

Ag-IPMC 物质组分变化及失效机制

徐 岩^{1,2}, 赵 刚¹, 朱玉敏¹, 孙壮志¹, 隋智阳¹

(1. 哈尔滨工程大学 机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工程大学 工程训练中心, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 为了明确 IPMC 的失效机制, 提高其使用寿命, 以制备的 Ag-IPMC 为研究对象, 对 Ag-IPMC 失效前、后的表面物质组分变化进行分析。采用能谱仪对选取的 3 处新制 Ag-IPMC 样件表面和 5 处失效 Ag-IPMC 样件表面进行能谱分析, 分析 Ag-IPMC 样件失效前后其表面物质组分的变化规律, 研究 Ag-IPMC 表面物质组分变化对运动失效的影响。结果表明: 新制的 Ag-IPMC 样件的表面 Ag 镀层中几乎没有 Ag 的氧化物存在, 并且 Ag 镀层的导电性能优良, 为基膜内离子的交换提供稳定的电场环境; 失效的 Ag-IPMC 样件表面 Ag 元素含量降低, 在电流作用下镀层中的 Ag 与 O 和 S 发生反应, 生成了氧化物和硫化物, 使镀层结构产生类似于拉伸断裂的现象, 从而增大了 Ag-IPMC 表面镀层的接触电阻, 导致 Ag-IPMC 失效。

关键词: IPMC; 物质组分; 能谱; 失效机制

中图分类号: TB381

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0650-06

IPMC (Ionic Polymer-Metal Composites) 是一种新型的智能高分子聚合物材料, 具有质量轻、响应速度快、功耗低、形变大等优点^[1-3]。IPMC 在微型仿生机器人和先进医学应用领域, 特别是水下智能低噪推进系统中, 有着广阔的研究和应用前景^[4,5]。如 K. Takagi^[6]等采用 IPMC 研制了一种泳动机器人, 该机器人两侧各有 8 片 IPMC, 每侧的 IPMC 均通过聚乙烯薄膜连接, 采用微控制器和放大器对每片 IPMC 的运动进行控制, 从而产生驱动力, 并能控制机器人的游动速度。Z. Chen^[7]等研制了一种以 IPMC 作为鱼尾鳍的仿生机器鱼, 该机器鱼的巡游速度最大可以达到 2 cm/s。V. K. Nguyen^[8]等人利用自浇铸 2 mm 厚的 Nafion 膜制备了 IPMC, 并用于制备了基于 IPMC 的悬臂梁驱动器, 在材料两侧施加 6 V 电压, IPMC 可以实现来回摆动。郝丽娜^[9]等研制了一种采用 IPMC 作为驱动尾鳍的仿生机器鱼, 该仿生鱼的整体结构是通过电源使尾部的 IPMC 摆动产生驱动力向前运动, 最大巡游速度可以达到 7.55 mm/s。

尽管 IPMC 有着如此优越的性能, 但是 IPMC 的使用寿命却大大限制了自身的工程实际应用。当前, 对于 IPMC 的研究大都停留在制备工艺、原理样机研制和探索阶段^[10-14], 真正投入使用的 IPMC 驱动器则较少, 其主要原因便是 IPMC 运动寿命较短, 研究表

明^[15-18]: IPMC 在一定的运动周期后便会失去活性, 结构发生不可逆的改变, 导致其运动失效, 从而使整个系统失去动力来源。因此, 找出导致 IPMC 失去活性、运动失效的原因, 才能从根本上改善 IPMC 的寿命。基于以上原因, 以自制的 Ag-IPMC^[19]为研究对象, 对 Ag-IPMC 样件运动失效前、后进行能谱分析, 研究 Ag-IPMC 表面物质组分变化对其运动失效性能的影响, 揭示 Ag-IPMC 运动失效机制, 为提高 IPMC 的使用寿命及推进其工程实际应用提供理论依据。

1 Ag-IPMC 物质组分变化分析

离子交换膜是制备 IPMC 的关键材料, 而这种基膜材料种类很少, 常见的是一种内部带有离子移动通道的交换膜, 其中 Nafion 膜居多, 基于此, 以 Nafion-117 膜为基膜, 采用 Ag 镀层作为表面电极, 通过化学还原的方式制备 Ag-IPMC。Ag-IPMC 的制备主要包括基膜处理、离子交换以及化学还原反应等, 其具体制备工艺流程详见文献[20]。

