

DOI:10.3969/j.issn.1001-4551.2017.05.005

聚吡咯机械传感器传感特性研究*

尚星良,王湘江*

(南华大学 机械工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:针对聚吡咯在传感器方面的应用问题,对其作为机械传感器时的传感特性进行了研究,提出了一种在施加外部静态偏转的情况下,采集 PPy 机械传感器传感输出的微弱电信号的测量方法,并建立了具有屏蔽外界干扰功能的输出信号测量系统。对传感器施加由小变大和由大变小两组偏转位移,在屏蔽外界干扰的条件下依次测得了对应的传感输出信号,通过分析传感输出电压与输入偏转位移之间的关系,得到了完整的聚吡咯传感输出/回程特性曲线方程。研究结果表明,该测量系统能够实现测量 PPy 机械传感器在静态偏转的状态下所输出的电压信号,且传感输出与输入变化规律基本一致;由得到的特性曲线方程可以发现,在其传感过程中存在非线性迟滞现象,该发现可以为聚吡咯用于制作机械传感器提供一定的实验依据和参考。

关键词:聚吡咯;唐南平衡;干扰屏蔽;传感特性

中图分类号:TH14

文献标志码:A

文章编号:1001-4551(2017)05-0450-05

Sensing characteristics of mechanical sensor made with PPy

SHANG Xing-liang, WANG Xiang-jiang

(School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Aiming at the application of PPy (polypyrrole) in the sensor, the sensing characteristics of the PPy mechanical sensor were studied. A method to measure the weak electric output signal of the sensor was presented under the condition of external static deflection applied, and the output signal measuring system was established with the function of shielding external disturbance. PPy sensor was applied by two sets of deflection displacements, the former values changed from small to large, the latter from large to small, then the corresponding sensor output signals were obtained in the shielding of external interference, by analyzing the relationship between the input deflection displacement and sensor output voltage, complete PPy sensor output characteristic curve equation of To-go and backhaul was gotten. The results indicate that the measurement system can achieve the output voltage signal of PPy mechanical sensor in the state of static deflection, and the sensor output keeps in line with the change of the input basically. Nonlinear hysteresis phenomena exists in the process of sensing according to the characteristic curve equation. The result provides a certain experimental basis and reference for the production of PPy mechanical sensor.

Key words: polypyrrole; donnan equilibrium; shielding interference; sensing characteristics

0 引 言

聚吡咯作为最常见的导电聚合物之一,具有环境稳定性好、导电率高、制作方法简单等多种优点,受到科研工作者的广泛关注^[1]。

聚吡咯是一种物理化学性能优异的导电聚合物,在很多方面有着良好的应用前景。共轭聚合物较于压电聚合物而言,其机械阻抗和弹性模量相对较小,检测灵敏度高,具有可逆性和良好的机械性能,故制成的传感器应用范围更广^[2-4]。聚吡咯微位移机械传感器能

收稿日期:2016-12-04

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ6128)

作者简介:尚星良(1990-),女,河南安阳人,硕士研究生,主要从事微位移驱动器系统建模及控制方面的研究. E-mail:792086735@qq.com

通信联系人:王湘江,男,博士,教授,博士生导师. E-mail:wangxiangjiang72@163.com

感受规定的被测信号,并按一定规律将其转换成可测的电信号,与传统的机械传感器不同的是,聚吡咯微位移机械传感器集敏感元件、转换器件、载体于一身,具有结构简单、灵活小巧、便于安装的优点。将导电聚合物应用与传感器方面的研究始于20世纪80年代,聚吡咯因其具有良好的导电性能和掺杂(氧化)/脱掺杂(还原)特性,且制备简单,已被广泛应用于制作生物、电化学、离子、气敏传感器等^[5-8]。重点研究聚吡咯薄膜在机械传感器的应用特性,已被证实,聚吡咯在微位移传感器方面的应用,与其可逆的氧化还原特性密切相关。目前,国外的一些科研工作者如 Tina Shoa^[9], Gursel Alici^[10]已对聚吡咯薄膜在机械传感器方面的应用做了一部分研究,但国内对之研究成果还比较少,所以分析聚吡咯的传感特性是十分有必要的。

