

Nafion/金属的制备及电形变性能研究

马春秀 张玉军

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

文 摘 采用化学沉积工艺和电镀工艺分别在 Nafion 表面制备了具有 Ag 电极和 Ni-Ag 电极的离子聚合物金属复合材料 (IMC), 并采用 SEM 和 EDS 分别对 IMC 电极形貌及纵切面银元素分布进行了分析。结果显示具有 Ni-Ag 电极的 IMC 中镍元素均匀且致密分布在复合膜表面, 形成了一层较厚的双金属电极层; 微观形貌观察显示银电极呈树枝状结构生长, 金属银在 Nafion 膜内部呈梯度分布; 电形变实验表明 IMC 在 1.25 V 负载电压下, 其电形变最大角度可达 46°; 失水实验表明在 IMC 表面涂装一层密封油能有效减缓其失水率。

关键词 Nafion, 化学沉积, IMC, 电形变

Preparation and Electro-Deformation of Nafion-Metal

Ma Chunxiu Zhang Yujun

(Materials Science & Engineering College, Harbin University of Scientific Technology, Harbin 150040)

Abstract A new IMC is prepared on the surface of Nafion by penetration-reduction process and chemical plating process. Its morphology and sectional distribution of silver element are analyzed with SEM and EDS respectively. The results show that Ni particles distribution is uniform and compact on the surface of membrane and form thicker double-layer metal electrode. The microstructure of IMC shows silver electrodes have fine dendritic structure and Ag particles penetrate inside Nafion membrane with gradient distribution throughout the membrane. Electro-deformation experiment of IMC shows that the maximum electro-deformation angle can reach to 46° when 1.25 V is applied across the IMC membrane. Water-loss experiment of IMC shows that the water loss rate in oil-sealed sample is decreased.

Key words Nafion, Chemical deposition, IMC, Electro-Deformation

1 前言

离子聚合物/金属, 是一种新型智能材料, 由离子交换膜和金、铂等贵金属通过化学镀方法复合而成, 其典型结构是由聚合物薄膜及其两侧的金属电极组成, 具有质量轻、响应速度快、可以任意剪切和能在较低电压下形成较大的形变并产生较大张力的特点, 在软性机械致动器、应力传感器、人工肌肉、生物医用和仿生材料等方面有广泛的应用前景。如 Wang 等^[1] 研究利用 IMC 作为致动器用于光相干断层扫描仪 (OCT) 所使用的体内探头光纤扫描驱动机构, 获得了满意的结果。在航空航天领域, IMC 可用在太空探测器上采集岩石标本、清洁观测窗玻璃等。以杜邦公司生产的 Nafion-117 膜为基体制备的离子聚合物 /

金属复合材料, 具有较高的力学性能, 结构简单, 不需要传统的机械运动部件, 在低电压下能产生较大的形变量和张力, 在潮湿的环境下显示出明显而稳定的电形变性能, 通过皮囊封装技术处理, 在干燥环境下也能产生形变^[2]。此外, 它还可以用作某些飞行器的尾翼材料。本文以 Nafion-117 为基体, 采用 Ag 制备了 Ag-IMC, 又在沉积 Ag 的电极膜上电镀一层 Ni, 制备了 Ni-Ag 双金属 IMC, 较大幅度地降低了 IMC 的表面电极电阻, 同时还对 IMC 的表面电极形貌及其电形变性能进行了研究。

2 实验

2.1 主要原料

Nafion-117, 美国杜邦公司; 硝酸银, 上海化学

收稿日期: 2006-11-17; 修回日期: 2006-12-20

基金项目: 黑龙江省海外学人科技合作项目 (1053HQ001); 哈尔滨市青年基金资助 (2004AFQXJ048)

