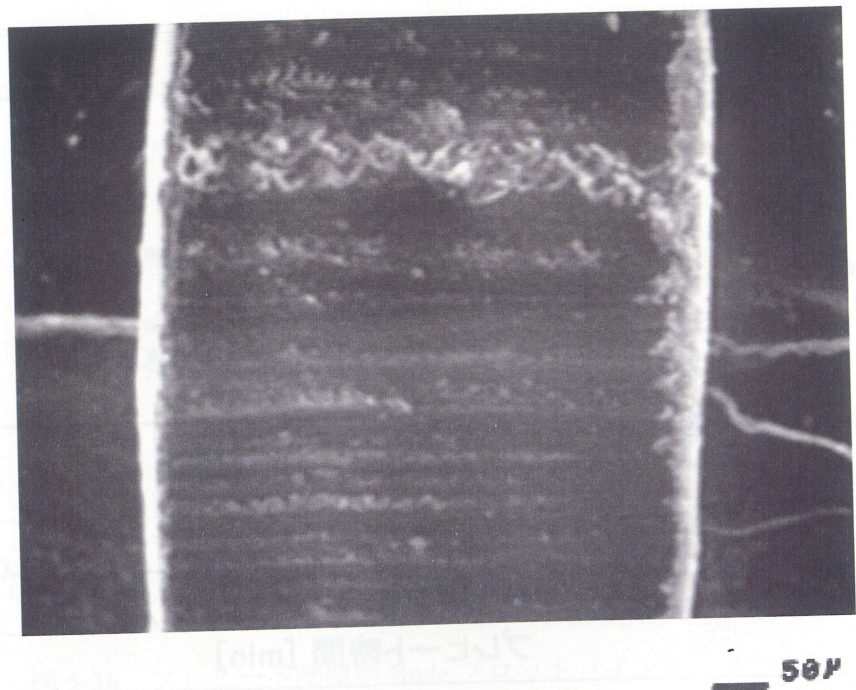


図 5-40 SEM 画像 (プレヒート時間 0min)

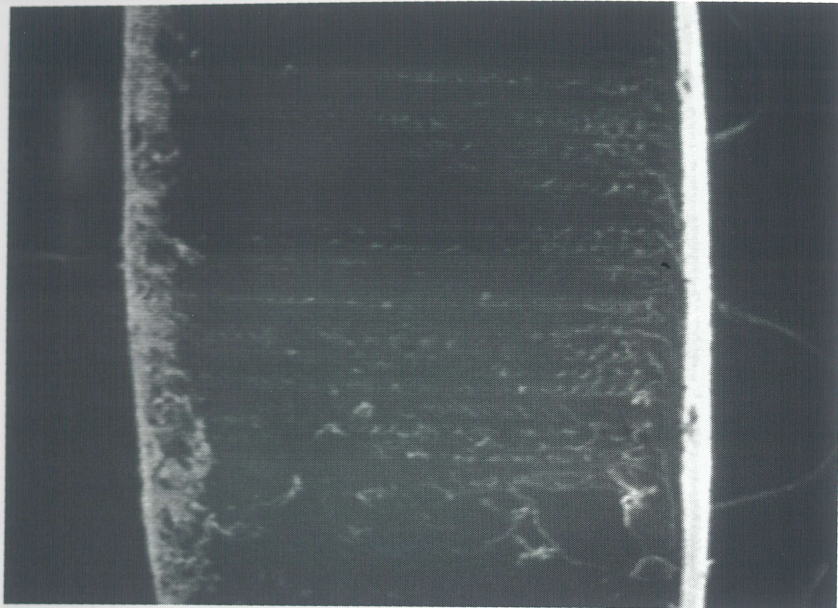


図 5-41 SEM 画像 (プレヒート時間 15min)

