

TARTU ÜLIKOOL
Tehnoloogiainstituut
Arukate materjalide ja süsteemide labor

Füüsika, keemia ja materjaliteadus
BAKALAUREUSETÖÖ (6 EAP)

Vedru elektroodiga polümeertäitur

Autor:
Kadri-Ann VALDUR

Juhendajad:
Tarmo TAMM
Indrek MUST



31. mai 2019. a.

Infoleht

Vedru elektroodiga polümeertäitur

Mugavduvad mikrotäituriid on kriitiline element mikroskaalasse viidava tehnoloogia arengus. Kõige hõlpsamalt rakendatavad on lineaarsed täituriid, sest need ei vaja jõuülekanne. Töö käigus valmistati stabiilne vedru elektroodiga polüpyrrooltäitur, mille pikene- lühenemine toimus polümeeri ruumala kasvu tõttu tingitud vedru keeruvahede suuruse muutuse arvelt. Töötati välja meetod mikrovedrude kerimiseks ja täituri iseloomusta- miseks pilditöötusega. Mikrotäituri potentsiaalsed rakendused on mikroseedmetes, bio- meditsiinis, pikkusesensorina ning energiakorjes.

Märksõnad: täitur, polüpyrrool, juhtivpolümeertäitur, liikumisanalüüs

CERCS kood: T150 - materjalitehnoloogia; T390 - polümeeriid tehnoloogia, biopolü- meeriid

Polymer actuators with coil electrodes

Compliant microactuators are a critical part of microscale technology. Linear deformation is the easiest to harness as there is no need for transmission systems. A stable polypyrrole actuator with a wire coil was constructed with a linear deformation mechanism based on the coil gap size change which was induced by the volume change of the polymer. Unique methods for creating microcoils and characterisation of the actuator with image editing were described. Potential applications include microdevices, biomedicine, length sensor and energy harvesting.

Keywords: actuator, polypyrrole, conductive polymer actuator, movement analysis

CERCS code: T150 - material technology; T390 - polymer technology, biopolymers

Sisukord

Infoleht	i
Sissejuhatus	2
1 Teooria ja kirjanduse ülevaade	4
1.1 Mikrotäiturite olulisus	4
1.2 Täiturid	4
1.3 Mugavduvate täiturite deformatsiooni saavutamine	5
1.4 Elektroaktiivsed polümeerid	6
1.5 Juhtivpolümeer-täiturid	7
1.5.1 Polüpürrool	8
1.5.1.1 Polüpürrooli süntees	9
2 Eksperimentaalne osa	14
2.1 Töö eesmärk	14
2.2 Liikumise põhimõte	15
2.3 Töös kasutatud seadmed ja kemikaalid	15
2.4 Varieeritavad elemendid	16
2.5 Vedru valmistamine	19
2.6 Täituri iseloomustamine	20
2.6.1 Polüpürrooli elektriliste omaduste uurimine	20
2.6.2 Täituri liikumise analüüs	20
2.6.3 Omaraskuse ning raskusega liigutamine	23
2.6.4 Polüpürrooli morfoloogia uurimine	24
3 Tulemused ja arutelu	25
3.1 Sünteesitingimuste optimeerimine	25
3.1.1 Elektrodimaterjal	25
3.1.2 Puhastusmetoodika	26
3.1.3 Sünteesirakk	28
3.1.4 Sünteesilahuses konditsioneerimine ja eelsüntees	29
3.1.5 Sünteesi kestus	31
3.1.6 Teised täituri valmistamist mõjutavad tegurid	31
3.2 Optimaalne täituri valmistamise meetod	32
3.3 Täituri liikumise ja elektrokeemiliste omaduste uurimine	32
3.3.1 Täituri liikumine	33
3.3.2 Stabiilsus ja optimaalse pingevahemiku leidmine	34

3.3.3	Mehaanilise pinge mõju täituri liikumisele	35
3.3.4	Polüpürroolikihi paksuse tähtsus	36
3.4	Tuleviku perspektiiv	37
	Kokkuvõte	39
	Polymer actuators with coil electrodes - summary	40
	Kirjandus	41
	<i>Lisa A. Ülevaatlük tabel kõikidest sünteesidest</i>	46
	<i>Lisa B. Polüpürroolikihi paksuse arvutamise valemi tuletus</i>	50
	<i>Lisa C. Elektroodide puhtuse iseloomustamine (EDX analüüs)</i>	52
	Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	53

Kasutatud lühendid

EAP	Elektroaktiivne polümeer
iEAP	Ioonne elektroaktiivne polümeer
eEAP	Elektroonne elektroaktiivne polümeer
PPy	Polüpürrool (i.k. <i>polypyrrole</i>)
Au-W	Kullatud volfram
LiTFSI	Liitiumbis(trifluorometaansulfonüül)imiid
NBu ₄ PF ₆	Tetrabutüülammooniumheksafluorofosfaat
PC	Propüleenkarbonaat
SEM	Skaneeriv elektronmikroskoop(ia)
CV	Tsükliline voltamperomeetria (<i>cyclic voltammerty</i>)
EDX	Energiadispersiivne röntegenspektroskoopia

Sissejuhatus

Tehnoloogia areng on inimkonna elu muutnud oluliselt efektiivsemaks - transport on kiirem ja mugavam kui eales, tootmine on hoogustunud, kodutööde tegemine lihtsustunud. Täitur - seadme osa, mis vastutab energia ülekandmise eest mingi mehhanismi käitamiseks - on kriitiline osa igas mootoris ning seega on tegemist modernse elu alustalaga.

Makromaaailma täitured on üldiselt jäigad ehk täitur avaldab jõudu kuni kindlaksmääratud positsioonini. Seega ei ole tegemist mugavduvate elementidega, mis vastavalt vajadusele ka jõudu rakendavad. Tähtsust omab mugavdumus eelkõige tehnika ja inimese koostöös, kus rõhk on mugavusel ja ohutusel. [1]

Selleks, et tehnoloogia saaks triumfeerida ka mikroskaalas on vaja teisi lahendusi - mootorit ei ole võimalik ehitada lõpmatult väiksena. Üks variant skaleeritava täituri loomiseks on kasutada ioonseid elektromehaaniliselt aktiivseid polümeere (nt juhtivpolümeere). Tegemist on polümeeridega, mille ruumala muutub elektrisignaali mõjul ionide liikumine arvelt.

Juhtivpolümeertäitured on uuritud palju, kuid puhtalt lineaarseid süsteeme on konstrueeritud vähe - enamasti on uuritud painduvaid süsteeme, mis võivad koosneda lineaarsetest elementidest. Lineaarne liigutus on eelistatud, kuna ei vaja jõuülekandesüsteeme. Liigutuse saavutamiseks on vaja juhtivpolümeeri muidu igas suunas toimuv ruumalamuutus muuta suunatuks. Üks viis suunatud liikumise saavutamiseks on ühendada juhtivpolümeer metallist vedruga, mida on varasemalt ka tehtud [2, 3]. Samas ei ole tingimusi hästi kirjeldatud ning rakendatud.

Käesoleva töö eesmärgiks on välja töötada vedruelektroodiga polümeertäituri konstrueerimise ja iseloomustamise meetodika. Valmis täitur peab elektrilise pinge rakendamisel deformeeruma ja olema stabiilne (ehk liigutus peab olema korratav).

Täituri optimaalsuse ning põhimõttelise liikumise kohta on esitatud hüpotees:

- Monoliitne ja pidev kontakt vedruelektroodi ja polümeeri vahel on täituri optimaalse ehk ühtlaselt üle terve täituri pikenemise ja lühenemise eelduseks.

Käesolevas töös on teooria ülevaade, milles käsitletakse mugavduvaid täitureid ning selleks sobilikke materjale. Peamiselt keskendutakse juhtivpolümeeridele (polüpürrool). Töö eksperimentaalses on kirjeldatud kasutatud materjale, kemikaale, varieeritavaid elemente ja meetodeid. Tulemuste ning arutelu peatükis on esitatud elementide varieerimise mõju, optimaalse täituri valmistamiseskiri ning täituri liikumise analüüs.

1 Teooria ja kirjanduse ülevaade

1.1 Mikrotäiturite olulisus

Tehislik liigutus ei sarnane üldiselt looduslikule. Tehislik liigutus saavutatakse tihti pöörlevate elementidega (nt ratas, turbiinid jne), samas looduslik liigutus lähtub kuju- sh ruumalamuutusest. Tehnoloogia arendamiseks on vaja liigutavat elementi - täiturit ehk osa seadmest, mis põhjustab liigutuse, energia ülekande. Mikroskaalasse standardseid lahendusi - nt elektri või kütuse baasil töötavad mootorid - viia ei saa. Vaja on teisi lahendusi, milleks inspiratsiooni on võimalik leida loodusest. Kujumuutvate materjalide arendamine võib olla mikroskaalas liikumise saavutamise aluseks.

1.2 Täiturid

Täitur (i.k. *actuator*) on mehaaniline seade, millega muundatakse energiat mingi mehhanismi käitamiseks. Tegemist on osaga seadmest, mis vastutab liikumise kontrollimise või esilekutsumise eest. Igapäevasteks üldkasutatavateks näideteks on igasugused mootorid (elektri-, sisepõlemis- jne), hüdraulilised või suruõhuga toimivad süsteemid. [4]

Mugavduvad (i. k. *compliant*) täiturid suudavad erinevalt tavalistest täituritest talletada ning vabastada passiivsete elastsete elementidega energiat, samuti on vastastikmõju kasutajaga ohutu. Üldiselt võrreldes jäikade nn tavapäraste täituritega on mugavduvate täiturite tasakaalupositsiooniks mitte kindel koht, vaid hetk kui täitur ei genereeri jõudu. [1] Esineb selliseid jäikasad täitureid, mis vastavad eelnevale definitsioonile (nt elektromagneetilised solenoidid), seega iseloomustab mugavduvaid täitureid potentsiaalse energia salvestamine ja rakendamine kuju muutuse arvelt. Klassikaline robootika väljakutse käsitleb endas ülesannet ehitada robot, mis suudab toore muna lõhkumata üles korjata. Jäikade täiturite kasutamiseks sellises süsteemis peaks väga täpselt välja arvutama, kui suurt liigutust on vaja muna hoidmiseks, kuid mitte katki tegemiseks. Liigutus erineb

eri suuruste munade puhul. Mugavduvate täiturite kasutamisel ei ole seda vaja, sest süsteem mugavdub ning võtab vajaliku kuju, üleliigne energia jaotub suurema pindala peale. Selliseid süsteeme on edukalt tehtud [5].

1.3 Mugavduvate täiturite deformatsiooni saavutamise

Ajend mugavduvate täiturite väljatöötamiseks tulenes soovist jäljendada lihaste liigutust. Üheks esimeseks katsetuseks oli J. L. McKibbeni poolt 1950. aastatel arendatud lihas, mis toimis pneumaatiliselt. Tugevast venivast polümeerist põis, mis on punutud võrestikus, pumbatakse õhku täis, mille tõttu täitur lüheneb. McKibbeni lihaseid on arendatud efektiivsemaks, lihtsamaks, kergemaks ning vedelikurõhu peal toimivaks. [6]

Lisaks rõhule ning mehaanilisele seadmele on võimalik kasutada materjale, mis muudavad kuju. Polümeerid, mis reageerivad teatud stiimulitele, keskkonnale või keskkonna muutusele, nimetatakse nn tarkadeks polümeerideks. Reageerimine võib väljenduda kuju, värvi, agregaatoleku vms muutumisega. Täituriteks sobivad kuju ning ruumala muudvad polümeerid. Erinevalt mehaanilisest McKibbeni lihasest kannatavad polümeersed täituriid suurt elastset deformatsiooni (neid võib rulli keerata), on kerged ja väga hõlpsasti mikroskaalasse üleviidavad.

Kujumuutvate polümeeride stiimulid ja reageerimismehhanismid on erinevad. Esineb valgustundlike polümeere, mis liiguvad optilise jõu ehk valgusvoo mõjul, fotokeemilise või fototermilise efekti alusel [7], pH-tundlike polümeere, mille ioniseerivate osade ioniseerimisel avaldub elektrostaatiline tõukejõuga ruumala kasv [8]. Õhuniiskuse suhtes tundlike polümeeride ruumalamuutus sõltub veemolekulide absorbeerumisest polümeeris [9]. Elektriväljale reageeriv polümeer võib kuju muuta ionide ruumalade arvelt või elektrostaatiliste jõudude arvelt [10]. Lisaks eelmainitutele esineb ultrahelile, magnetväljadele, keemilistele ühenditele reageerivaid polümeere [10, 11].

Erinevate stiimulitega on võimalik jõuda kujumuutuseni, seega tuleb valida variant, mis on stiimuli poolest sobivaim ehk mida on kõige mugavam ja lihtsam varieerida. Kui eesmärgiks on tahtlik liigutus, mitte sensorika ehk keskkonnamuutuse tuvastamine, siis mugavamaid variante on elektroaktiivsed polümeerid. Elektrivälja mõjutamine on lihtne,

kergesti saavutatav (vrldl õhuniiskuse muutmine) ja reprodutseeritav. Seega keskendutakse antud töös elektroaktiivsete polümeeridele.

1.4 Elektroaktiivsed polümeerid

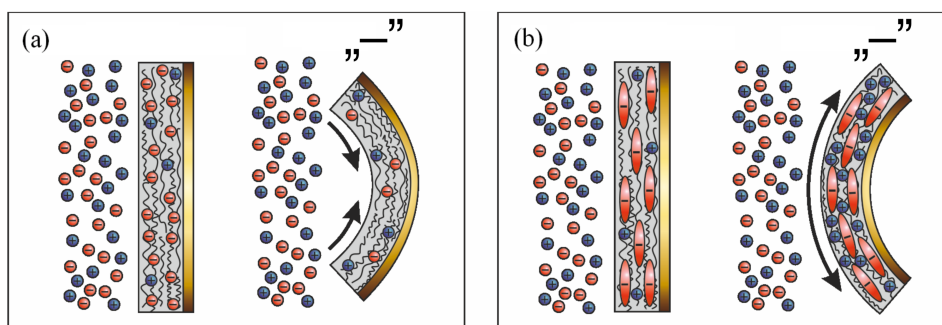
Elektroaktiivsed polümeerid (*electroactive polymer* - EAP) reageerivad elektrisignaalile, kuid terminit kasutatakse ka kitsama valdkonna - elektromehaaniliste ehk kuju või ruumala muutvate polümeeride - tähenduses. EAP töömehhanism sarnaneb üsna palju lihastele ja on neid kutsutakse ka kunstlihasteks. Kuna on tegemist polümeeridega, siis on neid kerge vormida, nad on suhteliselt odavad, kerged ja elastsed. Oluline eelis on see, et tegemist on materjaliga, mitte seadmega - süsteemi saab valides optimaalse materjali suuruse lihtsalt mikroskaalasse viia. EAP-de alguse saab markeerida 1880. aastasse, kus Röntgen laadis elektrilaengut looduslikule kautšukile, kuid eriliselt palju on valdkond arenenud alates 1990.ndatest, kus saavutati esimest korda üle 100 % deformatsioon. [11]

Üldiselt jagatakse EAP kaheks vastavalt aktivatsioonimehhanismile: elektroonsed (eEAP) ja ioonsed (iEAP). eEAP näiteks sobivad elektrotakistavad (i.k. *electrostrictive*), elektrostaatilised, pieoelektrilised ja ferroelektrilised polümeerid. Nad vajavad suhteliselt kõrgeid aktivatsiooni väljatugevusi ($> 150 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$), kuid liigutus on kiire ning võimalik läbi viia õhukeskkonnas. iEAP-d (nt juhtivpolümeerid, polümeer-metall komposiidid) vajavad vastupidiselt elektroonsetele suhteliselt madalat pinget (1-2 V), mida ei ole deformatsiooni säilitamiseks vaja hoida. [10–12] Madal pinge muudab iEAP käsitlemise eelistatumaks. Sama materjali võib olla võimalik eri aktivatsioonimehhanismidega mõjutada - nt polüüpürrooli ruumalamuutust on võimalik esile kutsuda nii elektrolüüdi ionide arvelt kui ka elektrivooluga kaasneva temperatuurimuutusest tuleneva veeauru absorbeerumisest ja desorbeerumisest [9].

