

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond  
Keemia Instituut

JANNO TOROP

**KARBIIDSEL SÜSINIKUL BASEERUVATE SÜSINIK/POLÜMEER  
KOMPOSIITIDE OMADUSED LINEARSETES KUNSTLIHASTES**

Magistritöö

Juhendajad: Mati Arulepp, PhD

Dotsent Uno Mäeorg

Teadur Urmas Johanson

Tartu 2008

# 1. Sisukord

|        |                                                                      |    |
|--------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Sisukord.....                                                        | 2  |
| 2.     | Töös kasutatud lühendid.....                                         | 3  |
| 3.     | Sissejuhatus .....                                                   | 4  |
| 4.     | Kirjanduse ülevaade .....                                            | 6  |
| 4.1.   | Elektroaktiivsed materjalid .....                                    | 6  |
| 4.2.   | Süsinikmaterjalide mahtuvuslikud ja dilatomeetrilised uuringud ..... | 7  |
| 4.3.   | Elektrolüüdid .....                                                  | 9  |
| 4.4.   | Elektrokeemilised uurimismeetodid.....                               | 11 |
| 4.4.1. | Kronoamperomeetria.....                                              | 11 |
| 4.4.2. | Tsükliline voltamperomeetria .....                                   | 12 |
| 4.4.3. | Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia.....                        | 13 |
| 5.     | Eksperimentaalne osa .....                                           | 14 |
| 5.1.   | Elektroodide valmistamine.....                                       | 15 |
| 5.2.   | Elektrokeemilise mõõteraku koostamine .....                          | 16 |
| 5.3.   | Aktuaatori nihke mõõtmine laserkiirega .....                         | 19 |
| 6.     | Tulemused ja arutelu .....                                           | 20 |
| 6.1.   | Aktuaatori pöördvuse uurimine tsüklilise voltamperomeetriaga .....   | 20 |
| 6.2.   | Aktuaatori nihke mõõtmised konstantse voolu režiimis .....           | 21 |
| 6.3.   | Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia.....                        | 25 |
| 6.4.   | Kombineeritud mõõtmised .....                                        | 27 |
| 7.     | Kokkuvõte .....                                                      | 32 |
| 8.     | Summary .....                                                        | 33 |
|        | Tänuavaldused.....                                                   | 34 |
| 10.    | Kasutatud kirjandus.....                                             | 35 |

## 2. Töös kasutatud lühendid

IPMC- *Ionic polymer-metal composite*, ioonne polümeer-metall komposiit

EMITf- *1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate*

RTE- *Round trip efficiency*, energiapõhine kasutegur

CDC- *Carbide derived carbon*, karbiidset päritolu süsinik

EKK- elektriline kaksikkiht

EKKK- elektrilise kaksikkihi kondensaator

TEABF<sub>4</sub>- tetraetüülammooniumtetrafluoroboraat

PC- propüleenkarbonaat

AN- atsetonitril

PTFE- polütetrafluoroetüleen

CV- *Cyclic voltammetry*, tsükliline voltamperomeetria

CC- *Constant current*

CP- *Constant potential*

EIS- elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

HRTEM- *High Resolution Transmission Electron Microscopy*

### 3. Sissejuhatus

Elektroaktiivsed materjalid on pälvimas üha enam tähelepanu seoses teaduses ja tehnoloogias valdava tendentsi tõttu valmistada ning kasutusele võtta üha enam objekte ja mehhanisme mikro- ja nanoskaalas. Huvipakkuvateks on osutunud piesoelektrilisel efektil põhinevad materjalid ja mikroelektromehhaanilistes liigutites kasutatavad ioonjuhtivad polümeerid. Süsinikmaterjalidest on enim teadlaste meeli köitnud süsiniknanotorud ja fullereenid ja grafeenilaadsed struktuurid. Alternatiivsete energiaallikate otsimine ja arendamine on suurendanud huvi aktiveeritud süsiniku teadusuuringuteks. Looduslikku päritolu aktiveeritud süsinike kõrval on märgitud ka mineraalset, nn. karbiidset päritolu süsinikku, kui perspektiivset materjali nanotehnoloogias. Karbiidset päritolu süsinikmaterjali (*CDC*) üheks võimalikuks rakenduseks on kasutamine elektrilise kaksikkihi kondensaatoris elektroodidena, mitmete gaaside (nt  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) salvestina ning elektronide emissiooni valdkonnas [1,2,3]. Kirjanduses on rida publikatsioone valmistamiseks kontrollitud mikropooride diameetriga karbiidset päritolu süsinikku ja sellest süsinik/polümeeril baseeruvaid superkondensaatori elektroodide materjale [4,5,6]. Taolisi süsinikmaterjale iseloomustab suur eripind (vahemikus  $300\text{--}2500 \text{ m}^2/\text{g}$ ), kontrollitud mikropooride hulk ja nende jagunemine vastavalt poorimõõtmetele, ning täpselt ennustatav süsiniku omadus sõltuvalt lähtekarbiidist ja sünteesitingimustest. Näiteks superkondensaatorisse sobilikku materjali iseloomustab kõrge erimahtuvus (kuni  $130 \text{ F/g}$  ja  $90 \text{ F/cm}^3$ ), suur kasutegur energia salvestina, materjali hea stabiilsus ja keemiline inertsus ning pikk tööiga (kuni  $10^6$  laadimistsükli) [3]. Aktiveeritud poorse süsiniku dilatomeetrilistest uuringutest ilmneb, et materjal omab ka elektroaktiivseid omadusi [7,8].

Elektroaktiivsus on materjali omadus muuta parameetreid välise elektrivälja või valguse toimet. Levinumad esindajad on elektrivälja toimet oma kuju muutvad polümeerid ja nendest valmistatud komposiitmaterjalid (nt. nafion, polüpürrool, polüaniliin). Elektroaktiivsetest polümeeridest valmistatud mikromehhanismid omavad mitmeid huvipakkuvaid eeliseid võrrelduna tavapäraste mikromootoritega: neile võib anda erinevaid kujusid ja tootmine on lihtne mikroskaalas. Senituntud materjalide puuduseks on aga sageli lühike eluiga, nende energeetiline kasutegur on väga väike ja liigutuse parametrizeerimine osutub mitmetel juhtudel võimatuks.

Antud töö eesmärgiks oli uurida erinevate süsinikmaterjalide sobivust paisumisel (lineaarsel liigutusel) põhineva aktuaatori rakendustes, hinnata materjali poolt tekitatavat liigutuse ulatust, liigutuse kiirust, täpsust (reprodutseeritavust) ja nende sõltuvust rakendatud pingest ja

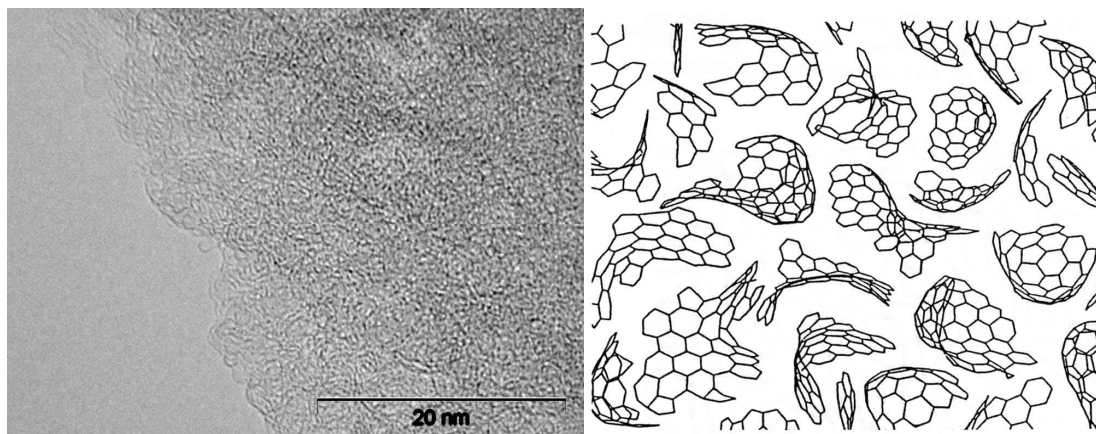
voolest. Süsinikmaterjalidena kasutati titaankarbiidist 600°C ja 800°C juures sünteesitud pulbreid. Saadud pulbrite baasil valmistatud polümeer/metall komposiidid omasid elektroaktiivseid omadusi nii TEABF<sub>4</sub>/PC elektrolüüdis kui EMITf ioonvedelikus. Valmistatud aktuaatoritel hinnati klassikalisi superkondensaatorite parameetreid: mahtuvus, takistus, energia ja kasutegur, kasutades tsüklilist voltamperomeetriat, elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat ja galvanostaatilisi mõõtmisi kombineerituna materjali paisumisest tingitud mõõtmistega. Uuriti lineaarset liigutust ja mahtuvuslikke omadusi süsinik/polümeer kiledest valmistatud mitmekihilistes süsteemides. Antud magistritöös uuritud aktuaatorite rakendatavust nähakse eelkõige erinevates mikromehhanismides mikrorobotitena ja mikrovedelike manipulaatorina biotehnoloogias. Töö tulemuste alusel on esitatud Eesti patenditaotlus.

## 4. Kirjanduse ülevaade

### 4.1. Elektroaktiivsed materjalid

Ioonised polümeer-metall materjalid (*IPMC*) on ühed olulised esindajad elektroaktiivsete materjalide klassis. IPMC koosneb polümeermembraanist, mida ümbritsevad väärismetallist elektrodid. Elektrodidele rakendatud pinge tulemusena avalduvad materjali elektromehaanilised omadused. Sellise materjali deformatsioon on tingitud solvateeritud katioonide liikumisest elektriväljas. Aja jooksul on uuritud palju nende materjalide omadusi ja on selgunud ka võimalikud rakendusvaldkonnad. Peamiseks kasutusvaldkonnaks antud materjalidele on pakutud välja rakendusi täiturite ja andurite valmistamisel. Ioonne komposiitmaterjal koosneb ioonsest polümeerist ja seda mõlemalt poolt katvatest õhukestest metallikihtidest, mis täidavad elektrodide ülesannet. Selline komposiit on painduv ja teda võib lõigata mistahes kuju järgi. IPMC materjalid töötavad madalatel pinge väärtustel (1-5V) ja elektrivälja toimele kaasneb mehaaniline liigutus ja muutus materjali kujus [9,10,11,12]. Materjali elektrodidele rakendatud pinge paneb liikuma membraanis olevad katioonid ja nendega seotud vee molekulid, mille tulemusena tekib materjali sees lokaalne ülerõhk ja membraan paindub anoodi suunas. Andurina töötavad materjalid sama mehhanismi kohaselt. Deformatsiooni tulemusena võib elektrodide vahel registreerida voolu, mille suurusjärg jäab mõne ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) skaalasse. On selge, et makroskoopilised muutused membraani kujus põhjustavad laenguga osakeste mikroskoopilist ümberpaiknemist membraani sisemuses. See omadus on eeskätt leidnud rakendust nafionist valmistatud kiirusmõõdikutes ja maavärinaid registreerivates seadmetes [9].

Esile on kerkinud ka mitmed kitsaskohad, mis on piiranud nende materjalide laialdasemat kasutuselevõttu. Peamisteks probleemideks on osutunud aktuaatori liigutuste täpne kontroll ja juhtimine. Selles osas on jõutud veendumuseni, et liigutus sõltub kasutatud elektrivoolu hulgast ja mitte rakendatud pingest. Teiseks suureks väljakutseks on aktuaatorite vastupidavuse suurendamine, sest elektrodikihil on kalduvus korduva deformatsiooni tagajärjel mõraneda. See aga suurendab elektrilist takistust ja seetõttu liigutuse ulatus väheneb. Keerukaks on osutunud sellise kunstlihase valmistamine, mille liigutus oleks kiire ja samas jõud suur. Vesikeskkonnas töötavad kunstlihased on suhteliselt kiired, kuid nende jõud on väiksem ja nad vajuvad kiiremini algasendisse, võrreldes ioonvedelikel baseeruvate kunstlihastega.