作者简介: 马春秀, 1978 年出生, 硕士, 主要从事离子聚合物/金属性能的研究

试剂公司; NaBH_4 , 上海天莲精细化工有限公司; NiSO_4 , 上海化学试剂公司; H_2O_2 , 天津市瑞金特化学品有限公司。

2.2 IPMC形变材料制备工艺

用砂纸轻轻打磨膜的表面并用蒸馏水清洗多次。分别在 80 的 HCl (2 mol/L)、 H_2O_2 (15%) 和 H_2SO_4 (0.1 mol/L) 中处理 30 min, 取出后用蒸馏水清洗多次。将处理后的 Nafion 膜浸入 0.01 mol/L 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 溶液中, 在 60 下陈化 20 h 后取出, 放入 40 的 NaBH_4 溶液中水浴还原出 Ag, 同时逐渐升温到 60, 在 60 下还原 1.5 h 完成一次渗透还原反应, 样品的制备工艺见表 1。在制备 Ag-IPMC2 时采用了 $\text{HCl}/\text{NH}_2\text{OH}$ 混合溶液作为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的还原剂。采用化学镀法, 将 1# 样品置于含有 NiSO_4 的电镀液中, 在 0.6 A 直流电作用下电镀 5 min, 得到 3# 样品。

表 1 IPMC 的制备工艺

Tab 1 Preparation process of IPMC

编号	制备工艺	沉积时间/h	样品简称
1#	一次化学沉积 Ag	4	Ag-IPMC1
2#	二次化学沉积 Ag	2	Ag-IPMC2
3#	一次化学沉积 Ag 后再电镀 Ni	4	Ni-Ag-IPMC

2.3 IPMC 表面电极的形貌表征

IPMC 表面电极的形貌通过 Phillip FEI Sirion 型 SEM 进行表征分析。利用 SEM 的附件 EDS 系统对薄膜纵切面上银元素的线分布进行测试, 试样尺寸为 26 mm × 1.5 mm × 0.2 mm。

2.4 IPMC 电形变实验及其性能测试

电形变测试实验采用图 1 所示装置。把 IPMC 样品从 25 去离子水取出后快速置于支撑架的夹具中, 样品一端上、下表面由铜质夹具固定, 调整可调式直流电源的输出电压, 用形变标尺记录 IPMC 端点形变位移。

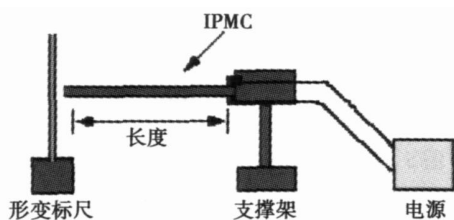


图 1 IPMC 形变测量装置示意图

Fig 1 Deformation measurement set-up of IPMC

3 结果与讨论

3.1 IPMC 电极形貌表征

IPMC 的 SEM 照片如图 2 所示。由图 2(a) 可看出膜表面 Ag 粒的分布不均匀且凹凸不平, Ag 的形态为鱼鳞状结构, 原因可能是在化学沉积之前对 Nafion 宇航材料工艺 2007 年 第 4 期

膜打磨时用力过大所致, 膜表面缺陷较多, 表面能较高, 对 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的吸附力比较大。在过量还原剂作用下, 各处的还原反应不均匀所致。由图 2(b) 可以看出银颗粒的大小比较均匀且致密。在二次化学沉积时, 采用了 $\text{HCl}/\text{NH}_2\text{OH}$ 溶液作为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子的还原剂^[3], 抑制了颗粒的长大。图 2(c) 表明 Ni 粒均匀致密地分布在 IPMC 膜表面, 这可能是由于电镀能有效控制镍颗粒的生长, 同时还看到由于在做扫描电子显微镜测试过程中样品大量失水收缩而产生的一些小的裂痕。为了进一步考察金属电极的生长方式, 对 2# 样品截面局部放大, 其 SEM 照片如图 3 所示。

