

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond  
Keemia Instituut

Viljar Palmre

**IPMC aktuaatorite valmistamine otsesel koostemeetodil ja  
nende iseloomustamine.**

Magistritöö

Juhendajad: dotsent Uno Mäeorg  
teadur Urmas Johanson

Tartu 2008

## SISUKORD

<b>1. SISSEJUHATUS .....</b>	<b>4</b>
<b>2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. IPMC ehitus .....</b>	<b>6</b>
2.1.1 Ehitus ja tööpõhimõte.....	6
2.1.2. IPMC materjalide valmistamiseks kasutatavad polümeerid .....	7
2.1.3. Elektroodide valmistamiseks kasutatavad materjalid .....	7
2.1.4. IPMC solvendid.....	9
<b>2.2. Kunstlihaste valmistamise meetodid .....</b>	<b>10</b>
2.2.1. Traditsiooniline valmistamismeetod e. ioonvahetus-redutseerimise meetod.	10
2.2.2. Ioonvahtus-redutseerimismeetodi modifikatsioonid .....	11
2.2.3. Valamismeetod .....	12
2.2.4. Otsene koostemeetod ja selle variatsioonid .....	12
2.2.4.1. Membraani eeltöötlus ja ionomeeri/juhtivpulbri segu valmistamine..	12
2.2.4.2. Elektroodide pealekandmine kuivale membraanile .....	13
2.2.4.3. Elektroodide kandmine solvateeritud membraanile .....	15
2.2.4.4. Juhtivkihi lisamine .....	16
2.2.4.5. Orienteeritud nanostruktuuriga elektroodid .....	17
<b>3. EKSPERIMENTAALNE OSA .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Kasutatud aparatuur .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2. Kemikaalid, materjalid ja labori nõud.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3. IPMC aktuaatorite valmistamine otsesel koostemeetodil.....</b>	<b>21</b>
4.3.1. Nafioni eeltöötlemine .....	21
3.3.2. Ioonvahetus .....	22
3.3.3. Nafion membraanide kuivatamine .....	22
3.3.4. Ioonvedeliku sisseviimine Nafion-membraani.....	23
3.3.5. Nafioni lahuse valmistamine .....	24
3.3.6. Elektroodide pealekandmine .....	24
3.3.7. Pressimine .....	26
<b>3.4. Mõõtmismetoodika.....</b>	<b>27</b>
<b>4. TULEMUSED JA ARUTELU .....</b>	<b>31</b>
<b>5. KOKKUVÕTE .....</b>	<b>34</b>
<b>6. SUMMARY.....</b>	<b>36</b>

<b>7. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....</b>	<b>38</b>
--	-----------

## 1. SISSEJUHATUS

Materjale, mis reageerivad välisele stimulatsioonile ja muudavad seeläbi pöörduvalt teatud omadusi, nimetatakse sageli arukateks materjalideks (*smart materials*). Viimasel ajal üha enam tähelepanu pälvinud arukateks materjalideks on elektroaktiivsete polümeeride klassi kuuluvad ioonpolümeer-metall komposiitmaterjalid (Ionic polymer-metal composite e. IPMC). Elektromehaaniliselt aktiivsed polümeerid on materjalid, mis reageerivad välisele elektrilisele stiimulile mehaanilise liigutusega: nad kas painduvad või pikenevad/lühenevad. Kuna sellistest materjalidest valmistatud aktuaatorite käitumine sarnaneb mõnevõrra bioloogilise lihaskoe käitumisega, siis on kasutusel ka termin: kunstlihas. IPMC materjalid teeb eriliseks nende ulatuslik deformeerumisvõime suhteliselt väikese rakendatava elektrilise potentsiaali (1-4 V) toimel. Samas on IPMC suuteline ka ise elektrivoolu genereerima, kui seda deformeerida. Seetõttu rakendatakse neid materjale nii aktuaatori kui ka sensorina.

Kunstlihased leiavad järjest enam rakendust robotikas võimaldades valmistada bioloogiast inspireeritud seadmeid. Esimesteks saavutusteks on näiteks robotkala, -käsi, -madu jt. Samuti uuritakse kunstlihaste võimalikke rakendusi meditsiinis ja kosmosetööstuses. Kasvav huvi IPMC materjalide vastu on tingitud nende paljudest eelistest tavapärase elektromehaaniliste aktuaatorite ees: puuduvad liikuvad osad, on müravabad, võimelised tõstma oma kaalust mitu korda suuremaid raskusi, olenevalt materjali tüübist võimelised töötama nii kuivas kui ka märjas keskkonnas, töötavad madalal pingel ja on seetõttu neid ümbritseva nõrga elektromagnetvälja tõttu raskesti avastatavad. Seega võib arvata, et tulevikus leivad need materjalid rakendust kõikides eluvaldkondades.

IPMC materjali üheks olulisemaks puuduseks on hetkel veel elektrood ja selle ebapiisav ajaline stabiilsus. Probleemi teeb keeruliseks asjaolu, et elektrood peab üheaegselt olema elastne, hea elektrijuht, hästi ühilduv aluspolümeeriga ning seejuures olema ka vastupidav korduvale mehaanilisele deformatsioonile. Paraku on aga enamus kunstlihaste valmistamismeetodeid väga spetsiifilised ja seavad omakorda täiendavaid piiranguid kasutatava elektroodi materjali osas.

Hiljuti väljatöötatud uudne valmistamismeetod – otsene koostemeetod – on andnud häid tulemusi kasutades elektroodimaterjalina RuO<sub>2</sub> pulbrit, mille tarvitamine traditsiooniliste meetodite korral on komplitseeritud. Seejuures on tõestatud, et RuO<sub>2</sub> elektroodidega IPMC hea liigutusvõime on tingitud selle materjali suurest eripinnast.

Eelnevast ajendatult ongi antud töö keskendunud otsese koostemeetodi rakendamisele ja selle meetodi abil uudsete suure eripinnaga materjalide kasutamise võimaluste uurimisele

IPMC elektrodina. Töö eesmärgiks on: 1) valmistada ioonvedelikul põhinevad IPMC aktuaatorid kasutades selleks otsest koostemeetodit; 2) kasutada elektrodimaterjalina uudseid nanoporsuseid süsinikmaterjale 3) uurida ja võrrelda selliste elektrodkatetega IPMC omadusi siiani parimaid tulemusi andnud RuO<sub>2</sub> elektroodidel põhinevate kunstlihastega.

Süsinikmaterjalid omavad ruteenium(IV)oksiidiga võrreldes oluliselt suuremat eripinda ja kõrgemat porsust. Seetõttu on alust arvata, et nendest materjalidest valmistatud elektrodid tagavad ka kunstlihase parema suutlikkuse.

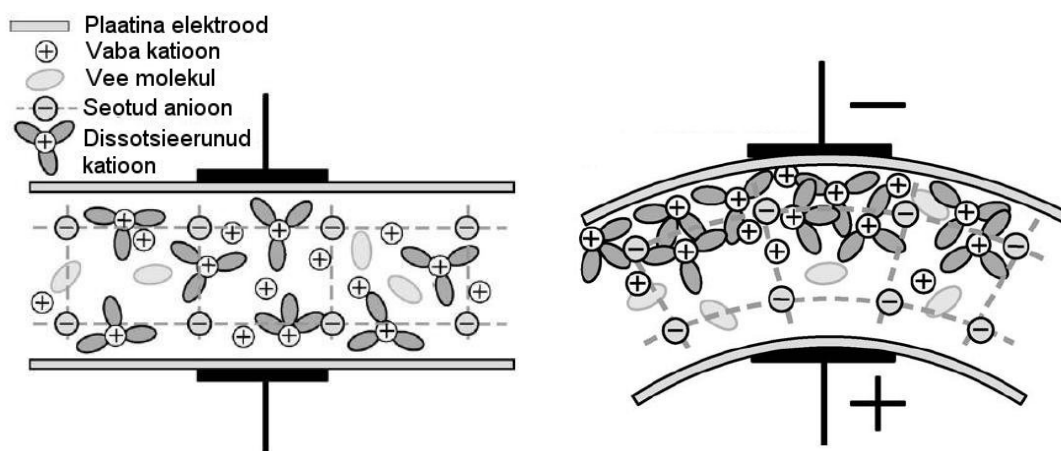
Käesolev töö koosneb sissejuhatusest, kirjanduse ülevaatest, töö eksperimentaalsest osast, tulemuste arutelust, kokkuvõttest ning kirjanduse loetelust.

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1. IPMC ehitus

#### 2.1.1 Ehitus ja tööpõhimõte

IPMC materjal koosneb ioonjuhtivast polümeerkilest (tavaliselt Nafion), mis on mõlemalt poolt kaetud elektrit juhtiva metalli kihiga e. elektrodiga. Polümeeri struktuuris on kovalentselt seotud anioonsed rühmad, mille laengu kompenseerimiseks on membraani sees katioonid, mis teatud tingimustel (näiteks välise elektrivälja toimetel) on võimelised seal liikuma. IPMC funktsioneerimiseks on vajalik veel ka vesi (või mõni teine solvent), st lihas peab olema solvateeritud. Kui ühendada elektrodid välise vooluallikaga, siis hakkavad polümeeris olevad katioonid elektrivälja toimetel liikuma negatiivse laenguga elektroodi (katoodi) suunas võttes endaga kaasa „hüdraatmantli“ koosseisus olevad vee molekulid. Vee molekulide migreerumine ühe elektroodi juurde polümeeri pindmisesse osasse põhjustab aga teatud ülerõhu, mille tulemusel membraan antud piirkonnas paisub ning põhjustab kunstlihase paindumise anoodi suunas (joonis 1) [1-5].



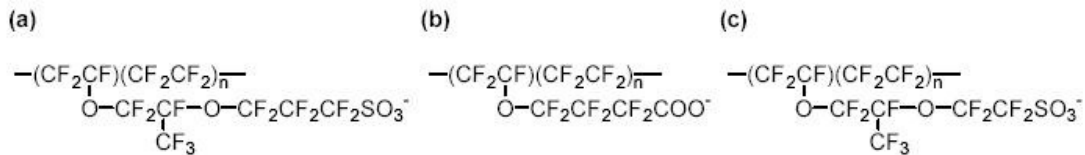
Joonis 1. Veega solvateeritud katioonselektiivse ioonjuhtiva polümeeri läbilõige tavaolekus ja voolu rakendamisel.

Kunstlihase deformatsiooni ulatus on seotud difundeeruvate ionide iseloomu, hulga ja nende liikumise kiirusega, mis sõltub jällegi mitmetest parameetritest: 1) kasutatavate katioonide omadustest; 2) elektrodide ehitusest; 3) polümeeri struktuurist; 4) solvendist ja selle sisaldusest polümeeris; 5) polümeeri paksusest jms. Kõige enam mõjutab polümeeri juhtivust solvendi polaarsus ja viskoossus. Vähem viskoosse solvendi kasutamisel liiguvad ioonid kiiremini ning polaarsem solvent suurendab ionide dissotsiatsiooni.

### 2.1.2. IPMC materjalide valmistamiseks kasutatavad polümeerid

Kasutatavad polümeerid on kas anioon- või katioonselektiivsed, st vastavad ioonid on membraanis võimelised liikuma. Ioonvahetavaid materjale valmistatakse tavaliselt orgaanilistest polümeeridest, mis sisaldavad kovalentselt seotud ioonseid rühmi.

Populaarsemad ioonjuhitavad polümeerid põhinevad stüreeni ja divinüülbenseeni kopolümeeridel. Katioonvahetavatel materjalidel on fikseeritud ioonseteks rühmadeks anioonsed rühmad nagu näiteks sulforühmad (joonis 2). Teised tuntud ioonvahetavad materjalid baseeruvad perfluoreeritud alkaanidel, kus fikseeritud anioonseteks rühmadeks on  $\text{SO}_3^-$  ja  $\text{COO}^-$  või fikseeritud katioonseteks rühmadeks vastavalt ammoonimkatioonid.



Joonis 2. Tuntumad ioonvahtavad materjalid IPMC-de valmistamisel: a) Aciplex, b) Flemion, c) Nafion

Kuna Nafion omab antud ioonpolümeeridest kõige paremat ioonjuhtivus, siis eelistatakse sageli kasutada just seda polümeeri. Tegemist on perfluoreeritud kopolümeeriga, mis koosneb polütetrafluoroetüleenist ja selle küljes olevatest perfluoreeritud etüületritest, mille terminaalses otsas on omakorda kovalentse sidemega seotud sulforühmad [1-6].