Joonis 1. Mikropoorne amorfne süsinik. a) HRTEM pilt ja b) struktuuri mudel [13]

Mikropoorse amorfse süsiniku näol on tegemist ebakorrapäraselt paigutunud ja deformeerunud grafeeni „lehekeste” kogumiga (joon. 1). Süsiniku aatomid on  $sp^2$  hübriidises olekus, kuid deformeerunud grafeeni osakesed moodustavad kolmedimensionaalse struktuuri. Suurest ebakorrapärasest tingituna on mikropoorset amorfset süsinikku suhteliselt raske kirjeldada ja analüüsida, sest HRTEM uurimismeetodid, keskenduvad väga väikestele materjalipiirkondadele. [14]

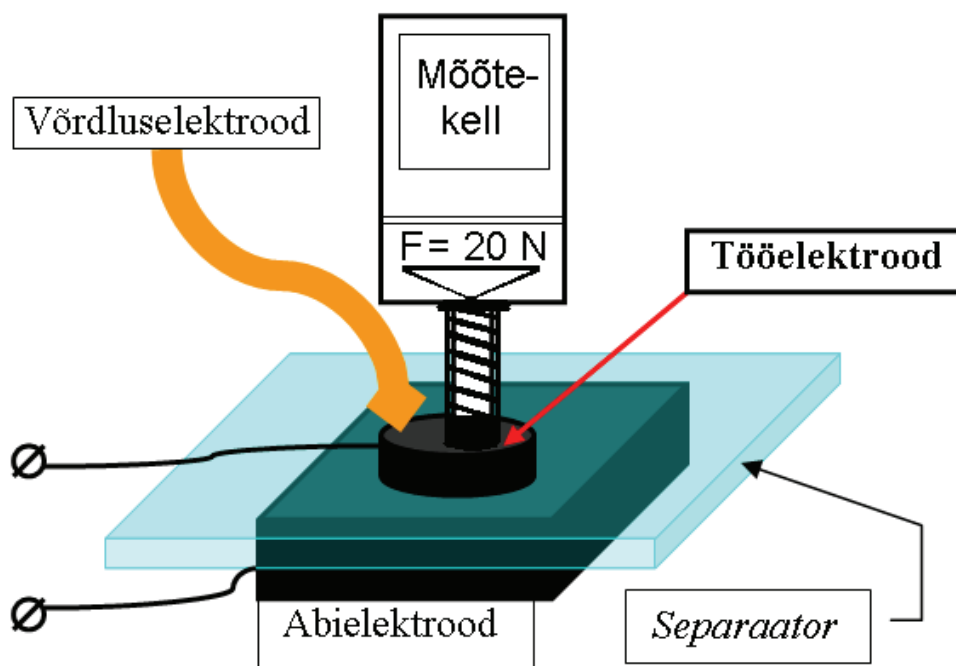
#### **4.2. Süsinikmaterjalide mahtuvuslikud ja dilatomeetrilised uuringud**

Mikropoorse süsiniku põhinevate superkondensaatorite erakordselt suurt laadimis/tühjenemise tsüklite arvu on seletatud faktiga, et kogu laeng salvestatakse puhtalt elektrilises kaksikkihis ja Faraday protsessi süsteemis ei esine. Faraday protsessi esinemist on mõnes allikas seostatud materjali dimensionaalsete muutustega. Arvatakse, et keemilisest laengu ülekandest tekkinud elektroodi paisumine ja kõrvalproduktide (gaasid) moodustumine on peamiseks superkondensaatori eluiga lühendavateks faktoriteks. Rõhutada tuleb siin aga asjaolu, et Faraday protsess esineb juhtudel kui väljutakse süsteemi elektrokeemilise stabiilsuse (ideaalse polariseeritavuse) alast. Aprotsoonsetes keskkondades saab suure eripinnaga süsinikelektroodidele rakendada pinge alla 3V sõltuvalt elektrolüüdist, ilma et esineks keemilist laenguülekannet, sest on tegemist füüsikalise adsorptsiooniga [8,15,16]. On leitud et EKKK klassikalistest elektrolüütidest piirkonnas 0-3 V on TEABF<sub>4</sub>/PC elektrolüüt kõige väiksema Faraday protsessist tuleneva gaaside eraldumisega [15]. Dilatomeetriliselt on uuritud mitmeid superkondensaatorites kasutatavaid elektrolüüte ja elektroodide materjale.

Mõõtmisi on kõrvutatud ka grafiitse süsiniku uuringutega, saamaks rohkem infot paisumise mehhanismi kohta nanopoorsetes süsinikmaterjalides. Hahn *et al.* on võrrelnud viit erinevat süsinikmaterjali[8,17]: M150 (Maxwell Technologies), MM192 (Timcal SA), K17 (American Kynol Inc.), MCMB-25-28 (Osaka Gas Co.), HSAG400 (Timcal SA). M150 ja MM192 on aktiveeritud sõel põhinevad mikropoorsed materjalid PTFE sideainena. Materjalidest K17 on 0,45 mm paksusega süsinikkangas, HSAG400 on mesopoorne, suure eripinnaga ( $280\text{m}^2/\text{g}$ ) grafiitne süsinik ja MCMB-25-28 näol on tegemist mitteporese grafiitse süsinikuga, mida laialdaselt kasutatakse liitumpatareides. Solventidena olid viidatud töös kasutusel 1,0 M TEABF<sub>4</sub>/AN ja 1,0 M TEABF<sub>4</sub>/PC. Materjalide mõõtmisel 3-elektroodses süsteemis leiti et potentsiaalivahemikus -2,0...+2,5 V ( $\Delta U=4,5$  V) omas kõige suuremat paisumist grafiitne süsinik MCMB-25-28 (u. 15 %), kuid tuleb lisada, et efekt avaldus alles pinge väärtusel -1,0V negatiivsematel- ja +1,0 V positiivsematel elektroodipotentsiaalidel ( $\Delta U>2\text{V}$ ). Mikropoorsetest süsinikmaterjalidest omas suurimat paisumist MM192 (5% negatiivsetel- ja 3% positiivsetel elektroodi potentsiaali väärtustel). Tulemustest selgub, et pinge rakendamisel paisub enim grafiitne materjal. Ilmekalt tuuakse esile elektroodi erinev paisumine positiivsetel ja negatiivsetel potentsiaalidel, samas täheldati, et negatiivse potentsiaaliga elektrood paisub kuni 3 korda rohkem. Kolme-elektroodses süsteemis teostatud dilatomeetriliste uurimuste eeliseks 2-elektroodsete ees on võimalus hinnata anoodselt ja katoodselt laetud elektroodi materjale eraldi. Sellises süsteemides leiti, et suure eripinnaline poorne süsinik paisub reeglina ainult negatiivsetel elektroodipotentsiaalidel, grafiitsed süsinikud paisuvad sõltumata rakendatud potentsiaali märgist. Erinevate süsinikmaterjalide paisumise määr sõltus oluliselt kasutatud elektrolüüdist [7,8,17].

Varasemast teaduskirjandusest võib leida, et sobilikumaks peetakse süsinik/elektrolüüt süsteemi, kus elektrolüüdi ionide raadiused on u. kolm korda väiksemad poori raadiustest. Hilisemad uuringud kõrge mikropoorsusega süsinikmaterjalidega ei kinnita sellised tulemusi. Erineva poorijaotusega karbiidsete süsinikmaterjalide mahtvuslikke omadusi erinevates elektrolüüdilahustes on uuritud reas publikatsioonides [5, 13,18,19,1]. Chimola *et al.* uuris mikropoorseid süsinikmaterjale valdava poori raadiusega 6,8 Å kuni 11 Å, kasutades elektrolüüdina 1,0 M TEABF<sub>4</sub> lahust atsetonitriilis [20]. Uuringus täheldati märgatavat mahtuvuse kasvu materjalidel, mille poori raadius oli alla 8 Å. Kasutades kolme-elektroodset uurimis meetodit leiti, et positiivselt laetud elektroodil oli suhteliselt konstante mahtuvus, kuid negatiivselt laetud elektroodil täheldati kuni 30% mahtuvuse kasvu poori diameetri vähenemisel all 8 Å. Arvestades solvateeritud ionide mõõtmeid, peaksid selliste mõõtudega poorid hoopiski takistama adsorptsiooni. Mahtuvuse tõus aga sellistes ultramikropoorsetes

materjalides on kinnituseks, et ioonid peavad pooridesse adsorbeerudes loobuma osaliselt või täielikult ümbritsevast solvaatmantlist [20]. Mitmetes artiklites on kirjeldatud kaaliumiga dopeeritud materjale, kusjuures metall on interkaleeritud süsinikku KOH aktivatsioonil või keemilise interkalatsiooni teel [21]. Leiti et K-ioonide interkalatsiooni tulemusena grafiidi tasandite vahele muutub tasandite vaheline kaugus ja ühikraku valem avaldub kujul  $KC_8$ . Hästi töötava mudeli kirjeldamiseks osutub nanopoorne süsinik taas keerukaks materjaliks.



Joonis . Kolme-elektroodse mõõteraku skeem

#### 4.3. Elektrolüüdid

EKK kondensaatorites kasutatav elektrolüüt peab vastama teatud kindlatele nõudmistele, kuid esmajärjekorras pööratakse tähelepanu elektrolüüdi juhtivusele ja viskoossusele. Minimaalne viskoossus on eelduseks ionide heale liikuvusele, ionide liikuvusel aga põhineb omakorda elektrolüüdi juhtivus. Elektrolüüdi juhtivus sõltub oluliselt laengukandjale kontsentratsioonist ja selletõttu pööratakse olulist tähelepanu solvendi ja soola lahustumisele klassikaliste elektrolüütide valikul. Kondensaatori energia on ruutsõltuvuses laadimisel kasutatud potentsiaali vahemikust ning antud põhjusel valitakse elektrolüüdiks lahus, mis omab võimalikult laia ideaalse polariseeritavuse ala. Sellest lähtuvalt on ühed sobilikumad

aprotoonsed solvendid. Aprotoonsete lahuste valik on suhteliselt lai: nitrilid, karbenaadid, laktoonid, ketoonid, estrid, jt. Kõige rohkem on uuritud atsetonitriili ja propüleenkarbonaati. Laengukandjateks on superkondensaatorites kasutusel mitmesugused soolad: kvaternaarsed ammooniumsoolad, ftalaadid, fosfooniumsoolad ja mitmed liitiumsoolad, enim kasutavad on tetraalküülammoonium ( $R_4N^+$ ) katiooni ja tertrafluoroboraat ( $BF_4^-$ ) aniooniga soolad. Kombineerides neid eespool nimetatud solventidega saab valmistada suurel hulgal erinevate omadustega elektrolüüte. Aprotoonsed elektrolüüdid on elektrokeemilistes kondensaatorites levinud, sest võimaldavad opereerida kõrgematel tööpingetel. Ideaalse polariseeritavuse ala hinnatakse anoodvoolu ja katoodevoolu väärtuste järgi. Näiteks kui klaassüsinikelektroodil laadimisvool  $I_F \geq 0,5 \text{ A/cm}^2$ , siis vastavaid pinge väärtusi nimetakse oksüdeerumise- ( $E_{ox}$ ) ja redutseerumispotentsiaalideks ( $E_{red}$ ). Propüleenkarbonaat omab näiteks ideaalset polariseeritavuse ala klaaselektroodil  $-3,0 \dots +3,6 \text{ V}$ . Juhtivus on otseselt seotud soola lahustuvusega solvendis, piisava juhtivuse tagamiseks peaks soola kontsentratsioon olema  $\sim 1 \text{ M}$  [22].

EKKK energia avaldub valemiga (1):

$$E = \frac{C \cdot \Delta U^2}{2} \quad (1)$$

C- kondensaatori mahtuvus;  $\Delta U$ - laadimispinge

Nagu selgub on kondensaatori energia sõltuvuses ka mahtuvusest. Siinkohal võiks lisada, et kui nanopoorne süsinik omab aprotoonsetes elektrolüütides erimahtuvust  $C=130 \text{ F/g}$ , siis protoonsetes lahustes küünib erimahtuvus isegi  $C=300 \text{ F/g}$  [13]. Ometi jäävad energiatihedused vesikeskkonnas väiksemaks, sest tööpinge suurendamisel üle  $1,22 \text{ V}$  hakkab toimuma vee elektrolüüs.

Ioonsed vedelikud on sisuliselt soolad, mis on toatemperatuuril vedelas olekus. Neil puudub keemistemperatuur, sest nad lagunevad enne keemistemperatuuri saavutamist. Viskoossus on ioonsetel vedelikel tavalistest lahustest suurusjärg kõrgem, selle sõltuvus temperatuurist on eksponentsiaalne ja alaneb temperatuuri tõustes. Viskoossus sõltub ka oluliselt lisandite hulgast vedelikus. Kuid üheks parimaks omaduseks tuleb lugeda ionsete vedelike laia termilise stabiilsuse ala. Seejuures puudub neil aururõhk kuni lagunemistemperatuurini. Elektrokeemilise stabiilsuse seisukohalt on enamik ioonvedelike võrreldavad EKKK-s kasutatud elektrolüütidega. Eeliseks tuntud superkondensaatori elektrolüütide ees tuleb pidada laengukandjate märkimisväärselt suuremat kontsentratsiooni ja vedeliku paremat juhtivust. Paljud levinumad ioonsed vedelikud on probleemideta ja pikaajaliselt kasutatavad temperatuurini  $+200 \text{ }^\circ\text{C}$ . IPMC aktuaatorites on laialt kasutatud EMITf ioonset vedelikku.

Uuringutest on selgunud, et kunstlihaste rakendustes on ioonse vedeliku kasutamine andnud mitmeid olulisi eelised võrrelduna vesikeskkonnas töötavate aktuaatoritega:

- 1) ioonsel vedelikul baseeruvad kunstlihased omavad suurema ulatusega liigutust
- 2) antud tüüpi lihastel on oluliselt väiksem relaksatsioon.

Võiks oletada, et kõrge viskoossus muudab liigutuse aeglaseks, kuid eksperiment neid oletusi ei kinnita. Ioonvedelikuga IPMC aktuaatorid töötavad pingel  $U = 2,7 \text{ V}$  sagedusega  $0,5\text{--}1 \text{ Hz}$ . Nendest tulemustest lähtuvalt otsustati uurida ioonse vedeliku EMITf mõju karbiidset päritolu süsinik/polümeer-akuaatoritele.

Tabel 1 Ioonide mõõtmed [17]

| ioon                         | Mõõtmed (Å) | Solvateeritud (Å) |
|------------------------------|-------------|-------------------|
| TEA <sup>+</sup>             | 6,75        | ~17               |
| BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 3,25        | ~15               |
| EMI <sup>+</sup>             | 7,6         | —                 |
| Tf <sup>-</sup>              | 4           | —                 |

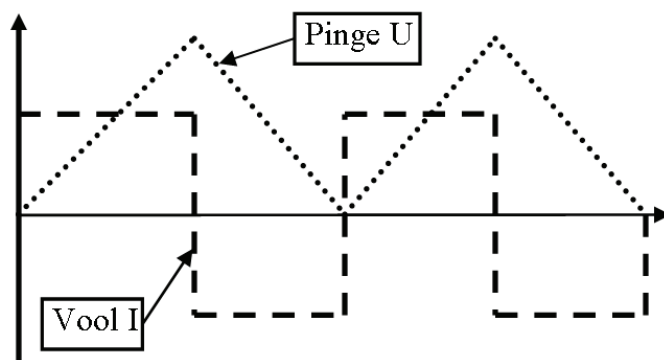
#### 4.4. Elektrokeemilised uurimismeetodid

##### 4.4.1. Kronoamperomeetria

Laadimiskõverate meetod, mida tuntakse ka galvanostaatilise meetodi- kronokulonomeetria nime all. Meetod põhineb sellel, et elektroodi läbib teatav kogus elektrilaengut  $\Delta q$ :

$$\Delta q = I \Delta t \quad (2)$$

uuritakse elektroodipotentsiaali ajalist ( $\Delta t$ ) sõltuvust läbijuhitud voolust ( $I$ ). Meetodile iseloomulikud laadimiskõverad kirjeldavad konstantsel voolutugevusel potentsiaali ajalist sõltuvust.



