

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut

**Juhtivpolümeeri dopeerimine funktsionaliseeritud
süsiniknanotorudega**

Georg Niit

Bakalaureusetöö

Juhendaja: PhD Tarmo Tamm

Kaitsmisele lubatud :

Juhendaja :

Allkiri, kuupäev

Tartu 2016

SISUKORD

Kasutatud lühendid	4
Sissejuhatus	6
Tänuõnad.....	7
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1 Juhtivpolümeerid	8
1.2 Juhtivpolümeeride süntees.....	10
1.3 Juhtivpolümeeride elektrokeemiline süntees.....	10
1.4 Polüpürrool	11
1.5 Ioonised juhtivpolümeersed aktuaatorid.....	12
1.6 Liigutuse mehhanism.....	13
1.7 Ioonvedelikud	14
1.8 Süsiniknanotorud	14
1.9 Süsiniknanotorude funktsionaliseerimine.....	16
1.9.1 Keemiline funktsionaliseerimine	16
1.9.2 Füüsikaline funktsionaliseerimine	17
1.10 Skaneeriv elektronmikroskoop	18
1.10.1 EDX spektroskoopia.....	20
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	21
2.1 Materjalid ja meetodid.....	21
2.1.1 Materjalid ning kemikaalid.....	21
2.2 Süsiniknanotorude puhastamine ja funktsionaliseerimine	21
2.2.1 Süsiniknanotorude puhastamine	21
2.2.2 Süsiniknanotorude funktsionaliseerimine	22

2.2.4 Süsiniknanotorude EDX analüüs.....	23
2.3 Juhtivpolümeeri elektrokeemiline sadestamine.....	23
2.4 Aktuaatorite ettevalmistamine.....	25
2.5 Aktuaatorite liikumisulatuse mõõtmine.....	26
3. TULEMUSED	27
3.1 EDX analüüs puhastatud nanotorudele.....	27
3.2 Süsiniknanotorude dispersioonide stabiilsus	28
3.3 Funktsionaliseeritud süsiniknanotorude EDX analüüs.....	29
3.4 Polümeeri sünteeside analüüs	30
3.5 Aktuaatorite liigutusomaduste uurimine	33
Kokkuvõte	35
Kasutatud kirjandus	37

Kasutatud lühendid

CP – juhtivpolümeer

PVDF – polüvinülideen difluoriid

PPy – polüpürrool

IEAP – ioonsed elektroaktiivsed polümeerid

RTIL – toatemperatuursed ioonvedelikud

SWCNT – üheseinalised süsiniknanotorud

MWCNT – mitmeseinalised süsiniknanotorud

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

ESEM – varieeruva kambriõhuga skaneeriv elektronmikroskoop

EDX – energia dispersiivne röntgenkiirgus

[EMIm][EtSO₄] – 1-etüül-3-metüülimidasoolium etüülsulfaat

[EMIm][TCM] – 1-etüül-3-metüülimidasoolium tritsüanometaniid

LiTFSI – liitium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid

MEG – monoetüleenglükool

POM – polüoksometalaat

DIPEA – diisopropüületüülamiin

Infoleht / Abstract

Juhtivpolümeeri dopeerimine funktsionaliseeritud süsiniknanotorudega

Käesolevas töös uuriti komposiitset PPy (polüpürrol) / MWCNT (mitmeseinaline süsiniknanotoru) materjali, kus funktsionaliseeritud süsiniknanotoru käituks dopant-ioonina. Materjali saamiseks tuli esmalt süsiniknanotorudega mitu protseduuri läbi viia. Nanotorud puhastati raskmetallidest ning seejärel töödeldi süsiniknanotorusid erinevate kontsentratsioonidega lämmastikhappega, et seintele funktsionaalrühmasid indutseerida. Modifitseeritud süsiniknanotorusid kasutati PPy elektrokeemilisel sünteesil, mis viidi läbi esmalt mikroelektroodidel ning seejärel kaheelektroodisel aktuaatori sünteesirakul.

Töö tulemusena õnnestus süsiniknanotorude külge funktsionaalrühmasid indutseerida, saadud süsiniknanotorud püsisid ka lahuses paremini. Eeldused elektrokeemilise sünteesi õnnestumiseks suudeti luua ning süntees õnnestus, siiski oli saadud PPy komposiit üsna ebaühtlane ning õhukeselt sadenenud, aktuaatorite valmistamiseks tuleb sünteesitingimusi edasi optimeerida.

Doping conducting polymers with functionalized carbon nanotubes

This thesis was focused on studying a composite polypyrrole (PPy)/ multi-wall carbon nanotube (MWCNT) material, in which functionalized MWCNTs would act as ionic dopants. In order to achieve the desired result, several procedures with MWCNTs had to be done. The carbon nanotubes were purified, followed by the functionalization of their sidewalls. Functionalized nanotubes were used as dopant ions in the polycondensation of pyrrole, which at first was carried out on microelectrodes, followed by larger scale experiment on two-electrode actuator cell.

As a result, MWCNT sidewalls were purified and functionalized. Modified CNTs (*carbon nanotubes*) also showed better dispersibility. The synthesis with functionalized CNTs was successful, however, the obtained composite was uneven and thin. Further optimization of the synthesis conditions is required for actuator preparation

CERC: T150 Materjalitehnoloogia / *Material technology*

Märksõnad / *keywords*: süsiniknanotorud, elektroaktiivne polümeer/ süsiniknanotoru komposiit / carbon nanotubes , electroactive polymer / carbon nanotube composite material

Sissejuhatus

Juhtivpolümeerid kujutavad endast materjale, mis nagu nimigi ütleb, võivad juhtida elektrit. Kuigi nende mehhaanilised omadused ei pruugi olla sama head kui teistel isolaatorpolümeeridel on nende elektrilised omadused väga erilised. Käesolevas töös uuritud juhtivpolümeer PPy on ka elektroaktiivne ehk elektrivälja mõjul PPy muudab oma omadusi, näiteks kuju. Seega võib materjali pidada nn "targaks materjaliks".

Süsiniknanotorud on tuntud oma väga heade mehhaaniliste ning elektriliste omaduste poolest. Neid on kasutatud paljudes komposiitmaterjalides, parandamaks materjali erinevaid omadusi. Süsiniknanotoru / EAP (elektroaktiivne polümeer) komposiitmaterjale on põhjalikumalt uuritud juba üle kümne aasta, kuid komposiitidest, kus süsiniknanotorud käitaks ainsa ioonilise dopandina meile teadaolevalt veel raporteeritud pole.

Antud töö eesmärgiks oli valmistada komposiitne süsiniknanotoru / PPy materjal, kus MWCNT (mitmeseinalised süsiniknanotorud) käitaks juhtivpolümeeris ainsa dopandina. Süsiniknanotoru saab dopandina käituda aga ainult siis, kui tema pinda funktsionaliseerida – moodustada ioonilisi rühmi.

Et ideed komposiitsest PPy / MWCNT materjalist ellu viia, püstitati kolm eesmärki:

- 1) süsiniknanotorude raskmetallidest puhastamine;
- 2) süsiniknanotorude funktsionaliseerimine;
- 3) MWCNT-ga dopeeritud elektroaktiivse juhtivpolümeeri elektrokeemiline süntees.

Kuna saadud materjali potentsiaalne rakendusvaldkond hõlmab aktuaatoreid, siis sooviti uurida ka saadud komposiidi realiseerimist ioonsetes juhtivpolümeersetes aktuaatorites.

Tänuõnad

Käesolevaga sooviksin tänada isikuid, kes olid abiks minu bakalaureusetöö valmimisel. Täna juhendajat Tarmo Tamme ning praktiliste näpunäidete ja soovitustega aitas Paul Jaakson.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Juhtivpolümeerid

Polümeere (materjale, mis sisaldavad pikki molekulaarsete struktuuridega ahelaid) võib eelkõige pidada isolaatoriteks. Kasutati neid elektrijuhtmete isoleerimiseks juba eelmise sajandi algul ning kasutatakse siiani. Polümeeride laialdane levik isolaatormaterjalina on ühtlasi ka põhjus, miks neid tõsisemalt uurima ning arendama asuti [1]. Pärast elektrit juhtiva polüatsetüleenide avastamist 1970-ndatel on aga üha rohkem kasvanud huvi juhtivpolümeeride (CP-juhtivpolümeer) vastu. Tänapäevaks tuntakse erinevaid juhtivpolümeere üle kahekümne viie. CP-d ühendavad endas nii metallide või pooljuhtide kui ka polümeeride positiivsed omadused. Neil on hea elektriline juhtivus, nad on küllalt paindlikud, heade optiliste omadustega ning kõige selle juures on neid ka lihtne sünteesida ning töödelda [2].

Juhtivpolümeerid jaotuvad nelja suuremasse klassi: konjugeeritud juhtivpolümeerid, laengu ülekandepolümeerid, ioonse juhtivusega polümeerid ja juhtiva materjaliga täidetud polümeerid.

Konjugeeritud juhtivpolümeerides vahelduvad polümeerahelas üksik- ja kaksiksidemetega sp^2 hübridiseerunud aatomid, mis tagavad polümeerile pooljuhi omadused. Konjugeeritud süsteem võimaldab elektronidel delokaliseeruda kogu ahela ulatuses ning seega võivad samu elektrone jagada mitmed aatomid. Delokaliseerumine on siiski limiteeritud kuloniliste interaktsioonide ning korratusega elektronide ning aukude vahel. Seega ei ole enne dopeerimist tegu elektriliste juhtidega ($S = \sim 10^{-10}$ S/cm).

Dopeerimise puhul on tegu protsessiga, kus neutraalne polümeer oksüdeeritakse (p-doping) või redutseeritakse (n-doping), tekkinud laeng kompenseeritakse vastasmärgiliste ionidega, juhtivpolümeeri kogulaeng on endiselt 0 tänu vastasioonide lähedasele ühendusele polümeeri laetud nõ selgrooga (peaahelaga). Dopeerimise tulemusena indutseeritakse polümeeri laengukandjad kas laetud polaronide (radikaalsed ioonid) või bipolaronidena (dikatioonid- või anioonid). Ühe elementaarlüli elektronide tõmbumine naaberlüli tuumade poole soosib laengu liikuvust nii piki ahelat kui ka ahelate vahel ning sageli nimetatakse nähtust ka „elektronide hüplemiseks“. Laengukandjate korrastatud liikumine polümeeri konjugeeritud ahelas võimaldabki juhtivpolümeeridel elektrit juhtida. See kui hästi polümeer elektrit juhib, sõltub aga keelutsooni laiusest (vahemaast valentstsooni ja juhtivustsooni vahel). Headeks näideteks konjugeeritud juhtivpolümeeridest on polüatsetüleen, polüpürrool ning polüaniliin [3][2][4].