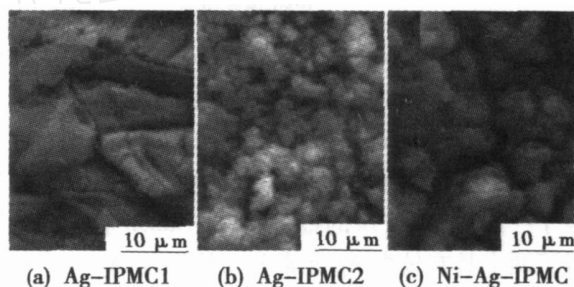


图 2 IPMC 表面电极的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of electrode surfaces of IPMC

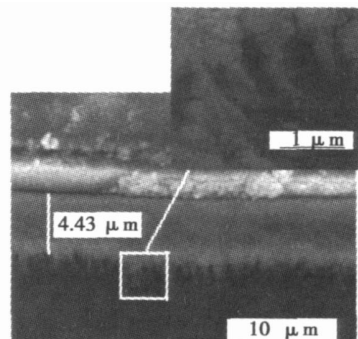


图 3 IPMC 银电极层结构的 SEM 照片

Fig 3 SEM image of electrode structure of IPMC

由图 3 可看到, 金属电极延伸到薄膜内部的过渡区, 过渡区的厚度约为 4.43 μm。在其末端有许多金属电极的枝条伸入到基体膜内部。Nemat-Nasser 和 Wu^[4] 研究 Flemio-1.44 基 IPMC 的微观形貌时发现, 金电极呈树枝状生长。从图 3 可见, Ag-IPMC2 中银元素在膜内部呈树枝状生长, 原因可能是在离聚物膜内部, 离子的扩散通常是由高浓度区向低浓度区进行, 同时离子也存在从低浓度区向高浓度区扩散。在一定温度区间内, 当这两种扩散机制达到平衡而且银电极生长到一定厚度的时候, 在金属表面就会形成一些孤立的三维岛, 这些孤立的三维岛的侧面具有很好的选择性, 在棱角处倾向于在其余晶粒前头向前生长且变细变尖, 增加了树枝状生长的倾向, 最终

形成树枝状晶。

3.2 IPMC截面的银元素分布

图4为Ag-IPMC2纵切面上进行Ag元素线扫描得到的Ag元素含量分布能谱图。

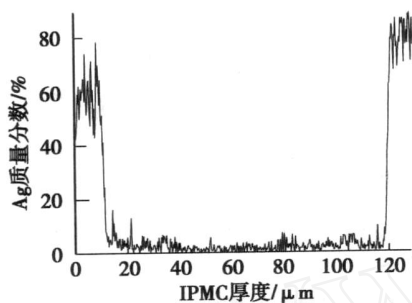


图4 Ag-IPMC2纵切面上银元素含量线分布能谱图

Fig 4 Distribution of silver contents along line EF on cross-section of Ag-IPMC2

从图4可明显观察到在基体膜的两表面上均覆盖了一层约6 μm 厚的银,在靠近Nafion膜表面处形成了两个具有较高Ag元素分布的平台,Ag元素的质量分数为65%~70%。在膜内部Ag元素呈明显的梯度分布,在指向膜内部的方向上,Ag元素质量分数在其平台之后出现了大幅度的降低,在基体膜中,银元素的质量分数接近于6%。这可能是由于阳离子的扩散系数通常比阴离子的大,阳离子失去了它们的价电子后离子半径比较小,因而更容易扩散。根据扩散动力学原理Ag[NH₃]₂NO₃溶液和还原剂的扩散流量随着扩散深度的增加而降低。在靠近薄膜表面处还原剂的浓度较高,而在远离固液界面的膜内还原剂的浓度较低,所以在Nafion膜内[Ag(NH₃)₂]⁺经还原剂还原后银元素含量急剧下降。

