

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut

Silvia Hiie Aabloo

**Süsinik-polümeerkomposiidist elektroodidega osmootse pumba
valmistamine ja karakteriseerimine**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendaja
Indrek Must, PhD

Tartu 2022

Sisukord

Töös kasutatavad lühendid.....	4
1. Sissejuhatus.....	5
2. Kirjanduse ülevaade.....	6
2.1 Osmoos	6
2.1.1 Osmoosi põhimõte	6
2.1.2 Osmoosi piirangud.....	8
2.1.3 Osmoosil põhinevad taimede liikumismehhanismid	8
2.2 Taimedest inspireeritud täiturid	9
2.2.1 Osmootsed pumbad ja täiturid	9
2.2.2 Elektrosorptsiooniga juhitud osmootne täitur	11
2.2.3 Elektrosorptsiooniga juhitud elektrohüdrodünaamiline täitur	13
2.3 Töös kasutatavad elektrilised mõõtemetodid	15
2.3.1 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia	15
2.3.2 Kronoamperomeetria	17
3. Süsinik-polümeerkomposiidist elektroodidega osmootse pumba tööpõhimõte	19
4. Eksperimentaalne osa.....	22
4.1 Kasutatud materjalid ja kemikaalid	22
4.2 Kasutatud seadmed	22
4.3 Osmootsete pumpade valmistamine	23
4.3.1 Membraanilahuse ja elektroodisuspensiooni valmistamine.....	23
4.3.2 Ioonjuhtiva membraani valmistamine ja toru kinnitamine	23
4.3.3 Elektroodide pihustamine	24
4.3.4 Osmootse pumba pooride täitmine vesilahusega	24

4.3.5	Voolukollektori pealekandmine.....	25
4.4	Osmootsete pumpade karakteriseerimine	25
4.4.1	Katseseade ja katsete järjekord	25
4.4.2	Osmootse pumba elektriliste omaduste uurimine	26
4.4.3	Lahusti liikumise uurimine osmootses torus.....	26
4.4.4	Osmootsete torude ja osmootse pumba morfoloogia uurimine	27
5.	Tulemused.....	28
5.1	Ülevaade valmistatud osmootsetest pumpadest.....	28
5.2	Optimaalne osmootsete pumpade valmistamise ja karakteriseerimise metoodika	29
5.3	Morfoloogia analüüs	30
5.3.1	Osmootsete torude morfoloogia.....	30
5.3.2	Osmootse pumba morfoloogia.....	31
5.4	Osmootsete pumpade elektriline iseloomustamine.....	32
5.4.1	Impedantsspektroskoopia.....	32
5.4.2	Kronoamperomeetria	33
5.5	Elektrosorptsiooniga juhitud osmootse lahusti liikumise analüüs	34
5.5.1	Lahusti liikumine erineva polaarsusega pingete rakendamisel.....	34
5.5.2	Lahusti liikumine erinevatel rakendatud pinge väärtustel	36
6.	Kokkuvõte.....	37
7.	Kasutatud kirjandus	38
8.	Lisad.....	42

Töös kasutatavad lühendid

CB – süsinikutahm (ingl *carbon black*)

DMAc – N,N-dimetüülatsetamiid

EIS – elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

EKK – elektriline kaksikkiht

EMIM-Otf – 1-etüül-3-metüülimidasooliumtrifluorometaansulfonaat

MP – 4-metüül-2-pentanoon

PC – propüleenkarbonaat

PET – polüetüleentereftalaat

PVC – polüvinüülkloriid

PVdF – polüvinülideenfluoriid

PVdF(HFP) – polü(vinülideendifluoriid-ko-heksafluoropropüleen)

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

1. Sissejuhatus

Robootika kasutusvaldkondade avardamiseks on tekkinud uus mitut valdkonda ühendav suund – pehmerobootika. Erinevalt klassikalistest kõvadest ja jäikadest robotitest, on pehmerobootikas rõhk roboti valmistamiseks kasutatavatel pehmetel ja painduvatel materjalidel või struktuuridel, mis on roboti funktsionaalsuse juures määravaks [1]. Inspiratsiooni materjalide koostise ja funktsiooni jaoks saadakse bioloogilistest süsteemidest, eelkõige taimedest ja selgrootutest loomadest [1,2]. Tegemist on robootikat keemia, materjaliteaduse ja bioloogiaga ühendava interdistsiplinaarse valdkonnaga.

Pehmete materjalide ja muganevate struktuuride kasutamine võimaldab robotil ühilduda nii struktureerimata keskkonnaga (nt looduslik maastik, rusud) kui õrnade objektidega (nt inimkeha) neid kahjustamata, mis on oluline näiteks biomeditsiinis mikroskaalas seadmete valmistamisel, inimesega koos töötavatel robotitel ja keerulisel maastikul liikuvatel päästerobotitel [1].

Väikesemõõtmeliste pehmerobotite liikumapanemiseks on paljulubavad osmoosid pehmed täitured. Osmoos pakub robootikale mitmeid huvipakkuvaid omadusi: iseeneslikult kulgeva nähtusena on see energiaefektiivne ja, põhinedes vesikeskkonnal, pakub võimalust kasutada elusorganismidele ohutuid materjale [3]. Lisaks on seni robootikas osmoosi kasutamist piiranud omadus – pöördumatus – ületatud madalal pingel toimuva elektrosorptsiooniga lahuse kontsentratsiooni kontrollimise teel [4].

Varasemad osmoosid täitured on valmistatud eraldiseisvate osade mehaanilise ühendamise teel (koostud) [4]. Nende ehitus erineb komposiitmaterjalidest valmistatud osmoosist täituritest, mille korral peab materjali struktuur tagama osmoosise funktsiooni. Teadaolevalt komposiitmaterjalidest osmoosid täitureid varasemalt valmistatud pole.

Käesolevas töös ühendati kaks liikumismehhanismi: liideti elektrohüdrodünaamilise täituri komposiitmaterjalidest struktuur ja elektrosorptsiooniga juhitava osmoosise täituri funktsioon [4,5]. Liitmise tulemuseks oli uudne ruumiline paigutus, kus osmoosne membraan ja elektrood paiknevad üksteisele maksimaalselt lähedal. Püstitati hüpotees, et uudne struktuur võimaldab kiiremini lõpuni kulgevat osmoosi.

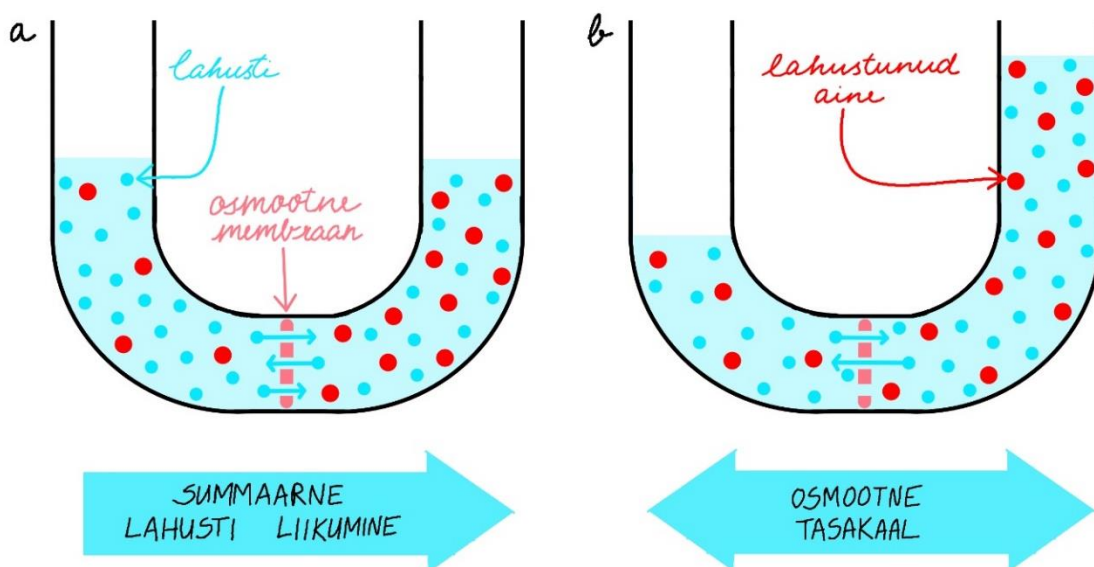
Bakalaureusetöö eesmärk oli valmistada süsinik-polümeerkomposiidist elektroodidega osmoosne pump: töötada välja selle disain ja valmistamise metoodika ning karakteriseerida elektrilisi ja elektrohüdraulilisi omadusi.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Osmoos

2.1.1 Osmoosi põhimõte

Osmoos on nähtus, mis seisneb lahusti difundeerumises läbi poolläbilaskva membraani [6]. Bioloogilistes süsteemides on lahustiks vesi, mistõttu seostatakse osmoosi peamiselt vesilahustega, kuid see võib lisaks toimuda teistes vedelikes, gaasides ja ülekriitilistes voolistes [7]. Lahuseid eraldav poolläbilaskev membraan (ehk osmootne membraan) on selektiivne poorne vahesein, mida läbivad vaid lahusti väikesemõõtmelised osakesed, lahustunud aine osakestele on membraan läbimatu (Joonis 1). [6]



Joonis 1. Osmoosi toimumiseks vajalik lihtsa ehitusega süsteem. a) Alghetkel on lahustunud aine kontsentratsioon membraanist vasakul väiksem kui paremal – lahusti liikumine on suunatud membraanist paremale. b) Kontsentratsioonid membraani pooltel on võrdses saanud – saabunud on osmootne tasakaal ja lahusti summaarne liikumine puudub.

Osmoos käivitub lahusti keemilise potentsiaali gradiendi tõttu kahe lahuse vahel. Tasakaaluolekus on need potentsiaalid võrdsed (1). Lahustunud aine kontsentratsiooni suurendades ja lahuse hüdrostaatilist rõhku vähendades väheneb lahusti keemiline potentsiaal (2) ning algab osmootne lahusti liikumine suunaga madalama potentsiaaliga lahuse poole.

$$\mu_{\text{lahusti}}(T, p_1, x_1) = \mu_{\text{lahusti}}(T, p_2, x_2), \quad (1)$$

$$\mu_{lahusti}(T, p_1, x_1) \approx \mu_{lahusti}^0(T, p_1) - RT \ln x_1, \quad (2)$$

kus $\mu_{lahusti}$ – lahusti keemiline potentsiaal lahuses, $\mu_{lahusti}^0$ – puhta lahusti keemiline potentsiaal, T – süsteemi temperatuur, p_1 ja p_2 – hüdrostaatilised rõhud lahustes 1 ja 2, x_1 ja x_2 – lahustunud aine moolimurrud lahustes 1 ja 2, R – universaalne gaasikonstant. [6]

Keemiliste potentsiaalide erinevuse korral membraani eri pooltel tekib osmootne rõhk π ehk minimaalne rõhk, mis tuleb avaldada lahusele, peatamaks lahusti sissevoolu läbi poolläbilaskva membraani. Madala kontsentratsiooniga lahustes kehtib van't Hoffi võrrand (3):

$$\Delta\pi = i\Delta cRT, \quad (3)$$

kus $\Delta\pi$ – osmootsete rõhkude erinevus membraani pooltel, i – van't Hoffi faktor, Δc – kontsentratsioonide erinevus membraani pooltel, T – temperatuur. [6]

Eeldusel, et osmoos kulgeb lõpuni ja vedelikule vasturõhku ei avaldata, sõltub $\Delta\pi$ -st võrdeliselt summaarne osmootset membraani läbinud lahusti ruumala ΔV . Seda saab kirjeldada lahusti vooga $J_{lahusti}$ ajas membraani pindala kohta ($\text{m}^3/(\text{s} \times \text{m}^2)$) (4):

$$J_{lahusti} = A(\sigma\Delta\pi - \Delta p), \quad (4)$$

kus A – osmootse membraani lahustile läbilaskvuse (ingl *permeability*) konstant, σ – reflektatsioonikoefitsient (ingl *reflection coefficient* – näitab membraani selektiivsust lahustunud osakese suhtes), Δp – hüdrostaatiliste rõhkude vahe kahe lahuse vahel (osmoos lõppeb, kui vedelikusamba rõhk saab võrdseks $\Delta\pi$ -ga või kui avaldatakse sobiva suurusega vasturõhku) [8].

Päripidise osmoosi (ehk lahusti passiivse difusiooni) kiirus (summaarne membraani läbiva lahusti ruumala muutus ajas) väheneb eksponentsiaalselt kuni saavutab tasakaalu. Seega on membraani läbinud summaarne ruumala ΔV ajas eksponentsiaalselt kustuv protsess (5):

$$\Delta V = \Delta V_{max}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad (5)$$

kus ΔV_{max} – maksimaalne ruumalamuutus, t – aeg, τ – ajakonstant ehk aeg, mille jooksul saavutatud ruumalamuutus ligikaudu 63,2% maksimaalsest ruumalamuutusest. [9,10]

Osmootse lahusti liikumise tekitamiseks on mitmeid viise: lahuse kontsentratsiooni muutmise teel, lahusele mõjuva rõhu muutmisel (selliselt käivitatakse pöördosmoos), elektrivälja abil (elektroosmoos), keemiliste reaktsioonidega (mõjutavad lahuse kontsentratsiooni) [3].

2.1.2 Osmoosi piirangud

Ülalesitatud valemis (4) on koefitsiendid iseloomustamaks reaalse osmootsete membraanide parameetreid – selektiivsus ja lahustile läbilaskvus – mis mõjutavad osmoosi kiirust ja efektiivsust. Seejuures läbilaskvuse suurendamisel (suuremate pooridega membraani kasutamisel) selektiivsus väheneb (*et vice versa*). Kaasajal on olulisemaks väljakutseks tehnilike membraanide piiratud selektiivsus, mis avaldub päripidisel osmoosil põhineva veepuhastuse juures. Tüüpiliselt on selliste membraanide selektiivsused vahemikus 0,6–0,98 (membraani poolt takistatud ionide osakaal vahemikus 0 kuni 1): näiteks kommertsiaalse TFC-PSf (*thin film composite – polysulfone*) membraani selektiivsus 0,8 (200 ppm NaCl, 2 bar) [11], Collodion/Nafion komposiitmembraani (suhtega 5:5) selektiivsus 0,7 (0,75 M KCl, 1 atm) [12].

2.1.3 Osmoosil põhinevad taimede liikumismehhanismid

Valdav osa taimede pöörduvaid liikumismehhanisme põhinevad vee liikumisel ehk on hüdraulilised ja toimuvad mitmete pöördumatute mehhanismidega võrreldes aeglaselt (näiteks putuktoidulistel taimedel kulub peale saagi püüdmist algoleku taastamiseks 10 minutist mitme tunnini) [3].

Üheks selliseks mehhanismiks on rakuseina pundumine õhuniiskuse varal seina hügrokoopsete omaduste tõttu [2,13]. See võib toimuda nii elus- kui ka elututes rakkudes – näiteks männikäbide kattesoomuste avanemine ja sulgumine [14]. Oluline peamiselt elusrakkudes toimuv hüdrauliline mehhanism on osmootse rõhu (turgori) tekitamine, mis esineb näiteks lehtede õhulõhede avanemisel ja sulgumisel [2,13].

Osmootse rõhu tekitamine saab toimuda kahel meetodil: aktiivsel ja passiivsel transpordil. Esimeses tekitavad rakumembraanis olevad transportvalgud rakumembraaniga eraldatud lahuste vahel kontsentratsioonigradiendi, transportides lahustunud aine osakesi läbi membraani [2]. Aktiivsel transpordil osmootse rõhu tekitamist on demonstreeritud pingeseoseliste ionikanalite rakendamisel täituri valmistamiseks [15].

Teine meetod osmootse rõhu tekkimiseks on passiivne, mis tähendab, et osmoos läbi poolläbilaskva membraani toimub iseeneslikult, taime energiat kulutamata, tänu keskkonnatingimuste muutumisele [2]. Taimedes esineb passiivselt tekitatud osmootne rõhk seetõttu, et rakumembraan käitub valdava osa ajast poolläbilaskva membraanina. Vett laseb muidu hüdrofoobse sisemusega rakumembraan läbi põhjusel, et see sisaldab akvaporiine ehk

membraanivalke, mis tekitavad membraani veele läbitavaid kanaleid ja on tavaolekus avatud. Kanalite sulgemisel, mis toimub harva ja nõuab lisaenergiat, on membraan veele halvasti läbitav ja osmoos lakkab. [16] Seega on passiivne osmoos pöördumatu protsess, mis liigub iseeneslikult vaid keemiliste potentsiaalide ühtlustumise suunas membraani pooltel. Protsessi pöörduvuseks on sageli vajalik siiski muude energiakulukate mehhanismide kasutamine. Sellegipoolest on taimedes esinevat passiivset osmootse rõhu tekitamist rohkelt jäljendatud [3,4].