Ioonsete EAP deformatsioon põhineb ionide liikumisel materjalisisest või materjali ja keskkonna vahel ning seetõttu vajavad vedeliku keskkonda. Ruumala või kuju muutus toimub ionide suuruse arvelt. iEAP seast on juhtivpolümeerid laialdaselt kasutuses täiturite materjalidena ning seetõttu keskendutakse ka antud töös neile.

1.5 Juhtivpolümeer-täitured

Juhtivpolümeerid (*conductive polymers* - CP) on iEAP alamklass, mille üks võimalik tööpõhimõte on ionide absorbeerumine ja desorbeerumine polümeerikihti redokstsükli vältel. Ionide liikumisega kaasneb polümeeri ruumala kasv ning kahanemine ning selle arvelt toimub liigutus. Olenevalt liikuva iooni tüübist eristatakse katioon- ning anioonaktiivseid CP (vt joonis 1.1).



JOONIS 1.1: a) Anioonaktiivse juhtivpolümeerikile ruumala kahaneb negatiivse potentsiaali puhul. b) Katioonaktiivse juhtivpolümeerikile ruumala kasvab negatiivse potentsiaali puhul. Kohandatud. [13]

Täituri tööks on vajalik elektrolüüdilahus, mille ionide arvelt toimub liigutus. Vaja on suletud vooluringi ehk vool peab liikuma polümeeri kui tööelektroodi ja vastaselektroodi vahel, mis on lahuses. Voolukollektor on polümeeriga kontaktis olev elektrit juhtiv element, mis suunab laengu polümeeri. Lisaks võivad täituri ehituses esineda muud liigutust mõjutavad elemendid.

Kõige lihtsam CP-täitur on tükk, riba või fiiber juhtivpolümeeri, millele rakendatakse elektriline potentsiaal elektrolüüdi juuresolekul. Selline täitur ei ole suunatud ehk ruumala muutus toimub igas suunas lineaarselt vastavalt geomeetriaale ning üldiselt on liigutuse ulatus väike jäädes mõne protsendi juurde. [10, 14, 15]

Liigutuse määra suurendamiseks on võimalik juhtivpolümeeri kihile lisada passiivne kiht, mille tulemusena saadakse painutav laminaat. CP ruumalamuutuse määr ei muutu, kuid ühe poole pikenemise piiramisega saavutatakse painutus, mille ulatus võib olla oluliselt ulatuslikum lihtsast ruumalamuutusest (vt joonis 1.1). Kihtide kombineerimise teel on võimalik luua täitureid, milles on mõlemad elektrodid ning ka elektrolüüdilahus, see- ga eeldusel, et elektrolüüdilahuse aurustumine on optimaalne, on võimalik luua õhus

töötavaid juhtivpolümeer-täitureid. [14, 15]. Mitmekihilistest painduvatest täituritest on kombineeritud ka lineaarseid täitureid [16].

Kõige lihtsamini rakendatav liigutus on lineaarne, sest erinevad ülekandemehhanismid ei ole vajalikud. Lihtsast juhtivpolümeeritükist suurema deformatsiooni saavutamiseks on edu saavutatud kombineerides CP vedruga. Metallist element lahendab pikijuhtivuse vähenemise ning vedru suunab muidu ruumiliselt deformeeruvat CP peamiselt ühes suunas deformeeruma. Üks tuntuim on Kaneto jt komposiit, mis koosnes 0,25 mm diameetriga 1:1 keeruvahe suhtega volframvedrust, millele oli sadestatud ühtlane polüpürrooli kiht. Tegemist oli anioonaktiivse CP ning komposiit saavutas 11,6 % deformatsiooni.[2, 15, 17]

Ka Ding jt [3] on uurinud vedru ja CP süsteemi, mis erinevalt Kaneto jt metoodikast on sünteesitud vedrule, mis on traadi peal. Sisemine traat eemaldati pärast sünteesi. Leiti, et kasutatud CP (polüpürrool) juhtivus ja täituri deformatsioon on oluliselt suurem kui lihtsalt CP-tükil. Samas oli saavutatud maksimaalne deformatsioon (5%) madalam kui Kaneto jt saavutatud täituril. Selliste süsteemide baasil tehakse ka praegu CP täituri süsteemide uurimisi [18].

Enimkasutatud ja -uuritud juhtivpolümeerid on polüpürrool (PPy), polüaniliin (PANI) ja polü(3,4-etüleendioksütiofeen) (PEDOT). Kõik juhivad dopeeritud vormis hästi elektrit (PEDOT kõige paremini) ja on stabiilsed. PANI eeliseks on temperatuuristabiilsus, PPy on lihtsasti sünteesitav ning PEDOT on läbipaistev.[19] Antud töös keskendutakse neist ühele - polüpürroolile.

1.5.1 Polüpürrool

Polüpürrool (*polypyrrole* - PPy) dopeeritud vormis on elektrit juhtiv polümeer, mida kasutatakse rohkelt erinevate aktueerimispõhimõtetega kunstlihaste tegemisel. Esimest korda mainis polüpürrooli kui pürroolmusta värvi juba 1915. a Angelo Angeli, kes lisas pürroolile vesinikperoksiidi ning äädikhapet saavutamaks mustjat sadet. Polüpürrooli peeti koos teiste polümeeridega dielektrikuteks kuni 1963, mil Weiss jt saavutasid juhtivuse ca 1 S cm^{-1} . Sünteesi optimeerimisele ning korratavuse kindlustamisele aitas kaasa Diaz jt. [13, 20]. Viimase paarikümne aasta jooksul on polüpürrooli palju uuritud ning kasutatud ning on saavutatud juhtivusi, mis küündivad $1 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ [13].

PPy ja selle derivaate kasutatakse kõrge juhtivuse, stabiilse oksüdeeritud vormi, bioühilduvuse ja huvitavate redoksomaduste tõttu palju. PPy monomeer pürrool on küll mürgine [21], kuid lihtsasti kättesaadav. Polümeerisatsioon on lihtne ning seda on võimalik läbi viia keemiliselt ja elektrokeemiliselt, kusjuures saadava polümeeri(kile) omadusi saab sünteesitingimuste (nt temperatuuri, lahusti ja elektrolüüdi) mõjutamisega muuta (täpsemalt ptk 1.5.1.1). [22]

1.5.1.1 Polüpürrooli süntees

Polüpürrooli süntees toimub oksüdatiivse radikaalpolümeerisatsiooni mehhanismi alusel. Monomeeridest saadakse oksüdeerimise teel radikaalid, mis omavahel liituvad. Monomeeri oksüdeerimiseks on kaks võimalust - keemiliselt ning elektrokeemiliselt.

Polüpürrooli keemiline süntees

Polüpürrooli keemilise sünteesi puhul toimub monomeeri oksüdeerimine keemiliste reagentide abil. Tegemist on ühe esimese polüpürrooli saamise meetodiga, mis on endiselt üsna levinud. Protsess on lihtne, üsna kiire ning ei vaja erilisi seadmeid (sh elektroonika, sünteesirakud). Meetod on parim viis suurte koguste polümeeri valmistamiseks ning mittejuhtivate aluste katmiseks. Sünteesi parameetrite muutmise tulemusena on võimalik saada eri vormis polümeeri - nt pulbreid, sademeid, katvaid kilesid, nanostruktuure või dispersioone.[13, 23]

Polümeerisatsiooni algatab oksüdeeriv reagent (nt vesinikperoksiid või raud(III)kloriid), mille tõttu tekivad monomeeri radikaalid, mis järjest ühinedes tekitavad polümeeriahela. Sünteesi tulemust saab mõjutada nt pH ning dopantide muutmisega. Saagis on madalam kui elektrokeemilise sünteesil, protsess on vähem kontrollitav ja tulemused ei ole alati korratavad.[22]

Polüpürrooli elektrokeemiline süntees

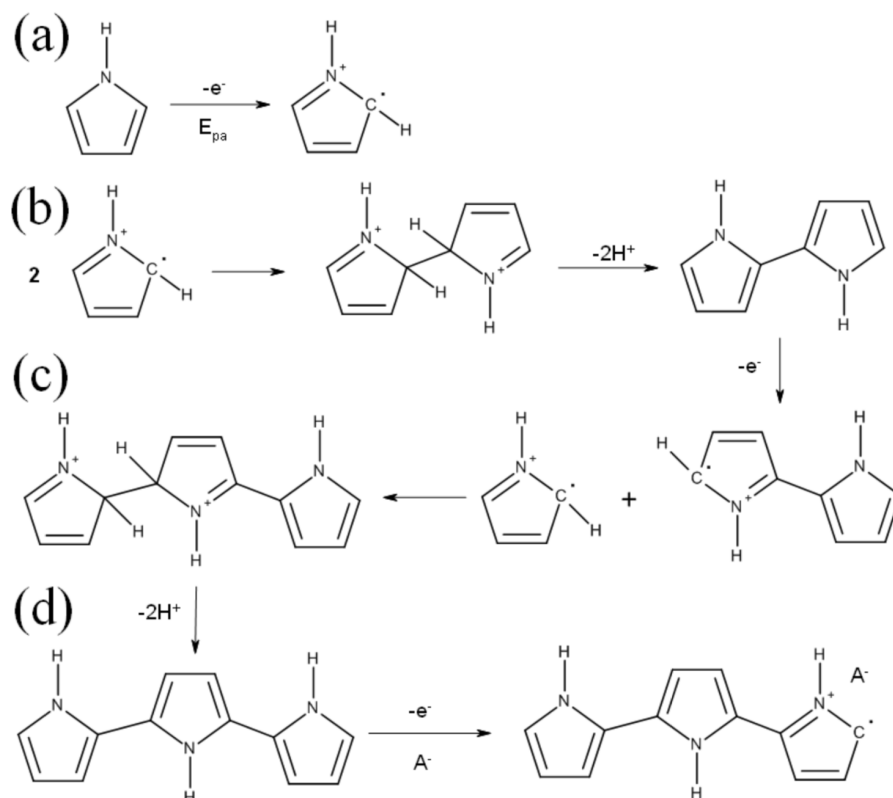
Polüpürrooli elektrokeemilise sünteesi puhul toimub monomeeri oksüdeerimine rakendatud elektrilise pinge mõjul. Sünteesi viiakse läbi elektrokeemilises rakus, milles rakendatakse elektrivool sünteesilahuses paiknevate töö- ja vastaselektroodide vahele ning rakendunud pinget mõõdetakse ja reguleeritakse võrdluselektroodi abil. Kui võrdluselektroodi ei ole, on tegemist kahelektroodilise, muul juhul kolmelektroodilise süsteemiga. Sünteesi on võimalik läbi viia konstantse pingega e potentsiomeetriliselt, konstantse voolu e galvanostaatiliselt ja muutuva pingega e potentsiodünaamiliselt. Sünteesi tulemusena tekib töölektroodile õhuke polümeeri kile.

Polüpürrooli elektrokeemiline sünteesi eeliseks on protsessi suur kontrollitavus - tekkiva polümeeri omadusi mõjutavaid parameetreid (pinget, voolutihedust jm) on lihtne muuta ning mõõta. Enamasti on saagis ligi 100% ning seetõttu saab tekkiva PPy kile paksust (massi) täpselt kontrollida. Üldiselt on elektrokeemiliselt valmistatud polüpürrooli kiled kõrgema elektrijuhtivusega kui keemiliselt saadud polüpürrool. Samuti peetakse tekkinud kilesid mehaaniliselt ja keemiliselt stabiilseks ning bioühilduvaks. [13]

Polüpürrooli elektrokeemilise sünteesi peamiseks puuduseks on saadava polümeeri koguse (ja struktuuri) sõltuvus elektroodist - suurte koguse polümeeri sünteesimine on raskendatud, sest on otseses sõltuvuses elektroodi pindalast.

Elektrokeemilise sünteesi protsessi täpse käigu üle ei ole ühest arusaama. Levinuima Diaz jt välljapakutud skeemi järgi (vt joonis 1.2 a, b, c) algab süntees monomeeri oksüdeerimisega elektroodi pinnal, mille tulemusena tekib radikaal. Kahe radikaali polükondensatsioonil tekib neutraalne dimeer ja kaks H^+ . Dimeer oksüdeerub madalamal pingel kui monomeer [22] ning protsess kordub. Diaz jt andmetel sadeneb pürrooli oligomeer elektroodile siis, kui see enam lahuses ei lahustu, samas leidub ka arvamus, et süntees toimub elektroodi pinnal või elektroodile adsorbeerunud monomeeri kihist. [13]

Protsessi käigus polümeer dopeeritakse ehk polümeeriahelale tekitatakse laeng, mis kompeenseeritakse dopantiooni laenguga (vt joonis 1.2 d). Dopeerimisaste on üldiselt üks dopantioon 3-5 pürrooli kohta ehk 0,2-0,33. [13]



JOONIS 1.2: PPy sünteesimehhanism. a) Monomeeri radikaaliks muutmine e oksüdeerumine. b) Kahe radikaali liitumine dimeeriks. c) Dimeeri oksüdeerumine ning trimeeri teke. d) Trimeeri dopeerimine. [13]

Polüpürrooli omaduste kujundamine

Tekkiva polüpürrooli omadusi on võimalik väga erinevalt mõjutada. Lisaks muudetavatele parameetritele on tingimusi, mis peavad igal juhul täidetud olema: mitte ükski sünteesirakuks kasutatud materjalid - elektrodid, hoidjad, vahetükid, sünteesianum - ei tohi korrodeeruda pinge ja sünteesisegu mõjul. Samuti peavad sünteesiks kasutatavad reagentid olema stabiilsed ning mitte protsessi käigus lagunema. Kehtib ka põhimõte - mida kauem kestab süntees, seda paksema kile saab, sealjuures on piiravaks faktoriks monomeeri kontsentratsioon lahuses.

