

DOI: 10.7652/xjtub201410014

金型与钯型离子聚合物金属复合材料的 含水量与变形规律

王延杰¹, 陈花玲¹, 罗斌², 朱子才³, 王永泉¹, 贾书海¹

(1. 西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安; 2. 中国航天科工集团 7801 研究所, 410205, 长沙;

3. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 215125, 江苏苏州)

摘要: 以具有典型工艺特征的金型和钯型离子聚合物金属复合材料(Au-IPMC 和 Pd-IPMC)为研究对象,旨在阐释不同工艺过程和电极制备的 IPMC 材料随含水量变化其机电性能存在差异的现象。测量了两种 IPMC 材料静态含水量和环境湿度之间的关系,探讨了材料在湿态和干态下与室温湿度交换平衡过程中含水量的动态变化规律,测试了不同含水量下 IPMC 材料的力电响应关系,并将其转换为不同的湿度环境下的响应关系。实验结果表明:两种电极的 IPMC 材料在不同的湿度条件下含水量及变形规律具有相似性,即高含水量下呈现松弛变形,低含水量下无松弛变形;与 Pd-IPMC 材料相比,不同湿度条件下对应的 Au-IPMC 含水量相对偏低,且在 95% 稳态湿度下, Au-IPMC 材料具有更好的驱动性能,变形达到 17.4 mm。

关键词: 智能材料;金电极;钯电极;含水量;湿度;变形

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)10-0090-06

Water Content and Deformation of Au- and Pd-Typed Ionic Polymer Metal Composites

WANG Yanjie¹, CHEN Hualing¹, LUO Bin², ZHU Zicai³, WANG Yongquan¹, JIA Shuhai¹

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. 7801 Institute of China Aerospace Science & Industry Corp., Changsha 410205, China;

3. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, CAS, Jiangsu, Suzhou 215125, China)

Abstract: To clarify the performance difference dependent on the water content of IPMCs with different fabrication process and electrodes, the relation between the static water content and steady-state humidity is determined firstly, and the dynamic change processes of water content then are tested by exchanging equilibrium with room temperature humidity in full wet state and full dry state respectively. The electro-mechanical response of Au- and Pd-based IPMC materials with different water content is characterized and converted to the response under different humidity environment. The experiments show that both deformation processes get similar with different water content and humidity, and the relaxation deformation appears for high water content and disappears for low water content. The water content of Au-IPMC is lower with different humidity than Pd-IPMC, and under RH 95%, Au-IPMC has better driving performance with deformation up to 17.4 mm.

Keywords: smart material; Au electrode; Pd electrode; water content; humidity; deformation

收稿日期: 2014-02-18。 作者简介: 王延杰(1985—),男,博士生;陈花玲(通信作者),女,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51290294);陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2012JM7002)。

网络出版时间: 2014-08-07

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140807.1624.002.html>

作为一种典型的离子型电活性聚合物材料,离子聚合物-金属复合材料(IPMCs)在 1~3 V 的电压作用下能够产生厘米级弯曲变形,且具有质量轻、柔性好、运动灵活、响应速度快、不易疲劳损坏等突出特性,因而成为制作各类低功耗和微小型智能驱动器的理想材料,在航空航天、生物医学、仿生机器人和光学器件等领域具有广阔的应用前景^[1-4]。

传统的 IPMC 材料是由一层离子交换膜(Nafion 膜)和其上、下表面两层贵金属电极(Pt、Au、Pd 等)组成,电极层主要采用化学镀和物理溅射方法获得^[5-6]。中间层含有大量的固定离子(磺酸基)和可移动的反离子(Li^+ 、 Na^+ 等),同时含有一定量的溶剂(水)。当在 IPMC 上、下表面施加电压时,反离子在电场的作用下发生定向移动,从而形成了沿厚度方向反离子浓度梯度的不均匀分布。由于反离子对溶剂分子具有拖拽作用,加电压后,材料内部溶剂的压力梯度发生改变^[7]。在这两种效应的共同作用下,IPMC 离子浓度以及溶剂压力梯度较高的一侧发生膨胀,另一侧收缩,继而导致了材料的弯曲变形。图 1 描述了 IPMC 材料的变形机制。

