# 1. Sissejuhatus

Elektroaktiivsed polümeerid (EAP) on materjalid, millega toimuvad muutused elektrivälja toimel. Näiteks osad polümeersed materjalid muudavad elektrivälja toimel oma värvust, seda nähtust tuntakse elektrokromismina. Enim tuntud ja uuritud elektroaktiivsed polümeerid on sellised, mis välise elektrivälja mõjul muudavad oma kuju - nad painduvad, tõmbuvad kokku või paisuvad. Kaks viimast neist on omadused, mis teatud mõttes imiteerivad bioloogiliste lihaste liikumist ja sellisest sarnasusest tingituna tuntakse vastavaid materjale ka kunstliastena. Elektromehaaniliselt aktiivsed polümeerid saab jaotada koostise ja laengukandjate erinevuse alusel ioonseteks ja dielektrilisteks EAP-deks.

Käesolevas töös on käsitletud ioonseid polümeerseid tehislihaseid, mis on kihilised komposiitmaterjalid, kus keskmine kiht on ioonjuhtiv membraan ja seda katavad mõlemalt poolt elektronjuhtivad suure eripinnaga elektroodid. Pinge rakendamisel toimub ioonide liikumine elektriväljas, mis põhjustab komposiidi deformeerumist. Enamasti valmistatakse komposiite õhukeste lehtedena ja elektromehaanilise deformatsiooni käigus need lehed painduvad. Ioonsed elektroaktiivsed polümeerid (IEAP) on suutelised töötama madalpingel (1-5 V), mis on oluline eelis, arvestades, et alternatiiviks olevad dielektrilised elastomeerid vajavad liigutuse soorituseks kuni mitmekilovoldist pinget. [1]

K. Mukai on avaldanud 2008. a teadusartikli [2], kus valmistatakse komposiitmaterjalidest täitureid, kus valmistamisprotsess on järgmine: 1) elektroodide eraldi valmistamine, 2) membraani eraldi valmistamine, 3) elektroodide ja membraani liitmine kuumpressimise teel. B.Akle on kasutanud oma artiklis [3] uudsemat ja tõhusamat meetodit: otsene koostemeetod, kus membraanile kantakse elektroodide kihid kas pintseldamise või pihustamise teel. Edasiste uuringute käigus on sama meetodit oluliselt edasi arendatud [4,5]. Selle meetodi kasutamine võimaldab varieerida elektroodi koostist ja selle paksust. Kuigi otsene koostemeetod avardas IEAP-de valmistamisvõimalusi oli selle algse versiooni raames viimasekseks valmistusetapiks kuumpressimine, mille käigus kinnitati elektroodi pikijuhtivuse parandamiseks suure eripinnaga elektroodkihile üliõhuke kuldleht.

Käesolevas töös kasutati edasiarendatud varianti ning jäeti täituri kuumpressimine ära. Kuumpressimine eeldab väga täpset rõhkude ja temperatuuri kontrolli, sest kõrvalekallete korral optimumist suuremate rõhkude ja kõrgemate temperatuuride poole surutakse membraan elektroodide vahelt välja ja elektroodid lühistuvad või liialt madalatel rõhkudel ja temperatuuridel ei seondu elektroodi kihid omavahel.[] Käsitletava töö uudsus seisneb täiustatud aga samas lihtsama ja paremini reprodutseeruvaid tulemusi andva IEAP täiturite valmistamismeetodi väljatöötamises.

Kiirelt arenevas pehme robootika valdkonnas on suur nõudlus materjalide järele, mis käituvad kui aktuaatorid, sensorid, energia salvestajad ning mis peamine, on toodetavad tööstuslikus mastaabis madalate tootmiskuludega. Erinevate prototüüpide valmistamiseks on vaja tehnoloogiat, mis lubaks valmistada suuremates kogustes ja ühtlaste omadustega IEAP-e. Nimetatud uudne valmistamismeetod võimaldab oluliselt alandada tootmiskulusid masstootmises ja tagab parema kontrolli toote omaduste üle. Selleks on töös kasutatud armeeritud membraani ning selle peale aerograafiga pihustatud süsinik-elektroode. Kihtide omavaheliseks sidumiseks ja hea ioonjuhtivuse tagamiseks kasutati ära membraanis ja elektroodis sisalduva polümeeri pundumist ja osalist lahustumist.

