

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS – JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut

Ioonide liikumist mõjutavad tegurid juhtivpolümeer-täiturites

Georg Niit

Magistritöö

Juhendaja: PhD Tarmo Tamm

Kaitsmisele lubatud :

Juhendaja :

Allkiri, kuupäev

Tartu 2019

Lühendid

EAP	Elektroaktiivne polümeer (<i>electroactive polymer</i>)
iEAP	Ioonne elektroaktiivne polümeer (<i>ionic electroactive polymer</i>)
IPMC	Ioonpolümeer-metallkomposiit (<i>ionic polymer metal composite</i>)
CDC	Karbiidne süsinik (<i>carbide derived carbon</i>)
PEDOT	Polü(3,4-etüleendioksütiofeen)
PPy	Polüpürrool
LiTFSI	Liitium bis(trifluorometaan-sulfoonüül)imiid
TBABF ₄	Tetra-n-butüülammoonium tetrafluoroboraat
PEDOT : PSS	Polü(3,4-etüleendioksütiofeen) polüstüreen sulfonaat
PVDF	Polü(vinülideen difluoriid)
DAQ	Andmehõivesead (<i>data acquisition device</i>)
PC	Propüleenkarbonaat
MEG	Monoetüleenglükool
SEM	Skaneeriv elektronmikroskoop, skaneeriv elektronmikroskoopia
RTIL	Toatemperatuurne ioonvedelik (<i>room temperature ionic liquid</i>)

Ioonide liikumist mõjutavad tegurid juhtivpolümeer-täiturites

Ioonsed elektroaktiivsed polümeer-täiturid suudavad elektrilist energiat muuta mehhaaniliseks tööks. Sellisena avaldub liigutus on erilist huvi pakkunud, sest sarnaneb bioloogilisele lihase liigutusele ning seega on tegu biomimeetiliste omadustega materjaliga. On teada, et juhtivpolümeersete täituri sünteesilahus, sünteesitingimused ning ka tööelektrolüüt mõjutavad täituri elektro-kemomehhaanilisi omadusi ning käesoleva magistritöö eesmärk ongi välja selgitada, mis, mida ja kuidas mõjutab, et osata disainida soovitud omadustega täitureid.

Valmistatud täituri puhul kasutati tööelektrolüüdiks erinevaid uudeid toatemperatuurseid ioonseid vedelikke. Täituri omadused sõltuvad väga suuresti sünteesilahuse koostisest, ent kindlasti ka tööelektrolüüdist, mis võiks olla võimalikult väheviskoosne ning heaioonjuhtivusega. Kõrgeima efektiivsusega täituri saamiseks tuleb leida sünergia materjali heade elektriliste ja mehhaaniliste omaduste ning tööelektrolüüdi vahel.

Factors that affect ion-mobility in conducting polymer actuators

Ionic electroactive polymer actuators can convert electric energy to mechanical work. Work manifests itself as mechanical motion, which resembles the natural motion of a muscle. Therefore, we can say that we are dealing with biomimetic material. It is known that the synthesis solution, synthesis conditions but also the working electrolyte affect the electro-chemo-mechanical properties of iEAP actuators. The purpose of this thesis is to determine, what and how depends on what, in order to be able to design actuators with specific behavior.

Novel 3rd generation room temperature ionic liquids were used as working electrolytes. The properties of the actuator are highly dependent on the chosen solvent and the electrolyte, which preferably have low viscosity and good ionic conductivity. In order to design an efficient actuator, one must find the synergy between the synthesized material and the electrolyte.

CERC: T150 Materjalitehnoloogia / *Material technology*

Märksõnad / *keywords*: ioonsed elektroaktiivsed polümeer täiturid / ionic electroactive polymer actuators, toatemperatuurised ioonsed vedelikud / room temperature ionic liquids

SISUKORD

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
1.1 Pehmed täituriid.....	6
1.2 Elektroaktiivsed polümeerid.....	7
1.2.1 Dielektrilised elektroaktiivsed polümeerid	8
1.2.2 Ioonised elektroaktiivsed polümeerid	10
1.3 Polüpürrool	12
1.4 Ioonised juhtivpolümeer-täituriid	13
1.5 Toatemperatuursed ioonised vedelikud	15
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	16
2.1 Materjalid ja meetodid.....	16
2.1.1 Materjalid ning kemikaalid.....	16
2.2 Täituriite valmistamine	17
2.3 Karakteriseermine.....	18
2.3.1 Täituriite ekvivalentse paindemooduli mõõtmise.....	18
2.3.2 Liigutusulatuse mõõtmise.....	19
2.3.3 Tsükliiline voltamperomeetria, skaneeriv elektronmikroskoopia.....	21
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	22
3.1 Sünteesilahuse koostise mõju	22
3.2 Ekvivalentse paindemooduli mõju	24
3.3 Sünteesilahuse mõju materjali elektro-kemomehhaanilistele omadustele	25
3.4 Täituriite materjali liikuvuse sõltuvus tööelektrolüüdist	28
Kokkuvõte	33
Kasutatud kirjandus.....	35

Sissejuhatus

Aja jooksul kujunenud ning arenenud loodus võib teinekord näida arusaamatuna, me alles avastame, kuidas teatud protsessid, mehhanismid jne töötavad. Täpsemalt uurides selgub aga tihti, et emake loodus on kavalam kui arvatud. Nii robotikud, materjaliteadlased kui arstid laenavad üha enam ideid loodusest ning seda põhjusega. Oleks rumal ignoreerida seda, mis on aastasadu või tuhandeid funktsioneerinud. Tihti pole aga looduse poolt disainitud lihtne matkida ning vajalik on erinevate valdkondade koostöö.

Biomimeetiliste materjalide näol on tegemist materjalidega, mida inimene on püüdnud disainida looduse järgi. Üheks selle grupi esindajaks võib lugeda ioonseid elektroaktiivseid polümeere ning nendest valmistatud pehmeid täitureid, mis suudavad elektrienergia abil oma kuju muuta ning sarnanevad liigutuse poolest bioloogiliste lihastega.

Ioonsetes elektroaktiivsete polümeer-täiturite puhul on liigutuse mehhanismiks ionide liikumine elektrolüüdist elektroodi. Maksimaalne liigutusulatuse efektiivsus sõltub paljudest teguritest, alates materjali sünteesitingimuste valikust, kuni tööelektrolüüdi ning tööks valitud potentsiaalini. Paraku pole siiani selget arusaama, mis, mida ja kui palju mõjutab. Kogemuste põhjal ning katse-eksitus meetodil valmistatud täituriid küll funktsioneerivad, kuid optimaalsete parameetrite leidmiseks puudub süsteemne arusaamine.

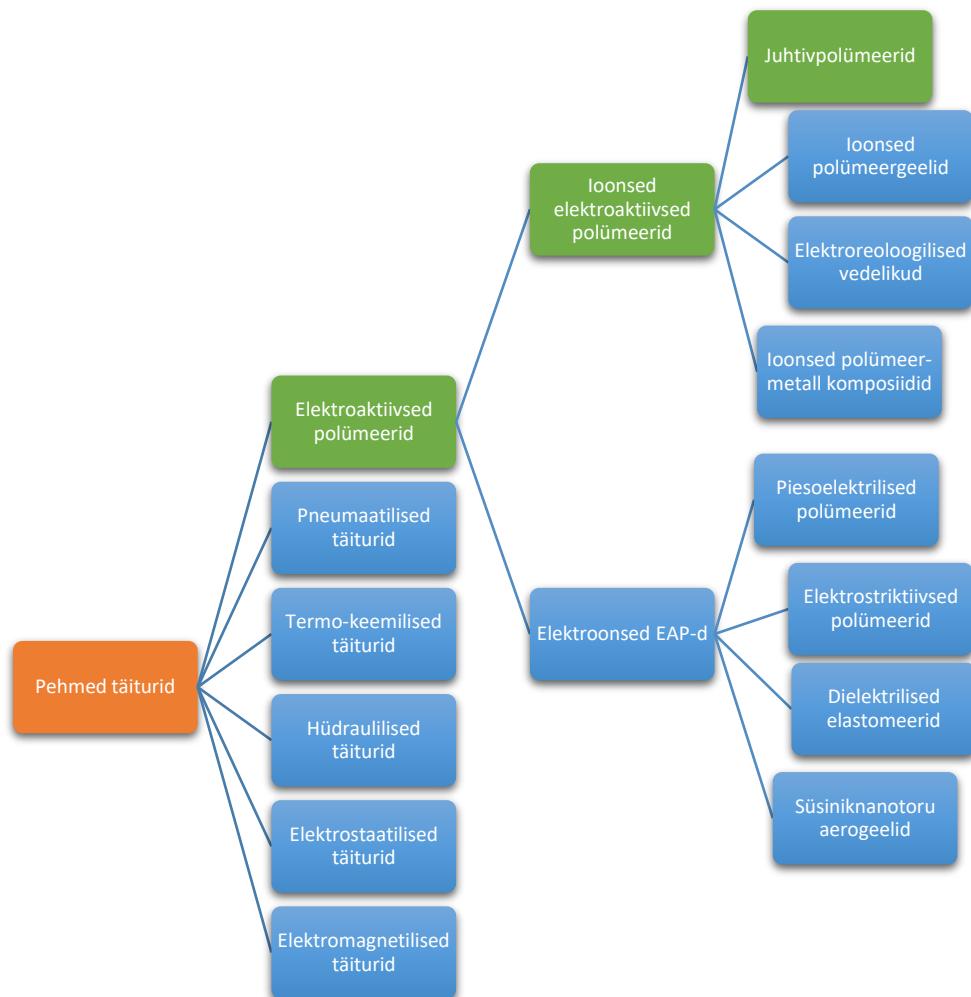
Käesoleva töö eesmärgiks on uurida ning välja selgitada erinevate sünteesiparameetrite ning elektrolüütide mõju saadud materjalist valmistatud täituri elektro-kemomehhaanilistele omadustele. Lisaks sooviti etteantud ioonseid vedelikke komplekti baasil disainida võimalikult suure liigutusulatusega ning efektiivne täitur, kus parema kontrollitavuse tagamiseks oleks mobiilseks iooniks vaid anioon või katioon.

Antud magistritöö raames tänan sihikindla juhendamise ning otstarbekate nõuannete eest juhendajata PhD Tarmo Tamme, praktiliste nõuannete ning näpunäidete eest Pille Rinnet.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Pehmed täiturid

Pehmed täiturid on seadmed, mis on valmistatud sünteetilisest või looduslikest nõ tarkadest materjalidest, mis suudavad erinevatele keskkonnatingimustele reageerida. Erinevalt tavapärastest seadmetest, nagu elektrimootor, sisepõlemismootor või hüdraulilised pumbad, kus liikumine on tingitud komponentide positsioonide muutumisest, on pehmete täiturite liigutus seotud materjali kuju või ruumala muutusega. Pehmed täiturid on võimelised keemilist või füüsilist energiat mehhaaniliseks tööks muutma läbi erinevate mõjutegurite: pH, soojus, niiskus, elektri- või magnetväli, valgus jne. Seoses täiturite disaini ning mehhanismiga, on nad palju tähelepanu ärritanud just biomimeetiliste ja bioinspireeritud süsteemide rakendustes, kus on oluline elusorganismide liikumise matkimine. [1]



Joonis 1 Pehmete täiturite klassifikatsioon

1.2 Elektroaktiivsed polümeerid

Elektroaktiivsed polümeerid (EAP) on materjalid, mis reageerivad elektrivälja mõjule mingi omaduse muutusega. Näiteks võib materjali värvus muutuda sõltuvalt elektrivälja tugevusest. Rohkem on kajastust leidnud aga elektromehhaniliselt aktiivsed polümeerid, mis reageerivad elektrivälja muutustele struktuursete deformatsioonidega, milleks võivad olla pundumine, kokku tõmbumine või paindumine. Kuna nii pinget, voolu kui ka elektriimpulsside ajaliskestust on võimalik väga täpselt kontrollida, on elektrilise energia muundamine mehhaaniliseks väga hästi kontrollitav. Lisaks on elektroaktiivsed polümeerid lihtsasti töödeldavad, neil on väike erikaal ning enamasti on nad ka üsna odavad. Kõik need omadused muudavad elektroaktiivsed polümeerid atraktiivseteks mitmetes valdkondades, sealhulgas biomehaanikas, pehmete täituritena ning sensorite valmistamisel [2].

