



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.
Centro de estudios para el desarrollo de la Química, CEPEDEQ.

Evaluación del desempeño de un actuador
CFNs-Gel, soportado sobre polímero, utilizando
distintos líquidos iónicos.

Memoria para optar al Título Profesional de Químico.

Fernanda de la Paz Pavez Cabezas.

Profesor Patrocinante y Director de Memoria

Dra. Paola Salgado Figueroa.

Santiago, Chile

Enero, 2019.

Resumen

En la presente memoria de título se desarrollaron actuadores de Nanofibra de Carbono (CNF) y líquido iónico (Li), soportado sobre polímero gel, utilizando seis líquidos iónicos, correspondientes a EMIBF₄, EMITFSI, BMIF₄, EMI[N(CN)₂], BMPTFSI y HMIBF₄. Realizándose la caracterización de las láminas electrodo/electrolito y la evaluación del desplazamiento de cada uno de los actuadores desarrollados. En lo que respecta a la caracterización morfológica, esta se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), mientras que la topografía de la superficie se analizó a partir de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). A través de titulación, se determinó la capacidad de intercambio iónico tanto en los electrodos como en los electrolitos con cada líquido iónico estudiado. Para la caracterización química se analizaron las muestras por medio de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier. Por otra parte, todas las muestras de electrodos, electrolitos y actuadores fueron sometidas a estudios de Voltametría Cíclica, a diferentes frecuencias, obteniendo a partir de los voltamogramas cíclicos la capacitancia correspondiente a cada una de estas. Se estudiaron parámetros como el Modulo de Young's y porcentaje de deformación mediante pruebas de tensión, para la caracterización mecánica de las láminas de electrodo y electrolito correspondientes a cada uno de los líquidos iónicos. Finalmente para evaluar el desplazamiento de los actuadores obtenidos, se estudió la respuesta de este a la variación de potencial y frecuencia aplicada.

Performance evaluation of the CFNs- polymer gel supported actuator, using different ionic liquids.

Summary

In this work, Carbon Nanofiber (CNF) and ionic liquid (Li) actuators supported on the polymer-gel, and using same ionic liquids were developed. The IL used corresponding to EMIBF₄, EMITFSI, BMIF₄, EMI[N(CN)₂] , BMPTFSI and HMIBF₄. Morphological, chemical, mechanical and electrochemical characterization of each of the layers and the evaluation of the displacement of each one of the actuators was studied. The morphological characterization was studied through Scanning Electron Microscopy (SEM), while the topography of the surface has been analyzed from Atomic Force Microscopy (AFM). The capacity of ion exchange was analyzed using titration with NaOH, in both of the electrodes and in the electrolytes. For the chemical characterization the samples were analyzed by Infrared Spectrometry by Fourier Transform. The parameters such as the Young's module, percentage of deformation as well as for the mechanical characteristic of the electrode and electrolyte samples a testing machine was used. Additionally all electrodes, electrolytes and actuators were subjected to Cyclic Voltammetry studies, at different frequencies to obtaining the capacitance from the cyclic voltammograms. Finally, the displacement of the actors was evaluated, studying the response to the variation of potential and frequency applied.

*Dedicados a mis padres, Doris y Osvaldo, a mi hermano Felipe y a mi sobrino
Benjamín, gracias por su incondicional apoyo
y por creer siempre en mis capacidades.*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la profesora Carmen González de la Universidad Tecnológica Metropolitana, y a todo su grupo de trabajo, por el apoyo incondicional y desinteresado prestado en el desarrollo de esta tesis, especialmente en la caracterización mediante AFM. Por otra parte quiero agradecer a la profesora Carolina Jullian por la facilidades para la utilización de su instrumento de FTIR y muy especialmente a Melvyn y Nicolás Becerra por su confianza y apoyo desinteresado en la obtención de las imágenes SEM.

Quiero agradecer a la doctora Paola Salgado, quien me dio la oportunidad de participar en su proyecto y desarrollar tanto mi unidad de investigación como esta tesis. Más que un docente, encontré una amiga y compañera que me apoyo y enseñó a superar las frustraciones, para poder lograr este objetivo. Gracias por enseñarme tanto, el conocimiento es lo único que nos queda al final del camino, y hoy me siento completamente feliz y agradecida con todo lo que me enseñó. Gracias por la dedicación y la paciencia, solo nosotras sabemos el esfuerzo puesto tras este proyecto.

También, quiero agradecer en especial a mi madre, por estar desde el primer momento presente en cada paso, celebrando cada uno de mis logros y siendo ese pilar que jamás me dejo caer, todo esto es gracias a ti...

Finalmente quiero agradecer a las personas que me acompañaron en este largo camino, amigos y familia, personas que hoy no están presente en mi vida, pero que han formado parte de este logro y que sin su ayuda, apoyo y amistad en los momentos difíciles de esta etapa sería prácticamente imposible realizarlos ya que han sido y serán parte fundamental en mi vida.

Gracias a todos por ser parte de este camino y ayudarme a lograr este sueño, que es el primero de muchos...

Esta memoria ha sido financiada a través del proyecto FONDECYT N°11140392.

Índice

Índice de tablas.....	11
Indice de figuras.....	13
Listado de abreviaturas.....	18
1 Introducción.....	19
2 Hipótesis.....	33
3 Objetivos.	34
3.1 Objetivo general.....	34
3.2 Objetivos específicos.....	34
4 Materiales y Métodos.	36
4.1 Materiales y equipos.....	36
4.1.1 Reactivos y solventes.....	36
4.1.2 Equipos.....	36
4.1.3 Materiales.....	37
4.2 Metodología.....	38
4.2.1 Preparación de soluciones.....	38
4.2.1.1 Solución de NaOH 0,05 M.	38
4.2.1.2 Solución de NaOH 0,01M.	38

4.2.1.3	Solución de NaCl 2,0 M.	38
4.2.1.4	Solución de HCl 2,0 M.	38
4.2.2	Medición de espesor.....	39
4.2.3	Fabricación de láminas de Electrodo CNF-Li soportado sobre polímero gel (ELE)	39
4.2.4	Fabricación de láminas de electrolito soportado sobre polímero gel (ELY)	39
4.2.5	Fabricación del actuador (Actuador)	40
4.2.6	Caracterización de los Electrodo soportado sobre Polímero-gel y Electrolitos.....	40
4.2.6.1	Capacidad de intercambio iónico (IEC).....	40
4.2.6.2	Pruebas de Tracción y módulo de Young's (E).....	41
4.2.6.3	Capacitancia y Capacidad de doble capa.....	42
4.2.6.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)...	43
4.2.6.5	Microscopia de fuerza atómica (AFM)	43
4.2.6.6	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	43
4.2.7	Evaluación del desempeño de los actuadores o músculos artificiales.	
	44	
5	Resultados y discusiones.....	46

5.2	Medición de espesor.....	46
5.3	Capacidad de Intercambio Iónico.	47
5.4	Propiedades mecánicas.....	48
5.5	Caracterización Electroquímica de las láminas de Electrodo, Electrolito y Actuadores.....	51
5.6	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier.....	59
5.7	Caracterización de la superficie de Electrodo y Electrolitos.....	69
5.8	Evaluación del desempeño de los actuadores o músculos artificiales.	85
6	Conclusiones.....	97
7	Bibliografía.	101

Índice de tablas

Tabla 1. Espesor correspondiente a las muestras ELE, ELY y Actuadores (M), de cada Li, en μm	46
Tabla 2. Valores de IEC (meq/g), obtenido para ELE y ELY mediante titulación con NaOH 0,1N.....	47
Tabla 3. Tensión (σ), porcentaje de deformación ($\%\epsilon$) y Modulo de Young's (E) correspondientes a los films de electrodo de CNF para cada uno de los 6 líquidos iónicos.	49
Tabla 4. Tensión (σ), porcentaje de deformación ($\%\epsilon$) y Modulo de Young's (E) correspondientes a los films de electrolitos para cada uno de los 6 líquidos iónicos.....	49
Tabla 5. Capacitancia gravimétrica [μFg^{-1}], correspondiente a las muestras de ELE, ELY para los Li 1,2 y 3.	52
Tabla 6. Capacitancia gravimétrica [μFg^{-1}], correspondiente a las muestras de ELE, ELY para los Li 4, 5 y 6.	53
Tabla 7. Capacitancia gravimétrica [Fg^{-1}], correspondiente a los actuadores para los Li(s) 1-6.	53
Tabla 8. Capacidad de doble capa para los actuadores utilizando seis líquidos iónicos diferentes.	58
Tabla 9. Tamaño de partícula (ancho μm y alto nm), determinado para electrodos y electrolitos mediante AFM.	72

Tabla 10. Valores de rugosidad (nm), correspondientes a la superficie de las muestras ELE y ELY.....	73
Tabla 11. Desplazamiento óptimo (δ) μm de acuerdo al potencial aplicado, a una frecuencia de 0,1Hz	89
Tabla 12. Desplazamiento óptimo (δ) μm de acuerdo al potencial aplicado, a una frecuencia de 0,1Hz	90
Tabla 13. Desplazamiento (μm)M1 a 2V, respecto a la variación de la frecuencia (Hz).....	91
Tabla 14. Tiempo de vida útil (T_v), máximo desplazamiento (δ_{max}), mínimo desplazamiento (δ_{min}) y número de ciclos en razón al T_v , para los seis actuadores en estudio.....	92

Índice de figuras

Figura 1. Actuador desarrollado por Naohiro Teresawa, compuesto por una capa de electrolito formando un sándwich con capas bucky-Gel.....	25
Figura 2. Diagrama del mecanismo de transferencia de cargas dentro del actuador propuesta por Kinji Asaka.	28
Figura 3. Esquema para la fabricación de un actuador bimorfo en configuración tipo sándwich, aplicando una presión de 120N a 70°C.....	29
Figura 4. Estructura molecular de los Li(s) en estudio. Li1:EMIBF ₄ , Li2: EMITFSI, Li3:BMIF ₄ , Li4: EMI[N(CN) ₂], Li5:BMPTFSI y Li6:HMIBF ₄	31
Figura 5. Configuración del actuador desarrollado en la siguiente memoria y sus componentes. a) Nanofibra de Carbono (CNF), b) Líquidos Iónicos, c) PVdF(HFP), d) Actuador.....	32
Figura 6. Medición del desplazamiento del actuador utilizando el medidor de desplazamiento laser MTI Instruments DTS 300-200.....	44
Figura 7. Sistema para la medición del desplazamiento de los actuadores, utilizando una cámara CCD monitoreando en tiempo real.....	45
Figura 8. Curvas de Velocidad de barrido vs Capacitancia, correspondiente a las muestras de ELY para los Li(s) en estudio.....	54
Figura 9. Curvas de Velocidad de barrido vs Capacitancia, correspondiente a las muestras de ELE para los Li(s) en estudio.	55

Figura 10. Efecto de la velocidad de barrido sobre la respuesta de la corriente, en los estudios de VC, en un rango de -1V a 1V sobre film de CNF/PVdF-HFP en proporciones 15% y 37% respectivamente.	56
Figura 11. Efecto de la velocidad de barrido sobre la respuesta de la corriente, en los estudios de VC, en un rango de -1V a 1V sobre a)M1, b)M2, c)M3, d)M4, e)M5 y f)M6.	57
Figura 12. Curva Log [Vs-1] vs Corriente Capacitiva [μ A], en donde la pendiente corresponde a la capacidad de la doble capa, sobre M4.	58
Figura 13. Interferogramas correspondientes a los Li1, Li3 y Li6. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} y los 3900 cm^{-1} , con la correspondiente estructura de los aniones que componen los Li en estudio.	60
Figura 14. Interferogramas correspondientes a los Li2 y Li5. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} y los 2000 cm^{-1} , con la correspondiente estructura de los aniones que componen los Li(s) en estudio.	61
Figura 15. Interferograma correspondiente a Li4. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} y los 3900 cm^{-1} , con la correspondiente estructura de los aniones que componen los Li(s) en estudio.	62
Figura 16. Interferogramas correspondientes a: Li1, PVdF(HFP), ELY Li1 y ELE Li1 . En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} a los 2000 cm^{-1}	64
Figura 17. Interferogramas correspondientes a: Li2, PVdF(HFP), ELY Li2 y ELE Li2. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} a los 2000 cm^{-1}	64

Figura 18. Interferogramas correspondientes a: Li3, PVdF(HFP), ELY Li3 y ELE Li3. En un intervalo de frecuencia entro los 600 cm ⁻¹ a los 2000 cm ⁻¹	65
Figura 19. Interferogramas correspondientes a: Li4, PVdF(HFP), ELY Li4 y ELE Li4. En un intervalo de frecuencia entro los 600 cm ⁻¹ a los 2400 cm ⁻¹	65
Figura 20. Interferograma correspondiente a M4. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm ⁻¹ a los 2400 cm ⁻¹	66
Figura 21. Interferogramas correspondientes a: Li5, PVdF(HFP), ELY Li5 y ELE Li5. En un intervalo de frecuencia entro los 600 cm ⁻¹ a los 2000 cm ⁻¹	67
Figura 22. Interferogramas correspondientes a: Li6, PVdF(HFP), ELY Li6 y ELE Li6. En un intervalo de frecuencia entro los 600 cm ⁻¹ a los 2000 cm ⁻¹	67
Figura 23. Imágenes 2D obtenida para los electrolitos mediante AFM. A) ELY Li1, B) ELY Li2, C) ELY Li3, D) ELY Li4, E) ELY Li5 y F) ELY Li6.	70
Figura 24. Imágenes 2D obtenida para los electrodos mediante AFM. A) ELE Li1, B) ELE Li2, C) ELE Li3, D) ELE Li4, E) ELE Li5 y F) ELE Li6.	71
Figura 25. Grafico del comportamiento de la rugosidad para ELE y ELY conteniendo cada uno de los Li(s) en estudio.	74
Figura 26. Imágenes 3D obtenidas mediante AFM para las láminas de electrodos conteniendo cada uno de los Li _s en estudio. A) ELE Li1, B) ELE Li2, C) ELE Li3, D) ELE Li4, E) ELE Li5 y F) ELE Li6.	75
Figura 27. Imágenes 3D obtenidas mediante AFM para las láminas de electrolitos conteniendo cada uno de los Li _s en estudio. A) ELY Li1, B) ELY Li2, C) ELY Li3, D) ELY Li4, E) ELY Li5 y F) ELY Li6.	75

Figura 28. Partícula esférica encontrada en la lámina de PVdF(HFP)/Li4.....	77
Figura 29. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li1, a 10 kV, magnificación de 9,5 KX y 8,4 KX respectivamente	78
Figura 30. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li2, a 10 KV, magnificación de 8,0 KX y 8,3 KX respectivamente.	78
Figura 31. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li3 a 10 KV, magnificación de 6,7 KX y 6,6 KX respectivamente.	79
Figura 32. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li4 a 10 KV, magnificación de 6,50 KX y 6,6 KX respectivamente.	79
Figura 33. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li5 a 10 kV y 12 kV, magnificación de 7600 KX y 5600 KX respectivamente.....	80
Figura 34. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li6 a 10 KV, magnificaciones 8100 KX y 7800 KX respectivamente.	80
Figura 35. Imágenes obtenida mediante SEM, correspondiente a la superficie de la lámina PVdF(HFP)/L4 a 10 KV, magnificaciones de : a) 350 KX, b)1,3 KX, c)4,6 KX y d) 5,1 KX.	83
Figura 36. Ancho de partícula, determinado a partir de las imágenes obtenidas por SEM y AFM para las láminas de ELE/ELY-L3 y ELE/ELY-L4.....	84

Figura 37. Efecto del potencial sobre la respuesta al desplazamiento, para M1 y M2, durante seis ciclos a 0,1Hz.	86
Figura 38. Efecto del potencial sobre la respuesta al desplazamiento, para M3 y M4, durante seis ciclos a 0,1Hz.	86
Figura 39.Efecto del potencial sobre la respuesta al desplazamiento, para M5 y M6, durante seis ciclos a 0,1Hz.	87
Figura 40. Desplazamiento con respecto al potencial aplicado para M1, M2, M3, M4, M5 y M6.	88
Figura 41.Desplazamiento de M1 con respecto a la frecuencia, aplicando 2 ...	90
Figura 42. Tiempo de vida útil para M1 a 2V (azul) y 3,5 V (verde).	93
Figura 43. Tiempo de vida útil para M5 a 2,0 V (azul) y 3,5V (verde).	94

Listado de abreviaturas

Li: Líquido Iónico

Li1 (EMIBF₄): 1-Etil-3-metil-imidazol tetrafluoro borato

Li2 (EMITFSI): 2-etil-3-metil imidazol bis(trifluorometilsulfonilo)

Li3 (BMIBF₄): 1-butil-3-metil imidazol tetrafluoroborato

Li4 (EMI[N(CN)₂]): 1-Etil-3-metil imidazol dicianamida

Li5 (BMPTFSI): 1-Butil-1-metilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonilo)imida.

Li6 (HMIBF₄): 1-hexil-3-metilimidazol tetra-fluoroborato

PVdF(HFP): Poli(vinilideno fluoruro-co-hexafluoropropileno)

CNF (Por sus siglas en inglés): *Carbon Nano Fiber*

CNT (Por sus siglas en inglés): *Carbon Nanotubes*

DMAC: N,N-Dimetilactamida

PC: Propilen Carbonato

MP: 4-Metil-2-pentanona

ELE: Electrodo CNF-Li soportado sobre polímero gel.

ELY: Electrolito, Li soportado sobre polímero gel.

M (1-6): Actuador en conformación tricapa, conteniendo cada Líquido Iónico.

VC: Voltametría Cíclica.

SEM (Por sus siglas en inglés): *Scanning Electron Microscope*.

AFM (Por sus siglas en inglés): *Atomic Force Microscope*.

IEC (Por sus siglas en inglés): *Ionic Exchange Capacity*.

FTIR (Por sus siglas en inglés): *Fourier-transform infrared spectroscopy*.

CCD (Por sus siglas en inglés): *Charge Coupled Device*

1 Introducción.

La conversión directa de energía química a mecánica, como ocurre en los músculos biológicos, ha sido el foco de muchos científicos e investigadores. En la década de 1990, los materiales desarrollados tenían una capacidad bastante limitada para mover o levantar objetos. Reconociendo la necesidad de cooperación internacional entre los desarrolladores, se organizó en Marzo de 1999 la primera conferencia anual de la EAPAD. En la apertura de esta conferencia, se planteó un desafío a los investigadores e ingenieros de todo el mundo: desarrollar un brazo robótico accionado por músculos artificiales para ganar un combate de “Arm wrestling” contra un oponente humano^[1].

Los músculos proporcionan la capacidad de movimiento del cuerpo humano y forman el 40–45% del peso corporal, proporcionando un medio de conversión directa de energía química a mecánica (movimiento, trabajo y fuerza)^[2].

Para reproducir propiedades similares a los músculos biológicos en contrapartes artificiales, se debe comprender completamente los mecanismos, comportamientos y propiedades de los músculos naturales.

El músculo es un tejido blando compuesto por tejido muscular, con la capacidad de generar un movimiento al contraerse y relajarse. Debido a su capacidad de contracción permiten el movimiento del esqueleto, representando a la parte activa del aparato locomotor del cuerpo humano. Así, las extremidades pueden realizar movimientos de flexión o extensión, de rotación, de aproximación o, al

contrario. Esta capacidad la cual define al músculo como un sistema de contracción, es la que se pretende replicar de manera artificial, en los llamados músculos artificiales.

Hay tres funciones básicas del tejido muscular por contracción o alternando contracción y relajación: producir movimiento, proporcionar estabilidad y generación de calor. Por otra parte, existen cuatro funciones que lo caracterizan: la excitabilidad, habilidad de respuesta a ciertos estímulos producidos por impulsos por señal eléctrica. La contractilidad, habilidad de contraerse y generar fuerza haciendo trabajo. La extensibilidad, habilidad del músculo de extenderse sin dañar el tejido y finalmente la elasticidad, que es la habilidad del tejido del músculo de retornar a su forma original después de un estímulo.^[2]

Durante los últimos años, ha surgido un enorme interés en el desarrollo de materiales inteligentes que respondan de modo reversible y controlable ante un estímulo físico o químico externo, modificando sus propiedades. La atención se ha enfocado en materiales suaves que puedan transformar energía eléctrica en trabajo mecánico^[3,4] tales como los polímeros electro activos (EAPs), polímeros conductores, mezclas polímero-metal iónico (IPMC), nanotubos de carbono (CNTs), buckypapers (BP). La actuación se puede definir como el proceso de conversión de energía a formas mecánicas y un actuador como el dispositivo que lo realiza. Una de las aplicaciones más atractivas de estos materiales se basa en el desarrollo de actuadores electro-mecánicos o también llamados

músculos artificiales. Un actuador, es un dispositivo inherente mecánico cuya función es proporcionar fuerza para mover o estimular otro dispositivo mecánico, siendo el más común el natural o humano. Un actuador también se denomina como músculo artificial debido a su capacidad de imitar los movimientos de un músculo natural^[1], para ello, se consideran criterios de desempeño más específicos que permiten comparar el actuador con un músculo natural, estos se conocen como: estrés (σ), tensión (ϵ), rango de tensión y el módulo de elasticidad (módulo de Young's), para lo cual se debe considerar que las propiedades del actuador varían considerablemente de acuerdo con el material que esté fabricado, ya que cada material presenta ventajas particulares para cierto tipo de actividad, por lo que es muy importante considerar la aplicación que se tiene en mente para realizar una adecuada evaluación. La robótica y áreas de la ingeniería biomédica y mecatrónica son algunas de las aplicaciones más importantes en la actualidad^[4 - 7].

Por otra parte, desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNTs) en 1991 por lijima se abrió una nueva era en la ciencia de los materiales y la nanotecnología^{[8][9]}. Los CNTs pueden presentar un comportamiento de semiconductor lo que le permite ser utilizados en diversas potenciales aplicaciones, tales como polímero electro activo, sensores y músculos artificiales.

Los Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), nanotubo de carbono de multi pared (MWCNT), grafeno, negro de humo (CB), BP y bucky gel han sido utilizados como electrodos en actuadores^[2,4,5,9-12]. Sin embargo, la nanofibra de carbono (CNFs) no se ha reportado aún en esta clase de actuadores.

El primer actuador BP fue reportado por Baughman, el cual consistía en dos tiras hechas de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) que fueron unidas utilizando una capa intermedia de cinta adhesiva de doble cara, y que operaba en solución acuosa de NaCl, mostrando el movimiento de flexión^[13].

Este tipo de actuador tuvo un desempeño comparable o mayor que al de un músculo natural y que puede trabajar muy bien en medio acuoso tal como fluido fisiológico. Las propiedades que se estudiaron principalmente fueron: módulo de elasticidad, tensión, estrés y volumen o variación dimensional. Sin embargo, la gran desventaja de este tipo de actuadores es que sólo trabaja en medios acuosos.

Por esta razón, los investigadores están trabajando en el desarrollo de nuevos dispositivos, los cuales sean capaces de operar al aire libre, aplicando bajos niveles de voltaje y sin la necesidad de ser sumergidos en una solución electrolito.

Bong-kee Lee ha reportado la fabricación de un actuador soportado en polímero, con electrodos compuestos de grafeno. El actuador fue desarrollado con grafeno, polímero iónico a base de pellet de poli estireno (PS), formando

una suspensión grafeno/PS y una membrana de Nafion. El Sándwich compuesto por dos capas de Grafeno/PS y una de Nafion, forman un actuador bimorfo. Al aplicar voltaje al actuador se observó un suave movimiento flexible de la estructura. Así, se determinó que la deformación del actuador, al aplicar un voltaje, es debido al movimiento de cationes y moléculas de agua pertenecientes a la estructura de la membrana^[14].