1973. aastal avastas Heeger oma kolleegidega, et orgaanilised soolad, mis koosnesid tetratiofulvaleenist (TFF-elektronidoonor) ning 7,7,8,8-tetratsüano-*p*-kinondimetaanist, (TCNQ-elektronaktseptor) on madalatel temperatuuridel (*ca* -220 °C) väga head elektrijuhid, nende juhtivus oli võrreldav vase juhtivusega toatemperatuuril. Kõrge elektrilise juhtivuse põhjus omistati nn heeringa luude taolisele kristallstruktuurile, mille moodustasid lamedad TFF ja TCNQ. Sellises kristallstruktuuris kattuvad üksteisele lähedalasuvate molekulide d-orbitaalid moodustades katkematuid ühedimensionaalseid sidemeid. Vabade laengukandjate teke sellises süsteemis on võimalik tänu elektronide ülekandele doonor-aktseptor mehhanismiga. Kui iga TFF-i ja TCNQ molekuli kohta toimuks üks elektronüleminek, oleks juhtivustsoon tühi, moodustades isolaatori. Eksperimendi käigus avastati, et vaid 3/5 elektronidest molekuli kohta osaleb elektronülekandes ning seega jääb vabadel laengukandjatel ruumi liikumiseks. TFF-TCNQ sool on tüüpiliseks näiteks laenguülekanne juhtidest [2].

Pärast seda, kui Peter V. Wright avastas, et polüetüleenoksiid (PEO) suudab käituda naatriumi ja kaaliumi soolade võõrustajana, moodustades tahke polümeer/sool juhtiva kompleksi, on kasvanud huvi polümeersete elektrolüütide vastu, kuna nad on massilt kerged, paindlikud ning madalate töötluskuludega [5]. Erinevaid polümeere, näiteks PEO, PVDF ja PMMA on uuritud juba mitu kümnendit, kuid senini ei ole toatemperatuuridel kõrgemat juhtivust kui $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ suudetud saavutada. Üheks peamiseks tõkkeks peetakse mittetäielikku arusaamist juhtivusmehhanismist polümeerelektrolüütides. Elektriline juhtivus sellistes polümeerides sõltub eelkõige molekulaarsest liikuvusest ja laengu transpordist, kuid erinevalt keraamilist tüüpi elektrolüütidest, ei ole siin ioonne juhtivus seotud defektidega kristallstruktuuris, vaid pigem on see seotud ionide liikuvusega polümeeri amorfsetes piirkondades [6][7]. Tänapäeval kasutatakse ioonse juhtivusega polümeere näiteks Li-ioon akudes.

Juhtiva materjaliga täidetud polümeerid kujutavad endast polümeere, mis on täidetud mingi metalli või süsinikuga, moodustades polümeerkomposiidi. Kirjeldatud komposiidil on metalli elektrilised omadused, samas mehhaanilised omadused ning ka töötlemine on tüüpiline plastikutele või elastomeeridele. Elektrilaengu ja soojuse ülekande omadused määravad elektrilise- ja soojusjuhtivuse suuruse heterogeenses polümeerkomposiidis, kus juhtiv faas on moodustunud dispergeeritud metallist või süsinikust [8].

1.2 Juhtivpolümeeride süntees

Juhtivpolümeeride sünteesi võiks lugeda pisut loominguliseks protsessiks, kuna sünteesitingimused ning lõpp-produkti omadused on omavahel tugevalt seotud. Varieerides reagente, nende kontsentratsioone ning sünteesiparameetreid: aeg, temperatuur ja pH, saame vägagi erinevaid tulemusi. Sünteesida on võimalik nii keemiliste kui elektrokeemiliste meetoditega, mil mõlemil on omad head ja vead. Elektrokeemiline süntees võimaldab saada hästi kontrollitud omadustega polümeerikihi, mida soovisime ka käesolevas töös saavutada, kuid eelduseks on juhtiv aluspind ja saadud kiht ei ole lahustuv. Tööstuslikust perspektiivist vaadatuna, eelkõige suuremate koguste jaoks, on aga huvipakkavam arendada ning uurida keemilist sünteesi, et töötada välja lahustuv polümeervärv, mida oleks lihtne erinevatele pindadele kanda [9].

1.3 Juhtivpolümeeride elektrokeemiline süntees

Polümeer saab moodustuda sobivale anoodile monomeeri oksüdeerumisel. Rakendades monomeeri lahuses anoodile konstantset pinget (potentsiostaatiline meetod) või konstantset voolutugevust (galvanostaatiline meetod), käivitub sünteesirakus elektro-polümerisatsiooni-reaktsioon, kus saadusena tekib anoodile vastava polümeeri dopeeritud kiht. Kasutatakse ka potentsiodünaamilist meetodit, kus elektroodil muudetakse tsükliliselt pinget, nii et juhtivpolümeer on vastavalt kas dopeeritud või mittedopeeritud olekus [10].

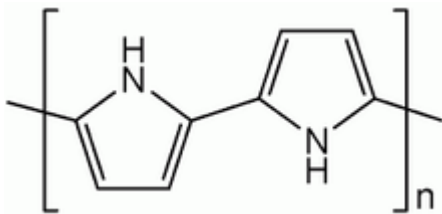
Elektrokeemiline polümeriseerumine algab monomeeri elektroni loovutamise ja tekib radikaal-katsoon, edasi reageerib katsoon radikaalse paardumise käigus juba ülejäänud monomeeridega. Pärast radikaal-katsoonide paardumist toimub nüüd juba dimeeri deprotoneerumine ning tsüklil kordub uuesti kuniks lahuses jätkub monomeere. Kuna aga moodustunud polümeer jääb positiivse laenguga, sest dimeere, tetrameere jne on lihtsam oksüdeerida, kuid raskem paari panna, on laengu tasakaalustamiseks vaja anioone, mida võimaldab elektrolüüdi lahus.

Kogu protsessi tulemused sõltuvad sünteesitingimustest, näiteks kui anoodile rakendatud pinge on liiga madal, on oksüdeerumine liiga aeglane ning korralikku polümeeri ei teki. Liialt kõrge pinge viib aga polümeeri üle-oksüdeerumiseni ning polümeerne kiht on poorne ja ei juhi enam niivõrd hästi. Tekkiva polümeeri omadusi mõjutab suuresti ka voolutihedus. Tiheda ja ühtlase

materjali saamiseks sobivad madalad voolutihedused. Lisaks on tähtis valida õige solvent ning elektrolüüt, mille potentsiaali aken oleks suur. Katsed on näidanud, et väga oluliseks aspektiks on ka sünteesitemperatuur, nimelt on madalamatel temperatuuridel sünteesitud polümeerid parema elektrilise juhtivusega kui polümeerid, mis on kõrgemate temperatuuride juures sünteesitud. Kokkuvõtvalt võib öelda, et juhtivpolümeeride süntees ning just soovitud omadustega polümeeri saamine pole nii lihtne kui pealtnäha arvata võib [11][12][13].

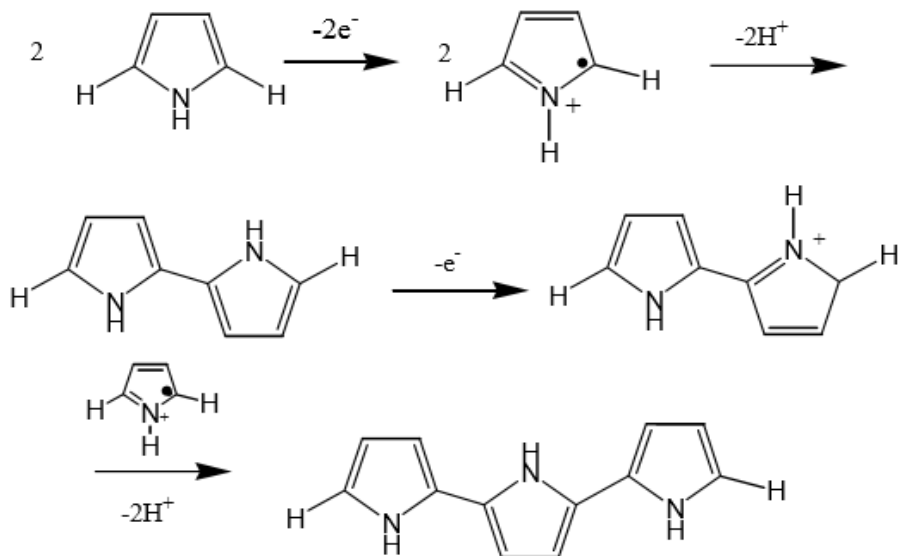
1.4 Polüpürrool

Polüpürrool avastati juba 1916. aastal, mil monomeeri keemilise oksüdatsiooni tulemusel saadi tume polüpürrooli pulber [14]. Polüpürrool (vt joonis 1) on huvi pakkunud oma paljude heade omaduste poolest. Näiteks on sel hea keemiline stabiilsus õhus ja vees, ta on kergesti ning paindlikult sünteesitav ning eriti on polüpürrool tähelepanu pälvinud oma bioühilduvate omaduste poolest. Kuigi neutraalne polüpürrool ise ei ole kuigi juhtiv, on tema oksüdeeritud vormid head elektrijuhid [12][2].



Joonis 1. Polüpürrooli struktuurimudel

Polüpürrooli süntees on võimalik nii keemiliste kui ka elektrokeemiliste oksüdatiivsete polümerisatsioonireaktsioonidega (tegelikult polükondensatsioon), kus monomeeriks on loomulikult pürrool (vt Joonis 2).



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

Tekkinud polüpürrool sisaldaks pikka konjugeeritud süsinikahelat, kuid reaalsuses sisaldavad ahelad siiski ka defekte ning konjugatsiooni ulatus ei ole väga pikk. Polümeer omab ka resonants-struktuure, mis meenutavad aromaatsid ja kinoidseid vorme. Siiski, sellises naturaalses olekus, nagu näha joonisel 2, ei ole polümeer elektrit juhtiv, kuid muutub juhtivaks pärast oksüdeerumist. Laeng, mis seondub oksüdeeritud vormiga on tavaliselt delokaliseeritud mitme pürrooli lüli vahel ning saab moodustada katiooni või dikatiooni. Kui süntees on olnud keemiline, näeb polüpürrool välja nagu tume (mustjassinine) pulber (lisaks pulbrilisele kujule, on võimalikud ka dispersioonid ning geel). Kui aga süntees on toimunud elektrokeemiliste võtetega, siis saab sõltuvalt monomeeri ja laenguhulgast kasvatada elektrodile soovitud paksusega mittelahustuva, kuid punduva PPy kihi [15].

