УДК 621.865.8

И. К. Хмельницкий, В. М. Айвазян, Н. И. Алексеев,
А. П. Бройко, В. Е. Калёнов, Д. О. Тестов
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Получение и исследование пленок PEDOT в качестве электродов ионных электроактивных актюаторов

Ионные полимер-полимерные композиты (ИППК) представляют собой синтетические композитные наноматериалы, которые состоят из пористого ионообменного полимера, насыщенного электролитическим раствором и покрытого с обеих сторон электродами из проводящего полимера. Представлена технология изготовления полимерных электродов из поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT) методом in situ полимеризации на поверхности ионообменной мембраны. Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы ионных электроактивных актюаторов с PEDOT-электродами. Измерены амплитуды отклонения, частотные и силовые характеристики полученных актюаторов. Исследовано влияние использованного растворителя внутри мембраны, а также времени полимеризации EDOT на структуру образцов и выходные характеристики актюаторов. Показано, что на значения амплитуды отклонения, положения механического резонанса и создаваемой силы влияет время полимеризации EDOT. Это связано с тем, что увеличение времени полимеризации приводит к уменьшению сопротивления электродов и повышению плотности пленки и жесткости образца. Показано, что наибольшие амплитуды отклонения актюаторов достигаются за счет использования воды в качестве растворителя.

Электроактивные полимеры, проводящие полимеры, актюаторы, ИППК, PEDOT

В последние годы инновационные материалы для актюаторов вызывают большой интерес, что приводит к появлению актюаторных технологий, которые могут подходить для автоматического приведения устройств в действие. Это касается широкого спектра устройств – от пневматических и пьезоэлектрических актюаторов до актюаторов на основе электроактивных полимеров (ЭАП) [1]. Особенно перспективны ЭАП, которые изменяют форму и/или размеры под действием электрического поля. Благодаря легкости изготовления, гибкости, химической стабильности, биосовместимости и большому сроку службы, устройства на их основе востребованы в машиностроении, биомеханике, аэрокосмической отрасли и робототехнике [2].

Одним из видов ЭАП являются ионные полимер-металлические композиты (ИПМК). Структуры на их основе представляют собой синтетические композитные наноматериалы, которые состоят из пористого ионообменного полимера, насыщенного электролитическим раствором и покрытого с обеих сторон металлическими электродами. ИПМК-актюатор является физически легким и гибким, характеризуется большой электрической емкостью, а также может приводиться в действие низким управляющим напряжением 1…2 В [3], [4].

Несмотря на множество достоинств ИПМК-структур, для создания в них электродов необходимы дорогостоящие благородные металлы. Кроме того, при высокой плотности частицы металла контактируют и коагулируют друг с другом, делая электроды хрупкими. В результате многократного изгиба ИПМК-актюатора на его электродах появляются трещины, что приводит к потере проводимости с течением времени [5], [6].

Одним из путей решения проблем служит использование более гибких и непроницаемых для электролитов материалов. Результатом эволюционного развития ИПМК-структур являются структуры на основе ионных полимер-полимерных композитов (ИППК), в которых металли-

ческие электроды заменены полимерными [7]. В этом новом виде преобразователей используются полимеры, которые становятся все более доступными и характеризуются высокими значениями проводимости [8]. Такая система имеет огромный потенциал применений, поскольку сочетает в себе возможность разрабатывать гибкие подложки с низкими издержками производства, сохраняя при этом способность к электромеханическим преобразованиям, низкое требуемое напряжение, легкость и пластичность [9].

Одним из хорошо известных и широко используемых проводящих полимеров является поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат) (PEDOT:PSS). Сам поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) нерастворим, но если он синтезируется в присутствии полистиролсульфоната (PSS), то получается водная дисперсия. Поликатионные цепочки PEDOT включены в полианионную матрицу PSS для компенсации зарядов. PEDOT при допировании PSS приобретает проводимость *p*-типа и может использоваться при производстве электродов [10].