La configuración de actuador bimorfo es la más utilizada en las últimas investigaciones reportadas, ya que permite tiempos de respuesta del actuador más prolongados a bajos voltajes y al aire libre.

Por otra parte, la operación del actuador se basa en el movimiento iónico y electro osmótico a través del polímero hacia el electrodo (Fig.2). Al utilizar un polímero electro activo, el método de dopaje con líquido iónico otorga eficiencia al transporte de carga, lo cual incrementa el rendimiento del actuador. Debido a que los Li(s) no son volátiles y se caracterizan por tener una alta conductividad iónica y un amplio potencial de ventana, permite la operación del dispositivo sin una solución de electrolito, permitiendo a su vez una actuación eficaz del actuador al aire libre^[10].

Los polímeros iónicos son particularmente interesantes debido a su alta flexibilidad, bajo voltaje de operación, biocompatibilidad y ligereza^[14,15], por lo que son adecuados para la implementación en una gran variedad de áreas y dispositivos dentro de los actuales se encuentran los actuadores. Entre los

actuadores de polímero iónico más prometedores están los basados en la introducción de Li dentro de la matriz polimérica. En los cuales se logra una gran actuación de deformación a bajo voltaje (<5 V), basado en la difusión de iones^[17].

Naohiro Teresawa y colaboradores prepararon un actuador compuesto por una capa de electrolito gel, compuesta por PVdF(HFP)/Li, formando un sándwich con capas bucky gel compuestas por SWNT/PVdF/Li, (Fig.1). El actuador formado por tres capas, se fabricó mediante el método "Hot-Press", utilizando una prensa termorregulada, permitiendo unir las tres capas. Primero, estudiaron la dependencia de las especies catiónicas del Li en las propiedades electromecánicas y electroquímicas del actuador de bucky gel usando líquidos iónicos con distintos cationes. Se encontró que la tensión depende de la especie de Li especialmente cuando se mide la dependencia del desplazamiento del actuador de bucky gel respecto a la frecuencia. A partir de estos experimentos se concluyó que ambos, los efectos de repulsión estéricos debidos a la transferencia de iones hacia el electrodo y a la inyección de carga le da el movimiento de flexión al actuador de bucky gel^[10].

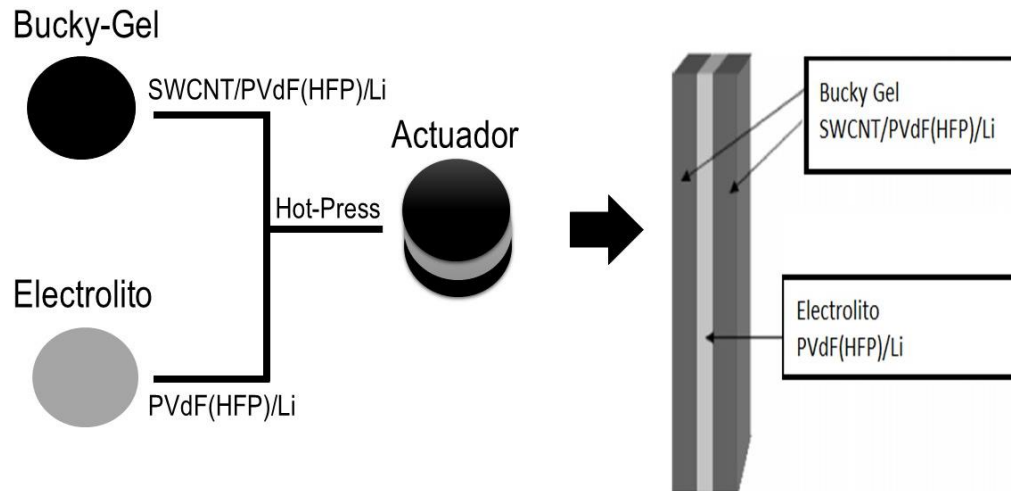


Figura 1. Actuador desarrollado por Naohiro Teresawa, compuesto por una capa de electrolito formando un sándwich con capas de bucky-Gel.

El Poli (fluoruro de vinilideno) (PVdF), es un polímero versátil cristalino que ha llamado cada vez más la atención en los últimos años debido a sus propiedades extraordinarias que incluyen una elevada constante dieléctrica, alta polaridad, biocompatibilidad, fácil procesamiento, altos coeficientes piezoeléctricos, alta resistencia mecánica, conductividad iónica, abrasión, resistencia química, buena dureza, flexibilidad y resistencia a la intemperie^[17,15]. El PVdF también se destaca por su polimorfismo y se observa a menudo en al menos tres conformaciones: α (apolar), β (polar) y gamma. La fase β electro activa de este, la cual disminuye la cristalinidad del polímero aumentando la capacidad de transporte de cargas, presenta un alto coeficiente piezoeléctrico y una alta constante dieléctrica, mientras que la fase α se caracteriza por otorgar mayor cristalinidad al polímero, otorgando mayor estabilidad mecánica^[19]. Debido a

esto, se encuentra entre los polímeros más utilizados en la fabricación de actuadores. Por otra parte, se demostró que el tipo de líquido iónico influye fuertemente en las características fisicoquímicas de los compuestos con los cuales reaccionan^[17,18,15, 19–24].

Yongjin Li y Jingye Li reportaron un estudio sobre el efecto de LITA (líquido iónico a temperatura ambiente) sobre la estructura y las propiedades del PVdF. En este trabajo, se prepararon nano fibras compuestas de PVdF/LITA en soluciones de DMF/Acetona por electrohilado y se estudió la morfología, estructura cristalina y propiedades físicas de las fibras de PVdF obtenidas. Las nano fibras compuestas de PVdF / LITA exhibieron alto contenidos (casi el 100%) de la conformación β en su estructura. Del mismo modo, la integración de LITA en la fibra de PVdF aumentó en gran medida la conductividad eléctrica de las fibras de PVdF^[4].

El poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF (HFP)) es una de las opciones más exitosas como polímero para la fabricaciones de actuadores. El copolímero propuesto tiene una ventaja tanto de alta cristalinidad (PVdF) como de alta fase amorfa (HFP) que proporciona estabilidad mecánica y mayor conductividad iónica respectivamente^[15, 25, 26]. Además, la fase HFP tiene la capacidad de reducir la cristalinidad después de la copolimerización lo que otorga una mayor naturaleza amorfa del copolímero. Por otra parte, la cristalinidad que permanece en el sistema brinda estabilidad mecánica suficiente para permitirle actuar, por ejemplo, como separador entre los

electrodos de una batería, mientras que la fase amorfa puede contener el medio conductor, en este caso un electrolito líquido^[26].

Las principales consideraciones a tener en la obtención de un actuador versátil y eficaz, son la obtención de peso ligero, respuesta rápida, alta durabilidad, gran desplazamiento y la utilización de Polímeros Electroactivos (EAP) de bajo voltaje de conducción^[28].

Algunos autores ^[3,4,9] han propuesto que la actuación es impulsada a través de iones y movimientos electro-osmóticos que atraviesan el polímero contenido en el electrolito hasta los electrodos cuando el actuador está sujeto a un campo eléctrico (como muestra la Fig.2.), los iones se pueden reducir y electrolizar en la interfaz entre las películas de electrodo y polímero, lo que disminuye considerablemente la ejecución de la actuación. Por lo que se debe desarrollar un método que proporcione transporte de carga eficiente, evitando la aparición de oxidación / reducción de iones no deseados, garantizando un buen funcionamiento.^[28]

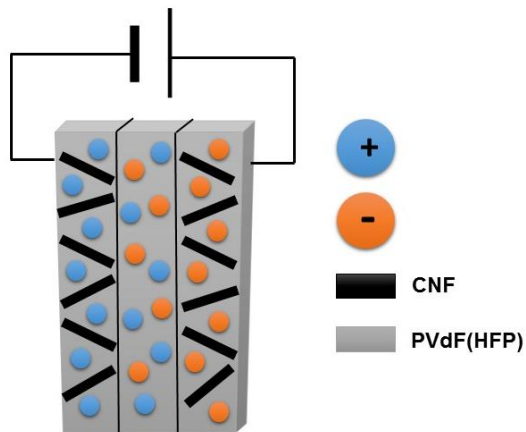


Figura 2. Diagrama del mecanismo de transferencia de cargas dentro del actuador propuesta por Kinji Asaka.

En investigaciones previas (unidad de investigación), se fabricaron por primera vez actuadores bimorfos (Fig.3), utilizando electrodos de CNFs. Las láminas de electrodo y electrolito se fabricaron utilizando PVdF(HFP) y EMIBF₄ en cada una de ellas. Se estudiaron las propiedades electromecánicas y electroquímicas para evaluar su desempeño frente a los actuadores fabricados con CNTs, anteriormente reportados^[3,4,9,28-31], utilizando el mismo método de fabricación, Li y polímero. Se evaluaron los siguientes parámetros: Modulo de Young's, tensión, porcentaje de deformación, capacidad de intercambio iónico, espesor, morfología y desplazamiento.

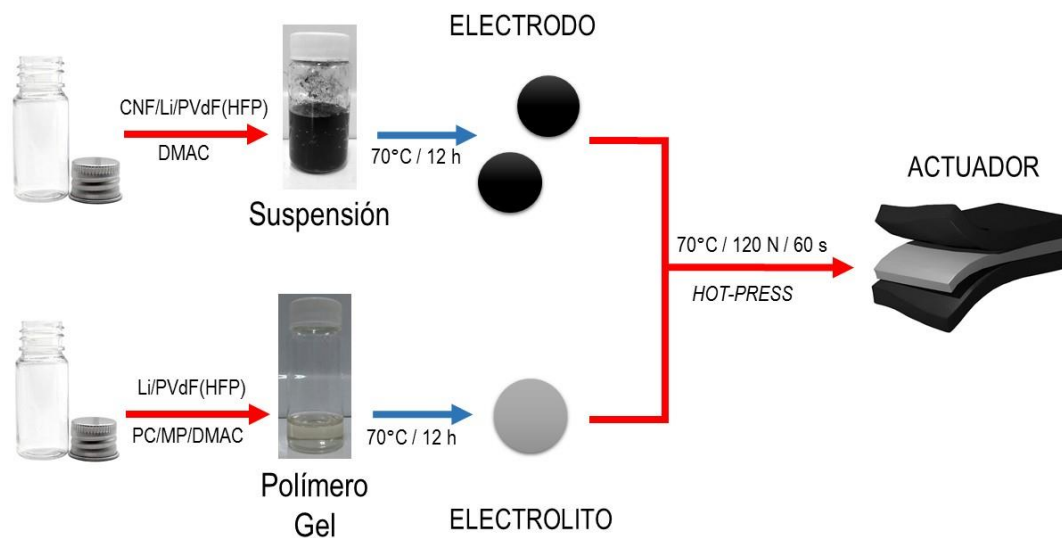


Figura 3. Esquema para la fabricación de un actuador bimorfo en configuración tipo sándwich, aplicando una presión de 120N a 70°C .

Como objetivo principal, se buscó implementar por primera vez la CNFs en el desarrollo de actuadores, en donde ésta y los CNTs se diferencian principalmente en su morfología, método de procesamiento, precio y tamaño, las CNFs tienen una estructura única llamada nanotubos de carbono de taza apilada mientras que los CNTs tienen una estructura similar que parece cilindros concéntricos. Con respecto al costo, la CNFs está considerablemente por debajo de los CNTs los cuales poseen un alto costo^[4], lo que se transforma en una ventaja para la producción de actuadores con aplicaciones industriales en futuro cercano.

En esta memoria de tesis, se desarrollaron actuadores de CNFs, del tipo bimorfo (Fig. 3), fabricados mediante el método "Hot-Press", utilizando seis líquidos iónicos: EMIBF₄, EMITFSI, BMIBF₄, EMI[N(CN)₂], BMPTFSI y HMIBF₄ (Fig. 4) en cada una de las láminas (electrodo y electrolito) soportadas sobre copolímero PVdF(HFP). (Fig. 5).

Los Li(s) utilizados, son los que se han reportado mayoritariamente, por distintos autores en la fabricación de actuadores desarrollados con nanotubos de carbono de simple y multipared. Las estructuras, como se puede apreciar en la Fig. 4, se asemejan en el anillo imidazol para cinco de los seis Li(s), siendo BMPTFSI (Li5) quien se diferencia al poseer un pirrol en la estructura principal del catión. En el caso de los aniones, se utilizaron tres diferentes: tetrafluoroborato (BF₄), trifluorometilsulfonilo (TFSI) y dicianamida ([N(CN)₂]).

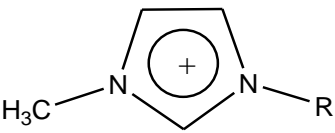
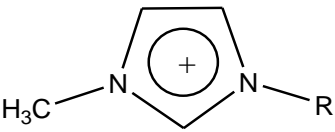
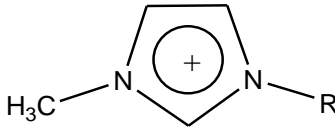
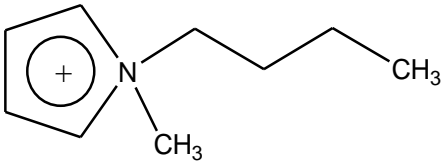
Líquido Iónico	Catión		Anión
EMIBF ₄ BMIBF ₄ HMIBF ₄		R = C ₄ H ₉ R = C ₂ H ₅ R = C ₆ H ₁₃	BF ₄ ⁻
EMI[N(CN) ₂]		R = C ₂ H ₅	N(CN) ₂ ⁻
EMITFSI		R = C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
BMPTFSI			(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻

Figura 4. Estructura molecular de los Li(s) en estudio. Li1:EMIBF₄, Li2: EMITFSI, Li3:BMIF₄, Li4: EMI[N(CN)₂], Li5:BMPTFSI y Li6:HMIBF₄

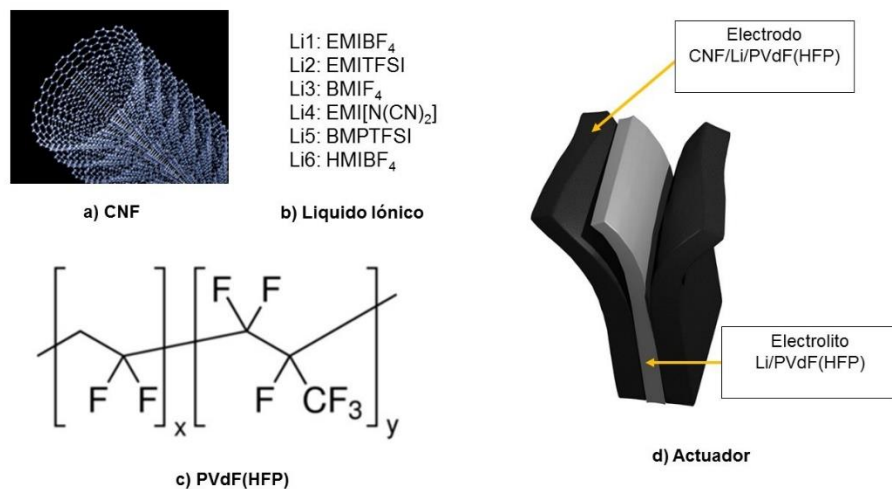


Figura 5. Configuración del actuador desarrollado en la siguiente memoria y sus componentes. a) Nanofibra de Carbono (CNF), b) Líquidos iónicos, c) PVdF(HFP), d) Actuador.

A los actuadores o “músculos artificiales”, se le realizaron estudios de microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopia de barrido electrónico (SEM), voltametría cíclica (VC), espectroscopia infrarroja (FTIR), de desplazamiento utilizando cronoamperometría en donde finalmente se midió el tiempo de vida útil de cada uno de los actuadores.

2 Hipótesis.

Los actuadores electromecánicos, que frecuentemente son llamados músculos artificiales, se han basado principalmente en el uso de nanoestructuras de carbono y líquidos iónicos soportado sobre polímero gel. Se ha postulado que el movimiento realizado (Flexión), por el actuador se debe a la transferencia de cationes y aniones de la capa de electrolito a las capas catódicas y anódicas al aplicar un voltaje.

Considerando que el movimiento depende de la transferencia de cationes y aniones presentes en la capa de electrolito, se espera que al modificar el tamaño del catión y el anión del líquido iónico presente, mejore el desempeño del movimiento de desplazamiento del actuador al aire libre.

3 Objetivos.

3.1 Objetivo general

Desarrollar actuadores de nano fibra de carbono (CNFs) y líquido iónico (Li), soportado sobre Polímero-gel (PVdF(HFP)) utilizando distintos líquidos iónicos, tales como: EMIBF₄, EMITFSI, BMIF₄, EMI[N(CN)₂], BMPTFSI, HMIBF₄. Con el fin de caracterizar física, química y electroquímicamente cada uno de los actuadores, para luego comparar el comportamiento y el desempeño de cada uno de ellos dependiendo de su composición.

3.2 Objetivos específicos

- Fabricar láminas de electrodo de CNF-Li soportado sobre polímero gel para cada uno de los siguientes líquidos iónicos: EMIBF₄, EMITFSI, BMIF₄, EMI[N(CN)₂], BMPTFSI, HMIBF₄.
- Fabricar láminas de electrolito soportado sobre polímero gel para los siguientes líquidos iónicos: EMIBF₄, EMITFSI, BMIF₄, EMI[N(CN)₂], BMPTFSI, HMIBF₄.
- Fabricar los actuadores mediante el método “Hot-press”, con una configuración sándwich para cada uno de los seis líquidos iónicos en estudio.
- Caracterizar física, química y electroquímica los electrodos CNF-Li, electrolitos y actuadores, de los seis líquidos iónicos en estudio,

mediante IEC, VC, SEM, AFM, FTIR, tensión, elasticidad y módulo de Young's.

- Evaluar el desplazamiento del actuador al aire libre utilizando un medidor de desplazamiento láser.

4 Materiales y Métodos.

4.1 Materiales y equipos

4.1.1 Reactivos y solventes

- 1-Etil-3-metil-imidazol tetrafluoro borato (EMIBF₄), Sigma Aldrich.
- 2-etil-3-metil imidazol bis(trifluorometilsulfonilo) (EMITFSI), Sigma Aldrich
- 1-butil-3-metil imidazol tetrafluoroborato (BMIBF₄), Sigma Aldrich.
- 1-Etil-3-metil imidazol dicianamida (EMI[N(CN)₂]), Sigma Aldrich
- 1-Butil-1-metilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonilo)imida (BMPTFSI), Sigma Aldrich
- 1-hexil-3-metilimidazol tetra-fluoroborato (HMIBF₄), Sigma Aldrich.
- Poli(vinilideno fluoruro-co-hexafluoropropileno) (PVdF(HFP)), Sigma Aldrich
- N,N-Dimetilacetamida (DMAC), Sigma Aldrich.
- 4-Metil-2-Pentanona (MP), Sigma Aldrich
- Propilen Carbonato (PC), Sigma Aldrich.
- Nano fibra de Carbono (CNF), DropSens.
- Hidróxido de Sodio (NaOH), Merck.
- Ácido Succínico EMSURE®, Merck.
- Ácido Clorhídrico fumante al 37% (HCl), Merck.
- Cloruro de Sodio (NaCl), Merck.
- Fenolftaleína, Merck.

4.1.2 Equipos

- Balanza Analítica, Precisa 40SM-200A, sensibilidad 0,1mg.
- Baño ultrasónico multifrecuencia, Elmasonic S 30H.
- Micrómetro exterior digital, 0-25mm.
- Universal Test Machine, LS, LLOYD.
- Sensor laser, MIT Instruments DTS 300-200.

- Prensa termorregulada desarrollada en el laboratorio
- Cámara CCD de 5 Mp, Bresser.
- Microscopio óptico, Ample Scientific SM-Plus-13.
- Potenciostato/Galvanostato AutoLab, AUT86461, Metrohm.
- Espectrómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier, Thermo Scientific iS50 FTIR.
- Microscopio de fuerza atómica, Nanosurf Naio AFM.
- Microscopio triocular, Bresser Trino Researcher II (40-1000 X), acoplado a una fuente de luz cálida, Optika CL-41.
- Microscopio electrónico de barrido, Thermo Fisher Scientific, Phenom ProX.

4.1.3 Materiales

- Molde de teflón circular de 2,5 cm de diámetro.
- Molde de teflón rectangular de 10 cm de largo por 1,2 cm de ancho.
- Molde de aluminio rectangular de 10 cm de largo por 1,2 cm de ancho.
- Bureta de 2 mL, clase A.
- Matraz Erlenmeyer de 20 mL
- Vaso precipitado de 50 mL.
- Frasco tapa rosca de 20 mL.
- Espátula de acero inoxidable, punta curva.
- Pinza de acero inoxidable, curva punta fina.

4.2 Metodología

4.2.1 Preparación de soluciones

4.2.1.1 Solución de NaOH 0,05 M.

Se masaron 2 g de NaOH en un vaso precipitado de 50 mL y se disolvieron con agua destilada, para luego ser trasvasijados cuantitativamente a un matraz de 1 L en donde finalmente se aforo con agua destilada.

4.2.1.2 Solución de NaOH 0,01M.

Se tomó una alícuota de 50 mL de una solución de NaOH 0,05 M y se aforó con agua destilada en un matraz de 250 mL.

4.2.1.3 Solución de NaCl 2,0 M.

Se masaron 116,88 g de NaCl y se disolvieron en un vaso precipitado con agua destilada, para luego ser trasvasijados cuantitativamente a un matraz de 1 L en donde finalmente se aforo con agua destilada.

4.2.1.4 Solución de HCl 2,0 M.

Se tomó una alícuota de 165,6 mL de Ácido Clorhídrico Fumante al 37%, y se llevó a un matraz de 1 L previamente provisto de una pequeña cantidad de agua destilada. Finalmente se aforo con agua destilada.

4.2.2 Medición de espesor

Utilizando un Micrómetro Digital se midió el espesor de los films de: electrodo CNF-Li, electrolito y actuadores de los Li(s) en estudio (Li1; Li2; Li3; Li4; Li5 y

Li6). Para cada una de las muestras, en triplicado, la medición se realizó en tres puntos: centro, superior e inferior, de los cuales se obtuvo un promedio.

4.2.3 Fabricación de láminas de Electrodo CNF-Li soportado sobre polímero gel (ELE)

En un frasco de vidrio tapa rosca de 20 mL se masaron 50 mg de CNF, 80 mg de PVdF(HFP) y 150 mg de Li correspondiente (Li1:EMIBF₄, Li2:EMITFSI, Li3:BMIF₄, Li4:EMI[N(CN)₂], Li5:BMPTFSI, Li6:HMIBF₄.) Luego se agregaron 9 mL de Dimetilacetamida (DMAC) a la mezcla. Esta se llevó a sonicación durante 8 h hasta formar una suspensión. Finalizado el tiempo, se tomaron alícuotas independientes de 1,6 mL y 3,91 mL de la mezcla y se depositaron en moldes de teflón circular de 2,5 cm de diámetro y rectangular de 10 cm de largo respectivamente. Los moldes se dejaron secar en estufa durante 12 h a 70°C, evaporando la totalidad del solvente. Una vez seco se desprendió el film cuidadosamente con pinzas.

