

文章编号:1673-9981(2020)03-0253-06

导电聚吡咯在微型扑翼飞行器中的应用^{*}

刘凤丽¹,叶锦涛¹,郝永平¹,刘双杰²

1. 沈阳理工大学机械工程学院,沈阳 110159;2. 沈阳理工大学装备工程学院,沈阳 110159



摘要: 导电聚吡咯是一种新型智能材料,能够在低电压驱动下产生较大的弯曲变形,也能够在受到力和位移输入的情况下产生电流电压,这一特点使其既可应用于执行器中又可应用于传感器中。导电聚吡咯具有尺寸小、柔性高、灵敏度强等特点,尤其适合应用于微小型仿生机械结构中。介绍了导电聚吡咯的工作机理,归纳了导电聚吡咯执行与传感功能的研究现状。同时,以微型扑翼飞行器为应用背景,对导电聚吡咯的执行与传感应用开展了分析,并对导电聚吡咯的相关技术难点进行了总结。

关键词: 导电聚吡咯;微型扑翼飞行器;执行器;传感器;应用

中图分类号:TH14

文献标识码:A

20世纪90年代,美国国防高级研究计划局(DARPA)首次提出了微型飞行器(Micro Air Vehicle, MAV)^[1]的概念,在翼展小于15 cm的微型飞行器中,扑翼飞行器具有明显的飞行优势,但随着尺寸的降低,飞行器的重量也需要降低,这就对飞行器中的主要功能元件—执行器和传感器的重量提出了要求。于是,同时兼有执行功能与传感功能的新型智能材料导电聚吡咯,逐渐引起微型扑翼飞行器研究人员的关注,在微型扑翼飞行领域中导电聚吡咯的使用将有助于微型扑翼飞行器往更小更轻的方向发展。

导电聚吡咯属于一种高分子导电聚合物,它是

一种复合型材料,由多孔隙聚偏氟乙烯(PVDF)、金属镀层和具有电活性的聚吡咯(PPy)组成。导电聚吡咯既具备执行功能,也具备传感功能。当对其接通较低的电压时(低于1 V),导电聚吡咯就会向负极方向产生较大的弯曲形变,在这一过程中,电能转化为机械能,产生力和位移的输出,由于输入电压低而输出位移大,因此导电聚吡咯适于实现微小型执行功能;当将导电聚吡咯一端固定,对另一端输入力使其变形时,它能将机械能转化为电能,输出电流和电压,此时,通过对电压的测量,就能分析出输入力及位移的大小,因而导电聚吡咯可完成传感功能^[2]。图1为导电聚吡咯示意图和实物图^[3]。

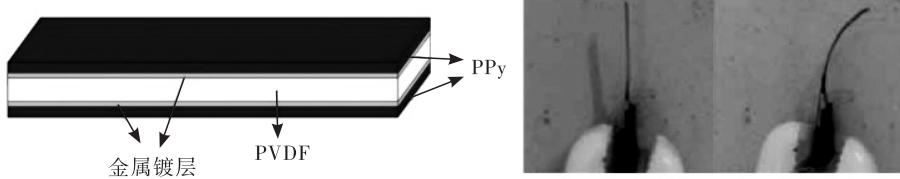


图 1 导电聚吡咯示意图和实物图

(a)示意图;(b)实物图

Fig. 1 Schematic diagram and physical picture of conductive polypyrrole

(a) schematic diagram; (b) physical picture

收稿日期:2020-04-30

* 基金项目:辽宁省教育厅科研项目基金(LG201911)

作者简介:刘凤丽(1975-),女,辽宁辽阳人,副教授,博士,研究方向为机械电子工程, E-mail:lfengli2003@126.com.

通讯作者:叶锦涛(1996-),男,河南信阳人,硕士研究生,研究方向为导电聚合物聚吡咯,E-mail:2238642921@qq.com.