Ag 镀层作为 IPMC 样件表面电极是实现 IPMC 运动的重要保障。Ag-IPMC 样件在电致动实验寿命终止时, 失效样件较新制样件的表面发生了明显变化, Ag-IPMC 样件如图 1 所示。新制样件柔软, 表面光滑均匀, Ag 镀层亮白; 失效样件其表面明显发黑, 整体

收稿日期: 2015-03-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51275102, 21203040)

作者简介: 徐 岩, 男, 1978 年生, 博士生, 哈尔滨工程大学, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-82589096, E-mail: xychangke@163.com

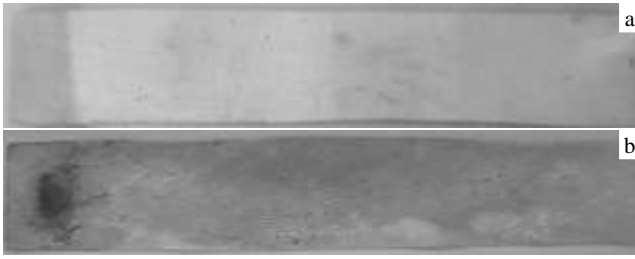


图 1 Ag-IPMC 样件

Fig.1 Chemical component of Ag-IPMC: (a) active sample and (b) inactive sample

变硬，并且越靠近夹持端变黑越严重。对失效前后样件的电阻进行测量，发现新制样件的表面电阻接近零，而失效样件的表面电阻明显增大，特别是样件夹持端表面电阻更大，说明 Ag-IPMC 样件表面的物质组分发生了变化，即基膜表面的 Ag 镀层发生了转变，使其电阻增大、导电率降低，致使基膜上下表面的电场失效，从而影响了 IPMC 的运动性能。

2 Ag-IPMC 能谱实验结果与分析

能谱仪能够对材料微区成分元素种类和其相应的含量进行分析，其工作原理是任何元素在入射电子照射时其内层电子会激发而产生特定波长的 X 射线，继而能够实现 Ag-IPMC 表面物质组分进行分析。为了对比分析 IPMC 在电致动实验前后基膜表面 Ag 镀层的物质组分变化情况，首先，对新制样件的表面进行能谱分析，得到样件表面的物质组分种类和含量；其次，对新制样件进行电致动实验，直至寿命终止，并对失效样件的表面进行能谱分析；最后，对比 Ag-IPMC 样件失效前后的能谱扫描结果，分析 Ag-IPMC 样件在电致动实验过程中其表面物质组分发生的变化。实验中，分别选取同一新制 Ag-IPMC 样件表面的 3 个位置和同一失效 Ag-IPMC 样件表面的 5 个位置的能谱作为分析对象，以便更好的对比分析 Ag-IPMC 样件在失效前后其表面物质组分的变化情况。

2.1 新制样件能谱分析

从多组新制的 Ag-IPMC 样件中随机选取 1 个样件，对其 3 个位置进行了能谱分析，结果如图 2 所示。其中图 2b 为样件表面区域分析能谱，反映了这一区域物质元素的组成及其平均含量，在一定程度上反映 Ag-IPMC 样件表面的典型物质组成特征；图 2c 和 2d 为样件表面随机选取的分析点，相对于点分析，区域分析能谱更能全面的反映 Ag-IPMC 样件表面物质组分的细微特征。