本研究将针对聚吡咯型导电聚合物建立传感测量模型,并采用屏蔽干扰的方式减低传感测量时外界对输出结果的影响,分析机械变形量与输出信号之间的关系,从而得到聚吡咯薄膜用作机械传感器时的部分特性。

1 传感测量模型建立

1.1 聚吡咯驱动器简介

聚吡咯驱动器是一种由3种物质组成的复合结构,示意图如图1所示。



图1 聚吡咯驱动器结构示意图

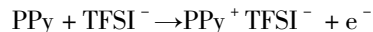
其中间一层为PVDF,厚度为110 μm,是一种绝缘的具有渗透性的惰性聚合物,用来分离电化学分子,同时可以储存导电离子TFSI⁻。PVDF膜两表面上通过溅射镀上厚度范围为10 Å~100 Å的金层,用于增强导电性,金层上利用电化学沉积方法得到两个聚吡咯层,为可动部分,厚度分别为30 μm。通过发生氧化还原反应,上、下聚吡咯层体积各发生改变,达到驱动的效果。

PPy层制备时掺杂有TFSI⁻离子,实验表明,添加掺杂剂致使PPy具有稳定的导电性,符合传感器的设计要求^[14]。其阴离子电荷分散程度较高,易发生电离。当对聚吡咯驱动器施加一定的电压时,正极的PPy/TFSI⁻发生氧化反应,同时,负极的PPy/TFSI⁻发

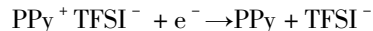
生还原反应,根据Gandhi建立的模型,发生氧化反应的正极PPy层吸收阴离子发生膨胀,而发生还原反应的负极PPy层释放阴离子发生收缩,致使驱动器表现为朝负极方向弯曲。

化学反应式见下:

(1)氧化反应:



(2)还原反应:



此外,离子交换过程中的溶剂分子以及介于置换离子和聚合物共轭链之间的静电力也会对驱动器的体积变化造成影响。外部施加载荷,导致传感器薄膜体积变化,从而导致短暂的离子浓度变化,离子浓度梯度导致唐南平衡发生变化,使得在薄膜层与电解质的接触面出现离子流,产生充放电过程,生成电压^[11-13]。从另一个角度来说,外部施加变形引起聚合物层拉伸从而导致主链条拉伸产生氧化还原电流,但由于测量电压输出信号的难度较于电流信号相对较小。

故本实验选择测量电压输出信号作为传感输出来分析聚吡咯机械传感特性。

1.2 测量实验介绍

该实验所采用的聚吡咯材料的尺寸为10 mm × 2 mm。在对聚吡咯机械传感器的输出信号进行测量实验之前,需先对其施加电压进行驱动测试,以保证所用材料性能正常,传感信号测量结束后再次进行驱动实验,确保在整个传感输出信号的测量过程中,聚吡咯传感器始终处于正常状态。

聚吡咯传感器输出信号测量装置由五部分组成:偏转位置固定装置、铜夹及引出线、屏蔽盒、信号采集卡和计算机。该装置如图2所示。

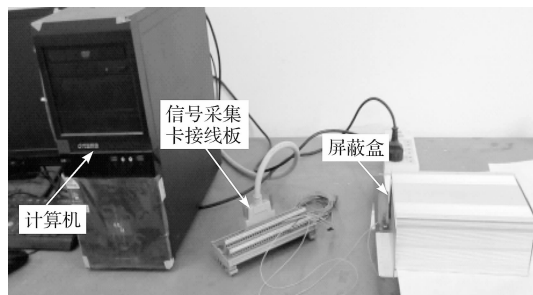


图2 聚吡咯传感信号测量装置

本研究对传感输出信号进行测量之前,先将其浸泡在浓度为1 mol/L的有机溶剂Li + TFSI/PC溶液中浸泡30 min左右,以保证PVDF膜充分吸收溶液,聚吡咯传感器内部的氧化还原反应能顺利持续进行,从而测得有效输出信号。