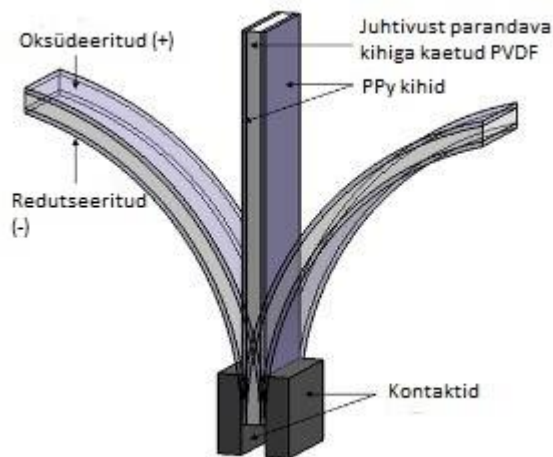
1.5 Ionsed juhtivpolümeersed aktuaatorid

Ionsed elektroaktiivsed aktuaatorid (IEAP aktuaatorid) on üks aktuaatorite liike, mis suudavad funktsioneerida väga madalate pingete juures (tavaliselt 1-3 V). Kihilised IEAP aktuaatorid koosnevad keskest ionvahetusmembraanist (nt Nafion või PVDF) ning EAP, süsinikmater-

jali või mingi nende komposiidi kihtidest kahel pool membraani. Selliste aktuaatorite liigutusmuster on klassikaliselt paindumine ühele või teisele poole. Võimalik on ka ühekihilise ehitusega aktuaator, mis koosnebki vaid juhtivast kihist ning lahuses töötades on sellisel juhul liigutusmuster lineaarne.

1.6 Liigutuse mehhanism

Kuigi erinevad IEAP-d liigutavad visuaalselt sarnaselt, võib spetsiifiline liigutuse mehhanism olla üsnagi erinev. Ülalpool kirjeldatud kihiline struktuur moodustab elektrokeemilise raku. Kui juhtivate kihtide vahel tekib potentsiaalide erinevus või kui kihtide vahelt läheb mingi laeng läbi, laetakse kogu struktuur nagu kondensaator. Et säilitada laengute neutraalsus kihtide vahel, liiguvad elektrolüüdi anioonid või katioonid läbi ionivahetusmembraani vastavalt laetud kihile. Valdavalt toimub IEAP aktuaatorite liigutus ionide liikumise tagajärjel, kuid mingi osa on ka solvendi molekulide liikumisel polümeerikihtide siseselt, et tasakaalustada ionide kontsentratsioone, samuti on oma osa ka kulonilistel tõukumistel ning konformatsioonilistel muutustel [16][17].



Joonis 3. Struktuur ja skemaatiline ülevaade liigutuse mehhanismist kihilise PPy aktuaatori näitel.

1.7 Ioonvedelikud

Vedelik, mis on jahutatud alla sulamistemperatuuri, peaks kristalliseeruma, kuid selleks, et see toimuks on vaja mingit algset tsentrit, mille ümber saab tekkima hakata kristalliline struktuur. Vedelikku jahutades hakkab tavaliselt viskoossus kasvama, mis pärssib esimeste kristallide moodustumist. Kui aga kristalle ei tekigi, on võimalik vedela faasi olemasolu alla tema sulamistemperatuuri. Edasi temperatuuri alandades moodustub amorfne (mitte-kristalliline) tahke faas. Ioonsete vedelike puhul võib sulamistemperatuuri ja nõ kristalliseerumistemperatuuri vahe olla kuni 200 °C ([PrMeIm][Cl] puhul). Ehk ioonseteks vedelikeks võib nimetada soolasid, mis on madalatel temperatuuridel vedelas olekus. Madalateks temperatuurideks peetakse üldiselt temperatuure, mis jäävad alla 100 °C, kuid eristatakse ka RTIL-e (RTIL-toatemperatuurised ioonvedelikud), mis on vedelad toatemperatuuril. Ioonsetel vedelikel on kõrge elektriline juhtivus ning lai elektrokeemiline aken, seejuures on nad on stabiilsed ümbritseva keskkonna suhtes. Lisaks ei ole nad ka tuleohtlikud ning neil on sisuliselt olematu aururõhk. Kõik need omadused on muutnud ioonvedelike kasutamise aktuaatorites ning elektrokeemilistes kondensaatorites ihaldusväärseks, kuid nende suur viskoossus on siiani probleemiks. Täna kasutatakse ioonvedelikke IEAP aktuaatorites mitmete uurimisrühmade poolt, kuna neil on elektrolüütide ees mitmeid eeliseid. Ioonsete vedelike kasutuselevõttuga on suudetud aktuaatorite eluiga märgatavalt tõsta, kuna ioonvedelikel on madal aururõhk ning aktuaatorid ei kuiva õhus töötades ära, samuti saab laiema elektrokeemilise akna tõttu pisut kõrgemaid potentsiaale rakendada [18][19][20].

1.8 Süsiniknanotorud

Süsiniknanotoru (CNT-süsiniknanotoru) on süsiniku makromolekul, mida saab ette kujutada kui üksikut grafeenilehte, mis on silindriks kokku rullitud. Grafiidi struktuur näeb välja kui kihiline võrkaed, mis on koosneb kuusnurksetest süsinikahelatest üksteise peale laotatuna. Sedasama grafiiti kasutame ka tavalistes harilikes pliatsites, kus grafiidikihid libisevad üksteise

pealt väga kergelt, mistõttu saamegi grafiiti kasutada kirjutamiseks. Kui aga üksik grafiidileht ehk grafeen kokku rullida, muutub struktuur väga tugevaks, lausa tugevamaks kui karastatud teras. Süsiniknanotorud omavad lisaks tugevusele veel mitmeid häid omadusi. Näiteks on nad kerged, paindlikud, termiliselt stabiilsed ning keemiliselt inertsed. Lisaks on nad ka elektrit juhtivad ning sõltuvalt kiraalsusest võivad olla kas metallilised või pooljuhid [9]. Üldiselt ei armasta loodus eriti homogeeniseid süsteeme ning püüdleb alati entroopia kasvu suunas, nii on ka süsiniknanotorude puhul. Süsiniknanotorud võivad kasvada nii üheseinalisteks (SWCNT-üheseinaline süsiniknanotoru) kui ka mitmeseinalisteks (MWCNT-mitmeseinaline süsiniknanotoru), nende kiraalsus võib ühe nanotoru ulatuses muutuda, tekitades olukorra, kus näiteks 1/3 nanotorust on metalliline ja 2/3 on pooljuhi omadustega. Lisaks ei ole praktiliselt ideaalset süsiniknanotoru, mis oleks moodustunud vaid kuusnurkadest, alati sisaldavad süsiniknanotorud ka mingil määral defekte, mis mõne rakenduse jaoks ei olegi nii halvad. Tulles mõõtmete juurde, siis SWCNT-l võib diameeter olla väiksem kui nanomeeter ning ulatuda kümne nanomeetrini [21][22]. MWCNT-de diameeter võib küündida ka 100 nm-ni, süsiniknanotorude pikkus võib aga varieeruda suures ulatuses, kus lühemad torud on tüüpiliselt saja nanomeetri pikkused, kuid pikimad võivad kasvada suisa poole meetrini [23]. Omaduste poolest on süsiniknanotorud küllaltki ainulaadsed. Nende elastsusmoodul võib ulatuda 1 TPa-ni ning tõmbetugevus 100 GPa-ni, seega on süsiniknanotorude tugevus üle 10 korra suurem kui praegu tööstuses toodetavatel kangastel. Ka CNT-de elektrilised ning soojuslikud omadused on väga head, näiteks metalliliste MWCNT-de elektrijuhtivus võib küündida $10^9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ -ni ja SWCNT-de soojusjuhtivus toatemperatuuril ulatuda $3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ -ni, mis ületab teemanti soojusjuhtivuse.

Süsiniknanotorusid hakati põhjalikult uurima 1990. aastate algul, uurimise initsieeris esimene tööstuslik MWCNT-de süntees 1980. aastatel. Eriti on aga huvi CNT-de vastu tõusnud viimase aastakümne jooksul. 2006. aastast on süsiniknanotorude tootmismahud kümnekordistunud ning kõikvõimalike CNT-dega seotud teadusartiklite hulk kasvab siiani. Enamik toodetud CNT-dest kasutatakse komposiitmaterjalides ja õhukeste kiledena, kuid orienteerumata süsiniknanotorudel on limiteeritud omadused. Organiseeritud CNT struktuurid, näiteks nanaotorumetsad, näitavad aga üles üksikutele nanotorudele sarnaseid omadusi suuremas skaalas, avardades oluliselt potentsiaalseid rakendusvaldkondi. Siiski jäävad praegused makroskaalalised süsiniknanotorude struktuurid oma omaduste poolest veel palju alla üksikutele süsiniknanotorudele [24].

1.9 Süsiniknanotorude funktsionaliseerimine

Kuigi süsiniknanotorude rakendusvaldkond on väga lai, ei avaldu CNT-de kogu potentsiaal. Funktsionaliseerimata süsiniknanotorude aatomid on keemiliselt väga stabiilsed oma aromaatses sideme tõttu ning seetõttu on süsiniknanotorud inertsed ja saavad ühilduda ümbritseva keskkonnaga peamiselt vaid van der Waalsi interaktsioonide kaudu. Seega nähakse tõsiselt vaeva, et modifitseerida CNT-de pinna omadusi. Süsiniknanotorude funktsionaliseerimise võimalused saab suures plaanis jagada kaheks: keemilisteks ja füüsikalisteks meetoditeks [25].

1.9.1 Keemiline funktsionaliseerimine

Keemiline funktsionaliseerimine põhineb kovalentse sideme moodustumisel süsiniku aatomi ja funktsionaalrühma vahel. Kovalentse sideme moodustumine võib toimuda kahte moodi - otseselt või kaudselt. Otsesest kovalentse sideme moodustumist süsiniku aatomi ja funktsionaalrühma vahel seostatakse hübridisatsiooni muutusega sp^2 -st sp^3 -ks ning samaaegset konjugeeritud süsteemi kadumist. Seda protsessi saab esile kutsuda, pannes süsiniknanotoru reageerima mingi kõrge reaktiivsusega ainega, näiteks fluoriga.

Kaudne kovalentse sideme moodustumine või ka defektipõhine funktsionaliseerimine kasutab ära defektipiirkondade suuremat keemilist reaktiivsust. Defektipiirkonnad on tavaliselt nanotorude otstes, aukude ümber või ka grafeeni võres, kus kuusnurkade asemel on sisse juhtunud mõni viisnurk või seitsenurk. Samuti peetakse defektipiirkondadeks ka hapniku sisaldavaid osasid. Kuna defektipiirkonnad on märksa reaktiivsemad, luuakse neid oksüdatiivse söövitamise käigus juurde. Seda tehakse tugevate oksüdeerivate hapete näiteks HNO_3 , H_2SO_4 või nende seguga, samuti võib kasutada teisi tugevaid oksüdeerijaid, näiteks $KMnO_4$, osooni

või reaktiivset plasmat. Defektid, mis tekitatakse oksüdatiivse söövitamise käigus, tasakaalustatakse karboksüül (-COOH)- või hüdroksüül-(-OH) rühmadega.