EAP-de ajalugu ulatub tagasi aastasse 1880, mil Röntgen viis läbi eksperimendi, kus ta stimuleeris raskusega koormatud naturaalsel kummit elektrilise impulsiga ning täheldas seost elektrilaengu ning deformatsiooni vahel [3]. Tööd viis edasi Sacerdote, kes formuleeris teooria suhtelise deformatsiooni ja laengu vahel. Järgmine suurem läbimurre antud valdkonnas toimus alles aastal 1925, mil avastati piesoelektriline polümeer elektret, millel on kvaasi-permanentne laeng või dipooli polarisatsioon [4]. Üldiselt on elektriline stimulatsioon vaid üks mitmetest stimuleerimise võimalustest, mille tagajärjel toimub polümeeri elastne deformatsioon. On veel teisi aktiveerimise mehhanisme, näiteks keemiline, soojuslik, pneumaatiline, optiline või magnetiline. Alates 1970-ndatest on uute EAP materjalide hulk kasvanud märgatavalt, kuid suurem progress on toimunud pärast 1990. aastat.

Tavaliselt jaotatakse EAP-d kahte kategooriasse tuginedes liigutuse mehhanismile: ioonsed ja dielektrilised elektroaktiivsed polümeerid. Mõlemad kategooriad jaotuvad veel omakorda alamliikidesse (vt joonis 1). Alljärgnevalt (vt tabel 1) on välja toodud erinevate elektroaktiivsete polümeeride positiivsed ning veel arendamist vajavad omadused.

Tabel 1 Erinevate elektroaktiivsete polümeeride positiivsed ja negatiivsed omadused[5]

EAP tüüp	Eelised	Puudused
Dielektriline EAP	• Suudab pikalt toatingimustes opereerida • Lühike reageerimisaeg (ms) • Suudab säilitada suhtelist deformatsiooni kui täitur on pingestatud • Küllalt suured liigutuse käigus tekkivad jõud	• Vajalikud kõrged potentsiaalid (~150MV/m) • Ei hoia asendit pingestamata
Ioonjuhtiv EAP	• Tüüritav madalate pingetega • Võimaldab suuri deformatsioone	• Aeglasem reageerimine stimulatsioonile • Võrdlemisi väikesed absoluutsed liigutuse käigus tekkivad jõud

1.2.1 Dielektrilised elektroaktiivsed polümeerid

Elektrostriktiivsed elastomeerid koosnevad üldiselt kahest komponendist, painduvast peaahest ning pook-kopolümeerist, mis on polariseeritava molekulaarse või nanokristalse struktuuriga. Dipoolid on polümeeris suvaliselt orienteeritud, kuid materjalile elektrivälja rakendamisel hakkavad pook-polümeerid ümber orienteeruma ning selle tulemusel leiavad aset dimensionaalsed muutused. Elektrostriktiivsetest elastomeeridest valmistatud täituritel on registreeritud 4% suhtelisi deformatsioone ning ligi 24MPa suuruseid jõude.[6][7]

Ferroelektrilised polümeerid on polariseeritavad poolkristalsed või kristalsed materjalid, mis välise elektrivälja mõjul polariseeruvad ning Curie temperatuurist madalamal, suudavad ka polarisatsiooni säilitada. Ferroelektrilistest polümeeridest valmistatud täiturite töömehhanism põhineb samuti dipoolide ümberorienteerumises välise elektrivälja toimel. Üheks selliseks materjaliks on spetsiaalse meetodiga valmistatud polüvinülideenfluoriid, millel on kõrge pieoelektriline koefitsient ning mis seega on sobilik materjal painduvate nanogeneraatorite valmistamiseks. Tulevikus võiks selline tehnoloogia abiks olla mehhaanilise vibratsiooni-energia salvestamisel. Rakendusvaldkondi on aga teisigi, näiteks erinevad rõhu ja temperatuuri andurid ning mäluseadmed.[8]

Vedelkristall-elastomeerid on unikaalne materjalide klass, mis ühendab elastomeeride elastsed omadused ning vedekristallide orientatsioonilise korrapära. Tulemuseks on erakordsete füüsikaliste ning optiliste omadustega materjal, mis leiab rakendust täituri- ja biomeditsiinis, elektro-optilistes ekraanides jne. Vedelkristall-elastomeerid koosnevad pikkadest polümeeriahelatest, mis on osaliselt ristsidemetega ühendatud. Liigutusmehhanism põhineb faasiüleminekul nemaatilisest faasist isotroopsesse faasi. Ülemineku saab esile kutsuda näiteks mitte-mesogeense solvendi lisamisega, kuumutamisel või mõningatel juhtudel UV-kiirgusega. Ülemineku tulemusel tõmbuvad monodomeensed nemaatilised vedekristallid kokku piki suunajat.[9]

Dielektrilised elastomeerid on „targad materjalid“, mis kuuluvad elektroaktiivsete polümeeride hulka. Dielektrilised elastomeer-täiturid koosnevad tüüpiliselt kahest elektroodist, mille vahele on asetatud elastomeerist kile. Elektrivälja mõjul indutseeritakse elektroodide vahele Coulomb'i jõud, mille tulemusel pressitakse kile ühes suunas kokku, kuid teises suunas toimub mõõtmete suurenemine. Dielektriliste elastomeeridega on saavutatud suhtelisi deformatsioone kuni 1692%.[10] Puuduseks on aga suhteliselt suur tööpinge, ulatudes kV suurusjärku. Paljulubavaks rakenduseks on veel dielektrilised elastomeer-generaatorid, mille teoreetiline energiatihedus ulatub 1700 J/kg, võrdluseks merelainete energiat talletavate poide energiatihedus on vaid ca 130 J/kg.[11]

Dielektrilised elektroaktiivsed polümeerid on äärmiselt mitmekesine ning paljulubavate omadustega materjaliklass. Siiski teatud valdkondades, näiteks bioühilduvate rakenduste puhul on märksa eelistatumaks materjaliks ioonsed elektroaktiivsed polümeerid, mis töötavad oluliselt väiksemate potentsiaalide juures, kuid näitavad üles suuri deformatsioone.

1.2.2 Ioonised elektroaktiivsed polümeerid

Ioonised elektroaktiivsed polümeerid kujutavad endast materjale, mis reageerivad elektrilisele stimuleerimisele kuju muutusega. Eriti huvipakkuv on ionsete elektroaktiivsete polümeeride bioühilduvus ning sarnasus skeletilihastega. Lihastele antakse närvisignaal (depolariseerumine), mille tulemusel tekivad konformatsioonilised muutused ning liigutus, ehk lihas tõmbab kokku. Võrdluseks kui iEAP hüdrogeeli mõjutada elektriväljaga, hakkavad laetud ioonid materjalis migreeruma ning põhjustavad ruumala/kuju muutuse või liigutuse. [12]

Ioonpolümeer-metallkomposiit (IPMC) on oma paljulubavate biomehaaniliste ning biomimeetiliste omaduste tõttu laialdaselt uuritud materjal, mida kasutatakse täiturite valmistamisel. Ioonpolümeer membraanist (tüüpiliselt Nafion või Flemion) ning mõlemale membraani poolele sadestatud väärismetallist (plaatina, kuld, hõbe) koosnev komposiit on rakendust leidnud veealuses robotikas ning biomeditsiinis. Paraku on esialgne entusiasm raugenud, kuna pole suudetud saavutada suuremaid jõude ning probleemiks on ka nõ tagasivajumine.[13]

Elektroreoloogilised vedelikud on kolloidlahused, mis koosnevad polariseeruvatest orgaanilistest ning anorgaanilistest polümeersetest osakestest ning isoleerivast õlist. Huvipakkuvaks muudab nad see, et nende reoloogilisi karakteristikuid, näiteks viskoossust, saab muuta elektrivälja või magnetvälja vahendusel. Muutused toimuvad enamasti juba 10ms jooksul ning on pööratavad. Elektroreoloogilisi vedelikke saab kasutada elektro-mehhaanilise liidesena ning ühendatuna sensoritega, saab mitmeid mehhaanilisi seadmeid, näiteks sidureid, klappe jne vastavalt keskkonna muutusele aktiveerida, muutes nad aktiivseteks mehhaanilisteks seadmeteks. Siiski pole elektroreoloogilised vedelikud veel ülemäära laialt levinud, kuna neil on madal stabiilsus, laengutiheduse jaotus on tihti väga ebaühtlane.[14][15][16]

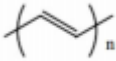
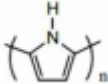
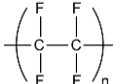
Ioonsed polümeergeelid on hüdrogeelide hulka kuuluvad võrestikpolümeerid, kuhu on lisatud elektrolüüdi lahust või ioonseid vedelikke ning selle tulemusel on nad pundunud ning geeljaks muutunud. Ioonsed polümeergeelid on headioonjuhid, kuid väga halvad elektronjuhid. Kuna ioon-polümeergeelid on hea venivuse, läbipaistvusega ning ka bioühilduvad, nähakse neis suurt potentsiaali „pehmetes“ seadmetes. Üheks selliseks on näiteks e-nahk, mis matkib nii sensorika kui ka mehhaniliste venivusomaduste poolest inimnahka. Tulevikus võiks e-nahk katta näiteks humanoidroboteid, et robotil oleks keskkonnatingimustest rohkem informatsiooni ning interaktsioonid inimestega oleks ohutud. Samuti saab ioonseid polümeergeele kasutada energia salvestamisel, valgust kiirgavates seadmetes, täiturites ning sensorites.[17]

Ioonsete elektroaktiivsete polümeeride elektrodidmaterjalina pakuvad laialdast huvi süsiniknanotorud, mis on silindrilised molekulid ning piltlikult väljendades koosnevad kokkuvõetud grafeenilehtedest. Üldiselt jaotatakse süsiniknanotorusid kahte suurmasse klassi: ühe- ja mitmeseinalised. Süsiniknanotorud võivad olla väiksema kui 1 nm diameetriga (üheseinalised), kuid pikkus võib ulatuda sentimeetri suurusjärku ning on teateid ka mitmekümne sentimeetri pikkustest süsiniknanotorudest.[18] Nii nagu grafeenis, on ka süsiniknanotorudes palju sp^2 sidemeid, mis tagavad nanotorude väga head mehhaanilised omadused, kuid lisaks sellele on neil ka head termilised ning elektrilised omadused. Kõik see tagab süsiniknanotorudele väga laia rakendusvaldkonna, kuid antud töö kontekstis on oluline nende sobivus täiturite valmistamisel. Nimelt saab süsiniknanotorusid edukalt kasutada kunstlihaste koostamiseks ning sarnaselt looduslikule lihasele, koosneb ka makro-nanotoru täitur paljudest väikestest kunstlihastest. Lihtsustatult võib öelda, et liigutusmehhanism seisneb nanotorudest elektrodile juhitud laengu kompenseerimises elektrolüüdis leiduvate ionidega, mille tulemuseks on dimensionaalised muutused ehk nõ liigutus. [19]

Karbiidne süsinik (CDC) kuulub süsinikmaterjalide hulka, mille nimetus on tuletatud karbiidsete lähteainete järgi. CDC-d iseloomustab nanopoorne struktuur, mis tagab materjali ülisuure eripinna, tänu millele on see eriti sobilik elektrodidmaterjaliks nii patareides, superkondensaatorites, samuti sobib kasutamiseks gaasi hoiustamiseks ning kütuseseadmete valmistamiseks. CDC materjalid sobivad ka täiturite konstrueerimiseks, kus nad leiavad kasutust elektrodide valmistamisel. Selliste elektrodidega ioonse täituri liigutuse tekke põhjustab ionide liikumine elektriväljas, millega kaasneb elektrodidel elektrilise kaksikkihi laadumine. Ruumala muutust kirjeldatakse kui suhtelist deformatsiooni, mis jääb 1-2% ulatusse sõltuvalt rakendatud pingest.

