

导电活性聚合物传感器和致动器的研究进展

吴新明 齐暑华 贺捷 段国晨

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 介绍了一些典型导电活性聚合物(CEP)的导电机理,重点论述了 CEP 在致动器及物理、化学传感器中的应用情况,提出了目前研究中存在的问题,指出了今后 CEP 致动器和传感器的发展方向是开发性能优异的新型 CEP 材料,并优化合成工艺,提高产率和稳定性,降低生产成本。

关键词 导电活性聚合物 传感器 致动器

自 20 世纪 70 年代中期发现导电活性聚合物(CEP)以来, CEP 已成为研究的热点^[1-2], 聚吡咯、聚 吩、聚苯胺等具有代表性的典型 CEP 引起了智能材料研究人员极大的兴趣^[3]。所谓智能材料是指能识别适当的环境刺激,并将这些刺激所提供的信息以适当的形式、在适当的时间内予以响应,同时伴有能量的转换和存储^[4]。电刺激可引起 CEP 的化学、电学、力学性质等发生巨大的变化。在合成 CEP 过程中可通过控制反应条件来控制其综合性能,最后利用电刺激的方法使 CEP 满足不同领域的应用要求。目前,以 CEP 制作的智能材料已广泛应用于各个领域,展现出良好的应用前景,尤其是在传感器和致动器应用方面具有操作简单、过程易于控制、灵敏度好等优点。笔者对一些典型的 CEP 进行概括,介绍了其在传感器和致动器方面的应用情况。

1 CEP 的导电机理

CEP 种类繁多,目前研究最多、应用最为广泛的主要有聚乙炔、聚苯胺、聚 吩和聚吡咯等 4 种本征型 CEP。有关 CEP 的导电机理,现在主要沿用了无机半导体理论的能带理论和分子导电的孤子理论和极化子理论^[5]。例如聚乙炔的共轭双键组成的分子链中,双键中的 π 电子可以看做是连通的,在外场作用下,电子云的变形具有明显的方向性。由于聚乙炔体系中有两个或两个以上状态完全相同的分子轨道,所以成键或反键的分子轨道在能量守恒的条件下,将分裂成能量相近但并不全同的分子轨道,因为能量相近,也就可以把它们看成一个能带,下面的能带相当于价带,上面的是导带,中间的空隙有利于电子的传输,从而达到导电的目的。而聚吡咯和聚苯胺这类聚合物的侧链上常带有可以进行可逆氧化还原反应的活性基团,有时候聚合物骨架本身也具有可逆氧化还原反应能力,当外界电极电位达到 CEP 活性基团的氧化或还原电位时,得到或失去一个电子,生成的相应还原或氧化基团以同样的方式再传输给相邻的基团,如此重复,直到将电子传送到另一侧电极,完成电子的定向传输^[6]。

2 CEP 致动器和传感器的研究应用

2.1 CEP 致动器

由于 CEP 独特的物理性能和氧化还原性能,在电化学的刺激下, CEP 在氧化态时其结构膨胀,在还原态时转变为无规线团而收缩,这样在不破坏聚合物链结构的情况下有可

能发生较大幅度的形变,从而实现其运动和动作^[7]。利用此性能,可以制成 CEP 致动器。可以预期, CEP 致动器在人工肌肉、康复医疗器械等方面的应用将收到更多关注^[8]。

在氧化还原过程中,离子进入和离开 CEP 材料所引起的体积变化可以高达 3%,在定容积或定长度的情况下,3% 体积变化产生的应力可达 10 MPa 数量级,完全可以与天然肌肉及压电聚合物材料相媲美。压电聚合物通常是用高电场加以驱动,电压要求为 100 ~200 V,而 CEP 的驱动电压一般只需 1 ~5 V。据报道,目前以聚苯胺和聚吡咯为基础制备的人工肌肉具有驱动电压低、形变小、产生应力大、重复精度高、疲劳寿命长等优点^[9]。

