導電性高分子アクチュエータの電気化学・ 力学挙動のシミュレーション

Simulation of Electrochemical-Mechanical Behaviors of Conducting-Polymer Actuators

鄭祐尚¹ 都井裕¹

Woosang JUNG¹, Yutaka TOI¹

1東京大学生産技術研究所

¹ Institute of Industrial Science, University of Tokyo

Abstract: Conducting polymer actuators have been investigated as novel electrochemical actuators due to their unique properties of light weight, high force density, and low operational voltage. Among the various conducting polymers, polypyrrole is the most promising conducting polymers in many fields of applications such as artificial muscles or MEMS demanding a high level of miniaturization. In this study, three-dimensional poroelastic model given by Della Santa et al. [1] is combined with the one-dimensional equation for ionic transportation. The estimated pressure increment calculated from poroelastic analysis is used as the apparent external force for the three-dimensional finite element deformation analysis. The electrochemical-poroelastic analysis for the bending behaviors of polypyrrole-based robotic gripper was also conducted. The numerical results are in good agreement with experimental results and validity of the proposed model has been demonstrated.

1.はじめに

生物が営むエネルギー交換のメカニズムを工学的 に応用する技術は、環境に低負荷の技術として将来 不可欠であり、従来の金属ベースの硬いデバイスか ら、柔軟なポリマーを用いたデバイスへの進展は必 然である。この観点から、人間の生体システムと同 様に、電流による機械的な変形を、また機械的変形 から電流を発生させるメカニズムを持っている導電 性高分子は最適な材料である。また、従来の電子デ バイスは湿気や水、塩水などの環境では、その機能 を失ってしまうが、導電性高分子は塩水や電解液の ような濡れた環境で駆動することが可能であるとい う特徴を持っている。さらに、単位体積当たり大き い発生力やひずみ、小型化の容易性(マイクロレベ ル)軽量で低騒音、電気的に制御が可能など優れた 性能を持っている¹⁾。

導電性高分子と電解液間に通電すると、図1で示したようにドーパントイオンの出入りにより導電性 高分子膜の分子鎖の形状変化が起こり、体積変形が 発生する。現在、このような導電性高分子の体積変 化メカニズムを利用したアクチュエータの開発は実 用段階に入っていると言われており、人工筋肉²⁾⁻³⁾、



Fig.1 Schematic diagram of volume expansion/shrinkage of anion-driven conducting polymers

マイクロロボットおよび小型グリッパー⁴⁾⁻⁵⁾などの 成功例も報告されている。しかし、導電性高分子の 電気刺激に対する大変形応答は非線形で、それを用 いた関連機器のデザインに適切な解析ツールは未だ 開発されておらず、特殊な性質を持ち、複雑な駆動 メカニズムで働く導電性高分子アクチュエータの設 計に有用な計算ツールの開発が要求されている現状 である。

本論文では、導電性高分子の中でも最も応用が期 待されているポリピロール(PPy:polypyrrole)膜を用 いたアクチュエータの電気化学・力学応答に対して、 筆者らにより開発された計算モデリングを利用して 解析を行い、実験との比較により、その有用性を確 認する。

以下、2章では電性高分子アクチュエータの電気 化学・多孔質弾性挙動に対する支配方程式、3章で はポリピロールアクチュエータに対する有限要素解 析結果を示す。最後の4章は結論である。

2.基礎式

2.1 構成方程式

電気重合により生成される導電性高分子膜は多孔 質材料であり、古典的多孔質弾性論に基づいて平衡 方程式は次式のように与えられる⁶。

$$\frac{\partial \sigma'_{ij}}{\partial x_i} = 0 \tag{1}$$

$$\sigma_{ij}^t = \sigma_{ij}^s + \sigma_{ij}^f \tag{2a}$$

$$\sigma_{ij}^{s} = \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_{ij}^{s} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} e^{s} \delta_{ij}$$
(2b)

$$\sigma_{ij}^{\prime} = -\beta P \delta_{ij} \tag{2c}$$

である。式中、 σ_{ij}^{t} は全応力、 σ_{ij}^{s} は固体応力、 σ_{ij}^{f} は 流体応力、Eはヤング率、vはポアソン比、 ε_{ij}^{s} は固 体ひずみ、 e^{s} は固体の体積ひずみ、 δ_{ij}^{s} はクロネッ カーのデルタ、 β は空孔率、Pは圧力である。