Juhtivpolümeerid - nimest tulenevalt võime eeldada, et tegu on polümeeridega, mis juhivad elektrit? Tõepoolest juhtivpolümeerid on elektronjuhtivad ja omavad tüüpiliselt pooljuhi elektrilisi omadusi. Antud töös keskendutakse konjugeeritud peaaahelaga polümeeridele, kus elektronid saavad liikuda kogu ahela ulatuses. Siiski on delokaliseerumine pärsitud kuloniliste interaktsioonide ning korratusega elektronide ja aukude vahel, mistõttu on juhtivuse tõstmiseks vajalik polümeer dopeerida ehk tõsta laengukandjate hulka. Ajalooliselt on juhtivpolümeere kirjeldatud juba 19. sajandi keskel, kui Henry Letheby avastas polüaniliini. Headeks näideteks konjugeeritud peaaahelaga polümeeridest on veel polüatsetüleen, PEDOT ning polüpürrool.[20]

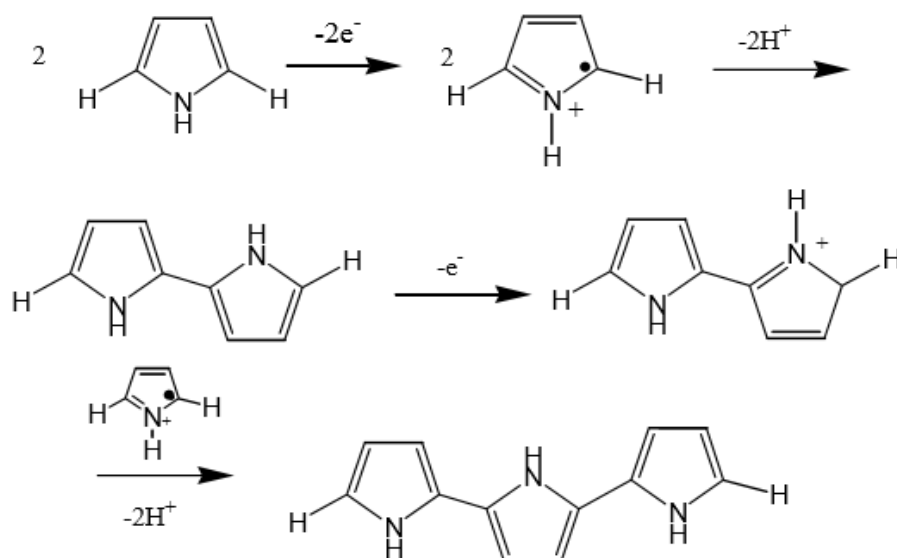
Tabel 2 Mõned ained ning nende elektrijuhtivus

Nimetus	struktuur	Juhtivus [S/cm]
Kuld		$4.1 \cdot 10^7$
Roostevaba teras		$1.45 \cdot 10^6$
Polüatsetüleen		$10^3 - 1,7 \cdot 10^5$
Polüpürrool		$10^2 - 7,5 \cdot 10^3$
Puit(märg)		$10^{-4} - 10^{-3}$
Teflon		$10^{-25} - 10^{-23}$

1.3 Polüpürrool

Kõige varasem teade polüpürroolist – heterotsüklilisest juhtivpolümeerist – ulatub tagasi lausa aastasse 1968. Elektrokeemilise polüpürrooli sünteesi käigus väävelhappes tekkis tumesinine juhtiv kile, mis oli tavatingimustes ning isegi temperatuuril üle 200 °C stabiilne. Tekkinud polüpürrooli kile koosnes konjugeeritud polümeerahelast, mis võiks kasvada üsna pikaks, aga enamasti esineb ahelas defekte ning konjugeeritud osad ahelast on valdavalt lühemad kui 20 monomeerilüli. Polüpürrool pole neutraalses olekus tegelikult juhtiv, kuid oksüdeerumise tulemusel muutub elektrijuhiks. Oksüdeeritud polümeeri laeng on tavaliselt delokaliseeritud mitme lüli vahel ning saab moodustada katiooni või dikatiooni. Lisaks elektrokeemilisele meetodile on võimalikud veel ka keemilised sünteesimeetodid, kuid need on vähem kontrollitavad ning saaduste omaduste optimeerimine on keerukam. Samuti on keemiliselt sünteesitud PPy väiksema juhtivusega ning vastuvõtlikum oksüdatiivse lagunemise suhtes. Sellegi poolest on polüpürroolil, olgu ta sünteesitud keemiliselt või elektrokeemiliselt, palju

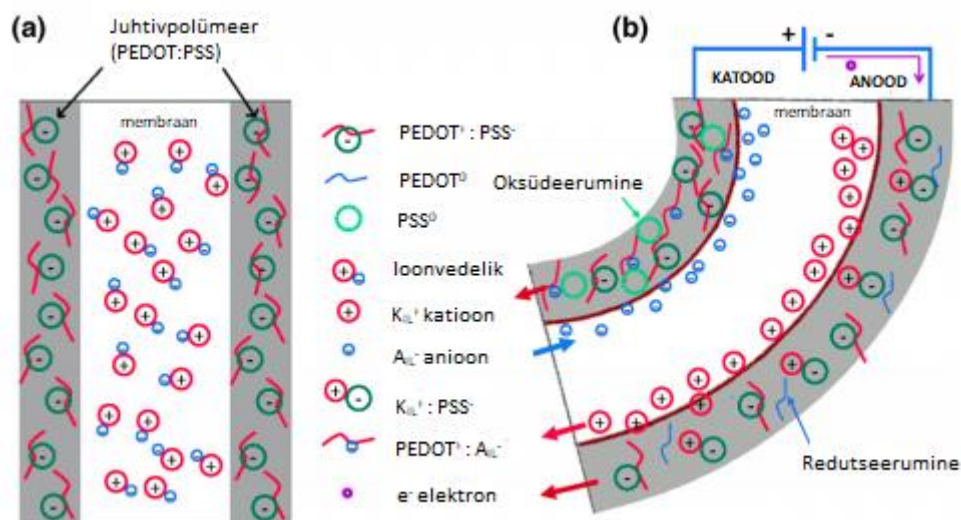
häid omadusi – hea bioühilduvus, pole mürgine, püsiv erinevates keskkondades ning on hea elektrijuht. Perspektiivikaks rakenduseks on polüpürroolist täitured, sest nende võimsuse ja massi suhe on sarnane elusolendite skeletilihastele, kuid jõu poolest ületab neid lausa kahe suurusjärgu võrra [21][22]



Joonis 2 Oksüdatiivne pürrooli polükondensatsioon, kus pürrool loovutab elektroni ning moodustub katioon, mis reageerib järgmise katiooniga ning tekib 2,2-bipürrool. Protsess kordub ning tekivad pikad polüpürrooliahela.

1.4 Ioonised juhtivpolümeer-täitured

Ioonised juhtivpolümeer-täitured on seadmed, mis teevad tööd tänu materjali ruumala muutustele polümeerahela oksüdeerumisel või redutseerumisel. Liigutuse põhjustab eelkõige polümeeriahela laetuse määra muutus, millega kaasneb elektrolüüdi ionide migratsioon. Laengu tasakaalustamiseks liiguvad ioonid ning nende solvaatkatted elektrolüüdist vastavale elektroodile, kutsudes esile polümeeri paisumise või kokkutõmbamise.



Joonis 3 Liigutuse tekke-mehhanismi skeem kolmekihilise täituri korral (a) normaalolekus, b) pingestatult)[23]

Ühekihilise ehituse korral on ruumala muutuse tagajärjeks lineaarne liigutus, kuid kuna ioone pole kusagil hoida, peab selline protsess aset leidma elektrolüüdi keskkonnas. Kolmekihilise struktuuri korral on täituri keskelioonjuhtiv membraan, mis võimaldab ioonidel migreeruda ning mõlemal pool membraani juhtivpolümeerist elektrod. Liigutuse tekkel leiab kummalgi elektroodil aset erinev redoksprotsess, mis toob kaasa elektrodide erineva ruumala muutuse, tulemuseks ongi kogu täituri paindumine. (vt joonis 3) Mainimata ei saa jätta ka kuloniliste tõukumiste ning konformatsiooniliste muutuste mõju.

Ülalpool kirjeldatud kolmekihilise ehituse korral täidavad membraanid elektroonse isolaatori rolli, et eri pooled poleks omavahel lühises ning kuna tegu on siiskiioonjuhtivate membraanidega, käituvad nad ka ionide reservuaarina. See omakorda võimaldab sääraseid kolmekihilisi täitureid opereerida õhu käes. Siiski nii vesilahuste kui orgaaniliste lahuste korral kipuvad täituriid nõ ära kuivama ning aeg- ajalt on neid tarvis uuesti niisutada. See probleem on ionsete vedelike kasutamisega oluliselt väiksem. Paraku on toatemperatuursetel ionsetel vedelikel ka puudusi, paljud on liiga viskoossed, ei ole piisavalt hea juhtivusega ning osad toatemperatuursetel ionsed vedelikud on mürgised. Kuna ionsed elektroaktiivsed polümeer täituriid töötavad madalatel elektrilistel pingetel, on nad headeks kandidaatideks bioühilduvate rakenduste loomisel, biomimeetiliste mikrorobotite valmistamisel, mikropumpades, sensorites jne.[24][25][26]

1.5 Toatemperatuursed ioonsed vedelikud

Toatemperatuursed ioonsed vedelikud on soolad, mille sulamistemperatuur on toatemperatuuril või alla selle. Suures osas koosnevad need vedelikud suurtest ning ebasümmeetrilistest ioonidest, mis pole kuigi hästi organiseerunud. Toatemperatuursed ioonsed vedelikud sobivad hästi täiturites ning ka elektrokeemilistes kondensaatorites kasutamiseks, kuna on elektrokeemiliselt stabiilsed, neil on väike aururõhk ning nad on mittesüttivad. Täiturites elektrolüüdina kasutamiseks tuleb ioonset vedelikku hoolikalt valida, sest osad on ebastabiilsed ning paljud on võrdlemisi viskoossed ja viletsaioonjuhtivusega. Täituri eluiga on ioonsete vedelike abil suudetud märgatavalt kasvatada, samuti saab rakendada kõrgemaid potentsiaale ning liigutuse kiirus on suurem. Tänu erinevatest anioonidest ja katioonidest koostatud ioonsete vedelike piiramatule arvule on võimalik luua üha uusi ning paremini funktsioneerivaid täitureid juba pelgalt elektrolüüdi muutmisega.[27][28]

Käesoleva töö eesmärgiks oli esmalt välja selgitada seaduspärasused, kuidas elektrokeemilise sünteesi parameetrite, lahusti, elektrolüüdi jm varieerimine muudab saadud materjali omadusi. Edasi sooviti teada, kuidas saadud materjalist valmistatud täituri töö korreleerub materjali omadustega. Viimaks sooviti saadud tulemuste põhjal ning lähtudes valitud ioonvedelike komplektist välja töötada meetod võimalikult efektiivse juhtivpolümeer-täituri valmistamiseks.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Materjalid ja meetodid

2.1.1 Materjalid ning kemikaalid

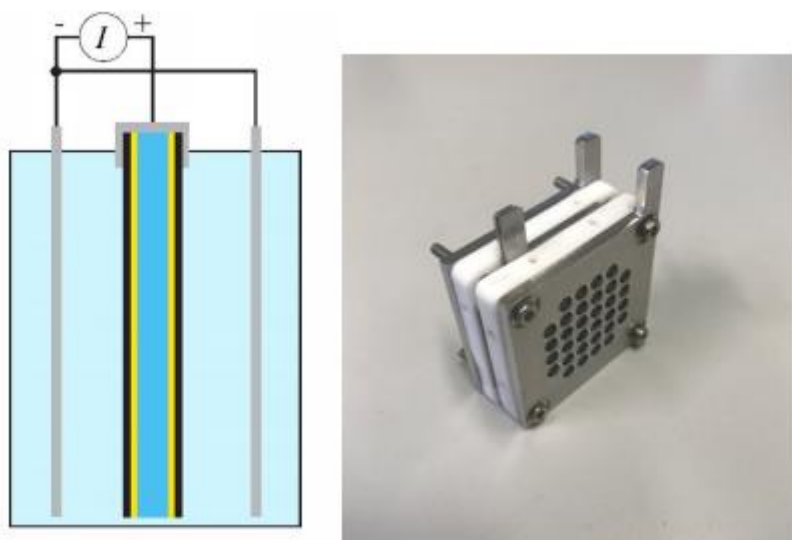
Elektrokeemilisel sünteesil kasutatud pürrool (puhtusega 98%) oli puhastatud vaakumdestillatsioonil ning hoiustatud -18 °C juures inertgaasi atmosfääris. Polü-(vinülideendifluoriid) (PVDF) poorne membraan pärines Merck KGaA-st. Vastavalt Immobilon®-P spetsifikatsioonile on hüdrofoobse membraani paksus 110 µm, poori diameeter 400 nm ning poorsus 70%. Propüleenkarbonaat (PC puhtusega 99%) ning monoetüleenglükool (MEG) pärinesid Sigma Aldrichist. Nii sünteesilahuse elektrolüüdina kui ka täituri töölahuse võrdlusainena kasutati liitium bis(trifluorometaan-sulfonüül)imiidi (LiTFSI, puhtusega 99,95%), mis pärines Solvionicust. Tetra-n-butüülammoonium tetrafluoroboraat (TBABF₄) pärines FLUKA-st. Kõik täituri elektrolüüdina kasutatud ioonsed vedelikud (**Error! Reference source not found.**) pärinesid Iolitecist. Kasutatud ioonsed vedelikud on n.n kolmanda generatsiooni esindajad, mis on disainitud kõrgemate juhtivuste ja madalamate viskoossustega ning seetõttu sobilikud kasutamaks tööelektrolüüdina täiturites. Valiti erinevaid kombinatsioone suuremast ja väiksemast katioonist sama aniooniga. Kasutatud ionsete vedelike struktuurvalemid ning muud olulisemad parameetrid on toodud tabelis 6.