1 导电聚吡咯工作机理

导电聚吡咯属于一种导电聚合物，聚合物是指单体之间通过产生共价键的方式相结合而形成更大的分子，导电聚合物是指具有共轭 π 键、经过掺杂而由绝缘体变为导体的聚合物。吡咯的聚合过程可以用阳离子自由基聚合机理来解释，在聚合过程中吡咯单体首先失去一个电子被氧化成阳离子自由基，两个阳离子自由基脱掉两个质子形成二聚体，二聚体又被氧化成阳离子自由基，这个阳离子自由基继续与阳离子自由基发生反应，使聚合链增长，从而生成长链式聚吡咯^[4]。但是，纯聚吡咯的导电性较差，需经掺杂才能拥有良好的导电性，经过掺杂的聚吡咯的电导率可达1000 S/cm，已达到金属导电范畴。聚合物要想实现导电需要满足两个条件，一是在大分子的链间和链内存在导电通道，二是有足够的载流子（空穴、离子或电子等）。导电聚吡咯内长的共轭聚合物分子链，提供了电子自由流动的通道。根据能带理论，能带如果部分填充，就可以导电，掺杂的目的就在于将 π 轨道中的电子拉出或将电子加入 π 空轨道中，产生能量居半的半充满能带，从而降低能带间的能量差，使电子或空穴迁移的阻碍力变小，促进电子在通道内自由流动，最终体现为导电能力的提升。图2为吡咯单体和聚吡咯的结构图。

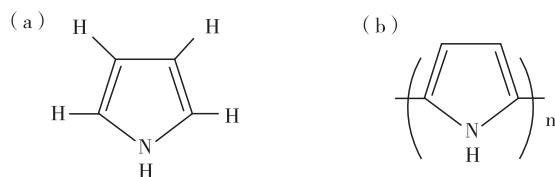


图2 吡咯单体和聚吡咯结构图

(a) 单体图；(b) 结构图

Fig. 2 Structure picture of pyrrole monomer and polypyrrole
(a) monomer diagram; (b) structure picture

导电聚吡咯两外侧为经掺杂的聚吡咯，中间层为聚偏氟乙烯(PVDF)膜。PVDF膜除具有储存电解液的功能外，还具有较高的压电常数和柔性^[5]。当对两侧的聚吡咯层通电后，导电聚吡咯将在电场作用下发生氧化还原反应。接电源负极的一侧发生还原反应，膜内掺杂的阴离子TFSI⁻离开带负电荷的一侧，向带正电荷的一侧聚吡咯层转移，负极

聚吡咯层还原收缩；接电源正极的一侧发生氧化反应，获得阴离子TFSI⁻及其携带的溶剂分子从而出现氧化膨胀，宏观上导电聚吡咯会朝着负极方向产生弯曲变形。此外，导电聚吡咯还具备传感能力，聚吡咯层发生的氧化还原反应是可逆的，当对导电聚吡咯的一端施加位移时，会引起聚吡咯层拉伸，使得主链条延长进而产生氧化还原电流，可通过输出的电信号进行测量，从而判断施加在导电聚吡咯上的位移大小。导电聚吡咯正极的氧化反应方程式 $\text{PPy} + \text{TFSI}^- \rightarrow \text{PPy}^+ \text{TFSI}^- + \text{e}^-$ ，负极的还原反应方程式 $\text{PPy}^+ \text{TFSI}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{PPy} + \text{TFSI}^-$ ，导电聚吡咯的工作示意图如图3所示。

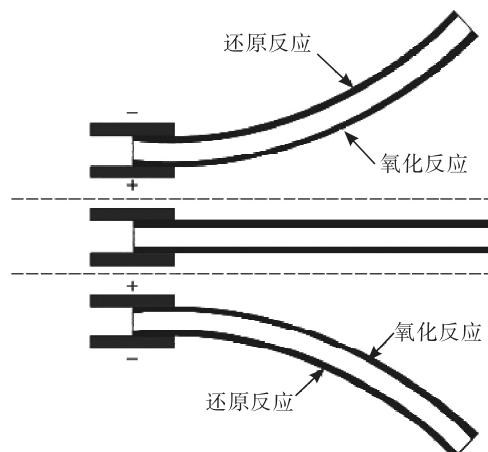


图3 导电聚吡咯的工作示意图

Fig. 3 Schematic diagram of working of conductive polypyrrole

2 导电聚吡咯执行与传感功能的研究现状

导电聚合物的现代研究起源于1977年，美国科学家Alan 和日本科学家Shirakawa发现聚乙炔这种聚合物经掺杂后导电性能可提升多个数量级，达到了类比金属的导电性能^[6]。在导电聚合物的模型研究方面，Madden等人^[7]设计出了双层导电聚合物的等效模型，提出了离子扩散—机械弹性变形模型。Fang等将该方法应用于三层导电聚合物上，建立了扩散—电化学机械模型^[8]。在制备方面，Kuwabara等人^[9]研究作为氧化剂的凝聚相的晶体发现，其能诱导导电聚合物纳米颗粒及其累积膜的形成。在机械特性方面，Alici 和 Astratine 等