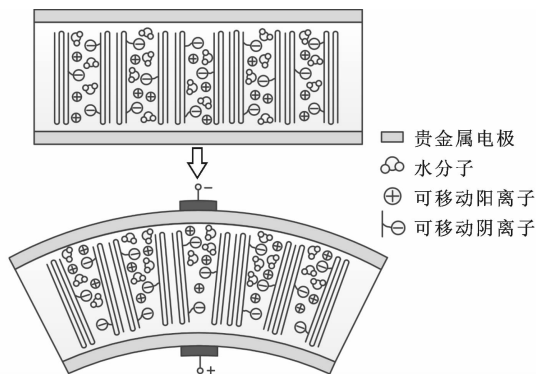


图 1 IPMC 材料驱动过程中变形机制示意图

目前,IPMC 材料面临的突出问题即是在直流激励下产生松弛变形。文献[8]已经开始注意到含水量和离子的迁移效应对 IPMC 材料的松弛变形性能的影响。文献[9]通过大量实验发现,材料处于高湿度、直流激励环境下呈现明显的松弛变形,低湿度时松弛变形消失,但是位移较小。文献[10]研究了随含水量的减少,IPMC 材料的交流变形特性的演变规律。文献[11]初步研究了失水引起的材料频率响应和弹性模量等特性的变化。文献[12]通过循环伏安法探讨了变形过程中水参与的中间过程电化学反应,探讨其对变形的影响。文献[13]研究了不同湿度条件下以离子液体作为溶剂的 IPMC 材料的电特性,发现随着湿度的增加,IPMC 材料的电阻减

小,变形增加。文献[14]利用核磁共振技术研究了 IPMC 材料内部不同的水分子聚集形态,提出自由水是导致 IPMC 材料产生松弛变形的主要原因。迄今为止,以水作为溶剂的 IPMC 材料的松弛变形问题尚未得到有效解决,因此研究含水量与变形规律之间的关系对于解释及控制松弛变形极为关键。

虽然一些学者研究了含水量、湿度、掺杂等因素对 IPMC 变形的影响^[15-16],但工艺过程及电极特性对含水量的影响却没有得到深入研究。基于此,本文以 Nafion 117 为基体膜、Au 和 Pd 金属为电极、 Na^+ 为驱动离子的 IPMC 材料作为研究对象,首先研究了不同湿度条件下 Au-IPMC 和 Pd-IPMC 的静态含水量,测量了材料从全湿状态到室温湿度下以及从全干状态到室温湿度下的动态含水量变化关系,测量了直流电压下不同含水量下 IPMC 材料变形与电流响应情况,并将材料含水量与变形的关系转化为湿度与变形的关系,最后比较了 Au-IPMC 和 Pd-IPMC 的含水量与变形规律之间的差异,并进行了较为合理的解释。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验中 Au-IPMC 材料(饱和含水时厚度为 198 μm)由日本产业技术综合研究所(AIST) Asaka 教授提供。该种材料是以 Nafion 117 离子交换膜作为基体,表面经过喷砂处理,用 $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 作为 Au 盐,用 Na_2SO_3 作为还原剂,连续 5 次还原镀制备的^[17]。Pd-IPMC 材料(饱和含水时厚度为 200 μm)采用课题组前期开发的制备工艺制得^[18]。该工艺也是以 Nafion 117 离子交换膜作为基体,表面经过砂纸打磨处理,用 $\text{Pd}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$ 作为 Pd 盐,用 NaBH_4 作为还原剂,进行 3 次还原镀和 2 次化学镀,经过驱动离子交换而制得。实验过程中所采用的化学试剂均为分析纯,未经进一步纯化。

1.2 环境湿度与静态含水量

当处于一定湿度环境时,IPMC 材料内部通过吸收或者散失水分能够与外部水蒸气压力达到平衡。为了研究材料环境湿度与静态含水量之间的关系,可以采用无机盐饱和溶液创造不同的湿度环境^[19],表 1 给出了所选用的无机盐饱和溶液与相对湿度之间的关系(20 $^{\circ}\text{C}$)。在不同湿度情况下,IPMC 材料的静态含水量可以通过称量法来进行测量,具体操作如下:向密闭容器中倒入对应的适量盐饱和溶液;采用 JWSK-2A 型高灵敏度湿度传感器