Ранее [7] для создания ИППК-актюаторов был использован метод полива водной дисперсии PEDOT:PSS на поверхность мембраны из Nafion 117, пропитанной растворителем. К сожалению, органические электроды ИППК-актюаторов, изготовленных по данной технологии, разрушаются во время регидратации образцов. В связи с этим в качестве растворителя внутри мембраны вместо воды применялась ионная жидкость тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия. Поскольку ее вязкость существенно превышает вязкость воды, эффективность электромеханических преобразований снижается.

По этим причинам в данной работе для получения ИППК-актюаторов с PEDOT-электродами применялась *in situ* полимеризация 3,4-этилендиокситиофена (EDOT), которая состояла из следующих стадий [11], [12]:

– обработка поверхности полосок мембраны, имеющих размеры 30 × 5 × 0.18 мм, наждачной бумагой для улучшения адгезии осаждаемых тонких пленок;

– промывание полосок мембраны дистиллированной водой и последующее их кипячение в дистиллированной воде в течение 1 ч;

– приготовление в колбах растворов, содержащих 0.096 мл EDOT, 0.037 г NaPSS и 48 мл H_2O, и их последующее перемешивание в ультразвуковой ванне при 50 °C до тех пор, пока не растворится образовавшийся осадок;

– пропитка полосок мембраны в водных растворах в течение 1 ч;

– удаление полосок мембраны из растворов с последующим добавлением в колбы 0.99 г $FeCl_3$ для проведения полимеризации EDOT;

– погружение полосок мембраны в колбы так, чтобы не возникало контакта с внутренними стенками сосудов;

– перемешивание содержимого колб на магнитной мешалке при разной продолжительности процесса (15 мин, 45 мин, 1 ч) – собственно *in situ* полимеризация;

– удаление образцов из полимеризационных растворов и тщательное промывание их дистиллированной водой;

– кипячение образцов в одномолярном растворе H_2SO_4 в течение 1 ч и в дистиллированной воде в течение 1 ч.

Было обнаружено, что PEDOT обладает высокой адгезией к содержащим сульфонат фторуглеродным матрицам и придает поверхности Nafion 117 сине-черную окраску. Это может быть связано с тем, что в процессе полимеризации группы сульфоновой кислоты Nafion 117 могут служить в качестве противоионов, поэтому нельзя исключать полимеризацию внутри мембраны. Высокая адгезия PEDOT-электродов к мембране подтверждена возможностью регидратации образцов после их использования без деградации.

При исследовании электродов образцов, полученных методом *in situ* полимеризации EDOT, можно заметить, что с увеличением времени полимеризации пленка PEDOT получается более однородной и более плотной, а сам образец – более жестким. При этом толщина электродного слоя пленки на поверхности мембраны изменяется незначительно.

РЭМ-изображения образца, полученного методом *in situ* полимеризации EDOT в течение 45 мин, представлены на рис. 1 (поперечное сечение) и рис. 2 (поверхность образца). Эта морфологическая характеристика позволяет оценить толщину электрода: ~2 мкм. Поверхность электрода получилась достаточно однородной, и на ней отсутствуют трещины, которые могли бы приводить к утечке электролита. Для сравнения: толщина слоя PEDOT:PSS, осажденного на поверхность мембраны методом полива водной дисперсии, составляет ~10 мкм.

Сопротивление поверхности электродов, полученных методом полива, составляет ~50 Ом,

