

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901852006A1

Publication Date

20111225

Applicant

FONDAZIONE ISTITUTO ITALIANO DI TECNOLOGIA

Title

ATTUATORE POLIMERICO LINEARE E FLESSIONALE, A TRE ELETTRODI.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Attuatore polimerico lineare e flessionale, a tre elettrodi"

Di: FONDAZIONE ISTITUTO ITALIANO DI TECNOLOGIA, nazionalità italiana, via Morego 30, 16163 GENOVA

Inventori designati: Maurizio BISO, Alberto ANSALDO, Davide RICCI, Giulio SANDINI

Depositata il: 25 Giugno 2010

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un attuatore polimerico, comprendente

un primo ed un secondo strato di elettrodo, entrambi contenenti materiale elettricamente conduttivo ed in grado di variare dimensione lungo almeno una direzione di deformazione, per effetto di iniezione di carica od intercalazione ionica, ed

uno strato di elettrolita polimerico solido interposto fra detti primo e secondo strato di elettrodo, in cui detto strato di elettrolita polimerico solido è elettricamente isolante e ionicamente conduttivo,

ove detto attuatore è in grado di deformarsi per effetto delle variazioni di dimensione di detti primo e secondo strato di elettrodo.

Attuatori atti a generare forza e spostamento in risposta ad un segnale elettrico sono attualmente in uso in vari settori industriali e le prestazioni richieste tendono ad essere sempre più diversificate. Per un gran numero di applicazioni tecnologicamente avanzate sono richiesti attuatori leggeri, compatti ed azionati a basse tensioni. È inoltre importante che tali attuatori possano effettuare agevolmente movimenti in direzioni differenti, e siano inoltre semplici e sicuri da manipolare.

Recentemente stanno acquisendo interesse attuatori organici atti ad essere deformati da un segnale elettrico. Molti di tali attuatori sono leggeri ed in grado di operare in ambiente gassoso, ad esempio in atmosfera. Un esempio di tali attuatori è descritto in US 7 315 106, che ha per oggetto un attuatore del tipo definito all'inizio. Tale attuatore è composto da nanotubi di carbonio, un liquido ionico non volatile ed un polimero. Anche se questo tipo di attuatore è semplice da maneggiare e può essere utilizzato in ambiente gassoso, la sua forma laminare ne limita le direzioni di flessione, come è descritto in US 7 449 818.

Recentemente sono stati riportati attuatori polimerici con una geometria tubolare. In "High performance conducting polymer actuators utilizing a tubular geometry and helical wire interconnects" [1] è descritto un attuttore elettromeccanico tubolare a base di polipirrolo con interconnessioni sottili di cavo elicoidale. Anche se le interconnessioni di cavo elicoidale permettono un'efficiente iniezione/estrazione di carica senza degradazione meccanica od elettrochimica del sistema, questo tipo di attuttore non permette una libera selezione delle direzioni di flessione.

Recentemente sono stati proposti attuatori polimerici che possono operare in aria e in vuoto utilizzando uno strato attivo composto da nanotubi di carbonio ed un liquido ionico. L'attuttore comprende un materiale conduttivo (una composizione in gel di nanotubi di carbonio e liquido ionico), uno strato di elettrodo (comprendente il materiale conduttivo ed un polimero) ed uno strato ionicamente conduttivo (comprendente un liquido ionico ed un polimero). Il materiale conduttivo presenta una buona conducibilità ed una buona estensibilità/contrattilità. La particolare struttura di tale attuttore permette di usare basse tensioni di co-

mando ed è stabile sia in aria che nel vuoto. Inoltre, il processo di produzione è semplice e permette di ottenere un attuatore di dimensioni estremamente ridotte utile per una vasta gamma di applicazioni.

Ad esempio, un gel (chiamato *bucky gel* [2]) preparato utilizzando nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT) macinati con liquidi ionici (IL) a base di imidazolo è stato usato per realizzare un attuatore flessionale a tre strati con uno strato interno di elettrolita liquido ionico supportato da polimero, interposto fra strati di elettrodo di *bucky gel* [3]. Tali attuatori in gel hanno molte caratteristiche positive: possono operare in aria per lungo tempo senza elettrolita liquido e richiedono basse tensioni (3-4 V), la deformazione è circa dell'1% e la frequenza operativa supera largamente quelle ottenibili con attuatori a base di nanotubi di carbonio che lavorano in ambiente liquido. Inoltre, possono essere realizzati facilmente mediante tecniche di colata, laminazione, stampa e spruzzatura. L'azionamento degli attuatori a base di nanotubi è stato spiegato con effetti di repulsione sterica dovuti al trasferimento di ioni sull'elettrodo [4] e con un'iniezione di carica [5]

che comporta una variazione della lunghezza di legame carbonio-carbonio dei nanotubi. A causa dell'iniezione di carica uno degli elettrodi si espande mentre l'altro si contrae o si espande meno dell'altro, ed in una configurazione a tre strati ciò provoca il movimento di flessione dell'attuatore.

La disposizione di un certo numero di elettrodi attorno ad uno strato ionicamente conduttivo a forma di barra permette all'attuatore di effettuare movimenti complessi flessionali e peristaltici.

Gli attuali dispositivi progettati per riprodurre movimenti complessi richiedono un numero elevato di unità di attuatori polimerici disposti secondo una configurazione prestabilita legata a particolari requisiti meccanici ed elettronici, per ottenere movimenti flessionali e peristaltici nella stessa struttura di attuatore.

Scopo dell'invenzione è quello di rendere disponibile un attuatore polimerico che permetta un azionamento sia flessionale che lineare applicando una bassa tensione.

In vista di tale scopo, costituisce oggetto dell'invenzione un attuatore del tipo definito all'inizio, comprendente inoltre un elettrodo pas-

sivo immerso nello strato di elettrolita solido così da essere elettricamente isolato rispetto a detti primo e secondo strato di elettrodo, in cui detto elettrodo passivo è di materiale elettricamente conduttivo ed elasticamente deformabile, in modo tale da assecondare meccanicamente le deformazioni dell'attuatore indotte dalle variazioni di dimensione di detti primo e secondo strato di elettrodo, ove detto attuatore è in grado di assumere differenti configurazioni di deformazione in risposta a rispettive configurazioni di polarizzazione di detti primo e secondo strato di elettrodo ed elettrodo passivo.