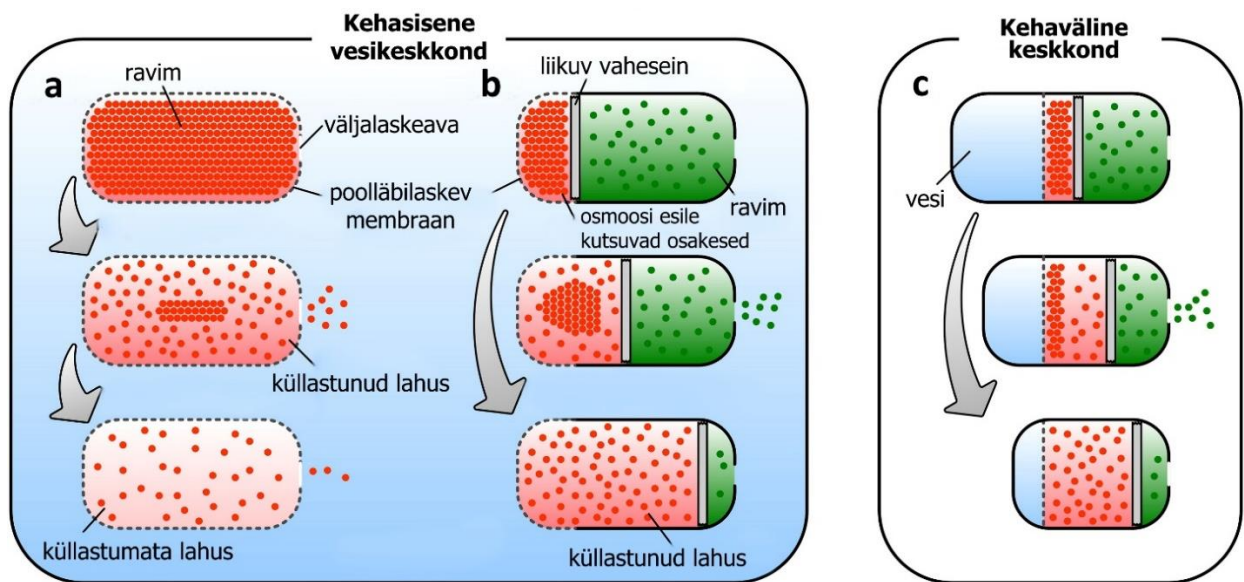
2.2 Taimedest inspireeritud täiturid

2.2.1 Osmootsed pumbad ja täiturid

Päripidise osmoosi esilekutsumine on perspektiivikas väikesemõõtmeliste süsteemide käitamiseks tänu osmoosi energiaefektiivsusele ja vajaliku süsteemi lihtsale ehitusele. Laialdaselt on valmistatud väikesemõõtmelisi osmootseid pumbasid; vähem, kuid selgelt kasvava trendina ka osmootseid täitureid [2]. Tegemist on eri eesmärkidel valmistatud, kuid üldjoontes sarnase ehitusega seadmetega.

Osmootseid pumbasid ja täitureid iseloomustab kambriline ehitus (sarnasus taimerakkudega). Seejuures pole sellised seadmed enamjaolt võimelised teostama pöörduvat osmoosi. Pöördumatus pole sellegipoolest mitte süsteemi puuduseks, vaid võimaldab teistsuguseid rakendusvaldkondi. Peatükis 2.2.2 kirjeldatud näites saavutatakse pöörduvus elektrosorptsiooni teel. Samas oli varasemalt sihiks osmootsete seadmete viimine inimkehasse, kus elektrivoolu puudumine on eeliseks [17].

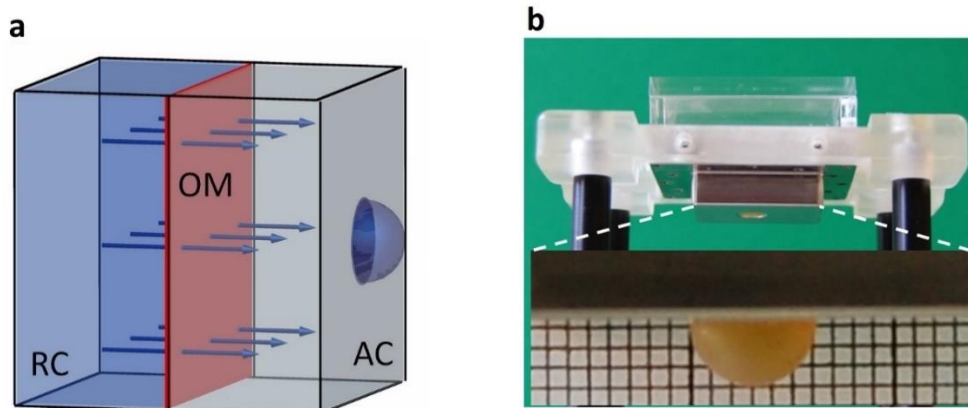
Osmootseid mikropumbasid kasutatakse valdavalt meditsiinis, võimaldades manustada elusorganismi pikema aja jooksul ravimeid konstantse kiirusega. Osmootsete ravimipumpade tööpõhimõte seisneb kontsentratsioonigradiendi tõttu tekkiva osmootse rõhu abil pumbas sisalduva ravimi keskkonda vabastamisel. Sellised osmootsed süsteemid võib ehituse alusel jagada ühe-, kahe- või kolmekambrilisteks (Joonis 2). Ühe- ja kahekambrilised pumbad on kasutatavad kehasiseselt, kus lahusti siseneb osmoosi teel pumpa ümbritsevast keskkonnast. Kolmekambrilised osmootsed pumbad sisaldavad lisakambril lahustiga, võimaldades neid rakendada kehaväliselt. [16]



Joonis 2. Osmootsete ravimipumpade tööpõhimõtted. a) Ühekambriline, b) kahekambriline, c) kolmekambriline osmootne pump. Kohandatud. [18]

Osmootsete täiturite eesmärk on aga hüdraulilise energia muundamine mehaaniliseks energiaks ehk mehhanismi liigutamine. Pehmetes süsteemides toimub enamasti (olenevalt täituriga ühendatava mõjuri tööpõhimõttest) osmoosil põhineva liigutusega samaaegselt jäikuse muutumine [3,4].

Üks esimestest osaliselt pehmetest osmootsetest täituritest valmistati kahest kitsast kambrist (vett sisaldavast reservuaarist ja täitürkambrist) ning neid eraldavast poolläbilaskvast membraanist (Joonis 3a). Täituri liigutuse (eeskätt selle karakterse aja, kuid ka avaldatava jõu) iseloomustamiseks lisati täitürkambrile elastomeerne mõjur, mis vedeliku poolt avaldatava rõhu tulemusel venis (Joonis 3b). Täituri liigutuse käivitamiseks süstiti täitürkambrisse kindla kontsentratsiooniga lahust ja süsteem suleti. Tulemusena leiti, et mõjur saavutab poolkera kuju (vastavalt mõjuri mõõtmetele 2 mm kõrgune pundumine) 4–5 min jooksul 1 M NaCl korral ja 2–3 min jooksul 2 M NaCl jaoks. [3] See ületas kiiruselt vähesed varasemalt valmistatud analoogselt töötavad täituriid [17,18].

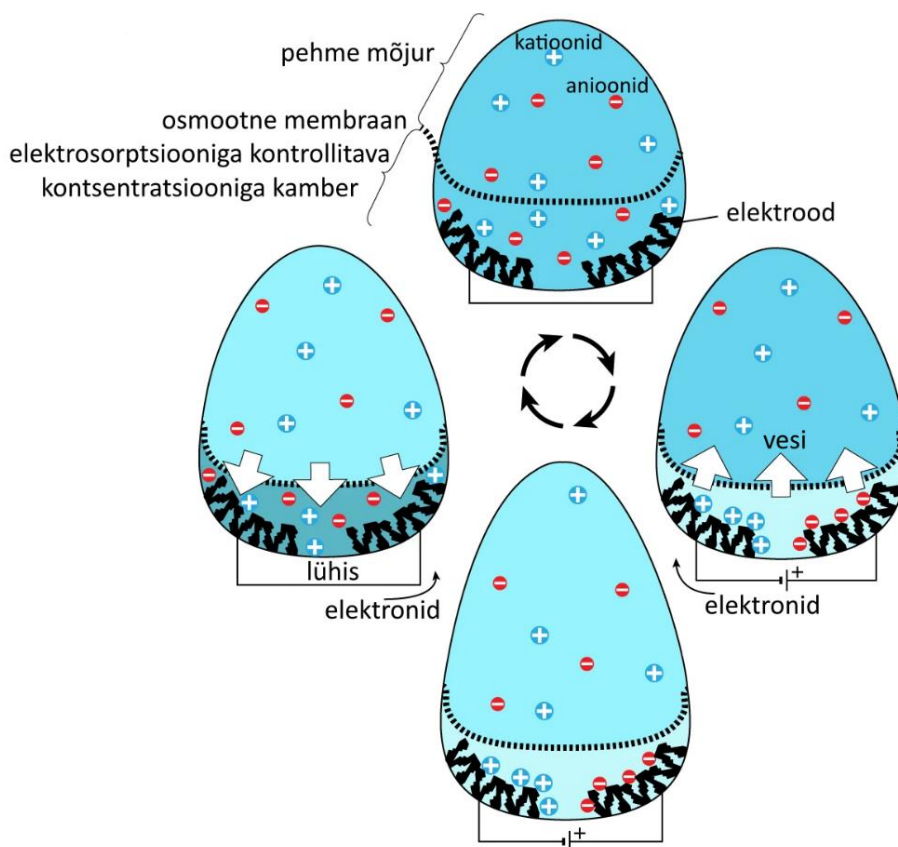


Joonis 3. Osmootne täitur. a) Mudel ja tööpõhimõte: lahusti liigub läbi osmootse membraani (OM) madalama elektrolüüdi kontsentratsiooniga kambrist (RC) kõrgema kontsentratsiooniga kambrisse (AC), põhjustades elastomeerse kettakujulise mõjuri venimise. b) Valminud täitur ja mõjuri pundumine poolkerakujuliseks (mõõtmed millimeeterpaberil). Kohandatud. [3]

2.2.2 Elektrosorptsiooniga juhitud osmootne täitur

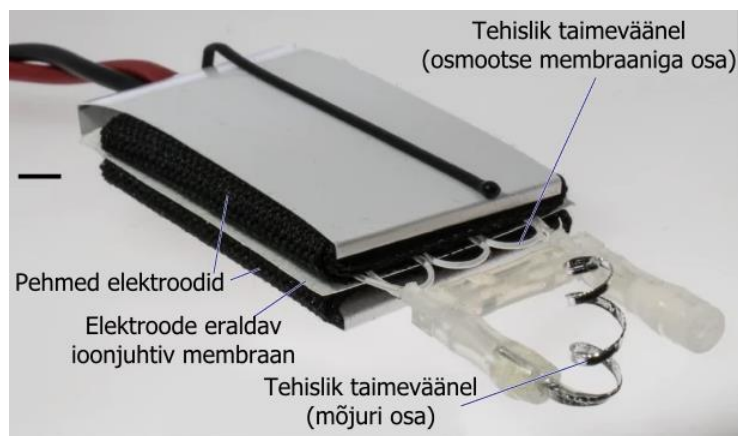
Ülalkirjeldatud osmootsete täituri liikutuse kiirus ja ulatus sõltus algsest kontsentratsioonide erinevusest ja sellest tulenevalt oli protsess pöördumatu. Pöörduv osmoos saavutati osmootse täiturmehhanismi ühendamisel ionide elektrosorptsiooniga. See seisneb ionide adsorbeerumisel elektroodi pinnale madala pingel (1.3 V – sobiv vältimaks vee elektrolüüsi) rakendamisel, millega muudetakse elektrolüüdi kontsentratsiooni lahuses ja kutsutakse esile osmootne lahusti liikumine. [4]

Valmistati kirjeldatud tööpõhimõtet kasutav täitur, mis jäljendab taime haardeorganit – väänlit. See koosnes kahest elektrolüüdi vesilahusega täidetud kambrist ja neid eraldavast osmootsest membraanist. Üks kambrist sisaldas elektroode, võimaldades elektrolüüdi kontsentratsiooni kontrollida elektrosorptsiooniga, ning teine kamber moodustas pehme mõjuri (Joonis 4). [4]



Joonis 4. Elektrosorptsiooniga juhitava osmootse täituri tööpõhimõte. Kohandatud. [4]

Osmootse täituri uudsus seisnes lisaks pöörduvale elektrosorptsiooniga juhitava osmoosile ka täielikult pehmetest materjalidest koosnemises (Joonis 5). Elektroodideks oli süsiniktekstiil, mida eraldas elektrone mittejuhtiv, kuid ionidele läbitav tselluloosist filterpaber. Polüamiidist osmootne membraan sünteesiti seda kandva toru sisepinnale. Osmootset membraani kandva toruna kasutati poorset polüsulfoonist õõneskiud-membraani (ingl *hollow fiber membrane*, *HFM*). Elektrolüüdina kasutati 0,1 M NaSO₄, millega täideti nii osmootse membraaniga toru kui seda ümbritsev süsiniktekstiili sisaldav kamber. [4]



Joonis 5. Valminud elektrosorptsiooniga juhitava täituri koostisosad. Skaalariba 5 mm. Kohandatud. [4]

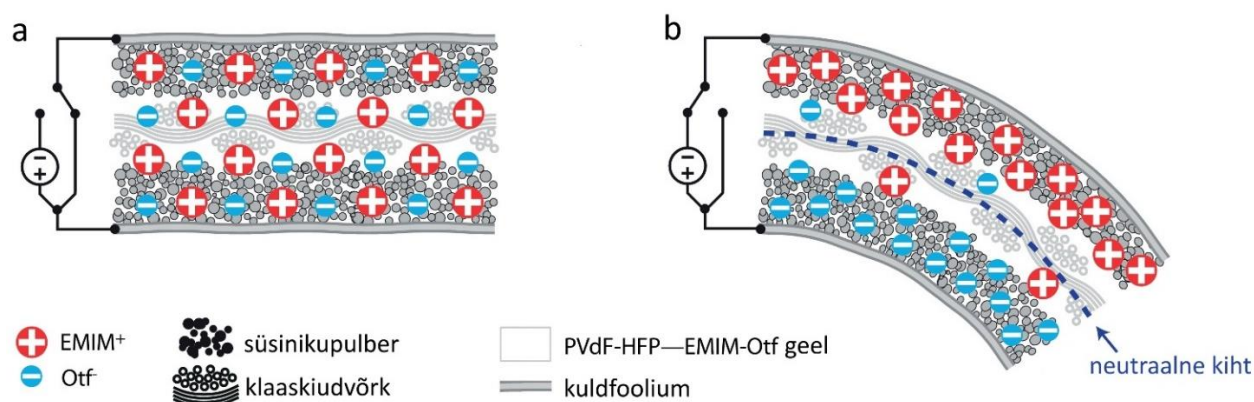
Pinge rakendamisel käivituv osmootne vee liikumine rullib väänlit meenutava mõjuri lahti. Liigutuse iseloomustamiseks mõõdeti esiteks väänli tipu liikumist: 26,5 min jooksul pöördus see 500° võrra. Lisaks mõõdeti mõjuri poolt avaldatavat rõhku (vedeliku rõhk) kronoamperomeetria jooksul (ptk 2.3.2). Sellest määrati täituri ajakonstandiks (aeg, mille jooksul toimub $\approx 63,2\%$ maksimaalsest liigutusest ehk siin maksimaalsest rõhumuutusest) ligikaudu 10 minutit pinge väärtusega 1,3 V rakendamisel. [4]

2.2.3 Elektrosorptsiooniga juhitud elektrohüdrodünaamiline täitur

Valdav osa pehmerobootikast keskendub polümeersest materjalist valmistatud täiturile [19]. Sellistele täiturile on iseloomulik välise mõjuri (näiteks temperatuuri, pH, elektri- või magnetvälja) toimel kuju või ruumala muutumine [20]. Enim kasutatakse polümeersest täiturites energia muundamiseks elektromehaanilist tööpõhimõtet (elektrienergia mehaaniliseks energiaks) [21].

Elektrohüdrodünaamilised täiturid on liik elektromehaanilisi täitureid, mille liigutus käivitub madala pinge (tavaliselt kuni 3 V) rakendamisel ja toimub vedeliku ümberpaigutamise tõttu täituri kihtide vahel [22,23]. Struktuuriosade vahel vedeliku ümberpaigutamise teel liikumine on iseloomulik ka taimedele (ptk 2.1.3). Vedeliku ümberpaigutumine põhjustab laminaadi kihtide ebaühtlase pundumise, mille tekkemehhanisme molekulaarsel tasandil jagatakse valdavalt kaheks: ionide elektrokeemiline adsorbeerimine polümeerist elektrodile (näiteks juhtivpolümeerid), ja elektrostaatiline kaksikkihi laadumine, mille korral on mittejuhtiv polümeer elektroodis peamiselt siduvaks maatriksiks (näiteks süsinik-polümeerkomposiitelektroodidega täiturid) [5,22].

Elektrohüdrodünaamiline täitur koosneb tüüpiliselt kolmest komposiitmaterjalist kihist: kahest kõrge eripinnaga süsinikku sisaldavast, elektroonset juhtivust omavast poorsest elektroodist, mida eraldab poorne membraan [22]. Täituri kolm kihti sisaldavad lisaks elektrolüüti (ioonne vedelik, elektrolüüdi vesilahus), mis muudab kogu laminaadi ioonjuhtivaks [24]. Elektriväljas elektrolüüdi ümberpaigutumisel toimuva elektroodide ebaühtlase pundumise põhjuseks on solvateeritud anioonide ja katioonide erinev suurus ja liikuvus maatriksis (Joonis 6). [25–27]. Enamjaolt on anioonid rohkem liikuvad kui katioonid, mistõttu toimub täituri paindumine katoodi suunas [22,26].