2.2 ポアソン方程式

導電性高分子膜内浸透したイオンが酸化・還元反応により結合し、体積変化を起こすメカニズムは大変複雑である。本研究ではイオン移動および結合による体積変化を考慮するため、現象論的式であるOnsager則を修正した。既存のOnsager則によれば、イオン流束Jと質量流束 V^{f} は、電気ポテンシャル勾配 $\nabla \varphi$ 、圧力勾配 ∇P 、現象論的パラメータ K_{ij} を用いて、次式のように表現される⁷⁾。

$$J = K_{11} \nabla \varphi + K_{12} \nabla P \tag{3a}$$

$$V^{J} = K_{21}\nabla\varphi + K_{22}\nabla P \tag{3b}$$

式(3a)と式(3b)の両辺の発散(divergence)をとり、 ∇²φを消去した上で、次式の関係を用いる。

$$\operatorname{div} V^{f} = \frac{\partial e^{f}}{\partial t} \tag{4}$$

ここに、 e^J は流体の体積ひずみである。さらに、受動的多孔質弾性挙動に対するポアソン関係式

$$\frac{\partial e^f}{\partial t} = -\frac{(1-\beta)}{f} \nabla^2 P \tag{5}$$

を参照し、Biot の連続式

$$\frac{\partial e^s}{\partial t} = -\frac{\beta}{1-\beta} \frac{\partial e^f}{\partial t}$$
(6)

を用いれば、電場中の導電性高分子内で発生する体 積ひずみ速度と圧力の関係を表わすポアソン方程式 が、次式のように誘導される。

$$\frac{\partial e^s}{\partial t} = C_1 \frac{-\beta}{(1-\beta)} \nabla J + C_2 \frac{\beta}{f} \nabla^2 P$$
(7)

ここに、

$$\nabla J = -\frac{-\partial c}{\partial t} \tag{8}$$

 $C_1 \geq C_2$ は Onsager 則から導かれる現象論的パラメ ータである。 C_1 は導電性高分子と結合するドーパン トの単位イオン密度当り体積ひずみ変化を表す能動 的現象を支配するパラメータであり、 C_2 は導電性高 分子内発生する圧力勾配による体積変化を支配する 受動的パラメータである。

2.3 体積ひずみ速度の発展方程式

受動的多孔質弾性挙動に対して成立する関係式の

$$\frac{(1-\nu)E}{(1+\nu)(1-2\nu)}\nabla^2 e^s = \beta \nabla^2 P$$
⁽⁹⁾

に、式(7)を代入すると、電気化学・多孔質弾性挙動 に対する体積ひずみの発展方程式として次式を得る。

$$L\nabla^2 e^s = \frac{1}{C_2} \frac{\partial e^s}{\partial t} + \frac{C_1}{C_2} \frac{\beta}{(1-\beta)} \nabla J$$
(10)

ここに、

$$L = \frac{(1-\nu)E}{f(1+\nu)(1-2\nu)}$$
(11)

2.4 イオン輸送方程式

電解液内電場下におけるイオン輸送方程式は、イ オンに働く粘性抵抗力、拡散力、電気力のつり合い 関係から次式のように導かれる⁸⁾。

$$\eta_{1} \frac{\partial Q(x,t)}{\partial t} = kT \frac{\partial^{2} Q(x,t)}{\partial x^{2}} - \frac{\partial Q(x,t)}{\partial x}$$

$$\times \left\{ \frac{e}{\varepsilon_{e} S_{x}} \left(\int_{0}^{t} i(\tau) d\tau + Q(x,t) - Q(x,0) \right) \right\}$$
(12)

本研究では、モデル境界でイオンの流出およびモ デル内化学的損失はなく、電解液あるいは固体高分 子ゲル内イオンの総量は一定であると仮定する。従 って、全電荷量 Q(x,t) に対する初期条件と境界条件 は、以下のとおりである。 $\{Q(x,0)\} = N_a e S_x c_o x \tag{13a}$

 $\begin{aligned} & \{Q(0,t)\}=0, \\ & \{Q(d,t)\}=N_a e S_x c_o d \end{aligned} \tag{13b}$

