Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

EFEITO DA DEGRADAÇÃO DO ELETRODO METÁLICO NO DESEMPENHO DE ATUADORES BASEADOS EM COMPÓSITOS DE POLÍMERO IONOMÉRICO E METAL

Matheus C. Saccardo[1,3*], Marina S. de Paula[1], Guilherme E. de O. Blanco[1,3], Ariel G. Zuquello[1,3], Roger Gonçalves[1,3], Kaique A. Tozzi[1,3], Laos A. Hirano[2], Carlos H. Scuracchio[1,3]

1 – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos
2 – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas
3 – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM - UFSCar (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.
matheusaccardo@hotmail.com

RESUMO

Compósitos de polímero ionomérico e metal (IPMCs) são materiais inteligentes que possuem estrutura tipo sanduíche metal/polímero/metal e são capazes de se deformarem em resposta a estímulos elétricos e vice-versa. Um dos principais desafios à aplicação industrial de IPMCs estão associados à redução do desempenho eletromecânico do dispositivo ao longo do tempo devido a falhas no eletrodo metálico por fadiga. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo verificar a influência da intensidade da DDP aplicada e do número de ciclos no desempenho eletromecânico de IPMCs baseado em Nafion 117 com eletrodos de platina (Pt) em 3 regiões distintas, após 10, 30 e 50 mil ciclos completos de atuação. A caracterização eletromecânica foi realizada com um sistema desenvolvido pelo Smart Materials Research Team (SMaRT) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para investigar a morfologia da superfície dos eletrodos antes e após vários ciclos de atuação. Foi observado que movimentos de flexão das amostras promovem o aparecimento de microfissuras, as quais aumentam consideravelmente com o aumento do número de atuações, sendo maior na extremidade livre. A degradação promove uma redução da condutividade, reduzindo o desempenho eletromecânico. Além disso, DDP superior a 2V não é aconselhável, uma vez que causam degradação severa e desidratação.

Palavras-chave: *IPMC, Nafion 117, Fadiga, Eletrodo, Desempenho eletromecânico.*

INTRODUÇÃO

Compósitos de polímero ionomérico e metal (IPMCs) são materiais inteligentes que possuem estrutura tipo sanduíche metal/polímero/metal e são capazes de se deformarem em resposta a estímulos elétricos e vice-versa(1). Além disso, possuem baixa densidade, flexibilidade, biocompatibilidade e baixa tensão de acionamento(2). Logo, são materiais promissores para uma ampla gama de aplicações: atuadores(3), sensores(4), em robótica(5) e como músculos artificiais(6). O mecanismo de operação destes dispositivos consiste na migração de íons hidratados no interior dos canais ionoméricos do polímero em resposta a um campo elétrico gerado após a aplicação de uma diferença de potencial (DDP) nos eletrodos metálicos, causando uma deformação mecânica(7). Por este motivo, seu desempenho eletromecânico

depende de vários fatores, como intensidade do estímulo elétrico, contra-íon incorporado à membrana e integridade dos eletrodos metálicos após vários ciclos de atuação[8].
O Nafion é o polímero eletroativo mais utilizado para a preparação de IPMCs[9]. Da mesma forma, metais nobres como ouro (Au) e platina (Pt), que possuem elevada condutividade elétrica e resistência a oxidação, são os elementos mais utilizados para a formação de eletrodos[10]. Para qualquer elemento metálico depositado, é considerado que a falha do eletrodo ocorre por fadiga, resultando em redução progressiva da condutividade elétrica, a qual se intensifica com o aumento da amplitude de deflexão e com o aumento do número de ciclos[11]. Este é um dos principais desafios associados à redução do desempenho eletromecânico de IPMCs ao longo do tempo. Sendo assim, neste trabalho, foi estudada a influência da intensidade do estímulo elétrico e do número de ciclos no desempenho eletromecânico de IPMCs em 3 regiões distintas, após 10, 30 e 50 mil ciclos completos de atuação. IPMCs foram preparados seguindo o método de Oguro[12], utilizando-se Nafion como membrana ionomérica e platina (Pt) para a formação dos eletrodos. Caracterização eletromecânica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para investigar o efeito de milhares de ciclos de atuação sobre a degradação dos eletrodos e seu efeito sobre as propriedades do IPMC.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação de amostras de IPMCs

