Carbon-EAP eeluuringuprojekti tehnoloogiauuring

# Superkondensaatorite töös esinevad ruumalalised efektid

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

Elektrilise kaksikkihi fenomen baseerub elektrostaatilisel ioonide adsorbtsioonil tahkis/elektrolüüt piirpinnal. 1954. aastal Howard Becker esimesena rakendas elektrilise kaksikkihi nähtust energia salvestamiseks, mis koheselt ka patenteeriti General Electric Company poolt [[[1]](#endnote-2)]. Akuga väliselt väga sarnase superkondensaatori eripäraks on elektrilaengute kogumise mehhanism. Kaksikkihi kondensaatoris salvestatakse elektrienergia elektroodidele, kuid mitte keemiliselt nagu akudes, vaid ioonid liidetakse elektroodi pinnale füüsikalise adsorbtsiooni teel. Tänu mikropoorse süsiniku suurele eripinnale (>1000 m2/g) saadakse märkimisväärne elektriline mahtuvus – *ca* 1F/cm2 elektroodi pinnaühiku kohta. Seetõttu piisab suure mahtuvuse saavutamiseks suhteliselt väikesemõõtmelistest elektroodidest.

Kümmekond aastat tagasi oli valdavaks teooria, et mikropoorid, mis on võimelised mahutama elektrilise potentsiaalivälja toimel füüsikaliselt adsorbeeruvaid laetud osakesi e. ioone, peavad olema ioonidest 2,5 kuni 3 korda suuremad [[[2]](#endnote-3)]. Superkondensaatorite ja nanopoorsete süsinikmaterjalide vallas tehtud uuringud ja arendustöö on seda seisukohta tugevalt kõigutanud. On leitud, et ioonide adsorbtsioonil põhinev süsinikelektroodi elektrilise kaksikkihi piirmahtuvus on seda suurem, mida väiksemad on süsinikmaterjali poorid [[[3]](#endnote-4)]. Hiljuti avalikustati uurimistulemused, mis kinnitavad, et ioonide adsorbtsioon ja seega elektrilise kaksikkihi mahtuvus suurenevad hüppeliselt, kui nanopooride mõõtmed on ligilähedased ioonide mõõtmetele [[[4]](#endnote-5)]. Maailmas suurt kõlapinda saavutanud tulemused tekitavad rea küsimusi teemadel: ioonimõõtmed *vs*. süsinikmaterjali poorne struktuur. Mis toimub poorides, kas ja kui sügavale poori sisemusse “tõmmatakse” ioon, kui pöörduv on selline adsorbtsiooniprotsess jne.

Elektrilise kaksikkihi kondensaatori pikaealisuse oluliseks tingimuseks on süsinikelektroodide mehaaniline vastupidavus ning elektroodides aset leidvad minimaalsed ruumalalised efektid laadimis-tühjenemis protsessis. Siiski on mõningatel juhtudel täheldatud elektrilise kaksikkihi kondensaatorite tsükleerimisel küllaltki olulisi ruumalalisi muutusi. Enamasti on need tingitud gaasiliste ühendite tekkest kondensaatori formeerumisel. See protsess on valdavalt pöördumatu ja ei riku elektroode mehaaniliselt. Kuid eksisteerib ka pöörduv paisumise-kahanemise protsess, mis on seotud süsinikelektroodide ruumalaliste muutustega ioonide adsorbtsioonil-desorptsioonil süsiniku poorides. On täheldatud, et erinevate süsinikmaterjalide korral on sellised ruumalalised efektid erineva ulatusega. Mõningat valgust sellesse probleemistikku toovad süsinikelektroodide dilatomeetrilised uuringud, mis tõendavad, et süsinikelektroodide “laadudes”, st. ioonidega täitumisel elektroodi ruumala suureneb ja materjalist ioonide eemaldamisel ehk siis “tühjaks laadimisel” ruumala väheneb. Selline ruumalaline kontraktsioon on enamasti pöörduv ning kontraktsiooni amplituud sõltub oluliselt valitud süsinikmaterjalist - täpsemini selle poorsusest ja eripinna suurusest. Senised tulemused lubavad arvata, et pooride mõõtmete vähenedes ruumalalised efektid võimenduvad. Kui superkondensaatori tööiga 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 Scherreri Instituudis ning esimene sellealane publikatsioon ilmus aastal 2004 [[[5]](#endnote-6)]. Nimetet uurimus käsitles mikropoorse (EDLC-elektrood) ja grafiitse materjali (KS44, Timcal) paisumist superkondensaatoris 1M TEABF4/AN elektrolüüdis, sõltuvalt rakendatud potentsiaalist. Mikropoorsel 150μm paksusel elektroodil täheldati paksenemist ~1μm, negatiivse potentsiaaliga -1,5V laadimisel. Positiivsel potentsiaalil paksenemine praktiliselt puudus. Autorid põhjendasid sellist paisumise erinevust katioonide või anioonide adsorbtsiooniga sõltuvalt elektroodile rakendatud potentsiaalist. Uuritud on ka grafiitse süsiniku paisumist TEABF4/AN ja TEABF4/PC elektrolüütides, kusjuures leiti, et grafiitsel süsinikul aset leidvad ruumalalised efektid on märksa suuremad ja oluliselt erinevad mikropoorsete süsinike omast. Asjaolu on seletatav ioonide interkalatsiooniga grafeeni kihtide vahele, mille tulemusena kihtide vahekaugus suureneb. Samas märgitakse, et grafiitse süsiniku (KS44,) paisumise-kahanemise protsessi pöörduvus on märksa viletsam võrreldes mikropoorsete süsinikmaterjalidega. Mikropoorsel süsinikul on leitud PC elektrolüüdis paisumine ca 10μm 160μm elektroodi kohta [[[6]](#endnote-7)].