- **Elektrood.** Mono-, oligo- ja polümeeri adsorptisioon elektroodi pinnale sõltub elektroodi materjalist ja pinna kvaliteedist. Elektrood, millele toimub PPy sadestamine, peab olema sobiv soovitud tulemuse saavutamiseks - kas PPy on mõeldud jääma

elektroodile või on plaanis kile eemaldada. Elektroodi pinna kvaliteet on elektrokeemias tähtis, sest pinnast sõltuvad toimuva hakkavad protsessid (polümeeri haakumine ja struktuur) [24]. Sobivalt puhas pind ei ole reostatud mittejuhtivate orgaaniliste ühendite ning oksiididega ning esineb teatud pinnakaredus, sest PPy kasvamiseks on vaja aktiivseid tsentreid.

- **Lahusti.** Lahusti peab lahustama pürrooli ja elektrolüüti vajalikes kontsentratsioonides ja mitte lagunema rakendatava pinge juures. Samuti peab lahusti olema vedel soovitud sünteesitemperatuuril, olema võimalikult puhas (võimalikult vähe lahustunud O_2), odav, vähemürGINE jne. Lahusti interaktsioonid monomeeri, elektrolüüdi ning tööelektroodiga määravad ära polümeeri sadestumisala tingimused, sest monomeeri ja elektrolüüdi adsorbeerumine tööelektroodile sõltub vastastikmõjust lahustiga. Mida nukleofiilsem on lahusti, seda tugevamalt mõjutab see tekkinud monomeeri radikaale. [25]
- **Elektrolüüt.** Sünteesil kasutatav elektrolüüt mõjutab kasvava polümeerikihi tiheidust, juhtivust ja morfoloogiat. Polümerisatsiooni käigus kaasatakse ka elektrolüüdi anioon polümeeri, et tasakaalustada laenguid (vt ptk 1.5.1.1). [25]
- **Monomeer.** Monomeeriks võib olla lihtsalt pürrool, N-asendatud või 3/4 asendatud pürrool. Asendustega saab mõjutada tekkiva polümeeri lahustumist orgaanilistes lahustites ning elektrijuhtivust. Kui asendus ei ole liiga suur ega elektrofiilne ligitõmbav, siis on võimalik saada hea juhtivusega polümeere.
- **Aluselisus.** Polümerisatsiooniprotsessi käigus jääb üle prootoneid (täpsemalt ptk 1.5.1.1) ning protsessi lihtsustamiseks on vaja prootoni aktseptorit. Alus ei tohi olla nii tugev, et seob pürrooli lämmastikuga seotud vesiniku. On leitud [25], et orgaanilisse lahustisse väikese koguse - 2-4% ehk umbes üks molekul viie kuni kümne pürrooli kohta - vee lisamisega on võimalik tekkiva polümeeri omadusi parandada. Sel juhul käitub vesi reaktsiooni soodustavalt ning alandab aktivatsioonibarjääri, sest käitub prootoni aktseptorina. Suurema koguse vee puhul võib esineda vee lagunemist elektroodil või võib tekkida karboksüülrühmi, mis takistavad edasist polümeeri kasvamist.
- **Temperatuur.** Mida madalam on temperatuur, seda aeglasemalt molekulid võnguvad, mistõttu on polümeerimolekulidel kauem aega paigutuda ning seda tihedam kile tekib. Liiga tihe polümeerikiht ei ole soovitud, sest see pärsib liikuva iooni

liikumist. Samuti kasvab üldiselt temperatuuri langedes viskoossus ja halveneb juhtivus. Samas kõrgemal temperatuuril tekib hõredam kile, mille tõttu võib juhtuda, et ioonid liiguvad polümeeris vabalt, mistõttu ei esine ruumala muutumise efekti.

- **Potentsiaali rakendamine.** Potentsiostaatiliselt e konstantse pinge meetodil rakendatud pinge peab olema õiges vahemikus - liiga madala potentsiaali puhul võib monomeeri oksüdeerumine toimuda ilma polümeeri sadestumiseta ning liiga kõrge pinge puhul toimub üleoksideerumine ning saadav polümeer on poorne, halvema juhtivuse ja mehaaniliste omadustega. Tuleb arvestada, et aja möödudes polümeeri paksus suureneb, seega suureneb ka elektroodi takistus ning efektiivne pinge langeb. Variant on sünteesi läbi viia galvanostaatiliselt, mille puhul on voolutugevus konstantne, mistõttu saadakse üldiselt ühtlasemaid kilesid. Sel juhul on tähtis näitaja voolutihedus ehk voolutugevus pindala kohta, mis peab samuti optimaalse vahemiku sisse jääma. [25]

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Töö eesmärk

Käesoleva töö eesmärgiks on välja töötada vedruelektroodiga polümeertäituri konstrueerimise meetodika ja iseloomustamine. Valmis täitur peab pinge rakendamisel deformeeruma ja olema stabiilne (ehk liigutus peab olema korratav). Optimaalse tulemuse kirjeldamiseks on esitatud hüpotees:

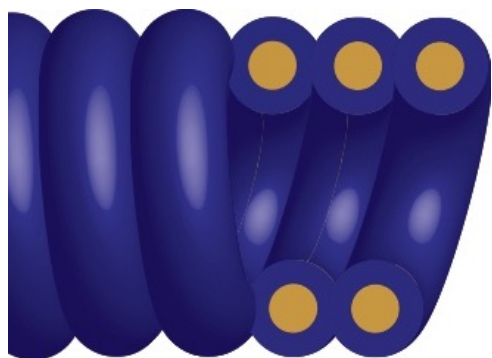
Monoliitne ja pidev kontakt vedruelektroodi ja polümeeri vahel on täituri optimaalse ehk ühtlaselt üle terve täituri pikenemise ja lühenemise eelduseks. Hea kontakt PPy kui töötava elemendi ning metallvedru kui volukollektori vahel kindlustab PPy ruumala muutumise üle terve täituri, sest ei ole probleeme laengu ülekandega.

Hüpoteeside tõestamiseks sooritati järgmised tegevused:

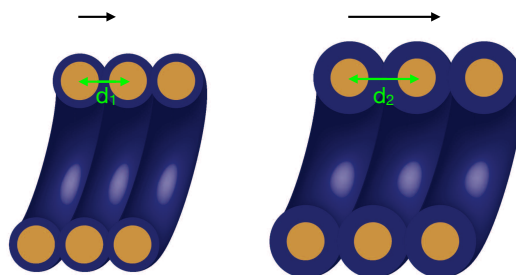
- kirjeldati eeldatavat liikumise põhimõtet;
- valiti varieeritavad elemendid (sh elektroodimaterjal ja sünteesitingimused);
- valmistati mikrovedrude keeramise seade;
- valiti optimaalsed meetodid täituri uurimiseks;
- töötati välja liikumise analüüsiks sobilik meetod;
- teostati vajalikud sünteesid;
- rakendati valitud uurimismeetodeid;
- teostati analüüs.

2.2 Liikumise põhimõte

Täitur koosneb vedrust, mille traat on ühtlaselt kaetud PPy, sh on täielikult täitunud keeruvahed (vt joonis 2.1). Täituri pikenemisel-lühenemisel liiguvad ioonid polümeeri sisse ja välja (vt joonis 2.2). Ioonide mõjul polümeeri ruumala kasvab ning seega suureneb ka keeruvahe ($d_2 > d_1$), mille arvelt toimub pikenemine-lühenemine.



JOONIS 2.1: Vasakul pool on üldpilt täiturist ning paremal läbilõige. Kollasega on näidatud vedru ning sinisega PPy.



JOONIS 2.2: Täituri pikenemise mehhanism läbilõike näitel. Ioonide ruumala arvelt suureneb PPy ruumala, mille tõttu suureneb keeruvahe.

2.3 Töös kasutatud seadmed ja kemikaalid

Töös kasutati laboris üle destilleeritud pürrooli (Aldrich 101527050), mida hoiti temperatuuril $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kasutati tetrabutüülammooniumheksafluorofosfaati (NBu_4PF_6) ja propüleenkarbonaati puhtusega 99% ja liitiumbis(trifluorometaansulfonüül)imiidi (LiTFSI) puhtusega 99,9%. Kemikaalide tootja on vastavalt Fluka (86879), Alfa Aesar (A15552) ja Solvionic (S001A250). Elektroodide puhastamiseks kasutati analüütiliselt puhast atsetooni, etanooli, isopropanooli, milliQ ja milli ρ deioniseeritud vett.

Kõik teraselemendid (sh elektroodid ja alustraad) olid happekindlast terasest AISI 316 (täpsem spetsifikatsioon [26]). Mõlema sünteesiraku vastaselektrood oli terasest, võrdluselektroodina kasutati Ag/AgCl 3M KCl elektroodi. Sünteesirakkude vahetükid ja hoidja oli tehtud teflonist. CV jaoks kasutati süsinikkangast/söepulgast vastaselektroodi.

Käesolevas töös kasutati potentsiostaati PARSTAT 2273 polüpürrooli elektrokeemiliseks sünteesiks ja tsüklilise voltamperomeetria (CV) läbiviimiseks. Sünteesiks vajaliku temperatuuri saavutamiseks ning hoidmiseks kasutati Lauda Proline RP 1845 krüostaati. Saadatud polümeeri omaduste uurimiseks kasutati SEM Hitachi TM3000 tagasipeegeldunud elektronide detektoriga ning 15 kV kiirendava pingega. Kasutatud puhastusmeetodite uurimiseks kasutati Oxford Instruments SwiftED 3000 energiadiispersiivset röntgenmikroanalüsaatorit (EDX).

2.4 Varieeritavad elemendid

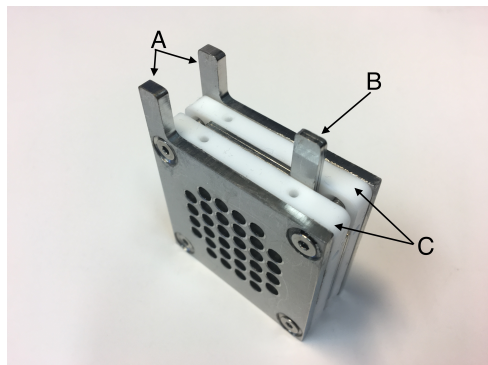
Sünteesitingimused on valitud vastavalt laboripraktikale. Kombinatsioonid on nähtaval lisas A. Kokku sooritati 14 sünteesi, millest valmis seitse töötavat täiturit.

Elektroodid. PPy sünteesil vedru või traadi peale on metall (töö)elektrood. Täituri liigutamisel on PPy tööelektrood ning vedru volukollektor ehk osa seadmest, mis on elektrokeemiliselt passiivne ning transpordib elektrone. Täituri tegemiseks uuriti lambipirni hõõgniiti, tantaalvedru (29 μm traadist), kuldtraati (diameeter 22 μm), terasest traati (41 μm) ja kullatud volframtraati (33 μm) ja -vedru. Alusmaterjali valik on tehtud pidades silmas elektrokeemilist stabiilsust, elektrijuhtivust, aatomnumbrit ja saadavust. Kui elektrood ei ole elektrokeemiliselt stabiilne ehk korrodeerub pinge, lahuse, vms mõjul, siis ei ole seda võimalik sünteesil kasutada. Elektrijuhtivus on oluline elektrokeemilise sünteesi teostamisel - alusmaterjal peab juhtima elektrit. Elektrijuhtivuse kindlustamiseks on võimalus katta alusmaterjal juhtiva kihiga (nt metalliga). Juhtivus metallide lõikes erineb ning mõndade metallide (nt alumiinium) passiveeriv oksiidikiht segab sünteesi. Metallide aatomnumber on oluline potentsiaalse rakenduse tõttu - suuremate aatomnumbriga elementide on võimalik tuvastada röntgenuurinutega. Saadavus on oluline esimeste katsetuse pärast - lambipirni hõõgniit on lihtsasti kättesaadav. Peamiselt kasutati kullatud volframtraati.

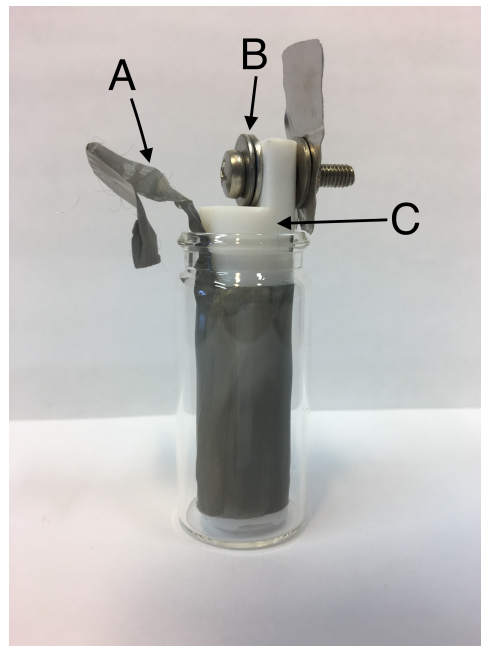
Puhastusmeetodika. Alusmaterjali puhastamine on oluline polümeeri ja aluse vahelise haakumise maksimaliseerimiseks. Vedrude ja traatide puhastamiseks kasutati pesemist erinevate lahustitega (atsetoon, isopropanool, etanool, deioniseeritud vesi) ning elektrokeemilist tsüklerimist. Elektrokeemiline polariseerimine viidi läbi 2 M H_2SO_4 ning kahe järjestikuse erineva pingega rakendamisega. Katsetati nii järjestust (tööelektroodi suhtes) "+", "- " kui ka "- ", "+ " ja töö- ning vastaselektroodi lühistamine. Rakendati pinget 2 V

10 min. Samuti katsetati rahvakeeli tuntud segu "piraaaja", mis koosnes 3:1 konts. H_2SO_4 ja 30% H_2O_2 . Üks tähtsamatest elektrootidest oli antud töös kullatud volframtraat. Kuld on inertne, hea elektrijuhtivusega ning sobilik elektrokeemiaks, kuid volfram ei ole nii hea juhtivusega ega inertne ning võib pinge mõjul korrodeeruda. Seega on oluline, et kullakiht ei kahjustuks ning volfram pinnale ei satuks.