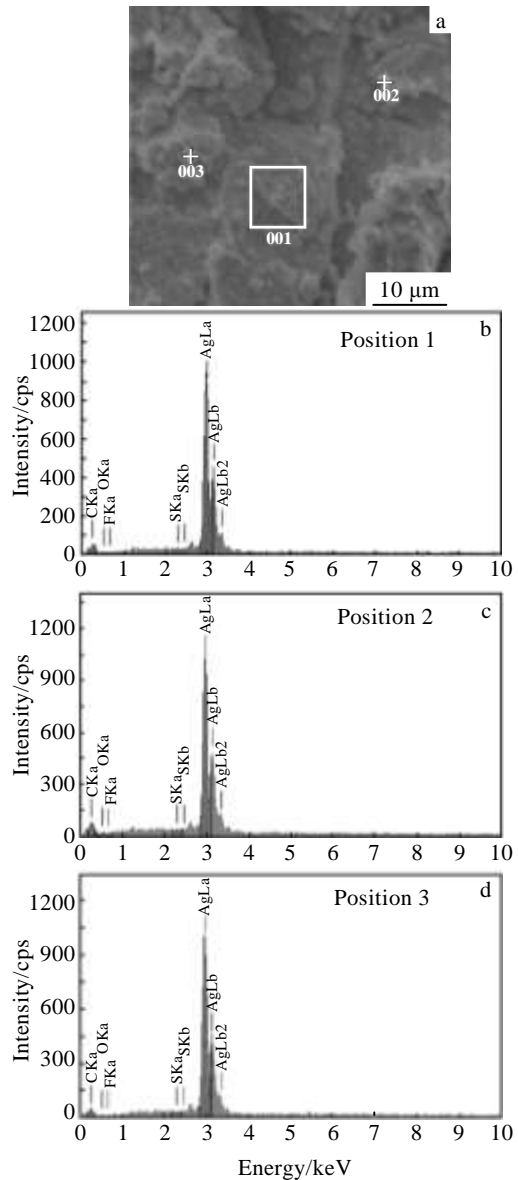


图 2 新制样件 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.2 SEM image (a) and EDS spectra (b, c, d) of active samples

通过对图 2 新制样件能谱进行分析、计算，得到了新制 Ag-IPMC 样件表面物质元素含量情况，见表 1。由表 1 可知，无论是区域分析还是点分析，样件表面 Ag 元素的质量分数相互接近，分别为 96.93%、96.00%、96.65%，Ag 元素的原子分数分别为 80.04%、73.91%、79.64%；O 元素的质量分数分别为 0.74%、0.77%、0.55%，O 元素的原子分数为 3.90%、4.02%、2.73%。由此可见，Ag-IPMC 样件表面 Ag 镀层绝大部分为 Ag 元素，而 O 元素则很少，平均 100 个原子中，只有 4 个左右为 O 元素。

通过以上分析可知，新制的 Ag-IPMC 样件的表面 Ag 镀层含 Ag 量很高，以层状结构存在，而且镀层均

表 1 图 2 中新制 Ag-IPMC 样件表面物质元素含量
Table 1 Surface element content of active Ag-IPMC in Fig.2

Elements	Position 1		Position 2		Position 3	
	$\omega/\%$	at/%	$\omega/\%$	at/%	$\omega/\%$	at/%
C	2.27	15.91	3.14	21.69	2.42	16.01
O	0.74	3.90	0.77	4.02	0.55	2.73
F	-	-	0.07	0.33	0.39	1.62
S	0.06	0.15	0.02	0.05	-	-
Ag	96.93	80.04	96.00	73.91	96.65	79.64

匀致密，具有很好的一致性，可以断定新制备的样件表面 Ag 镀层中几乎没有 Ag 的氧化物存在，并且 Ag 镀层的导电性能优良，能够很好的起到电极的作用，为基膜内离子的交换提供稳定的电场环境。

2.2 失效样件能谱分析

在对新制的 Ag-IPMC 样件进行能谱分析、分析后，选取多个样件进行电致动实验，直至每个样件寿命终止。实验后，随机选取 2 个失效的 Ag-IPMC 样件进行表面物质元素组成分析。为了更好的对比分析样件表面镀层失效前后的物质组成变化，对失效的 Ag-IPMC 样件 1 的表面选取 2 个点和 1 个区域进行物质能谱分析，得到如图 3 所示的能谱。对失效的 Ag-IPMC 样件 2 的表面随机选取 1 个点和 1 个区域进行物质能谱分析，得到如图 4 所示的能谱。通过对图 3、图 4 失效样件能谱图进行分析、计算，得到了失效 Ag-IPMC 样件表面物质元素含量情况，见表 2。

