

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE CONTRAÍONS NAS PROPRIEDADES
ELETROQUÍMICAS, ELETROMECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITO
POLÍMERO IONOMÉRICO METAL (IPMC) DE NÁFION®/PT**

Kaique Afonso Tozzi

São Carlos-SP
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE CONTRAÍONS NAS PROPRIEDADES
ELETROQUÍMICAS, ELETROMECAÑICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITO
POLÍMERO IONOMÉRICO METAL (IPMC) DE NÁFION®/PT**

Kaique Afonso Tozzi

Tese apresentado ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Coorientador: Dr. Roger Gonçalves

Agência Financiadora: CAPES processos 23038.021524/2016-88 e
88887.569936/2020-00

São Carlos-SP

2022

DEDICATÓRIA

A Affonso Benedito Tozzi: o início, o fim e o meio.

*“Well, I stood up next to a mountain
and I chopped it down with the edge of my hand
I picked up all pieces and made an island
Might even have raised a little sand.”*

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de
São Carlos - UFSCar (2017).

Bacharel em Engenharia de materiais pela Universidade Federal de São
Carlos - UFSCar (2014).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Kaique Afonso Tozzi, realizada em 21/06/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fachine (Mackenzie)

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori (Unochapecó)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Carlos Henrique Scuracchio que em 2014 abriu sua porta para que eu chegasse até aqui, não faltando nunca apoio e conselhos. A Roger Gonçalves por ser o melhor co-orientador e amigo do mundo, não tenho palavras para agradecer tudo o que faz por mim!

Ao SMaRT-DEMa/UFSCar: Ariel Zuquello, Matheus Saccardo, Rafael Barbosa, Laos Hirano, Lia Kim e Thiago Maffei, companheiros de batalha, café e risadas.

Aos professores, técnicos e demais colaboradores do DEMa/UFSCar, local onde estudei por 13 anos. Em especial aos imprescindíveis Marcelo e a Valéria da Secretaria do PPGCEM.

À minha pequena, mas amorosa família: Waldith (*in memoriam*), Helaine, Salvatore, Kaio, Kauê, Matteo, Enrico, Bruna e Patrícia.

Aos meus grandes amigos: Amanda Gonçalves, Caiê Donatti, Cayque Casale, Cláudio Covre Neto, Eduardo Henrique Backes, Isabella Rossi (+1), Luiz Felipe Alves Marcos Carminato, Mateus Rafael, Milton Ruggiero, Murilo Romero, Nicolás Vidal, PMZ, Tiago Rosalini e Thiago Wright.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização deste trabalho com bolsa de estudos, processo nº 23038.021524/2016-88.

À CAPES/PrInt - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa Institucional de Internacionalização pelo apoio financeiro para realização do estágio no exterior, processo nº 88887.569936/2020-00.

RESUMO

No campo de atuadores suaves, dispositivos do tipo Compósito Polímero-Ionômérico e metal (IPMC) são cada vez mais pesquisados, pois exibem grande deslocamento ao ser aplicado um baixo potencial elétrico. Seu mecanismo de trabalho está relacionado com a migração de eletrólitos solvatados no interior da membrana polimérica, portanto, o tipo de contraíon possui papel fundamental no desempenho do dispositivo. Além disso, a necessidade de manter a membrana hidratada limita o uso dos IPMC's em ambientes secos. Os líquidos iônicos (ILs) são usados no IPMC para resolver a dependência do ambiente, porém, com o ônus do desempenho eletromecânico. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades eletroquímicas, eletromecânicas e térmicas de IPMCs de Nafion[®]/Pt com diversos contraíons (H^+ , Li^+ , Na^+ e $[BMIM]^+$) e determinar uma concentração ótima de líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ($[BMIM]Cl$) entre 0,1; 0,3 e 0,5 mol L^{-1} que conferisse estabilidade eletroquímica em diferentes umidades relativas com melhor desempenho eletromecânico. O $[BMIM]Cl$ foi sintetizado e caracterizado através de Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Voltametria Cíclica (VC). As propriedades eletroquímicas de IPMC's foram estudadas através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, VC e Cronoamperometria, as propriedades eletromecânicas foram medidas através da força de bloqueio e deslocamento e a perda mássica através de Análise Termogravimétrica. Os testes do IPMC- $[BMIM]Cl$ foram realizados em três umidades distintas (30%, 60% e 90%). Finalmente, a concentração de $[BMIM]Cl$ de 0,3 mol L^{-1} proporcionou estabilidade eletroquímica com o melhor rendimento eletromecânico independentemente da umidade relativa. Este resultado será importante para a realização de misturas eletrolíticas, o que pode melhorar ainda mais o desempenho e a eficiência desses dispositivos.