L'attuatore secondo l'invenzione può realizzare una flessione, una deformazione lineare, od una combinazione di queste deformazioni semplicemente polarizzando due degli elettrodi, o tutti e tre, secondo diverse configurazioni di polarizzazione. Mentre il primo ed il secondo strato di elettrodo determinano attivamente la deformazione dell'attuatore, l'elettrodo passivo interno si deforma elasticamente in modo da seguire tale deformazione.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi dell'attuatore secondo l'invenzione risulteranno

evidenti dalla descrizione dettagliata che segue, effettuata con riferimento ai disegni annessi, forniti a puro titolo di esempio non limitativo, in cui:

- la figura 1 è una rappresentazione schematica di un attuatore secondo l'invenzione;
- le figure 2 a 5 rappresentano l'attuatore di figura 1 in differenti condizioni operative; e
- le figure 6 ad 8 sono rappresentazioni schematiche di attuatori complessi formati dalla combinazione di unità di attuatori secondo la figura 1.

Con riferimento alla figura 1, è illustrato schematicamente un attuatore polimerico, indicato complessivamente con 1.

L'attuatore 1 comprende un primo ed un secondo strato di elettrodo 2, 3, entrambi contenenti materiale elettricamente conduttivo, ed entrambi in grado di variare dimensione lungo almeno una direzione di deformazione per effetto di iniezione di carica od intercalazione ionica. In particolare, la direzione di deformazione degli strati di elettrodo 2, 3 è sostanzialmente perpendicolare alla direzione di stratificazione, cioè alla direzione di disposizione dei vari strati, dell'attuatore 1. L'attuatore 1 è pertanto in grado di deformarsi per

effetto della combinazione delle variazioni di dimensione del primo e del secondo strato di elettrodo 2, 3.

Preferibilmente, per evitare un comportamento asimmetrico dell'attuatore a parità di alimentazione elettrica, e quindi di carica iniettata degli elettrodi, il primo ed il secondo strato di elettrodo 2, 3 sono fatti dello stesso materiale (stessa forma e stessa densità). In alternativa, possono essere fatti di materiali differenti, ma in grado di realizzare deformazioni identiche a parità di carica iniettata.

Gli strati di elettrodo 2, 3 possono essere di un qualunque materiale conduttivo in grado di intercalare ioni, o comunque di variare le proprie dimensioni per effetto di iniezione di carica. Nell'ambito della presente invenzione, tale materiale è indicato come "materiale attivo", in quanto converte l'accumulo di cariche in una deformazione, e quindi in un movimento. Esempi di materiali attivi per gli strati di elettrodo comprendono nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT), a doppia parete (DWCNT), od a parete singola (SWCNT), nanotubi di carbonio chimicamente modificati, anche in forma di *buckypaper*, *bucky gel*, o grafene, grafite, car-

bon black o i materiali succitati in forma di compositi con polimeri; compositi di carbonio derivati da carburi, polimeri conduttivi quali polipirrolo (PPy), polianilina (PANI), polietilenediossitiolfene (PEDOT), poli 3-metiltiltiofene (pMeT), ecc., ed elettrodi metallici porosi.

L'attuatore 1 comprende inoltre uno strato di elettrolita polimerico solido 4 interposto fra il primo ed il secondo elettrodo 2, 3. Tale strato di elettrolita polimerico solido 4 è elettricamente isolante e ionicamente conduttivo. L'elettrolita solido può essere qualunque materiale elettricamente isolante e ionicamente conduttivo realizzato utilizzando materie plastiche ionicamente conduttive o qualsivoglia materia plastica miscelata con un sale (solido o liquido) in differenti composizioni o gel, quale l'agarosio, contenente sali. I sali inoltre possono essere dissolti in un qualsiasi solvente altobollente e essere intrappolati nella matrice polimerica in forma di soluzione. Tali materiali sono per l'appunto comunemente indicati con il termine elettrolita polimerico solido (SPE).

Esempi di polimeri ionicamente conduttivi per l'elettrolita solido comprendono Nafion®, Flemion®, polietere etere chetoni solfonati (SPEEK), polisol-

foni solfonati e altri polimeri solfonati o comunque recanti gruppi funzionali in grado di scambiare ioni.

Esempi di polimeri per l'elettrolita polimerico solido che necessitano di essere miscelati con un sale comprendono polivinilidenfluoruro (PVdF), poli(vinilidenfluoruro-esafluoropropilene) (P(VdF-HFP)), poli(vinilidenfluoruro-tetrafluoroetilene) (P(VdF-TFE)), poli(vinilidenfluoruro-trifluoroetilene) (P(VdF-TrFE)), polimetilmetacrilato (PMMA), polivinilcloruro (PVC), poliacrilonitrile (PAN), miscela PVC/PAN, poliidrossietilmetacrilato (PHEMA), poli(etilene ossido) (PEO) e polimeri a base di stirene/divinilbenzene.

Esempi di sali per l'elettrolita polimerico solido comprendono qualunque sale in concentrazione tale da ottenere una sufficiente conducibilità ionica (10^{-6} S/cm o superiore) nel composito. Un particolare esempio è costituito dai liquidi ionici a base di imidazolo, che sono liquidi a temperatura ambiente. Altri esempi di liquidi ionici che possono essere impiegati comprendono sali di piperidinio, pirrolidinio e sali di ammonio quaternari.

L'attuatore 1 comprende inoltre un elettrodo passivo 5 immerso nello strato di elettrolita poli-

merico solido 4 così da essere elettricamente isolato rispetto al primo ed al secondo strato di elettrodo 2, 3.

Il termine "elettrodo passivo" ai fini della presente invenzione sta ad indicare che l'elettrodo 5 non è in grado di produrre da sé una deformazione, cioè non produce alcun lavoro motore (da un punto di vista meccanico, l'elettrodo passivo si comporta sostanzialmente come lo strato di elettrolita polimerico solido 4). Tale elettrodo passivo 5 è pertanto di materiale elettricamente conduttivo ed elasticamente deformabile, in modo tale da assecondare meccanicamente le deformazioni dell'attuatore 1 indotte dalle variazioni di dimensione del primo e del secondo strato di elettrodo 2, 3. Esempi di materiali per l'elettrodo passivo comprendono molle metalliche ad serpentina od a spirale, molle metalliche ad serpentina od a spirale rivestite di carbonio; elastomeri conduttivi, fibre Lycra® conduttive, polimeri conduttivi con un adeguato drogaggio ionico o materiali compositi conduttivi. L'elettrodo passivo può essere ricavato anche mediante impiantazione di ioni metallici nello strato di elettrolita polimerico solido.

