TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Tehnoloogiainstituut

Kätlin Rohtlaid

IOONIDE LIIKUVUST MÕJUTAVAD TEGURID JUHTIVPOLÜMEERSETES AKTUAATORITES

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja:

Ph. D. Tarmo Tamm

Tartu 2015

SISUKORD

Lühendid 3

Sissejuhatus 4

1. Elektroaktiivsed polümeerid 5

1.1 Dielektrilised elektroaktiivsed polümeerid 5

1.2 Ioonsed elektroaktiivsed polümeerid 7

1.3 Juhtivpolümeerid 8

1.4 Juhtivpolümeerne kunstlihas 9

2. Eksperimentaalne osa 11

2.1 Aktuaatorite valmistamine elektrokeemilisel sünteesil 11

2.2 Liigutusulatuse mõõtmine 13

2.3 Tsükliline voltamperomeetria ja skaneeriv elektronmikroskoopia 16

3. Tulemused ja arutelu 17

3.1 Sõltuvus elektrolüüdist 17

3.2 Sünteesitemperatuuri mõju 21

3.3 Sünteesilahuse koostise mõju 23

3.4 Üldised seaduspärasused 24

Kokkuvõte 27

KASUTATUD KIRJANDUS 28

Parameters Determining the Mobility of Ions in Conducting Polymer Actuators. .. 31

LÜHENDID

EAP	Elektroaktiivne polümeer
$EMIm^+$	1-etüül-3-metüülimidasoolium (katioon)
$FeCl_3$	Raud(III)kloriid
$HMIm^+$	1-heksüül-3-metüülimidasoolium (katioon)
LiPSS	Liitium polüstüreensulfonaat
LiTFS	Liitium trifluorometaansulfonaat
LiTFSI	Liitium bis(trifluorometaan) sulfoonimiid
MEG	Monoetüleenglükool
$MgSO_4$	Magneesiumsulfaat
$MOIm^+$	1-methyl-3-oktüülimidasoolium (katioon)
$NaBF_4$	Naatrium tetrafluoroboraat
NaDBS	Naatrium dodetsüül benseen sulfonaat
NaDEHS	Naatrium di(2-etüülheksüül)sulfosuktsinaat
PAN	Polüakrüülnitriil
PC	Propüleenkarbonaat
PEDOT	Polü(3,4-etüleendioksütiofeen)
PVdF–HFP	Polü(vinülideen fluoriid-ko-heksafluoropropeen)
Py	Pürrool
PPy	Polüpürrool
RTIL	Toatemperatuurne ioonvedelik
SEM	Skaneeriv elektronmikroskoop

SISSEJUHATUS

Elektroaktiivsed polümeerid on materjalid mis paljude omaduste poolest sarnanevad bioloogiliste lihastega.. Elektroaktiivsed polümeerid sobivad oma pehmuse ja mitmekülgsuse poolest kasutamiseks aktuaatoritena, energiasalvestites, kontrollitavaks ravimi manustamiseks, andurites, robootikas jm. Ioonsed juhtivpolümeersed aktuaatorid on opereeritavad nii õhu käes kui ka elektrolüüdis, töötavad vaikselt ning reageerivad madala pinge rakendamisele, mis on ka nende eelis dielektriliste elektroaktiivsete polümeeride ees.

Ioonsetes polümeersetes aktuaatorites esineb nii anioon- kui katioonkontrolliga protsesse. Maksimaalse liigutuse ulatuse, jõu ja aktuaatori üle kontrolli tagamiseks on äärmiselt vajalik, et aktuaator toimib kas täiesti või vähemalt suures ulatuses ainult ühe iooni (aniooni või katiooni) aktiivsena. Paraku puudub siiani täielik selgus katioon- ja anioonliikuvust mõjutavatest teguritest, eriti toatemperatuurseid ioonvedelikke elektrolüüdina kasutavate aktuaatorite korral. Tihti on tulemuseks aktuaator, mis püsiva polarisatsiooni korral liigutab alguses ühes suunas, tsükli jooksul aga kas vajub algolekusse tagasi või siis toimub liigutus teises suunas. Tüüpiliseks põhjuseks on anioonide ja katioonidega tasakaalustatud protsesside erinev kineetika.

Käesoleva töö eesmärgiks on välja selgitada, millised tegurid mõjutavad juhtivpolümeerse aktuaatori korral aniooni- ja katiooniliikuvust. Kuidas on võimalik erinevaid tingimusi muutes saada suure liikuvusega katioon- või anioonliikuv, mitte segatüüpi aktuaator.

Antud töö raames uuriti aktuaatorite käitumist erinevate aktuatsioonielektrolüütide, sünteesitemperatuuride ning sünteesielektrolüütide korral.

1. ELEKTROAKTIIVSED POLÜMEERID

Elektroaktiivsed polümeerid on polümeerid, mis elektrilise pinge rakendamisel muudavad oma kuju või suurust. Elektroaktiivsed polümeerid võib üldiselt jagada kahte rühma nende aktuatsioonimehhanismi põhjal. Ioonsed elektroaktiivsed polümeerid muudavad oma kuju ioonide transpordi või migratsiooni toimel, dielektrilised elektroaktiivsed polümeerid elektrivälja või Coulomb'i jõudude toimel [1]. Elektroaktiivsed polümeerid tõusid esile 1990. aastate alguses ning nendest valmistatud aktuaatoreid kutsutakse ka kunstlihasteks, sest nad käituvad paljudes aspektides sarnaselt bioloogiliste lihastega [2].

Dielektrilised EAPd	**Ioonjuhtivad EAPd**
Ferroelektrilised polümeerid	Ioonsed polümeergeelid
Dielektrilised elastomeerid	Juhtivad polümeerid
Elektrostriktiivsed elastomeerid	Süsiniknanotorud
Vedelkristall-elastomeerid	Elektroreoloogilised vedelikud
	Ioonjuhtivad polümeer-metall komposiidid

Tabel 1. Elektroaktiivsete polümeeride klassifikatsioon. [2]

1.1 Dielektrilised elektroaktiivsed polümeerid

Ferroelektrilised polümeerid (ehk piesoelektrilised polümeerid) on poolkristallilised materjalid, mis on võimelised säilitama elektrilist polarisatsiooni. Need materjalid omavad dipoole, mis elektivälja toimel joonduvad ning säilitavad oma polarisatsiooni. Seda indutseeritud polarisatsiooni saab eemaldada, kui rakendada vastupidist elektrivälja või kuumutada materjali üle Curie temperatuuri. Polüvinülideenfluoriid (PVdF), mõned selle kopolümeerid ning üksikud polüamiidid on selliste omadustega polümeerid. Nende polümeeride Young'i moodul on 1-10 GPa, mis võimaldab kõrge mehaanilise energiatiheduse saavutamist. Piesoelektriliste polümeeride aktuatsioon on tingitud asümmeetriliste kristallide (dipoolide) ümberorienteerumisest rakendatud

elektrivälja toimel. Aktuaatorite peamiseks puuduseks on vähene liigutusulatus (mikromeetri skaalas) ning kõrge tööpinge (1 kV ulatuses) [2, 3]

Dielektrilised elastomeerid on madala elastsusmooduli ja kõrge dielektrilise konstandiga polümeerid, mis esindavad suurt osa elektroaktiivsetest polümeeridest. Dielektrilised elastomeerid koosnevad õhukesest elastomeeri kilest, mis on mõlemalt poolt kaetud juhtivate elektroodidega. Elektrivälja rakendamisel tekib elektroodide vahel Coulomb'i jõud, mis põhjustab elektroodide liikumise teineteisele lähemale. Selline liigutus pressib elektroodid kokku, mis tähendab kile mõõtmete ühes suunas kahanemist ning teises suunas (külgsuunas) laienemist. Nad on võimelised tekitama suhtelist deformatsiooni 10-200%. Dielektriliste polümeeride tööpinge kiledel paksusega 10-100 μm on 500 V kuni 10 kV, mis on ka nende peamiseks puuduseks. [2-4, 6]

Elektrostriktiivsed elastomeerid nagu piesoelektrilised polümeeridki, on võimelised säilitama elektrilist polarisatsiooni. Elektrostriktiivsed pook-kopolümeerid koosnevad painduvast polümeeri peaahelast, kuhu külge on poogitud polaarsed kristalliidid. Elektrivälja rakendamisel orienteeruvad polaarsed kristalliidid ümber, mis viib dimensionaalsete muutusteni polümeeri sees. Elektriväli peab olema suurusjärgus 10 MV/m, et säilitada mehaaniline deformatsioon 2,5%. [1, 3]

Vedelkristall-elastomeerid on komposiitmaterjalid, mis koosnevad nemaatilisest vedelkristallist ja juhtivast polümeerist, mis on jaotatud võrkstruktuuriks. Nende materjalide aktuatsioonimehhanism hõlmab faasi üleminekut nemaatilise ja isotroopse faasi vahel, mis toimub vähem kui ühe sekundi jooksul. Vastupidine protsess on aeglasem (~10 s) ning vajab jahutamist, mis põhjustab elastomeeri laienemise selle originaalse pikkuseni. Vedelkristall-elastomeeride mehaanilisi omadusi saab reguleerida ja optimiseerida efektiivse vedelkristallfaasi valimise, polümeeriahela paindlikkuse ning polümeeri ja vedelkristalli sidumisega. [3, 4]

1.2 Ioonsed elektroaktiivsed polümeerid

Ioonsed elektroaktiivsed polümeerid muudavad kuju ioonide migratsiooni toimel polümeeris. Võrreldes dielektriliste elektroaktiivsete polümeeridega reageerivad nad mitme suurusjärgu võrra madalama elektrilise pinge rakendamisel (1-7V), mis on nende materjalide eelis kasutamisel rakendustes, kus kõrged pinged ei ole vastuvõetavad, sh interaktsioonis bioloogilise materjaliga. Ioonsed elektroaktiivsed polümeerid on vaiksed ning võivad opereerida ka õhu käes.