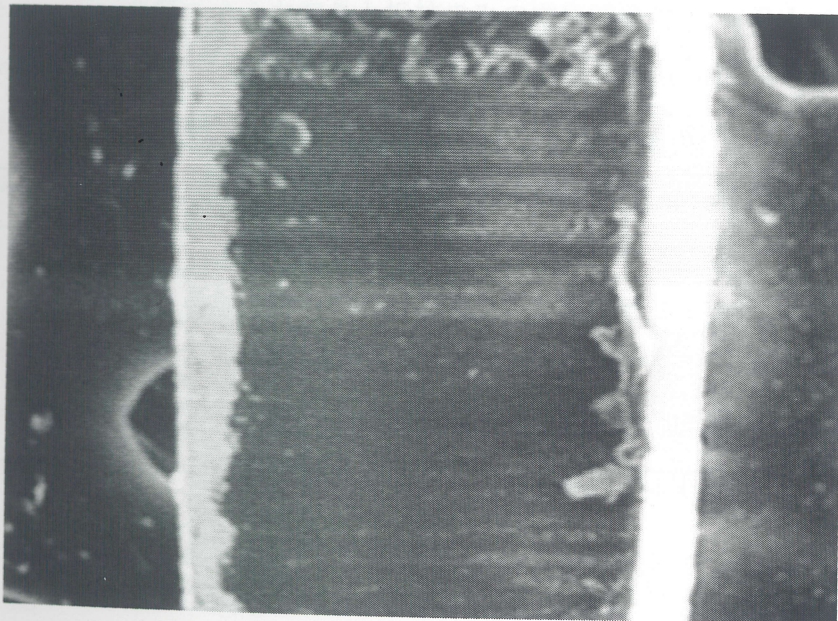
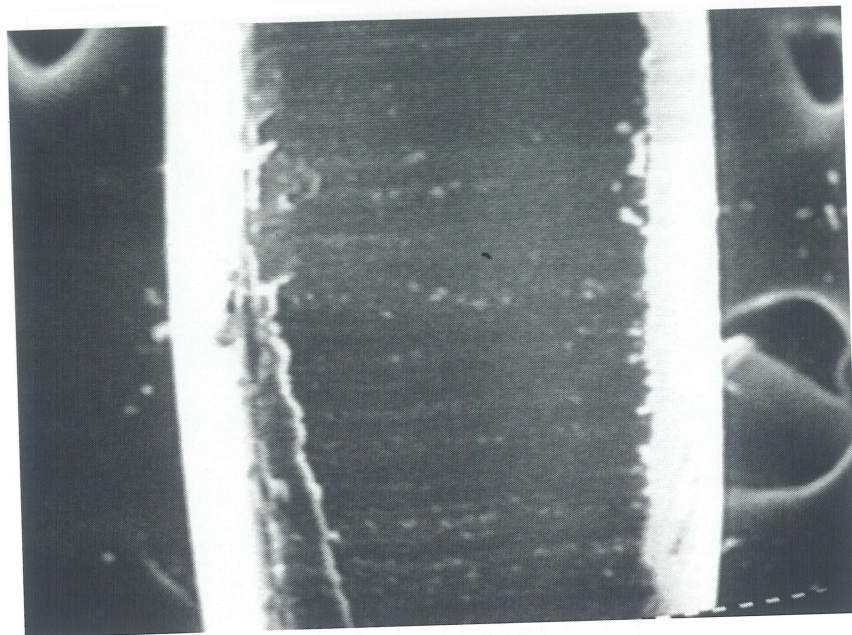


図 5-42 SEM 画像 (プレヒート時間 30min)



— 50μ

図 5-43 SEM 画像 (プレヒート時間 60min)

表 5-4 プレヒート時間とメッキ層厚

プレヒート時間 [min]	メッキ層厚 [μm]
0	20~30
15	30~40
30	50~70
60	70~80

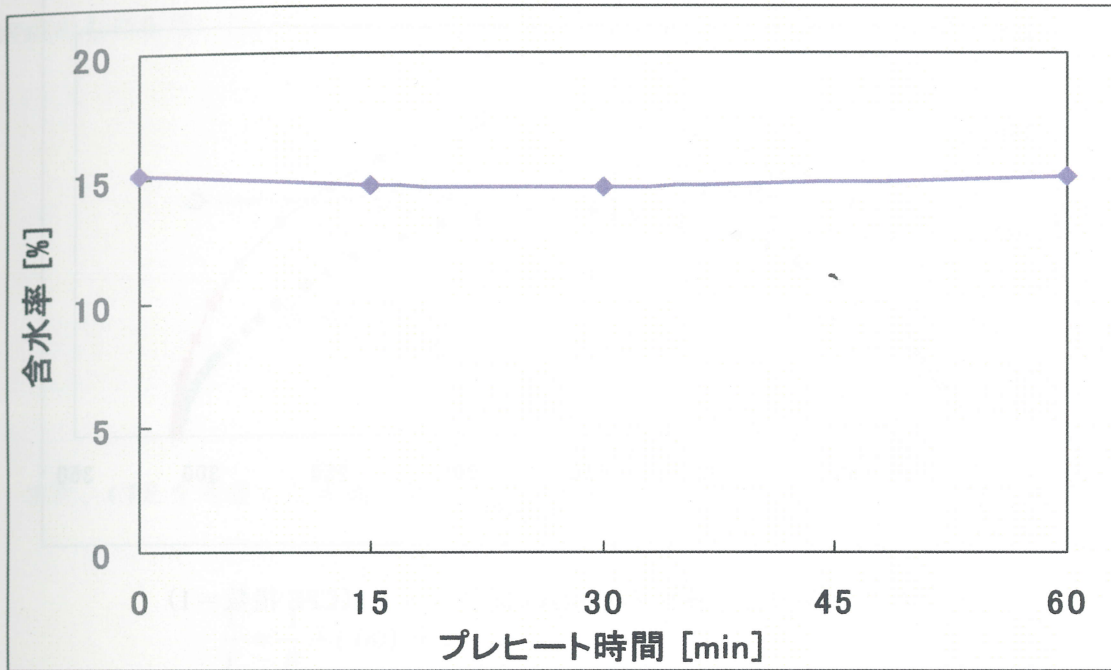


図 5-44 プレヒート時間と含水率

5.5 CPE を考慮したフィッティング

平行平板コンデンサ等のような容量と抵抗のみの電気回路の Cole-Cole プロットは通常、真円の半円で描かれる。本研究で計測した IPMC の Cole-Cole プロットの半円は真円の半円ではなく実数軸に押しつぶされたような半円を描く。図 5-45 に厚さ 400 μ の IPMC の Cole-Cole プロットと、そこから算出した膜抵抗と静電容量から Cole-Cole プロットしたものを示す。これは IPMC の電極、電気二重層が形成されている部分が、平行平板コンデンサのように平行で均一な表面ではないことを示している。この電極の不均一さを現す指標として Constant Phase Element(CPE)がある。¹⁶⁾