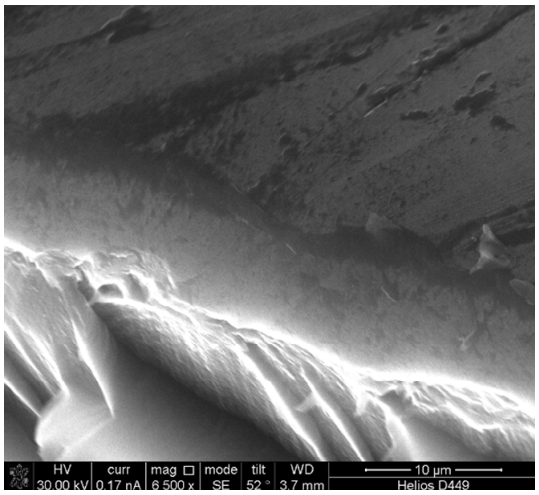

Рис. 1

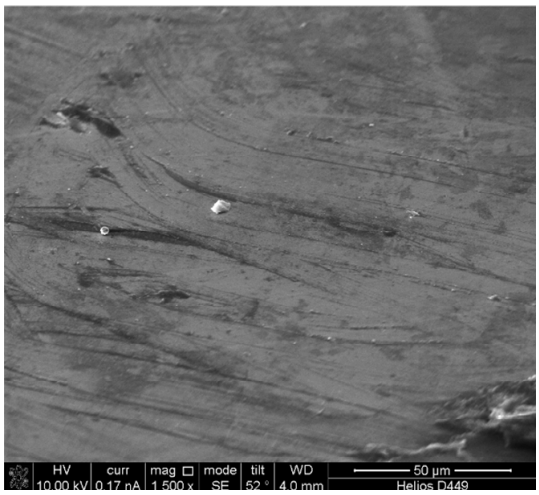

Рис. 2

Рис. 3

что говорит о достаточно высокой проводимости водной дисперсии PEDOT:PSS. В случае метода полимеризации *in situ* наблюдается зависимость сопротивления от времени полимеризации: 15 мин – 7 кОм, 1 ч – 100 Ом. Это различие объясняется тем, что с улучшением однородности электродного слоя проводимость увеличивается.

Блок-схема стенда для измерения параметров ИППК-актюаторов представлена на рис. 3. Исследуемый ИППК-актюатор закреплялся щупами, через которые подавалось напряжение от генератора сигнала Agilent 33500 B Series. Отклонения ИППК-актюатора регистрировались лазерным измерителем перемещения L-GAGE, с которого информация поступала на осциллограф Agilent DSO-X 3014 A и далее – на ПК.

Принцип работы ИППК-актюатора заключается в перераспределении ионов в ионообменной мембране под действием электрического поля, вследствие чего мембрана деформируется. Движение ионов одного знака в мембране под действием электрического поля приводит к появлению электроосмотического потока жидкости от анода к катоду, вследствие чего у одного из электродов создается избыточное давление жидкости. Разность давлений на электродах приводит к деформации ИППК-актюатора [7].

Были исследованы зависимости амплитуды отклонения ИППК-актюаторов с электродами, полученными различными способами, от управляющего напряжения при частоте 1 Гц (рис. 4). ИППК-актюаторы с электродами из PEDOT:PSS, полученные методом полива, были пропитаны ионной жидкостью, а ИППК-актюаторы из PEDOT, полученные *in situ* полимеризацией, пропитывались водой. Для сравнения были исследованы ИПМК-актюаторы с электродами из платины, также пропитанные водой [6].

ИППК-актюаторы, полученные методом *in situ* полимеризации EDOT, способны отклоняться с амплитудами, на порядок большими, чем у актюаторов, полученных методом полива, и даже превосходят ИПМК-актюаторы по амплитуде отклонения. С увеличением времени полимеризации амплитуда отклонения ИППК-актюаторов увеличивается. Это объясняется тем, что эффект,