Joonis 6. Elektrohüdrodünaamilise täituri tööpõhimõte. a) Täitur lühistatud ahelas. b) Ioonide ümberpaigutumine ja elektroodide ebaühtlane pundumine täiturile pinge rakendamisel. [5]

Elektrohüdrodünaamilise täituri funktsionaalsus ja kiirus on määratud selle kihtide keemilise koostise ja füüsiliste mõõtetega. Elektroode eraldav membraan peab olema ionidele läbitav ja elektrone mittejuhtiv. Üheks sobivatest koostistest selle saavutamiseks on leitud inertsest polümeerist (näiteks polütetrafluoroetüleen (PTFE, teflon), polüvinülideenfluoriid (PVdF)) ja elektrolüüdist ionogeel, mis tagab ionide liikumiseks sobiva poorse struktuuri [22]. Levinud on ka ionvahetite (näiteks Nafion) kasutamine membraanina, kus kopolümeerimisel saadud neutraalsel polümeeril on sobivad (enamasti ioonsed) kõrvalahelad elektrolüüdiga interakteerumiseks [24]. Tagamaks elektroodide isoleerituse, peab valmistatud membraan olema pidev, kuid samas võimalikult õhuke, et ionide adsorbeerimise kiirus oleks maksimaalne (ioonidele mõjuv jõud elektriväljas suurem ja läbitav teepikkus lühem) [22].

Ioone adsorbeerivate süsinikelektroodide põhiomadused on elektroonne juhtivus ja poorsus, mis on saavutatud näiteks süsinikupulbri (näiteks süsinikutahm, karbiidest päritolu süsinik (CDC))

sidumisel hõredasse polümeersesse maatriksisse [22]. Valminud elektroodis süsinikuosakeste vaheline kontakt ei ole piisav, et laeng ühtlaselt üle materjali jaotuks. Elektroodi pikisuunas elektronide difusiooni kiirendamiseks kaetakse täituri mõlemad välisküljed metallist voolukollektoriga, milleks on näiteks kuldfoolium. [22].

Õnnestunud elektroosmootse täituri summaarne paksus on enamjaolt jäänud vahemikku 100–500 μm , seejuures on elektroodide läbimõõt võrdne või suurem ioonjuhtiva membraani läbimõõdust [5,22,26,28].

Ioonjuhtiva membraani ja elektroodide valmistamiseks on levinud meetodid valamine, pihustamine, (toestava struktuuri – klaaskiudvõrk, tekstiil – sobivasse lahusesse) sissekastmine (ingl *dip coating*) ja (metallilise elektroodi) keemiline sadestamine, (elektroodide) pintsliga pealekandmine [5,22,27,29–32]. Kui kihid valmistatakse esialgu eraldi (näiteks valamise, pintsliga pealekandmise korral), liidetakse need kuumpressimise teel [32,33].

Käesolevas töös süsinikelektroodide valmistamiseks kasutataval pihustamismeetodil on mitmeid häid omadusi: see võimaldab saavutada ühtlasema ja paremini kontrollitava läbimõõduga elektroode võrreldes teiste meetoditega; elektroodide pihustamisel olemasolevale membraanile vajalik pole vajalik täiendav elektroodi toestav struktuur; lisaks ei hõlma see kihtidele kõrge rõhu või temperatuuri rakendamist ehk võimaldab pihustada mitteplanaarsetele pindadele, säilitades nende kuju [5,22].

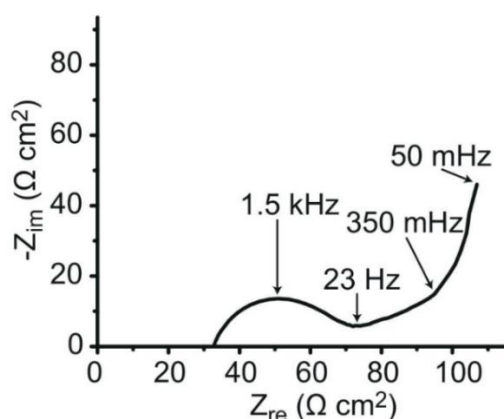
2.3 Töös kasutatavad elektrilised mõõtemetodid

2.3.1 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS) on meetod, mis võimaldab elektrokeemilistes süsteemides eristada ja iseloomustada nähtuseid, millest summaarselt tuleneb süsteemi elektriline käitumine. EISi tulemusena saadakse süsteemi impedantsi spekter elektrilise signaali sageduste vahemikus. Kuna sageduse erinevates piirkondades domineerivad impedantsi moodustamises erinevad protsessid, on selliselt võimalik samaaegseid protsesse eraldi vaadelda. [34]

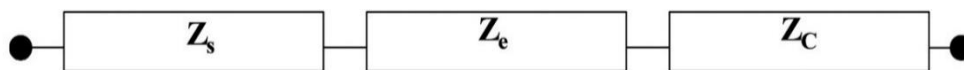
Süsteemile rakendatav elektriline signaal on tüüpiliselt sinusoidaalne vahelduvpinge või –vool [34]. Käesolevas töös kontrollitakse rakendatavat vahelduvpinget ja mõõdetakse selle tulemusel tekkivat voolu. Võrreldes teiste elektrokeemiliste meetoditega on EISi eripäraks signaali väike amplituud, tänu millele on meetod mittedestruktiivne ja säilib pinge-voolu sõltuvuse lineaarsus (pseudolineaarne süsteem) [34].

Süsteemi läbinud vool on sisendpingega sama sageduse, kuid faasinihkega. Viimane iseloomustab domineerivat protsessi: faasinihet põhjustavad vaid reaktiivtakistuslikud komponendid. Sisend- ja väljundsignaalist arvutatakse vektorkujul impedants ning sageduse varieerimisel impedantsi funktsioon sageduse järgi. Tulemusi väljendatakse sageli Nyquisti graafikuna, kus x-teljel on impedantsi reaalosa ja y-teljel imaginaarosa ning iga punkt graafikul vastab kindlale vahelduvvoolu sagedusele (sagedus kasvab graafikul reeglina paremalt vasakule) (Joonis 7). Nurk punktile vastava impedantsi vektori ja x-telje vahel on võrdne faasinihkega. [34]



Joonis 7. Elektroosmootse täituri Nyquisti graafik. Z_{re} – impedantsi reaalosa, Z_{im} – impedantsi imaginaarosa. [5]

Enne mõõtmiste teostamist seatakse elektrokeemilisele süsteemile vastavusse sobiv teoreetiline mudel (ekvivalentskeem, reaktsioonivõrrand). Elektroosmootset täiturit, mis koosneb kahest poorsest süsinikelektroodist ja nende vahelisest elektrolüüdiga täidetudioonjuhtivast membraanist, saab kirjeldada kolmeosalise ekvivalentskeemiga (Joonis 8) [35]. Summaarse impedantsi moodustavad kolm jadamisi paiknevat komponenti: elektrolüüdilahuse takistus Z_s , poorse elektroodi impedants Z_e ja elektroodidest moodustuv elektrilises kaksikkihisioonjuhtivusest tulenev impedants Z_c . Sageli iseloomustatakse analoogset süsteemi ka Randles'i ekvivalentskeemiga [5,35].



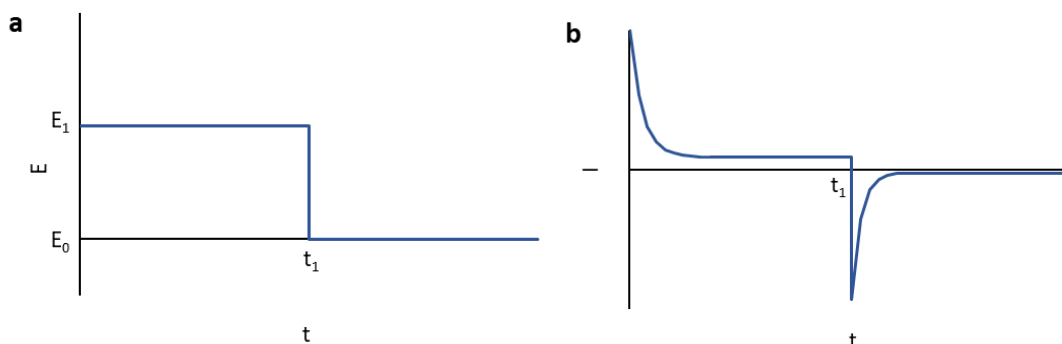
Joonis 8. Poorsete elektroodidega täituri summaarse impedantsi mudel. Z_s – elektrolüüdilahuse impedants, Z_e – poorse elektroodi impedants, Z_c – kaksikkihiioonjuhtivusest tulenev impedants. [35]

Elektroosmootsele täiturile vastaval Nyquisti graafikul on eristatavad neli piirkonda:

1. lõikepunkt x-teljega, mis näitab süsteemi aktiivtakistuse suurust;
2. poolringjoone kujuline kõrgsageduslik piirkond, mis iseloomustab elektroodis toimuvaid ülekandeprotsesse (ja elektrikontaktide ühendust);
3. $\approx 45^\circ$ faasinurgaga graafiku piirkond, mis tuleneb limiteeritud ionide difusioonist elektroodide vahel;
4. elektrilise kaksikkihi (EKK) laadumist iseloomustav piirkond madalsageduslikus alas (ideaalsel juhul $\approx 90^\circ$ faasinurgaga, EKK süsteemides 70° – 80°) (Joonis 7) [5,35,36].

2.3.2 Kronoamperomeetria

Kronoamperomeetria on elektrokeemiline meetod, milles astmestatakse tööelektroodi potentsiaali E (Joonis 9a) ja mõõdetakse selle tulemusena süsteemi (Joonis 8) läbivat voolu. Elektrohüdrodünaamilised täituriid on sisuliselt superkondensaatorid ehk kaksikkihtkondensaatorid, mis potentsiaalide vahe rakendamisel salvestavad laengut elektrilise kaksikkihi (EKK) tekkimise teel. Laadumisest tingitud vool on ideaalse EKK korral eksponentsiaalselt kahanev (Joonis 9b). Kui süsteem ei käitu täielikult mahtuvuslikuna, kajastab tulemuste graafik ka tekkivat lühisvoolu. [37]



Joonis 9. a) Kronoamperomeetria sisendpotentsiaal väärtuste E_0 ja E_1 vahel: kuni ajahetkeni t_1 süsteemi salvestatakse laengut ja seejärel laetakse tühjaks. b) Kondensaatoris tekkiv väljundvool.

Kondensaatorina käituvale süsteemile kronoamperomeetria teostamisel on ümberpaigutatud laeng q võrdne lühistamisel tekkiva avatud ahela pinge U (ideaalsetel EKKdel võrdne rakendatud pingega) ja mahtuvuse C korrutisega) (6) [38]:

$$q = CU. \quad (6)$$

Elektrosorptsiooniga juhitud täiturites on laengukandjateks elektrolüüdi ioonid, seega võrdeliselt elektroodidele adsorbeeritud laengukandjatega muutub lahuse kontsentratsioon Δc (ruumala protsesse alghetkel muutumatu). Kuna Δc -st sõltub võrdeliselt osmootne rõhk $\Delta \pi$, millest omakorda sõltub võrdeliselt osmootset membraani läbiva lahusti ruumala ΔV (kui lisarõhku ei avaldata vedelikele) (ptk 2.1.1, valemid (3), (4)), siis saab järeldada, et elektrosorptsiooniga juhitud mahtuvuslikus süsteemis kehtib võrdeline seos (7):

$$\Delta V \propto U. \quad (7)$$

Analoogset sõltuvust rakendatava pinge ja vedeliku ruumalamuutusest tingitud hüdraulilise rõhu vahel on kirjeldatud elektrosorptsiooniga juhitud osmootse täituri jaoks [4].

3. Süsinik-polümeerkomposiidist elektrootidega osmootse pumba tööpõhimõte

Käesoleva tööga ühendati kaks varasemalt väljatöötatud liigutuse mehhanismi: liideti elektrohüdrodünaamilise täituri kihiline komposiitmaterjalidest struktuur ja elektrosorptsiooniga juhitava osmootse täituri funktsioon. See sarnaneb taimekudedele, kus osmootne mehhanism on osa keerulisemast kihilisest struktuurist.

Osmootse süsteemi efektiivsuse ühe parameetrina saab hinnata osmoosi lõpuni kulgemise aega ehk osmoosi **ajakonstanti**, mille määravad:

- kontsentratsioonimuudu püstitumise aeg osmootse membraani kahe poole vahel;
- osmootse membraani lahustile läbilaskvus [3].

Kontsentratsioonimuut püstitub kiiremini, kui vahemaa osmootse membraani ja elektrooti vahel on väike: esiteks on ionide keskmine teepikkus membraani lähedalt elektrootini lühem ning teiseks mõjub ionidele kõrgem elektriväli (sama elektrolüüdilahusele langeva potentsiaalide vahe korral). Elektrivälja tugevust mõjutab ka elektrootide ja osmootse membraani ruumiline paigutus. Selliselt on võimalik tugevama elektriväljaga mõjutada vahetult osmootse membraani lähedasi lahuse kihte.

Teine osmootse süsteemi efektiivsust näita parameeter on **lahusti voog** läbi osmootse membraani. See on võrdeline elektrosorptsiooniga tekitatava kontsentratsioonimuuduga Δc osmootse membraani poolte vahel (valemid ptk 2.1.1, selgitus ptk 2.3.2). Kontsentratsioonimuut sõltub võrdeliselt elektrooti pinnale seotud laengust q ja pöördvõrdeliselt lahuse ruumalast V (8):

$$\Delta c = c_0 - c_t = \frac{n}{V} - \frac{n-q}{V} = \frac{q}{V}, \quad (8)$$

kus c_0 – lahuse kontsentratsioon enne pinge rakendamist mõlemal pool osmootset membraani, c_t – lahuse kontsentratsioon membraani elektrootidega poolel osmoosi alghetkel, n – ionide hulk lahuses ühel pool membraani.

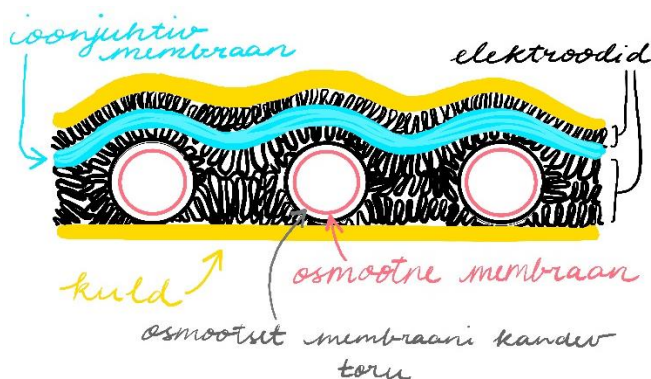
Konstantse pinge korral sõltub elektrootidele seotud laeng võrdeliselt elektrooti mahtuvusest C (ptk 2.3.2), mis omakorda on võrdeline elektrooti eripinna SSA (ingl *specific surface area*) ja erimahtuvuse C_e korrutisega (9):

$$C_e = \frac{C}{SSA}. \quad (9)$$

Seega on suur elektroodi eripind ja väike lahuse ruumala suurema lahusti voo eeldusteks.

Varasemalt kasutati elektrosorptsiooniga juhitas osmootses täituri elektroodina madala tihedusega süsiniktekstiili ($\rho_A = 12 \text{ g/cm}^2$, paksus 0,5 mm), mis paiknes osmootsest membraanist valdavalt kuni mõne millimeetri kaugusel. Selle täituri liigutuse kiirus oli samas suurusjärgus taimede õhulõhede avamise ja sulgemisega (liigutuse ajakonstant ligikaudu 10 min). [4]

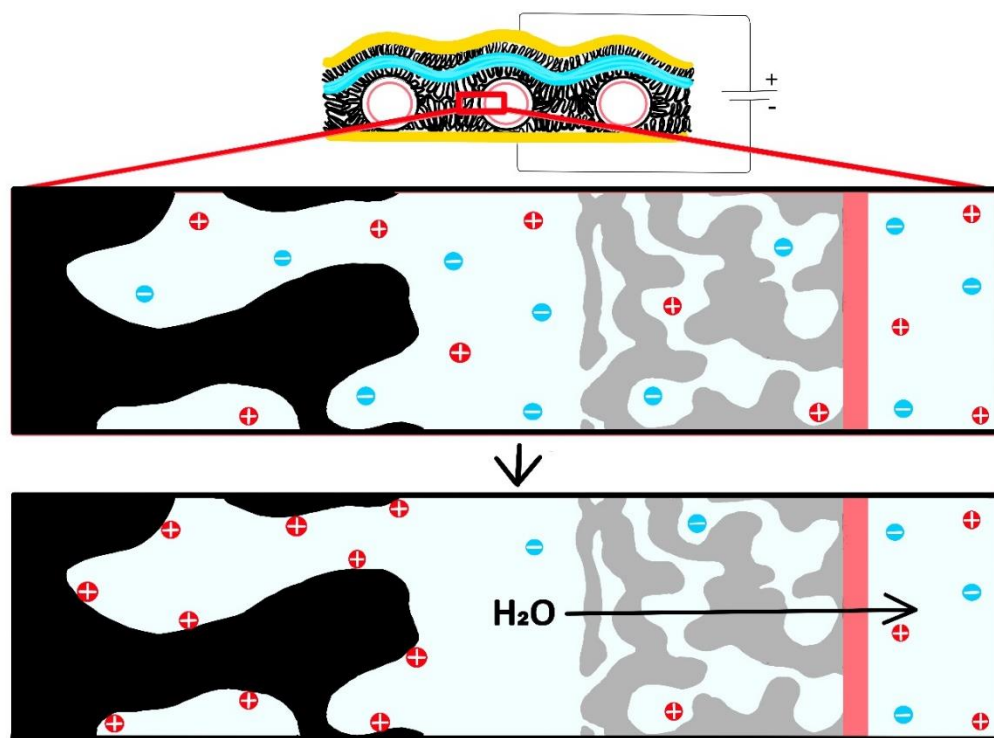
Käesolevas töös viidi osmootne membraan süsinik-polümeerkomposiidist elektroodi sisse (Joonis 10), mis on suure eripinnaga ($SSA = 1635 \text{ m}^2/\text{g}$) [39].