Palavras-chave: IPMC; líquido iônico; $[BMIM]Cl$; concentração molar

ABSTRACT

STUDY OF COUNTERION INFLUENCE ON ELECTROCHEMICAL, ELECTROMECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF IONOMERIC POLYMER METAL COMPOSITE (IPMC) COMPOSED OF NAFION®/Pt

In the field of soft actuators, ionomeric polymer metal composite like devices (IPMCs) are a trend, as they display great displacement when a low electric potential is applied. Its work mechanism is related to the migration of solvated counterions inside the polymeric membrane, so the type of counterion plays a key role in the IPMC performance, while keeping the membrane hydrated limits the usage of IPMC's in dry environments. Ionic liquids (ILs) are used in IPMC to solve the dependence of the environment, but with the burden of poor mechanical performance. Thus, the objective of this work was to study the electrochemical, electromechanical and thermal properties of Nafion®/Pt-IPMC with different counterions (H^+ , Li^+ , Na^+ and $[BMIM]^+$) and to tune the concentration of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazole chloride ($[BMIM]Cl$) with 0.1; 0.3 or 0.5 mol L⁻¹, attaining electrochemical stability with better electromechanical performance independently of humidity level. $[BMIM]Cl$ was successfully synthesized and characterized through Nuclear Magnetic Resonance, Infrared Spectroscopy with Fourier Transform and Cyclic Voltammetry (CV). IPMC electrochemical behavior was studied through Electrochemical Impedance Spectroscopy, CV and Chronoamperometry, while the electromechanical properties were measured through blocking force and displacement, and mass loss with Thermogravimetric Analysis. IPMC- $[BMIM]Cl$ tests were performed in distinct humidities (30%, 60% and 90%). Concentration of 0.3 mol L⁻¹ provided electrochemical stability with the best electromechanical performance regardless of relative humidity. This result will be important for enhance the devices performance and efficiency.

Keywords: IPMC; ionic liquid; $[BMIM]Cl$; molar concentration

PUBLICAÇÕES

- TOZZI, K. A; GONÇALVES, R.; BARBOSA, R; SACCARDO, M. C; ZUQUELLO, A; SGRECCIA, E.; NARDUCCI, R; SCURACCHIO, C. H.; DI VONA, M. L; Improving electrochemical stability and electromechanical efficiency of IPMCs: tuning ionic liquid concentration. In: Journal of Applied Electrochemistry. **Submitted: 17/04/2022 – under review.**
- SACCARDO M. C; ZUQUELLO A. G; TOZZI K. A; GONÇALVES R.; HIRANO L. A; SCURACCHIO C. H. Counter-ion and humidity effects on electromechanical properties of Nafion®/Pt composites. Mater Chem Phys. 2020;244.
- GONÇALVES R.; TOZZI K. A; SACCARDO M. C; ZUQUELLO A. G.; SCURACCHIO C. H. Nafion-based ionomeric polymer/metal composites operating in the air: theoretical and electrochemical analysis. J Solid State Electrochem. 2020;24(8):1845–56.
- GONÇALVES R.; TOZZI K. A; SACCARDO M. C; HIRANO, L; BARBOSA, R; ZUQUELLO A. G.; SCURACCHIO C. H; Electromechanical Evaluation of Ionomeric Polymer-Metal Composites Using Video Analysis. In: Materials Research 24(suppl 2). Jan. 2021 doi: 10.1590/1980-5373-mr-2021-0317
- SACCARDO M. C; ZUQUELLO A. G; TOZZI K. A; GONÇALVES R.; HIRANO L. A; SCURACCHIO C. H. Counter-ion, voltage and humidity influence on back-relaxation phenomenon in IPMC film based on Nafion®/Pt. In: 16th Brazilian Polymer Conference. Online. ABPol, 2021.
- GONÇALVES R.; TOZZI K. A; SACCARDO M. C; ZUQUELLO A. G.; SCURACCHIO C. H; Electromechanical evaluation of ionomeric polymer metal composites using video analysis. In: BCCM 5 - Brazilian Conference on Composite Materials.