Joonis 2. Pinge ja voolu sõltuvus kondensaatori galvanostaatilisel tsükleerimisel

Meetodi abil on võimalik lisaks laenguhulgale arvutada ka kondensaatori mahtuvust, takistust ja mõningaid teisi parameetreid. EKKK kondensaatori mahtuvuse saab arvutada tühjenemiskõvera tõusust valemi põhjal:

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta U} \quad (3)$$

EKKK-s salvestunud ja kasutatav energia  $E$  on leitav võrrandist:

$$E = I\Delta U\Delta t \quad (4)$$

Energiat arvestatakse üle terve laadimispinge vahemiku. Salvestatud energia leitakse tühjakslaadimise tulemustest. EKK kondensaatori tühjenemisel saadud ja laadimiseks kulutatud energiatega suhet nimetatakse energeetiliseks kasuteguriks ja selle väärtus võib paremate kondensaatorite puhul küündida 95-98%-ni.

#### **4.4.2. Tsükliline voltamperomeetria**

Laadimiskõverate meetod on tihedalt seotud voltamperomeetrilise meetodiga, kus EKK elemendile rakendatakse lineaarset potentsiaali muutust ja registreeritakse kondensaatorit läbiva voolu muutus. Tsüklilisele voltamperomeetriaal on iseloomulik kolmnurkne potentsiaali ajalise laotuse kuju. Uuritavale elemendile rakendatavat potentsiaali muudetakse tsükliliselt kahe väärtuse vahel. Esmalt kasvab potentsiaal maksimumini ja seejärel kahaneb miinimumini.

Potentsiaali laotuskiirus ( $\nu$ ) avaldub järgmiselt:

$$\nu = dU / dt \quad (5)$$

Konstantse laotuskiiruse kasutamine tagab potentsiaali lineaarse muutuse ajas. Potentsiaali muutusega samaaegselt detekteeritakse süsteemis tekkiva voolu muutus, saades iseloomulik  $I$ - $E$  kõver, mida nimetatakse ka voltamperogrammiks. Korrates potentsiaali muutmise tsükleid mitmeid kordi, on võimalik uurida elektrokeemiliste protsesside pöörduvust.

#### 4.4.3. Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Ideaalselt polariseeritavateks nimetatakse elektroode, kus kogu väljastpoolt tulev laeng kulutatakse ainult elektrootide potentsiaali muutmiseks ja millel ei toimu elektrokeemilisi reaktsioone, st. toimub ainult kaksikkihi laadimine.

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS) põhineb lainefunktsioonil  $U(t)=V_0\sin(\omega t)$ , kus  $\omega=2\pi f$  on ringsagedus ja  $f$  on vahelduvvoolu sagedus, tavaliselt (0,01 Hz- 100 kHz). Kui kondensaator ja takisti on ühenduses järjestikku, siis voolutugevus (i) avaldub võrrandiga:

$$i(t) = C \frac{dU(t)}{dt} = C\omega V_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (6)$$

Antud võrrandis on  $\varphi$  faasinurk ja  $V_0$  vahelduvvoolu pinge amplituud. Ideaalse kondensaatori puhul on  $\varphi$  väärtus  $-90^\circ$ , kuid elektrokeemilistes süsteemides reeglina  $\varphi \leq -90^\circ$ , seda tingib nullist erinev järjestiktakistus ja materjali polarisatsiooni aeglus. EKK baseeruvate kondensaatorite puhul on polarisatsiooni aeglus põhjustatud solvendi molekulide dipoolide reorienteerumisest ja ionide adsorptsioonist. Kirjeldatud protsessid on jälgitavad kõrgetel sagedustel. Elektrokeemiline ahel avaldab potentsiaalimuutusele teatavat takistust ja funktsioon  $Z$  on defineeritud kui elektrokeemiline impedants, mis kujutab endast süsteemi summaarset takistust avaldatuna kompleksfunktsiooni kujul:

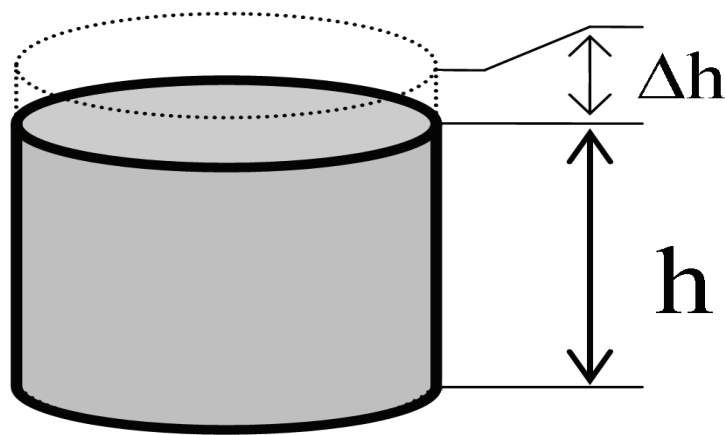
$$Z = R - \frac{j}{\omega C} = Z' + Z'' = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (7)$$

kus  $R$  on aktiivtakistus ja  $j/\omega C$  on reaktiivtakistus ning  $j = \sqrt{-1}$ .

Sellest sõltuvusest saab teatud meetoditega määrata parameetrid  $C$  ja  $R$ . Mahtuvus ja takistus on EKKK puhul sõltuv elektroodi karakteristikutest, raku ehitusest ja elektrolüüdist [23].

## 5. Eksperimentaalne osa

Antud töö eksperimentaalses osas uuriti kahe erineva süsinikmaterjali sobivust lineaarsel liigutusel põhineva aktuaatori rakendustes. Süsinikmaterjalidena kasutati titaankarbiidist 600°C ja 800°C juures sünteesitud pulbreid, kusjuures esimene omab märgatavalt kõrgemat mikropoorsust ja mõnevõrra väiksemat nanopooride mõõtmeid, kui teine. Saadud pulbrite baasil valmistatud polümeer/metall komposiidid ning mõõdeti materjalide poolt tekitatavat liigutuse ulatust, liigutuse kiirust, täpsust (reprodutseeritavust) ja selle sõltuvust rakendatud pingest ja voolust spetsiaalselt disainitud mõõterakus. Sealjuures hinnati klassikalisi superkondensaatori parameetreid, kasutades tsüklilist voltamperomeetriat, elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat ja galvanostaatilisi mõõtmisi kombineerituna materjali paisumisest tingitud mõõtmistega. Hinnati süsinik/polümeer-kiledest valmistatud mitmekihilistes süsteemides lineaarse liigutuse ning laengute hulga vahelisi seoseid. Saadud pulbrite baasil valmistatud polümeer/metall komposiidid omasid elektroaktiivseid omadusi nii TEABF<sub>4</sub>/PC elektrolüüdis kui EMITf ioonvedelikus.



Joonis. Lineaarse liigutuse olemus

Käesolevas töös mõeldakse lineaarse kunstlihase all kolmemõõtmelist objekti, mis elektrivälja toimel muudab oma kuju s.t. paisub. Elektroaktiivsuse all peetakse silmas voolu toimest põhjustatud dimensionaalseid efekte. Laengukandjaid sisaldav süsinikmaterjal käitub pinge rakendamisel lineaarse liigutina. Süsteem võib koosneda ka mitmest õhukesest süsinik/polümeer-elektroodi kihist, mis vooluahelasse lülitamisel tekitab elektroodide tasandiga ristsuunalise liigutuse. Samas tuleb märkida, et vooluahelas käitub materjal

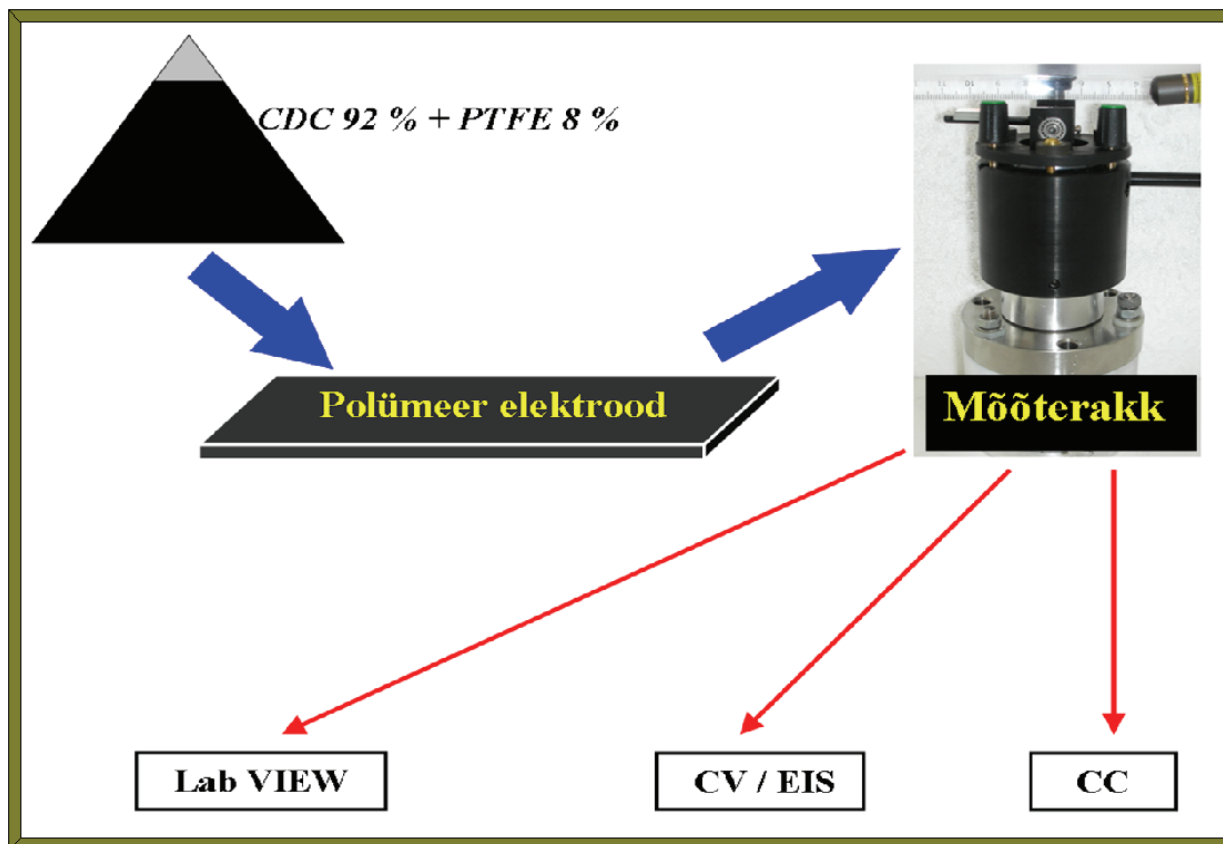
energiasalvestina ja süsteemi läbinud laeng salvestatakse elektrilise kaksikkihi moodustumise tulemusena. Materjali laadumisega kaasneb ka objekti mõõtmete muutus. Antud töös mõõdetakse ainult ühedimensionaalset nihet ehk elektroodide pinnaga ristisuunalist liigutust.

## 5.1. Elektroodide valmistamine

Kaaluti 1 g karbiidset päritolu süsinikpulbrit, lisati 5-7 ml etanooli ( $C_2H_5OH$ ) ja segati kuni ühtlase massi moodustumiseni, saadud segu jahutati 4-5 min. temperatuuril  $+6\text{ }^{\circ}C$ . Pärast jahutamist lisati 0,185 ml 60 %-st PTFE  $((-CF_2-CF_2-)_n$  polütetrafluoroetüleen) emulsiooni vees ja segati kuni kogu mass on anuma seinte küljest eraldunud ja moodustanud plastse, keha. Järgnevalt hoiti segu  $110\text{ }^{\circ}C$  juures 1,5- 2 tundi, tagamaks etanooli eraldumise ja polümeer-niidistiku teket. Kuivanud polümeermaterjal jahutati ja lisati ~25 ml petrooleetrit. Uhmris suruti polümeeri korduvalt õhukeseks kileks ja seejärel volditi kokku. Sobiva paksusega kile saamiseks kasutati spetsiaalset rullpressi, kus järkjärgult vähendati rullide vahekaugust sobiva paksuse saavutamiseni. Käesolevas magistris töös valmistati  $100\text{ }\mu m$  ja  $250\text{ }\mu m$  paksusega süsinik/polümeer-elektroodid, mis kaeti plasma-vaakumaurustamise meetodil  $\sim 2\text{ }\mu m$  paksuse alumiinumi kihiga. Metallikihiga katmine on vajalik juhtivuse parandamiseks süsinik-metall üleminekul voolukollektori ja elektroodi pinna vahel. Mõõteraku koostamiseks lõigati elektroomkilest ringikujulised kettad  $\varnothing 1,7\text{ cm}$  diameetriga, ( $S = 2,27\text{ cm}^2$ ). Kasutatud CDC süsinikmaterjalide poorsuse karakteristikud on tabelis 2.

