

Rakendusuuringuprojekti

“Elektroaktiivsete materjalide rakendamine mikroaktuaatoritena mikrovedelike manipuleerimise seadmetes”

plaan



Tellija: Tartu Ülikool (koos Tartu Tehnoloogiad OÜ-ga)

Teostaja: Invent Research OÜ

Aprill 2008

Konfidentsiaalne!

Sissejuhatus	3
Ülevaade	3
Projekti eesmärk.....	4
Partnerite kompetentsi ja komplementaarsuse lühikirjeldus	4
Intellektuaalse omandi kaitse	5
Rakendusuuringuprojekti raames arendatav tehnoloogia.....	6
Tehnoloogiliste probleemide taustsüsteem.....	7
Superkondensaatorite töös esinevad ruumalalised efektid	7
Välise elektrivälja toimel poorsetes materjalides ionide liikumisel (elektro-osmoosil) põhinevad lineaarsed kunstlihased	9
Juhtivad polümeerid	9
IPMC.....	11
Süsinikmaterjalide kasutamine elektro-osmoosil põhinevates kunstlihastes	12
Rakendusuuringuprojekti tehnoloogilised eesmärgid	13
Rakendusuuringu teostamise skeem ja ajakava	15
Rakendusuuringuprojekti I etapp.....	15
Tegevuste lühikirjeldus.....	15
Ajagraafik.....	15
Oodatavad mõõdetavad tulemused	15
Olulisemad etapi võtmeprobleemid / tehnoloogilised riskid	15
Rakendusuuringuprojekti II etapp	16
Tegevuste lühikirjeldus.....	16
Ajagraafik.....	16
Oodatavad mõõdetavad tulemused	16
Olulisemad etapi võtmeprobleemid / tehnoloogilised riskid.....	17
Rakendusuuringuprojekti III etapp.....	17
Tegevuste lühikirjeldus.....	17
Ajagraafik.....	17
Oodatavad mõõdetavad tulemused	18
Olulisemad etapi võtmeprobleemid / tehnoloogilised riskid.....	18
Rakendusuuringuprojekti eelarve	19
Projekti ressursid	19
Rakendusuuringu meeskonna kompetents ja komplekteeritus.....	19
Koostöövõrgustik.....	19
Rakendusuuringuprojekti tulemuste kommertsväärtus	21
Tehnoloogia sihtturu ülevaade.....	21
Rakendusuuringu tulemuste konkurentsieelis.....	23
Arendatava tehnoloogia kaitse tööstusomandina	23
LISA 1 Projekti elluviiva meeskonna elulookirjeldused	24
Alvo Aabloo (CV)	24
Andres Punning (CV).....	28
Jaan Leis (CV)	30
Mati Arulepp (CV)	32
Urmas Johanson CV	34
LISA 2 Kasutatud kirjanduse loetelu	35

Sissejuhatus

Ülevaade

Teaduse ning tehnoloogia kiire arengu tulemusena on välja töötatud mitmeid molekulaarsel tasemel „intelligentseid“ materjale. Need materjalid on võimelised tunnetama muutusi ümbritsevas keskkonnas, töötleva saadud informatsiooni ning vastama muutustele tulenevalt enda omadustest. Kujumäluga sulamid ning piesoelektrikud on näideteks sellistest materjalidest. Juba mitme kümnendi jooksul on uuritud ka välistele stiimulitele kuju või mahu muutusega reageerivaid polümeere.

Sellised aktiivsed polümeerid võivad näiteks regeerida elektriväljale, magnetväljale, pH taseme muutusele või valgusele. Aktiivsed polümeerid jagunevad kahte rühma – elektriliselt mitteaktiivsed polümeerid (keemiliselt aktiveeritavad polümeerid, kuju mäluga polümeerid, mille struktuuri saab muuta kahe erinevate dimensioonidega oleku vahel, valgusaktiivsed polümeerid, magnetaktiivsed polümeerid ja termoaktiivsed polümeerid) ning elektroaktiivsed polümeerid. **Elektroaktiivsed polümeerid (*electroactive polymers*, EAP) on materjalid, mille omadused muutuvad nende rakendatava elektripingega või välise elektrivälja toimel.**

Neil on omadus seetõttu kokku tõmbuda, paisuda või painduda, mistõttu on nende üheks potentsiaalseks kasutamisevaldkonnaks kunstlihaste valmistamine. Üheks perspektiivikamaks materjalide gruppiks peetakse praegu elektroaktiivseid polümeere (EAP). Võrreldes traditsiooniliste elektromehaaniliste seadmetega, on EAP-dest valmistatud seadmetel mitmeid eeliseid: nende töötamine ei tekita müra, EAP kunstlihased on keskkonnasõbralikud, EAP kunstlihaseid on lihtne valmistada väikestes mõõtudes, nad sisaldavad suhteliselt vähe metalle, EAP kunstlihased on elastsed ja painduvad, ning seetõttu on neil palju vabadusastmeid ja teoreetiliselt on EAP kunstlihasele võimalik anda mistahes kuju, EAP kunstlihased võivad töötada ka märjas ja niiskes keskkonnas. EAP lihaste puudused on seotud peamiselt materjali efektiivsuse, eluea ning juhtimisprobleemidega.

Kommertsiaalsest aspektist pakuvad laialdast huvi elektroaktiivsetel polümeeridel põhinevad odavad, kerged ning kõrge energiatihedusega täiturid. Need vastupidavad ja lihtsalt vormitavad täiturid võivad leida laialdast rakendust meditsiinis ja lennuki-, kosmose- ning autotööstuses. EAP aktuaatorite maksimaalne taastuv deformatsioon on kuni sada korda suurem kui jäikadel ja habrastel piesoelektrikutel ning nende reaktsioonikiirus ja vastupidavus ületab kujumäluga sulamite vastavaid näitajaid.

Aktuaatorite konstruktsioon ja kasutusvaldkond teema on uudne, kuna väikesi liigutusi erinevates rakendustes teostatakse siiani ainult elektromehaaniliste või piesoelektriliste täituritega. Elektroaktiivsete polümeeride osakaal toodetes rakendatavate aktuaatorite hulgas on käesoleval ajal veel ülimalt väike. Samas on selliste aktuaatorite oluliseks eeliseks nende konstruktsiooniline lihtsus. Aktuaatorite potentsiaalseid kasutusvaldkondi on mitmeid, alustades mikromanipulaatoritest ja erinevate biomeditsiiniliste seadetega nii organismi siseseks kui välisteks rakendusteks. Bioloogilistes süsteemides kasutamiseks on sellised aktuaatorid väga sobivad, kuna nende tööpinge on väga madal (tüüpiliselt 1 kuni 5 volti), ja on seega üldiselt ohutud. Selliseid aktuaatoreid plaanitakse kasutada elusate bioloogiliste objektide (ka loomade ja inimeste sees kasutatavates manipulaatorites, näiteks operatsiooni abivahendina, implantaatidena ninakanalite avardamiseks une ajal, funktsionaalse tomodograafia rakendustes manipulaatoritena, massaažiseadmete valmistamiseks jne.

Enamus taolisi aktuaatoreid omavad vastupidist tööefekti, ehk siis materjali mehaanilisel deformeerimisel tekib elektrivool/pinge. See võimaldab kasutada neid kas a) vooluallikana - tekkiv vool energia kasutatakse ära teiste seadmete poolt b) sensorina – kui materjali deformatsioonil tekkinud elektrivoolu on võimalik kasutada deformatsiooni ja paremal juhul ka selle ulatuse määramiseks. Sellised omadused avavad laialdased võimalused mitmesuguste liikumis-, positsiooni- ja kiirusandurite valmis-

tamiseks. Üks kasutusvaldkond, kus seda tüüpi materjalide rakendusvõimalusi tänasel päeval aktiivselt uuritakse, on näiteks mehaanilisest liigutusest (ka vibratsioonist) vahetult elektrit tootvad süsteemid (*Energy Harvesting System*). Taolisi sensoreid ja andureid saaks kasutada näiteks sildade või seismiliselt aktiivsete piirkondade liikumise ja vibratsiooni tuvastamisel ning samas ka selle vibratsiooni poolt genereeritud elektrivoolu on potentsiaalselt võimalik kasutada ka selle sama kogutud info edastamiseks. Lahendus on väga originaalne, sest elektrit vajatakse ainult andmete edastamise/kogumise ajal, kuna muul ajal süsteem on inaktiivne. Taoline probleemilahendus on sobilik piirkondades ning asukohtades, kus pole piisavalt päikesevalgust, et varustada seiresüsteemi päikeseplatari abil tekitatud elektrienergiaga. Veel ühe huvitava kasutusvaldkonnana on välja pakutud nn tundlik kunstnahk (*Sensitive skin*), mis suudab määrata nii pinnaga risti- kui pikisuunalist (hõõrdumine) jõudu. Sellise materjali abil on võimalik konstrueerida pehme manipulaator, millega käidelda õrnu ja hapraid objekte. Kasutades taolisi materjale, oleks võimalik valmistada ka hõõrdesensoreid ja liikumiskiiruse andureid (nt laevadele), mis annavad sensorina toimimise kaudu märku („tunnevad”) sellise materjaliga kontaktis oleva vedeliku või teise keha liikumise kohta.

Projekti eesmärk

Käesoleva projekti eesmärgiks on valmistada karbiidsest nanopoorsest süsiniku baasil polümeersed aktuaatorid, mille peamiseks kasutusalaaks oleks vedelike mikrokoguste doseerimine *lab-in-chip* lahendustes. 2008. aasta kevadel on Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi ja Tartu Tehnoloogiate ühendatud ressursside abil tehtud eelnev ühisuuring teemal „Karbiidse süsinikul baseeruvate süsinik/polümeer-komposiitide omadused lineaarsetes kunstlihastes”, mille suurepärased tulemused on loonud hea aluse projekti edukaks kulgemiseks. Antud uurimistöö tõestas väga selgelt mikropoorse süsiniku potentsiaali aktuaatorite valmistamisel. Käesoleva töö uudsusest, aktuaalsusest ning perspektiivikusest tingituna on esitatud ka Eesti patenditaotlus.

Partnerite kompetentsi ja komplementaarsuse lühikirjeldus

Tartu Tehnoloogiad OÜ-s on aastatepikkuse arendustöö tulemusena väljatöötatud kõrge nanopoorusega süsinikmaterjalide valmistamise meetodid. Nimetatud süsinik klassifitseerub mineraalset päritolu süsinikmaterjalide hulka. Süsinik saadakse metalli või mittemetalli karbiididest kõrgtemperatuurisel halogeenimisel. Protsess on unikaalne, kuna võimaldab kontrollitavate parameetrite muutmise teel varieerida süsinikmaterjali nanostruktuuri ning peenseadistada nanopooride suurust ning pooride suuruse jaotust. Karbiidne nanopoorne süsinik omab väga suurt ning ajaliselt stabiilset elektrilise kaksikkihi mahtuvust. Seega on näidatud, et sellisest süsinikust valmistatud objektid (näit. õhukesed kiled) võivad olla huvitavaks alternatiiviks stabiilsete “iseliigutavate mehhanismide” ja kunstlihaste koostises, kusjuures liigutused kutsutakse esile elektrokeemilistest protsessidest ja laetud osakeste adsorptsioonist põhjustatud ruumalaliste muutuste poolt.

Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi Arukate Materjalide ja Seadmete Labor (TÜTI IMS Lab <http://www.ims.ut.ee>) loodi aastal 2003. Labori peamine uurimisteema on polümeersedel elektroaktiivsetel materjalidel (IPMC) baseeruvad materjalid, nende baasil valmistatud aktuaatorite karakteriseerimine ning juhtimine, samuti rakenduste leidmine ja uurimine. Labor on suutnud traditsiooniliste IPMC materjalide baasil luua oskusteabe nende materjalide valmistamise, juhtimise ja kasutamise alal. Antud teemal on laboris kaitstud 2 PhD kraadi (Andres Punning ja Mart Anton).

Käesolev projekt kombineerib TÜ ja TT oskusteabe erinevatest, kuid lähedastest valdkondadest, mis võimaldab luua oluliselt paremate tehniliste andmetega, efektiivsemad ning paremini kontrollitavad aktuaatorid mikroskaalas.

Intellektuaalse omandi kaitse

Mõlemad projektipartnerid omavad ajalugu juba saavutatud intellektuaalse omandi kaitstes, mis esiteks näitab, et on olemas kogemus intellektuaalse omandi kaitse tegevuses. Teisest küljest loob see head eeldused uue, käesoleva projekti käigus loodava intellektuaalse omandi kaitseks, baseerudes juba loodud omandile.

Tartu Tehnoloogiad OÜ on esitanud karbiidset päritolu mikropoorse söe ja selle valmistamise meetodite peale 5 patenditaotlust:

- Rahvusvaheline patenditaotlus No. PCT/EP03/04202 - METHOD TO MODIFY PORE CHARACTERISTICS OF POROUS CARBON AND POROUS CARBON MATERIALS PRODUCED BY THE METHOD käsitleb meetodit teatud molekulidele ligipääsmatute liiga väikeste pooride suurendamiseks kõrge tihedusega poorses süsinikmaterjalis. Meetod hõlmab selliste osüdeerivate vedelike kasutamist, millede suhtes lähtematerjal käitub molekulaarsöelana, kusjuures vesi on eelistatud sellise oksüdeeriva vedelikuna.
- Eesti patenditaotlus No. P200400091 – MEETOD POORSE SÜSINIKMATERJALI VALMISTAMISEKS NING SELLE MEETODIGA SAADUD POORNE SÜSINIKMATERJAL käsitleb meetodit modifitseeritud poori suuruse jaotusega ja uudsete sorptsiooni omadustega mikropoorsete süsinikmaterjalide valmistamiseks. Meetod rakendab oksüdeeriva reagenti kasutamist mineraalse karbiidi halogeenimise keskkonnas.
- Eesti patenditaotlus No. P200500009 – MEETOD POORSE SÜSINIKMATERJALI VALMISTAMISEKS NING SELLE MEETODIGA SAADUD MIKROPOORNE SÜSINIKMATERJAL, mis käsitleb meetodit modifitseeritud poori suuruse jaotusega ja uudsete sorptsiooniomadustega mikropoorsete süsinikmaterjalide valmistamiseks. Meetod rakendab karbiidi astmelist halogeenimist protsessi toimumise ajal varieeritavatel temperatuuridel.
- Rahvusvaheline patenditaotlus No. PCT/EP05/00000 - A METHOD OF MAKING THE POROUS CARBON MATERIAL AND POROUS CARBON MATERIALS PRODUCED BY THE METHOD käsitleb meetodit modifitseeritud poori suuruse jaotusega ja uudsete sorptsiooniomadustega mikropoorsete süsinikmaterjalide valmistamiseks. Leiutis on patenditaotluste P200400091 ja P200500009 edasiarendus.
- Rahvusvaheline patenditaotlus US 11/407,202 - A METHOD FOR MANUFACTURING THE NANOPOROUS SKELETONC MATERIAL, mis käsitleb mikropoorse karbiidse süsiniku jäätmevaba tootmistehnoloogiat.

TÜTI IMS Labor on esitanud järgmised käesoleva projektiga seonduvad patenditaotlused:

- Rahvusvaheline patenditaotlus alates 01.08.2007 APPLICATIONS OF BENDING ELECTROACTIVE POLYMER MATERIAL, mis käsitleb erinevaid meetodeid ja põhimõtteid, kuidas kasutada painduvaid polümeerseid aktuaatoreid rakendustes.
- Rahvusvaheline patenditaotlus 08.03.2006 SELFSENSING ACTUATOR, mis käsitleb meetodi ja tehnoloogiat, kuidas elektroaktiivset täiturit kasutada isetundliku täiturina. See võimaldab kasutada integreeritud aktuaatorit ning positsiooni andurit ühe valmistustsükli abil.
- Eesti patenditaotlus alates 30.03.2008 TÄITUR JA MEETOD SELLE VALMISTAMISEKS, mis käsitleb nanopoorsete materjalide kasutamist painduvate elektroaktiivsete materjalide valmistamisel.

Rakendusüuringuprojekti raames arendatav tehnoloogia

Elektroaktiivsete polümeersete täiturite ning sensorite potentsiaalsed rakendusvaldkonnad ja kasutusvõimalused on üha laienevad. Võrreldes hetkel kasutusel olevate tehnoloogiatega, on EAP materjalidel aktuaatoritena mitmeid praktilisi eeliseid – polümeersete materjalidena on nad kerged, lihtsalt vormitavad ning nende füüsikalisi omadusi on vastavalt konkreetsetel vajadustele võimalik tootmisprotsessis muuta. Samuti on erinevate elektroaktiivsete polümeeride seas materjale, mis painduvad, muudavad ruumala või deformeeruvad lineaarselt elektrivoolu toimel. Kombineerides lihtsaid paisuvaid või painduvaid polümeere teiste materjalidega, on teoreetiliselt võimalik luua märksa keerulisemaid kontrollitud liikumisi sooritavaid süsteeme. Selline lai valik erinevaid omadusi lubab tulevikus leida EAP materjalide seast sobiva asenduse ka keerulistele täiturseadmetele.