Ioonseid polümeergeele sünteesitakse, et saada tugevaid aktuaatoreid, mille jõud ja energiatihedus lähenevad bioloogiliste lihaste omadustele. Nad kuuluvad hüdrogeelide klassi, võrestikpolümeerid, mis punduvad vees. Polüakrüülnitriil (PAN) on üks selliseid materjale, mis keemiliselt aktiveerides muutub happelisest leeliseliseks, põhjustades geeli omaduste muutumise tihedaks ning punduvaks. Paigutades geeli elektroodide vahele vesilahuses, muudab geel kuju ja suurust elektrivälja toimel. Peamiseks puuduseks praktiliseks rakenduseks on ebapiisavad mehaanilised omadused [1, 3, 4]

Süsiniknanotorud on süsiniku allotroobid, mille läbimõõt on nanomeetrites, kuid pikkus mitmetes millimeetrites. Jagunevad ühe-ja mitmeseinalisteks ning neil on elektroonilised, soojuslikud ning struktuursed omadused. Süsiniknanotorude omadused sõltuvad nanotoru tüübist, läbimõõdust, pikkusest ning kiraalsusest. Süsiniknanotorude aktuatsioonimehhanism sõltub pinna laadimisest, mistõttu mitmeseinalised süsiniknanotorud on ebaefektiivsemad, kuna sisemiste kihtideni on halb ligipääs. Aktuatsiooni saavutamiseks tuleb süsiniknanotorud panna elektrolüüti, mis formuleerib elektrilise kaksikkihi nanotoru ümber, mis omakorda tekitab ioonilise tasakaalutuse nanotoru ja elektrolüüdi vahel. C-C sideme pikkus kasvab positiivselt laetud süsiniku aatomite tõukumise tõttu, mis on tingitud elektroni eemaldamisest [5]. Süsiniknanotorude liigutamiseks piisab madalast elektrivälja pingest (~1V) ja nende reageerimiskiirus on millisekundite skaalas. Liigutusulatus on enamasti alla 2%, sest süsiniknanotorud on jäigad ja vajavad kunstlihasena kasutamiseks liigutusulatuse võimendajat. Süsiniknanotorude kunstlihaste juures on probleemiks ka roomavus, mis võib negatiivselt mõjutada nende töökindlust [3].

Elektroreoloogilised vedelikud on suspensioonid, mis koosnevad dielektrilistest osakestest suurusega 0,1-100 μm ning dielektrilisest baasõlist. Elektroreoloogilistel vedelikel on ka magnetiline analoog, mis koosneb ferromagnetilistest osakestest baasõliga. Elektroreoloogiliste vedelike viskoossust on võimalik kontrollida elektrivälja tugevuse abil ning magnetoreoloogiliste vedelike viskoossust magnetvälja abil. Reageerimisaeg on elektroreoloogilistel materjalidel 1-10 millisekundit ning neid kasutatakse enamasti sidurites, pidurites ning summutusseadmetes [4].

Ioonpolümeer-metallkomposiidid (IPMK) koosnevad solventi imavast ioonpolümeer membraanist, mis on lamineeritud kahe õhukese ja painduva elektroodi vahele. Elektroodideks kasutatakse enamasti keemilisel teel sadestatud väärismetalli, milleks on plaatina või kuld. Tüüpilised membraaani materjalid on Nafion®, mis sisaldab sulfonaatioone ja Flemion®, mis sisaldab karboksülaatioone [3]. Lisaks on polümeeri viidud solvent, millest sagedamini kasutatavamad on vesi, etüleenglükool või mõni ioonvedelik. Ioonpolümeer-metallkomposiidid painduvad juba väikese pinge rakendamisel (1-5 V) elektroodidele [4].

Juhtivad polümeerid on elektrooniliselt juhtivad orgaanilised polümeermaterjalid. Aktuaatorite aktuatsioonimehhanism põhineb elektronjuhtivate elektroodide oksüdeerumisel ja redutseerumisel, millega kaasneb polümeerahelate ümberkorraldumine ja ioonide migratsioon. Enim kasutatavad juhtivad polümeerid on PPy, PEDOT ja PAN. Nende materjalide õhukesed kiled saadakse elektrokeemilise või keemilise sünteesi käigus [3, 4].

1.3 Juhtivpolümeerid

Juhtivad elektroaktiivsed polümeerid nagu polüpürrool, polütiofeen ja polüaniliin on keerulise ning dünaamilise struktuuriga [6]. Neutraalses olekus on need materjalid halvasti juhtivad pooljuhid võid isolaatorid. Juhtivuse tõstmiseks peab polümeeri dopeerima kas lisades (redutseerides n-dopeerimisega) või eemaldades (oksüdeerides p-dopeerimisega) elektrone polümeeriahelast. Enamiku juhtivpolümeeride korral kasutatakse p-dopeerimist, juba sünteesi käigus seotakse polümeerimaatriksisse dopant-

anioonid, mis on olulised juhtivuse tagamisel ning elektroneutraalsuse säilitamiseks. Samuti määravad sünteesil kaasatud dopantanioonid olulisel määral moodustunud polümeeri struktuuri, mis säilib üldiselt ka ioonvahetuse järel [7].

Ppy saadakse Py monomeeri oksüdeerimisel, kasutades elektrokeemilisi või keemilisi meetodeid. Keemilise polümerisatsiooni korral kasutatakse oksüdeerijana enamasti $FeCl_3$. Elektrokeemiline meetod on võrreldes keemilisega reguleeritavam/kontrollitavam, seega saab elektrokeemilise polümerisatsiooni käigus optimiseerida saadava PPy kile omadusi. Polümersatsiooni tingimused määravad mitte ainult PPy koostise, vaid ka saadud polümeeri struktuuri molekulaarsel ja mikroskoopilisel tasandil, mis omakorda mõjutab saadud materjali keemilisi, elektrilisi ja mehaanilisi omadusi. Polümerisatsiooni käigus materjal omandab juhtivuse ning dopeeritakse elektrolüüdi anioonidega [6]. Juhtivpolümeeridel on palju silmapaistvaid omadusi: hea juhtivus, bioühilduvus, ei ole mürgised, ei saasta keskkonda, stabiilsed laias välistingimuste vahemikus ning sünteesitingimusi on võimalik varieerida, millest sõltuvad saadud materjali omadused [8].

1.4 Juhtivpolümeerne kunstlihas

Juhtivpolümeersed aktuaatorieid on võimelik konstrueerida opereerima nii elektrolüüdis kui õhu käes. 1990. aastate alguses tõusid esile toatemperatuursed ioonvedelikud, mille kasutamisel elektrolüüdina saab juhtivpolümeerseid (ja ka teisi ioonilisi) aktuaatoreid õhu käes opereerida ilma kuivamise ohuta.. See on omadus, mis on suunanud neid praktilisemate rakenduste arenemiseni [9]. Juhtivpolümeerid on samuti tähelepanu püüdnud, sest aktuaatorid juhtivpolümeeridest on väga kerged, pehmed, vaikselt töötavad, painduvad, lihtsasti miniaturiseeritavad, hea jõu-kaalu suhtega, nad on lihtsa ülesehitusega, reageerivad madalale elektrilisele pingele ning on pika elueaga [10-12].

Toatemperatuursed ioonvedelikud on soolad, mille sulamistemperatuur on toatemperatuuri lähedal või alla selle [13]. Toatemperatuursed ioonvedelikud talitlevad hästi elektrolüütidena aktuaatorites, sest nad on mittelenduvad, mittesüttivad ning neil

on suhteliselt kõrge termiline ja elektrokeemiline stabiilsus [14,15]. Eelnimetatud omaduste tõttu võivad elektrolüüdina RTILi kasutavad aktuaatorid opereerida õhu käes isegi üle 250 000 tsükli [16]. RTILide unikaalsed füüsikalised ja füüsikalis-keemilised omadused võimaldavad „disainida“ uusi solvente tänu suurele arvule anioonide ja katioonide kombinatsioonile. Nii hüdrofoobsetel kui muidugi eriti hüdrofiilsetel RTILidel on omadus imada ümbritsevast keskkonnast (õhu)niiskust, mille tõttu nende füüsikalis-keemilised omadused võivad muutuda. Vee sisaldumine ioonvedelikus võib põhjustada polaarsuse muutuse [17].