Teiseks uurimissuunaks on käesolevas töös erinevate süsinikmaterjalide, polümeeride ja ioonvedelike kombinatsioonide läbiproovimine ning nendest valmistatud materjalide omaduste võrdlemine. Koostise varieerimise abil otsiti suurema liigutusulatuse, kiiruse ja jõuga komposiitmaterjali. Samuti püüti materjalide kombineerimisel leida odavamaid alternatiivseid komponente, mis oleksid samaväärsete või paremate omadustega. Ajalooliselt ühe esimese IEAP-i – ioonpolümeer-metall komposiitmaterjali (IPMK) – korral on vajalikuks töökeskkonnaks vesi ja selline täitur kuivab õhus ning lakkab töötamast. Pehmete robotite korral on erinevate rakenduste kontekstis oluline valmistada selliseid IEAP-e, mis töötaks hästi ka kuivalt nagu näiteks meid ümbritseva õhu keskkonnas.[]

# 2. Valdkonna ülevaade

## 2.1 Elektroaktiivsete polümeeride ajalugu

Elektroaktiivsete polümeeride teaduslikku uurimist alustas W. Röntgen juba 1880. aastatel, kus ta uuris, kuidas elektrivool mõjutab kummiriba mehaanilisi omadusi. Kummiriba üks ots oli kinnitatud ning teisele otsale oli kinnitatud kaaluviht. Katses laeti kummiriba elektrivoolumõjul täis ja seejärel tühjaks ning selle käigus analüüsiti, kuidas elektrilaeng mõjutab kummiriba pikkust. Röntgen järeldas saadud tulemustest, et kummiriba pikkust mõjutas selle soojenemine. [6] Mitmeid aastaid hiljem, 1899. aastal, esitas Sacerdote teooria kummipaela pikkuse muutuse kohta elektriväljas. [7] Juba veidi aega hiljem – aastal 1925 – valmistati karnaubavaha, kampoli ja taruvaigu segust materjal, millel olid piesoelektrilised omadused. 1977. aastal avastas Hideki Shirakava koos oma uurimisrühmaga esimesed elektrit juhtivad orgaanilised polümeerid. [] Piesoelektrilised polümeerid on poolkristallilised materjalid, mis on võimelised säilitama püsivat elektrilist polarisatsiooni. Sellega algas teadlaste suur huvi sarnaste materjalide vastu, mis omaksid piesoelektrilisi omadusi või oleksid elektrit juhtivad.

EAP-de uurimisega on tegeletud maailmas üksnes mõnikümmend aastat. Selle aja jooksul on välja töötatud materjalid, mis on suutelised väga suures ulatuses oma kuju muutma. Enimuuritud EAP-d kuuluvad kahte suurde alamgruppi: dielektrilised elastomeerid ja ioonsed elektroaktiivsed polümeerid.[]

Dielektrilised elastomeerid vajavad töötamiseks äärmiselt kõrget pinget, kuid seejuures vähe voolu. Selliste materjalide liigutus on väga kiire ning nad sobivad hästi õhu keskkonda. Dielektrilistes EAP-des tekib liigutus elektrostaatiliste jõudude abil, mis surub kahe elektroodi vahel oleva polümeeri kokku. Polümeeri kokkusurumisel muutub selle paksus ja pindala, tänu millele muutub ka mahtuvus. Dielektrilised EAP-d on seetõttu oma olemuselt kondensaatorid. []

Ioonide liikumisel põhinevad elektromehhaaniliselt aktiivsed polümeerid nõuavad liigutuseks palju väiksemat pinget. Nende liigutus tekib juba 1–5 V pinge rakendamisel. Samas on selliste komposiitmaterjalide liigutuse tekkeks vajalik voolutugevus oluliselt suurem, kui näiteks dielektriliste elastomeeride korral. IEAP kiled painduvad elektrivoolu toimel väga suures ulatuses, samas on sellise kunstlihase jõud üsna väike ning seetõttu ei ole sellistele kunstlihastele palju rakendusi leitud.[]

## 2.2 Süsinik-polümeer komposiitmaterjalide valmistamise meetodid

**2.2.1 Ioonvahetus- redutseerimismeetod**

Traditsiooniline valmistamismeetod ehk ioonvahetus-redutseerimismeetod on üks laialdasemalt kasutatavaid meetodeid ioon-polümeer-metallkomposiit (IPMC) tüüpi täiturite valmistamiseks. See koosneb kolmest põhilisest etapist, mille käigus sadestatakse metalli kiht polümeersele membraanile.