人^[10-11]开展了一些相关研究工作。在应用方面, Smela 等人^[12]利用聚吡咯的生物相容性及聚吡咯能在液体电解质环境工作的特性, 制备出导电聚合物血管连接器, 该血管连接器由聚吡咯驱动器构成, 工作时驱动器发生收缩变成圆筒状, 将驱动器的两端分别插入血管的两个断口, 由于聚吡咯在空气中氧化膨胀引起驱动器膨胀, 驱动器与血管壁紧密结合, 从而实现血管的连接。Michael 等人^[13]将导电聚合物驱动器与电化学氧气传感器进行组合, 设计了一套氧气控制系统, 系统内的氧气浓度由电化学氧气传感器监测, 传感器输出的电压通过放大器后驱动导电聚合物控制球阀的开合, 从而配合氮气的增加实现系统内氧气浓度的维持与调节。

在国内方面, 左双双^[14]利用电化学沉积法制备出了聚吡咯驱动器并发现, 当沉积温度控制在 $-25\sim-30^{\circ}\text{C}$ 之间、聚合时间控制在 10 h、电流密度设置为 0.1 mA/cm^2 时, 得到的 PPy 薄膜均匀致密且导电性好。韩高义^[15]进行了三层弯曲型导电聚合物的制备, 并验证了聚合物执行器顶端的承受力, 在 $\pm 0.1\text{ V}$ 的电压下, 重量为 0.4 mg 的执行器可以举起 10 mg 的重物, 在正弦直流电压的作用下其往复摆动的角度可达到 90° 。王湘江等人^[16-18]制备出了导电聚吡咯驱动器样本, 在电活性聚合物非线性特性研究的基础上, 对可在空气中工作的导电聚吡咯的特性进行了相关研究和分析发现, 导电聚吡咯作为机械传感器时, 随着偏转位移的增大输出的电压信号也会随之增大, 且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。张隆等人^[19]发现, 聚吡咯薄膜加以修饰可用于 pH 传感, 并且可以结合生物分子应用在基于 FET 的生物传感器中。导电聚吡咯具有质量轻体积小、柔性高、输入电压低等特点, 尤其适合用于微型机械结构, 在扑翼 MAV 中有望实现执行、传感等方面的功能应用。

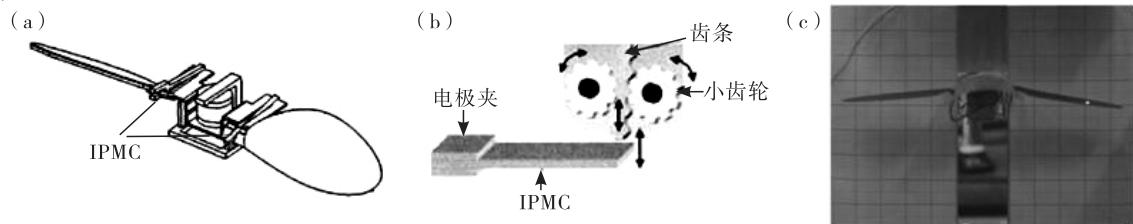


图 4 电活性聚合物在扑翼 MAV 中的应用
(a) 扑翼式仿蝇机器人结构; (b) 齿轮齿条放大机构; (c) 仿生扑翼飞行器

Fig. 4 Application of electroactive polymer in flapping wing MAV

(a) flapping wing fly-like robot structure; (b) pinion and rack amplifying mechanism; (c) bionic flapping wing aircraft

3 导电聚吡咯在微型扑翼飞行器中的应用分析

3.1 电活性聚合物在微型扑翼飞行器中的研究进展

导电聚吡咯与离子聚合物金属复合物 (Ionic polymer-metal composites, IPMC) 同属于电活性聚合物, IPMC 具有与导电聚吡咯相似的机械性质, 输入低电压即可输出大位移, 而且也具有较高的柔性。IPMC 由两外层的金属电极和中间层的离子交换膜组成, 在其厚度方向上施加电场后, 水合阳离子通过纳米尺度的通道从原有区域向阴极一侧聚集, 水分子的移动会引起阴极膨胀、阳极收缩, IPMC 向阳极方向弯曲。由于导电聚吡咯属于新型智能材料, 近些年来才开始引起科研人员的广泛关注, 相较于 IPMC 而言, 导电聚吡咯在扑翼领域内的研究相对较少。