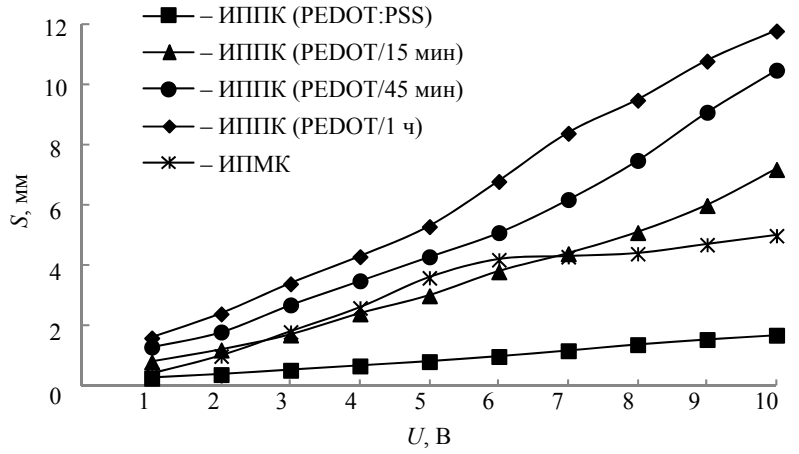

Рис. 4

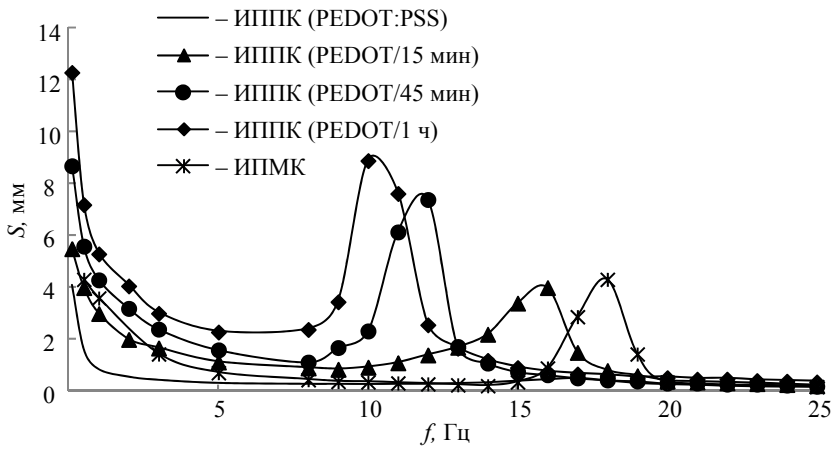

Рис. 5

вызванный уменьшением сопротивления электродов, выражен больше, чем эффект, вызванный увеличением жесткости образцов.

На рис. 5 представлены зависимости амплитуды отклонения ИППК-актюаторов от частоты при амплитуде синусоидального напряжения 5 В. При увеличении частоты управляющего сигнала амплитуда отклонения ИППК-актюатора сначала уменьшается, а затем возрастает, пока не достигнет максимума при резонансной частоте, после чего снова уменьшается (рис. 5). Уменьшение времени полимеризации приводит к сдвигу механического резонанса в область более высоких частот. Это связано с тем, что во время измерений мембрана теряет воду. Такая потеря происходит с большей легкостью через менее плотный полимерный электрод. Все это приводит к тому, что ИППК-актюатор, который теряет большее количество растворителя, имеет более высокую резонансную частоту.

Для измерения силы, создаваемой ИППК-актюатором, к нему прикладывалось постоянное напряжение. В результате этого его конец отклонялся от первоначального положения и давил на аналитические весы. Зависимости силы ИППК-актюаторов от постоянного напряжения (рис. 6) показывают, что увеличение времени полимеризации приводит к росту развиваемой силы, что объясняется повышением жесткости образца. Значение максимальной силы ИППК-актюаторов, полученных методом *in situ* полимеризации EDOT, составляет 4.6 мН, что более чем в 2 раза ниже этого показателя у ИПМК-актюаторов. При постоянном напряжении, превышающем 3 В, наступает пробой ИППК-актюатора, полученного методом полива.

Поскольку ИППК-актюаторы, полученные методом *in situ* полимеризации EDOT в течение 1 ч, характеризуются наибольшей эффективностью электромеханических преобразований, была исследована их непрерывная работа на воздухе. Зависимость отклонения ИППК-актюаторов от времени при подаче постоянного напряжения 1 В (рис. 7) показывает, что такие ИППК-актюаторы способны отклоняться в течение 4 мин, причем наибольшее отклонение (8 мм) приходится на первые 10 с. Для сравнения: ИППК-актюаторы,