Lisatud funktsionaalrühmad muudavad süsiniknanotorud paremini reageerivateks ning neid on hõlpsam edasi modifitseerida, kasvõi näiteks biomolekulidega. Lisaks on selliselt funktsionaliseeritud süsiniknanotorud paljudes lahustites lahustuvad, kuna nende hüdrofoobne loomus on muudetud hüdrofiilsemaks polaarsete rühmade lisamisega. Keemiliselt funktsionaliseeritud süsiniknanotorud saavad moodustada tugevaid sidemeid paljude polümeeridega, andes CNT- põhiste nanokomposiitidele väärtuslikke omadusi juurde [26].

1.9.2 Füüsikaline funktsionaliseerimine

Keemiline funktsionaliseerimine tagab kasulike funktsionaalrühmade kinnitumise süsiniknanotorude külge, kuid hõlmab endas kahte suuremat miinust. Esiteks funktsionaliseerimise käigus saavad nanotorude seinad tugevalt kahjustada ning osadel juhtudel võivad nanotorud lausa väiksemateks tükkideks laguneda. Liigselt palju defekte halvendab ka mehhaanilisi omadusi, samuti saab häiritud nanotorude π -elektronsüsteem, tänu millele on süsiniknanotorud niivõrd head elektri- ja soojusjuhid. Teiseks on kasutatavad tugevad happed ja oksüdeerijad suures mahus kasutamiseks tülikad, keskkonnale ja inimesele ohtlikud, mistõttu on uute ja mahedamate meetodite välja töötamine väga oluline.

Mittekovalentne funktsionaliseerimine on alternatiivne meetod, muutmaks süsiniknanotorude omadusi. Süsiniknanotorude modifitseerimine toimub aromaatsete ühendite, pindaktiivsete ainete või polümeeride suspensioonis süsiniknanotorudega, kus näiteks polümeer hakkab ennast nanotoru ümber mähkima. See toimub tänu van der Waalsi interaktsioonidele ning π - π kuhjumisele CNT-de ja polümeerahela aromaatsete lülide vahel. Saadud polümeer-nanokomposiitsel materjalil on omadused, mida kumbki komponent eraldiseisvana näidata ei suuda [26][27].

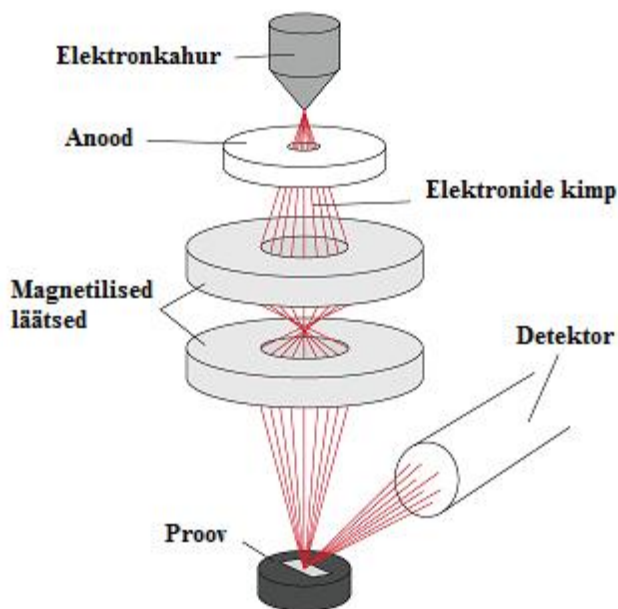
1.10 Skaneeriv elektronmikroskoop

SEM ehk skaneeriv elektronmikroskoop kasutab objektist suurendatud kujutise saamiseks valguse asemel elektroniikiirt. Elektroniikiiriga skaneeritakse objekti kindla vahemikuga ning registreeritakse objektilt saadud signaal, mis töödeldakse ekraanil kuvatavaks pildiks. Kuna elektronidel on palju väiksem lainepikkus kui nähtaval valgusel, saadaksegi väikestest objektidest teravam pilt, lisaks on ka sügavusteravus märksa parem. Siiski kaasnevad SEM-i kasutamisega ka teatud limiteerivad tegurid. Esiteks ei taha elektronid tavalises õhus väga lihtsalt liikuda, kuna nende teele satub palju liikumist takistavaid molekule, seega peaks proovi uurimine toimuma vaakumis. Samas kasvavad elektroniikiirte kasutamisega ka nõudmised proovile. Nimelt peab proov olema elektrit juhtiv, et pinnal ei tekiks laadumise efekti. Käesolevas töös kasutati aga ESEM-i (ESEM-varieeruva kambri rõhuga skaneeriv elektronmikroskoop), mis ei sea proovile nii kõrgeid nõudmisi, kuna rõhku varieerides pihustatakse proovikambris gaasi molekule, mis kannavad proovi pinnalt sinna kuhjunud laengu ära.



Joonis 4 Töös kasutatud Hitachi tm3000 ESEM koos EDX analüsaatoriga ED3000 (Oxford Instruments)

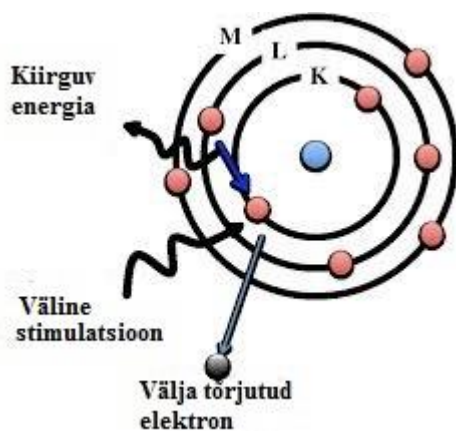
Elektronkiire ja proovi vahelise interaktsiooni tulemusel vabaneb mitmeid osakesi, mida erinevate detektoritega uuritakse. Levinumad signaali registreerimise moodused on 1) tagasihajunud elektronide loendamine, 2) sekundaarelektronide loendamine või 3) Auger elektronide loendamine. Kuid olenevalt detektorist ja proovist saab jälgida veel ka proovis tekkivat voolu, katodi luminesentsi, röntgenkiirgust ning läbivaid elektrone. Antud töös kasutati tagasihajunud elektronide loendamist ning uuriti tekkinud röntgenkiirgust EDX (EDX-energia dispersiivne röntgenkiirgus) detektoriga [28][29].



Joonis 5 Skaneeriva elektronmikroskoobi skemaatiline joonis

1.10.1 EDX spektroskoopia

EDX spektroskoopia kujutab endast analüütilist meetodit elementanalüüsiks. EDX spektroskoopia on võimalik tänu elementide erinevale atomaarsele struktuurile, mis tagab võimaluse eristada elemente nende karaktersete röntgenemissiooni spektrite järgi. Stimuleerimaks röntgenkiirguse emissiooni, suunatakse proovile kõrge energiaga laetud osakesi (näiteks elektrone), mis interakteerudes prooviga ergastavad proovi aatomis mõne sisemisel elektronkihil oleva elektroni kõrgemale energiatasemele või löövad suisa aatomist välja. Ergastatud elektron liigub kõrgemale nivoole ning jätab enda järele augu, mille täidab mõni kõrgemalt energianivoolt tulnud elektron. Erinevate nivooade energiatega vahe võib avalduda röntgenkiirgusega, mida EDX detektoriga mõõdetakse. Tüüpiliselt kasutatakse EDX-i raskemate elementide eristamiseks [30][31], kuid käesolevas töös kasutatud Oxford Instruments ED3000 on suuteline tuvastama elemente juba alates boorist.



Joonis 6 Energiadispersiivse röntgenkiirguse tekkimise põhimõtteskeem

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Materjalid ja meetodid

2.1.1 Materjalid ning kemikaalid

Kasutatud mitmeseinalised süsiniknanotorud välise diameetriga 60 nm, sisediameetriga 20 nm ning keskmise pikkusega 8 µm, olid soetatud Bayer MaterialScience AG-st Saksamaalt. CNTd on valmistatud katalüütiliselt keemilisel aurustusmeetodil ning massilt sisaldasid >95% süsinikku. Soolhape (37%), lämmastikhape (70%), vesinikperoksiid (30%), volfram polüoksometalaat (POM) ning monoetüleenglükool (MEG, puhtusega 99%) osteti Sigma Aldrichist. Pürrool (puhtusega 98%) oli enne kasutamist vaakum-destilleeritud ning hoiustatud sügavkülmikus inertgaasi atmosfääris. Sigma Aldrichist pärines ka 1-etüül-3-metüülimidiasoolium etüülsulfaat [EMIM][EtSO₄] ning naatrium dodetsüülbensulfaat (NaDBS), 1-etüül-3-metüülimidiasoolium tritsüanometaniid [EMIM][TCM] pärines Friedrich-Alexanderi Ülikoolist Saksamaalt. Liitium bis(trifluoro-metasulfonüül)imiid (LiTFSi, 99,95%) pärines Solvionicust. Polü-(vinülideendifluoriid-heksapropüleeni)(PVdF(HFP)) membraan pärines Arkema Chemicals' st. Vesilahuste valmistamiseks ja nanotorude pesemiseks kasutati Milli-Q+ vett.

2.2 Süsiniknanotorude puhastamine ja funktsionaliseerimine

Tingituna soovist kasutada juhtivpolümeeri dopandina süsiniknanotorusid, tuli esmalt läbi viia mitmeid protseduure, viimaks süsiniknanotorud soovitud kujule.

2.2.1 Süsiniknanotorude puhastamine

Töös kasutatud MWCNT-d tarnitakse järeltötluseta ehk sisaldavad muu hulgas katalüsaatorina kasutusel olnud raskmetallide jääke. Nanotorude puhastamiseks kasutasime töös HCl-i ning H₂O₂-te. Kaalutud kahele grammile töötluseta MWCNT-dele lisati 100 ml HCl-i (massiprotsendiga 37) ning vesinikperoksiidi (massiprotsendiga 30) suhtes 70:30 ning asetati kolmeks tunniks ultrahelivanni, kus dispersioon segunes. Ultrahelivann Bandelin Sonex digital 10P oli

seadistatud maksimaalsele võimsusele 380 W ning temperatuuriks valiti toatemperatuur, kuid teise tunni lõpuks oli temperatuur tõusnud 55 °C-ni, mis on tingitud ultraheli energia neeldumisest. Pärast ultrahelivannis töötlust, dispersioon vaakumfiltriti läbi 10 µm poori suurusega filterpaberi ning pesti vee ja etanooliga. Filtraat oli värvusetu ning läbipaistev. Seejärel asetati MWCNT-d vaakumahju toatemperatuuril ning rõhul 2 mbar üleöö kuivama.