### 2.1.3. Elektrodide valmistamiseks kasutatavad materjalid

Üldiselt leidub IPMC elektrodide valmistamiseks sobivaid materjale üsna vähe, kuna materjal peab vastama korraga mitmetele parameetritele: 1) ei tohi puruneda paindumisel; 2) olema hästi deformeeritav; 3) materjal peab polümeeri pinnaga sobima, st “nakkuma”; 4) peab juhtima hästi elektrit; 5) olema vastupidav keskkonnatingimustele [7].

Tavaliselt kasutatakse IPMC valmistamisel elektrodide materjalina plaatina ja kulda. Samas tarvitatakse ka odavamaid metalle nagu vask ja selle kombinatsioone hõbeda ja nikliga. Veel on uuritud järgmiste materjalide elektrodidena kasutamise võimalusi: süsinik, süsinik-nanotorud, juhtivad polümeerid ning metallioksiidid [8].

## Plaatina

Plaatina on pulbrina (peendispersel kujul) suure eripinnaga (24-29 m<sup>2</sup>/g) ja märkimisväärselt kõrge juhtivusega (94000 S/cm) metall, selle elektrodimaterjali üheks peamiseks puuduseks on kõrge hind (ca 500 krooni gramm). Plaatina on ioonsetel polümeerimaterjalidel, eriti Nafion membraanidel, leidnud laialdast kasutust elektrodide valmistamisel oma hea elektrokeemilise stabiilsuse tõttu. Samuti on tarvitav plaatina katioonne kompleks (nt. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>) lihtsalt sünteesitav ja elektrodide valmistamisel rakendatavioonvahetusredutseerimise protsess lihtsasti teostatav. Sellistele kunstlihastele on iseloomulik relakseerumise esinemine liigutuste käigus. Relakseerumine tähendab seda, et kui katioonid liiguvad elektrivälja toimel hüdratiseeritud kujul katoodi juurde, siis ei suuda nad tekkinud ülerõhu tõttu vee molekulide enam enda küljes piisavalt tugevasti kinni hoida ja osade vee molekulide lahkumise tõttu membraan paindub algasendi suunas tagasi. Taoline IPMC relakseerub väikeste tugevasti hüdratiseeritud katioonide korral nagu H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ja K<sup>+</sup>, samas suurte orgaaniliste katioonide korral kunstlihase relaktseerumist ei toimu [8].

## Kuld

Kuld on suhteliselt pehme (kõvadus 2,5) ja raske (19 300 kg/m<sup>3</sup>) väärismetall. Oma heade mehaaniliste omaduste ning elektrijuhtivuse tõttu kasutatakse kulda üsna sageli ka IPMC elektrodide valmistamisel. Üldiselt on kuld tuntud kui üsna inertne väärismetall, samas kui kasutada kuldelektrodidega kunstlihaseid kõrgematel pingetel ja arvestades, et tegemist on väga väikeste kullaosakestega (nt kunstlihastel elektrodideks olevad väga suure eripinnaga metalliosakesed – „saarekesed“), siis võib hakata toimuma sellise peendisperse kulla lahustumine [9].

## Süsinik

Peendispersne süsinik on oma mitmetes esinemisvormides laialdast kasutust leidnud just oma suure eripinna tõttu. Selle materjali eelisteks on kindlasti madal hind ja hea kättesaadavus. Kuigi süsiniku tahm on vähem juhtiv kui kompaktne grafiit, on see ikkagi suhteliselt hea elektrijuht, samas on sellest materjalist valmistatud elektrodide elektritakistus oluliselt suurem kui eelpool loetletud väärismetallidest elektrodide korral [8].



#### 2.1.4. IPMC solvendid

##### Vesi

Vesi on kunstlihaste valmistamisel kõige laialdasemalt kasutatav solvent. Kuigi veega on lihtne ja mugav ümber käia, seab see kunstlihaste töötamisele mitmeid piiranguid: 1) vee elektrokeemiline lagunemine suhteliselt madalal pingel; 2) vee aurustumine kunstlihaste pinnalt vabas õhus töötamisel [7, 10]. Samas on veega solvateeritud kunstlihase liigutused kiiremad võrreldes teisi solvente (näiteks etüleenglükool) sisaldavete kunstlihastega. Nad on jäigemad, sest enamik ioonseid rühmi sisaldavad polümeere pundub vees vähemal määral kui näiteks etüleenglükoolis. Vee kasutamisel solvendina on üheks puuduseks sellistele süsteemidele iseloomulikud relaksatsiooniprotsessid. Lisaks eelnevale tuleb arvestada, et kasutatav vesi peab olema väga puhas ja seetõttu sobib kasutamiseks vaid deioniseeritud vesi [11].

##### Etüleenglükool (1,2-etaandiool)

Võrreldes veega on etüleenglükool toatemperatuuril oluliselt viskoossem (ca 16 korda) ja suhteliselt suure molekulmassiga solvent, mida kasutatakse üsna sageli ionopolümeermetall komposiitmaterjalide solvendina. Etüleenglükooli sisaldavad kunstlihased võivad töötada väga pikka aega õhus ja ka madalatel temperatuuridel ning taluvad kõrgemat pinget, ilma et toimuks solvendi elektrokeemilist lagunemist. Puuduseks võib tuua aga suhteliselt aeglased liigutused võrreldes veega. Samas on etüleenglükooliga kunstlihased pehmemad ja hilisema relaksatsiooniga. Tingimustes, kus kunstlihaste kiired liigutused pole olulised, on etüleenglükooliga töötavad kunstlihased väga sobivad [11].

##### Ioonvedelikud

Ioonvedelikud on ioonidest koosnevad ained ehk soolad, mis toatemperatuuril on vedelas olekus. Sellistel ühenditel on mitmeid eeliseid võrreldes tavalisolevate solventidega: 1) mittelenduvad ehk ei oma praktiliselt mõõdetavat aururõhku; 2) võimelised lahustama paljusid orgaanilisi ja anorgaanilisi ühendeid, kaasaarvatud mitmeid polümeere ja mineraale; 3) pole tuleohtlikud; 4) termiliselt püsivad; 5) kõrge elektrokeemilise stabiilsusega; 5) keskkonnasõbralikud.

Ioonvedelikud koosnevad orgaanilistest katioonist ja (enamasti) anorgaanilistest anioonidest. Näiteks on uuritud 1-etüül-3-metüül-imidasoolium bromiidi, 1-etüül-3-metüül-imidasoolium trifluorometaansulfonüülimiidi ja 1-etüül-3-metüül-imidasoolium

trifluorometaansulfaadi kasutamist ioonsetel polümeer-metall materjalidel. Siiani on parimaid tulemusi andnud 1-etüül-3-metüülimidasoliom trifluorometaansulfonaat, millega solvateeritud kunstlihas on võimeline vabas õhus sooritama üle 250000 liigutustsükli [12]. Ioonvedelike korral saab kasutada kõrgemat pinget ilma, et esineks elektrolüüs ja sellised kunstlihased on õhus töötamisel suhteliselt stabiilsed. Kunstlihaste töötamisel ioonvedelikega ei esine relaksatsiooniprotsesse, kuna elektrivälja mõjul kiikuvateks osakesteks ongi ioonvedelike ioonid ise. Samas on leitud ioonvedelike kasutamisel kaks põhilist puudust: 1) polümeeri elastsuse suurenemine; 2) kunstlihase aeglasemad liigutused võrreldes veega [13].

## 2.2. Kunstlihaste valmistamise meetodid

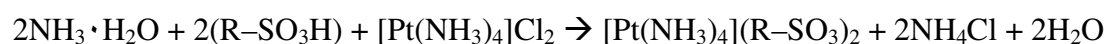
### 2.2.1. Traditsiooniline valmistamismeetod e. ioonvahetus-redutseerimise meetod

Ioonvahetus-redutseerimismeetod on üks laialdasemalt rakendatav meetod IPMC materjalide valmistamisel [2, 7, 8, 14]. Antud meetodi korral kasutatakse ära polümeeri ioonvahetavad omadused sellele metalli sadestamiseks. Protsessi võib tinglikult jagada kolmeks etapiks.

Esimeseks etapiks on polümeeri pinna eeltöötlemine. Kuna perfluoreeritud ionomeeri pind on algselt suhteliselt sile, siis karestatakse seda peene smirgelpaberi või liivapritsi abil, et suurendada membraani pindala, kuhu soovitud metalli oleks võimalik redutseerida. Sellele järgneb loputamine ultrahelivannis ning seejärel veel membraani keemiline töötlemine lahjas happes keetmise teel (HCl või HNO<sub>3</sub>), mille käigus kõik membraanis olnud katioonid asendatakse vesinikioonidega.

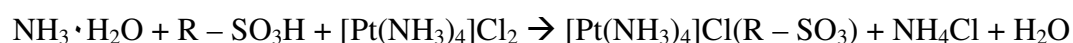
Teiseks etapiks on ioonvahetusprotsessi läbiviimine. Membraani leotatakse vastava metallisoola lahuses (näiteks [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>), mille käigus toimub polümeeri sees prootonite (H<sup>+</sup> -ioonide) asendumine platinakompleksi katioonidega. Kuna tegemist on kahelaengulise komplekskatiooniga, siis sõltuvalt polümeeri struktuurist on kompleksi seondumiseks kaks võimalust:

a) kui lähestikku on kaks sulforühma, siis kulgeb reaktsioon vastavalt võrrandile:



(1)

b) kui aga leidub vaid üks sulforühm, siis toimub reaktsioon vastavalt võrrandile:



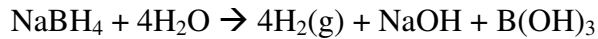
(2)

Järgmises etapis redutseeritakse metallikompleksist metall membraani pinnale. Selleks kuumutatakse katioonkompleksi sisaldavat membraani 4 kuni 6 tundi NaBH<sub>4</sub> või LiBH<sub>4</sub>

lahjas (5 %) lahuses suurendades järk-järgult temperatuuri, et kiirendada ionide difusiooni. Toimuv protsess on kirjeldatav järgmise reaktsioonivõrrandiga:



ja lisaks toimub alati kõrvalreaktsioon:



Tavaliselt korratakse teist ja kolmandat etappi kuni kolm korda, et kasvatada Pt-kiht sügavamale polümeeri sisse.

Järgmiseks etapiks on pinna elektrodumine, mille käigus kasvatatakse Pt-kihti membraani pinnal tihedamaks (paksemaks) või kaetakse see mõne teise metalliga, nt. kullaga, et suurendada elektroodi juhtivust. Antud protsessi võib läbi viia sadestades vastavat metalli elektrokeemiliselt või keemiliselt otse lahusest.

Kogu valmistamisprotsess lõpeb polümeeri vastavate kationide (liikuvate ionide) sisseviimisega, leotades membraani näiteks NaCl või LiCl lahuses.

#### 2.2.2. Ioonvahtus-redutseerimismeetodi modifikatsioonid

Shahinpoor ja teised on ioonvahetus-redutseerimismeetodit modifitseerinud kasutatades metallisoolaga töötlemise ja selle redutseerimise käigus solvendina vee ja isopropüül- või etüülalkoholi segu [15]. Selle eesmärgiks on suurendada polümeeri pundumist, mille tagajärjel saavad metalli osakesed tekkida sügavamale polümeeri kihtidesse ja saadav elektrood on paremini ioonjuhtiva membraaniga seotud. Lisaks kasutatakse ka polümeeri mehaanilist venitamist elektrodide valmistamise käigus. Antud meetodi kasutamine väldib elektroodi mõranemist, kui membraan hiljem täielikult kuivatada ja seejärel näiteks ioonvedelikuga solvateerida [16]. Samuti tagab selliste modifikatsioonide rakendamine parema elektroodi juhtivuse ka veega töötavate kunstlihaste korral, sest polümeeri pundumise aste on nüüd väiksem kui elektroodi valmistamise käigus ning seetõttu on elektrood kompaktsem.

Shahinpoor and Mehran on patendis [17] kirjeldanud IPMC-d, kus impregneerimis-redutseerimismeetodiga valmistatud elektrodid on veel täiendavalt kaetud lateksi kihiga. Sellised kunstlihased on väidetavalt võimelised funktsioneerima pikemat aega vabas õhus, kuna pinnal olev õhuke lateksi kiht takistab vee aurustumist seda tüüpi materjalist.

### 2.2.3. Valamismeetod

Kim ja Shahinpoor on avaldanud valmistamismeetodi, kus elektritjuhtiva materjali pulber segatakseioonpolümeeri lahusega ning valatakse vormi [18]. Selleliselt moodustunud elektroodi kihi peale valatakse sobiv kogusioonpolümeeri lahust ning seejärel korratakse uuesti esimest etappi valades vastava kihi elektroodi segu. Iga kihi valamise järel toimub kuivatamine. Valminud komposiit kuumutatakse kõrgel temperatuuril, et soodustada materjali kristalliseerumist ning seeläbi muutes selle vees mittelahustuvaks. Elektroodi juhtivuse parandamiseks kasutavad autorid lisaks täiendavat katmist keemilise või elektrokeemilise sadestamise teel. Antud valmistamismeetodi eeliseks on võimalus valmistada erineva kujuga aktuaatoreid.

