

氏名（本籍）	菊地 邦友（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲 第31号
学位授与日付	平成22年3月25日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	イオン液体を溶媒とするイオン導電性高分子アクチュエータの空气中駆動に関する研究
学位論文審査委員	（主査）教授 土谷 茂樹 （副査）教授 越本 泰弘 教授 木村 恵一 安積 欣志（独立行政法人 産業技術総合研究所）

## 論文内容の要旨

### 1 はじめに

近年生物的な動きを模倣・実現するための重要な構成要素としてソフトアクチュエータが注目されている。同アクチュエータの用途として最も期待されている分野が医療・福祉である。本研究では、医療・福祉分野で用いるロボット特にマイクロロボットの実現を目指し、そのキーデバイスであり特にマイクロ化に適したソフトアクチュエータを開発することが第1の目標とした。一方、これまでの電動モータなどのアクチュエータを用いたメカトロニクス機器では、構成材料にひずみや変形の少ないものを用い、またアクチュエータのモデル化が容易であったため、従来の制御理論に基づく精密で高速な制御が可能であった。しかし、ソフトアクチュエータは前述の通り素材自体が柔軟性を有し、またアクチュエータのモデル化に関し、定性的なものしか存在しなかったため、これを用いたメカトロニクスシステムの精密制御が困難であるという問題があった。このため、ソフトアクチュエータの性能向上だけではなく、機械要素としてモデリングや制御方法を確立する必要がある。そこで、そのための基本的な知見を得るため、対象とするソフトアクチュエータの動作特性を詳細に把握することおよびその動作メカニズムを明らかにすることを本研究の第2の目標とした。

第1の目標に対し、同分野への応用を図るには制御性に優れることが重要であるため、電気制御が可能な電気駆動型高分子アクチュエータの内、発生力は導電性高分子アクチュエータに比べて小さいものの、1~2Vの低電圧でも大きな歪が得られ屈曲動作が可能であり、加工性もよく、素材自体の毒性が低いことから人体に対する安全性が高いイオン導電性高分子金属接合体（Ionic Polymer-Metal Composite: IPMC）を研究対象とした。しかし、IPMCは固体電解質膜の両面に電極を接合した構造を有し、水中で両電極間に電圧を印加することにより水和イオンが膜内を移動して、含水率の偏りが生じ、屈曲動作を行うという水中駆動であることから、使用環境面での改良が必要である。

このため、本研究は大気中で駆動可能なIPMC、特にマイクロ化に適したIPMCおよびその作製方法を開発することを第1の目的とした。また、同IPMCの大気中での動作特性を明らかにすると共に、その動作特性を説明するモデルを提案することを第2の目的とした。

以下、本研究の概要について説明する。

### 2 各章の概要

#### 1 章「序論」

1章では、IPMCの歴史的な研究背景について述べ、従来行われてきた研究成果を概観し、その問題点を明らかにするとともに、本研究の目的および目指すべき目標、さらに目的を達成するための方針を説明した。

#### 2 章「イオン液体を溶媒とするIPMCの作製、評価方法」

2章では、はじめに、大気中で駆動可能なIPMCを実現するため、常温溶融塩であるイオン液体をカウンターイオンの供給源および溶媒として導入したIPMCの作製方法を述べた。本研究の目的はマイクロ化に適したソフトアクチュエータを開発することであるから、イオン液体をIPMCに導入する場合、MEMS (MicroElectroMechanicalSystems) 技術と融合可能なマイルドな条件でイオン液体を含浸できる方法が望ましい。このことから、常温においてイオン液体とイオン交換水の混合液にIPMCを浸漬し、イオン液体を導入する方法を提案する。フッ素系イオン交換膜であるNaifon® (Du pont社製) に無電解めつき法により金電極を接合して、IPMCを作製した。イオン液体には、水和性である1-ethyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate(EMIBF<sub>4</sub>)、と1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate(BMIBF<sub>4</sub>)、および水に不溶性の1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate (BMIPF<sub>6</sub>)の