4.2.4 Fabricación de láminas de electrolito soportado sobre polímero gel (ELY)

En un frasco de vidrio tapa rosca de 20 mL se masaron 400 mg de Li correspondiente y 400 mg de PVdF(HFP). A la mezcla se agregaron 4 mL de Metilpentanona (MP), 1 mL de Propilencarbonato (PC) y 0,5 mL de DMAC. La mezcla se sonicó durante 7 h hasta disolver completamente el polímero. Se tomaron alícuotas de 310 µL y 733 µL de la mezcla y se depositaron en moldes de teflón circular de 2,5 cm de diámetro y rectangular de 10 cm de largo

respectivamente. Los moldes se dejaron secar en estufa durante 12 h a 70°C, evaporando la totalidad del solvente. Una vez seco se desprendió el film cuidadosamente con pinzas.

4.2.5 Fabricación del actuador (Actuador)

Para fabricar el actuador se utilizaron dos láminas de electrodo CNF-Li soportado en polímero, de 2,5 cm de diámetro y una lámina de electrolito de 2,5 cm de diámetro, conteniendo el mismo Li. Mediante una prensa termorregulada a 70°C, se aplicó una fuerza de 120 N durante 60 s a los tres films en conjunto, en una configuración sándwich, electrodo CNF-Li/electrolito/electrodo CNF-Li, como muestra la Fig.3. Finalizado el tiempo se retiró el actuador cuidadosamente con pinzas.

4.2.6 Caracterización de los Electroodos soportado sobre Polímero-gel y Electrolitos.

4.2.6.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

Para el ensayo se utilizaron tres film de electrodo CNF-Li soportado en Polímero y tres films de electrolito circulares de 2,5 cm de diámetro, por cada Li en estudio. Inicialmente fueron puestos a secar en estufa durante 60 min a 70°C. Una vez enfriados y masados, se determinó el peso seco (M) de cada uno de ellos. Posteriormente los film ya masados fueron sumergidos en 15 mL de HCl 2 M de manera independiente en vasos precipitados de 50 mL durante 24 h, para permitir el intercambio de H⁺. Posteriormente los film fueron

enjuagados con agua destilada para remover el exceso de HCl y luego sumergidos en 15 mL de NaCl 2 M de manera independiente en vasos precipitados de 50 mL durante 48 h, para el intercambio de H⁺ por Na⁺. La solución obtenida del segundo proceso fue valorada con NaOH 0,01 M, previamente estandarizado con Ácido Succínico, obteniendo la IEC[33] mediante la ecuación N°1.

$$IEC = \frac{x \cdot N_{NaOH}}{M} \left(\frac{meq}{g} \right) \quad (1)$$

Dónde:

X = Volumen de gasto NaOH [mL]

M = Peso seco [g]

N = Concentración NaOH [N]

4.2.6.2 Pruebas de Tracción y módulo de Young's (E)

Las pruebas de tensión se realizaron utilizando un equipo LLOYD TA-1 Universal Testing Machine, sobre los films de 10 x 1,2 cm para electrodos CNF-Li y electrolitos soportado sobre polímero-gel, conteniendo cada uno de los líquidos iónicos en estudio. Los films fueron sometidos a elongación a una velocidad de tracción de 2 mmmin⁻¹. A partir de las curvas de tensión-deformación obtenidas en los ensayos, se obtuvo el módulo de Young's, tensión y porcentaje de deformación.

4.2.6.3 Capacitancia y Capacidad de doble capa

La capacitancia de las láminas de electrodo de CNF-Li soportado sobre polímero-gel, electrolito y actuadores de cada líquido iónico en estudio, se determinó mediante estudios de voltametría cíclica, utilizando una configuración de dos electrodos en un Potenciostato/Galvanostato Autolab, Metrohm. Se utilizaron muestras de 12 x 2 mm en los tres casos. Los estudios se realizaron a diferentes velocidades de barrido desde los 0,05 Vs⁻¹ a 1 Vs⁻¹. A partir de los voltamogramas se obtuvo la capacitancia utilizando la ecuación N°2, donde i es la corriente y v es la velocidad de barrido del potencial.

$$c = \frac{i}{v} \quad (2)$$

i = corriente [A]

v = velocidad de barrido del potencial [Vs⁻¹]

En el caso de los actuadores, la corriente, correspondiente a la corriente capacitiva, se midió a potencial 0 V desde el punto mínimo al punto máximo en los voltamogramas cíclicos respectivos, esta sección se midió en cada uno de los análisis. Se graficaron las curvas de corriente capacitiva versus Log V, obteniendo una pendiente la cual es equivalente a la capacidad de la doble capa.

4.2.6.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Utilizando un Espectrómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier, Thermo Scientific iS50 FTIR se analizaron los films de electrodo CNF-Li y electrolitos soportado sobre polímero-gel correspondientes a cada uno de los Li(s) en estudio. Por otra parte se analizaron de manera independiente cada uno de los Li(s), la CNF y el PVdF(HFP). Los Interferogramas obtenidos se utilizaron para estudiar los diferentes valores de absorbancia.

4.2.6.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Mediante un microscopio de fuerza atómica, Nanosurf Naio AFM, se analizó la topografía de la superficie de las láminas de electrodo CNF-Li y electrolito soportado sobre polímero-gel, para cada uno de los Li(s) en estudio, utilizando una sección de 1 x 1 cm de cada uno de las láminas. En el microscopio de AFM se utilizó la punta de contacto y se realizó el análisis sobre un área de 15 x 15 μm .

4.2.6.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para el análisis de la morfología de las muestras, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM), Thermo Fisher Scientific Phenom ProX. Utilizando una sección de 10 x 10 mm de cada lamina de electrodo CNF-Li y electrolito soportado sobre polímero-gel, correspondientes a cada Li. Se registraron las imágenes con diferentes magnificaciones y distintos voltajes de aceleración (1-10 KV).

4.2.7 Evaluación del desempeño de los actuadores o músculos artificiales.

Sobre una sección de actuador de 10 x 1 mm, se aplicó un potencial de ± 2 V a una frecuencia de 0,1 Hz mediante cronoamperometría utilizando configuración de dos electrodos en un potenciostato/galvanostato AutoLab, AUT86461, Metrohm. Simultáneamente, un sensor laser, MIT Instruments DTS 300-200, ubicado a 8 mm desde el punto de fijación del actuador, como lo muestra la Fig.5, registró el desplazamiento de este respecto al potencial aplicado.

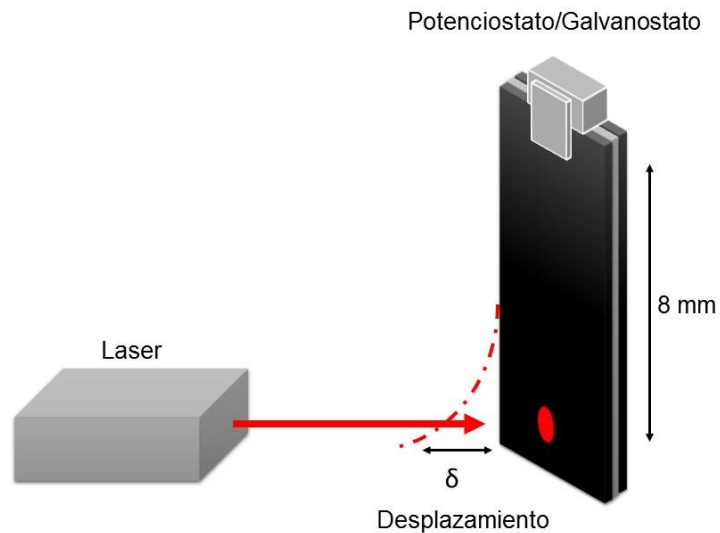


Figura 6. Medición del desplazamiento del actuador utilizando el medidor de desplazamiento laser MTI Instruments DTS 300-200.

Para la determinación de los parámetros óptimos de respuesta del músculo o actuador, se realizaron diversas mediciones de desplazamiento variando la

frecuencia desde 0,05 Hz a 1 Hz y el potencial aplicado desde 0,5 V a 4 V con intervalos de 0,5 V.

Simultáneamente mediante una cámara CCD adaptada a una lupa estereoscópica, se monitoreó y capturó el ensayo mediante video en tiempo real, como lo muestra la Fig.6.

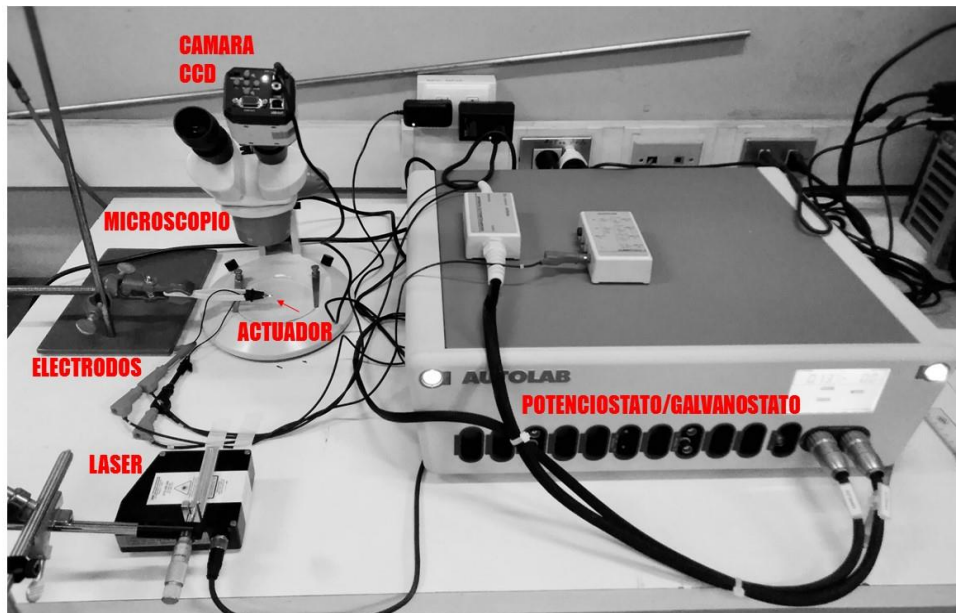


Figura 7. Sistema para la medición del desplazamiento de los actuadores, utilizando una cámara CCD monitoreando en tiempo real.

5 Resultados y discusiones.

5.2 Medición de espesor.

A partir de las mediciones realizadas a las láminas de ELE, ELY y actuadores, mediante un micrómetro digital, en triplicado. Se obtuvieron los siguientes resultados, resumidos en la tabla N°1 en μm , para cada una de las muestras.

Tabla 1. Espesor correspondiente a las muestras ELE, ELY y Actuadores (M), de cada Li, en μm .

Electrodo	Espesor [μm]	Electrolito	Espesor [μm]	Actuador	Espesor [μm]
ELE Li1	$96 \pm 3^*$	ELY Li1	44 ± 3	M1	177 ± 16
ELE Li2	77 ± 5	ELY Li2	37 ± 1	M2	178 ± 0
ELE Li3	104 ± 4	ELY Li3	40 ± 2	M3	180 ± 5
ELE Li4	88 ± 5	ELY Li4	35 ± 2	M4	187 ± 3
ELE Li5	83 ± 1	ELY Li5	26 ± 3	M5	168 ± 12
ELE Li6	94 ± 4	ELY Li6	43 ± 2	M6	198 ± 2

*Desviación estándar.

Las láminas de ELE que contienen Li3 fueron las que presentaron un mayor espesor ($104 \mu\text{m}$), por otra parte las láminas de ELE que contienen Li2, son las más delgadas ($77\mu\text{m}$). Para las láminas de ELY, aquellas que contienen Li1 y Li6 son las que presentan un mayor espesor, mientras que las que contienen Li5 son las más delgadas. En general, las láminas de ELE presentaron un mayor espesor con respecto a las láminas de ELY. Los valores encontrados para el espesor de los actuadores fluctúan entre 170 y $200 \mu\text{m}$ aproximadamente. Los actuadores que contienen Li6 son los que presentaron mayor espesor ($198 \mu\text{m}$), debido a que las láminas de ELE que lo conforman presentaron uno de los mayores espesores. El valor esperado de espesor para los actuadores debería corresponder a la suma de dos capas de ELE y una de

ELY, sin embargo el valor encontrado es menor debido a la presión ejercida y el calor aplicado durante su fabricación, por la prensa termorregulada (“Hot-Press”).

5.3 Capacidad de Intercambio Iónico.

La Capacidad de Intercambio Iónico se determinó mediante volumetría, en triplicado para cada una de las muestras. El análisis se realizó para las láminas de ELE y ELY correspondientes a los Li(s) en estudio. Utilizando la ecuación N°1 descrita anteriormente, se obtuvieron los siguientes resultados tabulados en la tabla N°2 para cada una de las muestras.

Tabla 2. Valores de IEC (meq/g), obtenido para ELE y ELY mediante titulación con NaOH 0,1N.

Electrodo	IEC [meq/g]	Electrolito	IEC [meq/g]
ELE Li1	0,023 ± 0,001	ELY Li1	0,045 ± 0,005
ELE Li2	0,066 ± 0,002	ELY Li2	0,120 ± 0,010
ELE Li3	0,036 ± 0,003	ELY Li3	0,128 ± 0,006
ELE Li4	0,028 ± 0,001	ELY Li4	0,075 ± 0,006
ELE Li5	0,051 ± 0,003	ELY Li5	0,053 ± 0,003
ELE Li6	0,037 ± 0,001	ELY Li6	0,083 ± 0,009

A modo general la capacidad de intercambio iónico para las láminas de electrolito es mayor que para las láminas de electrodo. Los valores entre las láminas de electrolito muestran una amplia variabilidad entre los valores obtenidos, siendo ELY Li1 quien muestra la menor capacidad de intercambio (0,045 meq/g), versus ELY Li3 el cual alcanza el valor más alta (0,128 meq/g). Con respecto a las láminas de electrodo estas muestran menor variación entre

ellas, ELE Li1 al igual que en el caso de los ELY mostro el valor más bajo, sin embargo, ELE Li6 no replicó el comportamiento siendo ELE Li3 quien mostro el valor más alto.

Al comparar las láminas de ELE y ELY que contienen el mismo Li, las láminas de ELY en promedio mostraron el doble de capacidad de intercambio iónico con respecto a las láminas de ELE.

Se presume, que el alto contenido de Li en las láminas de ELY en conjunto al alto contenido de polímero se asocia al aumento de la capacidad de intercambio con respecto a las láminas de electrodo. Algunos autores han especulado acerca del mecanismo de movimiento de flexión cuando se aplica un voltaje sobre los actuadores de nanotubos de carbono. Respecto a esto se ha propuesto que los cationes y los aniones que se encuentran en la capa de electrolito entre las dos capas de electrodos, se transfieren a las capas de cátodo y ánodo, respectivamente (Fig.2.). Por lo tanto, el hecho de que la capa interna del actuador posea una IEC por sobre las capas externas, facilitaría el transporte de cationes a través de las capas intra e inter en el actuador.

5.4 Propiedades mecánicas.

Para el estudio de las propiedades mecánicas de los films de electrodo y electrolito soportados sobre polímero, se utilizaron films de 10 cm de largo, acorde a los requerimientos del equipo. Utilizando el Universal Test Machine, LS, LLOYD, a una velocidad de tensión de 2 mmmin^{-1} se obtuvieron los

siguientes datos correspondientes a tensión (σ), porcentaje de deformación ($\% \epsilon$) y módulo de Young's (E) para cada una de las muestras ELE y ELY, los que se encuentran resumidos en las tablas N°3 y 4.

Tabla 3. Tensión (σ), porcentaje de deformación ($\% \epsilon$) y Modulo de Young's (E) correspondientes a los films de electrodo de CNF para cada uno de los 6 líquidos iónicos.

Electrodo	σ [MPa]	$\% \epsilon$	E [MPa]
ELE Li1	3,4 ± 0,2	16,624 ± 0,005	131 ± 9
ELE Li2	1,8 ± 0,3	14,3 ± 0,1	83,07 ± 0,01
ELE Li3	1,7 ± 0,2	30,4 ± 0,1	46,1 ± 0,1
ELE Li4	3,4 ± 0,1	13,49 ± 0,06	76,1 ± 0,1
ELE Li5	1,6 ± 0,2	13,77 ± 0,08	65,9 ± 0,2
ELE Li6	1,6 ± 0,3	46,4 ± 0,1	33 ± 3

Tabla 4. Tensión (σ), porcentaje de deformación ($\% \epsilon$) y Modulo de Young's (E) correspondientes a los films de electrolitos para cada uno de los 6 líquidos iónicos.

Electrolito	σ [MPa]	$\% \epsilon$	E [MPa]
ELY Li1	3,6 ± 0,2	226 ± 2	88 ± 4
ELY Li2	5,4 ± 0,4	239 ± 15	117 ± 8
ELY Li3	7,1 ± 0,6	162 ± 9	71 ± 5
ELY Li4	2,2 ± 0,1	122 ± 5	61 ± 3
ELY Li5	8,4 ± 0,3	219 ± 9	95 ± 9
ELY Li6	6,7 ± 0,4	210 ± 10	67 ± 5

Los resultados obtenidos muestran que las láminas correspondientes a ELY poseen un mayor porcentaje de deformación en comparación a las láminas de ELE. Este fenómeno lo podemos asociar al alto porcentaje de polímero que contienen. Sin embargo, entre ellas también podemos ver diferencias, lo cual se atribuye a los distintos Li(s) que se encuentran en su composición. Mientras que las láminas correspondientes a ELE muestran una deficiente capacidad de elongación, alcanzando como máximo un 46% ϵ , para las láminas de ELE Li6,

en el caso de las láminas de ELY, estas alcanzaron un máximo de 239% ϵ para ELY Li2. Esto se puede atribuir a la incorporación de CNFs en la capa de electrodo lo cual disminuye el grado de cristalinidad en el polímero, lo que lo convierte en un material menos elástico.

Las láminas de ELY, excepto las que corresponden al Li1, mostraron valores de tensión mayores que para las láminas de ELE esto debido a que el material presenta mayor elasticidad, lo cual se ve reflejado en el alto % ϵ .

Por otra parte, es conocido que el módulo de elasticidad o módulo de Young (E) relaciona el esfuerzo con la deformación unitaria que experimenta un objeto al ser sometido a cargas externas^[34], siendo E una medida de la rigidez; entre mayor es el valor de esta constante, mayor es la rigidez del material.

Al observar los valores obtenidos a partir de los ensayos para el módulo de Young, las láminas de ELY, en promedio alcanzaron un E de 83 MPa, considerando las seis muestras. Mientras que para el caso de los ELE, se alcanzó un promedio de 72 MPa. Si bien, el E obtenido para ELY es mayor que para ELE, estos no mostraron una tendencia reproducible para los Li(s) en estudio, en donde cuatro de las seis muestras de ELY mostraron valores mayores con respecto a las láminas de ELE utilizando el mismo Li, lo cual las define como un material más rígido, sin embargo dos de las muestras de ELY utilizando los Li1 y Li4 se logran definir como un material menos rígido, con respecto a las láminas de ELE utilizando los mismos Li(s).

En las láminas de ELY, ELY Li2 alcanzo el mayor modulo Young con 117 MPa, por lo que se puede definir como el electrolito con mayor rigidez, mientras que ELY Li4 siendo el electrolito con menor rigidez, con un E de 61 MPa. Para el caso de los ELE, ELE Li1 con un E de 131 MPa, se define como el electrodo con mayor rigidez, siendo ELE Li6 aquel que mostro el E más bajo con 33 MPa por lo tanto corresponde al ELE con menor rigidez.

N. Terasawa y colaboradores^[4] reportaron el Modulo de Young's, correspondiente a las láminas de ELE utilizando SWCNT y MWCNT, con Li1 y Li2. Para el caso de ELE Li1 utilizado SWCNT, el módulo de Young reportado fue de 141 MPa, mientras que para MWCNT, fue de 163 MPa. En el caso de ELE Li2 utilizando SWCNT, el módulo de Young fue de 129 MPa y para MWCNT se reportó 153 MPa. Por otra parte en nuestro caso, en las láminas de electrodos fabricadas con CNFs, se determinó un valor de módulo de Young de 79 para Li1 y 131 MPa para Li2, respectivamente. Estos valores son inferiores comparados con los reportados para CNTs, indicando que éstas poseen una menor rigidez, lo cual favorecería el movimiento de flexión del actuador.

5.5 Caracterización Electroquímica de las láminas de Electrodo, Electrolito y Actuadores.

La caracterización electroquímica se realizó mediante estudios de voltametría cíclica, donde se obtuvieron los valores de capacitancia para las muestras de

ELE y ELY y la capacidad de doble capa para los actuadores correspondientes a los Li(s) en estudio, a partir de los voltamogramas cíclicos.

El estudio se llevó a cabo en un Potenciostato/Galvanostato, en una configuración de dos electrodos, en un rango de potencial desde -1V hasta 1V.

Para las muestras de ELE, ELY y Actuadores se determinó la Capacitancia, a partir de los Voltamogramas Cíclicos, considerando la corriente capacitiva a potencial 0 V. Utilizando la Ecuación N°2 descrita anteriormente, se calculó la Capacitancia en μF y F. La cual se dividió en la masa de las respectivas muestras analizadas, para obtener la Capacitancia Gravimétrica en función de la masa, en μFg^{-1} y Fg^{-1} . Esta se reporta a continuación μFg^{-1} para las muestras de ELE y ELY, en la tabla N°5 para los Li 1,2 y 3, y en la tabla N°6 para los Li 4,5 y 6. Los resultados correspondientes a los actuadores, se encuentran resumidos en la tabla N°7 en Fg^{-1} , para los Li(s) en estudio.

Tabla 5.Capacitancia gravimétrica [μFg^{-1}], correspondiente a las muestras de ELE, ELY para los Li 1,2 y 3.

E/Vs ⁻¹	C/ μFg^{-1}					
	Li1		Li2		Li3	
	ELE	ELY	ELE	ELY	ELE	ELY
0,05	75,54	356,45	231,79	286,47	200,07	425,88
0,1	46,79	205,87	133,43	162,98	106,29	224,40
0,2	24,40	111,51	72,43	89,59	57,95	116,07
0,3	17,89	78,47	50,83	64,43	40,56	80,73
0,4	14,26	58,85	39,08	52,04	32,02	58,04
0,5	11,74	48,04	32,94	42,62	26,84	47,74
0,6	9,45	40,03	27,45	37,17	23,51	40,81
0,7	9,06	33,63	24,83	31,15	20,70	34,72
0,8	8,43	30,02	21,73	25,40	19,06	30,60
0,9	7,59	26,69	19,82	22,58	16,94	26,61
1,0	6,83	24,02	18,76	21,31	14,87	24,67

Tabla 6. Capacitancia gravimétrica [μFg^{-1}], correspondiente a las muestras de ELE, ELY para los Li 4, 5 y 6.

E/Vs^{-1}	$C/\mu\text{Fg}^{-1}$					
	Li4		Li5		Li6	
	ELE	ELY	ELE	ELY	ELE	ELY
0,05	3370,09	651,91	55,31	148,68	128,09	119,82
0,1	1921,41	440,32	27,96	79,30	75,48	61,29
0,2	914,96	253,52	14,73	41,47	42,70	32,19
0,3	660,80	200,15	9,61	30,24	31,11	21,36
0,4	495,60	162,02	7,60	22,32	24,70	18,63
0,5	402,14	129,62	6,16	18,15	21,44	15,28
0,6	355,82	113,42	5,34	15,12	18,83	12,65
0,7	304,99	97,21	4,57	12,96	16,14	11,30
0,8	266,86	90,54	4,03	12,01	14,85	9,83
0,9	237,21	84,72	3,56	11,27	13,52	8,93
1,0	213,49	76,25	3,31	10,14	12,75	7,73

Tabla 7. Capacitancia gravimétrica [Fg^{-1}], correspondiente a los actuadores para los Li(s) 1-6.