监测密闭容器的湿度,当稳定到所选湿度值时,将待测样片放在容器内的托盘上;保持 IPMC 置于该稳态湿度环境中大于 12 h,然后准确称取此刻的质量,记为 m_{RH} ;将同样样片 80 ℃ 下真空干燥 12 h,准确称取此刻的质量,记为 m_{dry} 。不同湿度条件下的含水量为

$$w_{RH} = \frac{m_{RH} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100\%$$

(1)

样品测试尺寸均为 40 mm×5 mm,为了尽量减小放置方式对测试结果的影响,需将样片放到一个金属网上进行测试,同时确保每次测试时样本放置位置相同。

表 1 无机盐饱和溶液与相对湿度之间的对应关系

饱和盐溶液	相对湿度 / %
溴化锂	8.6±0.8
氯化镁	33.1±0.2
溴化钠	59.1±0.5
氯化钠	75.5±0.2
溴化钾	83.8±0.3
硝酸钾	93.5±0.5
硫酸钾	97.6±0.6

1.3 IPMC 材料内部含水量的动态变化

为了定量研究 Au-IPMC 材料性能与含水量的关系,在实验室固定湿度条件下,分别测量了材料从全湿状态和全干状态下材料失水和吸水过程中水含量的动态变化曲线。在测试过程中,采用了 JWSK-2A 型高灵敏度湿度传感器对实验室内部湿度进行实时检测,控制室内湿度保持在 48%~52% 范围内。具体测量方法如下:首先将样片浸泡在去离子水中保持 1 h,取出样片并吸除表面明水后,置于电子天平称盘上的称量瓶中,每分钟记录一次质量,直到样片在空气中失水达到平衡(即质量几乎不变);将样片置于 80 ℃ 真空干燥箱内保持 12 h,从干燥箱取出样片,冷却后同样置于称盘上称量直至样片质量几乎不变。初始值为 IPMC 样片湿态和干态质量。同样地,测试时需将样片放到一个金属网上进行测试,同时确保每次测试时样本放置位置相同。

2 结果与讨论

2.1 稳态湿度与静态含水量

图 2 给出了不同湿度条件下对应的两种 IPMC 材料的含水量。从图中可以看出,材料内部的平衡含水量随着相对湿度增加而增大,这主要由于 IPMC

材料表面电极的多孔特性以及基体膜材料的吸水性所造成。在 100% 相对湿度下,Au-IPMC 材料饱和含水量达到 16%,低于 Pd-IPMC 材料的饱和含水量的 21%。这种差别主要是表面电极结构不同所导致,图 3 给出了两种 IPMC 材料表面电镜图。

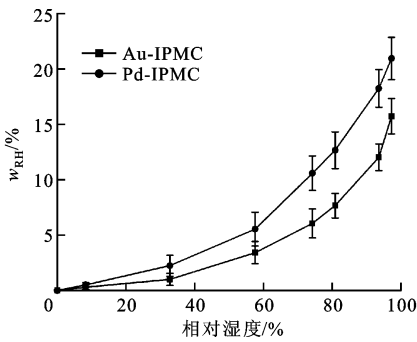
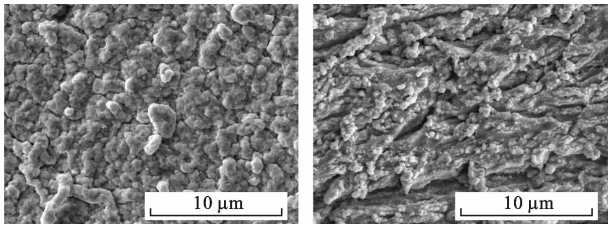


图 2 两种 IPMC 材料湿度与含水量的关系



(a) Au-IPMC (b) Pd-IPMC

图 3 两种 IPMC 材料电极表面比较

由图 3 可以看出,采用喷砂处理方式制备的 Au-IPMC 材料的表面较为平整,电极层致密,而采用砂纸打磨方式制备的 Pd-IPMC 材料表面多孔,电极层疏松,这就导致了 Pd-IPMC 材料的储水能力要高于 Au-IPMC 材料。另一个原因可能是制备过程中使用的金属盐,制备 Au-IPMC 材料使用的 $[Au[phen]Cl_2]^+$ 亲水性比较差,而 $Pd(NH_3)^{2+}$ 盐的亲水性比较好,且金属盐在浸泡还原镀的过程中交换到离子膜内部,由于离子半径很大,在被还原的过程中扩散速度较慢,因此在制备结束后材料内部含有微量的金盐,这一现象通过质谱实验已得到证实^[20]。