**Tabel 2 Kasutatud süsinikmaterjalide poorsuse karakteristikud**

| Süsinikmaterjal          | $S_{BET}$<br>[ $m^2/g$ ] | $V_m$<br>[ $cm^3/g$ ] | $V_{tot}$<br>[ $cm^3/g$ ] | Mikropoorsus [%] |        | Poori<br>maksimum<br>[20] |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------|--------|---------------------------|
|                          |                          |                       |                           | < 20 Å           | < 11 Å |                           |
| <i>CDC TiC-Cl 600 °C</i> | 1150                     | 0,487                 | 0,534                     | 91               | 70     | 7,3                       |
| <i>CDC TiC-Cl 800 °C</i> | 1470                     | 0,594                 | 0,712                     | 83               | 50     | 8,0                       |



Joonis 3. Katseraku valmistamisetapid ja analüüsiks kasutatud meetodid/programmid

## 5.2. Elektrokeemilise mõõteraku koostamine

Elektrokeemiline mõõterakk koostati kahest süsinik/polümeer-metall elektroodist ja separaatorist. Katseraku korpus oli valmistatud teflonist mille põhjaks ja kaaneks oli roostevabast terasest ja poleeritud pindadega surveplaadid. Surveplaatide vahel paiknenud süsinik/polümeer-materjali nihe registreeriti katseraku kestast väljapoole läbi distantspuksi, mis väliskeskkonnast oli isoleeritud roostevaba membraaniga. TÜ FI-s oli valmistatud

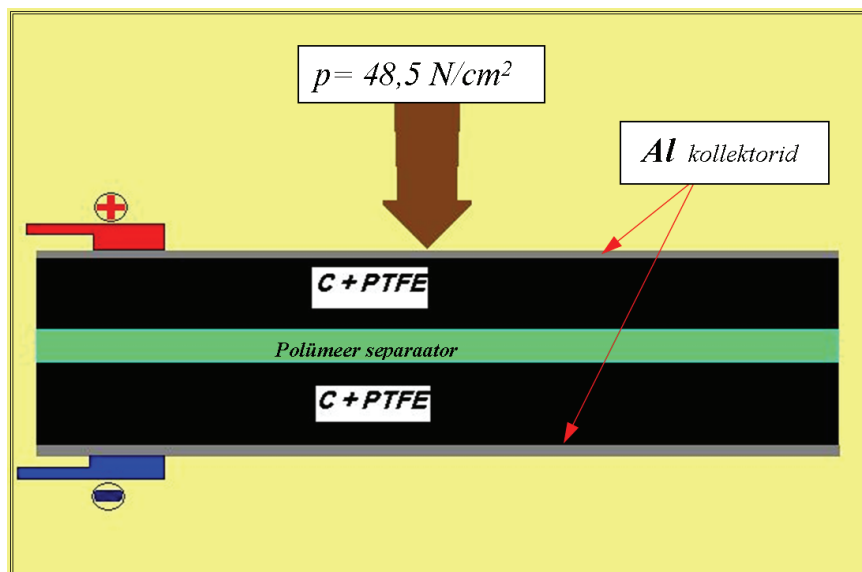
katseraku päisesse paigaldatav ja vastavalt liigutusele nurka muutev peegelsüsteem, millele suunati laserkiir.

Materjalist lõigati  $\varnothing$  1,7 cm läbimõõduga kettad, vakumeeriti 120 °C juures 24 tundi vabanemaks süsinikul adsorbeerunud gaasidest ja niiskusest. Pärast vakumeerimist elektrodimaterjal kaaluti koheselt, saamaks lisanditevaba kaalutis. Olenevalt eksperimentidest koostati süsteem katood(-)|separaator|anood(+) (nn ühikrakk) ja paigutati mõõterakku (katserakk 5) või komplekteeriti süsteem viiest omavahel paralleelselt ühendatud ühikrakust (katserakud 1-4) nagu näidatud joonisel 5. Separaatori materjalina kasutati poorset polümeeri (Nippon Codoshi, paksus 25  $\mu\text{m}$ ,  $S = 3,11 \text{ cm}^2$ ).

Tabel 3. Mõõterakkude koostamisel kasutatud erinevad süsinikmaterjalid ja solvendid

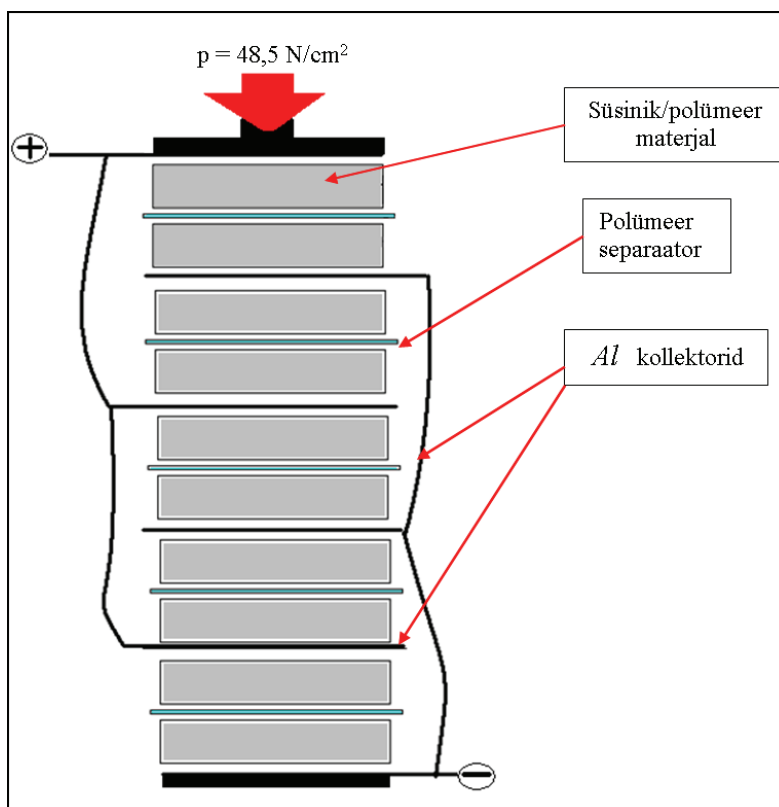
| Katserakk | Süsinikmaterjal | Kile paksus<br>( $\mu\text{m}$ ) | Elektrolüüt                 |
|-----------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 1         | TiC-Cl 600      | 100                              | 1,0M TEABF <sub>4</sub> /PC |
| 2         | TiC-Cl 800      | 100                              | 1,0M TEABF <sub>4</sub> /PC |
| 3         | TiC-Cl 600      | 100                              | EMITf                       |
| 4         | TiC-Cl 800      | 100                              | EMITf                       |
| 5         | TiC-Cl 800      | 250                              | 1,0M TEABF <sub>4</sub> /PC |

Seejärel elektrodide süsteem asetati teflonkorpusesse kahe roostevabast terasest seibi vahele ja survestati membraanvedruga ( $p=48,5 \text{ N/cm}^2$ ). Selliselt koostatud mõõterakk on hermeetiliselt suletud. Korpuses paikneva ava abil mõõterakk vakumeeriti ning kasutades kolmikkraani, teostati ka elektrolüüdi lisamine, ilma et uuritav materjal puutuks kokku väliskeskkonnaga. Katserakud nummerdati vastavalt tabelile 3.



Joonis 4. Ühikraku skeem

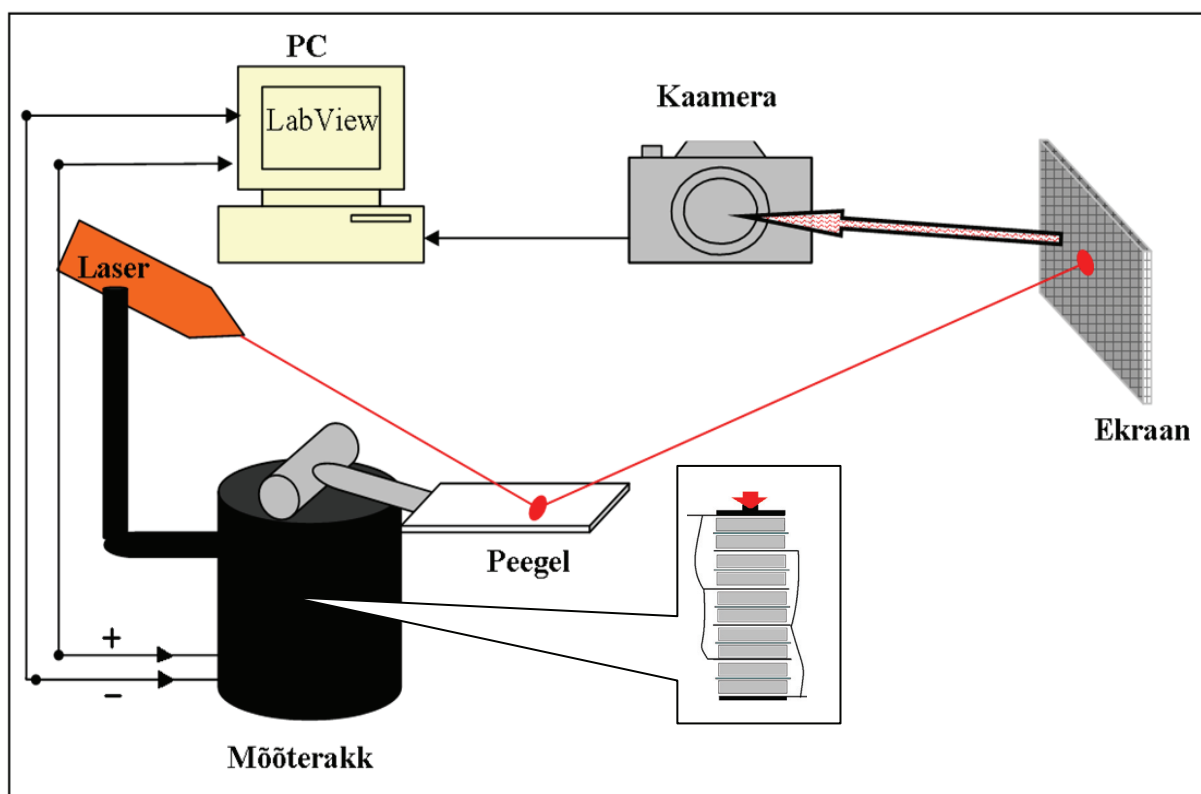
Elektroodide valmistamiseks kasutati 2 erineva poorijaotusega karbiidset päritolu süsinikku: CDC (TiC-600 °C) ja CDC (TiC-800 °C) sünteesitud vastavalt [24,25], täiendavad andmed tabelis 2 aj 3.



Joon 5. Viiest ühikrakust koosneva süsteemi skeem

### 5.3. Aktuaatori nihke mõõtmine laserkiirega

Mõõterakus toimuv liigutus tuvastati laserkiire peegelsüsteemi abil, mille põhiolemus seisnes kangireegli rakendamisel. Peegli hoidjaks olev varras toetus kahele laagrile, mis omakorda paiknesid mõõteraku külge kinnitatud korpuse pesades. Peegelsüsteemi korpuse külge kinnitus ka laserihoidja koos laseriga. Laserkiire peegelsüsteem oli ülejäänud mõõteraku osadest eemaldatav, mis tagas mugava opereerimise näiteks uuritavate süsinik/polümeer-aktuaatorite paigutamisel mõõterakku ja elektrolüüdiga täitmisel. Nihke mõõtmiseks kinnitati laserkiire peegelsüsteem kruvidega mõõteraku peale, jälgides, et varda puutekontakt oleks kokkupuutes membraanvedrudele kinnitatud prismaga. Pingete vahemikus 1,5-3 V toimunud kunstlihasse liigutusest tulenev positsiooni muutus kanti üle peegelsüsteemile ja peeglile suunatud laserkiire liikumine projitseeriti ekraanile. Laserkiire käik ekraanil salvesti kõrglahutusega kaamera abil (max 200 kaadrit/s). Aktuaatori liigutuse gradueerimiseks kasutati mikroskaalas justeerimiskruvi „Thorlabs”. (Joonis 6)



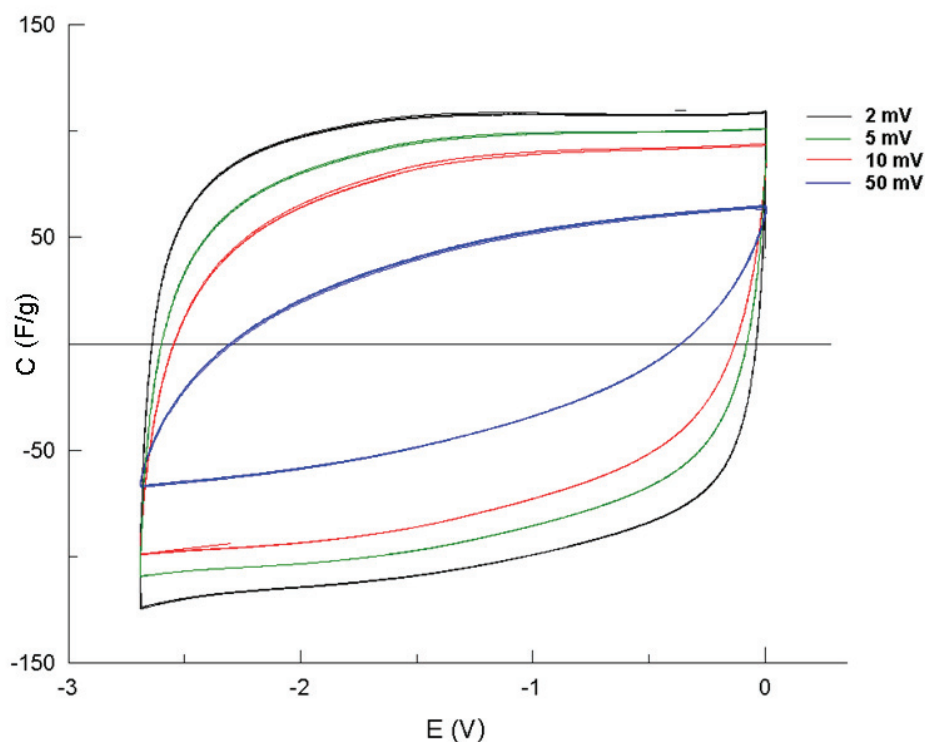
Joonis 6. Aktuaatori nihke mõõtmisel kasutatud katseskeem