- GONCALVES, R.; TOZZI, K. A.; BARBOSA, R.; SCURACCHIO, C. H. Evaluation of the electrochemical performance of Nafion-based actuators as a function of the ionic liquid concentration. In: XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Online: November 2021
- SANTA BÁRBARA, I. C; GONCALVES, R.; TOZZI, K. A.; BARBOSA, R.; SCURACCHIO, C. H. Influence of ion and relative humidity on IPMC sensing capacity. In: In: XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Online: November 2021.
- TOZZI, K. A; GONÇALVES, R.; SCURACCHIO, C. H; Estudo da Influência da concentração de líquido iônico nas propriedades eletroquímicas de compósitos de polímero ionomérico e metal. In: SIBAE 2020. Online. Janeiro 2021.
- TOZZI, K. A; GONÇALVES, R.; RODRIGUES, L. K.; DARDIS, T. P. M; SCURACCHIO, C. H. IPMC's de Nafion® e platina com cloreto de 1-butil-3-metilimidazol incorporado: análise térmica e elétrica. In: 15° Congresso Brasileiro Polímeros. Bento Gonçalves-RS. Fevereiro 2020.
- GONÇALVES R.; TOZZI K. A; SACCARDO M. C; ZUQUELLO A. G.; SCURACCHIO C. H. Electromechanical response of Ionomeric Polymer Metal Composites actuators. In: Sicem 2019. São Carlos-SP. Novembro 2019.
- DARDIS, T. P. M; GONÇALVES R.; TOZZI K. A; SCURACCHIO, C. H. Analysis of the counterion influence on water uptake of Ionomeric Polymer Metal Composites. In: Sicem 2019. São Carlos-SP. Novembro 2019.
- RODRIGUES, L. K; TOZZI, K. A. GONÇALVES, R; SCURACCHIO, C. H. Nafion® based IPMC's electromechanical behavior: counterion and hydration levels influence. In: Sicem 2019. São Carlos-SP. Novembro 2019.
- TOZZI, K. A; SACCARDO M. C; ZUQUELLO A. G; GONÇALVES R.; HIRANO L. A; SCURACCHIO C. H. Electrical Properties of Nafion Based Ionomeric Polymer Metal Composites with BMIM+ and Li+ incorporated at Different Hydration Levels. In: Sicem 2019. São Carlos-SP. Novembro 2019.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Compósito polímero ionomérico e metal.....	9
2.2 Nafion®.....	12
2.3 Líquidos Iônicos.....	19
2.4 Utilização de líquidos iônicos em IPMC's.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Materiais.....	31
3.2 Métodos experimentais.....	31
3.2.1 Deposição da camada de platina sobre Nafion®.....	31
3.2.2 Síntese de líquido iônico.....	34
3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	35
3.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	35
3.2.5 Absorção de água (<i>Water Uptake</i>).....	34
3.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	35
3.2.7 Simulação quântica computacional.....	36
3.2.8 Medidas de condutividade elétrica.....	38
3.2.9 Voltametria Cíclica.....	38

