

## 626 金属メッキされたイオン性高分子（セレミオン）の電気応答特性に対する実験的研究

## Experimental study for electric responses of ionic polymer (Selemion) and metal composites

○ 正 玉川浩久 (岐阜大)

Hirohisa TAMAGAWA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu-shi, Gifu

It was found that the bending curvature and generated force of largely dehydrated Selemion sandwiched between thin silver layers came to have a definite correlation to the quantity of charge given to it. Both curvature and force have almost linear relationship to the charge quantity. It was interpreted as the control of charge would result in the control of curvature and force, which are the essential characteristics for the actuator. In fact, we could observe the precise controllability of curvature and force of Selemion by the control of charge quantity given to Selemion.

**Key Words:** Selemion, Actuator, Curvature, Force, Charge

## A 1. はじめに

高分子イオン交換膜の一つである Selemion (旭硝子) は印加電圧下で屈曲を示し電気駆動型の曲げモードアクチュエータ材料としての利用可能性を有する。従来、この類の研究では高分子イオン交換膜は十分な含水状態にあるが、Selemion はむしろ脱水状態にある方がその屈曲曲率及び発生力制御性に優れる事が明らかとなった。本報告では脱水 Selemion の曲率及び発生力の制御性について述べる。

## A 2. 実験

試料は固定解離基として  $-SO_3H$  を含み、厚さが  $\sim 140\mu m$  の Selemion に表面銀メッキを施した物を用いた。Selemion 試料の電気刺激下における曲率及び発生力を測定した。

## A 3. 結果と考察

## A 3. 1 含水及び脱水 Selemion の曲率

最初に従来の IEPM アクチュエータのように含水させた Selemion の振動印加電圧下における曲率の振る舞いを測定した。結果を Fig.A1 に示す。時刻 60s を過ぎた辺りで曲率の印加電圧に対する定量的な依存性は急速に失われる。他方、脱水 Selemion に同様な測定を行うと Fig.A2 のような結果が得られる。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅は含水

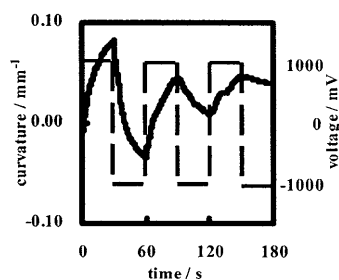


Fig.A1 Time vs. curvature of the hydrated Selemion under the oscillating applied voltage. Dashed line represents the voltage.

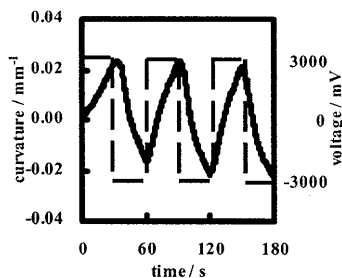


Fig.A2 Time vs. curvature of the dehydrated Selemion under the oscillating applied voltage. Dashed line represents the voltage.

Selemion に比べやや上昇するが、曲率の印加電圧に対する定量的な依存性は維持される。

## A 3. 2 脱水 Selemion の曲率、発生力と付与電荷の関係

屈曲制御性に優れた脱水 Selemion に注目する。脱水 Selemion の曲率が何に支配されているのかを明らかにする。Fig.A3 は Selemion に付与した電荷に対する曲率の依存性を示す。電荷と曲率には非常に単純な関係—直線関係—が見られ、これは曲率が電荷量に支配されていることを強く示唆する。更に、アクチュエータに欠かせない性質である発生力が何に支配されているのかについても調べた。Fig.A4 は Selemion に付与した電荷に対する発生力の依存性を示す。Fig.3A 同様、ほぼ直線関係にあり、発生力が電荷量に支配されていることを強く示唆する。また実際に付与電荷の制御により曲率と発生力が制御可能であることを確認した。