Kötz *et al.* on toonud aktiveeritud süsiniku dimensionaalse paisumise põhjusena ioonide insertsiooni ehk lisamisprotsessi grafiidi domeenide vahele aktiivses elektroodi materjalis [[[7]](#endnote-8)]. Sellises lisamisprotsessis on kaks aspekti, mida Jaapani teadlane Okamura täheldas juba 1998. aastal ning on seda põhjalikult käsitlenud artiklis [[[8]](#endnote-9)]. Kötz näitas, et esiteks suurendab selline ioonide insertsioon süsinikmaterjalide pseudomahtuvust (A/kg) ning samas parandab osaliselt ka materjalide elektrokeemilist pingetaluvust, millega kaasneb materjalide erienergia suurenemine (Wh/kg). Teiselt poolt, nagu ka eelpool mainitud, väheneb elektroodide vastupidavus pidevale mehaanilisele muutusele, mis teadupärast on suureks probleemiks akudes. Kötz *et al.* näitab oma töös, et aktiveeritud süsinikmaterjalide paisumine (1M TEABF4) lahuses potentsiaalivahemikus +2,0V ja –2,0V on vastavalt ~4,5 ja ~3μm. Katsed kinnitavad sarnast paisumist ka propüleenkarbonaadiga elektrolüütides, kusjuures kõrgematel pingetel kaasneb gaaside teke.

Dilatomeetrilisi mõõtmisi on kirjeldanud Hahn *et al*. [[[9]](#endnote-10)], 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 ruumalalist paisumist omab MCMB25-28 tüüpi süsinik AN ja PC elektrolüütides vastavalt ~10 ja 15%. Märgitakse oluliselt madalamat laengute mahutavust ja head elektrilist pöörduvust. Samas täheldati paisumise algust alles pingetel üle 2,7V. 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 järeldati, et superkondensaatori seisukohast madalaim paisumine on M150 süsinikul, millel oli uuritavate materjalide seas kõrgeim tihedus (0,7 g/cm3). 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]](#endnote-11)]. Autorid leidsid, et negatiivsetel potentsiaalidel põhjustab BF4\_ ioon erineva stöhhiomeetriaga interkalatsiooni-ühendite 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 +1,5V ja deinterkaleerub potentsiaalil +1,2V ning TEA+ interkaleerub ja deinterkaleerub potentsiaalidel vastavalt –2,5 ja –1,5V.

Campane *et al.* on uurinud interkalatsiooni mehaanilise aatomijõu mikroskoobi (AFM) abil kõrgorienteeritud pürolüütilisel grafiidil ja leidnud, et analoogselt Li+ sisaldavatele lahustele toimub ka TEABF4 lahustes tahkis/elektrolüüt piirpinnal passiveeriva kile (SEI) teke negatiivsetel potentsiaalidel –2,1V [[[11]](#endnote-12)]. Autorid tuvastasid, et katioonide interkalatsioon algab potentsiaalil –2,2V ja et pinna paksenemine oli umbes 250% esimesel katoodsel tsüklil. Kordustsüklil oli pöörduv paksuse muutus *ca* 25%.

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

Elektritjuhtivatel 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 reegilina väga madal (1-5 volti).

## CP

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]](#endnote-13),[[13]](#endnote-14),[[14]](#endnote-15)]. Selliseid polümeere on võimalik valmistada nii keemilisel, kui ka elektrokeemilisel meetodil, oksüdeerides vastavat monomeeri kas keemilise reagendi 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.