Joonis 10. Osmootse pumba komposiitne mikrostruktuur.

Sellises süsteemis oli elektrolüüdi lahuse ruumala piiritletud elektroodi pooride (valdavalt mesopoorid suurusel 2–50 nm, süsiniku osakese suurus 20–40 nm) [40,41] ja ioonjuhtiva membraani pooride ruumalade summaga ning selle koguhulk oli võrdlemisi väike võrreldes elektrootide ruumalaga. Lisaks oli elektroodi sisse viidud osmootse membraani kaugus elektrootidest minimaalne (Joonis 11).

Osmootse membraani viimiseks elektroodi sisse kasutati kandestruktuurina poorse seinaga toru (Joonis 11). Poorides oleva lahuse ionide liikumine elektrivälja toimele oli osaliselt takistatud poori seinte poolt ehk tekkis „paigalseisev“ (ingl *unstirrabable*) vedelikukiht (ka ingl *stagnant layer*), mis on osmoosi kiirust piirav tegur.



Joonis 11. Osmootse pumba komposiitne mikrostruktuur enne ja pärast pinge rakendamist.

Kui osmootse membraani viimisega elektroodi sisse vähendati membraani ja elektroodide kaugust, siis eeldati, et poorides olev lahus on enam kaasatud ionide liikumisse, tekib kiirem kontsentratsioonimuut läbi osmootse membraani ja suurema väärtusega lahusti voog. Elektrivälja kontsentreerimine osmootse membraani pinna lähedusse aitab seega kompenseerida ka „paigalseisva kihi“ efekti.

Töös uuriti peamiselt uudse komposiitmaterjalidest osmootse pumba osmoosi ajakonstanti. Püstitati järgnev hüpotees:

- Osmootse membraani paigutamine vahetult mahtuvusliku elektroodi pinna lähedusse pakub kiireima kontsentratsioonimuudu elektrolüüdi lahuses ning seetõttu **kiirendab** osmootses pumbas osmoosi lõpuni kulgemist.

Hüpoteesi tõestamiseks teostati bakalaureusetöö, mille eesmärk oli valmistada süsinik-polümeerkomposiidist elektroodidega osmootne pump, mis oleks elektrosorptsiooniga juhitud. Selleks töötati välja vastava osmootse pumba disain ja valmistusprotsess ning karakteriseeriti selle elektrilisi ja elektrohüdraulilisi omadusi.

4. Eksperimentaalne osa

4.1 Kasutatud materjalid ja kemikaalid

Osmootse membraanina kasutati firma Aquaporin Inside veepuhastusfiltri (päripidise osmoosi mooduli) HFFO2 sees olevaid filtertorusid läbimõõduga 0,2 mm. Tegemist on poorsete torudega, mille tihedam sisepind käitub osmootse membraanina (torude morfoloogia analüüs ptk 5.3.1).

Elektroodikihtide valmistamiseks kasutati elektroodisuspensiooni koostisega 2 g CB, 2 g PVdF(HFP), 2 g EMIM-Otf, 2 g PC, 44 ml MP. Membraani valmistamiseks ja voolukollektori liimimiseks tehti membraanilahus koostisega 2 g PVdF(HFP), 2 g EMIM-Otf, 4 ml PC, 24 ml MP. EMIM-Otf (99,5%) pärines firmast Solvionic, PVdF(HFP) ja MP ($\geq 99\%$) firmast Sigma-Aldrich, PC (99%) firmast Merck ja CB (BP-2000) firmast Cabot.

Membraani toetavaks struktuuriks, millele membraanilahust pihustati, kasutati siidkangast (tootja Esaki, tihedus 12 g/m^2). Voolukollektorina kasutati kullalehti (24K) firmast Giusto Manetti Battiloro. Mehaaniliste abikomponentidena kasutati silikoontorusid (läbimõõt 0,75 mm), PET kile, 1 ml ruumalaga süstlat, 10 ja 5 μl ruumalaga kapillaare. Materjalide kinnitamiseks kasutati UV-kõvastuvat liimi. SEMi teostamisel kasutati filtertorude murdmiseks vedelat lämmastikku.

4.2 Kasutatud seadmed

Elektroodisuspensiooni homogeniseerimiseks kasutati ultrahelisoni Hielscher UP200S. Kihtide pihustamiseks kasutati Iwata Revolution HP-TR2 aerograafi, mis ühendati suruõhuga. Valmistamise kulgemise hindamiseks ja täpsust nõudvate koosteliigutuste tegemiseks kasutati üldotstarbelist optilist stereomikroskoopi.

Mõõtmiste ettevalmistusena kompenseeriti osmootse pumba kihtidest aurustunud veetase miniatuurse USB-toitega ultrahelipihustiga veeaurugeneraatori abil. Elektriliseks iseloomustamiseks kasutati BioLogic BP-300 potentsiostaati. Vedeliku ruumala muutumise uurimiseks filtertorus kasutati The Imaging Source DMK 22BUC03 mustvalge kujutisega tööstuslikku kaamerat. Osmootse pumba ristlõike uurimiseks kasutati Hitachi TM3000 skaneerivat elektronmikroskoopi tagasipeegeldunud elektronide detektoriga ja 15 kV kiirendava pingega (tööpõhimõte lisas 1). Vajadusel SEMile eelnenud katoodtolmustamiseks kasutati seadet Leica EM ACE600.

4.3 Osmootsete pumpade valmistamine

Kihilise ehitusega pumba valmistamisel lähtuti varasemalt laboris väljatöötatud metoodikast [22]. Arvestades lisatava osmootse membraaniga toru seinte deformeeritavust, loodi disain, mis väldib torude muljumist, murdumist, pingutamist, ja kohandati valmistamisprotsessi etappe sobivaks.

4.3.1 Membraanilahuse ja elektroodisuspensiooni valmistamine

Membraanilahuse valmistamiseks segati kokku vajalikud komponendid (ainete kogused ja päritolu peatükis 4.2) ja asetati ca 24 tunniks magnetsegajapliidile 70 °C juurde.

Elektroodisuspensiooni valmistati esmalt kahes eraldi kolvis: esimeses lahustati PVdF(HFP) ja PC 24 ml MP-s; teises segati süsinikutahm (CB) ja EMIM-Otf 10 ml MP-s. Mõlemad jäeti üleöö segama ja kuumutama 70 °C juures. Seejärel valati kaks osa kokku ja lisati ülejäänud 10 ml MP-d. Suspensiooni töödeldi ultrahelisonniga 30 minutit tsükliga 0,5 ja amplituudiga 60% ning peale seda asetati ööpäevaks tagasi magnetsegajapliidile.

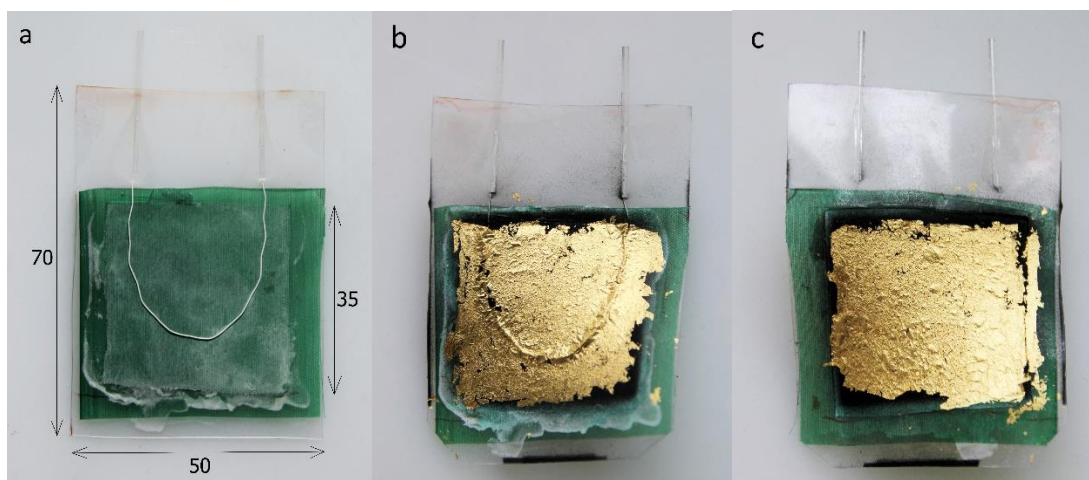
4.3.2 Ioonjuhtiva membraani valmistamine ja toru kinnitamine

PET kilest lõigati välja raam (Joonis 12a). Raamis olevale avausele liimiti sobiva suurusega siidkanga tükk, mis käituks membraani toetava struktuurina.

Ioonjuhtiva membraani valmistamiseks soojendati membraanilahus magnetsegajapliidil segades 70°C-ni, et vähendada lahuse viskoossust. Seejärel kanti lahus pintsliga ühtlase kihina siidkangale ja lasti kuivada. Mikroskoobi abil veenduti membraani pidevuses.

Osmootse membraaniga torust lõigati ca 10 cm pikkune lõik. Toru otsad korrigeeriti avatuks ja pintsettide abil mikroskoobi all, otsad liimiti 10 µl kapillaaridesse ja need omakorda raamile.

Toru tööosa kinnitumiseks siidkangal olevale membraanile pihustati sellele täiendavalt membraanilahust. Selleks viidi lahus aerograafi ja lisati kuni 1 ml MP, et vältida aerograafi ummistumist ja membraani „niitjaks“ muutumist aerograafist väljumisel. Lahust pihustati ca 20 cm kauguselt: aerograaf suunati risti membraani pinnaga ja liigutati ühtlase kiirusega üle soovitud piirkonna, et pihustatud kihid oleksid ühtlase paksusega. Pihustamise meetodit kasutati seetõttu, et pintsliga sama lahust torudele kandes need katkesid, seda ilmselt kiire ja lokaalse pundumise tõttu. Pihustamise järel jäeti valminud membraan üleöö kuivama.



Joonis 12. Osmootne pump erinevates valmistamisetappides. a) Raamile kapillaaridesse kinnitatud osmootne toru ja siidile kantud ioonjuhtiv membraan. Raami ja sellesse lõigatud ruudukujulise avause mõõtmed mm-tes. b) ja c) Valmis osmootne pump eest- ja tagantvaates.

4.3.3 Elektroodide pihustamine

Elektroodisuspensiooni ettevalmistamiseks segati ja soojendati see magnetsegajapliidil 70 °C-ni. Enne pihustamist lisati aerograafi viidud suspensioonile kuni 1 ml MP-d.

Soovitud elektroodi piirkond eraldati ülejäänud raamist, et vältida elektroodide kokkupuutumist. Selleks kaeti ioonjuhtivast membraanist väljapoole jääv ala pihustamise ajaks paberist šablooniga. Elektroodisuspensiooni pihustamine toimus analoogselt membraanilahuse pihustamisele (ptk 4.4.2). Peale iga kihi pihustamist oodati paar minutit ja veenduti vaatluse teel, et eelnev kiht oleks kuivanud (lahusti aurustumisel muutub läikivast tuhmiks). Selliselt kanti elektroodid kahele poole membraani ning jäeti üleöö kuivama. Pihustamisel peeti silmas, et elektrood kataks ühtlaselt kogu pinna ja oleks mõlemal pool membraani ligikaudu sama paksusega (selles töös ligikaudu 10 pihustatud kihti).

4.3.4 Osmootses pumbas elektrolüüdi lahjendamine

Kuna töös sooviti mõõta vesikeskkonnas toimuvat osmoosi, oli vajalik asendada poorides olev puhta ionse vedeliku ja plastifikaatori (PC) 1:1 lahus elektrolüüdi – ionse vedeliku – vesilahusega (tegelikkuses on EMIM-Otf tugevalt hügrokoopne, mistõttu ka puhas aine sisaldab teatud määral vett). Selleks jäeti pump 0,1 M EMIM-Otf vesilahusega täidetud petri tassi üleöö seisma. Enne voolukollektori pealekandmist võeti osmootne pump lahusest välja ja lasti kuivada.

4.3.5 Voolukollektori pealekandmine

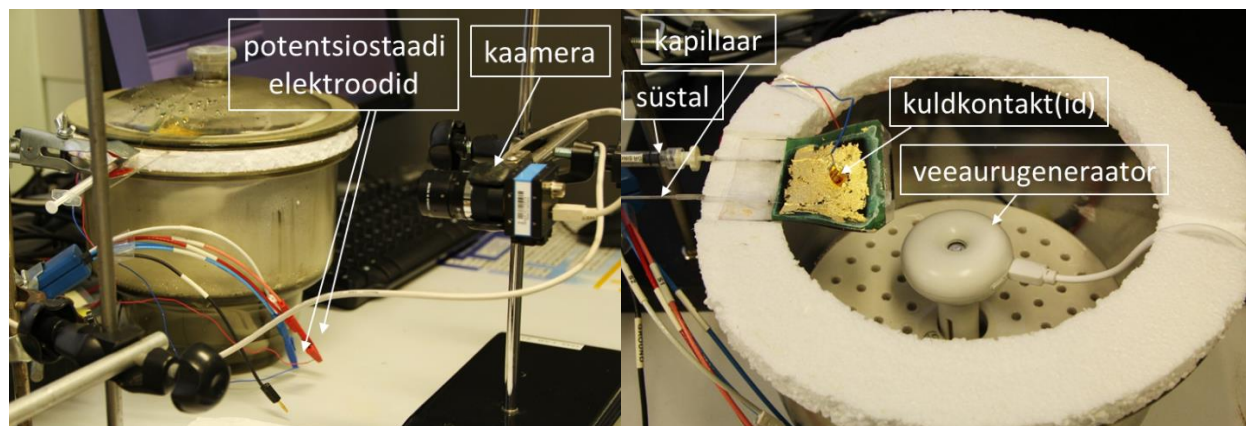
Voolukollektorina kasutati kullalehti. Nende pealekandmiseks pihustati aerograafiga soovitud piirkonnale kiht 70 °C-ni kuumutatud membraanilahust (selgitus membraanilahuse kasutamiseks ka voolukollektori liimimiseks lisas 2). Seejärel vajutati sobiva suurusega kullaleht liimile kuni kuld eemaldus seda katvast paberist. Esialgu välditi osmootsete torude piirkonda ja vajutati kullale tugevamalt ning viimase sammuna lisati õrnalt vajutades kuld ka torudele. Sellist tegevust korrati kuni pind oli ühtlaselt kaetud kullaga (Joonis 12b ja c).

Iga etapi järel lasti valminud osmootsel pumbal üleöö kuivada, seega kulus ühe eksemplari valmistamiseks minimaalselt 4 päeva (eeldusel, et lähteained – membraanilahus ja elektroodisuspensioon – olid varem valmis).

4.4 Osmootsete pumpade karakteriseerimine

4.4.1 Katseseade ja katsete järjekord

Valmistatud katseseadme osad on nähtavad joonisel 13. Osmootne pump viidi veeaurugeneraatorit sisaldavasse klaasanumasse. Sellest jäeti horisontaalselt välja toru otsi kaitsvad kapillaarid, millest üks ühendati 1 ml-se süstlaga ja teine pikema 5 µl-se kapillaariga. Pumba kahele poolele asetati kullaplaatidest ja nõrkadest magnetitest valmistatud elektrikontaktid ning ühendati need potentsiostaadiga. Kapillaarist sobivale kaugusele seati statiivile kaamera.



Joonis 13. a) Elektriliste ja elektrohüdrauliliste omaduste iseloomustamise katseseade b) Kinnise anuma sisu.