CPE とは、全周波数範囲で一定の位相差を持つ素子のことで回路にこの素子が含まれていると、Cole-Cole プロットでの容量性の半円が実数軸につぶれた形を取る。この CPE のインピーダンス Z_{CPE} は以下の様に表される

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^p T} \quad (5-5)$$

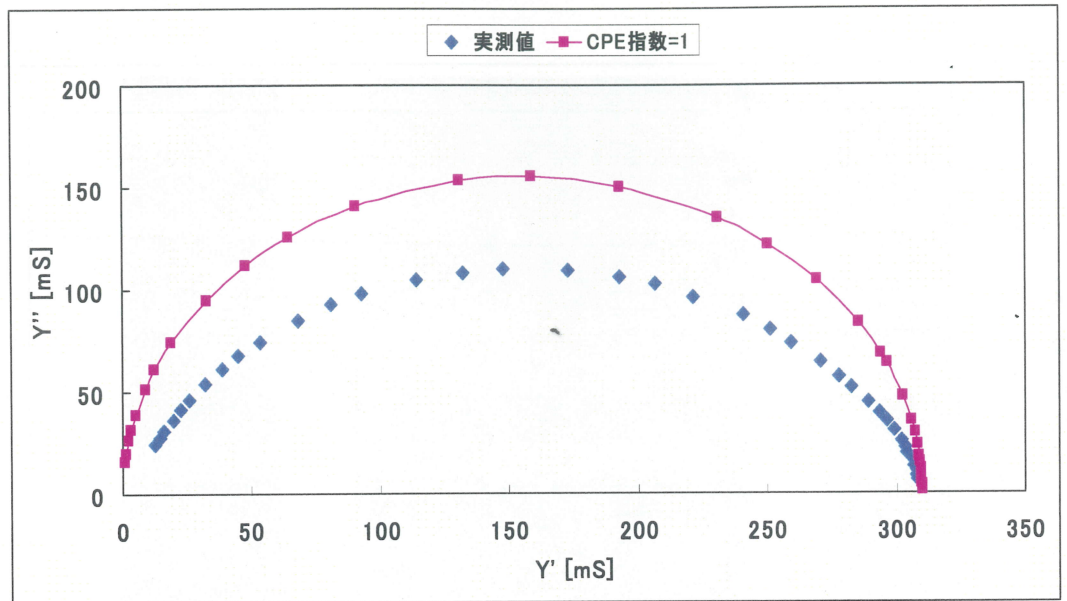


図 5-45 実測値と計算値の Cole-Cole プロット (CPE 指数=1)

(5-5) 式の p は CPE 指数と呼ばれているもので、 $p=1$ の時 CPE は完全な容量成分として扱われ、 $p=0$ の時 CPE は完全な抵抗と扱われる。一般的に CPE は、IPMC における電極の荒さ、電流の不均一さを現す指標となる。

この CPE を用いて、実測した Cole-Cole プロットのフィッティングの例を図 5-46 に示す。

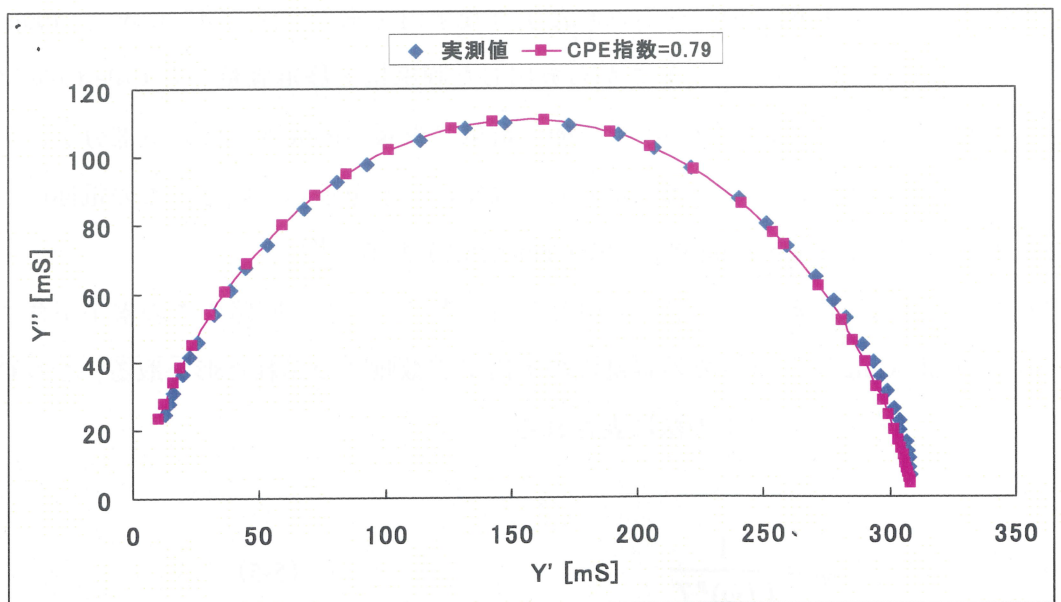


図 5-46 CPE 指数を考慮したフィッティング結果

このフィッティングに用いた等価回路は、図 5-47 に示すように CPE と膜抵抗 R の直列接続のものを用いた。

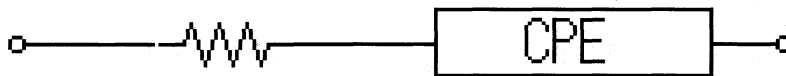


図 5-47 CPE を考慮した IPMC の等価回路

また、CPE を考慮した等価回路のアドミタンスは次のように表される。

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{R} + (j\omega)^p T \quad (5-6)$$

$$Y = Y' - jY'' \quad (5-7)$$

$$Y = \frac{R(1+AC)}{(1+AC)^2 + S^2 A^2} - j \frac{RAS}{(1+AC)^2 + S^2 A^2} \quad (5-8)$$