3種類を用いた。常温において各イオン液体と水との混合液へ IPMC を浸漬することにより、IPMC 中にイオン液体を導入した。この方法は、従来の 100°C 程度の高温のイオン液体に IPMC を浸漬してイオン液体を導入する方法とは異なり、アクチュエータの作製工程において、アクチュエータ部以外の領域への熱的、化学的影響が小さいため、ソフトアクチュエータ MEMS 技術と融合する上で効果的である。

次に、作製したイオン液体を溶媒とする IPMC の空气中駆動時の評価方法について述べた。IPMC の基材であるイオン交換膜は水との相互作用が強く、測定環境の湿度の影響は無視できないと推定されることから、IPMC の変位および駆動電流の印加電圧に対する応答特性に及ぼす雰囲気湿度の影響を評価することにし、その方法を述べる。さらに、IPMC の等価回路推定のため複素インピーダンスの周波数依存性およびそれに及ぼす湿度影響を評価することにし、その評価方法について述べた。

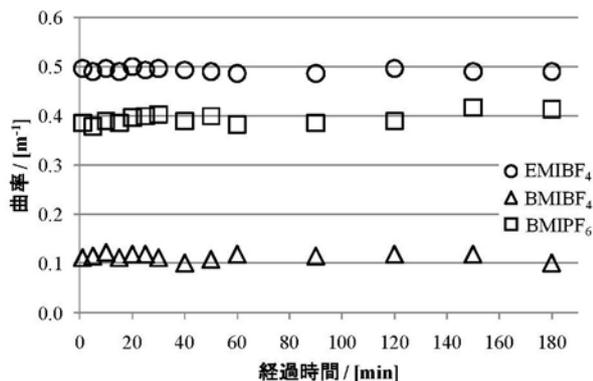


図 1 イオン液体を溶媒とする IPMC の空气中動作における最大曲率の 180 分間の推移: 印加電圧:  $\pm 1.0\text{V}$  (矩形波), 周波数: 1.0Hz, 気温: 25°C, 湿度: 50%RH

### 3 章「イオン液体を溶媒とする IPMC の評価結果」

3 章では、まず、空气中駆動時におけるアクチュエータ特性 (屈曲曲率) の長期安定性、および応答性評価のための曲率の印加電圧周波数依存性の評価結果を示し、第 2 章で提案した IPMC へのイオン液体の導入方法の有効性を議論した。

図 1 に作製した IPMC に電圧  $\pm 1\text{V}$ 、周波数 1Hz の矩形波電圧を連続して印加して空气中で長時間駆動 (180 分) させた曲率の時間変化を示す。従来の金属イオンをカウンターイオンとする IPMC では曲率が急速に低下する傾向が見られるが、提案手法で作製した IPMC では曲率の変動は一方ではなかった。このことから、上記方法でイオン液体を含有させた IPMC は空气中駆動において従来の金属イオンをカウンターイオンとする IPMC に比べ格段に安定した動作が可能であることが分かった。

また、使用したイオン液体種およびその含有方法は異なるが、単位印加電圧あたりの曲率については、本研究で作製した IPMC は他研究機関で作製された Flemion® を固体電解質として用いた IPMC と同等であった。

これらの結果、空气中動作可能かつマイクロ化が容易な IPMC の実現という目的に対し、提案手法の有効性が確認できた。

次に、IPMC にステップ電圧を印加した際の曲率および駆動電流の時間応答に及ぼすイオン液体種、電圧の高さおよび雰囲気湿度の影響についての実験結果を述べた。図 2 は EMIBF<sub>4</sub> を用いた IPMC に高さ 1.0V のステップ電圧を印加した場合における曲率、駆動電流と輸送電荷の時間変化および曲率・輸送電荷特性に及ぼす湿度影響を示す。この結果から、IPMC を流れた電荷の総量 (輸送電荷量) は IPMC の曲率と 1 対 1 の関係にあり、かつ比例関係にあることが分かった。

