

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Tehnoloogiainstituut

Edgar Hamburg

**VEDELIKU ELEKTROOSMOOTNE TRANSPORT VASK-SÜSINIK-
IOONPOLÜMEERKOMPOSIIDIS**

Magistritöö materjaliteaduses (30 EAP)

Juhendaja: Urmas Johanson

Tartu 2016

Vedeliku elektroosmootne transport vask-süsinik-ioon-polümeerkomposiidis

Käesolevas töös on uuritud vedeliku elektroosmootset transporti vask-süsinik-ioonpolümeerkomposiidis. Uuritava süsteemi uudsus seisneb süsinikvildile elektrokeemiliselt sadestatud vase kasutamises elektrokeemiliselt aktiivse elektroodina, mis võimaldab saavutada vedeliku elektroosmootset transporti pingetel 0,5 V ja alla selle. Membraanina, läbi mille vedelikku transporditakse on kasutatud Nafion ionopolümeeri ning pumbatavaks lahuseks erineva kontsentratsiooniga CuSO_4 vesilahuseid. Töö käigus selgus, et uuritava süsteemi korral sõltub läbi membraani transporditud vedeliku ruumala süsteemi läbinud elektrilaengust lineaarselt, kusjuures iga membraani läbinud Cu^{2+} -iooni kohta transporditakse läbi membraani keskmiselt 16-17 veemolekuli. Samuti selgus, et vedeliku pumpamise kiirus sõltub rakendatud pingest vahemikus 0,1 V kuni 0,5 V lineaarselt.

Märksõnad: elektroosmoos, ionopolümeer, vask, Nafion

Teadusala CERC koodid: T152 Komposiitmaterjalid, T150 Materjalitehnoloogia, P400 Füüsikaline keemia, P401 Elektrokeemia

Electroosmotic transport of fluid in copper-carbon-ionic polymer composite

In this work the electro-osmotic transport of fluid through copper-carbon-ionic polymer composite was studied. The novelty of this work lies in the non-gassing copper electrodes used to promote electro-osmotic flow of water through ionic polymer, in this case a Nafion membrane. Non-gassing copper electrodes provide an opportunity to promote electro-osmotic flow using low voltages of 0,5 V and less. It was found that there is a linear relation between the amount of fluid transported through the membrane and the charge passed through the system. On average, 16-17 water molecules were transported through the membrane per every transported Cu^{2+} -ion. It was also found, that there is a linear relation between flow rate and applied potential in potential range of 0,1 to 0,5 V.

Keywords: electro-osmosis, copper, ionic polymer, Nafion

CERC research field codes: T150 Material technology, T152 Composite materials, P400 Physical chemistry, P401 Electrochemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	4
2. Kirjanduse ülevaade.....	5
2.1. Mikropumpade ülevaade, nende rakendused ja perspektiivid	5
2.2. Elektrosmootsed mikropumbad	7
2.2.1. Elektroosmoos.....	7
2.2.2. Klassikalised elektrosmootsed mikropumbad.....	8
2.2.2.1. Vee elektrolüüs klassikalistes elektrosmootsetes mikropumpades	10
2.2.3. Elektrokeemiliselt aktiivsete elektrodidega elektrosmootsed mikropumbad	11
2.2.4. Ioonpolümeermembraanidega elektrosmootsed mikropumbad	13
2.3. Probleemid terminoloogiaga	14
3. Eksperimentaalne osa.....	15
3.1. Vedeliku transport vask-süsinik-ioonpolümeerkomposiidis	15
3.2. Mõõterakk ja mõõtmise meetodika.....	17
3.3. Ruumala kasv Nafioni pundumise tõttu	20
3.3.1. Ruumala kasv süsteemi kokkupanekul	20
3.3.2. Ruumala kasv eksperimendi käigus	21
3.4. Eksperimendi tulemused ja arutelu	23
3.4.1. Süsteemi komponentide mõju elektrosmootsele pumpamisele.....	23
3.4.2. Pumpamise efektiivsus.....	25
3.4.3. Pumbatava vedelikukoguse sõltuvus laengust	28
3.4.4. Pumpamiskiiruse sõltuvus rakendatud pingest	29
Kokkuvõte.....	31
Summary	32
Kasutatud kirjandus.....	33

1. Sissejuhatus

Viimasel ajal on üha rohkem tähelepanu pööratud erinevate seadmete ja süsteemide miniaturiseerimisele. Üheks võimaluseks on teha seda mikrovedeliksüsteemide, täpsemalt mikropumpade abil. Neis süsteemides on tööpõhimõtte kohalt tähtsad osad või elemendid suurusega 100 μm või alla selle ning kasutatavad vedelikukogused on väikesed: mikrolitrid ja vähem.

Mikropumbad ja neil põhinevad süsteemid leiavad kasutust bioloogias, meditsiinis ning kosmosetehnoloogias. Konkreetseks näiteks on erinevad miniatuursed mõõte- ja analüüsisüsteemid, mille eeliseks on võimalus kasutada väiksemaid proovide ja reagentide koguseid ning vähendada tekkivate jäätmete kogust. Samuti annab selliste süsteemide kasutuselevõtmine võimaluse kiirendada mõõtmisprotsessi, muuta mõõtesüsteemid portatiivseks ning vähendab käsitsi protsessi sekkumise vajadust.

Üheks füüsikalise-keemiliseks nähtuseks, mida on kasutatud mikropumpade valmistamiseks on elektroosmoos ehk vedeliku liikumine läbi kapillaaride või poorse keskkonna välise elektrivälja mõjul. Seni uuritud elektroosmoossete mikropumpade ühiseks puuduseks on kõrgete tööpingetega kaasnev vee elektrolüüs, mis muudab pumpamiskiiruse ebakorrapäraseks. Üheks võimaluseks vee elektrolüüsi vältimisel on elektrokeemiliselt aktiivsete elektrodide kasutamine. See tähendab, et elektrodide osalusel ja nende pinnal toimuvatel reaktsioonidel on tähtis roll pumpamise mehhanismis. Sellistes süsteemides teostatakse elektroosmoosset pumpamist madalatel potentsiaalidel (potentsiaalierinevus $< 1,23 \text{ V}$) elektroodidel toimuvate redoksreaktsioonide käigus tekkivate laetud osakeste (näiteks prootonite) vahendusel. Seejuures on madalate potentsiaalide kasutamise tõttu välistatud vee elektrolüüs.

Käesoleva töö eesmärk on uurida vedeliku elektroosmoosset transporti vask-süsinik-ioonpolümeerkomposiidis. Uuritava süsteemi uudsus seisneb süsinikvildile elektrokeemiliselt sadestatud vase kasutamises elektrokeemiliselt aktiivse elektrodina, mis võimaldab saavutada vedeliku elektroosmoosset transporti pingetel 0,5 V ja alla selle, välistades vee elektrolüüsi. Membraanina, läbi mille toimub vedeliku elektroosmoosne transport, kasutatakse CuSO_4 -lahuses pundunud katioonselektiivset Nafion ioonpolümeermembraani.

2. Kirjanduse ülevaade

Käesolevas töös uuritud vask-süsinik-ioonpolümeerkomposiidis toimub vedeliku transport samal põhimõttel, mis elektroosmootsetes mikropumpades. Seetõttu annab järgnev peatükk ülevaate mikropumpadest, keskendudes elektroosmootsetele mikropumpadele ning nende arengule.

2.1. Mikropumpade ülevaade, nende rakendused ja perspektiivid

Paljudes valdkondades, alates bioloogiast ja meditsiinist kuni kosmosetehnikani, on väga tähtis roll erinevatel süsteemidel, mille töö põhineb väikestel vedelikuhulkadel. Kõnealuste süsteemide töö käigus toimub nende vedelikukoguste juhtimine (erinevad klapid), pumpamine või sellega muul moel manipuleerimine. Seejuures on kasutatav vedelikukogus väike: ruumala jääb mikrolitri suurusjärku või isegi alla selle. [1]

Konkreetseteks näideteks selliste süsteemide kasutamisest on bioloogiliste proovide liigutamine miniatuursetes mõõtesüsteemides [2–4] või jahutusvedeliku pumpamine läbi mikrostruktuursete soojusvahetite [5–7].

Kohati on eelkirjeldatud süsteemides võimalik kasutada passiivseid, peamiselt pindpinevusel põhinevaid pumpamismehhanisme [8,9]. Lisaks on teatud rakendustes võimalik kasutada mikrovedelike transpordiks makroskoopilisi pumpasid, rõhu- või vaakumkambreid ning -klappe [1].

Samal ajal on palju süsteeme, kus passiivseid mehhanisme kasutada ei saa ning kus on väga suur vajadus aktiivsete pumpade järele, mis oleksid miniatuursed ja pumbatava vedelikukogusega ligilähedaselt samas suuruskaalas. Selliseid pumpasid nimetatakse pumbatavate vedelikukoguste ning pumba mõõtmete järgi mikropumpadeks ning mikrovedeliksüsteemideks. [1]

Järgides rangelt mikroelektromehaaniliste süsteemide nimetamise tava, omistatakse detsimaalliide *mikro-* seadmetele ja süsteemidele, milles tööpõhimõtte kohalt tähtsad osad või elemendid on suurusega 100 μm või alla selle. Sama kehtib ka teiste

detsimaalliidete (*nano-*, *piko-*) kohta. Seega pump, mis suudab pumbata mikro- või nanoliitreid ei ole tingimata mikro- või nanopump. [1]

Üheks põhiliseks mikropumpade uurijate eesmärgiks on olnud ravimite kehasisene manustamine. Aastal 1977 avaldasid Luft *et al* artikli, milles nad tutvustasid elektroosmootset insuliinipumpa [10]. See taastäidetav insuliinipump koosnes polümeersest ioonpolümeermembraanist, mis oli paigutatud kahe Ag/AgCl-elektroodi vahele. Esmaseks pumbatavaks lahuseks oli naatriumkloriidi vesilahus, mis liigutas mobiilset separaatorit, mis omakorda liigutas insuliinilahust. Separatori olemasolu oli vajalik vältimaks elektrodide või membraani insuliiniga saastumist ning vastupidi – tagamaks insuliinilahuse puhtust.

Kehasiseste mikropumpade korral ei ole tähtis korraga suure ruumala pumpamine – näiteks suhkruhaiguse korral jääb päevas manustatud insuliini kogus alla milliliitri –, vaid väga tähtis on täpse ravimikoguse manustamine. [1]

Samuti on palju tähelepanu pööratud bioloogilise ja keemilise analüüsi süsteemide miniaturiseerimisele [11,12]. Mõõtesüsteemide mõõtmete vähendamine annab võimaluse kasutada väiksemaid proovide ja reagentide koguseid ning vähendada tekkivate jäätmete kogust [13]. Samuti kiirendab see mõõtmisprotsessi, vähendab käsitsi protsessi sekkumise vajadust ning annab võimaluse muuta mõõtesüsteemid portatiivseks [1]. Kuna mikrovedeliksüsteemides on peaaegu alati tegemist vedeliku laminaarse, mitte turbulentsel voolamisega, tähendab see, et vedelike segunemine toimub molekulaarse difusiooni teel [1]. Ehkki makroskoopiliste vedelikukoguste korral võtaks selline segunemine aega päevi, toimub see mikrovedeliksüsteemides, kus vedelikukogused on väikesed ning kapillaarid on väga kitsad, sekundite või minutite jooksul [14].