### 2.2.4. Otsene koostemeetod ja selle variatsioonid

Akle ja teised on hiljuti avaldanud unikaalse valmistamismeetodi – otsene koostemeetod, mis võimaldab täpselt kontrollida valmiva elektroodi paksust ning hõlpsasti varieerida selle koostist [8, 12, 19, 20, 21]. Antud meetodi abil valmistatavad elektroodid koosnevad n.ö. kahest kihist: 1)ioonpolümeeri ja elektritjuhtivat materjali sisaldavast kihist, mis moodustab vastava polümeer-membraani pinnal eriti kõrge eripinnaga ala; 2) ja selle pinnal olevast kompaktest metallikihist, mis tagab hea elektrijuhtivuse.

Otsene koostemeetod on kiire ja mitmekülgne valmistamismeetod. Olenevalt kasutatavatest materjalidest on selle läbiviimiseks mitmeid erinevaid võimalusi. Käesolev peatükk annabki ülevaate otsese koostemeetodi erinevatest võimalustest ja variatsioonidest.

#### 2.2.4.1. Membraani eeltöötlus ja ionomeeri/juhtivpulbri segu valmistamine

Esimeseks etapiks onioonpolümeer-membraani eeltöötlemine. Membraani pinnad karestatakse peene smirgelpaberiga, millele järgneb 1 M happes keetmine 30-60 minutit. Seejärel keedetakse membraani deioniseeritud vees 30-60 min, et eelmaldada happejäägid. Järgnevalt asendatakse ionomeeris olevad vesinikioonid metalli kationidega leotades seda 1 M metallisoola (nt. NaCl, LiCl) lahuses 24 h. On täheldatud, et leelismetalli katioone sisaldavioonpolümeer-membraan on stabiilsem hiljem rakendatavate kõrgtemperatuursete valmistamisprotseduuride käigus.

Teiseks etapiks on ionomeeri lahuse valmistamine. Selleks võib olla Nafion või ka mõni muuioonjuhtivate omadustega polümeer nagu näiteks perfluorokarboksülaat ionomeerid, sulfoneeritud polüstüreen, sulfoneeritud butadieen jt. Nafion on tavatingimustel lahustumatu ning selle lahusesse viimine eeldab intensiivset kuumutamist autoklaavis vee ja alkoholi segus. Erinevalt eelpool mainitud ionomeeridest on Nafion kommertsiaalselt ka lahuseks kättesaadav.

Seejärel lisatakse ionomeeri lahusesse elektritjuhtivat materjali, milleks võib olla kuld, hõbe, vask, nikkel jms, pulber või juhtivad polümeerid või ka süsinik-nanotorud. Samuti võib kasutada ka elektritjuhtivaid metallioksiide, nagu näiteks ruteenium(IV)oksiid, mis on siiani andnud parimaid tulemusi. Vastav materjal peaks olema võimalikult suure eripinnaga ja hea elektrijuhtivusega. Tavaliselt lisatakse ionomeeri/juhtivpulbri segusse täiendavalt solvente nagu näiteks isopropüülalkohol, et tagada osakeste parem dispersioon. Oluline on, et kasutatavad solvendid oleksid hästi segunevad ning hiljem aurutamise teel lihtsasti eelmaldatavad. Sageli lisatakse segusse ka glütserooli, et varieerida segu viskoossust vastavalt rakendatavale protseduurile (pintseldamine, pihustamine jms). Selleks, et valmistada homogeenne ja ühtlase paksusega elektrodid, peab segu olema võimalikult homogeenne. Ühtlase segu saamiseks töödeldakse lahust ultraheliga 1-12 tundi olenevalt kasutatavast juhtivpulbri ja segu viskoossusest.

#### 2.2.4.2. Elektrodide pealekandmine kuivale membraanile

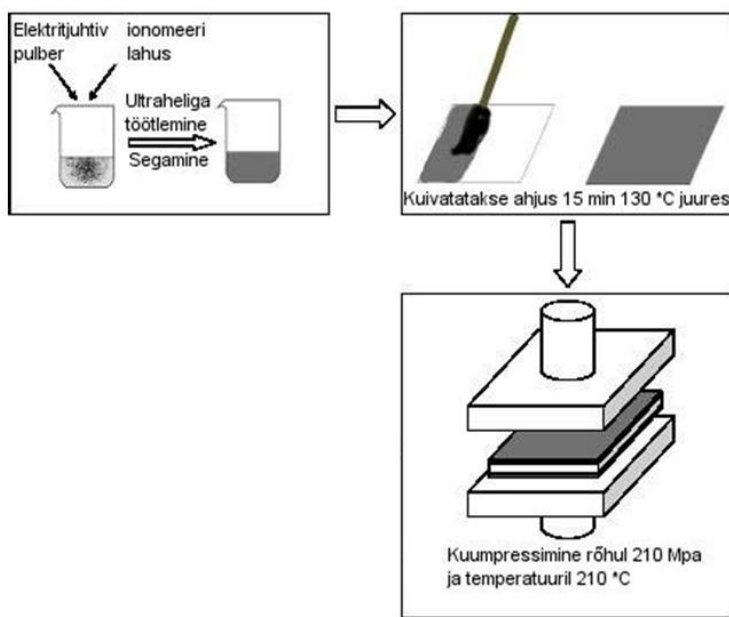
Kui ionomeeri ja peendisperse juhtivpulbri suspensioon on valmis, võib selle membraanile kanda kahel erineval meetodil – otsese pealekandmise teel või nn trükiplaadimeetodil. Vastav membraan peab olema eelnevalt põhjalikult kuivatatud. Selleks kuumutatakse ioonpolümeeri vaakumahjus temperatuuril 80-150 C° juures 3-12 h.

##### *Otsene pealekandmine*

See meetod kujutab endast ionomeeri ja juhtiv-pulbri suspensiooni kandmist otse membraanile vahetult peale kuivatamist. Siinjuures ei sisalda vastav ioonpolümeer solventi. Segu kandmiseks membraanile võib kasutada pintslit. Pintseldatakse üle kogu membraani, ühes kindlas suunas. Membraan peab sel juhul olema kinnitatud alusele, et vältida selle kortsutõmbumist segus olevate solventide imendumise tõttu. Seejärel eelmaldatakse segus olevad solvendid kas kuumutamise või/ja vaakumi abil. Kui segusse on viskoossuse suurendamiseks lisatud glütserooli, siis tuleb selle eelmaldamiseks membraani kuumutada

vaakumajus 15 minutit temperatuuril 130 C°. Kuivamine ei tohi olla ka liialt kiire, kuna see võib tekitada pintseldatud kihti mõrad. Paremate kuivamisomaduste tagamiseks ja pragunemise vältimiseks võib segusse eelnevalt lisada dimetüülsulfoksiidi, dimetüülformamiidi või etüleenglükooli. Membraanile kantavate elektrodisegu kihtide arv on 1-30 olenevalt kasutatavast segust. Kui soovitud elektroodi paksus on saavutatud, keeratakse membraan teistpidi ja pintseldatakse vastav arv kihte ka teisele küljele.

Järgmiseks etapiks on kuumpressimine. Kui ionomeeri/juhtivpulbri segu kihid on membraani mõlemale poole kantud, asetatakse see kõrge temperatuuritaluvusega Kapton või Teflon polümeerkilede vahele ning seejärel pressitakse 210 C° juures 20 MPa rõhu all, 2 - 10 minutit. Vastavad parameetrid sõltuvad nii membraanist, kasutatavast elektrodisegust, kui ka selle paksusest. Kuumpressimise käigus polümeer-membraan ja selle pinnal olevad elektrodid nõ. sulatatakse ühtseks tervikuks. Kirjeldatud protsess on piltlikult kujutatud joonisel 3.



Joonis 3. Otsene elektrodide pealekandmine.

### Trükiplaadimeetod

Teine võimalus membraanile elektrodide tekitamiseks on nn. trükiplaadimeetod. Ionomeeri/juhtivpulbri suspensiooni kihid kantakse eespool kirjeldatud viisil kõrge temperatuuritaluvusega polümeerkilest alusele (näiteks Kapton, Teflon või eelistatavalt klaasfiibriga armeeritud Teflon). Seejärel asetatakse membraan nende, elektrodidega kaetud polümeerkilede vahele ja pressitakse eespool kirjeldatud viisil kokku. Vastav ionopolümeer-membraan peab olema eelnevalt samuti eeltöödeldud. Pärast pressimist jahutatakse komposiit

toatemperatuurile ja eemaldatakse elektrodide valmistamisel aluseks olnud polümeerkiled. Sellise valmistamismeetodi korral jäävad elektrodidioonmembraaniga kindlalt seotuks.

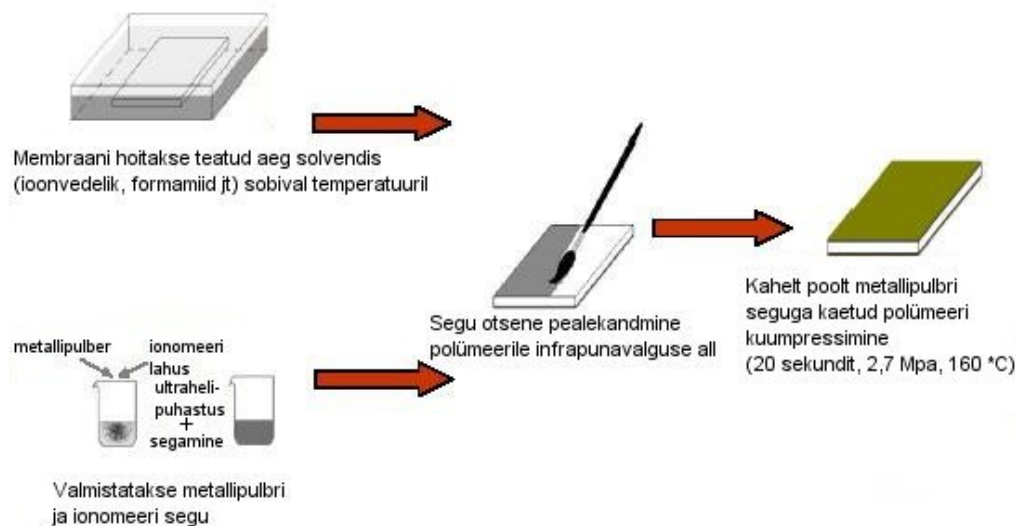
Pärast eelkirjeldatud meetodite abil elektrodide pealekandmist ja pressimist solvateeritakse membraan soovitud solvendiga.

#### 2.2.4.3. Elektrodide kandmine solvateeritud membraanile

Eespool kirjeldatud kahte meetodit elektrodide pealekandmiseks võib rakendada ka juba solvateeritud ionopolümeer-membraanide korral. Bennett ja teised [16] on põhjalikult uurinud ionovedelike kasutamist otsese koostemeetodi abil kunstlihaste valmistamisel. Ioonvedelike eelisteks on nende kõrge termiline stabiilsus ja väga madal aururõhk, mis tagab nende stabiilsuse kõrgtemperatuursete valmistamisprotseduuride käigus. Bennet on kirjeldanud elektrodide pealekandmist pintseldades või pihustades ionomeeri/juhtivpulbri suspensiooni otse ionovedelikega või molekulaarsete vedelikega (mitteioonilised) solvateeritud membraanidele. Sellised nn. mitteioonilised vedelikud on formamiid, dietüleenglükool, polüetüleenglükool jt. Seejuures on oluline, et vastava solvendi keemistemperatuur oleks võimalikult kõrge. Vastasel korral aurustub solvent pressimise käigus täielikult.

Kui elektroode soovitakse kanda membraanile pundunud olekus, peab membraan olema solvateeritud vahetult pärast eelõõtlemit ja kuivatamist. Olenevalt solvendist viiakse pundumust läbi toatemperatuuril või membraani kuumutades vastavas solvendis 2-24 h jooksul. Solvendile võib eelnevalt lisada ka sobivaid lisandeid nagu metanool, etanool, n-metüülformamiid jt, mis kiirendavad soovitud solvendi difundeerumist ja suurendavad pundumismäära. Kui pundumisel rakendatav temperatuur on kõrgem solvendi või nende segu komponentide keemistemperatuurist, viiakse kuumutamist läbi suletud anumal kõrgemal rõhul. Pundumise kiirendamiseks lisatud solvendid on hästi lenduvad ning need eemaldatakse hiljem membraanist kas kuumutades lahtises anumal või/ja rakendades vaakumit.