Osmootsete pumpade elektriliseks iseloomustamiseks ja paralleelselt vedeliku ruumala muutumise mõõtmiseks teostati järjestikuste katsete seeriad:

1. 10 minutit veeurugeneraatori töötamine,

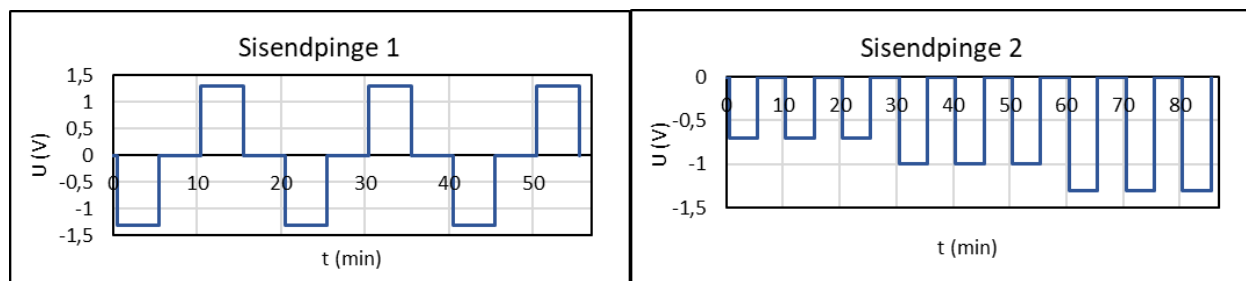
2. impedantsspektroskoopia,
3. kronoamperomeetria ja samaaegne vedelikunivoo liikumise filmimine.

Katsete ettevalmistusena oli vajalik kuivanud kihtides kompenseerida aurustunud vesi. Selleks lasti kinnises anum asuval veeaurugeneraatoril iga katsete järjestuse ettevalmistusena 10 min töötada.

4.4.2 Osmootse pumba elektriliste omaduste uurimine

Elektriliste omaduste uurimiseks kasutati elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat (EIS) ja kronoamperomeetriat. EISi jaoks kasutati potentsiostaati kaheelektroodses ühendusviisis. Mõõtmised teostati järgnevate parameetritega: $E_{\text{tööelektrood}} = E_{\text{avatud ahel}}$; vahelduvpinge sageduste vahemik 200 kHz – 100 mHz ja siinusfunktsiooni amplituud $V_a = 10,0$ mV. Igas katseteseerias tehti järjest viis korduskatset.

EISile järgnevat kronoamperomeetriat teostati kahe erineva sisendpingega. Elektriväljaga esile kutsutud osmootse lahusti liikumise korratavuse uurimiseks ja süsteemi sümmeetrilise käitumise uurimiseks erineva polaarsusega pingete korral kasutati perioodilist sisendpinget (Joonis 13). Osmootse efekti sõltuvust rakendatava pinge suurusest uuriti neljal erineva absoluutväärtusega pingel (Joonis 14).



Joonis 14. Kronoamperomeetria sisendpinged. a) Modifitseeritud ristkülikpinge: kolme korduva tsüklina rakendati 5-minutiliste ajavahemike jooksul pinget 0 V, -1,3 V ja 1,3 V. b) Ristkülikpinge: 5-minutiliste ajavahemike jooksul rakendati pinget 0 V, -0,7 V, -1,0 V, -1,3 V.

Mõlema sisendpingega teostati korduva katseteseeriaid, kuni saadi vähemalt kolm õnnestunud tulemust (mõõtmised ei katke, inimeste liikumine laboris ei tekita liigselt müra). Samaaegselt kronoamperomeetriaga filmiti vedelikutaseme muutumist kapillaaris.

4.4.3 Lahusti liikumise uurimine osmootses torus

Torusse süstiti 0,1 M EMIM-Otf vesilahust (sama, mis toruvälistes kihtides) ja enne filmimise ning kronoamperomeetria käivitamist oodati vedelikutaseme stabiliseerumist kapillaaris.

Salvestati video järgmiste parameetritega: 5 kaadrit sekundis; videokaadri mõõtmed 744 x 480 pikslit. Kaamera ja kapillaari vahekaugus oli mõõtmiste vältel konstantne ning vedelikunivoo sätiti ligikaudu kaadri keskele.

Videosid analüüsi LabVIEW Vision Developent mooduli vahenditega koostatud pilditöötlusprogrammi abil. Vedeliku meniski jaoks kapillaaris defineeriti tarkvaraline šabloon, mida programm sobitas igal kaadril parima vastavusega alale. Tulemustest vaadeldi meniski ajas muutuvat horisontaalkoordinaati, mis teisendati kapillaari mõõtmeid teades sobivateks pikkus- ja ruumalaühikuteks.

4.4.4 Osmootsete torude ja osmootse pumba morfoloogia uurimine

Osmootsetele torudele ja osmootsele pumbale teostati skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) (Lisa 1). Kuna torud on pehmed ja elastsed, kasteti need teravate läbilõigete saamiseks vedelasse lämmastikku ja murti tükkideks. Osmootsest pumbast ristlõigete saamiseks kasutati teravat skalpelli, kuna pumbas sisalduv siid vedelas lämmastikus murdmisel rebeneks ebaühtlaselt, deformeerides kogu struktuuri.

Enne SEMi teostamist hoiti osmootse pumba tükke üle öö vaakumahjus, et eemaldada nendes sisalduvad solventijäägid, mis vastasel juhul võiksid puhtas ruumis asuva SEMi instrumenti reostada ja kujutise saamist segada. Elektrit mittejuhtivatest torudest SEMi kujutiste saamiseks oli vajalik nende katmine juhtiva materjali kihiga. Selleks kasutati katoodtolmustamist, millega kanti torudele kullakiht. Osmootse pumba ristlõike uurimiseks polnud selline teguviis vajalik, sest see koosneb valdavalt juhtivatest struktuuridest.

5. Tulemused

5.1 Ülevaade valmistatud osmootsetest pumpadest

Sarnase metoodikaga valmistati viis osmootset pumpa, mis on esitatud tabelis 1 nii valmistamise kui mõõtmiste teostamise kronoloogilises järjekorras. Pumbad 4 ja 5 valmistati paralleelselt.

Tabel 1. Ülevaade valmistatud osmootsete pumpade valmistamise ja mõõtmise metoodikast ning tulemustest. Värvid tulbas „EIS“: roheline/punane – elektroodid ei puutu kokku/puutuvad; tulbas „Kronoamperomeetria + filmimine“: roheline/punane – sooritati mõõtmine ja toimus liikumine oodatavas suunas/mõõtmist ei teostatud.

Nr	Elektrolüüdi lahjendamine enne voolukollektorite pealekandmist	Elektrolüüt (torus ja komposiidis)	Veeaurugeneraator	Erisused metoodikas	Mõõtmiste tulemused	
					EIS	Kronoamperomeetria + filmimine
1	Ei	1:1 EMIM-Otf ja PC.	Ei			Mõõtmist ei teostatud.
2	Jah	0,03 M EMIM-Otf	Ei	Ioonse juhtivuse taastamiseks lisati 2 tilka 1:1 EMIM-Otf ja PC segu, kuid see muutis samuti oluliselt EMIM-Otf kontsentratsiooni.		Mõõtmist ei teostatud.
3	Jah	0,03 M EMIM-Otf	Ei			Purunes.
4	Jah	0,1 M EMIM-Otf	Jah		Vähesel määral lühises.	
5	Jah	0,1 M EMIM-Otf	Jah			

5.2 Optimaalne osmootsete pumpade valmistamise ja karakteriseerimise metoodika

Soovitud struktuuri ja funktsiooniga osmootsete pumpade disaini ja valmistamise metoodika töötati välja autori poolt varasemas laboripraktikas, mida antud töö eksperimentaalosa ei kirjelda. Kokkuvõtte varasemast tegevusest: valmistati pumbad silindrilise disainiga (osmootne pump heeliksina ümber silindrikujulise aluse), tasapinnalist disaini ilma toestava struktuurita (sellena käitusid mitu kõrvuti paigutatud osmootset toru) ja viimasena tasapinnalist disaini toestava struktuuriga (siid), mis osutus sobivaimaks nii metoodika lihtsuse kui osmootsete torude minimaalse kahjustamise aspektist. Samuti varieeriti paralleelsete osmootsete torude arvu (üks või mitu), kuid toru kuju säilimiseks osutus optimaalseks ühe toru kasutamine. Mõõtmiste teostamiseks sobiv metoodika arendati välja käesolevas töös järjestikuste osmootsete pumpade valmistamise teel.

Osmootse membraaniga torust vaid ühe lühikese torulõigu kasutamine (vähe pinda, mida kahjustada; samas piisavalt, et uuritavat efekti tõestada), toruotste kapillaaridesse fikseerimine ja ülejäänud osa vabalt membraanile toetumine aitasid kaasa toru kahjustuste vältimisele. Varasemalt prooviti töölahuste kandmist pingutatud torule, kuid see katkes hetkeliselt järsu pundumise efekti tõttu. Kuna antud töös kirjeldatud osmootsetes pumpades oli toru vedelikule läbitav ja ei lekkinud, olid nimetatud meetmed sobivad.

Siidkanga kasutamine võimaldas toru tööosa „lõdvaks“ jätta ja tekitas pihustamiseks vajaliku tasapinna. Ohuks ionjuhtiva membraani pihustamisel kiulisele kangale on, et vale pealekantud lahuse koguse korral kontsentreerub lahus kiududele, nende vahele jäävad augud ja selle tõttu puutuvad membraani eri pooltel olevad elektroodid kokku, tekitades lokaalse lühise. Lühise võimalikku olemasolu ja määra hinnati impedantsspektroskoopia abil.

Osmootse pumba kihtide täitmiseks elektrolüüdi vesilahusega osutus edukaks võtteks soovitud kontsentratsiooniga lahusesse sukeldamine, kuna hiljem sama kontsentratsiooniga lahust torusse süstides stabiliseerus loomulik osmoos toru sisemise ja välimise keskkonna vahel kiiresti.

Katsete ettevalmistusena oli vajalik taastada komposiidi veesisaldus (vesi aja jooksul aurustub, elektrolüüt mitte). Kuna kuivamise ja elektrolüüdi madala kontsentratsiooni tõttu võisid pindmiste elektroodikihtide poorid olla tühjenenud ning pinna moodustav polümeer oli hüdrofoobne, siis vesi tilgutades komposiidi sisse ei imbinud. Teisena valminud osmootse pumba korral taastati peale

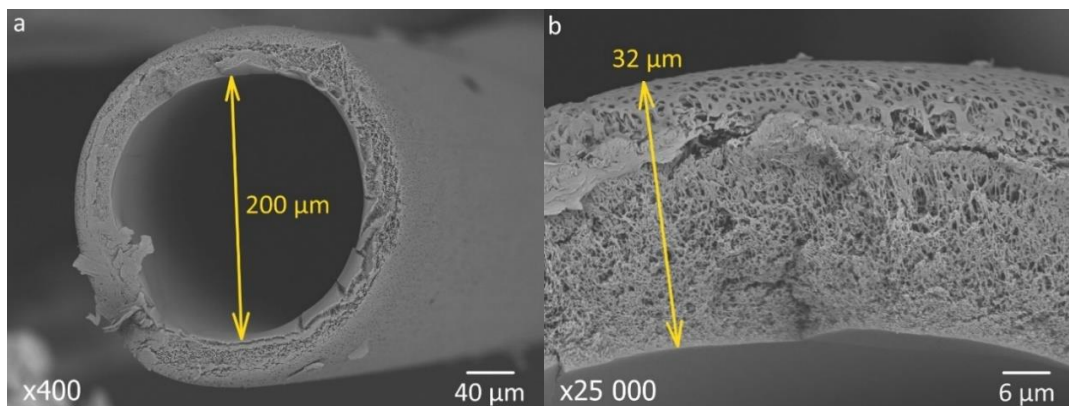
ebaõnnestunud deioniseeritud vee lisamise katsetust juhtivus EMIM-Otf vesilahuse tilkade lisamisel. Sellega aga suurendati elektrolüüdi kontsentratsiooni teadmata määral, mistõttu see pump ei olnud enam teistega võrreldav ja mõõtmistega ei jätkatud. Kahe viimase osmootse pumba jaoks leiti töötavaks alternatiiviks enne igat katset sama ajaperioodi vältel veeaurugeneraatori kasutamine, hoides osmootseid pumpasid kinnises anumas. Pumba töökorda kontrolliti iga katseteseeria alguses impedantsspektroskoopia abil, hinnates elektrolüüdilahuse olemasolu ioonjuhtiva membraani poorides läbi elektroodidevahelise elektrijuhtivuse.

Veeaurugeneraatori abil suletud anuma küllastamine veeauruga lahendas ka teise probleemi, mis takistas kahe esimese osmootse pumbaga mõõtmiste jätkamist. Nimelt triivis vedelikutase kogu kapillaari ulatuses ning ei stabiliseerunud mõõtmiseks piisaval määral. Kuna vesi pidevalt aurustus toruvälistest pumba kihtidest, siis kõrgeenenud elektrolüüdi kontsentratsiooni ühtlustamiseks vedelikutase torus pidevalt vähenes osmoosi teel. Veeauruga küllastatud anumas säilitas süsteem ühtlasema veesisalduse, vedelikutase mõõtekapillaaris stabiliseerus mõne minuti vältel.

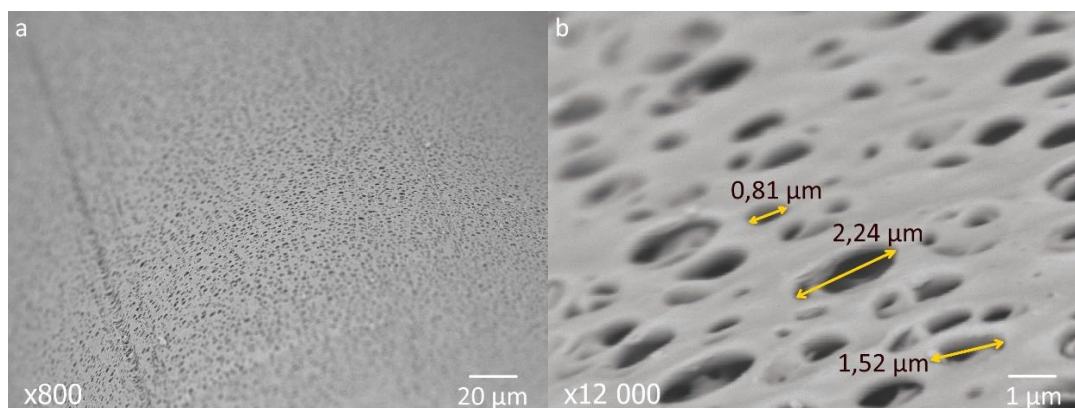
5.3 Morfoloogia analüüs

5.3.1 Osmootsete torude morfoloogia

Torude SEM vaatlus andis ettekujutuse toru seina struktuurist: sisemine pind on oluliselt tihedam ülejäänud torust ja on selgelt toru osmootse membraanina käituv osa (Joonis 15); ülejäänud toru on suuremate pooridega (läbimõõt valdavalt paar μm). Tänu poorsele pinnale (Joonis 16) seondub elektrod (eelkõige selle polümeerne sideaine) paremini toruga, tungides osaliselt selle pooridesse.



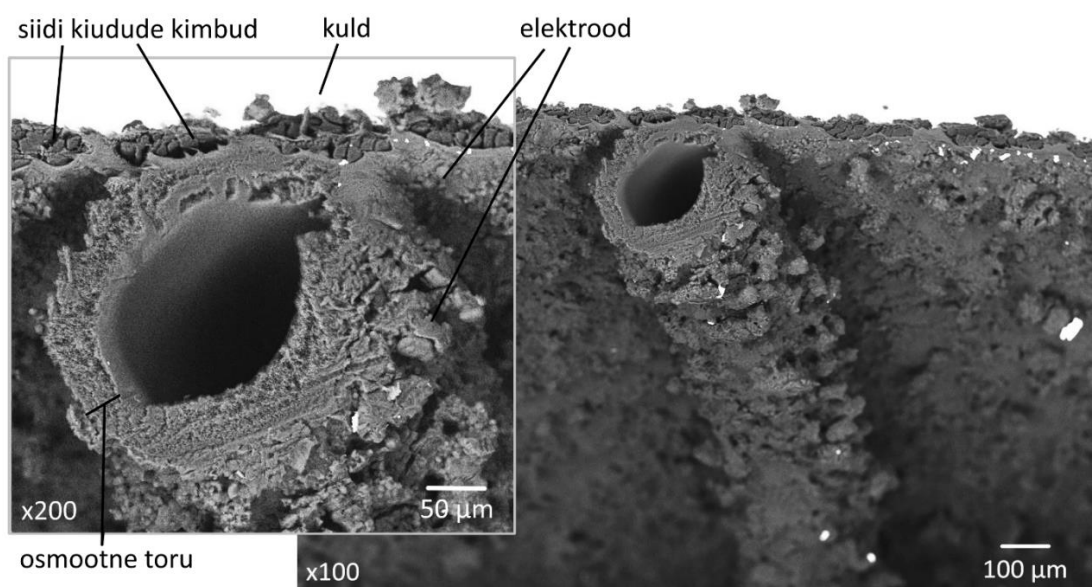
Joonis 15. SEM kujutised osmootse toru ristlõikest.



Joonis 16. SEM kujutised osmootse toru poorsest välispinnast.

5.3.2 Osmootse pumba morfoloogia

Osmootse pumba SEM kujutiste abil (kujutised erinevatest vaadeldud piirkondadest lisas 3) hinnati selle valmistamise metoodika õnnestumist. Kujutistel ei kata elektroode ühelt küljelt kullast voolukollektorid: need polnud pinnal tugevalt kinni ja eemaldati ülejäänud kihtide paremaks visualiseerimiseks. Osmootse membraaniga toru ringikujuline läbilõige on hästi säilinud ja toru seina läbimõõt on ligikaudu sama väärtusega algse toruga (Joonis 17, Joonis 15). Katkestus toru seinas on ilmselt ristlõike tegemise defekt, sest mõõtmiste jooksul toru lekkimist ei täheldatud. Õnnestunud oli ka eeldus, et toru jääb elektroodi pihustamisel pinnale kinni ja täiendavat liimimist ei vaja (näide ristlõike defektina pinnast eemaldunud torust joonisel L1).