Con l'attuatore sopra descritto, è possibile

ottenere un movimento lineare (in una direzione perpendicolare alla direzione di stratificazione dell'attuatore) collegando il primo ed il secondo strato di elettrodo 2, 3 fra loro ed utilizzando l'elettrodo passivo 5 come controelettrodo. Ad esempio, polarizzando positivamente il primo ed il secondo strato di elettrodo 2, 3 e negativamente l'elettrodo passivo 5, si ottiene uno spostamento assiale, come illustrato in figura 2.

È altresì possibile ottenere un movimento di flessione (con curvatura cilindrica, in cui le direttrici del cilindro sono perpendicolari alla direzione di deformazione lineare), utilizzando due differenti configurazioni; ciò può essere fatto utilizzando uno degli strati di elettrodo 2, 3 come elettrodo di lavoro e l'altro come controelettrodo, od utilizzando uno degli strati di elettrodo 2, 3 come elettrodo di lavoro e l'elettrodo passivo come controelettrodo. Ad esempio, polarizzando il primo strato di elettrodo 2 positivamente ed il secondo strato di elettrodo 3 negativamente (figura 3), o polarizzando il primo strato di elettrodo 2 positivamente e l'elettrodo passivo 5 negativamente (figura 4) si ottiene uno spostamento flessionale. Come si può osservare nelle figure 3 e 4, l'attuatore

1 è incurvato in modo da presentare una concavità dal lato opposto rispetto a quello dello strato caricato positivamente. La flessione nella direzione opposta è ottenuta invertendo le polarità degli elettrodi.

È inoltre possibile fare in modo che l'attuatore abbia una deformazione lineare (di allungamento o di contrazione) e contemporaneamente una flessione. Ciò può essere ottenuto polarizzando i due strati di elettrodo 2, 3 con differenti valori di carica e l'elettrodo passivo con polarizzazione opposta rispetto a quella degli strati di elettrodo (figura 5). La flessione nella direzione opposta è ottenuta invertendo la polarità degli elettrodi.

In linea di principio, l'elettrodo passivo dovrebbe avere una capacità il più possibile elevata per sfruttare al meglio la capacità di trasferimento di carica del materiale attivo degli strati di elettrodo. Nella carica/scarica del dispositivo i due differenti materiali degli strati di elettrodo 2, 3 e dell'elettrodo passivo 5 hanno differenti escursioni di potenziale, e per questo tipo di dispositivo è desiderabile che gli strati di elettrodo 2, 3 abbiano la massima escursione possibile.

Ad esempio, si consideri un attuatore di 20 mm x 4 mm x 0,2 mm, in cui gli strati di elettrodo 2, 3 siano composti di *bucky gel*, e l'elettrodo passivo 5 sia composto da una molla di rame. La capacità tipica per ciascun elettrodo di *bucky gel* è di 0,03 F, per cui la capacità totale per i due elettrodi è 0,06 F. La capacità per la molla di Cu è di 0,004 F. Se si applica una differenza di potenziale di 2V fra due elettrodi si ottiene che, rispetto alla tensione a circuito aperto, i semipotenziari dei due elettrodi variano secondo l'equazione $C^+ \Delta V^+ = C^- \Delta V^-$.

Se la tensione di circuito aperto è 0 V (tipicamente 10-20 mV per i materiali considerati), si ha che la variazione di potenziale per gli elettrodi di *bucky gel* è solamente di 0,125 V, mentre la variazione di semipotenziare per l'elettrodo passivo è di 1,875 V. Un attuatore con variazione massimizzata del semipotenziare degli strati di elettrodo 2, 3 dovrebbe avere proprietà di attuazione migliorate. Ciò può essere ottenuto ad esempio applicando uno strato di carbonio con elevata capacità sulla molla metallica oppure rivestendola di un materiale capace di avere reazioni faradiche molto rapide (pseudo capacitive) quale l'ossido di rutenio.

nio [6] oppure realizzando la molla utilizzando un materiale ad elevata area superficiale (ad esempio un metallo poroso) [7].

Un esempio di realizzazione del dispositivo prevede strati di elettrodo di *bucky gel* che includono il 19% in peso di SWCNT, il 40% in peso di polivinilidenfluoruro (PVdF) ed il 41% in peso di 1-butil 3-metilimidazolo tetrafluoroborato (BMIM-BF₄), mentre lo strato di elettrolita solido contiene il 50% in peso di BMIM-BF₄ ed il 50% in peso di PVdF.

Più in generale, gli intervalli di composizione preferiti per gli strati di elettrodo attivo sono i seguenti (proporzioni espresse in peso): 0-50% di liquido ionico, 0-50% di polimero di supporto e il restante peso in materiale attivo per l'elettrodo. Per lo strato di elettrolita solido è preferita una proporzione in peso liquido ionico/polimero da 10:1 a 1:10 o comunque tale da raggiungere un valore di conducibilità ionica pari ad almeno 10^{-6} S/cm.

Le miscele sono state preparate nel modo seguente: per gli elettrodi, BMIM-BF₄ è stato macinato con CNT in un recipiente di agata; in seguito, è stata aggiunta una soluzione avente concentrazione di 7 mg/ml di PVdF in dimetilacetammide (DMAc), e

la miscela risultante è stata agitata per un'ora. In alternativa, il gel può essere ottenuto mediante sonicazione con sonda, mulino a getto, ecc. Come solventi alternativi utilizzabili possono essere utilizzati anche dimetilformammide (DMF), metilpentanone, tetraidrofurano (THF), 1-metil-2-pirrolidone (NMP) ecc.

Per l'elettrolita, il PVdF è stato disciolto in DMAc mediante agitazione magnetica e, dopo l'aggiunta di BMIM-BF₄, la soluzione è stata miscelata per circa 3 ore. In alternativa possono essere utilizzati altri solventi, quali quelli sopra indicati.