Mikropumpade laialdase kasutuselevõtmise üheks eelduseks on nende võimekus pumbata erinevatesse suurusjärgudesse jäävaid vedelikukoguseid. Üksikute rakkudega manipuleerimiseks peaksid mikropumbad hakkama saama pikoliitrite pumpamisega [15–17]. Ravimite väljatöötamisel kasutatavad mikrokiipidel põhinevad mikrovedeliksüsteemid täidavad väga erinevaid ülesandeid, nagu näiteks DNA amplifikatsioon, osakeste eraldamine kapillaarelektroforeesis ja mass-spektromeetris,

ning peavad nende ülesannete täitmiseks suutma täpselt pumbata erinevaid vedelikukoguseid, alates sadadest pikoliitritest kuni sadade mikrolitriteni [18–20].

Mikropumpade valmistamiseks on kasutatud erinevaid füüsikalisi-keemilisi nähtusi, nagu näiteks: elektrohüdrodünaamika, magnetohüdrodünaamika ja elektroosmoos. Samuti on mikropumpasid valmistatud makroskaalas kasutatavate pumpade – nagu näiteks laba- ja tsentrifugaalpump – miniaturiseerimise teel. [1]

Võrreldes teiste mikropumpadega on elektroosmootsetel mikropumpadel mitmeid eeliseid: nendega on võimalik saavutada ühtlast pumpamiskiirust, pumpamise suunda on võimalik pinge polaarsuse muutmisega muuta ning kuna neis ei ole liikuvaid osi, on neid lihtne integreerida olemasolevatesse mikrovedeliksüsteemidesse [21].

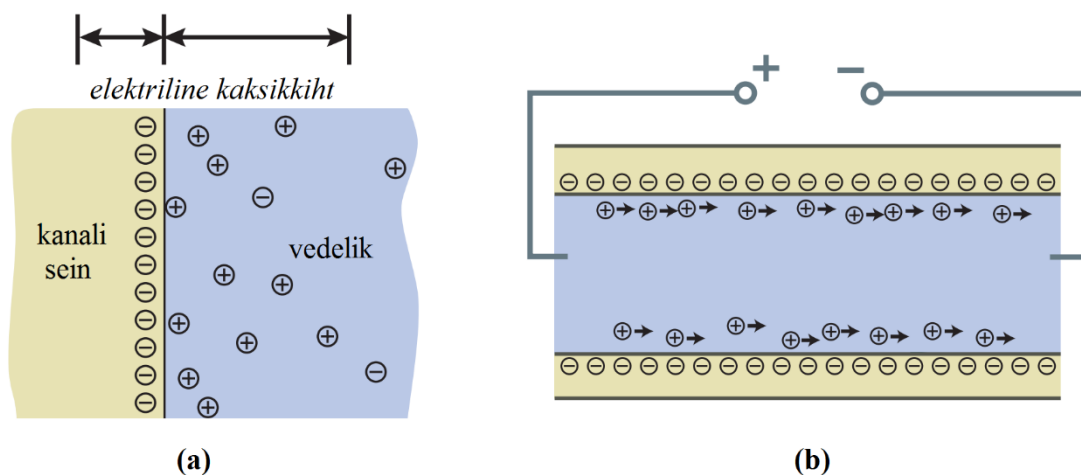
2.2. Elektroosmootsed mikropumbad

Kuna käesolevas töös uuritud vask-süsinik-ioonpolümeerkomposiidis toimuv vedeliku transport põhineb elektroosmoosil, annab järgnev peatükk ülevaate elektroosmoosist, elektroosmootsetest mikropumpadest, nende korral esinevatest probleemidest ning võimalikest probleemide lahendustest.

2.2.1. Elektroosmoos

Elektroosmoos (ingl *electro-osmosis*, siin ja edaspidi EO) on vedeliku liikumine läbi kapillaaride või poorse diafragma välise elektrivälja mõjul [22].

Kui laetud sisepinnaga mikro- või nanokanalisse paigutada vedelik, mis sisaldab ioone (näiteks vesi), siis tasakaalustamiseks kanali sisepinnal olevat laengut liiguvad vedelikus sisalduvad vastasmärgiga ionid kanali sisepinnale, tekitades seeläbi elektrilise kaksikkihi (Joonis 1a). [1]



Joonis 1. a) Elektrilise kaksikkihi moodustumine laetud sisepinnaga kanali ja vedeliku kokkupuutepinnal. b) Välise elektrivälja rakendamisel toimuv vedeliku liikumine mikrokanalis.

Piki kanalit välise elektrivälja rakendamisel pannakse kaksikkihi vedelfaasi kuuluvad ioonid elektrivälja suunas liikuma (Joonis 1b). Liikuma pandud ioonid panevad kogu kapillaaris sisalduva vedeliku endaga kaasa liikuma ning seda nähtust nimetatakse EO pumpamiseks. [1,23]

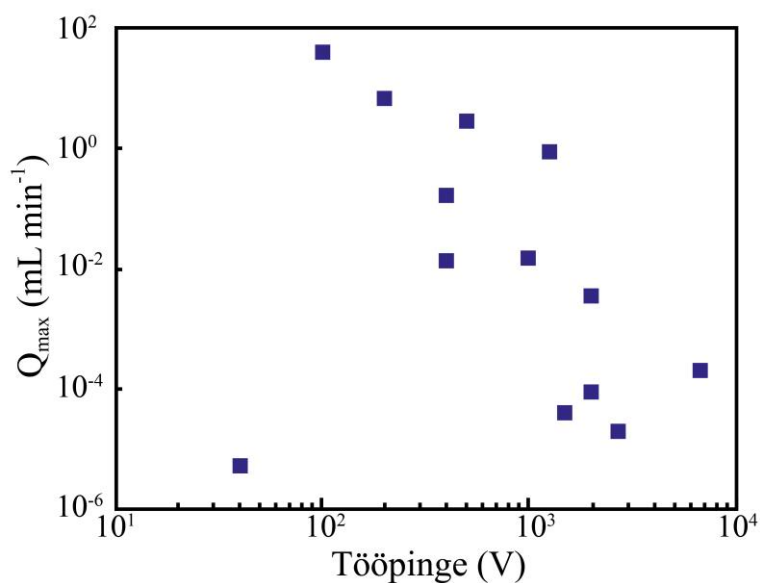
2.2.2. Klassikalised elektroosmootsed mikropumbad

Klassikaliselt on EO mikropumpadeks peetud selliseid süsteeme, kus EO pumpamine toimub läbi mikropoorse keskkonna, milles poorid on korrapärased: näiteks klaasfritt või ränidioksiidi osakestega pakitud kapillaarid [24]. Pooride diameetrid jäävad enamasti 0,1 – 100 μm suurusjärku [25]. Kuna selliste süsteemide elektrijuhtivus on madal, ulatuvad EO pumpamise jaoks kasutatavad potentsiaalid kilovoltide piirkonda [24]. Tabelis 1 [1] on toodud mõned näited klassikalistest EO mikropumpadest, nende koostamiseks kasutatud materjalidest ning neile iseloomulikest parameetritest. Joonisel 2 [1] on kujutatud tabelis 1 välja toodud pumpade maksimaalne pumpamiskiirus ning pumpamiseks kasutatav tööpinge.

Tabel 1. Mõned näited klassikalistest EO mikropumpadest, nende koostamiseks kasutatud materjalid ja neile iseloomulikud parameetrid.

Membraan	Pumbatav lahus	Süsteemi mõõtmed (mm ³)	Tööpinge (V)	Maksimaalne voolukiirus (ml min ⁻¹)
Klaas	Vesi	p/a	2700	2×10^{-5}
Klaas	Vesi/metanool	1250	2000	9×10^{-5}
Pakitud ränidioksiidi osakesed	80:20 atseetonitriil:vesi 4 mM naatriumtetraboraadi vesilahusega	120	1500	4×10^{-5}
			6750	2×10^{-4}
Paagutatud klaashelmed	NH ₄ OH (0.35 mM)	p/a	500	3
PDMS-klaas	Tris-boraat-EDTA (TBE) puhver	p/a	40	$5,4 \times 10^{-6}$
Paagutatud klaasfilter	Boraatpuhver	3800	200	7
Pakitud ränidioksiidi osakesed	Vesi	85	2000	$3,6 \times 10^{-3}$
Kvarts	Fosfaatpuhver	p/a	40	p/a
Sooda-lubi-liivklaas	Vesi	9000	1000	15×10^{-3}
Räniklaas	Boraatpuhver	120	400	14×10^{-3}
Pakitud ränidioksiidi osakesed	Vesi	1200	1250	0,9
Räniklaas	Boraatpuhver	120	400	0,17
Paagutatud klaasfilter	Boraatpuhver	9500	100	33

p/a: pole avaldatud



Joonis 2. Tabelis 1 välja toodud EO mikropumpade maksimaalne pumpamiskiirus Q_{\max} ning pumpamiseks kasutatav tööpinge.

Viimastel aastatel on klassikaliste EO mikropumpade valdkonnas tehtud mitmeid edukaid uuendusi, mis võimaldavad pumpamisel kasutada madalamat tööpinget. Ai *et al* koostasid pingetel 1-5 V töötava EO mikropumba, kus membraanina kasutati 60 μ m paksust nanopoorset anodiseeritud alumiiniumoksiidi, millele olid kahele poole sadestatud

plaatinaelektroodid [26]. Maksimaalne saavutatud pumpamiskiirus oli $74 \mu\text{L min}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Õhukese membraani tõttu väheneb elektroodide vaheline kaugus ning seetõttu saavutatakse EO pumpamise jaoks vajalik elektrivälja tugevus madalamatel pingetel kui klassikaliste EO pumpade korral. Litster *et al* valmistasid EO mikropumba, mille korral võimaldas 450 nm läbimõõduga poore sisaldava klaasmembraani ja primaarvedelikuna 1 mM naatriumboraadi vesilahuse kasutamine saavutada voolukiirust $10 \mu\text{L min}^{-1}$ 3 V pinge rakendamisel [27].

2.2.2.1. Vee elektrolüüs klassikalistes elektroosmootsetes mikropumpades

Nagu tabelist 1 ja jooniselt 2 selgub, kasutatakse klassikalistes EO mikropumpades enamasti vett või erinevaid vesilahuseid ning kõrgeid pingeid ($\geq 40 \text{ V}$ kuni kV). Selliste süsteemide puhul on üheks läbivaks probleemiks vee elektrolüüs ning selle käigus eralduvad gaasid [28]. Ehkki viimasel ajal on tehtud mitmeid edukaid uuendusi klassikaliste EO mikropumpade valdkonnas, mis võimaldavad kasutada mitme suurusjärgu võrra madalamat pinget kui varasemate EO mikropumpade korral, toimub kasutatavatel pingetel endiselt vee elektrolüüs.