Pärast membraani töötlemist soovitud solvendiga, kantakse sellele elektrodid (ionomeeri/juhtivpulbri suspensioon) vastavalt eelkirjeldatud viisil, kas otseselt või nn. trükiplaadi meetodil, millele järgneb kuumpressimine. Valmistamise protseduur on piltlikult kujutatud joonisel 4. Seejuures peab kasutatav temperatuur ja rõhk solvateeritud membraani korral olema madalam, kui see oli kuiva membraani kuumpressimise korral. Temperatuuri optimaalne vahemik on 100-200 C°, rõhk 1-100 MPa ning aeg 10 sekundit kuni 30 minutit.



Joonis 4. Elektroodide kandmine solvateeritud membraanile

Elektroodide tekitamisel pundunud membraanile on soovitatav segada vajalik kogus vastavat solventi ionomeeri/juhtiv-pulbri suspensiooni. See väldib solvendi hulga vähenemist membraanis elektroodi segu pealekandmisele järgnevate korduvate kuivatamistsüklite käigus. Seetõttu ei ole soovitatav tarvitada glütserooli suspensiooni paksendamiseks sest, sellisel juhul on kuivatamistsükli läbiviimisel vajalik kõrgem temperatuur ja vaakum. Parem on kasutada segu dispersuse tagamiseks alkohole, mida on hõlbus mõõduka kuumutamise/kuivatamise teel eemaldada ilma, et seeläbi väheneks kunstlihase töötamiseks vajalik solvendi kogus.

On täheldatud, et suuremate kationidega dopeeritud ionopolümeer-membraan, mis on solvateeritud ionovedelikuga, omab paremat suutlikust, kui väikeste kationidega dopeeritud membraan. Seega on ionovedelike kasutamise korral eelistatud tetraalküülammoniumkatioonid. Kuiva alusmembraani korral võib vastavate kationidega dopeerimist läbi viia vahetult pärast elektroodide pealekandmist kuumpressimise teel. Membraani keedetakse 1 M väävelhappes ning seejärel hoitakse mitmed päevad 0,5 M vastavaid katioone sisaldava soola vesilahuses. Pärast ionvahetust loputatakse membraan deioniseeritud veega ning kuivatatakse kõrgendatud temperatuuril vaakumahjus. Seejärel solvateeritakse membraan soovitud ionovedelikuga eespool kirjeldatud viisil.

#### 2.2.4.4. Juhtivkihi lisamine

Ionomeeri/juhtivpulbri segust koosnevate elektroodide elektrijuhtivus on sageli ebapiisav, et tagada ühtlane elektivoolu levik kogu kunstlihase pinna ulatuses, eriti just



suuremamõõtmeliste kunstlihaste korral. Juhtivpulbri ja ionopolümeer suspensioonist moodustunud kihi eesmärgiks on eelkõige tagada võimalikult suur eripind ionopolümeeri ja vastava juhtivkihi vahel. Seetõttu kaetakse membraan veel täiendavalt õhukese metallikihiga. See juhtiv kiht valmistatakse enamasti kas kullast, platinast, pallaadiumist või roodiumist.

Olenevalt membraanis kasutatavast solvendist, tekitatakse elektritjuhtiv kiht pinnale mitmel erineval viisil.

Kui membraan solvateeritakse peale nn pulberelektroodide pealekandmist ehk kuumpressimist kuivale membraanile, saab kasutada solvendina ka vett. Sel juhul on pinnale juhtiva kihi tekitamiseks kaks võimalust: 1) metalli kiht sadestatakse kuivale membraanile *sputtering* meetodil, millele järgneb membraani hüdrateerimine leotades seda vees kuni 12 h; 2) membraan hüdrateeritakse ja metalli kiht tekitatakse vesilahuses kas elektrokeemilise sadestamise teel või keemiliselt sadestades. Alternatiivne võimalus on kasutada ionivahtus-redutseerimismeetodit. Kui solvendiks on kavandatud mõni muu vedelik peale vee, siis pole antud meetodid juhtiva kihi kandmiseks enam sobilikud.

Kõrgema keemistemperatuuriga solventide korral tekitatakse metalli kiht ionomeeri/juhtivpulbri segu kihiga kaetud membraanile kuumpressimismeetodil. Membraan asetatakse kahe kuldfooliumi vahele ning pressitakse rõhul 10 – 20 MPa, temperatuuril 100 – 200 C° kraadi, 5 sekundi kuni 60 minuti jooksul.

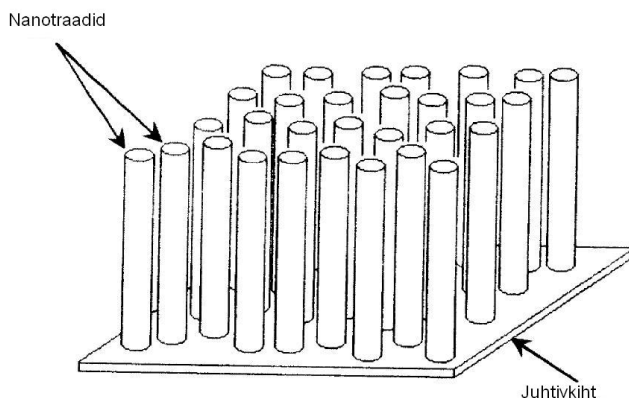
Membraani pinnad võib eelnevalt katta õhukese polümeeri lahuse kihiga, et tagada metallfooliumi parem seostatus aluskihiga. Sellise siduva kihina on hea kasutada kas ionopolümeeri, poliüuretaani, poliüuretaanuureat või mertsaptaani lahused kontsentratsiooniga 1-40 massi-%. Kui membraan on mõlemalt poolt nn siduva kihiga kaetud, toimub kuivatamine. Seejärel asetatakse membraan kahe metallfooliumi vahele ning pressitakse eelmainitud temperatuuril ja rõhul. Pressida tuleb Teflon või Kapton kilede vahel, mis pärast pressimist mahajahtumise järel on lihtsasti eemaldatavad. Sobiva metallfooliumi paksus on enamasti vahemikus 100 – 400 nm ja see peaks olema soovitatavalt väärismetallist, nagu näiteks kullast, platinast, pallaadiumist või roodiumist. Siiani on parimaid tulemusi saadud kuldfooliumiga.

#### 2.2.4.5. Orienteeritud nanostruktuuriga elektroodid

Eelkirjeldatud viisil valmistatud elektroodidega kunstlihase liigutust soosib polümeer-elektroodi piirpinnal tekkiv elektriline kaksikkiht, mis moodustub ionomeeris olevatest ionidest ja juhtivpulbris (nt metall) olevatest elektronidest. Seetõttu peab elektrood omama

nii head elektronjuhtivust, kui ka head ioonjuhtivust. Paraku pole aga võimalik saavutada üheaegselt kõrget elektron- ja ioonjuhtivust ning seega tuleb nende kahe parameetri vahel leida kompromiss. Kui suurendada elektroodi kihis olevat ionomeeri kogust, suureneb märgatavalt ioonjuhtivus, kuid samal ajal langeb elektronjuhtivus, kuna väheneb elektronjuhtivust tagavate osakeste hulk ja halveneb osakeste vaheline elektriline kontakt. Keerukam on olukord kõrgpöörsete materjalidega, nagu näiteks  $\text{RuO}_2$ , mis omab väga suurt eripinda võrreldes kompaksete metallidega, kuid seejuures suhteliselt madalat elektronjuhtivust. Elektronjuhtivust on võimalik suurendada lisades ionomeeri/juhtiv-pulbri segusse täiendavalt metalli pulbrit. Selle arvel langeb aga paratamatult kõrge eripinnaga komponendi kontsentratsioon.

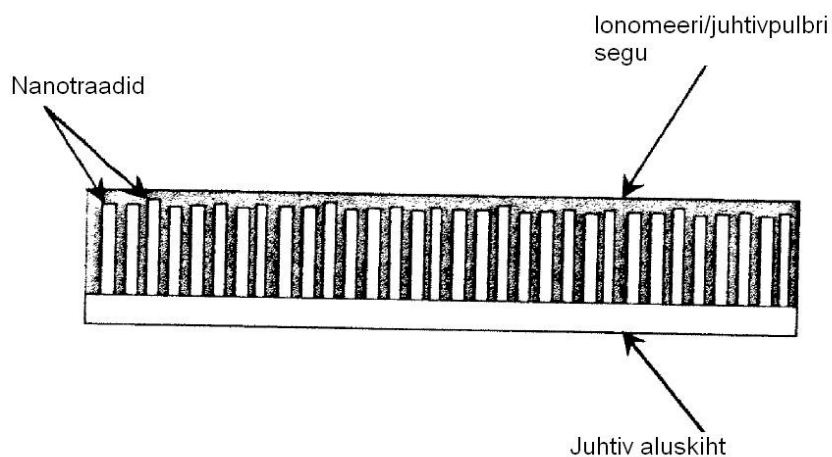
Väga hea elektronjuhtivuse mööda elektroodi välimist pinda tagab sellel olev metallfoolium. Kuna fooliumist moodustunud kiht on kompaktne ja pidev, võib see väga hea juhtivuse tagamiseks olla üliõhuke. Sarnaselt võib elektronjuhtivust suurendada ka ristisuunas läbi elektroodi paksuse, kasutades nn. orienteeritud nanotraadistikku (*nanowire*) (joonis 5). Kasutatavate nanotraatide diameeter on vahemikus 10 – 10000 nm.



Joonis 5. Nanotraadid sadestatud elektritjuhtivale alusele.

Paljud uurimisgrupid rakendavad sellise orienteeritud nanotraadistiku sünteesimiseks nn šabloonmeetodit [22, 23]. Šabloonina kasutatakse näiteks poorset alumiiniumit või söövitatud polükarbonaati, kuna nende poorid on sobivate mõõtmetega, hästi ühtlase peaaegu silindrilise kujuga ning hästi orienteeritud. Meetod on univesaalne, võimaldades kasutada väga laia materjalide sortimenti, nagu näiteks vask, hõbe, nikkel, kuld, juhtivad polümeerid (nt polüpürrool), süsinik ja süsinik-nanotorud. Sellise nanotraadistiku valmistamisel sadestatakse kõigepealt šablooni ühele küljele elektrit juhtiv metalli kiht. Seejärel toimub soovitud metalli kasvatamine läbi šablooniks oleva materjali pooride kasutades selleks

keemilist või elektrokeemilist sadestamist. Eelnevalt tekitatud metalli kiht on sel juhul katoodiks. Kui soovitud metall on pooridesse kasvatatud, eemaldatakse šabloon lahustades seda sobivas lahuses. Näiteks poorse alumiiniumkarkassi kasutamise korral saab selle lõpuks hävitada naatriumhüdroksiidi vesilahuse abil. Polükarbonaadi korral on soovivateks reagentideks teatud orgaanilised lahendid. Saadud orienteeritud nanotraadistik puhastatakse ja kuivatatakse ning seejärel kantakse sellele ionomeeri/juhtivpulbri suspensiooni kiht kas pintseldades, pihustades või valades. See kiht peab olema piisava paksusega, et katta ära nanotraatide tipud (joonis 6.). Kogu protsess lõpeb valminud nanotraadistikuga elektroodi kihtide kuumpressimisega solvateeritud membraanile eespool kirjeldatud viisil. Solvendiks võib olla ionovedelik või mõni muu kõrgmolekulaarne vedelik.



Joonis 6. Ionomeer/juhtivpulbri suspensiooniga kaetud nanotraadistik.

Antud meetodi abil valmistatud nanotraadistik tagab hea elektronjuhtivuse nii pikisuunas mööda elektroodi pinda kui ka ristisuunas kogu elektroodi (ionomeeri/juhtivpulbri segu) kihi ulatuses. Nii saavad elektronid hõlpsasti liikuda kõrge eripinnaga osakesteni ja selle tulemusel pareneb oluliselt IPMC liigutuse kiirus. Meetodi teine hea omadus on see, et ionomeeri/juhtivpulbri segu on kindlalt vahetus kontaktis elektronjuhtiva kihiga ning pole vajadust kasutada täiendavat nn siduvkihti.