Tabel 3 Kasutatud tööelektrolüüdid

Lühend	Nimetus
[BMPI][TCM]	1-Butüül-1-metüülpürrolidinium tritsüanometaniid
[HTDP][TCM]	Triheksüültetradetsüülfosfoonium tritsüanometaniid
[MOIM][TCM]	1-Metüül-3-oktüülimidasoolium tritsüanometaniid
[BMP][TCM]	1-Butüül-4-metüülpüridiinium tritsüanometaniid
[HDP][DC]	Triheksüültetradetsüülfosfoonium ditsüanamiid
[BMIM][DC]	1-Bensüül-3-metüülimidasoolium ditsüanamiid
[EMIM][DC]	1-Etüül-3-metüülimidasoolium ditsüanamiid

2.2 Täiturite valmistamine

Täiturite valmistamine algas poorse membraani valikuga ning vajaliku kuju ning suurusesse lõikamisega. Kasutati PVDF membraani, mis lõigati ca 30x30 mm suuruseks. Membraani elektrilise juhtivuse parandamiseks kaeti see mõlemalt poolt magnetrontolmustaja (Leica ACE600) abil kullaga. Kuna membraani pooled on struktuurilt pisut erinevad, kaeti nõ karedam pool 20 nm kihiga ning siledam pool 15 nm paksuse kihiga, et tagada võrdne pindjuhtivus. Polüpürrooli süntees viidi läbi elektrokeemilisel meetodil, kus polükondensatsiooni käigus sadestus juhtivopolümeer kullaga kaetud poorsele PVDF membraanile. Kahe-elektroodse sünteesiraku skeem ning foto on toodud joonisel 4, kus on näha, et kullaga kaetud membraan käitub süsteemis anoodina ning roostevabast terasest (EN 1.4401) võred raku mõlemal küljel katoodidena.



Joonis 4 Sünteesiraku skeem vasakul ning foto rakust paremal sünteesianumata

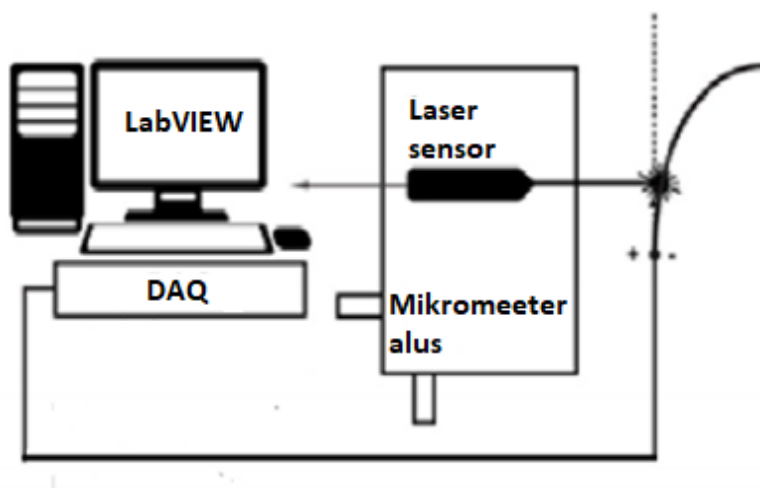
Elektrokeemilist sünteesi juhiti potentsiostaadi/galvanostaadi PARSTAT 2273 abil. Süntees viidi läbi voolutihedusel $0,1\text{mA/cm}^2$ 20000 sekundi jooksul. Krüostaadi Lauda PROLine RP 1845 abil hoiti rakku erinevate sünteesitemperatuuride juures (-15, -20 ning -25°C). Lisaks temperatuuridele varieeriti töös ka sünteesilahuse koostist. Lahustina kasutati propüleenkarbonaati ja monoetüleenglükooli ning vee (50:50) segu. Samuti varieeriti sünteesilahuse elektrolüüti, kasutati 0,2M LiTFSI-d või TBABF₄, mis andsid polümeeri dopantiooniks vastavalt TFSI⁻ või BF₄⁻. Pärast elektrokeemilist sünteesi pesti saadud materjal etanooli ja MilliQ veega ning asetati 24h vaakumahju (Memmert VO 400) alarõhu keskkonda kuivama. Kuivamise järgselt lõigati skalpelliga täiturimaterjalist välja soovitud suuruses

katsekehad (20x4 mm), seejärel mõõdeti täiturite paksused ning kontrolliti ristijuhtivust, et välja praakida lühises olevad täituriid. Samuti kontrolliti ka pikijuhtivust, veendumaks saadud materjali elektrijuhtivuses. Järgnevalt asetati erinevad katsekehad 48 tunniks erinevatesse elektrolüütidesse (**Error! Reference source not found.**), et nad seal täielikult küllastuks. Referentslahusena kasutati 0,1M LiTFSI lahust propüleenkarbonaadis. Sellises süsteemis põhjustab PC polümeeri pundumist ning TFSI⁻ anioonid saavad vabamalt liikuda, samuti on selline lahus väga vähe viskoosne ning võimaldab suuri suhtelisi deformatsioone [29].

2.3 Karakteriseermine

2.3.1 Täiturite ekvivalentse paindemooduli mõõtmine

Täiturite liigutusulatuse ja paindemooduli karakteriseerimiseks kasutati laservibromeetrit (joonis 5), mis koosnes LK-G82/LK-G3001P (Keyence) laserkaugusmõõtjast, mida juhiti National Instruments Labview tarkvara abil läbi andmehõiveseadme PCI-6036E DAQ (National Instruments).



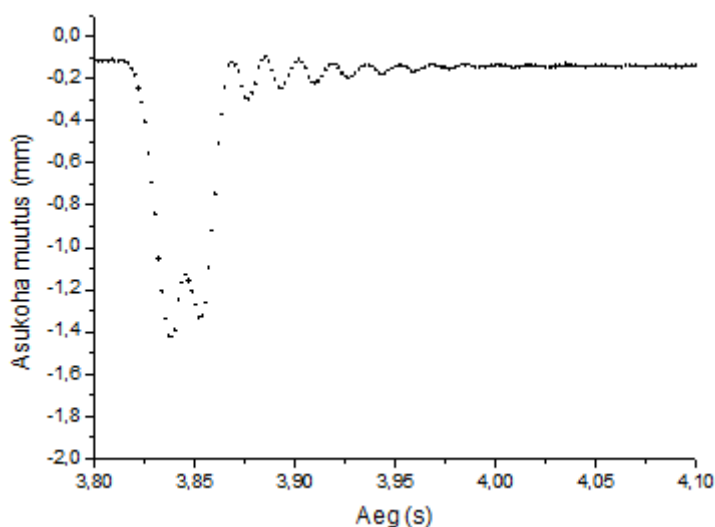
Joonis 5 Liigutusulatuse ja paindemooduli mõõtmise aparatuur

Ekvivalentse paindemooduli mõõtmiseks asetati täituriid kontaktide vahele serviti ning laser-täpp seati klamberkontaktist 5mm kaugusele, vertikaalsuunas täituri keskele. Järgnevalt viidi täitur oma tasakaaluasendist välja, et registreerida resonantssagedus. Ekvivalentset paindemoodulit mõõdeti kolmel korral varieerides kontakti otste vahelt välja jääva osa pikkust. Paindemooduli arvutamiseks kasutati valemit (1) [30]. Valemis kasutatud sümbolitest märgib ρ tihedust, f_r resonantssagedust, l täituri vaba osa pikkust, λ_t omaväärtust, kus t on kordaja, mis

kirjeldab resonantsi järku, esimese järgu korral $\lambda_1 = 1,875$ ning viimaks h kirjeldab täituri paksust.

$$E := 48 \pi^2 \rho \cdot f_r^2 \cdot l^4 \cdot \lambda_t^{-4} \cdot h^{-2} \quad (1)$$

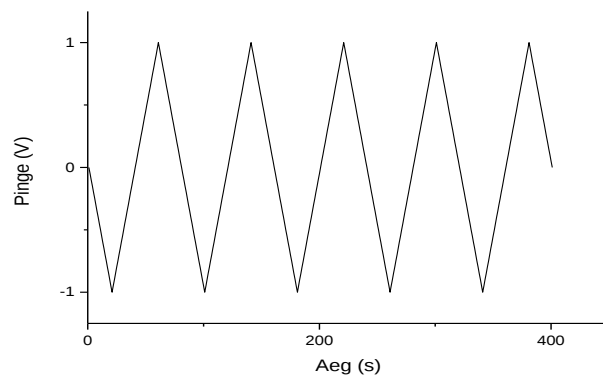
Ekvivalentse paindemooduli määramisel antud meetodiga tehakse lihtsustus, et kirjeldatav süsteem on pikuti ja laiuti homogeenne. Resonantssagedus leitakse kolme laine keskmisest sagedusest. Tüüpiline täituri käitumine selliste mõjutuste korral on kujutatud Joonis 6.



Joonis 6 Täituri käitumine mehhaanilise mõjutuse järel

2.3.2 Liigutusulatuse mõõtmine

Elektro-kemomehhaaniliste omaduste hindamiseks kasutati sama laserkaugusmõõtmise aparatuuri (Joonis 5), kuid täituri juhtimine toimus potentsiostaat/galvanostaadi PARSTAT 2273 vahendusel. Täitur kinnitati kuldkontaktide vahele serviti, nii et vaba osa pikkus oli ca 18 mm. Laseri täpp fikseeriti 5 mm kaugusele kontaktidest tehislhase keskele. Liigutus indutseeriti kolmnurkpingega $\pm 1V$, signaali skeem on toodud joonisel 6. Liigutussignaalist arvutati suhteline deformatsioon elektroodide vahel. [31]

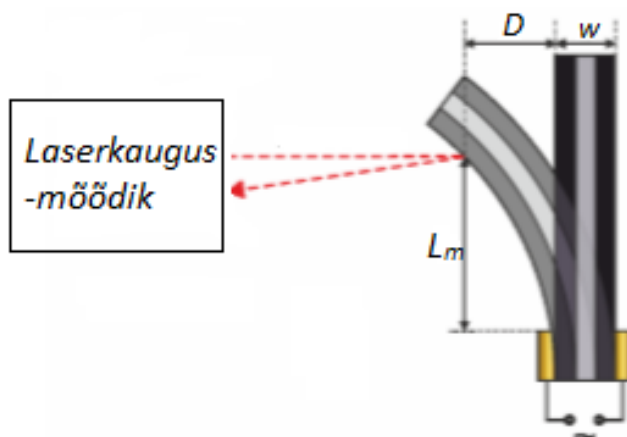


Joonis 7 Kolmnurkpinge signaali skeem

Valemis (2) tähistab ε suhtelist deformatsiooni, D poolt liigutuse maksimaalsest ulatusest mõlemas suunas, L_m kaugust täituri kontaktidevahelisest osast kuni laserkiire kujutiseni ning w täituri paksust elektrolüüdiga küllastunult. [28]

$$\varepsilon \cong \frac{2 \cdot D \cdot w}{L_m^2 + D^2}$$

(2)[31]



Joonis 8 Liigutusulatuse mõõtmise kirjeldus

2.3.3 Tsükliline voltamperomeetria, skaneeriv elektronmikroskoopia

Tsükliline voltamperomeetria on elektrokeemiline analüüsimeetod, mis annab kvalitatiivset informatsiooni elektrodiprotsessidest. Samuti on võimaldab meetod saada kvantitatiivset infot laenguülekande reaktsioonidest ning sorptsiooniprotsessidest. Lineaarselt muutuvat pinget rakendatakse töö- ja abielektroodi vahel kasutades kolmnurksignaali. Mõõdetakse saadud voolu tugevust ning tulemuseks on voolu-pinge tsükliline voltamperogramm.