O polímero eletroativo utilizado neste trabalho foi o Náfion® N117, um *grade* comercial na forma de filmes com espessura de 177 μm. O processo de preparação de IPMCs foi baseado no procedimento desenvolvido por Oguro[12], o qual envolve a redução de íons adsorvidos pela membrana polimérica e pode ser dividido em 3 etapas: limpeza e preparação da superfície da membrana, difusão iônica (adsorção) e deposição primária (redução). A camada de platina metálica (Pt) é formada sobre a superfície da membrana na etapa de redução. Com isso, pode-se cortar as laterais das amostras, dimensionando-as em 60mm x 5mm. Em sequência, estas foram imersas em LiCl (0,5 mol L^{-1}) por 24 horas para condicionar as amostras com íons Li^{+}, que foi o contra-íon escolhido para este trabalho.

Aparato experimental

Para realizar os ensaios eletromecânicos nas amostras de IPMC foi utilizado um sistema de caracterização desenvolvido pelo Smart Materials Research Team (SMaRT) da Universidade Federal de São Carlos. O sistema é formado por três sistemas independentes: i) sistema de envio e aquisição de dados, ii) sistema de controle de umidade relativa e iii) sistema de aquisição de imagens.
O sistema de envio e aquisição de dados é formado por um gerador de sinal de 16 bits (NI-9263) com capacidade de ativar tensões elétricas de até +/-10V e correntes de +/- 1mA. E um módulo NI-9218, que é uma plataforma de aquisição de dados de 24 bits. Um Buffer contendo um amplificador operacional de corrente e tensão da Texas Instruments (TI) modelo OPA551 foi utilizado para amplificar a corrente para valores superiores à 200 mA. O Buffer é alimentado por uma fonte simétrica de +12V/-12V.
O sistema de controle de umidade relativa é monitorado por uma placa de controle Arduino. Um sensor do tipo DHT22 é utilizado para realizar leituras periódicas e simultâneas de umidade dentro de uma câmara de acrílico (local onde o IPMC é caracterizado). O Arduino é responsável por controlar o sensor e, com base nas leituras realizadas, acionar mini compressores que sopram ar através de água destilada ou sílica gel, formando uma atmosfera

úmida ou seca, respectivamente, de forma a manter a umidade relativa em um valor pré-determinado no interior da câmara.
O sistema para a captação de imagens compreende uma câmera de alta resolução e capacidade para captura de mais de 100 frames/s, podendo chegar a 1000 frames/s. A câmera, Sony RX100 IV, é posicionada a 8 cm de distância da amostra e acoplada a um computador, o qual é responsável pelo processamento dos dados obtidos. Com a câmera, registra-se um vídeo do deslocamento do IPMC e, utilizando-se uma ferramenta de análise e modelagem de vídeo gratuita construída na estrutura Java Open Source Physics (OSP), é possível determinar o deslocamento e a taxa de deslocamento de IPMCs.

Ensaios

Ensaios de atuação foram conduzidos em dois conjuntos de amostra. Para isso foram utilizadas DDPs de ± 2V e ± 4V, nomeadas IPMC-1 e IPMC-2, respectivamente. Em ambos os casos, os ciclos completos de atuação foram de 32 segundos, sob UR = 90%. O efeito sobre o desgaste do eletrodo foi analisado por meio da caracterização morfológica em três regiões distintas do dispositivo, localizados na extremidade próxima ao contato elétrico (P1), na região central da amostra (P2), e na extremidade livre (P3), após 10, 30 e 50 mil ciclos de atuação. Para isso foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Quanta 400 - FEI, em alto vácuo. O efeito da degradação do eletrodo também foi analisado quanto à mudança na resposta eletromecânica da amostra IPMC-1, por meio de ensaios de cronoamperometria e deslocamento a cada 5 mil ciclos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra IPMC-1, todas com magnificação de 5000 vezes. As setas indicam marcas e trincas que comprovam se tratar dos mesmos pontos de análise.