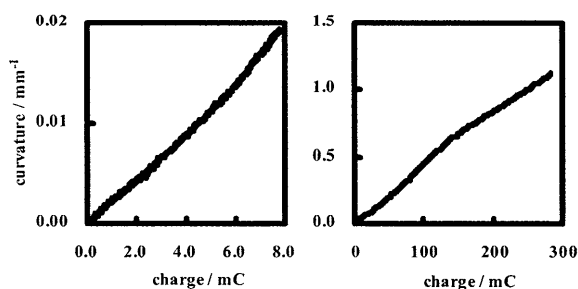


Fig.A3 Electric characteristics of dehydrated Selemion. See the text about the detail of measurement. (a) time vs. charge (b) time vs. curvature (c) charge vs. curvature

Fig.A4 Electric characteristics of dehydrated Selemion. See the text about the detail of measurement. (a) time vs. charge (b) time vs. force (c) charge vs. force

## 4. 結論

脱水 Selemion の曲率と発生力は付与される電荷量に支配され、電荷量の制御により曲率と発生力の制御が可能である事が明らかとなった。電気駆動型高分子イオン交換膜アクチュエータの制御にとって有用な性質である。

## 1. はじめに

実用的な電気駆動型屈曲モード高分子イオン交換膜 (IEPM : Ion Exchange Polymer Membrane) アクチュエータを作製することを目的として筆者は IEPM の一つである Selemion (旭硝子) のアクチュエータ利用に関する研究をこれまで行ってきた<sup>(1-4)</sup>。Selemion にはいくらかの異なる種類があるが、これまでの研究から $\text{-SO}_3\text{H}$  を固定解離基とし、厚さが $\sim 140\mu\text{m}$  の Selemion が IEPM アクチュエータ材料として優れていることがわかった。従来、IEPM アクチュエータは十分な含水状態にあることが必要不可欠であると考えられてきたが<sup>(5-11)</sup>、Selemion はむしろ脱水状態にある方がその屈曲制御性を向上させ、更に、その曲率は Selemion に印加した全電荷に対して定量的な依存性を示すことが明らかとなった<sup>(4)</sup>。

本研究では脱水 Selemion の曲率が印加電荷制御によってどの程度正確に制御できるか、そして、IEPM アクチュエータにとって必要な発生力も制御可能であるかどうかを明らかにする。

## 2. 実験

### 2. 1 試料の作製

固定解離基として $\text{-SO}_3\text{H}$  を含み、厚さが $\sim 140\mu\text{m}$  の Selemion を用いる。Selemion の上下面を銀鏡反応によって銀メッキし、デシケータ中に保存して脱水する。実験数時間前に試料をデシケータから取り出し、長さ  $20\text{mm} \times$  幅  $2\text{mm}$  に切断する。次にこの切断した Selemion を大気中に数時間さらすが、この操作によって Selemion は微量の水分を大気から吸収する。Selemion は含水状態では IEPM アクチュエータとしてその屈曲制御性は決して優れたものではないが、極微量の水を含むことによってその屈曲制御性を著しく向上させる<sup>(2)</sup>。

### 2. 2 測定

Selemion の曲率と発生力の電気制御性による制御性を調べる。その測定法に関しては、以下の「3. 結果と考察」中で詳述する。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 含水 Selemion の曲率