Elektroaktiivsed polümeersed aktuaatorid ületavad maksimaalselt liikumisulatuselt kõiki teisi uusi täiturtehnoloogiaid (piesoelektrilised-, magnetostriktiivsed- ja kuju mälu täituriid, elektro- ning magnetoreoloogilised täituriid). EAP täiturite liikumisulatus jääb olenevalt materjalidest vahemikku 5% (juhtivad polümeerid) kuni 300-400% (silikoonil ja akrüülil põhinevad dielektrilised elastomeerid).

Tabel 1 Erinevate EAP täiturite energiad ning venivus

Materjal	Jõud (kJ/m³)	Deformeeruvus %
Dielektriline elastomeer (VHB)	150	maks. 380
Juhtivad polümeerid	100	2
Ioonsed polümeermetall materjalid	5,5	0,5

Allikas: Kwang J. Kim and Satoshi Tadokoro, „Electroactive polymers for robotic applications: artificial muscles and sensors“, Springer-Verlag 2007

Parimate omadustega EAP täiturite energiatihedus energiamuunduritena ületab elektro-mehaaniliste aktuaatorite vastavaid näitajaid 10-20 kordselt.

Tehnoloogiliste probleemide taustsüsteem

Superkondensaatorite töös esinevad ruumalalised efektid

Superkondensaator on elektrokeemiline seade, mis võimaldab saavutada mitu suurusjärku suuremaid elektrilisi mahtuvusi kui tavalised nn. elektrolüütkondensaatorid. Superkondensaatori tööpõhimõte baseerub elektrilise kaksikkihi omaduste rakendamisel.

Elektrilise kaksikkihi fenomen baseerub elektrostaatilisel ionide adsorptsioonil tahkis/ elektrolüüt püripinnal. 1954. Aastal rakendas Howard Becker elektrilise kaksikkihi nähtust energia salvestamiseks, mis koheselt ka patenteeriti General Electric Company poolt [1]. Akuga väliselt väga sarnase superkondensaatori eripäraks on elektrilaengute kogumise mehhanism. Kaksikkihi kondensaatoris salvestatakse elektrienergia elektrodidele, kuid mitte keemiliselt nagu akudes, vaid ionid liidetakse elektroodi pinnale füüsikalise adsorptsiooni teel. Tänu mikropoorse süsiniku suurele eripinnale ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) saadakse märkimisväärne elektriline mahtuvus – ca $1 \text{ F}/\text{cm}^2$ elektroodi pinnaühiku kohta. Seetõttu piisab suure mahtuvuse saavutamiseks suhteliselt väikesemõõtmelistest elektrodidest.

Kümmekond aastat tagasi oli valdavaks teooria, et mikropoorid, mis on võimalised mahutama elektrilise potentsiaalivälja toimet füüsikaliselt adsorbeeruvaid laetud osakesi e. ioone, peavad olema ionidest 2,5 kuni 3 korda suuremad [2]. Superkondensaatorite ja nanopoorsete süsinikmaterjalide vallas tehtud uuringud ja arendustöö on seda seisukohta tugevalt kõigutanud. On leitud, et ionide adsorptsioonil põhinev süsinikelektroodi elektrilise kaksikkihi piirmahtuvus on seda suurem, mida väiksemad on süsinikmaterjali poorid [3]. Hiljuti avalikustati uurimistulemused, mis kinnitavad, et ionide adsorptsioon ja seega elektrilise kaksikkihi mahtuvus suurenevad hüppeliselt, kui nanopooride mõõtmed on ligilähedased ionide mõõtmetele [4]. Maailmas suurt kõlapinda saavutanud tulemused tekitavad rea küsimusi teemadel: ionimõõtmed vs. süsinikmaterjali poorne struktuur. Mis toimub poorides, kas ja kui sügavale poori sisemusse “tõmmatakse”ioon, kui pöördub on selline adsorptsiooniprotsess jne.

Elektrilise kaksikkihi kondensaatori pikaajaliseks oluliseks tingimuseks on süsinikelektroodide mehaaniline vastupidavus ning elektrodides aset leidvad minimaalsed ruumalalised efektid laadimis- ja tühjenemisprotsessi käigus. Siiski on mõningatel juhtudel täheldatud elektrilise kaksikkihi kondensaatorite tsüklerimisest küllaltki olulisi ruumalalisi muutusi. Enamasti on need tingitud gaasiliste ühendite tekkest kondensaatori formeerumisel (sissetöötamisel). See protsess on valdavalt pöördumatu ja ei riku elektroode mehaaniliselt. Kuid eksisteerib ka pöördub paisumise-kahanemise protsess, mis on seotud süsinikelektroodide ruumalaliste muutustega ionide adsorptsioonil-desorptsioonil süsiniku poorides. On täheldatud, et erinevate süsinikmaterjalide korral on sellised ruumalalised efektid erineva ulatusega. Mõningat selgust sellesse probleemistikku toovad süsinikelektroodide dilatomeetrilised uuringud, mis tõestavad, et süsinikelektroodide “laadudes”, st. ionidega täitumisel elektroodi ruumala suureneb ja materjalist ionide eemaldamisel ehk siis “tühjaks laadimisel” ruumala väheneb. Selline ruumalaline kontraktsioon on enamasti pöördub ning kontraktsiooni amplituud sõltub oluliselt valitud süsinikmaterjalist – täpsemini selle poorsusest ja eripinna suuruselt. Senised tulemused lubavad arvata, et pooride mõõtmete vähenedes ruumalalised efektid võimenduvad. **Kui superkondensaatori tööga iseloomustatakse umbes ühe miljoni tsükliga, siis sarnane peaks olema ka materjali kasutusiga paisumist ja kokkutõmbumist kasutavates süsteemides.**

Süsinikmaterjalide elektrilise kaksikkihi protsessidest tulenevaid ruumalalisi muutusi on uuritud süstemaatiliselt Šveitsis Paul Scherrer Institute'is ning esimene sellealane publikatsioon ilmus aastal 2004 [5]. Nimetat uurimus käsitles mikropoorse (EDLC-elektrood) ja grafiitse materjali (KS44, Tímcál) paisumist superkondensaatoris 1M TEABF₄/AN elektrolüüdis, sõltuvalt rakendatud

potentsiaalid. Mikropoorsetel 150 μm paksusel elektroodil täheldati paksenemist $\sim 1 \mu\text{m}$, negatiivse potentsiaaliga $-1,5\text{V}$ laadimisel. Positiivsel potentsiaalil paksenemine praktiliselt puudus. Autorid põhjendasid sellist paisumise erinevust katioonide või anioonide adsorptsiooniga sõltuvalt elektroodile rakendatud potentsiaalidest. Uuritud on ka grafiitse süsiniku paisumist TEABF₄/AN ja TEABF₄/PC elektrolüütides, kusjuures leiti, et grafiitse süsinikul aset leidvad ruumalised efektid on märksa suuremad ja oluliselt erinevad mikropoorsete süsinike omast. Asjaolu on seletatav ioonide interkalatsiooniga grafeeni kihtide vahele, mille tulemusena kihtide vahed suurenevad. Samas märgitakse, et grafiitse süsiniku (KS44) paisumise-kaotamise protsessi pöördumus on märksa väiksem mikropoorsete süsinikmaterjalidega võrreldes. Mikropoorsetel süsinikul on leitud PC elektrolüüdis paisumine ca 10 μm 160 μm elektroodi kohta [6].

Kötz *et al.* on toonud aktiveeritud süsiniku dimensionaalse paisumise põhjusena ioonide insertsiooni ehk lisamisprotsessi grafiidi domeenide vahele aktiivses elektroodi materjalis [7]. Sellises lisamisprotsessis on kaks aspekti, mida Jaapani teadlane Okamura täheldas juba 1998. aastal ning on seda põhjalikult käsitlenud artiklis [8]. Kötz näitas, et esiteks suurendab selline ioonide insertsioon süsinikmaterjalide pseudomahtuvust (A/kg) ning samas parandab osaliselt ka materjalide elektrookeemilist pingetaluvust, millega kaasneb materjalide erienergia suuremine (Wh/kg). Teiselt poolt, nagu ka eelpool mainitud, väheneb elektrodide vastupidavus pidevale mehaanilisele muutusele, mis teadupärast on suureks probleemiks akudes. Kötz *et al.* näitab oma töös, et aktiveeritud süsinikmaterjalide paisumine (1M TEABF₄) lahuses potentsiaalivahemikus $+2,0\text{V}$ ja $-2,0\text{V}$ on vastavalt $\sim 4,5$ ja $\sim 3 \mu\text{m}$. Katsed kinnitavad sarnast paisumist ka propüleenkarbonaadiga elektrolüütides, kusjuures kõrgemal pingel kaasneb gaaside teke.

Dilatomeetrilisi mõõtmisi on kirjeldanud Hahni töögrupp. [9], kes võrdlesid nii grafiitseid kui ka suurepinnalisi süsinikmaterjale. Uurimuses kirjeldati viit erinevat süsinikmaterjali: nn. “mesocarbon microbeads” (MCMB25-28), kõrge eripinnaga grafiit (HSAG400) ning aktiveeritud süsinikke nagu superkondensaatori elektroodi materjal M150 (Maxwell), eksperimentaalsüsinik MM192 (Timcal SA, Šveits) ja süsinikkangas K17 (0,45mm, American Kynol). Dilatomeetrilised eksperimendid demonstreerisid, et suurimat ruumalast paisumist omab MCMB25-28 tüüpi süsinik AN ja PC elektrolüütides vastavalt ~ 10 ja 15% . Märgitakse oluliselt madalamat laengute mahutavust ja head elektrilist pöördumust. Samas täheldati paisumise algust alles pingetel üle $2,7\text{V}$. Grafiitse süsiniku HSAG400 paksenemine on märgitud mikropoorse ja MCMB süsiniku vahepeal kuni 7% ja 3% AN elektrolüüdis, ning 5% ja 3% PC elektrolüüdis vastavalt positiivsel ja negatiivsel elektroodil. Mikropoorsetel süsinikel täheldati vaid mõõdukat paisumist: MM192 – ca 3% ja 5% ning M150 – ca $2,5\%$ ja 1% , vastavalt positiivsel ja negatiivsel elektroodil. Mõnevõrra suuremat paisumist täheldati PC elektrolüüdis MM192 süsinikul. Demonstreeriti, et grafitisatsiooni suurenedes paisumine kasvab, kuid see sõltub oluliselt ka süsinikmaterjali tihedusest. Uurimuses järelitati, et superkondensaatori seisukohast madalaim paisumine on M150 süsinikul, millel oli uuritavate materjalide seas kõrgeim tihedus ($0,7 \text{ g/cm}^3$). Autorid märgivad ka, et ioonide insertsioon/interkalatsioon omab tähtsat osa nii laengute salvestamisel kui ka süsinikmaterjalide pinge piiramisel EDL elektrolüütides. Üldiselt on katioonide insertsioon peamine protsess, mis kontrollib negatiivsel elektroodil ioonide ligipääsetavuse protsessi pingetaluvust. Seejuures positiivsel elektroodil on limiteerivaks faktoriks solvendi oksüdatsioon ehk teisisõnu Faraday reaktsioon.

Ruch *et al.* on uurinud interkalatsiooni protsessi olemust TEABF₄ soolaga elektrolüütides grafiitsele materjalile (SFG 44) kasutades Raman ja röntgenspektroskoopia (XRD) meetodeid [10]. Autorid leidsid, et negatiivsetel potentsiaalidel põhjustab BF₄⁻ioon erineva stöhiomeetriaga interkalatsiooniühendite teket, kusjuures positiivsetel potentsiaalidel avastati astmeliste ühendite teke ainult Raman spektrites, samas kui XRD tuvastas ainult TEA⁺ interkalatsiooni grafiitsesse materjali. Ruch leidis, et BF₄⁻ioon interkaleerub potentsiaalil $+1,5\text{V}$ ja deinterkaleerub potentsiaalil $+1,2\text{V}$ ning TEA⁺ interkaleerub ja deinterkaleerub potentsiaalidel vastavalt $-2,5$ ja $-1,5\text{V}$.

Campane *et al.* on uurinud interkalatsiooni mehaanilise aatomijõu mikroskoobi (AFM) abil kõrgorientitud pürolüütilisel grafiidil ja leidnud, et analoogselt Li^+ sisaldavatele lahustele toimub ka TEABF₄ lahustes tahkis/elektrolüüt piirpinnal passiveeriva kile (SEI) teke negatiivsetel potentsiaalidel $-2,1\text{V}$ [11]. Autorid tuvastasid, et katioonide interkalatsioon algab potentsiaalil $-2,2\text{V}$ ja et pinna paksenemine oli umbes 250% esimesel katoodisel tsüklil. Kordustsüklil oli pöörduv paksuse muutus *ca* 25%.

Välise elektrivälja toimetel poorsetes materjalides ioonide liikumisel (elektro-osmoosil) põhinevad lineaarsed kunstlihased

Elektrijuhtivatel orgaanilistel polümeeridel ja ioonpolümeer-metall komposiitmaterjalidel põhinevaid kunstlihaseid on viimase *ca* 15 aasta jooksul intensiivselt uuritud. Nende materjalide atraktiivsuse üheks põhjuseks on asjaolu, et mehaanilise deformatsiooni tekkeks kasutatav pinge on reeglina väga madal (1-5 volti).

Juhtivad polümeerid

Tuntumateks ja potentsiaalsete rakenduste aspektist lähtuvalt enim uuritud elektronjuhtivateks orgaanilisteks polümeerideks (*electrically Conductive organic Polymers* – CP) on polüaniliin, polüpürrool, polütiofeen ja nende mitmesugused derivaadid [12,13,14]. Selliseid polümeere on võimalik valmistada nii keemilisel, kui ka elektrokeemilisel meetodil, oksüdeerides vastavat monomeeri kas keemilise reagenti või elektrivoolu abil. Valdaval enamusel juhtudest on elektrokeemiline süntees eelistatud, sest see võimaldab potentsiaali abil väga täpselt reguleerida sünteesi kiirust, mis omakorda määrab tekkiva polümeeri struktuuri ja omadused. Lisaks sellele tagab elektrokeemiline süntees väga hea kontakti aluselektroodiga, mis on hiljem väga tähtis protsesside kiiremaks ja täielikumaks kulgemiseks.

Elektrijuhtivate orgaaniliste polümeeride elektrijuhtivus koosneb kahest komponendist: 1) konjugeeritud kaksiksidemetega oksüdeeritud polümeerahela elektronjuhtivus ja 2) polümeerahela laengut kompenseerivatest ioonidest tulenevioonjuhtivus.

Polümeerahela elektronjuhtivus varieerub väga laiades piirides sõltuvalt polümeeri oksüdeerituse määra (dopeerimisastmest) ja see on enamasti seda suurem, mida rohkem on polümeer oksüdeeritud.

Polümeerse materjali elektroneutraalsuse tagamiseks seotakse sünteesi käigus positiivselt laetud polümeeriahelaga sünteesilahusest pärit foonelektrolüüdi anioonid. Sõltuvalt seotud anioonide iseloomust (mõõtmest, laengust) toimuvad valmistatud materjali redutseerimisel erinevad protsessid: 1) väikesete, kergesti liikuvate anioonide korral toimub redutseerimisel enamasti anioonide lahkumine polümeerist, 2) suurte (ja eriti mitmelaenguliste) anioonide korral saavutatakse elektroneutraalsus ümbritsevast lahusest pärit katioonide polümeeri sidumise teel. Samuti on võimalikud vahepealsed variandid, kus algselt seotakse polümeeriga katioonid, kuid hiljem, jättes sellise süsteemi pikaks ajaks sama potentsiaali juurde, toimub polümeeri kogunenud soola difundeerumine ümbritsevasse lahusesse.

Selliste materjalidele iseloomulike mehaaniliste liigutuste aluseks olevate ruumalaliste muutuste põhjuseks peetakse üldiselt ioonide ja solvendi liikumist polümeeri ja sellest välja, nagu on näidanud G. Wallace jt. [15] ning S. Skaarup jt. kasutades propüleenkarbonaadi ja atsetonitrili solvendina [16].

Väikeseid liikuvaid anioone sisaldava polümeerkile redutseerimisel toimub anioonide lahkumise järel polümeeri kokkutõmbumine. Lisaks anioonide lahkumisele kaasneb sellisel juhul nähtavasti ka polü-

meeris oleva polaarse solvendi (näiteks vee) vähemalt osaline lahkumine polümeerist, sest sellise polümeeri redutseerumisel muutub viimane oluliselt vähem hüdrofiilseks laetud olekuga võrreldes. Solvendi lahkumine polümeeri kihist suurendab omakorda veel täiendavalt sellise materjali kokkutõmbumist.

Suurte väheliikuvate anioonidega (eriti paljulaenguliste polüanioonidega) dopeeritud kilede redutseerimisel toimub katioonide tungimine polümeeri, see toob endaga kaasa sellise polümeeri paisumise. Katioonid on tavaliselt väga tugevasti solvateeritud, mistõttu kaasneb katioonide polümeeri tungimisega ka veel täiendava koguse solvendi sisenemine polümeeri, mis veel omakorda suurendab polümeeri paisumist [17, 18].