Sünteesirakk. Süntees viidi läbi kaheelektroodses süsteemis, kus tööelektroodiks oli alusmaterjal (vedru või traat). Kasutati kahe erineva geomeetriaga sünteesirakku - risttahukrakku (joonis 2.3) ja silinderrakku (joonis 2.4). Risttahukrakk on varasemalt laboris kasutuses olnud rakk, mille sisemise kahe terasest raami külge on võimalik kinnitada elektrootd ning mis on kahest ümbritsevast vastaselektroodiplaadist eraldatud vahetükki-dega. Kontakti saavutamiseks prooviti hõbepastat, SEMis kasutatavaid juhtiva teibi tükke ning keevitamist. Risttahukakujulist rakku kasutatakse mitmekihiliste täiturite kullatud membraanide katmisel, seega on tekkiva elektrivälja geomeetria kolmemõõtmelise vedru katmiseks polümeeriga ebasobilik. Silinderraku puhul on tegemist spetsiaalselt antud rakenduseks välja töötatud rakuga. Elektrootd on kinnitatud teflonhoidjasse, mis on inertne karkass elektrootdi fikseerimiseks lahuses. Kontakt alusega saavutakse raku ülemises osas terasest seibide, poldi ning mutrite abil. Potentsiostaadi kontaktide kinnitamise hõlbustamiseks on lisatud terasest plaat. Elektrootdi alumine ots on kinnitatud teflonist kiiluga.



JOONIS 2.3: Risttahukrakk.
A- vastaselektroodid, B - töö-
elektrood, C - teflonist vahe-
tükid.



JOONIS 2.4: Silinderrakk. A
- vastaselektrood, B- tööelekt-
rood (vedru kinnituskoht), C-
teflonraam.

Sünteesilahuses konditsioneerimine. Parema kontakti PPy ja elektroodi vahele saavutamiseks konditsioneeriti elektroode sünteesilahuses ehk hoiti puhastatud elektroode enne sünteesi 0-2h sünteesilahuses. Selle aja jooksul adsorbeeruvad pürrooli molekulid aluse pinnale ning sünteesi alustamisel on suurem tõenäosus monoliitse esimese kihi moodustumiseks. Sel juhul vähendatakse gaaside eraldumist ning PPy keemilist kasvu.

Elektrolüüt. Kasutatud elektrolüüdid ja kontsentratsioonid - LiTFSI ja NBu_4PF_6 sünteesil ning LiTFSI elektrokeemilistel uuringutel - ja lahusti - propüleenkarbonaat - valiti laborikogemust silmas pidades. Erineva elektrolüüdi kasutamine sünteesil ja pärastistel uuringutel on levinud praktika (nt [2, 9]).

Vee lisamine. Vee sisaldust varieeriti 0-2 % vol.

Sünteesi temperatuur. Temperatuuri varieeriti vähesel määral ning risttahukrakus sooritatud sünteeside puhul on täpne temperatuurikontroll raskesti saavutatav (sünteesianum oli paksust klaasist). Kõige rohkem kasutatud temperatuur -15°C on piisavalt kõrge, et sünteesitud polümeer ei ole iooni liikumiseks liiga tihe, rabe ning habras ja samas piisavalt madal, et sünteesitud polümeer pole liiga hõre.

Sünteesi kestus. Sünteesi kestus on valitud vastavalt kirjandusele [2] ja arvutustele ning jäi vahemikku 12-17h.

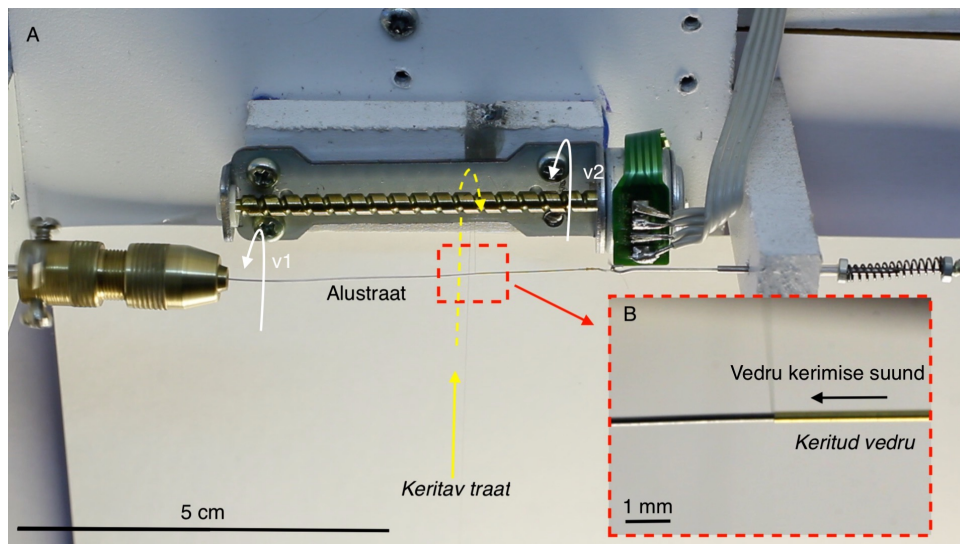
Eelsünteesi ja põhisünteesi voolutihedus. Voolutihedus $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ valiti vastavalt laboripraktikale ja kirjandusele [2]. Parema kontakti saavutamiseks elektroodi ja PPy vahel katsetati ka eelsünteesi - madalama voolutihedusega lühiajalist sünteesi enne põhisünteesi (10 min $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$).

2.5 Vedru valmistamine

Sobiva st vähem kui 0,5 mm diameetriga mikrovedru kommertsiaalse puudumise tõttu prooviti esialgu lambipirnidest võetud hõõgniitidele polüpürrooli sadestada, kuid see ei õnnestunud (täpsemalt ptk 3.1.1). Seetõttu tuli vedru ise valmistada.

Esialgu keriti vedru käsitsi samm-mootori abil. Õige keeruvahe saamiseks katsetati mehaanilist tõmbamist ning täitetraati. Täitetraadina kasutati diameetriga $35 \mu\text{m}$ alumiiniumtraati, mida keriti kõrvuti volframtraadiga. Alumiiniumtraat lahustati 2M naatriumhüdrosiidi lahuses, kuid kuna sellise töötamise tagajärjel muutus kullatud volframtraat hapraks, otsustati meetodit mitte kasutada.

Lõpuks valmistati vedru kerimiseks eraldi seadeldis (vt joonis 2.5). Süsteem koosnes kahest samm-mootorist, mille kiiruste (v_1 ja v_2) varieerimisega saavutati optimaalne keeruvahe. Ühe samm-mootori (kiirusega v_1) külge oli kinnitatud *ca* 0.2 mm terasest alustraad, millele keriti vedru tihedalt ning soovitud keeruvahe 1:1 ehk *ca* 30 μm saavutati vedru venitamisega analüütilisel kaalul jõuga 40 mN. Teine samm-mootor (kiirusega v_2) oli traadi juhtimiseks alustraadile.



JOONIS 2.5: Vedrukerija. A - suur pilt süsteemist. Kollaste joontega on märgitud traat, valged näitavad samm-mootorite kerimissuunda ning kiirust. B - lähivaade kerimisest.

2.6 Täituri iseloomustamine

2.6.1 Polüürrooli elektriliste omaduste uurimine

Polümeeri elektriliste omaduste uurimiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetriat (*cyclic voltammetry* e CV). Tegemist on elektrokeemilise tsüklilise meetodiga, milles mõõdetakse kolmeelektroodilises süsteemis potentsiaali muutmisel tekkivat voolu ning iseloomustatakse selle alusel uuritavat materjali või lahust. CV tulemusena käesoleva töö kontekstis iseloomustati täituri stabiilsust - seda näitas tsüklite kattuvus ja muutus ajas.

Samuti on võimalik kindlaks teha liikuv ioon ning uurida aktuaatori liikumist - selleks filmiti CV-ga paralleelselt täituri liikumist. Kõrvutati muutuse (pikenemine või lüheneamine) ning samal ajal rakendatud pinge ning saadi teada liikuv iooni. Filmitud materjali analüüsi käigus hinnati nihet. Täpsemalt peatükis 2.6.2.

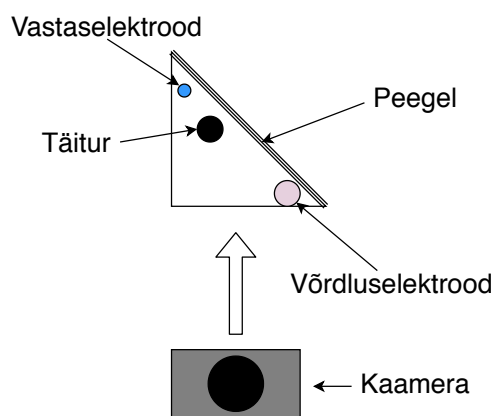
2.6.2 Täituri liikumise analüüs

Täituri liikumise mõistmine on eelduseks selle otstarbekaks arendamiseks ning rakendamiseks. Liikumise kirjeldamiseks on kõige lihtsam jäädvustada liikumine piltide/video kujul ning info pilditötluse abil saada. Oluline saada info liikumise kohta igas koordinaadis (x, y, z) ehk ristuvates suundades korraga. Ühest kaadrist info väljalugemine

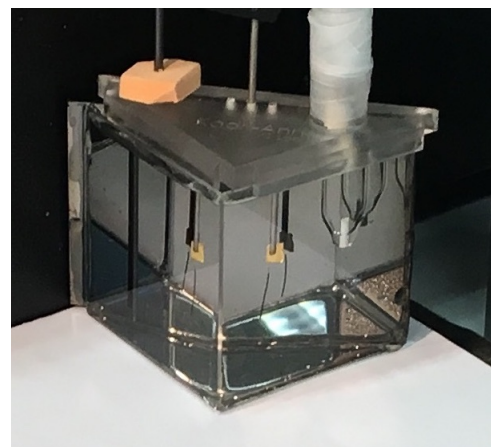
kindlustab sünkroniseerituse, lihtsustab süsteemi ning aitab vältida võimalikke vigasid andmete töötlemisel.

Täituri liikumise analüüsiks koostati selleks spetsiaalne rakk. Ehitati võrdhaarse täisnurkse kolmnurga põhjakujuga rakk (vt joonis 2.6), mille hüpotenuusi sein on peegel. Peegel paigutati 45° nurga alla, et kindlustada info ühe kaameraga jäädvustatavus. Peegli peegeldav osa ehk õhuke metallikiht peab kindlasti olema lahuse poole peal, et vältida klaasis valguse peegeldumist ja murdumist. Puuduva kommertsiaalse variandi tõttu tuli peegel ise valmistada. Kuna raku peavad sobituma lisaks täiturile ka vastas- ja võrdluselektrood, on paigutus oluline nii elektrokeemiliselt (nt ühtlase voolutiheduse saavutamiseks) kui ka visuaalselt. Täitur ehk tööelektrood paigutati võrdlus- ja vastaselektroodi vahele.

Peegel valmistati eelnevalt orgaaniliste lahustite ja deioniseeritud veega puhastatud mikrokoobiklaasile magnetronpihustamisega. Klaasi ühele küljele kanti 20 nm kiht palladiumi ning teisele mattmust spreivärv. Rakk komplekteeriti UV-kõvastuva liimiga ja silikooniga. Raku kaane 3D-printis töö autori disaini järgi Hans Priks. Valmis rakk on näha joonisel 2.7. Täituri erinevate osade liikumise kirjeldamiseks kasutati kullatud volframtraadist markereid - ümber täituri sõlmitud traate - et hõlpsamalt eristada uuritavat kohta ülejäänud täiturist. Täituri ülemine ja alumine ots on piisavalt muust eristatavad, st ei vajanud lisatavaid markereid.



JOONIS 2.6: Liikumisanalüüsi raku skeem. Täitur on kujutatud suurendatult.

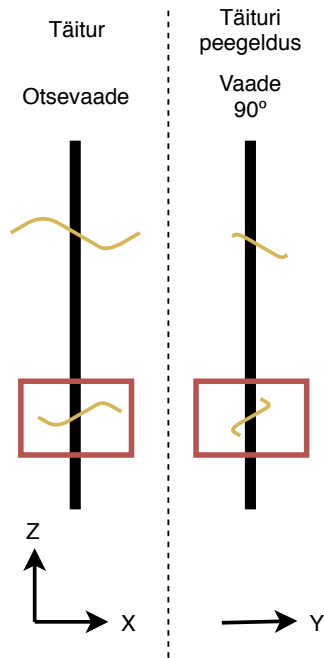


JOONIS 2.7: Liikumisanalüüsi rakk.

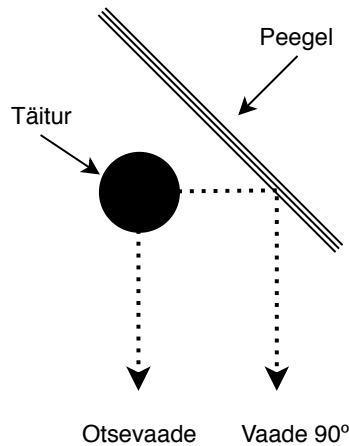
Pilte tehti iga 5 sekundi järelt ning info kogumiseks kasutati Indrek Musta Labview Vision Developpent mooduli vahenditega koostatud pilditöötlusprogrammi. Piltide töötlemise tulemusena suurendati markerite tuvastatavust joonetuvastustöötusega. Iga markeri jaoks defineeriti ainulaadne tarkvaraline šabloon, mida tarkvara sobitas iga kaadri parima vastavusega alale. Täituri liikumise kirjeldamiseks igas pildiseerias leiti 10 šablooni abil täituri viie punkti 3D-koordinaadid.

Pilditöötluse tulemusena on andmed iga markeri asukoha kohta igal pildil pikslites ning šablooni nurk. Kuna pilt on 2D objekt, ehk seal on vaid X- ja Y-koordinaat, siis kolmest koordinaadist kaks võeti täituri markeri X- ja Z-koordinaat ning süsteemi Y-koordinaat on vastav täituri peegelduse markeri X-koordinaadiga (vt konseptsiooni joonist 2.8 ja reaalsel eksemplari töötluses jooniselt 2.10). Markerite asukohtade kaudu saab leida nendevahelise kauguse (vt võrrand 2.1). Andmetest on võimalik leida markerite vaheliste kauguste muutumine ajas, täituri pikkuse muutmine ajas jne.

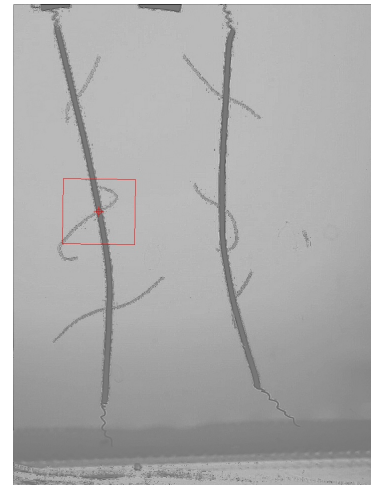
$$d = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.1)$$



JOONIS 2.8: Kolme koordinaadi tuvastamine 2D pildilt. Mustaga on kujutatud täiturid, punktiirjoonega peegel, kollasega on kujutatud markerid ning punane märgib tarkvaralist šabloon, mida on iga markeri jaoks kaks.



JOONIS 2.9: Valguskiirte käik CV-rakus. Käärtevaheline nurk on kaamera optimaalse ehk piisavalt kaugel paigutuse puhul tähtsusest väike.