E/Vs^{-1}	C/Fg^{-1}					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
0,05	0,90	0,30	0,36	0,57	0,17	0,31
0,1	0,53	0,18	0,22	0,44	0,11	0,20
0,2	0,31	0,09	0,12	0,30	0,08	0,13
0,3	0,23	0,06	0,09	0,23	0,06	0,10
0,4	0,19	0,04	0,07	0,20	0,05	0,09
0,5	0,17	0,04	0,05	0,16	0,04	0,07
0,6	0,15	0,03	0,05	0,15	0,04	0,07
0,7	0,13	0,03	0,04	0,13	0,03	0,06
0,8	0,12	0,03	0,04	0,11	0,03	0,06
0,9	0,11	0,02	0,03	0,11	0,03	0,05
1,0	0,11	0,02	0,03	0,09	0,02	0,05

La capacitancia gravimétrica obtenida para las láminas de ELE y ELY, no muestra una tendencia, ya que, dependiendo del Li utilizado, se muestran valores de C mayores para las láminas de ELE, o viceversa. No obstante, es

posible ver que para el caso de los actuadores, todas las muestras muestran un valor de C bastante elevado con respecto a los valores obtenidos para ELE y ELY.

La capacitancia se describe como la capacidad que tienen los cuerpos para mantener o almacenar una carga eléctrica. Como muestra la Fig.8, al aumentar la velocidad de barrido del potencial la capacitancia disminuye para todas las muestra. Esto se explica ya que, al aumentar la velocidad de barrido del potencial, la corriente generada por el potencial aplicado disminuye, por ende almacena menor cantidad de carga eléctrica. El fenómeno ocurre tanto en las láminas de ELE como en las láminas de ELY, como muestran las Figuras 8 y 9.

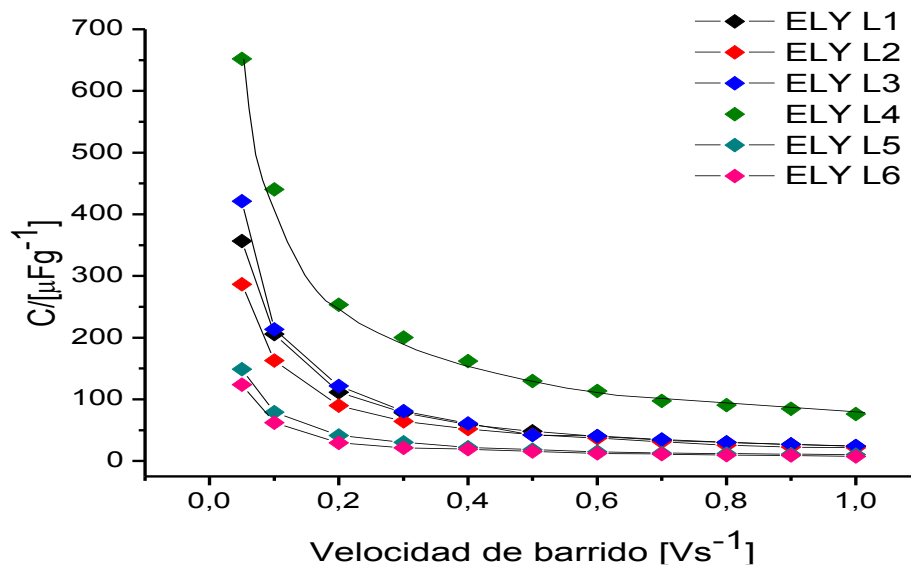


Figura 8. Curvas de Velocidad de barrido vs Capacitancia, correspondiente a las muestras de ELY para los Li(s) en estudio.

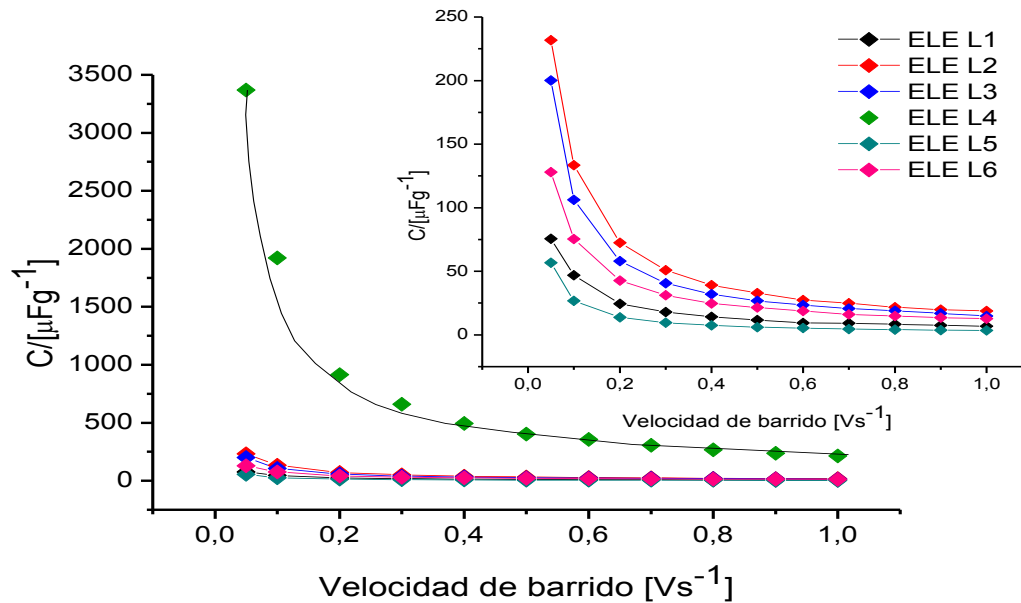


Figura 9. Curvas de Velocidad de barrido vs Capacitancia, correspondiente a las muestras de ELE para los Li(s) en estudio.

La capacitancia descrita anteriormente, se obtuvo a partir de la curva de V vs I , en donde la corriente capacitiva se ve representada como la caja en el centro de la curva a potencial cero, de pico a pico. La respuesta al potencial aplicado a los actuadores correspondientes a los Li(s) en estudio, se representa en las siguientes figuras (Fig.11), en donde se realizó el análisis de VC variando la velocidad de barrido desde $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ hasta 1 Vs^{-1} . Además como se muestra en la Fig.10, se realizó el estudio a una muestra que contenía CNF y PVdF(HFP) en igual proporción que las láminas de ELE.

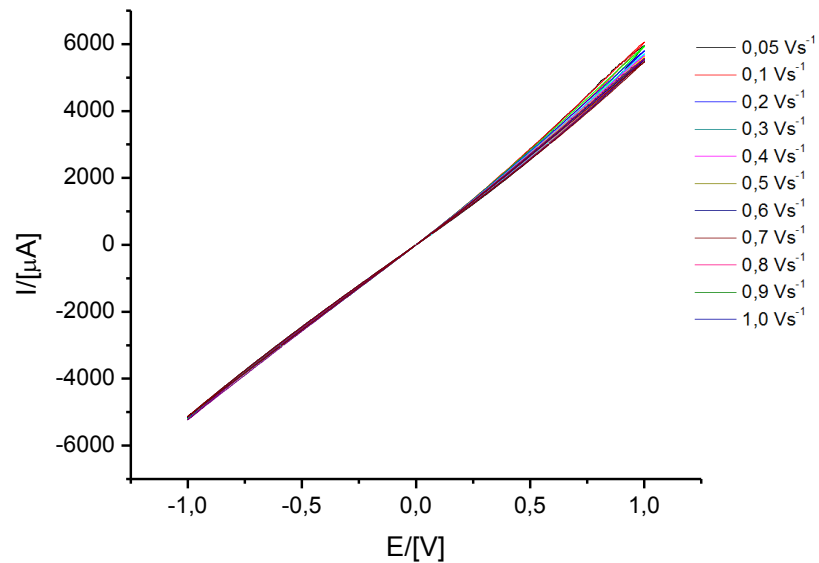


Figura 10. Efecto de la velocidad de barrido sobre la respuesta de la corriente, en los estudios de VC, en un rango de -1V a 1V sobre film de CNF/PVdF-HFP en proporciones 15% y 37% respectivamente.

En ausencia de Li, la corriente capacitiva es cero, como muestra la Fig.10, lo cual indica que la capacitancia del material constituido por CNF y PVdF(HFP) es cero cuando este no posee Li en su interior, siendo entonces quien favorece la Capacitancia, los diferentes Li utilizados en el estudio

Por otra parte, como muestra la Fig.11, al aumentar la velocidad de barrido del potencial, la corriente capacitiva o caja, aumenta en proporción a esta. Siendo M6 quien muestra un mayor aumento en las dimensiones de la caja, a potencial 0 V, al aumentar la velocidad de barrido del potencial.

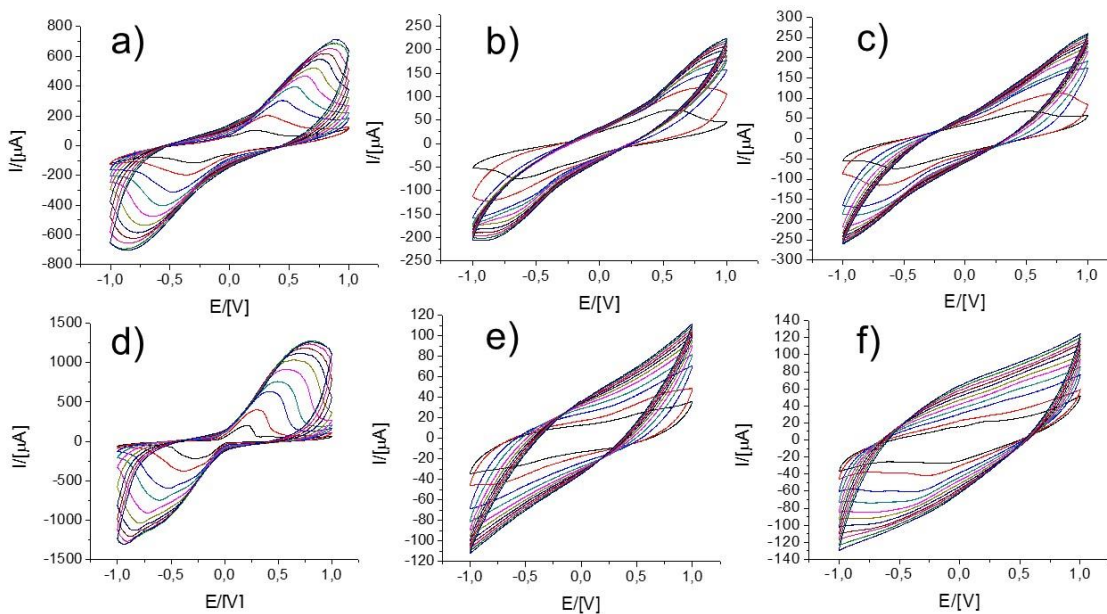


Figura 11. Efecto de la velocidad de barrido sobre la respuesta de la corriente, en los estudios de VC, en un rango de -1V a 1V sobre a)M1, b)M2, c)M3, d)M4, e)M5 y f)M6.

Descrita la corriente capacitiva, se graficó versus el Log de la velocidad de barrido para obtener la Capacidad de la doble capa, esto se realizó para cada uno de los actuadores, obteniendo curvas de Log (velocidad de barrido) vs Corriente capacitiva, en donde la pendiente corresponde a la capacidad de la doble de capa.

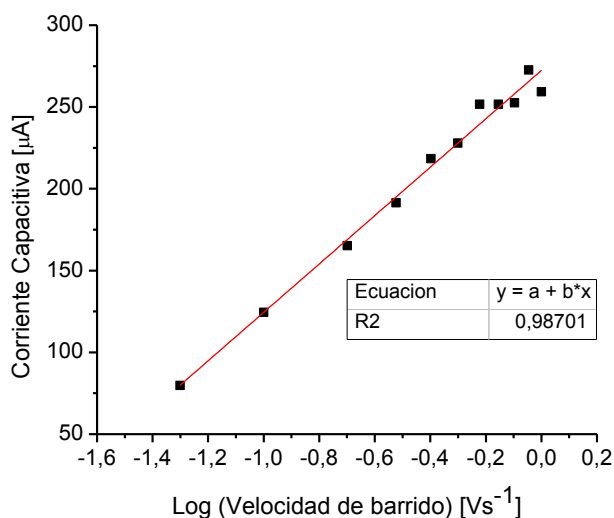


Figura 12. Curva Log [Vs⁻¹] vs Corriente Capacitiva [µA], en donde la pendiente corresponde a la capacidad de la doble capa, sobre M4.

En la Fig.12, las curvas Log [Vs⁻¹] vs Corriente Capacitiva [µA] poseen una tendencia lineal, para todos los actuadores, respondiendo a la forma $AX + B = Y$, en donde la pendiente (A), corresponde a la capacidad de doble capa. Los resultados obtenidos para los seis actuadores se muestran resumidos en la tabla N°8.

Tabla 8. Capacidad de doble capa para los actuadores utilizando seis líquidos iónicos diferentes.

Actuador	Capacidad de doble Capa [µF]
M1	126,7
M2	15,47
M3	33,45
M4	147,9
M5	36,50
M6	68,20

Los actuadores que contienen los Li1 y Li4 destacan su capacidad de doble capa por sobre los demás actuadores. Por otra parte, M2 es quién muestra una menor capacidad de doble capa.

5.6 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier.

Para la determinación de las interacciones químicas entre los componentes de cada una de las láminas, las muestras se sometieron a análisis de Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier, FTIR.

Se analizaron los seis Li(s) en estudio en forma pura (estado líquido), la CNF (polvo) y el PVdF(HFP) (pellets), en las mismas condiciones. Por otra parte se analizaron las muestras de ELE, ELY y actuadores correspondientes a cada Li de forma independiente.

Los resultados se encuentran representados en las Fig.13-15. Estos se agruparon según las similitudes estructurales de los Li(s) en estudio. En la Fig.13, se muestran los Interferogramas correspondientes a los Li(s) 1, 3 y 6, los cuales poseen el anión tetrafluoroborato (BF_4^-), y el catión Imidazol en su estructura.

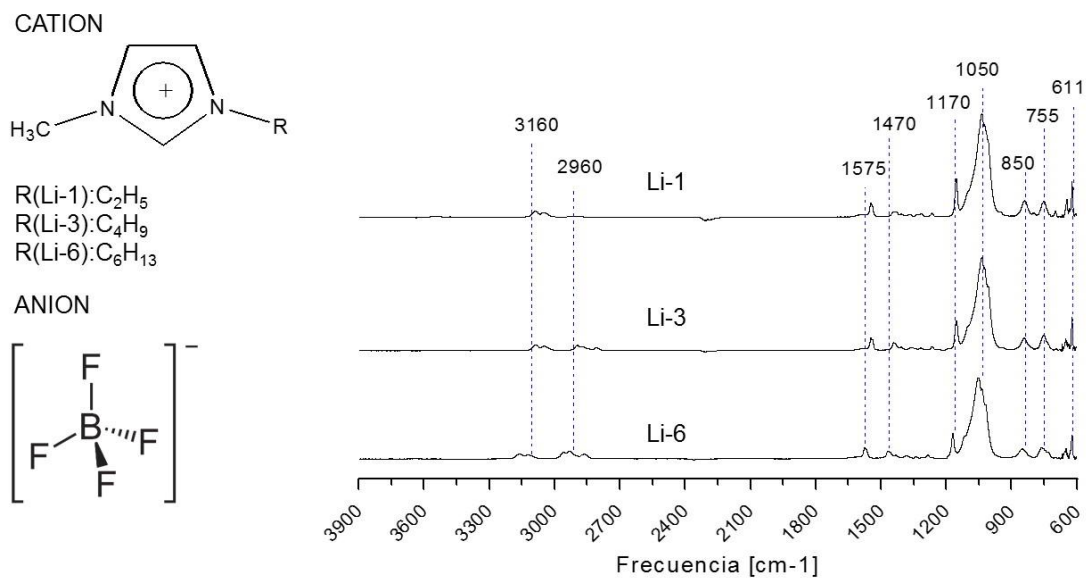


Figura 13. Interferogramas correspondientes a los Li1, Li3 y Li6. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm⁻¹ y los 3900 cm⁻¹, con la correspondiente estructura de los aniones que componen los Li en estudio.

El catión basado en imidazol, en los Li como EMIBF₄, BMIBF₄ y HMIBF₄, posee un carácter aromático que facilita las interacciones tipo π. Estos Li(s) tienen un anillo heteroaromático que facilita Interacciones π-π entre la superficie del carbono aromático de la CNFs y el catión imidazolio^[22], lo cual podría otorgar una estabilidad sobre la estructura tridimensional. Las señales a los 755, 1575, 2960 y 3160 cm⁻¹, corresponden a stretching C-H. Siendo, la señal asimétrica a los 1575 cm⁻¹ característica de la deformación en el plano del anillo imidazol^[35]. A los 1050 cm⁻¹ aparece una señal correspondiente a stretching de la rotación NCH₃ del anillo^[36].

En la Fig.14 se muestran los interferogramas correspondientes a los Li2 y Li5 en forma pura, ambos poseen el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida, y el catión Imidazol y Pirrol respectivamente en sus estructuras.

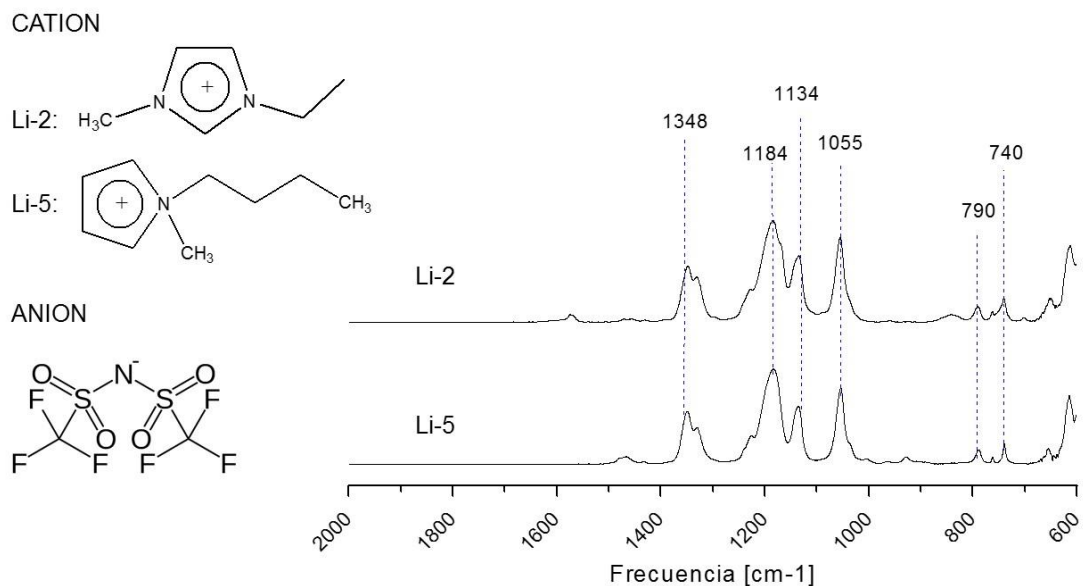


Figura 14. Interferogramas correspondientes a los Li2 y Li5. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm⁻¹ y los 2000 cm⁻¹, con la correspondiente estructura de los aniones que componen los Li(s) en estudio.

En general el interferograma está fuertemente dominado por las contribuciones del anión TFSI. A los 611 cm⁻¹ se observa una banda asignada a SO₂ Bending antisimétrica, 650 cm⁻¹ S-N-S, 740 cm⁻¹ asignada a CF₃. Otras bandas fuertes se atribuyen al stretching anti simétrico S-N-S con la contribución del stretching anti simétrico en el plano del anillo, stretching C-C y una rotación NCH₃ a 1055 cm⁻¹. Un stretching simétrico de SO₂ a los 1134 cm⁻¹. Un stretching anti simétrico

de CF_3 a 1184 cm^{-1} y dos modos de stretching anti simétrico de SO_2 a 1334 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} [36].

Por otra parte, el Li4 no presenta similitud en su anión con ninguno de los demás Li en estudio. Este posee el anión dicianamida, y al igual que los Li(s) 1, 2, 3 y 6 su catión posee un Imidazol en su estructura principal. En la Fig.15 se puede ver el interferograma correspondiente.

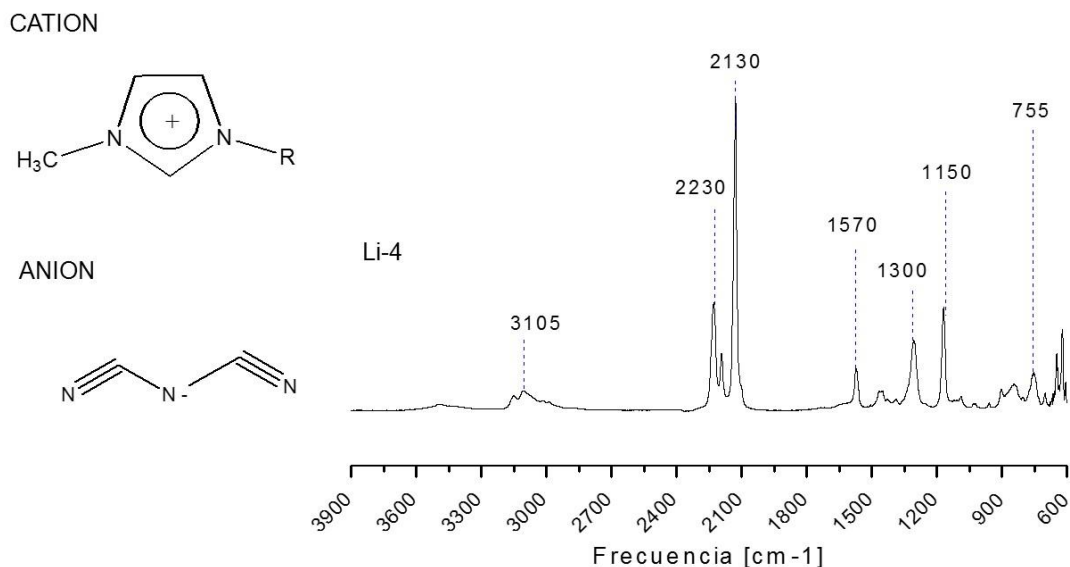


Figura 15. Interferograma correspondiente a Li4. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} y los 3900 cm^{-1} , con la correspondiente estructura de los aniones que componen los Li(s) en estudio.

Principalmente se logran distinguir, con respecto a las demás muestras, dos señales de gran intensidad a los 2130 cm^{-1} y 2230 cm^{-1} , correspondientes al stretching C-N del anión.

Las muestras de ELE y ELY correspondientes a cada Li fueron analizadas de manera independiente. A partir de los interferogramas obtenidos, se analizaron las señales características de las diferentes fases del PVdF(HFP), y como estas varían posterior a la interacción PVdF(HFP)/Li y PVdF(HFP)/Li/CNF.