## 6. Tulemused ja arutelu

Katserakud viidi konditsiooni enne esmakordset mõõtmist. Konditsiooni viimine seisnes katseraku tsükleerimises konstantse vooluga pingevahemikus 0 kuni 3V. Selle käigus esialgsed muutused, lõppesid; a) aktuaatori ristsuunaline nihe kasvas järk-järgult ja omadas lõpuks maksimaalse stabiilse väärtuse, b) katseraku C ja RTE väärtuste stabiliseerusid. Selleks kulus harilikult 50 tsüklit

### 6.1. Aktuaatori pöörduvuse uurimine tsüklilise voltamperomeetriaga

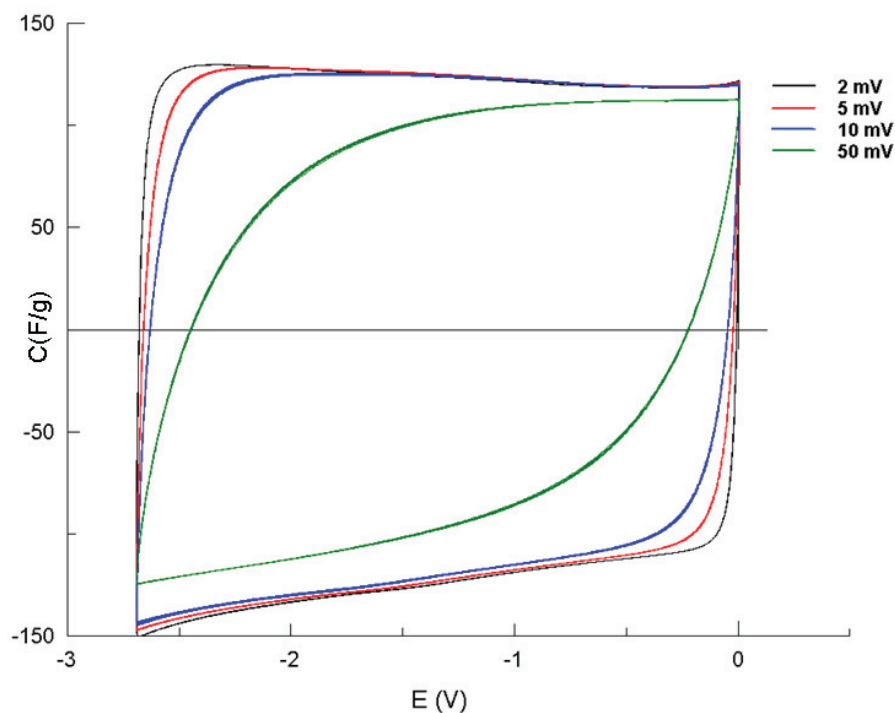
Uuritud süsinik/polümeer-materjalidel teostati tsükliline voltamperomeetria laotuskiirustel 2, 5, 10 ja 50 mV/s. Pingete vahemik valiti 0-2,5, 0-2,7 ja 0-3 V. I,E- kõveratest tuletatud erimahtuvuse (F/g) ja potentsiaali (V) kõveratel erimahtuvus on väljendatud ühe elektroodi massi kohta .



Joonis 7. Katseraku 3 I, E-kõveratest tuletatud C,E- sõltuvused erinevatel laotuskiirustel

Joonisel 7 kujutatud graafikul on sõltuvused, kus uuriti tsüklilise voltamperomeetria abil aktuaatori süsteemi stabiilsust pinge vahemikus 0 kuni 2,7 V, kasutades EKKK mõõtmiste metoodikat [26]. Süsinikelektroodide arvutatud erimahtuvus sõltub olulisel määral pinge

laotuskiirusest. Joonisel 8 on kujutatud katseraku 4 erimahtuvuse sõltuvused erinevatel potentsiaali laotuskiirustel. Sõltuvustest avaldub, et antud katseraku 4 erimahtuvus ei sõltu nii kontrastselt laotuskiirustest kui rakul 3. Mõlemas rakus oli elektrolüüdina kasutusel ioonvedelik EMITf, sellest tulenevalt on mahtuvuslikud erinevused põhjustatud elektroodidena kasutatud materjali nanostruktuursetest omadustest. Sarnane materjali eripära avaldus ka TEABF<sub>4</sub>/PC elektrolüütidega katserakkudes 1, 2.

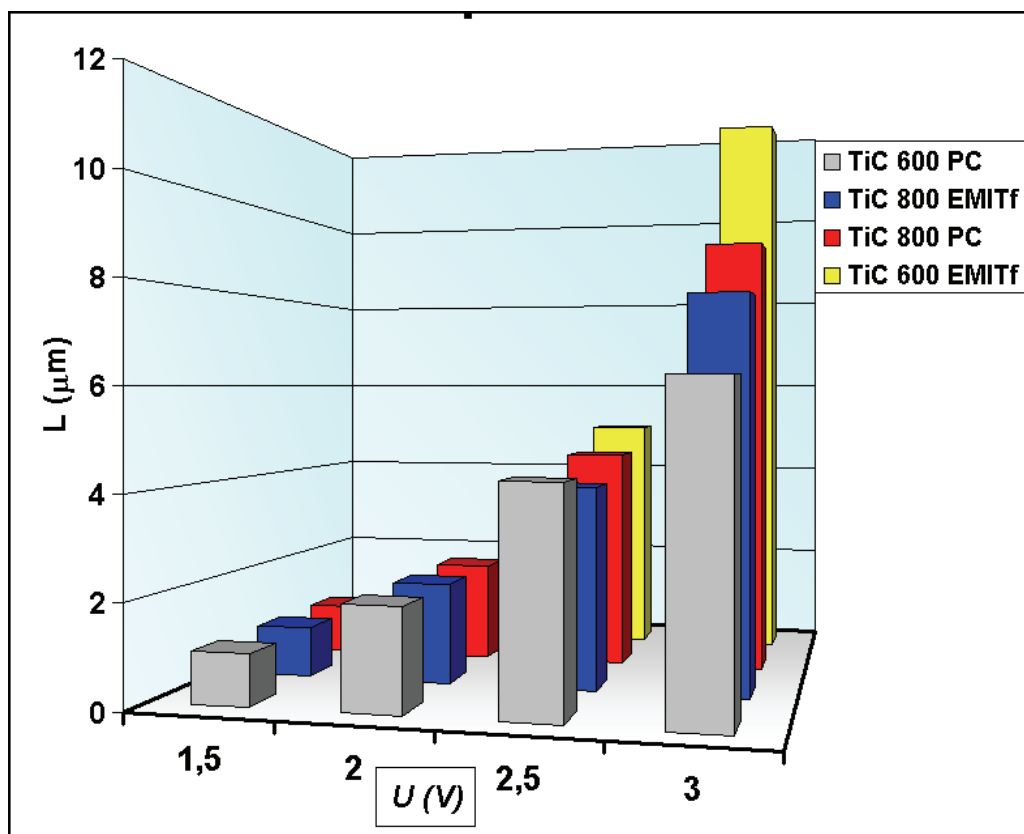


Joonis 8. Katseraku 4  $I$ ,  $E$ -kõveratest tuletatud  $C$ ,  $E$ - sõltuvused erinevatel laotuskiirustel

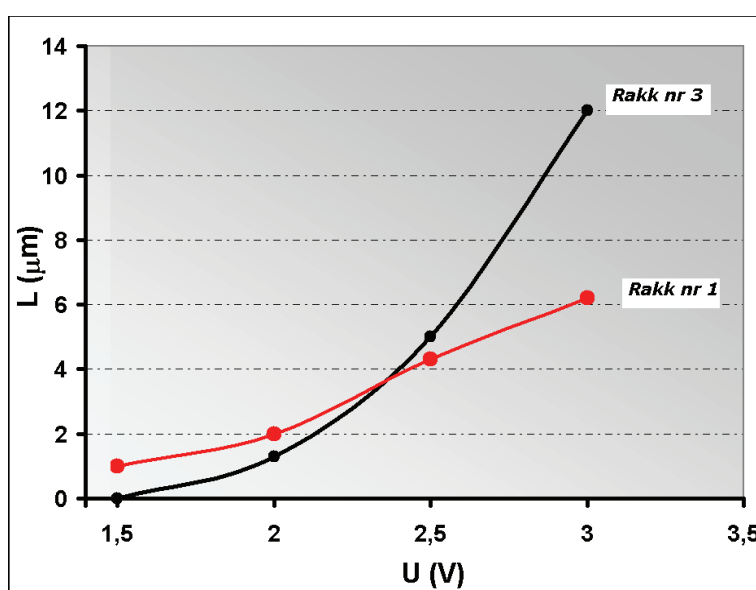
## 6.2. Aktuaatori nihke mõõtmised konstantse voolu režiimis

Galvanostaatilise meetodi rakendamisel kasutati erinevate mõõterakkude puhul voolu väärtusi 10 mA kuni 400 mA. Samal ajal registreeriti süsinik/polümeer-elektroodide ristsuunaline nihe pinge väärtustel 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 V. Konstantse vooluga laadimisel on väikestel voolu väärtusel pinge kasv ajan lineaarne sarnaselt joonisele 2. Voolu väärtusel 10 mA mõõdetud nelja mõõteraku nihked on kujutatud joonisel 9. Graafikutelt on näha et, uuritud erinevates süsteemides ei esinenud liigutuse suuri erinevusi madalamatel pingetel st. kuni 2,5 V . Antud pingel oli rakkude 1 kuni 4 maksimaalne liigutuste erinevus u. 20 %. Seejuures pingel 3 V aga täheldati ligikaudu kahekordset liigutuse erinevust, mis oli 6,2  $\mu\text{m}$  rakus 1 ja 12  $\mu\text{m}$  rakus 3. Rakkude 1 ja 3 liigutuse sõltuvused erinevatel potentsiaalidel on toodud joonisel 9A. Kuna

rakkudes 1 ja 3 oli elektroodi materjalina kasutusel sama süsinikmaterjal, siis saab erinev paisumine tuleneda ainult laengukandjate ja süsinik/polümeeri omavahelisest interaktsioonist mõõtmistsükli käigus. Ühe süsinikmaterjali erinev paisumine erinevates solvent/sool süsteemides on täheldatud ka kirjanduses [27,28]



Joonis 9. Katserakkude 1...4 konstantse vooluga laadimisel ( $I = 10 \text{ mA}$ ) mõõdetud liigutused erinevatel potentsiaali väärtustel

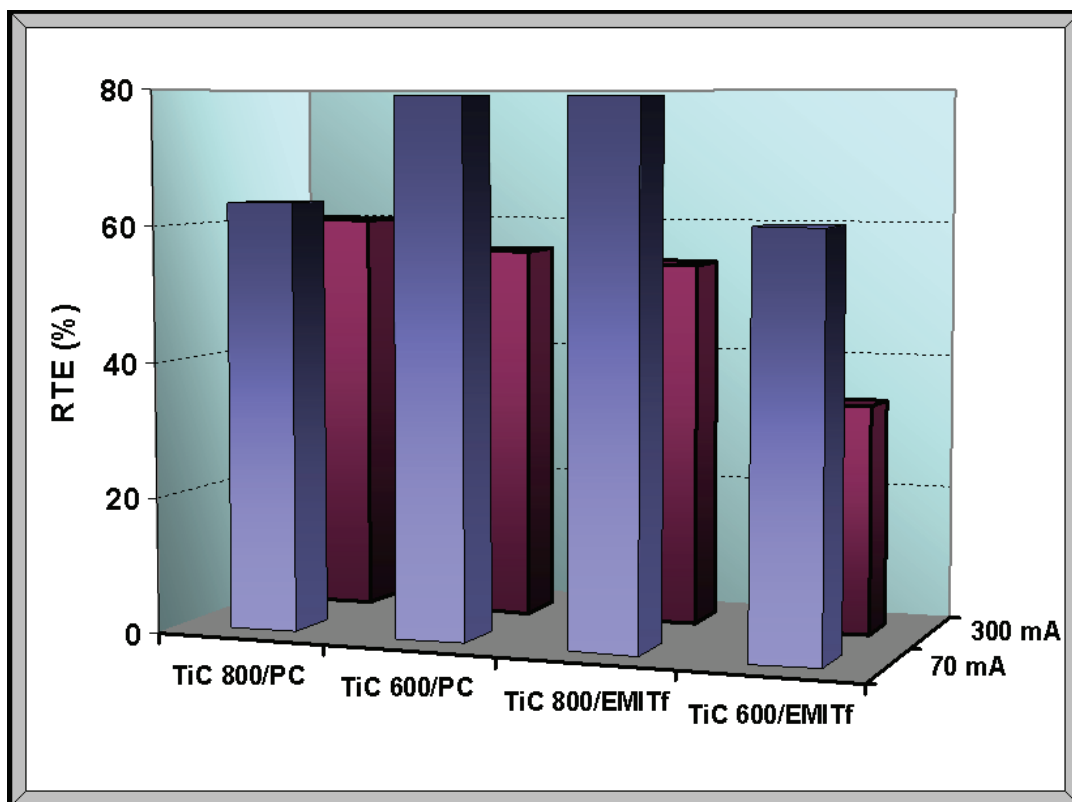


Joonis 9A. Katserakkude 1 ja 3 lineaarsed ristsuunalised nihked erinevatel pinge väärtustel.