JOONIS 2.10: Pilditöötluse läbinud pilt. Vasakul on täitur ning paremal täituri peegeldus. Punasega on näha pilditöötlusprogrammi ala, millega märgiti parim vastavus etteantud tarkvaralisele šabloonile

2.6.3 Omaraskuse ning raskusega liigutamine

Täituri töövõime iseloomustamiseks on võimalik uurida täituri liikumist erinevate raskustega sh omaraskus. Vihi massi väärtust on võimalik leida lähtudes täituri e PPy ja vedru massist või ainult PPy kui töötava elemendi massist. PPy massi leidmine on toodud lisas B. Raskuste valimist raskendab nii väikeste vihtide leidmine, seega ei valitud koormisi suhtelise jõu vaid olemasolu järgi. Raskuste väärtusteks oli 19,2 mg, 30,7 mg (käekellamehhanismi seibid) ja 131,2 mg (jootetinast valmistatud koormis). Kuna uuringud viidi läbi lahuses, tuleb arvestada lahuse üleslükkejõuga - vihtide massi lahuses leiab valemiga 2.2.

$$m_v = m_o \cdot \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_m}\right), \quad (2.2)$$

kus m_v - vihi mass vedelikus, m_o - vihi mass õhus, ρ_v - vedeliku tihedus ja ρ_m - vihi materjali tihedus.

Võttes vedeliku tiheduseks PC tiheduse (1,20 g cm⁻³ [27]) ning vihi (käekella mehhanismist võetud terasseibid ja jootetina) tiheduseks (7,9 ja 8,5 g cm⁻³ [26, 28]) on suhteliseks väärtusteks vastavalt 23x, 37x ja 159x PPy massi.

2.6.4 Polüpürrooli morfoloogia uurimine

Sünteesitud polüpürrooli morfoloogia iseloomustamiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM). Olulised parameetrid morfoloogia iseloomustamiseks on polümeerikihi paksus ja kinnitumine elektroodile, vedrukeerdude täitumine polüpürrooliga ja sadenenud polüpürrooli struktuur.

3 Tulemused ja arutelu

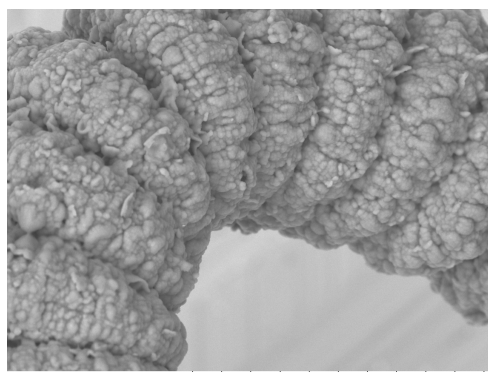
3.1 Sünteesitingimuste optimeerimine

Antud peatükis analüüsitakse erinevate parameetrite (vt ptk 2.4) varieerimise mõju optimaalse täituri valmistamisele.

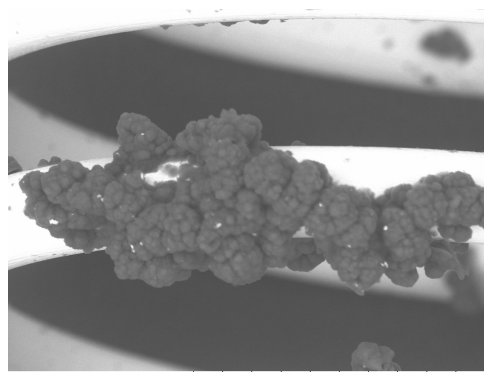
3.1.1 Elektroodimaterjal

Lambipirn ja tantaalvedru

Lambipirni topeltheeliksist hõõgniidile kasvas PPy ebaühtlaselt ning keeruvahed ei kasvanud täis (vt joonis 3.1). Samuti tantaaltraadist keeratud vedrule kasvas polümeer mittesoovitud viisil - klompidena (vt joonist 3.2). Kuna polümeeri kasv ei olnud sobiv, siis antud aluseid edasi ei uuritud.



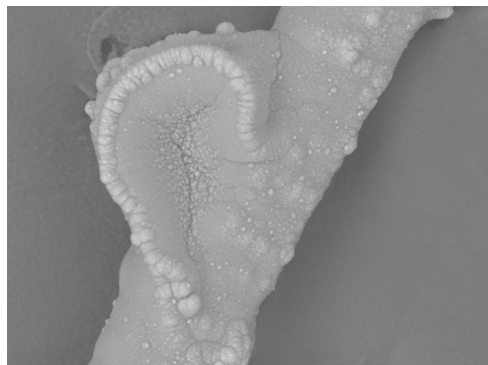
JOONIS 3.1: Lambipirni hõõgniit, mis on ebaühtlaselt polüüpürrooliga kaetud.



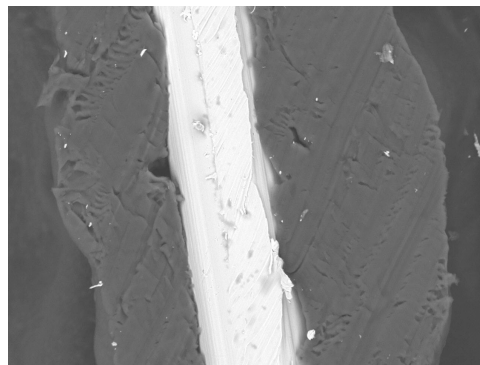
JOONIS 3.2: Tantaalvedrule jäi polüüpürrool väga ebaühtlaselt - ilmesid üksikud klombid.

Teras

Orgaaniliste lahustega ning deioniseeritud veega pestud terastraadile kasvas PPy ebaühtlaselt, kuid tihedalt vastu metallipinda (vt joonised 3.3 ja 3.4). Alust ei uuritud edasi.



JOONIS 3.3: Polüpürrool on terastraadile kasvanud ebaühtlaselt - esinevad anomaaliad.



JOONIS 3.4: Polüpürrool on tihedalt vedru peale kasvanud.

Kullatud volfram ja kuld

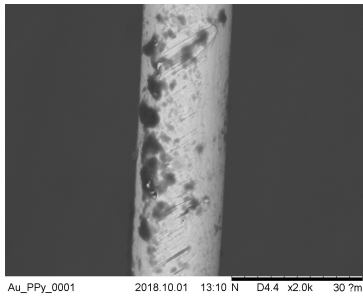
Kulla pinnale sadestus PPy kõige paremini, kuid ainult kuldtraat on rakenduseks ning mugavaks käsitlemiseks liiga pehme ning seda kasutati volframtraadi kullakihi ja kullast traadile sünteesimise erinevuse tuvastamiseks. Optimaalseim elektrood on kullatud volfram.

3.1.2 Puhastusmetoodika

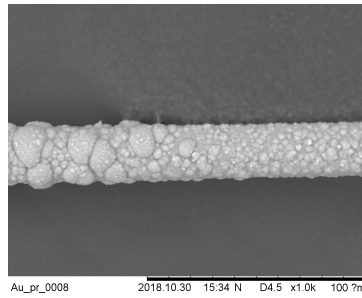
Parima puhastamise tulemuse andis kombinatsioon orgaaniliste lahuste ja deioniseeritud veega pesemisest ja elektrokeemilisest tsüklerimisest. "Piraja" ei teinud puhastust paremaks ega ka halvemaks ning kuna on tegemist ohtliku seguga, siis ei ole selle kasutamisel selget eelist. Puhastusastme kontrollimine on toodud lisas C.

Kuldtraat

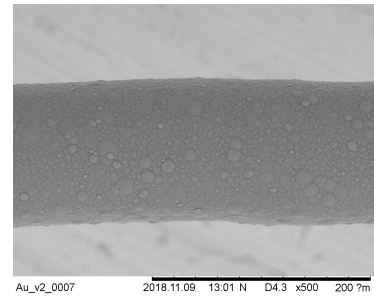
Et leida, kas kullatud volframtraadile PPy sadestamine sõltub sisemisest volframist või on küsimus kullatud pinna ühtluses, uuriti sünteesimist ka ligikaudselt sama diameetriga (22 μm) kuldtraadile (vt jooniseid 3.5, 3.6 ja 3.7) Sellega sai tõestatud, et kuldtraadi pinnale on võimalik edukalt polüpürrooli sünteesida ning kullatud volframtraadile/vedrule sünteesimise edukus sõltub pinna puhtusest.



JOONIS 3.5: PPy (tume) ilma eelneva puhastuseta kuldtraadil.



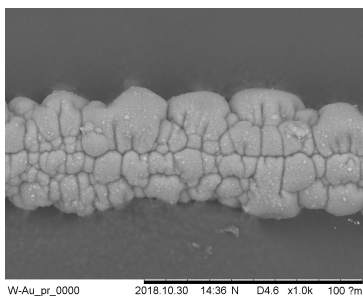
JOONIS 3.6: PPy kuldtraadil, mis puhastati lahustite ja ebaõnnestunud elektrokeemilise tsükleerimisega.



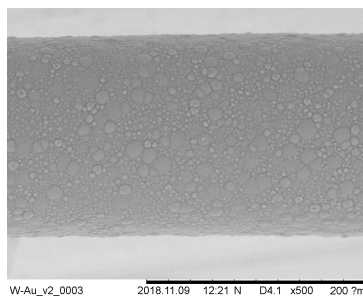
JOONIS 3.7: Kuldtraat, mille elektrokeemiline tsükleerimine õnnestus.

Kullatud volframtraat

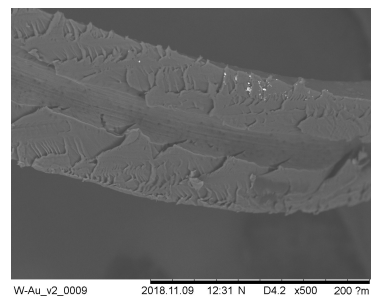
Kullatud volframtraadist vedruga täituri polümeeri haakumise parendamiseks uuriti erinevate puhastusmeetoditega puhastatud kullatud volframtraadile polüpürrooli sünteetmist (vt jooniseid 3.8, 3.9 ja 3.10). Traadi pind on samasugune traadist keeratud vedru pinnaga, kuid elektriväli erineb. Eeldati, et erinevus pole märkimisväärne ning traatide puhastamismeetod on otseselt üle kantav vedrudele.



JOONIS 3.8: Kullatud volframtraat, mis oli puhastatud orgaaniliste lahuste, deioniseeritud vee ja ebaõnnestunud elektrokeemilise tsükleerimisega.



JOONIS 3.9: Kullatud volframtraat, mis oli puhastatud orgaaniliste lahuste, deioniseeritud vee ja elektrokeemilise polariseerimisega.

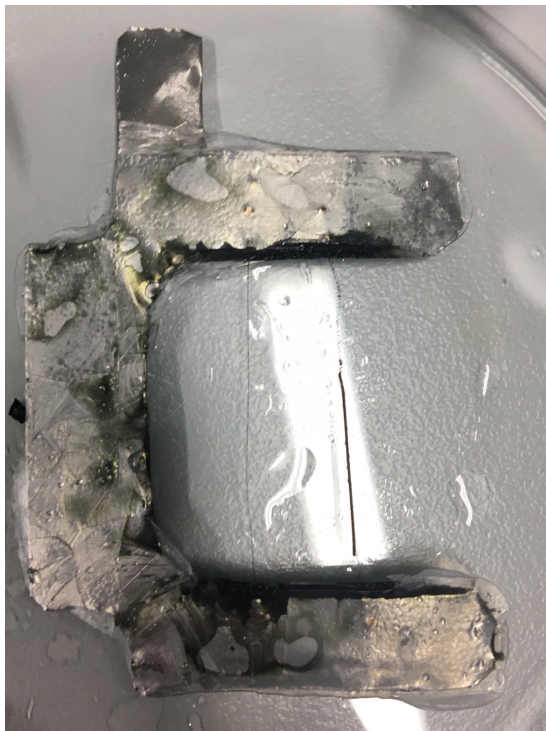


JOONIS 3.10: Traadipoolne osa kullatud volframtraadist, mis oli puhastatud orgaaniliste lahuste, deioniseeritud vee ja elektrokeemilise tsükleerimisega.

3.1.3 Sünteesirakk

Esimesed katsetused viidi läbi laborivahendites juba olemasoleva risttahukrakuga, mille ehitus on näha jooniselt 3.11 ning kirjeldus ptk 2.3. Katsetuste käigus selgus, et tegemist ei ole antud tööks parima rakuga, sest tööelektroodi kinnitamise metallist raami pindala on liiga suur ning seda ei õnnestunud piisavalt sünteesilahusest eraldada. Seetõttu sadestus suur osa polümeeri raami pinnale (vt joonis 3.11). Samuti oli probleeme elektrilise kontakti saavutamisel elektroodi ning terasraami vahel. Üks töötav täitur õnnestus risttahukrakuga valmistada, mis andis kinnituse, et meetod on õigel teel.

Silinderraku (vt joonis 3.12) eeliseks on elektrilise kontakti saavutamine alusega (vedruga) väljaspool sünteesilahust, mistõttu on välistatud polüpürrooli sadenemine mittesoovitud alale. Sünteesi edukuse (ehk polümeeri tekke) hindamine on sel juhul oluliselt lihtsam nt analüütilise kaaluga kaalumise teel. Samuti on tekkiva elektrivälja geometria kohasem antud alusele. Vedru kinnitamine raku on lihtsam ning kindlam - kontakt on kindlustatud seibide ning teflonkiilu abil. Aluse eelnev polariseerimine elektrokeemiliselt on võimalik samas rakus ilma elektroodi liigutamata läbi viia.