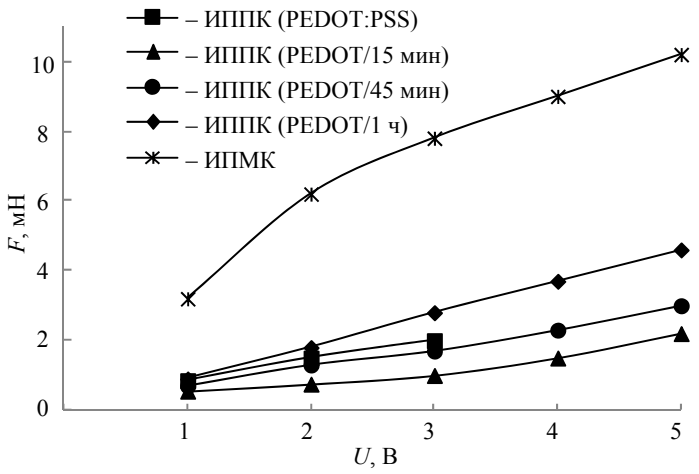

Рис. 6

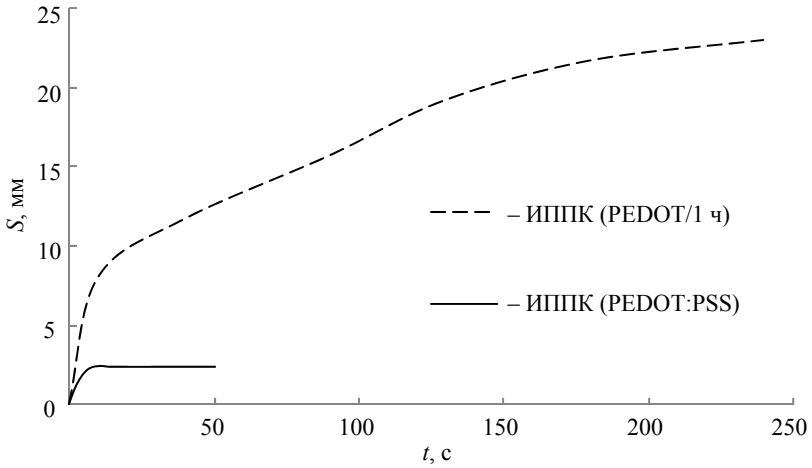

Рис. 7

полученные методом полива, достигают предельного значения отклонения через 10 с работы, причем это значение оказывается на порядок меньше, чем в случае метода полимеризации. При дальнейшей подаче напряжения отклонение практически неизменно.

Зависимость амплитуды отклонения ИППК-актюатора, полученного *in situ* полимеризацией EDOT в течение 1 ч, от времени при амплитуде синусоидального напряжения 5 В и частоте 1 Гц представлена на рис. 8. Видно, что при подаче синусоидального напряжения в течение первых 20 мин работы ИППК-актюатор в среднем отклоняется с амплитудой 5 мм, а наибольшей амплитуды отклонения достигает после 10 мин. В течение следующих 20 мин работы амплитуда отклонения уменьшается примерно в 2 раза. В оставшиеся 20 мин наблюдается постепенное снижение амплитуды отклонения.

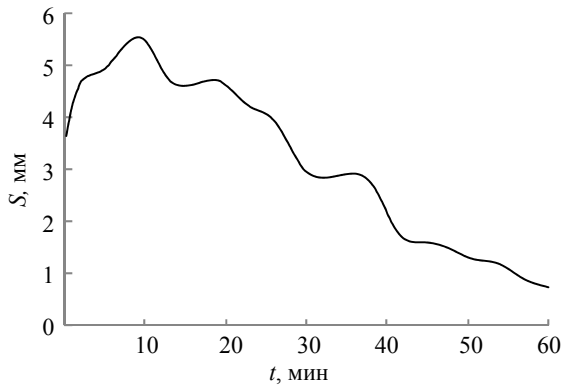

Рис. 8

Выходные характеристики ИППК-актюаторов сведены в таблицу.

Представлена технология изготовления PEDOT-электродов методом *in situ* полимеризации на поверхности ионообменной мембраны. Показано, что наибольшие амплитуды отклонения достигаются за счет использования воды в качестве растворителя в ИППК-актюаторах. Показано, что на значения амплитуды отклонения, положения механического резонанса и создаваемой силы влияет время полимеризации EDOT. Это связано с тем, что увеличение времени поли-

Материал электродов ИППК-актюатора	Максимальная амплитуда отклонения (при 1 Гц), мм	Резонансная частота, Гц	Максимальная сила, мН
PEDOT:PSS	1.7	17	2.0
PEDOT/15 мин	7.2	16	2.2
PEDOT/45 мин	10.5	12	3.0
PEDOT/1 ч	11.8	10	4.6

меризации приводит к уменьшению сопротивления электродов и повышению плотности пленки и жесткости образца.