2.2 含水量的动态变化

Au-IPMC 和 Pd-IPMC 材料含水量的动态变化规律如图 4 所示。从中可以看出,材料在空气中的含水量随时间的变化规律呈指数形式,两种材料通过失水、吸水达到的平衡含水量的极限值具有相似性。在失水过程中,曲线较为陡峭,而吸水过程曲线较为平缓;经过干燥后材料与空气交换平衡需要的时间较长,这主要是由于时间常数受材料内部水分

子扩散系数的影响。一般来说内部越干燥,水分子扩散系数越小,达到平衡所需要的时间越长。值得注意的是,Pd-IPMC 材料的含水量在 60 min 后即达到了与空气湿度的动态平衡,脱湿与吸湿两种状态下含水量的极限值较为接近。对于 Au-IPMC 材料来说,由于表面致密的电极层,减缓了内部水分的挥发,导致材料在 80 min 后仍未达到平衡,这说明表面致密的 Au 电极有助于 IPMC 材料保水。

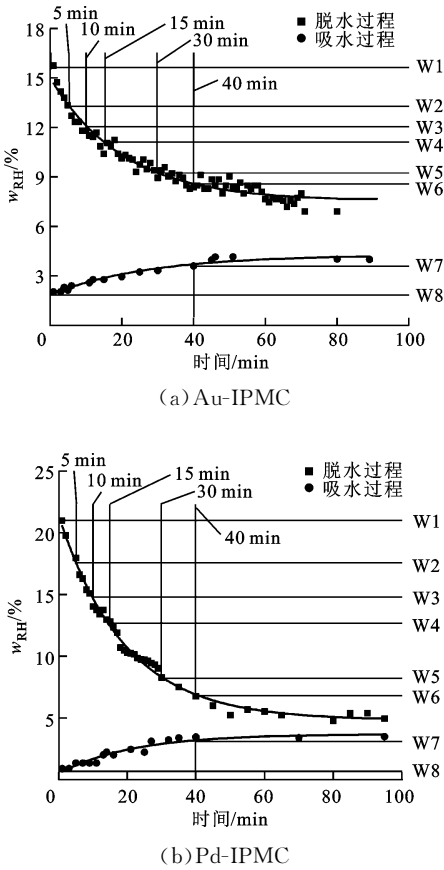


图 4 两种 IPMC 材料含水量的动态变化图

根据图 3 和图 4,可以建立湿度、交换平衡时间与材料内部含水量之间的等效关系,即处于全湿、全干状态的材料与环境湿度的动态平衡过程中,用不同的交换平衡时间替代各种湿度环境,以此考察任意湿度环境下 IPMC 材料的性能。在图 4 中,综合考虑时间间隔和含水量的差异,选择图中 W1~W8 作为后续材料的变形性能的测试点。

2.3 材料与对应含水量的变形规律

利用课题组前期开发的综合性能测试平台^[21],样品测试尺寸均为 40 mm×5 mm,材料夹持长度为 5 mm,测试长度为 35 mm。对上述不同类型的 IPMC 进行变形性能测试,测试电压为直流 2 V,持续时间为 50 s。图 5 所示为 Pd-IPMC 材料电致变

形随水含量变化的演变过程,其中 W1~W5 为湿态样品在空气中脱湿过程中的测量结果,而 W6~W8 为干态样品吸水过程的测量结果。可以看出,Pd-IPMC 材料的变形演变规律可以分为 3 个阶段:①当样品饱和含水时(W1),IPMC 初始快速向阳极变形,然后表现出明显的松弛现象,且松弛变形向阴极方向的变形超过初始平衡位置;②随着含水量的减小(W2~W3),样品的松弛变形消失,而且阳极变形增大,最大变形达到 10.5 mm;③在进一步的失水过程中(W4~W8),阳极变形呈减小的趋势,松弛变形彻底消失。