3.2.10 Cronoamperometria.....	38
3.2.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	39
3.2.12 Caracterização eletromecânica – força de bloqueio e deslocamento pelo tempo	39
3.3 Métodos de análise	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Síntese do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.....	43
4.2 Caracterização do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.....	43
4.3 Caracterização dos dispositivos IPMC com íons distintos.....	49
4.3.1 Micrografia da estrutura do IPMC.....	50
4.3.2 Absorção de Líquido Iônico (<i>Ionic Liquid Intake</i>).....	51
4.3.3 Absorção de água nos dispositivos e correlação morfológica por simulação computacional.....	52
4.3.4 Análise Térmica dos dispositivos.....	57
4.3.5 Análise Eletromecânica - Deslocamento e Força de bloqueio.....	61
4.3.6 Caracterização Eletroquímica.....	62
4.4 Ajuste da concentração de líquido iônico.....	74
4.4.1 Comportamento térmico.....	74
4.4.2 Absorção de água (<i>Water Uptake</i>) e propriedades eletroquímicas.....	75
4.4.3 Análise Eletromecânica: força de bloqueio e deslocamento.....	89
5 CONCLUSÕES.....	99
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	101
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Propriedades físicas do Nafion® 117 [71].....	31
Tabela 2 - Reações envolvidas na deposição de eletrodos de platina.....	34
Tabela 3 - Caracterização elétrica de soluções de [BMIM]Cl.....	49
Tabela 4 - Perdas mássicas e respectivas variações mássicas obtidas dos gráficos de TG e DTG.....	50
Tabela 5 - Resultado Ionic Liquid Intake.....	54
Tabela 6 - Valores obtidos para o teste de Water Uptake resumidos do gráfico da Figura 4.7.....	55
Tabela 7 - Dados teóricos e experimentais referentes a absorção de água do IPMC trocado com diferentes contraíons.....	59
Tabela 8 - Perdas mássicas e respectivas variações mássicas obtidas dos gráficos de TG e DTG para IPMCs com contraíons distintos.....	61
Tabela 9 - Parâmetros de EIE obtidos com o ajuste das curvas.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Diagrama de Pourbaix dos metais mais comuns para eletrodos em dispositivos IPMC e sua janela de estabilidade em relação a eletrólise da água.	2
Figura 2.1 - a) atuação de um dispositivo IPMC qualquer; b) estrutura química do Nafion® 117 ($y = 7$); c) representação esquemática da morfologia da membrana hidratada (onde C+ se refere aos contra íons) e d) representação esquemática dos eletrodos dendríticos.....	10
Figura 2.2 Representação esquemática da estrutura química dos ionômeros..	12
Figura 2.3 – Representação da micela invertida composto pela parte hidrofóbica e hidrofílica do polímero e a formação dos microcanais de migração e difusão..	13
Figura 2.4 - Modelo de rede de aglomerados iônicos para o Nafion® [64].....	14
Figura 2.5 - Esquema da evolução estrutural do Nafion® conforme o estado de hidratação do polímero [69].....	17
Figura 2.6 - Modelo de canais ionoméricos cilíndricos e paralelos [69].....	18
Figura 2.7 - Esquema da morfologia proposta para o Nafion® hidratado [87]...	19
Figura 2.8 – Cátions comuns em estruturas químicas de líquidos iônicos.....	21
Figura 2.9 – Registros de trabalhos a partir de 2006 com <i>strings</i> de pesquisa..	24
Figura 2.10. Fenômeno de relaxação reversa, adaptado de [138].....	28
Figura 3.1 – Processo utilizado para deposição de Pt em Nafion®.....	31
Figura 3.2 – Ilustração da metodologia empregada na simulação de energia de não-interação.....	36
Figura 3.3 – Sistema para medição da força de bloqueio e deslocamento pelo tempo.....	39
Figura 3.4 – Metodologia da primeira fase do trabalho: a) síntese; e caracterização do líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio através de b) RMN; c) voltametria cíclica e d) FTIR.....	40

Figura 3.5 – Metodologia da segunda fase do trabalho, na qual foram estudadas as propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas do IPMC com diferentes contraíons.....	41
Figura 3.6 – Metodologia da terceira fase do trabalho e representação do dispositivo: a) composição do dispositivo IPMC; b) representação esquemática do [BMIM]Cl trocado com o dispositivo IPMC; c) metodologia de trabalho e d) morfologia dos canais ioméricos; e) mecanismo de atuação do IPMC.....	41
Figura 4.1 – Reação de síntese do [BMIM]Cl.....	45
Figura 4.2 – Espectro RMN-1H do líquido iônico [BMIM]Cl sintetizado.....	46
Figura 4.3 – Espectro FTIR do líquido iônico [BMIM]Cl sintetizado.....	47
Figura 4.4 – Perfil voltamétrico das soluções de [BMIM]Cl nas concentrações de estudo.....	48
Figura 4.5 – TGA de soluções aquosas de [BMIM]Cl: a) TG; b) DTG.....	50
Figura 4.6 – Micrografias das visões frontal e lateral de um IPMC.....	53
Figura 4.7 – <i>Water uptake</i> do dispositivo com contraíons distintos.....	55
Figura 4.8 - Densidade de matéria circundante (moléculas de água) em relação ao contraíon de interesse: a) Contraíons positivos e ânion da cadeia lateral do Nafion®; b) contraíon orgânico [BMIM] ⁺ e SO ₃ ⁻	56
Figura 4.9 - Gráficos de distribuição radial dos diferentes contraíons na presença da cadeia lateral do Nafion®: a) contraíons utilizados, b) [BMIM] ⁺	58
Figura 4.10 – TGA dos IPMCs com diferentes contraíons: a) TG; b) DTG.....	60
Figura 4.11 – Caracterização eletromecânica; a) Deformação (4 V) e b) Força de Bloqueio (2.75 V).....	63
Figura 4.12 – a) Voltamogramas e b) cronoamperogramas dos IPMC's com diferentes contraíons.....	66
Figura 4.13 – Mecanismo de difusão de Grotthus e veicular [156].....	67
Figura 4.13 – a) Densidade de carga em função do Bias aplicado; b) Potencial de energia de Lennard-Jones obtido por simulação computacional; c) Representação do esquema de simulação; d) Posições de interação do contraíon [BMIM] ⁺ com a cadeia lateral;.....	68