### 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

#### 3.1. Kasutatud aparatuur

Kuumpress: HillBorough (70175), US

Analüütiline kaal: Denver Instrument Co (06475), USA

Pliit: Arex, Velp Scientifica (49130), EU

Vaakumpump: Mez Mohelnice, 3AP63-4s, Tsehhoslovakkia

Aerograaf: Sumake (SB-1107), Hiina

Autoklaav: 250 ml, 100 atm

Infrapuna lamp: 150W

Deioniseeritud vee valmistamise aparaat: Alpha-Q, Millipore

#### 3.2. Kemikaalid, materjalid ja labori nõud

Kasutatud kemikaalid:

Kasutatud kemikaalid olid kõik analüütiliselt puhtad ning neid kasutati ilma täiendava puhastamiseta.

- 1-etüül-3-metüülimidiasoliom trifluorometaansulfonaat:  $C_7H_{11}F_3N_2O_3S$ , Fluka (00738), CAS: 145022-44-2
- Kookospähkli koorel põhinev aktiveeritud süsnikpulber: Tartu Tehnoloogiad OÜ
- TiC põhinev süsnikpulber, Tartu Tehnoloogiad OÜ
- Ruteenium(IV)oksiid:  $RuO_2$ , Sigma Aldrich (238058)
- Ruteenium(IV)oksiid:  $RuO_2$ , veevaba, Alfa Aesar (40336)
- Liitumperkloraat:  $LiClO_4$ , Fluka
- Isopropanool:  $(CH_3)_2CHOH$ , Sigma Aldrich
- Etanool:  $CH_3CH_2OH$ , Sigma-Aldrich
- Vesinikkloriidhape: HCl, 37%, Riedel-de Haen
- Polüetüleenglükool:  $H(OCH_2CH_2)_nOH$ , Sigma
- Deioniseeritud vesi: 18,2 MΩ
- Tehniline etanool

Kasutatud materjalid:

- Nafion 117: paksus 178  $\mu m$ , DuPont, USA
- Kuldfoolium: 24 karaat, paksus 100 nm, 80x80 mm, Saksa
- Smirgelpaber, EcoWet 2500, Mirka

- Süsihappejää: AGA, Tartu
- Suruõhk: AGA, Tartu

Vajalikud labori nõud:

- Keeduklaasid - 350, 250, 100-ml
- Klaasviaalid - 7 ml
- Pasteur'i pipetid
- Mõõtpipetid - 10 ml
- Statiivid, käpad
- Külmalõks
- Klaasilinder - korgiga suletav, väljavõte vaakumvoolikule
- Termos, ~4 L
- Vaakumvoolikud
- Alumiiniumfoolium
- Termomeeter, 200 °C
- Klaaspulgad
- Minigrip-kilekotid
- Optilise mikroskoobi klaasalused

### **3.3. IPMC aktuaatorite valmistamine otsesel koostemeetodil**

#### 4.3.1. Nafioni eeltöötlemine

- 1) Nafion-membraani mõlemad küljed karestatakse smirgelpaberiga. Soovitav on lihvida nii, et lihvimisjäljed jääksid paralleelselt hiljem väljalõigatava kunstlihase (s.o. ca 8x40mm) lühema küljega. Taoline lihvimine vähendab hiljem kunstlihase liikumisel tekkivat mehaanilist takistust. Lihvitakse seni, kuni Nafion-membraani pind muutub matiks. Ennem matistatakse üks külg ja siis teine. Karestamine on tarvilik eelkõige sellepärast, et eemaldada Nafion-membraani pindmine kiht, mis on suhteliselt hüdrofoobne.
- 2) Karestatud membraanist lõigatakse valmistamisprotsessi jaoks sobiva suurusega tükid. Käesolevas töös olid kuiva Nafion-membraani tükide mõõdud 17x37 mm, millest saab valmistada kaks 9x40mm mõõdus IPMC-d.
- 3) Nafioni-membraani tükid loputatakse deioniseeritud veega.

- 4) Membraane keedetakse 1M HCl lahuses 45 min.
- 5) Seejärel loputatakse membraanid deioniseeritud veega.
- 6) Keedetakse deioniseeritud vees 30 min, et eemaldada happe jäägid.

### 3.3.2. Ioonvahetus

- 1) Eeltöödeldud Nafion-membraani tükid pannakse 1M LiClO<sub>4</sub> lahusesse 24 tunniks seisma. Selleks valmistatakse 100-ml keeduklaasi 100 ml LiClO<sub>4</sub> lahust ja asetatakse membraani tükid nõu põhja. Ionomeeri viimine H<sup>+</sup>-vormist Li<sup>+</sup>-vormi aitab vältida membraani söestumist järgneva pika kuivatustsükli käigus kõrgel temperatuuril.

### 3.3.3. Nafion membraanide kuivatamine

- 1) Liitiumioone sisaldavad membraanid loputatakse deioniseeritud veega.
- 2) Seejärel kuivatatakse membraanid eelnevalt toatemperatuuril õhu käes või infrapuna lambi abil nii, et membraani tükk jääks võimalikult sirgeks. Membraane tuleks pidavalt keerata, et vee aurustumine oleks mõlemalt poolt ühtlane. Vastasel korral võivad membraanid „kortsu“ tõmbuda. Selline eelnev kuivatamine on vajalik, et membraan püsiks hiljem vaakumkuivatuse ajal sirgena.
- 3) Poolkuivad membraanid asetatakse korgiga suletavasse klaaskolbi. Klaaskolbi on eelnevalt pandud kaks mikroskoobi klaasalust, et membraanid jääksid tasasele pinnale. Nii on lihtsam ka membraani tükke kolbi sisse libistada. Kui Nafioni tükke on palju, siis võib need asetada ka üksteise peale vastakuti nii, et vahele jääksid õhuvahed. Tükkide sobitamiseks on hea kasutada Pasteuri pipetti.
- 4) Seejärel kinnitatakse Nafion-membraani tükkidega täidetud klaaskolb statiivi abil pliidi kohale. Kolb peab olema horisontaalasendis umbes 1-2 cm kõrgusel küttekeha pinnast.
- 5) Kolvi kõrvale pannakse püstasendis termomeeter, nii et termomeetri ots jääks pliidi kohale samale kõrgusele klaaskolvi alumise pinnaga.
- 6) Järgnevalt ühendatakse korgiga suletud klaaskolb vaakumvoolikuga.
- 7) Vaakumsüsteem:
  - a. Klaaskolvist tuleva vooliku teine ots ühendatakse külmalõksuga.
  - b. Külmalõksu teine väljavõte ühendatakse vooliku abil vaakumpumbaga.
  - c. Külmalõksu klaaslihvi vahele on soovitatav panna vaakummääret.

- d. Kui voolikud ühendatud, siis asetatakse külmalõksu alumine osa statiivi abil termosesse, nii sügavale kui võimalik. Termos on eelnevalt täidetud tehnilise etanooliga, millele on lisatud tahket CO<sub>2</sub>-e („süsihappejääd”).
  - e. Lisada termosesse veel tahket CO<sub>2</sub>-e ja tehnilist etanooli, nii et see oleks servani täidetud.
  - f. Katta termose ava ja külmalõksu vahele jääv vahemik alumiiniumfooliumiga, et takistada soojusvahetust.
- 8) Seejärel kaetakse pliidil asetsev klaaskolb tervenisti tihedalt alumiiniumfooliumiga. Katmata jäetakse ainult kolvi ja vooliku ühenduskoht, et voolikut mitte liialt kuumutada.
  - 9) Seejärel lülitatakse sisse vaakumpump ja kuumutatakse membraane järgnevad 12 tundi temperatuuril 140-145 °C. Märkus: mitte kuumutada üle 150 °C, sest sellisel juhult värvuvad membraanid algavate lagunemisprotsesside tõttu pruunikaks.

Märkus: Vaakumpump võib lekkida! Enne, kui jätta see 12 tunniks ilma järelvalveta töötama, tuleb veenduda, et õlitase pumbas oleks maksimaalne. Seda näeb pumba küljel olevast kontrollaknast.

#### 3.3.4. Ioonvedeliku sisseviimine Nafion-membraani

- 1) Võetakse 200-ml võimalikult tasase põhjaga keeduklaas ja mõõdetakse sinna mõõtpipeti abil ca 10 ml (sõltuvalt Nafioni kogusest) 1-etiül-3-metiüülimidasool trifluorometaansulfonaati. [Kuna ioonvedelik on kallis, siis valada seda keeduklaasi täpselt niipalju, et töödeldav kogus membraane saaks üleni vedelikuga kaetud.]
- 2) Seejärel võetakse pliidil oleva klaaskolvi ümbert foolium ära, ühendatakse lahti vaakumvoolik ja viikase kolvis olevad Nafioni tükid võimalikult kiiresti otse ioonvedelikku.  
Märkus: Enne ühendatakse lahti vaakumvoolik ja alles seejärel lülitatakse välja pump!
- 3) Membraani tükke sisaldav ioonvedelikuga keeduklaas asetatakse pliidile suurema (250-300-ml) keeduklaasi sisse, milles on teatud kogus (ca 1/5 keedukaalsi ruumalast) polüetüleenglükooli.
- 4) Suuremas keeduklaasis oleva etüleenglükooli sisse asetatakse statiivi abil termomeeter nii, et selle ots oleks samas tasapinnas väiksema keeduklaasi põhjaga. Etüleenglükooli peab olema nii palju, et väikses keeduklaasis olev ioonvedelik oleks sellega täielikult

ümbrisetud. Sellisel viisil kuumutamine on vajalik, et tagada ühtlane soojusvahetus ja täpne temperatuuri kontroll.

- 5) Väiksem keeduklaas fikseeritakse samuti statiivi abil. Ioonvedelikuga keeduklaas peab olema fikseeritud võimalikult sirgelt, et vältida membraani tükide osalist väljaulatumist ioonvedelikust. Fikseerimiseks võib kasutada klaaspulki või Pasteuri pipette.
- 6) Seejärel kuumutatakse ioonvedelikus olevaid Nafion-membraani tükke 4,5 tundi temperatuuril 145-150 °C.
- 7) Pärast kuumutamist säilitatakse membraane selles samas ioonvedelikus. Keeduklaas kaetakse pealt Parafilm'iga.

### 3.3.5. Nafioni lahuse valmistamine

- 1) Kaalutakse vajalik kogus töötlemata Nafion 117 polümeeri ja lõigatakse see kääridega väikesteks tükideks.
- 2) Nafioni tükikesed valatakse autoklaavi ja lisatakse vajalik kogus 50%-st vesi/etanolli lahust, nii et valmiva lahuse kontsentratsioon Nafioni suhtes oleks 5%.
- 3) Lisatakse magnetsegajapulki ning suletakse autoklaav.
- 4) Autoklaavi kuumutatakse 3 h temperatuuril 220 C.

### 3.3.6. Elektroodide pealekandmine

- 1) Lõigatakse välja sobiva suurusega kullafooliumi tükid. Kullafooliumi tükid on soovitatav arvestada Nafion-membraani tüki igast servast ca 2 mm suuremad. Siis ei jää membraan ilma kullakatteta, kui foolium hiljem pressimise käigus natuke ära nihkub. Ühest 80x80 mm mõõdus kullalehest saab 4 sobiva suurusega (21x43 mm mõõdus Nafion-membraanile) fooliumi tükki.
- 2) Valmistatakse vajaliku kontsentratsiooniga nafioni/juhtivpulbri suspensioon:
  - a. Süsinik-elektroodide korral sisaldab segu: 1,81 massi-% söepulberit (3202 või 3336), 48,19% Nafioni lahust (5%) ja 50% isopropanoli.
  - b. RuO<sub>2</sub>-elektroodide korral kasutatakse segu: 5% RuO<sub>2</sub> pulberit, 36% Nafioni lahust (5%), 59% isopropanoli.
- 3) Valmistatud suspensiooni homogeniseeritakse ultrahelivannis 30-60 minuti jooksul. Ultrahelivanni võimsus on maksimaalne.