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

Polümeerahela elektronjuhtivus varieerub väga laiades piirides sõltuvalt polümeeri oksüdeerituse määrast (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 (mõõtmetest, laengust) toimuvad valmistatud materjali redutseerimisel erinevad protsessid: 1) väikeste, 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]](#endnote-16)] ning S. Skaarup jt. propüleenkarbonaadi ja atsetonitriili solvendina kasutamisel [[[16]](#endnote-17)].

Väikeseid liikuvaid anioone sisaldava polümeerkile redutseerimisel toimub anioonide lahkumise järel polümeeri kokkutõmbumine. Lisaks anioonide lahkumisele kaasneb sellisel juhul nähtavasti ka polümeeris oleva polaarse solvendi (näiteks vee) vähemalt osaline lahkumine polümeerist, sest sellise polümeeri redutseerumisel muutub viimane oluliselt vähem hüdrofiilseks võrreldes laetud olekuga. 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 tungimisega polümeeri ka veel täiendava koguse solvendi sisenemine polümeeri, mis veel omakorda suurendab polümeeri paisumist [[[17]](#endnote-18), [[18]](#endnote-19)].

Kirjeldatud ioonide ja solvendi liikumisest põhjustatud ruumalaefektid, millel põhineb antud materjalidest kunstlihaste valmistamine, võivad osutuda vahel liigagi ulatuslikuks ja sellest tulenevalt võib oluliselt halveneda või isegi katkeda kontakt aluselektroodiga, mis viib sellise kunstlihase osalise või täieliku hävinemiseni. Samuti võib osutuda oksüdatsioon pöördumatuks, mille käigus tekivad polümeeri pinnale uued funktsionaalsed rühmad ja katkevad sidemed nii, et need järgneva redutseerimise käigus enam ei taastu. Ka sellised muutused põhjustavad sellise kunstlihase osalise või täieliku hävinemise [[[19]](#endnote-20),[[20]](#endnote-21),[[21]](#endnote-22)].

Mitmed perspektiivsed rakendused terendavad silmapiiril, mis lubavad kasutada juhtivatest polümeeridest täitureid bio-sobivate täituritena nii makro- kui mikrotasemel [[[22]](#endnote-23)].

Järgnevalt me vaatleme ioonjuhtival 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]](#endnote-24)]. Otero poolt uuritud süsteemis on kasutatud polüpürroolil põhinevaid kunstlihaseid ja need töötavad liitumperkloraadi 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]](#endnote-25)] koostasid vastava hüdrogeeli elektrolüüdi mahutina sisaldava süsteemi, milles üks polüpürrooli 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/mm2), kui traditsioonilisestes süsteemides saavutatu.

Viimasel ajal on uuritud ka teistsuguseid süsteeme, kus kasutatakse elektroaktiivse materjali ristisuunalist liikumist [[[25]](#endnote-26),[[26]](#endnote-27)]. L. Bay jt. koostasid erilise süsteemi, milles kasutati lainelist kuldelektroodi, millele kasvatati dodetsüülbenseensulfonaadiga dopeeritud polüpürroolikile. Sellises süsteemis mõõdeti 0,5 MPa koormuse juures 12%-line pikenemine. Samas oli vastav kunstlihas väga aeglane (mõõtmistsükkel kestis 1100 sekundit)

K. Kaneto [[[27]](#endnote-28),[[28]](#endnote-29),[[29]](#endnote-30)] jt. poolt tehtud töös uuriti polüpürroolil põhinevat kunstlihast, milles metallist spiraali (vedru) peale kasvatati 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-metall komposiitmaterjalidel (*Ionic Polymer Metal Composite* - IPMC) põhinevate kunstlihaste korral enim uuritud tüübiks paindumisel 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 ioonvahetus-membraani 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. Levinuimad 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]](#endnote-31),[[31]](#endnote-32),[[32]](#endnote-33),[[33]](#endnote-34)]. Deioniseeritud vees pundunud Nafioni membraan kasteti näiteks PtNH3Cl2 lahusesse redutseeritavate metalliioonide 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]](#endnote-35)], 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]](#endnote-36),[[36]](#endnote-37),[[37]](#endnote-38)].

Teine meetod vees pundunud membraani kasutamiseks on katta nafioni pind keemiliselt redutseeritud kullaga [[[38]](#endnote-39),[[39]](#endnote-40),[[40]](#endnote-41)]. 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]](#endnote-42),[[42]](#endnote-43)]. Katsetatud on paljude teiste metallkatetega [[[43]](#endnote-44)].