从图 3、图 4 和表 2 可知，相比于新制 Ag-IPMC 样件而言，失效 Ag-IPMC 样件的表面物质组分和元素含量都发生了较大的变化，失效样件 1 的表面 Ag 镀层中 Ag 质量分数分别下降至 94.86%、72.04%、80.73%，对应的 Ag 原子分数为 70.08%、27.21%、37.83%。失效样件 2 的表面 Ag 元素含量下降至 79.57% 和 88.93%，并且其它元素的含量均出现不同程度的上升。通过以上分析可知，Ag-IPMC 在电致动失效后其表面的 Ag 镀层物质组成发生了明显的改变，最明显的变化即 Ag 元素含量显著下降，说明基膜表面的 Ag 镀层被破坏，样件表面电阻增大，导电性能降低，最终失去电极作用而寿命终止。

由表 2 可知，样件 1 的位置 1 处和样件 2 的位置 2 处的分析结果显示这 2 个位置的 O 元素质量分数和原子分数均明显提高，说明运动失效后的样件上该 2 处位置上发生了氧化反应，表面 Ag 镀层上生成了 Ag 的氧化物。而样件 1 的位置 2 处的能谱分析结果中 S 元素含量显著增加，虽然基膜中含有一定的 S 元素，但仍可以确定样件在运动失效后，其表面镀层中有 Ag 的硫化物生成。样件 1 的位置 3 处和样件 2 的位置 1

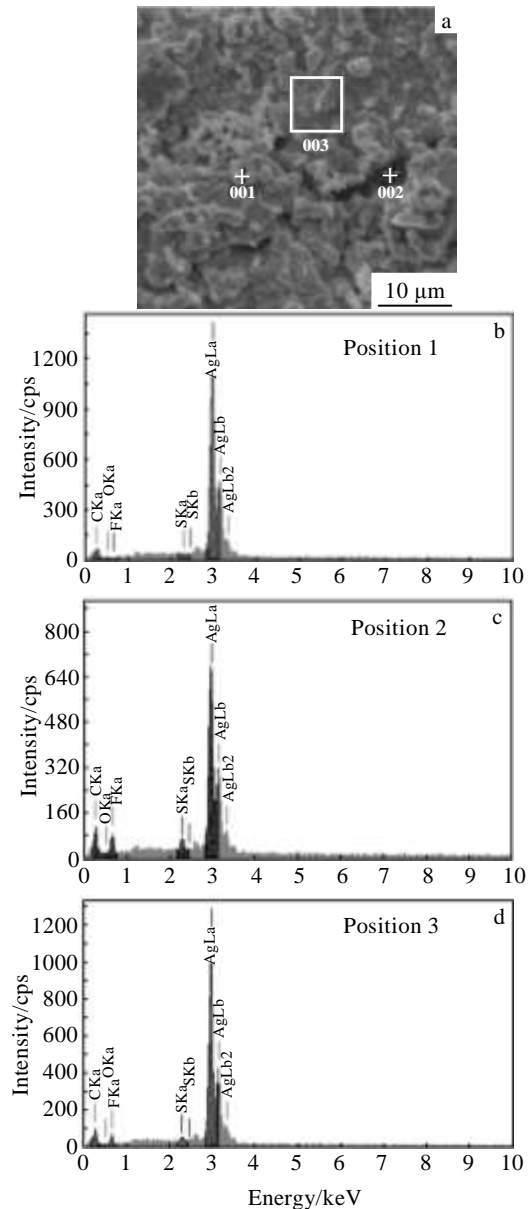


图 3 失效样件 1 的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.3 SEM image (a) and EDS spectra (b, c, d) of inactive sample 1

处的区域 EDS 结果更能说明 Ag-IPMC 样件表面的物质组分变化，区域扫描基本上反映了整个样件的物质组成和形态特征，这 2 处分析结果显示 Ag 元素含量明显降低，质量分数从新膜的 96% 左右降至 80% 左右，对应的原子分数下降更加明显；而 C、F、O 元素含量都对应增加了，考虑到基膜的主要成分是 C、F 和一定量的 O，所以这 2 处区域 EDS 结果表明能谱仪的入射电子打在了基膜上，以此可以推断样件在运动失效后其表面的 Ag 镀层不仅物质组成发生了改变，其结构形式也发生了改变，表面的镀层不再是均匀致密的层状结构，而是变成了杂乱无章的空间蜂窝状结构，