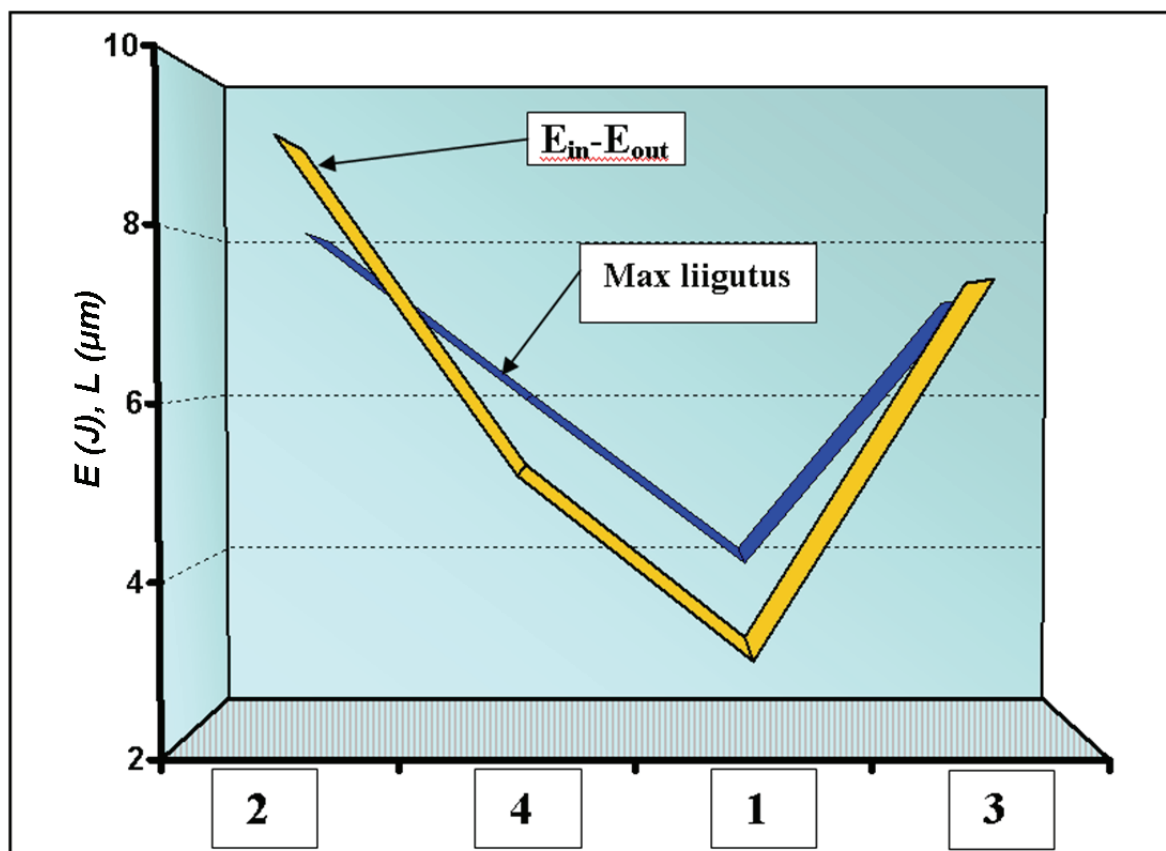
Tabel 4. Katserakkude energiad arvatud konstantsel voolul ( $\Delta U=3V$ , 5 tsükkel)

| <b>Vool I</b>    | <b>70 mA</b> |               | <b>300 mA</b> |               |
|------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
|                  | $E_{in} (J)$ | $E_{out} (J)$ | $E_{in} (J)$  | $E_{out} (J)$ |
| <i>Rakk nr 2</i> | 25           | 16            | 18,9          | 11,3          |
| <i>Rakk nr 4</i> | 25           | 19,8          | 20            | 10,8          |
| <i>Rakk nr 1</i> | 15           | 11,9          | 12,2          | 6,6           |
| <i>Rakk nr 3</i> | 18,9         | 11,5          | 8,3           | 2,8           |

Joonisel 10. kujutatud graafikult ilmneb, et uuritud materjalide võime energiat salvestada sõltub olulisel määral laadimiskiirusest st. laadimiseks kasutatud voolu väärtusest. Kunstlihase rakendustes on oluline nii liigutuse kiirus kui kasutegur (RTE). Katserakk nr. 2 mõõtmisel saadud tulemused on selles suunas tähelepanuväärsed, sest 70 mA ja 300mA laadimis- ja tühjenemistsüklist arvatud kasutegurid erinesid ainult 5% võrra. Teistel uuritud süsteemidel oli kasuteguri erinevus voolu väärtustel 300 mA ja 70 mA üle 30%. Huvipakkuvana tuleks veel lisada, et leitud kasutegurid pole korrelatsioonis laadimisvooludest. 300 mA puhul on täheldatav katserakkude RTE-väärtuste vähenemine reas 2, 1, 4, 3. Vastukaaluks paigutuvad neli uuritud süsteemi 70 mA vooluväärtusel leitud kasutegurite põhjal kahte sarnaste RTE väärtustega gruppi. Seejuures tuleb märkida, et sarnast kasutegurit omavad süsteemid 1 ja 4, ehk siis C (TiC 600)/PC ja C (TiC 800)/EMITf. Teise sarnase kasuteguriga paari moodustavad uuritud süsteemid 2, 3.



Joonis 10. Katserakkudes energiapõhise kasuteguri (RTE) väärtused arvutatud CC režiimis

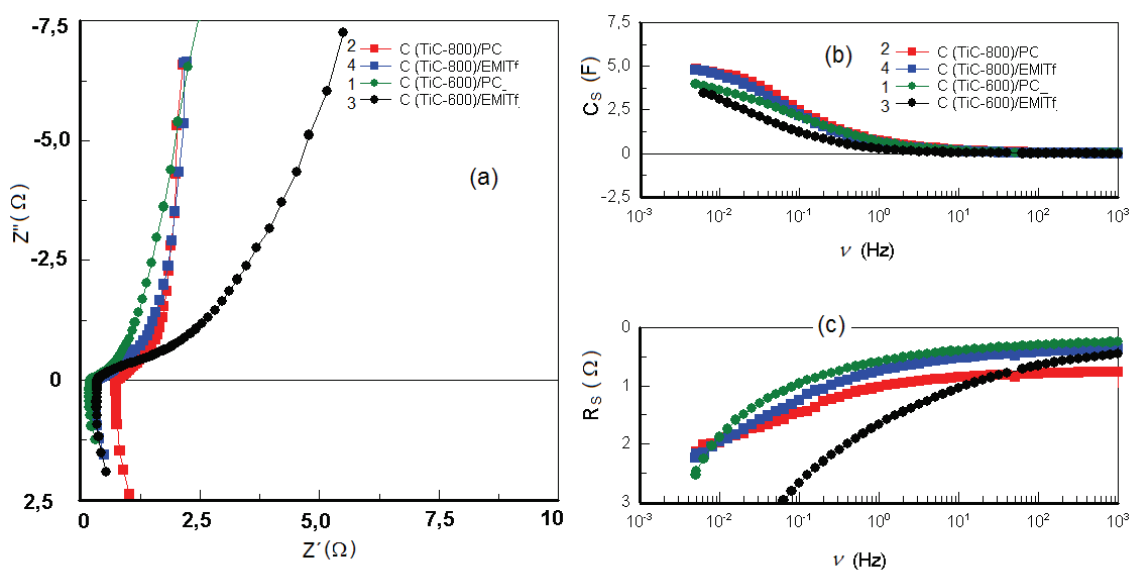


Joonis 11. Erinevate katserakkude energiakadude ja maksimaalse liigutuse sõltuvused, arvutatud CC režiimis ( $I=70mA$ ),  $E_{in} - E_{out} = E$  (J), max liigutus =  $L$  ( $\mu m$ )

Joonisel 11 on kujutatud nelja erineva süsteemi maksimaalne liigutus, mis mõõdeti katserakkude galvanostaatilisel laadimisel ( $I = 70 \text{ mA}$  ja  $U = 0,01 \dots 3 \text{ V}$ ). Samas on kujutatud ka katserakkude energiakadude sõltuvus. Energiakadu on avaldatav laadimiseks kulunud energia ( $E_{in}$ ) ja tühjenemisel vabanenud energia ( $E_{out}$ ) vahena (tabel 4). Antud tulemus erineb mõneti kasuteguri arvutamisel kasutatud meetodikast, mis võimaldab võrrelda erinevate elektrodide mõõtmetega materjale. Kuid tuleb märkida, et katserakud 1 kuni 4 omasid ühesuguse paksusega elektroode ja see on ka eelduseks, et saame kasutada konstantsel mõõtmisel arvutatud laadimis- ja tühjenemisenergiaid. Võrdluses selgub energiakadu on ilmekas korrelatsioonis süsteemi poolt tekitatud maksimaalse liigutusega.

### 6.3. Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Aktuaatorite elektriliste sagedussõltuvuste uurimiseks rakendati elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat, mille käigus katserakud laeti erinevate tööpingeteni ning neile rakendati vahelduvvool pingeamplituudiga  $5 \text{ mV}$  sageduste vahemikus  $1 \text{ MHz}$  kuni  $5 \text{ mHz}$ . Saadud sagedussõltuvustest arvutatud tulemused vastavalt valemitele (6,7) on toodud joonisel 12.



Joonis 12. Erinevate katserakkude  $Z'Z''$  sõltuvus (a), järjestikmahtuvuse sagedussõltuvus (b) ja järjestiktakistuse sagedussõltuvus (c) pingel  $2,0 \text{ V}$ .

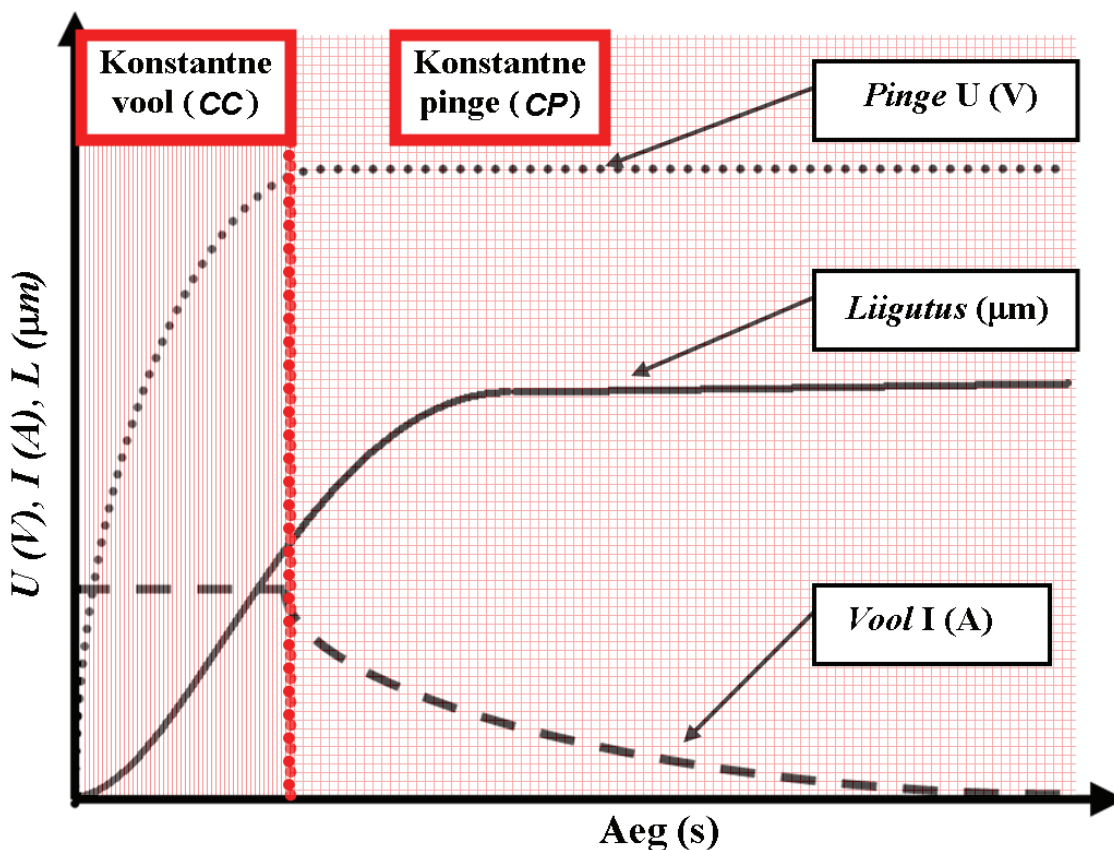
Impedantsi tulemustest selgub et valmistatud aktuaatorid omavad selgelt EKKK sarnaseid omadusi [29]. Seejuures üldiselt sarnastest tulemustest eristub selgelt nanopoorseimast süsinikust valmistatud aktuaator (katserakk 3), EMITf elektrolüüdiga. Katserakk 3 erineb suurema takistuse  $R_s$  ja madalama mahtuvuse  $C_s$  osas. Esimest efekti võib seletada nanopoorsema süsinikmaterjali (keskmine poori maksimum  $\sim 7,4\text{\AA}$ ) kasutamisega ioonvedelikus, mille iooniraadiused on katioonil  $7,6\text{\AA}$  ja anioonil  $\sim 4\text{\AA}$ , ning on lähedased süsinikmaterjali pooridele mõõtmetele [30]. Ilmselt teatud osa pooridest ei ole võimelised laenguid adsorbeerima. Viimast asjaolu ilmestab ka suurema pooride diameetriga süsiniku C (TiC-800) (keskmine poori maksimum  $\sim 8\text{\AA}$ ) sagedussõltuvusel märgtavalt kõrgemad mahtuvuse ja madalamad takistuse väärtused. Mõnevõrra madalamat mahtuvuse väärtust omab TiC 600 süsinik ka TEABF<sub>4</sub>/PC elektrolüüdis (sagedusel 5mHz) mida samuti põhjustab elektrolüüdi ionide ja nanopooride lähedaste ioonraadiuste interaktsioon. EIS tulemustest arvatud  $C$ ,  $R$  ja  $\theta$  väärtused on tabelis 5.