B. Akle jt. [[[44]](#endnote-45),[[45]](#endnote-46),[[46]](#endnote-47)] on mõned aastad tagasi kirjeldanud oluliselt lihtsamat IPMC valmistamise meetodit, kus membraani pinnale kantakse kihthaaval elektroodi materjalid. See meetod võimaldab ouliselt 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 (midagi puudu) lühendavad täituri eluiga, või muudab konstruktsioon niigi madala kasuteguriga täituri kasuliku töö hulga mõttetult pisikeseks. Samuti muudavad taolised konstruktsioonid seadme töö juhtimise komplitseerituks.

B. Akle jt. [[[47]](#endnote-48),[[48]](#endnote-49)] on uurinud selliste materjalide õhukeste kihtide (lehtede) kasutamise võimalikkust ristisuunas 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 laengu 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 ristisuunalise 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 MJ/m3).

# Süsinikmaterjalide kasutamine elektro-osmoosil põhinevates kunstlihastes

Süsinik-nanotorudega materjalide paisumist elektrilise kaksikkihi toimel on viidatud patenditaotluses [[[49]](#endnote-50)]. Süsinikosakestest koosnevatest elektroodidest koosnevaid täitureid on kirjeldatud patenditaotluses [[[50]](#endnote-51)]. Süsinikfiibritega koosnevatest elektroodidest täitur on kirjeldatud patenditaotluses [[[51]](#endnote-52)]. Süsiniku võimalikku kasutamist nn IPMC täiturites on kirjeldatud töödes[[[52]](#endnote-53),[[53]](#endnote-54)]. Täiturid, mis kasutavad kaksikkihi laadimismehhanismi suure-eripinnalistel süsinik-nanotorudel on kirjeldatud patendis [[[54]](#endnote-55)].

Tartu Tehnoloogiad OÜ-s on väljatöötatud kõrge nanopoorsusega süsinikmaterjalide valmistamise meetodid [[[55]](#endnote-56);[[56]](#endnote-57);[[57]](#endnote-58)]. Nimetatud süsinik klassifitseerub mineraalset päritolu süsinikmaterjalide hulka, kuna see valmistatakse metalli või mittemetalli karbiididest kõrgtemperatuursel halogeenimisel [[[58]](#endnote-59);[[59]](#endnote-60);[[60]](#endnote-61)]. Protsess on unikaalne, kuna võimaldab kontrollitavate parameetrite muutmise teel varieerida süsinikmaterjali nanostruktuuri ning peenseadistada nanopooride suurust ning pooride suuruse jaotust [[[61]](#endnote-62)]. Karbiidne nanopoorne süsinik omab väga suurt ning ajaliselt stabiilset elektrilise kaksikkihi mahtuvust [[[62]](#endnote-63);[[63]](#endnote-64)]. Seetõttu on tõenäoline, et sellisest süsinikust valmistatud objektid (näit. õhukesed kiled) võivad olla huvitavaks alternatiiviks stabiilsete “iseliigutavate mehanismide” ja kunstlihaste koostises, kusjuures liigutused kutsutakse esile elektrokeemilistest protsessidest ja laetud osakeste adsorbtsioonist põhjustatud ruumalaliste muutuste poolt. Süstemaatiliselt on antud ala teadukirjanduses veel põhjalikult kirjeldamata. Samuti pole patendiandmebaasis hetkel piisavalt infot, mis lubaks kinnitada, et tegu on läbiuuritud ning tuntud efektiga.