CEP 致动器现已应用于多种领域,目前以光为能量源的 CEP 致动器已研制成功。在该致动器结构中, CEP 将光能转换为电能,是致动器中最为关键和核心的部件^[10]。在网络时代,对于盲人来说,普通的电脑屏幕界面是接受信息的最大障碍,目前开发的盲人屏价格极其昂贵且难以更新换代,而未来的盲文浮凹界面或屏幕应当成本低且易于更新,其中的单个盲文点应采用低电压或低功率的致动器,通过电子运动使其凸起或下凹,从而将信息显示出来。近年来,澳大利亚 Quantum Technology 公司对电子盲文屏幕内的致动器进行了开发,屏幕上每个由盲文凹凸单元所构成的针点采用电子驱动的 CEP 致动器,以代替现有的“压电”工艺。其在 0.2 s 内可产生 0.5 mm 的轴向运动,应力负荷为 50 N,操作电压小于 20 V,工作寿命大于 10^6 个循环。利用此新型 CEP 致动器所设计的电子盲文屏可以代替目前使用的存在较多弊端的盲文屏幕,给盲人带来了福音^[11]。澳大利亚的北海医院以聚苯胺 CEP 致动器制备出一种康复手套,致动器分布于整个手套结构内,在病人康复过程中可提供动作的帮助^[12]。

CEP 致动器还可以应用在溶液环境中。将 CEP 与粘性非导电聚合物粘结在一起制成双层膜,并以此为电极置于溶液中,即可构成能够在电解质溶液中工作的弯曲运动致动器。这种致动器在电解质溶液中进行电化学氧化还原的过程中,利用双层薄膜中 CEP 材料的膨胀和收缩而产生弯曲,而另一侧的非导电聚合物不发生体积改变,可使双层膜可

逆弯曲 360°。D. Fabiana^[13] 对以聚吡咯薄膜和传统聚合物膜复合而成的双层膜构建的致动器进行研究发现, 致动器的弯曲速率与 CEP 承载的电流大小呈线性增加关系, 并与 CEP 的质量有关, 而与其尺寸无关。研究发现, 质量 3 mg 的聚吡咯制备的致动器在电流为 30 mA 时, 致动器薄膜在 9 s 内即可弯曲 180°, 可举起 1 000 倍于自身重的物体。另外, 科学家还以 CEP 为材料制备了 3 层薄膜致动器, 这种致动器可以随着负载质量的增加而自我调节响应电压和电流, 从而举起负载。这是一种具有触觉敏感性的电化学生机械装置, 它能感知负载质量并调节所需要的能量大小, 具有传感和执行的双重功能。

虽然 CEP 致动器已在医学、仿生等领域有诸多应用, 但笔者认为 CEP 材料的合成与性能、组装及调制等理论与工程问题都有待于进一步优化, 最新的研究成果并不意味着直接步入实际应用, 将 CEP 致动器推向市场、迈向高科技应用领域还有很多工作要做, 其研发工作可谓任重道远。

2.2 CEP 传感器

当 CEP 的氧化还原性质与应力、应变或其它物质的化学性质相结合, 就可以制得新型的物理传感器或化学传感器。其基本原理就是当传感部件的应力、应变或化学环境发生变化时, 引起 CEP 的电流、电阻等性能发生变化, 从而实现物理信号、化学信号向电信号的转变。

(1) 化学传感器

CEP 化学传感器主要应用在生物领域, 它是以 CEP 为载体或包覆材料固定生物酶、抗体、微生物等, 并以此作为敏感元件, 再与适当的信号转换或检测装置所构成。近年研制成功的以 CEP 为电极的离子传感器可以检测化学离子, 比如以功能芳香族二胺 CEP 制备的阳离子电极能够富集和探测许多金属离子, 在金属离子探测、环境检测、重金属离子传感器等方面显示出巨大的应用前景^[14]。以 CEP 为载体制备气体传感器的研究也是近年来的研究热点, 其原理是以 CEP 为载体或敏感材料, 吸附的气体与 CEP 之间产生电子授受关系, 通过检测 CEP 电导率的变化可以检测气体分子的存在与否, 其检测方法有伏安法、离子共振法、石英振子法等^[15]。表 1 列出近年来以 CEP 为载体制备的不同种类的离子传感器和气体传感器^[13, 16-25]。