Figura 4.14 – EIE dos dispositivos: a) Gráficos de Nyquist média frequência; b) Gráficos de Nyquist alta frequência; c) Circuito equivalente proposto para os dispositivos utilizados; d) Comportamento indutivo do H ⁺ ; e) Gráficos de Bode...	72
Figura 4.15 - TGA dos IPMCs com diferentes contraíons: a) TG; b) DTG.....	78
Figura 4.16 – <i>Water Uptake</i> dos dispositivos IPMC trocados com 0.1; 0.3 e 0.5 mol L ⁻¹ de [BMIM]Cl e H ⁺	79
Figura 4.17 – Voltamogramas a UR = a) 30%, b) 60% e c) 90%.....	80
Figura 4.18 – Gráficos de Nyquist para os dispositivos IPMC trocado com [BMIM]Cl nas três concentrações propostas e nas três umidades estudadas.....	83
Figura 4.19 – Gráficos de Bode Z e Φ para os IPMC trocados com [BMIM]Cl em diferentes concentrações e umidades.....	84
Figura 4.20 – Circuito equivalente utilizado para descrever o dispositivo IPMC com [BMIM]Cl.....	85
Figura 4.21 – Cronoamperometrias dos dispositivos IPMC trocados com [BMIM]Cl em diferentes concentrações e umidades.....	89
Figura 4.22 – Densidades de carga do IPMC trocado com [BMIM]Cl em diferentes concentrações e umidades.....	90
Figura 4.23 – a) Deslocamento e b) curva de força em função do tempo de aplicação de 5 V Bias.....	92
Figura 4.24 – a) Deslocamento e b) curvas de força de bloqueio em função do Bias aplicado para diferentes concentrações de umidade relativa e IL.....	94
Figura 4.25 – a) Deslocamento e b) curvas de eficiência da força de bloqueio no Bias aplicado para diferentes concentrações de umidade relativa e IL.....	96
Figure 5.1 - Dados reométricos para a membrana de Nafion [®] a) Componente elástica do módulo de torção; b) Espectro de relaxação do Nafion.....	101

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Ângstrom
A_w	Constante de Warburgh
AR	Reflectância atenuada
C	Coulomb
CA	Cronoamperometria
cm	Centímetro
CPE	Elemento de fase constante
DFT	Teoria da densidade funcional
DMTA	Análise termodinâmico-mecânica
EAP	<i>Electroactive polymers</i>
EIE	Espectroscopia de impedância Eletroquímica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
G´	Módulo de armazenamento
G´´	Módulo de perda
HER	Reação de evolução de hidrogênio
Hz	Hertz
IHP	Plano helmholtz interno (Inner Helmholtz Plane)
IPMC	Compósito polímero ionomérico e metal
kHz	Quilohertz
kV	Quilovolts
kΩ	Quiloohm
L	Indutância
mA	Miliampere

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minuto
MHz	Megahertz
mHz	Milihertz
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mS	MiliSiemens
NI	National Instruments
nm	Nanômetro
°C	Graus celsius
OER	Reação de evolução de oxigênio
OHP	Plano Helmholtz Externo (outer Helmholtz Plane)
pH	Potencial hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
Q	Pseudocapacitância
RC	Resistivo capacitivo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTIL	<i>Room temperature ionic liquid</i>
s	Segundo
SAXS	Espalhamento de raio-X de baixo ângulo
S_N2	Substituição nucleofílica do tipo 2
TG	Termogravimetria
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão da fase cristalina
T_p	Temperatura de pico
UR	Umidade relativa
V	Volts

VOC	Volatile Organic Coumponds
VC	Voltametria cíclica
Δm	Variação mássica
ΔT	Variação de temperatura
Ω	Ohm
Φ	Ângulo de fase
ω	Frequência angular
μm	micrômetro