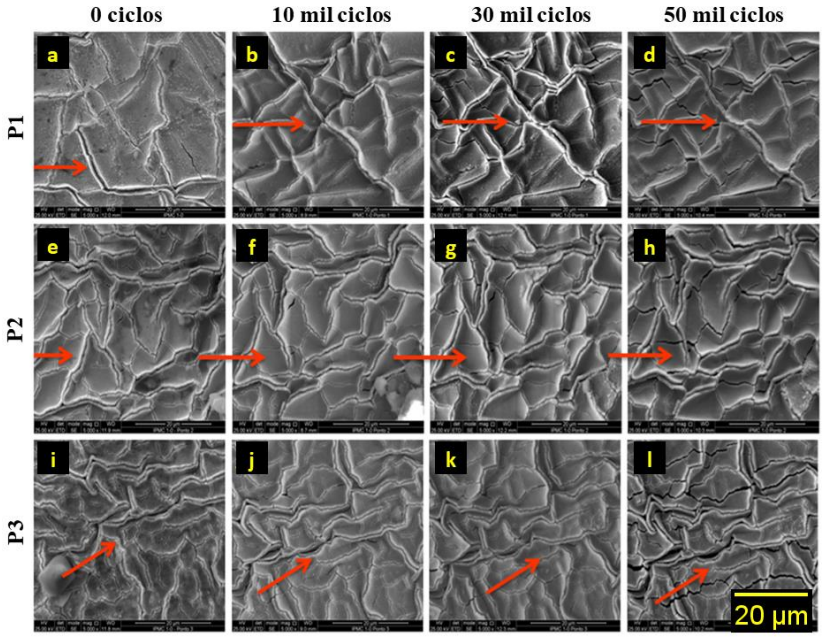

Figura 1: Imagens de MEV do IPMC-1 obtidas para 0 ciclos (a,e,i), 10 mil (b,f,j), 30 mil (c,g,k) e 50 mil ciclos de atuação (d,h,l) nos pontos P1 (a,b,c,d), P2 (e,f,g,h) e P3 (i,j,k,l), todas com mesmo aumento.

É possível notar na Figura 1 o efeito da degradação do eletrodo de Pt com o aumento do número de ciclos de atuação. Também é possível observar que o método de deposição de Pt sobre a superfície do Nafion gera uma morfologia tipicamente irregular. Essa superfície apresenta aglomerados de Pt, semelhante a "ilhas", formando "contornos" entre as ilhas. Para o IPMC-1, percebe-se que o principal modo de degradação da superfície do eletrodo ocorre pelo crescimento das trincas já existentes, sendo que o crescimento mais pronunciado ocorre nos contornos entre as ilhas[13], originando microfissuras sobre a superfície do IPMC. Outro fato observado, é que não houve aumento na densidade de trincas ao longo dos ciclos. Por fim, verifica-se a maior abertura das trincas em P3, próxima a extremidade livre, o que pode ser justificada pela maior deformação nesta região. Já para o IPMC-2, utilizou-se um estímulo elétrico de 4V, verificou-se um crescimento das trincas também em profundidade, o que acarretou em um desprendimento da camada de platina do polímero, conforme observado na Figura 2. Nota-se que após 10 mil ciclos, o material já apresentava uma grande abertura na superfície.

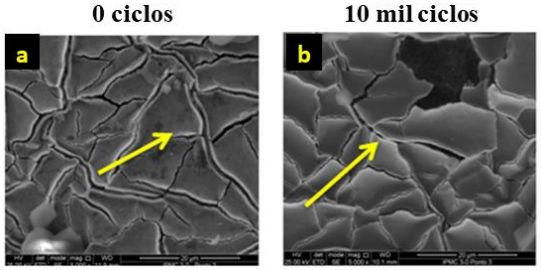

Figura 2: Imagens de MEV do IPMC-2 obtidas para 0 ciclos (a) e 10 mil ciclos (b) em P3 com magnificação de 5000 vezes.

Novamente, ressalta-se que a maior degradação ocorreu na região P3, devido à deformação proporcional a amplitude de deslocamento, que explica o fato das regiões que sofreram maior flexão falharem por fadiga primeiro. As imagens de MEV para o IPMC-2 só foram obtidas até os 10 mil ciclos, pois nesse caso a amostra parou de atuar devido às falhas críticas na superfície e desidratação da membrana[9]. Logo, conclui-se que a DDP de 4V é uma condição inadequada para longos ciclos de aplicação do material.