ここで、 $A = RT\omega^p$ $C = \cos(\frac{\pi}{2}p)$ $S = \sin(\frac{\pi}{2}p)$ とする。本研究では (5-8) 式を用いて Cole-Cole プロットのフィッティングを行った。

CPE 指数を用いて IPMC の電極の状態について評価を行った結果を表 5-5~5-7 に示す。メッキ回数を増加させると CPE 指数は増加し、膜厚を増加させると CPE 指数は低下、プレヒート時間では CPE 指数は変化しない結果となった。

メッキ回数の増加は、メッキを繰り返すことによって IPMC の表面の凹凸が減少し、電気二重層が IPMC 全体に均一に形成されると同時に、電極表面での電流の不均一さが減少しそれが静電容量の増加をもたらせたことを示唆する結果となった。

膜厚の増加による CPE 指数の減少に関しては、膜厚を増加させると電極層が厚くなる

ことから CPE 指数が増加することが予測されるが、CPE は減少した。これは膜厚を増加させると Nafion 膜形成時に生じる Nafion 膜の厚さの不均一さが増加したことが CPE 指数の減少に繋がったと考えられる。この膜の不均一さの増加は、電極面積の増加に繋がり¹³⁾、静電容量が増加したと考えられる。

プレヒート時間の増加でも電極層の厚さが増加することから、電流の不均一さが減少し CPE 指数が増加することが予測されたが CPE 指数は変化しなかった。しかし、プレヒート時間を追加した IPMC の静電容量は増加した。これはプレヒート時間の追加は、メッキ層の厚さが増加していることから、IPMC 全体に電気二重層容量が形成され静電容量が増加したと考えられる。メッキ層の厚さの増加による静電容量の増加は、CPE 指数の増加をもたらすことから、本研究では確認できなかったが、プレヒート時間の追加は CPE 指数を下げる要素である、電極/電解質界面の凹凸による電極面積が増加したとも考えられる。

表 5-5 メッキ回数と CPE 指数

メッキ回数	CPE 指数
1	0.75
2	0.76
3	0.8
4	0.81
5	0.85

表 5-6 膜厚と CPE 指数

膜厚 [μm]	CPE 指数
200	0.85
400	0.82
800	0.74

表 5-7 プレヒート時間と CPE 指数

プレヒート時間 [min]	CPE 指数
0	0.79
15	0.77
30	0.76
60	0.78

本研究ではシンプルな RC 直列回路モデルと CPE を用いたモデルによって解析を行った。高木らが提案している¹⁵⁾1次元分布定数モデル（伝送線路モデル）及びブラックボックスモデルの回路図を図 5-48、図 5-49 に示す。1次元分布定数モデルのインピーダンスは

$$Z_p(s) = 2 \sqrt{\frac{R_{ss}(R_s C_d s + 1)}{C_d s}} \frac{1}{\tanh\left(L \sqrt{\frac{R_{ss} C_d s}{R_s C_d s + 1}}\right)} \quad (5-9)$$