Vee elektrolüüsi käigus eralduvad elektroodidel gaasiline hapnik O_2 ning vesinik H_2 . [29] Elektroodidel tekkivad gaasimullid ei pääse kinnisest süsteemist välja ning katavad elektroodide ning membraani pinna, isoleerides need pumbatavast vedelikust. Seetõttu muutub vedeliku pumpamine ning pumpamiskiirus ebakorrapäraseks [28].

Ühtlase pumpamiskiiruse tagamiseks on kommertsiaalselt saadaolevates EO pumpades kasutatud tagasisidesüsteemi, mis sisaldab voolukiiruse mõõtjat ning korrigeerib voolukiirust ühtlase voolukiiruse tagamiseks. [28]

Süsteemis tekkivate gaaside vältimiseks on kasutatud ka katalüsaatorit, mis soodustaks tekkinud H_2 ja O_2 rekombineerumist veeks [30], või vahelduvvoolu kasutamist pumpamiseks vajaliku elektrivälja tekitamiseks [31]. Paraku muudavad eeltoodud lahendused süsteemi veelgi keerulisemaks ning mõõtmetelt suuremaks.

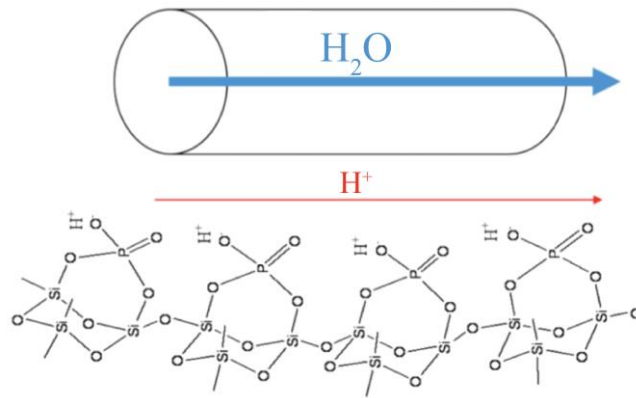
2.2.3. Elektrokeemiliselt aktiivsete elektrodidega elektroosmootsed mikropumbad

Üheks viimasel ajal palju uuritud lahenduseks vee elektrolüüsi vastu võitlemisel EO mikropumpades on süsteemides elektrokeemiliselt aktiivsete elektrodide kasutamine. Inglise keeles nimetatakse selliseid elektroode *non-gassing* ehk gaase mitteeraldavad. Parema vaste puudumisel kasutatakse antud töös terminit elektrokeemiliselt aktiivsed elektrodid, mis tähendab et elektrodide osalusel ja nende pinnal toimuvatel reaktsioonidel on tähtis roll pumpamise mehhanismis. Sellistes süsteemides teostatakse EO pumpamist pingetel alla 1,23 V elektrodidel toimuvate redoksreaktsioonide käigus tekkivate laetud osakeste (näiteks prootonite) vahendusel.

Eespool mainitud Luft *et al* artiklis kasutati EO insuliinipumbas Ag/AgCl-elektroode, kus EO pumpamist põhjustasid AgCl redutseerimisel tekkivad Cl⁻-ioonid [10]. Guzman *et al* näitasid 2006. aastal, et Ag/AgCl-elektroode kasutades on võimalik saavutada madalatel pingetel toimuv suurte polüanioonide geelelektroforees piki mikrokanaleid, mis on täidetud 40-100 mM NaCl vesilahusega [32]. Ka seda võib pidada madalatel pingetel ilma gaaside eraldumiseta toimuvaks EO pumpamiseks.

2011. aastal demonstreerisid Shin *et al* Ag/Ag₂O-elektroodidel põhinevat, madalate pingetel töötavat elektrokeemiliselt aktiivsete elektrodidega EO mikropumpa. Membraanina kasutati kokkupaagutatud monodispersseid fosforhapperühmadega kaetud SiO₂ osakesi, mille läbimõõt oli 1 µm [28]. Sellisel teel moodustatud ülisuurte pooridega membraani pooride sisepinnad olid kaetud anioonse fosforhapperühmade kihiga.

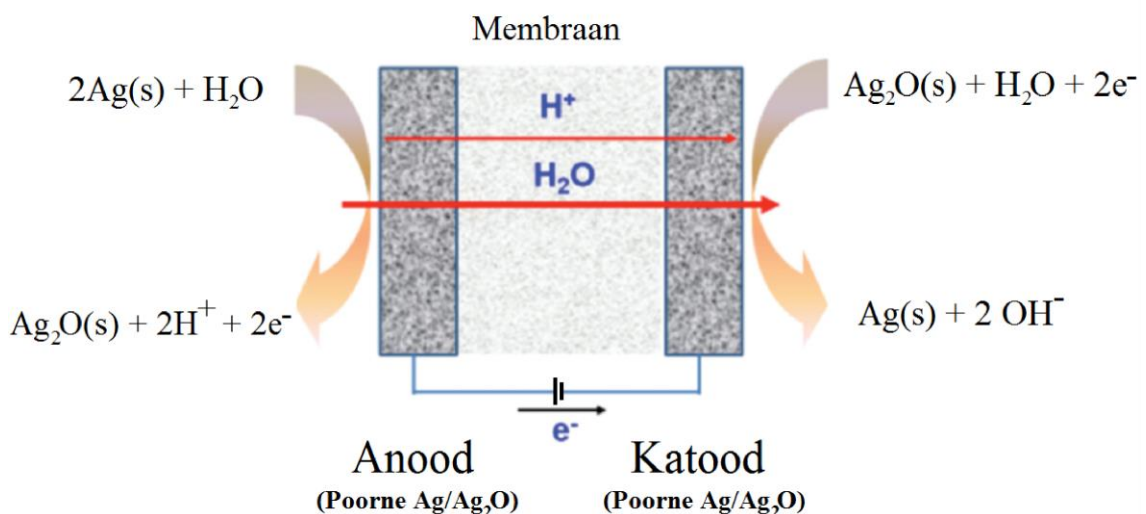
Pumba põhimõtet on kirjeldatud joonisel 3. Pumbatava vedelikuna kasutati vett ning EO pumpamiseks vajalik kaksikkiht membraani pooride sisepinnal moodustus vees fosforhapperühmade dissotsieerumisel tekkinud ionidest.



Joonis 3. Shin *et al* poolt demonstreeritud EO mikropumba põhimõte.

Elektroodide vahele 0,5 V pinge rakendamisel pannakse selle elektrilise kaksikkihi liikuv osa (prootonid) liikuma elektrivälja välja suunas, mis paneb omakorda liikuma poori sisemusse jääva veesamba.

Joonisel 4 on kujutatud protsessid elektrokeemiliselt aktiivsetel Ag/Ag₂O elektroodidel. Pumpamisprotsessi käigushoidmiseks tekitatakse membraani läbinud prootonite asendamiseks anoodil Ag Ag₂O-ks oksüdeerimise käigus uusi prootoneid. Katoodile jõudes reageerivad prootonid katoodil Ag₂O Ag-ks redutseerimise käigus tekkivate hüdroksiidioonidega ning tekib vesi. Sellise süsteemi korral on saavutatud tulemus, kus ühe membraani läbinud prootoni kohta transportitakse 13 000 veemolekuli. Pumba eluea määras membraani saastumine Ag⁺-ioonidega, sest membraani pinnale adsorbeerununa takistavad nad prootonide transporti läbi vee-membraani kokkupuutepinna.



Joonis 4. Protsessid elektrokeemiliselt aktiivsetel elektroodidel Shin *et al* poolt demonstreeritud EO mikropumbas.

Kumar *et al* demonstreerisid 2015. aastal elektrokeemiliselt aktiivsete elektrodidega EO pumpa, kus mõlemal elektroodil oli kaks võimalikku redoksprotsessi [33]. Elektrodid koosnesid CeO_{2-x} nanoosakestega kaetud grafeenoksiidi lehtedest, mis sisaldasid ka lämmastikku sisaldavaid funktsionaalrühmi. Mõlemal elektroodil oli kaks võimalikku redoksreaktsiooni: reaktsioon CeO_{2-x} nanoosakestega või lämmastikku sisaldavate funktsionaalrühmadega. Membraan moodustati kokkupaagutatud monodisperssetest SiO₂ osakestest.

Viimastel aastatel on leitud üha enam erinevaid elektrokeemiliselt aktiivseid elektrodimaterjale, mille abil on võimalik tekitada EO pumpamist pingetel, kus vee elektrolüüsi ei toimu. Näideteks sellistest elektrodimaterjaldest on punast värvi andva orgaanilise pigmendina tuntud alisariin [34], polüaniliiniga (PANI) kaetud aminorühmasid sisaldav grafeen NH₂-G [35] ja polü(3,4-etiüleendioksütiofeen), mida teatakse PEDOT nime all [36].

2.2.4. Ioonpolümeermembraanidega elektroosmootsed mikropumbad

2004. aastal demonsteerisid Norman *et al*, et EO mikropumpades on võimalik poorse vahekihina kapillaaride ja mikrokanalite asemel kasutada ka ioonpolümeere, nagu näiteks Nafion [37]. Töös kasutatud Nafion-membraanis vahetati vesinikioonid tetraalküülammoonium-ioonide (TAA⁺) vastu. Pump koosnes kahest Nafion-membraaniga eraldatud sektsioonist, mis olid mõlemad täidetud identse lahusega: dimetüülformamiidis (DMF) lahustunud sool tetraalküülammoonium-jodiid ning lahustunud jood. Mõlemasse sektsiooni oli asetatud ka plaatinaelektrood. Elektrodide vahele potentsiaali rakendamisel hakkab katoodil toimuma elektrokeemiline reaktsioon:



Katoodi sektsioonis kasvanud negatiivse laengu tasakaalustamiseks liiguvad läbi membraani TAA⁺-ioonid, millega kaasneb ka lahusti liikumine ühest sektsioonist teise. Kogu protsess on vaadeldav lahuse ruumala kasvuga ühes (katoodipoolses) ning vähenemisega teises (anoodipoolses) sektsioonis.