因对传感输出信号进行直接测量时测得的数据是比较微弱仅为 mV 级别的电信号,外部干扰对测量结果的准确度有较大的影响,而外界干扰影响程度主要由其他用电仪器的电磁干扰决定的,本研究选择封闭铝制屏蔽盒对测量实验过程的电磁干扰进行屏蔽,一方面起到吸收内部干扰信号的作用,另一方面防止外部的辐射电磁能进入测试区域,同时减低人员操作对实验的影响,使测试结果更准确。经多次试验测定,应用屏蔽盒时测得的干扰误差数值可减少约 50%。干扰误差用符号 e 表示,因测得的误差值为在一定范围内上、下波动,故对其取均值。屏蔽盒封闭效果如图 3 所示。

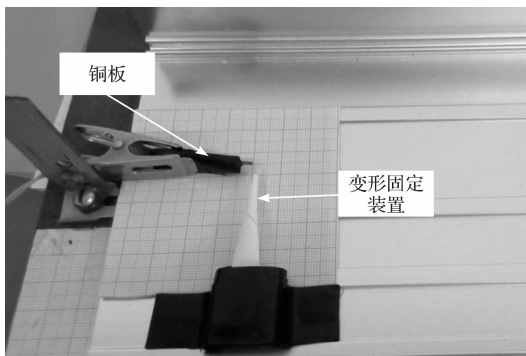


图 3 屏蔽盒内部图示

正式测量聚吡咯传感器输出电压信号时,本研究首先将屏蔽盒位置进行固定,然后利用偏转位移固定装置抵住聚吡咯传感器末端使其保持在固定偏转位置不变,然后尽可能封闭屏蔽盒使得测量准确度提高,通过信号采集卡将输出的电压信号传入电脑进行储存。因偏转位移固定装置是可以实现纵向伸缩并固定的,通过多次测量即可得到不同偏转位置下的传感输出信号。测量数据结果表明,虽然并未对输出的弱电压信号进行放大,但在屏蔽干扰的情况下,拾取的原始输出信号已呈现较强的规律性,考虑到增加信号放大装置会引入新的误差和干扰,所以本研究采用了直接检测并分析的实验方法。令偏转位移量用 x 表示,测得的传感电压用 y 表示,得出偏转位移为 3.5 mm 的传感器输出信号,其采样时间为 0.1 s,图像如图 4 所示。

由图 4 易知,测得的输出信号在一定范围内是上、下波动的,又参考测得的空误差数值图像表现(屏蔽测量状态下未夹持聚吡咯传感器),故对测得的信号也进行取均值的数据处理。

2 实验及结果分析

本研究根据上述介绍的实验方法分别测量去程

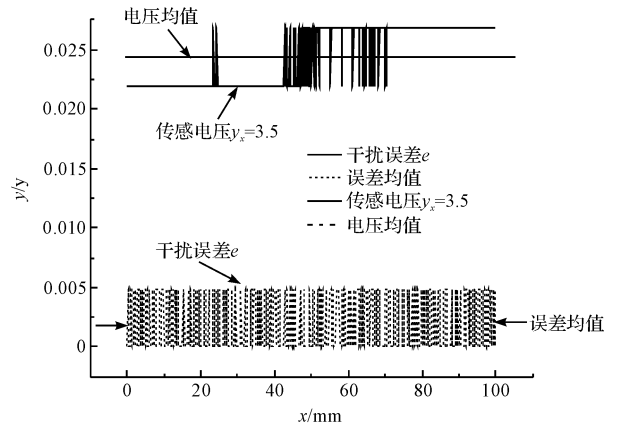


图 4 去程偏转 3.5 mm 传感输出信号图示

(偏转位移逐渐增大)和回程(偏转位移逐渐减小)过程中的聚吡咯传感器依次输出信号,由测量结果可知,测量过程中的误差值是远小于测量值的,故测量的电压输出有效。测得的去/回程电压信号具体数值如表 1 所示。