として求められた。ここで、 C_d がポリマー内の電気二重層容量成分、 R_s がポリマーの抵抗、 R_{ss} が電極抵抗を表わす。

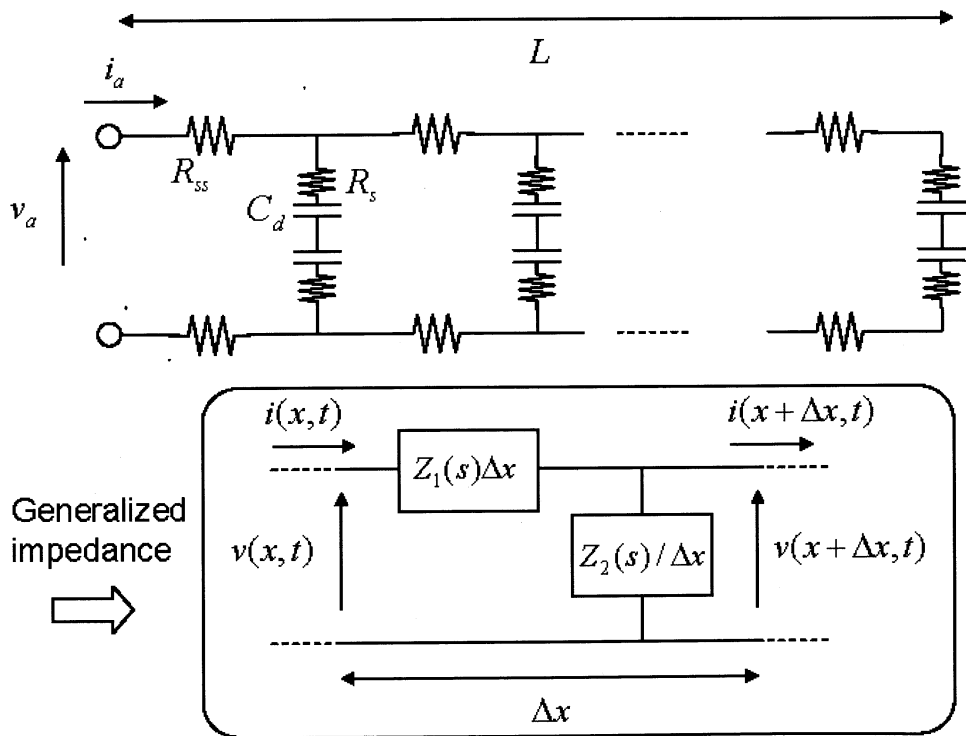


図 5-48 分布定数モデル

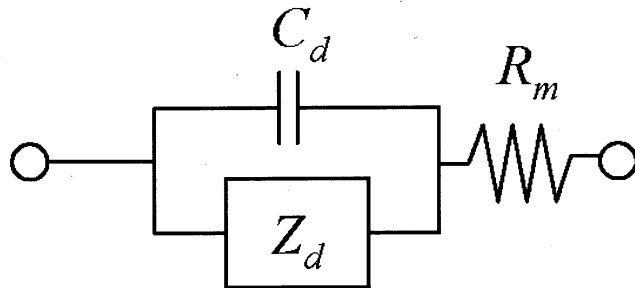


図 5-49 CPE を用いたブラックボックスモデル

ブラックボックスモデルのインピーダンスは、

$$Z(s) = R_m + \frac{1}{C_d s + \frac{1}{Z_d(s)}} \quad (5-10)$$

となる。 Z_d は、CPE 要素である。

このモデルを使って、カウンターイオンに Na^+ と TEA^+ を使った Nafion117 ポリマーベースの IPMC でインピーダンスが測定された。いずれのカウンターイオンの場合もモデルと良好な周波数特性の一致を見た。周波数特性は、1 Hz および 0.1 Hz 近傍で変曲点を示したが、我々の実験では低周波のインピーダンスが測定できないため、この性質は確認することができなかった。

Leary らの計測結果¹⁷⁾ と、本研究の 20Hz 以上の結果はおおよそ一致した。図 5-50～5-52 に示すように IPMC のインピーダンスと位相は低周波領域での変化が大きいことから、低周波領域での計測が重要であると言える。低周波領域での計測は今後の課題である。