2.3. Probleemid terminoloogiaga

Kuna ka ioonpolümeermembraanidel põhinevates süsteemides kasutatakse välist elektrivälja poorsest keskkonnast vedeliku läbi pumpamiseks, siis neid süsteeme liigitatakse kirjanduses samuti EO mikropumpade alla. Samas on ioonpolümeermembraanis enamasti tegemist nano- mitte mikrokanalitega ning need kanalid ei ole nii korrapäraseid kui näiteks klassikalistes EO mikropumpades kasutatavad klaaskapillaarid. [25]

Näiteks Nafioni korral, mis on üks peamisi ioonpolümeermembraane, mida selliste pumpade korral kasutatakse, ei ole siiani täit selgust pooride struktuuri osas. Samas on teada, et vees pundumisel tekivad Nafionis molekulaarsete mõõtmetega (vahemikus 1,8-3,5 nm) „kanalid“, mida mööda on võimalik ionide transport [38]. Seetõttu on pumpamismehhanism ioonpolümeerseid membraane kasutatavate EO mikropumpade korral mõnevõrra keerulisem kui klassikaliste EO mikropumpade korral ning selle kirjeldamiseks ei piisa klassikalise EO mehhanismist. [25]

Sel põhjusel on kirjanduses ka palju segadust terminoloogia osas. Kohati tehakse ioonpolümeermembraane kasutavates süsteemides vahet EO voolamise ja EO pumpamise vahel [1,25], selgitusega, et EO pumpamiseks võib EO voolamist nimetada siis, kui selle protsessiga kaasneb märgatava rõhu tekitamine, jättes täpsustamata, kui suur see rõhk olema peab. Norman *et al* teevad samadel kaalutlustel vahet pumpamise ja voolamise vahel, kuid kasutavad termineid elektrokeemiliste protsesside poolt põhjustatud voolamine (ingl *electrochemically driven flow*) ja elektrokeemiliste protsesside poolt põhjustatud pumpamine (ingl *electrochemically driven pumping*), eesmärgiga eristada seda protsessi klassikalistes EO mikropumpades toimuvast. [37]

3. Eksperimentaalne osa

Käesolevas töös uuritud süsteem koosnes süsinikvildile sadestatud elektrokeemiliselt aktiivsetest vaselektroodidest, membraanina kasutati Nafion 1110 ioonpolümeeri ning pumbatava lahuseks kasutati CuSO₄ vesilahust. Kuna töö eesmärgiks ei olnud töötava elektroosmootse mikropumba valmistamine, vaid vedeliku transpordi uurimine vask-süsinik-ioonpolümeerkomposiidis, siis ei nimetata valmistatud mõõterakku mikropumbaks, ehkki eksperimentide käigus toimuvat vedeliku transporti läbi uuritava komposiidi võib tinglikult nimetada pumpamiseks.

3.1. Vedeliku transport vask-süsinik-ioonpolümeerkomposiidis

Uuritavas komposiidis põhineb vedeliku transport vasega toimuvates elektrokeemilistes reaktsioonides tekkivate Cu²⁺-ioonide liikumisel läbi Nafion-membraani. Kogu komposiit on sukeldatud CuSO₄ vesilahusesse. Anoodil toimub metallilise vase oksüdeerumine:



Kuna kogu protsess toimub CuSO₄ vesilahuse keskkonnas, siis lähevad tekkinud Cu²⁺-ioonid lahusesse, kus nad hüdraatuvad, haarates enda ümber 5 veemolekuli, mis põhjustab ka lahusele iseloomulikku sinist värvust.

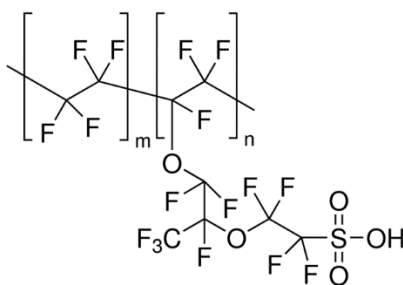
Katoodil toimub poolreaktsiooni (1) pöördprotsess, lahuses olevate Cu²⁺-ioonide redutseerumine metalliliseks vaseks:



Kuna poolreaktsioonide (1) ja (2) potentsiaal standardse vesinikelektroodi suhtes on vastavalt -0,34 V ja +0,34V, siis teoreetiliselt peaks vase kandumine ühelt elektroodilt teisele toimuma minimaalse pinge rakendamisel, kuid reaalses süsteemis eksisteerib pingelang, mis takistab protsessi toimumist [29]. Selle ületamiseks on vaja elektroodide vahele rakendada teatavat potentsiaali. Näiteks samal protsessil põhineva vase elektrorafineerimise korral kasutatakse potentsiaale vahemikus 0,15...0,3 V [29].

Seetõttu võimaldab Cu/Cu²⁺ redokspaari kasutamine saavutada EO pumpamist pingetel, kus ei toimu vee elektrolüüsi, mis on peamiseks probleemide allikaks EO mikropumpade korral.

Nafion-membraani koostisest lähtuvalt (joonis 5) käitub Nafion katioonselektiivse membraanina. Schmidt-Rohr ja Chen on näidanud, et vees pundumise tagajärjel tekivad Nafioni sulfoonhapperühmade iseenesliku korrastumise tagajärjel hüdrofiilsed veekanalid, keskmise läbimõõduga 2,5 nm, mida mööda saavad liikuda ioonid [38]. Kuna nende veekanalite seinad on kaetud anioonsete sulfoonhapperühmadega, siis Nafion laseb endast läbi katioone ning neutraalseid molekule, nagu näiteks vesi, kuid anioone läbi ei lase, s.t lahuses olevad sulfaatioonid membraani ei läbi ning pumpamisse ei panusta.



Joonis 5. Töös kasutatud Nafion-membraani struktuurivalem. [39]

Anoodil oksüdeerub vask Cu²⁺-ioonideks. Seejärel liiguvad Cu²⁺-ioonid välise elektrivälja tõttu membraani suunas ning läbivad selle. Kuna Cu²⁺-ioonid on lahuses hüdraatunud, siis Cu²⁺-iooni membraanist läbiminekul läbivad membraani ka hüdraatmantlis olevad veemolekulid. Sellest annab tunnistust Nafion-membraani helesinine värvus CuSO₄ vesilahuses pundumisel.

Kuna vesilahuses on alati prootoneid, siis võivad ka prootonid membraani läbida, kuid pH mõõtmistest selgus, et katsetes kasutatud erinevate kontsentratsioonidega CuSO₄ lahuste korral on Cu²⁺-ioonide kontsentratsioon vähemalt 3 suurusjärku suurem kui prootonite kontsentratsioon.

Kui Cu²⁺-ioon jõuab pärast membraani läbimist katoodile, siis ta redutseerub ning sadestub puhta vasena elektroodi pinnale. Sellega on tagatud ka süsteemi elektroneutraalsus.

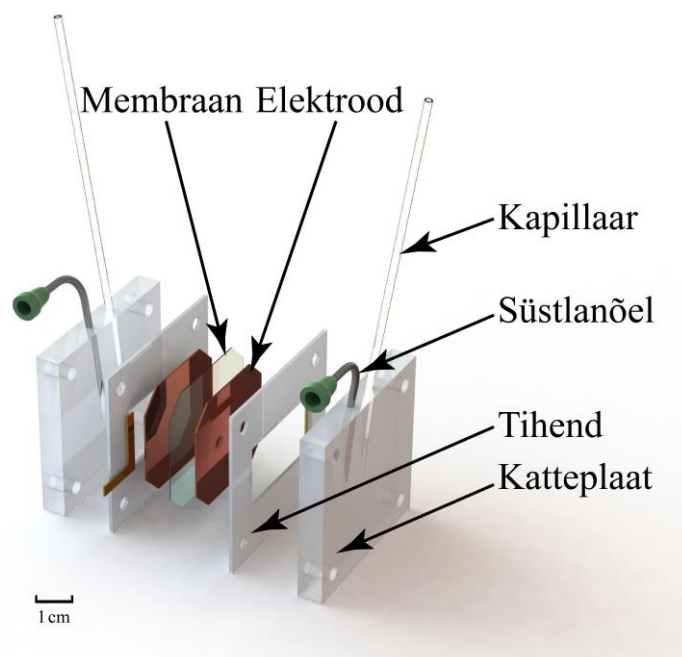
Kuna pumpamise käigus jääb anoodil vaske järjest vähemaks, seab pumpamise kestusele piirid reaktsiooniks saada oleva vase kogus. Lisaks vase koguse vähenemisele anoodil tekivad vase pinnale ka Cu^+ -ühendid, mis on oma olemuselt isolaatorid ning seetõttu takistavad Cu^+ -ühendite kihi alla jääval vasel reaktsioonist osa võtmast [40].

Kui rakendatava pinge polaarsust muuta, siis muutub ka pumpamise suund. Seega võimaldab käesolev süsteem põhimõtteliselt pumbata mõlemat pidi.

3.2. Mõõterakk ja mõõtmise meetodika

Kõik töös kasutatud lahused valmistati $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -st milli-Q veega. Kõik reagentid olid analüütiliselt puhtad ning neid kasutati täiendava puhastamiseta.

Käesolevas töös tehtud eksperimentides kasutati isetehtud mõõterakku, mille osad on kujutatud joonisel 6. Mõõteraku keskmes on uuritav membraan. Antud töös uuriti ionopolümeeri Nafion™ 1110 (Ion Power Inc.) ekvivalentmassiga 1100, mille paksus pundumata olekus on keskmiselt 254 μm . Kahele poole membraani on paigutatud elektrodid, milleks antud töös kasutati vasega kaetud süsinikvilti (R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH), milles kiu läbimõõt on 7 μm , kogupaksus 120 μm ning pindtihedus 8 g/m^2 .



Joonis 6. Töö käigus valmistatud mõõteraku osad.

Vask sadestati süsinikvildile elektrokeemilise sadestamise teel 0,5 M CuSO₄-lahusest, kasutades laenguhulka 250 C. Võttes arvesse Faraday elektrolüüsiseadusest arvutatud Cu²⁺ elektrokeemilist ekvivalenti 0,329 mg/C, peaks sellise laenguhulga abil sadestuma 82,3 mg vaske. Elektroodide kaalumise enne ja pärast vase sadestamist näitas, et tegelik sadestatud kogus oli väiksem, keskmiselt 64,3 mg.

Membraan ja elektroodid paigutati kahe ~ 1 mm paksuse polüdimetüülsiloksaanist (PDMS) tihendi vahele, milles olev aken moodustab ühtlasi pumbatava vedeliku reservuaari kahel pool membraani. Tihendi akna mõõtmed on 18 x 30 mm. Tihendi paksust arvesse võttes mahutab kumbki reservuaar ~ 5,4 mL lahust. PDMS tihendi sees on ka kullast kontaktid, mis puutuvad kokku elektroodiga ning ulatuvad külgedelt välja, võimaldades rakendada pinget elektroodidele.

Kogu eelkirjeldatud struktuur on paigutatud kahe 8 mm paksuse polükarbonaadist (PC) katteplaadi vahele. Mõlema katteplaadi neljas nurgas olevatest avadest käivad läbi poldid, mis hoiavad kogu süsteemi koos ning nende otsa kinnituvad mutrid. Mutrite abil on võimalik kogu süsteem mehaaniliselt survestada. See tagab kontakti kuldkontaktide, elektroodide ja membraani vahel ning vedelikureservuaaride hermeetilisuse.

Mõlemasse katteplaati on sisestatud klaaskapillaar ning süstlanõel nii, et nende otsad ulatuvad läbi katteplaadi vedelikureservuaari. Kasutatud kapillaarideks on BLAUBRAND® intraMARK 50 µL kapillaarpipetid, kus kapillaari sisemine läbimõõt on väga ühtlane. See võimaldab määrata vedeliku ruumala selle põhjal, kui kõrgel on kapillaaris vedelikunivoo: vedelikusamba kõrgusele 1 mm vastab ruumala 0,66 µL. Süstlanõela kasutatakse süsteemi pumbatava vedelikuga täitmiseks ja sellest tühjendamiseks.