全電荷量Q(x,t)が求められると、次式から電荷密 度c(x,t)が計算される。

$$Q(x,t) = N_a e S_x \int_0^x c(\xi,t) d\xi$$
(14)

3.有限要素解析

3.1解析条件および計算手順

導電性高分子膜の電気化学反応は複雑であり、導 電性高分子膜内イオン移動は電解液内イオン移動と は異なるが、本研究で解析対象とするモデルにおい て導電性高分子膜は非常に薄いため、近似的に同様 であると仮定する。イオン輸送解析は1次元(図2)、 ポリピロールアクチュエータの電気化学・多孔質挙 動解析は3次元モデル(図3)を用いて計算を行った。

前章での支配方程式系を有限要素法で離散化して 行った能動的電気化学・多孔質弾性挙動に対する計 算手順は、次のとおりである。まず、一次元イオン 輸送方程式から全電荷量と電荷密度を式(12)と式 (14)により求める。その後、図のような3次元モデ ルを用いて、求めた電荷密度を式(10)と(7)に代入す ることにより体積ひずみと圧力を計算する。さらに、 計算された圧力増分を見かけの外力とし、多孔質弾 性変形応答解析を行う。以上の計算手順を最終時間 まで繰り返す。有限要素法による定式化の詳細は文 献[9])と[10]を参照されたい。







Fig.3 Dimensions of robotic gripper model

Table 1 Material parameters for ion transport analysis

Coefficient of viscosity	$\eta = 1.18 \times 10^{-11} (N \cdot s/m^2)$
Boltzmann constant	$k = 1.380 \times 10^{23} (\text{N} \cdot \text{m/K})$
Absolute temperature	T = 293(K)
Elemental charge	$e = 1.6 \times 10^{-19}$ (C)
Dielectric constant	$\varepsilon_{e} = 2.8 \times 10^{1} (C^{2}/N \cdot m^{2})$

Time interval	$\Delta t = 5 \times 10^{-4} \mathrm{s}$
Space interval	$h = 5 \mu \mathrm{m}$
Cross section area	$S_x = 57.5 \times 10^{-6} (\text{m}^2)$
Avogadro number	$N_a = 6.02 \times 10^{-23} (/\text{mol})$
Initial charge density	$c_0 = c(x,0) = 1147 (\text{mol/m}^3)$

Table 2 Material parameters for poroelastic analysis

Friction coefficient	$f = 1.29 \times 10^{20} (\text{Nsm}^{-4})$		
Porosity	$\beta = 0.108$		
Elastic constants for PPy	$E_{PPy} = 80MPa, v_{PPy} = 0.42$		
Elastic constants for PVDF	$E_{PVDF} = 440MPa, v_{PVDF} = 0.412$		
Elastic constants for C.F	$E_{C.F} = 230GPa$		
(carbon fiber)	$v_{C.F} = 0.3$		

3.2ロボットグリッパーの曲げ挙動解析

本節では、図3に示したように、ポリピロール(PPy)、 ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、カーボンファイバの3層 から成るロボットグリパの電気化学・多孔質弾性曲げ挙 動に対して、2章で紹介した基礎式を離散化し、幾何学非 線形性を考慮した有限要素モデリングを作成して数値解 析を行う。



Fig.5 (a) Input voltage profile and (b) Cyclic Voltammogram corresponding to input voltage



Fig.6 Charge density distribution over (a) $0\sim10$ sec (b) $10\sim20$ sec (c) $20\sim30$ sec (d) $30\sim40$ sec

ポリピロール膜およびポリフッ化ビニリデン膜の長さ(*l*₁) は 10mm、カーボンファイバの長さ(*l*₂)は 5mm、ポリピロ ール膜の厚さ(*t*₁)は 30µm、ポリフッ化ビニリデン膜の厚さ (t₂)は110µm、カーボンファイバ膜の厚さ(t₃)は170µm であ る。また、アクチュエータの幅(w)は1mm である。要素分 割はカーボンファイバを除いたアクチュエータに対し、 長さ方向に20要素、幅方向で1要素、厚さ方向で34要 素である。また、カーボンファイバは、長さ方向に10要 素、厚さ方向に1要素で分割した。総節点数は1492であ る。計算に用いたパラメータを表1,と表2に示す。