1. Becker, H.I. Low voltage electrolytic capacitor, US Patent 1957, US2,800,616. [↑](#endnote-ref-2)
2. Ue, M. Conductivities and Ion Association of Quaternary Ammonium Tetrafluoroborates in Propylene Carbonate. Electrochim. Acta 1994, 39, 2083. [↑](#endnote-ref-3)
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. [↑](#endnote-ref-4)
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. [↑](#endnote-ref-5)
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. [↑](#endnote-ref-6)
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. [↑](#endnote-ref-7)
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. [↑](#endnote-ref-8)
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. [↑](#endnote-ref-9)
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. [↑](#endnote-ref-10)
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. [↑](#endnote-ref-11)
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. [↑](#endnote-ref-12)
12. Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R., Reynolds, J., Eds., Handbook of Conducting Polymers, Second Edition; Marcel Dekker: New York, 1998, Vols. 1-2. [↑](#endnote-ref-13)
13. Wang, L.-X., Li, Xin-Gui, Yang, Y.-L., *React. Funct. Polym.* 2001, 47, 125. [↑](#endnote-ref-14)
14. Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J.W., Vorotyntsev, M.A. *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2403. [↑](#endnote-ref-15)
15. Gandhi, M.R., Murray, P., Spinks, G.M., Wallace, G.G. Mechanism of electromechanical actuation in polypyrrole. *Synth. Met.* 1995, 73, 247. [↑](#endnote-ref-16)
16. Skaarup, S., West, K., Gunaratne, L.M.W.K., Vidanapathirana, K.P., Careem, M.A. *Solid State Ionics M* 1999, 136, 577. [↑](#endnote-ref-17)
17. Shimidzu, T., Ohtani, A., Iyoda, T., Honda, K. *J. Electroanal. Chem.* 1987, 224, 123. [↑](#endnote-ref-18)
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. [↑](#endnote-ref-19)
19. Alumaa, A., Hallik, A., Sammelselg, V., Tamm, J. *Synth. Met*. 2007, 157, 485. [↑](#endnote-ref-20)
20. Winther-Jensen, B., West, K., *React.* *Funct. Polym.* 2006, 66, 479. [↑](#endnote-ref-21)
21. Ricks-Laskoski, H.L., Buckley, L.J. *Synth. Met.* 2006, 156, 417. [↑](#endnote-ref-22)
22. Kemp, T., McGrouther, D., Cochrane, J.W., Newbury, D. *Adv. Mater.* 2007. [↑](#endnote-ref-23)
23. Otero, T.F., Cortes, M.T., Vazquez Arenas, G. *Electrochim. Acta* 2007, 53, 1251. [↑](#endnote-ref-24)
24. Lewis, T.W., Kane-Maguire, L.A.P., Hutchison, A.S., Spinks, G.M., Wallace, G.G. *Synth. Met*. 1999, 102, 1113. [↑](#endnote-ref-25)
25. Akle, B., Leo, D., Bennett, M., Wiles, K., McGrath, J.E. Direct assembly process for fabrication of ionomeric polymer devices. US20060266642. [↑](#endnote-ref-26)
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. [↑](#endnote-ref-27)
27. Takashima, W., Hayasi, K., Kaneto, K. Force detection with Donnan equilibrium in polypyrrole film *Electrochem. Comm*. 2007, 9, , 2056. [↑](#endnote-ref-28)
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. [↑](#endnote-ref-29)
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. [↑](#endnote-ref-30)
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. [↑](#endnote-ref-31)
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. [↑](#endnote-ref-32)
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. [↑](#endnote-ref-33)
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. [↑](#endnote-ref-34)
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. [↑](#endnote-ref-35)
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. [↑](#endnote-ref-36)
36. Shahinpoor, M., Kim, K.J. Novel ionic polymeric hydraulic actuators. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 4329, 2001, 164. [↑](#endnote-ref-37)
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. [↑](#endnote-ref-38)
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. [↑](#endnote-ref-39)
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. [↑](#endnote-ref-40)
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. [↑](#endnote-ref-41)
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. [↑](#endnote-ref-42)
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. [↑](#endnote-ref-43)
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. [↑](#endnote-ref-44)
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. [↑](#endnote-ref-45)
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. [↑](#endnote-ref-46)
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. [↑](#endnote-ref-47)
47. Akle, B.J., Leo, D.J. Characterization and modeling of extensional and bending actuation inionomeric polymer transducers. *Smart Materials and Structures* 2007, 16, 1348. [↑](#endnote-ref-48)
48. Akle, B., Wallmersperger, T., Leo, D. Development and modeling of novel extensional ionic polymer transducers. SPIE Proceedings 2007, Vol. 6524. [↑](#endnote-ref-49)
49. Hunter, I.W., Madden, J.D. High power-to-mass ratio actuator. US2007/0262677. [↑](#endnote-ref-50)
50. Nagai, N., Sudo, G., Tanaka, K., Watanabe, Y. Actuator. US2007/0114116. [↑](#endnote-ref-51)
51. Toshihiro, H., Morinobu, E. Polymer actuator comprising electrodes made of carbon nano-fibres. EP1562239. [↑](#endnote-ref-52)
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. [↑](#endnote-ref-53)
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. [↑](#endnote-ref-54)
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. [↑](#endnote-ref-55)
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. [↑](#endnote-ref-56)
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. [↑](#endnote-ref-57)
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. [↑](#endnote-ref-58)
58. Leis, J., Perkson, A., Arulepp, M., Käärik, M., Svensson, G. Carbon nanostructures produced by chlorinating aluminium carbide. *Carbon* 2001, 39, 2043. [↑](#endnote-ref-59)
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. [↑](#endnote-ref-60)
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. [↑](#endnote-ref-61)
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. [↑](#endnote-ref-62)
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. [↑](#endnote-ref-63)
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. [↑](#endnote-ref-64)