表 1 聚吡咯机械传感器去程输出电压统计

偏转位移 x_1/mm	传感电压 y_2/V	偏转位移 x_2/mm	传感电压 y_2/V	干扰误差 e/V
0.9	0.009 8	3	0.024 4	0.001 7
1.6	0.012 2	2.5	0.022 8	0.001 7
2.3	0.019 6	2.2	0.020 0	0.001 7
3.2	0.024 2	1.3	0.013 7	0.001 7
3.5	0.024 4	1	0.010 6	0.001 7

得到的去程传感电压-偏转位移图像如图 5 所示。

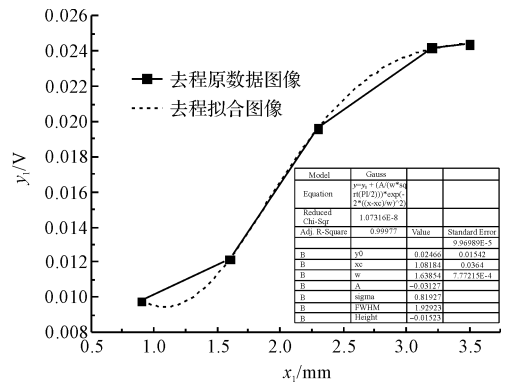


图 5 去程偏转位移-传感输出电压图像及拟合曲线

由图 5 易知,随着偏转位移逐渐增大,测得的电压信号也是逐渐变大的。对去程实测数据图像进行非线性拟合,得到拟合方程:

$$y_1 = 0.024\ 66 + \left(\frac{-0.031\ 27}{1.638\ 54 * \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) * e^{(-2 * (\frac{x_1 - 1.081\ 84}{1.638\ 54}))^2} \tag{1}$$

式中: x_1 —去程偏转位移变形量, y_1 —去程电压输出

信号。

式(1)的校正系数为99.98%,拟合曲线如图5所示。

由图5可知,在偏转位移为1.6 mm ~ 2.3 mm时,传感电压与偏转位移基本呈线性关系,由之前所做的聚吡咯驱动特性分析可知,当对聚吡咯施加一定的驱动电压时,其内部产生的拉力值与电荷转换是成比例的,所以当输出变形与驱动电压呈接近线性关系时驱动器的应用性是较好的。已证实,当聚吡咯用作机械传感器时,外部施加变形与聚吡咯层对应产生的的应力呈线性关系,所以聚吡咯传感应用可视为其驱动过程的逆进行。在偏转位移-传感电压线性相关时其传感特性更稳定,去程时,此段的斜率为0.011。剩余范围的电压-偏转关系可参考式(1)。

由于聚吡咯在应用过程一般是左右摆动而非单方向偏转,笔者继续测量了当偏转位移逐渐减小时的传感电压输出情况,具体数值如表1所示。

同样,对得到的回程实测图像进行非线性拟合,得到拟合方程式:

$$y_2 = 0.028\ 93 + \left(\frac{-0.262\ 24}{4.843\ 82 * \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) * e^{(-2 * (\frac{x_j + 2.178\ 95}{4.843\ 82}))^2} \quad (2)$$