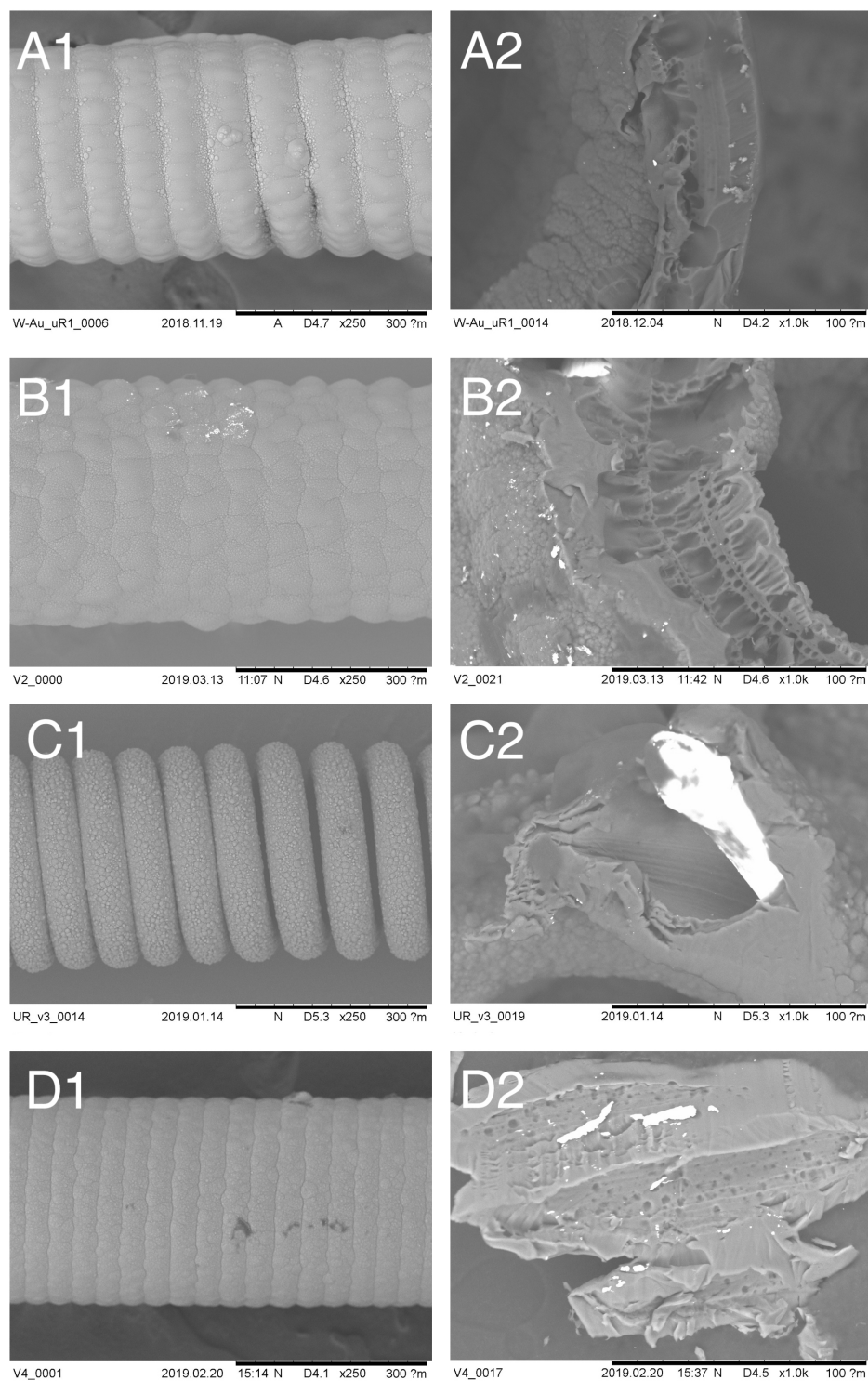
JOONIS 3.11: Ristahukraku metallist raam elektroodidega. Raamile on sadestunud palju PPy, mida ei ole pärssinud ka kile kasutamine.



JOONIS 3.12: Silinderraku teflonraami peale ei sadene PPy. Samuti on kinnitamine seibide, poldi, mutri ning kiiluga lihtne.

3.1.4 Sünteesilahuses konditsioneerimine ja eelsüntees

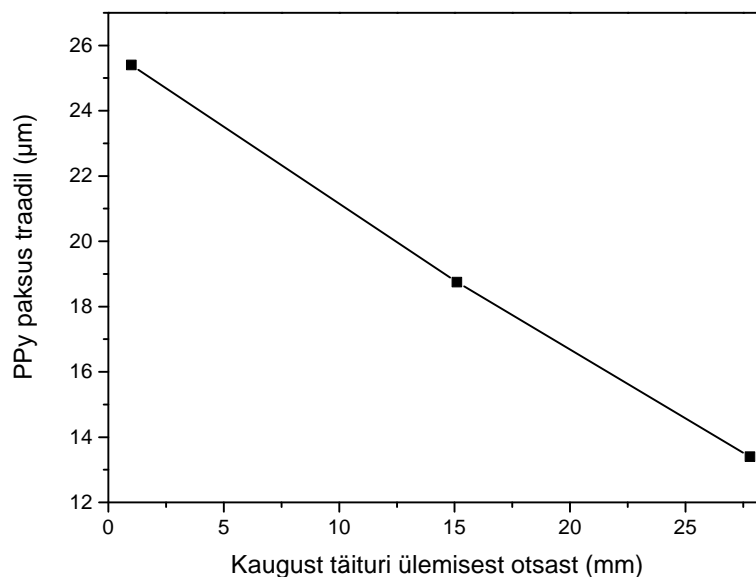
Silinderrakus sünteesitud täiturid on kõik puhastatud optimaalseima puhastusviisiga ning varieeritud on sünteesilahuses konditsioneerimist 0-120 min ja eelsünteesi (vt joonis 3.13). V1 on sünteesitud täpselt samamoodi kui Au-W traati ning ilmes, et tehtud eeldus traadi ja vedru pinnale PPy kasvatamise kohta ei olnud korrektne. PPy ei olnud monoliitselt vastu vedru traati kasvanud ehk elektriväli on kattuvate tulemuste saamiseks liiga erinev. Probleemi lahendamiseks katsetati sünteesilahuses konditsioneerimist (V2), mis ei avaldanud erilist mõju. Kui lisada protsessile väiksema voolutihedusega eelsüntees, on tulemused paremad - polümeer kasvas tihedalt aluse pinnale (V3). Samas on tegemist üsna tundliku protsessiga - V3 ja V4 on täpselt samamoodi valmistatud, kuid V4 puhul on polümeeri sisepinnal näha gaasi eraldumise algeid. V3 puhul on näha, et keeruvahe on liiga suureks jäänud ning vahed pole kinni kasvanud.



JOONIS 3.13: A1, A2 - V1 pind ja läbilõige; B1, B2 - V2 pind ja läbilõige, C1, C2 - V3 pind ja läbilõige, D1,D2 - V4 pind ja läbilõige.

3.1.5 Sünteesi kestus

V3 vedru peale sadenenud PPy teoreetiline paksus laengu järgi on $30,8 \mu\text{m}$ ning massi järgi $147 \mu\text{m}$ (vt lisa B). SEMiga mõõdetud polümeeri paksus piki vedru on kujutatud joonisel 3.14, mille järgi saab järeldada, et täpsem on leida vedru paksus laengu põhjal. Polümeeri kihi paksuse muutus lineaarselt on selgitatav takistusega, mis sõltub vedru pikkusest - mida pikem osa vedru on läbitud, seda suurem takistus. Eeldatavasti on kullakiht volframist südramiku peal nii õhuke, et ei paranda oluliselt traadi kogujuhtivust. Kuna vedru keeruvahe on ideaalis võrdne vedru diameetriga (st $33 \mu\text{m}$), selgub, et sünteesiraku alumine osa keeruvahed ei kasva kinni. Seetõttu lühendati vedru pikkust.



JOONIS 3.14: PPy paksuse muutus traadil oli lineaarne.

3.1.6 Teised täituri valmistamist mõjutavad tegurid

Leidus elemente, mida varieeriti, kuid mille varieerimise tulemus ei tulnud selgelt välja segavate asjaolude tõttu.

Elektrolüüti ja vee kogust varieeriti, et leida tasakaal laborikogemuste ning kirjanduses leiduvate täituri valmistamise retseptide vahel. Samas ei tulnud välja selge erinevus erinevalt valmistatud täiturite vahel, sest kriitilisemad elemendid (nt elektrootide puhtus) mõjutasid tulemust rohkem.

Sünteesitemperatuur oli peamiselt -15°C ning erinevused on tingitud raku efektiivsest temperatuurist.

3.2 Optimaalne täituri valmistamise meetod

Parima tulemuse saamiseks puhastati enne sünteesi kullatud volframtraadist vedru etanooli ning deioniseeritud veega ning 2 M väävelhappe lahuses elektrokeemiliselt. Elektrokeemiliseks polariseerimiseks rakendati tööelektroodi suhtes 10 min 2 V negatiivset ja seejärel 10 min 2 V positiivset potentsiaali, kusjuures viimase asjana elektrootid lühistati, et vedrule ei jääks laengut. Pärast elektrokeemilist tsükleerimist pesti vedru deioniseeritud veega ning jäeti 120 minutiks sünteesilahusesse seisma.

Süntees viidi läbi silinderrakus. Tööelektroodiks oli alus (kullatud volframvedru) ning vastaselektroodiks terasest võrk. Sünteesilahus koosnes 0.2 M pürroolist, 0.2 M NBu_4PF_6 propüleenkarbonaadi lahuses temperatuuril -15°C . Sünteesi alguses rakendati 10 min madalamat voolutihedust - 10% sünteesi tavalisest ehk $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$. Süntees kestis 12 h voolutihedusel $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.

Pärast sünteesi puhastati vedru etanooli ja deioniseeritud veega, kuivatati õrnalt filterpaberiga veetilgad ning hoiti 2-3 min vaakumahjus toatemperatuuril 200 mbar juures, et NBu_4PF_6 osakesed välja difundeeruksid ning täitur võimalikult kuivaks saaks ilma polümeerikihti kahjustamata. Seejärel pandi vedru 0.2 M LiTFSI PC lahusesse vähemalt 48h seisma.

3.3 Täituri liikumise ja elektrokeemiliste omaduste uurimine

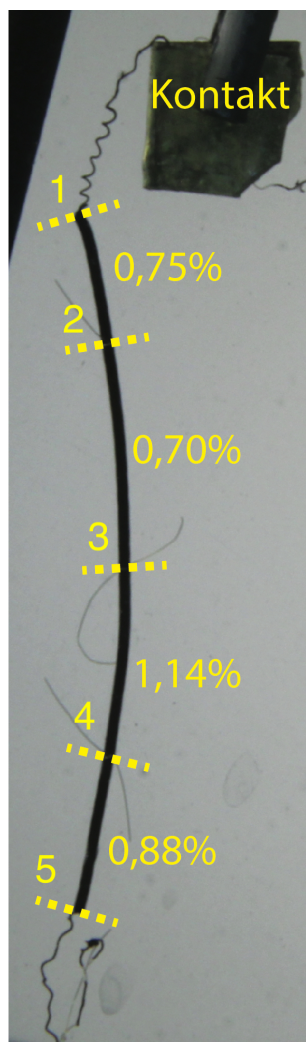
Täituri töötav element on polüpürroolikiht, mistõttu on polümeeri uurimine täituri iseloomustamiseks kriitiline. Vedru on liigutuse suunamiseks ning juhtivuse tagamiseks. Kõige

põhjalikumalt analüüsiti valmistatud optimaalset täiturit V5.

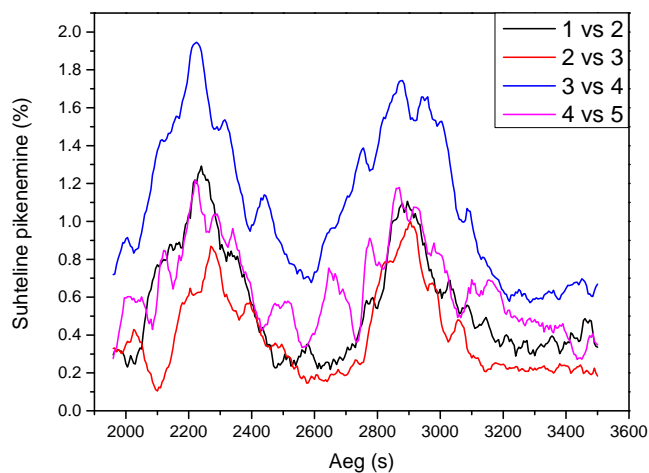
3.3.1 Täituri liikumine

Hüpotees sai kinnitatud: täituri pikenemine toimub üle terve täituri, mitte kindlates piirkondades (vt joonis 3.15 ning 3.16). Jooniselt 3.16 on näha, et kõikide markerite vahed deformeeruvad samas suurusjärgus. Erandiks on markerite 3 ja 4 vahe, mis võib tuleneda liikumisanalüüsi vea määrast. Joonise viimasel osal (vahemik 3000-3600 s) ei toimu liigutust (CV signaali enam ei olnud), kuid liikumisanalüüsist saadud andmetest võiks järeldada ligi 0,2% deformatsiooni. Suur veamäär ning mürane signaal võib olla põhjustatud piltide kvaliteedist - täitur ja täituri peegeldus peavad olema fookuses.

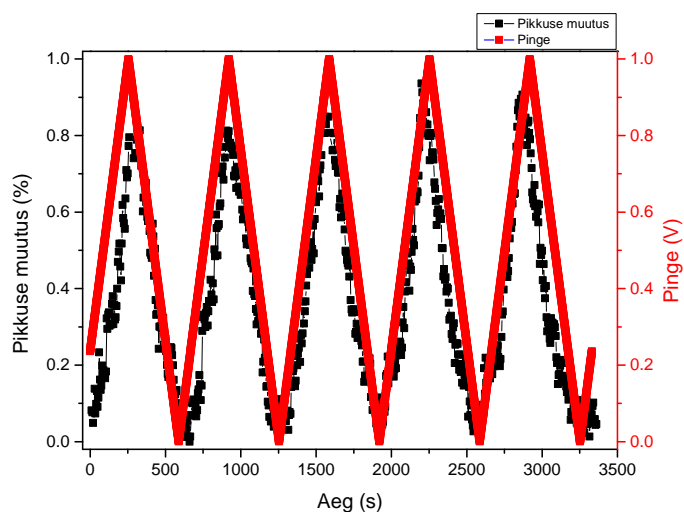
Tegemist on anioonaktiivse süsteemiga, sest täituri suhtes positiivse potentsiaali rakendamisel täituri pikkus suureneb (vt joonis 3.17). Samuti selgus liikumisanalüüsi käigus, et viie tsükli jooksul ilmneb teatud faasinihe (vt joonis 3.17) - kui esimese tsükli ajal esineb liigutus signaalist ehk rakendatud pingest hiljem, siis viimaseks tsüklikaks on pikenemine signaaliga samaaegselt ning lühenemine signaalist eest. Seega süsteemi reaktsioonikiirus suureneb liigutamise käigus. Antud efekt vajab edasist uurimist. Samuti on märgata liigutuse ulatuse kasvamist tsüklite jooksul. Antud näide on kohe peale raskuste rakendamist ehk teatud relakseerumine on loomulik.



JOONIS 3.15:
Suhteline
pikenemiste
täisamplituud.



JOONIS 3.16: Markerite suhteline pikenemine ajas (näidatud on kahe viimase liigutuse andmed). Omaraskus - 0h.