El PVdF(HFP) es un copolímero semicristalino donde el fluoruro de vinilo (VdF) conforma la fase cristalina y el hexafluoropropileno (HFP) compone la fase amorfa^[40,15]. En estudios anteriores se identificó la fase cristalina, o la fase α ^[38], del PVdF(HFP) puro por las bandas vibracionales a 976 cm^{-1} , 763 cm^{-1} y 608 cm^{-1} mientras que la fase amorfa o fase β ^[38], se confirmó principalmente por la presencia de bandas vibracionales a 873 cm^{-1} y 839 cm^{-1} ^[20,22,33].

En las Fig. 16-22 se muestran los interferogramas correspondientes a las láminas de ELE, ELY en conjunto al Li respectivo a cada una de éstas y el PVdF(HFP) puro. Las señales de interés, son aquellos que caracterizan a las fases del polímero, anteriormente ya descritas. En las últimas décadas, se utilizaron varias nano-cargas, como nanotubos de carbono (CNT), nano-fibra de carbono (CNF), óxido de grafeno, grafeno, como agentes potenciadores de la fase β , y se observó que la fracción de fase β aumentaba significativamente en presencia de CNT o CNF^[22,15]. Es de interés, ya que se encuentra registrado que la fase β es aquella que potencia las características piezoelectricas del material,^[24,15] lo cual podría favorecer la actuación de los actuadores.

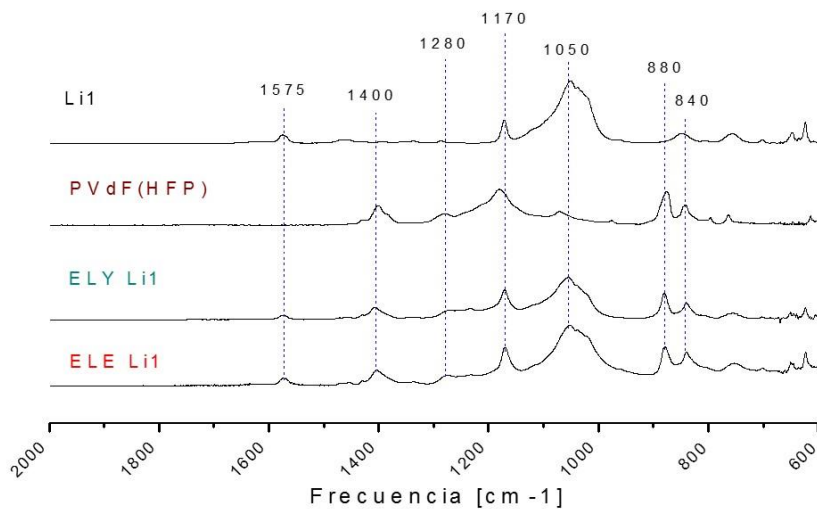


Figura 16. Interferogramas correspondientes a: Li1, PVdF(HFP), ELY Li1 y ELE Li1 . En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm⁻¹ a los 2000 cm⁻¹.

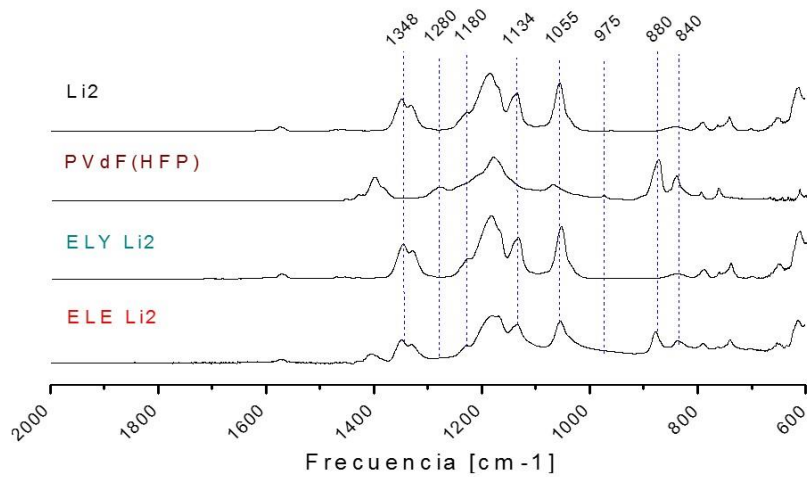


Figura 17. Interferogramas correspondientes a: Li2, PVdF(HFP), ELY Li2 y ELE Li2. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm⁻¹ a los 2000 cm⁻¹.

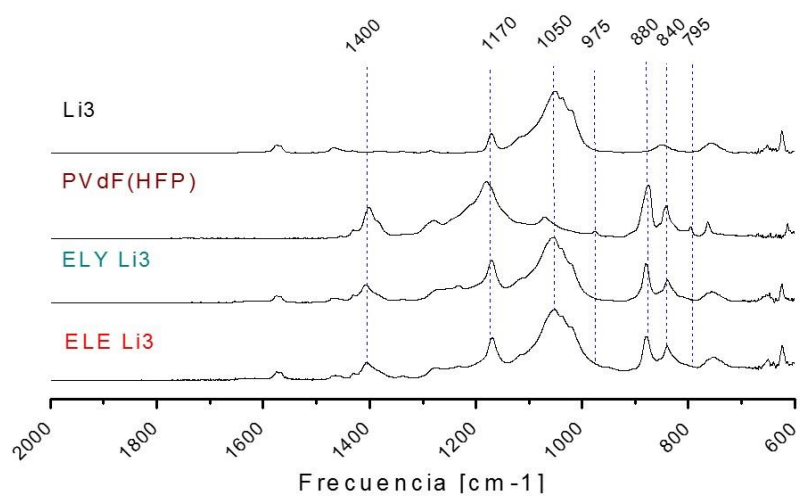


Figura 18. Interferogramas correspondientes a: Li3, PVdF(HFP), ELY Li3 y ELE Li3. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} a los 2000 cm^{-1} .

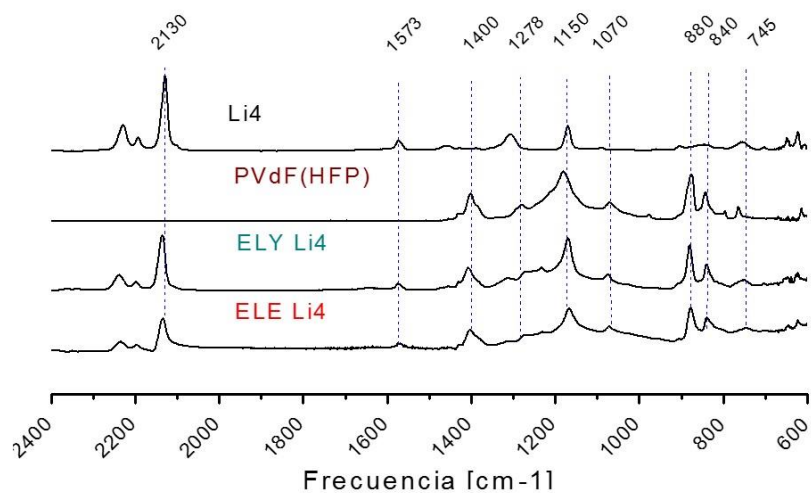


Figura 19. Interferogramas correspondientes a: Li4, PVdF(HFP), ELY Li4 y ELE Li4. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} a los 2400 cm^{-1} .

Además, se analizó M4 con el fin de identificar si existían cambios en las señales, posterior a la fabricación de este, en las láminas exteriores de ELE. En la Fig.20 se muestra el interferograma correspondiente, el cual no presenta desplazamiento de las señales vistas en la Fig.18 para el caso de ELE Li4. No obstante, al igual que para las láminas de ELE, pero en mayor magnitud, muestra una elevación de la línea base, asociado a la presencia de CNF. Lo que indica, que mediante el método de preparación de los actuadores estos no sufren deterioros o cambios en la composición de sus láminas exteriores, ELE. Este comportamiento se repitió para todos los actuadores.

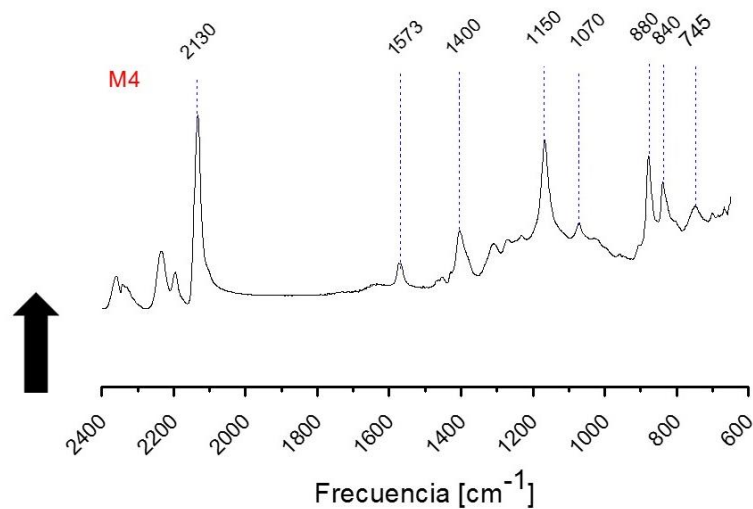


Figura 20. Interferograma correspondiente a M4. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} a los 2400 cm^{-1} .

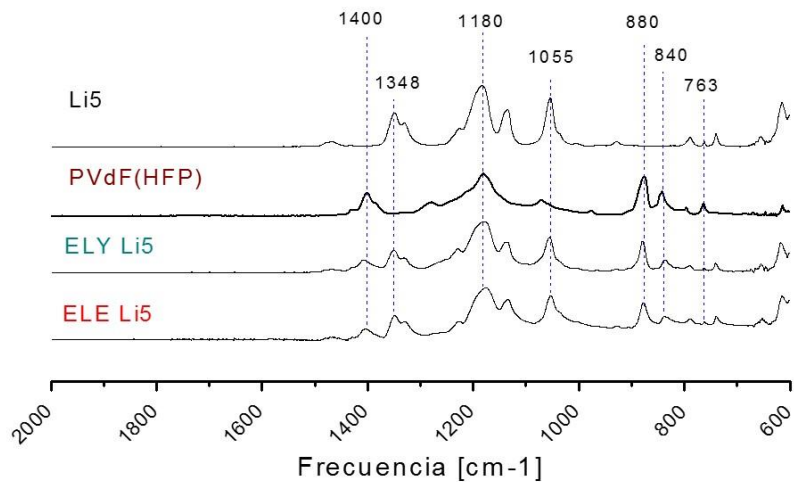


Figura 21. Interferogramas correspondientes a: Li5, PVdF(HFP), ELY Li5 y ELE Li5. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} a los 2000 cm^{-1} .

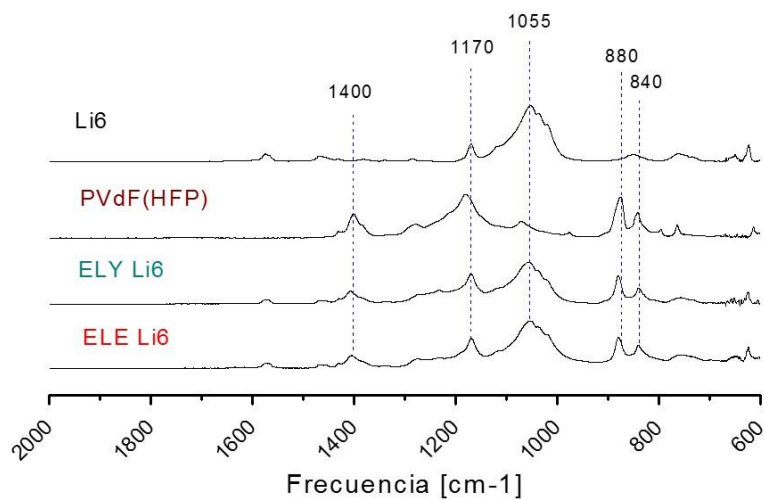


Figura 22. Interferogramas correspondientes a: Li6, PVdF(HFP), ELY Li6 y ELE Li6. En un intervalo de frecuencia entre los 600 cm^{-1} a los 2000 cm^{-1} .

Para el PVdF(HFP) puro, se asignaron bandas características como la banda a 1170 cm^{-1} correspondiente a CF_3 vibraciones del tipo stretching y a 1400 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tipo stretching del C-F[16].

Por otra parte, se reconocen bandas características de cada una de las fases del polímero, principalmente α y β . En donde las bandas características para la fase α , disminuyen su intensidad o desaparecen en todas las muestras de ELE y ELY, mientras que las bandas características de la fase β permanecen o aumenta su intensidad en las muestras de ELE y ELY. Lo cual indica, que al interaccionar el polímero con CNF y Li, estos favorecen la formación de la fase β del polímero, y a su vez la fase más amorfa favoreciendo sus características como material piezoeléctrico^[20,22, 24, 33-35]. Las otras bandas presentes en los interferogramas, correspondientes al Li respectivo no mostraron mayores cambios.

5.7 Caracterización de la superficie de Electrodo y Electrolitos.

5.7.1 Microscopía de fuerza atómica

Para analizar la topografía de los films de electrodo y electrolitos se utilizó un Microscopio de fuerza atómica, Nanosurf Naio AFM, con punta de contacto. En el modo contacto, se mantiene la punta en constante contacto con la superficie durante el barrido, permitiendo una mejor resolución para superficies en donde el tamaño de partícula es muy pequeño. Para la realización del estudio se definió un área de análisis de $15 \times 15 \mu\text{m}$, para obtener mayor definición en las imágenes, con un barrido de 256 puntos por línea.

Se obtuvo imágenes 2D mediante AFM (Fig. 23 y 24), para los films de ELE y ELY. En general se puede apreciar la presencia de partículas esféricas en las superficies estudiadas, tal como es el caso de la Fig.23 D (ELY Li4), en donde se observan partículas esféricas definidas. Por el contrario, en la Fig.24 A (ELE Li1) se observa una superficie compuesta completamente por partículas amorfas.

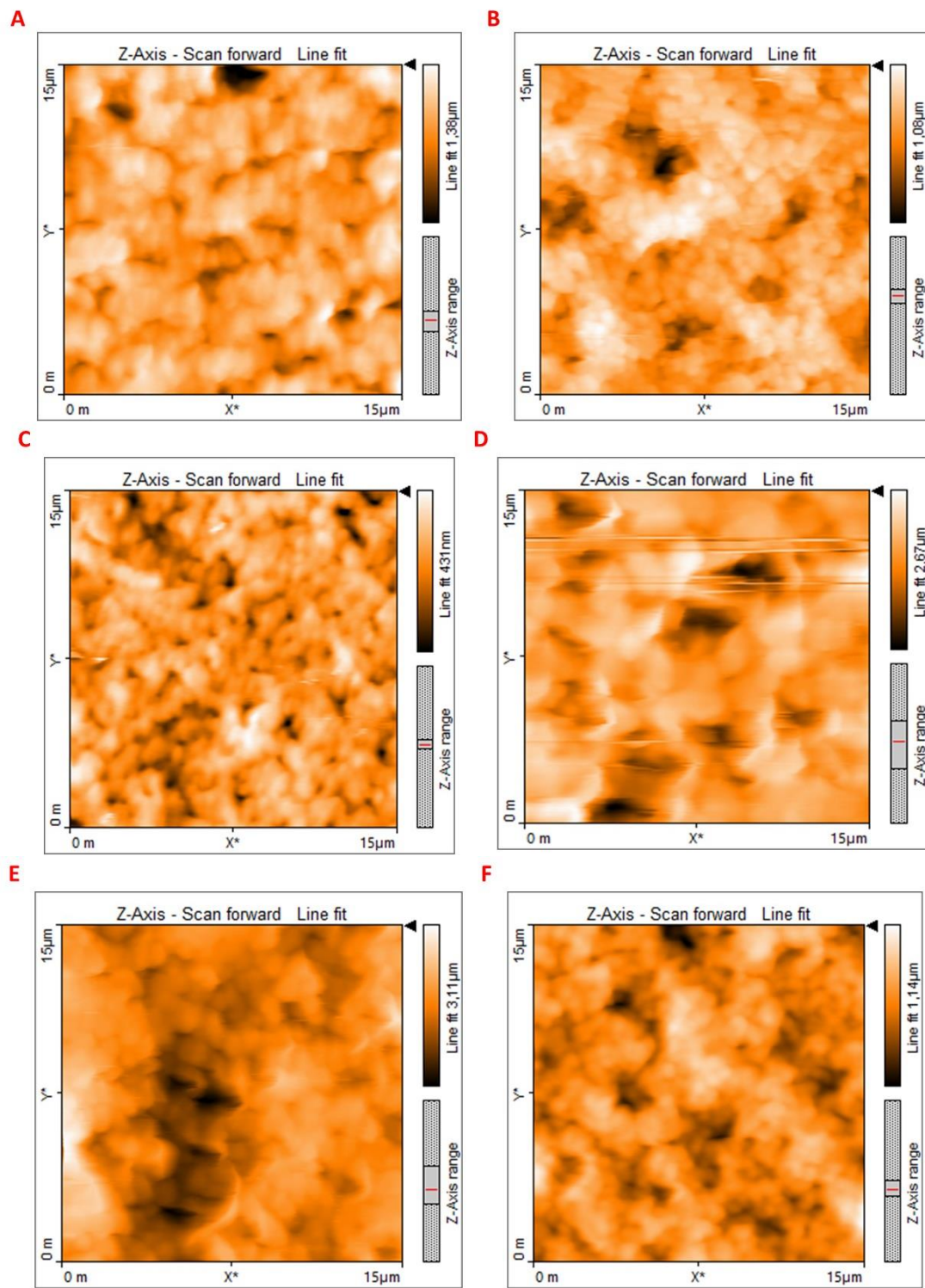


Figura 23. Imágenes 2D obtenida para los electrolitos mediante AFM. A) ELY Li1, B) ELY Li2, C) ELY Li3, D) ELY Li4, E) ELY Li5 y F) ELY Li6.

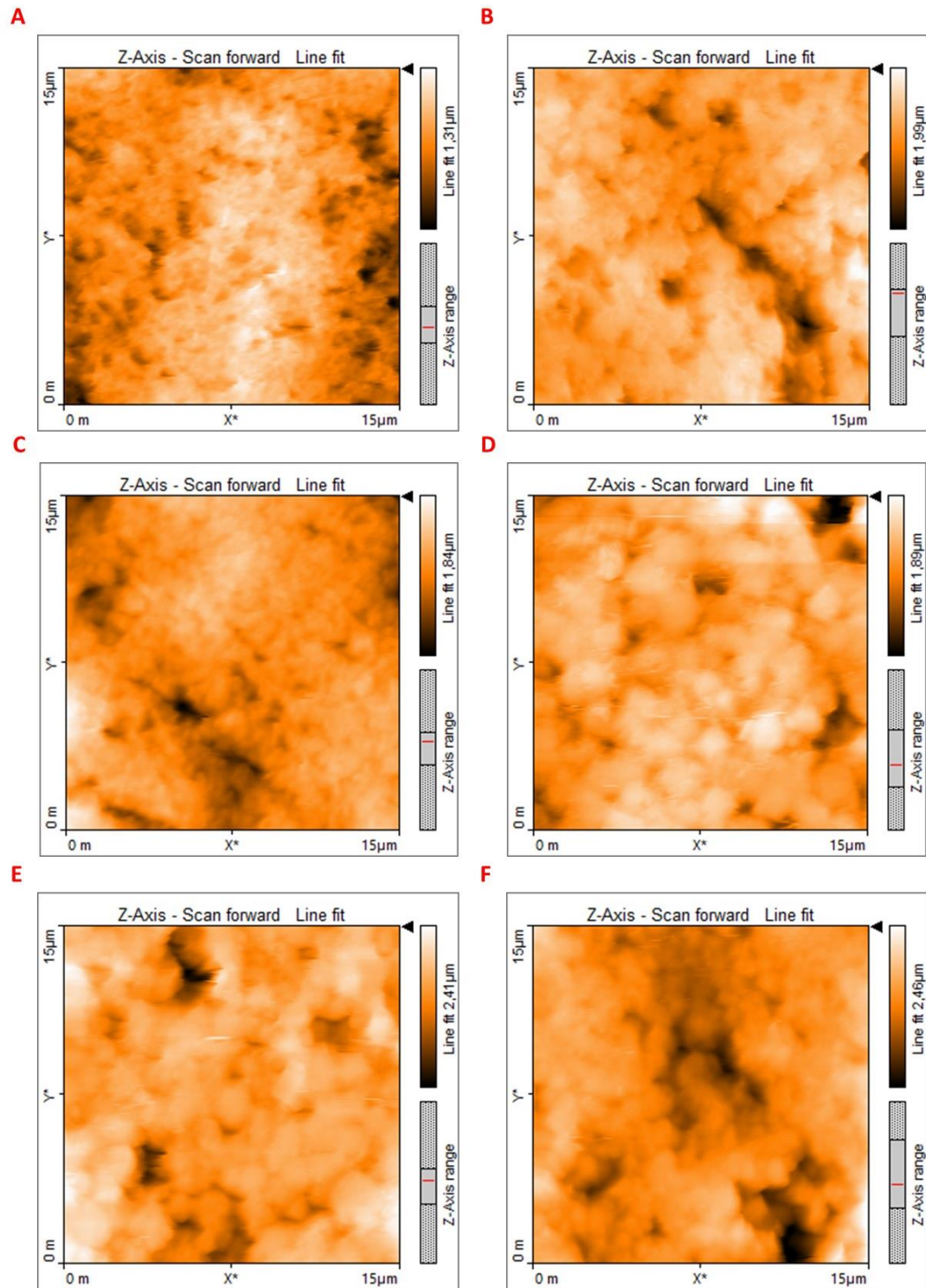


Figura 24 Imágenes 2D obtenida para los electrodos mediante AFM. A)ELE Li1 ,B)ELE Li2, C)ELE Li3, D)ELE Li4, E)ELE Li5 y F)ELE Li6.

Utilizando las imágenes obtenidas (Fig.23 y 24) se determinó el tamaño de partícula para cada una de las muestras de ELE y ELY, a través del programa Gwyddion. Se tomaron 10 perfiles en zonas diferentes de la muestra, con el fin de obtener un promedio representativo. Los resultados obtenidos correspondientes a las muestras de ELE y ELY para cada uno de los Li(s) en estudio se encuentran resumidos en la tabla N°9, correspondientes al ancho y alto de las partículas de la superficie.

Tabla 9. Tamaño de partícula (ancho μm y alto nm), determinado para electrodos y electrolitos mediante AFM.

Electrodo	Ancho [μm]	Alto [nm]	Electrolito	Ancho [μm]	Alto [nm]
ELE Li1	$1,7 \pm 0,2$	182 ± 13	ELY Li1	$2,3 \pm 0,3$	410 ± 35
ELE Li2	$2,6 \pm 0,3$	314 ± 31	ELY Li2	$1,1 \pm 0,1$	306 ± 36
ELE Li3	$3,2 \pm 0,4$	320 ± 52	ELY Li3	$2,1 \pm 0,3$	142 ± 23
ELE Li4	$3,1 \pm 0,4$	315 ± 31	ELY Li4	$2,6 \pm 0,2$	614 ± 146
ELE Li5	$3,1 \pm 0,4$	347 ± 28	ELY Li5	$2,3 \pm 0,3$	460 ± 73
ELE Li6	$2,8 \pm 0,3$	276 ± 31	ELY Li6	$2,6 \pm 0,4$	335 ± 27

La superficie de la lámina de ELY que contiene Li4 destaca por un mayor tamaño de partícula con respecto a las demás láminas de ELY con un ancho de $2,6 \mu\text{m}$ por 614 nm de alto. Mientras que para la lámina de ELE, que contiene Li1, poseen un tamaño de partícula inferior respecto a las demás láminas de ELE, con $1,7 \mu\text{m}$ de ancho por 182 nm de alto.