Gli strati di elettrodo possono essere depositati mediante tecniche diverse tra cui colata, laminazione, stampa, spruzzatura e filtrazione. In particolare, per la tecnica di colata è preferibile utilizzare DMAc e far evaporare il solvente nell'intervallo di temperature 45-100°C. Per la spruzzatura è preferibile utilizzare come solvente 4-metil-2-pentanone.

Nel caso in cui l'elettrodo passivo sia di materiale metallico, potrebbe essere preparato sagomando un film metallico nella forma voluta, ad esempio a serpentina od a spirale.

Un metodo di fabbricazione dell'attuatore prevede la deposizione per colata, strato per strato, dello strato di elettrolita polimerico solido e degli strati di elettrodo sull'elettrodo passivo.

Un altro metodo prevede la deposizione per colata dello strato di elettrolita polimerico solido sull'elettrodo passivo, e quindi l'applicazione per spruzzatura degli strati di elettrodo.

Un ulteriore metodo prevede la realizzazione dello strato di elettrolita polimerico solido sull'elettrodo passivo mediante rivestimento per immersione, e quindi l'applicazione per spruzzatura o per colata degli strati di elettrodo.

I nanotubi di carbonio possono essere modificati chimicamente per conseguire una maggior efficacia nel trasferimento degli sforzi, nella deformazione e nella risposta in frequenza. Un esempio di modificazione chimica è il seguente.

SWCNT puri (p-SW) sono stati ossidati mediante trattamento con acido nitrico 6 M a riflusso per 4 ore; tale processo di ossidazione è utilizzato per creare siti ossidati (principalmente gruppi carbossilici, -COOH) sulla superficie dei nanotubi. Il prodotto, indicato come SW-COOH, è stato raccolto mediante filtrazione su una membrana di policarbo-

nato, lavato in profondità con acqua ultrapura ed essiccato durante la notte sotto vuoto dinamico ad 80°C.

I gruppi carbossilici su nanotubi di carbonio possono essere facilmente convertiti in gruppi acil cloruro (-COCl) mediante trattamento con tionilcloruro. SW-COOH è stato convertito in SW-COCl mediante riflusso in SOCl₂ per 16 ore (concentrazione dei CNT in SOCl₂ pari a 2 mg/ml). Il materiale risultante è stato quindi essiccato in atmosfera di N₂ a 120°C per sei ore e messo nuovamente in sospensione in DMF. La percentuale di funzionalità carbossiliche dopo tale trattamento era del 3%, ed è stata valutata mediante un metodo di titolazione seguito da una retrotitolazione della base coniugata SW-COOH-Na⁺; tale procedura è ben descritta in letteratura [4].

Sono stati quindi aggiunti a gocce 10 ml di soluzione 0,0167 M di poli-p-fenilendiammina (PPD) in DMF, sotto flusso di N₂, a 40 ml di 5 mg/ml di CNT in DMF, e la miscela è stata mescolata in riflusso per 48 ore. Il prodotto, SW-ammide, è stato raccolto mediante filtrazione su una membrana di PTFE e lavato accuratamente con DMF. La quantità di PPD è stata scelta in difetto per garantire che tutti i

gruppi amminici reagiscano a formare *cross linking* fra i tubi. La disperdibilità di questo prodotto è inferiore a quella dei CNT puri; il prodotto può comunque essere facilmente incorporato in un gel formato utilizzando liquidi ionici e PVdF.

È possibile ottenere movimenti di deformazione complessi utilizzando un certo numero (almeno 2) di unità di attuatore come quella illustrata in figura 1. Esempi di configurazioni ottenibili sono illustrati nelle figure 6 ad 8. Come si può vedere in tali figure, in ciascuno degli attuatori rappresentati è presente una pluralità di elettrodi passivi 5, i quali sono immersi nel medesimo strato di elettrolita polimerico solido 4.

L'esempio di figura 6 rappresenta un attuatore complesso formato da una pluralità di unità di attuatore 1 disposte affiancate, in cui le unità 1 condividono il medesimo primo strato di elettrodo 2, il medesimo secondo strato di elettrodo 3, ed il medesimo strato di elettrolita polimerico solido 4, mentre i rispettivi elettrodi passivi 5, affiancati l'uno all'altro, sono separati ed isolati fra loro e rispetto al primo ed al secondo strato di elettrodo (la linea a tratti sta ad indicare il caso di configurazione multipla più semplice, con un numero

di elettrodi passivi pari a 2).

L'esempio di figura 7 rappresenta un attuatore complesso formato da una pluralità di unità di attuatore 1 disposte affiancate, in cui le unità 1 condividono il medesimo secondo strato di elettrodo 3 ed il medesimo strato di elettrolita polimerico solido 4, mentre i rispettivi primi strati di elettrodo 2, affiancati l'uno all'altro, ed elettrodi passivi 5, affiancati l'uno all'altro, sono separati ed isolati fra loro e rispetto al secondo strato di elettrodo.

L'esempio di figura 8 rappresenta un attuatore complesso formato da una pluralità di unità di attuatore 1 disposte affiancate, in cui le unità 1 condividono il medesimo strato di elettrolita polimerico solido 4, mentre i rispettivi primi strati di elettrodo 2, secondi strati di elettrodo 3 ed elettrodi passivi 5 sono separati ed isolati fra loro.

Le soluzioni delle figure 6 ad 8 permettono di applicare alle unità 1 una differenza (o gradiente) di potenziale locale della stessa polarità. Tali configurazioni permettono di aggiungere ulteriori direzioni di spostamento al dispositivo, ovvero l'attuatore si può allungare/contrarre, flettere e

deformare in diverse direzioni. Ad esempio, nel caso dello schema di figura 7, se si usa un attuatore in cui il numero di elettrodi passivi è pari a 2, per le tre configurazioni di deformazione delle figure 3 a 5 si ottiene un'altra direzione di deformazione. Ciò si può ottenere polarizzando gli elettrodi passivi con differenti valori di carica. Ulteriori possibilità di deformazione possono essere ottenute disponendo un numero maggiore di elettrodi passivi che possono essere polarizzati con differenti valori di carica.