Tabel 5. Katserakkude 1 kuni 5 EIS spektritest arvatud tulemused,  $U=2,5\text{ V}$

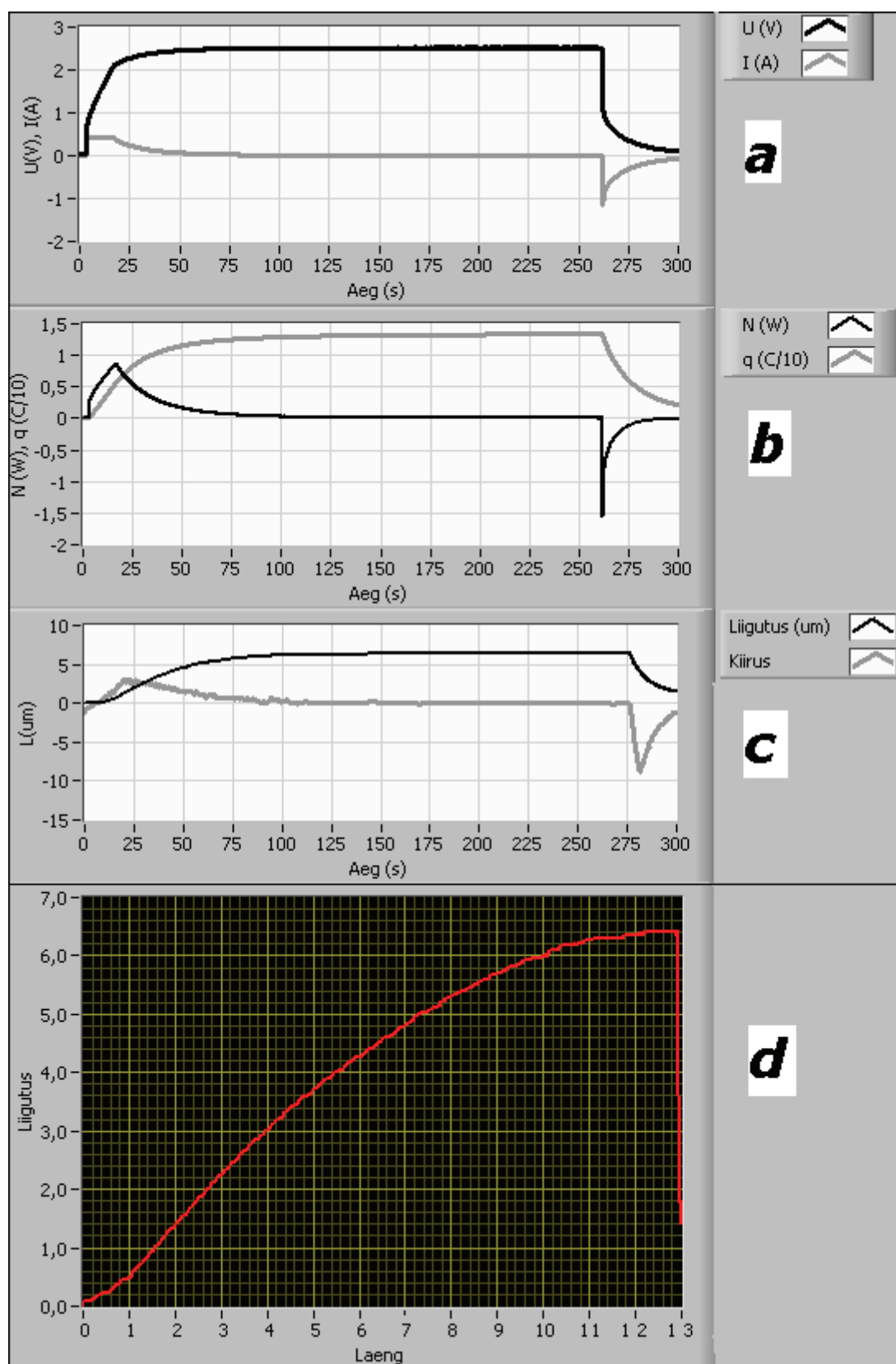
| Katserakk | $C_s$ [F/g] | $R_s$ [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ] | $\theta$ [°] |
|-----------|-------------|------------------------------------|--------------|
| 1         | 64          | 3,9                                | -70          |
| 2         | 112         | 9,3                                | -72          |
| 3         | 76          | 7,3                                | -55          |
| 4         | 121         | 4,6                                | -71          |
| 5         | 67          | 5,5                                | -47          |

#### 6.4. *Kombineeritud mõõtmised*

Kombineeritud mõõtmise puhul kasutati metoodikat, kus mõõterakku laeti teatud pingeni konstantse vooluga (CC) ja etteantud pinge saavutamisel hoiti seda pinget konstantsena (CV). Konstantse pinge piirkonnas hakkab süsteemi läbinud vool vähenema, kuid ei vähenenud 5 minuti möödumisel nullini. Mõõtmiste puhul kasutati erinevaid voolu väärtusi piirkonnas 50 mA kuni 1 A. Uuriti liigutuse olemust konstantse pinge kestval rakendamisel kuni 300 sekundi jooksul. Kombineeritud meetodi kasutuse vajaduse tingis asjaolu, et galvanostaatilistes mõõtmistes ei olnud võimalik määrata süsteemi maksimaalset liigutust. Maksimaalne liigutus avaldub alles konstantse pinge rakendamisel teatud aja möödudes (Joonis 13). Mõõtmistest kogutud andmetena registreeriti pinge- ja vooluväärtuste ajaline sõltuvus, leiti süsteemi liigutuse ajaline sõltuvus ja liigutuse kiirus. LabWiev programmi abil arvutati välja hetkvõimsus  $N$  (W), laeng  $q$  (C). Leiti, et aktuaatori liigutuse ja laengu vaheline sõltuvus on heas korrelatsioonis.

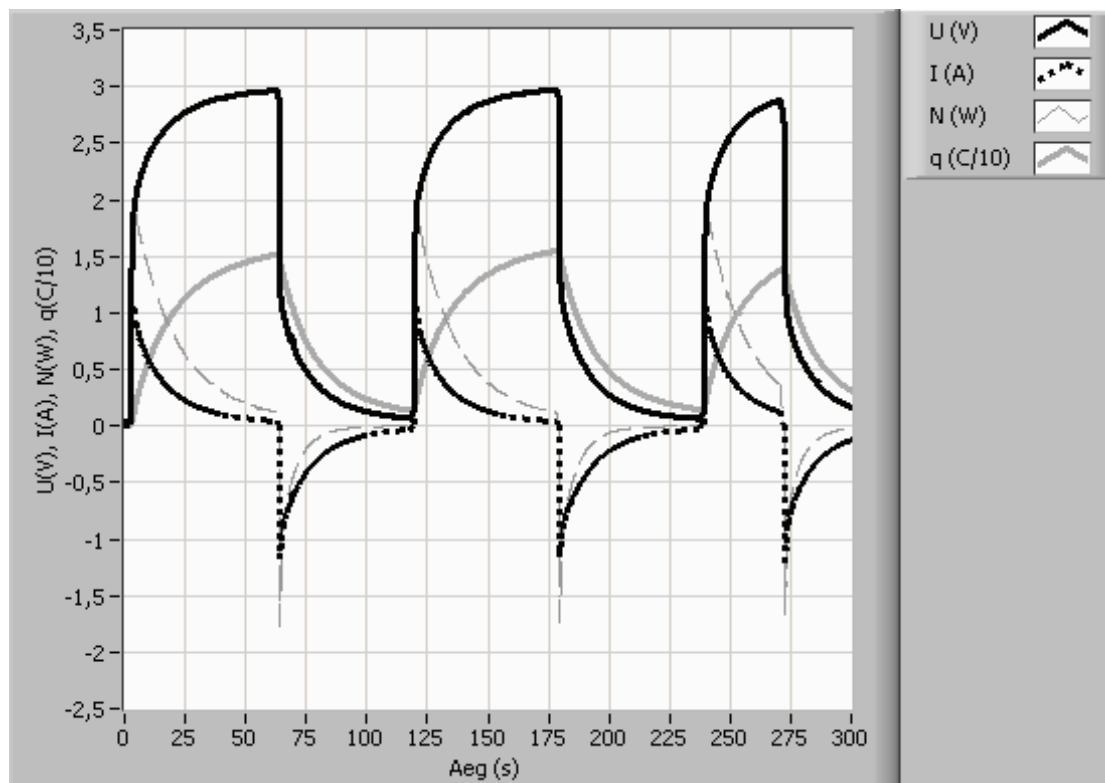


Joonis 13. Kombineeritud mõõtmiste skeem

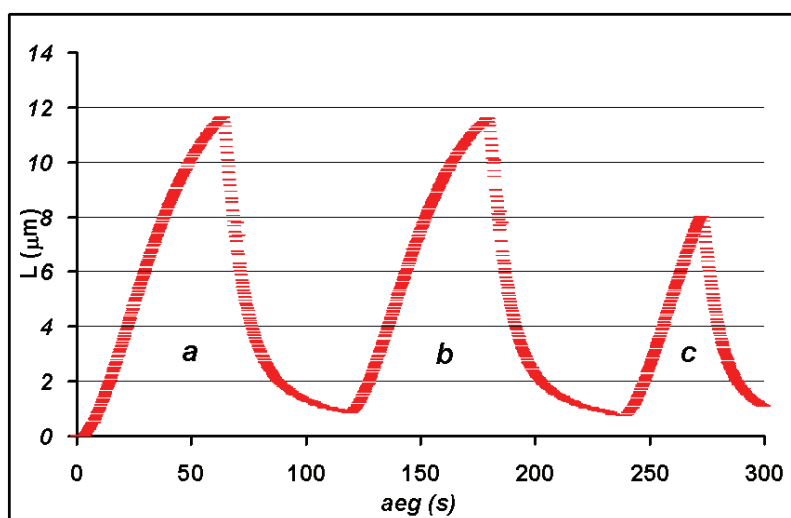


Joonis 14. Kombineeritud mõõtmistel saadud sõltuvused. Rakk nr 4,  $U = 2,5$  V

Joonisel 14. on esitatud kombineeritud mõõtmisel saadud graafikud, kus mõõterakk laeti konstantse vooluga 400 mA pingeni 2,5 V. Maksimaalne liigutus saavutati antud mõõtmisel u. 100 sekundi möödudes, sellest momendist edasi on võimalik jälgida nihke stabiilset püsimist maksimaalsel väärtusel. Tuleb lisada, et igal mõõterakul eksisteeris etteantud pingete väärtusel teatud maksimaalne nihe, mis püsis pinge hoidmisel konstantsena.

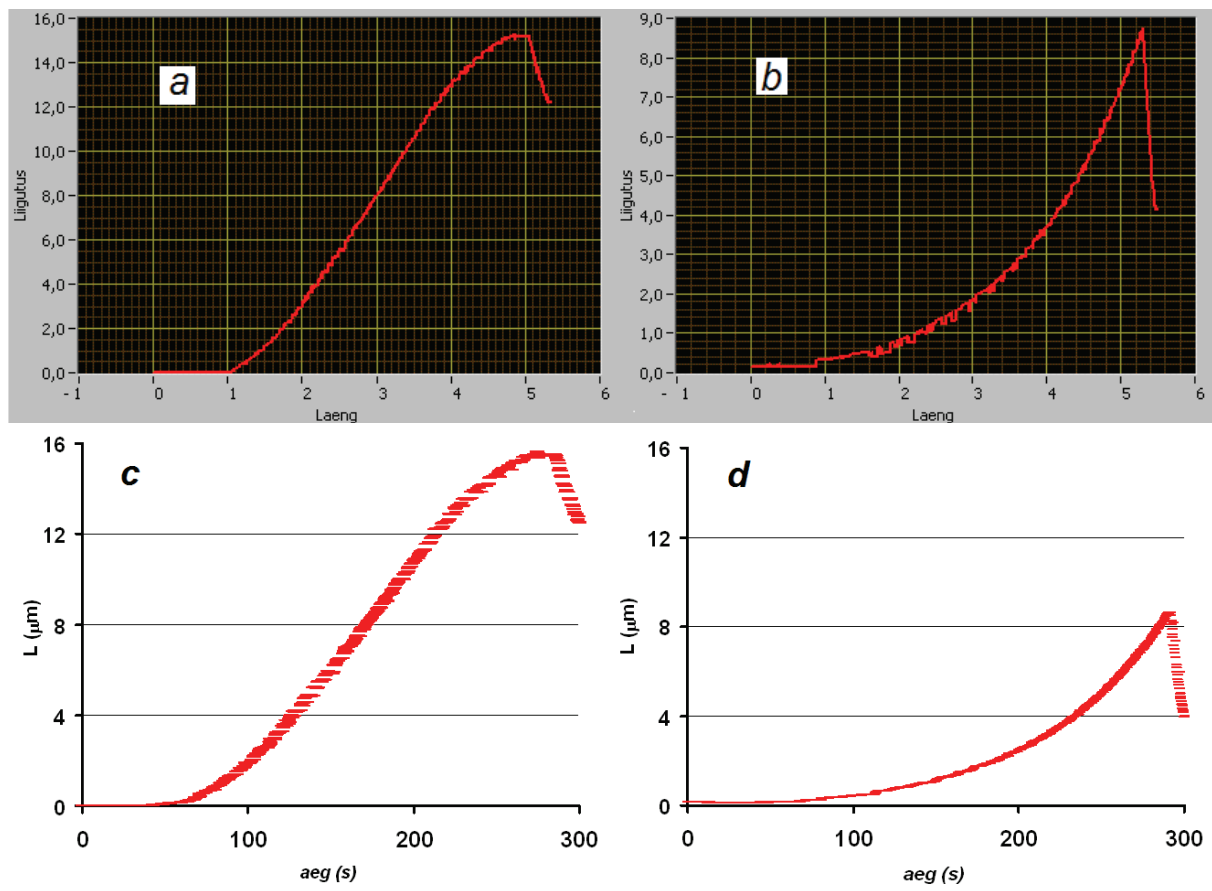


Joonis 15A. Mõõteraku nr. 4 tsüklilisel laadimisel leitud parameetrid.



Joonis 15B. Mõõteraku nr. 4 tsüklilisel laadimisel toimunud liigutuse ajaline sõltuvus.