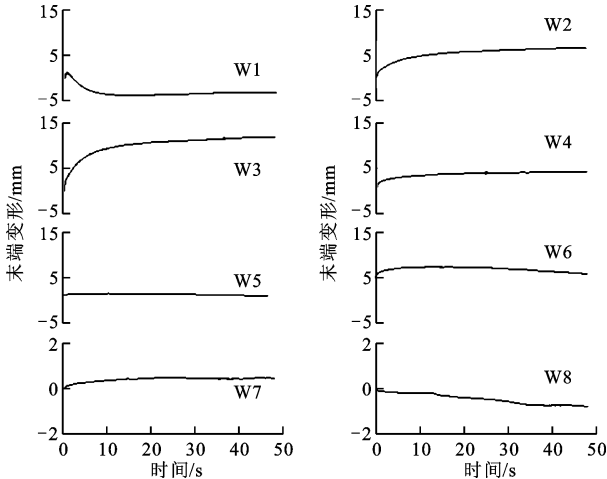


图 5 Pd-IPMC 材料随含水量减小的变形演化图

造成这种变化的原因可以归结为含水量的变化。根据水力学模型,在电场作用下,IPMC 材料内部可移动阳离子携带部分水分子向阴极移动,水分子的定向移动造成了膜内离子簇的不同程度膨胀,从而产生体积应变,导致了材料一侧扩张,一侧收缩,整体表现为弯曲变形,此时水分子移动作为主要的水力效应。由于水分子呈电中性,在膜内无法保持梯度分布,在达到最大弯曲变形之后,在电渗效应的作用下,水分子开始重新分布,扩张的一侧收缩,收缩的一侧扩张,材料产生反转、回复,整体表现为松弛变形,此时是电渗作用为主要的水力效应。图 5 中 W1 变形情况也说明了这种变化,随着含水量的减少(图 5 中从 W2 到 W8),重新分布的水分子逐步减少,材料松弛现象逐渐消失。在此过程中可以看出,样本 W3 测得的位移最大,而后位移开始减小,这可能是随着含水量降低,IPMC 材料的电学特性(尤其是介电常数)发生非线性变化。针对这一实验现象还需要更为深入的研究。

值得注意的是,当样品趋于完全干燥时,显示出轻微的向阴极方向的变形。根据实验观察认为,这

是由于样品在空气中吸收少量水分引起的,与饱和含水时表现的松弛变形不同。

图6为Au-IPMC材料电致变形随含水量变化的演变过程。总体来看,这两种材料的含水量与变形的演化规律具有相似性,均存在3个过程:全湿态状况下的松弛变形(W1);松弛变形消失位移增大(W1~W2);位移减小(W2~W8)、变形速度变慢。从图6可以看出,在相同的含水量条件下,Au-IPMC材料变形明显高于Pd-IPMC材料,最大位移达到17.4 mm。这主要是由于,相比于Pd金属而言,Au作为电极材料具有良好的导电性,且喷砂处理的Nafion膜制备的IPMC材料电极层更加致密,进一步降低了表面电阻率。另外,Au-IPMC材料的松弛变形没有超过初始的平衡位置,且从有松弛变形到无松弛变形,进而达到最大位移,过程中所对应的含水量较为接近。

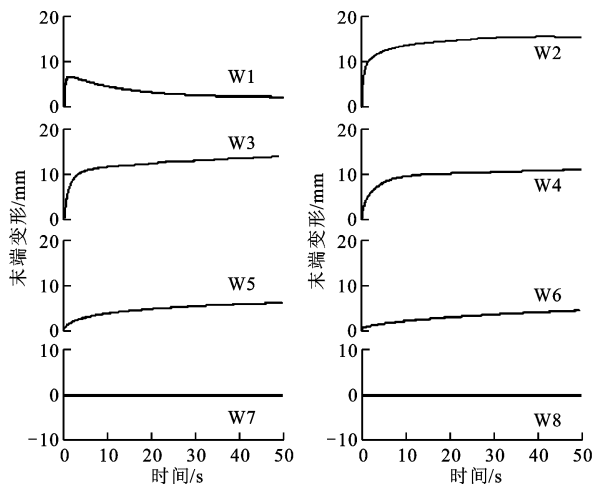


图6 Au-IPMC材料随含水量减小的变形演化图

2.4 环境湿度与材料的变形关系

图5和图6给出了材料变形与含水量的关系,结合图2和图4,可以得到两种材料环境湿度与材料的变形关系,如图7所示。与Pd-IPMC材料不同的是,Au-IPMC材料的理想变形的最佳湿度为95%左右,最佳含水量点与饱和吸水点比较接近,而Pd-IPMC材料最佳变形湿度环境为85%左右。