Joonis 17. SEM kujutised osmootse pumba ristlõikest (voolukollektor osaliselt eemaldatud).

Kujutisel on keeruline eristada osmootse toru ja sellele kantud elektroodi piirpinda, mis kinnitab eeldust, et elektrood seostub toruga tänu selle poorsele seinale (ptk 5.3.1). Elektrood on ebaühtlase paksusega (hinnanguliselt kuni 50 μm) ja heterogeenne – süsinik on pinnal agregaatidena. Seega oleks tulevastes osmootsetes pumpades vajalik enam homogeniseeritud elektroodisuspensiooni valmistamine. Elektroodisuspensiooni pihustamisel on osmootse toru taha jäänud „vari“, kus toru jaioonjuhtiva membraani puutekoha lähedal on elektrood õhem ning tulenevalt valmistamise meetodikast toetub toru vahetult ionijuhtivale membraanile (osa osmootsest membraanist ei ole elektroodiga piiritletud – võimalik väiksem osmootne efekt). Oluline tähelepanek on elektroodi pidevus osmootset toru katva osa ja ionijuhtivat membraani katva osa vahel (Joonis L2) – see on soovitud tulemus esiteks toru pinnal kinnihoidmiseks, aga ka elektrilise ühenduse saavutamiseks toru pinnal ning sellega piirneval planaarsel alal oleva elektroodi vahel (voolukollektori paigaldamine antud sisenurka ei õnnestunud praktikas piisava ühtlusega).

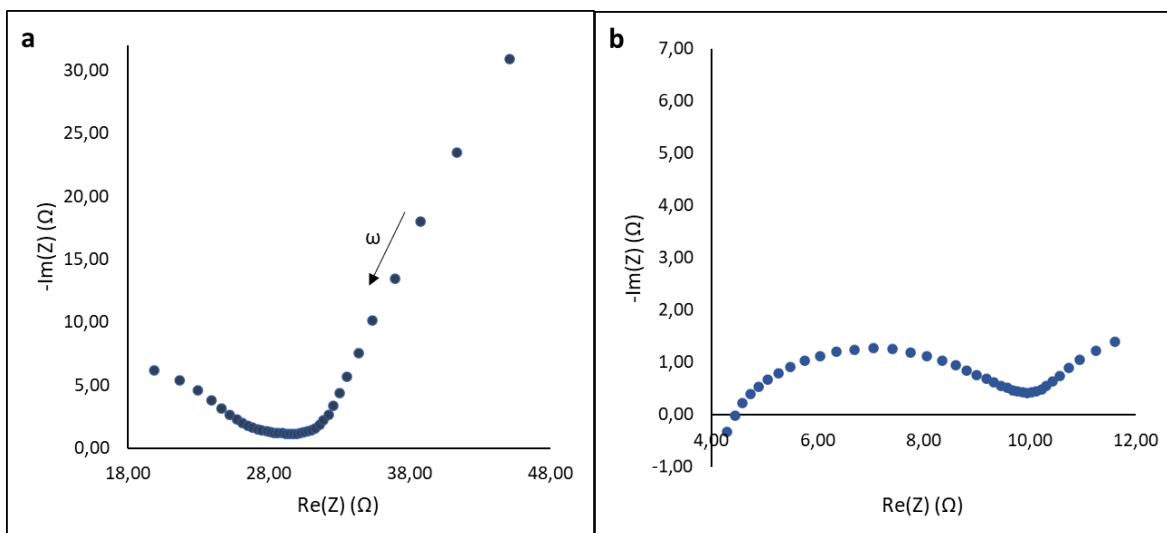
Siidi kiudude vahelise vaba ruumi täitnud ionijuhtiv membraan on pidev, kuid varieeruva läbimõõduga: laiemates, pikisuunalisi siidi kimpe sisaldavates osades ligikaudu 50 μm ja kimpudevahelistes alades ligikaudu 20 μm (Joonis L3).

5.4 Osmootsete pumpade elektriline iseloomustamine

5.4.1 Impedantsspektroskoopia

Esimese sammuna teostati iga osmootse pumba elektriliste omaduste kiireks hindamiseks impedantsspektroskoopia. Sellega kontrolliti esiteks, et valmistatud süsteem on mahtuvuslik ja elektroodid ei puutu kokku. Teiseks veenduti, et süsteem oleks endiselt juhtiv ja juhtivus oleks samas suurusjärgus kõikide katseseeriade korral. Kahe viimase osmootse pumba korral toimus see peale veeaurugeneraatoril töötada laskmist.

Viiest valminud osmootsest pumbast nelja impedantsspektroskoopia tulemus oli ootuspärane: madalsageduslik osa (vahemikus 0,1 kuni 0,7 Hz) graafikul oli lähendatav sirgele (näide 5. valminud pumba impedantsist joonisel 18a). Seega käitus süsteem mahtuvuslikult: domineeris elektrilise kaksikkihi (EKK) moodustumine elektroodide pinnale (ligikaudu 65-kraadine tõusunurk, väiksem ptk-s 2.3.1 toodust, kuid viitab siiski laengute liikumise difusioonilisele piirangule) ning elektroodid olid teineteisest piisavalt isoleeritud.



Joonis 18. Impedantsspektroskoopia graafikud. a) Viiendana valminud osmootne pump. b) Neljandana valminud osmootne pump.

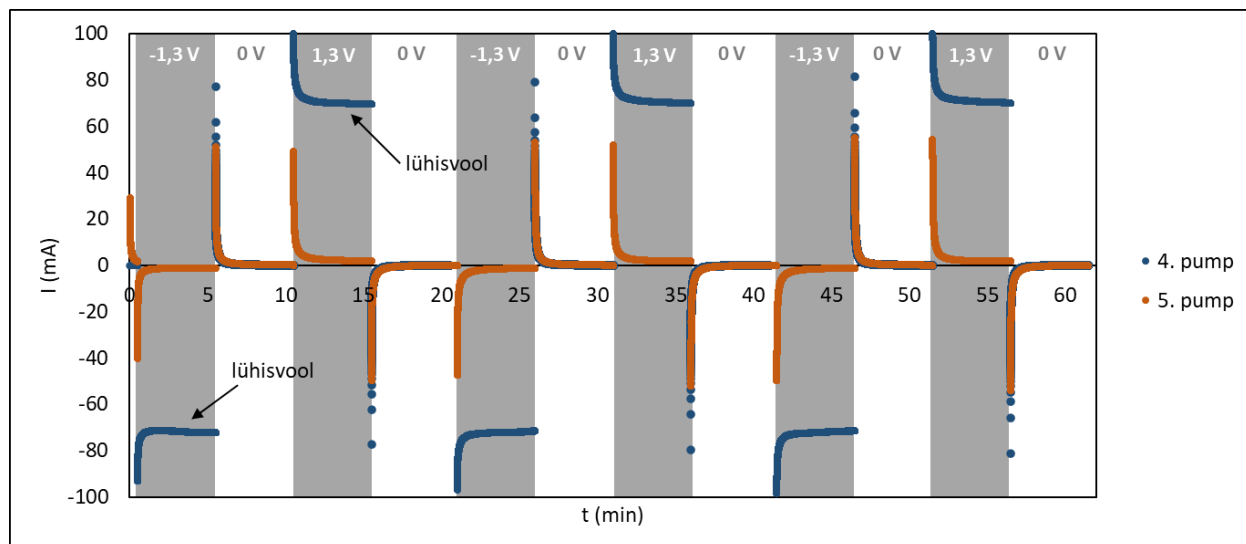
Neljandana valminud osmootse pumba impedantsspektroskoopia graafikul võib aimata madalsagedusliku osa pöördumist tagasi reaaltelje suunas, mis viitab aktiivtakistusele EKK-ga paralleelselt. Seda kinnitab katseteseerias järgmise katsena teostatud kronoamperomeetria tulemus, kus mahtuvusliku süsteemi laadimisel tekib nullist erinev lühisvool (ptk 5.4.2).

Lühisega seonduva impedantsikomponendi arvuline väärtus ei ole antud töös kriitiline, kuigi perspektiivsetes robotikarakendustes oleks see mitteaktsepteeritav energiakulu. Antud töös sooviti peamiselt vältida lühisvoolust tingitud süsteemi soojenemist. See võib mõjutada vedeliku ruumala muutumist osmootse membraaniga torus põhjustel, mis pole tingitud osmoosist (elektrolüüdi lahuse tiheduse muutumine; toru sein paisumine) või suurendada triivi osmooses efektis (vee kiirem aurustumine toruvälistest osmootse pumba kihtidest tõstab seal elektrolüüdi kontsentratsiooni). Vee elektrotermilise aurustamisega juhitud osmoos on küll elektrosorptsioonile alternatiivne, kuid energeetiliselt väga ebaefektiivne meetod, seega siinses töös loetakse see efekt parasiitseks.

5.4.2 Kronoamperomeetria

Kronoamperomeetria teostati vaid kahe viimasena valminud osmootse pumbaga, filmides samaaegselt vedelikunivoo liikumist. Tulemusena saadud graafikud kinnitavad impedantsspektroskoopiast järeldatut (ptk 5.4.1): mõlemad süsteemid käituvad ootuspäraselt mahtuvuslikult (eksponentsiaalselt vähenev laadimisvool); neljandana valminud pumbas tekib

pinge rakendamisel ~70 mA lühisvool, viidates ~19 Ω lühisemäärale vastavalt Ohmi seadusele; viiendas pumbas läheneb vool 0-le ehk lühisvool on tühine (Joonis 19).



Joonis 19. Osmootsete pumpade kronoamperogramm.

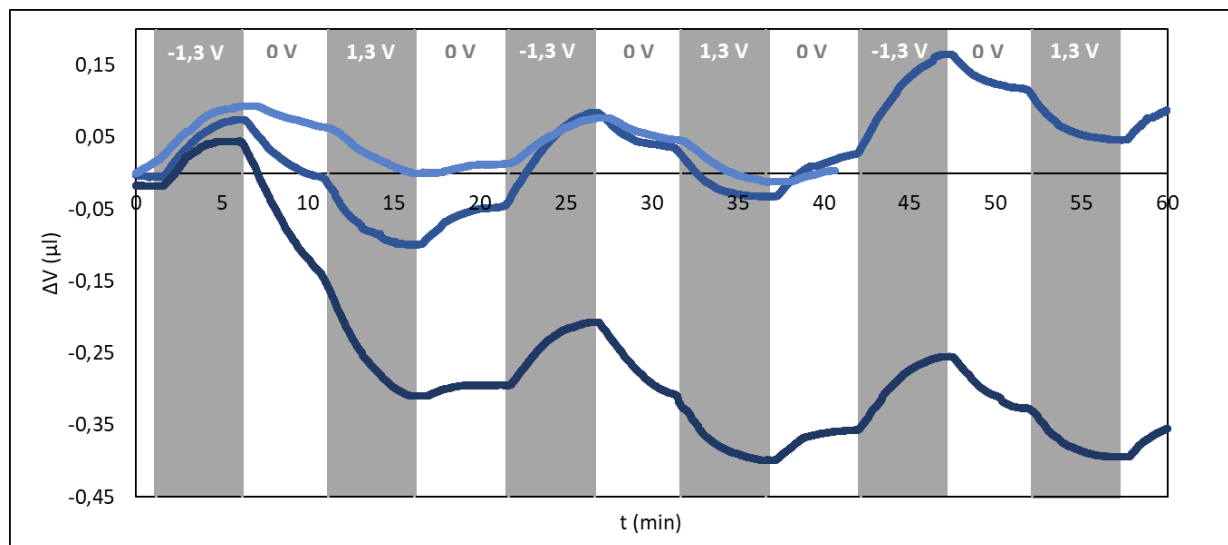
5.5 Elektrosorptsiooniga juhitud osmootse lahusti liikumise analüüs

5.5.1 Lahusti liikumine erineva polaarsusega pingete rakendamisel

Kronoamperomeetria katse (Joonisel 14a toodud sisendiga) vältel on nähtav vedeliku ruumala perioodiline muutumine osmootse membraaniga torus (Joonis 20). Järgnevalt on esitatud 5. valminud osmootse pumba tulemused, kus lühisvoolust tulenevat soojenemist ei esine. Lisas 4 on esitatud 4. valminud osmootse pumba analoogsed tulemused.

Negatiivse polaarsusega pinge korral on süsteemi käitumine ootuspärane: vedeliku ruumala torus kasvab. Vastupidise polaarsuse, kuid sama absoluutväärtusega pinge jaoks oodati identset käitumist. Seevastu positiivse polaarsusega pinge korral vedelikutase kahaneb, seega süsteem ei käitu sümmeetriliselt erineva polaarsusega pingete rakendamisel. Selline ebasümmeetria on ootamatu ja vastupidine mittekomposiitelektroodidega osmootsele täiturile [4]. Antud käitumise põhjuse väljaselgitamine vajab lisakatseid, kuid kahtlustada võib ionide spetsiifilist interaktsiooni polümeerse maatriksiga komposiidis ja hüdrofiilsemate solvateeritud anioonide poolt liigutatavat suurt veehulka. Seega on varasemast teadaoleva elektrosorptsiooniga juhitava mehhanismi rakendamine piiratud lahuse ruumalaga komposiitmaterjalis tinginud oodatust erineva käitumise.

Lisaks iseloomustab süsteemi käitumist elektrilistest mõjutustest sõltumatu triiv, mis on kordusmõõtmistel erinev. Selle põhjuseks on ilmselt algkontsentratsioonide vähesest erinevusest toru sise- ja väliskeskkonna vahel tingitud osmoos (lisaks ptk-s 5.4.1 mainitud võimalikud triiviallikad, mille mõju on siin väike). Erinevus korduskatsete vahel tuleb inimtegurist, oodates enne katse alustamist vedelikutaseme stabiliseerumist.



Joonis 20. Vedeliku ruumala muutus osmootse membraaniga torus viiendana valminud osmootses pumbas. Kolm kordusmõõtmist.

Positiivse pingega kaasnevale ootuspärasele käitumisele vastavaid graafikulõike lähendati eksponentfunktsioonile (ptk 2.1.1). Maksimaalseks ruumalamuuduks torus (ΔV) leiti $0,099 \pm 0,026 \mu\text{l}$ ($-1,3 \text{ V}$). See moodustab hinnanguliselt 5% toru tööosa (aktiivse osmootse membraaniga osa) ruumalast. Ajakonstandiks (aeg, mille jooksul toimub $\approx 63\%$ maksimaalsest ruumalamuutusest) leiti $1,97 \pm 0,47 \text{ min}$ ($-1,3 \text{ V}$). Neid väärtusi saab võrrelda 4. valminud osmootse pumba tulemustega samadel tingimustel: ΔV ($0,093 \pm 0,034 \mu\text{l}$) on ligikaudu sama väärtusega ja ajakonstant ($1,13 \pm 0,37 \text{ min}$) väiksem, mis on mõlemad oodatavad elektriväljas soojenevale süsteemile.

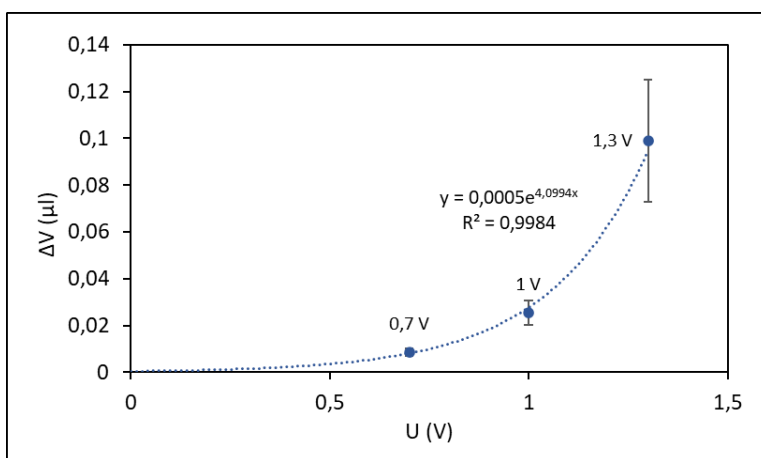
Varasemalt valmistatud elektrosorptsiooniga juhitava osmootse täituri ajakonstant oli ligikaudu 15 min [4]. Protsessi uuriti samal pingel absoluutväärtusel, kuid erineva membraani ja elektrolüüdi jaoks (Na_2SO_4 vesilahuses) [4]. Kuna varasema ja käesoleva töö ajakonstantide erinevus on ligikaudu 5-kordne, võib sellegipoolest järeldada, et uudse komposiitmaterjalidest struktuuriga osmootses pumbas toimub osmoos kiiremini.

5.5.2 Lahusti liikumine erinevatel rakendatud pingel

Uuriti osmootse pumba käitumist kolme erineva väärtusega pinge rakendamisel kronoamperomeetria teel. Kuna katsete ettevalmistuseks vajalik veeaurugeneraator lõpetas töötamise (korrosioon elektrikontaktidel pidevast küllastunud veeaurukeskkonnas viibimisest), jõuti mõõtmisi teostada vaid 5. valminud osmootse pumbaga.