まず最初に、従来の IEPM アクチュエータのように含水させた Selemion の印加電圧下における屈曲の振る舞いを示す。

脱水させた Selemion

をイオン交換水中に数時間浸漬して試料とした。Fig.1 にその測定装置を示す。電

極で Selemion 試料を

水平に固定し、電圧

を印加する。電圧印

加と共に Selemion は

屈曲するが、その先端

の変位をレーザー変

位計により測定する。

変位のデータは曲率

に換算する。Fig.2 に印

加電圧と含水 Selemion

の曲率の時間依存性

を示す。振幅が  $1\text{V}$  の周期電圧を印加すると曲率は最初の  $60\text{s}$

程度だけ電圧に定量的に依存するが、それ以降はその依存性は急速に失われてしまう。Fig.2 には示していないが、数分

後には電圧と曲率の相関は殆ど見られない。これはアクチュエータ利用の上で大きな問題である。

Fig.1 にその測定装置を示す。電極で Selemion 試料を水平に固定し、電圧を印加する。電圧印加と共に Selemion は屈曲するが、その先端の変位をレーザー変位計により測定する。変位のデータは曲率に換算する。Fig.2 に印加電圧と含水 Selemion の曲率の時間依存性を示す。振幅が  $1\text{V}$  の周期電圧を印加すると曲率は最初の  $60\text{s}$  程度だけ電圧に定量的に依存するが、それ以降はその依存性は急速に失われてしまう。Fig.2 には示していないが、数分後には電圧と曲率の相関は殆ど見られない。これはアクチュエータ利用の上で大きな問題である。

Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

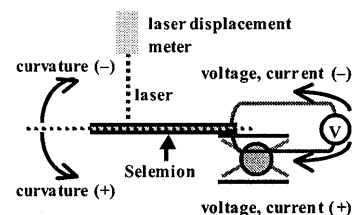


Fig.1 An apparatus for the bending curvature measurement, and the definitions of positive and negative of voltage, current, and curvature, where the horizontal dotted line represents the curvature =  $0\text{ mm}^{-1}$ .

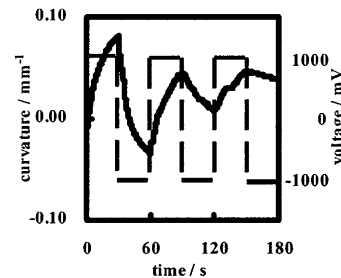


Fig.2 Time vs. curvature of the hydrated Selemion under the oscillating applied voltage. Dashed line represents the voltage.

### 3. 2 脱水 Selemion の曲率

2. 1 節に示した脱水 Selemion 試料を用いて 3. 1 節と同様な測定を行った。結果を Fig.3 に示す。屈曲を引き起こすための印加電圧振幅はやや大きくなった上に曲率振幅は小さくなってしまったものの、曲率の電圧に対する定量的依存性は終始維持された。時間が経つにつれて曲率振幅は小さくなっていくが、それは非常にゆっくり引き起こされるものであり、また、印加電圧の極性反転に対しその屈曲方向を忠実に反転させるという性質は  $10$  時間以上も失われない。このように脱水 Selemion は含水した物に比べ屈曲制御性に優れている。

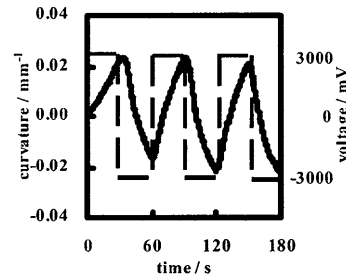


Fig.3 Time vs. curvature of the dehydrated Selemion under the oscillating applied voltage. Dashed line represents the voltage.

### 3. 3 脱水 Selemion の曲率の電荷依存性

ここでは脱水 Selemion の屈曲が何に支配されているのかを明らかにする。脱水 Selemion に一定電圧を  $45\text{s}$  間印加し、

その後回路を開いて電圧が印加されない状態を45s間維持する。Selemon に与えられる電荷の時間依存性を Fig.4(a)に示す。なお実験的に得られた電荷の値は Selemon の幅で割った値に換算されて図示してある。つまり Fig.4 の電荷は全て幅 1mm の Selemon 試料当りに与えられた電荷量である。時刻45sにおいて回路が開かれるために電荷は以後増加しない。曲率の時間依存性 Fig.4(b)を見ると電荷に極めて良く似た振る舞いを示すことがわかる。これは電荷と曲率に何らかの相関があることを示唆する。更に興味深い事は回路が開かれても曲率緩和が無いことである。Fig.4(a)と(b)のデータを「電荷 vs. 曲率」の図に整理し直す。結果を Fig.4(c)に示す。電荷と曲率は一つの直線を描くことが分かる。これは曲率が電荷に支配されていることを強く示唆する。