- 4) Ühendatakse aerograaf suruõhuballooniga. Enne ballooni on reductor, millest reguleeritakse töötamiseks vajalik tööõhk, milleks on 1,5-2 bar.
- 5) Seejärel võetakseioonvedelikust Nafion-membraani tükk ja kuivatatakse see salvrätikuga. Membraani pind peab olema suhteliselt kuiv (ilmaioonvedeliku liiata).
- 6) Kuivatud membraan asetatakse puhtale salvrätikule.
- 7) Ultraheli abil homogeniseeritud elektrodide valmistamiseks vajalik suspensioon valatakse koheselt aerograafi. Sobiv vedelikunivoo on 3 mm alla reservuaari serva. Vastasel korral hakkab segu reservuaari kaane õhuava kaudu väljuma.
- 8) Seejärel pihustatakse aerograafiga membraanile õhuke, võimalikult ühtlane kiht elektrodisegu. Samal ajal hoitakse teise käega membraani tükki kinni. Kinnihoidmiseks on mugav kasutada mikroskoobi klaasalust vajutades sellega membraani tüki kitsamale servale. Klaas katab membraani serva u 1 mm (see osa lõigatakse hiljem pärast pressimist ära).
- 9) Niipea, kui kiht on peale pihustatud, nihutatakse membraani tükk koos salvrätikuga lähedal asuva infrapuna lambi alla. Lamp on asetatud ca 10 cm kaugusele tööpinnast.
- 10) Nafion-membraani kuivatatakse seni, kuni membraani kuju tõmbub tagasi sirgeks ja selle pind muutub matiks. Selleks kulub ca 15-20 sekundit aega.  
Märkus: Kuivamise ajal tuleb aerograafi loksutada, et segu püsiks homogeenne. Loksutamise ajal sulgeda kinnastatud sõrmega õhuava reservuaari peal.
- 11) Kuivatatud membraani tükk keeratakse seejärel teistpidi ja kantakse pihustamise teel teisele küljele sama paks elektroodi kiht.
- 12) Punkte 8-11 korratakse seni, kuni mõlemale poole membraani on saanud 8-10 kihti elektroodi segu. Oluline, et mõlemale poole saaks sama arv kihte, muidu võib saadava kunstlihase liigutus olla ebasümeetriline. Et kihtide lugemine sassi ei läheks, on soovitatav pärast igat pihustamist märkmeid teha.
- 13) Kui vajalik arv kihte on peale kantud, jäetakse membraan infrapuna lambi alla veel täiendavalt 5-10 minutiks kuivama. [Siin on paras aeg lülitada sisse kuumpress]
- 14) Samal ajal loputatakse aerograaf puhta etanooliga ning valatakse sinna väike kogus 5%-st Nafioni lahust.
- 15) Seejärel pihustatakse kummalegi poole membraani üks kiht Nafioni lahust. See tagab hiljem parema ühilduvuse pihustatud elektroodi ja kullafooliumi vahel.
- 16) Pärast Nafioni lahuse kihi pealekandmist kuivatatakse membraani veel infrapuna lambi all 5-10 min.

- 17) Aerograaf pestakse korralikult puhtaks, pihustades sellega puhast etanooli vähenalt poole reservuaari ulatuses.

### 3.3.7. Pressimine

- 1) Lõigata A4 koopiapaberi servast ca 7x29 cm suurune riba ja voltida see keskelt kokku (nii et jääb 7x14,5 suurune kahe poolega tükk).
- 2) Infrapuna lambi all kuivatatud membraan asetatakse kahe kullafooliumi tüki vahele, mis omakorda pannakse eelnevalt murtud koopiapaberi vahele (murrukohta poolsesse serva), saadakse nn. „sandwich”.
- 3) Oodatakse, kuni press saavutab temperatuuri 160 °C ja lülitatakse see välja. [Temperatuuri kontrollitakse kuumutusplaatide keskosast termopaariga.]  
Märkus: Soojenemise ajal peaks pressi plaatide vahe olema umbes 1 cm. Siis on tungraua kolb piisavalt palju väljas ja väldib tungraua liigset kuumutamist. [vastasel korral tungraua õli kuumeneb, läheb vedelaks ja hakkab ventiilist välja ajama]
- 4) Kui pressi temperatuur on 160 °C, asetatakse koopiapaberi vahel olev „sandwich” kiiresti pressi plaatide vahele (võimalikult keskele) ja pressitakse 5 sekundit rõhul 3,5 MPa. NB! Soovitud rõhk ja pressi manomeetri näit ei ühti. Manomeetri skaala näit tuleb ise eelnevalt arvutada vastavalt pressitava tüki pindalale ja soovitud rõhule. [Ülejäänud osa koopiapaberist jääb pressi plaatide vahelt välja. Selle abil saab pärast „sandwich”i kiiresti vahelt ära tõmmata].
- 5) Seejärel vabastatakse kiiresti tungraua ventiil ja tõmmatakse „sandwich” pressi vahelt ära.
- 6) Koheselt eemaldatakse kullafooliumi aluspaber (see, mille peal transfer tüüpi kullafoolium asetseb). [Kui paber rebeneb ja jääb kulla külge, siis on kas rõhk liiga suur või pressimisaeg liialt pikk. Nähtavasti on pressimise käigus ioonvedelik osaliselt kuldfooliumi aluspaberisse tunginud – see on vältimatu. Kui ioonvedeliku jälgi on näha ka pressimisel kasutatud koopiapaberi peal, on pressimise aeg või rõhk ilmselgelt liiga suur].
- 7) Membraanist üleulatuvad kuldfooliumi servad lõigatakse kääridega ära ja ongi valmis kunstlihas (eelpool kasutatud mõõtudega membraani tükk lõigatakse ka veel keskelt pooleks ning saadakse kaks ca 9x40 mõõdus kunstlihast)

Vastavalt ülal kirjeldatud tööeeskirjale valmistatakse nelja erineva elektroomkattega kunstlihased. Elektroommaterjalid, nende füüsikalised parameetrid ning neile vastavad edaspidi kasutatavad nimetused on välja toodud tabelis 1.

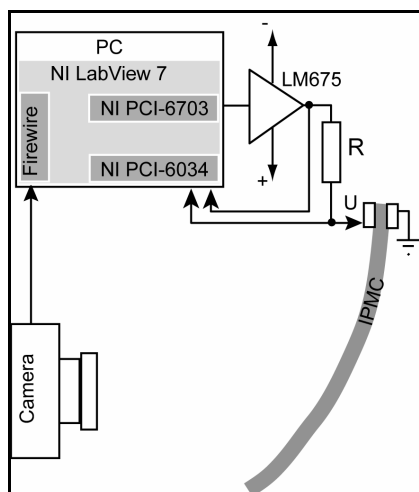
Tabel 1. Elektroommaterjalide omadused.

Edaspidi kasutatav nimetus	Materjal	Tihedus (g/cm <sup>3</sup> )	Eripind (m <sup>2</sup> /g)	Mahuline eripind (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	σ (mS/cm)	Hind (\$/g)
Süsinik (1)	TiC põhinev süsinikpulber	0.77	1450	1116	~50	74
Süsinik (2)	Kookospähkli koorel põhinev aktiveeritud süsinikpulber	0.6	1900	1140	~50	
RuO <sub>2</sub> (1)	RuO <sub>2</sub> veevaba (Alfa Aesar)	3.5	55-60	450		118
RuO <sub>2</sub> (2)	RuO <sub>2</sub> (Sigma Aldrich)					113

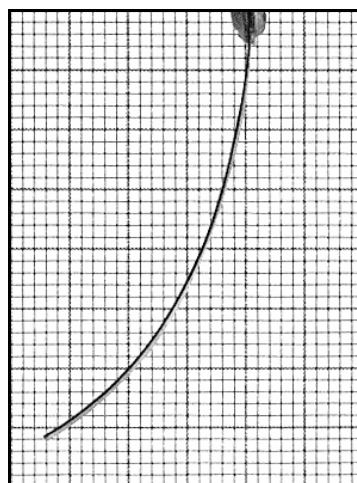
### 3.4. Mõõtmismetoodika

Käesolevas töös mõõdeti IPMC elektroomide pinnatakistused nn. "nelja klemmi meetodil" kasutades selleks National Instruments DAQ laienduskaarti PCI-6034 koos SCC-RTD01 mooduliga. Nelja klemmi meetod elimineerib ebaühtlasest voolutihedusest ning klemmide ja materjali vahelisest takistusest tulenevad ebatäpsused. Nelja klemmi üheaegseks ühendamiseks IPMC ribaga kasutati elastsest materjalist (PTFE polümeerist) valmistatud klemmihoidikut, mille külge olid fikseeritud kindlate vahekaugustega kuldkontaktid. Mõõdetava riba laius oli väiksem kontaktide laiuselt. Sellise kontaktidega varustatud riba abil oli mugav suruda neli klemmi üheaegselt vastu IPMC elektroomi ja teostada mõõtmine. Keskmiste mõõtekontaktide vahekaugus oli 21 mm.

IPMC liigutuse ja kiiruse mõõtmiseks kasutatav seade on kujutatud joonisel 7. Aktuaator kinnitati spetsiaalse klambri abil vertikaalasendisse. Aktuaatori liigutuseks vajalik pinge genereeriti kood-analoogmuunduriga NI PCI-6703. Kuna PCI-6703 väljundvool on väike, võimendati seda NS LM675-1 töötava vooluvõimendiga. Signaal rakendati aktuaatorile kontakti U kaudu. Pinged registreeriti kasutades 16-bitist analoog-koodmuundurit NI PCI-6034. Aktuaatori sisendvoolu tugevus määrati takistil R tekkiva pingelangu järgi. Kõik mõõtmised viidi läbi kasutades National Instruments LabView 7 kontrolltarkvara.



Joonis 7. IPMC mõõtmiseks kasutatud seade



Joonis 8. Kaader videost

IPMC aktuaatori liigutus salvestati videoklipiks kaamera abil. Käesolevas töös kasutati kaamerat *Point Grey Dragonfly Express* kaadrisagedusega 30 kaadrit sekundis. Kaamera suunati risti aktuaatori liikumisega ning tausta valgustati läbi mattklaasi, mille ette oli kinnitatud millimeeterpaber. Tüüpiline kaader IPMC liigutusest on kujutatud joonisel 8. Videost leiti liigutuse maksimumpositsioonile vastav kaader ning selle taustal oleva millimeetripaberi abil arvutati liigutusulatus e. maksimaalne deformatsioon.

Erialakirjanduses iseloomustatakse mõnikord IPMC liigutusulatust *strain*-ides, mille arvutamiseks on vastav algoritm [21]:

$$\varepsilon = \frac{L}{2R_{\max}}, \quad (1)$$

kus  $L$  on IPMC riba paksus ja  $R_{\max}$  selle kõverusraadius maksimaalsele deformatsioonile vastvas positsioonis. Kirjeldamaks aktuaatori kogu deformatsiooni, st liigutust ühele ja teisele poole, tuleb vastavad väärtused kokku liita. Selleks, et tulemusi oleks võimalik võrrelda teistes teadusartiklites avaldatud tulemustega, kasutatakse käesolevas töös just seda algoritmi.

Sama videosalvestuse põhjal määrati IPMC maksimaalne kiirus. Mõõtmistest ilmneb, et sellist tüüpi aktuaatori liigutuse kiirus on maksimaalne algasendi (deformeerumata) lähedases alas, mida IPMC riba läbib liikudes ühel pool olevast maksimaalselt deformeeritud olekust teisele poole maksimaalselt deformeeritud olekusse. Maksimumkiiruse arvutamisel võeti aluseks algasendi ümbruses IPMC riba poolt läbitav lühike 6 millimeetri pikkune lõik (algasendist 3 mm ühele ja teisele poole) ning arvutati mõlemale positsioonile vastav deformatsioon. Seejärel määrati video põhjal selle distantssi läbimiseks kulunud aeg ja arvutati liikumiskiirus (strainides sekundi kohta).

Akle ja teised [8, 21] on tõestanud, et IPMC liigutusulatus ja selle mahtvus on lineaarses sõltuvuses. Ehk IPMC, mis omab suuremat mahtuvust, on võimeline tekitama ka suurema ulatusega liigutust. Selleks, et uurida elektroodimaterjalide eripinna ja liigutusulatuse vahelist seost, mõõdeti kõikide valmistatud IPMC aktuaatorite mahtvused kasutades joonisel 7 kujutatud ning eespool kirjeldatud katseseadet. Mahtuvuse määramiseks lõigati IPMC küljest 2x10 mm suurune tükk ja asetati see täielikult kuldkontaktidega klambri vahele. Sellise konfiguratsiooni korral ei mõjuta IPMC elektroodide enda takistus mõõtmistulemusi. Tüüpiline voolutugevuse I ajaline käitumine vastavalt IPMC tükile rakendatud pingele U on kujutatud joonisel 9. Esimesel hetkel, kui IPMC-le rakendatakse pinge, suureneb vool hüppeliselt (moment A). Pärast mahtuvusliku komponendi täislaadumist omandab voolutugevus stabiilse väärtuse (moment B). Selline voolutugevuse käitumine on seletatav mudeli abil, mida kirjeldavad joonisel 10 kujutatud skeemid. Algselt, kui kondensaator C on täielikult tühi, läbib vool paralleelselt ühendatud takisteid G ja Q (moment A):

$$\frac{GQ}{G+Q} = \frac{U_A}{I_A} \quad (2)$$

Kui kondensaator C on täielikult laadunud, läbib vool ainult takistit G (moment B).

$$G = \frac{U_B}{I_B} \quad (3)$$

Valemite (2) ja (3) järgi määratakse takistused G ja Q.