1 INTRODUÇÃO

Polímeros eletroativos (*Electroactive polymers* – EAP) são materiais inteligentes com propriedade piezoelétrica que se deformam em resposta a estímulos elétricos externos ou geram corrente elétrica quando deformados [1–4]. Esta classe de polímeros pode ser dividida conforme seu mecanismo de condução elétrica, sendo os eEAP, condutores eletrônicos e os iEAP, condutores iônicos. Os iEAP's possuem diversas aplicações, destacando-se como matriz de célula a combustível [5–7], supercapacitores [8–10], sensores [11–13] e atuadores robóticos suaves [14–17]. Entre os atuadores suaves, compósitos do tipo IPMC (do inglês, *Ionomeric polymer metal composite*) são os mais estudados atualmente devido à possibilidade de se obter grandes deformações com aplicação de potenciais elétricos relativamente baixos (1 - 5 V) [18].

Os IPMCs possuem estrutura do tipo sanduíche, formados por eletrodos metálicos depositados em ambos os lados de um filme polimérico condutor iônico [17,19]. O Nafion® é o polímero mais utilizado para preparação destes dispositivos, pois possui elevada condutividade iônica, estabilidade química, térmica e mecânica, além de disponibilidade comercial [20]. Para que um metal possa ser utilizado como eletrodo em dispositivos do tipo IPMC, este deverá possuir estabilidade química e eletroquímica para operar nos ambientes mais diversos [21]. Além disso, é interessante que seja tenaz e resistente à fadiga, pois o dispositivo será submetido a sucessivos movimentos deformacionais, de maneira que trincas e fraturas nos eletrodos podem diminuir a vida útil do dispositivo [22]. Contudo, o grande desafio com a utilização de diversos metais como eletrodos é a sua resistência à corrosão [23]. Como a maior parte dos metais são instáveis em pHs comuns aos IPMCs, poucos materiais metálicos podem ser utilizados. Este fato pode ser observado no diagrama de Pourbaix, apresentado na Figura 1.1. Para estes dispositivos é interessante que os candidatos a eletrodos necessitem de alto potencial para que ocorra oxidação, significando que estes possuem maior estabilidade eletroquímica.

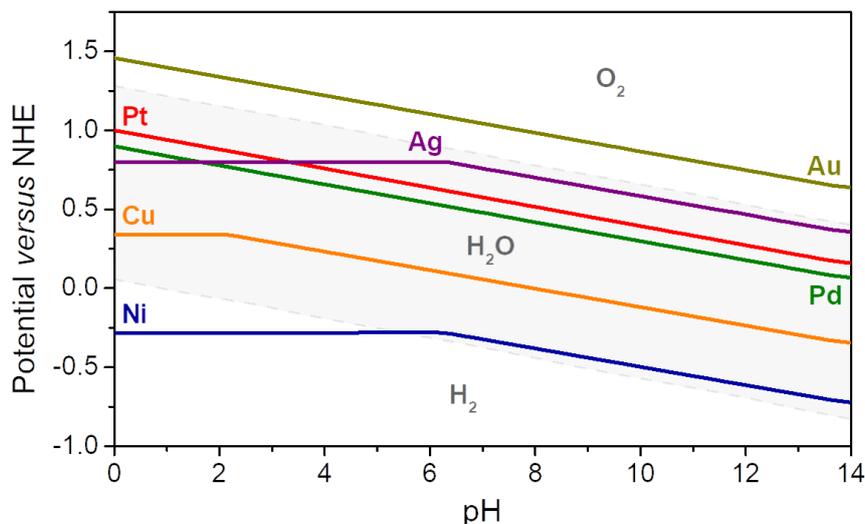


Figura 1.1 - Diagrama de Pourbaix dos metais mais comuns para eletrodos em dispositivos IPMC e sua estabilidade em relação a eletrólise da água [24].