Esiteks töödeldakse polümeeri pinda seda karestades, et suurendada membraani pindala. Seejärel loputatakse membraani ultrahelivannis ning siis membraani keemiline töötlemine lahjas happes (HCl või HNO3), et membraanis olevad katioonid asenduksid vesinikioonidega. Edasi toimub ioonvahetusprotsess, mille käigus leotatakse membraani metallisoola lahuses, üheks võimaluseks on [Pt(NH3)4]Cl2 kasutamine, kus toimub vesinikioonide asendumine plaatinakompleksi katioonidega. Järgmiseks redutseeritakse metallikonpleksist metall membraani pinnale. Membraani kuumutatakse lahjas NaBH4 või LiBH4 lahuses, suurendades aegamisi temperatuuri, et kiirendada ioonide difusiooni. Pärast seda korratakse protsessi selleks, et saada paksem ja parema juhtivusega metalli kiht elektroodi pinnale. Vahel kasutatakse ka täiendava metallikihi keemilist või elektrokeemilist sadestamist juba moodustunud õhukese metallelektroodi pinnale. Sel moel moodustunud elektrood võib koosneda ainult ühest metallist, nagu näiteks plaatina või kuld, kuid on võimalik katmine ka mõne teise metalliga, nagu näiteks pallaadium või vask. Protsessi viimass etapis viiakse polümeeri sisse liikuvad ioonid, leotades membraani sobivat katiooni (enamasti Na+ või Li+) sisaldava hüdroksiidi või soola lahuses.

**2.2.2 Valamismeetod**

Üheks valmistamismeetodiks on Fukushima poolt väljaarendatud nn ´´Bucky-geel´´ aktuaator ehk BGA, mis koosneb süsiniknanotorudest, ioonvedelikust ja polümeerist. Selline BGA tüüpi aktuaator on lihtsa struktuuriga ning omab mitmeid eeliseid traditsioonilise ioonvahetus-redutseerimise meetodi abil valmistatud täiturite ees, nagu 1) on opereeritav õhu tingimustes, 2) on väga lihsalt valmistatav, 3) vajab töötamiseks madalaid kuni mitmevoldiseid pingeid. BGA valmistusviis on lihtne. Esiteks valmistati eraldi nii elektroodid kui ka membraan, valades need eraldi ülihoolikalt loodi aetud spetsiaalsesse vormi, mis pärast kuivamist pressiti kuumpressiga täituriks kokku.[2] Ometi on sellisel lihtsal valmistamisviisil ka omad puudused. Üks BGA puudusi on üsna kõrge valmistamise hind: parim elektroodi mahtuvus ja mehaaniline reageerimisõime, on saavutatud pikkade juhtivate süsiniknanotorude kasutamisel, kuid antud tehnoloogiate juures on selliste süsiniknanotorude süntees madala saagikusega ning seetõttu on neil ka kõrge hind.[11] Lisaks on BGA tootmisprotsessil madal korratavus. Kuumpressimise etapp tuleb teha väga täpsetel tingimustel, sest juba väga väike rõhu, temperatuuri või pressimisaja optimumi ületamine põhjustab membraani sulamist ja elektroodide vahelt välja voolamist ning täituri lühistumist. Liialt madala temperatuuri või rõhu ning liiga lühikese pressimisajaga kaasnevad probleemid, mis väjenduvad elektroodi ja memebraani kihi puudulikus seostumises ja hilisemas delamineerumises (kihistumises). Veel üheks probleemiks on kilede ebaühtlane kuivamine vormis: kile tõmbub vormis kokku ning servad on enamasti paksemad ja seeläbi on kile paksus selle meetodi korral halvasti kontrollitav.[12]

Sellise valmistamisviisi juures saab tänapäeval toota vaid väikeste mõõtmetega BGA täitureid. Mida suuremaks mõõtmetega minna, seda suuremaks muutub ebaühtlus erinevates täituri piirkondades. Samuti on iga järgmise partii valmistamisel täiturite mõõtmed ja omadused erinevad.