中科院沈阳自动化研究所^[20]提出了一种扑翼式仿蝇机器人结构(图 4(a)), 将 IPMC 作为转向驱动器并与翅膀连接, 使得扑翼飞行器具备转向功能。厦门大学徐兵^[21]采用化学镀的方法制得 IPMC, 探索了基膜梯度、电压频率对输出力和输出位移的影响, 将 IPMC 粘贴在柔性翅膀上来实现扑翼机构的扑动和扭转, 并测得在共振频率下 IPMC 扑翼驱动器的扑动力达到最大。Soon-Gie Lee 等人^[22]将导电聚合物 IPMC 作为驱动翅膀扑动的机构, 并将齿轮齿条作为放大机构增加 IPMC 翅膀的扑动角(图 4(b)), 由 IPMC 运动产生的扑动角度最大可达 85° 。Zhao 等人^[23]结合 IPMC 材料的优越性和仿生甲虫扑动原理, 研制出一种仿生扑翼飞行器(图 4(c)), 验证了高电压和低频电压会产生较大的扑动位移。

图 4 电活性聚合物在扑翼 MAV 中的应用

3.2 导电聚吡咯在微型扑翼飞行器中的应用优势

导电聚吡咯在微型扑翼飞行器中的应用具有如下优势：导电聚吡咯集致动与传感为一体，既可以用于执行器，也可以用作传感器；导电聚吡咯驱动电压低，适合用在低电压供电的微型扑翼飞行器中；导电聚吡咯质量轻、体积小，易附着于机翼和机身上；导电聚吡咯通电时产生的柔性弯曲变形能完成电机难以完成的工作；导电聚吡咯本身不含机械零件，能替代局部位置电机的使用，起到提升仿生性能及减轻重量的效果。

3.3 导电聚吡咯在微型扑翼飞行器中的执行应用分析

扑动：导电聚吡咯输出的变形一般为弯曲变形，在正弦直流电压下运动状态是往复运动，昆虫和鸟类在扑翼时也是往复扑动翅膀，可将导电聚吡咯用在微型扑翼飞行器上用作驱动翼面扑动的机构，使其一端固定在机身上，另一端与翼面连接，如图5导电聚吡咯工作位置示意中A1和A2位置。

提高翼面升力：将导电聚吡咯贴在翼面上，如图5导电聚吡咯工作位置示意中B1和B2位置。将上侧聚吡咯接电源正极，下侧聚吡咯接电源负极，当通电时，翼面会在导电聚吡咯的作用下产生变形，导电聚吡咯弯曲时会在翼面上形成拱形区域，此时，经过上下翼面的气流路径长度便会出现差异，气流流经上翼面的速度大于流经下翼面的速度，形成的压力差可起到增加升力的效果。

尾部转向：鸟类通过调节尾翼来保持飞行中的平衡，将导电聚吡咯安装在飞行器尾翼部位，一端固定于机身，一端悬空，通电时，导电聚吡咯发生弯曲变形，便能起到引导尾部气流流向的作用，从而实现飞行器转向的功能；

俯仰：将导电聚吡咯分别安装在两翅翼前缘部位，如图5导电聚吡咯工作位置示意中C1和C2位置。使导电聚吡咯一端与翼面前缘主翅脉连接，一端与传动装置连接，即可将导电聚吡咯通电时产生的弯曲变形转呈为翼面的上下扭转，当两翼的导电聚吡咯同时工作时，两翼面都会产生扭转，此举可调节飞行器的飞行攻角，实现飞行器的俯仰角度变换。