Süsteemi kokkupaneku eel hoitakse Nafion-membraani 16 tundi pumbatavas CuSO₄-lahuses. Vahetult enne kokkupanekut kaetakse süsinikvilt vasega. Membraani ja elektroodide valmistamisel tuleb tagada, et elektrood oleks oma mõõtmetelt suurem, kui PDMS tihendis olev aken, ning et membraani mõõtmed oleks omakorda suuremad elektroodi mõõtmetest, välistamaks füüsilist kontakti (lühist) elektroodide vahel. Kuna

lahusega puutub kokku vaid PDMS tihendi aknasse jääv membraani osa (18 x 30 mm), siis on membraani töötava osa pindalaks 5,4 cm².

Järgnevalt pandi joonisel 6 kirjeldatud mõõterakk kokku ning vedelikureservuaarid täideti süstla abil lahusega, milleks antud töös kasutati erineva kontsentratsiooniga CuSO₄ vesilahuseid. Süsteemi lahusega täitmisel jälgiti hoolikalt, et reservuaaridesse ei jääks õhumulle. Vedelikku pandi mõlemasse reservuaari nii palju, et see tõuseks klaaskapillaaris nähtavale tasemele. Süstal jäeti nõela külge, mis välistab nõela kaudu vedeliku süsteemist väljavoolamise ning välisõhu süsteemi sissepääsemise. Seejärel kinnitati klaaskapillaaride taha paberist skaala, millel olid 1 mm vahedega mõõtejooned vedelikutasemete muutuste jälgimiseks.

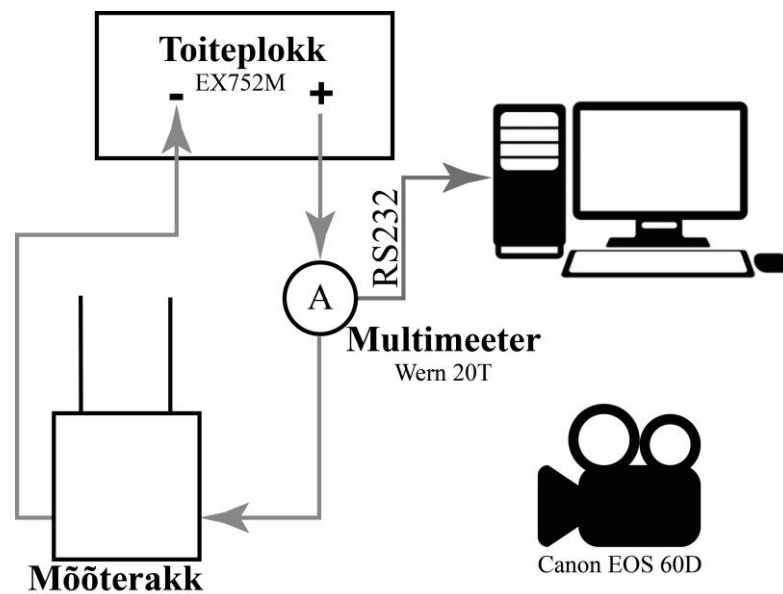
Kuna vedelikusamba kõrgust hinnati silma järgi, jagades kahe mõõtejoone vahe pooleks ning taandades samba kõrguse lähima väärtuseni (resolutsiooniga 0,5 mm), on see ka suurim veaallikas kõigis eksperimentides, tehes nivoo kõrguse määramise veaks $\pm 0,5$ mm, millele vastab ruumala 0,33 μL . Joonisel 7 on näidatud eelkirjeldatud viisil kokku pandud süsteem.



Joonis 7. Töö käigus valmistatud mõõterakk

Kokku pandud süsteemil lasti enne eksperimendi algust stabiliseeruda nii kaua, kuni nivood kapillaarides 15 minuti jooksul enam ei muutunud.

Joonisel 8 on näidatud mõõtesüsteemi põhimõtteskeem. Pinge rakendamiseks kasutati toiteplokki EX752M (Aim-TTi Instruments). Süsteemi läbivat elektrivoolu tugevust mõõdeti multimeetriga 20T (Wens), mis ühendati arvutiga RS-232 jadavärati kaudu. Nivoode muutused registreeriti statiivile kinnitatud fotokaamera (Canon EOS 60D) abil regulaarsete ajavahemike tagant. Konstantse vooluga teostatud eksperimentides kasutati elektrivoolu rakendamiseks potentsiostaat/galvanostaati PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research). pH mõõtmiste korral kasutati pH-meetrit CP-441 (Elmetron).



Joonis 8. Töös kasutatud mõõtesüsteemi põhimõtteskeem

3.3. Ruumala kasv Nafioni pundumise tõttu

3.3.1. Ruumala kasv süsteemi kokkupanekul

Ehkki membraani hoiti enne eksperimenti sooritamist pumbatavas lahuses 16 tundi, siis proovikatsete käigus selgus, et pärast mõõteraku kokkupanekut vajas süsteem täiendavat stabiliseerumist. Selle käigus muutus vedelikunivoo kapillaarides mõne tunni jooksul, ning see väljendus teatud lahuse koguse pumpamises läbi komposiidi ühest reservuaarist teise. Lisaks vedelikunivoode muutusele toimus ka kapillaarides nähtav vedeliku koguruumala kasv, mahuga kuni 30 μL . Kuna antud süsteemi korral oli välistatud vedelikuvahetus väliskeskkonnaga, pidi toimuma ruumala muutus ühes süsteemi

komponentidest: elektroodid, membraan, pumbatav lahus, PDMS tihendid, polükarbonaadist mõõteraku katteplaadid.

Esimese asjana võis kahtlustada ruumitemperatuuri muutumisega kaasnevat soojuspaisumist, kuid soojuspaisumise tagajärjel suurenenud ruumala oleks pidanud temperatuuri alanedes vähenema. Eksperimendis vaadeldud muutus oli aga ühekordne – ilmnis süsteemi esmakordsel kokkupanekul ning ei olnud pöörduv.

Muutust põhjustava komponendi väljaselgitamiseks viidi läbi eksperimendid, kus muudeti korraga vaid ühte süsteemi komponenti. Neid eksperimente on lähemalt kirjeldatud peatükis 3.4.1, ning neis selgus, et ruumala kasvu põhjustajaks oli Nafion-membraan.

Käesolevas töös teostatud eksperimentide käigus selgunud Nafion-membraani ruumala kasvu põhjuseks võib olla stabiliseerumise käigus toimuv täiendav pundumine ning sellele vastav tiheduse vähenemine. Seda efekti on töö tegemisel arvesse võetud, kuid selle efekti detailsem uurimine ei kuulu käesoleva töö eesmärkide hulka.

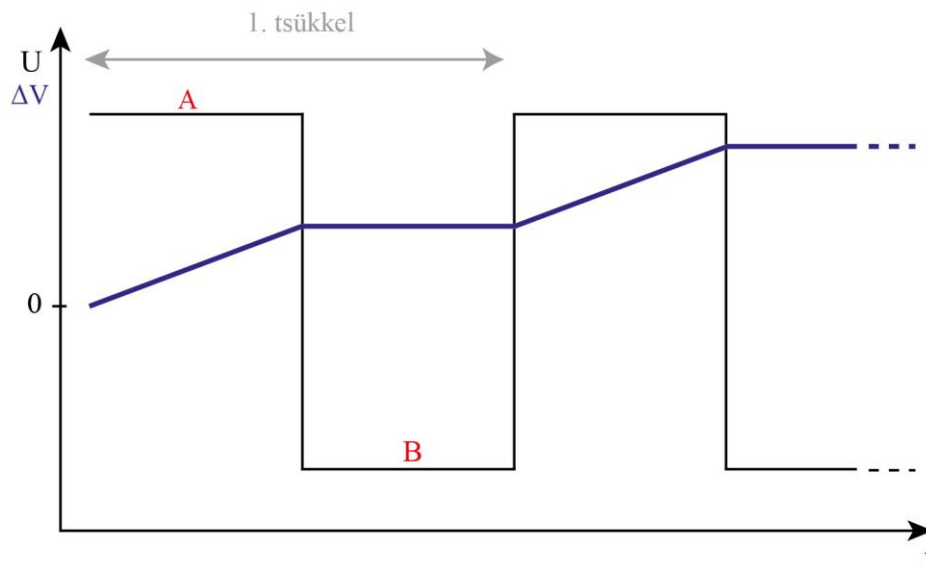
3.3.2. Ruumala kasv eksperimendi käigus

Kui kokkupanud süsteem oli stabiliseerunud ning vedelikunivoode kapillaarides 15 minuti jooksul ei muutunud, alustati eksperimendiga. Eksperimendi käigus toimus lisaks vedeliku läbi membraani pumpamisest tulenevale ruumala muutusele täiendav koguruumala kasv, kuni 8 μL kogu eksperimendi jooksul, ning erinevalt süsteemi stabiliseerumisel aset leidvast koguruumala kasvust oli see ruumala kasv eksperimendi lõpus pöörduv. See tähendab, et elektrivälja rakendamine soodustab süsteemi veelgi ulatuslikumat pundumist. Sarnast efekti on täheldatud ka Hiesgen *et al* töös, kus uuriti aatomjõumikroskoobi abil Nafion-membraani pundumisega seonduvaid efekte vee transpordil läbi membraani [41].

Eksperimendi käigus toimuva ruumala kasvu korral on vajalik ära märkida, et koguruumala kasv toimus vaid selles suunas pumpamisel, mis suunas süsteemi esimest korda polariseeriti (piirkond A joonisel 9). See annab tunnistust sellest, et esmakordse polariseerimise käigus loodi süsteemis teatav ebasümmeetria. Süsteemile esialgsele

polariseerimisele vastandmärgiga potentsiaali rakendamisel (piirkond B joonisel 9), võis näha esialgsele vastupidises suunas vedeliku pumpamist, kuid sellega ei kaasnenud enam ruumala kasvu.

Rakendades taaskord sama märgiga potentsiaali, mis kõige esimesel korral, kordus samasugune käitumine nagu esimesel polariseerimisel: esines pumpamine koos ruumala kasvuga.



Joonis 9. Süsteemi koguruumala kasvu (ΔV) sõltuvus rakendatava pinge (U) polaarsusest.

Eelkirjeldatud põhjustel esines süsteemis asümmeetriline käitumine: esmakordse elektrivälja rakendamise suund määras süsteemi edaspidise käitumise. Pumpamine esmakordse polariseerimise suunas toimus alati koguruumala kasvuga ning vastupidi pumpamine toimus ilma koguruumala kasvuta.

Sellest tulenevalt kasutati uuritava süsteemi korral esmakordset polariseerimist (piirkond A joonisel 9) membraani sissetöötamiseks ning pumpamise iseloomustamiseks kasutati vastupidi polariseerides tekkivat pumpamist (piirkond B joonisel 9), kus koguruumala kasvu ei esine. Järgnevate tsüklite jooksul kasutati sarnaselt esimesele tsükliga esimest poolt süsteemi laadimiseks ning teist poolt pumpamise iseloomustamiseks.