Dessa maneira, os metais nobres Pd, Pt e Au são as melhores escolhas para eletrodos em IPMCs, considerando sua estabilidade [25]. O metal paládio não possui propriedades mecânicas satisfatórias sem que seja submetido à tratamentos térmicos de recozimento, o que dificulta sua utilização como eletrodo. Considerando os mesmos aspectos, ouro é um excelente candidato para eletrodo, pois possui propriedades mecânicas satisfatórias e elevada condutividade elétrica. Porém, embora alguns autores utilizem este material como eletrodo [26–29], a deposição a partir de complexos de ouro é complexa, pois estes possuem baixa estabilidade em solução aquosa, o que é crítico para a formação do eletrodo sobre o material polimérico. Portanto, platina torna-se a melhor opção para o processo de deposição. Este metal possui um conjunto único de propriedades que afetam diretamente o funcionamento dos IPMCs, como sua capacidade catalítica em reações de evolução de oxigênio (OER) e hidrogênio (HER) em potenciais acima de 1.23 V e 0.05 V, respectivamente [21,30,31]. O fenômeno da eletrólise da água é, portanto, inerente ao funcionamento do dispositivo. A eletrólise aumenta o consumo de corrente elétrica no dispositivo, além de afetar seu desempenho ao longo do tempo, sendo adverso à performance dos IPMCs. Logo, sua ocorrência deve ser atenuada, pois dificulta os mecanismos de difusão necessários para que o IPMC

funcione adequadamente conforme o tempo e a intensidade do potencial elétrico aplicado.

Segundo Hong [32], o princípio de funcionamento destes dispositivos consiste na migração de íons solvatados no interior dos canais ionoméricos do polímero em resposta a um campo elétrico gerado após a aplicação de uma diferença de potencial nos eletrodos metálicos. Este movimento iônico gera um gradiente de pressão interno, levando a um acúmulo anisotrópico de massa que causa a flexão do dispositivo [32,33]. Esta resposta eletromecânica varia conforme o módulo do potencial elétrico aplicado [34], contração presente no filme polimérico e o estado de hidratação do mesmo [17,25], sendo este último, relacionado às condições ambientais de operação, principalmente umidade relativa (UR) e temperatura [35]. Ainda que se considere todos estes fatores, outro fenômeno que prejudica o desempenho de dispositivos do tipo IPMC é a relaxação reversa, que é um movimento abrupto do dispositivo na direção oposta ao movimento esperado. No caso do Nafion[®], onde contra íons solvatados migram em direção ao ânodo, muitos autores acreditam que a relaxação reversa ocorre quando há saturação de contra íons no ânodo e com isso moléculas de H₂O migram na direção oposta aos cátions, causando relaxamento do dispositivo [36–38]. Porém, ainda não existe um consenso quanto à origem deste fenômeno.

O uso de outros solventes para atenuar a eletrólise e a relaxação reversa é uma prática comum na área de atuadores suaves. Nasser *et al.* [39] utilizaram etilenoglicol, glicerol e éteres cíclicos (12-coroa-4, 15-coroa-5 e 18-coroa-6) como solventes para IPMCs de Nafion[®] e Flemion[®] com vários contra íons trocados com a membrana, concluindo que, embora estes dispositivos possam ser submetidos a potenciais elétricos relativamente altos sem ocorrência de eletrólise, há uma diminuição na capacitância e velocidade de atuação quando comparado com IPMCs que utilizam água como solvente. Além disso, para solventes mais viscosos estas diminuições foram mais pronunciadas. Com relação à relaxação reversa, foi observado que quanto maior o tamanho dos contraíons, menor era o efeito de relaxação reversa.

Com relação ao uso de solventes e contraíons distintos dos habituais íons inorgânicos (Li⁺, K⁺, Na⁺), a utilização de líquidos iônicos em IPMCs para inibir

ou atenuar a eletrólise e a relaxação reversa tem crescido vertiginosamente. Estes materiais possuem um conjunto de propriedades ímpar, dentre as quais é válido citar: baixa pressão de vapor, elevada estabilidade térmica e química, elevada condutividade iônica e larga janela de operação eletroquímica [40,41]. Inúmeros trabalhos apontam que a utilização destes sais possibilitam o funcionamento de IPMC's em condições de baixa umidade [17,19,42–44], podem plastificar o filme polimérico [45], tornando-o mais flexível, além das velocidades de atuação serem próximas as dos dispositivos que utilizam água como solvente [30].