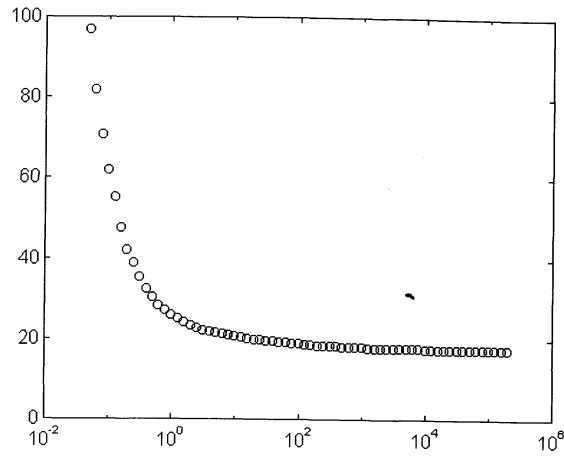


図 5-50 IPMC の周波数 (横軸, Hz) に対する振幅強度 (縦軸) 応答¹⁷⁾

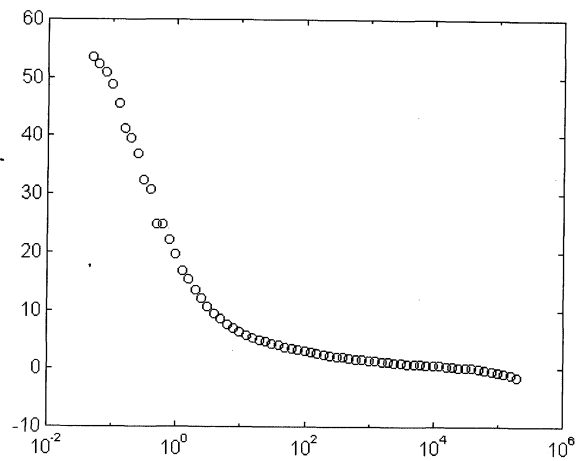


図 5-51 IPMC の周波数 (横軸, Hz) に対する位相 (縦軸, deg) 応答¹⁷⁾

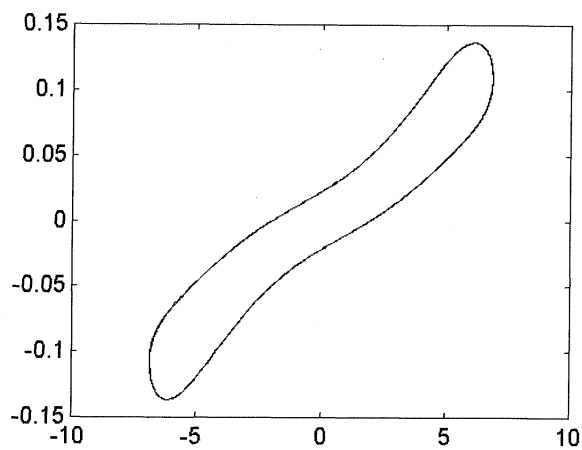


図 5-52 IPMC の電圧 (横軸, V) に対する電流 (縦軸, A)¹⁷⁾

Noh ら¹⁸⁾は、プラチナ電極を用いた IPMC が電極と Nafion との境界面が陰イオンの PtCl_6^{2-} と Nafion の陰イオングループ SO_3^- とが反発して平滑化され、金イオンを用いた IPMC のように表面積が大きくとれないことを指摘した。そこで、アルミニウム箔をエッチング処理して Nafion 溶液に圧接してレプリカパターンを作る replication 法を開発した。この方法によって作成された IPMC は、境界面の表面積が増大し、変位も増大することが確認された。また、replication 法を用いた IPMC では、Cole-Cole plot では、ピークの値（虚数部）が小さく、低周波領域の直線化が見られないことが示された。この結果から、電極面での抵抗 R_{ct} 、Nafion 内の水の移動に対する抵抗 R_s 、電極境界面における電気二重層容量 C_d 、および Nafion 鎖構造と水分子との間の容量成分 C_s からなるモデルを構成して解析し、実験データと良好な一致を見た。

本研究では、CPE モデルによる解析が、単純な RC 直列モデルよりも実験データをよく近似することが示されたが、Noh らの 2 抵抗、2 容量成分モデルは、プレヒート時間による容量成分の増大を説明する可能性がある。すなわち、Nafion 鎖構造と水分子との間の距離が短くなって容量成分が増大するという仮説を考えることも可能である。

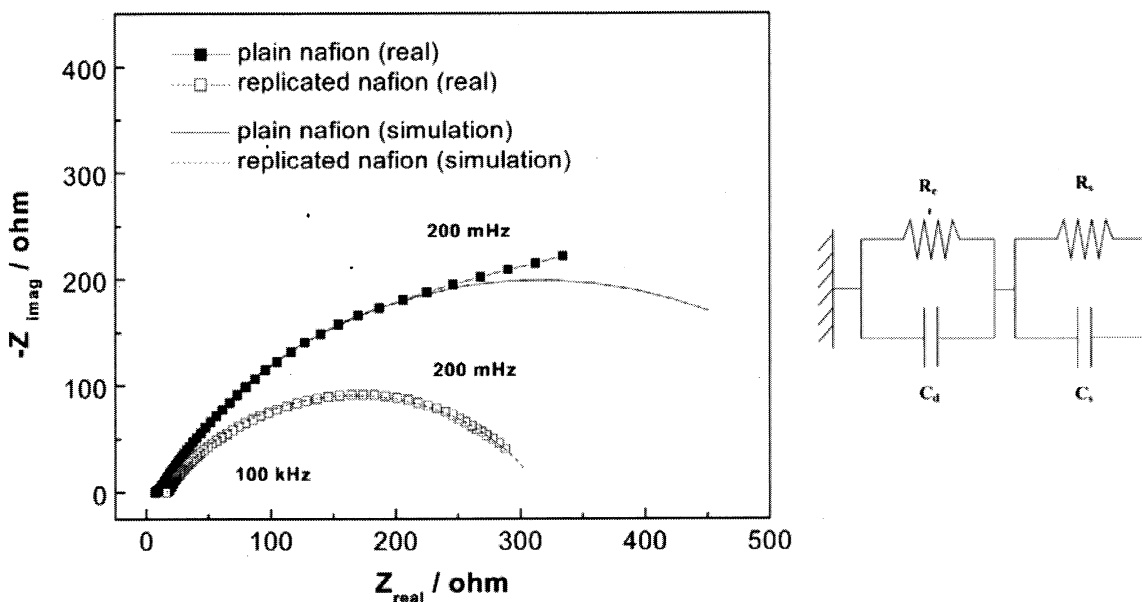


図 5-53 replication 法を用いた IPMC と用いない IPMC の Cole-Cole plot および等価回路モデル¹⁸⁾

5.6 第5章まとめ

第5章では、IPMCの発生力と電気的インピーダンス（膜抵抗と電気二重層容量）の計測を行い、発生力と電気的インピーダンスの関係を明らかにすることでIPMC設計における最適条件について検討を行った。以下に結果をまとめる。

(1) 膜厚の増加は発生力を増加し、膜抵抗と静電容量も増加する結果となった。発生力増加の主な要因は、膜厚増加に伴うIPMCの剛性の増加と静電容量増加による移動する水分子量の増加によるものである。膜抵抗の増加は、膜厚の増加による抵抗の増加で、静電容量の増加は金メッキ層の厚さ増加によるものと考えられる。

(2) メッキ回数の増加は発生力が増加し、膜抵抗は減少して静電容量が増加する結果となった。発生力の増加は静電容量の増加による移動する水分子の増加と、膜抵抗が減少（陽イオンの移動抵抗の減少）したことで電気二重層容量の形成速度が増加して、応答性の向上が要因だと考えられる。

(3) プレヒート時間の増加は、発生力が増加し、膜抵抗にはほとんど変化がみられず静電容量は増加する結果となった。静電容量増加の要因はプレヒート時間を増加させるとメッキ層が厚くなることによるものと考えられる。発生力の増加は、静電容量増加によるものが主な要因だと考えられる。

また、他の要因としてプレヒート時間の追加によるNafion膜の結晶化促進による剛性の増加、Nafion膜中に存在する微小気泡の除去によるNafion膜の性能向上が考えられる。