Kirjeldatud ionide ja solvendi liikumisest põhjustatud ruumalaefektid, millel põhineb antud materjalidest kunstlihaste valmistamine, võivad osutada vahel liigagi ulatuslikuks ja sellest tulenevalt võib oluliselt halveneda või isegi katkeda kontakt aluselektroodiga, mis viib sellise kunstlihase osalise või täieliku hävinemiseni. Samuti võib osutada oksüdatsioon pöördumatuks nii, et selle käigus tekivad polümeeri pinnale uued funktsionaalsed rühmad ning katkevad sidemed nii, et need järgneva redutseerimise käigus enam ei taastu. Ka sellised muutused põhjustavad sellise kunstlihase osalise või täieliku hävinemise [19, 20, 21].

Mitmed perspektiivsed rakendused terendavad silmapiiril, mis lubavad kasutada juhtivatest polümeeridest täitureid bio-sobivate täituritena nii makro- kui mikrotasemel [22].

Järgnevalt me vaatlemeioonjuhtival membraanil baseeruvaid polümeerseid täitureid. Enamikel juhtudel on valmistatud ja uuritud elektritjuhtivatel orgaanilistel polümeeridel põhinevaid kunstlihaseid sellistes süsteemides, kus vastav elektritjuhtiv polümeer on kihilise lehe üheks (või enamasti vähemalt kaheks) kihiks. Sellist materjali kasutatakse enamasti selliselt, et välise elektrivälja toimel hakkab vastav materjal painduma (*bending*). Seda tüüpi liigutuse positiivseks küljeks võib lugeda suurt liigutuse ulatust, samas on sellise süsteemi negatiivseks küljeks vastava täituri väga väike jõud.

Lähtudes paindumisliigutusel töötavatest kunstlihastest, on võimalik kombineerida süsteeme, mis annavad summaarse lineaarse liigutuse. Üks selline süsteem on pakutud välja T. Otero jt. poolt [23]. Otero poolt uuritud süsteemis on kasutatud polüpurroolil põhinevaid kunstlihaseid ja need töötavad liitiumperklooraadi vesilahuses, andes enam kui 20%-lise lineaarse liigutuse.

Varasemates uuringutes käsitleti enamasti selliseid kunstlihaseid koos foonelektrolüüti sisaldava lahusega. Käesolevaks ajaks on koostatud süsteeme, kus välise vedela foonelektrolüüdi lahuse olemasolu ei ole enam vajalik. G. Wallace jt. [24] koostasid vastava hüdrogeeli elektrolüüdi mahutina sisaldava süsteemi, milles üks polüpurrooli kile oli väikesi hästiliikuvaid anioone (nitraat) sisaldav ja teine oli dopeeritud väga suure mitteliikuva polüaniooniga (polüstüreensulfonaat). Sellises süsteemis õnnestus saavutada kunstlihase pikkisuunaline lineaarne liikumine, samas oli sellise süsteemi abil saavutatud jõud mitu suurusjärku väiksem (2 mN/mm^2), kui traditsioonilistes süsteemides saavutati.

Viimasel ajal on uuritud ka teistsuguseid süsteeme, kus kasutatakse elektroaktiivse materjali ristisuunalist liikumist [25, 26]. L. Bay jt. koostasid erilise süsteemi, milles kasutati lainelist kuldelektroodi, millele kasvatati dodetsüülbensensulfonaadiga dopeeritud polüpurroolikile. Sellises süsteemis mõõdeti $0,5 \text{ MPa}$ koormuse juures 12%-line pikenemine. Samas oli vastav kunstlihas väga aeglane (mõõtmis-tsüklil kestis 1100 sekundit).

K. Kaneto [27, 28, 29] jt. poolt tehtud töös uuriti polüpurroolil põhinevat kunstlihast, milles metallist spiraali (vedru) peale oli kasvatatud paks polümeeri kiht nii, et moodustustus torujas täitur. Sellise, traatspiraali vahele jääva polümeeri ristisuunalise välise elektrivoolu poolt põhjustatud kokkutõmbumisel ja paisumisel põhineva kunstlihase abil on saavutatud väga paljulubavaid tulemusi. Samuti annab see

selge vihje, et vastaval moel on võimalik valmistada kunstlihaseid, mis põhinevad polümeermaterjali ristsuunalisel paisumisel ja kontraktsioonil.

IPMC

Sarnaselt elektritjuhtivatel polümeeridel põhinevate kunstlihastega on ka ioonpolümeer-metallkomposiitmaterjalidel (*Ionic Polymer Metal Composite* - IPMC) põhinevate kunstlihaste korral enim uuritud tüübiks paandumisel põhinevad kunstlihased. Kuid samuti, nagu juhtivatel polümeeridel põhinevate süsteemide korral, iseloomustab ka seda tüüpi materjalidel põhinevaid paindele töötavaid kunstlihaseid suur liigutuse ulatus ja tagasihoidlik jõud. IPMC tööpõhimõte baseerub ioonvahetusmembraani kasutamisel suure ioonjuhtivusega materjalina ning ioonide reservuaarina. Membraan kaetakse metalli kihiga, selleks et luua juhtiv kontaktpind ioonidele elektrivälja tekitamiseks.

Käesoleval ajal sisaldab mõiste IPMC erinevat tüüpi ning erineval mehhanismil töötavaid materjale. Kõrge ioonjuhtivusega ioonvahetusmembraani kasutatakse kõikides teadaolevates lahendustes. Levinumad membraani materjalid on Nafion® materjalid, mis punduvad vedelikes tugevalt. See lubab saavutada oluliselt kõrgemat ioonjuhtivust, mis on otseselt seotud IPMC materjalide töökiiruse ja efektiivsusega.

Esimesed IPMC materjalid valmistati impregneerimis-reduktsiooni meetodil [30,31,32,33]. Deioniseeritud vee pundunud Nafioni membraan kasteti näiteks PtNH_3Cl_2 lahusesse redutseeritavate metallioonide tekitamiseks. Järgnevalt redutseeriti metall membraani pinnal. Parema kontakti saavutamiseks kaeti membraan kas keemiliselt või elektrokeemiliselt veel mitmekordselt metalli kihiga. Materjali viidi ioonvahetusprotsessi käigus piisavalt leelismetalli ioone (Na^+ , Li^+ jpt)[34], mille migratsiooni tõttu elektriväljas materjal paindubki. Deioniseeritud vee korral koordineeris katioon enda ümber vee mantli, mille suurus määras oluliselt materjali töö ulatuse ja kiiruse [35,36,37].

Teine meetod vee pundunud membraani kasutamiseks on katta nafioni pind keemiliselt redutseeritud kullaga [38,39,40]. Kuldkontaktide eeliseks on pinna parem juhtivus. Kui plaatina kiht materjali pinnal praguneb ja pinna juhtivus oluliselt töökäigus alaneb, siis kuldkontaktide puhul sellist efekti ei ole. Samas on kuldkontakti stabiilsus madalam, juhul kui on vajadust kasutada tööpingeid, kus tekib vee elektrolüüs[41,42]. Katsetatud on paljude teiste metallkatetega [43].

B. Akle jt. [44,45,46] on mõned aastad tagasi kirjeldanud oluliselt lihtsamat IPMC valmistamise meetodit, kus membraani pinnale kantakse kihthaaval elektroodi materjalid. See meetod võimaldab oluliselt paremini kontrollida elektroodi paksust ning valmimist.

Kirjeldatud materjalid töötavad kõik paindel. Lineaarse liigutuse saamiseks on välja pakutud väga palju erinevaid mehaanilisi konstruktsioone. Väga paljud neist on ka patenteeritud, kuid kuna materjal on painduv ja pehme, siis selliseid konstruktsioone on kas raske valmistada või tekivad töökäigus mehaanilised deformatsioonid, mis oluliselt lühendavad täituri eluiga, või muudavad konstruktsiooni niigi madala kasuteguriga täituri efektiivsuse pea olematuks. Samuti muudavad taolised konstruktsioonid seadme töö juhtimise komplitseerituks.

B. Akle jt. [47,48] on uurinud selliste materjalide õhukeste kihtide (lehtede) kasutamise võimalikkust ristsuunas töötava kunstlihase valmistamiseks. Selle uurimisgrupi poolt tehtud tööde põhjal võib kokkuvõtvalt öelda, et lisaks laengust lineaarselt sõltuvale materjali deformatsiooni põhjustavale jõule, eksisteerib ka deformeeriv jõud, mis on võrdeline laenguhulga ruuduga, ja mis põhjustab sellise materjali paisumist ristsuunas. Selle jõu põhjuseks on kõigi eelduste kohaselt samanimeliste laengute tõukumine. Uurimisgrupi poolt tehtud töödes on määratud seda tüüpi materjalide ristsuunalise lineaarse paisumise ulatuseks maksimaalselt 17% ja maksimaalseks energiatiheduseks 2,6 MJ/m³.

Toodud energiatiheduse väärtus on üle 5 korra suurem kui analoogiline paindumisel saadav parim energiatiheduse väärtus ($0,5 \text{ MJ/m}^3$).

Süsinikmaterjalide kasutamine elektro-osmoosil põhinevates kunstlihastes

Süsinik-nanotorudega materjalide paisumist elektrilise kaksikkihi toimel on viidatud patenditaotluses [49]. Süsinikosakestest koosnevatest elektrodidest koosnevaid täitureid on kirjeldatud patenditaotluses [50]. Süsinikfiibritega koosnevatest elektrodidest täitur on kirjeldatud patenditaotluses [51]. Süsiniku võimalikku kasutamist nn IPMC täiturites on kirjeldatud töödes [52,53]. Täitured, mis kasutavad kaksikkihi laadimismehhanismi suure-eripinnalistel süsinik-nanotorudel on kirjeldatud patendis [54].

Tartu Tehnoloogiad OÜ-s on väljatöötatud kõrge nanopoorusega süsinikmaterjalide valmistamise meetodid [55;56;57]. Nimetatud süsinik klassifitseerub mineraalset päritolu süsinikmaterjalide hulka, kuna see valmistatakse metalli või mittemetalli karbiididest kõrgtemperatuurisel halogeenimisel [58;59;60]. Protsess on unikaalne, kuna võimaldab kontrollitavate parameetrite muutmise teel varieerida süsinikmaterjali nanostruktuuri ning peenseadistada nanopooride suurust ning pooride suuruse jaotust [61]. Karbiidne nanopoorne süsinik omab väga suurt ning ajaliselt stabiilset elektrilise kaksikkihi mahtuvust [62;63]. Seetõttu on tõenäoline, et sellisest süsinikust valmistatud objektid (näit. Õhukesed kiled) võivad olla huvitavaks alternatiiviks stabiilsete “iseliigutavate mehhanismide” ja kunstlihaste koostises, kusjuures liigutused kutsutakse esile elektrokeemilistest protsessidest ja laetud osakeste adsorptsioonist põhjustatud ruumalaliste muutuste poolt. Süstemaatiliselt on antud ala teaduskirjanduses veel põhjalikult kirjeldamata. Samuti pole patendiandmebaasis hetkel piisavalt infot, mis lubaks kinnitada, et tegu on läbiuuritud ning tuntud efektiga.

Rakendusuuringuprojekti tehnoloogilised eesmärgid

Tartu Tehnoloogiad OÜ-s on aastatepikkuse arendustöö tulemusena väljatöötatud kõrge nanopoorusega süsinikmaterjalide valmistamise meetodid. Nimetatud süsinik klassifitseerub mineraalset päritolu süsinikmaterjalide hulka. Süsinik saadakse metalli või mittemetalli karbiididest kõrgtemperatuurisel halogeenimisel. Protsess on unikaalne, kuna võimaldab kontrollitavate parameetrite muutmise teel varieerida süsinikmaterjali nanostruktuuri ning peenseadistada nanopooride suurust ning pooride suuruse jaotust. Karbiidne nanopoorne süsinik omab väga suurt ning ajaliselt stabiilset elektrilise kaksikkihi mahtuvust. Seega on näidatud, et sellisest süsinikust valmistatud objektid (näit. õhukesed kiled) võivad olla huvitavaks alternatiiviks stabiilsete “iseliigutavate mehhanismide” ja kunstlihaste koostises, kusjuures liigutused kutsutakse esile elektro-keemilistest protsessidest ja laetud osakeste adsorptsioonist põhjustatud ruumalaliste muutuste poolt.

Tegu on materjaliga, mida on aastaid arendatud superkondensaatorites kasutamise eesmärgil, omab nendes süsteemides hetkel kasutuselolev materjal (polütetrafluoroetüleeniga (PTFE) armeeritud süsinikpulber) elektroaktiivse polümeeri tunnuseid ja esimesed katsetused on juba näidanud paljulubavaid tulemusi. Materjal töötab elektromehaaniliselt aktiivsena madalatel pingetel (1,5 kuni 3V), sellest materjalist valmistatud aktuaatorite jõud on oluliselt suurem kui klassikalistel paindele töötavatel IPMC-del ning elueaga on väga pikk. Uuringu eemärk on arendada antud materjali spetsiifiliselt elektroaktiivsete aktuaatorite tarbeks. Eesmärk on vaja vähendada võimsustarvet ning suurendada elektromehaanilist efekti. Samuti tuleb välja arendada nii tagasisidega ja võimaluse korral ka ilma tagasisideta aktuaatori juhtimine.

Materjali on lihtne valmistada ja ta on suhteliselt odav. On olemas tehnoloogia, oskusteave ning pikaajalised kogemused selle materjali valmistamisel ja sellega töötamisel. See kõik loob väga head eeldused nende materjalide edukaks rakendamiseks uues valdkonnas.

Käesoleva projekti **peamised tehnoloogilised eesmärgid** on:

- arendada välja nanopoorne süsinikmaterjal, mis elektroodi koostisosana annab suurima pöörduva deformatsiooni; (Tartu Tehnoloogiad OÜ)
- selgitada välja elektrolüüdid, mis sobivate süsinikmaterjalidega tagavad suurima mehaanilise liigutuse; (Tartu Tehnoloogiad OÜ, TÜTI)
- rakendada elektrolüütidenä või nende koostises ioonvedelikke, mis kõigi eelduste tagama elektrokeemilise süsteemi suurema stabiilsuse; (Tartu Tehnoloogiad OÜ, TÜTI)
- vajadusel modifitseerida/vahetada PTFE polümeermaatriks sobivama alternatiivpolümeeri vastu, et suurendada elektroodi elastsust ning võimendada elektrokeemiliste protsesside poolt esilekutsutavat deformatsiooni; (Tartu Tehnoloogiad OÜ, TÜTI)
- töötada välja rakis efektiivse täituri tarbeks; (TÜTI)
- töötada välja mudel ja algoritmid täituri tagasisidega ja ilma tagasisideta juhtimiseks. (TÜTI)

Rakenduslik eesmärk on välja arendada välja täitur mikro- ja makrorakendusteks. Mikrorakenduste all peame silmas vedelike mikrokoguste doseerimist (edaspidi lühendina kasutusel mikrovedelike) *lab-in-chip* lahendustes. Vajalik vähemalt 10 µm suurune liigutus, et sulgeda kanal klappiga. Teine vajalik täitur on laminaarselt voolava mikrovedeliku segaja, mis tagaks laminaarsel voolamisel väga halvasti segunevate erinevate vedelike ühtlase segunemise. Kolmandaks vajaduseks on peristaltilise mikropumba valmistamine ja arendamine.

Võtteks aluseks esmalt rakenduslikud eesmärgid, me näeme oma tegevuses ette järgnevaid etappe:

- Teha kanalit sulgev klapp
- Õppida klappi juhtima pidevalt või vähemalt gradueeritult.

- Teha segaja. Tehniline lahendus tuleb veel välja arendada.
- Peristaltiline pump, mis sisuliselt on realiseeritav suurema hulga klappide kombinatsioonina.