Adicionalmente, se determinó la rugosidad de la superficie de electrodos y electrolitos, la que se define como el conjunto de irregularidades en una superficie, la cual se relaciona con la topografía de ésta. Para tal efecto, se tomaron 20 perfiles de un área de $1 \times 1 \mu\text{m}$ en diferentes zonas de la muestras,

con el fin de obtener un promedio representativo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla N°10, para ELE y ELY, correspondientes conteniendo cada uno de los Li(s) en estudio.

Tabla 10. Valores de rugosidad (nm), correspondientes a la superficie de las muestras ELE y ELY.

Electrodo	Rugosidad [nm]	Electrolito	Rugosidad [nm]
ELE Li1	51 ± 6	ELY Li1	54 ± 8
ELE Li2	56 ± 7	ELY Li2	43 ± 7
ELE Li3	54 ± 7	ELY Li3	23 ± 5
ELE Li4	43 ± 7	ELY Li4	103 ± 16
ELE Li5	55 ± 7	ELY Li5	76 ± 9
ELE Li6	37 ± 6	ELY Li6	58 ± 9

En el estudio de la rugosidad, se observó un comportamiento similar al de tamaño de partícula, encontrándose que el mayor valor de rugosidad respecto al resto de las láminas estudiadas, corresponde nuevamente a ELY Li4 (103 nm). Con lo que podemos asociar, la presencia del Li4 a la formación de partículas de mayor tamaño, y con ello el aumento de irregularidades en la superficie de las láminas.

En la Fig.24 se graficó el comportamiento de la rugosidad para electrodos y electrolitos, observándose que para el caso de los electrodos la rugosidad se encuentra alrededor de un valor promedio de 55 nm, mientras que para las láminas de electrolito la rugosidad presenta una mayor variabilidad dentro del intervalo de 23 a 103 nm, siendo ELY Li4, la que presenta una mayor rugosidad, superando los 100 nm.

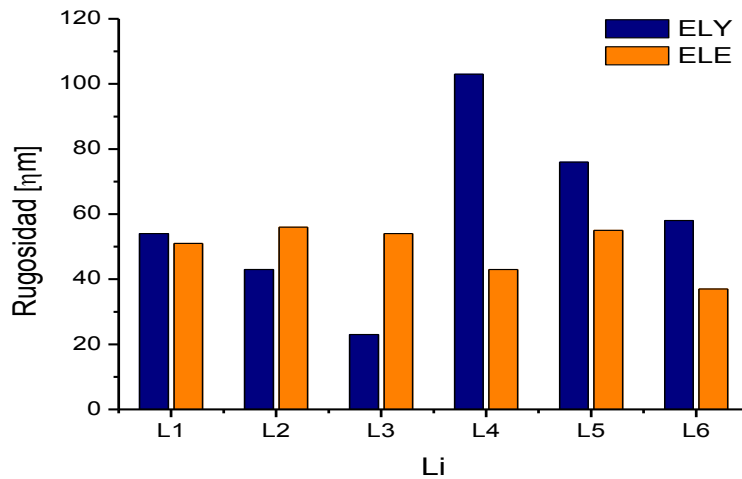


Figura 25. Grafico del comportamiento de la rugosidad para ELE y ELY conteniendo cada uno de los Li(s) en estudio.

Las láminas de ELY presentan una mayor rugosidad que las láminas de ELE, correspondientes al mismo Li, para aquellas que contienen Li 1, 4, 5 y 6. Sin embargo, aquellas láminas de ELY que contienen Li 2 y 3 obtuvieron valores incluso cercanos a la mitad del valor de la rugosidad correspondiente al ELE del mismo líquido iónico (Li3). Atribuyéndose estas diferencias al Li utilizado para la fabricación de cada una de las láminas.

Con las imágenes obtenidas por AFM, a través del programa Gwyddion, se realizó una representación en 3D para las láminas de ELY y ELE. Las Fig.25 y 26 muestran las imágenes 3D, para un área de 15 x 15 μ m.

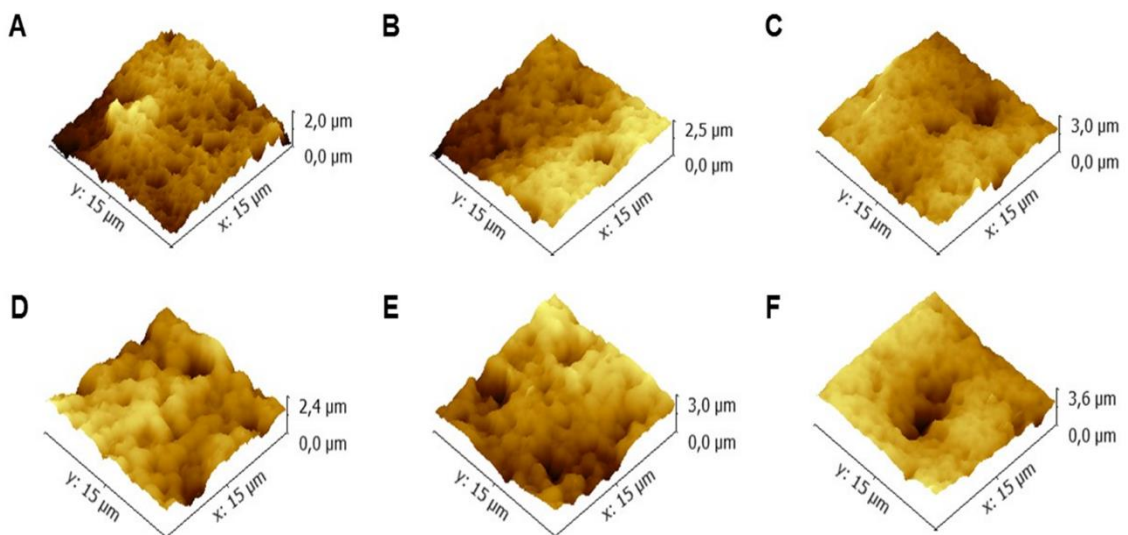


Figura 26. Imágenes 3D obtenidas mediante AFM para las láminas de electrodos conteniendo cada uno de los Li(s) en estudio. A)ELE Li1, B)ELE Li2, C)ELE Li3, D)ELE Li4, E)ELE Li5 y F)ELE Li6.

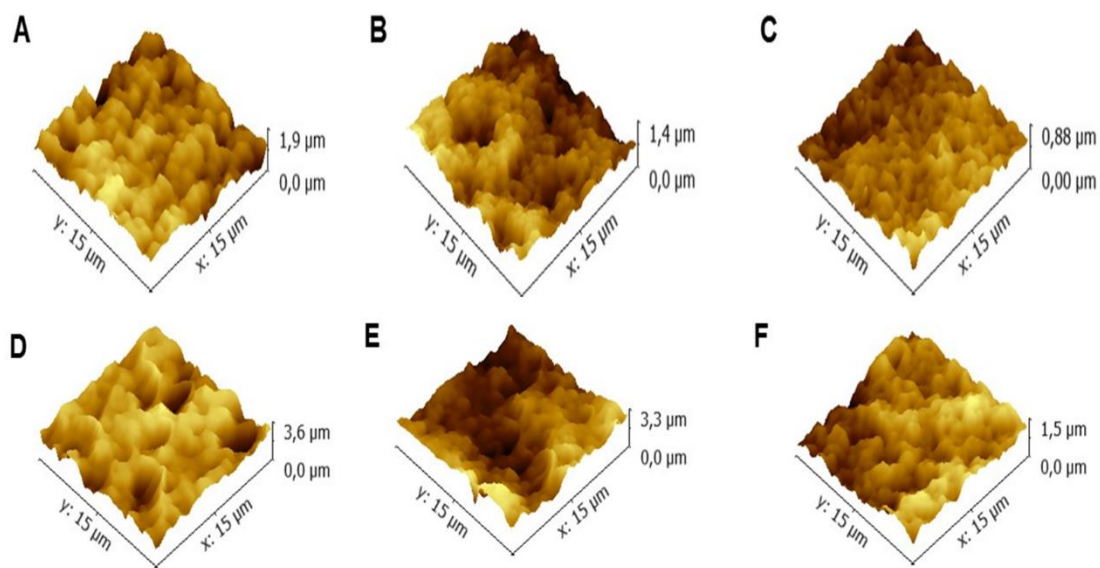


Figura 27. Imágenes 3D obtenidas mediante AFM para las láminas de electrolitos conteniendo cada uno de los Li(s) en estudio. A)ELY Li1, B)ELY Li2, C)ELY Li3, D)ELY Li4, E)ELY Li5 y F)ELY Li6.

Las imágenes 3D, permiten apreciar la rugosidad en la superficie de las muestras tanto de las láminas de ELE como ELY. Las zonas que muestran tonalidades más oscuras representan aquellas zonas de mayor profundidad en la superficie, mientras que aquellos puntos más claros dentro de ésta representan aquellos puntos más altos, como por ejemplo las partículas de mayor tamaño, o bien las trazas de polímero no disuelto.

Debido a que los electrodos y electrolitos que contienen Li4 presentan un comportamiento similar tanto para la rugosidad como para la homogeneidad en la formación de partículas esféricas y el tamaño de éstas, es que se decidió realizar el análisis en una lámina compuesta de PVdF(HFP) y Li4, siguiendo la composición de una lámina de ELE pero en ausencia de CNF. Con esto se desea determinar si la formación de las partículas esféricas es por efecto del líquido iónico o de la incorporación de la CNF. Se registraron las imágenes mediante AFM utilizando un área de análisis de 50 x 50 μm con 256 pixeles por línea. En la Fig.28, se muestra la imagen 3D obtenida para el film de PVdF(HFP) y Li4, observándose que dentro del área estudiada se encontró una gran partícula esférica la cual posee 46,9 μm de diámetro y una altura de 7,3 μm correspondiente a la superficie de la muestra.

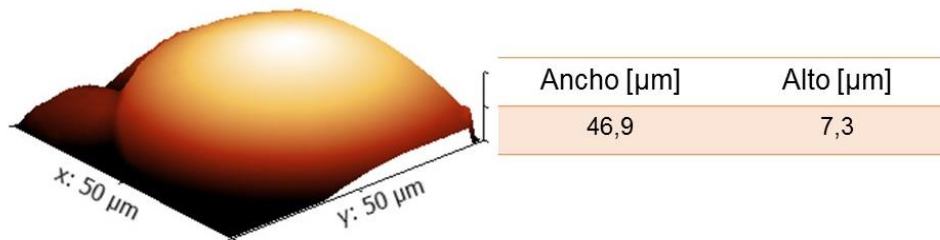


Figura 28. Partícula esférica encontrada en la lámina de PVdF(HFP)/Li4.

De acuerdo a lo observado en la Fig.28, la ausencia de CNF favorecería la formación de partículas esféricas de mayor tamaño. Debido al gran tamaño de las partículas de la superficie de esta muestra, no fue posible obtener mayor información mediante AFM, siendo esta una de las limitantes de la técnica, ya que sólo permite observar partículas inferiores a 50 μm , por lo que esta lámina será analizada posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido.

5.7.2 Microscopía electrónica de barrido.

Complementariamente al análisis de AFM, para el estudio de la morfología de la superficie se utilizó la obtención de imágenes SEM, técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Para el análisis de las láminas se tomaron imágenes a diferentes magnificaciones y a distintos voltajes de aceleración (1-10 KV) en distintos puntos de la muestra. En las Figuras. 29-34 se muestran las imágenes obtenidas de las láminas de ELE y ELY correspondientes a los Li(s) en estudio.

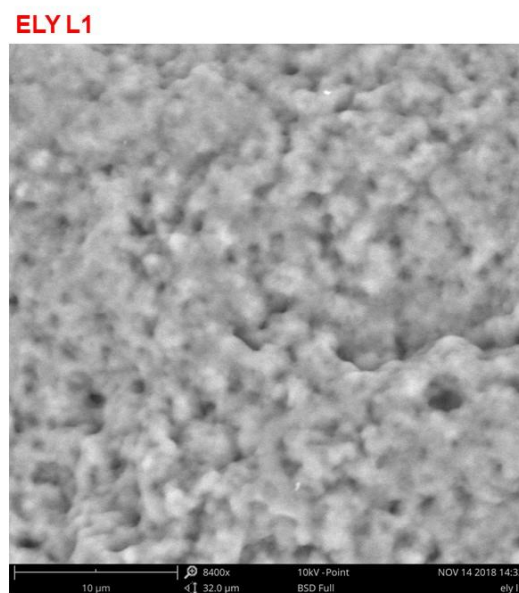
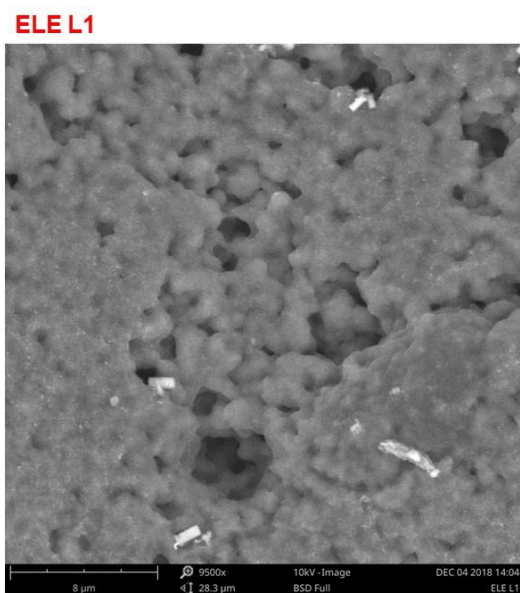


Figura 29. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li1, a 10 kV, magnificación de 9,5 KX y 8,4 KX respectivamente

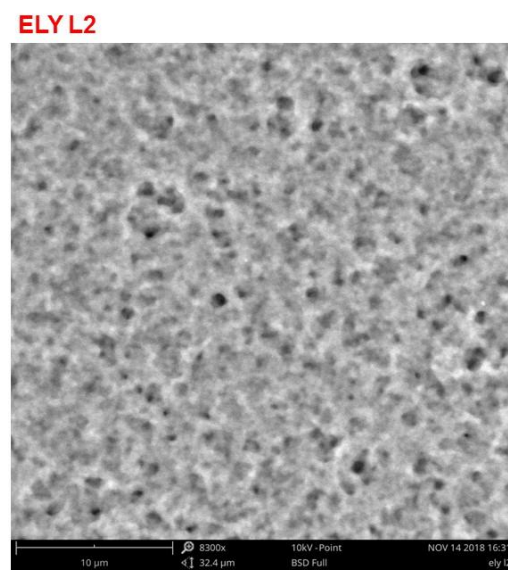
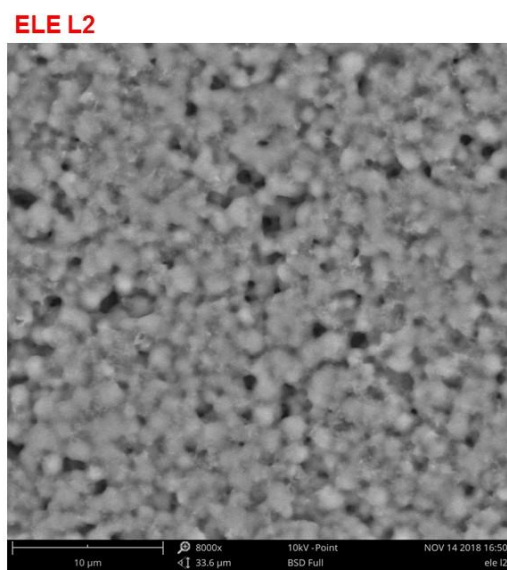
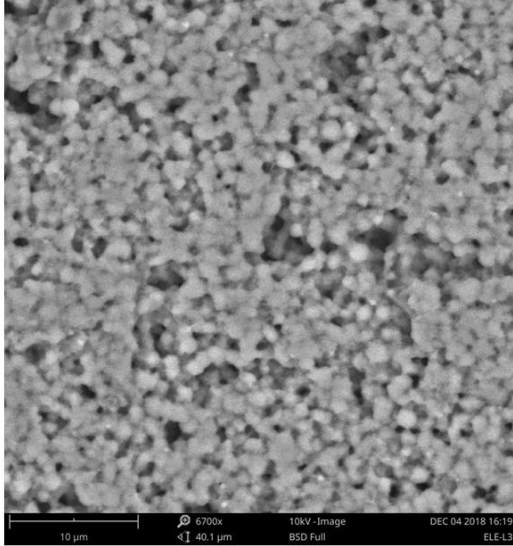


Figura 30. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li2, a 10 KV, magnificación de 8,0 KX y 8,3 KX respectivamente.

ELE L3



ELY L3

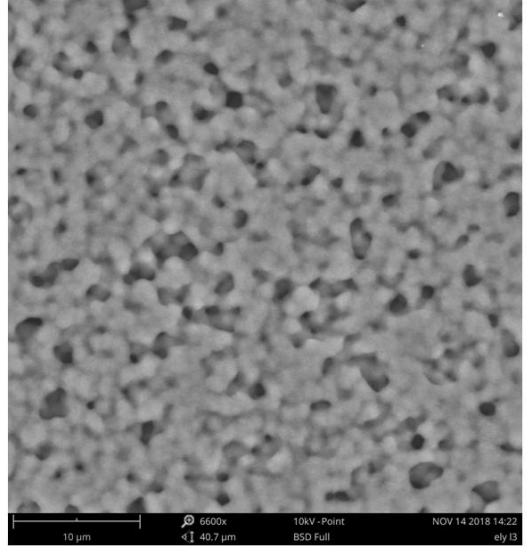
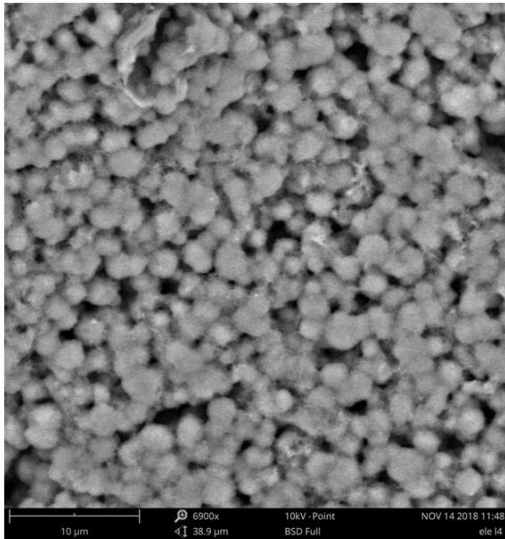


Figura 31. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li3 a 10 KV, magnificación de 6,7 KX y 6,6 KX respectivamente.

ELE L4



ELY L4

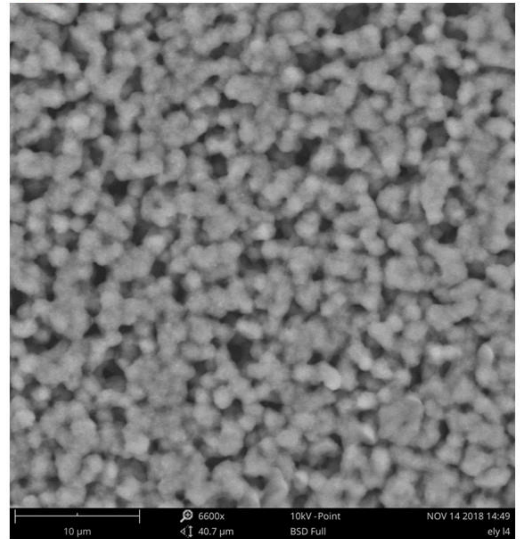


Figura 32. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li4 a 10 KV, magnificación de 6,50 KX y 6,6 KX respectivamente.

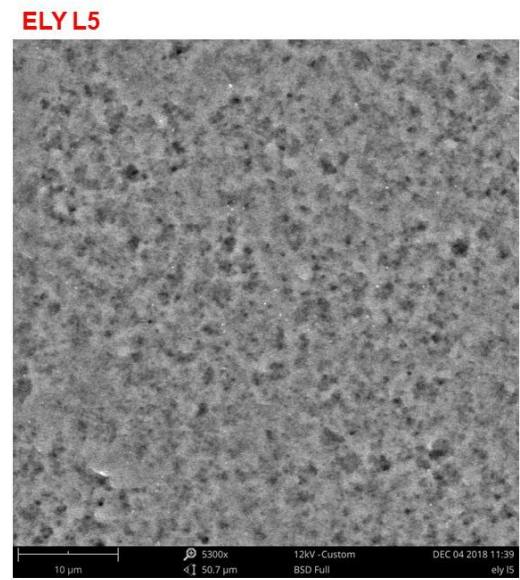
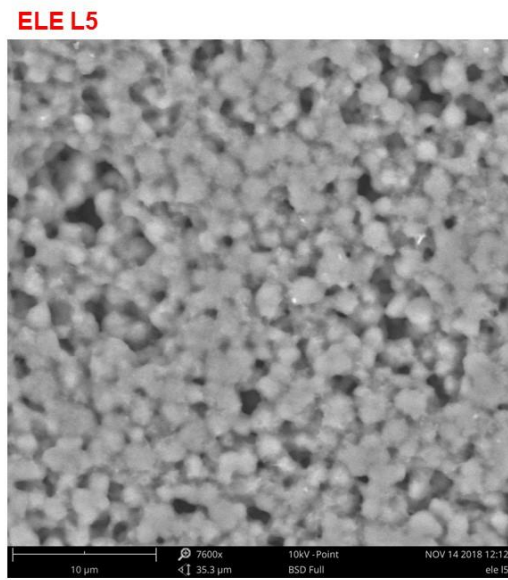


Figura 33. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li5 a 10 kV y 12 kV, magnificación de 7600 KX y 5600 KX respectivamente

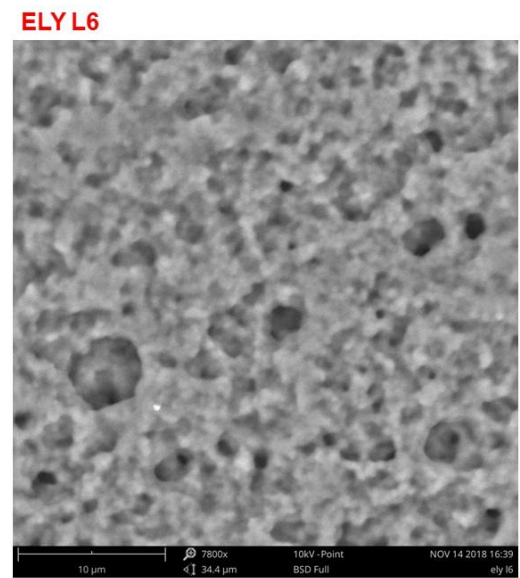
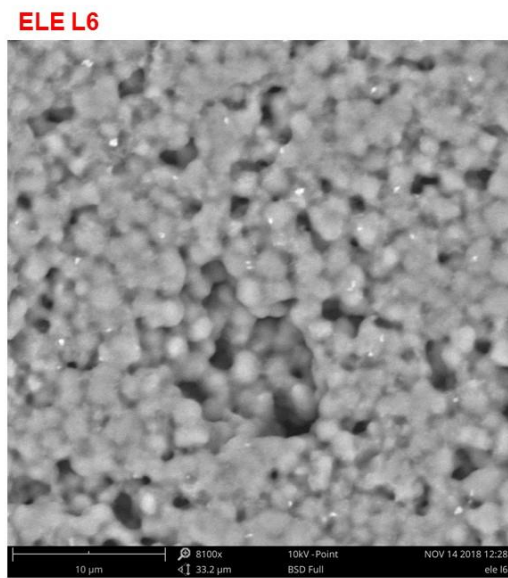


Figura 34. Imágenes SEM correspondientes a muestras de ELE y ELY conteniendo Li6 a 10 KV, magnificaciones 8100 KX y 7800 KX respectivamente.