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

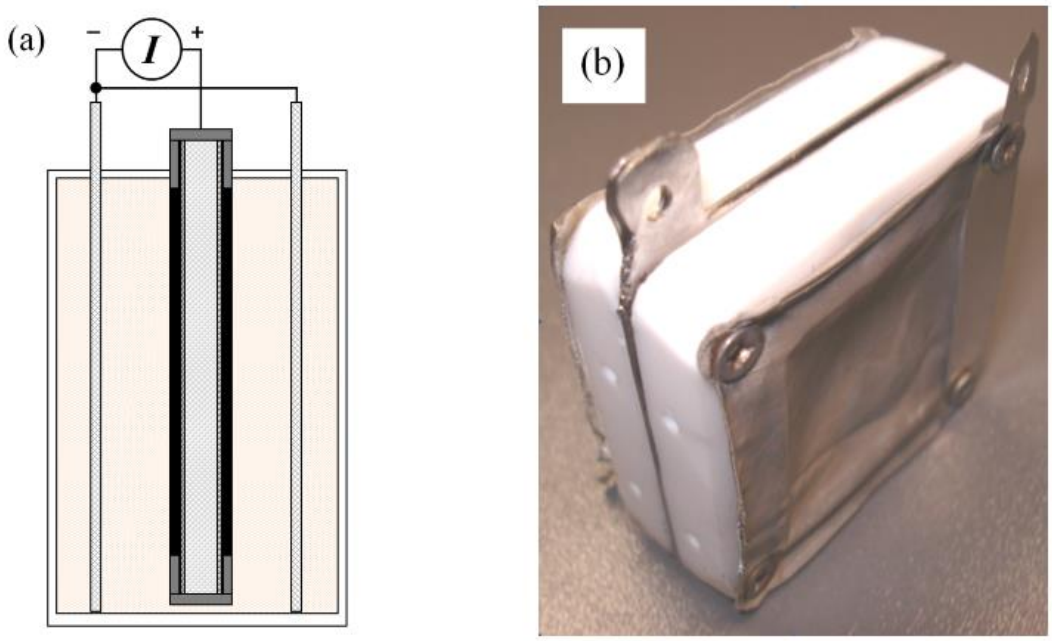
Siin peatükis on kirjeldatud materjalid, metoodika aktuaatorite valmistamiseks ning karakteriseermiseks, mida käesoleva töö raames kasutati.

2.1 Aktuaatorite valmistamine elektrokeemilisel sünteesil

Kõik käesolevas töös kasutatud juhtivpolümeersed aktuaatorid valmistati koostevabal meetodil [10], kasutades elektrokeemilist juhtivpolümeeri sünteesi otse juhtivaks tehtud membraanile. Kõigi aktuaatorite valmistamiseks kasutati Millipore Immobilon-P membraani (PVdF-HFP), mis täitis separaatori ning ioonide reservuaari ülesannet. Vastavalt toote spetsifikatsioonile on membraani paksus 125 µm, poori diameeter 0,45 µm, poorsus 70% ning membraan on hüdrofoobne. Membraan kaeti magnetronkatja (Leika ACE600) abil mõlemalt küljelt kullaga. Kuna membraani erinevad pooled ei ole täielikult ühesugused, siis võrdse juhtivuse saavutamiseks kaeti siledam pool 15 nm ja karedam pool 20 nm kullaga.

Elektrokeemiline süntees viidi kõikide membraanide puhul läbi ühesuguselt. Süntees teostati galvanostaatiliselt kahe-elektroodses elektrokeemilises rakus (joonis 1) voolutihedusel 0,1 mA cm^{-2} 20 000 sekundi vältel, kogulaenguni 2,0 C cm^{-2}. Sünteesi juhiti potentsiostaat/galvanostaat PARSTAT 2273 abil. Sünteesitemperatuurid olid -15°C, -25°C ja -35°C erinevate sünteesilahuste korral, mida hoiti krüostaadi (Lauda PROLine RP1845) abil. Kullaga kaetud membraanilehe (30x30mm) mõlemale küljele sadestati üheaegselt elektrokeemiliselt polüpürrool, kasutades kullakihti anoodina ning elektrokeemilisse rakku sümmeetriliselt paigutatud roostevabast terasest (AISI 316L) võrku katoodina. Sünteesilahuste koostised olid erinevad, kasutatud sünteesilahuste elektrolüüdid on toodud tabelis 2. Sünteesilahuse kontsentratsioon oli kõikide lahuste korral sama. Selle valmistamiseks kasutati 0,2 M pürrooli (Py, Sigma-Aldrich), 0,2 M kontsentratsiooniga soola ning lahustina 50 massiprotsenti ülipuhast MilliQ+ vett (H_2O) ja 50% monoetüleenglükooli (MEG, AS Keemiakaubandus). Pürrool vaakumdestilleeriti eelnevalt kaltsiumhüdriidilt ning säilitati argooni atmosfääri all pimedas ja madalal temperatuuril. Peale polümerisatsiooni loputati saadud kile vee ja

etanooliga ning kuivatati vaakumahjus toatemperatuuril. Saadud aktuaatori materjal oli väga sile ja painduv. Kaetud membraan lõigati skalpelli kasutades 4x20mm suurusteks ribadeks. Saadud aktuaatorid kaaluti analüütilise kaaluga ja nende paksused mõõdeti mikromeetriga. Seejärel sukeldati aktuaatorid elektrolüüti 48ks tunniks. Antud töös kasutatud elektrolüüdid ja toatemperatuursed ioonvedelikud on toodud tabelis 3.



Joonis 1. a) elektrokeemilise raku skeem, b) foto elektrokeemilisest rakust. [18]

Sünteesilahuste elektrolüüdid
$MgSO_4$
LiPSS
NaDBS
LiTFS
LiTFSI
$NaBF_4$
NaDEHS

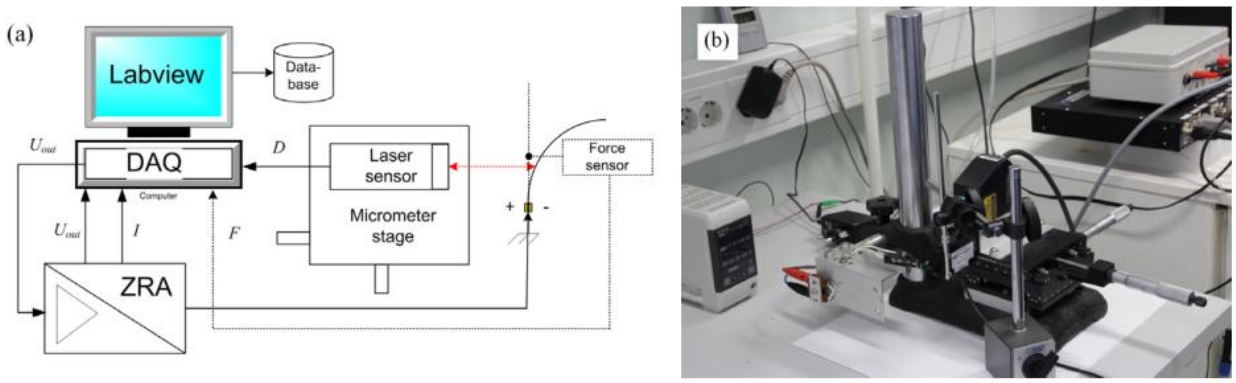
Tabel 2. Sünteesidel kasutatud elektrolüüdid.

Elektrolüüdid
$EMImBF_4$
$MOImBF_4$
EMImTFSI
HMImTFSI
EMImTFS
MOImTFS
EMImFSI
1M LiTFSI PC-s
1M LiTFSI MEG-s
1M LiTFSI EMImTFSI-s
1M MOImTFS PC-s
1M LiTFS PC-s
1M EMImTFSI PC-s
1M LiTFSI glütseroolis
1M LiTFSI Tweenis
1M EMImBF4 PC-s
$MOImBF_4$ + $EMImBF_4$
$EMImBF_4$ + EMImFSI

Tabel 3. Aktuaatorite elektrolüüdid.