図 5 では計算に用いた電圧パターンおよびサイクリッ クボルタモグラム(CV: Cyclic Voltammogram)を示す。サイ クリックボルタモグラムとは、電極電位を直線的に掃引 して応答電流を測定する手法であり、優秀な電子材料に は多数の掃引を行った後でもサイクリックボルタモグラ ムがほとんど変化しないことが要求される。本解析の対 象としたポリピロール膜は数サイクル後でも同様な CV を見せており、電子機能素材として必要な安定性を有し ている。

図 6 ではポリピロール膜間で発生する電荷密度分布 を示す。図 6.(a)では 0 秒から 10 秒までの電荷密度の 分布を示す。最初の平衡状態($c_0 = 1147(mol/m^3)$)か ら電圧の上昇(0V 1V)と共に PF_6^- イオンが陽極側に 移動することにより、陰極側($x=170\mu$ m)のイオン密度 は減少し、陽極側($x=0 \mu$ m)では増加している。図 6.(b) では 10 秒から 20 秒までの電荷密度の分布を示す。 電圧の減少(1V 0V)と共に陽極側ではイオン密度が 減少し、陰極側では増加していくことがわかる。た

減少し、 陰極側 では増加していくことかわかる。 た だし、15 秒までは陽極側で若干の電荷密度増加が見 られる。これは、電圧が減少しても約 12.5 秒までは 電流値(図 5.(b)参照)は正であり、式(12)から計算され る電気力は電流値の時間積分で評価されるため、電 圧の減少にも関わらず、 *PF*⁻₆イオンの陽極側への移 動が続くからである。

図 6.(c)では 20 秒から 30 秒までの電荷密度分布を 示す。電圧は 0V から-1V に下がり、電荷密度分布が 大きく変化して行くことがわかる。電圧の向きが変 わり、陽極側では導電性高分子と結合した PF₆-イオ ンの急激な放出によりイオン密度が減少している。



Fig.7 Response of PPy bending actuator under a cyclic voltage (between 1V and -1V)



Fig.8 Deformations of robotic gripper

逆に、陰極側では導電性高分子と PF_6^- イオンが結合し、イオン密度が急激に増える。図 6.(d)では、図 6.(b)の結果と同様に、電荷密度の変化に若干の遅れが見られるが、電圧が零に近づくことにより、初期状態の電解密度分布に戻って行くことが示されている。電圧と先端部の軸方向変位(x 軸方向)、電圧と横たわみ(y 軸方向)の関係に対する結果をそれぞれ、図 7.(a)と図 7.(b)に示す。式(7)と式(10)における係数は $C_1 = 0.13$ (m³/mol)、 $C_2 = 28$ と仮定した。本解析では、ポリピロール膜の大変形がイオン輸送に及ぼす影響、電圧変動が弾性定数に及ぼす影響などを考慮していないため、解析結果と実験結果⁴⁾には若干の相違が見られるが、総体的には両者は良好に対応しており、本研究で提案した計算モデルの有用性が確認される。



Fig.9 Dimensions of (a) 5mm actuator, (b) 10mm actuator and (c) robotic gripper

図8では、アクチュエータの変形図を示す。PVDF の下面で付着されているポリピロール膜に正の電圧 が印加されると、酸化反応により急速な体積膨張が 発生する。逆に、陰極になった PVDF の上面で付着 されているポリピロール膜では還元反応により体積 収縮が起こり、図 8.(a)に示したようなロボットグリ ッパーの曲げ運動()が発生する。一方、電圧の向き を変えて PVDF の下面で付着されているポリピロー ル膜に負の電圧を印加すると、ロボットグリッパー が反対方向())に曲がることが良好に再現されて いる。また、カーボンファイバが付着されている先 端部ではカーボンファイバの大きい曲げ剛性により 曲げ挙動がほとんど見られない。

3.3ロボットグリッパーの発生力解析

導電性高分子アクチュエータの設計において、前 節で紹介した変形量と共に発生力は欠かせない重要 な設計パラメータである。この節では、図9に示す ような PPy/PVDF/PPy 構造の 5mm アクチュエータ、 10mm アクチュエータおよび 3.3 節で示したロボット グリッパーの発生力に対して有限要素解析を行う。 要素分割は長さ方法に 20 要素、幅方向に 1 要素、厚 さ方向に 34 要素であり、総節点数は 1470 である。 計算に用いた電流値(1V)は図 10 に示す。