電荷と曲率の相関をより明確にするために以下の測定を行った。一定電圧を Selemon に印加し、途中で急激にその電圧を上昇させ、電荷と曲率の相関を調べた。Fig.5(a)は電荷の時間依存性である。時刻70sで印加電圧を不連続上昇させたため電荷も不連続に変化している。Fig.5(b)は曲率の時間依存性を示し、やはり時刻70sで曲率が不連続に変化している。

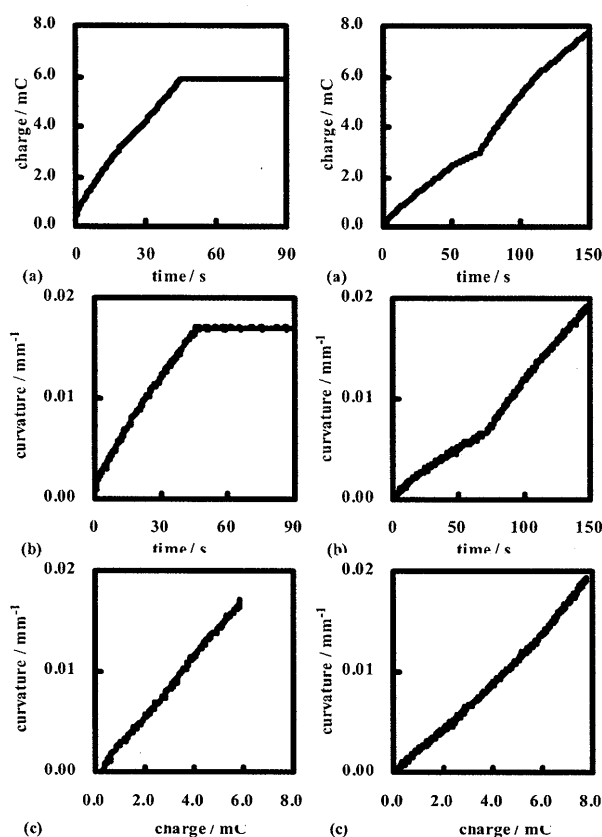


Fig.4 Electric characteristics of dehydrated Selemon. See the text about the detail of measurement. (a) time vs. charge (b) time vs. curvature (c) charge vs. curvature

Fig.5 Electric characteristics of dehydrated Selemon. See the text about the detail of measurement. (a) time vs. charge (b) time vs. curvature (c) charge vs. curvature

しかしながらこれらのデータを「電荷 vs. 曲率」の図に整理し直すと、一つの直線状にデータが乗る。これは曲率が純粋に電荷のみに支配されていることを強く示唆する。

### 3. 4 電荷制御による脱水 Selemon の曲率制御

脱水 Selemon の曲率を印加電荷によって制御可能かどうかの検討を行う。Selemon に周期電荷を印加し、その曲率変化の測定を行う。Fig.6(a)に周期電荷の振る舞いの一部(時刻0s~300s)を示す。やや振動中心が時刻と共に変化しているが、これは電荷が厳密には制御できなかったことによる。Fig.6(b)にこの時の「電荷 vs. 曲率」を示す。Fig.4(c)とは異なり直線関係はやや失われているが、特定の軌道上を周回している事が分かる。これはすなわち電荷制御によって曲率制御が可能であることであり、IEPM アクチュエータの曲率が電荷によって精密制御可能であることを示唆する。

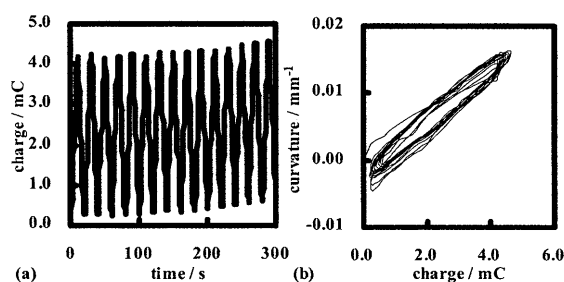


Fig.6 Control of Selemon curvature by the control of charge. (a) time vs. charge (b) charge vs. curvature