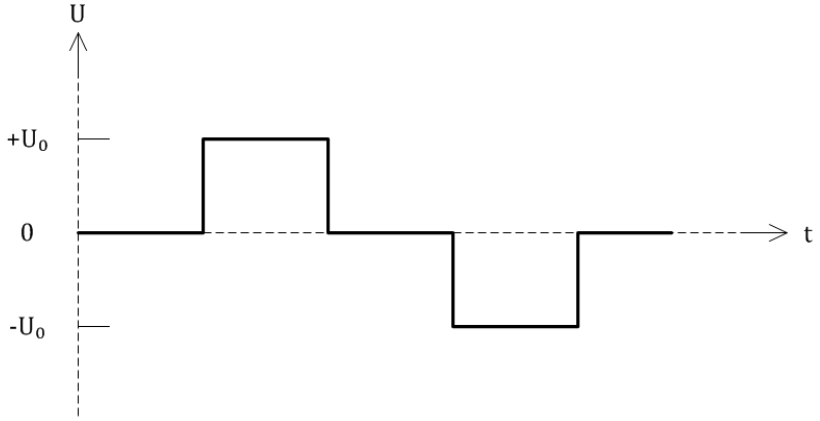
2.2 Liigutusulatuse mõõtmine

Aktuaatorite elektro-kemo-mehhaaniste omaduste karakteriseerimiseks kasutati mõõtekompleksi, mis on kujutatud joonisel 2. Mõõtekompleks koosnes National Instruments Labview tarkvarast liidestatud läbi PCI-6036E DAQ (National Instruments) andmehõiveseadme koos LK-G82/LK-G3001P (Keyence) laserkaugusmõõtja ning MLT0202 (ADInstruments) jõuanduriga. Aktuatsioonisignaali vool mõõdeti omavalmistatud vooluvõimendiga ZRA.



Joonis 2. Aktuaatori liigutusulatuse karakteriseermiseks kasutatud mõõtekompleks a) mõõtekompleksi skeem, b) foto mõõtekompleksist [18].

Liigutusulatuse (displacement) mõõtmiseks oli aktuaator ühest otsast kinnitatud kullaga kaetud klemmide vahele ning paiknes serviti (2mm kinnitatud, 18mm vaba pikkusega). Tulemused mõõdeti ristkülikpingega ±1V, mille signaali skeem on toodud joonisel 3. Kasutatav signaal jaotub kolmeks osaks: signaali alguses on aktuaator lühistatud nullnivoo määramiseks, signaal pingega $+U_0$ liigutusulatuse mõõtmiseks ühele poole, lühistamine aktuaatori tagasivajumiseks, vastusignaal pingega $-U_0$ liigutusulatuse mõõtmiseks teisele poole. Signaali osade pikkust on võimalik muuta vastavalt vajadusele, kuid antud töös on kasutatud signaalipikkuse iga osa jaoks 120 s, tsükli kogupikkuseks on 1080 s. Ühe tsükli käigus teeb aktuaator kaks tsüklit $+U_0$ suunas ning kaks tsüklit $-U_0$ suunas. Liigutuste väärtused, mis on negatiivses suunas, on võetud absoluutväärtustena ning tulemuste all on toodud nelja tsükli liigutuse keskmised. Kõik mõõtmised teostati toatemperatuuril ja õhu käes.

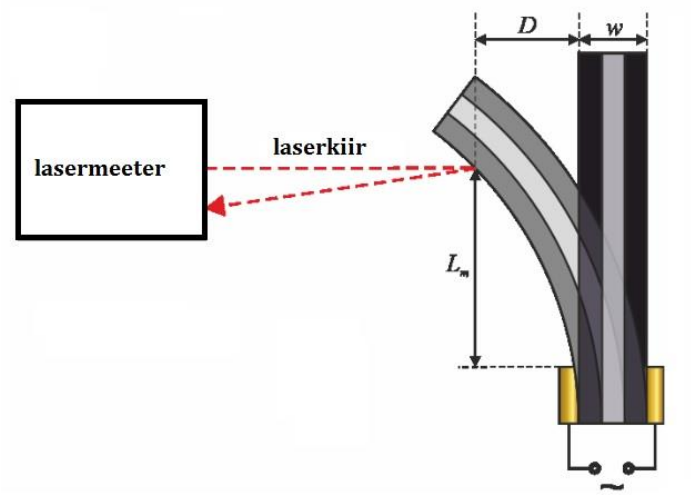


Joonis 3. Ristkülikpinge signaali skeem.

Saadud liigutusesignaalist arvutati suhteline deformatsioon elektroodide vahel vastavalt Sugino'le [19]:

$$\varepsilon = \frac{2 \times D \times w}{{L_m}^2 + D^2}$$

kus ε on suhteline deformatsioon, D on pool liigutuse maksimaalsest ulatusest mõlemas suunas, w on aktuaatori paksus (mõõdetud pärast elektrolüüdis paisumist) ning L_m on kaugus aktuaatori kinnitatud otsast kuni laserkiire projektsioonini kui aktuaator on paralleelses asendis.



Joonis 4. Liigutusulatuse (displacement) mõõtmine.

2.3 Tsükliline voltamperomeetria ja skaneeriv elektronmikroskoopia

Tsükliline voltamperomeetria on elektrokeemiline meetod, mida kasutatakse redoksprotsesside termodünaamika, ebaühtlase elektron-ülekande reaktsioonide kineetika ja omavahel seotud keemiliste reaktsioonide või adsorptsiooniprotsesside uurimiseks. Tööelektroodile rakendatakse lineaarselt muutuvat pinget, kasutades kolmnurkset lainevormi. Pinge rakendamise ajal mõõdetakse tekkinud voolu tugevust ning tulemuseks saadakse voolu-pinge tsükliline voltamperogramm. Olenevalt vajatavast informatsioonist saab kasutada üksikuid või mitmekordseid tsükleid [20].

Kasutatav aparatuur koosneb mõõterakust, potentsiostaadist ning arvutist, kus registreeritakse andmed. Enamasti kasutatakse kolme-elektroodilist süsteemi, mis koosneb tööelektroodist, võrdluselektroodist ja abielektroodist, kuid käesolevas töös toimus aktuaatorite mõõtmine mitte lahuses vaid õhu käes, mistõttu kasutati kahe-elektroodset süsteemi.

Käesolevas töös võrreldi tsüklilise voltamperomeetri abil kahe erineva RTILiga (EMImFSI ja $EMImBF_4$) täidetud juhtivpolümeerse aktuaatori elektrokeemilisi omadusi . Mõlema aktuaatori korral viidi läbi viis tsüklit. Nii EMImFSI kui $EMImBF_4$ korral viidi katse läbi potentsiaalide vahemikus -1V...-1V ja -3V...+3V, laotuskiirusel 50 mVs^{-1}. Elektrokeemiliste protsesside jaoks suhteliselt suur laotuskiirus valiti selleks, et objektiivsemalt kirjeldada ioonide käitumist aktuatsioonil kasutatavas ajaskaalas.

Skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) visualiseeritakse uuritava objekti pinda, skaneerides seda kõrge energiaga elektronkiirega. Elektronide ja aine vastastikmõju toimel tekivad analüütilised signaalid, mida kasutatakse pinna topograafia kujutamiseks. SEM võimaldab suuremat suurendust ja eelkõige väga palju suuremat teravussügavust kui valgusmikroskoop [21].