Nende eesmärkide saavutamiseks on plaanis läbida (iteratiivselt) järgnevad arendusfaasid:

1. Saavutada kuni 15 μm aktuaatori liigutuse ulatus (ülitähtis rakendamise seisukohast). Vajalik on vähemalt 10 μm suurune liigutus, et sulgeda kanal klappiga.
2. Saavutada aktuaatori kiirus vähemalt 5 $\mu\text{m/s}$ (eesmärk on väga tähtis). Soovitav minimaalne liigutuse kiirus on (0,2 $\mu\text{m/s}$), oodatav lõpp-eesmärk oleks vähemalt 20 $\mu\text{m/s}$.
3. Eluiga ehk töotsüklite või täisulatuses liigutuste arv ehk siis 1 miljon tsüklit on superkondensaatorites saavutatud tulemus, mis ilmselt on ka saavutatav *lab-in-chip* lahendustes. Kui parendada teisi parameetreid, liigutuse ulatust ja kiirust, siis tulemusena peab säilima 1000 täisulatuses liigutuste tsüklit, mis on ka väga hea tulemus.
4. Vähendada süsteemi läbinud laengu hulka ja sellest tulenevat temperatuuri muutust. Aktuaatorite efektiivsus on oluline, kuid mitte esmatähtis. Probleem on väga tõsine vesilahustel baseeruvate aktuaatorite puhul, kus suur osa süsteemi läbinud laenguhulgast kulutatakse kõrgema tööpinge korral vee elektrolüüsile, mille tulemusel tekib vesinikust ja hapnikust koosnev plahvatusohtlik paukgaas. Mittevesilahustes, millele käesolev projekt keskendub, on vaja kontrollida, et süsteemi läbinud laenguhulgast ja sellega kaasnevast soojuse eraldumisest tingituna ei muutuks süsteem ebastabiilseks ja kontrollimatuks. Samas superkondensaatorite testimisest on teada, et nende energeetiline kasutegur küündib ~98% ni, mis lubab eeldada, et energiakadu kulutatakse enamasti süsteemis liigutuse sooritamiseks.
5. Tagasisideta juhtimise võtame kasutusele kui selgub, et aktuaatori saavutatud liigutus on leitav kulutatud laenguhulga, rakendatud pinge, temperatuuri jm teadaolevate füüsikalise suuruste kaudu. Seda teooriat kontrollime nii simulatsioonide kui praktiliste eksperimentide abil. Töötame välja vastava mudeli ning selle implementatsiooni juhtimiseks
6. Juhul, kui tagasisideta juhtimine osutub keeruliseks probleemiks, arendame optilisel või mõnel muul mõõdetaval füüsikalisel suurusel baseeruva tagasiside tehnoloogia.
7. Segaja on aktuaatorite komplektist (punktid 1-4) koostatud süsteem, kus kaks või enam klappi töötavad koordineeritult mitmes lahuse kanalis selliselt, et toimub lahuse turbulentne segamine.
8. Peristaltiline pump on edasiarendus, kusjuures klapid on koostatud järjestikku ühte kanalis, saavutamaks vedeliku soovitud suunatud liikumist.

Eelpooltoodud punktides 1-4 esitatud eesmärgid itereeritakse niikaua, kuni kõik neist on vähemalt rahuldaval tasemel ja siis minnakse edasi punkt 5-ga.

Rakendusüüringu teostamise skeem ja ajakava

Rakendusüüringuprojekti I etapp

Kestus: 2008.a. augustist kuni 2009.a. jaanuari lõpuni. (9 kuud)

Tegevuste lühikirjeldus

Perioodi jooksul sünteesitakse erinevad nanopoorseid süsinikmaterjalid (CDC'd). Neist koostatakse aktuaatorid; (Tartu Tehnoloogiad OÜ)

Aktuaatorites määratakse pöörduv deformatsioon ja liigutuse ulatus ning liigutuse kiirus, selekteeritakse elektrolüüdid, mis valmistatud süsinikmaterjalidega tagavad suurima mehaanilise liigutuse; (Tartu Tehnoloogiad OÜ, TÜTI)

Ajagraafik

ÜLESANNE	Kuu								
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1. CDC süntees ja analüüs									
Süntees									
Struktuuranalüüs (XRD, SEM)									
2. Aktuaatorite analüüs									
Süsinikelektroodide ja aktuaatorite valmistamine									
Elektrolüütide katsetamine									
Aktuaatorite liigutuste ja kiiruste analüüs									

Aruandlusperioodi oodatavaks tulemuseks on üldiste tehnoloogiliste aluste väljatöötamine, mis tagaks projekti raames sünteesitud karbiidist valmistatavale süsinikule elektroodide valmistamiseks sobivad füüsikalised parameetrid aktuaatorite rakenduses.

Oodatavad mõõdetavad tulemused

- Valmistatud aktuaatori liigutuse ulatus 10µm
- Aktuaatori kiiruse tõstmine kuni 0,2 µm/s
- Aktuaatori tööpinge suurendamine kuni 2,7V

Olulisemad etapi võtmeprobleemid / tehnoloogilised riskid.

- Projekt on maailmas unikaalne, siis kaasnevad selle elluviimisega arendustöö tavalised riskid, s.o. tööde plaanikohasele elluviimisele vaatamata ei jõuta soovitud tulemuseni; senised laboratoorsed tulemused on lootustandvad ja seetõttu peaks eesmärk olema saavutatav;
- Üheks selle projekti riskiks on võimalus, et kuskil kellegi poolt menetlusse antud veel avalikustamata patentitaotlus võib käsitleda analoogset temaatikat. Siiski on käesolev projekt oma olemuselt suhteliselt paindlik ning kuna materjali ja materjaliga seotud tehnoloogia arendus on olulisel määral seotud materjali konkreetse rakendusvaldkonnaga, samuti arvestades Tartu Tehnoloogiade küllaltki turvalist edumaad nanopoorse karbiidse süsiniku arendamisel ja TÜTI pikaajalist kogemust aktuaatorite valmistamise alal, on eelis oma potentsiaalsete konkurentide ees ning seetõttu on konkureerivatest tegevusvaldkondadest lähtuv risk minimaalne.
- Riskifaktoriks tuleb kindlasti lugeda võimalust, et keegi kuskil leiutab odavama alternatiivse nanopoorse süsinikmaterjali. Siiski, arvestades reaalsel olukorda materjaliteaduses, võib üsna

kindlalt väita, et karbiidset päritolu nanopoorse süsiniku omaduste ning kvaliteediga võivad konkureerida vaid üheseinalised süsiniku nanotorud, mis on aga kordi kallim ning masstootmise jaoks käesoleval ajal sobimatud.

- Positiivsete tulemuste saavutamisel on üheks riskifaktoriks ka ühe või teise projekti võtmeisiku väljalangemine projektist. Nimetatud riski maandab aga oluliselt teadmiste ja kompetentsi dubleeritus projekti erinevate võtmeisikute ning teiste täitjate hulgas, mis osutub võimalikuks pikaajase koostöö ja analoogse temaatika käsitlemise tõttu Tartu Ülikoolis ja Tartu Tehnoloogiad OÜ-s.

Rakendusüuringuprojekti II etapp

Kestus: 2009.a. veebruarist kuni 2009.a. oktoobri lõpuni. (9 kuud)

Tegevuste lühikirjeldus

Käesoleva perioodi jooksul püütakse leida aktuaatori liigutuse ulatust ja kiirust limiteervivad faktorid ja teha muudatusi, mis aitaksid viia need näitajad projekti eesmärkides püstitatud tasemele. Jätkatakse ka elektrolüütide sobivuse uurimist, et tagada protsessi oodatav kiirus ja stabiilsus. Samuti alustatakse aktuaatorite tsüklilise stabiilsuse katseid ning keskendutakse liigutuse ja selleks kulutatud laengu ja pinge vaheliste sõltuvuste uurimisele. Ühe võimalusena vahetatakse armeeriv polümeer – PTFE – alternatiivse, suuremat elastsust omava polümeeri vastu (näiteks Nafion), et suurendada elektroodi elastsust ning võimendada elektrookeemiliste protsesside poolt esilekutsutavat deformatsiooni; (Tartu Tehnoloogiad OÜ, TÜTI). Samuti töötatakse välja rakis efektiivse täituri tarbeks; (TÜTI).

Ajagraafik

ÜLESANNE	Kuu								
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1. CDC süntees ja analüüs									
Süntees									
Struktuuranalüüs (XRD, SEM)									
2. Aktuaatorite analüüs									
Süsinikelektroodide ja aktuaatorite valmistamine									
Elektrolüütide katsetamine									
Nafionsideaine katsetamine									
Aktuaatorite liigutuste ulatuse ja kiiruste analüüs									
Aktuaatorite tsüklilise liigutuste katsetamine									
3. Aktuaatori konstruktsioon									
Väljatöötlus									
süsteemi optimeerimine									

Oodatavad mõõdetavad tulemused

Aruandlusperioodi oodatavaks tulemuseks on aktuaatori konstruktsiooniline lahendus, mis tagaks projekti lõppeesmärgiks olevate aktuaatorite funktsionaalsuse nende rakenduses.

- Valmistatud aktuaatori liigutuse ulatuse suurendamine kuni 15µm
- Aktuaatori kiiruse tõstmine kuni 0,5 µm/s

Oodatavad mõõdetavad tulemused

Aruandlusperioodi oodatavaks tulemuseks on teiseses etapis leitud parimate aktuaatorsüsteemide rakendamine klapisüsteemina lahuste segamisel ja lahuse pumpamisel.

1. Aktuaatori kiiruse suurendamine kuni 2 $\mu\text{m/s}$
2. Aktuaatori tööpinge suurendamine kuni 3,2V
3. Valmistatud aktuaatorid on juhitavad.
4. Aktuaatorite baasil töötav segisti.

Olulisemad etapi võtmeprobleemid / tehnoloogilised riskid

- Tulemuste saavutamise üheks riskifaktoriks võib pidada juhtimise süsteemi keerukust. Näiteks pumpamisel peavad erinevad aktuaatorid toimima täpses järjekorras vastavalt olukorrale. Vaatamata juhtimise keerukusele on vajadusel võimalik kasutada ka tagasisidega juhtimist, mis välistab erinevate klappide mittesünkroonse töö.
- Tulemuste saavutamise üheks riskifaktoriks võib pidada klappide töö ajalist muutust nn vananemist, mis väljendub nende mehaanilises väsimises ning töökiiruse ja liigutuse ulatuse kahanemises. Selle riski välistamiseks on programmi lülitatud aktuaatorite tsüklilise liigutuse stabiilsuse mõõtmised, mis selgitavad välja sobilikud aktuaatorite süsteemid ja nende tööpiirkonna.
- Mõõdukat riski projektile võib kujutada endast kuskil kellegi poolt selleks ajaks leiutatud analoogne süsteem. Nimetatud riski maandab aga oluliselt karbiidse süsiniku unikaalsus ja võimalus ideaalselt sobitada ioonide mõõtmatega, saavutamaks optimaalset liigutuse ulatust ja liigutuse kiirust. Sellele lisab kaalu ka teadmiste ja kompetentsi olemasolu juhtivteadlaste näol, mis osutub võimalikuks pikaajase koostöö ja analoogse temaatika käsitlemise tõttu Tartu Ülikoolis ja Tartu Tehnoloogiad OÜ-s.

Rakendusuuringuprojekti eelarve

Rakendusuuringuprojekti koondeelarve on järgmine:

Tabel 2 Arendusprojekti koondeelarve

	I etapp	II etapp	III etapp	KOKKU
Tööjõukulud	2 318 400	2 529 040	2 470 040	7 317 480
Muud tööjõukulud	772 027	842 170	822 523	2 436 721
Lähetuskulud	107 000	148 000	213 000	468 000
Seadmed ja tarkvara	5 336 000	0	0	5 336 000
Materjalid ja tarvikud	378 380	285 880	358 380	1 022 640
Sisseostetavad teenused	106 000	106 000	10 000	222 000
KOKKU	9 017 807	3 911 090	3 873 943	16 802 841

Etappide detailsed eelarved on toodud käesoleva projektiplaani juurde lisatud eelarvetabelites.

Projekti ressursid

Rakendusuuringu meeskonna kompetents ja komplekteeritus

Projekti elluviimisesse on kaasatud kokku 11 Tartu Tehnoloogiad OÜ ja 10 Tartu Ülikooli töötajat, sh 11 kõrge kvalifikatsiooniga töötajat. Kõigi projekti juhtfiguuride elulookirjeldused on lisatud: Mati Arulepp, Jaan Leis, Urmas Johanson, Alvo Aabloo ja Andres Punning.

Lisaks on kaasatud veel Kusta Rumma, Marko Lätt, Maike Käärrik, Janno Torop, Andres Kuura, Rene Koka, Mare Riis, Kalle Loot, Vello Madiberk, Maarja Kruusmaa, Mart Anton, Arko Keskküla, Viljar Palmre, Alan Henry Tkaczyk ja Karl Kruusamäe. Projekti hakkab juhtima Andrus Poots.

Koostöövõrgustik

Antud projekti käigus teeme me tihedat koostööd järgmiste kontaktidega:

- Paul Sherrei Instituut (Prof. Rüdiger Kötz) – süsiniku fundamentaaluuringud ja dilatomeetria; Prof. Rüdiger Kötz on Šveitsis Paul Scherrei Instituudi elektrokeemia laboratooriumi superkondensaatorite grupi juhtivteadur väga mitmekesisite süsinikmaterjalide elektrokeemiliste omaduste evalveerimisel. Tartu Tehnoloogiatel on koostööl PSI grupiga 2006. aastal evalveeritud nanopoorseid CDC materjalid superkondensaatorites kasutamise seisukohast. Samuti on valmimisel teadusartikli käsikiri karbiidsete süsinikmaterjalide dilatomeetriliste mõõtmiste kohta.
- Stockholmi Ülikooli Struktuurkeemia osakond (Prof. Gunnar Svensson) – süsiniku struktuuranalüüs; Prof. Gunnar Svensson Stockholmi Ülikoolist on suurte kogemustega ekspert nanostruktuurse süsiniku struktuuranalüüsi (HRTEM, EDS, SEM, EELS) alal. Tartu Tehnoloogiate pikaajase koostöö tulemusena on karbiidsete süsinikmaterjalide alal ilmunud 5 artiklit rahvusvaheliselt tunnustatud teaduslikes ajakirjades.
- California Ülikool “Davis” Transpordi uuringute instituut (Prof. Andrew Burke) – süsinikmaterjalide ja seadmete elektrokeemiline evalveerimine ja atesteerimine; Prof. Andrew

Burke on maailmas tunnustatuim energiasalvestite (patareide ja kondensaatorite) atesteerija, kelle teenuseid kasutavad meeleldi nii akadeemilised ringkonnad kui ka tööstuslikud tootjad. Tartu Tehnoloogiate tihe ja viljakas koostöö prof. Burkega ulatub tagasi aastasse 1999. Temapoolsed hinnangud ja suunised superkondensaatorite ja superkondensaatori materjalide (SkeletonC) uurimisel ja arendamisel on olnud alati adekvaatsed ja väärtuslikud.

- Drexeli Ülikool, Materjaliteaduse ja tehnoloogia osakond, (Prof. Yury Gogotsi) – Karbiidsete süsiniknanomaterjalide süntees ja arendus. Prof. Yury Gogotsi on Drexeli Ülikooli Nanomaterials Group (NMG) osakonna juht, kellel on nano- ja komposiitmaterjalide uurimissuunad hallata juba aastaid. Viimase viie aasta suundumus on nanostruktuurne karbiidset päriolu süsinikmaterjalide valmistamine ja evalveerimine kasutamaks gaaside (H₂, CH₄) säilitamiseks energiasalvestites akude ja kondensaatorite elektroodimaterjalides, biomedistiinis selektiivse adsorbendina, füsioloogiliste jm. vedelike pumpamine, jm.
- Šveitsi Neuchâtel Ülikooli Mikrotehnoloogia Instituut, (Prof. Fritz Stoeckli) – süsinukualase uurimistöö kogemus 140 artikli ja süsinikuteemalise raamatute autor. Koostöö prof. Fritz Stoeckliga on tingitud ühisest huvist mikropoorsete süsinike vastu, mis sai alguse Tartu Tehnoloogiate koostööpartneri firma Maxwell superkondensaatoriarendajate kaudu. Senise koostöö tulemusena on uuritud erinevaid karbiidset päritolu süsinikmaterjale ning publitseeritud ka ühine teadusartikkel ajakirjas *Electrochimica Acta*.
- Chalmersi Tehnoloogiaülikooli Keemilise ja Bioloogilise Tehnika Instituudiga (Prof. Owe Orwar), mikrovalmistamise tehnoloogia, mikrovedelike kiipide valmistamise tehnoloogia; Prof Orwar on üks maailma tunnustatuimaid mikrovedelike kiipide valmsitamise tehnoloogia arendajaid. Orwar Lab kasutada on kõrgtsemeline mikrofabritseerimistehnikaga varustatud varsutus. Prof . Orwar on seotud kahe firmaga: Nanoxis AB, mis tegeleb mikrovedelike kiipide tootmisega, ning Celectricon AB, mis tegeleb rakuuuringuteks vajaliku laboratoorse seadmeistiku arendamise ja tootmisega. Koostöö toimib kahe sel aastal alustanud doktorandi kaudu.
- Catania Ülikool, Elektrotehnika ja elektrisüsteemide instituut (Prof. Salvatore Graziani), elektromehaanilised mõõtmised. Catania ülikooli uurimisgrupp on üks väheseid IPMC uurimisega tegelevaid rühmi Euroopas
- Nevada Ülikool Renos, Mehaanika instituut (Prof K.J Kim), IPMC materjalide valmistamine ning sensorite uurimine. Prof.K.J. Kim on üks maailma juhtivaid spetsialiste IPMC materjalide alal. Meil on tihe koostöö, ühine uurimisgrant ning ühine doktorant.