Nelle configurazioni delle figure 7 ed 8, anche il numero dei primi strati di elettrodo e/o dei secondi strati di elettrodo è maggiore di 1. Utilizzando una configurazione adatta di elementi è pertanto possibile ottenere teoricamente deformazioni in qualunque direzione.

Riferimenti bibliografici

- [1] Ding J, et al., *Synthetic metals*, 2003, **138**: 391
- [2] Fukushima T, et al., *Science*, 2003, **300**: 2072
- [3] Fukushima T, et. Al., *Angew. Chem.*, 2005, **117**: 2410
- [4] Terasawa N, et al., *Sens. Act. B*, 2009, **139**: 624

- [5] Baughman R H, *et al.*, *Science*, 2003, **184**: 1340
- [6] Yoon Y S, *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2001, **101**: 126
- [7] Marrese C A, *Anal. Chem.*, 1987, **59**: 217

RIVENDICAZIONI

1. Attuatore polimerico, comprendente
un primo ed un secondo strato di elettrodo (2, 3), entrambi contenenti materiale elettricamente conduttivo ed in grado di variare dimensione lungo almeno una direzione di deformazione, per effetto di iniezione di carica od intercalazione ionica, ed
uno strato di elettrolita polimerico solido (4) interposto fra detti primo e secondo strato di elettrodo, in cui detto strato di elettrolita polimerico solido è elettricamente isolante e ionicamente conduttivo,
ove detto attuatore è in grado di deformarsi per effetto delle variazioni di dimensione di detti primo e secondo strato di elettrodo,
caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre un elettrodo passivo (5) immerso nello strato di elettrolita solido così da essere elettricamente isolato rispetto a detti primo e secondo strato di elettrodo, in cui detto elettrodo passivo è di materiale elettricamente conduttivo ed elasticamente deformabile, in modo tale da assecondare meccanicamente le deformazioni dell'attuatore indotte dalle variazioni di dimensione di detti primo e secondo strato di elettrodo,

ove detto attuatore è in grado di assumere differenti configurazioni di deformazione in risposta a rispettive configurazioni di polarizzazione di detti primo e secondo strato di elettrodo ed elettrodo passivo.

2. Attuatore secondo la rivendicazione 1, in cui dette configurazioni di deformazione comprendono deformazione lineare, flessione e combinazione di deformazione lineare e flessione.

3. Attuatore secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il materiale di detti primo e secondo strato di elettrodo è scelto dal gruppo consistente di: nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT), a doppia parete (DWCNT), od a parete singola (SWCNT), nanotubi di carbonio chimicamente modificati, anche in forma di *buckypaper*, *bucky gel*, o grafene, grafite, *carbon black* o i materiali succitati in forma di compositi con polimeri; compositi di carbonio derivati da carburi, polimeri conduttivi quali polipirrolo (PPy), polianilina (PANI), polietilenediossitiolfene (PEDOT), poli 3-metiltiltiofene (pMeT), elettrodi metallici porosi.

4. Attuatore secondo una delle rivendicazioni 1 a 3, in cui detto strato di elettrolita polimerico solido è composto da almeno un polimero ionicamente

conduttivo o da una miscela di almeno un polimero e di un sale.

5. Attuatore secondo la rivendicazione 4, in cui il polimero ionicamente conduttivo dello strato di elettrolita polimerico solido è scelto dal gruppo consistente di: Nafion®, Flemion®, polietere etere chetoni solfonati (SPEEK), polisolfoni solfonati e altri polimeri solfonati o comunque recanti gruppi funzionali in grado di scambiare ioni.

6. Attuatore secondo la rivendicazione 4, in cui il polimero per l'elettrolita polimerico solido che necessita di essere miscelato con un sale è scelto dal gruppo consistente di: polivinilidenfluoruro (PVdF), poli(vinilidenfluoruro-esafluoropropilene) (P(VdF-HFP), poli(vinilidenfluoruro-tetrafluoroetilene) (P(VdF-TFE)), poli(vinilidenfluoruro-trifluoroetilene) (P(VdF-TrFE)), polimetilmetacrilato (PMMA), polivinilcloruro (PVC), poliacrilonitrile (PAN), miscela PVC/PAN, poliidrossietilmetacrilato (PHEMA), poli(etilene ossido) (PEO) e polimeri a base di stirene/divinilbenzene.

7. Attuatore secondo la rivendicazione 4 o 6, in cui il sale dello strato di elettrolita polimerico solido è costituito da un liquido ionico, a base di

imidazolo, piperidinio, pirrolidinio o sali di ammonio quaternari.

8. Attuatore secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui detti primo e secondo strato di elettrodo sono costituiti da 0-50% in peso di liquido ionico, 0-50% in peso di polimero e il restante peso in materiale attivo per l'elettrodo, ed in cui detto strato di elettrolita polimerico solido è costituito da liquido ionico ed almeno un polimero, con una proporzione in peso liquido ionico/polimero da 10:1 a 1:10 o comunque tale da raggiungere un valore di conducibilità ionica pari ad almeno 10^{-6} S/cm.

9. Attuatore secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui detto elettrodo passivo è scelto dal gruppo consistente di: molle metalliche ad elica od a spirale, molle metalliche ad elica od a spirale rivestite di carbonio; elastomeri conduttivi, fibre Lycra® conduttive, o polimeri conduttivi con un drogaggio ionico; ioni metallici impiantati nello strato di elettrolita polimerico solido.

10. Attuatore secondo una delle rivendicazioni precedenti, comprendente una pluralità di detti elettrodi passivi disposti affiancati ed immersi nello strato di elettrolita solido così da essere elet-

tricamente isolati fra loro e rispetto a detti primo e secondo strato di elettrodo.

11. Attuatore secondo la rivendicazione 10, comprendente inoltre una pluralità di detti primi strati di elettrodo disposti affiancati e/o una pluralità di detti secondi strati di elettrodo disposti affiancati, i quali sono disposti in modo da essere elettricamente isolati fra loro.