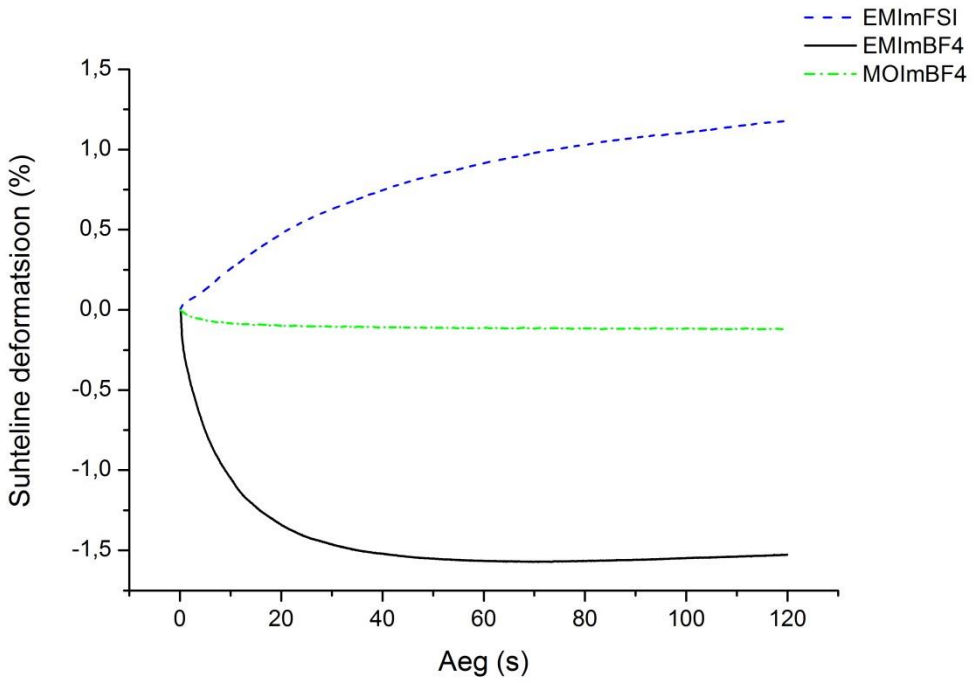
Antud töös võrreldi SEM-i abil kahee juhtivpolümeerse aktuaatori pinda, mis olid elektrosünteesitud erinevatel sünteesitemperatuuridel (-15°C ja -35°C). Uuritud aktuaatorid olid kuivad ning eelnevalt kaetud õhukese (3 nm) kulla kihiga.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töös on uuritud ioonide liikuvust mõjutavaid tegureid ioonsetes juhtivpolümeersetes aktuaatorites. Järgnevas peatükis on toodud tulemused lähtudes erinevatest elektrolüütidest, sünteesilahuste koostisest ning sünteestitemperatuuridest. Antud töös kasutatud elektrolüüdid, sünteesilahuse soolad ning temperatuurid on toodud peatükis 2.1. Antud töö raames kasutati paljusid elektrolüüte, erinevaid sünteesilahuseid erinevatel temperatuuridel, kuid konkreetsuse huvides on tulemuste all välja toodud ainult kõige märkimisväärsemad. Liigutusulatuse mõõtmised teostati ristkülikpingega ±1V ning võrreldud on erinevate aktuaatorite suhtelisi deformatsioone. Vastavalt katseseadme konfiguratsioonile näitab positiivne suhteline deformatsioon anioon-domineeritud aktuatsiooni, negatiivne deformatsioon katioon-domineeritut.Anioon-domineeritud aktuatsiooni puhul liiguvad anioonid negatiivselt polariseerutud elektroodilt membraani ning membraanist positiivselt polariseerutud elektroodile, mille tulemusel positiivse (juhtivpolümeerse) elektroodi mõõtmed kasvavad negatiivse suhtes ning aktuaator paindub negatiivse elektroodi suunas.

3.1 Sõltuvus elektrolüüdist

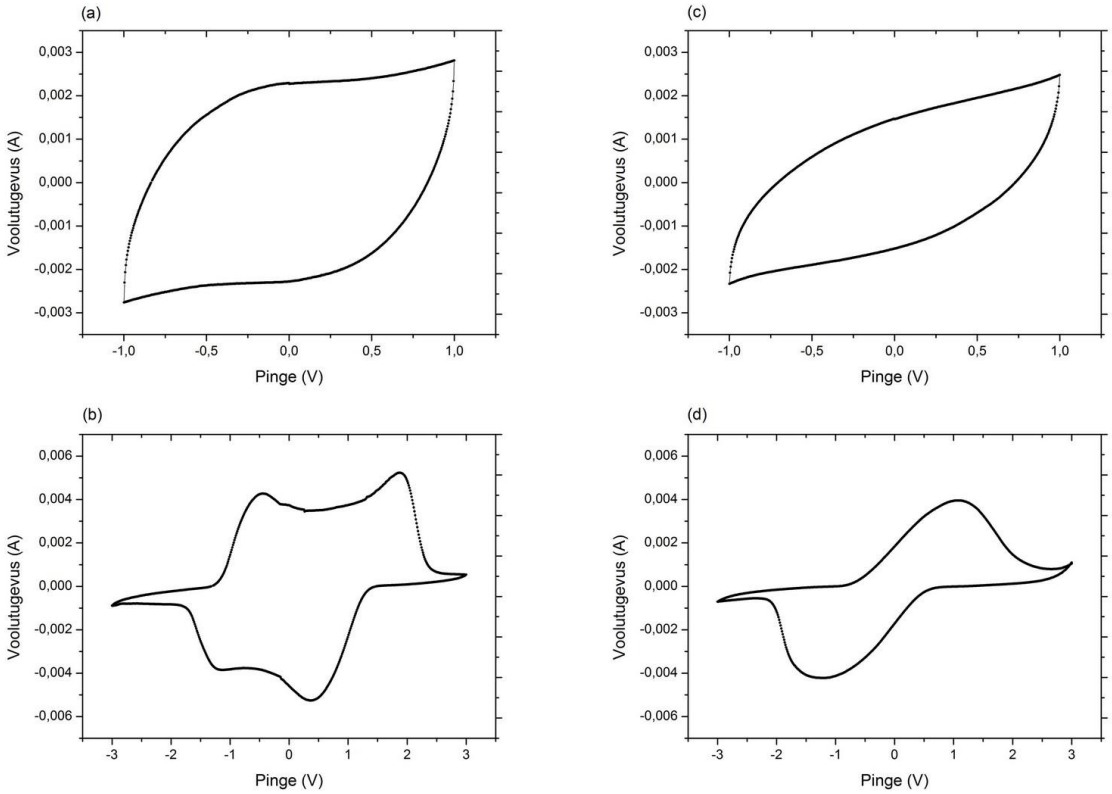
Antud peatükis on uuritud aktuaatorite käitumist erinevate elektrolüütide kasutamisel, kusjuures sünteesitemperatuur ning sünteesilahuse koostised jäid muutumatuks.



Graafik 1. LiTFSI-s -25°C juures sünteesitud aktuaatorite suhteline deformatsioon toatemperatuursete ioonvedelike keskkonnas.

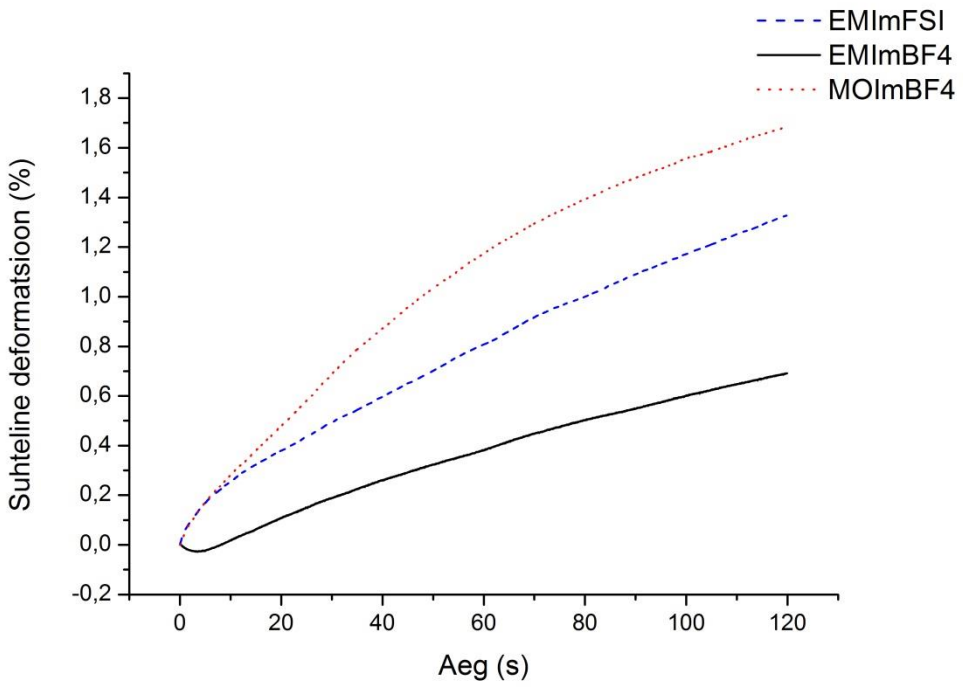
Graafikul 1 on toodud kolme toatemperatuurse ioonvedelikuga aktuaatori käitumine sama sünteesitemperatuuril ning sama sünteesilahuse koostise korral. Elektrokeemiline süntees on läbi viidud -25°C juures ning sünteesilahuse soolaks on LiTFSI. Üldlevinud seisukoht ütleb, et elektrolüüdi väiksem ioon täidab juhtivpolümeeride või ioonjuhtivate polümeeride redokstsüklis mobiilse osakese rolli. Kui aga uurida suuremal arvul süsteeme erinevatel tingimustel, tundub see arusaam vähem paika pidavat. Võrreldes kahte toatemperatuurset ioonvedelikku samade $EMIm^+$ katioonidega, siis EMImFSI järgib reeglit, et väiksem ioon on liikuvaks osakeseks ja seega põhjutab aktuaatori liigutuse. Kui aga vaadada $EMImBF_4$, siis võib täheldada vastupidist: BF_4^- on veel väiksem anioon kui FSI^-, kuid ometi viib BF_4^- kasutamine selge katioonliikuvuseni. Vaadates suurema katiooniga $MOImBF_4$ käitumist, siis siin on aniooni roll küll suhteliselt suurem, kuid kogu liikuvus on ülejäänud kahe süsteemiga võrreldes märgatavalt väiksem, järelikult kogu süsteem kaotab suure osa nii redoks- kui ka aktuatsioonitegevusest. Antud tulemusi kokku võttes võib öelda, et iooni suurus on küll oluline, kuid kaugeltki mitte ainus ega määrav parameeter.