Rakendusuuringuprojekti tulemuste kommertsväärtus

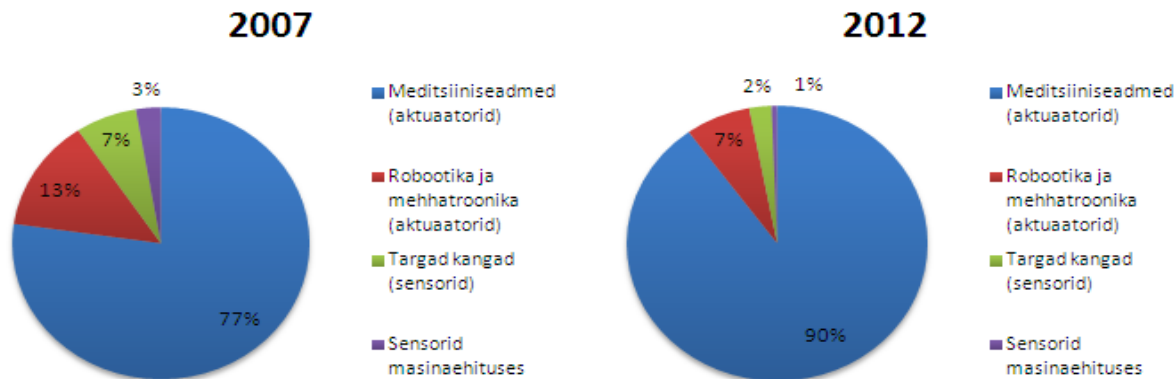
Tehnoloogia sihtturu ülevaade

Elektroaktiivsete polümeeride rakenduste turumaht kasvab 2007. aasta 15 miljonilt dollarilt 247 miljoni dollarini 2012. aastal ehk kokku ligi 16,5 korda. Meditsiiniseadmete segment moodustab domineeriva turuosa nii 2007. kui ennustatavalt ka 2012. aastal. Selle põhjuseks on suurte meditsiiniseadmete tootjate aktiivne EAP materjalide alane uurimis- ning arendustöö, mille tulemusel on ettevõtted 2012. aastaks tõenäoliselt jõudnud kommertsialiseerida esimesed märkimisväärsed müügikäibega mitteinvasiivsed tooted. Meditsiinitehnika valmistajate suur aktiivsus, võrreldes teiste tööstusharudega, on seotud EAP materjalide võrdlemisi madala töövõimsusega, mis ei luba neid veel kasutusele võtta suurt jõudu nõudvates rakendustes (näit. tööstusseadmetes hüdrauliliste, pneumaatiliste või elektriliste täiturite asemel).

Tabel 3 Elektroaktiivsete polümeersete täiturite ning sensorite turg 2007 ja 2012 a.

Turg	2007 (milj. USD)	2007 (%)	2012 (milj. USD)	2012 (%)	AAGR ¹ (%) 2006-2011
Meditsiiniseadmed (aktuaatorid)	11,6	77,3	222,5	90,0	80,5
Robootika ja mehhatroonika (aktuaatorid)	2,0	13,3	17,0	7,0	43
„Targad kangad” (sensorid)	1,0	6,7	6,0	2,4	41,4
Sensorid masinaehituses	0,4	2,7	1,5	0,6	30,2
Kokku	15,0	100,0	247,0	100,0	75,1
Sensorid kokku	12,6	84,0	228,5	92,5	78,5
Aktuaatorid kokku	2,4	16,0	18,5	7,5	50,4

Allikas: „Electroactive Polymer Actuators –Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets“, Innovative Research and Products (iRAP) Inc.



Joonis 3 Elektroaktiivsete polümeeride rakenduste osakaalud koguturust 2007 ja 2012 a

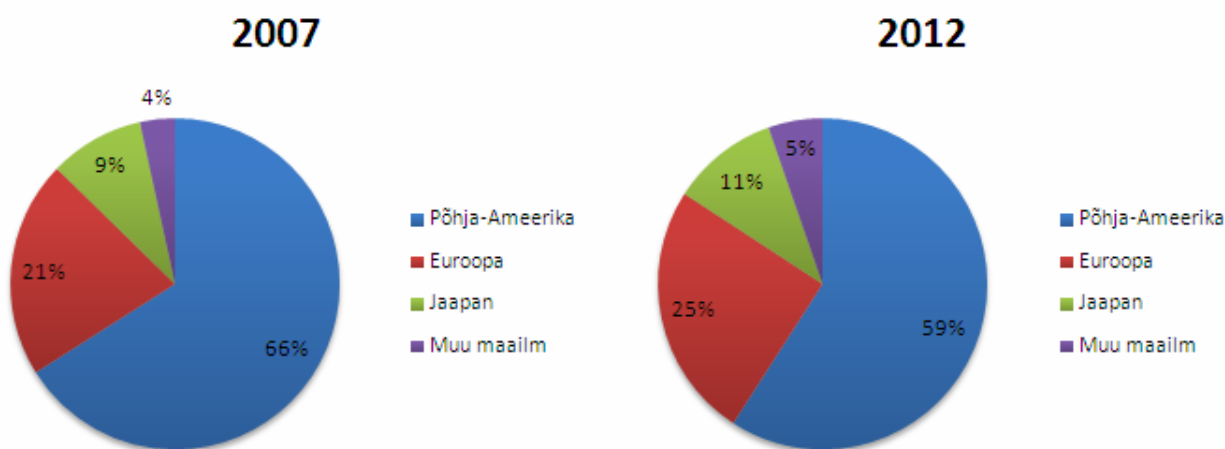
¹ Keskmise aastane kasvumäär ehk AAGR – *Average Annual Growth Rate*.

Põhja-Ameerika on eeldatavasti ka 2012. aastal hoidmas juhtivat positsiooni EAP seadmete arenduses ning tootmises. Suurimat protsentuaalset kasvu näitab perioodil 2007-2012 Euroopa turg, kus üheks juhtivaks riigiks on Itaalia. Muu maailma piirkondadest on kiireima arenguga Kagu-Aasia, riikidest ennekõike Lõuna-Korea ning Hiina.

Tabel 4 EAP rakenduste turg riikide/regioonide kaupa 2007 ja 2012 a.

Riik/Regioon	2007 (milj. USD)	2012 (milj. USD)	AAGR % 2007-2012
Põhja-Ameerika	9,9	146,0	71,3%
Euroopa	3,2	62,0	80,9%
Jaapan	1,4	26,0	79,3%
Muu maailm	0,5	13,0	91,8%
Kokku	15,0	247,0	75,1%

Allikas: „Electroactive Polymer Actuators –Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets“, Innovative Research and Products (iRAP) Inc.



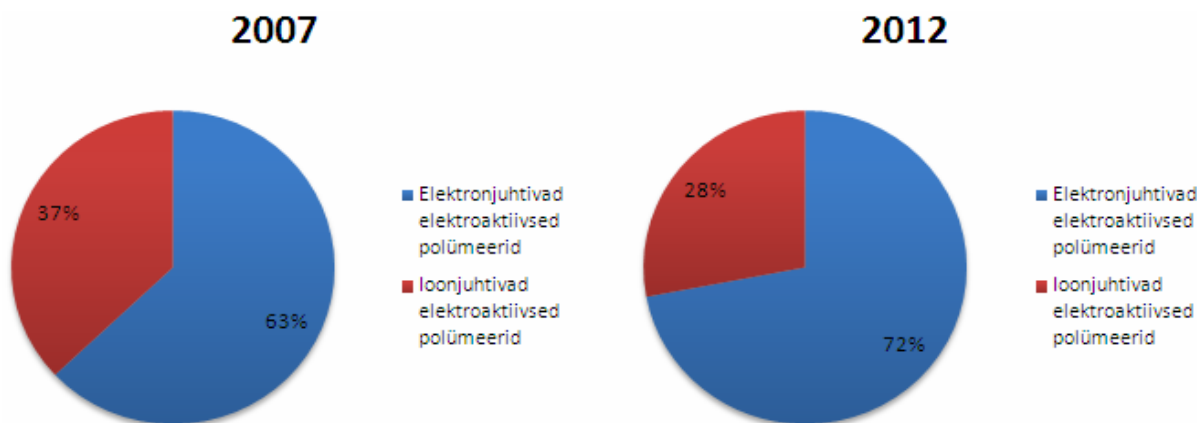
Joonis 4 Elektroaktiivsete polümeeride rakenduste turg regioonide kaupa 2007 ja 2012 a.

Elektronjuhtivate elektroaktiivsete polümeeride puhul leiavad enim rakendust dielektrilised elastomeerid. Ioonjuhtivatest polümeeridest on laima kasutusega ioonjuhtivad polümeersed geelid ning ioonsed polümeermetall materjalid. Ioonjuhtivatest materjalidest suurima müügikäibega Du Ponti Nafion ning Asahi Glassi Flemion.

Tabel 5 Elektroaktiivsete polümeeride turg materjalide kaupa 2007 ja 2012 a.

Tehnoloogia	2007 (milj. USD)	2012 (milj. USD)	AAGR % 2007-2012
Elektronjuhtivad elektroaktiivsed polümeerid, dielektrilised elastomeerid	9,5	178,0	79,6%
Ioonjuhtivad elektroaktiivsed polümeerid: ioonjuhtivad polümeersed geelid; ioonsed polümeermetall materjalid	5,5	69,0	65,8%
Kokku	15,0	247,0	75,1%

Allikas: „Electroactive Polymer Actuators –Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets“, Innovative Research and Products (iRAP) Inc.



Joonis 5 Elektroaktiivsete polümeersete materjalide turuosad 2007 ja 2012 a.

Rakendusuuringu tulemuste konkurentsieelis

Käesolev rakendusuuring on turusituatsiooni arvestades aktuaalne, sest aktuaatoritel põhinevaid ühekordseid vedelike doseerimise süsteeme, mikropumpasid ja mikrosegajaid vajatakse suurtes kogustes, ning hetkel pakutavad põhinevad kas pneumaatilistel täituritel või kõrgsagedusliku elektri- või magnetvälja abil kuumutamisel ja seetõttu on nende kiirus madal ja kõik samas ruumipiirkonnas töötavad aktuaatorid teevad täpselt samu liigutusi. Need asjaolud muudavad aga sellise süsteemi koostamise ja juhtimise keerukaks. Mikroaktuaatorite valmistamise keerukus ja samas eksisteeriv nõudlus garanteerib praeguses arenguetapis selliste süsteemide sobiva hinna. Konkreetset aktiivsõel põhinevate aktuaatorite turgu veel ei ole ja seetõttu on turule liikumise aeg väga hästi sobilik. Arvestades seda, et sellised aktuaatorid on vajalikud mikrosüsteemide valmistamiseks, mille tarbijateks on lahuste mikrokoguseid kasutavad biokeemiliste analüüside ja uuringute teostajad meditsiiniga lähedalt seotud valdkondades, on ilmselge, et turg selliste süsteemide osas on kasvav.

Arendatava tehnoloogia kaitse tööstusomandina

Intellektuaalse omandi õiguskaitse uuringu tulemusena selgus, et karbiidse süsiniku kasutamine elektroaktiivse täiturina on perspektiivikas, kuna ei õnnestunud leida nanopoorse karbiidse süsiniku (või selle ja sobiva polümeeri jm komponentide segu) kui sellise kasutamist täiturina. Sellest lähtuvalt tuleb esitada patenditaotlus sellise täituri konstruktsiooni kui ka täituri aktivelemendi koostise kaitseks.

Tartu Ülikooli ja Tartu Tehnoloogiad OÜ on koostanud ühise patenditaotluse „**AKTUAATOR**”. Leiutis käsitleb Tartu Tehnoloogiates valmistatud patendikaitset omavat karbiidset päritolu nanopoorset süsinikku (CDC), kui hästisobivat materjali aktuaatorite rakendustes. leiutise eesmärgiks on kihiline aktuaator, mis talle rakendatava pinge mõjul tekitab kihtidega ristsuunalise lineaarse liigutuse (paisumise). Eesmärgi saavutamiseks sisaldab aktuaator vähemalt ühte nanopoorsest, näiteks karbiidset päritolu süsinikmaterjali kihti, mis sisaldab sobivat solvent ja elektrolüüti või ioonvedelikku. Aktuaator võib sisaldada ka kahte nanopoorse materjali kihti, mis on teineteisest eraldatud polümeerse poorse membraaniga. Aktuaatorite juhtimiseks rakendatakse nanopoorse materjali kih(t)idele neile kinnitatud klemmide kaudu signaale, mille pinge on vahemikus 0-50V. Taolised täituri leiavad kasutust mitmesugustes mikrotäiturites liikumis ulatusega alla 100mikromeetri, näiteks rakendused mikrovedelike käitlemisel, biomeditsiinis, ravimi doseerimine, samuti optiliste seadmete juhtimine.

LISA 1 Projekti elluviiva meeskonna elulookirjeldused

Alvo Aabloo (CV)

Elulookirjeldus (CV)

1. Eesnimi Alvo
2. Perekonnanimi Aabloo
3. Töökoht Tartu Ülikool
4. Ametikoht Professor
5. Sünniaeg 24.11.1965
6. Haridus 1989 - TÜ füüsikaosakonna lõpetamine
1994 - PhD tahke keha füüsikas, TÜ
7. Teenistuskäik 1989-1991 - TÜ Eksperimentaalfüüsika kateedri stazöör-uuriija
1991-1994 - doktorant TÜ Eksperimentaalfüüsika kateedris
1994 - teadur TÜ Eksperimentaalfüüsika kateedris
1993-1994 - Projektijuht Knowledge Partners OY.
1995-1996 - Uppsala Ülikooli postdoc (prof. Josh Thomas)
1996-1997 - TÜ Materjaliteaduste Instituudi teadur
1996-1998 - Projektijuht AS Softronic Baltic
1997-2001 - TÜ Tehnoloogiakeskuse teadur
1998 -2000- Tarkvaraanalüütik OÜ Elvior.
2001- 2007- Tarkvarainsener AS Cybernetica
2001-2004 - Vanemteadur TÜ Füüsika Instituudis.
2002 2007- Vanemteadur TÜ Tehnoloogia Instituudis.
2004 -2007 dotsent TÜ Eksperimentaalfüüsika ja Tehnoloogia Instituudis ning laborijuhataja TÜ Tehnoloogia Instituudis
2007- ... Professor TÜ Tehnoloogiainstituudis
8. Teaduskraad PhD
9. Teaduskraadi välja andnud asutus, aasta Tartu Ülikool, 1994
10. Tunnustused
11. Organisatsiooniline ja administratiivne tegevus COST action P13 "Forging the missing link: From Molecular Simulations to Nanoscale Experiments" juhtkomitee liige
ESF STIPOMAT programmi komitee liige
Sihtasutus AHHA teadusnõukogu liige
TÜ robotika klubi organiseerija
12. Juhendamisel kaitstud väitekirjad Mart Anton, PhD, 2008, Mechanical modeling of IPMC actuators at large deformations, Tartu Ülikool
Andres Punning, PhD, 2007, (juh) Alvo Aabloo, Electromechanical Characterization of Ionic Polymer-Metal Composite Sensing Actuators (Ioonjuhtivatel polümeer-metall-komposiitidel põhinevate tundlike täiturite elektromehhaaniline modelleerimine.), TÜ
Anti Liivat, doktorikraad, 2007, (juh) Alvo Aabloo Ordering in Crystalline Short-Chain Polymer Electrolytes, Uppsala Ülikool
Daniel Brandell, doktorikraad, 2005, (Understanding Ionic Conductivity in Crystalline Polymer Electrolytes, Uppsala Ülikool
Heiki Kasemägi, doktorikraad, 2003, The effect of nanoparticle additives on lithium-ion mobility in a polymer electrolyte, Tartu Ülikool, Füüsika-keemiateaduskond
13. Teadustöö põhisuunad Elektroaktiivsed polümeersed täituriid ja nendel baseeruvad seadmed. Polümeerakude ja madala temperatuursete kütuse-elementide materjalide modelleerimine.