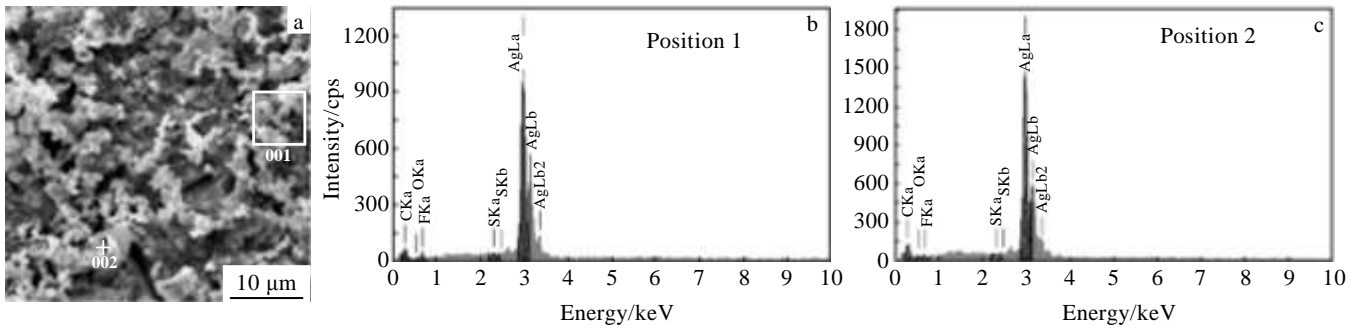


图 4 失效样件 2 的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig.4 SEM image (a) and EDS spectra (b, c) of inactive sample 2

表 2 图 3 及图 4 中失效 Ag-IPMC 样件表面物质元素含量

Table 2 Surface element content of inactive Ag-IPMC in Fig.3 and Fig.4

Elements	Sample 1						Sample 2			
	Position 1		Position 2		Position 3		Position 1		Position 2	
	ω/%	at/%	ω/%	at/%	ω/%	at/%	ω/%	at/%	ω/%	at/%
C	2.60	17.26	11.42	38.74	6.63	27.89	7.72	31.26	4.17	21.96
O	2.54	12.66	0.23	0.59	2.14	6.75	1.61	4.90	4.61	18.21
F	-	-	14.59	31.28	10.11	26.90	10.72	27.43	2.30	7.66
S	-	-	1.72	2.19	0.40	0.63	0.37	0.56	-	-
Ag	94.86	70.08	72.04	27.21	80.73	37.83	79.57	35.85	88.93	52.16

Ag 镀层由于物质的改变出现团聚现象, 镀层断裂导致基膜露出, 从另一角度验证了样件表面接触电阻增大的现象。

为了更有力的说明以上分析结果, 对新制的 IPMC 样件进行外力拉伸试验, 扫描电镜显示其表面镀层结构已出现明显的裂纹, 对其断裂位置进行能谱分析, 结果如图 5 和表 3 所示。由图 5 和表 3 可以明显看出, 在样件断裂位置主要物质元素为 C、F 和少量的 O, 说明此处为 IPMC 样件的基膜, 验证了 IPMC 样件在电致运动失效后其表面的 Ag 镀层发生了结构上的改变和物质组成上的变化, 这 2 种因素最终导致其寿命终止。

3 Ag-IPMC 失效机制分析

通过以上对 Ag-IPMC 样件失效前后的分析可知, 样件在电致运动失效前后, 其表面的 Ag 镀层在空间结构上和物质组成上都发生了明显的变化, 样件表面的 Ag 元素含量明显降低, 而 O、S 元素的含量在一定位置上显著增加, 同时区域分析结果显示能谱仪入射电子打到了样件的基膜上。

由 IPMC 的制备过程可知, 制备是通过化学反应在非金属基膜表面镀上 Ag 层来实现的, Ag 镀层在正常情况下比较稳定, Ag-IPMC 样件表面的 Ag 镀层在运动时充当电极的作用, 在电流作用下会与空气中的