(4) 電極状態の指標となるCPE指数を用いてフィッティングを行った結果、CPE指数はメッキ回数を増加させると増加、膜厚を増加させると減少、プレヒート時間の追加では変化がみられなかった。CPEの減少は電流値の不均一さや電極の粗さの多さを表している。メッキ回数を増加によるCPEの増加は、メッキを繰り返すことにより電極が成長しIPMC全体に均一な電流を流すことが可能になったために、CPEが増加した。膜厚の増加はCPEが減少する結果となった、これは膜厚が増加すると、Nafion膜成型の際に生じる膜厚の凹凸が増加するために結果として電極の凹凸が増えたと同義になるため、CPE指数が減少したと考えられる。プレヒート時間の追加は、CPE指数には影響しない結果となった。

参考文献

- 1) 長田義仁,“ソフトアクチュエータ開発の最前線”,エヌ・ティー・エス, pp76-112,2004.
- 2) T.Nakamura, T.Ihara, T.Horiuchi, T.Mukai, K.Asaka, “Measurement and Modeling of electro-chemical properties of Ion Polymer Metal Compound by complex impedance analysis”, *SICE Journal of Control, Measurement, and System Integration*, Vol2, No6, 373-378, 2009.
- 3) 逢坂哲彌,小山昇,大坂武男,“電気化学法-基礎測定マニュアル”講談社,1989.
- 4) 板垣 昌幸,“電気化学インピーダンス法”丸善株式会社,2008.
- 5) K.Takagi, Y.Nakabo, Zhi-Wei Luo, K.Asaka, “On Counter-Ion Doping Effect to Electrical Impedance Change of IPMC Actuator”, 第7回 SICE システムインテグレーション部門講演会論文集, 177-178, 2006.
- 6) Y.Abe, A.Mochizuki, T.Kawashima, S.Yamashita, K.Asaka K.Oguro, “Effect on Bending Behavior of Counter Cation Species in Perfluorinated Sulfonate Membrane-platinum Composite”, *Polymers for Advanced Technologies* 9, 520-526, 1998.
- 7) K.Asaka, N.Fujiwara, K.Oguro, K.Onishi, S.Sewa, “State of water and ionic conductivity of solid polymer electrolyte membranes in relation to polymer actuators”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 505, 24-32, 2001.
- 8) Tae-Geun Noh, Yongsug Tak, Jae-Do Nam, H.Choi, “Electrochemical characterization of polymer actuation with large interfacial area”, *Electrochimica Acta* 47, 2341-2346, 2002.
- 9) K.Onishi, S.Sewa, K.Asaka, N.Fujiwara, K.Oguro, “Morphology of electrodes and bending response of the polymer electrolyte actuator”, *Electrochimica Acta* 46,737-743,2000.
- 10) N. Fujiwara, K. Asaka, Y. Nishimura, K. Oguro, E. Torikai, ”Preparation of Gold-Solid Electrolyte Composites as Electric Stimuli-Responsive Materials”, *Chem. Materials*, 12 , 1750-1754, 2000.
- 11) 竹内一郎,安積欣志,寺澤直弘,杉野卓司,清原健司,向健,白石壮志,福島孝典,相田卓三,“ナノカーボン/イオンゲルアクチュエータの等価回路と応答特性”, 第9回 SICE システムインテグレーション部門講演会論文集, 289-290, 2008.
- 12) T.Ihara, T.Nakamura, T.Mukai, K.Asaka, “Heat Press Process of Ion Polymer Metal Compound and its Generating Stress”, *Proc. 8th SICE System Integration Division Annual Conference*, 221-222, 2007.

- 13) 小黒啓介, “高分子電解質膜によるアクチュエータ”, 生体材料 Vol.16 ,No.2, 100-106, 1998.
- 14) N-Y.hsu, S-C.Yen, K-T.Jeng, C-C.Chien, “Impedance studies and modeling of direct methanol fuel cell anode with interface and porous structure perspectives”, *Journal of Power Sources*, 161,232-239,2006
- 15) K.Takagi, Y.Nakabo, Z-W.Luo, K.Asaka, “On a Distributed Parameter Model for Electrical Impedance of Ionic Polymer”, *Proc. SPIE*, 6524, 652416-1-652416-8, 2007.
- 16) J-B Jorcin, M.E.Orazem, N.Pebere, B.Tribollet, “CPE analysis by local impedance analysis”, *Electrochimica Acta*, 51, 1473-1479, 2006.
- 17) S.Leary, Y.Bar-Cohen, “Electrical Impedance of Ionic Polymeric Metal Composites”, *Proc.SPIE Smart Structures & Materials*. No.3669-09, 1999.
- 18) T-G.Noh, Y.Tak, J-D.Nam, H.Choi, “Electrochemical characterization of polymer actuator with large interfacial area” *Electrochimica Acta* 47, 2341-2346, 2002.