3.4. Eksperimendi tulemused ja arutelu

3.4.1. Süsteemi komponentide mõju elektroosmootsele pumpamisele

Ajendatuna peatükis 3.3 kirjeldatud süsteemi koguruumala kasvust viidi läbi eksperimendid, kus kordamööda vahetati korraga ühte süsteemi komponenti, et välja selgitada selle komponendi mõju süsteemi koguruumala kasvule ning pumpamisele.

Elektroodide mõju

Vasega kaetud süsinikvildist elektroodide asemel katsetati ka hõbepeeglireaktsiooni abil otse membraanile sadestatud hõbeelektroode, millele sadestati omakorda elektrokeemiliselt peale vase kiht.

Sel teel vaskelektroodide saamine oli võrreldes süsinikvildile elektrokeemiliselt vase sadestamisega keerukam. Kõigepealt tuli Nafion-membraan peene liivapaberiga karestada, et hõbepeeglireaktsioonis tekkiv hõbeda kiht seostuks paremini membraani pinnaga. Seejärel viidi läbi hõbepeeglireaktsioon, mille käigus membraanile sadestatud hõbeda kihti kasutati juhtivuse tagamiseks edasiseks vase elektrokeemiliseks sadestamiseks. Kuna membraanile sadestatud hõbe ning vask moodustasid monoliitse metallikihi, siis nende kihtide ebaühtlase paksuse tõttu esines membraani kortsumist, „lainesse“ tõmbumist.

Hõbedakihi vahendusel otse membraanile sadestatud vaskelektroodidega süsteemide katsetamisel esines samuti täiendav koguruumala kasv nii stabiliseerumise ajal kui eksperimendi jooksul, mistõttu välistati ruumala kasv elektroodide tõttu. Samuti esines selliste elektroodide korral probleeme korratavate tulemuste saamisega. Selle põhjuseks võib pidada elektroodide sadestamise protsessi komplitseeritust, kus on rohkem võimalikke veaallikaid võrreldes süsinikvildi kasutamisega ning tekkivate metallikihtide ebaühtlust. Seetõttu kasutati peamistes eksperimentides jätkuvalt süsinikvildile elektrokeemiliselt sadestatud vaskelektroode.

Lahuse mõju

CuSO₄ vesilahuse asemel katsetati ka 0,5 M Na₂SO₄ vesilahust. Sellise süsteemi korral täheldati samuti süsteemi koguruumala kasvu stabiliseerumise ajal, mis välistab ka CuSO₄-lahuse kui ruumalakasvu põhjustaja. Elektroodide vahele 0,5 V potentsiaali rakendamisel ei toimunud nähtavat pumpamist ka 20 minuti möödudes. Kuigi teoreetiliselt võib toimuda anoodiprotsess, mille käigus metalliline vask läheb Cu²⁺-ioonidena anoodilt lahusesse, siis katodi sisaldavas reservuaaris ei olnud lahuses Cu²⁺-ioone, mis võimaldanuks katoodiprotsessil toimuda. Seetõttu ei saanud toimuda EO pumpamiseks vajalik summaarne redoksprotsess ning pumpamist ei esinenud.

Membraani mõju

Nafion 1110 membraani asemel katsetati ka poorset mitteioonset polüvinülideenfluoriid (PVDF) membraani poorisuurusega 3-4 µm. PVDF membraani korral ei täheldatud ruumala kasvu ei süsteemi stabiliseerumisel ega elektroodide vahele pinge rakendamisel, mis annab alust väita, et eelnevates eksperimentides täheldatud süsteemi koguruumala kasvu põhjustas Nafion-membraan.

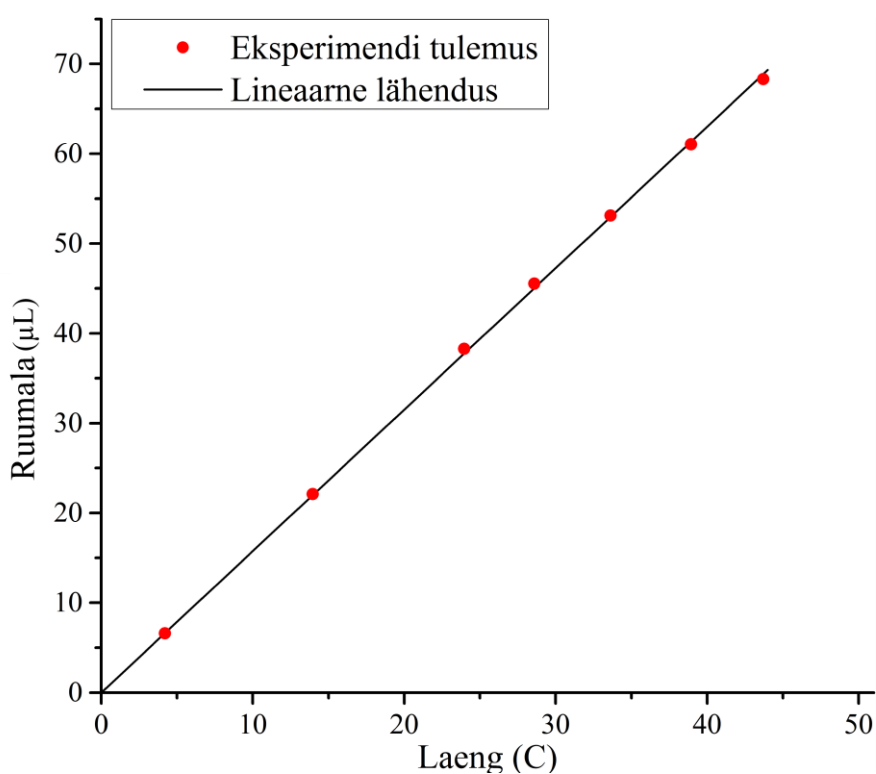
PVDF-membraani korral ei täheldatud 0,5 V rakendamisel pumpamist ka 20 minuti möödudes, vaatamata sellele, et süsteemi läbis vool tugevusega ~10 mA. Kuna PVDF-membraan on poorne, siis süsteemile pinge rakendamisel võivad anoodil tekkivad Cu²⁺-ioonid liikuda vabalt läbi membraani katoodile, kus nad sadestuvad metallilise vasena. Kuna PVDF korral ei ole tegemist ioonse polümeeriga, siis ei ole ka pooride sisepinnad laetud ning Cu²⁺-ioonide läbiminekul membraanist ei kaasne EO pumpamist.

Lisaks katsetati töögrupi teiste liikmete poolt valmistatud mitteioonset polüvinülideenfluoriid-ko-heksafluoropropüleen (PVdF(HFP)) membraani. Sellise membraani korral ei läbinud süsteemi pinge rakendamisel vool, mis annab tunnistust sellest, et membraani valmistamise käigus olid poorid kollapseeunud, mis välistas lahuse liikumise läbi membraani.

3.4.2. Pumpamise efektiivsus

Pumpamise efektiivsuse hindamiseks teostati kolme erineva kontsentratsiooniga (0,1 M, 0,5 M ja 1 M) CuSO_4 vesilahusega eksperimendid, kus süsteemile rakendati $\pm 0,5$ V. Igal kontsentratsioonil teostati vähemalt kolm pumpamise tsüklit. Iga pumpamise poolperiood kestis seni, kuni voolutugevus langes 80%-ni poolperioodi voolutugevuse esialgsest väärtusest. Kõigil kontsentratsioonidel toimus voolutugevuse langemine alla 80% esialgsest, kui süsteemi oli läbinud laenguhulk ~ 40 C.

Joonisel 10 on kujutatud ühe pumpamise tsükli käigus mõõdetud pumpamise efektiivsus 0,1 M CuSO_4 vesilahuse korral, väljendatud pumbatud mikrolitrites süsteemi läbinud laenguhulga kohta. Jooniselt on näha, et pumbatud vedeliku ruumala sõltub süsteemi läbinud laengust lineaarselt.



Joonis 10. 0,1 M CuSO_4 -lahusega mõõdetud pumbatava ruumala sõltuvus laengust 0,5 V pinge rakendamisel.

Tabelis 2 on näidatud erinevatel CuSO_4 kontsentratsioonidel mõõdetud keskmine pumpamise efektiivsus.

Tabel 2. Keskmise pumpamise efektiivsuse sõltuvus CuSO₄ kontsentratsioonist

CuSO ₄ kontsentratsioon (M)	Keskmine efektiivsus (µL/C)
0,1	1,60
0,5	1,53
1	1,51

Tabelis 2 toodud efektiivsused on keskmistatud üle kolme järjestikuse tsükli. Kõigil kolmel kontsentratsioonil mõõdetud efektiivsuse väärtused ei erinenud üksteisest rohkem kui 10%. Sellegipoolest esineb keskmiste efektiivsuste vahel tendents pumpamise efektiivsuse kasvaks CuSO₄ kontsentratsiooni vähenedes. Kontsentratsiooni kümnekordsel suurendamisel 0,1 M CuSO₄ kontsentratsioonilt 1 M-le väheneb pumpamise efektiivsus üksnes 6%, millest järeldub, et pumpamise efektiivsus ei sõltu oluliselt kontsentratsioonist. Seetõttu on järgnevad katsed läbi viidud vaid ühel kontsentratsioonil, kasutades 0,1 M CuSO₄ vesilahust.

Pumpamise efektiivsuse vähenemine kontsentratsioonitundlikkus on seletatav sellega, et kindla paksuse ja pindalaga Nafion-membraanis on statistiliselt keskmine arv sulfoonhappejääke, mis omakorda vees pundumisel tekitavad statistiliselt keskmise arvu kanaleid, milles hüdraatunud Cu²⁺-ioonid liikuda saavad. Lahuse kontsentratsiooni muutmine ei mõjuta membraanis tekkivate kanalite arvu ja EO pumpamise mehhanismi Nafion-membraani korral.

Ekspriimentides kasutatud pingel 0,5 V on käesolevas süsteemis ainsaks võimalikuks elektrokeemiliseks protsessiks redoksreaktsioonid vasega. Seetõttu läheb kogu süsteemi läbinud laeng vase elektrokeemilisteks redoksprotsessideks. Eeldusel, et iga anoodil tekkinud Cu²⁺-iooni kohta liigub läbi membraani katoodile üks Cu²⁺-ioon, on võimalik leida 1 C laengu poolt läbi membraani transporditud vase ruumala. Võttes arvesse vase tihedust ja elektrokeemilist ekvivalenti on 1 C laengu läbimisel süsteemis tekkiva vase ruumala 0,037 µL. Võrreldes seda väärtust tabelis 2 toodud efektiivsustega ilmneb, et tegelikult transporditud ruumala 1 C laengu läbimisel on üle 40 korra suurem. See tähendab, et iga membraani läbinud Cu²⁺-iooni kohta läbib membraani ka täiendav kogus lahust.