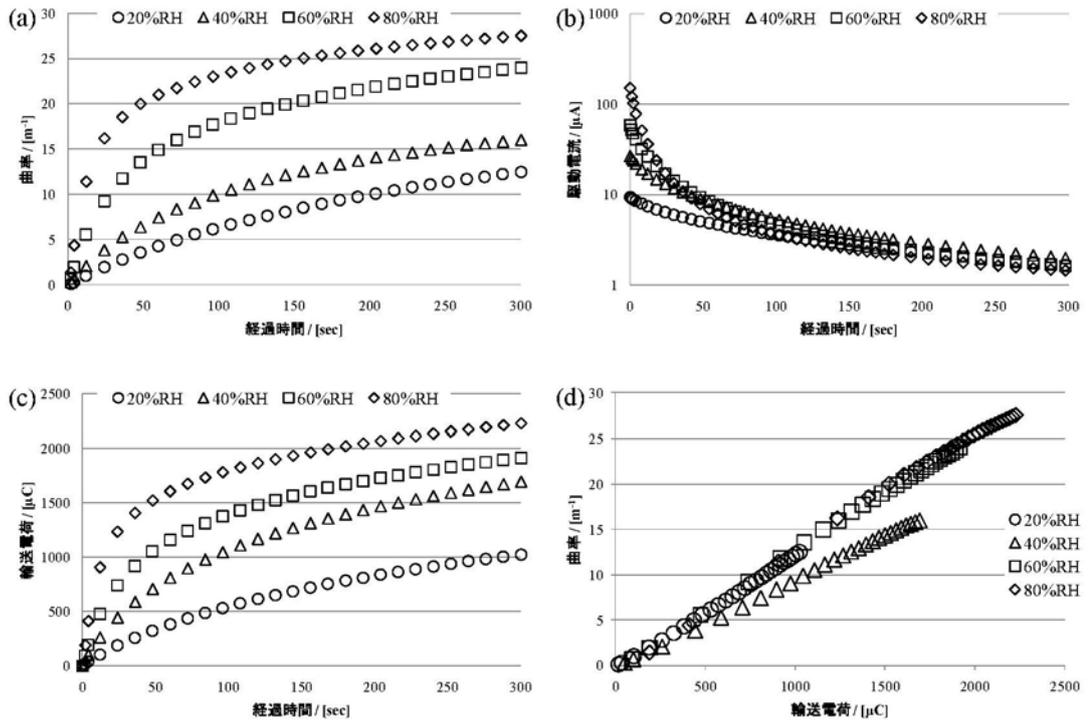


図 2 高さ 1.0V のステップ電圧を印加した  $\text{EMIBF}_4$  を用いた IPMC の曲率，駆動電流と輸送電荷の時間変化，および曲率-輸送電荷特性に及ぼす湿度影響: (a) 曲率，(b) 駆動電流，(c) 輸送電荷，(d) 曲率と輸送電荷の関係