第 6 章 結論

6.1 各章の要約

以下に第 3 章から第 5 章までの各章の内容をまとめた。

第 3 章 IPMC の作製

IPMC を作製する時の条件と IPMC の性能向上の方法について述べた。我々が実験に用いている IPMC は、イオン導電性高分子に Nafion を電極材料に金を用いている。

IPMC の作製の工程は、(1) Nafion 膜の成型 (2) 加水分解 (3) 化学メッキによる電極形成の三つがある。Nafion の熱可塑性の前駆体をヒートプレスすることで、市販されている厚さ以外の Nafion 膜を作製することが可能となった。性能向上の方法は、化学めっきの工程を繰り返す繰り返しめっき法とヒートプレスの際の加圧前に材料を余熱するプレヒート法について説明を行った。

第 4 章 IPMC の基本特性

IPMC は、アクチュエータとセンサの二つの機能を有した素子である。この二つの基本特性を発生力と起電力の計測を持って評価した。発生力は、IPMC を動かさないように固定した状態で電界をかけ、その時に発生した張力（等尺性張力）の計測を行った。起電力は、IPMC を外力によって屈曲させその時に発生した起電力の計測を行った。

発生力を増加させる要素は電流値と膜厚の増加で、減少させる要素は周波数の増加であることから、IPMC の駆動には電流値が重要な要素であることが確認された。また、膜厚を増加させたことによる IPMC の剛性の増加も重要である。周波数特性から確認できたことは、素早く動かす環境では、IPMC の応答性が悪いと十分に力を発生させることが出来ないため、IPMC の応答速度を上げることも発生力の向上に繋がると言える。

起電力の測定は、IPMC の形状と変位の大きさを特性の計測を行った。IPMC は変位が増加すると起電力も増加する結果となり、起電力の大きさは形状によらず、IPMC の体積で決まることを示した。また、センサとして IPMC を用いる場合には、IPMC 中に水が存在していなくても駆動可能で、どのような環境でも利用可能なセンサとして可能性があることを示した。

第 5 章 IPMC の発生力と電氣的インピーダンス

IPMC の発生力と電氣的インピーダンスの関係を明らかにするため、機能向上の手法を取り入れて作製した IPMC の発生力を計測し、併せて交流インピーダンス法での電氣的インピーダンスの計測を行い発生力と電氣的インピーダンスの関係を検討した。

膜厚、めっき回数、プレヒート時間の増加は、IPMC の発生力を増加させる結果となった。一方、電氣的インピーダンスは、膜厚、めっき回数、プレヒート時間の増加は、静電容量を増加させた。膜抵抗は、膜厚を増加させると増加し、めっき回数とプレヒート時間を増加させると減少した。

以上の結果より、発生力の増加している状況では IPMC の静電容量が増加していることから、発生力の向上には静電容量が一番影響していることが示唆される。IPMC の静電容量は、電極と Nafion 膜の界面で形成される電気二重層容量であり、電気二重層容量の増加は、IPMC 中の水とイオンの移動量の増加に関係がある。イオンと水の移動の増加が IPMC の応答を増加させ、その結果発生力を増加させたと考える。

最後に、IPMC の交流インピーダンス計測に用いた Cole-Cole プロットから CPE を考慮したフィッティングを行い、CPE 指数を用いて IPMC の電極の状態について評価を行った。めっき回数を増加させると CPE 指数は増加し、膜厚を増加させると CPE 指数は低下、プレヒート時間では CPE 指数は変化しない結果となった。めっき回数の増加は、電気二重層の状態が平行平板コンデンサに近づき、また電極表面での電流の不均一が少なくなる傾向を示している。膜厚の増加によって、Nafion 膜自体の厚さの不均一さが大きくなることから、CPE 指数が小さくなった。プレヒート時間の増加では、CPE 指数に変化が現れなかったことから、プレヒート時間の追加による発生力の増加は、電極状態の質向上よりも材料である Nafion 膜の質向上に繋がったと考えられる。

6.2 結論と今後の展望

本研究では、IPMC の発生力と電氣的インピーダンスの関連性についての研究を行った結果、IPMC の発生力の増加は、IPMC の静電容量の増加によって引き起こされることが確認できた。膜抵抗も IPMC の応答速度に関係することから、膜抵抗の減少も結果として発生力増加につながる要素であると考えられる。

従来の IPMC の発生力は、生体筋の発生力と比較して劣っているが、今回試みた、性能向上の手法で発生力が数倍になることから、これらの性能向上の手法を組み合わせることによりさらに発生力を向上させることが可能になり、生体筋と同等かそれ以上の発生力が得られることが期待される。

本研究では、電氣的インピーダンスの計測の際に、IPMC の等価回路を膜抵抗 R と電気二重層容量 C の二つの要素の直列回路として、各要素の値を算出した。しかし、算出された値を用いた Bode プロットと実測した Bode プロットを比較すると、おおよそプロットの形は一致するが、低周波領域でのプロットのずれを確認している。これは、IPMC の等価回路が R と C のみの単純な直列回路ではないことを示唆しており、低周波領域についても Bode プロットとよく一致している CPE を含むワールブルグインピーダンスモデルを用いて電氣的インピーダンスの解析を行うことでさらに正確な素子の値、さらには電気二重層形成に重要な IPMC 中のイオンの動きについて表現可能になることが期待される。

第7章 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始多大なご指導、ご助言を賜りました三重大学工学研究科 堀内孝教授に心より深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論分の作製にあたり、多大なご指導、ご助言を賜るとともに研究の場を提供していただきました鈴鹿医療科学大学医用工学部 伊原正教授に心より深く感謝いたします。

本論分作成にあたり、副査の立場から貴重なご指導、ご助言を賜りました三重大学工学研究科 川口正美教授、稲葉忠司教授、宮本啓一准教授に心より深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、貴重なご助言を賜りました産業技術研究所セルエンジニアリング研究部門人工細胞研究グループ 安積欣志博士、理研-東海ゴム人間共存ロボット連携センター 向井利春博士に心より深く感謝いたします。