Tüüpiliselt kasutatakse tsüklilise voltamperomeetria korral elektrokeemilist rakku, kus on kolm elektroodi: abi-, töö ning võrdluselektrood. Käesolevas töös ei toimu mõõtmine aga lahuses, vaid õhu käes ning seetõttu kasutati kahe-elektroodset süsteemi, kus üks juhtivpolümeerikiht on töö- teine abi-/võrdluselektroodi rollis. Pinget reguleeriti ja voolutugevust mõõdeti potentsiostaat/galvanostaadi PARSTAT 2273 abil.

Täituriite käitumist registreeriti viie redokstsükli jooksul. Katsed viidi läbi potentsiaalide vahemikus -1V...1V ning laotuskiiruseks valiti 50mV/s.

Pinna topograafia kujutamiseks kasutati antud töös skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) Hitachi tm3000. Kõrge energiaga elektronkiire ning proovi vahelise interaktsiooni tulemusel saadakse SEM-i abil oluliselt suurem suurendus ning ka palju parem teravussügavus kui tavalise valgusmikroskoobiga. Nii pinna morfoloogia kui ka ristlõigete parema ning teravama pildi saamiseks kullati proovid 5nm paksuse kulla kihiga magnetronkatmise teel. Ristlõigete uurimiseks valmistati proovid ette vedela lämmastiku sees täitureid katki murdes, nii pole servadel lõikamisest tulnud deformatsioone ning saab ka paksust paremini hinnata.

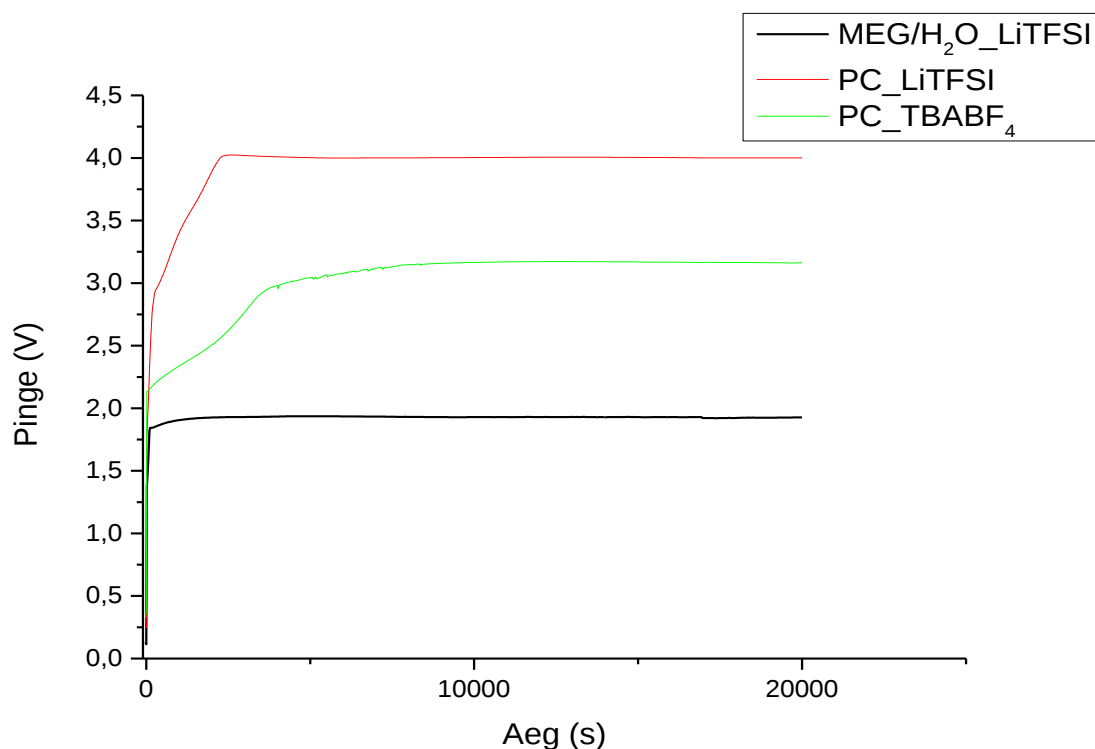
3. TULEMUSED JA ARUTELU

Katsete eesmärgiks oli välja selgitada sünteesitud materjalist valmistatud täiturite omaduste sõltuvus sünteesitingimustest. Hindamaks erinevate tegurite mõju, kasutati ülalpool kirjeldatud mõõtemetodeid. Järgnevalt vaadeldi põhilist rolli mängivate muutujate mõju lähemalt.

3.1 Sünteesilahuse koostise mõju

Erinevate sünteesilahustega läbiviidud kronopotsiogrammid on välja toodud Joonis 9. Kõik katsed viid läbi samade parameetritega, varieeriti vaid sünteesilahuse koostist. Näeme, et oodatult on kõrgema potentsiaali juures kulgenud propüleenkarbonaadis läbiviidud eksperimendid. Kuna reaktsiooni käigus eralduvatele prootonitele pole PC-s sobivat aktseptorit, tekib nõ barjäär ning sünteesipotentsiaal tõuseb. Kõrgemal potentsiaalil ja temperatuuril kulgeval reaktsioonil on tekkiva polüpürrooli struktuur vähem korrapärane ning ahelad tekivad ja paiknevad juhuslikumalt. Samuti tekib suuremal hulgal defekte, konjugatsioonipikkus on lühem ning polümeer on hõredamalt pakitud. Madalamal potentsiaalil kulgev reaktsioon viib eelistatult termodünaamiliselt kontrollitud materjali tekkele ning polümeeriahelatel on aega leida optimaalne paigutus. Huvitav juht on sama lahusti, kuid erineva elektrolüüdi korral, kus LiTFSI kasutamine on viinud 30% kõrgema potentsiaalini kui TBABF₄ korral, kuid sünteesilahuste takistused olid võrreldavad, vastavalt 45 ja 46 Ω (mõõdetud sünteesirakus, kus elektroodi pindala ca 18 cm², lahusekihi paksus töö- ja vastaselektroodi vahel 6 mm). Erinev sünteesipotenstiaal näitab laetud oligomeeride ning erinevate vastasioonide paaride või klastrite erinevat käitumist, mis muudab sünteesiprotsessi kulgemist ning viib ka erineva struktuuriga polümeerikihi tekkimiseni. On teada, et kõrgemal elektroodi-potentsiaalil on oht polümeeri üleoksüdeerimiseks ning saadud materjal on ebaühtlane ning madala elektrilijuhtivusega. [32] Vähesel määral vee lisamine (1 %) võiks aidata sellist ohtu vähendada, kuna vesi aitab reaktsiooni käigus eralduvaid prootoneid siduda ning pärsib seeläbi üleoksüdeerumist. [33] Ometi on antud töös kõrgemal potentsiaalil sünteesitud täituriid tunduvalt suurema liigutusulatusel (vt Tabel 4)**Error! Reference source not found.** kui madalamal potentsiaalil samal laotuskiirusel (50 mV/s). Oma osa täidab kindlasti ka sünteesitemperatuur ning on teada, et madalamal temperatuuril sünteesitud materjal kasvab üldjuhul ühtlasemana ning on paremate elektro-kemomehhaaniliste omadustega.[34] Kuigi

sünteesi viidi läbi mitmetel erinevatel temperatuuridel, siis antud töö raames käsitletakse ainult ühte sünteesitemperatuuri.



Joonis 9 Erinevate sünteesilahustega läbiviidud katsete sünteesikõverad

Alljärgnevalt on välja toodud mõned erinevate sünteesilahuste abil saadud materjalide elektrokemomehhaanilised omadused. Täpsemalt on esitatud maksimaalne suhteline deformatsioon, mis on arvutatud valemi (2) järgi. Samuti on välja toodud laeng, mis kulub maksimaalse deformatsiooni saavutamiseks. Edasi leiti efektiivsus, ehk deformatsioon laengu kohta.

Tabel 4 Sünteesilahuste mõju täiturite omadustele

Sünteesilahus	Elektrolüüt	Maksimaalne suhteline deformatsioon (%)	Laenguhulk (C/cm ²)	Efektiivsus
PC/LiTFSI	[EMIM][DC]	- 1.8	81.05	0.022
MEG+H ₂ O/LiTFSI	[EMIM][DC]	- 0.8	55.5	0.014
PC/TBABF ₄	[EMIM][DC]	- 0.026	28.5	0.0009

3.2 Ekvivalentse paindemooduli mõju

Täiturite füüsikaliste omaduste iseloomustamiseks teostati ekvivalentse paindemooduli määramise katsed, mille tulemused on toodud tabelis 5. Katse sooritamisel tehti lihtsustus, et mõõdetav süsteem on homogeenne. Paindemoodulid erinevad üksteisest kuni 3,5 korda. PC/H₂O süsteemi korral oli valmistamise aeg mõnevõrra lühem, kuna sünteesipotentsiaal tõusis väga kõrgele ning süntees katkestati automaatselt, mille tõttu on ka juhtivpolümeeri kiht õhem. Tulemustest nähtub, et täituri elastsus sõltub eelkõige sünteesilahuse elektrolüüdist ja sealt polümeeri seotud dopantioonist. Siiski mõjutab elastsust ka sünteesis kasutatud lahusti, sest vesilahuse valmistatud materjal on väikseima paindemooduliga. On teada, et vesilahuse juhtivus on parem kui propüleenkarbonaadi kasutamisel solvendina. Prootonite aktseptori olemasolu korral saab elektrokeemiline protsess lihtsamini kulgeda, millest annab tunnistust madalam sünteesipotentsiaal. Kõige suurema paindemooduliga süsteem PC/TBABF₄ omab ülejäänud süsteemidega võrreldes väiksemat dopantiooni.

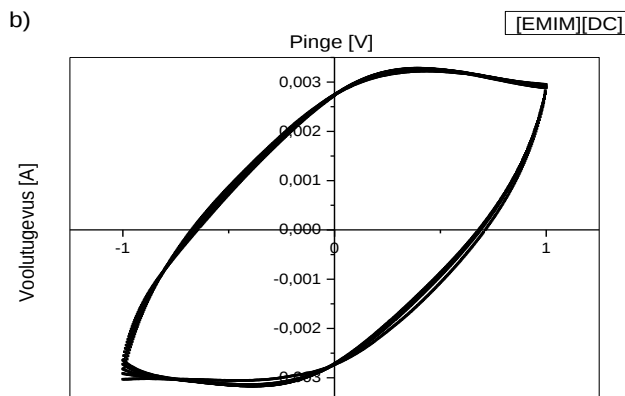
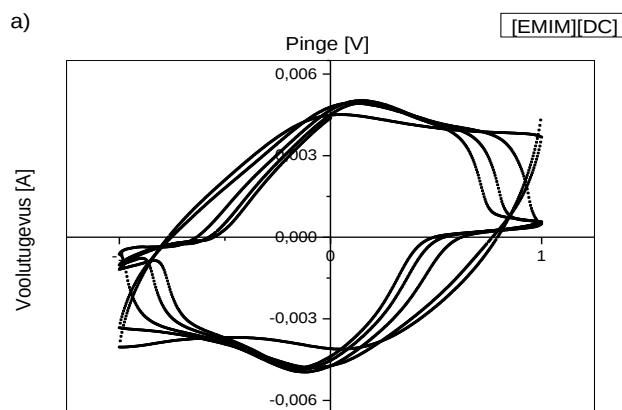
Varasemalt on teada, et väikese aniooniga, näiteks BF₄⁻ ning ClO₄⁻ süsteemid annavad pigem amorfse ning poorsema, kareda pinnaga kihi, kuid eriline struktuur muudab nad ka jäigemaks [35].