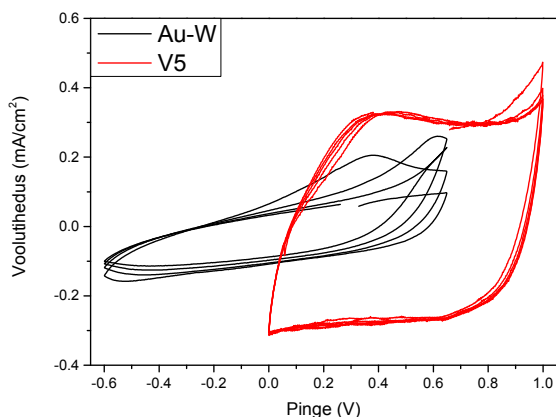


JOONIS 3.17: Deformatsiooni ja pinge sõltuvus ajast. Omaraskus - 0h

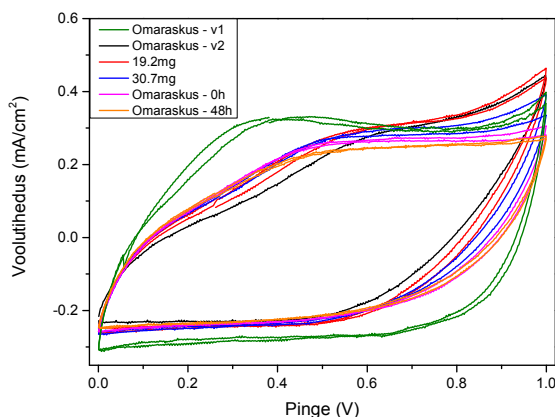
3.3.2 Stabiilsus ja optimaalse pingevahemiku leidmine

Stabiilsuse ning optimaalse tööpingevahemiku leidmiseks kasutati CV-d (meetodi kirjeldus on ptk 2.6.1). Joonisel 3.18 on välja toodud kahe erineva pingevahemikuga analüüsitud erinevad täiturid. On näha, et V5 on oluliselt stabiilsem ning optimaalsemas pingevahe-
mikus - tsüklid kattuvad ning voltamogramm on suur ja lai.

V5 stabiilust kirjeldab ka eri raskustega CV voltamerogrammid - olenemata raskusest voltamerogrammid kattuvad (vt joonis 3.19). Raskustega voltamerogrammid on väiksemad kui omaraskusega-v1, sest süsteem sai üle koormatud liiga raske raskusega (täpsemalt järgnevas 3.3.3). Kuid see ei mõjutanud oluliselt täituri tööd.



JOONIS 3.18: CV voltamerogrammi võrdlus. Punasega on kujutatud V5 (omaraskus-v1) ning mustaga üks esimestest töötavatest täituritest Au-W.



JOONIS 3.19: Kõik täituriga V5 sooritatud CV. Kujutatud on teine ja viies tsüklil, ja omaraskus - v2 puhul, milles on vaid teine tsüklil.

3.3.3 Mehaanilise pinge mõju täituri liikumisele

Mehaanilise pinge mõju täituri liikumisele uurimiseks rakendati täiturile V5 erinevaid raskuseid ning uuriti CV ja liikumist (andmed deformatsiooni ulatuse kohta on tabelis 3.1). Enne raskuste rakendamist sooritati katse omaraskusega (omaraskus - v1).

Esimene rakendatud raskus oli 0,1312 mg, mille väärtus oli võetud lähtuvalt vedru jäikusele (jäävaks deformeerimiseks oli vaja rakendada 40 mN, mis on ligikaudu 4 g). Vedru jäävaks deformeerimiseks vajalikust massist valitud mass vaid 3,3%. Antud raskusega ei olnud võimalik liigutust esile kutsuda, sest täiturile tekkis raskuse mõjul polaristatsioon (10 min jooksul laeng -150 mV). Raskuse mõjul toimus PPy välja venimine e ruumala muutus, mille tulemusena muutus ionide kontsentratsioon polümeeris. Kontsentratsiooni erinevuse tõttu tekkis potentsiaali erinevus. Ka positiivne laadimine ei vähendanud laadumise määra. Seega on süsteem sobilik ka nt pikkusesensoriks või energiakorjeks. Sama efekt on tuntud ja kirjeldatud laminaatide puhul [29], kuid vedruelektroodiga süsteemi puhul ei ole veel efekti kirjeldatud.

TABEL 3.1: Deformatsioon eri raskusega

Seeria	Deformatsioon
Omaraskus - v1	1,93%
Omaraskus - v2	1,58%
19,2 mg	1,03%
30,7 mg	1,02%
Omaraskus - 0h	0,93%
Omaraskus - 48h	1,13 %

Pärast raskuse eemaldamist korrati täituri töö taastamiseks omaraskusega katsed (omaraskus - v2), kuid liigutuse määr oli erinev (vrd omarastus-v1). Järelikult oli rakendatud mehaaniline pinge põhjustanud mingit sorti muutusi polümeeri struktuuris. Kui hinnata raskust polümeeri massi põhjal, siis rakendus 159x PPy massi suurune koormis. Võib eeldada, et ilma 159x PPy massi suuruse koormiseta oleks võinud järgnevate liigutamiste deformatsioon olla ulatuslikum.

PPy massi järgi leitud suhtelised raskused 19,2 mg ja 30,7 mg olid täiturile jõukohased - deformatsioon ligi 1% oli pidev. Kuna raskuse tõstmine ei mõjutanud deformatsiooni, on alust arvata, et koormust saab teatud määral deformatsiooni muutusteta suurendada. Maksimaalse jõukohase raskuse leidmine ei olnud antud töö eesmärk, kuid võiks süsteemi hästi kirjeldada.

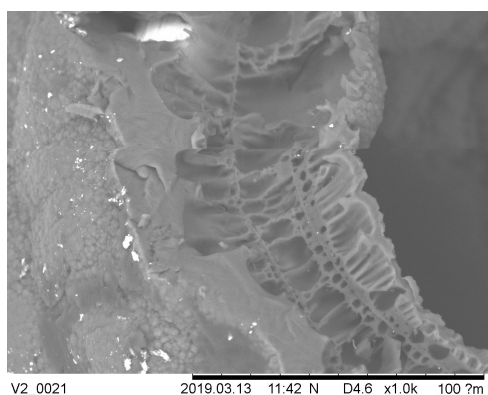
Täituri taastumise ning stabiilsuse uurimiseks sooritati peale koormistega katseid veel omaraskustega uuringuid - üks kohe pärast raskusi ning teine 48h pärast. Kohe pärast raskustega opereerimist ei olnud PPy struktuur veel taastunud ning deformatsiooni ulatus jäi samaks. 48h peale raskuste liigutamist oli täitur osaliselt taastunud, mida näitas deformatsiooni ulatuse kasv.

3.3.4 Polüpürroolikihi paksuse tähtsus

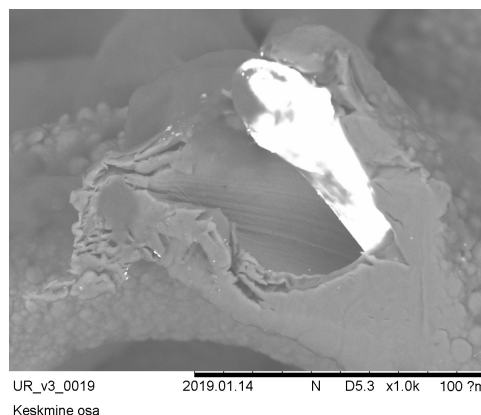
Täituri deformatsioonides esines teatud ebahütlusi: täitur V2 maksimaalne deformatsioon oli ligi 20%, kuid vaid kaks tsüklit, samas V5 deformeerus omaraskusega stabiilselt 2%. Täituri sünteesi kestus oli erinev - vastavalt 17h ja 12h. Seega on tõenäoline, et kuigi V5 keeruvahed olid ühtlaselt kokku kasvanud, ei olnud polümeeri ehk nn töötavat elementi piisavalt palju. Erinevus tulenes keeruvahede vahele sünteesitud polümeeri hulgast, kusjuures tähtis on lisaks keeruvahede täitumisele veel täitumise määr. Sünteesi kestust vähendati eesmärgiga hoida täiturit sirge (täpsemalt ptk 3.1.5), mis õnnestus,

kuid seetõttu sadestus polümeeri maksimaalse võimaliku deformatsiooni saamiseks liiga vähe. Võimalikuks lahenduseks on uuesti pikendada sünteesi kestust või rakendada pikema sünteesiaja puhul vedrule sünteesi ajal väike raskus, mis hoiab vedru sirgena.

Täiturite stabiilsuse erinevus oli põhjustatud PPy haakumisest traadile, mille erinevus tuleb välja joonstel 3.20 ja 3.21. V2 puhul oli polümeeri ja traadi vaheline kontakt halb ning PPy oli osaliselt kasvanud keemiliselt (eraldunud gaasi peale). Esimese paari tsükli jooksul halvenes kontakt V2 puhul nii palju, et liigutuse ulatus vähenes drastiliselt. Samas kindlustas V5 tehtud eelsüntees (täpsemalt ptk 3.1.4) polümeeri ja traadi hea haakuvuse ning stabiilsuse.



JOONIS 3.20: SEM mikrog-raaf täitur V2 läbilõikest. PPy ala, mis oli traadi vastu, on ebahühtlane ning kontakt on vähene.



JOONIS 3.21: SEM mikrog-raaf täitur V3 (V5 analoog) läbilõikest. Heledana on kujutatud traat ning tume on PPy. Polümeer oli traadi vastas tihedalt, näha on isegi polümeerile jäänud traadi tõmbamise sooned.

3.4 Tuleviku perspektiiv

Antud töös kirjeldatud täituri näol on tegemist lineaarse täituri, mistõttu on potentsiaalseid rakendusi palju. Lineaarse liikumise puhul ei ole vaja lisanduvaid jõuülekandesüsteeme, seega on nende rakendamine lihtsam. Samuti garanteerib metallist vedru hea juhtivuse üle terve täituri. Suure aatomnumbriga vedru teeb täituri sobivaks biomeditsiini rakendusteks ehk läbi koe tuvastamiseks.

Üks suund täiturisüsteemi arendamiseks on selle õhukeskkonda viimine, mille tõttu oleks süsteem oluliselt praktilisem ning rohkemates kohtades rakendatav. Üks võimalus selleks on konstrueerida vastaselektrood täituri sisse ning süsteem kapseldada. Õhurakendusteks võib asendada kullatud volframvedru mõne kergema metalliga ning valida mõõtmed vastavalt rakendusele.

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli välja töötada vedruelektroodiga polümeertäituri valmistamise ning iseloomustamise meetodid. Selliste mugavduvate mikrotäiturite arendamine on tähtis tehnoloogia arengule kaasaaitamiseks - ilma liigutust läbiviiva või kontrolliva osata seadmes on seadmete koostamine keeruline.

Töö käigus uuriti elektroodidele polüpürrooli sadestamist erinevate puhastus- ning sünteesimeetoditega. Kokku sooritati 14 sünteesi, millest valmis seitse töötavat täiturit. Töötati välja unikaalsed meetodid mikrovedrude tegemiseks ning täituri liikumise analüüsiks. Töö käigus valmis optimaalse lineaartäituri valmistamiseks vajalik eeskiri.

Optimaalse täituri vedruelektroodi ja polümeeri vaheline kontakt on monoliitne ning pidev, mis on tingitud pinna puhastamise meetodikast, sünteesilahuses konditsioneerimisest ning eelsünteesist. Tulemuste põhjal selgus, et kriitiliseim parameeter täituri deformatsiooni ulatuse määramiseks on polümeeri kasv vedru keeruvahedes. Esitatud hüpotees kinnitati: liigutus toimub polümeeri ruumala kasvu arvelt, mistõttu suureneb keeruvahe ning kokkuvõttes pikeneb terve täitur. Kuid vaid keeruvahe kinni kasvamisest ei piisa, polümeeri kogus peab olema optimaalne, et sel oleks piisavalt jõudu vedru keeruvahet suurendada.

Deformatsiooni korratavus e süsteemi stabiilsus teeb antud täituri usaldusväärseks mikro-seadme osaks. Erinevateks arengusuundadeks võib pakkuda vedrumaterjali varieerimise mõne kergema metalli vastu ning erinevate elektrolüüdi ning lahusti kombinatsioonide arendamine. Samuti võib laialdasemat rakendust pakkuda süsteemi õhukeskkonnale sobivaks tegemine.

Polymer actuators with coil electrodes - summary

The focus of this work was to develop methods for the fabrication and characterisation of polymeric actuators with coil electrodes. Developing such compliant microactuators is essential to help the development of technology - without inducing and/or controlling motion, it is difficult to create devices.

This work investigated the deposition of polypyrrole on coil electrodes, optimizing the cleaning methods and the synthesis conditions. 14 syntheses were completed in total, resulting in seven functional actuators. Unique methods to create the microcoils and to analyse the motion of the actuators were developed. An optimal protocol to fabricate linear actuators was described.

The optimal approach ensures a continuous and monolithic contact between the coil electrode and the polymer, thanks to the methods used for cleaning the electrode surface, conditioning in the synthesis mixture, and a presynthesis step. The results show that the most critical parameter defining the deformation range is the growth of the polymer in the gaps between coils. The initial hypothesis was confirmed: the movement is induced by the combined change in coil gap size throughout the actuator due to the change of the volume of the polymer. The polymer should not only span the gap but reach an optimal mass to have enough power to alter the coil gap size.

The repeatability of deformation *i.e.* the stability of the system makes the developed actuators a reliable part for any microdevice. Going forward, a variety of developments could be undertaken - a lighter actuator could be created using lighter coil materials, a different electrolyte and solvent combination could be developed; a wider range of applications could be obtained with air-operable systems.

Kirjandus

- [1] Ronald Van Ham, Thomas G. Sugar, Bram Vanderborght, Kevin W. Hollander, and Dirk Lefeber. Compliant actuator designs. *IEEE Robotics & Automation Magazine*, 16(3):81–94, sept 2009. doi: 10.1109/MRA.2009.933629.
- [2] Susumu Hara, Tetsuji Zama, Wataru Takashima, and Keiichi Kaneto. Polypyrrole–metal coil composite actuators as artificial muscle fibres. *Synthetic Metals*, 146(1): 47 – 55, 2004. ISSN 0379-6779. doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.06.021>.
- [3] Jie Ding, Lu Liu, Geoffrey M. Spinks, Dezhi Zhou, Gordon G. Wallace, and John Gillespie. High performance conducting polymer actuators utilising a tubular geometry and helical wire interconnects. *Synthetic Metals*, 138(3):391 – 398, 2003. ISSN 0379-6779. doi: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00453-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00453-8).
- [4] Eduard Brindfeldt ja Urmo Lepiksoo. Mehhantroonika seadmed. täiturid. http://www.tthk.ee/MEH/Taiturid_1.html. Vaadatud: 20.05.2019.
- [5] Jun Shintake, Samuel Rosset, Bryan Schubert, Dario Floreano, and Herbert Shea. Versatile soft grippers with intrinsic electroadhesion based on multifunctional polymer actuators. *Advanced Materials*, 28(2):231–238, 2016. doi: 10.1002/adma.201504264.
- [6] Danial Sangian, Javad Foroughi, Syamak Farajikhah, Sina Naficy, and Geoffrey M Spinks. A bladder-free, non-fluidic, conductive McKibben artificial muscle operated electro-thermally. *Smart Materials and Structures*, 26(1):015011, dets 2016. doi: 10.1088/1361-665x/26/1/015011.
- [7] Dong-Dong Han, Yong-Lai Zhang, Jia-Nan Ma, Yu-Qing Liu, Bing Han, and Hong-Bo Sun. Light-mediated manufacture and manipulation of actuators. *Advanced Materials*, 28(38):8328–8343, 2016. doi: 10.1002/adma.201602211.
- [8] Byeongmoon Jeong and Anna Gutowska. Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications. *Trends in Biotechnology*, 20(7):305 – 311, 2002. ISSN 0167-7799. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(02\)01962-5](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(02)01962-5).