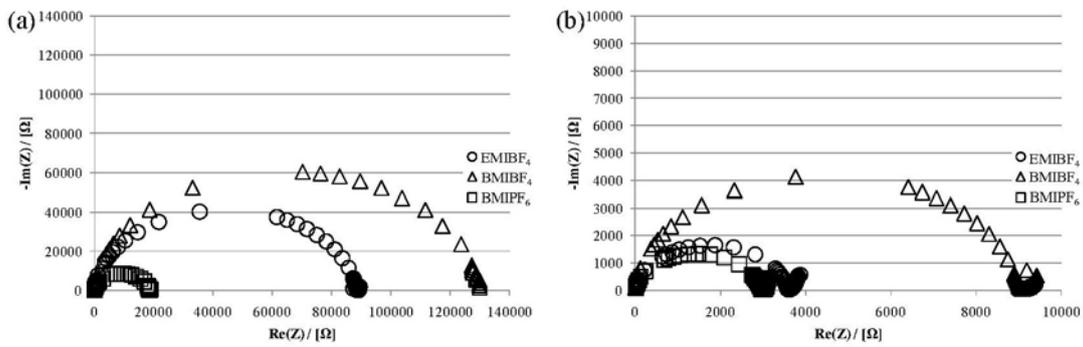


図 3 イオン液体を溶媒とする IPMC の複素インピーダンスの周波数依存性測定結果: (a) 20%RH，(b) 80%RH

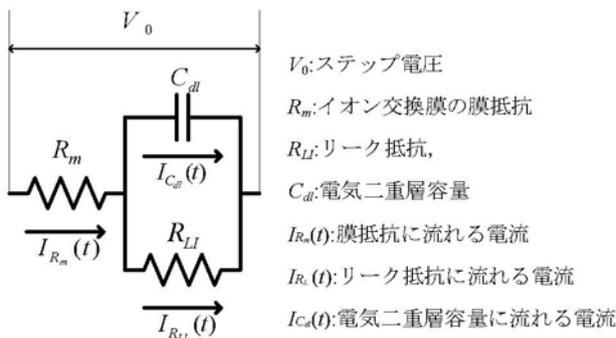


図 4 リーク電流を考慮した IPMC の等価回路

さらに、複素インピーダンスの測定周波数依存性およびそれに対する湿度影響に関する測定結果について述べた。図3は複素インピーダンスの周波数依存性を湿度20%RH、および80%RHの場合についてプロット（コルコルプロット）した結果である。全てのイオン液体および湿度においてコルコルプロットの軌跡は半円形を示し、湿度の上昇に伴い円弧の半径が小さくなることが確認できた。

#### 4章「イオン液体を溶媒とする IPMC の等価回路モデルの検討」

4章では、まずIPMCを電気化学セルの一種と見なし、ステップ電圧応答における初期の5s間での駆動電流の変化、および複素インピーダンスの周波数依存性の測定の結果から、周波数0.2Hz以上の周波数領域でのIPMCの等価回路モデルを推定し、電圧印加後の数秒（最大5秒）程度の電流変化を説明することができた。

さらに低周波領域、あるいは長時間にわたるでの電流の振る舞いを説明するため、図4に示すリーク抵抗を考慮した等価回路に修正を行い、実験で得られた駆動電流と修正後の等価回路を流れる電流との差を定量的に評価し、修正した等価回路の妥当性について議論した。図5は、EMIBF<sub>4</sub>を用いたIPMCにおける等価回路に基づく電流（計算値）と実験によって得られた電流の時間変化の比較を示す。この結果、修正後の等価回路は電圧印加後300sにおいて電流の実測値との平均二乗偏差が5%以下で電流の振る舞いを説明できた。

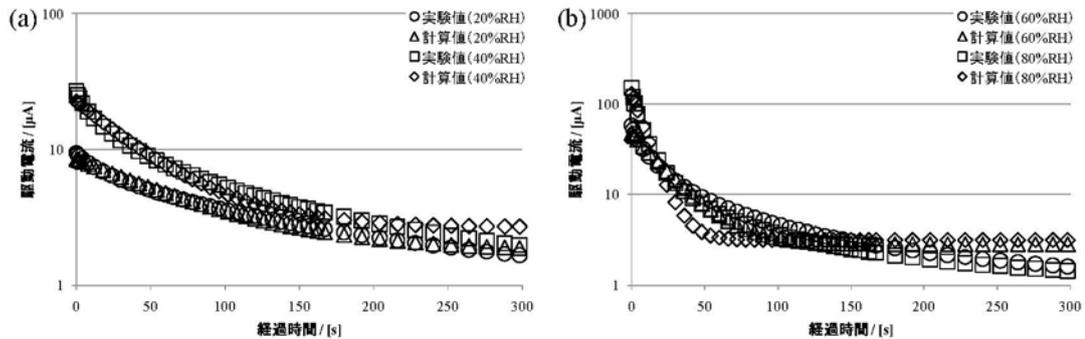


図5 高さ1.0Vのステップ電圧を印加したEMIBF<sub>4</sub>を用いたIPMCにおける回帰関数による電流（計算値）と実験値の時間変化の比較:(a) 20/40%RH , (b) 60/80%RH