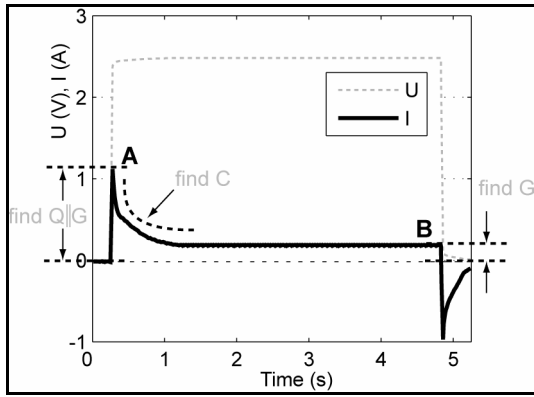
Kondensaatori laadimisvool sõltub ajast vastavalt valemile

$$I(t) = I_A e^{-\frac{t}{QC}} = \frac{U_A}{Q} e^{-\frac{t}{QC}} \quad (4)$$

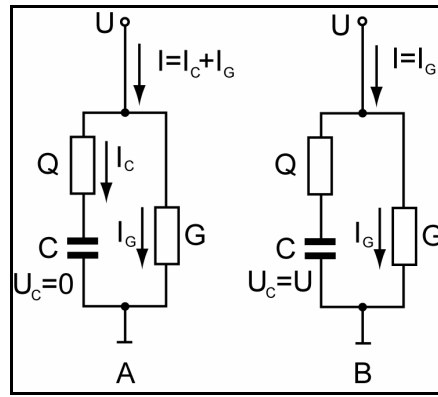
Kondensaatori laadimisvoolu valemi (2) saab teisendada lineaarsele kujule logaritmimisega:

$$\ln(I(t)) = -\frac{1}{QC} t \quad (5)$$

Arvutanud katseandmetest sirge  $\ln(I(t))$  tõusu, ning teades takistust Q, saab leida valemi (5) järgi mahtuvuse C.



Joonis 9. Voolu käitumine vastavalt IPMC-le rakendatud riskülik pingele



Joonis 10. Parameetrite C, G ja Q väärtuste leidmine.

Eespool kirjeldatud mõõtekompleks on koostatud ja metoodika väljatöötatud TÜ Tehnoloogiainstituudi teaduri A. Punningu poolt.

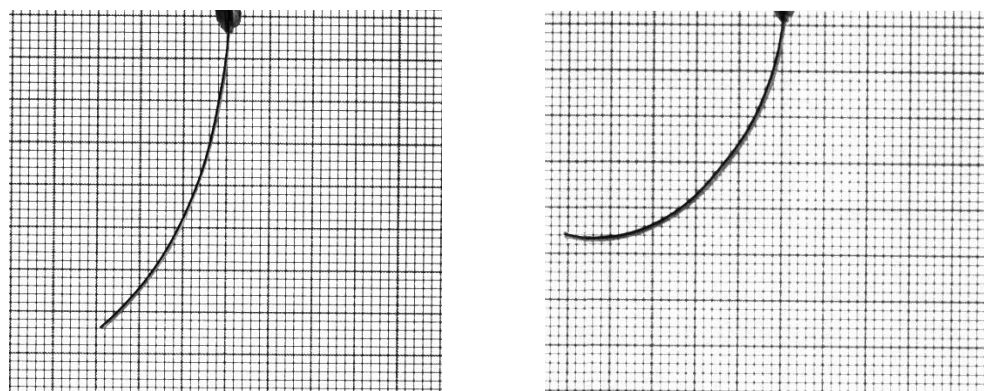
#### 4. TULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töös valmistati otsesel koostemeetodil nelja erineva elektroodkattega ioonvedelikul põhinevad IPMC aktuaatorid. Valmistatud kunstlihaseid iseloomustati ja võrreldi nelja parameetri alusel - maksimaalne liigutusulatus, maksimaalne kiirus, mahtuvus ja elektroodi pinnatakistus. Iga parameeter mõõdeti kolm korda ning saadud tulemused keskmistati. Maksimaalne deformatsioon ja kiirus määrati pingel +/- 2 V. Mõõtmiste tulemused on kokkuvõtvalt esitatud tabelis 2.

Tabel 2. Erinevate elektroodkatetega aktuaatorite omadused mõõdetuna pingel +/- 2 V.

Elektrood	Maksimum deformatsioon (mε)	Maksimum kiirus (mε/s)	Mahtuvus (mF/cm <sup>2</sup> )	Elektroodi pinnatakistus (Ω/cm)
RuO <sub>2</sub> (2)	3.4	1.66	35.9	0.5
RuO <sub>2</sub> (1)	4.7	0.95	19.7	0.6
Süsinik (2)	5.1	1.62	51.3	0.6
Süsinik (1)	10.2	2.34	15.9	0.7

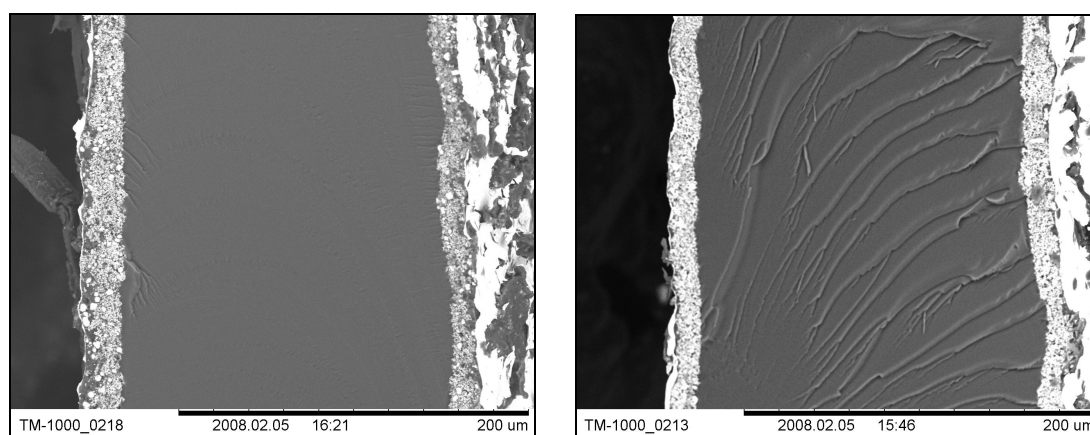
Maksimaalse deformatsiooni mõõtmised näitavad süsinik (1) elektroodidega IPMC ülekaalukat paremust teist tüüpi elektroodimaterjalide ees, omades +/- 2 V pinge korral liigutusulatust 10,2 mε. See on aga 53% suurem siiani parimaid tulemusi andnud RuO<sub>2</sub> (1) elektroodidega IPMC liigutusest [21]. Süsinik (1) ja RuO<sub>2</sub> (1) elektroodidega IPMC maksimaalne deformatsioon on kujutatud joonisel 11. Seejuures omab süsinik (1) elektroodidega IPMC erakordselt suure liigutusvõime juures ka oluliselt suuremat maksimum kiirust – 2,34 mε/s, mis on 60% kiirem RuO<sub>2</sub>(1) elektroodidega kunstlihasest ja ligi 30% kiirem RuO<sub>2</sub> (2) ja süsinik (2) elektroodidega valmistatud kunstlihasest. RuO<sub>2</sub> (2) elektroodidega IPMC on kõige väiksema liigutuse ulatusega, kuid omavad RuO<sub>2</sub> (1) elektroodidega IPMC-st suuremat kiirust. Selle põhjuseks võib olla RuO<sub>2</sub> (2) pulbri märgatavalt suurem osakeste suurus ja vähene poorsus.



Joonis 11. RuO<sub>2</sub> (1) ja süsinik (1) elektroodidega IPMC maksimaalne deformatsioon.

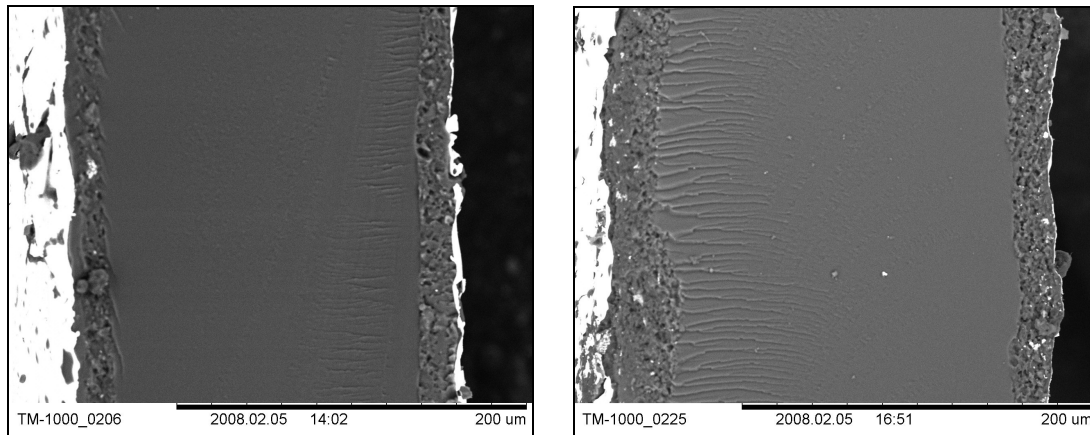
Selleks, et uurida elektrodimaterjalide eripinna ja liigutusulatuse vahelist seost, mõõdeti kõikide valmistatud IPMC aktuaatorite mahtuvused. Akle ja teised [8 ,24] on tõestanud, et IPMC liigutusulatuse ja selle mahtvus on lineaarses sõltuvuses. Ehk IPMC, mis omab suuremat mahtuvust, on võimeline tekitama ka suurema ulatusega liigutust. Nagu käesolevatest mõõtmistulemustest ilmneb, ei korreleeru erinevate elektrodikatetega kunstlihaste mahtuvused vastavate liigutusulatustega. See vastuolu kajastub eriti ilmekalt süsinik (2) elektrodide korral, mis omavad suurimat mahtuvust ( $51.3 \text{ mF/cm}^2$ ), kuid suhteliselt keskpärasest liigutusulatusest, jäädes samale tasemele  $\text{RuO}_2$  (1) elektrodidega. Seejuures on huvitav märkida, et süsinik (2) füüsikalised näitajad on üpris sarnased süsinik (1)-ga, mis peaks aga olema heaks eelduseks suure ulatusega liigutuse saavutamisel. See viitab asjaolule, et liigutusmehhanismid on erinevate elektrodimaterjalide korral erinevad ja IPMC liigutusvõimet ei saa iseloomustada ainuüksi vastava materjali mahtvuslike omaduste järgi.

Erinevate aktuaatorite omadusi saab adekvaatselt hinnata ja võrrelda muidugi eeldusel, et nende elektrodid on lähedaste paksustega. Selle kindlakstegemiseks uuriti käesolevas töös valmistatud materjalide ristlõikeid skanneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil. Analüüsi tulemused näitasid, et valmistatud aktuaatorite elektrodid on tõepoolest üllatavalt lähedaste paksustega (joonis 11. ja 12.). See on aga ühtlasi eksperimentaalne kinnitus sellest, et otsene koostemeetod võimaldab täpset kontrolli valmiva elektroodi paksuse üle ning tagab seetõttu hea reprodutseeritavuse.



Joonis 11.  $\text{RuO}_2$  pulbrit sisaldavate elektroodidega IPMC ristlõige. A) Sigma-Aldrich tootega ( $\text{RuO}_2$  (2)); b) Alfa Aesar tootega ( $\text{RuO}_2$  (1)).





Joonis 12. Nanopoorset süsinikpulbrit sisaldavate elektrodidega IPMC ristlõige: A) kookospähkli koorest valmistatud süsinikpulber (süsinik (2)); B) TiC valmistatud süsinikpulber (süsinik (1)).

Koostöös kolleegidega Tartu Tehnoloogiad OÜ-st, kes tegelevad superkondensaatorite valmistamise ja uurimisega, võib välja pakkuda vähemalt kaks liigutusmehhanismi, mis esinevad süsinikelektroodide korral: 1) liigutus genereeritakse, kui ioonid migreeruvad ühe elektroodi lähedale ja osaliselt tungivad elektroodi kihti põhjustades samanimeliste laengute elektrostaatilise tõukumise tulemusel süsiniku osakeste vahel oleva ionomeeri paisumise. Sel juhul on määravaks ionomeeri ja süsiniku koguste suhe. 2) liigutus genereeritakse, kui ioonid migreeruvad elektrivälja mõjul elektroodi kihis olevate süsiniku osakeste pooridesse, põhjustades elektrostaatilise tõukumise tulemusel vastavate osakeste paisumise. Sellist nähtust on täheldatud ka superkondensaatorite laadumistsükli käigus [25]. Osutub, et sellisel juhul on määravaks materjali poori suuruse jaotus, kuna see mõjutab otseselt ionide migratsiooni ja seega ka liigutusvõimet. Võrreldes poori suuruse jaotust süsinik (1) ja süsinik (2) korral, ilmneb, et süsinik (1) omab oluliselt rohkem sobivas suuruses poore, mis on võimelised mahutama vastava ionvedeliku ioone [26].