De manera general, se observaron superficies homogéneas en todas las muestras analizadas, con partículas esféricas de diferentes tamaños, dependiendo del Li utilizado.

Distintos autores, indican que la interacción electrostática entre el Li y las cadenas de polímeros de PVdF altamente polares, hacen que el Li no actúe solo como centro de nucleación para la cristalización de polímeros, sino que también para modificar la cinética de cristalización^[16,20,35]. Además, plantean que el tamaño más pequeño de las esferas con la inclusión del Li dentro de la matriz del polímero es independiente del tipo de anión y de catión presente en el Li. Siendo la alta densidad de núcleos de Li quien dificulta el crecimiento libre de las partículas esféricas, dando lugar a gran variación de tamaños^[40].

Zhudi y colaboradores reportaron partículas esféricas en la superficie compuesta por PVdF / MWCNT a partir de imágenes por FESEM. Sin embargo, para PVdF preparado en la misma condición no se observó la presencia de partículas esféricas. Además, Jin [42] y Zhang^[43] observaron el mismo comportamiento en sus compuestos de PVdF / CNT y PP / CNT respectivamente. La formación de partículas esféricas se atribuyó a las interacciones entre MWCNT y PVdF producidas por cavitación ultrasónica generada a través de proceso de sonicación. Normalmente, los compuestos que incluyen un Li, nanotubos de carbono y un polímero muestran una superficie amorfa^[7]. Observamos un fenómeno similar utilizando CNFs / PVdF(HFP) / Li1.

Al igual que en las imágenes tomadas mediante AFM, las imágenes obtenidas mediante SEM muestran una particularidad para las muestras que contienen L4. La superficie de esta muestra se caracteriza por mostrar partículas esféricas de forma más homogénea. Por otra parte, es posible ver que el tamaño de partículas es superior con respecto a la de las demás muestras.

De la misma forma que en AFM, se analizó la lámina de PVdF(HFP) / Li4 mediante SEM. Se obtuvieron imágenes en las cuales se ve la formación de partículas esféricas de gran tamaño, con respecto a las anteriormente registradas, tanto para las muestras de ELE, como ELY. En la Fig.35 se muestra la superficie de la muestra a diferentes magnificaciones, a 10 KV.

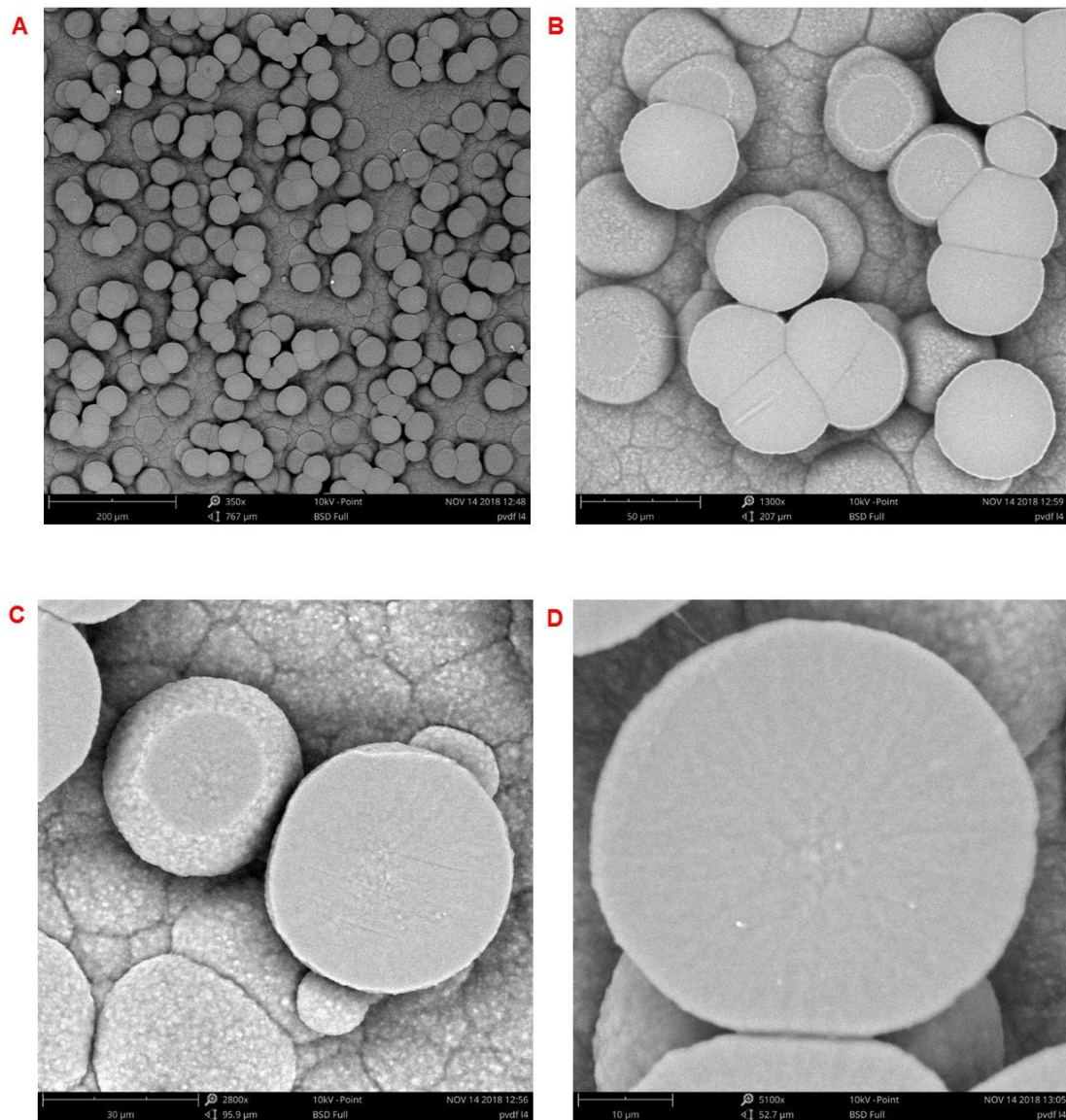


Figura 35. Imágenes obtenida mediante SEM, correspondiente a la superficie de la lámina PVdF(HFP)/L4 a 10 KV, magnificaciones de : a) 350 KX, b)1,3 KX, c)4,6 KX y d) 5,1 KX.

La partícula que se muestra en la Fig. 35D, se midió registrando 46 μm de ancho, lo cual concuerda con lo obteniendo mediante AFM, para la misma muestra.

Anteriormente, se midió el tamaño de partícula mediante AFM, tanto el ancho como el alto, esto fue posible ya que la técnica permite realizar un análisis topográfico de la superficie, otorgando información sobre la profundidad de ésta. Mientras que, a partir de las imágenes obtenidas por SEM, se midió solo el ancho de partícula, ya que la información entregada reconoce la morfología de la superficie, sin entregar datos sobre la profundidad de ésta, si no, más bien sobre las estructuras que la definen. Por ello, en las imágenes obtenidas mediante SEM, se logran apreciar con mayor claridad las partículas esféricas que componen la superficie de las muestras que contienen Li4, por ejemplo, las cuales muestran mayor definición (Fig.35).

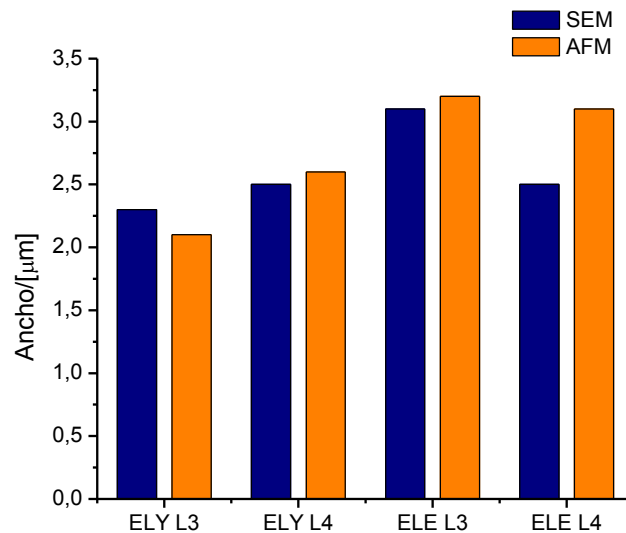


Figura 36. Ancho de partícula, determinado a partir de las imágenes obtenidas por SEM y AFM para las láminas de ELE/ELY-L3 y ELE/ELY-L4.

Las mediciones se realizaron utilizando el programa Gwyddion, tomando 10 perfiles dentro de la imagen para obtener valores representativos. Al realizar una comparación (Fig.36) entre el tamaño de partícula obtenido a partir de las imágenes tomadas por AFM y SEM, para las muestras ELE y ELY que contenían Li3 y Li4, las mediciones arrojaron resultados similares para tres de las cuatro muestras, con una diferencia de 0,2 μm en promedio. Mientras que para el caso de ELE Li4, esta mostró mayor diferencia (0,4 μm).

Ambas técnicas, resultaron efectivas para la determinación del tamaño de las partículas que componen la superficie de las muestras.

5.8 Evaluación del desempeño de los actuadores o músculos artificiales.

Utilizando la técnica de cronoamperometría, se estudió el desplazamiento de los actuadores como respuesta al potencial aplicado. Como se muestra en las Fig.37-39 se realizaron seis ciclos para cada actuador, aplicando diferentes potenciales desde los 0,5 V hasta 1 V a una frecuencia de 0,1 Hz, en respuesta se registró el desplazamiento en μm utilizando un medidor de desplazamiento laser.

Este procedimiento se aplicó, para cada uno de los 6 actuadores (conteniendo cada uno de los Li(s) en estudio), incrementando el potencial a la misma muestra hasta alcanzar los 4,0 V.

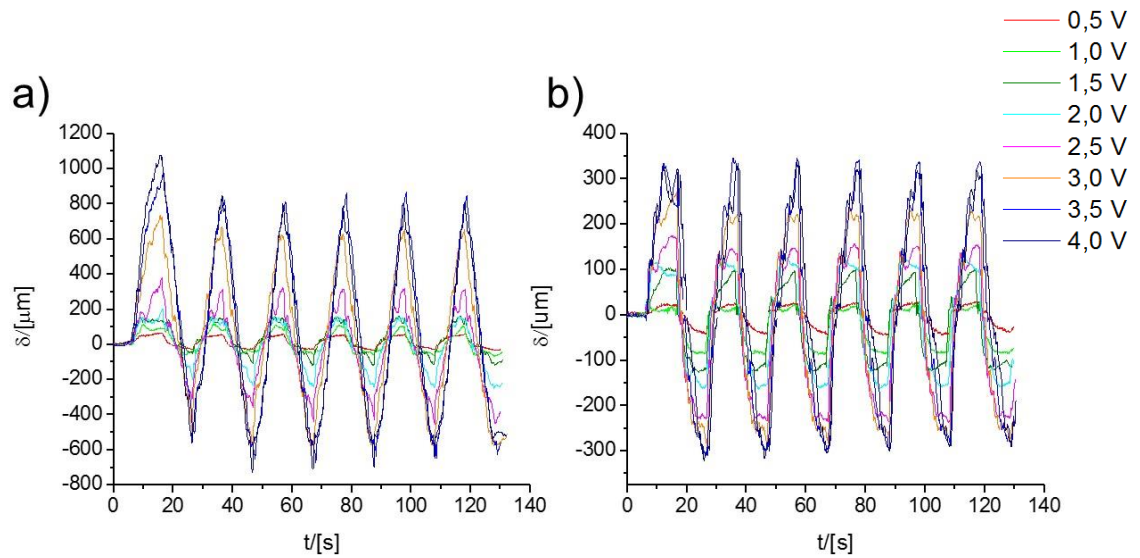


Figura 37. Efecto del potencial sobre la respuesta al desplazamiento, para M1 y M2, durante seis ciclos a 0,1Hz.

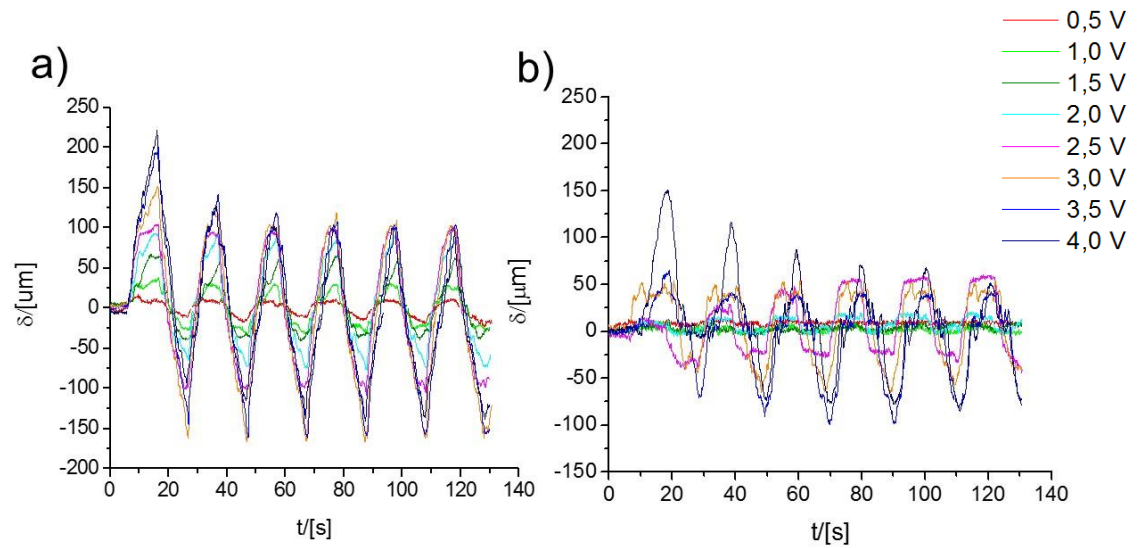


Figura 38. Efecto del potencial sobre la respuesta al desplazamiento, para M3 y M4, durante seis ciclos a 0,1Hz.

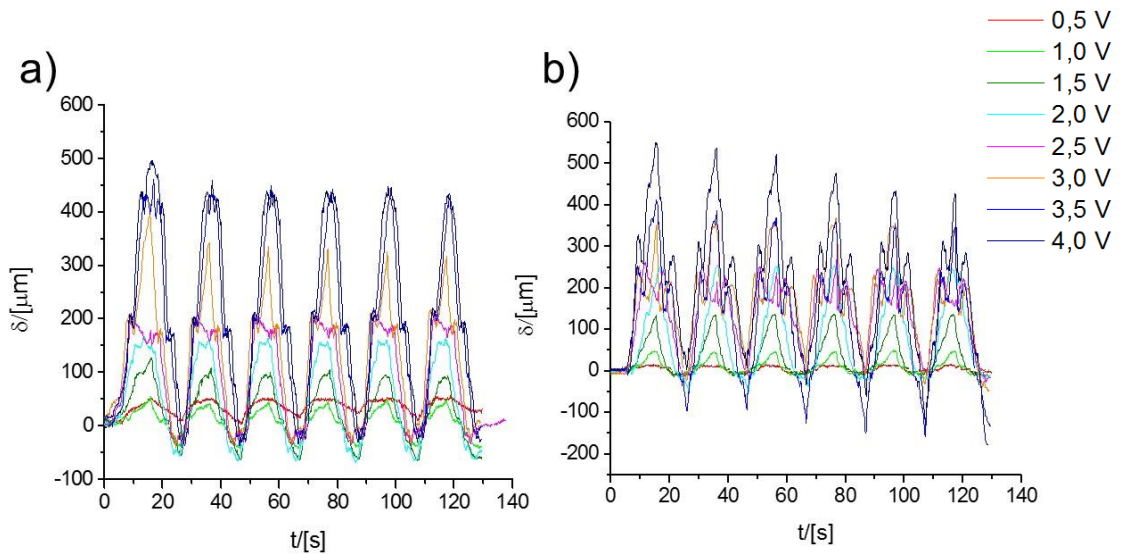


Figura 39. Efecto del potencial sobre la respuesta al desplazamiento, para M5 y M6, durante seis ciclos a 0,1Hz.

Al aumentar el potencial aplicado, el desplazamiento en los seis actuadores en estudio aumentó notablemente, pasando de un desplazamiento promedio de 50 μm al aplicar 0,5 V, a un desplazamiento de 570 μm , promedio, al aplicar un potencial de 4,0 V. Por otra parte, los actuadores mostraron un desplazamiento reproducible durante los seis ciclos aplicados. En la Fig.40 se muestra que para el M1 el desplazamiento es mayor en todos los casos, mientras que M4 representa el actuador con menor desplazamiento, en respuesta a todos los potenciales aplicados. Los actuadores utilizando Li5 y Li6 presentan respuestas similares para todos los potenciales.

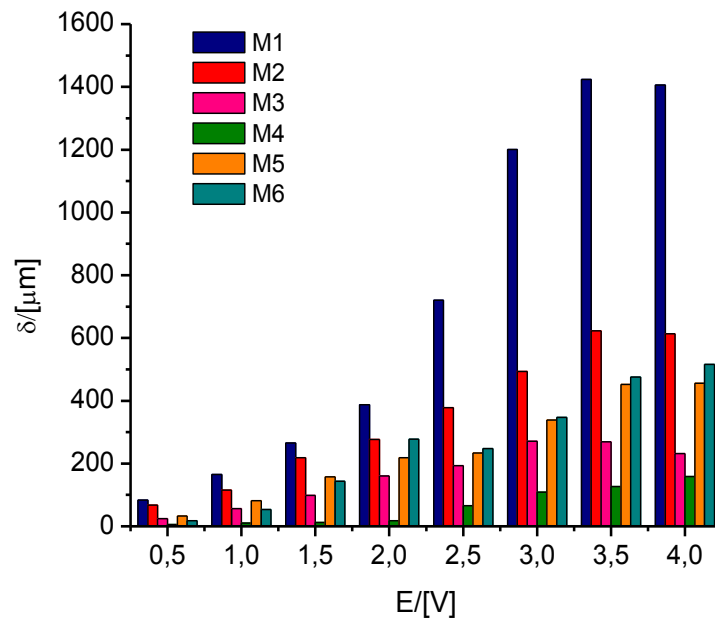


Figura 40. Desplazamiento con respecto al potencial aplicado para M1, M2, M3, M4, M5 y M6.

En el estudio se aplicaron potenciales de 0,5 V, 1 V, 1.5 V, 2 V, 2.5 V, 3 V, 3.5 V y 4 V a todas las muestras. En el intervalo de potenciales de trabajo, cada actuador mostro un desempeño superior (mayor desplazamiento), a un potencial en específico. En donde de manera general, al aplicar un mayor voltaje, el desplazamiento de los actuadores en respuesta al potencial aplicado incrementa. Estos resultados se muestra en la Tabla N°11, siendo a 3,5 V en donde mejor responden los actuadores con un desplazamiento de 1424 μm correspondiente a M1, el cual representa el mayor desplazamiento, mientras que M4 con 158 μm representa el menor desplazamiento, siendo este a su vez el mayor desplazamiento para el mismo, al aplicar 4 V.

Tabla 11. Desplazamiento óptimo (δ) μm de acuerdo al potencial aplicado, a una frecuencia de 0,1Hz

Actuador	Desplazamiento $[\mu\text{m}]$	Frecuencia [Hz]	Voltaje [V]
M1	1423,94	0,1	3,5
M2	766,53	0,1	3,5
M3	269,26	0,1	3,0
M4	158,18	0,1	4,0
M5	455,46	0,1	4,0
M6	516,25	0,1	4,0

Todos los actuadores disminuyeron en promedio un 95% su máximo desplazamiento, registrado al aplicar 3,0 V (M3), 3,5 V (M1 y M2) y 4,0 V (M4, M5 y M6), una vez que se les aplicó 0,5 V. El máximo desplazamiento se registró para M1 con 1424 μm a 3,5V, el cual disminuyó a 83 μm al aplicar 0,5 V. Mientras que M4 alcanzó un máximo de 158 μm a 4,0 V, el cual disminuyó a 6 μm al aplicar 0,5 V, siendo el menor desplazamiento registrado entre los actuadores.

En la tabla N°12 se muestran los resultados obtenidos a 2 V y 0,1 Hz para los seis actuadores en estudio, en donde M1 reporta el mayor desplazamiento con 388 μm y M4 el menor con 17 μm . Se muestra especial interés en este rango de voltaje, ya que es lo más cercano al voltaje de una pila convencional.

Tabla 12. Desplazamiento óptimo (δ) μm de acuerdo al potencial aplicado, a una frecuencia de 0,1Hz

Actuador	Desplazamiento [μm]
M1	387,55
M2	276,73
M3	159,91
M4	17,49
M5	218,72
M6	277,32

Adicionalmente, utilizando M1 se estudió la respuesta del desplazamiento al variar la frecuencia entre 0,05Hz hasta 1Hz, manteniendo un potencial de 2 V. En la Fig.40, se muestra la tendencia del desplazamiento con respecto a la frecuencia. El desplazamiento disminuyó sustancialmente a medida que aumentó la frecuencia, esto se explica ya que al aumentar la frecuencia la permanencia de la carga disminuye por lo que la transferencia de iones se ve disminuida entre las capas que componen al actuador, lo que permite la movilidad de este. Los resultados se encuentran resumidos en la tabla N°13.

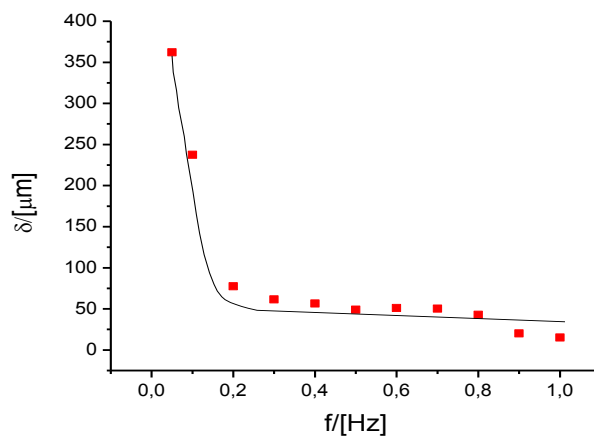


Figura 41. Desplazamiento de M1 con respecto a la frecuencia, aplicando 2

Tabla 13. Desplazamiento (μm) M1 a 2V, respecto a la variación de la frecuencia (Hz).

Frecuencia [Hz]	Desplazamiento [μm]
0,05	362 \pm 18
0,1	238 \pm 18
0,2	69 \pm 5
0,3	61 \pm 2
0,4	56 \pm 4
0,5	49 \pm 2
0,6	51 \pm 0
0,7	50 \pm 4
0,8	43 \pm 1
0,9	20 \pm 3
1,0	15 \pm 1

M1 mostró su mayor desplazamiento alcanzando 362 μm al aplicar la menor frecuencia (0,05 Hz), disminuyendo hasta 15 μm , al aumentar la frecuencia del potencial hasta 1 Hz.