Joonistel 15A ja 15B olevad graafikud kirjeldavad situatsiooni, kus aktuaator laeti vooluga 1,0 A kuni pingeni 3,0 V 60 sekundi jooksul, mille järel süsteem lühistati 60 sekundiks. Järgneva 60 sekundi jooksul toimus liigutuse relaksatsioon, seejärel korraldati tsükli uuesti. Kolmanda tsükli puhul toimus laadimine 40 sekundi vältel. Laadimise käigus mõõdeti kahe esimese tsükli puhul liigutus 12  $\mu\text{m}$  (joon. 15B piirkond a ja b) ja kolmandal tsükli 8  $\mu\text{m}$  (joon 15B piirkond c). Kolme tsükli vältel arvutati keskmiseks liigutuse kiiruseks 0,2  $\mu\text{m/s}$

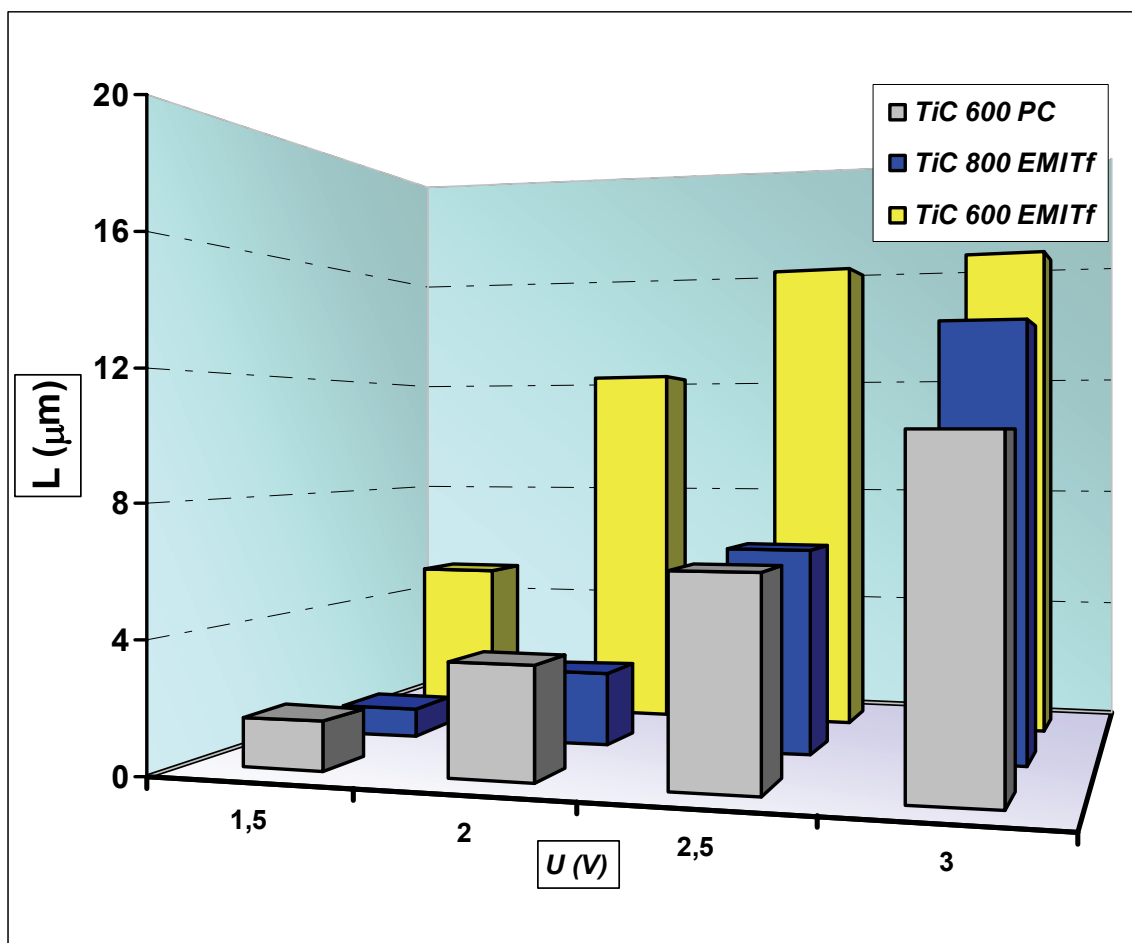


Joonis 16. Mõõteraku 3, joonisel (a,c) ja raku 4, joonisel (b,d) liigutus kombineeritud mõõtmisel.

$$I = 50 \text{ mA}, U_{\text{max}} = 3 \text{ V}$$

Joonisel 16 on toodud katserakkude 3 ja 4 kombineeritud mõõtmistel saadud sõltuvused. Laengu ja liigutuse vahelisest sõltuvusest järeldub, et laengu väärtusel 5 A·s on mõõterakkude 3 ja 4 poolt genereeritud liigutuse erinevus kahe kordne. Liigutuse ajalise sõltuvuse graafikult selgub, et mõõterakus 3 kasutatud elektrodimaterjal osutub voolu väärtusel 50 mA oluliselt

kiiremaks aktuaatoriks. Näiteks ajahetkel 200 s erineb liigutuse väärtus 4 korda võrreldes tulemusi joonisel 16c ja 16d.



Joonis 17. Katserakkude 1,3,4 maksimaalne liigutus erinevatel pinge väärtustel ( $I=400$  mA,  $t=300$ s)

Kombineeritud mõõtmiste puhul mõõdeti suurim maksimaalse nihke väärtus katserakus 3. Antud süsteemis oli elektroodmaterjaliks oluliselt mikropoorsem süsinik CDC (TiC 600 °C), keskmise poori diameetriga 7,3 Å, kus laengukandjatena oli kasutusel ioonvedelik EMITf. Joonisel 17 kujutatud pinge ja maksimaalse liigutuse sõltuvusest avaldub katseraku 3 eripära. Antud süsteem saavutas maksimaalse liigutuse juba pinge väärtusel 2,5 V. Katserakus 4 oli paisumine 2,5 V juures ligikaudu 50% väiksem, võrreldes 3,0 V mõõdetud pingel.

## 7. Kokkuvõte

Antud töös uuriti kahe erineva süsinikmaterjali sobivust lineaarsel liigutusel põhineva aktuaatori rakendustes. Süsinikmaterjalidena kasutati titaankarbiidist 600°C ja 800°C juures kloreerimismeetodil sünteesitud süsinikpulbreid, kusjuures esimene omab märgatavalt kõrgemat mikropoorsust ja mõnevõrra väiksemaid nanopooride mõõtmeid kui teine. Saadud pulbrite baasil valmistati polümeer/metall komposiidid ning mõõdeti materjalide poolt tekitatavat liigutuse ulatust, liigutuse kiirust, täpsust (reprodutseeritavust) ning nende parameetrite sõltuvust rakendatud pingest ja voolust, spetsiaalselt disainitud mõõterakus. Sealjuures hinnati klassikalisi superkondensaatori parameetreid, kasutades tsüklilist voltamperomeetriat, elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat ja galvanostaatilisi mõõtmisi kombineerituna materjali paisumisest tingitud mõõtmistega. Hinnati süsinik/polümeer-kiledest valmistatud mitmekihilistes süsteemides lineaarse liigutuse ning laengute hulga vahelisi seoseid. Saadud pulbrite baasil valmistatud polümeer/metall komposiidid omasid elektroaktiivseid omadusi nii TEABF<sub>4</sub>/PC elektrolüüdis kui EMITf ioonvedelikus. Galvanostaatilise meetodil ( $I = 10 \text{ mA}$ ) mõõdeti suurim dimensionaalne nihe CDC (TiC-600°C)/EMITf mõõterakus. Voolu väärtustel 70mA täheldati väga head korrelatsiooni energiakao ja süsteemi poolt genereeritud maksimaalse liigutuse vahel, kusjuures suurima energiakaoga süsteem omas maksimaalset liigutust. Leiti, et CDC (TiC 800 °C)/PC süsteemi energiapõhine kasutegur ei sõltunud oluliselt laadimisel kasutatud voolu väärtusest, mis annab häid väljavaateid arendamiseks kiiret ja suure kasuteguriga aktuaatorit. Konstantse voolu ja konstantse pinge kombineeritud rakendamisel saavutati oluliselt suurem liigutus võrreldes galvanostaatilisel meetodil evalveeritud väärtustega. Suurim liigutus mõõdeti katserakus CDC (TiC 600 °C)/EMITf. Kõikides elektrokeemilistes mõõtmistes avaldusid superkondensaatorile omased parameetrid, nagu suur mahtuvus ja kõrge energeetiline kasutegur. Seetõttu võib oletada, et ka vastavate aktuaatorite töötsüklite arv ulatub samasse suurusjärku EKK kondensaatoritega.

## 8. Summary

Properties of carbide derived carbon (CDC) based carbon/polymer composites in linear actuators.

The objective of the study was to investigate suitability of carbide derived carbon materials in actuator applications. The actuator of this study operates through a linear movement by applying direct current. Two types of nanoporous TiC derived carbons, were used to make the carbon/polymer films. These films were installed in specially designed, hermetically sealed test cells. The electroactive properties of carbon/polymer films were tested in two types of electrolytes: 1) the salt/solvent system such as 1.0M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in propylene carbonate (PC), and 2) ionic liquid EMITf. In fact, these actuators behave similarly with the supercapacitors, therefore, the capacitance, resistance, cycle reproducibility and voltage stability of test-cells were evaluated using cycling voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The characteristics like dimensional change by voltage and dimensional change in time are important for actuators. It was found that the carbon/polymer films of this study exhibit the excellent electroactive properties in all configurations tested. The best movement was for actuator with TiC-600/EMITf system, which revealed the highest dimensional shift at constant current 10mA and at 3.0V. At 70 mA it was observed a very good correlation between the electric energy loss of actuator and its movement. Further, it was found that actuator with TiC800/PC has stable energetic round trip efficiency, which therefore could be a good candidate for the high-speed actuators. The greatest movements were achieved when galvanostatic charge and potentiostatic regimes were applied to the actuators.

The best actuator of all configurations tested was TiC 600/EMITf system, for which the movement starts already at 1.5V. All actuators behaved electrically similarly with ultracapacitors and therefore it is reasonable to suggest that their cyclic lifetime is at least 10<sup>5</sup> cycles.

## Tänuavaldused

Antud töö praktiline osa valmis Tartu Tehnoloogiad OÜ-s ja Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi IMS laboris. Tänan mõlema asutuse meeldivaid kollektiive. Mõõtmistel osutatud abi ja näpunäidete eest soovin tänada Andres Punningut ja Andres Kuurat. Erilised tänusõnad Ants Lõhmusele FI-st, kelle leiutis lihtsustas oluliselt eksperimendi läbiviimist. Sügav kummardus ka Jaan Leisile ja juhendajatele: Mati Arulepale, Urmas Johansonile ja Uno Mäeorule, kelle teadmistepagas avardas oluliselt minu silmaringi.

## 10.Kasutatud kirjandus

- [1] Dash, R., Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Laudisio, J., Singer, J., Fischer, J., Kucheyev, S., Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications. Carbon 44, 2006, Pages 2489-2497
- [2] Arulepp, M., Leis, J. Karbiidset päritolu süsinikelektroodidega superkondensaatorid. 2007, Keskkonatehnika, 2, 32-36.
- [3] Arulepp, M., Leis, J. Nanostruktuurne süsinik- tuleviku energikandja. 2006 Keskkonatehnika,8,26-28
- [4] 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.
- [5] Leis, J., Arulepp, M., Kuura, A., Lätt, M., Lust, E. Electrical double-layer characteristics of novel carbide-derived carbon materials. Carbon 2006, 44, 2122
- [6] 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 6,697,249.
- [7] 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 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> /propylene carbonate. Electrochem. Comm. 2006, 8, 1363-1368
- [8] 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, 633-638
- [9] 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, v 96, n 2-3, Feb 28, 2002, p 125-132
- [10] Robinson J. W. Charge control of ionic polymers. M Sc, Blacksburg, Virginia, 2005
- [11] Punning, A., Kruusmaa, M., Aabloo, A. Surface resistance experiments with IPMC sensors and actuators. Sensors and Actuators: A. Physical, 2007,133(1), p 200 – 209
- [12] Wilson, S. A., Jourdain, R. P.J., Zhang, Qi, Dorey, R.A., Bowen, *et al.* Materials Science and Engineering: Reports. 2007, 56, 1-6, p 1-129.
- [13] Arulepp, M. Electrochemical characteristics of porous carbon materials and electrical double layer capacitors. PhD Thesis. Tartu University Press. Tartu, 2003

- [14] Harris, P. J. H. Carbon nanotubes and related structures. Cambridge University Press, 1999
- [15] Hahn, M., Kötz, R., Gallay, R., Siggel. Pressure evolution in propylene carbonate based electrochemical double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 2006, 52, 1709-1712.
- [16] Kötz, R., Hahn, M., Ruch, P., Gallay, R. Comparison of pressure evolution in supercapacitor devices using different aprotic solvents, *Electrochemistry Communications*, 2008, 10, 359-362.
- [17] 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
- [18] Lätt, M. Titaan karbiidi kloreerimine oksüdeerivas keskkonnas: mikropoorse süsiniku süntees ja omadused. Magistritöö, Tartu 2005.
- [19] Permann, L. Titaankarbiidist sünteesitud nanopoorsete süsinikmaterjalide elektrilise kaksikkihi karakteristikud. Magistritöö, Tartu, 2005
- [20] Chimola, J., Largeot, C., Taberna, P-L., Simon, P., Gogotsi, Y. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3392.
- [21] Smart, L. E., Moore A. E., Solid State Chemistry, An introduction. CRC Press, Boca Raton, 2005
- [22] Conway, B.E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
- [23] Macdonald, J.R. Impedance Spectroscopy, Wiley. New York, 1987
- [24] 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
- [25] 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
- [26] Permann, L., Lätt, M., Leis, J., Arulepp, M. Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide. *Electrochim. Acta* 2006, 51, 1274
- [27] 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
- [28] 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

[29] Jänes, A., Lust, E. Organic carbonate — organic ester based non-aqueous electrolytes for electrical double layer capacitors. *Electrochem. Comm.* 2005, 7, 510-514.

[30] Largeot, C., Portret, C., Chmiola, J., Taberniac, P.L., Gogotsi, Y., Psimon, P. J. *Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2730.