**2.2.3 Otsene koostemeetod**

EAP-de valmistamiseks on hiljuti Akle poolt välja töötatud unikaalne valmistamismeetod- otsene koostemeetod (Direct assembly method, DAP), mille eelis valamismeetodi ees on elektroodi paksuse kontrollitavus ning koostise varieerimise võimalus. Otsese koostemeetodi puhul toimub elektroodi pealekandmine membraanile pihustamise teel, kus elektroodi suspensiooni pihustatakse või pintseldatakse kiht kihi haaval mõlemale poole polümeerset membraani. Otsese koostemeetodi puhul on võimalik varieerida elektroodi materjale: süsiniknanotorud (SWNT), aktiivsöe pulber, metalli nanoosakesed, siirdemetallide oksiidid (RuO2) jne. Elektroodi pealekandmisel pihustatakse elektroodi suspensiooni kiht membraanile ning kuivatatakse, mille käigus lenduvad solvendid aurustuvad ning seejärel kantakse peale uus kiht elektroodi suspensiooni. Iga järgneva kihi peale kandmisel difundeeruvad solvendid eelnevalt kantud elektroodi kihtidesse ja polümeersesse membraani. Solvendi tungimisel eelnevalt pihustatud ja kuivatatud polümeeri sisaldavasse kihti saavutatakse kõigi kihide omavaheline maksimaalne seostumine ja välistatakse komposiidi hilisem delamineerumine. []

Liiga ulatuslikult pundunud membraan pehmeneb ning võib selle tagajärjel kergesti murduda, isegi omaenda raskuse all. Seetõttu on sellise meetodiga praktiline valmistada vaid väikeseid partiisid IEAP täitureid teadustöö eesmärgil. Võrreldes valamismeetodiga on otsese koostemeetodiga võimalik valmistada suuremaid partiisid täitureid, kuid suuremas mastaabis on ka see üsna väike kogus. Lisaks on probleemiks membraani pundumine ja sellest tulenev rullumine elektroodi pihustamise ajal, mis teeb selle pealekandmise tülikaks.

 Järelikult on vaja arendada täiturite valmistamise meetod, mis oleks korratav ning suuremastaabne, et saaks valmistada suuri koguseid korraga.

## 2.3 IEAP ehitus

IEAP on tüüpiliselt kolmekihiline komposiit, mille keskmiseks kihiks on poorne polümeermembraan ning mida katavad mõlemalt poolt elektroodid. Membraan koosneb poorsest polümeerkarkassist, mille poorid on ioonjuhtiva elektrolüüdi reservuaariks. Membraani materjaliks võivad olla nii ioonpolümeerid, näiteks Nafion, kui ka ioonsete rühmadeta polümeerid, näiteks PVdF või PVdF(HFP). Ajalooliselt esimeste IEAP-de, mida tuntakse ka IPMK-dena, korral kasutati membraani materjalina ioonpolümeer Nafioni ja solvendina vett. [] Mõneti hiljem hakati IPMK korral solvendina kasutama ioonvedelikke. [] Ioonvedelikud on vedelad soolad, mis IEAP-de korral käituvad üheaegselt nii ioonide allikana kui solvendina. Ioonvedelikel on mitmeid eeliseid võrreldes veega: ioonvedelikke iseloomustab ülimadal aururõhk ja seetõttu saab ioonvedelikke sisaldavaid kunstlihaseid kasutada gaasikeskkonnas (õhus). Enamik ioonvedelikke on elektrokeemiliselt väga stabiilsed ja neil põhinevaid täitureid saab kasutada oluliselt laiemas potentsiaalide vahemikus ilma, et toimuksid elektrokeemilised reaktsioonid.

Erinevalt membraanist, mis on IEAP täituri ioonjuhtiv osa, on elektroodid elektronjuhtivad. Ajalooliselt esimestena leidsid elektroodide materjalidena kasutamist elektrokeemiliselt stabiilsed väärismetallid plaatina ja kuld. Hilisemalt on elektroodimaterjalidena kasutatud mitmeid süsinikmaterjale, nagu näiteks aktiveeritud söed, karbiidset päritolu aktiivsöed, süsinikaerogeelid, süsiniknanotorud jt. Lisaks elektronjuhtivale komponendile on elektroodikihis veel polümeer, mis täidab sideaine rolli, ja ioone sisaldav elektrolüüt.

Pinge rakendamisel hakkavad elektrivälja toimel poorses polümeermembraanis ioonid ümber paigutuma: positiivse laenguga katioonid liiguvad negatiivse laenguga elektroodi poole ning anioonid positiivse laenguga elektroodi poole. Täituri esialgse liikumissuuna määrab paremini liikuv ioon. Enamasti on katioonid paremini liikuvad ja nende liikumine põhjustab komposiitmaterjali deformatsiooni vastassuunas.[]

****

Joonis 1. Täituri tööpõhimõte: a) Komposiitmaterjal tavaolekus ja b) pärast pinge rakendamist. []