3.3 IPMC的电形变性能

在电压作用下IPMC样品具有明显的电形变性能。在复合膜的两侧施加1.25V,复合膜向一侧偏转;改变电流方向,复合膜向相反的方向偏转,其最大形变角度可达46°。复合膜的电形变性能可以从膜内部平衡离子M⁺的迁移来考虑,在膜两侧施加一定电压后膜内的离子进行重新分布和迁移,在膜内部产生一个电场,使阳离子向负极迁移,而阳离子在迁移过程中是以水合离子的形式存在的,使水在膜两侧分布不均,在膜内部产生水的浓度梯度场,由此产生一个使膜发生形变的动力,导致薄膜整体向一侧偏转。

IPMC电形变性能受很多因素影响,如电极结构、水的含量及反离子种类等。在实验中发现电极沉积过程处于重要位置,因为不同的沉积过程决定了IPMC电极的金属致密程度和均匀性,而电极的金属致密程度和均匀性决定了表面电阻的大小。通常在电压一定

时,表面电阻必须足够小时IPMC才能达到最大形变。用四探针法对不同IPMC电极的表面电阻进行测定,其结果见表2。

表2不同制备条件下IPMC试样的电形变数据

Tab 2 Electro-deformation data of IPMC for different process

样品	表面电阻 / $\Omega \cdot \text{mm}^{-2}$	连续形变次数	形变角度 / °
Ag-IPMC1	2.7	16	33
Ag-IPMC2	1.4	30	46
Ni-Ag-IPMC	0.3	14	21

在二次化学沉积银时,银在基体膜表面进行了均匀的分布从而形成了较低的电极表面电阻。从表2可看出2[#]的形变次数比1[#]的多,2[#]的形变角度比1[#]的大。在Ni-Ag-IPMC的制备中,一次化学沉积的Ag在电镀过程中主要作用是导电媒介。经过电镀,银和镍紧密连接,形成的导电层,大大降低了电极表面电阻。同时,由于Ni-Ag-IPMC表面覆盖了较厚的镍层,提高了IPMC的硬度和弹性模量,使其最大形变角度降低,但仍能在同样的形变位移下满足所需张力的需求。实验中发现膜的形变性能与膜失水率密切相关。IPMC在电场作用下,离子团簇的移动和静电渗透力拖动水分子迁移,其共同作用导致IPMC发生形变。因此,关键是阻止水分子从多孔电极表面渗出。实验中采用密封油对IPMC进行了密封,并考察了失水率对电形变性能的影响。IPMC的失水率与时间的关系曲线如图5所示。

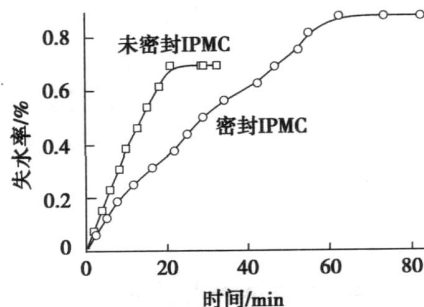


图5 IPMC试样的失水率与时间的关系曲线

Fig 5 Water Loss rate curves of IPMC

表面涂和未涂密封油保护层的IPMC在1.25V时进行电形变实验得到的数据见表3。由图5可以看出未密封试样曲线的斜率比密封试样的曲线斜率大。表3表明涂密封油的IPMC有较大的顶点最大位移和较多的连续形变次数。

上述现象表明,涂有密封保护层的IPMC的失水

(下转第54页)