Kuna traditsiooniliste valmistamismeetodite korral on probleeme tekitanud elektroodi pinna juhtivus, siis määrati käesolevas töös ka kõikide valmistatud kunstlihaste elektroodi pinnatakistused. Tulemused näitavad, et kasutatud kuldfolium on väga sobiv elektroodi hea juhtivuse tagamiseks, sest kõigi valmistatud aktuaatorite korral jäid elektrodide pinnatakistuste väärtused alla  $1 \Omega/\text{cm}$ . Seega on hea elektrodijuhtivus otsese koostemeetodi üks peamine eelis.

## 5. KOKKUVÕTE

Ioonsed polümeer-metall materjalid (*Ionic polymer-metal composite* e. IPMC), mida sageli nimetatakse ka arukateks materjalideks (*smart materials*), on suhteliselt uused elektroaktiivsete polümeeride klassi kuuluvad materjalid. IPMC materjalid teeb eriliseks nende ulatuslik deformeerumisvõime rakendatud madala välise pinge ( $< 4$  V) toimel. Tüüpiline IPMC koosneb õhukesest ionopolümeer-membraanist (nt. Nafion), mis on mõlemalt poolt kaetud metallelektroodidega. Olenevalt membraanis sisalduvast solvendist, on selliste aktuaatorite peamiseks liigutust tekitavaks jõuks kas dissotsieerunud ionide liikumisest tingitud solvendi liikumine membraanis (nt. vee korral) või elektroodi lähedasse alasse migreeruvate samanimeliste ionide vahel tekkiv elektrostaatiline tõukumine (nt. ionvedelike korral).

Kuna vee baasil töötavate aktuaatorite peamiseks puuduseks on nende ajaline stabiilsus, siis viimasel ajal on kunstlihaste valmistamisel atraktiivseteks solventideks ionvedelikud, mille kasutamise korral on oluline elektroodide kõrge poorsus ja suur eripind. Selliste elektroodide valmistamine on aga saanud võimalikuks tänu uudsele valmistamismeetodile – otsene koostemeetod, mis võimaldab vahetut kontrolli valmiva elektroodi paksuse üle ning hõlpsasti varieerida selle koostist.

Käesolevas töös valmistati otsesel koostemeetodil nelja erineva elektroodkattega IPMC aktuaatorid. Elektroodimaterjalina uuriti selles rakenduses uudseid nanopoorseid süsinikmaterjale, millel põhinevate IPMC-aktuaatorite omadusi võrreldi juba varem tuntud rutenium(IV)oksiid-elektroodidel põhinevate aktuaatoritega. Valmistatud aktuaatoreid iseloomustati liigutusulatuse ja –kiiruse, elektrilise mahtuvuse ning elektroodi pinnajuhtivuse alusel.

Tulemused näitasid karbiidsest süsinikmaterjalist valmistatud elektroodidega IPMC erakordselt kõrget liigutusvõimet, ulatudes 2 V pinge korral 10.2 m $\epsilon$ -ni ning omades seejuures kiirust 2.34 m $\epsilon$ /s. Sellise aktuaatori liigutus on enam kui 50% ulatuse poolest suurem ning üle 60% kiirem, kui siiani parimaid tulemusi andnud sama tüüpi RuO<sub>2</sub>-elektroodidega kunstlihas. Kookospähkli koorest valmistatud aktiveeritud süsinikpulbrit sisaldava IPMC-aktuaatori omadused olid samal tasemele parimate RuO<sub>2</sub>-pulbrit sisaldavate elektroodidega IPMC-aktuaatoritega, pakkudes sel moel odavamalt alternatiivi rutenium(IV)oksiidile.

Uuringud näitasid, et IPMC aktuaatorite omadused on rangelt sõltuvad kasutatava kõrgpoorse süsinikmaterjali poori jaotusest, mis otseselt mõjutab elektrivälja toimet liikuvate ionide migratsiooni. Leiti, et süsinikmaterjal, mille pooride suurus on lähedane kasutatava ioonvedeliku iooni mõõtmetega, loob soodsaimad tingimused ionide elektrostaatiliselt tõukumiseks ning seeläbi parandab oluliselt aktuaatori liigutusvõimet.

## 6. SUMMARY

Fabrication of IPMC actuators using the direct assembly process and their characterization

Viljar Palmre

Ionic polymer-metal composites (IPMC), often referred as smart materials, are one of electroactive polymer (EAP) materials consisting of a thin ion-exchange membrane (e.g. Nafion) plated on both faces with conductive metal electrodes. These materials are able to exhibit a large deformation at low applied voltage ( $< 4$  V) and can be used as actuators or sensors. An actuation mechanism of IPMC actuators is dependent on the type of solvent. If the membrane is solvated with water (or molecular (non-ionic) solvent) the deformation is mainly caused by localized volume changes of the membrane due to the migration of dissociated ions (i.e. solvent transport). In case of ionic liquids the actuation is mainly generated by electrostatic repulsion of alike charges migrated one side of the polymer-electrode interface.

Due to the unstable operation of water based IPMC actuators, ionic liquids as an IPMC solvents are becoming more and more attractive. In case of these highly stable diluents specific area of electrodes is critical in achieving great performance. Preparation of such a high-porous electrodes has become possible due to the novel fabrication method – the direct assembly process, which ables direct control over the electrode composition and its thickness.

In present work, an ionic liquid based IPMC actuators with four different types of electrodes were fabricated using the direct assembly process. Electrode materials investigated were novel nanoporous carbon materials which properties were compared with recently reported actuators based on  $\text{RuO}_2$  electrodes. An electromechanical performance of prepared actuators was characterized by four parameters – peak-to-peak strain, capacitance, maximum strain rate and electrode surface resistance.

The results showed that actuators based on TiC derived high-porous carbon electrodes have the highest maximum peak-to-peak strain output, reaching up to  $10.2$  m $\epsilon$  at  $2$  V actuation signal, exceeding that of the  $\text{RuO}_2$  electrodes by more than 50%. TiC derived carbon electrodes also exhibited superior maximum strain rate, up to  $2.34$  m $\epsilon$ /s. This is about 60% more than that of  $\text{RuO}_2$  electrodes. Measurements also indicated that electrodes made

from coconut shell based activated carbon can be used as a lower-cost alternative to RuO<sub>2</sub> electrodes due to their comparable performance.

The studies revealed that the properties of IPMC actuators are strongly dependent on the pore size distribution of the used nanoporous carbon material which directly affects the migration of ions in an electrode layer. It was discovered that carbon material with pore sizes close to the dimensions of ionic liquid ions creates more favorable conditions for electrostatic repulsion of the ions and thereby significantly improves an actuator's performance.

## 7. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Shahinpoor, M., Kim, K. J., Ionic Polymer-Metal Composites – Fundamentals and Phenomenological Modeling. In Proceedings of SPIE: *Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuator and Devices (EAPAD)*, 18-21 March 2002, San Diego, USA. Washington 2002. SPIE Vol. 4695.
- [2] Kim, K. J, Shahinpoor, M. Ionic polymer-metal composite: II. Manufacturing techniques. In Proceedings of SPIE: *Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuator and Devices (EAPAD)*, 18-21 March 2002, San Diego, USA. Washington 2002. SPIE Vol. 4695.
- [3] Shahinpoor, M., Ionic polymer–conductor composites as biomimetic sensors, robotic actuators and artificial muscles—a review. *Electrochem. Act.* 48 (2003) 2343–2353
- [4] Shahinpoor, M., Kim, K. J., Ionic Polymer-Metal Composite – III Modeling and simulation as biomimetic sensors, actuators, transducers, and artificial muscles. In Proceedings of SPIE: *Smart Structures and Materials 2004*, 13, 1362-1388, 2004.
- [5] Nemat-Nasser, S., Micromechanics of Actuation of Ionic Polymer-Metal Composites. *Journal of Applied Physics*, vol 92, 5, september 2002.
- [6] S. Nemat-Nasser, Y. Wu, Comparative experimental study of ionic polymer–metal composites with different backbone ionomers and in various cation forms. *J. Appl. Phys.* 93 (9) (2003) 5255–5267.
- [7] Palmre, V., Vee elektrolüüsioonsetel polümeer-metall materjalidel põhinevate kunstlihaste töös. Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, 2006.
- [8] Akle, B. J., Characterization and Modeling of the Ionomer-Conductor Interface in Ionic Polymer Transducers. Ph.D dissertation. Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.
- [9] J. Kikas, “Materjalimaailm”, <http://www.physic.ut.ee/materjalimaailm/Kirjed/Kuld.htm>, , 24.05.2006.
- [10] Bar-Cohen, Y., Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles. *SPIE-The International Society for Optical Engineering* , Washington, 2001.
- [11] Nemat-Nasser, S., Zamani, S., Experimental Study of Nafion- and Flemion-based Ionic Polymer-Metal Composites (IPMCs) with Ethylene Glycol as Solvent. *In EAP Actuators and Devices*. SPIE, Vol. 5051, 2003.

- [12] Akle, B., Nawshin, S., Leo, D. J., Reliability of high strain ionomeric polymer transducers fabricated using the direct assembly process. *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) S256-S261
- [13] Bennett M. D., Leo D. J., Ionic Liquids As Hyper-Stable Solvents For Ionic Polymer Transducers. *Proceedings of IMECE'03: ASME International Mechanical Engineering Congress*, Washington, USA, 2003.
- [14] Oguro, K., Preparation procedure: Ion-Exchange Polymer Metal Composites (IPMC) Membranes. Osaka National Research Institute, AIST, Japan, [http://ndea.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/eap/IPMC\\_PrepProcedure.htm](http://ndea.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/eap/IPMC_PrepProcedure.htm), 26.02.2006.
- [15] Shahinpoor, M., Ahghar, M., Popa, N. C., Novel electrically active ionic polymer metal composites and novel methods of manufacturing them. U.S. patent nr. US2004025639, 2004.
- [16] Bennett, M., Leo, D. J., Wallance, G., Spinks, G., Ionic solvents used in ionic polymer transducers, sensors and actuators. U.S. patent nr. 20050103706, 2005.
- [17] Shahinpoor M., Mehran, M., Ionic polymer sensors and actuators. U.S. patent nr. 6475639, 2002.
- [18] Kim, K. and Shahinpoor, M., A Novel Method of Manufacturing Three-Dimensional Ionic Polymer Metal Composites (IPMCs) Biomimetic Sensors, Actuators, and Artificial Muscles. *Polymer*, 43, pp. 797-802, 2002.
- [19] Akle, B., Leo, D. J., Bennett, M., Wiles, K., McGrath, J. E., Direct assembly process for fabrication of ionomeric polymer devices. U.S. patent nr. 20060266642, 2006.
- [20] Akle, B., Bennett, M., Leo, D. J., Wiles, K. B., McGrath, J. E., Direct assembly process: a novel fabrication technique for large strain ionic polymer transducers. *J Mater. Sci.* (2007) 42:7031-7041.
- [21] Akle, B., Bennett, M., Leo, D. J., High-strain ionomeric-ionic liquid electroactive actuators. *Sensors and actuators*, A 126 (2006) 173-181
- [22] C., van der Zande, B. M. I., Fokkink, L. G. J., Henny, M.; Schmid, C.; Krulger, M., Bachtold, A., Huber, R.; Birk, H., and Stauffer, U., Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, pp. 5497-5505, 1997.
- [23] Hulteen, J. C., and Martin, C. R., A General Template-Based Method for the Preparation of Nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 1075-1087, 1997.
- [24] Akle B. J., Leo D. J., Hickner, M. A., McGrath, J. E., Correlation of Capacitance and Actuation in Ionomeric Transducers. *Journal of Materials Science*, 40 (2005), pp. 1-10

[25] Hahn, M., Barbieri, O., Gallay, R., Kötz, R., A dilatometric study of the voltage limitation of carbonaceous electrodes in aprotic EDLC type electrolytes by charge-induced strain. *Carbon* 44 (2006) 2523–2533

[26] J. Leis, M. Arulepp, A. Kuura, M. Lätt, E. Lust, Electrical double-layer characteristics of novel carbide-derived carbon materials. *Carbon* 44 (2006) 2122–2129