2.2.2 Süsiniknanotorude funktsionaliseerimine

Funktsionaliseerimiseks kasutati eelnevalt raskmetallidest puhastatud süsiniknanotorusid. Tabelis 1 on välja toodud kasutatud reagentide kontsentratsioonid. 0,3 g süsiniknanotorudele lisati 70 ml erinevate kontsentratsioonidega lämmastikhapet ning asetati ultrahelivanni kaheks tunniks 50-60 °C temperatuuri juures. Pärast kahte tundi filtriti dispersioon läbi 10µm poori suurusega filterpaberi ning pesti etanooli ning veega. Tekkinud filtraat oli värvusetu ning läbipaistev. Pärast pesemist asetati süsiniknanotorud koos filterpaberiga vaakumahju kuivama toatemperatuuril ning rõhul 2 mbar. Proovide B ning D jaoks kasutati lisaks lämmastikhappele veel vesinikperoksiidi. H₂O₂ töötlus oli identne lämmastikhappe töötlusele, ainult kasutatud nanotorud olid eelnevalt HNO₃-ga töödeldud.

Tähis	Reagent ja kontsentratsioon
A	-
B	8M HNO ₃ ja 3M H ₂ O ₂
C	15,8M HNO ₃
D	12M HNO ₃ ja 3M H ₂ O ₂

Tabel 1. Kasutatud oksüdeerijad ja nende kontsentratsioonid

2.2.3 Süsiniknanotorude dispersioonide valmistamine

Süsiniknanotorude dispersioonid valmistati 1 ml klaasviaalidesse, MWCNT-de kontsentratsioon lahuses oli 0,1% ning kõiki proove dispergeeriti 15 minuti jooksul Hielscher UP200S ultraheli protsessoriga, mille ultraheli sagedus on 24 kHz. Ultraheli protsessori amplituud oli reguleeritud 30% ning impulss 50% peale. Proovid IS ja S sisaldasid mõlemad 0,1% töötlemata süsiniknanotorusid ning mõlemat dispergeeriti ultraheli protsessoriga 10 minuti vältel. Proovi IS segati pärast ultraheli töötlust käsitsi 5 minuti jooksul ning jäeti siis seisma.

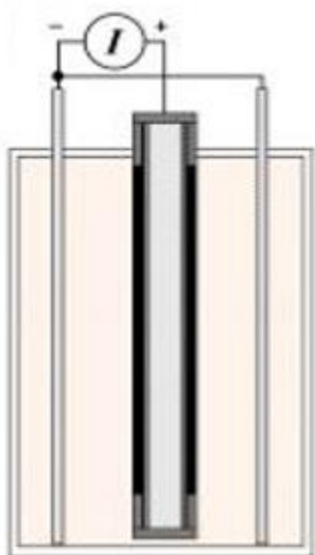
2.2.4 Süsiniknanotorude EDX analüüs

EDX analüüs viidi läbi, kasutades Hitachi TM-3000 ESEM-i Oxford Instruments SwiftED 3000 EDX analüsaatoriga. Enne proovi analüüsi teostati EDX detektori kalibratsioon, kus kalibratsiooni materjaliks valiti vasetükike. Süsiniknanotorude uurimiseks puistati väike kogus (5 mg) kahepoolsele elektrit juhtivale süsinikeibile ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) ning asetati seejärel proovikambrisse.

2.3 Juhtivpolümeeri elektrokeemiline sadestamine

Polümeerikihi saamiseks kasutati käesolevas töös elektrokeemilise sadestamise meetodit. Enne sadestamist valmistati ette alusmaterjal. Selleks valiti *ca* 3x3 cm suurune PVDF-i poorne membraan, mis elektrodide moodustamiseks kaeti ühelt poolt 20 nm paksuse kullakihi ja teiselt poolt 15 nm paksuse kihiga võrdse juhtivuse saamiseks. PVDF membraani magnetronkatmiseks kullaga kasutati Leica EM ACE600 aparatuuri. Sünteesianum, kuhu hiljem sukeldati kahe-elektroodne rakk, oli 45 ml suurune. Sünteesilahustes kasutati elektrolüüdina monoetüleenglükooli (MEG) ja vee segu (suhtes 50/50), Py ning NaDBS-i kontsentratsioon oli 0,2 M, nanotorudeta sünteesi tehti kokku neli. Funktsionaliseeritud süsiniknanotorudega sünteesid viidi esmalt läbi Micrux mikroelektroodidel (vt joonis 8), et hoida kokku nii lähteaineid kui ka aega ning et välja selgitada, kas ja milliseid tingimusi kasutades mastaapsem katse üldse tulemusi võiks anda. Funktsionaliseeritud süsiniknanotorudega sünteeside puhul jäi CNT-de kontsentratsioon 0,5-1,1% vahemikku ning POM-i kontsentratsioon oli 0,1 M. Elektrolüüdina

kasutati nii propüleenkarbonaati (PC) kui ka monoetüleenglükooli ja vee 1:1 segu. Sünteesilahuse happesuse muutmiseks kasutati orgaanilist alust diisoproületüülamiin (DIPEA). Lahuse juhtivust kontrolliti elektrokeemilise impedants-spektroskoopia mõõtmistega mikroelektroodidel. Süntees ise viidi läbi galvanostaatiliselt, tagamaks sadenemiskiiruse täpse kontrolli ning katse korratavuse. Protsessi läbiviimiseks kasutati potentsiostaati/galvanostaati PARSTAT 2273, mis hoidis kahe-elektroodsel rakul (vt joonis 7) konstantset voolutihedust $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 20000 sekundi vältel. Vastaselektroodiks oli roostevabast terasest võrk. Temperatuure (-20...-35 °C) hoidis Lauda Proline RP1845 krüostaat. Katse tulemusena sadestati polüpürrool PVDF-ist membraanile, kasutades kullaga kaetud membraani anoodina, mis oli tööelektroodiks.



Joonis 7 Elektrokeemilise sünteesi rakk: skemaatiline ja reaalne kujutis



Joonis 8 Micrux mikroelektroodid, tööelektroodi pindalaga 3,14 mm²

2.4 Aktuaatorite ettevalmistamine

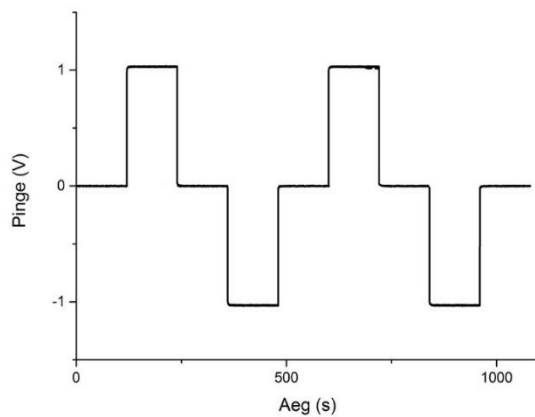
Pärast elektrokeemilist sünteesi pesti saadud PPy kihid hoolikalt vee ning etanooliga ning asetati vaakumahju rõhul 2 mbar ning temperatuuril 21,6 °C üle öö kuivama. Aktuaatorite valmistamiseks lõigati kõigepealt sünteesitud mitmekihilise struktuuri servad ära ning ülejäänud osa lõigati ribadeks, mille mõõdud olid 4x20 mm ning paksus varieerus vahemikus 135-144 µm. Pärast ribadeks lõikamist, kontrolliti üle ka iga aktuaatori läbi-takistused, veendumaks, et poleks lühist. Pikisuunalised takistused jäid vahemikku 0,5-1,7 kΩ. Pärast ülalkirjeldatud protseduure hoiti aktuaatoriribasid vähemalt 48 h soovitud elektrolüüdis. Kasutatud elektrolüüdid on välja toodud tabelis 2.

Elektrolüüt	Lühikirjeldus
LiTFSI	Laialtlevinud elektrolüüt kõrge suhtelise deformatsiooni ja suhtelise deformatsiooni määraga kasutatuna PPy poorse membraaniga aktuaatorites.
[EMIm][TCM]	Laia elektrokeemilise aknaga ionvedelik, väheviskoosne ning kõrge juhtivusega, kuid kipub hüdrolüüssuma [32].
[EMIm][EtSO ₄]	Viskoosne, üsna laia elektrokeemilise aknaga ionvedelik, kuid kipub hüdrolüüssuma [20][33].

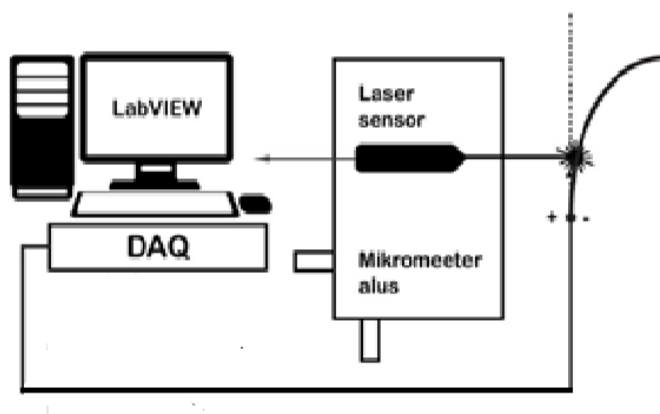
Tabel 2 Kasutatud elektrolüüdid

2.5 Aktuaatorite liikumisulatuse mõõtmine

Aktuaatorite liikumisulatust uuriti mõõteseadmega (vt joonis 10), mis kasutas Labview tarkvara liidestatud läbi PCI-6036E DAQ (*data aquisition device*) andmete kogumisseadme National Instrumentsilt ning lasermõõdikut LK-G82/LK-G3001P (Keyence). Aktuaatorid paigaldati lapiti kahe kontakti vahele nii, et 5 mm jäi klambrite vahele ning 35 mm pikkune osa sai vabalt liikuda. Liigutuse ulatust mõõtev laser seati paika XY-mikromeeter statiivi abil. Lasertäpp seati selliselt, et see jääks klamberkontaktist 3 mm kaugusele, vertikaalsuunas aktuaatori keskele. Kontaktidele rakendati perioodiline pinge (vt joonis 9) ning registreeriti vastav liigutuse ulatus 1080 s vältel. Rakendatud pinge amplituudiks valiti 1 V, nii et 120 s hoiti elektrodidel pinget 1 V, seejärel 120 s vältel oli pinge 0 V ning siis 120 s jooksul hoiti elektrodidel pinget -1 V.