参考文献

- 1 Polmear IJ, Couper M J. Design and development of an experiment wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures Metallurgical Transactions, 2000; A19 (4): 1 027
- 2 肖代红,王健农,陈世朴.微量 Ag对 Al-5.3Cu-0.8Mg合金组织和耐热性能的影响.机械工程材料, 2003; 27 (1): 38
- 3 Xiao D H, Wang J N, Ding D Y. Effect of Cu content on the mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy Journal of Alloys and Compounds, 2002; 343 (1/2): 77
- 4 肖代红,王健农,丁冬雁.稀土 Ce对铸态 AlCuMgAg合金耐热性能的影响.特种铸造及有色合金, 2004; (4): 20
- 5 夏卿坤,刘志义,余日成等.均匀化退火对 Al-Cu-Mg-Ag系合金组织和性能的影响.热加工工艺, 2006; 35 (4): 8
- 6 黄明宇,王典钧,陆惠生.供应态 LD10铝合金的超

塑性试验研究.轻合金加工技术, 1998; 26: 33

- 7 许晓静,王伟.工业供应态 LY12铝合金的超塑性.宇航材料工艺, 2002; 32(3): 44
- 8 Lee S, Berbon O B et al Developing superplastic properties in an aluminum alloy through severe plastic deformation Materials Science and Engineering, 1999; A272(1): 63 ~ 72
- 9 Backofen W A, Tumer L I, Avery D H. Superplasticity in an Al-Zn alloy. ASM Trans, 1964; 57: 980
- 10 Liu J, Chakrabarti D J. Grain structure and microtexture evolution during superplastic forming of a high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy Acta Materialia, 1996; 44: 4 647
- 11 Hasegawa H, Komura S, Utsunomiya A et al Thermal stability of ultrafine-grained aluminum in the presence of Mg and Zr additions Materials Science and Engineering, 1999; A265 (1/2): 188

(编辑 任涛)

(上接第 36页)

速率和失水量比未涂保护层的 IMC 的失水速率和失水量要小的多,其电形变性能较好。对于完全润湿的外部密封的 IMC,油层把 IMC 包裹起来起到隔离环境的作用,使得 IMC 中具有较多的水来形成水合离子以及满足形变时离子传输介质水的需求,从而有较多的水合离子在电压作用下迁移。在未密封的 IMC 样品膜的一端加负载电压时,IMC 裸露在空气中,由于自由水的挥发和电极端水电解作用,两者共同导致了 IMC 中的含水量急剧降低,水团簇尺寸减小,离子传输受阻;同时 IMC 大量失水导致膜的柔韧性变差,也同样加剧了其顶点最大位移和连续形变次数的减小。

表 3 涂保护层前后 IMC 的形变性能比较

Tab 3 Deformation performance of IMC with and without protective coating

IMC	顶点最大位移 /mm	连续形变次数
涂密封油	50	37
未密封	33	28

4 结论

(1)经二次化学沉积制得的 Ag-Nafion 基 IMC

的电形变效果比一次化学沉积的好,在 1.25 V 电压下其最大形变角度约为 46°;银在基体膜内部呈梯度分布。

(2)对于 Ni-Ag/Nafion 基的 IMC, Ni 均匀致密地分布在 Ag-Nafion 膜的表面,形成一层较厚的双金属电极层,有效地降低了其表面电阻。

(3)IMC 的形变次数和顶点最大位移与其失水率密切相关,在 IMC 表面涂装密封油能有效降低其失水率,提高了其电形变性能。

参考文献

- 1 Wang Y, Bachman M, Li G P et al Low-voltage polymer-based scanning cantilever for in vivo optical coherence tomography. Optics Letters, 2005; 30 (1): 53 ~ 55
- 2 罗玉元,李朝东,张国贤.基于离子聚合物金属复合材料 (IMC)的柔性致动器研究.中国机械工程, 2006; 17 (4): 410 ~ 413
- 3 王海霞,余海湖,李小甫等. Pt-Ni/Nafion 膜电致动材料的制备及性能研究.武汉理工大学学报, 2004; 26 (12): 5 ~ 8
- 4 Nemat-Nasser S, Wu Y. Comparative experimental study of ionic polymer-metal composites with different backbone ionomers and in various cation forms Journal of Applied Physics, 2003; 93 (9): 5 255 ~ 5 267

(编辑 吴坚)