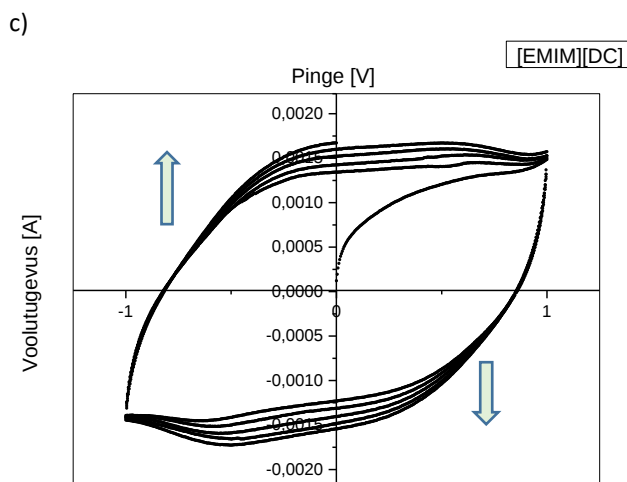
Tabel 5 Ekvivalentne paindemoodul sama tööelektrolüüdi ([EMIM][DC] korral)

Sünteesilahus	E [MPa]	Standardhälve [MPa]
PC/TBABF ₄	700	70
PC/LiTFSI	390	50
MEG+H ₂ O/LiTFSI	290	40
PC/H ₂ O/LiTFSI	200	35

3.3 Sünteesilahuse mõju materjali elektro-kemomehhaanilistele omadustele

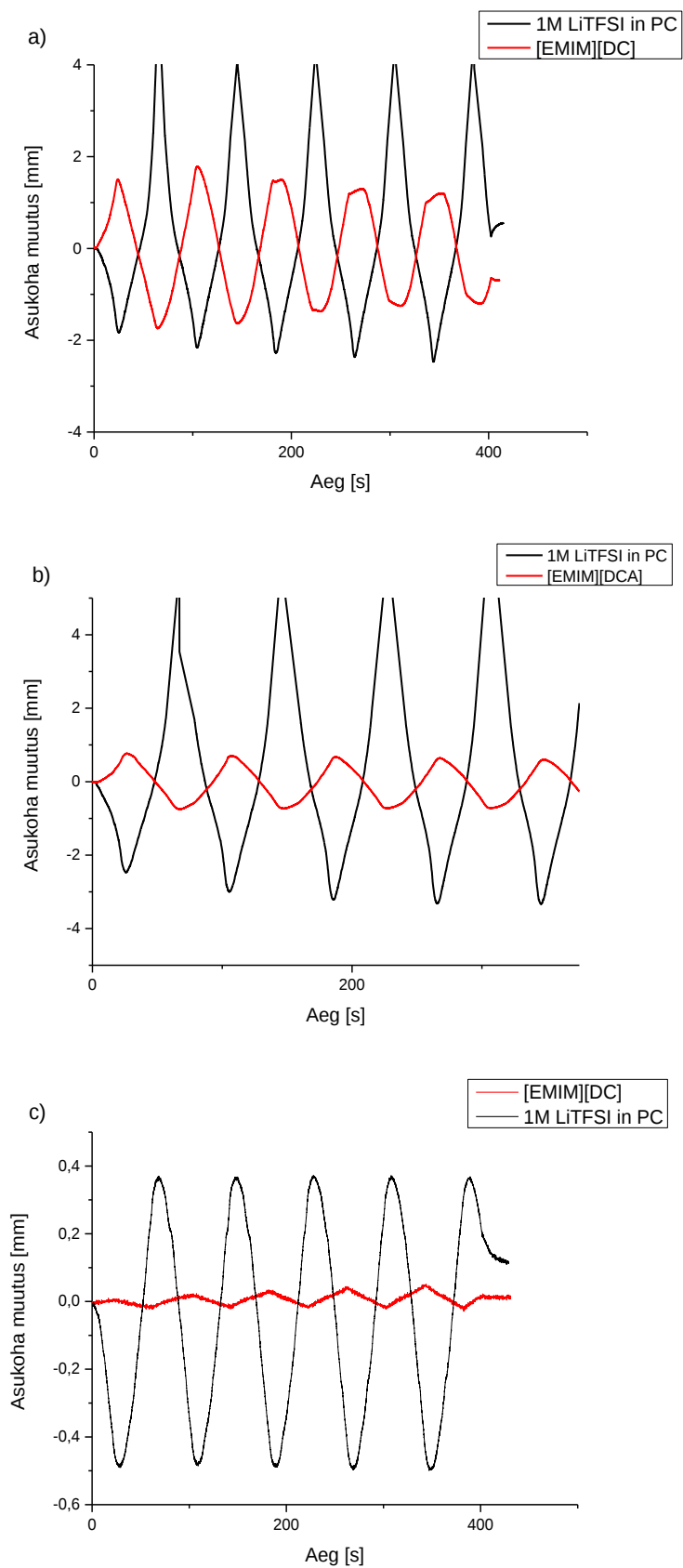
Elektrokeemilisel sünteesil saadud materjali kasutati täiturite valmistamiseks ning nende karakteriseerimisel saadud voltamperogrammid on näha joonisel (Joonis 10. Sünteesitingimused (temperatuur -20°C , voolutihedus $0,1\text{ A/cm}^2$, kestus 20000s) olid kõigil samad, samuti kasutati ühesugust töö-elektrolüüti, varieeriti vaid sünteesilahuse koostist. Kasutatud pingevahemikus ($\pm 1\text{V}$) näeme kõigil juhtudel pöörduva kaksikkihi kondensaatori taolist käitumist. PC/LiTFSI korral on tsüklist tsükklisse käitumine olnud erinev. Ioonidega küllastuvus saabub varem, kuid liigutusulatus väheneb, ehk täitur „väsib“. Väga hea stabiilsusega oli MEG + H_2O /LiTFSI süsteem. Ka siin näeme voolu mõningast vähenemist pinge kasvades. Järelikult pole kasutatud optimaalseimat pingevahemikku antud süsteemi jaoks ning selle tõttu on ka efektiivsus madalam.





Joonis 10 Erinevates sünteesilahustes valmistatud täiturite voltamperogrammid a) PC/LiTFSI b) MEG+H₂O/LiTFSI c) PC/TBABF₄ (Nooled näitavad tsüklite arvu suurenemise suunda), mõõtmised viidi läbi õhu keskkonnas potentsiaalide vahemikus -1...1V ning laotuskiirusel 50 mV/s

Tulenevalt katseseadme konfiguratsioonist näitab negatiivne liigutuse suund valdavalt katioondomineeritud liigutust ja positiivne vastavalt anioondomineeritud (Joonis 11). Juhul, kui tegemist on valdavalt katioonaktiivse süsteemiga, liiguvad katioonid positiivselt polariseerunud elektroodilt negatiivsele, mis toob kaasa negatiivse elektroodi paisumise ning süsteemi paindumise positiivse elektroodi poole. Näeme, et suurema dopant-aniooniga süsteemis (LiTFSI/PC) liigub suurim laenguhulk põhjustades suurima suhtelise deformatsiooni. Võib järeldada, et meie kõige pehmemas süsteemis (MEG+ H₂O/LiTFSI) on ionidel liialt hea liikuvus. Laeng küll läbib süsteemi, kuid liigutusulatus on oodatust väiksem. Kõige jäigemal süsteemis (PC/ TBABF₄) on nähtavasti asjaolud hoopis vastupidised. Laengut liigub teistest vähem, ning ka liigutus on väga piiratud. Tõenäoliselt on saadud materjali struktuur liialt tihe ning ionidel pole piisavalt ruumi liikuda. Huvitava nähtusena näeme veel, et tsüklite käigus nii laenguhulk kui ka liigutusulatus ajas kasvab, seega saame järeldada, et toimub teatav relaksatsioon, struktuuri mingil määral lõhutakse ning luuakse rohkem võimalusi ionide liikumiseks ehk kunstlihast saab „treenida“.

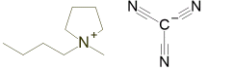
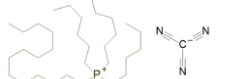
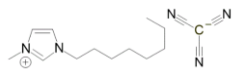
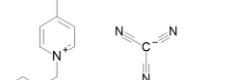
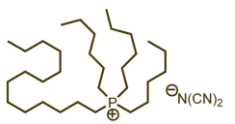
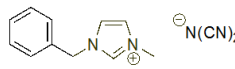
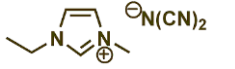


Joonis 11 Erinevatest sünteesilahustest valmistatud täiturite liigutussmuster a) PC/LiTFSI, b) MEG+H₂O/LiTFSI, c) PC/TBABF₄. Tööelektrolüüdiks oli kõigil juhtudel [EMIM][DC], referentsüsteemiks 1M LiTFSI propüleenkarbonaadis

3.4 Täiturmaterjali liikuvuse sõltuvus tööelektrolüüdist

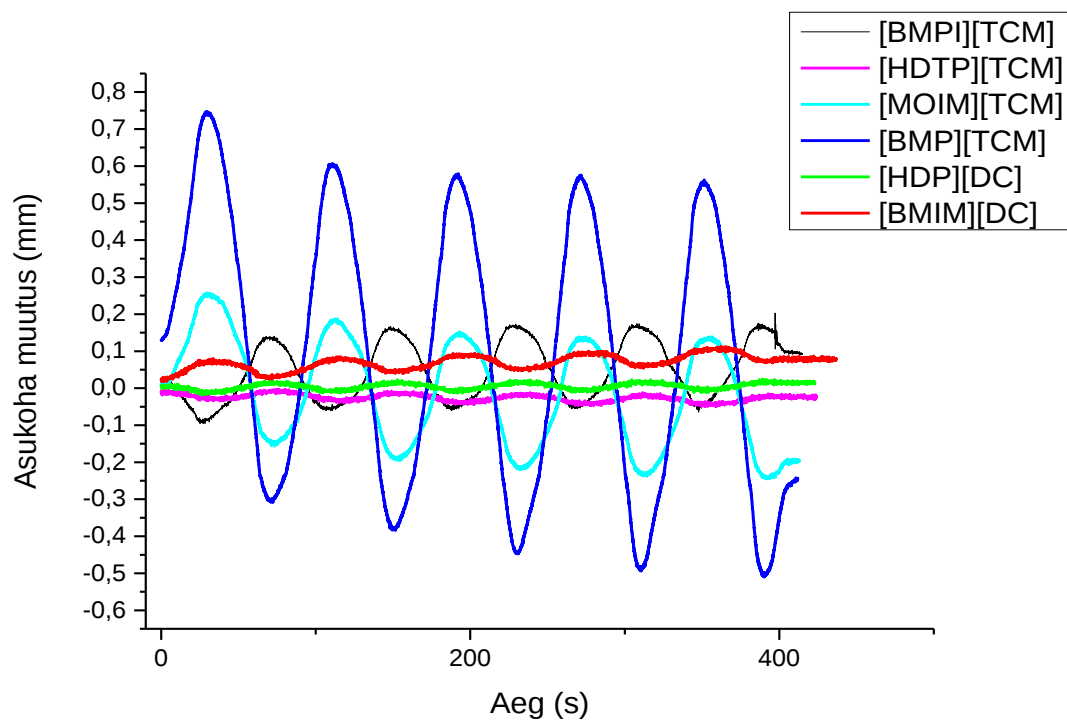
Käesolevas töös kasutati tööelektrolüüdina toatemperatuurseid ioonseid vedelikke (RTIL). Kasutatud RTIL-ide mõningad omadused ning struktuurvalmid on välja toodud tabelis **(Error! Reference source not found.)**. Referentselektrolüüdina kasutati 1M LiTFSI lahust propüleenkarbonaadis. Mõnede parameetrite väärtusi ei õnnestunud paraku kirjandusest leida, kuna tegu on veel väga uute ainetega.