Kuna tegemist on katioonselektiivse ionmembraaniga, siis on välistatud SO_4^{2-} transport läbi membraani. Eksperimentides kasutatud kontsentratsioonil lahuste pH mõõtmiste käigus (tabel 3) selgus, et kõigil kontsentratsioonidel ületab Cu^{2+} -ioonide kontsentratsioon lahuses prootonite kontsentratsiooni vähemalt kolm suurusjärku. Võttes arvesse prootonite vähese osakaalu võib prootoneid mitte arvestada.

Tabel 3. Erineva molaarse kontsentratsiooniga CuSO_4 -lahuste pH ning Cu^{2+} -ioonide ning prootonite kontsentratsioonide suhe.

[CuSO_4]	pH	[H^+]	[Cu^{2+}]/[H^+]
0,1	4,10	7,94E-05	1259
0,5	3,40	3,98E-04	1256
1	3,06	8,71E-04	1148

Arvestades anioonide transpordi puudumist ning jättes kõrvale prootonite tühise panuse transporditud ruumalasse võib järeldada, et membraani läbimisel transpordib Cu^{2+} -ioon veemolekule. Seda kinnitab CuSO_4 vesilahuses pundunud Nafion-membraani helesinine värvus, mis annab märku sellest, et Cu^{2+} -ioon läbib membraani hüdraatunud olekus, kus hüdraatmantlisse kuulub 5 vee molekuli.

Lähtudes Faraday elektrolüüsiseadusest:

$$m = \left(\frac{Q}{F} \right) \left(\frac{M}{z} \right), \quad (4)$$

kus m on elektroodidel eralduva aine mass, Q on süsteemi läbiv elektrihulk kulonites, F on Faraday konstant, väärtusega 96485 C/mol, M on aine molaarmass ning z on aines olevate ionide valentsarv, on võimalik arvutada ühe reaktsioonis osalenud Cu^{2+} -iooni kohta läbi membraani transporditud veemolekulide arvu.

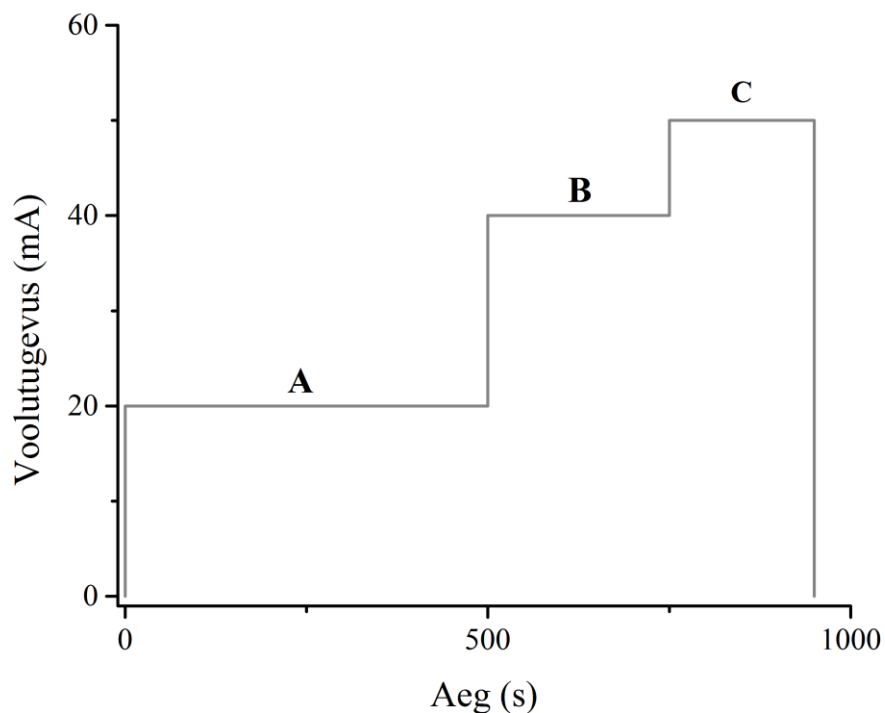
Kirjutades Faraday elektrolüüsiseaduse kujul:

$$M = \left(\frac{m}{Q} \right) Fz, \quad (5)$$

kus m/Q on tabelis 2 toodud pumpamise efektiivsus (ümber arvatud ruumalast massi kohta) ning lahutades süsteemist laengu 1 C läbimisel tekkiva vase osa transporditavast massist), F on Faraday konstant ning z on ühe Cu^{2+} -iooni tekkimisel eralduvate elektronide arv, on võimalik arvutada tinglik molaarmass, mis pumbati ühest reservuaarist teise. Eeldusel, et pumpamisse panustab vaid vesi, saame selle tingliku molaarmassi jagamisel vee molaarmassiga keskmise vee molekulide arvu, mis transporditakse läbi membraani ühe reaktsioonis osalenud Cu^{2+} -iooni kohta. Kasutades tabelis 2 toodud efektiivsuse väärtusi, selgub, et iga reaktsioonis osalenud Cu^{2+} -iooni kohta transporditakse läbi membraani keskmiselt 16-17 veemolekuli. Rohkem kui viie veemolekuli transport ühe Cu^{2+} -iooni kohta annab tunnistust sellest, et hüdraatunud Cu^{2+} -iooni läbiminekul Nafion-membraanist transporditakse täiendavaid veemolekule, mis kinnitab EO transpordi olemasolu uuritavas süsteemis.

3.4.3. Pumbatava vedelikukoguse sõltuvus laengust

Joonisel 11 on kujutatud eksperiment, mis illustreerib eelnevates eksperimentides leitud pumbatava vedelikukoguse sõltuvust süsteemi läbivast laengust.



Joonis 11. Pumbatava vedelikuruumala sõltuvust süsteemi läbivast laengust illustreerivas eksperimentis kasutatud voolusignaali.

Süsteemile rakendatav elektrivoolu signaal on jaotatud kolmeks konstantse voolutugevuse väärtusega osaks, väärtustega 20 mA, 40 mA ja 50 mA (joonisel vastavalt A, B ja C). Iga signaaliosa ajaline kestus on valitud selliselt, et selle aja jooksul läbiks süsteemi laeng 10 C, vastavalt 500 s, 250 s ja 200 s. Kuna kõigi kolme signaaliosa jooksul läbib süsteemi sama laeng, siis peaks ka pumbatav vedelikukogus olema sama.

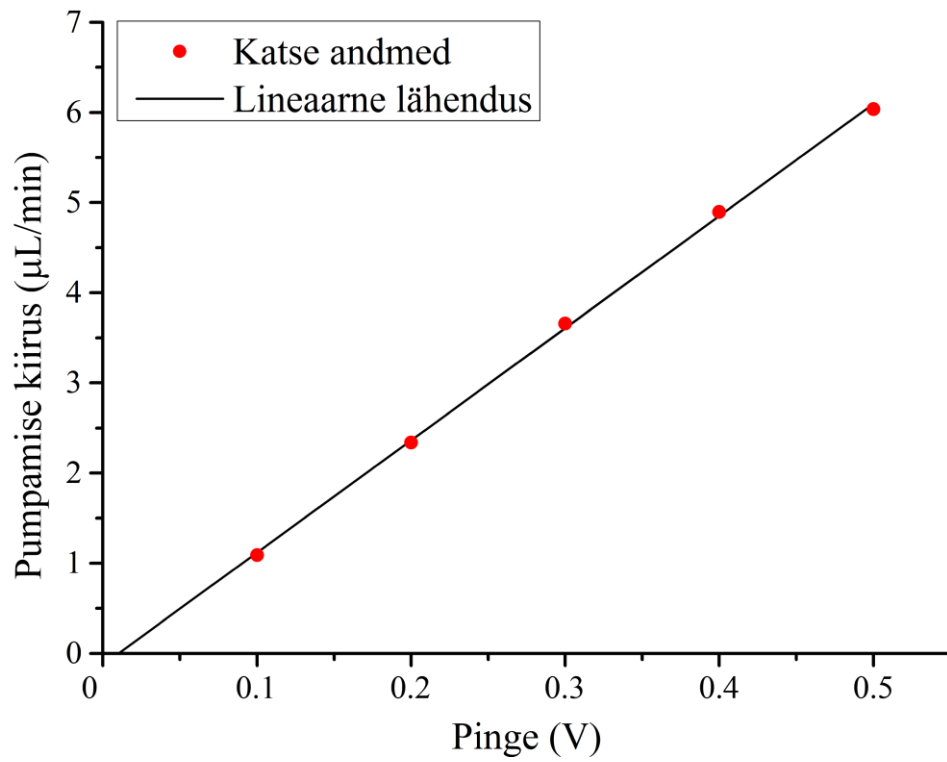
Tabelis 4 on kokku võetud eelkirjeldatud eksperimendis saadud tulemused. Tabelist on näha, et igas osas pumbatav vedelikukogused langevad omavahel vea ($\pm 0,33 \mu\text{L}$) piires kokku. Seega on voolu reguleerimisega võimalik väga täpselt kontrollida pumbatava vedeliku kogust ning pumpamise kiirust.

Tabel 4. Joonisel 12 kujutatud signaal ja seda rakendades mõõdetud tulemused.

	Vool (mA)	Aeg (s)	Laeng (C)	Pumbatud ruumala (μL)	Pumpamise kiirus ($\mu\text{L}/\text{min}$)
A	20	500	10	14,30	1,7
B	40	250	10	14,50	3,5
C	50	200	10	14,48	4,3

3.4.4. Pumpamiskiiruse sõltuvus rakendatud pingest

Joonisel 12 on kujutatud pumpamise kiirus erinevatel pingetel, vahemikus 0,1 V kuni 0,5 V 0,1 M CuSO_4 -lahuse korral. Jooniselt on näha, et sõltuvus on lineaarne, tõusuga $12,44 \mu\text{L min}^{-1} \text{V}^{-1}$. Sirge lõikab pinge telge väärtusel 10 mV, mis annab tunnistust sellest, et minimaalne pumpamiseks vajalik pinge on sellise süsteemi korral 10 mV.



Joonis 12. 0,1 M CuSO₄-lahusega mõõdetud pumpamise kiiruse sõltuvus rakendatavast pingest.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti vedeliku elektroosmootset transporti vask-süsinik-iioonpolümeerkomposiidis. Uuritava süsteemi uudsus seisnes süsinikvildile elektrokeemiliselt sadestatud vase kasutamises elektrokeemiliselt aktiivse elektrodina, mis võimaldab saavutada vedeliku elektroosmootset transporti pingetel 0,5 V ja alla selle, välistades vee elektrolüüsi.

Töö käigus selgus, et uuritava süsteemi korral sõltub läbi membraani transporditud vedeliku ruumala süsteemi läbinud laengust lineaarselt. Seejuures ei sõltu vedeliku pumpamise efektiivsus (ühe laenguühiku kohta läbi membraani transporditud vedeliku maht) oluliselt kasutatava CuSO_4 -lahuse kontsentratsioonist: lahuse kontsentratsiooni kümnekordne suurendamine 0,1 M kontsentratsioonilt 1 M kontsentratsioonile vähendab efektiivsust vaid 6% võrra.