CLAIMS

1. A polymeric actuator comprising

a first and a second electrode layer (2, 3), both containing an electrically conductive material and able to change size along at least one direction of deformation as a result of charge injection or ion intercalation, and

a solid polymer electrolyte layer (4) interposed between said first and the second electrode layers, where said solid polymer electrolyte layer is an electrical insulator and a ionic conductor,

where said actuator is able to alter its shape as a result of dimensional changes of the said first and second electrode layers,

characterized in that said actuator comprises a passive electrode (5) immersed into the solid polymer electrolyte layer in order to be electrically insulated with respect to the said first and second electrode layers, where the said passive electrode is made of electrical conductive and elastically deformable material, in order to mechanically comply with actuator's deformations induced by the dimensional changes of the said first and second electrode layers,

where said actuator has the ability of assuming

different deformation configurations in response to corresponding polarization configurations of the said first and second electrode layers and of the passive electrode.

2. Actuator according to claim 1, wherein the deformation configurations comprise linear motion, bending and combination of linear motion and bending.

3. Actuator according to claims 1 and 2, wherein the said first and second electrode layers are composed of a material selected from the group consisting of: multi walled carbon nanotubes (MWCNT), double walled carbon nanotubes (DWCNT), or single walled carbon nanotubes (SWCNT), chemically modified carbon nanotubes, also in the form of **buckypaper**, **bucky gel**, or graphene, graphite, carbon black or the mentioned materials in the form of composites with polymers; carbide derived carbon composites, intrinsically conductive polymers like polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), poly(3-methylthiophene) (pMeT), porous metal electrodes.

4. Actuator according to any of the claims from 1 to 3, wherein the said solid polymer electrolyte layer is composed by at least one ionic conductive

polymer or by a mixture of at least one polymer and one salt.

5. Actuator according to claim 4, wherein the ionic conductive polymer of the solid polymer electrolyte layer is selected from the group consisting of: Nafion®, Flemion®, sulfonated poly(ether ether ketones) (SPEEK), sulfonated polysulfones and other sulfonated polymers or anyhow carrying moieties able to exchange ions.

6. Actuator according to claim 4, wherein the polymer for the solid polymer electrolyte, which needs to be mixed with a salt in order to be ionic conductive, is selected from the group consisting of: polyvinylidene fluoride (PVdF), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (P(VdF-HFP), poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) (P(VdF-TFE)), poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (P(VdF-TrFE)), poly(methyl methacrylate) (PMMA), polyvinyl chloride (PVC), polyacrylic nitrile (PAN), mixtures PVC/PAN, poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA), polyethylene oxide (PEO) and polymers based on styrene/divinylbenzene.

7. Actuator according to claim 4 or 6, wherein the salt of the solid polymer electrolyte layer is an

ionic liquid based on imidazolium, piperidinium, pyrrolidinium and quaternary ammonium salts.

8. Actuator according to any of the previous claims, wherein the said first and second electrode layers are made of 0-50% in weight of ionic liquid, 0-50% in weight of polymer and the remaining portion in weight of active material for the electrode, and wherein the said solid polymer electrolyte layer is composed of an ionic liquid and at least a polymer, with a weight proportion in ionic liquid/polymer from 10:1 to 1:10 or anyhow such that it may reach an ionic conductivity value of at least 10^{-6} S/cm.

9. Actuator according to any of the previous claims, wherein the said passive electrode is selected from the group consisting of: helical or spiral metallic springs, carbon coated helical or spiral metallic springs; conductive elastomers, Lycra® conductive fibres, ionically doped conductive polymers; metal ions implanted in the solid polymer electrolyte layer.

10. Actuator according to any of the previous claims, which comprises a plurality of the said passive electrodes placed side by side and immersed into the solid polymer electrolyte layer in order

as to be electrically insulated between each other and with respect to the said first and second electrode layers.

11. Actuator according to claim 10, which comprises also a plurality of the said first electrode layers placed side by side and/or a plurality of the said second electrode layers placed side by side, which are placed so as to be electrically insulated between each other.