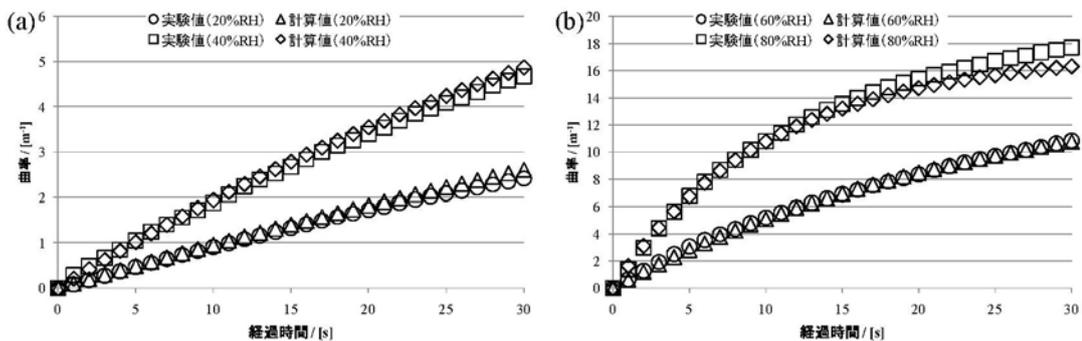


図6 高さ1.0Vのステップ電圧を印加したEMIBF<sub>4</sub>を用いたIPMCにおける曲率の時間変化に関する実測データと計算結果の比較:(a) 20/40%RH , (b) 60/80%RH

## 第5章 「イオン液体を溶媒とする IPMC のモデル化」

5章では、IPMCの屈曲動作を定量的に説明できる物理モデルの実現を目指し、まず電圧印加により生じたカウンターイオンの電荷密度の分布に対応した体積ひずみの分布と屈曲曲率の関係を表す式を弾性力学理論を踏まえて導出した。

3章で示したように曲率および駆動電流のステップ電圧応答の実験結果から、特に輸送電荷量が約5000 $\mu\text{C}$ 以下の領域では曲率と輸送電荷量は比例関係にあることに着目し、次の関係式を導いた。

$$\frac{1}{\rho(t)} = \frac{4\pi\alpha V_{ion}(h-d)}{Sh^3q} Q(t)$$

ここで、曲率半径を $\rho(t)$ 、カウンターイオン1個あたりのひずみへの寄与率 $\alpha$ 、カウンターイオンの体積を $V_{ion}$ 、電極部の面積を $S$ 、PMcの膜厚を $h$ 、時刻 $t$ における輸送電荷量を $Q(t)$ 、イオン1個あたりの電荷量を $q$ とした。ここで $\alpha V_{ion}$ がカウンターイオン1個あたりの体積ひずみへの寄与となる。この提案モデルによって導いた曲率の時間変化を実験結果と比較した一例が図6である。この結果、所定の体積ひずみへの寄与率を $\alpha$ と仮定すると電圧印加後30秒間までの曲率の時間変化を説明することができた。

次に提案モデルとモデルの妥当性と修正すべき点について議論した。表1はカウンターイオン1個あたりの体積ひずみへの寄与 $\alpha$ の値である。この結果、曲率に関する実験結果を説明するにはカウンターイオン1個が移動するごとに、カウンターイオンの体積の2~3倍の体積変化をIPMCに生じさせることを仮定する必要がある。