表 1 CEP 离子、气体传感器

检测对象	CEP 种类	测试方法
H ⁺	聚苯胺	电位法
Pb ²⁺	聚吡咯/聚硫醚	安培法
Ag ⁺	芳香环聚合物	安培法
SO ₄ ²⁻	聚吡咯	安培法
抗坏血酸	聚苯胺/聚哌吩	安培法
CO ₂	聚苯胺/聚苯乙炔	阻抗法
NO	聚吡咯	微分电化学质谱法
乙醇	聚吡咯	测压法
NH ₃	聚吡咯/聚联苯	电导法
SO ₂	聚苯胺	吸收光谱
氯仿	聚 吩	阻抗法

1986 年, Foulds 将葡萄糖氧化酶固定在聚吡咯中构建了酶传感器, 揭开了构建 CEP 生物传感器的序幕。随后, 许多学者相继将不同的酶、抗体、DNA、细胞等生物活性物质固定于不同的 CEP 中, 研制出各种新型的生物传感器(见表 2)^[26-32], 其特点主要是响应性能强、制作过程简单可控。

表 2 CEP 生物传感器

检测对象	CEP 种类	固定方法	测试方法
葡萄糖	聚吡咯	包埋法	安培法
葡萄糖	聚吡咯/聚苯乙炔撑	共价键和法	安培法
胆固醇	聚吡咯/聚吡咯	吸附法	安培法
乳酸	聚苯胺	包埋法	安培法
尿酸	聚苯胺/聚乙炔	交联法	安培法
抗体	聚 吩	共价键和法	安培法
DNA	聚吡咯	共价键和法	交流阻抗法

(2) 物理传感器

CEP 物理传感器已用于物理环境特别是应力、应变的检测。例如利用纯聚吡咯薄膜或涂于拉伸结构表面的聚吡咯涂层等方法制得的聚吡咯 CEP 应变仪的传感灵敏度可通过尺度因子(单位长度变化所引起的电阻变化)、线性应变范围、线性度及滞后等加以表征^[33]。目前以聚吡咯纤维制得的 CEP 应变仪, 其线性应变范围可达 0 ~100%; 以聚吡咯为涂层材料制得的 CEP 应变仪, 在 20% ~60% 的应变范围内具有良好的线性响应, 而且存在很小的滞后。而现有以电容器为基的应变仪的线性应变范围仅为 0 ~4%^[34]。

在生物力学领域, 以聚苯胺或聚吡咯制成的 CEP 物理传感器已应用于运动服装。F. Garnier 等^[35]发明了一种运动护膝, 其中的 CEP 呈纤维形态, 动态范围为 0 ~100%, 当膝关节弯曲时, CEP 产生线性响应并输送给反馈器, 反馈器将电信号转变成声音信号, 但是这种传感器的灵敏度不高。随着计算机和印刷技术的发展, 通过制备超薄 CEP 薄膜或者向 CEP 中接枝化学功能基团, 这些技术可有望突破其灵敏度不高的瓶颈, 使其在生物力学等领域得到更加广泛的应用。

3 结语

CEP 已在有关智能材料体系或结构中得到长足的发展和 应用, 但是目前仍存在以下几个问题。

(1) 对其应用理论知识解释不足, 对其固有的动态内涵了解不够充分。目前人们在聚苯胺的结构、掺杂、改性、应用等方面已经取得了可喜的成绩, 但对于其掺杂机制和导电机理仍有较大的争议。

(2) 尽管 CEP 在许多方面已获得应用, 并且已经产业化, 但是其市场规模仍受到限制, 仍然存在一些问题需要解决, 如溶解性差、难于加工、合成过程对环境产生污染、导电率仍需要进一步提高等。

(3) 需进一步开发与纳米技术相结合的性能优异的新型 CEP 材料, 优化合成工艺, 提高产率和稳定性, 降低生产成本, 从而提高器件质量和寿命。

(4) 如何开发一种新型便捷的加工工艺, 降低生产成

本, 进一步提高 CEP 的本征性能, 将是今后 CEP 致动器和传感器的发展方向之一。

总之, CEP 致动器和传感器的应用研究目前还处于实验室的探索阶段, 仅在少数领域实现了有限应用。我们相信, 古老而又新兴的 CEP 材料通过进一步的研究开发, 可望在国民经济的各个领域获得广泛应用。