FIG. 1

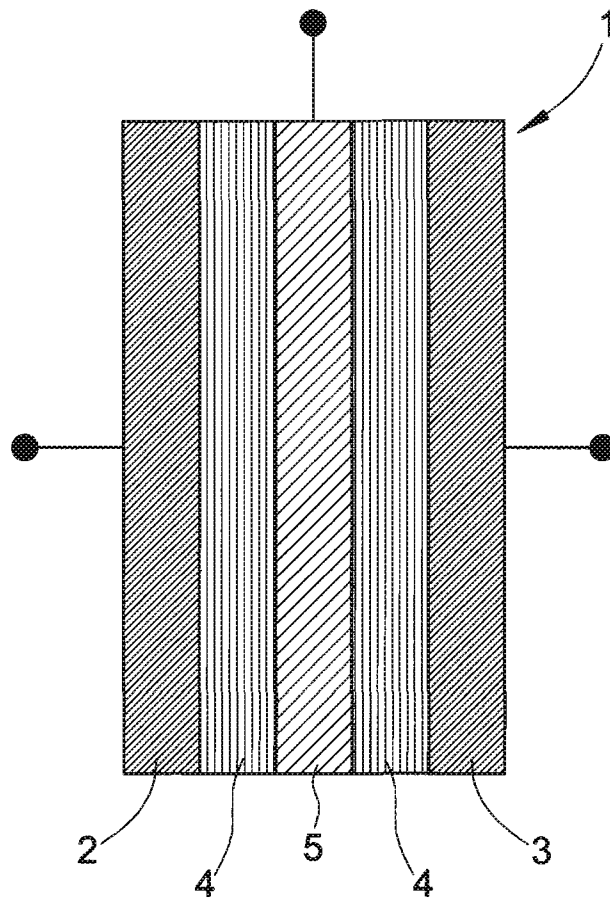
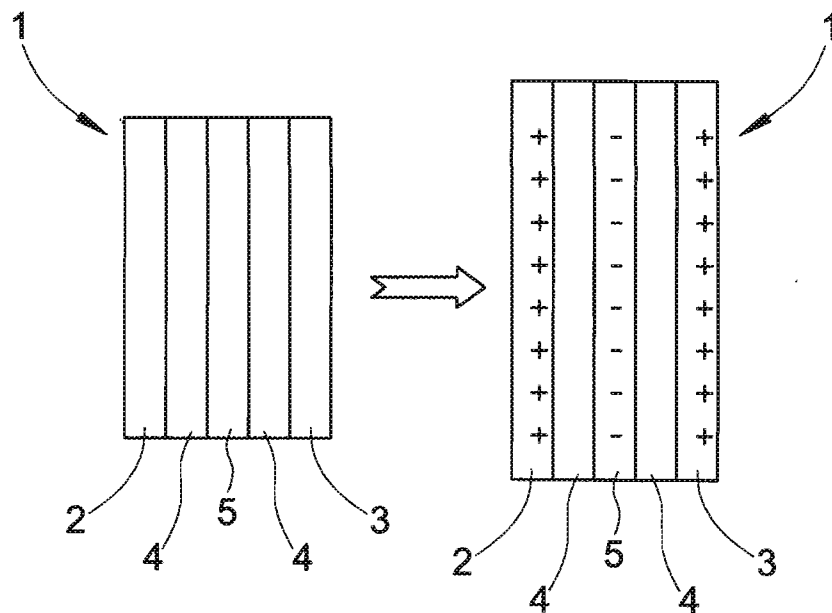
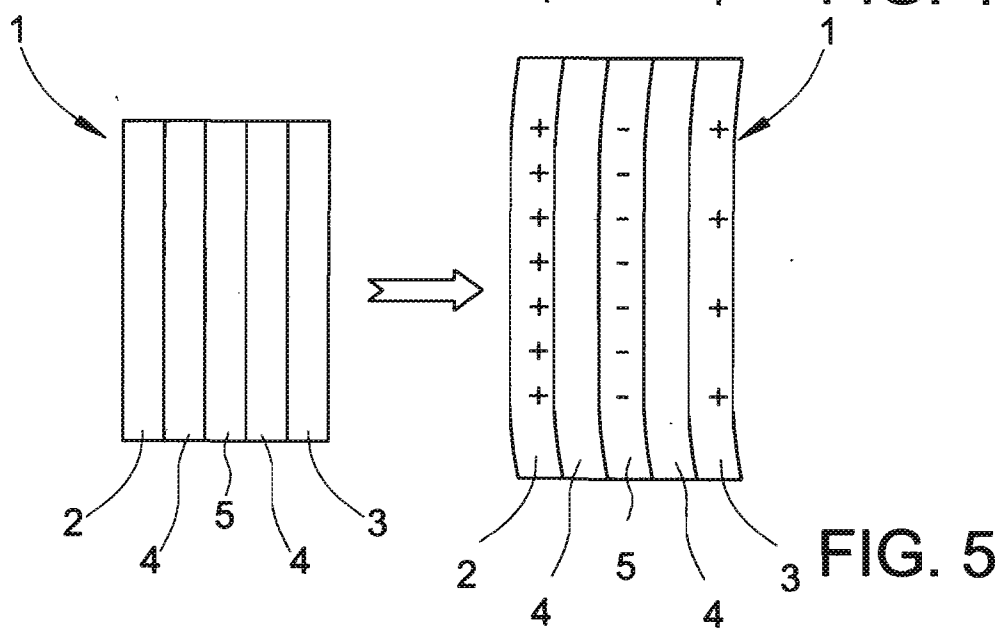
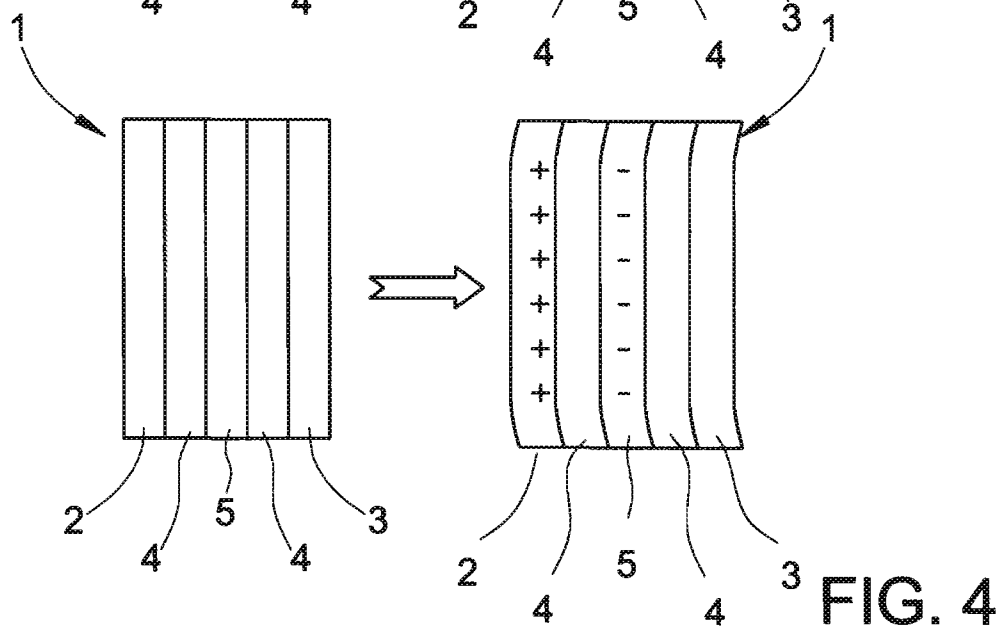
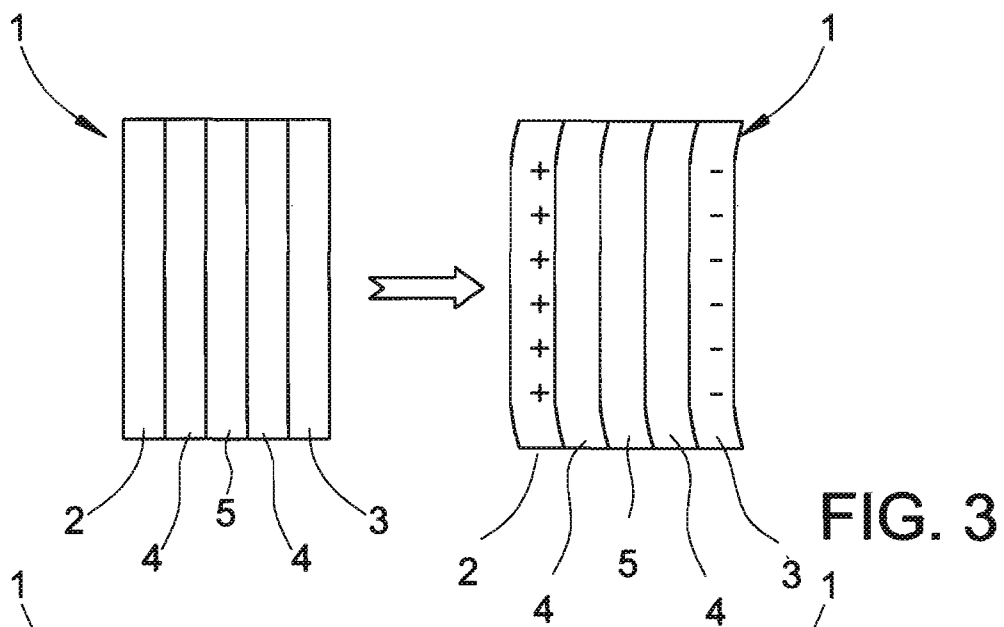