- [9] Mihaela Beregoi, Nicoleta Preda, Alexandru Evanghelidis, Andreea Costas, and Ionut Enculescu. Versatile actuators based on polypyrrole-coated metalized eggshell membranes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(8):10173–10181, 2018. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01489.
- [10] Theodore Manouras and Maria Vamvakaki. Field responsive materials: photo-, electro-, magnetic- and ultrasound-sensitive polymers. *Polym. Chem.*, 8:74–96, 2017. doi: 10.1039/C6PY01455K.
- [11] Yoseph Bar-Cohen (ed). *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*. Number 2. SPIE Press, 2004.
- [12] Yoseph Bar-Cohen and Iain A. Anderson. Electroactive polymer (eap) actuators—background review. *Mechanics of Soft Materials*, 1(1):5, Mar 2019. ISSN 2524-5619. doi: 10.1007/s42558-019-0005-1.
- [13] Rauno Temmer. *Electrochemistry and Novel Applications of Chemically Synthesized Conductive Polymer Electrodes*. PhD thesis, University of Tartu, 2014.
- [14] Toribio F. Otero and José G. Martínez. *Conducting Polymers as EAPs: Fundamentals and Materials*, pages 237–255. Springer International Publishing, Cham, 2016. ISBN 978-3-319-31530-0. doi: 10.1007/978-3-319-31530-0_11.
- [15] Daniel Melling, Jose G. Martinez, and Edwin W. H. Jager. Conjugated polymer actuators and devices: Progress and opportunities. *Advanced Materials*, 0(0):1808210. doi: 10.1002/adma.201808210.
- [16] Toribio F. Otero, Maria T. Cortés, and Gemma Vázquez Arenas. Linear movements from two bending triple-layers. *Electrochimica Acta*, 53(3):1252 – 1258, 2007. ISSN 0013-4686. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.081>.
- [17] Gursel Alici, Rahim Mutlu, Daniel Melling, Edwin W. H. Jager, and Keiichi Kaneto. *Conducting Polymers as EAPs: Device Configurations*, pages 257–291. Springer International Publishing, Cham, 2016. ISBN 978-3-319-31530-0. doi: 10.1007/978-3-319-31530-0_12.
- [18] Wen Zheng, Philip G Whitten, and Geoffrey M. Spinks. Polypyrrole actuators: the effects of polymer thickness and voltage scan rate on fractional charging and

- isotonic actuation strain. *Multifunctional Materials*, 1(1):014002, okt 2018. doi: 10.1088/2399-7532/aae3e0.
- [19] Shalini Kulandaivalu, Zulkarnain Zainal, and Yusran Sulaiman. Influence of monomer concentration on the morphologies and electrochemical properties of PEDOT, PANI, and PPy prepared from aqueous solution. *International Journal of Polymer Science*, sept 2016. doi: 10.1155/2016/8518293. URL <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8518293>.
- [20] Seth Rasmussen. Early history of polypyrrole: The first conducting organic polymer. *Bulletin for the history of chemistry / Division of the History of Chemistry of the American Chemical Society*, 40:45–55, 09 2015.
- [21] Chemspider. Pyrrole. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7736.html>, . Vaadatud: 18.01.2019.
- [22] Tatyana V. Vernitskaya and Oleg N. Efimov. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 66(5):443.
- [23] Asta Kausaite-Minkstiniene, Viktor Mazeiko, Almira Ramanaviciene, and Arunas Ramanavicius. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 483:224 – 231, 2015. ISSN 0927-7757. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.008>.
- [24] Lee M. Fischer, Maria Tenje, Arto R. Heiskanen, Noriyuki Masuda, Jaime Castillo, Anders Bentzen, Jenny Émneus, Mogens H. Jakobsen, and Anja Boisen. Gold cleaning methods for electrochemical detection applications. *Microelectronic Engineering*, 86(4):1282 – 1285, 2009. ISSN 0167-9317. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.11.045>. MNE '08.
- [25] Gordon Wallace, G. M. Spinks, Leon A. P. Kane-Maguire, and Peter R. Teasdale. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, Third Edition*. 01 2008. doi: 10.1201/9781420067156.
- [26] Sandmeyer Steel Company. Specification sheet: Alloy 316/316L. <https://www.sandmeyersteel.com/images/316-316L-317L-spec-sheet.pdf>. Vaadatud: 27.04.2019.

-
- [27] Chemspider. Propylene carbonate. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7636.html>, . Vaadatud: 29.05.2019.
- [28] Stannol. Technical Data Sheet: Stannol - solder- Sn60Pb40 and Sn63Pb37. <http://www.farnell.com/datasheets/319085.pdf>. Vaadatud: 29.05.2019.
- [29] Yanzhe Wu, Gursel Alici, John David W. Madden, Geoffrey M. Spinks., and Gordon G. Wallace. Soft mechanical sensors through reverse actuation in polypyrrole. *Advanced Functional Materials*, 17(16):3216–3222, 2007. doi: 10.1002/adfm.200700060.
- [30] Wolfgang Wernet and Gerhard Wegner. Electrochemistry of thin polypyrrole films. *Die Makromolekulare Chemie*, 188(6):1465–1475. doi: 10.1002/macp.1987.021880621.
- [31] J. Joo, J. K. Lee, S. Y. Lee, K.Š. Jang, E. J. Oh, and A. J. Epstein. Physical characterization of electrochemically and chemically synthesized polypyrroles. *Macromolecules*, 33(14):5131–5136, 2000. doi: 10.1021/ma991418o.

Tänuavaldused

Soovin tänada töö juhendajaid Tarmo Tamme ja Indrek Musta igakülgse abi, nõu ja toetuse eest. Samuti tänan Urmas Johansonit, Pille Rinnet, Hans Priksi ning kõiki teisi laboriliikmeid inspireeriva ja toetava õhkkonna eest. Olen tänulik oma lähedastele, eriti füüsika, keemia ja materjaliteaduse 2016. a kursusele, kes tegid viimased kolm aastat parimaks ajaks minu senises elus.

Lisa A. Ülevaatlük tabel kõikidest sünteesidest

Kõik varieeritavad elemendid on kokkuvõtlikult esitatud tabelis 2. Sünteesid on esitatud kronoloogiliselt. Voolutihedus on eeldatud arvutuslikult. Kasutatud lühendid: Au-W - kullatud volfram, Ta - tantaal, T316 - happekindel teras 316, RTR - risttahukrakk, SR - silinderrakk, Py - pürrool, org. lah - orgaanilised lahustid, deion. vesi - deioniseeritud vesi.

TABEL 2: Sünteesitingimused

Substraat	Rakk	Temp (°C)	Lahus	Voolu- tihedus (mA cm ⁻²)	Aeg (h)	Eeltöötlus
Au-W, Ta vedrud, hõõgniit	RTR	-22	0.2M LiTFSI - PC, 0.2M Py	0.1	17	org lah; deion. vesi
Au-W vedru	RTR	-22	0.2M LiTFSI - PC, 0.2M Py	0.1	17	org lah; deion. vesi
Ta vedru	RTR	-22	0.2M LiTFSI - PC, 0.2M Py	0.1	17	org lah; deion. vesi
Au-W traat ja vedru	RTR	22	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py	0.1	17	org lah; deion. vesi
Au-W, Au traadid	RTR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py	0.75	15	org lah; deion. vesi, Au traat ei olnud pestud
Au-W, Au, T316 traadid	RTR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py, ca 1.5 ml H ₂ O (2% w/w)	0.1	17	org lah; deion. vesi, elkem puhastamine (+,-)

TABEL 2: Sünteesitingimused

Substraat	Rakk	Temp (°C)	Lahus	Voolutihedus (mA cm ⁻²)	Aeg (h)	Eeltöötlus
Au-W, Au, T316 traadid	RTR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py, ca 1.5 ml H ₂ O (2% w/w)	0.1	17	org lah; deion. vesi, el kem puhastamine (-, +)
Au-W vedru (V1)	SR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py, ca 1.5 ml H ₂ O (2% w/w)	0.1	16	org lah; deion. vesi, el kem puhastamine (-, +)
Au-W vedru (V2)	SR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py, ca 0.4 ml H ₂ O (2% w/w)	0.1	17	org lah; deion. vesi. elkem puhastamine (-, +), 40 min ootamine sünteesilahuses enne sünteesi
Au-W vedru (V3)	SR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py	0.1	17	org lah; deion. vesi, elkem puhastamine (-, +); enne sünteesi sünteesilahuses ca 20 min ootamine; eelsüntees

TABEL 2: Sünteesitingimused

Substraat	Rakk	Temp (°C)	Lahus	Voolu- tihedus (mA cm ⁻²)	Aeg (h)	Eeltöötlus
Au-W ved- ru (V4)	SR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py	0.1	12	org lah; deion. vesi, elkem pu- hastamine (-, +, lühis); enne sünteesi süntee- silahuses ca 20 min ootamine; eelsüntees
Au-W ved- ru (V5)	SR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py	0.1	12	org lah; deion. vesi, elkem pu- hastamine (-, +, lühis); enne sünteesi sün- teesilahuses ca 1,5 h ootamine; eelsüntees
Au-W ved- ru (V6)*	SR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py	0.1	12	org lah; deion. vesi, elkem pu- hastamine (-, +, lühis); konts HCl hoidmine ca 20 min (pool ajast sooja vee vannis); enne sünteesi sün- teesilahuses ca 2 h ootamine; eelsüntees

TABEL 2: Sünteesitingimused

Substraat	Rakk	Temp (°C)	Lahus	Voolutihedus (mA cm ⁻²)	Aeg (h)	Eeltöötlus
Au-W vedru (V7)**	SR	-15	0.2M NBu ₄ PF ₆ - PC, 0.2M Py	0.1	12	org lah; deion. vesi, elkem puhastamine (-, +, lühis); enne sünteesi sünteesilahuses ca 1,5 h ootamine; eelsüntees

*Täiturit ei uuritud lähemalt

**Süntees ebaõnnestus

Lisa B. *Polüpürroolikihi paksuse arvutamise valemite tuletus*

Polümeeri paksuse saab leida tiheduse valemist (1). Praeguses arvutuskäigus on jäetud lihtsuse mõttes traadi pindala konstantseks.

$$d = \frac{m}{S \cdot \rho}, \quad (1)$$

kus d - polümeeri paksus, m - polümeeri mass, S - vedrualuse traadi pindala ning ρ - polümeeri tihedus.

Polümeeri mass on leitav kaaludes ning ka sünteesi voolu järgi. Analüütilise kaaluga kaalumisel võib esineda kõrvalekaldeid seoses tundmatu koguse sünteesilahuse kogusega täituris. Sünteesi voolu järgi arvutades ei pruugi olla valitud dopeerimisaste õige ning osa voolu võib teadmata protsessideks kuluda. Polüpürrooli elektrokeemilisel sünteesil dopeerimisastmega 0,5 (ehk üks dopantioon viie pürrooli kohta) kulub 5 pürrooli ühendamiseks ningiooni dopeerimiseks 10 elektroni (st kaheksa elektroni nelja liitumisprotsessi jaoks, üks ahela radikaliseerimiseks ning üksiooni tekitamiseks). Sünteesimehhanism on kirjeldatud ptk 1.5.1.1. Seega saab sünteesi laengu koguse järgi leida liitunud pürrooliosakeste arvu (valem 2) ja dopantioonide arvu, mille kaudu on võimalik leida sadenenud pürrooli mass (valem 3).

$$N_{py} = I \cdot t \cdot C \cdot k, \quad (2)$$

kus I - voolutugevus, t - aeg, C - ühe küloni väärtus elementaarlaengus ning k - mitu pürroolimolekuli saab ühendada 10 elektroniga

$$m = \frac{M \cdot N}{N_A}, \quad (3)$$

kus M - molekulaarmass, N - tekkinud polüpürrooliahelate osakeste arv ja N_A - Avogadro arv.

Kokkuvõtlikult saa valemi 4 (analoog kirjandusest leituga [30]), mille alusel saab leida ka dopantioonide massi, kui k asendada dopantioonide tekke kogus 10 elektroni kohta.

$$d = \frac{M \cdot I \cdot t \cdot C \cdot k}{N_A \cdot S \rho} \quad (4)$$

Arvutustes on võetud polüpürrooli tiheduseks $\rho = 0,99 \text{ g cm}^{-3}$ [31], kuloni väärtuseks $C = 6.242 \cdot 10^{18}$, Avogadro arvuks $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$. Dopeerimisaste 0,2 ehk üks dopantioon viie pürrooli kohta. Täitur V3 mass analüütilise kaaluga kaalumisel oli 7,3 mg.

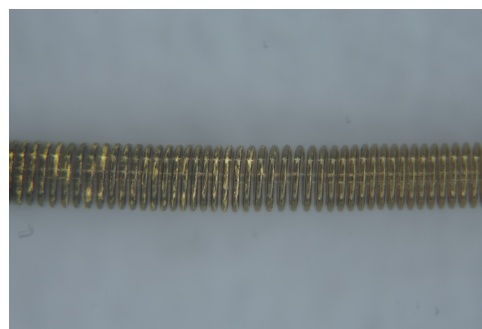
Lisa C. *Elektroodide puhtuse iseloomustamine (EDX analüüs)*

EDX-analüüs sooritati erineva puhastusastmega kuld- ja kullatud volframtraatidele. Elektrokeemilise puhastusega vähendati süsinikusignaali 21% ning eelneva "piraajaga" töötlemine vähendas signaali lisanduvad 4%. Süsinikusignaali täiesti kaotada ei õnnestunud, mis on ka levinud probleem. Volframi signaal puudus kõikidel kullatud volframist traatidel ja vedrudel, mis näitab, et kullakiht ei ole töötusega kahjustunud.

Pärast elektrokeemilist puhastust oli märgata visuaalset ebakõla kullatud volframvedrudel (vt joonis 22). Optilise mikroskoopia tulemusel (vt joonis 23) võis arvata, et kullakiht on kahjustada saanud ning volfram on esile tunginud. EDX seda ei kinnitanud ning jääb vaid arvata, et elektrokeemilise puhastuse käigus on kullakiht muundunud nii, et selle optilised omadused on muutunud.



JOONIS 22: Vedru peaks olema ühtlaselt kuldne, kuid on märgata tumedat ala vedru ülemisel poolel.



JOONIS 23: Optilise mikroskoobi pilt joonisel 22 nähtaval olevast tumedast alast. Tumedam värv vihjab volframi esiletungimisele, mida ei kinnitanud EDX.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kadri-Ann Valdur,

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

Vedru elektroodiga polümeertäitur,

mille juhendajad on Tarmo Tamm ja 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 litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates 31.05.2022 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.

Kadri-Ann Valdur

Tartu, 31. mai 2019. a.