14. Teaduspublikatsioonid Punning, A.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2007). Surface resistance experiments with IPMC sensors and actuators. *Sensors and Actuators A: Physical*, 133(1), 200 - 209.
- Liivat, A.; Brandell, D.; Aabloo, A.; Thomas, J.O. (2007). A Molecular Dynamics Study of Short-Chain Ordering in Crystalline LiPF₆·PEO₆. *Polymer*, 48(21), 6448 - 6456.
- Punning, A.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2007). A self-sensing ion conducting polymer metal composite (IPMC) actuator. *Sensors and Actuators A-Physical*, 136(2), 656 - 664.
- Pugal, D.; Kasemägi, H.; Kim, Kwang J.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2007). Finite element simulations of the bending of the IPMC sheet. Bar-Cohen, Y. (Toim.). *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) (65240B)*. Spie - International Society For Optical Engineering
- Anton, M.; Punning, A.; Aabloo, A.; Kruusmaa, M. (2006). Validating Usability of Ionomeric Polymer-Metal Composite Actuators for Real Life Applications. In: *IROS 2006: IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*; Beijing, China; 9-15 October, 2006. IEEE, 2006, 5441 - 5446.
- Punning, Andres; Anton, Mart; Kruusmaa, Maarja; Aabloo, Alvo (2006). Empirical model of a bending IPMC actuator. *Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*; San Diego, California, USA; 27.02.-02.03.2006. Bellingham: SPIE, 2006, (Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering), 61681V.
- Brandell, Daniel; Ainla, Alar; Liivat, Anti; Aabloo, Alvo (2006). Molecular dynamics simulations of Li- and Na-nafion membranes. *Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*; San Diego, California, USA; 27.02.-02.03.2006. Bellingham: SPIE, 2006, (Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering), 61680G.
- Soolo, E.; Karo, J.; Kasemagi, H.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2006). Application of the Monte Carlo method for creation of initial models of EAP molecules for molecular dynamics simulation. *Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*; San Diego, California, USA; 27.02.-02.03.2006. Bellingham: SPIE, 2006, (Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering), 61682A.
- Brandell, D.; Liivat, A.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2005). Conduction mechanisms in crystalline LiPF₆·PEO₆ doped with SiF₆²⁻ and SF₆. *Chemistry of Materials*, 17(14), 3673 - 3680.
- Liivat, A.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2005). Development of a force field for Li₂SiF₆. *Journal of Computational Chemistry*, 26(7), 716 - 724.
- Brandell, D.; Liivat, A.; Kasemagi, H.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2005). Molecular dynamics simulation of the LiPF₆ center dot PEO₆ structure. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1422 - 1428.
- Karo, J.; Aabloo, A.; Thomas, J. (2005). A molecular dynamics study of the effect of side-chains on mobility in a polymer host. *Solid State Ionics*, 176, 3041 - 3044.
- Brandell, D.; Liivat, A.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2005). Molecular dynamics simulation of the crystalline short-chain polymer system LiPF₆ center dot PEO₆ (M-w similar to 1000). *Journal of Materials Chemistry*, 15, 4338 - 4345.
- Heero, K.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2005). Learning innovative routes for mobile robots in dynamic partially unknown environments. *International Journal of Advanced Robotic Systems*, 2(3), 209 - 222.
- Punning, Andres ; Anton, Mart ; Kruusmaa, Maarja ; Aabloo, Alvo (2005). An Engineering Approach to Reduced Power Consumption of IPMC (Ion-Polymer Metal Composite) Actuators. In: *Proceedings: 12th International Conference on Advanced Robotics (ICAR2005)*; Seattle, USA; 18.-20.07.2005. New York: IEEE, 2005, 856 - 863.
- Listak, M.; Martin, G.; Pugal, D.; Aabloo, A.; Kruusmaa, M. (2005). Design of a semiautonomous biomimetic underwater vehicle for environmental monitoring. *6th IEEE International Symposium on Computational Intelligence in Robotics and Automation (CIRA 2005)*; Espoo, Finland; 27.06.-30.06.2005. New York: IEEE,

2005, 9 - 14.

Heero, K.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2005). On the Utility of Exploration on Time-Critical Mobile Robot Missions. In: Proceedings: 2nd European Conference on Mobile Robots (ECMR05); Ancona, Italy; 07.-10.09.2005. Macerata: Edizioni Simple, 2005, 152 - 157.

Listak, Madis; Martin, Georg; Pugal, David; Aabloo, Alvo; Kruusmaa, Maarja (2005). Task-oriented Design of an Underwater Vehicle for Environmental Monitoring in The Baltic Sea. In: Proceedings of the IARP: International Workshop on Underwater Robotics (IWUR 2005); Genova, Italy; 09.-11.11.2005. Genova: IARP, 2005.

Thomas, Josh; Kasemagi, Heiki; Aabloo, Alvo (2005). Combining MD and FEA in 3-D micro- And nanoscale battery design. In: Meeting Abstracts: 208th Meeting of The Electrochemical Society; Los Angeles, CA, USA; 16.-21.10.2005. Electrochemical Soc Inc, 2005, 2310.

Kasemagi, H.; Aabloo, A.; Klintenberg, MK.; Thomas, JO. (2004). Molecular dynamics simulation of the effect of nanoparticle fillers on ion motion in a polymer host. *Solid State Ionics*, 168(3-4), 249 - 254.

Punning, A.; Anton, M.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2004). A Biologically Inspired Ray-like Underwater Robot with Electroactive Polymer Pectoral Fins. IEEE Conference "Mechatronics and Robotics 2004" (MechRob04); Aachen, Germany; 13.-15.09.2004. Aachen: Eysoldt, 2004, (2), 241 - 245.

Anton, M.; Punning, A.; Aabloo, A.; Listak, M.; Kruusmaa, M. (2004). Towards a biomimetic EAP robot. Towards Autonomous Robotic Systems (TAROS 2004); Clochester, UK; 06.-08.19.2004. Clochester, UK: University of Essex, 2004, (Technical Report Series), 1 - 7.

Heero, K.; Kruusmaa, M.; Willemson, J.; Aabloo, A. (2004). Robots Find a Better Way: A Learning Method for Mobile Robot Navigation in Partially Unknown Environments. Groen, F.; Amato, N.; Bonarini, A.; Yoshida, E.; Kröse, B. (Toim.). *Intelligent Autonomous Systems* (559 - 566). Amsterdam: IOS Press

Kasemagi, H.; Klintenberg, M.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2003). Molecular dynamics simulation of temperature and concentration dependence of the 'filler' effect for the LiCl/PEO/Al₂O₃-nanoparticle system. *Electrochimica Acta*, 48(14-16), 2273 - 2278.

Hektor, A.; Klintenberg, MK.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2003). Molecular dynamics simulation of the effect of a side chain on the dynamics of the amorphous LiPF₆-PEO system. *Journal of Materials Chemistry*, 13(2), 214 - 218.

Brandell, D.; Klintenberg, M.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2002). Optical absorption spectra from rare-earth ions in polymers: The effect of the polymer host. *Macromolecular Symposia*, 186, 51 - 56.

Kasemagi, H.; Klintenberg, M.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2002). Molecular dynamics simulation of the LiBF₄-PEO system containing Al₂O₃ nanoparticles. *Solid State Ionics*, 147(3-4), 367 - 375.

Brandell, D.; Klintenberg, M.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2002). The effect of polymer host on optical absorption spectra for Er(CF₃SO₃)(₃) in poly(ethylene oxide). *Journal of Materials Chemistry*, 12(3), 565 - 569.

Aabloo, A.; Thomas, J. (2001). Molecular dynamics simulation of lithium ion mobility in a PEO surface. *Solid State Ionics*, 143(1), 83 - 87.

Kasemagi, H.; Klintenberg, M.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2001). Molecular dynamics simulation of the effect of adding an Al₂O₃ nanoparticle to PEO-LiCl/LiBr/LiI systems. *Journal of Materials Chemistry*, 11(12), 3191 - 3196.

Brandell, D.; Klintenberg, M.; Aabloo, A.; Thomas, JO. (2000). Calculation of the optical absorption spectrum of ErCl₃ in poly(ethylene oxide) (PEO). *International Journal of Quantum Chemistry*, 80(4-5), 799 - 806.

Aabloo, A.; Klintenberg, M.; Thomas, JO. (2000). Molecular dynamics simulation of a polymer-inorganic interface. *Electrochimica Acta*, 45(8-9), 1425 - 1429.

Aabloo, A.; Thomas, JO. (1998). Molecular dynamics simulation of Nd³⁺ ions in a crystalline PEO surface. *Electrochimica Acta*, 43(10-11), 1361 - 1364.

- Aabloo, A.; Thomas, J. (1997). Molecular dynamics simulations of a poly(ethylene oxide) surface. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 7(1), 47 - 51.
- Aabloo, A.; Thomas, J. (1997). Molecular dynamics simulations of a poly(ethylene oxide) surface. *Polymer*, 38(18), A47 - A51.
- Mikelsaar, R.H.; Aabloo, A. (1997). Molecular modelling of parallel and antiparallel structure of native cellulose. In: *Use of Minerals in Papermaking: Pira International Conference*; Manchester, UK; 26.-27.02.1997. Leatherhead, Surrey: Pira International, 1997, (Pira International Conference Proceedings), 57 - 62.
- Aabloo, A.; French, A.D.; Mikelsaar, R.H. (1997). Packing energy calculations on the crystalline structure of cellulose I. In: *Use of Minerals in Papermaking: Pira International Conference*; Manchester, UK; 26.-27.02.1997. Leatherhead, Surrey: Pira International, 1997, (Pira International Conference Proceedings), 51 - 56.
- French, AD.; Miller, DP.; Aabloo, A. (1997). Modeling cellulose. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 213, 11 - CELL.
- Mikelsaar, R.H.; Aabloo, A. (1995). Parallel and Antiparallel Models for Crystalline Phases of Native Celluloses. *Molecular Materials*, 5, 165 - 173.
- Aabloo, A.; French, AD. (1994). Preliminary potential-energy calculations of cellulose i-alpha crystal-structure. *Macromolecular Theory and Simulations*, 3(1), 185 - 191.
- Aabloo, A.; French, AD.; Mikelsaar, RH.; Pertsin, AJ. (1994). Studies of crystalline native celluloses using potential-energy calculations. *Cellulose*, 1(2), 161 - 168.
- French, AD.; Miller, DP.; Aabloo, A. (1993). Miniature crystal models of cellulose polymorphs and other carbohydrates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 15(1), 30 - 36.
- Mikelsaar, R.H.; Aabloo, A. (1993). Antiparallel Molecular Models of Crystalline Cellulose. Kennedy, J.F.; Phillips, G.O.; Williams, P.A. (Toim.). *Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects* (57 - 60). New York: Ellis Horwood
- Aabloo, A.; Pertsin, A.J.; Mikelsaar, R.H. (1993). Calculations of Potential Energy of The Cellulose Crystal Structure. Kennedy, J.F.; Phillips, G.O.; Williams, P.A. (Toim.). *Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects* (61 - 65). New York: Ellis Horwood
- French, AD.; Miller, DP.; Aabloo, A. (1992). Molecular mechanics models of cellulose polymorphs. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 204, 29 - CELL.

15 Patenditaotlused

- Patentne leiutis 30.05.2008 Aktuaator Jaan Leis, Mati Arulepp, Janno Torop, Urmas Johanson, Alvo Aabloo
- Patentne leiutis 07.06.2007 Lülimanipulaator Maarja Kruusmaa, Mart Anton, Andres Punning, Alvo Aabloo
- Patentne leiutis 01.08.2007 APPLICATIONS OF BENDING ELECTROACTIVE POLYMER MATERIAL Andres Punning, Urmas Johanson, Maarja Kruusmaa, Alvo Aabloo
- Patentne leiutis 19.03.2007 METHOD AND SYSTEM FOR COMPUTER ASSISTED TAILORING Maarja Kruusmaa, Alvo Aabloo, Heikki Haldre, Paul Pällin, Roman Leinus, Artur Abels
- Patentne leiutis 08.03.2006 Isetundlik täitur Andres Punning, Alvo Aabloo, Maarja Kruusmaa 2 0

Andres Punning (CV)

1. Ees- ja perekonnanimi: Andres Punning
2. Sünniaeg ja -koht: 26.01.1961 Valga linn
3. Kodakondsus: eesti
5. Kodune aadress: Kaunase pst. 81 – 20, Tartu, 50708
 telefon: Kodus: 7487338, GSM: 53491976, tööl: 737 4832
 e-mail: andres.punning@ut.ee
6. Praegune töökoht: Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut, teadur
7. Haridus: 2007 Ph.D teaduskraad rakendusfüüsikas,
 Tartu Ülikool, Füüsika-keemiateaduskond
 1979 – 1984 Tartu Riiklik Ülikool,
 füüsika- keemiateaduskonna füüsika eriala
 füüsik-pedagoogi diplom
 1976 – 1979 Tartu 1. Keskkool, keskharidus
 1968 – 1976 Tartu 7. Keskkool
8. Keelteoskus: eesti keel – emakeel
 vene keel ja inglise keel – hea
 saksa keel – kehv
9. Teenistuskäik:
 - 1982 – 1984 TRÜ Eksperimentaalfüüsika kat. lepinguline vanemlaborant
 - 09.1984 – 12.1986 TRÜ Eksperimentaalfüüsika kat. insener
 - 12.1986 – 11.1988 TRÜ Eksperimentaalfüüsika kat. lepinguline nooremteadur
 - 12.1986 – 11.1988 TRÜ statsionaarne aspirantuur
 - 11.1988 – 05.1992 TRÜ Eksperimentaalfüüsika kat. lepinguline teadur
 - 05.1992 – 03.1993 AS ITC, arvutispetsialist
 - 04.1993 – 05.1999 AS ERA Pank, IT teenistuse peainsener
 - 05.1999 – 08.1999 AS Eesti Post Tartu Postkontor, arvutiinsener
 - 08.1999 – 10.1999 AS ERA Pank (pankrotis), arvutiinsener
 - 10.1999 – 03.2000 AS Merit Tarkvara, arvutiinsener
 - 04.2000 – 09.2004 Kaitseväge Ühendatud Õppeasutused,
 Üldosakonna Side- ja IT teenistuse juhataja
 - 10.2004 - ... Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut, teadur

Teaduslik ja arendustegevus:

1. Peamised uurimisvaldkonnad:
 - aastatel 2003 – 2008: Polümeersetel aktuaatoritel baseeruvad liikur-mehhanismid. Ioonjuhtivate polümeersete metallkomposiitidel (IPMC) baseeruvate aktuaatorite ja sensorite uurimine ning vastavate tehnoloogiate arendamine. Publikatsioonid 1-9.
 - aastatel 1987 – 1990: Temperatuuriregulaatori ja täpse “absoluutselt musta keha” konstrueerimine. Minu osa oli termostaadi riistvara ning elektroonika konstrueerimine.
 - aastatel 1986 – 1988: A₂B₆- tüüpi luminofooride süttimise ja kustumise peenstruktuuri uurimine.

Teaduslike publikatsioonide üldarv: 9, neist viimase aasta jooksul 5.

Teaduslikud artiklid rahvusvahelise levikuga väljaannetes:

1. Johanson, U.; Mäeorg, U.; Sammelselg, V.; Brandell, D.; Punning, A.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2008). Electrode Reactions in Cu-Pt Coated Ionic Polymer Actuators. Sensors and Actuators B-Chemical, Vol. 131, Issue 1, April 2008, Pages 340-346.
2. Anton, M.; Aabloo, A.; Punning, A.; and Kruusmaa, M. A mechanical model of a non-uniform ionomeric polymer metal composite actuator. Smart Mater. Struct. 17 No 2 April 2008
3. Pugal, D.; Kim, K.J.; Punning, A.; Kasemägi, H.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2008). A self-oscillating ionic polymer-metal composite bending actuator. Journal of Applied Physics, 103(8).
4. Punning, A.; Johanson U.; Anton; M.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. A distributed model of IPMC, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2008 (Proceedings Volume) Proceedings of SPIE Volume: 6927,

5. Johanson U.; Punning, A.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. Self healing properties of Cu-Pt coated ionic polymer actuators, *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2008 (Proceedings Volume) Proceedings of SPIE Volume: 6927*,
6. Hunt, A.; Punning, A.; Aabloo, A.; Kruusmaa, M. A multilink manipulator with IPMC joints, *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2008 (Proceedings Volume) Proceedings of SPIE Volume: 6927*,
7. Punning, A.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2007). A Self-Sensing Ionomeric Polymer Metal Composite (IPMC) Actuator. *Sensors and Actuators A: Physical*, 136(2), 16 May 2007, Pages 656-664.
8. Punning, A.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2007). Surface resistance experiments with IPMC sensors and actuators. *Sensors and Actuators A: Physical*, 133(1), 8. January 2007, Pages 200 - 209.
9. Punning, Andres; Anton, Mart; Kruusmaa, Maarja; Aabloo, Alvo (2006). Empirical model of a bending IPMC actuator. *Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*; San Diego, California, USA; 27.02.-02.03.2006. Bellingham: SPIE, 2006, (Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering), 61681V.
10. Anton, M.; Punning, A.; Aabloo, A.; Kruusmaa, M. (2006). Validating Usability of Ionomeric Polymer-Metal Composite Actuators for Real Life Applications. *IROS 2006, IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*; Beijing, China; 9-15 October, 2006. IEEE, 2006.
11. Punning, Andres ; Anton, Mart ; Kruusmaa, Maarja ; Aabloo, Alvo (2005). An Engineering Approach to Reduced Power Consumption of IPMC (Ion-Polymer Metal Composite) Actuators. In: *Proceedings: 12th International Conference on Advanced Robotics (ICAR2005)*; Seattle, USA; 18.-20.07.2005. New York: IEEE, 2005, 856 - 863.
12. Anton, M.; Punning, A.; Aabloo, A.; Listak, M.; Kruusmaa, M. (2004). Towards a biomimetic EAP robot. *Towards Autonomous Robotic Systems (TAROS 2004)*; Clochester, UK; 06.-08.19.2004. Clochester, UK: University of Essex, 2004, (Technical Report Series), 1 - 7.

Refereeritud:

- a. Wei Zhang, Shu-Xiang Guo, Kinji Asaka; A New Type of Hybrid Fish-like Microrobot; *International Journal of Automation and Computing*; 2006. Vol. 3. No. 4. P. 358-365.
13. Punning, A.; Anton, M.; Kruusmaa, M.; Aabloo, A. (2004). A Biologically Inspired Ray-like Underwater Robot with Electroactive Polymer Pectoral Fins. *IEEE Conference "Mechatronics and Robotics 2004" (MechRob04)*; Aachen, Germany; 13.-15.09.2004. Aachen: Eysoldt, 2004, (2), 241 - 245.