A bajas frecuencias, la CNF presente en la capa del electrodo se encuentra completamente cargada, así la deformación generada es proporcional a la carga aplicada. Por lo contrario, a frecuencias más altas, no hay tiempo suficiente para que la CNF presente en la capa del electrodo se cargue completamente, disminuyendo la deformación del actuador a medida que se incrementa la frecuencia. Por lo tanto, la carga acumulada disminuye con el aumento en la frecuencia. El estudio se realizó para los seis actuadores en estudio, mostrando la misma tendencia.

Por otra parte, se determinó el tiempo de vida útil a ± 2 V y 0,1 Hz para cada uno de los actuadores en estudio. Se realizó mediante el mismo método de

cronoamperometria, aplicando de manera continua corriente al actuador, hasta que este mostrara un desplazamiento < 25% del Max o deterioro evidente del músculo. También se midió la vida útil al potencial en donde los actuadores mostraron el mejor desempeño, al aplicar un rango de potenciales entre los $\pm 0,5$ y ± 4 V (Fig.42-43), el cual es característico para cada uno de los actuadores dependiendo de su desplazamiento, manteniendo la velocidad de barrido del potencial.

Los resultados se muestran a continuación en la tabla N°14 en donde es posible comparar la duración del actuador.

Tabla 14. Tiempo de vida útil (T_v), máximo desplazamiento (δ_{max}), mínimo desplazamiento (δ_{min}) y número de ciclos en razón al T_v , para los seis actuadores en estudio.

Actuador	E/V	$\delta_{max}/\mu m$	$\delta_{min}/\mu m$	Ciclos	T_v/h
M1	2,0	341	59	5028	28
M1	3,5	536	61	1004	5,6
M2	2,0	236	41	5329	29,6
M2	3,5	766	132	9324	51,8
M3	2,0	244	23	3711	20,6
M3	3,0	781	155	6323	35
M4	2,0	56	9	90	0,5
M4	4,0	140	34	58	0,3
M5	2,0	376	30	11346	63
M5	4,0	430	54	1044	5,8
M6	2,0	209	55	8443	47
M6	4,0	374	40	433	2,4

El mayor desplazamiento registrado por los actuadores en respuesta al potencial aplicado, para ambos potenciales de trabajo, se alcanzó dentro de la primera hora de análisis, en el caso de los análisis realizados a 2 V este

máximo se alcanzó dentro de los primeros 10 min, el cual disminuyó a medida que transcurrió el tiempo de análisis.

Para todos los actuadores, al aumentar el potencial, estos mostraron un mayor desplazamiento, sin embargo, debido al desgaste del material asociado a su vez a este aumento de potencial, el tiempo de vida útil de los actuadores disminuye.

Sin embargo, pudimos ver que en los casos de M2 y M3, al aplicar un mayor potencial estos aumentaron su tiempo de vida útil, esto lo podemos asociar en el caso de M2 a sus capacidades mecánicas, ya que las capas de ELY compuestas por Li₂, mostraron un porcentaje de elongación por sobre el 200%. Con respecto a M3, su morfología es particularmente esférica, la cual otorgaría mayor resistencia al material al aplicar una mayor carga.

Para M1 a $\pm 2,0$ V este alcanzó 341 μm de desplazamiento, lo cual al cabo de 27,9 h lo que corresponde a 5028 ciclos disminuyó hasta un 82,6% de su max. Mientras que al aplicar $\pm 3,5$ V alcanzó 536 μm de desplazamiento como máximo, después del transcurso de 5,7 h, lo que corresponde a 1004 ciclos, el movimiento de flexión del músculo disminuyó en un 89% de su desplazamiento máximo inicial. Este comportamiento se encuentra registrado en la Fig.42 en donde se observa el desplazamiento del actuador a medida que transcurre el análisis.

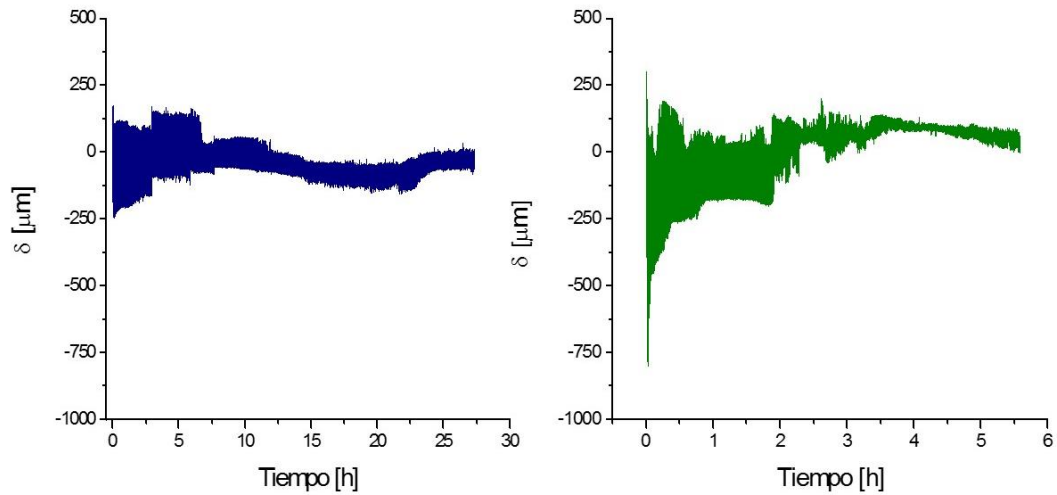


Figura 42. Tiempo de vida útil para M1 a 2V (azul) y 3,5 V (verde).

En el caso de M5, a $\pm 2,0$ V alcanzo un máximo de 376 μm dentro de los primeros 30 a 60 min de análisis, transcurridos 11346 ciclos, 63 h de análisis, disminuyó hasta en un 92% del desplazamiento registrado inicialmente. Este comportamiento se muestra en la Fig.43.

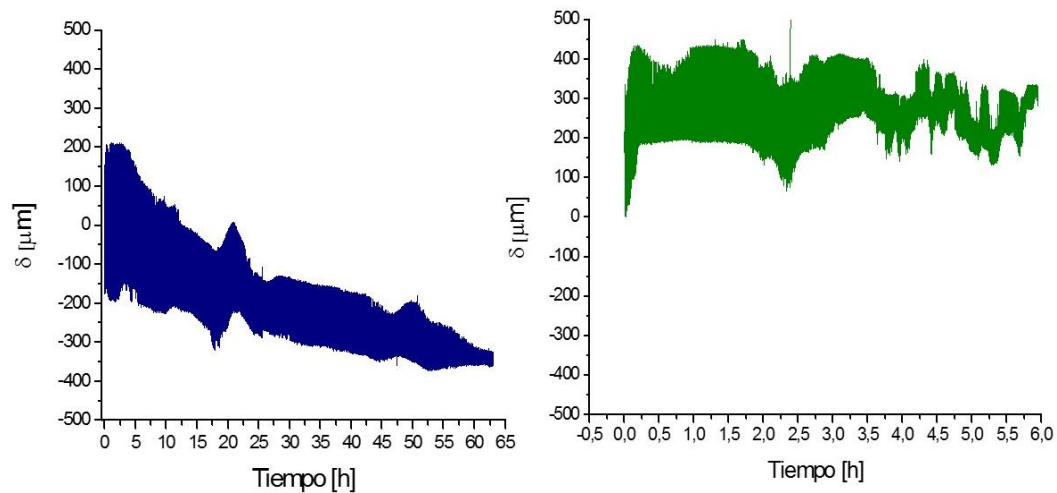


Figura 43. Tiempo de vida útil para M5 a 2,0 V (azul) y 3,5V (verde).

En general los actuadores, al aplicar una ventana de potencial entre los ± 2 V, alcanzan el máximo de desplazamiento durante los primeros ciclos, disminuyendo a medida que transcurre el tiempo de análisis. Por otra parte cuando se aplica una ventana entre los $\pm 3,0$, $\pm 3,5$ y $\pm 4,0$ V, los actuadores deben experimentar algunos ciclos previos, antes de alcanzar el máximo de desplazamiento. Posterior a esto siguen el comportamiento normal, disminuyendo paulatinamente después de un tiempo. De forma general, el desplazamiento mostrado por los actuadores durante el tiempo de vida útil fue oscilatorio.

Por otra parte, podemos asumir que los actuadores debido a los intersticios presentes en la superficie y la estructura amorfa, al aplicar un potencial más alto estos necesitan una exposición más prolongada para poder conservar la carga completa dentro de la estructura, lo cual explicaría el comportamiento anteriormente descrito.

Anteriormente Naohiro Terasawa y colaboradores, reportaron un actuador con una configuración bimorfa, con una capa de electrolito de polímero-Li intercalada por capas de electrodos SWCNT que permiten un funcionamiento rápido y a largo plazo con una vida de más de 10,000 ciclos, a 1 Hz a bajos voltajes aplicados de ± 2 V^[4].

A partir de los diferentes análisis realizados, con respecto al desplazamiento de los actuadores o músculos artificiales, se determinó que el desempeño de la

actuación (movimiento de flexión), depende tanto del material como del potencial aplicado y la frecuencia de este. Al utilizar una ventana de potencial entre los ± 2 V, a un actuador sin previa manipulación, el desplazamiento observado es mayor que el registrado para un actuador el cual ha sido previamente sometido a un voltaje. Sin embargo, al aplicar ventanas de potencial superiores a ± 4 V, en las mismas condiciones, el desplazamiento registrado disminuye.

6 Conclusiones.

En la presente memoria, se logró fabricar actuadores o músculos artificiales utilizando seis diferentes líquidos iónicos a partir de dos capas de electrodo de CNF y electrolito soportados sobre polímero-gel en configuración tipo sándwich utilizando una prensa térmica regulada.

De los resultados obtenidos por medio de micrómetro digital, AFM y SEM, podemos concluir que las láminas de electrodo mostraron un mayor espesor con respecto a las láminas de electrolito. Adicionalmente, las láminas de electrodo mostraron un mayor tamaño de partícula que las láminas de electrolito, debido a la utilización CNFs en su fabricación. Sin embargo, este fenómeno además es posible atribuirlo a la gran densidad de núcleos por parte del Li, en las láminas de ELY, lo cual dificulta el crecimiento libre de las partículas.

Por otra parte, los resultados obtenidos de las pruebas de tensión, las láminas de electrolito, mostraron una elasticidad superior a las láminas de electrodo, esto se podría deber al gran porcentaje de polímero que estas contienen, y por otra parte a la ausencia de CNF la que disminuye la cristalinidad del polímero.

Con respecto a la capacidad de intercambio iónico, se encontró un valor para las láminas de electrolito aproximadamente el doble que la encontrada para las láminas de electrodo, exceptuando las láminas que contenían Li5, donde ambas muestras (ELE y ELY) alcanzaron valores semejantes. Las láminas de ELY al

tener mayor capacidad de intercambio iónico, favorece la transferencia de cargas dentro del actuador, ya que debido a esta transferencia de iones entre electrodo y electrolito se produce el movimiento de flexión del actuador, permitiendo un mejor desempeño del mismo.

Los interferogramas, mostraron las señales características del PVdF(HFP) en fase β , al interaccionar con los distintos Li(s) y la CNF, en las láminas de electrodo y electrolito. Predominando de esta forma, una morfología más amorfa del polímero, lo que favorece la conductividad. La fase amorfa del PVdF(HFP) ayuda a atrapar una gran cantidad de electrolitos, mientras que la fase cristalina actúa como un soporte mecánico para el film.

De acuerdo a los resultados obtenidos de desplazamiento de los actuadores se puede concluir que a medida que disminuye la frecuencia se aumenta el desplazamiento. Esto se puede atribuir a que al disminuir la frecuencia se aumenta el tiempo de permanencia de las cargas en las capas del actuador haciéndose más eficiente y con esto aumenta el movimiento de flexión lo que como consecuencia aumenta el desplazamiento del actuador^[44]. Este mismo efecto se observó con al aumento del potencial aplicado ya que al aplicar un mayor valor de potencial permitió que la nanofibra contenida en la capa de electrodo se cargue de manera más rápida permitiendo también un aumento en el desplazamiento del actuador respecto al aumento de potencial.

De los resultados obtenidos para la vida útil de los actuadores se puede concluir que si bien al aumentar el valor de la ventana de potencial se aumenta el desplazamiento de los actuadores, se debe considerar que a mayor valor de potencial menor es la vida útil de los actuadores, excepto para M2 y M3 en que ambos aumentaron su vida útil en un 75%.

De todos los resultados obtenidos se concluyó que el movimiento de flexión de los músculos o actuadores es dependiente de la especie iónica involucrada, tanto por el efecto repulsivo estérico debido a la transferencia de iones desde el electrolito hacia al electrodo así como de la inyección de carga, que dan el movimiento de flexión del actuador.

Respecto al tiempo de vida útil de los actuadores, se concluye que para la mayoría de estos fue superior a 20 horas, alcanzando un máximo de 63 horas para el músculo M5. El músculo M4 presentó un comportamiento distinto respecto al resto ya que sólo tuvo una vida útil de 0,5 horas. Por otra parte una vez que cada actuador alcanzó la vida útil (al disminuir en promedio un 80% su desplazamiento inicial), éstos mostraron desgaste de material, fracturas en las láminas de electrodo, y apertura entre sus láminas, lo cual fue observado mediante microscopia SEM, asociando este deterioro a la disminución del desplazamiento.

Se utilizó por primera vez nano fibra de carbono en la fabricación de las láminas de electrodos para la aplicación de éstas como parte de músculos artificiales,

capaces de presentar un movimiento de flexión como respuesta a un potencial aplicado. Este movimiento se ha reportado anteriormente utilizando nanotubos de carbono, mostrando resultados reproducibles y con un buen desempeño. Sin embargo, los costos asociados a la fabricación de este tipo de actuadores son altos. La implementación de los actuadores o músculos artificiales utilizando CNF es sin duda un gran aporte ya que permite disminuir los costos de producción, con resultados similares a los obtenidos con CNT, para aplicaciones a gran escala.

7 Bibliografía.

- [1] Y. Bar-cohen, “Electroactive Polymer (EAP) actuators for future humanlike robots,” *Polymer (Guildf).*, vol. 7287, pp. 1–6, 2009.
- [2] M. Shahinpoor, *Muscular Biopolymers*. Elsevier Inc., 2013.
- [3] K. Mukai *et al.*, “High performance fully plastic actuator based on ionic-liquid-based bucky gel,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 17, pp. 5555–5562, 2008.
- [4] N. Terasawa, N. Ono, K. Mukai, T. Koga, N. Higashi, and K. Asaka, “A multi-walled carbon nanotube/polymer actuator that surpasses the performance of a single-walled carbon nanotube/polymer actuator,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 1, pp. 311–320, 2012.
- [5] N. Terasawa, I. Takeuchi, and H. Matsumoto, “Electrochemical properties and actuation mechanisms of actuators using carbon nanotube-ionic liquid gel,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 139, no. 2, pp. 624–630, 2009.
- [6] N. Terasawa, I. Takeuchi, H. Matsumoto, K. Mukai, and K. Asaka, “High performance polymer actuator based on carbon nanotube-ionic liquid gel: Effect of ionic liquid,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 156, no. 2, pp. 539–545, 2011.
- [7] N. Terasawa and I. Takeuchi, “Electrochemical and electromechanical properties of carbon black/carbon fiber composite polymer actuator with

higher performance than single-walled carbon nanotube polymer actuator,” *Electrochim. Acta*, vol. 123, pp. 340–345, 2014.

- [8] “S. Iijima, Nature 354 (1991) 56..pdf.”
- [9] J. F. M. Marisela Maubert. F; Laura Soto S., “Nanotubos de Carbono - La era de la Nanotecnología,” *Pergamon*, vol. 7, no. 1, pp. 1–5, 2014.
- [10] I. Takeuchi *et al.*, “Electromechanical behavior of fully plastic actuators based on bucky gel containing various internal ionic liquids,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 6, pp. 1762–1768, 2009.
- [11] K. Mukai, K. Asaka, K. Hata, and H. Oike, “The performance of fast-moving low-voltage electromechanical actuators based on single-walled carbon nanotubes and ionic liquids,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, no. 12, 2011.
- [12] M. Shahinpoor, “Ionic polymer-conductor composites as biomimetic sensors, robotic actuators and artificial muscles - A review,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 14–16 SPEC., pp. 2343–2353, 2003.
- [13] R. H. Baughman *et al.*, “Carbon Nanotube Actuators,” *Science* (80-.), vol. 294, pp. 1340–1344, 1999.
- [14] B. K. Lee, S. J. Park, and D. S. Kim, “Fabrication of ionic polymer actuator with graphene nanocomposite electrodes and its characterization,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 7, pp. 1520–1524, 2013.

- [15] A. Manuel Stephan and D. Teeters, "Charge-discharge studies on a lithium cell composed of PVdF-HFP polymer membranes prepared by phase inversion technique with a nanocomposite cathode," *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 460–464, 2003.
- [16] A. L. Ahmad, U. R. Farooqui, and N. A. Hamid, "Effect of graphene oxide (GO) on Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF- HFP) polymer electrolyte membrane," *Polymer (Guildf)*., vol. 142, pp. 330–336, 2018.
- [17] R. Mejri *et al.*, "Imidazolium-based ionic liquid type dependence of the bending response of polymer actuators," *Eur. Polym. J.*, vol. 85, pp. 445–451, 2016.
- [18] C. Xing, J. Guan, Y. Li, and J. Li, "Effect of a room-temperature ionic liquid on the structure and properties of electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 6, pp. 4447–4457, 2014.
- [19] C. Xing, L. Zhao, J. You, W. Dong, X. Cao, and Y. Li, "Impact of ionic liquid-modified multiwalled carbon nanotubes on the crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 28, pp. 8312–8320, 2012.
- [20] Y. Bar-Cohen, "Electroactive Polymer (EAP) As Actuators for Biomimetic Applications," *Int. Mech. Eng. Congr. Expo.*, no. 1880, pp. 1–6, 2010.

- [21] R. Mejri *et al.*, "Effect of ionic liquid anion and cation on the physico-chemical properties of poly(vinylidene fluoride)/ionic liquid blends," *Eur. Polym. J.*, vol. 71, pp. 304–313, 2015.
- [22] Z. Zhao, W. Zheng, W. Yu, and B. Long, "Electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites with a spherical substructure," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 8, pp. 2118–2120, 2009.
- [23] L. Wu *et al.*, "Improvement of the piezoelectric properties of PVDF-HFP using AgNWs," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 68, pp. 35896–35903, 2014.
- [24] M. Nasir, H. Matsumoto, M. Minagawa, A. Tanioka, T. Danno, and H. Horibe, "Formation of β -Phase Crystalline Structure of PVDF Nanofiber by Electro Spray Deposition: Additive Effect of Ionic Fluorinated Surfactant," *Polym. J.*, vol. 39, no. 7, pp. 670–674, 2007.
- [25] M. El Achaby, F. Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. M. Essassi, and A. Qaiss, "Piezoelectric β -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide - PVDF nanocomposite films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7668–7677, 2012.
- [26] M. F. Saylor, "Texas Academy of Mathematics and Science: 25 Years of Early College STEM Opportunities," *Roeper Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 29–38, 2015.
- [27] S. S. Chiu, H. L. W. Chan, S. W. Or, Y. M. Cheung, and P. C. K. Liu,

- “Effect of electrode pattern on the outputs of piezosensors for wire bonding process control,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 99, no. 1–3, pp. 121–126, 2003.
- [28] I. W. P. Chen *et al.*, “Improved performance of carbon nanotube buckypaper and ionic-liquid-in- Nafion actuators for rapid response and high durability in the open air,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 171–172, pp. 515–521, 2012.
- [29] D. K. Seo, T. J. Kang, D. W. Kim, and Y. H. Kim, “Twistable and bendable actuator: A CNT/polymer sandwich structure driven by thermal gradient,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 7, 2012.
- [30] R. A. Cassidy, A. V. Delgado, and C. Goodwin, “The effects of beta-estradiol on nitric oxide (NO) levels in human granulocytes (PMNs),” *FASEB J.*, vol. 12, no. 5, pp. 10–36, 1998.
- [31] T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, and K. Asaka, “Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 141, no. 1, pp. 179–186, 2009.
- [32] S. Liu *et al.*, “High electromechanical response of ionic polymer actuators with controlled-morphology aligned carbon nanotube/nafi on nanocomposite electrodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 19, pp. 3266–3271, 2010.

- [33] J. H. Jung, S. Vadahanambi, and I. K. Oh, "Electro-active nano-composite actuator based on fullerene-reinforced Nafion," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 4, pp. 584–592, 2010.
- [34] J. A. Rayas, R. Rodríguez-Vera, and A. Martínez, "Medición del modulo de Young en el hule látex usando ESPI," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 49, no. 6, pp. 555–564, 2003.
- [35] A. K. Ghamsari, S. Wicker, and E. Woldesenbet, "Bucky syntactic foam; Multi-functional composite utilizing carbon nanotubes-ionic liquid hybrid," *Compos. Part B Eng.*, vol. 67, pp. 1–8, 2014.
- [36] J. Kiefer, J. Fries, and A. Leipertz, "Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic Liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate," *Appl. Spectrosc.*, vol. 61, no. 12, pp. 1306–1311, 2007.
- [37] Y. S. Wu, C. C. Yang, S. P. Luo, Y. L. Chen, C. N. Wei, and S. J. Lue, "PVDF-HFP/PET/PVDF-HFP composite membrane for lithium-ion power batteries," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 10, pp. 6862–6875, 2017.
- [38] A. Daneshkhah, S. Shrestha, M. Agarwal, and K. Varahramyan, "Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) composite sensors for volatile organic compounds detection in breath," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 221, pp. 635–643, 2015.

- [39] Z. Y. Cui, Y. Y. Xu, L. P. Zhu, J. Y. Wang, and B. K. Zhu, "Investigation on PVDF-HFP microporous membranes prepared by TIPS process and their application as polymer electrolytes for lithium ion batteries," *Ionics (Kiel)*., vol. 15, no. 4, pp. 469–476, 2009.
- [40] L. He, J. Sun, X. Wang, C. Wang, R. Song, and Y. Hao, "Facile and effective promotion of β crystalline phase in poly(vinylidene fluoride) via the incorporation of imidazolium ionic liquids," *Polym. Int.*, vol. 62, no. 4, pp. 638–646, 2013.
- [41] Y. Zhu, C. Li, B. Na, R. Lv, B. Chen, and J. Zhu, "Polar phase formation and competition in the melt crystallization of poly (vinylidene fluoride) containing an ionic liquid," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 194–198, 2014.
- [42] Z. Jin, K. P. Pramoda, S. H. Goh, and G. Xu, "Poly(vinylidene fluoride)-assisted melt-blending of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, no. 2, pp. 271–278, 2002.
- [43] S. Zhang and S. Kumar, "Shaping polymer particles by carbon nanotubes," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, no. 7, pp. 557–561, 2008.
- [44] N. Terasawa and K. Asaka, "High performance polymer actuators based on single-walled carbon nanotube gel using ionic liquid with quaternary

ammonium or phosphonium cations and with electrochemical window of 6 v,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 193, pp. 851–856, 2014.