Graafikul 2 on toodud EMImFSI (graafik 2. a, c) ja $EMImBF_4$ (graafik 2. b,d) RTILe kasutavate aktuaatorite tsüklilised voltamperogrammid. Pingevahemikus ±1.0 V näitavad mõlemad toatemperatuursed ioonvedelikud pöörduvat kaksikkihi kondensaatori taolist käitumist. $EMImBF_4$ madalam aktuatsiooni aktiivsus kajastub ka väiksemas vahetatavas redokslaengus, mis viitab sellele, et vähenenud aktuatsiooniaktivisus ei ole põhjustatud vähenenud elektro-kemo-mehaanilisest seostatusest (ioonid ei liigu liiga vabalt, ilma aktuaatori liigutust esile kutsumata). Palju huvitavamat informatsiooni pakub pingevahemik ±3.0 V, kus katioonaktiivne $EMImBF_4$ näitab mõlemapidises protsessis vaid ühte piiki, kuid anioonaktiivne EMImFSI kahte piiki. Kahjuks ei luba kahe-elektroodne süsteem eraldada oksüdeerumise ja redutseerumisega seonduvaid piike, siiski võib seda nähtust seletada sellega, et anioonide väljatõrjumisega kaasneb osaline polümeerkile struktuuri kokkuvajumine, samas katioonide väljatõrjumisel jäävad anioonid süsteemi, hoides ära polümeerkile anioonide liikumisega samaväärse kokkuvajumise. Seega toimub katioonide liikumisega võrreldes anioonide väljatõrjumine ja sissetungimine suhteliselt palju erinevamatel tingimustel, mis on muidugi omakorda defineeritud polümeermaatriksi struktuuriga.



Graafik 2. EMImFSI ja $EMImBF_4$ RTILi kasutavate aktuaatorite tsüklilised voltamperogrammid: a) EMImFSI ±1.0 V; b) EMImFSI ±3.0 V; c) $EMImBF_4$ ±1.0 V; d) $EMImBF_4$ ±3.0 V

Siiski ei saa üldistada BF_4^- suhteliselt piiratud liikuvust kõikide süsteemide kohta. Graafikul 3 on näidatud tulemused, kui aktuaatori polüpürrooli kihid on elektrokeemiliselt sünteesitud $NaBF_4$ sünteesilahuse keskkonnas -15°C juures. Selles maatriksis on kõik näidatud toatemperatuursed ioonvedelikud anioonliikuvad. Kõige suurema katiooniga $MOImBF_4$ on ootuspäraselt kõige puhtamalt anioonliikuv. Siiski on ka siin EMImFSI selgelt anioonliikuvam kui $EMImBF_4$, millel on tsükli alguses väikene katioonipiik (tegemist on seega segakäitumisega aktuaatoriga). Kuivõrd aniooni suurusega seda efekti seletada ei saa, tuleb järeldada et BF_4^- on polüpürrooliahelatega mitteootuspäraselt tugevalt seotud, kas siis suhteliselt suure laengutiheduse tõttu kuloniliste jõududega või isegi fluoriaatomite spetsiifilise interaktsiooni kaudu pürroolituumadega.



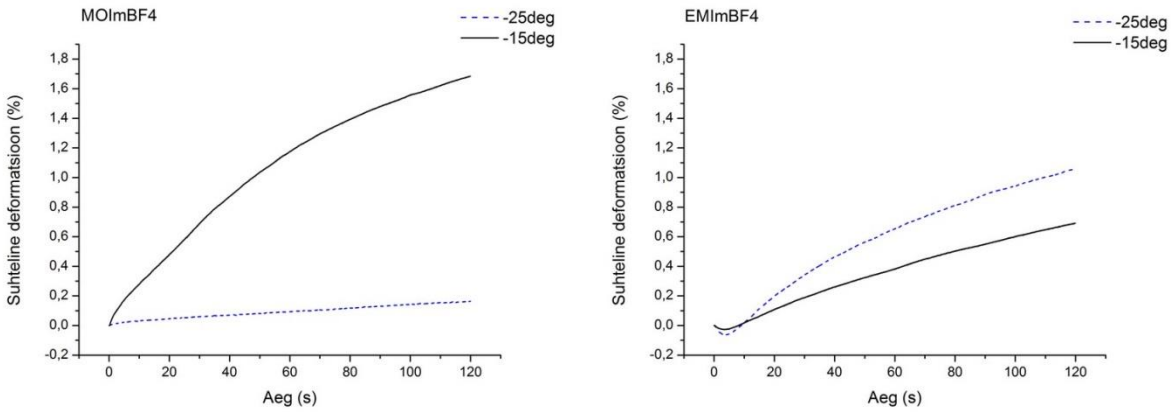
Graafik 3. $NaBF_4$-s -15°C juures sünteesitud aktuaatorite suhteline deformatsioon erinevate toatemperatuursete ioonvedelike kasutamisel.

3.2 Sünteesitemperatuuri mõju

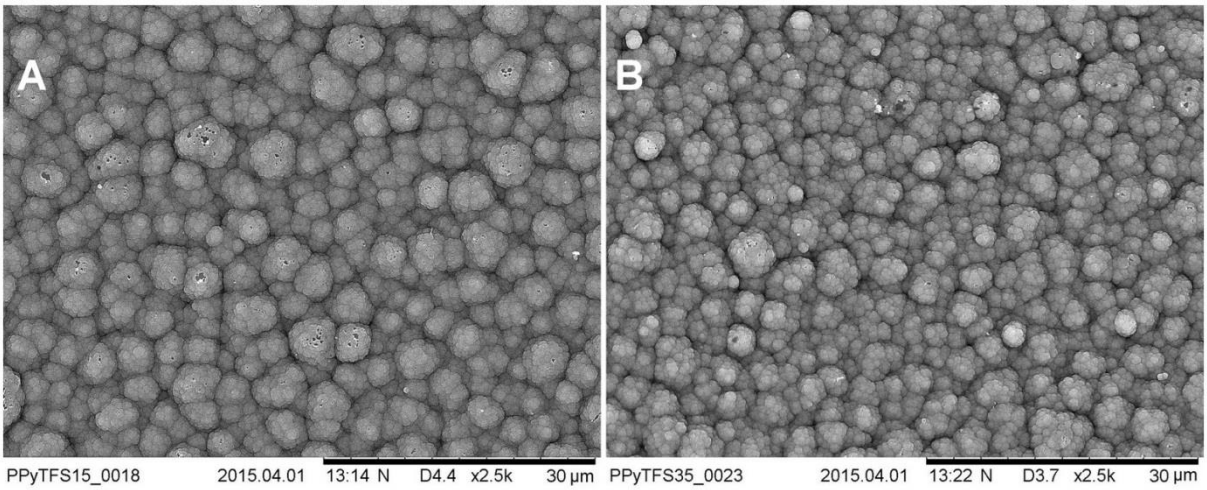
Käesolevas peatükis on uuritud elektrolüütide käitumist erinevatel elektrokeemilise sünteesi temperatuuridel valmistatud aktuaatorites, kusjuures sünteesilahused jäid muutumatuks.

Alloleval graafikul 4. on toodud $MOImBF_4$ ja $EMImBF_4$ RTILe kasutatavate erineval sünteesitemperatuuril valmistatud aktuaatorite suhtelised deformatsioonid. Sünteesilahuse soolaks oli $NaBF_4$. $MOImBF_4$ graafikult on selgesti näha, et elektrokeemilise sünteesi temperatuuri tõstmine 10°C võrra toob kaasa suure kasvu suhtelises deformatsioonis. Üldiselt on teada, et külmemas keskkonnas moodustub sünteesi käigus tihedam ja korrapärasem struktuur ning soojemas hõredam ja kaootilisem. Selle seisukohaga sobib hästi joonisel 5 toodud SEM mikrograafid, kust on näha, et -35°C juures sünteesitud membraan on ühtlasema pinnastruktuuriga kui -15°C juures sünteesitud, mille pind on mõnevõrra ebaühtlasem. Madalamal temperatuuril sünteesitud polüpürrooli kilel on tekkinud kobarad väiksema suurusega ja ühtlasemalt

paigutunud kui kõrgemal temperatuuril sünteesitud kihil.Võib eeldada, et madalamal temperatuuril moodustunud tihedamas struktuuris on anioonid osaliselt lõksustunud, nende liikuvus piiratud ja kõivõrd tegemist on anioon-aktiivse süsteemiga, siis on vastavalt ka saavutatav liigutus väiksem. $EMImBF_4$ käitub vastupidiselt – madalamal sünteesitemperatuuril valmistatud kunstlihas liigutab paremini, kui kõrgemal temperatuuril valmistatu. Ka siin on tegemist anioon-aktiivse süsteemiga, kuid liigutuse alguses võib märgata väikest katioonipiiki, mistõttu on tegemist segatüüpi aktuaatoriga. Võib ainult spekuleerida, et liigutuse algfaasis sisenevad katioonid kas punnutavad polümeerikilet või siis toimivad anioonide liikumisele määrdena (osalise ioonpaaride moodustumine vähendab nii BF_4^- kulonilist vastastoimet polümeeriahelatega kui ka võimalikku spetsiifilist interaktsiooni), võimaldades madalamal temperatuuril sünteesitud ja vähem ristseotud polümeeris anioonidel liikuma pääseda.