Refereeritud:

- a. C. Bonomo, L. Fortuna, P. Giannone, S. Graziani and S. Strazzeri; A nonlinear model for ionic polymer metal composites as actuators; *Smart Mater. Struct.* 16 No 1 (February 2007) 1-12
- b. M. Yamakita, N. Kamamichi, Z. Luo and K. Asaka; Robotic Application of IPMC Actuators with Redoping Capability; in: Kwang J. Kim and Satoshi Tadokoro (Eds.), *Electroactive Polymers for Robotic Applications*, Springer London, 2007.
- c. Yamakita, M. Kamamichi, N. Kozuki, T. Asaka, K. Zhi-Wei Luo; A snake-like swimming robot using IPMC actuator and verification of doping effect; *2005 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, 2005. (IROS 2005)*. 2-6. aug. 2005, pp. 2035-2040.

Muud publikatsioonid:

17. Patentne leiutis: Isetundlik täitur; Omanik (taotleja): Tartu Ülikool; Autorid: Andres Punning, Alvo Aabloo, Maarja Kruusmaa; Prioriteedinumber: P200600005; Prioriteedi-kuupäev: 08.03.2006
18. Rahvusvaheline patenditaotlus: Self-Sensing Actuator and Method of Controlling Thereof; Omanik (taotleja): Tartu Ülikool; Autorid: Andres Punning, Alvo Aabloo, Maarja Kruusmaa; Prioriteedikuupäev 8.03.2006 (EE taotlus P200600005)
19. Patentne leiutis: Lülimanipulaator; Omanik (taotleja): Tartu Ülikool; Autorid: Maarja Kruusmaa, Mart Anton, Andres Punning, Alvo Aabloo; Eesti patenditaotluse nr: P200700028; Esitamise kuupäev: 07.06.2007

Jaan Leis (CV)

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1. Nimi | JAAN LEIS |
| 2. Asutus | Tartu Tehnoloogiad OÜ |
| 3. Amet | projektijuht |
| 4. Sünniaeg ja -koht | 6. märts 1967, Jõgeva |
| 5. Rahvus | eestlane |
| 6. Perekonnaseis | abielus, 3 last |
| 7. Haridus | 1985-1992 üliõpilane Tartu Ülikooli keemiaosakonnas, <i>cum laude</i> diplom 1992;
1992-1994 magistrant TÕ keemiaosakonnas, M.Sc. 1994;
1994-1998 doktorant TÕ keemiaosakonnas, Ph.D. 1998 |
| 8. Erialane enesetäiendus | 1993-1995 aastane VW Stiftung'i stipendium Kieli Ülikoolis;
1995 6-kuuline TEMPUS'e stipendium Uppsala Ülikoolis;
1997 6-kuuline TEMPUS'e stipendium Turu Ülikoolis; |
| 9. Ametikäik | 1996-1998 TÕ Keemilise Füüsika Instituudi keemik;
1998-1999 TÕ Keemilise Füüsika Instituudi teadur;
1999-2003 Tartu Tehnoloogiad OÜ keemik-tehnoloog;
2000-2001 TÕ Füüsika Instituudi järel doktorant;
2002 TÕ Tehnoloogia Keskuse erakorraline vanemteadur;
2003-2004 TÕ Keemilise Füüsika Instituudi erakorraline vanemteadur;
alates 2003 Tartu Tehnoloogiad OÜ projektijuht;
alates 2004 TÕ Keemilise Füüsika Instituudi vanemteadur |
| 10. Teaduslikud publikatsioonid | |
1. Leis, J., Pihlaja, K., Karelson, M. Sintez 1-fenil-3,4-dimetilfosfoli, dimera 1-fenil-3,4-dimetilfosfol-1-oksida i 1-fenil-3,4-dimetil-2,5-digidrofosfol-1-oksida. *Zh. Org. Khim.* **1996**, 32, 446-448.
 2. Leis, J., Karelson, M., Schiemenz, G.P. Stereochemistry of Arylamides 1. NMR Spectra of Some N-(1-Naphthyl)amides. *ACH-Models in Chemistry* **1998**, 135, 157-171.
 3. Leis, J., Maran, U., Schiemenz, G.P., Karelson, M. Stereochemistry of Arylamides 2. AM1 SCF and SCRF Quantum Chemical Modelling of Some N-(1-Naphthyl)amides. *ACH-Models in Chemistry* **1998**, 135, 173-181.
 4. Leis, J., Pihl, A., Pihlaja, K., Karelson, M. Reaction of 1-Naphthyl Amine with Methyl Ketones: A Possible Route to The One-pot Syntheses of Substituted 1,2-Dihydrobenzo(h)quinolines. *ACH-Models in Chemistry* **1998**, 135, 573-581.
 5. Leis, J., Klika, K.D., Karelson, M. Solvent Polarity Effects on The E/Z Conformational Equilibrium of N-1-Naphthylamides. *Tetrahedron* **1998**, 54, 7497-7504.
 6. Karelson, M., Leis, J. Quantum-Chemical Study of The Stereochemistry of Some N,N-Diarylamides. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **1999**, 48, 3-12.
 7. Leis, J., Klika, K.D., Pihlaja, K., Karelson, M. Dynamic Processes in N-Acylated 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylbenzo(h)quinoline: A Comparative Study by NMR Spectroscopy and Quantum Chemistry. *Tetrahedron* **1999**, 55, 5227-5238.
 8. Leis, J., Karelson, M. A QSPR model for the prediction of the gas-phase free energies of activation of rotation around the N-C(O) bond. *Comp. Chem.* **2001**, 25(2), 169-174.
 9. Leis, J., Perkson, A., Arulepp, M., Käär, M., Svensson, G. Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide. *Carbon* **2001**, 39, 2043-2048.
 10. Leis, J., Perkson, A., Arulepp, M., Nigu, P., Svensson, G. Catalytic effects of metals of the iron sub-group on chlorinating of titanium carbide to form nanostructural carbon. *Carbon* **2002**, 40, 1559-1564.
 11. Perkson, A., Leis, J., Arulepp, M., Käär, M., Urbonaite, S., Svensson, G. The barrel-like carbon nanoparticles from carbides by catalyst assisted chlorination. *Carbon* **2003**, 41, 1729-1735.
 12. Arulepp, M., Permann, L., Leis, J., Perkson, A., Rumma, K., Jänes, A., Lust, E. The influence of the electrolyte to characteristics of a double layer capacitor. *J. Power Sources* **2004**, 133, 320-328.
 13. Zetterström, P., Urbonaite, S., Lindberg, F., Delaplane, R.G., Leis, J., Svensson, G. Reverse Monte Carlo studies of nanoporous carbon from TiC. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, 3509-3524.
 14. Permann, L., Lätt, M., Leis, J., Arulepp, M. Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1274-1281.
 15. Leis, J., Arulepp, M., Kuura, A., Lätt, M., Lust, E. Electrical double-layer characteristics of novel carbide-derived carbon materials. *Carbon* **2006**, 44, 2122-2129.

16. Arulepp, M., Leis, J., Lätt, M., Miller, F., Rumma, K., Lust, E., Burke, A.F. The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor. *J. Power Sources* **2006**, 162, 1460-1466.
17. Huczko, A., Osica, M., Bystrzejewski, M., Lange, H., Cudzilo, S., Leis, J., Arulepp, M. Characterization of 1-D nanoSiC-derived nanoporous carbon. *phys. stat. sol. (b)* **2007**, 244, 3969 - 3972.
18. Urbonaitė, S., Juárez-Galán, J.M., Leis, J., Rodríguez-Reinoso, F., Svensson, G. Porosity development along the synthesis of carbons from metal carbides. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 113, 1421.
19. Fernandez, A., Arulepp, M., Leis, J., Stoeckli, F., Centeno, T.A. EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes. *Electrochim. Acta* **2008**, in press.
20. Käärik, M., Arulepp, M., Karelson, M., Leis, J. The effect of graphitization on catalyst on the structural porosity of SiC derived carbons. *Carbon* **2008**, in press.

Patendid ja patenditaotlused

1. Ekström, T., Jacob, M., Zheng, J., Alberius-Henning, P., Palmqvist, U., Leis, J., Perkson, A. Method for producing a nanotubular carbon material, and the material produced thereby. PCT/EP00/08424, **2000**.
2. Maletin, Y., Strizhakova, N., Izotov, Y.V., Mironova, A., Kozachkov, S., Danilin, V., Podmogilny, S., Arulepp, M., Kukushkina, J., Kravchik, A., Sokolov, V., Perkson, A., Leis, J., Zheng, J., Gordeev, S., Kolotilova, J., Cederström, J., Wallace, C.L. Supercapacitor and a method of manufacturing such a supercapacitor. PCT/EP01/12837, **2001**.
3. Maletin, Y., Strizhakova, N., Kozachkov, S., Mironova, A., Podmogilny, S., Danilin, V., Kolotilova, J., Izotov, Y.V., Cederström, J., Gordeev, S., Kukushkina, J., Sokolov, V., Kravchik, A., Perkson, A., Arulepp, M., Leis, J., Wallace, C.L., Zheng, J. Supercapacitor and a method of manufacturing such a supercapacitor. *United States Patent No.* US 6602742, **2003**.
4. Leis, J., Arulepp, M., Perkson, A. Method to modify pore characteristics of porous carbon and porous carbon materials produced by the method. PCT/EP03/04202, **2003**.
5. Maletin, Y., Strizhakova, N., Kozachkov, S., Mironova, A., Podmogilny, S., Danilin, V., Kolotilova, J., Izotov, Y.V., Cederström, J., Gordeev, S., Kukushkina, J., Sokolov, V., Kravchik, A., Perkson, A., Arulepp, M., Leis, J., Wallace, C.L., Zheng, J. Supercapacitor and a method of manufacturing such a supercapacitor. *United States Patent No.* US 6697249, **2004**.
6. Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H. Meetod poorse süsinikmaterjali valmistamiseks ning selle meetodiga saadud poorne süsinikmaterjal. Eesti patenditaotlus nr. P200400091, **2004**.
7. Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H. Meetod poorse süsinikmaterjali valmistamiseks ning selle meetodiga saadud mikropoorne süsinikmaterjal. Eesti patenditaotlus nr. P200500009, **2005**.
8. Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H. A method of making the porous carbon material and porous carbon materials produced by the method. PCT/EE2005/000007, **2005**.
9. Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H., Kuura, A. A method for manufacturing the nanoporous SkeletonC material. *US Patent application* US 11/407,202, **2006**.
10. Leis, J., Arulepp, M. Elektrolüüt laias temperatuurivahemikus töötavatele superkondensaatoritele. Eesti patenditaotlus nr. P200600006, **2006**.
11. Leis, J., Arulepp, M., Torop, J., Johanson, U., Aabloo, A. Aktuaator. *Eesti Patenditaotlus* nr. P200800039, **2008**.
12. Leis, J., Käärik, M., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, A., Kuura, H. Meetod modifitseeritud mikrostruktuuriga süsinikukomposiitmaterjali valmistamiseks ning selliselt valmistatud süsinikkomposiitmaterjal. Eesti Patenditaotlus nr. P200800008, **2008**.

30. aprill 2008. a.

/Jaana Leis/

Mati Arulepp (CV)

1. Nimi MATI ARULEPP
2. Asutus Tartu Tehnoloogiad OÜ
3. Amet projektijuht
4. Sünniaeg ja -koht 22. September 1963, Tartu
5. Rahvus eestlane
6. Perekonnaseis vaba-abiellus, 3 last
7. Haridus 1982-1989 üliõpilane Tartu Ülikooli keemiaosakonnas, diplom 1989;
1994-1996 magistrant TÜ keemiaosakonnas, M.Sc. 1996;
1997-2003 doktorant TÜ keemiaosakonnas, Ph.D. 2003
8. Erialane enesetäiendus 1994 jäätmekäitluse alane täiendus firmas RRR, Rostock, Saksamaa;
1996 Barcelona Ülikooli füüsikalise keemia osakonna külalisteadur (4kuud) prof. Josep Clareti grupis
9. Ametikäik 1983 - 1985 armeeteenistus
1987 - 1988 TRÜ Aeroelektrilaboratooriumi n/teadur
1989 - 1990 Kambja kool, keemia ja bioloogia õpetaja
1989 - 1993 TÜ Anorgaanilise keemia kateedri n/teadur
1993 - 1994 Füüsikalise keemia instituudi teadur TÜ
1994 - 1998 Füüsikalise keemia instituudi assistent TÜ
1998 - 2003 Tartu Tehnoloogiad OÜ keemik-tehnoloog
2003 alates Tartu Tehnoloogiad OÜ projektiju

10. Teaduslikud publikatsioonid

1. K. Tammeveski, M. Arulepp, T. Tenno, C. Ferrater, J. Claret, "Oxygen Electroreduction on Titanium-Supported Thin Pt Film in Alkaline Solution", *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 2961-2967.
2. J. Leis, A. Perkson, M. Arulepp, M. Käärik, G. Svensson, "Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide", *Carbon* **2001**, 39, 2043-2048.
3. Leis, J., Perkson, A., Arulepp, M., Käärik, M., Svensson, G. Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide. *Carbon* **2001**, 39, 2043-2048.
4. E. Lust, G. Nurk, A. Jänes, M. Arulepp, L. Permann, P. Nigu, P. Möller, "Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes" *Condensed Matter Physics* **2002**, 5, 307-328
5. Leis, J., Perkson, A., Arulepp, M., Nigu, P., Svensson, G. Catalytic effects of metals of the iron sub-group on chlorinating of titanium carbide to form nanostructural carbon. *Carbon* **2002**, 40, 1559-1564.
6. Perkson, A., Leis, J., Arulepp, M., Käärik, M., Urbonaitė, S., Svensson, G. The barrel-like carbon nanoparticles from carbides by catalyst assisted chlorination. *Carbon* **2003**, 41, 1729-1735.
7. Lust, E., Nurk, N., Jänes, A., Arulepp, M., Nigu, P., Möller, P., Kallip, S., Sammelselg, V. "Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes in various nonaqueous electrolytes" *J. Solid State Electrochem.* **2003**, 7, 91-105.
8. E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp, Influence of solvent nature on the electrochemical parameters of electrical double layer capacitors, *J. Electroanal. Chem.*, 562, **2004**, 33-42.
9. Lust E., Jänes A., Arulepp, M. Influence of electrolyte characteristics on the electrochemical parameters of electrical double layer capacitors, *J. Solid State Electrochem.*, 8, **2004**, 488-496.
10. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy studies of nanoporous carbon | 1M (C₂H₅)₃CH₃NBF₄ electrolyte solution interface, *J. Electroanal.Chem.*, 569, **2004**, 257-269.
11. Arulepp, M., Permann, L., Leis, J., Perkson, A., Rumma, K., Jänes, A., Lust, E. The influence of the electrolyte to characteristics of a double layer capacitor. *J. Power Sources* **2004**, 133, 320-328.

12. A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in nonaqueous electrolyte solutions, *Electrochem. Comm.* **6** **2004**, 313-318.
13. Permann, L., Lätt, M., Leis, J., Arulepp, M. Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide. *Electrochim Acta* **2006**, *51*, 1274-1281.
14. Leis, J., Arulepp, M., Kuura, A., Lätt, M., Lust, E. Electrical double-layer characteristics of novel carbide-derived carbon materials. *Carbon* **2006**, *44*, 2122-2129.
15. Arulepp, M., Leis, J., Lätt, M., Miller, F., Rumma, K., Lust, E., Burke, A.F. The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1460-1466.
16. A. Huczko, M. Osica, M. Bystrzejewski, H. Lange, S. Cudzio, J. Leis, M. Arulepp. Characterization of 1-D nano SiC-derived nanoporous carbon. *Physica Status Solidi (b)* **2007**, *244*, 11, 3969 – 3972.
17. Fernandez, A., Arulepp, M., Leis, J., Stoeckli, F., Centeno, T.A. EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes. *Electrochim. Acta* **2008**, in press
18. Käärrik, M., Arulepp, M., Karelson, M., Leis, J. The effect of graphitization on catalyst on the structural porosity of SiC derived carbons. *Carbon* **2008**, in press.