A Figura 3 apresenta a resposta eletromecânica do IPMC-1, mostrando o deslocamento (a, b, c e d), e a caracterização elétrica, com gráficos de corrente e tensão (e, f, g e h). Os gráficos de deslocamento apresentam os mesmos modelos de curvas, garantindo que a flexão do material ocorre sempre nas mesmas direções. Já quanto às amplitudes, foi observado que elas variam até os 25 mil ciclos sem um critério claro. Isto, em detrimento da irregularidade da superfície do eletrodo metálico, que devido às trincas presentes, não transmite os impulsos elétricos com mesma intensidade ao longo dos ciclos. Entretanto, esse comportamento é diferente do esperado, já que a amplitude do deslocamento não reduz de modo proporcional ao crescimento das trincas[14]. Todavia, a partir dos 30 mil ciclos, esse padrão consegue ser verificado. Isso pode indicar um limite de atuações crítico, onde a degradação passa a afetar fortemente no desempenho, impedindo grandes amplitudes de movimento. Isso pode estar associado ao que foi verificado pelas imagens de MEV, já que com os milhares de ciclos houve um aumento considerável nas microfissuras na estrutura do eletrodo. Consequentemente, com essa degradação, o IPMC fica exposto e pode desidratar, diminuindo seu desempenho[9].

Quanto à caracterização elétrica do IPMC-1, pode-se observar que as curvas de corrente elétrica em função do tempo apresentam o mesmo perfil exponencial decrescente, o que é característico de capacitores elétricos. Porém, as curvas apresentaram picos com valores numéricos diferentes, que não seguem uma tendência de decréscimo prevista[14], e está

relacionada com a superfície irregular da camada de platina que é acentuada com a degradação do eletrodo. Já as curvas de voltagem elétrica apresentaram um padrão muito semelhante entre si ao longo de todos os ciclos, já que a tensão aplicada foi mantida constante, dado pela manutenção dos valores de tensão após os 50 mil ciclos.

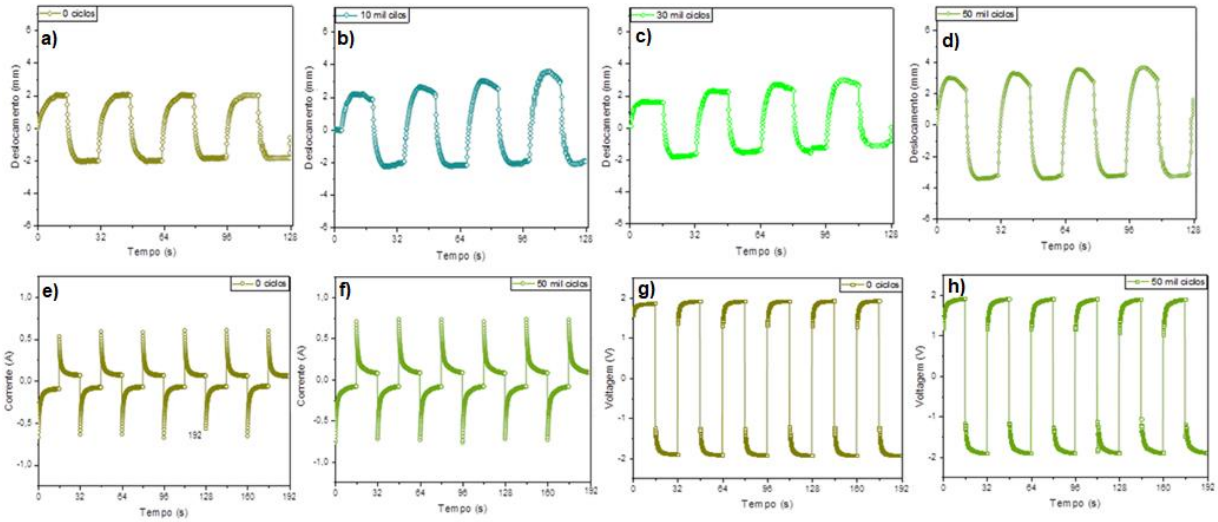

Figura 3: Gráficos de deslocamento do IPMC-1 para 0 ciclos (a), 10 mil ciclos (b), 30 mil ciclos (c) e 50 mil ciclos (d). Gráficos de corrente elétrica para o IPMC-1 em 0 (e) e 50 mil ciclos (f) e gráficos de voltagem em 0 (g) e 50 mil ciclos (h) em função do tempo de atuação.