### 3. 5 脱水 Selemon の発生力

アクチュエータにとって屈曲と共に発生力の制御がやはり重要な課題である。曲率が電荷に支配されていることから発生力も電荷に支配されている可能性がある。よって電荷と発生力の関係を調べた。Fig.7 に示すように電極で Selemon 試料を水平に固定し、その先端を電子天秤の台座表面の近傍に来ようジャッキで高さ調節をする。電圧を印加することによって Selemon は台座を下方へ押すので、PC をつないだ電子天秤によって発生力がリアルタイムで記録される。

脱水 Selemon に一定電圧を45s間印加し、その後回路を開いて電圧が印加されない状態を45s間維持するという実験を行った。Fig.8(a)に電荷の時間依存性が示してある。Fig.4 同様、Fig.8 の電荷は全て幅 1mm の Selemon 試料当りに与えられた電荷量である。この

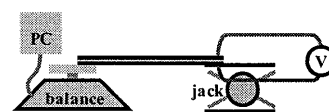


Fig.7 An apparatus for the generated force measurement.

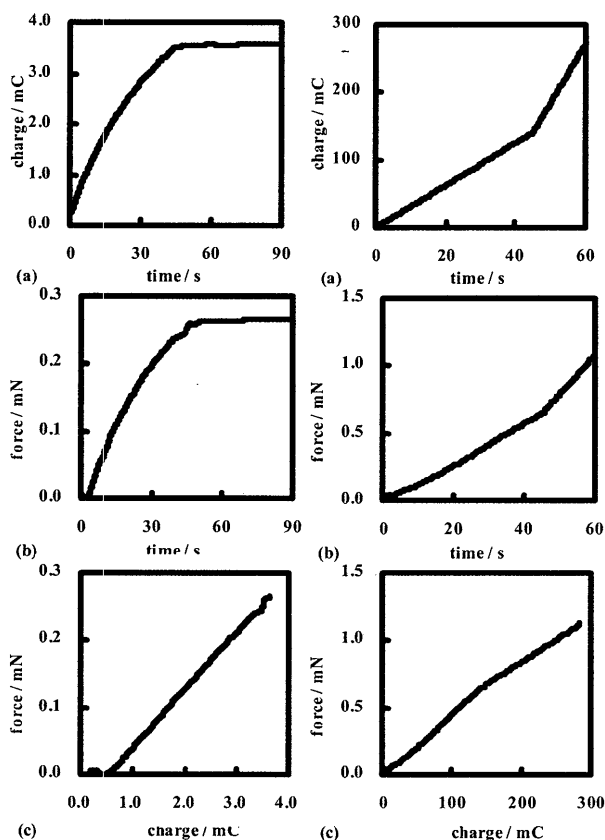


Fig.8 Electric characteristics of dehydrated Selemion. See the text about the detail of measurement. (a) time vs. charge (b) time vs. force (c) charge vs. force

ときの発生力の時間依存性 Fig.8(b)を見ると電荷に極めて良く似た振る舞いを示すことがわかる。この事はやはり電荷と発生力に何らかの相関があることを示唆する。なお実験的に得られた発生力の値は Selemion の幅で割った値に換算されて図示してある。更に興味深い事は Fig.4(b)の曲率同様、回路が開かれても発生力緩和が無いことである。つまり Fig.8の発生力は全て幅 1mm の Selemion 試料当たりの発生力である。Fig.8(a)と(b)のデータを「電荷 vs. 発生力」の図に整理し直す。結果を Fig.8(c)に示す。電荷と発生力是一个の直線を描くことが分かる。これは発生力が電荷に支配されていることを強く示唆する。なお、Fig.8(c)において、電荷が小さい初期の段階で力が殆ど発生していないが、これは最初 Selemion 先端が電子天秤台座表面に触れないように固定されているため微小な屈曲では電子天秤台座に Selemion 先端が触れる事が無く発生力が検出されなかったと考えられる。