Graafik 4. $NaBF_4$-s -25°C ja -15°C juures sünteesitud aktuaatorite suhteline deformatsioon toatemperatuursete ioonvedelike keskkonnas.

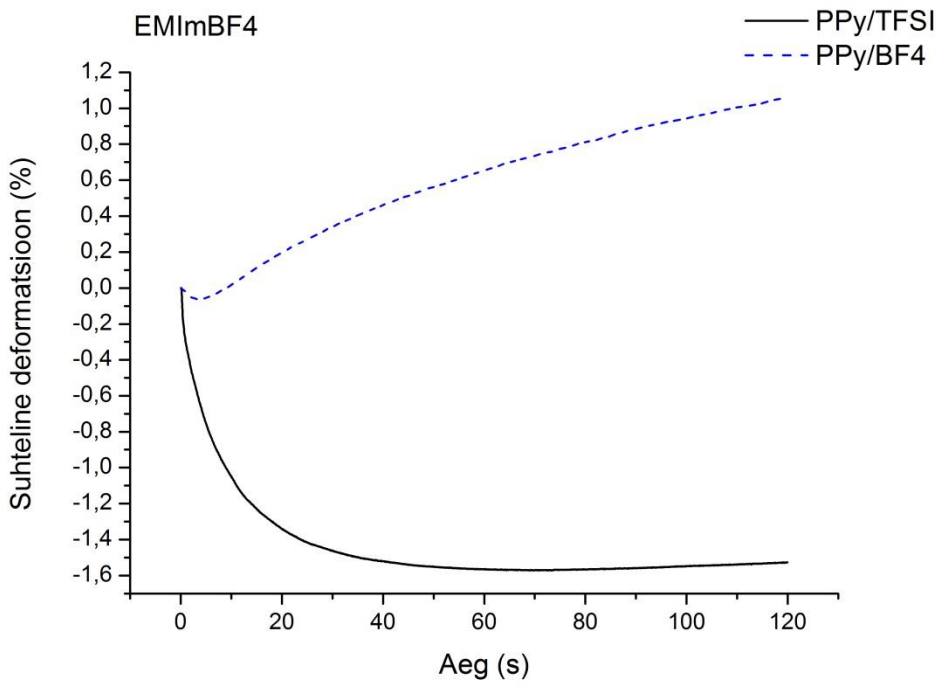


Joonis 5. SEM mikrograafid erinevatel temperatuuridel polümeriseeritud juhtivpolümeersetest aktuaatoritest a) -15°C, b) -35°C.

3.3 Sünteesilahuse koostise mõju

Aktuaatorite käitumine, mis on valmistatud samadel polümerisatsioonitemperatuuridel, kuid erinevas sünteesilahuse keskkonnas.

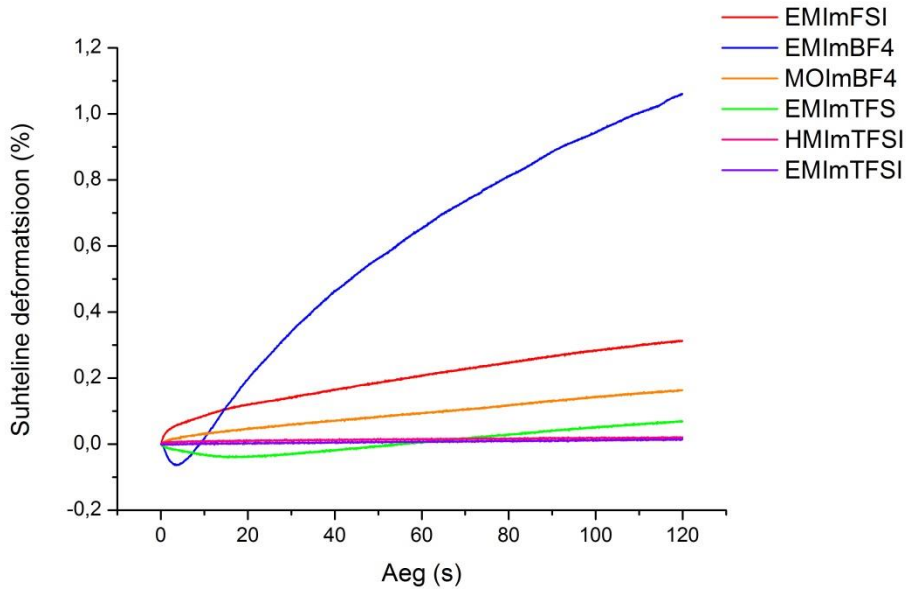
Eelnevast oli näha, et lisaks sünteesitemperatuurile ja aktuatsioonis kasutatud elektrolüüdile peab aktuaatori käitumise selgitamiseks olema veel mingeid täiendavaid tegureid. Graafikult 5 on näha, et sünteesilahuse dopant mängib olulist rolli erinevate ioonide liikumisel saadud materjalis, ka pärast leotamist $EMImBF_4$-s. Aktuaator, mis on sünteesitud LiTFSI lahuses on selgelt katioonaktiivne, samas kui PPy/BF_4 on anioonaktiivne. Neid tulemusi ei saa taaskord selgitada ei algse dopandi ega hilisema elektrolüüdi aniooni suurusele toetudes. Sünteesilahuses kasutatud väiksem BF_4^- viib anioon-aktivisusele, samas kui vaid mõnevõrra suurem sünteesiaegne anioon $TFSI^-$ viib katioon-aktiivsusele. Nähtust saaks selgitada polümeermaatriksi mäluefektiga – $TFSI^-$ anioonega „vormitud“ polümeeri ahelad säilitavad osaliselt oma kuju ka pärast ioonivahetust ning BF_4^- anioon niisuguses maatriksis hästi liikuma ei pääse.



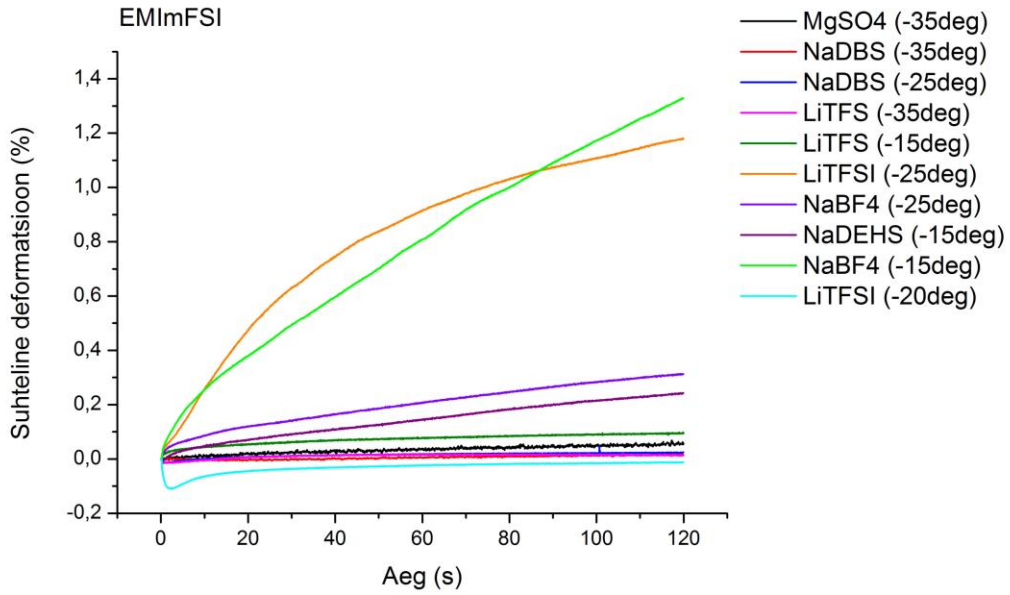
Graafik 5. Erinevate soolade lahusest -25°C juures valmistatud $EMImBF_4$ RTILi kasutavate aktuaatorite suhteline deformatsioon

3.4 Üldised seaduspärasused

Kokkuvõtvalt võib öelda, et ioonide liikuvust ja vastavalt ka aktuaatori käitumist mõjutab väga oluliselt aktueerimiseks kasutatava elektrolüüdi (meie puhul RTILi) olemus. Graafikult 6. on toodud samadel tingimustel sünteesitud juhtivpolümeerne aktuaatori käitumine erinevates RTILides. Sünteesil $NaBF_4$ ja -15°C kasutamisel on ülekaalus anioon-aktiivne käitumine, samas on nii suurima deformatsiooniga ($EMImBF_4$) kui ühe väiksema deformatsiooniga (EMImTFS) RTILi puhul selgelt näha mõningat katioonide aktiivsust – tegemist on segatüüpi aktiivsusega. Optimaalne ioonvedeliku valik tagab suurema suhtelise deformatsiooni.