Fig.10 Input current profile



Fig.11 Parametric study for the 5mm actuator under 1V: (a) dielectric constant, (b) viscous coefficient, (c) C_1 and (d) C_2

有限要素解析において、3.2 節でのパラメータを利 用して解析を行うと、実験結果より約 10 倍大きい発 生力が計算された。これは、導電性高分子膜の変形 が拘束されると、イオンの移動およびイオンの出入 りによる体積変化率が低下されることに起因すると 考えられる。本研究では、先端部のたわみが拘束さ れている導電性高分子アクチュエータの電気化学・ 多孔質弾性挙動を解析するためには、自由に変形す るアクチュエータとは異なるパラメータの設定が必 要であることを確認し、図 11 に示すようなパラメー タ計算を行った。計算は 1V が印加された 5mm アク チュエータを解析対象とし、前節で利用したパラメ ータを以下のように調整しながら、発生力の変化を 調べた。

図 11. (a)では、誘電率を 5 倍、10 倍、15 倍、20 倍,30 倍に設定した時、発生力の時刻歴を示す。誘電率が 大きくなることにより、両極側の電荷密度の変化が 少なくなり、発生力が小さくなっていることがわか る。図 11(b)では粘性係数を 5 倍、10 倍、15 倍、20

	$\varepsilon_e(\times 10C^2 / Nm^2)$	$\eta \left(\times 10^{-11} Ns / m \right)$	$C_1(m^3/mol)$	C_2
Case1	5.6	2.36	0.0325	28
Case2	11.2	1.18	0.0325	28
Case3	2.8	4.72	0.0325	28
Case4	2.8	1.18	0.0325	112
Case5	2.8	1.18	0.01625	112
Case6	5.6	1.18	0.01625	28
Case7	6.0	1.18	0.026	28
Case8	5.6	2.36	0.026	28
Case9	5.6	4.72	0.026	28
Case10	8.4	1.18	0.01625	28
Case11	5.6	1.18	0.01625	56
Case12	5.6	1.18	0.01625	36

Table 3 Material parameters for parameter study



Fig.12 The predicted reaction forces obtained by using parameter sets shown in Table 3: (a) case1~6 and (b) case7~12

倍、30 倍に設定した時の発生力の時刻歴を示す。粘 性係数が大きくなると、イオンの移動が遅れてしま い、発生力が小さくなる。ただし、粘性係数が過度 に大きくなった場合は、初期のイオン移動まで拘束 され、実験結果と大きい相違が見られる。

図 11.(c)では、Onsager 則から導かれた現象論的パラ メータ *C*₁を 0.5 倍、0.25 倍、0.1 倍、0.05 倍に設定し た場合の発生力を示す。*C*₁ はイオン密度の増加と体 積変化間の関係を表すパラメータであり、導電性高 分子膜の変形が拘束されることにより、小さくなる と考えられる。図 11.(d)では、拡散の影響を表す *C*₂ を 2 倍、5 倍、10 倍、15 倍の発生力の時刻歴を示す。 *C*₂ が大きくなると、電気力による一時的な発生力の 増加に続いて *C*₂の影響による発生力の低下が見られ、 実験結果の傾向とは大きい相違が見られる。

以上の計算結果から考えると、先端部が拘束され ている導電性高分子膜では、自由に変形する導電性 高分子膜よりイオン密度の増加による体積変化率が 大きく低下すると考えられる。また、変形が小さい ことから、粘性係数と C₂の変化は少ないと考えられ る。



Fig.12 Force analysis of (a) 5mm actuator, (b) 10mm actuator and (c) robotic gripper

これらの解析結果に基づいて、表 4.3 のように 4 つ のパラメータを再調整して計算を行い、その結果を 図 12 に示す。本研究では、ケース 12 のパラメータ を採択して、三つのポリピロールアクチュエータに 対して、それぞれ五つの電圧条件(0.2V, 0.4V, 0.6V, 0.8V,1.0V)下の発生力をシミュレートし、その結果を 実験結果 ⁵⁾と比較する。