FIG. 2





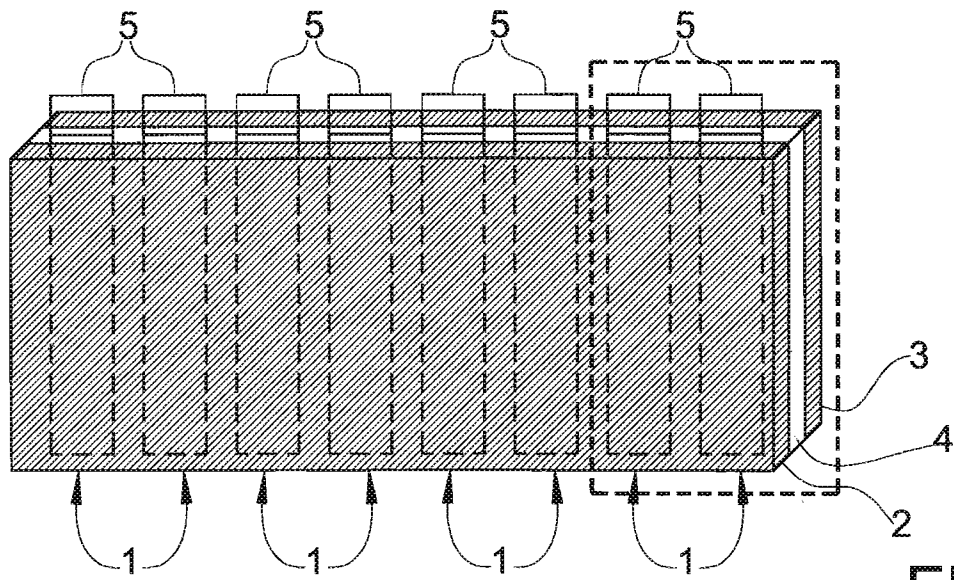


FIG. 6

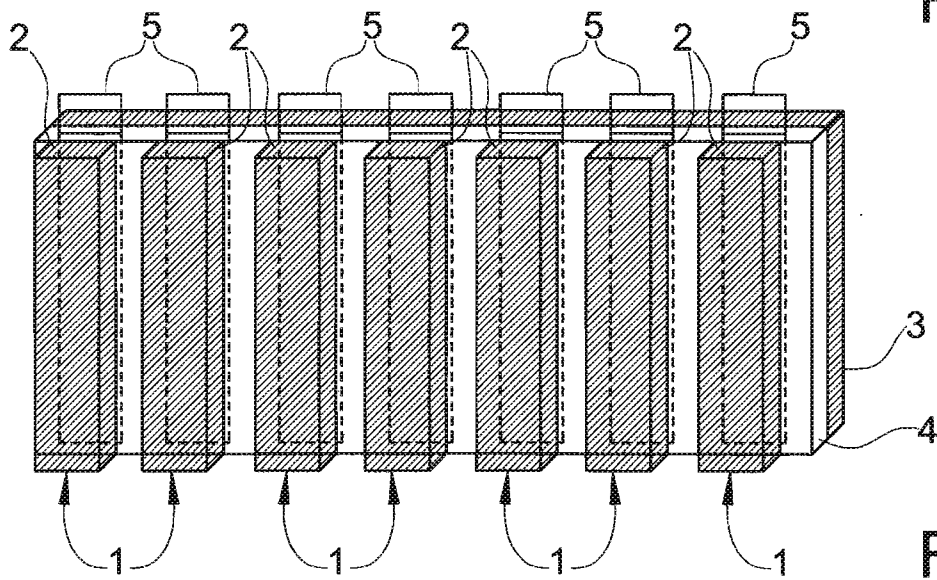


FIG. 7

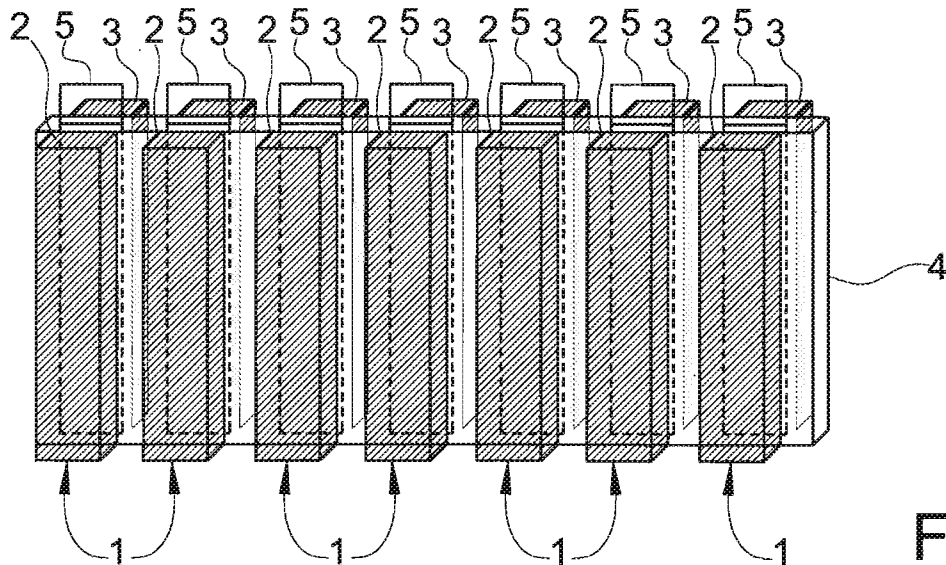


FIG. 8