Joonis 9 Aktuaatoritele rakendatud perioodiline pinge



Joonis 10 Aktuaatorite karakteriseerimise aparatuur

3. TULEMUSED

3.1 EDX analüüs puhastatud nanotorudele

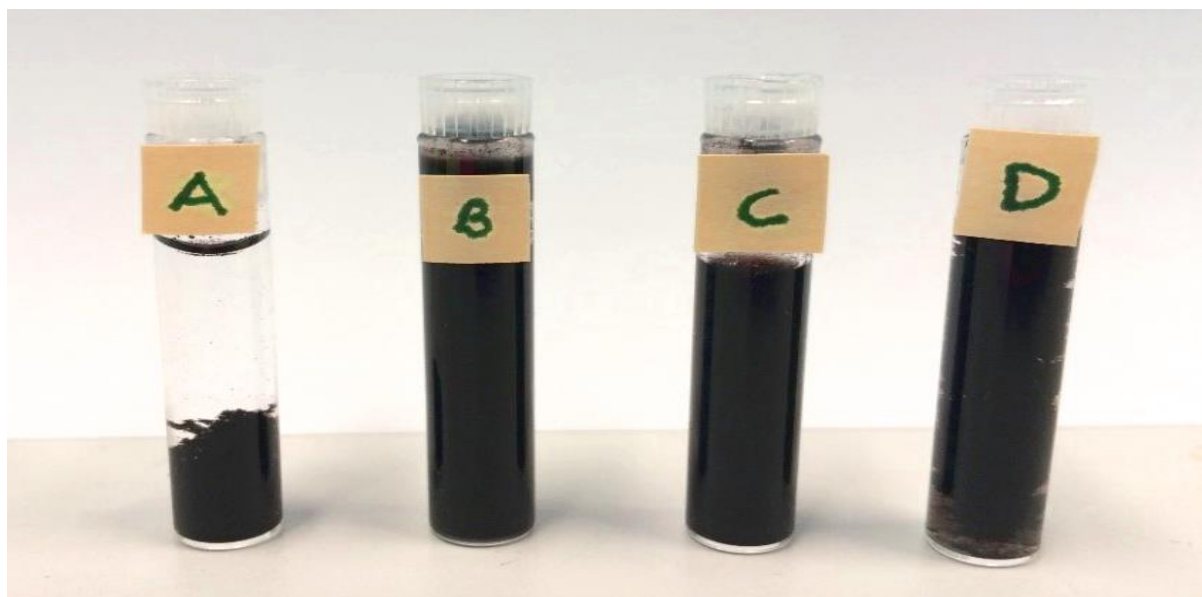
Saamaks teada, milline on süsiniknanotorude elemendiline koostis ning kas raskmetallidest on lahti saadud, teostati EDX analüüs, mille tulemused on toodud tabelis 3. Kui töötlemata nanotorud sisaldavad märgataval hulgal erinevaid raskmetalle, siis pärast HCl/H₂O₂ töötlust on raskmetallidest vabanatud. Siiski leidub antud puhastamise meetodil ka negatiivseid külgi, nimelt sisaldab puhastatud nanotorude proov kloori. Kloori sisaldus võib viidata ebapiisavale pesemisele, kuid ei ole välistatud, et kloor on süsiniknanotorude külge kinnitunud kovalentselt. Üldiselt võib siiski puhastamist lugeda edukaks, kuna raskmetallide osakaal proovis on muutunud tühiseks.

Elementide sisaldused	Töötlemata süsiniknanotorud	Puhastatud süsiniknanotorud
Süsiniku sisaldus (massi %)	97,02	97,36
Süsiniku sisaldus (aatom %)	97,94	97,96
Hapniku sisaldus (massi %)	2,56	2,63
Hapniku sisaldus (aatom %)	1,96	1,99
Muud elemendid (massi %)	Co - 0,06 Mn - 0,37	Co - 0,00 Mn - 0,00 Cl - 0,12
Muud elemendid (aatom %)	Co - 0,02 Mn- 0,08	Co - 0,00 Mn - 0,00 Cl - 0,05

Tabel 3. EDX analüüsi tulemused

3.2 Süsiniknanotorude dispersioonide stabiilsus

Funktsionaalrühmade olemasolu süsiniknanotorude pinnal saab identifitseerida mitmel moel. Üheks neis on jälgida, kas ja kui kaua võtab süsiniknanotorudel aega, et sadeneda polaarsetest lahustitest. Joonis 11 on foto erinevatest süsiniknanotoru dispersioonidest 14 päeva pärast ultraheli-sondiga töötlemist. Süsiniknanotorud, mida ei töödeldud (proov A), hakkasid lahusest välja sadenema väga ruttu ning juba 15 minutit pärast ultrahelisondiga töötlust olid praktiliselt kõik nanotorud välja sadenenud. Proov B, mis sisaldas kõige oksüdeerivamas keskkonnas töödeldud nanotorusid, näitas head disperseeritust ning stabiilsust - süsiniknanotorud püsisid lahuses veel 2 nädalat pärast ultrahelisondiga töötlust. Proovis C sisalduvad süsiniknanotorud olid töödeldud 12 M lämmastikhappe ning 3 M vesinikperoksiidiga. Sarnaselt proovile B ei toimunud ka selles proovis süsiniknanotorude lahusest välja sadenemist. Proovi D töötlemine oli võrreldes ülejäänud oksüdeeritud süsiniknanotorude dispersioonidega toimunud mõõdukamates tingimustes. Kuigi pärast 10 tundi ei täheldatud süsiniknanotorude väljasadenemist, hakkasid siiski muutused toimuma ning 24 tunni pärast ei olnud dispersioon enam ühtlane, vaid sisaldas süsiniknanotorusid, mis visuaalsel vaatlusel meenutas vatti. Seega tulemustest võib järeldada, et funktsionaalrühmade olemasolu oksüdeeritud süsiniknanotorude puhul vähendab Van der Waalsi interaktsioone süsiniknanotorude vahel, mis aitab aga kaasa nanotorupundarde hargnemisele ning seega paremale disperseerumisele lahuses.



Joonis 11 Kolloidsed dispersioonid erinevalt oksüdeeritud ja töötlemata nanotorudest 1 ml vialides 2 nädalat pärast töötlemist. A- Töötluseta nanotorude dispersioon, B – 15, 8 M HNO_3 – ga töödeldud C– 12 M HNO_3 / 3 M H_2O_2 lahusega oksüdeeritud, D – 8 M HNO_3 / 3 M H_2O_2 lahusega oksüdeeritud.

Lisaks erinevate lahuste disperseerimisele täheldati lahuste sadenemisel huvitavat fenomeni. Nimelt dispersioonid, mida ultrahelisegamise järgselt ei segatud ega loksutatud, püsisid kauem, kui need, mida pärast ultrahelisegamist oli loksutatud. Nagu jooniselt 12 näha võib, on mehhaanilise järelsegamise tagajärjeks kiirem nanotorude sadenemine või rekombineerumine suurtesse pundardesse ehk ultraheli segamise järel on süsiniknanotorudega lahus metastabiilses olekus [34][35].



Joonis 12 Süsiniknanotorude dispersioonid 15 minutit pärast segamise algust .
S– Pärast ultrahelisondiga segamist seisma jäetud proov .
15– pärast ultraheli segamist mehhaaniliselt segatud 5 minuti jooksul.

3.3 Funktsionaliseeritud süsiniknanotorude EDX analüüs

Energia dispersiivne röntgenanalüüs (EDX) viidi läbi kõikide proovidega. Peamised elemendid ning nende sisaldused on välja toodud tabelis 4. Nagu juuresolevast tabelist näha, on suurima osakaaluga element kõigi süsiniknanotorude puhul ootuspäraselt süsinik, suur osa on ka hapnikul ning proov A sisaldas ka raskmetalle. Pärast oksüdatiivset töötlust, on hapniku hulk märgatavalt kasvanud, mis viitab karboksüül- ja hüdroksüülrühmade lisandumisele, samas on

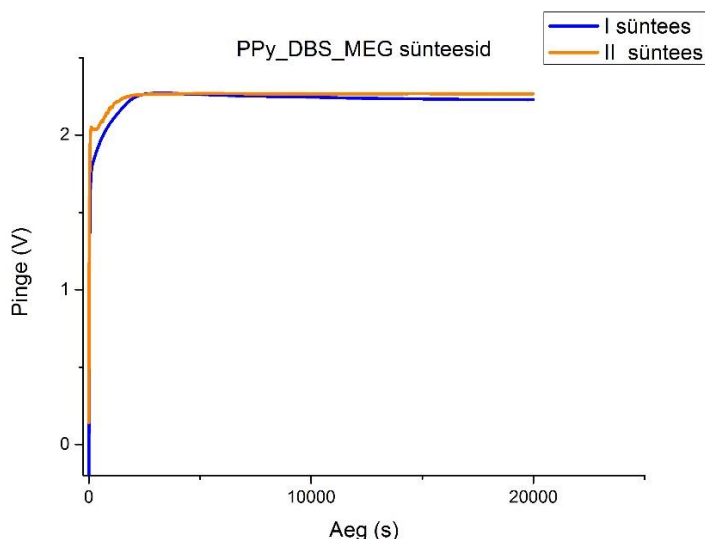
lisandunud ka Cl, mille põhjuseks oli soolhappe töötlus. Proovi B (töödeldud 8 M HNO₃ / 3 M H₂O₂ lahusega) puhul täheldame vaid ligi protsendilist hapniku sisalduse kasvu. Proovide C ja D puhul on hapniku sisaldus tõusnud märksa enam, küündides proovi C (15,8 M HNO₃-ga töödeldud) juures lausa 8,4% -ni. Seega on valitud meetoditest kõige efektiivsem süsiniknanotorusid funktsionaliseerida kontsentreeritud lämmastikhappegaga.

Element/Proov	Töötlemata	8 M HNO ₃ / 3 M H ₂ O ₂	12 M HNO ₃ / 3 M H ₂ O ₂	15.8 M HNO ₃
C	97,94	94,71	94,39	91,42
O	1,96	5,29	5,55	8,58
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,02	0,00	0,00	0,00
Mn	0,08	0,00	0,00	0,00

Tabel 4 MWCNT proovide keemiline koostis (aatom%)

3.4 Polümeeri sünteeside analüüs

Süsiniknanotorudeta sünteesikõverad on välja toodud joonisel 13. II sünteesi potentsiaali mõningane langus ajavahemikus 340-600 s on seletatav asjaoluga, et pürrool lisati sünteesirakus olnud lahusele liiga varakult ning on võimalik, et Py hakkas enne sünteesi algust elektrodile adsorbeeruma. Katses järeldeb, et sünteesipotentsiaali väärtustel pisut üle 2 V (antud töös 2,17 V) toimunud sünteeside tulemusel saadakse elektrodile ühtlane ning heade omadustega PPy kiht. Samuti osutus katse õigeid võtteid kasutades hästi korratavaks.