Elektrosorptsiooniga juhitud osmootselt süsteemilt oodati lineaarset sõltuvust rakendatud pinge ja membraani läbinud vedeliku ruumala vahel (ptk 2.3.2), kuid katsete tulemused olid lähendatavad eksponentsiaalsele sõltuvusele (Joonis 21). Samas pole varasemalt sarnastes süsteemides uuritud ruumalamuutust pinge varieerimisel, vaid tekkivat vedelikurõhku. Seejuures olid katsetingimused erinevad: osmootne toru polnud avatud, vaid ühendatud elastse mõjuriga – membraani läbinud lahustile avaldus rõhk ja olulist ruumalamuutust polnud; käesolevas töös oli aga toru ühelt poolt avatud. Seega osa lahusest liigub torust välja kapillaari, lahustunud aine koguhulk toru tööosas väheneb, mis kiirendab tasakaalu saabumist ja vähendab kontsentratsioonide ühtlustumiseks vajalikku lahusti ruumalamuutust. Erinevatel pingetel on torust väljalükatud ruumala erinev, mis võib olla üks mittelineaarsuse põhjustav tegur (siiski peaks selline sõltuvus oleneva ajas eksponentsiaalselt vähenev, seega eksponentsiaalset kasvu see ei seleta).

Teine tegur oli vedeliku ruumala triivist tingitud ruumalamuutus (Lisa 5). See oli selles katses oluliselt suurem nii eelmises peatükis kirjeldatud katsest (pikema katse korral triivil suurem mõju) kui ka elektrosorptsiooniga juhitud perioodilisest ruumalamuutusest. Seega on triivi eemaldamine (lähendades seda sobivale sõltuvusele) oluline määramatuse allikas.



Joonis 21. Vedeliku ruumala muutus torus erineva väärtusega pingete rakendamisel.

6. Kokkuvõte

Bakalaureusetöö eesmärk oli välja töötada süsinik-polümeerkomposiidist elektroodidega osmootsele täiturile disain ja valmistamise metoodika ning karakteriseerida selle elektrilisi ja elektrohüdraulilisi omadusi.

Autori poolt varasemalt väljatöötatud disaini ja metoodikaga valmistati järjest viis osmootset pumpa. Karakteriseerimise metoodikat kohandati iga valmistatud pumba järel kuni katseseade oli stabiilne ja katsete ettevalmistus korratav. Osmootse pumba elektriliste ja elektrohüdrauliliste omaduste karakteriseerimiseks kasutati impedantsspektroskoopiat, kronoamperomeetriat ja viimasega samaaegset vedelikunivoo liikumise filmimist. Lisaks uuriti osmootse pumba morfoloogiat skaneeriva elektronmikroskoopia abil.

Töö tulemusena valmistati teadaolevalt esimene pehmetest komposiitmaterjalidest koosnev elektrosorptsiooniga juhitud osmootne pump. Saadi kinnitust, et väljatöötatud disain ja valmistamise metoodika (komposiitsete kihtide pihustamine toestavale kangale) viivad süsteemini, millel on mahtuvuslikud omadused ja osmootne funktsioon. Karakteriseerimisel saadud tulemusi võrreldi varasemalt valmistatud pehmete osmootsete süsteemidega. Leiti, et käesolevas töös valmistatud osmootses pumbas on osmoosi ajakonstant ligikaudu 2 minutit. See on 5 korda väiksem varasematest süsteemidest, kinnitades töö alguses püstitatud hüpoteesi.

Edaspidi oleks esmalt vajalik valmistatud süsteemi täiendavalt uurida: valmistada katseseade, mis võimaldaks veelgi paremat stabiilsust mõõtmiste teostamise vältel (täielikult suletud ruum, kus vee aurustumist ei toimu ja elektrolüüdi lahuse summaarne kontsentratsioon osmootses pumbas on konstantne); karakteriseerida süsteemi täiendavate sisendite ja meetoditega (näiteks tsükliline voltamperomeetria); valmistada mitmeid identseid osmootseid pumпасid, et kontrollida korratavust.

Seejärel oleks võimalik liikuda osmootse pehmeroboti valmistamise suunas, millest osmootne pump on vaid esimene etapp. Pehme mõjuri ühendamisel osmootse pumbaga valmiks täitur osana osmootsest pehmerobotist. Sellise roboti väikesed mõõtmed ja võime elusorganismiga muganduda on potentsiaalsed biomeditsiinis rakendamiseks.

7. Kasutatud kirjandus

1. G.M. Whitesides, Soft Robotics, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 4258–4273.
2. S. Li, K. Wang, Plant-inspired adaptive structures and materials for morphing and actuation: a review, *Bioinspir. Biomim.* 12 (2016) 011001.
3. E. Sinibaldi, A. Argiolas, G.L. Puleo, B. Mazzolai, Another Lesson from Plants: The Forward Osmosis-Based Actuator, *PLOS ONE*. 9 (2014) 1–12.
4. I. Must, E. Sinibaldi, B. Mazzolai, A variable-stiffness tendril-like soft robot based on reversible osmotic actuation, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–8.
5. F. Kaasik, I. Must, I. Baranova, I. Põldsalu, E. Lust, U. Johanson, A. Punning, A. Aabloo, Scalable fabrication of ionic and capacitive laminate actuators for soft robotics, *Sens. Actuators B Chem.* 246 (2017).
6. P.W. Atkins De Paula, Julio, Keeler, James, *Atkins' physical chemistry*, 2018.
7. E.M. Kramer, D.R. Myers, Five popular misconceptions about osmosis, *Am. J. Phys.* 80 (2012) 694–699.
8. T.Y. Cath, A.E. Childress, M. Elimelech, Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 70–87.
9. X. Bian, C. Kim, G.E. Karniadakis, 111 years of Brownian motion, *Soft Matter*. 12 (2016) 6331–6346.
10. V. Vitali, M. Sutka, G. Amodio, O. Chara, M. Ozu, The Water to Solute Permeability Ratio Governs the Osmotic Volume Dynamics in Beetroot Vacuoles, *Front. Plant Sci.* 7 (2016).
11. G. Han, S. Zhang, X. Li, N. Widjojo, T.-S. Chung, Thin film composite forward osmosis membranes based on polydopamine modified polysulfone substrates with enhancements in both water flux and salt rejection, *Chem. Eng. Sci.* 80 (2012) 219–231.
12. A. Yamauchi, Y. Shin, M. Shinozaki, M. Kawabe, Membrane characteristics of composite collodion membrane: IV. Transport properties across blended collodion/Nafion membrane, *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 1–7.
13. J. Dumais, Y. Forterre, “Vegetable Dynamicks”: The Role of Water in Plant Movements, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 44 (2011) 453–478.
14. C. Dawson, J.F.V. Vincent, A.-M. Rocca, How pine cones open, *Nature*. 390 (1997) 668–668.
15. E. Freeman, L. Weiland, Biologically inspired reversible osmotic actuation through voltage-gated ion channels, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 23 (2012) 1395–1403.

16. A.S. Verkman, A.K. Mitra, Structure and function of aquaporin water channels, *Am. J. Physiol.-Ren. Physiol.* 278 (2000) F13–F28.
17. Y.-H. Li, Y.-C. Su, Miniature osmotic actuators for controlled maxillofacial distraction osteogenesis, *J. Micromechanics Microengineering.* 20 (2010) 065013.
18. S. Herrlich, S. Spieth, S. Messner, R. Zengerle, Osmotic micropumps for drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64 (2012) 1617–1627.
19. T.F. Otero, J.G. Martinez, J. Arias-Pardilla, Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces, *Electrochimica Acta.* 84 (2012) 112–128.
20. L. Ionov, Polymeric Actuators, *Langmuir.* 31 (2015) 5015–5024.
21. P. Martins, D.M. Correia, V. Correia, S. Lanceros-Mendez, Polymer-based actuators: back to the future, *Phys Chem Chem Phys.* 22 (2020) 15163–15182.
22. P. Rinne, I. Põldsalu, H.K. Ratas, K. Kruusamäe, U. Johanson, T. Tamm, K. Põhako-Esko, A. Punning, A.-L. Peikolainen, F. Kaasik, I. Must, D. van den Ende, A. Aabloo, Fabrication of Carbon-Based Ionic Electromechanically Active Soft Actuators, *J. Vis. Exp.* (2020) e61216.
23. D. Kongahage, J. Foroughi, Actuator Materials: Review on Recent Advances and Future Outlook for Smart Textiles, *Fibers.* 7 (2019).
24. B.T. White, T.E. Long, Advances in Polymeric Materials for Electromechanical Devices, *Macromol. Rapid Commun.* 40 (2019) 1800521.
25. F. Kaasik, T. Tamm, M.M. Hantel, E. Perre, A. Aabloo, E. Lust, M.Z. Bazant, V. Presser, Anisometric charge dependent swelling of porous carbon in an ionic liquid, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 196–199.
26. T. Sugino, Y. Shibata, K. Kiyohara, K. Asaka, Actuation mechanism of dry-type polymer actuators composed by carbon nanotubes and ionic liquids, *Sens. Actuators B Chem.* 273 (2018) 955–965.
27. I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, N. Terasawa, K. Mukai, T. Fukushima, T. Aida, Electromechanical behavior of fully plastic actuators based on bucky gel containing various internal ionic liquids, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 1762–1768.
28. I. Must, F. Kaasik, I. Põldsalu, L. Mikhels, U. Johanson, A. Punning, A. Aabloo, Ionic and Capacitive Artificial Muscle for Biomimetic Soft Robotics, *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015) 84–94.

29. I. Uduste, F. Kaasik, U. Johanson, A. Aabloo, I. Must, An All-Textile Non-muscular Biomimetic Actuator Based on Electrohydrodynamic Swelling, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 8 (2020) 408.
30. J. Torop, V. Palmre, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, A. Aabloo, Flexible supercapacitor-like actuator with carbide-derived carbon electrodes, *Carbon.* 49 (2011) 3113–3119.
31. T. Fukushima, K. Asaka, A. Kosaka, T. Aida, Fully Plastic Actuator through Layer-by-Layer Casting with Ionic-Liquid-Based Bucky Gel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2410–2413.
32. B.J. Akle, M.D. Bennett, D.J. Leo, K.B. Wiles, J.E. McGrath, Direct assembly process: a novel fabrication technique for large strain ionic polymer transducers, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 7031–7041.
33. K. Mukai, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, I. Takeuchi, T. Fukushima, T. Aida, High performance fully plastic actuator based on ionic-liquid-based bucky gel, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 5555–5562.
34. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley, 2018.
35. I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, K. Mukai, H. Randriamahazaka, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electromechanical Behavior of Bucky-Gel Actuators Containing Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14627–14634.
36. E. Quattrocchi, T.H. Wan, A. Curcio, S. Pepe, M.B. Effat, F. Ciucci, A general model for the impedance of batteries and supercapacitors: The non-linear distribution of diffusion times, *Electrochimica Acta.* 324 (2019) 134853.
37. L.-H.Lai. Miaw, S.P. Perone, Theoretical and experimental studies of the effects of charging currents in potential-step voltammetry, *Anal. Chem.* 51 (1979) 1645–1650.
38. W.M. Saslow, *Electricity, Magnetism, and Light*, Elsevier Science, 2002.
39. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 181–193.
40. M. Wang, Q. Liu, H. Sun, N. Ogbeifun, F. Xu, E.A. Stach, J. Xie, Investigation of carbon corrosion in polymer electrolyte fuel cells using steam etching, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 761–766.
41. P. Galek, P. Bujewska, S. Donne, K. Fic, J. Menzel, New insight into ion dynamics in nanoporous carbon materials: An application of the step potential electrochemical

spectroscopy (SPECS) technique and electrochemical dilatometry, *Electrochimica Acta*. 377 (2021) 138115.

42. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2003.

8. Lisad

Lisa 1. Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on meetod materjalide pinna morfoloogia, füüsikaliste ja keemiliste omaduste uurimiseks. SEMi kujutise saamiseks genereeritakse elektronidekimp, kiirendatakse see kõrge pinge abil ja seejärel fokuseeritakse. Elektronid interakteeruvad pinnakihtide aatomitega tekitades erinevaid signaale, mida kasutatakse pinna uurimiseks. Enim analüüsitakse kõrge energiaga tagasipeegeldunud elektronide signaale (pinna mikrostruktuuri uurimine; koostise ja keemiliste elementide jaotuse hindamine), madala energiaga sekundaaremissiooni elektronide signaale (pinna morfoloogia uurimine) või karakteristikliku röntgenkiirgust (pinna täpse keemilise koostise määramine). Tekkinud osakesed suunatakse vastavalt spetsiaalsesse detektorisse. [42]

Käesolevas töös skaneeritakse uuritavat proovi tagasipeegeldunud elektronide režiimis tulenevalt olemasoleva SEM instrumendi võimalustest. Tagasipeegeldunud elektronid on proovi aatomitelt elastselt tagasi põrkunud primaarse kimbu elektronid, millel on säilinud 50–90% algsest energiast. Kõrgema aatomnumbriga elementide aatomitelt põrkunud elektronide saagis on suurem. Seetõttu on kujutisel raskemad aatomid heledamad võrreldes kergematega, võimaldades eristada erineva aatomkoostisega piirkondi. Lisaks on tagasipeegeldunud elektronide väljumissügavus suurem võrreldes sekundaaremissiooni elektronidega ja võrdeline primaarseid elektrone kiirendava pingega. Kuna selles töös uuritakse sarnase koostisega polümeerseid struktuure, siis neid aatomkoostise põhjal eristada pole lihtne ja antud režiimi kasutatakse siiski pinna morfoloogia uurimiseks. [42]

Tagasipeegeldunud elektronide detekteerimiseks kasutatakse stsintillaatsioon- või pooljuhtdetektoreid, mis on paigutatud kontsentriliselt ümber primaarse elektronkimbu [42].

SEMi jaoks sobivad proovid ei sisalda lenduvaid komponente, ei lagune kõrgvaakumis ning on elektrit juhtivad (vältimaks staatilise elektri kogunemist pinnal). Mittejuhtivate materjalide juhtivaks muutmiseks kaetakse pind näiteks kulla-, plaatina- või grafiidikihi. [42]

Lisa 2. Liimilahuse kasutamine ioonjuhtiva membraani valmistamiseks

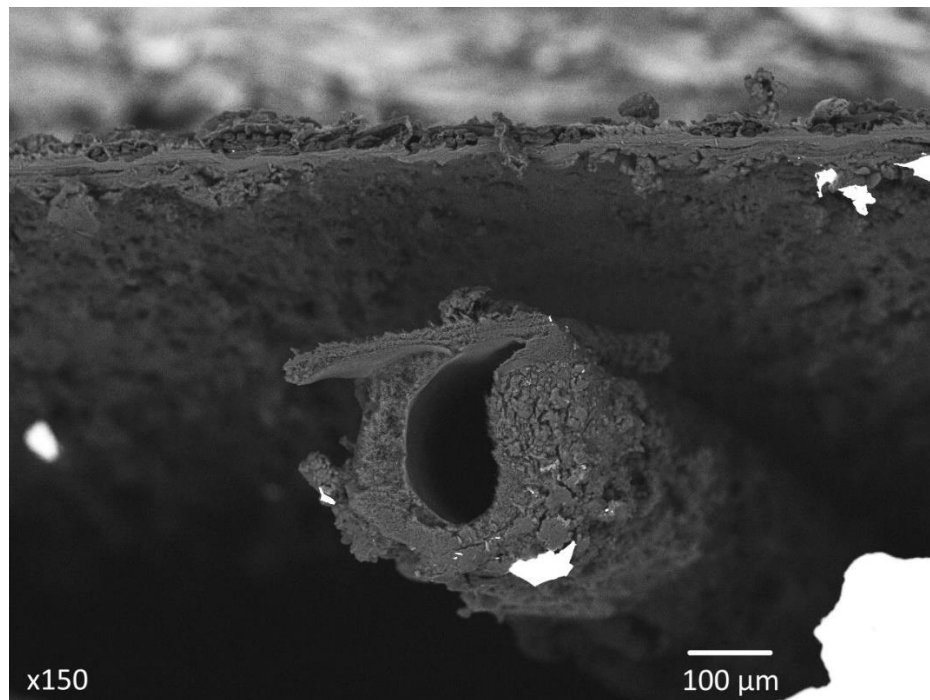
Membraani valmistamiseks kasutati sama lahust (edaspidi lahus nr 1), mida viimase sammuna elektroodidele voolukollektori liimimiseks. See erineb tavaliselt elektrohüdrodünaamilise täituri valmistamiseks kasutatavast membraanilahusest (edaspidi lahus nr 2) koostise poolest.

- Lahuse nr 1 koostis: PVdF(HFP), PC, EMIM-Otf, MP.
- Lahuse nr 2 koostis: PVdF, PC, EMIM-Otf, DMAc.