Patendid ja patenditaotlused

1. Maletin, Y.; Strizhakova, N.; Izotov, Y.V., Mironova, A.; Kozachkov, S.; Danilin, V.; Podmogilny, S.; Arulepp, M.; Kukushkina, J.; Kravchik, A.; Sokolov, V.; Perkson, A.; Leis, J., Zheng, J., Gordeev, S.; Kolotilova, J.; Cederström, J.; Wallace, C.L. “Supercapacitor and a method of manufacturing such a supercapacitor”; *United States Patent No. PCT/EP01/12837*, **2001**.
2. Maletin, Y.; Strizhakova, N.; Kozachkov, S.; Mironova, A.; Podmogilny, S.; Danilin, V.; Kolotilova, J.; Izotov, Y.V.; Cederström, J.; Gordeev, S.; Kukushkina, J.; Sokolov, V.; Kravchik, A.; Perkson, A.; Arulepp, M.; Leis, J., Wallace, C.L., Zheng, J. “Supercapacitor and a method of manufacturing such a supercapacitor”; *United States Patent No. US 6602742*, **2003**.
3. Leis, J.; Arulepp, M.; Perkson, A. “Method to modify pore characteristics of porous carbon and porous carbon materials produced by the method”; *PCT Patent No. PCT/EP03/04202*, **2003**.
4. Maletin, Y.; Strizhakova, N.; Kozachkov, S.; Mironova, A.; Podmogilny, S.; Danilin, V.; Kolotilova, J.; Izotov, Y.V.; Cederström, J.; Gordeev, S.; Kukushkina, J.; Sokolov, V.; Kravchik, A.; Perkson, A.; Arulepp, M.; Leis, J., Wallace, C.L., Zheng, J. “Supercapacitor and a method of manufacturing such a supercapacitor”; *United States Patent No. US 6697249*, **2004**.
5. Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H. Meetod poorse süsinikmaterjali valmistamiseks ning selle meetodiga saadud poorne süsinikmaterjal. *Eesti patenditaotlus nr. P200400091*, **2004**.
6. Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H. Meetod poorse süsinikmaterjali valmistamiseks ning selle meetodiga saadud mikropoorne süsinikmaterjal. *Eesti patenditaotlus nr. P200500009*, **2005**.
7. Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H. A method of making the porous carbon material and porous carbon materials produced by the method. *PCT/EE2005/000007*, **2005**.
8. Leis, J.; Arulepp, M.; Lätt, M.; Kuura, H.; Kuura A. A method for manufacturing the nanoporous SkeletonC material. *US Patent application US 11/407,202*, **2006**.
9. Arulepp, M.; Leis, J. Elektrolüüt laias temperatuurivahemikus töötavatele superkondensaatoritele. *Eesti patenditaotlus nr. No. P200600006*, **2006**.
10. Leis, J., Arulepp, M., Torop, J., Johanson, U., Aabloo, A. Aktuaator. *Eesti Patenditaotlus nr. P200800039*, **2008**.
11. Leis, J., Käärrik, M., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, A., Kuura, H. Meetod modifitseeritud mikrostruktuuriga süsinikukomposiitmaterjali valmistamiseks ning selliselt valmistatud süsinikkomposiitmaterjal. *Eesti Patenditaotlus nr. P200800008*, **2008**.

30. aprill 2008. a.

/Mati Arulepp/

Urmas Johanson CV

1. Nimi URMAS JOHANSON
2. Asutus Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut
3. Amet materjaliteaduse teadur
4. Sünniaeg ja -koht 29. märts 1970. a., Viljandi
5. Rahvus eestlane
6. Perekonnaseis vallaline
7. Haridus 1977-1988 Viljandi 5. Keskkool
1988-1992 TÜ üliõpilane, keemiabakalaureus, B. Sc. 1992
1992-1995 TÜ magistrant, keemiamagister, M.Sc. 1995
1995-2000 TÜ doktorant,
filosoofia doktor (keemia), Ph.D. 2004
8. Erialane enesetäiendus 1994 Barcelona Ülikool, 5 kuud Prof. Dr. Josep M. Ribó
töögrupis
2005 Carlos III Ülikool Madridis, 2 kuud Prof. Dr. Juan Baselga
Llidó töögrupis
9. Ametikäik 1999-2001 FKI keemik 0,5 kohaga
2002-2003 FKI keemik
2004 FKI keemik 0,5 kohaga
2004-2005 TÜ füüsikalise keemia instituudi (FKI) erakorraline
teadur 0,5 kohaga
2005 - EMPÜ Keskkonnakaitse Instituudi teadur 0,5 kohaga
2006 - ... Tartu Ülikool, Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut;
Erakorraline teadur

10. Teaduslikud publikatsioonid rahvusvahelise levikuga väljaannetes:

1. Tamm J., Alumaa, A., Hallik, A., **Johanson, U.**, Tamm, L., Tamm, T.; Influence of Anions on Electrochemical Properties of Polypyrrole-modified Electrodes, Russian J. Electrochem., 38 (2002) 210-216. (ISI)
2. Tamm, J., **Johanson, U.**, Marandi, M., Tamm, T.; Tamm, L.; Study of the Properties of Electrodeposited Polypyrrole films, Russian J. Electrochem., 2004, 2004, 40, 344-348.
3. **Johanson, U.**, Marandi, M., Tamm, T., Tamm, J.; Comparative Study of the Behavior of Anions in Polypyrrole Films, Electrochim. Acta., 2005, 50, 1523-1528.
4. **Johanson, U.**, Marandi, M., Sammelselg, V., Tamm, J.; Electrochemical properties of porphyrine-doped polypyrrole films, J. Electroanal. Chem., 2005, 575, 267-273.
5. **Johanson, U.**, Mäeorg, U., Sammelselg, V., Brandell D., Punning, A., Kruusmaa M., Aabloo, A. Sensors & Actuators B: Chemical, 2008, 131-1, 340-346

11. Patentne leiutis:

1. APPLICATIONS OF BENDING ELECTROACTIVE POLYMER MATERIAL;
Omanik: Tartu Ülikool; Autorid: Andres Punning, Urmas Johanson, Maarja Kruusmaa, Alvo Aabloo; Prioriteedinumber: 60/953274; Prioriteedikuupäev: 01.08.2007
2. Leis, J., Arulepp, M., Torop, J., Johanson, U., Aabloo, A. Aktuaator. Eesti Patenditaotlus nr. P200800039, 2008.

LISA 2 Kasutatud kirjanduse loetelu

- ¹ Becker, H.I. Low voltage electrolytic capacitor, US Patent 1957, US2,800,616.
- ² Ue, M. Conductivities and Ion Association of Quaternary Ammonium Tetrafluoroborates in Propylene Carbonate. *Electrochim. Acta* 1994, 39, 2083.
- ³ Permann, L., Lätt, M., Leis, J., Arulepp, M. Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide. *Electrochim. Acta* 2006, 51, 1274.
- ⁴ Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., Taberna, P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore size below 1 nanometer. *Science* 2006, 313, 1760.
- ⁵ Hahn, M., Barbieri, O., Campana, M., Gallay, R., Koetz R. Charge-induced dimensional changes in electrochemical double layer capacitors. Proc. 14th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices, Dec. 4-6, 2004, Deerfield Beach, Florida.
- ⁶ Hahn, M., Barbieri, O., Campana, F.P., Kötz, R., Gallay, R. Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: the possible role of intercalation/insertion processes. *Applied Physics A* 2006, 82, 633.
- ⁷ Kötz, R., Hahn, M., Barbieri, O., Campana, F., Foelske, A., Würsig, A., Novak, P., Gallay, R. Pseudo capacitive processes and lifetime aspects of electrochemical double-layer capacitors. Proc. 15th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices, Dec. 4-6, 2005, Deerfield Beach, Florida.
- ⁸ Takeuchi, M., Koike, K., Muruyama, T., Mogami, A., Okamura, M. Electrochemical intercalation of tetraethylammonium tetra-fluoroborate into the KOH-treated carbons consist of multi-graphene sheets for electric double layer capacitor. *Electrochemistry* 1998, 66, 1311.
- ⁹ 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* 2006, 44, 2523.
- ¹⁰ Ruch, P.W., Hardwick, L.J., Hahn, M., Novak, P., Kötz, R. *In situ* Raman and XRD studies of ion insertion from supercapacitor-type electrolyte into graphitic materials. Proc. 16th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices, Dec. 4-6, 2006, Deerfield Beach, Florida.
- ¹¹ Campana, F.P., Hahn, M., Foelske, A., Ruch, P., Kotz, R., Siegenthaler, H. Intercalation into and film formation on pyrolytic graphite in a supercapacitor-type electrolyte (C₂H₅)NBF₄ /propylene carbonate. *Electrochem. Comm.* 2006, 8, 1363.
- ¹² Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R., Reynolds, J., Eds., Handbook of Conducting Polymers, Second Edition; Marcel Dekker: New York, 1998, Vols. 1-2.
- ¹³ Wang, L.-X., Li, Xin-Gui, Yang, Y.-L., *React. Funct. Polym.* 2001, 47, 125.
- ¹⁴ Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J.W., Vorotyntsev, M.A. *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2403.
- ¹⁵ Gandhi, M.R., Murray, P., Spinks, G.M., Wallace, G.G. Mechanism of electromechanical actuation in polypyrrole. *Synth. Met.* 1995, 73, 247.
- ¹⁶ Skaarup, S., West, K., Gunaratne, L.M.W.K., Vidanapathirana, K.P., Careem, M.A. *Solid State Ionics M* 1999, 136, 577.
- ¹⁷ Shimidzu, T., Ohtani, A., Iyoda, T., Honda, K. *J. Electroanal. Chem.* 1987, 224, 123.
- ¹⁸ Torresi, R.M., Córdoba de Torresi, S.I., Matencio, T., De Paoli, M.-A. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate-doped polypyrrole. Part II: Electrochemical quartz crystal microbalance study. *Electrochim. Acta* 1995, 72, 283.
- ¹⁹ Alumaa, A., Hallik, A., Sammelselg, V., Tamm, J. *Synth. Met.* 2007, 157, 485.
- ²⁰ Winther-Jensen, B., West, K., *React. Funct. Polym.* 2006, 66, 479.
- ²¹ Ricks-Laskoski, H.L., Buckley, L.J. *Synth. Met.* 2006, 156, 417.
- ²² Kemp, T., McGrouther, D., Cochrane, J.W., Newbury, D. *Adv. Mater.* 2007.
- ²³ Otero, T.F., Cortes, M.T., Vazquez Arenas, G. *Electrochim. Acta* 2007, 53, 1251.
- ²⁴ Lewis, T.W., Kane-Maguire, L.A.P., Hutchison, A.S., Spinks, G.M., Wallace, G.G. *Synth. Met.* 1999, 102, 1113.
- ²⁵ Akle, B., Leo, D., Bennett, M., Wiles, K., McGrath, J.E. Direct assembly process for fabrication of ionomeric polymer devices. US20060266642.
- ²⁶ Akle, B.J., Bennett, M.D., Leo, D.J., Wiles, K.B., McGrath, J.E. Direct assembly process: A novel fabrication technique for large strain ionic polymer transducers. *J. Materials Sci.* 2007, 42, 7031.
- ²⁷ Takashima, W., Hayasi, K., Kaneto, K. Force detection with Donnan equilibrium in polypyrrole film *Electrochem. Comm.* 2007, 9, 2056.

-
- ²⁸ Hara, S., Zama, T., Takashima, W., Kaneto, K. Free-standing polypyrrole actuators with response rate of 10.8%/s-1. *Synt. Met.* 2005, 149, 199.
- ²⁹ Takashima, W., Kanamori, K., Pandey, S.S., Kaneto, K. Patternable bi-ionic actuator: an example of new functionality of actuation, folding and unfolding of electrochemical spring. *Sensors and Actuators B (Chemical)* 2005, 110, 120.
- ³⁰ Oguro, K., Fujiwara, N., Asaka, K., Onishi, K., Sewa, S. Polymer electrolyte actuator with gold electrodes. In: Y. Bar-Cohen (Ed.), *Smart Structure and Materials: EAPAD*, Proc. SPIE 3669, 1999, 64.
- ³¹ Onishi, K., Sewa, S., Asaka, K., Fujiwara, N., Oguro, K. Bending response of polymer electrolyte actuator. In: Y. Bar-Cohen (Ed.), *Smart Structure and Materials: EAPAD*, Proc. SPIE 3987, 2000, 121.
- ³² Oguro, K., Asaka, K., Fujiwara, N., Onishi, K., Sewa, S. Polymer electrolyte actuator driven by low voltage. *Electroactive Polymers (EAP)*. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 600, 2000, 229.
- ³³ Kim, K.J., Shahinpoor, M., Razani, A. Preparation of IPMCs for use in fuel cells, electrolysis, and hydrogen sensors. *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 3987, 2000, 311.
- ³⁴ Shahinpoor, M., Kim, K.J. Effects of counter-ions on the performance of IPMCs. *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 3987, 2000, 110.
- ³⁵ Salehpoor, K., Shahinpoor, M., Razani, A. Role of ion transport in actuation of ionic polymeric-platinum composite (IPMC) artificial muscles. *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 3330, 1998, 50.
- ³⁶ Shahinpoor, M., Kim, K.J. Novel ionic polymeric hydraulic actuators. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 4329, 2001, 164.
- ³⁷ Lee, J.-H., Nam, J.-D., Choi, H.R., Kim, H.M., Jeon, J.W., Kim, H.K., Tak, Y.-S. Water uptake and migration effect on IPMC(ion-exchange polymer metal composite) actuator. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 4329, 2001, 84.
- ³⁸ Han, M.J., Ah, Y.J., Mi, Y.C., Man, J.H., Jae, Y.J. Preparation and characterization of electroactive anion-exchange acrylic polymer-gold composites. *J. Macromol. Sci. - Phys.* 2006, B45, 789.
- ³⁹ Siripong, M., Fredholm, S., Nguyen, Q.A., Shih, B., Itescu, J., Stolk, J. A cost-effective fabrication method for ionic polymer-metal composites. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 889, 2006, 139.
- ⁴⁰ Asaka, K., Nakabo, Y., Mukai, T., Luo, Z.W. Response function of polymer electrolyte actuators. *SICE 2003 Annual Conference (IEEE Cat. No.03TH8734)*, Vol.2, 2003, 1666.
- ⁴¹ Kim, D., Kim, K.J. Electro-chemo-mechanical interpretation of Pt and Au-electroded relaxationless ionic polymer-metal composites. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 6168, *Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2006, 616811.
- ⁴² Nakabo, Y., Takagi, K., Mukai, T., Yoshida, H., Asaka, K. Bending response of an artificial muscle in high-pressure water environments. *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 5759, 2005, 388.
- ⁴³ Shahinpoor, M., Kim, K.J. Novel ionic polymer-metal composites equipped with physically loaded particulate electrodes as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles. *Sensors and Actuators, A: Physical* 2002, 96, 125.
- ⁴⁴ Akle, B., Nawshin, S., Leo, D. Reliability of high strain ionomeric polymer transducers fabricated using the novel direct assembly process. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. 6168, *Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, 2006, 61680P.
- ⁴⁵ Akle, B., Nawshin, S., Leo, D. Reliability of high strain ionomeric polymer transducers fabricated using the direct assembly process. *Smart Materials and Structures* 2007, 16, S256.
- ⁴⁶ Akle, B.J., Bennett, M.D., 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.
- ⁴⁷ Akle, B.J., Leo, D.J. Characterization and modeling of extensional and bending actuation in ionomeric polymer transducers. *Smart Materials and Structures* 2007, 16, 1348.
- ⁴⁸ Akle, B., Wallmersperger, T., Leo, D. Development and modeling of novel extensional ionic polymer transducers. *SPIE Proceedings* 2007, Vol. 6524.
- ⁴⁹ Hunter, I.W., Madden, J.D. High power-to-mass ratio actuator. *US2007/0262677*.
- ⁵⁰ Nagai, N., Sudo, G., Tanaka, K., Watanabe, Y. Actuator. *US2007/0114116*.
- ⁵¹ Toshihiro, H., Morinobu, E. Polymer actuator comprising electrodes made of carbon nano-fibres. *EP1562239*.

-
- ⁵² Akle, B.J., Bennett, M.D., Leo, D.J. Ionic electroactive hybrid transducers. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 5759, Smart Structures and Materials 2005 - Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD), 2005, p 153.
- ⁵³ Akle, B., Nawshin, S., Leo, D. Reliability of high strain ionomeric polymer transducers fabricated using the novel direct assembly process. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 6168, Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD), 2006, p 61680P.
- ⁵⁴ Baugham, R.H., Cui, C., Su, J., Iqbal, Z., Zakhidov, A. Actuators using double-layer charging of high surface area materials. US 6,555,945.
- ⁵⁵ Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H., Kuura A. A method for manufacturing the nanoporous SkeletonC material. US Patent application US 11/407,202.
- ⁵⁶ Leis, J., Arulepp, M., Lätt, M., Kuura, H. A method of making the porous carbon material and porous carbon materials produced by the method. PCT patent WO 2005/118471.
- ⁵⁷ Leis, J., Arulepp, M., Perkson, A. Method to modify pore characteristics of porous carbon and porous carbon materials produced by the method. PCT patent WO 2004/094307.
- ⁵⁸ Leis, J., Perkson, A., Arulepp, M., Käärik, M., Svensson, G. Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide. *Carbon* 2001, 39, 2043.
- ⁵⁹ Leis, J., Perkson, A., Arulepp, M., Nigu, P., Svensson, G. Catalytic effects of metals of the iron sub-group on chlorinating of titanium carbide to form nanostructural carbon. *Carbon* 2002, 40, 1559.
- ⁶⁰ Perkson, A., Leis, J., Arulepp, M., Käärik, M., Urbonaite, S., Svensson, G. The barrel-like carbon nanoparticles from carbides by catalyst assisted chlorination. *Carbon* 2003, 41, 1729.
- ⁶¹ Gogotsi, Y., Nikitin, A., Ye, H., Zhou, W., Fischer, J. E., Yi, B., Foley, H. C., Barsoum, M. W. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nature Materials* 2003, 2, 591.
- ⁶² Arulepp, M., Leis, J., Lätt, M., Miller, F., Rumma, K., Lust, E., Burke, A.F. The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor. *J. Power Sources* 2006, 162, 1460.
- ⁶³ Leis, J., Arulepp, M., Kuura, A., Lätt, M., Lust, E. Electrical double-layer characteristics of novel carbide-derived carbon materials. *Carbon* 2006, 44, 2122.