Graafik 6. $NaBF_4$-s -15°C juures sünteesitud aktuaatorite suhteline deformatsioon erinevate toatemperatuursete ioonvedelike kasutamisel.



Graafik 7. EMImFSI RTILiga kuid erinevatel tingimustel sünteesitud aktuaatorite suhteline deformatsioon.

Samas ei tohi ioonvedeliku valimise käigus unustada sünteesitingimuste mõju, nagu näitab graafik 7., on sama RTILi (EMImFSI) kasutamisel saavutatav suhteline

deformatsioon küll kõigil juhtudel üldiselt anioon-aktiivne, kuid selle ulatus ja kõverate kuju erinevad märkimisväärselt.

Optimaalse käitumisega aktuaatori tagab ainult õigesti valitud aktueerimise RTIL koos sobivalt valitud aktuaatori sünteesitingimustega.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti erinevate tegurite mõju toatemperatuursete ioonvedelikega elektrokeemiliselt sünteesitud juhtivpolümeersete õhus opereeritavate kihiliste aktuaatorite käitumisele. Peamised uuritavad tegurid olid aktueerimisel kasutatav elektrolüüt, sünteesilahuse koostis ning sünteesitemperatuur. Selgus, et üldlevinud arusaam, et väiksem ioon on alati liikuvam/aktiivsem, ei pea paljudes süsteemides paika. Ioonide liikuvust ja sellega ka juhtivpolümeersete aktuaatorite deformatsioonis mängivad rolli erinevad tegurid ning seejuures omavahel seotuna. Tuvastati, et paljudes juhtudel kehtivad põhilised reeglid:

1. Sama ioonvedeliku kasutamisel võib sünteesitingimustest olenevalt liikuvaks iooniks olla nii anioon kui katioon;
2. Elektrolüüdi väiksem ioon on enamasti mobiilseks osakeseks;
3. Madalam sünteesitemperatuur annab tihedama ja ühtlasema polümeeri, milles eelkõige anioonide liikuvus on väiksem
4. Ka ülekaalukalt anioon-aktiivsetes süsteemides on ka katioonide roll sageli märgatav.

Nimetatud reeglitele on aga olulisi erandeid, nii on teistest kõrgema laengutihedusega või polümeeriahelatega spetsiifilisi interaktsioone omavate ioonide (näiteks BF_4^-) liikuvus oodatust palju väiksem.

Positiivne oli tsüklilise voltamperomeetria tulemus, mis näitas, et kõigil juhtudel säilis elektri-kemo-mehhaaniline seostatus, ehk siis väiksem suhteline deformatsioon oli vastavuses väiksema redokslaenguga. Töö tulemusel saab anda üldised suunised sünteesitingimuste valikuks eelistatult anioon-aktiivsete või katioon-aktiivsete juhtivpolümeersete aktuaatorite valmistamiseks. Samas on selge, et paljudel juhtudel tuleb optimaalsete tingimuste leidmiseks teha täiendavaid eksperimente konkreetsete elektrolüütide ja aktuaatoritega.

KASUTATUD KIRJANDUS

[1] Kwang J. Kim, Satoshi Tadokoro, Electroactive Polymers for Robotics Applications (2007)

[2] Yoseph Bar-Cohen, Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles. Reality, Potential and Challenges, second edition (2004)

[3] Lenore Rasmussen, Electroactivity in Polymeric Materials (2012)

[4] Mohsen Shahinpoor, Kwang J. Kim, Mehran Mojarrad, Artificial Muscles. Applications of Advanced Polymeric Nanocomposites (2007)

[5] R. Hirelakaar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij, V. Kadam, Carbon Nanotubes and Its Applications: a Review (2009)

[6] Gordon G. Wallace, Geoffrey M. Spinks, Leon A.P. Kane-Maguire, Peter R. Teasdale, Conductive Elektroactive Polymers. Intelligent Polymer Systems, third edition (2008)

[7] Terje Raudsepp, Margus Marandi, Tarmo Tamm, Väino Sammelselg, Jüri Tamm, Study of the Factors Determining the Mobility of Ions in the Polypyrrole Films Foped with Aromatic Sulfonate Anions (2008)

[8] Terje A. Skotheim, Ronald L. Elsenbaumer, John R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, second edition (1998)

[9] R.H. Baughman, L.W. Shaclette, R.L. Elsenbaumer, E. Plichta, C. Becht, Conducting Polymer Electromechanical Actuators (1990)

[10] Rauno Temmer, Indrek Must, Friedrich Kaasik, Alvo Aabloo, Tarmo Tamm, Combined Chemical and Electrochemical Synthesis Methods for Metal-Free Polypyrrole Actuators (2011)

[11] Cedric Plesse, Frederic Vidal, Dominique Teyssie, Claude Checrot Conduting Polymer Artificial Muscle Fibres: Toward an Open Air Linear Actuation (2010)

[12] John D. Madden, Derek Rinderknecht, Patrick A. Anquetil, Ian W. Hunter Creep and Cycle Life in Polypyrrole Actuators (2006)

[13] Iulija V. Voroshylova, Sergei R. Smaga, Elena V. Lukinova, Vitaly V. Chaban, Oleg N. Kalugin Conductivity and Association of Imidazolium and Pyridinium Based Ionic Liquids in Methanol

[14] Dezhi Zhou, Geoffrey M. Spinks, Gordon G. Wallace, Churat Tiyapiboonchaiya, Douglas R. MacFarlane, Maria Forsyth, Jiazeng Sun Solid State Actuators Based on Polypyrrole and Polymer-in-Ionic Liquid Electrolytes (2002)

[15] Frederic Vidal, Cedric Plesse, Dominique Teyssie, Claude Chevrot Long-Life Air Working Conducting Semi-IPN/Ionic Liquid Based Actuator (2003)

[16] Indrek Must, Veiko Vunder, Friedrich Kaasik, Inga Põldsalu, Urmas Johanson, Andres Punning, Alvo Aabloo Ionic-Liquid Based Actuator Working in Air: The Effect of Ambient Humidity (2014)

[17] Robin D. Rogers, Kenneth R. Seddon, Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities. Properties and Structure (2005)

[18] Rauno Temmer, Electrochemistry and Novel Applications of Chemically Synthesized Conductive Polymer Electrodes (2014)

[19] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, Actuator Properties of the Complexes Composed by Carbon Nanotube and Ionic Liquid (2009)

[20] Joseph Wang, Analytical electrochemistry, second edition (2006)

[21] Anjam Khursheed, Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers (2011)

PARAMETERS DETERMINING THE MOBILITY OF IONS IN CONDUCTING POLYMER ACTUATORS.

Kätlin Rohtlaid

Summary

The main goal of this work was to investigate the effect of different factors to the behavior of electrochemically synthesized air-operated conducting polymer actuators. The main investigated factors were the electrolyte used for actuation, the composition of the synthesis solution and the synthesis temperature. It was shown, that the general understanding stating that the smaller ion of the electrolyte (always) becomes the principal mobile species in the redox cycling of actuators, appears not to be valid in many cases. The mobility of the ions and consequently the deformation of conducting polymer actuators is influenced by different factors which are interrelated. It was established that in most cases some basic rules are valid:

1. In case of a single room temperature ionic liquid, the anion or the cation may be the principal mobile species, depending on the synthesis conditions of the actuator;
2. The smaller ion of the electrolyte becomes the mobile species in redox cycling;
3. Lower synthesis temperature results in a more dense and ordered polymer, in which the mobility of especially anions is lower;
4. Even in case of anion-dominated activity, the role cations can be notable.

There are also important exceptions to these above listed rules. In particular, for ions with high charge density or for those capable of specific interactions with polymer chains (like BF_4^-), the mobility appears much lower than expected.

The results of the cyclic voltammetry were encouraging, confirming that in every case the electro-chemo-mechanical coupling remained high: smaller strain difference also corresponded to smaller redox charge. As a result of this work, general guidelines

for synthesis conditions can be given for the preparation of anion-active or cation-active conducting polymer actuators. However, it is also clear that in many cases there is a need to conduct additional experiments with specific electrolytes and actuators in order to establish the optimal conditions.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kätlin Rohtlaid

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

„Ioonide liikuvust mõjutavad tegurid juhtivpolümeersetes aktuaatorites“,

mille juhendaja on 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.

Tartus, **27.05.2015**