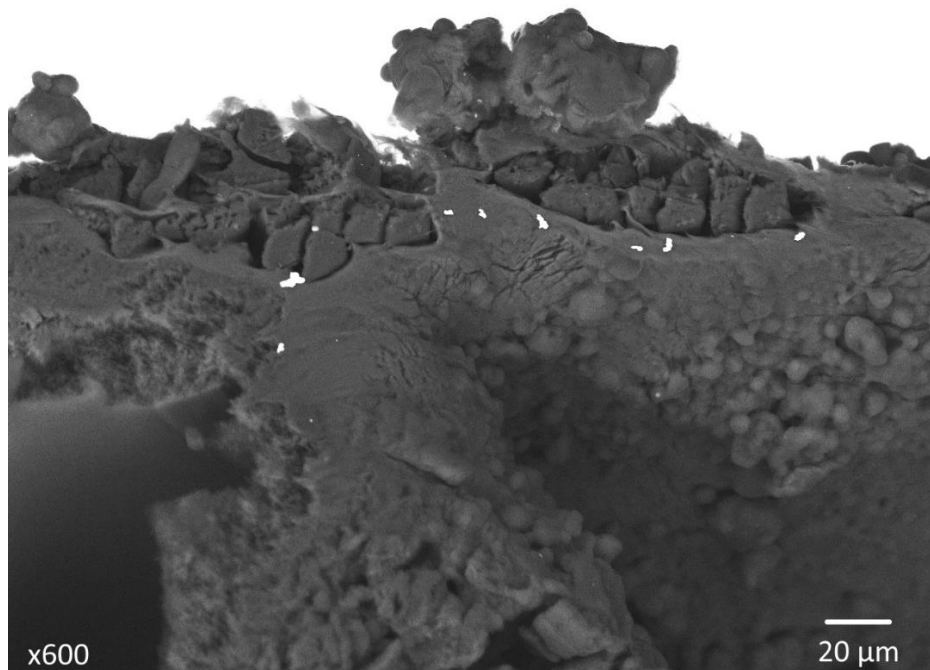
Selle muutuse eesmärgiks oli osmootsesse pumpa lisatavate osmootse membraaniga filtertorude kaitsmine. Erinevus lahuste nr 1 ja 2 vahel seisneb lahustis ja polümeeris: lahuses nr 1 on lahustiks MP ja polümeeriks PVdF(HFP), kuid lahuses nr 2 vastavalt DMAc ja PVdF.

Katses, kus kaks osmootse membraaniga toru sukeldati MP-sse ja DMAci, jäi esimene vastavalt terveks, kuid teine hakkas lahustuma. Traditsiooniliselt kasutati teistsuguse koostisega membraanilahust, sest selles sisalduv polümeer ei lahustu elektroodisuspensioonis ja liimilahuses sisalduvas MPs. Samas pihustamismeetodit kasutades aurustub lahusti kiirelt ja alumiste kihtide lahustumist ei toimu. Seega torude säilimiseks oli selles töös vajalik kasutada membraanilahusena liimilahust, mis tänu pihustamismeetodile oli võimalik.

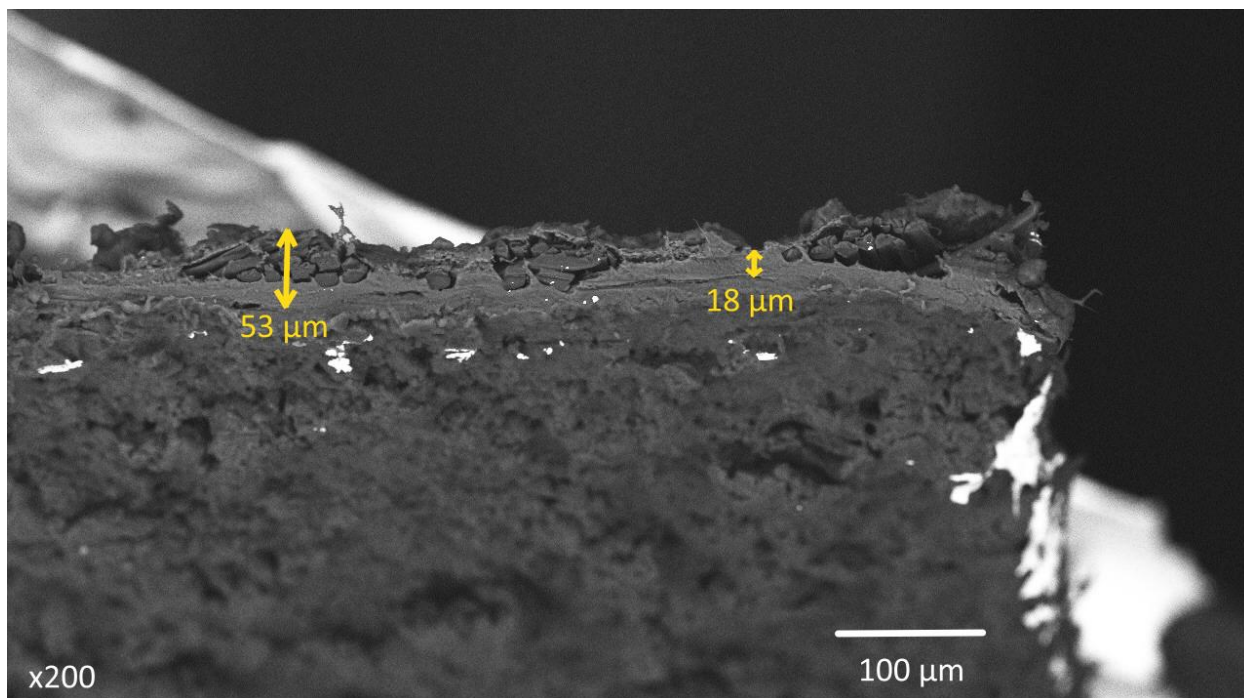
Lisa 3. SEMi kujutised osmootsest pumbast



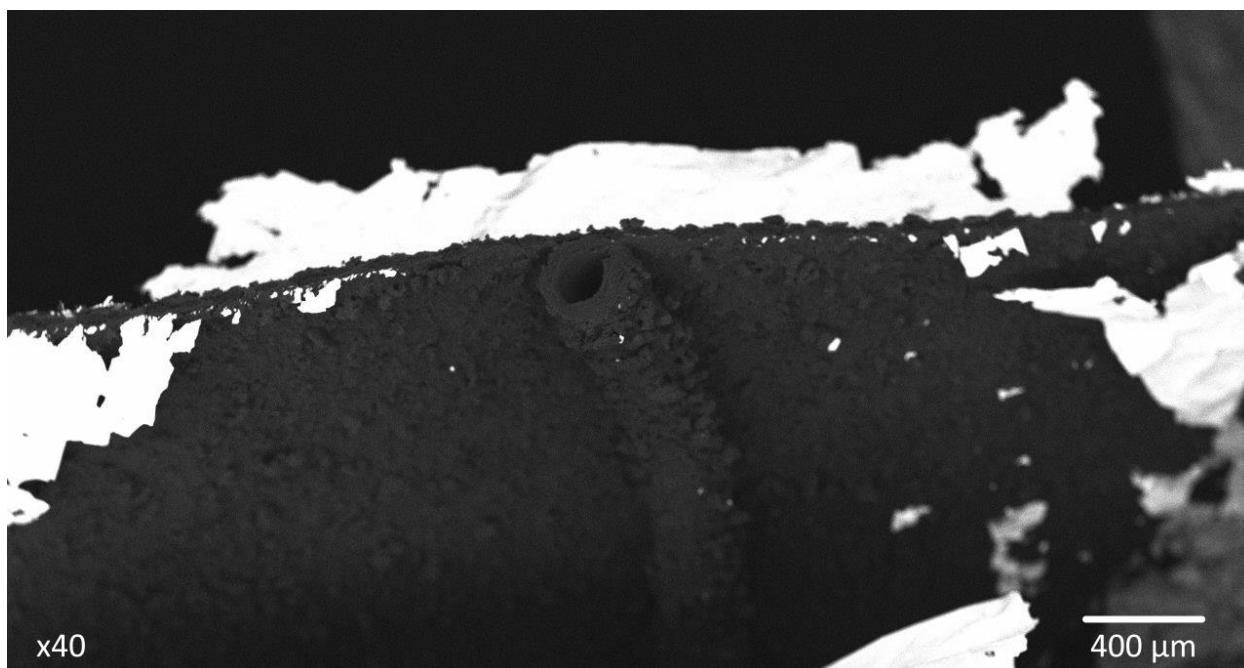
Joonis L1. Lõikamisel pinnalt eemaldunud osmootne toru.



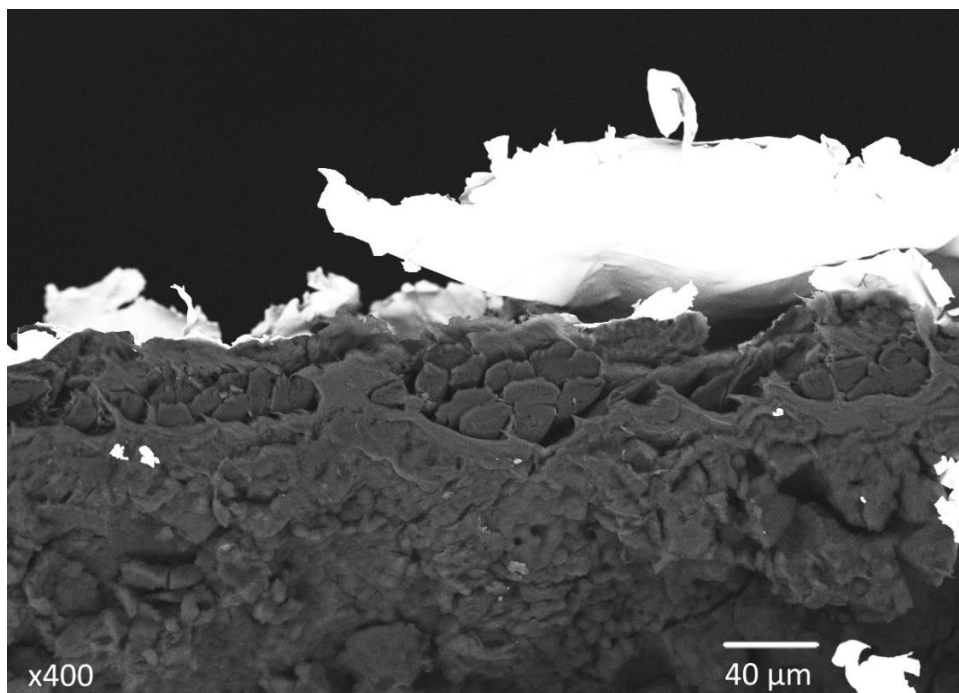
Joonis L2. Elektrood ei katke üleminekul torult siidile.



Joonis L3. Osmootse pumba lõikeserv. Leitud onioonjuhtiva membraani maksimaalne (siidikiimbu piirkonnas) ja minimaalne (ilma kiimbuta piirkonnas) läbimõõt.

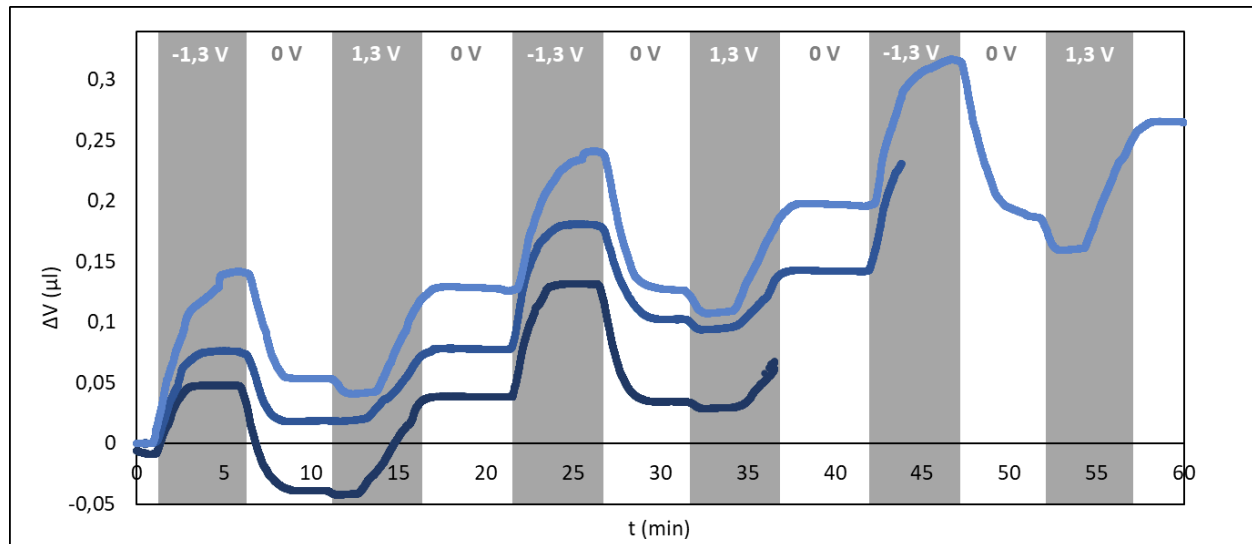


Joonis L4. Kujutis ühest uurimiseks võetud osmootse pumba tükist täisulatuses.

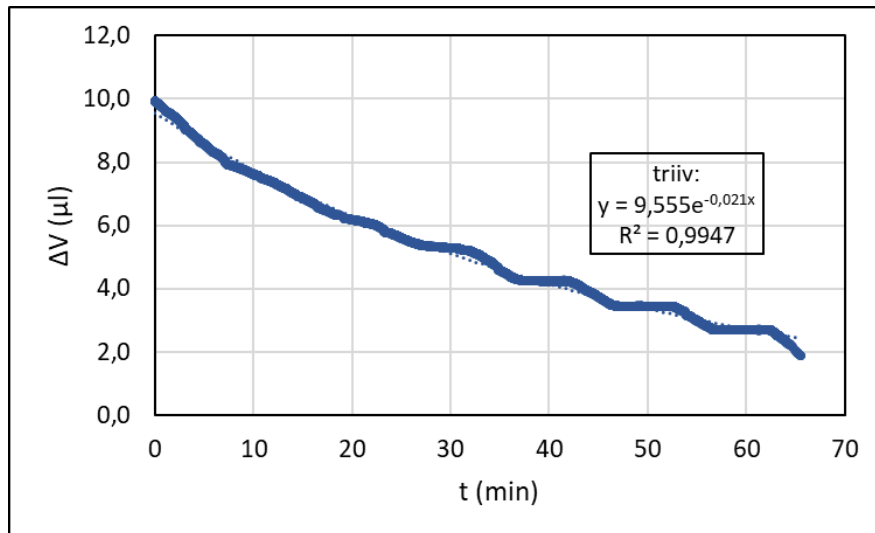


Joonis L5. Siidi kimbud. Osaliselt vaba ruum membraanis on ilmselt lõikamise defekt.

Lisa 4. Vedeliku ruumala muutus kronoamperomeetria vältel neljandana valminud osmootses pumbas



Lisa 5. Ruumalamuutus osmooses torus kolme erineva väärtusega sisendpinge rakendamisel viiendana valminud osmooses pumbas



INFOLEHT

Süsinik-polümeerkomposiidist elektroodidega osmootse pumba valmistamine ja karakteriseerimine

Taimekudedest inspireeritud osmootsete süsteemide kasutamine robotite liigutamisel pakub mitmeid huvipakkuvaid omadusi: energiaefektiivsus, funktsioneerimine vesikeskkonnas ja pöörduvus, mis saavutatakse elektrisorptsiooni abil. Käesolevas töös töötati välja süsinik-polümeerkomposiidist elektroodidega osmootse pumba disain ja valmistamise meetoodika. Seejärel karakteriseeriti selle elektrilisi ja elektrohüdraulilisi omadusi, mille käigus leiti, et pumbas osmoosi lõpuni kulgemise aeg on ligikaudu 2 minutit. Seega ületab valmistatud osmootses pumbas osmoosi kiirus varasemalt väljatöötatud pehmed osmootsed süsteemid. Sellise osmootse pumba ühendamisel pehme mõjuriga on võimalik valmistada pehme osmootne täitur, mis pakuks lahendust väikesemõõtmeliste ja elusorganismidega muganevate pehmerobotite valmistamiseks.

Märksõnad: osmootne pump, osmoos, elektrosorptsioon, komposiitmaterjalid, pehmerobotika

CERCS: P400 Füüsikaline keemia, T150 Materjalitehnoloogia

Preparation and characterization of an osmotic pump with carbon-polymer composite electrodes

Plant-inspired osmotic systems are interesting for robot actuation for many reasons: energy efficiency, water-based working principle and reversibility achieved through electrosorption. In this work a design and preparation method for an osmotic pump with carbon-polymer composite electrodes was developed. This was followed by characterization of electric and electrohydraulic properties. The results indicated a characteristic time of osmosis of about 2 minutes. Therefore, osmosis in an osmotic pump with composite electrodes is faster compared to other soft osmotic systems. By combining this osmotic pump with a soft effector a soft osmotic actuator can be prepared, which has potential purposes for small-scale soft robots capable of adapting to changes in their environment.

Keywords: osmotic pump, osmosis, electrosorption, composite materials, soft robotics

CERCS: P400 Physical chemistry, T150 Material technology

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Silvia Hiie Aabloo,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

„Süsinik-polümeerkomposiidist elektroodidega osmootse pumba valmistamine ja karakteriseerimine“,

mille juhendaja on Indrek Must,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Silvia Hiie Aabloo

27.05.2022