図 13.(a)では、長さ 5mm の PPy/PVDF/PPy アクチ ュエータの発生力に対する実験結果および解析結果 を示す。1V 以外の電圧(0.2V, 0.4V, 0.6V, 0.8V)に対応 する電流値は、1V の場合の電流値に 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 を乗じた値を仮定した。アクチュエータの長さを除 いた解析モデルの寸法および要素分割は 3.2 節での ロボットグリッパモデルと同様である。解析結果は 実験結果と良好に一致し、提案した計算モデリング の有用性およびパラメータの妥当性が確認される。

図 13.(b)では、長さ 10mm の PPy/PVDF/PPy アクチ ュエータの発生力に対する実験結果および解析結果 を示す。アクチュエータの長さが2倍に増加するこ とにより、解析結果では発生力が 5mm アクチュエー タに比べて半分になっている。しかし、実験結果で は5mmアクチュエータに比べて発生力は減少してい るが、計算結果とは若干の相違が見られる。図 13.(c) では、長さ 10mm のロボットグリッパーの発生力に 対する実験結果と解析結果を示す。解析結果ではカ ーボンファイバが曲げ変形を抑えることにより 10mm アクチュエータに比べて発生力が小さくなっ ているが、実験結果では 10mm アクチュエータとほ ぼ同様な発生力になっているので、若干の相違が見 られる。これらの誤差は、導電性高分子膜内の初期 イオン密度分布が実験ケースごとに同一ではないこ とに起因すると考えられる。

4.結論

本研究で提案した計算モデリングは導電性高分子 アクチュエータの電気化学・力学挙動を有限要素法 の立場から再現したものであり、分子レベルのイオ ン移動からアクチュエータ本体の曲げ挙動まで統合 的に考慮することができる計算システムとして初め ての試しとして重要な意義を持っている。また、提 案した計算モデリングを利用して得られた解析結果 は実験結果と良好に対応しており、妥当性および有 用性を確認した。

今後の課題としては、より定量的なシミュレーションを可能にするために、材料物性値の実験的検討、 電気化学モデルの多次元化およびイオンの停留など の化学的損失を考慮したモデルへの拡張などを行う 予定であり、導電性高分子センサの開発、アクチュ エータ&センサモデルの統合化を試みる。

参考文献

- [1] 長田 義仁, 金藤 敬一 他: ソフトアクチュエ ータ開発の最前線, エヌ・ティー・エス出版社(2000)
- [2] Cortes, M. T. and Moreno, J. C., Artificial Muscles Based on Conducting Polymers, *e-Polymers*, No.041 (2003), pp.1-42
- [3] Hara, S. et al., Artificial Muscles Based on Polypyrrole Actuators with Large Strain and Stress Induced Electrically, *Polymer Journal*, Vol.36, No.2 (2004), pp.151-161.
- [4] Alici, G. et al., Bending Modeling and Its Experimental

Verification for Conducting Polymer Actuators Dedicated to Manipulation Applications, *Sensors and Actuators*, A 126 (2006), pp.396-404.

- [5] Alici, G. and Huynh, N. N., Towards Improving Positioning Accuracy of Conducting Polymer Actuators, *International Workshop on Advanced Motion Control*, (2006), pp.478-483.
- [6] Della Santa A. et al., Passive Mechanical Properties of Polypyrrole Films: A Continuum, Poroelastic Model, *Material Science and Engineering*, C5 (1997), pp.101-109
- [7] Della Santa A. et al., Performance and Work Capacity of a Polypyrrole Conducting Polymer Linear Actuator, *Synthetic Metals*, 90 (1997), pp.93-100..
- [8] Tadokoro, S. et al., An Actuator Model of ICPF for Robotic Applications on the Basis of Physicochemical Hypotheses, *Proceedings of the 2000 IEEE International Conference on Robotics and Automation* (2000), pp.1340-1346
- [9] Toi, Y. and Jung, W.-S., Finite Element Modeling of Electrochemical-Poroelastic Behaviors of Conducting Polymers, *Computers and Structures*, Vol.85, (2007), pp.1453-1460.
- [10] 都井裕、鄭祐尚: 導電性高分子(PPy)膜の電気化
 学・多孔質弾性曲げ挙動の計算モデリング、日本機械
 学会論文集(A), Vol.74, No.07-0901,(2008), pp.513-519