从图7可以看出,在不同湿度条件下材料性能的差异性较大。通常空气中的湿度与天气变化、季节等相关,湿度变化范围大致为30%~80%,因此材料裸露置于空气中,性能难以长期稳定,因此确保材料性能稳定、保证其内部含水量的恒定尤为关键。

3 结论

(1)两种IPMC材料内部的静态水含量与环境

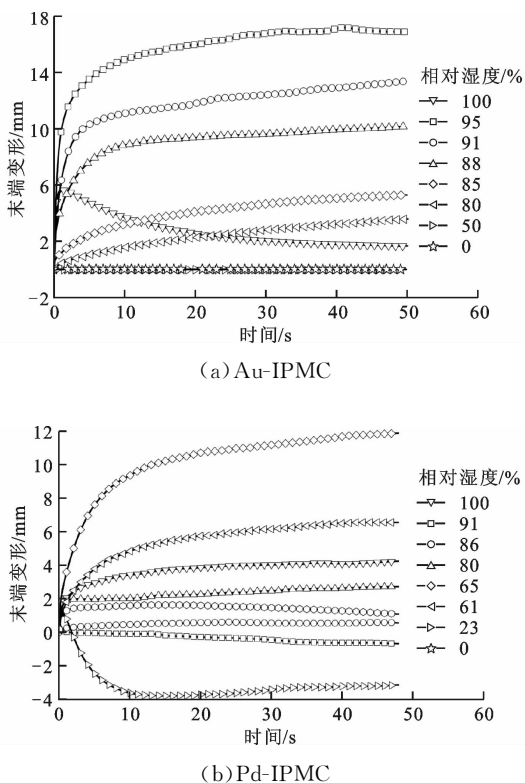


图7 两种IPMC材料环境湿度与变形的依赖关系

湿度均拟成指数关系,且高湿度对应着高含水量,反之亦然。在高含水量的材料与低湿度环境或低含水量与高湿度环境的交换平衡过程中,Au-IPMC和Pd-IPMC材料内部含水量的动态变化规律均可以采用扩散方程来描述,这样可以根据初始含水量和环境湿度对任意时间下IPMC材料的含水量进行有效预测。

(2)两种材料的含水量与湿度之间的静态和动态关系呈现微小差别,这种现象可以归因于制备工艺的区别。在性能测试中发现,随着内部含水量的减小,Au-IPMC和Pd-IPMC材料均呈现出3个变化过程:松弛变形阶段;松弛变形消失、位移增大的过程;松弛变形消失、位移减小、速度减缓的过程。

(3)在2 V电压下,Pd-IPMC材料最大末端位移达到12 mm,这时对应的环境湿度为86%。对于Au-IPMC材料,在不同湿度条件下对应的含水量相对偏低,且在95%稳态湿度下,材料具有更好的驱动性能,末端位移能达到17.4 mm。

参考文献:

- [1] MOJARRAD M, SHAHINPOOR M. Soft actuators and artificial muscles: USA. 6109852 [P]. 2000-08-29.
- [2] SHAHINPOOR M, KIM K J. Ionic polymer-metal com-