式中: x_2 —回程偏转位移, y_2 —回程传感电压。

式(2)的校正系数为98.26%,拟合曲线如图6所示。

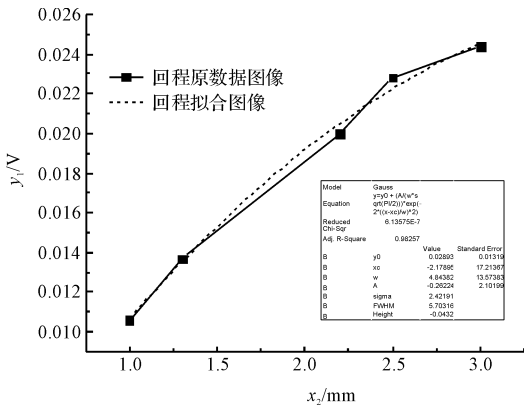


图6 回程偏转位移-传感输出电压图像及拟合曲线

较于去程,回程拟合曲线变化较为平缓,随着偏转位移增大测得的传感电压依旧是逐渐增大的。

基于前期 PPy 驱动特性研究表明^[15],聚吡咯驱动过程中,其两端施加的电压一般为1 V ~ 1.5 V,远大于该次实验测得的传感输出电压值,所以虽然传感信号对驱动过程存在耦合效应^[16],但因其影响很小,故忽略不计。已证实,在聚吡咯驱动过程中,驱动电压与

输出位移之间存在非线性迟滞关系,这将会造成聚吡咯驱动器可控性差,定位精度下降等缺陷,因聚吡咯材料的传感与驱动过程是相逆的,在其传感过程中也可能存在迟滞现象。

笔者将测得的去/回程数据放在一起比较,拟合图像如图7所示。

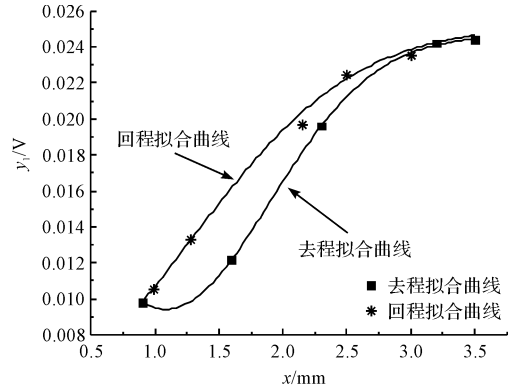


图7 去/回程偏转位移-传感输出电压拟合图像

由图7可知,聚吡咯作为机械传感器时,在偏转位移由小变大再继续变小的整个过程中,其去程变化趋势曲线与回程曲线明显不重合,所以可以得知,和驱动过程相似,在聚吡咯传感过程中同样存在非线性迟滞现象。

观察式(1,2)可知,聚吡咯机械传感器去程和回程的非线性拟合方程模式是一致的,仅存在参数的变化,令 x_i, x_{i+1} 和 x_j, x_{j+1} 分别为聚吡咯机械传感器偏转位移上的两组相邻点,故可得到聚吡咯机械传感数学模型:

$$y = \begin{cases} 0.024\ 66 + \left(\frac{-0.031\ 27}{1.638\ 54 * \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) * e^{(-2 * (\frac{x_j - 1.081\ 84}{1.638\ 54}))^2} & x_{i+1} > x_i, y_1(x_{i+1}) > y_1(x_i) \\ 0.028\ 93 + \left(\frac{-0.262\ 24}{4.843\ 82 * \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) * e^{(-2 * (\frac{x_j + 2.178\ 95}{4.843\ 82}))^2} & x_{j+1} < x_j, y_2(x_{j+1}) < y_2(x_j) \end{cases} \quad (3)$$

式中:上式—去程时偏转位移-传感电压关系式,下式—回程时偏转位移-传感电压对应的关系方程。

3 结束语

笔者所研究的聚吡咯机械传感器,可通过测量其传感输出电压信号判断传感器的偏转变形状态,其传感电信号输出与机械变形时内部产生的氧化还原反应密切相关,通过对聚吡咯机械传感器的去/回程传感电

压信号进行分析,可知随着偏转位移逐渐增大,得到的传感输出电压信号也是逐渐增大的,这与驱动过程中输出位移随驱动电压增大的现象是一致的。

综合分析去/回程的偏转-电压拟合曲线,可以得到两个结论:

(1)在一定范围内,电压输出信号与偏转位移变形量基本呈线性关系,在此范围内聚吡咯传感特性是较好的,本次实验中,这个推荐应用范围为 1.6 mm ~ 2.3 mm,该段斜率为 0.011,该范围之外的输出电压-偏转变形关系可参考公式(1,2);