CONCLUSÕES

Com este trabalho conclui-se que dispositivos IPMCs são robustos e que para DDP de até 2V podem suportar 30 mil ciclos de atuação com pequena variação de desempenho. No entanto, com o aumento do número de ciclos, o crescimento das trincas, e consequente degradação do eletrodo, as propriedades do IPMC são diretamente afetadas. Como visto pelas imagens de MEV, a irregularidade da camada de platina aumenta, causando desidratação do polímero e redução da condutividade. Assim, diminuindo o campo elétrico entre os eletrodos do material, o que atenua a migração iônica e, consequentemente, o movimento de flexão do IPMC. A utilização de DDP acima de 2V causa degradação e desidratação acentuada no dispositivo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DEMa, UFSCar, PPGCEM, CNPq (processo n° 161101/2021-6), FAPESP (Processos: 2018/07001-6, 2020/02696-6, 2020/10588-9 e 2018/10843-9) pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

1. BAHRAMZADEH Y., SHAHINPOOR M. A Review of Ionic Polymeric Soft Actuators and Sensors. Soft Robot., v. 1, n. 1, p. 38–52, 2014.
2. SHAHINPOOR M. Ionic Polymer Metal Composites (IPMCs) Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles. Vol. 2. 2016.
3. MU J., WANG G., YAN H., LI H., WANG X., GAO E., et al. Molecular-channel driven actuator with considerations for multiple configurations and color switching. Nat Commun., v.9, n.1, p. 1–10, 2018.
4. CHEN D., PEI Q. Electronic Muscles and Skins: A Review of Soft Sensors and Actuators. Chem

Rev., v.117, n.17, p. 11239–68, 2017.
5. RUIZ S., MEAD B., PALMRE V., KIM K. J., YIM W. A cylindrical ionic polymer-metal composite-based robotic catheter platform: Modeling, design and control. Smart Mater Struct., v. 24, n.1, 2015.
6. PALMRE V., PUGAL D., KIM K. J., LEANG K. K., ASAKA K., AABLOO A. Nanothorn electrodes for ionic polymer-metal composite artificial muscles. Sci Rep., v. 4, p. 1–10, 2014.
7. HONG W. Ion transport in ionomeric polymers for ionic electroactive polymer devices. Iowa State University, 2016.
8. DROZDOV A. D. Modeling the response of polymer–ionic liquid electromechanical actuators. Acta Mech., v. 227, n.2, p. 437–65, 2016.
9. SACCARDO M. C., ZUQUELLO A. G., TOZZI K. A., GONÇALVES R., HIRANO L. A., SCURACCHIO C. H. Counter-ion and humidity effects on electromechanical properties of Nafion®/Pt composites. Mater Chem Phys., v.244, p. 122674.
10. KIM S. J., KIM S., KIM K. J., KIM Y. H. An electrode model for ionic polymer – metal composites. 2007.
11. STOIMENOV B. L., ROSSITER J. M., MUKAI T. Anisotropic surface roughness enhances the bending response of ionic polymer-metal composite (IPMC) artificial muscles. Smart Mater IV., v. 6413, p. 641302, 2006.
12. OGURO K, A. T. K. US Patent 5 268 082. 1993.
13. SACCARDO M. C. Estudo do comportamento eletromecânico de músculos artificiais baseados em compósitos de polímero ionomérico e metal por meio da análise de vídeo. 2020 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
14. LEE S. G., PARK H. C., PANDITA S. D., YOO Y. Performance improvement of IPMC (Ionic Polymer Metal Composites) for a flapping actuator. Int J Control Autom Syst., v. 4, n. 6, p.748–55, 2006.

EFFECT OF METALLIC ELECTRODE DEGRADATION ON THE PERFORMANCE OF ACTUATORS BASED ON IONIC POLYMER METAL COMPOSITES

ABSTRACT

Ionomeric polymer-metal composites (IPMCs) are smart materials with *a metal/polymer/metal sandwich structure capable of deforming in response to electrical stimuli and vice versa. One of the main challenges for the industrial application of IPMCs is associated with the reduction of the electromechanical performance of the device over time due to failures in the metallic electrode due to fatigue. Therefore, this work aims to verify the influence of the applied DDP intensity and the number of cycles on the electromechanical performance of IPMCs based on Nafion 117 with platinum (Pt) electrodes in 3 different regions, after 10, 30, and 50 thousand cycles. Complete performance. Electromechanical characterization was performed with a system developed by the Smart Materials Research Team (SMaRT), and scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the surface morphology of the electrodes before and after several actuation cycles. It was observed that bending movements of the samples promote the appearance of micro cracks, which increase considerably with the increase in the number of actuations, being higher in the free end. Degradation promotes a reduction in conductivity, reducing electromechanical performance. Also, DDP greater than 2V is not advisable as it causes severe degradation and dehydration.*

Keywords: *IPMC, Nafion 117, Fatigue, Electrode, Electromechanical Performance.*