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ (проект № 16-19-00107).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parallel ionic polymer metal composites to generate increased force output / R. C. Richardson, K. Watterson, M. Levesley et al. // Proc. of SPIE. 2003. Vol. 5051. P. 477–485.

2. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic polymer–metal composites: IV. Industrial and medical applications // Smart Mater. Struct. 2005. Vol. 14, № 1. P. 197–214.

3. Актюаторы на основе ионных полимер-металлических композитов / А. В. Корляков, В. В. Лучинин, И. К. Хмельницкий и др. // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18, № 5. С. 277–285.

4. Движители на основе электроактивных полимеров для водных биомиметических робототехнических систем / А. П. Бройко, В. Е. Каленов, И. К. Хмельницкий и др. // Биотехносфера. 2017. № 6 (54). С. 21–27.

5. Improvement of Manufacture Technology and Investigation of IPMC actuator electrodes / I. K. Khmelnitskiy, L. O. Vereschagina, V. E. Kalyonov et al. // Proc. of the 2017 IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus). St. Peterburg: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2017. P. 892–895.

6. Improvement of manufacture technology and research of actuators based on ionic polymer-metal composites / I. K. Khmelnitskiy, L. O. Vereshagina, V. E. Kalyonov et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 857. № 1. doi 012018.

7. IP2C Electromechanical Actuators and Sensors / I. K. Khmelnitskiy, V. V. Luchinin, V. E. Kalyonov et al. // Proc. of the 2018 IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2018 ElConRus). St. Peterburg: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2018. P. 415–418.

8. A study on IP2C actuators using ethylene glycol or EmI-Tf as solvent / G. Di Pasquale, L. Fortuna, S. Graziani et al. // Smart Mater. Struct. 2011. Vol. 20, № 4. doi 045014.

9. An investigation of the structure–property relationships in ionic polymer polymer composites (IP2Cs) manufactured by polymerization in situ of PEDOT/PSS on Nafion® 117 / G. Di Pasquale, S. Graziani, F. G. Messina et al. // Smart Mater. Struct. 2014. Vol. 23, № 3. doi 035018.

10. Kus M., Okur S. Electrical characterization of PEDOT:PSS beyond humidity saturation // Sens. Actuators, B. 2009. Vol. 143, № 1. P. 177–181.

11. PEDOT and PANI electrodes for IP2C actuators / I. K. Khmelnitskiy, V. M. Aivazyan, K. A. Andryukhin et al. // Proc. of the 2019 IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2019 ElConRus). St. Peterburg: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2019. P. 815–818.

12. Producing and investigation of PEDOT films as electrodes of ionic electroactive actuators / I. K. Khmelnitskiy, V. M. Aivazyan, N. I. Alekseev et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1281, № 1. doi 012033.

I. K. Khmelnitsky, V. M. Ayvazyan, N. I. Alekseev,
A. P. Broyko, V. E. Kalyonov, D. O. Testov
Saint Petersburg Electrotechnical University

PREPARATION AND INVESTIGATION OF PEDOT FILMS AS ELECTRODES OF IONIC ELECTROACTIVE ACTUATORS

Ionic polymer-polymer composites (IP2C) are synthetic composite nanomaterials, which consist of a porous ion-exchange membrane saturated with an electrolytic solution and coated on both sides with electrodes of a conductive polymer. The technique of manufacturing polymer electrodes from poly(3,4-ethylenedioxythiophene) by in situ polymerization on the surface of Nafion 117 membrane is presented. Experimental samples of ionic electroactive actuators with PEDOT electrodes were developed and manufactured. The displacement amplitudes, frequency and power characteristics of the resulting actuators were measured. The effect of the solvent used inside the membrane was investigated, as well as the polymerization time of EDOT on the structure of the samples and the output characteristics of the actuators. It has been shown that the values of the displacement amplitude, the mechanical resonance position and the force created are influenced by the EDOT polymerization time. This fact can be explained that the increase in the polymerization time leads to a decrease in the resistance of the electrodes and an increase in the film density and the hardness of the sample. It has been shown that the maximum displacement amplitudes are achieved by using water as solvent in the actuators.

Electroactive polymers, conductive polymers, actuators, IP2C, PEDOT