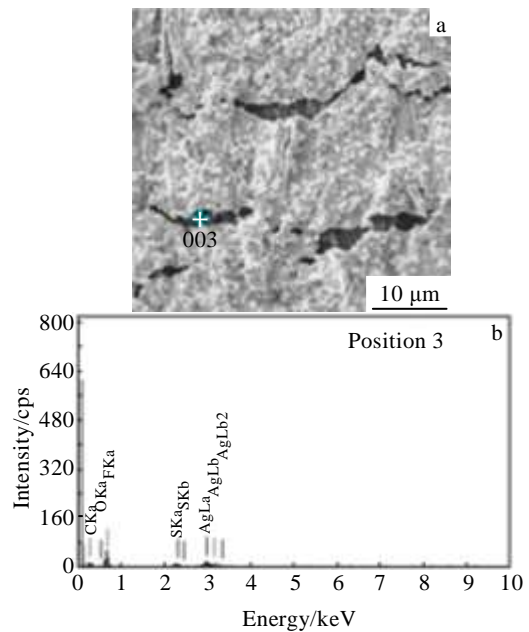


图 5 Ag-IPMC 样件拉伸断裂的 SEM 照片及 EDS 能谱

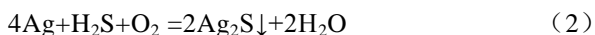
Fig.5 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of tensile fracture of Ag-IPMC

S 元素和水中电解生成的 OH⁻ 发生反应, 生成 Ag 的氧化物和硫化物, 如式 (1)、式 (2); 由于 Ag₂O 一般为褐色或灰黑色, 而 Ag₂S 为灰黑色的, 随着 Ag 金属氧化的加剧, Ag₂O 和 Ag₂S 的含量也随之增加, IPMC

表 3 图 5 中 Ag-IPMC 样件拉伸断裂表面物质含量
Table 3 Surface elements content of tensile fracture of Ag-IPMC in Fig.5

Element	$\omega/\%$	at%
C	38.61	54.04
O	3.51	3.69
F	44.40	39.29
S	2.40	1.26
Ag	11.08	1.73

表面 Ag 镀层颜色逐渐由白变黄变灰，最后变成黑色，最终使得样件表面呈现出发黑的现象。Ag 的氧化物和硫化物这 2 种物质虽然本身也导电，但相对于 Ag 来说，其导电性要差得多，同时样件表面的 Ag 镀层只有很薄的一层，且是镀在非金属的基膜上，这些物质的形成在一定程度上导致 Ag-IPMC 表面的接触电阻增大，致使 Ag-IPMC 表面的 Ag 镀层失去电极的作用，使得 Ag-IPMC 上下表面的电流传导受阻，电场环境消失，最终导致 IPMC 寿命终止。



此外，Ag-IPMC 表面的 Ag 镀层在电流作用下与 O 和 S 发生反应时，生成的硫化物和氧化物结构形式与 Ag 单质的结构形式存在显著的差别。新制备样件表面的 Ag 镀层以均匀致密的结构形状附着在基膜的表面，而运动失效后 Ag 的氧化物和硫化物使得 Ag-IPMC 表面的物质出现明显的团聚现象，均匀致密的层状结构变成杂乱无章、纵横交错的空间蜂窝结构，这种结构导致 Ag-IPMC 表面镀层破坏，基膜露出。能谱区域分析结果也显示基膜中的 C、F 元素含量最多。因此，在电流作用下 Ag-IPMC 表面的 Ag 镀层因发生化学反应导致其物质组分发生变化，出现大量镂空结构，并且这种结构类似于外力拉伸作用而造成裂纹结构，直接导致 Ag-IPMC 表面镀层接触电阻增大，从而影响 Ag-IPMC 的寿命。

4 结 论

- 1) 新制备的 Ag-IPMC 表面 Ag 镀层物质组成基本上为 Ag 元素，且镀层致密均匀，附着可靠。
- 2) 在 Ag-IPMC 运动失效前后其表面物质组分发生了明显的变化，运动失效后 Ag-IPMC 表面的物质组分中 Ag 含量降低，O、S 含量明显增加，Ag 与 O、S 以 Ag 的氧化物和硫化物形式存在。
- 3) Ag-IPMC 运动失效的本质是：基膜中的 Ag 镀层在电流作用下与空气中的 O、S 发生化学反应，生成电阻率较高的硫化物和氧化物，使得 Ag 镀层电阻增大，影响电极效果；同时氧化物和硫化物使得