Samuti selgus, et vedeliku pumpamise kiirus sõltub rakendatud pingest vahemikus 0,1 V kuni 0,5 V lineaarselt. Saadud tulemusi ekstrapoleerides saadi, et minimaalne pinge, mille juures esineb vedeliku elektroosmootne transport, on 10 mV.

Erinevatel kontsentratsioonidel mõõdetud pumpamise efektiivsusest leiti, et iga reaktsioonis osaleva Cu^{2+} -iooni kohta transporditakse läbi membraani keskmiselt 16-17 vee molekuli.

Eksperimentide käigus ilmnis Nafion-membraani täiendav pundumine ning sellega kaasnev tiheduse vähenemine vedeliku transpordil läbi membraani. Sarnast käitumist on kirjanduses varem põgusalt kirjeldatud, kuid see vajaks täiendavat uurimist, selgitamaks, kas see efekt on välditav ning millist mõju omab see töös uuritud süsteemi rakendustes kasutamisele.

Töö tulemuste põhjal on plaanis avaldada 1.1 klassifikaatoriga artikkel.

Summary

Electroosmotic transport of fluid in copper-carbon-ionic polymer composite

In this work the electroosmotic transport of fluid through copper-carbon-ionic polymer composite was studied. The novelty of this work lies in the non-gassing copper electrodes used to promote electro-osmotic flow of water through ionic polymer, in this case a Nafion membrane. Non-gassing copper electrodes provide an opportunity to promote electro-osmotic flow using low voltages of 0,5 V and less, avoiding the electrolysis of water which results in evolution of gases, leading to irregular electroosmotic flow and contamination of the system.

It was found that there is a linear relation between the amount of fluid transported through the membrane and the charge passed through the system. The pumping efficiency did not depend significantly on the concentration of the solution used in the experiments. On average, 16-17 water molecules were transported through the membrane per every transported Cu^{2+} -ion. It was also found that there is a linear relation between flow rate and applied potential in the range of 0,1 to 0,5 V, with flow starting at 10 mV.

During the experiments an additional swelling in the Nafion membrane was observed, accompanying the electroosmotic flow. Similar effect has been reported in literature but the effect needs to be studied further to evaluate its significance in case of the systems similar to the one studied in this work.

Kasutatud kirjandus

- [1] D. J. Laser, J. G. Santiago, "A review of micropumps," *J. Micromechanics Microengineering* **14**, R35–R64 (2004).
- [2] A. Manz, D. J. Harrison, E. M. J. Verpoorte, J. C. Fettinger, A. Paulus, H. Lüdi, H. M. Widmer, "Planar chips technology for miniaturization and integration of separation techniques into monitoring systems," *J. Chromatogr. A* **593**, 253–258 (1992).
- [3] A. T. Woolley, D. Hadley, P. Landre, A. J. deMello, R. A. Mathies, M. A. Northrup, "Functional Integration of PCR Amplification and Capillary Electrophoresis in a Microfabricated DNA Analysis Device," *Anal. Chem.* **68**, 4081–4086 (1996).
- [4] J. Khandurina, T. E. McKnight, S. C. Jacobson, L. C. Waters, R. S. Foote, J. M. Ramsey, "Integrated system for rapid PCR-based DNA analysis in microfluidic devices," *Anal. Chem.* **72**, 2995–3000 (2000).
- [5] Lian Zhang, Jae-Mo Koo, Linan Jiang, M. Asheghi, K. E. Goodson, J. G. Santiago, T. W. Kenny, "Measurements and modeling of two-phase flow in microchannels with nearly constant heat flux boundary conditions," *J. Microelectromechanical Syst.* **11**, 12–19 (2002).
- [6] Linan Jiang, J. Mikkelsen, Jae-Mo Koo, D. Huber, Shuhuai Yao, Lian Zhang, Peng Zhou, J. G. Maveety, R. Prasher, J. G. Santiago, T. W. Kenny, K. E. Goodson, "Closed-loop electroosmotic microchannel cooling system for VLSI circuits," *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* **25**, 347–355 (2002).
- [7] D. B. Tuckerman, R. F. W. Pease, "High-performance heat sinking for VLSI," *IEEE Electron Device Lett.* **2**, 126–129 (1981).
- [8] E. D. Hobbs, A. P. Pisano, "Micro capillary-force driven fluidic accumulator/pressure source," **1**, 155–158 (2003).
- [9] Yu-Chuan Su, L. Lin, "Geometry and surface assisted flow discretization," **2**, 1812–1815 (2003).
- [10] G. Luft, D. Köhl, G. J. Richter, "Electroosmotic pump for steady regulated or controlled release of medicaments (author's transl)," *Biomed. Tech. (Berl)* **22**, 169–173 (1977).
- [11] S. C. Jakeway, A. J. de Mello, E. L. Russell, "Miniaturized total analysis systems for biological analysis," *Fresenius J. Anal. Chem.* **366**, 525–539 (2000).
- [12] B. H. van der Schoot, S. Jeanneret, A. van den Berg, N. F. de Rooij, "A silicon integrated miniature chemical analysis system," *Sens. Actuators B Chem.* **6**, 57–60 (1992).
- [13] M. D. Tarn, N. Pamme, "Microfluidics," in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, (Elsevier, 2014).

- [14] D. Janasek, J. Franzke, A. Manz, "Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems," *Nature* **442**, 374–380 (2006).
- [15] R. A. Clark, P. B. Hietpas, A. G. Ewing, "Electrochemical Analysis in Picoliter Microvials," *Anal. Chem.* **69**, 259–263 (1997).
- [16] A. L. Grosvenor, A. Feltus, R. C. Conover, S. Daunert, K. W. Anderson, "Development of binding assays in microfabricated picoliter vials: an assay for biotin," *Anal. Chem.* **72**, 2590–2594 (2000).
- [17] P. C. H. Li, D. J. Harrison, "Transport, Manipulation, and Reaction of Biological Cells On-Chip Using Electrokinetic Effects," *Anal. Chem.* **69**, 1564–1568 (1997).
- [18] P. A. Limbach, Z. Meng, "Integrating micromachined devices with modern mass spectrometry," *The Analyst* **127**, 693–700 (2002).
- [19] S. C. Terry, J. H. Jerman, J. B. Angell, "A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer," *IEEE Trans. Electron Devices* **26**, 1880–1886 (1979).
- [20] C. H. Mastrangelo, M. A. Burns, D. T. Burke, "Microfabricated devices for genetic diagnostics," *Proc. IEEE* **86**, 1769–1787 (1998).
- [21] X. Wang, S. Wang, B. Gendhar, C. Cheng, C. K. Byun, G. Li, M. Zhao, S. Liu, C. K. Byun, M. Zhao, "Electroosmotic pumps for microflow analysis," *TrAC Trends Anal. Chem.* **28**, 64–74 (2009).
- [22] L. Abo, U. Agur, *Tehnikaleksikon* (Valgus, Tallinn, 1981).
- [23] G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics," *Nature* **442**, 368–373 (2006).
- [24] M. A. Norman, C. E. Evans, A. R. Fuoco, R. D. Noble, C. A. Koval, "Characterization of a Membrane-Based, Electrochemically Driven Pumping System Using Aqueous Electrolyte Solutions," *Anal. Chem.* **77**, 6374–6380 (2005).
- [25] C. E. Evans, R. D. Noble, C. A. Koval, "A Nonmechanical, Membrane-Based Liquid Pressurization System," *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 472–475 (2006).
- [26] Y. Ai, S. E. Yalcin, D. Gu, O. Baysal, H. Baumgart, S. Qian, A. Beskok, "A low-voltage nano-porous electroosmotic pump," *J. Colloid Interface Sci.* **350**, 465–470 (2010).
- [27] S. Litster, M. E. Suss, J. G. Santiago, "A two-liquid electroosmotic pump using low applied voltage and power," *Sens. Actuators Phys.* **163**, 311–314 (2010).
- [28] W. Shin, J. M. Lee, R. K. Nagarale, S. J. Shin, A. Heller, "A Miniature, Nongassing Electroosmotic Pump Operating at 0.5 V," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2374–2377 (2011).

- [29] D. Pletcher, F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry* (Springer Netherlands, Dordrecht, 1993).
- [30] C.-W. Lin, S. Yao, J. D. Posner, A. M. Myers, J. G. Santiago, "Toward orientation-independent design for gas recombination in closed-loop electroosmotic pumps," *Sens. Actuators B Chem.* **128**, 334–339 (2007).
- [31] C.-C. Huang, M. Z. Bazant, T. Thorsen, "Ultrafast high-pressure AC electroosmotic pumps for portable biomedical microfluidics," *Lab Chip* **10**, 80–85 (2010).
- [32] K. A. Dunphy-Guzman, R. N. Karnik, J. S. Newman, A. Majumdar, "Spatially Controlled Microfluidics Using Low-Voltage Electrokinetics," *J. Microelectromechanical Syst.* **15**, 237–245 (2006).
- [33] R. Kumar, K. Jahan, R. K. Nagarale, A. Sharma, "Electroosmotic Flow in Cell Built with Electrodes Having Two Redox Couples," *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 10183–10189 (2015).
- [34] H. Lakhotiya, K. Mondal, R. K. Nagarale, A. Sharma, "Low voltage non-gassing electro-osmotic pump with zeta potential tuned aluminosilicate frits and organic dye electrodes," *RSC Adv.* **4**, 28814–28821 (2014).
- [35] R. Kumar, K. Jahan, R. K. Nagarale, A. Sharma, "Nongassing Long-Lasting Electro-osmotic Pump with Polyaniline-wrapped Aminated Graphene Electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 593–601 (2015).
- [36] P. G. Erlandsson, N. D. Robinson, "Electrolysis-reducing electrodes for electrokinetic devices," *ELECTROPHORESIS* **32**, 784–790 (2011).
- [37] M. Norman, R. D. Noble, C. A. Koval, "Electrochemical Pumping of DMF Electrolyte Solutions across Membranes," *J. Electrochem. Soc.* **151**, E364–E369 (2004).
- [38] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, "Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes," *Nat. Mater.* **7**, 75–83 (2008).
- [39] Nafion® perfluorinated membrane,
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/274674?lang=en®ion=E>
 E, (31.05.2016).
- [40] U. Johanson, U. Mäeorg, V. Sammelselg, D. Brandell, A. Punning, M. Kruusmaa, A. Aabloo, "Electrode reactions in Cu–Pt coated ionic polymer actuators," *Sens. Actuators B Chem.* **131**, 340–346 (2008).
- [41] R. Hiesgen, S. Helmly, I. Galm, T. Morawietz, M. Handl, K. Friedrich, "Microscopic Analysis of Current and Mechanical Properties of Nafion® Studied by Atomic Force Microscopy," *Membranes* **2**, 783–803 (2012).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Edgar Hamburg,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Vedeliku elektroosmootne transport vask-süsinik-ioonpolümeerkomposiidis“, mille juhendaja on Urmas Johanson
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **09.06.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 31.05.2016