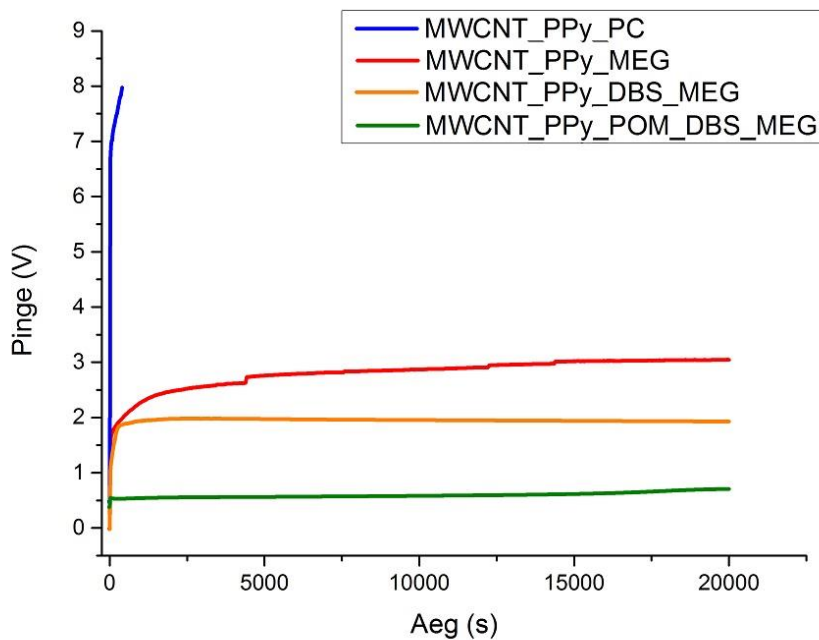


Joonis 13 Polüpürrooli elektrokeemilise sadestamise kõverad.

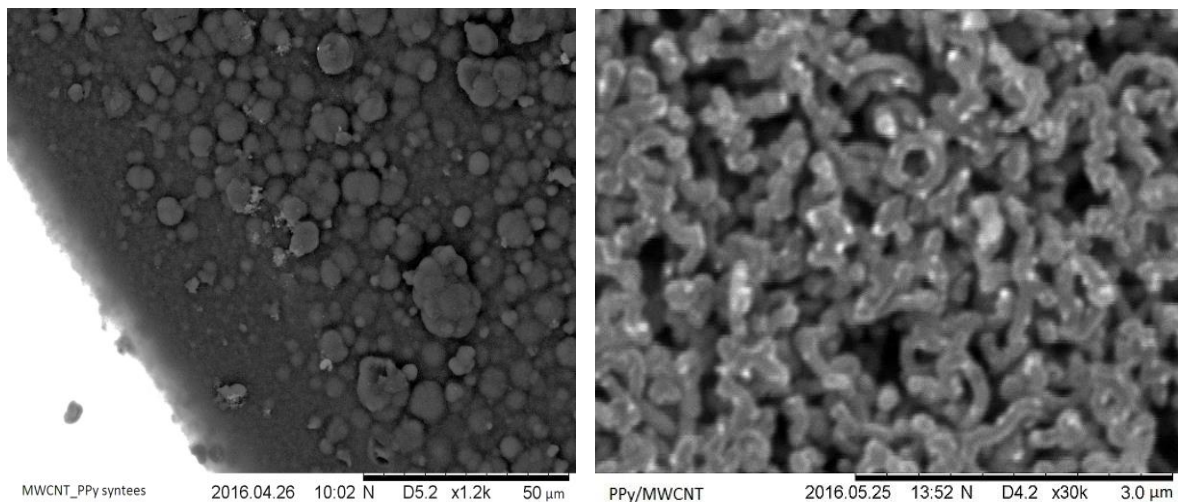
Süsiniknanotorudega läbiviidud sünteeside kõverad on esitatud jooniselt 14. Süntees, kus polüpürrooli sadestamine toimus propüleenkarbonaadis, katkestati pärast viit minutit, kuna sünteesipotentsiaal tõusis liiga kõrgele, mis viitas, et isegi kui katse tulemusena oleks polüpürrool elektrodile sadestatud, oleks tegu üleoksideerunud materjaliga, mis on poorne ning viletsate omadustega. Et sünteesipotentsiaali madalamale tuua, otsustasime lahuse happelisust vähendada orgaanilise alusega (DIPEA), mis ei lisaks lahusesse uusi ioone. Tänu sellele õnnestus sünteesipotentsiaali platoo väärtus tuua kolme voldini. Kuigi sünteesikõver nägi paljulubav välja, elektrodile siiski ühtlast polümeeri kihti ei moodustunud, tekkinud polümeer oli väga ebaühtlaselt sadenenud ning samuti oli kiht väga õhuke. SEM-i mikrograafid on välja toodud joonisel 15, kus on näha, et sünteesil, kusioon-dopandina üritati funktsionaliseeritud nanotorusid kasutada, on PPy-le iseloomulik lillkapsa struktuur küll tekkinud, kuid see katab elektroodi väga ebaühtlaselt. Suurema suurendusega pildilt (vt joonis 15 paremal), võib aimata, et PPy on suures osas sadenenud hoopis nanotorude ümber, mis seletaks elektrodile saadud kihi ebaühtluse. Ühtlasema kihi saamiseks tuleb saavutada nanotorude ja polümeeri tugevam kinnitumine elektrodile ning ühtlasem pinna katmine. Selleks on võimalik kasutada näiteks erinevaid pindaktiivseid aineid ja sidujaid.

Et ühtlast PPy/MWCNT kihti saavutada, otsustasime loobuda võõraste ionide vältimisest ning sünteesilahusele lisada NaDBS-i, mis on tuntud kui hea pindaktiivne aine ning seob hästi nii PPy-d kui süsinikmaterjale. Sellega õnnestus sünteesipotentsiaali väärtust veel kolmandiku võrra alandada (muuhulgas lahuse juhtivuse paranemise tõttu), tekkinud PPy kiht oli aga

endiselt õhuke ning ebäühtlane. Karbiidse süsinikuga saadud kogemuste põhjal otsustasime lahusele lisaks NaDBS-ile lisada veel ka POM-i, mille tagajärjel sünteesipotentsiaal kahanes 0,65 voldini. Saadud PPy kiht polnud küll väga paks, kuid eelmiste katsetega võrreldes märgatavalt ühtlasem. Saadud materjali potentsiaalseid elektro-kemo-mehhaanilisi omadusi otsustati katsetada aktuaatori valmistamise ja karakteriseerimise teel.



Joonis 14 Sünteeside kõverad, kus sünteesilahus sisaldas funktsionaliseeritud MWCNT-sid

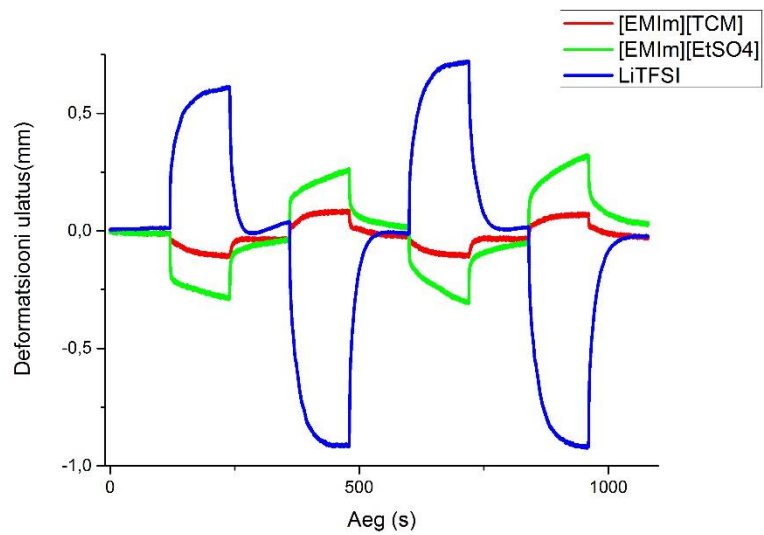


Joonis 15 SEM pilt MEG/H₂O lahuses sünteesitud PPy/MWCNT komposiidist, vasakul suurendus 1200x, paremal suurendus 30000x

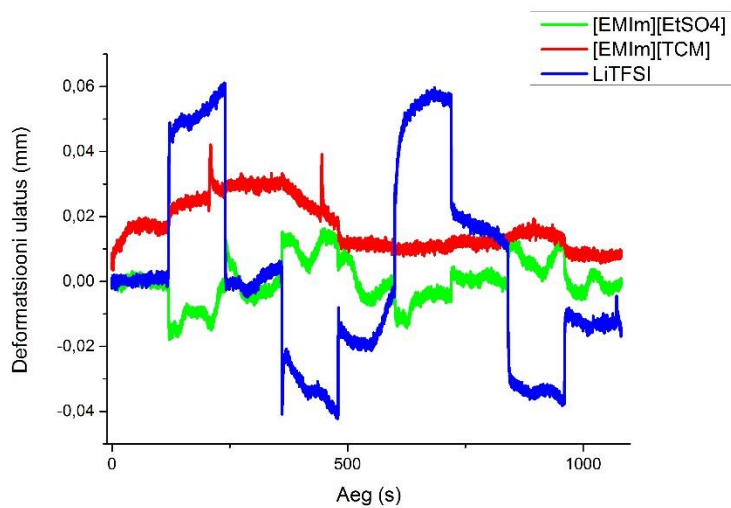
3.5 Aktuaatorite liigutusomaduste uurimine

Joonisel 16 ning 17 on kujutatud erinevate elektrolüütidega aktuaatorite liigutusmustrid. Elektrolüüdid valiti eelnevalt häid tulemusi näidanud katsete põhjal. Oodatult, osutus parimaks LiTFSI lahusega aktuaator, kus suhteliselt suur ning hästi liikuv TFSI⁻ anioon tagab väga hea liigutuse ulatuse. Graafikutelt on näha, et esmane liigutus toimub väga kiiresti, ioonid reageerivad laengu muutusele ning liiguvad vastavalt laetud elektrodile. LiTFSI aktuaatori puhul on märgata trendi, et liigutuse ulatus kasvab tsüklite arvu kasvuga, „lihast“ saab „treenida“, ehk ionide liikuvus paraneb iga tsükliga. MWCNT ning POM-iga sünteesitud lihaste puhul on LiTFSI-ga aktuaatori liigutusulatus väiksem, kuid liigutusmuster on siiski jälgitav. Ilmselt materjali ebaühtluse tõttu on ka erinevates tsüklites mõõdetud liigutuse ulatused kõikumad.