Tabel 6 Mõningad kasutatud ioonvedelike füüsikalised omadused

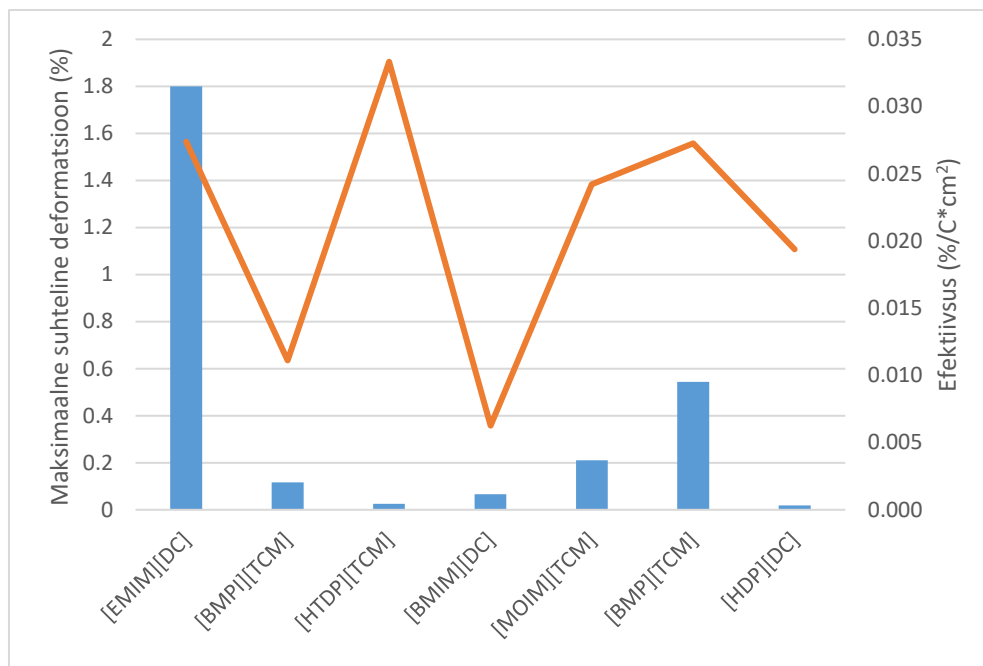
Lühend	Viskoossus (25°C)	Tihedus (22°C)	Elektrijuhtivus (30°C)	Struktuurvalem
[BMPI][TCM]	26,9 cP	1,006 g/cm ³	7,74 mS/cm	
[HTDP][TCM]	-	-	-	
[MOIM][TCM]	58,60 cP	1,008g/cm ³	4,4 mS/cm	
[BMP][TCM]	32,5 cP	-	6,99 mS/cm	
[HDP][DC]	361 cP	0,90 g/cm ³	0,16 mS/cm	
[BMIM][DC]	78,5 cP	1,16 g/cm ³	2,95 mS/cm	
[EMIM][DC]	14,6 cP	1,10 g/cm ³	17,7 mS/cm	

Üldlevinud arusaama kohaselt on mobiilse osakese roll täita elektrolüüdi väiksemal ioonil, kuid sõltuvalt polümeeri struktuurist ning kasutatud tööelektrolüüdist võib see ka suurem ioon olla. Tulemustest saame välja lugeda, milliste ionide migratsioon on süsteemis eelistatum. Vaatleme süsteemi, kus sünteesilahuse lahustiks oli PC ning dopandiks TFSI. Joonisel 12 on

kujutatud liigutusmusteri graafikud erinevate elektrolüütide korral. Tõepoolest võib suurte kationidega ning viskoosete süsteemide korral öelda, et valdavalt on anioonid mobiilsemad, ent mitte eranditult. Näiteks moodustavad vägagi üllatava paari [BMP][TCM] ning [BMPI][TCM], mis on suhteliselt sarnaste omadustega, kuid [BMP][TCM] puhul saame täheldada valdavalt katioonset aktiivsust, samas [BMPI][TCM] on valdavalt anioonaktiivne. Tõenäoliselt $[TCM]^-$ on väga halva sobivusega meie süsteemis sünteesitud polümeeri struktuuriga, TFSI⁻ ioniga sünteesitud polümeeriahel on arvatavasti osaliselt säilitanud oma kuju ning $[TCM]^-$ ei pääse vabalt liikuma. Ümberdopeerimise ulatust eraldi ei mõõdetud, seetõttu ei saa välistada mingi osa allesjäänud TFSI⁻ ionide osalust. Samuti võib ionide liikuvus muutuda redoksprotsesside kiirust reguleerides.



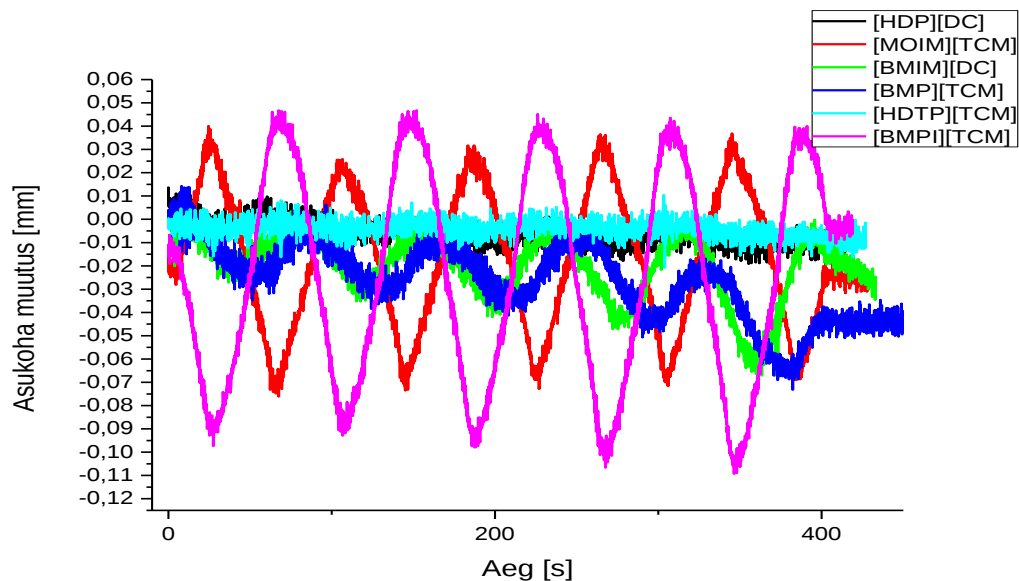
Joonis 12 Erinevate elektrolüütidega süsteemide liigutusmuster kolmnurksignaali pingel ($\pm 1V$) korral. (Sünteesilahuseks PC/LiTFSI)



Joonis 13 Erinevate tööelektrolüütide mõju täituri elektro-kemomehhaanilistele omadustele sama sünteesilahuse (PC/LiTFSI) korral. Paremal pool Y-teljel kujutatud täituri efektiivsust ning vasakul Y- teljel maksimaalset suhtelist deformatsiooni.

Joonisel 13 on kujutatud erinevate tööelektrolüütide mõju samas süsteemis sünteesitud täituri omadustele. Laenguefektiivsus näitab laengu osakaalu, mis liigutuseks muudetakse. Näeme, et liigutuse tingib küll laengu liikumine, aga suur laeng ei näita alati veel suuremat liigutust ja vastupidi. Kõrgema efektiivsuse tarvis on vaja piisavalt suurt interaktsiooni polümeerimaatriksi ja ionide vahel, liiga väikese vastasmõju korral läbib laeng küll süsteemi, kuid sellega ei kaasne liigutust, liiga suure interaktsiooni korral ei läbi laeng süsteemi ning ka liigutust ei teki. Sellest lähtuvalt on efektiivsuse tõstmiseks vajalik tööelektrolüüdi ning polümeeri struktuuri hea sobivus.

Sünteesilahuse koostist varieerides saame muuta ionide eelistatud liikumist. Kasutades sünteesilahuses propüleenkarbonaadi asemel MEG + H₂O-d täheldame, et head liigutusulatus üles näidanud [BMP][TCM]-i puhul on vastav suurus kahenenud rohkem kui suurusjärgu võrra. Samuti näeme, et [BMIM][DC] korral on kationiliikuvus muutunud anioonliikuvuseks, tõsi küll täitur vaevu liigutab, kuid liigutus on siiski registreeritav.



Joonis 11 Erinevate elektrolüütidega süsteemide liigutusmuster kolmnurksignaali pingel ($\pm 1V$) korral. (Sünteesilahuseks MEG+H₂O/LiTFSI)

Tabel 7 Täiturite elektromehhaanilised omadused erinevate tööelektrolüütide korral. (Sünteesilahuseks MEG+H₂O/LiTFSI)

Sünteesilahus	Elektrolüüt	Maksimaalne suhteline deformatsioon (%)	Laenguhulk (C/cm ²)	Efektiivsus
MEG+H ₂ O/LiTFSI	[HTDP][TCM]	-	-	-
MEG+H ₂ O/LiTFSI	[BMIM][DC]	0.019	6.26	0.003
MEG+H ₂ O/LiTFSI	[MOIM][TCM]	-	5.7	0.009
MEG+H ₂ O/LiTFSI	[BMP][TCM]	- 0.022	8.64	0.003
MEG+H ₂ O/LiTFSI	[HDP][DC]	-	0.46	-

Kõige jäigema süsteemi korral on liigutust paljudel juhtudel raske müra eristada, samuti on keeruline määrata, millised ioonid süsteemis valdavalt mobiilsed on. Laeng küll süsteemi mingil määral läbib, kuid näib, et seegi on liigutuse esile kutsumiseks valdavalt liialt väike. Ka referentsina kasutusel olnud 1M LiTFSI/PC korral on liigutusulatus ca 4 korda väiksem kui pehmemate süsteemide korral.

Tabel 8 Täituriite elektromehhaanilised omadused erinevate tööelektrolüütide korral.(Sünteesilahuseks PC/TBABF₄)

Sünteesilahus	Elektrolüüt	Maksimaalne suhteline deformatsioon (%)	Laenguhulk (C)	Efektiivsus
PC/TBABF₄	[BMPI][TCM]	0.017	0.94	0.018
PC/TBABF₄	[HTDP][TCM]	-	0.25	-
PC/TBABF₄	[BMIM][DC]	-	0.71	-
PC/TBABF₄	[MOIM][TCM]	-	0.67	-
PC/TBABF₄	[BMP][TCM]	-	1.04	-
PC/TBABF₄	[HDP][DC]	-	0.29	-

Tulmuste põhjal on tulevikus võimalik disainida optimaalsete elektro-kemomehhaaniliste omadustega ioonne juhtivpolümeer täitur. Meie käsitletud ioonvedelike jaoks suurimat liigutusulatust võimaldav sünteesisüsteem on PC/LiTFSI, kuid kui eesmärgiks on võimalikult laenguefektiivne täitur, siis pigem tasuks kaaluda lahustina MEG:H₂O (50:50) ning tööelektrolüüdiks valida [MOIM][TCM]. Selline süsteem näitab valdavalt üles katioonaktiivset käitumist. Lisaks on äärmisel oluline materjali paindemoodul, väga jäik süsteem ei deformeeru ning seega tuleks sääraseid süsteeme pigem vältida.

Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti erinevate tegurite mõju polüürroolist valmistatud kihiliste täituri elektro-kemomehhaanilistele omadustele. Peamiselt uuriti sünteesilahuse koostise ning tööelektrolüüdi mõju. Selgus, et erinevaid sünteesi elektrolüüte kasutades ei saa sünteesipotentsiaali väärtust seostada vaid lahuse juhtivusega. Sünteesireaktsiooni kineetika sõltub märkimisväärselt interaktsioonidest laetud oligomeeride ja anioonide vahel ning avaldub sünteesipotentsiaalis. Lisaks on elektrolüüt tähtsal kohal materjali elastsusomaduste kujunemisele. Ioonide migratsioonil, ühes sellega ka täituri liikumisel, on aga erinevad tegurid omavahel seotud. Magistritöö tulemusena saab välja tuua järgmised seaduspärasused:

- 1) Sünteesilahuse elektrolüüdi valik on saadud materjali elastsusomadustele märksa olulisem kui lahusti valik.
- 2) Vähe-viskoossed ning headeioonjuhtivate omadustega ioonsed vedelikud tagavad efektiivsema täituri.
- 3) Enamasti on vaadeldud süsteemides mobiilsemaks osakeseks väiksem ioon, ent leidub erandeid.
- 4) Suurema liigutuse eelduseks on suurem täituri läbiv laeng.