(2)在聚吡咯用作机械传感器时,其外部施加的机械变形量与传感输出电压信号之间存在非线性迟滞关系,而这种现象会对聚吡咯机械传感器的应用造成不利影响,该实验得到的仅为聚吡咯机械传感的迟滞外环,对于其多层迟滞内环以及其在复杂情况下的传感性能,还需进一步深入研究。

参考文献 (References):

- [1] 蔡本慧,曹 雷,王肇君. 导电聚合物聚吡咯的制备,性质及应用[J]. 化工科技市场,2010,33(5):11-16.
- [2] 田素坤,王湘江. 导电聚合物驱动器电化学机械特性的研究[J]. 中国机械工程,2016,27(8):1043-1046.
- [3] 刘怀民,王湘江. 三层结构导电聚合物驱动器动态特性及其建模研究[J]. 机电工程,2015,32(6):783-787.
- [4] 田素坤,王湘江. 导电聚合物驱动器悬臂梁模型建立及柔性抓取装置设计[J]. 传感技术学报,2016,29(4):489-494.
- [5] 陈智栋,杨艳伟,赵希岳. 以膨胀石墨为基底的聚吡咯电化学免疫传感器[J]. 分析测试学报,2011(10):1123-1127.
- [6] 张秀花,万 恺,梁振兴. 基于聚吡咯的胆固醇电化学生物传感器的制备与性能研究[J]. *Modern Food Science and Technology*,2015(4):170-175.
- [7] 谢爱娟,程 文,孔 泳. 基于导电聚吡咯生物电化学传

感器的研究进展[J]. 分析测试学报,2012(11):1464-1469.

- [8] DANESHKHAH A, SHRESTHA S, AGARWAL M. PPy/PMMA/PEG-based sensor for low-concentration acetone detection [J]. *Smart Biomedical and Physiological Sensor Technology*,2014(5):1117-1128.
- [9] SHOA T, MADDEN J D W, MIRFAKHRAI T. Electromechanical coupling in polypyrrole sensors and actuators [J]. *Sensor and Actuators A: Physical*,2010,161(1-2):127-133.
- [10] ALICI C, SPINKS C M, MADDEN J D. Response characterization of electroactive polymers as mechanical sensors [J]. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*,2008,13(2):187-196.
- [11] ALVARADO M A, CAVALBO D O, REHDER G, et al. Optical humidity sensor using polypyrrole [J]. *The international Society of Optical Engineering*,2012(2):138-146.
- [12] WU Yan-zhe, ALICI C, MADDEN J D W. Soft mechanical sensors through reverse actuation in polypyrrole [J]. *Advanced Functional Materials*,2007(9):3216-3222.
- [13] KHALILI N, NAGUIB H E, KWON R H. Transmission line circuit model of a PPy based transmission mechanical sensor [J]. *The international Society of Optical Engineering*,2015(4):1117-1125.
- [14] LIANG G, ZHU L, XU J, et al. Investigations of polypyrrole-coated cotton fabrics prepared in blends of anionic and cationic surfactants as flexible electrode [J]. *Electrochimica Acta*,2013,103(8):9-14.
- [15] 尚星良,王湘江. 基于 PI 模型的聚吡咯迟滞特性分析 [J]. 测试技术学报,2016(4):38-44.
- [16] 卢绪智. 导电聚合物材料多场耦合行为的数值分析 [D]. 北京:北京工业大学机械学院,2005.

[编辑:李 辉]

本文引用格式:

尚星良,王湘江. 聚吡咯机械传感器传感特性研究[J]. 机电工程,2017,34(5):450-454.

SHANG Xing-liang, WANG Xiang-jiang. Sensing characteristics of mechanical sensor made with PPy [J]. *Journal of Mechanical & Electrical Engineering*, 2017,34(5):450-454.

《机电工程》杂志: <http://www.meem.com.cn>