参考文献

- [1] Sapurina I, et al. Colloids and Surfaces, 2000, 180(1-2): 193-198.
- [2] Ghanbari K H, et al. Electrochimica Acta, 2006, 52(4): 1514-1522.
- [3] Rahmanifar M S, et al. Journal of Power Sources, 2002, 110(1): 229-232.
- [4] Xiao P, et al. Carbon, 2000, 38(4): 626-628.
- [5] Kirova N, et al. Synthetic Metals, 2003, 135(4): 461-462.
- [6] David T W. Synthetic Metals, 2002, 126(2-3): 289-293.
- [7] Gaoyi Han, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 99(1-2): 525-531.
- [8] Han Gaoyi, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 569(2): 169-174.
- [9] Susumu H, et al. Synthetic Metals, 2006, 156(2-4): 351-355.
- [10] Philippe M, et al. Sensors and Actuators A: Physical, 2006, 130-131(14): 1-11.
- [11] Andres P, et al. Sensors and Actuators A: Physical, 2007, 136(2): 656-664.
- [12] Zainudeen U L, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 134(2): 467-470.
- [13] Fabiana D. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 494(1): 60-68.
- [14] Liu J, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 135(1): 195-199.
- [15] Junhoe C, et al. Biosensor and Bioelectronics, 2003, 18(10): 1241-1247.
- [16] Prem C P, et al. Talanta, 2001, 55(4): 773-782.
- [17] Pascal M, et al. Perspectives in Bioanalysis, 2005, 90(1): 297-330.
- [18] Yoshio H, et al. Experimental Hematology, 2001, 29(2): 194-201.
- [19] Zhang Lei, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 568(1): 189-194.
- [20] Oho T, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 522(2): 173-178.
- [21] Michael E G, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, 365(1-2): 29-34.
- [22] Fang Q, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, 84(1): 66-71.
- [23] Payne P A, et al. Monitoring of Water Quality, 1998, 67(2): 151-166.
- [24] Guadarrama A, et al. Analytical Chimica Acta, 2000, 411(1-2): 193-200.
- [25] Kazuki N. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, 83(1-3): 270-275.
- [26] Chaubey A, et al. Anal Chim Acta, 2000, 407(1-2): 97-103.
- [27] Guiseppi E A, et al. Macromol Sci Pure Appl Chem, 2001, 38(12): 1575-1579.
- [28] Lillie G, et al. Sensors and Actuators, 2001, 78(1-3): 249-256.
- [29] Brahim S, et al. Biosens Bioelectron, 2002, 17(1-2): 53-59.
- [30] Kros A, et al. Sensors and Actuators, 2001, 80(3): 229-233.
- [31] Wang J, et al. Anal Chim Acta, 1999, 402(1-2): 7-12.
- [32] Korri Y H, et al. Anal Chim Acta, 2002, 469(1): 85-92.
- [33] Nguyen T A, et al. Synthetic Metals, 2003, 137(1-3): 1445-1446.
- [34] Yu J B, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 108(1-2): 305-308.
- [35] Gamier F, et al. Science and Technology, 2008, 90(2): 1150-1158.

ADVANCES ON SENSORS AND ACTUATORS BASED ON CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS

Wu Xinming, Qi Shuhua, He Jie, Duan Guochen

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The theory of several typical conductive electroactive polymers was summarized, and their applications in sensors and actuators were reviewed. The problems existing in actual research were put forward. The development trends of sensors and actuators based on conductive electroactive polymers were pointed out, such as developing high performance material, optimizing synthesis, improving yield and stability and decreasing production cost.

KEYWORDS conductive electroactive polymer, sensor, actuator

印度塑料需求将呈两位数增长

日前在印度塑料大会上埃克森美孚化学公司聚烯烃全球业务部副总裁 John Verity 预测, 今后 5 年印度塑料需求将以两位数字增长。由于亚洲人口增长及发展中国家聚合物用量增加, 印度塑料需求的长期前景看好。

John 的观点得到印度国有石油巨头印度石油天然气公司旗下 Petro-additions 有限公司 CEO 的认同, 后者预计印度对聚合物的需求将会增加, 并至少持续到 2030 年。然而, 他预计 2020 年后印度聚合物的产需就有可能持平。

(中化网)