Töö tulemusel on võimalik anda suuniseid efektiivseima täituri disainimisel. Sobivatest süsteemidest saab välja tuua PC/LiTFSI ning tööelektrolüüdina [EMIM][DC], mis näitas üles suurimat liigutusulatust, ühtlasi on tegu ka valdavalt katioon-aktiivse süsteemiga. Kui aga liigutuse ulatus pole olulisim aspekt ning vajalik on kõrge efektiivsus, taskuks kaaluda lahusti muutmist MEG + H₂O -ks. Käesolev töö rajab aluse järgnevatele täpsustavatele eksperimentidele, näidates milliste parameetrite koosmõjul kujunevad juhtivpolümeerse täituri omadused.

Factors that affect ion-mobility in conducting polymer actuators

Georg Niit

Summary

In this master thesis, the effect of different factors on electro-chemomechanical properties of polypyrrole actuators was investigated and characterized. The main attention was on the synthesis solution but also on the working electrolyte, which in this work was room temperature ionic liquid. It turned out, that the value of synthesis potential can not only be attributed to the conductivity of the solution, the matching synergy of charged oligomers and ion complexes is also very important. The choice of electrolyte also plays a big part in the elastic properties of the synthesized material. However the migration of ions and the bending motion of the actuator with it, is determined by different combinations of those factors. As a result of this thesis, the following regularities were found,

- 1) The choice of electrolyte in the synthesis solution has a more important role than the solvent in determining the elastic properties of the actuator.
- 2) Room temperature ionic liquids with lower viscosities and higher ionic conductivity benefit to having more efficient actuator.
- 3) The smaller ion is usually the more mobile in the system.
- 4) Bigger redox charge mostly gives higher strain difference.

Based on the data from this work, it is possible to give directions of constructing the ultimate polypyrrole actuator. Fitting ingredients for synthesis solution would be propylene carbonate as solvent and LiTFSI as the electrolyte. However LiTFSI solution as working electrolyte gives a lot of strain difference, it doesn't have the benefits of RTILs, so the suggestion would be to use [EMIM][DC]. Moreover, since it's cation active system the control is easier. On the other hand, if the biggest strain is not of interest and much more desirable is to construct an actuator with good efficiency, one should consider replacing PC with MEG + H₂O. Figuring out the optimum conditions and making the actuators more efficient still requires additional experiments to be carried out.

Kasutatud kirjandus

- [1] K. Asaka, H. Okuzaki, "Soft actuators: Materials, modeling, applications, and future perspectives" *Springer Japan*, Jaapan, (2014), ISBN 978-4-431-56348-8
- [2] Y. Bar-Cohen, "Electroactive polymers as actuators" *Adv. Piezoelectric Mater. Sci. Technol.* (2010): lk. 287 - 317
- [3] C. Keplinger, M. Kaltenbrunner, N. Arnold, S. Bauer, "Röntgen's electrode-free elastomer actuators without electromechanical pull-in instability" *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (2010), lk 4505 - 4510
- [4] K.C. Kao, "Dielectr. Phenom. Solids" *Academic Press*, Inglismaa, (2004) ISBN 9780080470160
- [5] D.Y. Bar-Cohen, "Electroactive Polymers as Artificial Muscles – Reality and Challenges" *42nd AIAA Struct. Struct. Dyn. Mater. Conf.* Ameerika Ühendriigid (2001)
- [6] Y. Wang, C. Sun, E. Zhou, J. Su, "Deformation mechanisms of electrostrictive graft elastomer" *Smart Mater. Struct.* 13 (2004), lk 1407 - 1413
- [7] J. Su, J.S. Harrison, T. St Clair, "Novel polymeric elastomers for actuation", *12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* (2002), lk 811 - 814
- [8] X. Chen, X. Han, Q.D. Shen, "PVDF-Based Ferroelectric Polymers in Modern Flexible Electronics" *Adv. Electron. Mater.* 3 (2017), lk 1- 18
- [9] H. Jiang, C. Li, X. Huang, "Actuators based on liquid crystalline elastomer materials" *Nanoscale.* 5 (2013), lk 5225 - 5240
- [10] C. Keplinger, T. Li, R. Baumgartner, Z. Suo, S. Bauer, "Harnessing snap-through instability in soft dielectrics to achieve giant voltage-triggered deformation" *Soft Matter.* 8 (2012), lk 285 - 288
- [11] J. Huang, S. Shian, Z. Suo, D.R. Clarke, "Maximizing the energy density of dielectric elastomer generators using equi-biaxial loading" *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013), lk 5056 - 5061

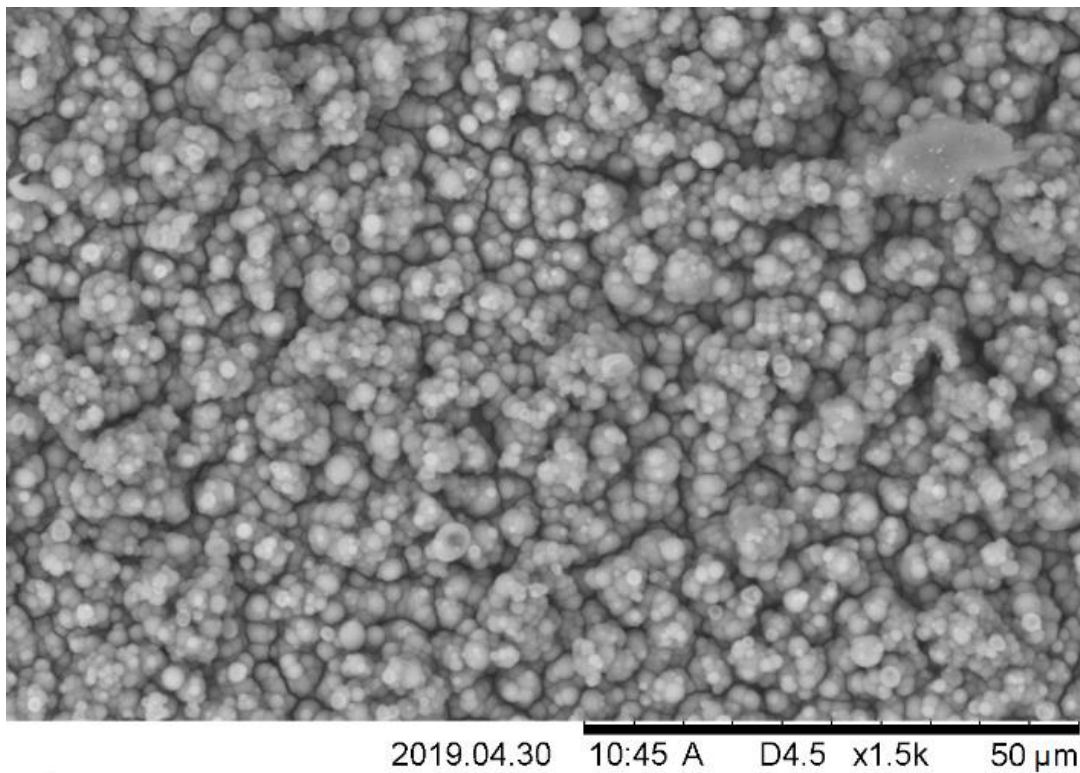
- [12] Y. Huang, D. Browe, J. Freeman, L. Najafizadeh, "A Wirelessly Tunable Electrical Stimulator for Ionic Electroactive Polymers" *IEEE Sens. J.* 18 (2018), lk 1930 - 1939
- [13] M. ul Haq, Z. Gang, "Ionic polymer–metal composite applications" *Emerg. Mater. Res.* 5 (2016), lk 153 - 164
- [14] P. Sheng, W. Wen, "Electrorheological Fluids: Mechanisms, Dynamics, and Microfluidics Applications" *Annu. Rev. Fluid Mech.* 44 (2011), lk 143 - 174.
- [15] J. Wu, L. Zhang, X. Xin, Y. Zhang, H. Wang, A. Sun, Y. Cheng, X. Chen, G. Xu, "Electrorheological Fluids with High Shear Stress Based on Wrinkly Tin Titanyl Oxalate" *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018), lk 6785 - 6792
- [16] Q. Lu, W.J. Han, H.J. Choi, "Smart and functional conducting polymers: Application to electrorheological fluids" *Molecules.* 23 (2018), lk 1 - 24
- [17] H. Wang, Z. Wang, J. Yang, C. Xu, Q. Zhang, Z. Peng, "Ionic Gels and Their Applications in Stretchable Electronics" *Macromol. Rapid Commun.* 39 (2018), lk 1 - 17
- [18] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, F. Wei, "Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution" *ACS Nano.* 7 (2013), lk 6156 - 6161
- [19] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, "Carbon nanotube actuators" *Science* 284 (1999), lk 1340 - 1344
- [20] H. Naarmann, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Saksamaa, (2000) ISBN 9783527306732
- [21] T. Raudsepp, M. Marandi, T. Tamm, V. Sammelselg, J. Tamm, "Influence of ion-exchange on the electrochemical properties of polypyrrole films" *Electrochim. Acta.* 122 (2014), lk 79 - 86
- [22] J. David, W. Madden, "Conducting Polymer Actuators" Massachusetts Institute of Technology (2000)
- [23] I. Põldsalu, "Soft actuators with ink-jet printed electrodes" University of Tartu (2018)

- [24] G. Alici, A. Punning, H.R. Shea, "Enhancement of actuation ability of ionic-type conducting polymer actuators using metal ion implantation" *Sensors Actuators B Chem.* 157 (2011), lk 72 - 84
- [25] J. Arias-Pardilla, T.F. Otero, J.G. Martínez, Y.A. Ismail, "Biomimetic Sensing – Actuators Based on Conducting Polymers" *Asp. Fundam. Appl. Conduct. Polym.* (2014), lk 87 - 112
- [26] Y. Wang, T. Sugino, "Ionic Polymer Actuators: Principle, Fabrication and Applications" *Actuators* (2018), lk 39 - 56
- [27] P. Wasserscheid, T. Welton, "Ionic liquids in Synthesis" *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Saksamaa, (2002), ISBN 9783527621194
- [28] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, "Ionic liquids as electrolytes" *Electrochim. Acta.* 51 (2006), lk 5567 - 5580
- [29] T. Kadoyama, J. Yamasaki, F. Tsumuji, S. Takamiya, S. Ogihara, D. Hoshino, Y. Nishioka, "Behaviors of Polypyrrole Soft Actuators in LiTFSI or NaCl Electrolyte Solutions Containing Methanol" *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 01 (2013) lk 1 - 7
- [30] L. Kiesewetter, J.M. Zhang, D. Houdeau, A. Steckenborn, "Determination of Young's moduli of micromechanical thin films using the resonance method" *Sensors Actuators A. Phys.* 35 (1992), lk 153 - 159
- [31] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, "Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives" *Sensors Actuators, B Chem.* 141 (2009), lk 179 - 186
- [32] H. Ge, G. Qi, E.T. Kang, K.G. Neoh, "Study of overoxidized polypyrrole using X-ray photoelectron spectroscopy" *Polymer (Guildf).* 35 (1994), lk 504 - 508.
- [33] M. Omastová, S. Košina, M. Lazár, S. Balúch, "Study on the influence of water on the electrochemical preparation and conductivity of polypyrrole films and porous layers" *Eur. Polym. J.* 30 (1994), lk 1319 - 1325
- [34] W. Liang, J. Lei, C.R. Martin, "Effect of synthesis temperature on the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole" *Synth. Met.* 52 (1992), lk 227 - 239

- [35] R. Qian, J. Qiu, D. Shen, " Conducting polypyrrole electrochemically prepared from aqueous solutions" *Synth. Met.* *18* (1987), lk 13 - 18

Lisa 1

Tüüpiline polüpürrooli pinnamorfoloogia



Ioonse juhtivpolümeertäituri ristlõige