[EMIm][EtSO₄] ning [EMIm][TCM] puhul on mõlemate näol tegu katioon liikuvate aktuaatoritega, ehk liikuvamaks iooniks on EMIm⁺ katioon. Võrreldes LiTFSI aktuaatoritega, on liigutusulatus ettearvatult väiksem. MWCNT ning POM-iga sünteesitudioonvedelikuga lihaste puhul on raske liigutusmustrit müra-st eristada. LiTFSI lahuses olnud aktuaator annab lootust, et edasisel sünteesitingimuste optimeerimisel võib saada märgatavalt paremaid tulemusi, kuid seekordse töö raamidesse need katsed ei mahtunud.



Joonis 16 PPy/DBS aktuaatorite liigutismuster pingel 1 V juures



Joonis 17 PPy/MWCNT/POM/DBS aktuaatorite liigutismuster pingel 1 V juures.

Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti uudse komposiidi valmistamise võimalikkust, kus juhtivpolümeeri dopandina kasutatakse funktsionaliseeritud mitmeseinalisi süsiniknanotorusid. Selleks läbiti järgmised vaheetapid:

- 1) süsiniknanotorude raskmetallidest puhastamine;
- 2) süsiniknanotorude funktsionaliseerimine;
- 3) süsiniknanotorudega dopeeritud elektroaktiivse juhtivpolümeeri elektrokeemiline süntees.

Täiendavaks eesmärgiks oli võimaluse korral uurida saadud materjali kasutatavust aktuaatorina. Süsiniknanotorude modifitseerimine ning funktsionaliseerimise protseduurid õnnestusid. Raskmetallidest vabaneti ning süsiniknanotorude dispersioonid muutusid püsivaks. MWCNT-de täpsemaks uurimiseks kasutati ESEM-i EDX analüsaatoriga, samuti teostati dispersioonide stabiilsuse uuringud.

Mikrorakuga teostatud PPy/MWCNT elektrosünteesi katsed andsid lootust ka suuremas rakust sünteesi võimalikkusele. Elektroaktiivse polümeeri kiht õnnestuski elektroodile sadestada, kasutades vaid MWCNT-d dopandina, kahjuks olid sadenenud kihid aga liiga õhukesed ning ebähtlased aktuaatori valmistamiseks, mis oli seletatav juhtivpolümeeri sadenemisega mitte elektroodile vaid süsiniknanotorudele. Siiski, Sünteesilahusele POM-i ning NaDBS-i lisamisega õnnestus juhtivpolümeeri kiht elektroodile kasvatada. Saadud materjalist õnnestus valmistada ka ioonne juhtivpolümeer aktuaator. Liigutuse ulatus oli küll väiksem kui võrdlusmaterjalidel, kuid edasise optimeerimise käigus on ilmselt võimalik paremaid tulemusi saavutada. Selleks tuleb eelkõige parandada nanotorude ühtlast jaotumist ja kinnitumist elektroodi pinnale.

Doping conducting polymers with functionalized carbon nanotubes

In this research, the synthesis of a composite material of conducting polymer/MWCNT in which the functionalized carbon nanotubes act as the sole ionic dopant . To achieve the goal of making such materials, the following steps were taken:

- 1) Purification of carbon nanotubes from the residual transition metallic impurities.
- 2) Functionalization of carbon nanotubes.
- 3) Electrochemical synthesis of electroactive polymer.

In addition, the resulting material was realized and characterized as an actuator.

The purification and modification procedures carried out with the carbon nanotubes were successful. The carbon nanotubes were purified from the residual metallic impurities and sufficiently functionalized.

For further investigation of the MWCNTs, ESEM with EDX analyzer were used, but before that an experiment was carried out to determine the stability of the dispersions.

PPy/MWCNT syntheses, carried out on microelectrodes were promising, so the syntheses were repeated in a larger-scale two electrode actuator cell. The syntheses of PPy where functionalized MWCNTs acted as dopants , were indeed successful, unfortunately though, the resulting films were too thin and uneven to be used as an actuator. The reason for the uneven deposition was attributed to the deposition on the nanotubes rather than the electrode surface. By adding POM and NaDBS to the synthesis solution as binders/surfactants, a much more even and thicker PPy film was obtained, which was applied as as an actuator. Admittedly, the PPy/MWCNT/DBS/POM actuators did not have as good displacement values as PPy/DBS actuators, nevertheless the actuation was still traceable. Further optimization of the synthesis conditions, focusing in particular on achieving improved distribution and adhesion to the underlying electrode is needed to improve the actuation behavior.

Kasutatud kirjandus

- [1] M. H. Harun, E. Saion, A. Kassim, N. Yahya, and E. Mahmud, "Conjugated conducting polymers: A brief overview" *Journal for the Advancement of Science & Arts* (2007), lk 63–68
- [2] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell, "Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering" *Acta Biomaterialia* (2014), lk 2341–53
- [3] N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, "Conducting polymers in biomedical engineering" *Prog. Polym. Sci.*(2007), lk 876–921
- [4] Liming Dai "Intelligent Macromolecules for Smart Devices - From Materials Synthesis to Device Applications" *Springer-Verlag London*, London (2004), ISBN 978-1-85233-849-7
- [5] "Polymer electrolytes"
http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/Polymer_electrolyte_s.htm. [Vaadatud: 05-Mai-2016].
- [6] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, and N. Ogata, "Ionic Conductivity of Network Polymers from Poly(ethylene oxide) Containing Lithium Perchlorate" *Polym. J.* (1986), lk 809–817
- [7] N. Shukla, A. K. Thakur, A. Shukla, and D. T. Marx, "Ion conduction mechanism in solid polymer electrolyte: An applicability of almond-west formalism" *Int. J. Electrochem. Sci.* (2014), lk. 7644–7659
- [8] Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders" *Eur. Polym. J.* (2002), lk 1887–1897
- [9] M. Wagner, "Synthesis, Characterization and Chemical Sensor Application of Conducting polymers" Åbo Akademi University, (2013)
- [10] M. Gvozdencovic, B. Jugovic, J. Stevanovic, and B. Grgur, "Electrochemical synthesis of electroconducting polymers" *Hem. Ind.* (2014), lk 673–684
- [11] G. Sabouraud, S. Sadki, and N. Brodie, "The mechanisms of pyrrole electropolymerization" *Chem. Soc. Rev.* (2000), lk 283–293
- [12] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks, and L. A. P. Kane-Maguire, "Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems, Second Edition" *CRC Press*, Florida, (2002) ISBN 1-42-003189-9

- [13] R. Temmer, "Electrochemistry and novel applications of chemically synthesized conductive polymer electrodes" University of Tartu (2014)
- [14] P. P. G. Street, T. Clarke, R. Geiss, V. Lee, A. Nazzal and J. S. Uger, "Characterization of pyrrole" *J. Phys. Colloq.* (1983), lk 599-608
- [15] P. Saville, "Polypyrrole, formation and use" *DRDC Atlantic TM*, Dartmouth (2005)
- [16] G. Alici, A. Punning, and H. R. Shea, "Enhancement of actuation ability of ionic-type conducting polymer actuators using metal ion implantation" *Sensors Actuators B Chem.* (2011) lk 72–84
- [17] G. Bubak, D. Gendron, L. Ceseracciu, A. Ansaldo, D. Ricci, "Parylene-coated ionic liquid-carbon nanotube actuators for user-safe haptic devices" *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2015) lk 15542–15550
- [18] P. Wasserscheid and T. Welton "Ionic liquids in Synthesis vol. 7", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Grünstadt (2002), ISBN 3-52-730515-7
- [19] M. Galiński, A. Lewandowski, and I. Stepniak, "Ionic liquids as electrolytes" *Electrochim. Acta* (2006), lk 5567–5580
- [20] A. P. Fröba, H. Kremer, and A. Leipertz, "Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in dependence on temperature at atmospheric pressure" *J. Phys. Chem. B* (2008), lk 12420–12430
- [21] J. Ma, J. N. Wang, and X. X. Wang, "Large-diameter and water-dispersible single-walled carbon nanotubes: synthesis, characterization and applications" *J. Mater. Chem.* (2009), lk 3033 - 3041
- [22] S. Sakurai, M. Inaguma, D. Futaba, M. Yumura, and K. Hata, "A Fundamental Limitation of Small Diameter Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis—A Scaling Rule of the Carbon Nanotube Yield with Catalyst Volume" *Materials (Basel)*. (2013), lk 2633–2641
- [23] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, and F. Wei, "Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution" *ACS Nano* (2013), lk 6156–6161
- [24] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon nanotubes: present and future commercial applications" *Science* (2013), lk. 535–539

- [25] A Hirsch and O. Vostrowsky, "Functionalization of carbon nanotubes" *Funct. Mol. Nanostructures* (2005), lk 193–237
- [26] L. Meng, C. Fu, and Q. Lu, "Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes" *Prog. Nat. Sci.* (2009), lk 801–810
- [27] D. W. C. N. A. K. and J.-B. B. In-Yup Jeon, "Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites", *InTech*, Rijeka (2011), ISBN 978-953-307-498-6
- [28] M. Dunlap and J. E. Adaskaveg, "Introduction to the Scanning Electron Microscope" *Microsc. Microanal.* (1997), lk 1-52
- [29] L. Muscariello, F. Rosso, G. Marino, A. Giordano, M. Barbarisi, G. Cafiero, and A. Barbarisi, "A critical overview of ESEM applications in the biological field" *J. Cell. Physiol.* (2005), lk 328–334
- [30] B. Hafner, "Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer" *Charact. Facil. University of Minnesota* (2006), lk 1–27
- [31] University of California "Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) (2015)" lk 1–12
- [32] N. Product, "Ionic Liquids Today" *Iolitec* (2011), lk 1–11
- [33] Q.-L. Chen, K.-J. Wu, and C.-H. He, "Thermal Conductivities of [EMIM][EtSO₄], [EMIM][EtSO₄] + C₂H₅OH, [EMIM][EtSO₄] + H₂O, and [EMIM][EtSO₄] + C₂H₅OH + H₂O at T = (283.15 to 343.15) K" *J. Chem. Eng. Data* (2013), lk 2058–2064
- [34] Y. Y. Huang, J. E. Marshall, C. Gonzalez-Lopez, and E. M. Terentjev, "Variation in Carbon Nanotube Polymer Composite Conductivity from the Effects of Processing, Dispersion, Aging and Sample Size" *Mater. Express* (2011), lk 315–328
- [35] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, "Tailoring the Electrical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites" *Adv. Funct. Mater.* (2010), lk 4062–4068

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina,

Georg Niit

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Juhtivpolümeeride dopeerimine funktsionaliseeritud süsiniknanotorudega, mille juhendaja on PhD Tarmo Tamm,

1.1. Reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. Üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartu, **01.06.2016**