Ag-IPMC 表面物质出现团聚现象，造成 Ag 镀层形成大量镂空结构，导致 Ag-IPMC 表面的接触电阻增大，电流传导受阻，失去电极功能，致使 IPMC 失效。

参考文献 References

- [1] Jung K, Nam J, Choi H. *Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2003, 107(2): 183
- [2] Shahinpoor M, Kim K J. *Smart Materials and Structures*[J], 2004, 13(6): 1362
- [3] Bian Kan(卞 侃), Xiong Ke(熊 克), Zhu Chengyan(朱程燕) et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2012, 29(6): 113
- [4] Shahinpoor M, Kim K J. *Smart Materials and Structures*[J], 2005, 14(1): 197
- [5] Bar-Cohen Y. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*[J], 2007, 221(10): 1149
- [6] Takagi K, Yamamura M, Luo Z W et al. *IEEE International Conference on Intelligent Robots and Systems*[C]. Beijing: IEEE, 2006
- [7] Chen Z, Shataru S, Tan X B. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*[J], 2010, 15(3): 448
- [8] Nguyen V K, Yoo Y. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2007, 123(1): 183
- [9] Hao Lina(郝丽娜), Xu Su(徐 夙), Liu Bin(刘 斌). *Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2009, 30(6): 773
- [10] Luo Bin(罗 斌), Zhu Zicai(朱子才), Wang Yongquan(王永泉) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2012, 8(43): 961
- [11] Chen Hualing(陈花玲), Wang Yongquan(王永泉), Sheng Junjie(盛俊杰) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2013, 49(6): 205
- [12] Xu Yunxia(徐云霞), Ding Yan(丁 燕), Deng Kai(邓 凯) et al. *Journal of Materials & Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2013, 31(3): 331
- [13] Akle B J, Bennett M D, Leo D J et al. *Journal of Materials Science*[J], 2007, 42(16): 7031
- [14] Chung C K, Fung P K, Hong Y Z et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2006, 117(2): 367
- [15] Luqman M, Lee J W, Moon K K et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2011, 17(1): 49
- [16] Jung J H, Vadahanambi S, Oh I K. *Composites Science and Technology*[J], 2010, 70(4): 584
- [17] Phillips A K, Moore R B. *Polymer*[J], 2005, 46(18): 7788

- [18] Wang X L, Oh I K, Cheng T H. *Polymer International*[J], 2008, 37(2): 171
2010, 59(3): 305
- [19] Liu Jie(刘 杰), Tang Dongyan(唐冬雁), Li Ji(李 季). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 44(11): 1646
- [20] Xu Yan(徐 岩), Zhao Gang(赵 刚), Yang Liming(杨立明) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(11): 1646

Material Component Variation and Failure Mechanism of Ag-IPMC

Xu Yan^{1,2}, Zhao Gang¹, Zhu Yumin¹, Sun Zhuangzhi¹, Sui Zhiyang¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(2. Engineering Training Center, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The change of surface chemical components of the prepared Ag-IPMC before and after the failure was analyzed to identify its failure mechanism and prolong its service life. 3 points of active Ag-IPMC surface and 5 points of inactive Ag-IPMC surface were scanned by EDS. The influence of surface component change on movement failure was also investigated. Results show that there is almost no Ag oxide in the clad layer of the active Ag-IPMC sample, and the Ag clad layer has an excellent electrical conductivity, thus providing a steady electrical field for the ion exchange in inophragma. However, Ag content of inactive Ag-IPMC surface decreases; Ag in the clad layer reacts with O and S due to the function of current, to generate oxides and sulfides, leading to a phenomenon similar to tensile fracture; therefore, the contact resistance of Ag-IPMC increases, resulting in the failure of Ag-IPMC.

Key words: IPMC; chemical component; energy spectrum; failure mechanism

Corresponding author: Zhao Gang, Professor, College of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-82589096