翼面转向：将导电聚吡咯分别贴在两翼面上，通电时只通单侧翼面上的导电聚吡咯，如选图5中B1。由于该翼面会产生拱形区域，升力增强，而另一

翼面升力不变，飞行器会因两翼的升力不同而出现转向。也可将导电聚吡咯分别与两翼面前缘主翅脉连接，如图5中C1和C2位置。通电时只通单侧翼上的导电聚吡咯或对两翼上导电聚吡咯输入不同电压，两翼面会随其翼上导电聚吡咯的不同变形而产生不同的俯仰角，进而可实现转向。也可将导电聚吡咯设为局部翅脉的替代部分，通过调整单侧翼面的变形，使得两翼升力出现不同，进而小幅度调整飞行方向及姿态。



图5 导电聚吡咯工作位置示意图

Fig. 5 Working position diagram of conductive polypyrrole

3.4 导电聚吡咯在微型扑翼飞行器中的传感应用分析

当将导电聚吡咯作为传感器使用时，将其一端固定形成类似悬臂梁的结构，对导电聚吡咯的另一端施加位移，引起聚吡咯层拉伸，使得主链条延长从而产生氧化还原电流，位移作用的同时导电聚吡咯体积也会发生变化，其内部离子浓度会随体积的变化发生短暂变化，此时在聚吡咯层与电解质层的接触界面会出现离子流，产生充放电过程并形成电压^[24-25]。电压的大小反应输入位移的大小，通过对输出电压信号的测量分析外部施加的位移大小，从而实现传感功能。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，随着偏转位移逐渐增大，输出电压信号也逐渐增大；而对于相同的机械输入，传感器长度越短，输出的电压和通过的电流就越高^[26]。

在扑翼飞行器飞行过程中，风对飞行器的影响极大，这就要求飞行器应当具备感知风的能力，以便能根据风的情况调整飞行姿态，以保持自身平衡和完成飞行任务。导电聚吡咯不仅可以“输入电，输出位移”，也可以“输入位移，输出电”，这一特性

使得其适合用作微小型机械结构的传感器,相较于传统传感器,导电聚吡咯的特点是质量极轻,处于毫克级别。将导电聚吡咯安装在机翼上时,将其一端固定在翅膀根部,另一端安装在翼面上,由于机翼一直处于扑动状态,可将翼面的变形及机翼的受力转化为电信号;当将导电聚吡咯安装在机身上时,设置于机体的外表面,一端与机体固定,其余部分悬在空中,当飞行器飞行时,气流会作用在导电聚吡咯上,气流的作用力使其产生弯曲变形,此时输出的电信号可以反映当前气流的相对来流速度。

4 结语

目前研究阶段,导电聚吡咯的工作时长受PVDF膜内离子浓度的影响,随着工作时间的增长,膜内离子浓度会逐渐下降,从而导致导电聚吡咯只能在空气中短时间工作;导电聚吡咯材质较为柔软,虽可产生较大的变形,但产生的应力较小,只适宜用于对应力要求较低的飞行器,或将多个导电聚吡咯组合使用,以输出较大的应力,上述的应用分析是较理想化的;导电聚吡咯从通电到产生形变需经过一定的响应时间,上述分析只能作为一种应用展望,实际应用有待于导电聚吡咯技术的进一步发展,目前导电聚吡咯在微型扑翼飞行器应用中存在的问题有待今后的研究。

导电聚吡咯在微型扑翼领域内的应用前景广阔,有着很大的研究空间。导电聚吡咯凭借其自身体积轻、质量小、驱动电压低、易产生柔性变形等特点,可在微型扑翼飞行器中实现控制扑动、俯仰、转向等执行器功能,也可完成作为传感器的功能,对于微型扑翼飞行器的发展研究意义深远。

参考文献:

- [1] 周超,吴江浩.微型扑旋翼飞行器悬停的空气动力学研究[J].无人系统技术,2018(4):33-42.
- [2] 曹建波,任钰雪,鄂世举,等.介电弹性体驱动器柔性电极技术发展动态[J].电子元件与材料,2017,36(7):9-16.
- [3] 张腾腾,王湘江.导电聚吡咯的电化学性能研究[J].机工程,2018,35(5):469-474.
- [4] GENIES E M, BIDAN G, DIAZ A F. Spectro electrochemical study of polypyrrole films[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1983, 149(1-2):101-113.
- [5] 刘旭,武澎,吕延军.一种柔性PVDF压电薄膜传感器的制备方案[J].仪表技术与传感器,2016(1):4-6.
- [6] JURGEN HEINZE, BERNARDO A, FRONTANA-URIBE, et al. Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts [J]. Chem Rev, 2010, 110:4724-4771.
- [7] MADDEN P G A, MADDEN J D W, ANQUETIL P A, et al. The relation of conducting polymer actuator material properties to performance[J]. IEEE J Ocean Eng, 2004, 29(3):696-705.
- [8] FANG Y, TAN X B, SHEN Y, et al. A scalable model for trilayer conjugated polymer actuators and its experimental validation[J]. Mater Sci Eng C: Biomim Supra-mol Syst, 2007(28):421-428.
- [9] KUWABARA K, OAKI Y, MURAMATSU R, et al. Crystal-surface-induced simultaneous synthesis and hierarchical morphogenesis of conductive polymers[J]. Chemical Communications, 2015, 51(47): 9698-9701.
- [10] ALICI G, PUNNING A, SHEA H R. Enhancement of actuation ability of ionic-type conducting polymer actuators using metal ion implantation[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 157:72-82.
- [11] ASTRATINE L, MAGNER E, CASSIDY J, et al. Electrodeposition and characterisation of copolymers based on pyrrole and 3, 4-ethylenedioxythiophene in BMIM BF₄ using a microcell configuration [J]. Electrochimica Acta, 2014, 115:440-448.
- [12] SMELA E. Conjugated polymer actuators for biomedical applications[J]. Adv Mater, 2003, 15 (6):481-494.
- [13] MICHAEL K A, MURRAY L J, GEOFFREY M S, et al. An integrated electrochemical sensor-actuator system [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2004, 114(1): 65-72.
- [14] 左双双,习爽.基于聚吡咯的导电聚合物驱动器的制备及驱动特性研究[J].分析化学,2019,47(12):1960-1966.
- [15] HAN G Y, SHI G Q. High-response tri-layer electrochemical actuators based on conducting polymer films [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 569:169-174.
- [16] WANG X J, ALICI G, TAN X B. Modeling and inverse feedforward control for conducting polymer actuators with hysteresis [J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(2):025015.
- [17] 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(英文)[J].传感技术学报,2016(4): 489-494.
- [18] 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.
- [19] 张隆, 强敏, 付伟宜, 等. 电化学制备聚合物膜用于 PH 传感的研究[J]. 仪表技术与传感器, 2017(5):14-18.
- [20] 李洪谊. 一种扑翼式仿蝇机器人: 中国, 200920015028.7[P]. 2010-03-03.
- [21] 徐兵. 基于人工肌肉的微扑翼驱动技术研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [22] SOON-GIE Lee. Performance improvement of IPMC (ionic polymer metal composites) for a flapping actuator [J]. International Journal of Control, Automation and Systems, 2006(4):748-755.
- [23] ZHAO Y, XU D, SHENG J Z, et al. Biomimetic beetle-inspired flapping air vehicle actuated by ionic polymer-metal composite actuator [J]. Applied Bionics and Biomechanics, 2018, 3(17):1-7.
- [24] MA Alvarado, CARVALHO D O, REHDER G, et al. Optical humidity sensor using polypyrrole [J]. The international Society of Optical Engineering, 2012 (2): 138-146.
- [25] KHALILY, NAGUIB H E, KWON R H. Transmission line circuit model of a PPy based trilayer mechanical sensor [J]. The international Society of Optical Engineering, 2015(4):1117-1125.
- [26] 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.

Application of conductive polypyrrole in micro flapping wing aircraft

LIU Fengli¹, YE Jintao¹, HAO Yongping¹, LIU Shuangjie²

1. School of Mechanical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China

Abstract: Conductive polypyrrole is a new intelligent material, that can generate large bending deformation under low voltage driving, and can also generate current and voltage under the condition of force and displacement input. This feature makes it applicable to both actuator and sensor. Conductive polypyrrole has characteristics of small size, high flexibility, and strong sensitivity, and is especially suitable for application in micro-mini bionic mechanical structures. The working mechanism of conductive polypyrrole is introduced, and the current research status of the executive and sensing functions of conductive polypyrrole is summarized. At the same time, based on the application background of the micro flapping-wing aircraft, the implementation and sensing application of conductive polypyrrole were analyzed, and the related technical difficulties of conductive polypyrrole were summarized.

Key words: conductive polypyrrole; micro flapping-wing aircraft; actuator; sensor; application