従来の水和イオンを用いたIPMCの動作モデルでは、特定のカウンターイオンの実験値を基準にし、相対的、定性的な変位量の議論しかしておらず、計算値と実験値が数桁異なる場合もあった。これらのことから、イオン液体を用いたIPMCの空気中動作においては、提案モデルのように移動したカウンターイオンの体積効果を考慮することにより、従来モデルよりも定量的にIPMCの動作を説明することができた。

表1 カウンターイオン1個あたりのひずみへの寄与 $\alpha$

相対湿度 [%RH]	印加電圧 [V]	体積ひずみへの寄与率 $\alpha$		
		EMIBF <sub>4</sub>	BMIBF <sub>4</sub>	BMIPF <sub>6</sub>
20	0.5	3.4	2.2	2.8
	1.0	3.4	2.1	2.8
	1.5	3.3	2.5	2.6
	2.0	3.2	2.4	2.4
40	0.5	2.6	2.9	3.4
	1.0	2.7	2.6	3.4
	1.5	2.7	2.7	3.2
	2.0	2.5	2.3	3.2
60	0.5	3.5	3.0	2.8
	1.0	3.6	2.8	2.6
	1.5	2.5	2.5	2.3
	2.0	2.4	2.4	2.3
80	0.5	3.6	3.6	2.8
	1.0	3.6	3.4	2.6
	1.5	3.1	2.8	2.4
	2.0	3.1	2.9	1.6

### 3 まとめ

本研究では、IPMCへの新たなイオン液体の導入方法を提案し、従来の作製方法よりも他のデバイスに対する物理的、化学的な影響が小さい方法で、大気中で駆動可能なIPMCの作製が可能であることを示した。

また、曲率および駆動電流のステップ電圧応答の実験から、IPMCの等価回路にリーク抵抗の影響を考慮することにより駆動電流の振る舞いを説明できた。輸送電荷量が約5000 $\mu\text{C}$ 以下の領域では曲率と輸送電荷量は比例関係にあることに着目し、電圧印加により生じた電荷密度の分布に対応した体積ひずみの分布と屈曲曲率の関係を表す式を導き、これを用いて電圧印加後30秒間までの曲率と駆動電流の時間変化を説明することができた。

また、曲率の時間変化を説明するために仮定したカウンターイオン1個あたりの体積ひずみへの寄与 $\alpha$ を計算した結果、移動したカウンターイオンはその体積の2~3倍の体積変化をIPMCに対して生じさせることが示された。このことから、イオン液体を用いたIPMCの空気中駆動においては、移動したカウンターイオンの体積効果による変形によってその動作を説明できることが分かった。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、低電圧駆動、大変位の水中駆動アクチュエータであるイオン導電性高分子金属接合体 (Ionic Polymer Metal Composite:IPMC) の空気中駆動化を目指し、その実現方法の提案、作製したIPMCの空気中での動作評価、動作説明のための電気モデル (等価回路) 及び力学モデルの提案を行うと共にその妥当性を議論したものである。

提案手法により作成したIPMCの空気中での長時間動作が確認されると共に、提案された電気モデル及び力学モデルにより同IPMCの駆動電力の時間的な振る舞いやアクチュエータ動作がほぼ定量的に説明できている。当該論文が新しい研究成果を含んでおり、それらは応用物理学分野の権威ある論文誌に掲載されると共に、国内外の多くの学会において口頭発表された。予備審査で指摘された論理展開や見やすさなどについても随分と改良されていると判断できる。

以上の結果及び平成 22 年 2 月 8 日に開催された博士論文公聴会における審査委員会の審査により、本論文は博士論文として十分価値あるものと認める。

なお、論文の英文タイトルについて指摘があり、“A Study on Operation in Air of Ionic Polymer-Metal Composite with Ionic Liquids”に変更されることが了承された。

## 最終試験の結果の要旨

平成 22 年 2 月 8 日、全審査委員出席のもと学位申請者に対し論文の内容およびこれに関係する事項に関する試問を行い、概ね的確な回答が得られた。これにより最終試験に合格と判断した。