- posites; IV industrial and medical applications [J]. *Smart Materials and Structures*, 2005, 14(1): 197-214.
- [3] 王延杰,王永泉,陈花玲,等. 新型智能材料微小型光学镜头致动器的设计与性能研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2012, 46(5): 79-84.
- WANG Yanjie, WANG Yongquan, CHEN Hualing, et al. Design and performance investigation for miniature optical lens IPMC actuators [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2012, 46(5): 79-84.
- [4] JO C, PUGAL D, OH I K, et al. Recent advances in ionic polymer-metal composite actuators and their modeling and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(7): 1037-1066.
- [5] KIM K J, MOHSEN Shahinpoor. Ionic polymer-metal composites; II manufacturing techniques [J]. *Smart Materials and Structures*, 2003, 12(1): 65.
- [6] LEE S, PARK H, PANDITA S D, et al. Performance improvement of IPMC (ionic polymer metal composites) for a flapping actuator [J]. *International Journal of Control Automation and Systems*, 2006, 4(6): 748.
- [7] 龚亚琦,樊建平,王乘. 水分子扩散阻力对 IPMC 致动特性的影响 [J]. *力学学报*, 2009, 41(3): 342-349.
- GONG Yaqi, FAN Jianping, WANG Cheng. Influence of water molecule diffusion resistance force on electro-actuating characteristics of ionic polymer-metal [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2009, 41(3): 342-349.
- [8] LEE J H, LEE J H, NAM J D, et al. Water uptake and migration effects of electroactive ion-exchange polymer metal composite (IPMC) actuator [J]. *Sensors and Actuators: A Physical*, 2005, 118(1): 98-106.
- [9] SHOJI E, HIRAYAMA D. Effects of humidity on the performance of ionic polymer-metal composite actuators; experimental study of the back-relaxation of actuators [J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2007, 111(41): 11915-11920.
- [10] YEH Cheng-Chia, SHIH Wen-Pin. Effects of water content on the actuation performance of ionic polymer-metal composites [J]. *Smart Materials and Structures*, 2010, 19(12): 124007.
- [11] KOTHERA C, LEO D, ROBERTSON L. Hydration and control assessment of ionic polymer actuators [C] // *AIAA Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*. Norfolk, USA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003: 1-10.
- [12] KIM D, KIM K J, NAM J D, et al. Electro-chemical operation of ionic polymer-metal composites [J]. *Sensors and Actuators: B Chemical*, 2011, 155(1): 106-113.
- [13] KIKUCHI K, TSUCHITANI S. Effects of environmental humidity on electrical properties of ionic polymer-metal composite with ionic liquid [C] // *CCAS-SICE*. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2009: 4747-4751.
- [14] ZHU Zicai, CHEN Hualing, WANG Yongquan, et al. NMR study on mechanisms of ionic polymer-metal composites deformation with water content [J]. *Europhysics Letters*, 2011, 96(2): 27005.1-27005.4.
- [15] 卞侃,熊克,刘刚,等. 多壁碳纳米管改性铂型 IPMC 的试验研究 [J]. *复合材料学报*, 2012, 29(4): 47-55.
- BIAN Kan, XIONG Ke, LIU Gang, et al. Experiment study on IPMC with Pt as electrodes modified by multi-walled carbon nanotubes [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(4): 47-55.
- [16] 焦战士,何青松,郭东杰,等. 磺酸化石墨烯掺杂的离子交换聚合物电致动器 [J]. *复合材料学报*, 2012, 29(5): 24-31.
- JIAO Zhanshi, HE Qingsong, GUO Dongjie, et al. Electro-actuators of sulfonated graphene hybrid ion-exchange polymer [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(5): 24-31.
- [17] FUJIWARA N, ASAKA K, NISHIMURA Y, et al. Preparation of gold-solid polymer electrolyte composites as electric stimuli-responsive materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(6): 1750-1754.
- [18] CHANG Longfei, CHEN Hualing, ZHU Zicai, et al. Manufacturing process and electrode properties of palladium-electroded ionic polymer-metal composite [J]. *Smart Materials and Structures*, 2012, 21(6): 065018.
- [19] YOUNG J F. Humidity control in the laboratory using salt solutions; a review [J]. *Journal of Applied Chemistry*, 1967, 17(9): 241-245.
- [20] TAKASHIMA K, KAMAMICHI N, YAGI T, et al. Cytotoxicity test and mass spectrometry of IPMC [J]. *Electronics and Communications in Japan*, 2010, 93(1): 1-8.
- [21] ZHU Zicai, CHEN Hualing, CHANG Longfei, et al. Influence of fabrication process steps on Pd-IPMC electrode morphologies and mechano-electrical properties [C] // *Proceedings SPIE 7976, Electroactive Polymer Actuators and Devices 2011*. San Diego, USA: SPIE, 2011: 1-10.

(编辑 杜秀杰)