電荷と発生力の相関をより明確にするために Fig.5 と同様な測定を行った。一定電圧を Selemion に印加し、途中で急激にその電圧を上昇させ、電荷と発生力の相関を調べた。Fig.9(a)は電荷の時間依存性である。時刻 70s で電圧を不連続

上昇させたため電荷も不連続に変化している。Fig.9(b)は発生力の時間依存性を示し、やはり時刻 70s で発生力が不連続に変化している。しかしながらこれらのデータを「電荷 vs. 発生力」の図に整理し直すと、Fig.5(c)の「電荷 vs. 曲率」同様、一つの直線状にデータが乗る。これは発生力が純粋に電荷のみに支配されていることを強く示唆する。

### 3. 6 電荷制御による脱水 Selemion の発生力制御

脱水 Selemion の発生力を印加電荷によって制御可能かどうかの検討を行う。Selemion に複雑な振る舞いの電荷を印加し、その発生力変化の測定を行う。Fig.10(a)は電荷の時間依存性を示す。20 秒間+4mC/s の電荷が印加され、次の 2 秒間-4mC/s の電荷が印加されるという 22 秒周期の電荷印加の繰り返しである。この時の電荷と発生力の関係を Fig.10(b)に示す。複雑な印加電圧を繰り返し印加されても「電荷 vs. 発生力」はほぼ直線の関係を維持する。これはすなわち電荷制御によって発生力制御が可能であることであり、IEPM アクチュエータの発生力が電荷によって精密制御可能であることを示唆する。

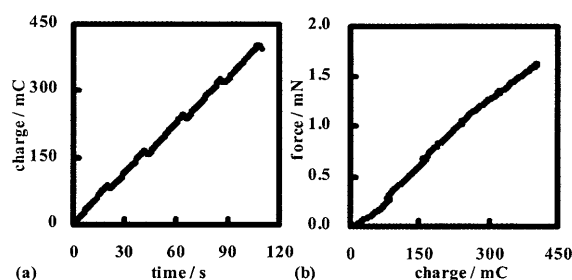


Fig.10 Control of Selemion force by the control of charge. (a) time vs. charge (b) charge vs. force

## 4. 結論

表面を銀メッキされた脱水 Selemion の曲率と発生力は Selemion に付与される電荷量に支配され、付与電荷量の制御により曲率と発生力の制御が可能である事が明らかとなった。これは IEPM アクチュエータの制御にとって有用な性質である。

## 文献

- (1) H. Tamagawa, F. Nogata, J. Membrane Sci., 243, (2004), 229-234.
- (2) H. Tamagawa, F. Nogata, S. Popovic, J. Membrane Sci., 251, (2005), 145-150.
- (3) H. Tamagawa, F. Nogata, Sens. & Actuators: B Chem., 114,

(2006), 781-787.

(4) H. Tamagawa, F. Nogata, Sens. & Actuators: B: Chem., in press.

(5) K. Oguro, Y. Kawami, and H. Takenaka, Trans. J. Micromachine Soc., 5, (1992), 27-30.

(6) K. Asaka, K. Oguro, Y. Nishimura, M. Mizuhata, H. Takenaka, Polymer, J. 27, (1995), 436-440.

(7) K. Salehpoor, M. Shahinpoor, M. Mojarad, Proc. SPIE Smart Mater. Struct., San Diego, 3040, (1997), 192-198.

(8) M. Shahinpoor, M. Mojarad, K. Salehpoor, Proc. SPIE conference, San Diego, 3041, (1997), 829-838.

(9) Y. Bar-Cohen, T. Xue, M. Shahinpoor, K. Salehpoor, J. Simpson, J. Smith, Proc. SPIE Smart Mater. Struct., San Diego, 3324, (1998), 218-223.

(10) S. Popovic, Ph.D thesis, Design of Electro-Active Polymer Gels as Actuator Materials, University of Washington, (2001).

(11) T. Watanabe, K. Kanamura, H. Masuda, M. Watanabe, Denkikagaku ("Electrochemistry" in Japanese), Maruzen, Tokyo (2001), chapter 1.