Os líquidos iônicos compostos de cátions de alquilimidazólio e ânions como haletos, nitratos, hexafosfatos e tetrafluoroboratos são os mais investigados em trabalhos onde a condutividade iônica é fundamental [46]. Na área de atuadores suaves, são inúmeros os trabalhos que utilizam líquidos iônicos de alquilimidazólio [45,47–52], porém não são exploradas as diferenças em estabilidade térmica, propriedades elétricas e reológicas de IPMCs com líquidos iônicos de cadeia alquílica de diferentes tamanhos e tampouco variando sua concentração molar. Não se sabe exatamente qual é a concentração molar mínima destas substâncias que poderia prover estabilidade térmica, eletroquímica e mecânica que correspondessem à atuação em temperaturas maiores do que a ambiente sem ocorrer perda de solvente, elevada capacitância com atenuação de eletrólise e resposta eletromecânica sem a ocorrência de relaxação reversa. Poucos trabalhos exploraram o efeito de mistura de contraíons inorgânicos como Li^+ , Na^+ , K^+ , H_3O^+ com cátions orgânicos provenientes de líquidos iônicos de alquilimidazólio, o que pode associar características de estabilidade com velocidades maiores de atuação. O trabalho mais próximo neste aspecto é de Safari *et al.* [53], que, embora tenha estudado o efeito do íon Li^+ em IPMC contendo EMIMBF_4 (tetrafluoroborato de etilmetilimidazólio), não explorou totalmente as diversas mudanças nas propriedades térmicas e elétricas que possam ter ocorrido.

Atualmente, a química computacional é utilizada para prever propriedades e características de sistemas complexos, como aqueles envolvendo compósitos poliméricos, proteínas e polímeros condutores [54–56]. Através de resoluções

analíticas das Equações de Schroedinger por métodos iterativos é possível relacionar a estrutura do sistema com as propriedades resultantes do mesmo. Sendo pouco explorada na área de atuadores suaves, é uma ferramenta útil para prever propriedades de atuadores em função das estruturas que os compõem, o que é fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Baseado no exposto até aqui, o presente trabalho propôs sintetizar e caracterizar o líquido iônico [BMIM]Cl, estudar a influência desta molécula nos dispositivos IPMC compostos de membrana de Nafion® e eletrodos de platina, comparando valores de propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas com aquelas obtidas para estes dispositivos com contraíons inorgânicos H⁺, Li⁺ e Na⁺ sob atmosfera de umidade elevada. Finalmente, foi feito um estudo variando as condições de umidade e concentração da solução aquosa de [BMIM]Cl afim de estabelecer uma concentração ótima de uso, que servirá para maximizar o uso desta molécula e permitir a utilização futura de misturas de contraíons orgânicos e inorgânicos na utilização de dispositivos IPMC.

Assim, esta tese foi dividida em três partes distintas, sendo estas:

- **Fase 1:** síntese orgânica da molécula de cloreto de 1-metil-3-butilimidazólio [BMIM]Cl a partir do solvente 1-metilimidazol e clorobutano e sua posterior caracterização estrutural através de Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, caracterização eletroquímica através de Voltametria Cíclica (VC) e medidas diretas de condutividade e análise térmica através da Análise Termogravimétrica.
- **Fase 2:** foi estudado a influência nas propriedades eletroquímicas, eletromecânicas e térmica dos dispositivos IPMC trocados com contraíons inorgânicos (Li⁺, Na⁺ e H⁺) e com [BMIM]⁺, mantendo a concentração molar e a umidade relativa do ar fixas em 0.5 mol L⁻¹ e 90%, respectivamente. Para este estudo foram realizados os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Voltametria Cíclica, Cronoamperometria, força de bloqueio, deslocamento e Análise Termogravimétrica (TG), além do teste de

Water Uptake, um experimento padrão para membranas de troca iônica (aqui realizado nos IPMCs). Nesta parte do estudo, utilizou-se pela primeira vez na área de atuadores mecânicos a Simulação Quântica Computacional, de maneira a verificar as energias de equilíbrio de cada contração com relação as cadeias laterais do polímero e a probabilidade de encontrar moléculas de água em torno das mesmas, que pode ser relacionada diretamente com a medida prática do *Water Uptake*. Ao término desta etapa foi verificado a capacidade do líquido iônico de manter a estabilidade eletroquímica, com atenuação da relaxação reversa, porém com menor eficiência eletromecânica em relação aos contrações inorgânicos.

- **Fase 3:** devido aos resultados obtidos na segunda parte do trabalho, foi realizado um estudo para determinar a concentração de [BMIM]Cl ótima para a utilização em dispositivos do tipo IPMC, ou seja, que lhes proveesse estabilidade eletroquímica e térmica com a máxima eficiência eletromecânica em três ambientes distintos (seco, médio e úmido – 30% de umidade, 60% de umidade e 90% de umidade), onde as concentrações molares das soluções aquosas de [BMIM]Cl que foram trocadas com o dispositivo IPMC foram de 0.1, 0.3 e 0.5 mol L⁻¹. Esta parte do estudo foi realizada com as mesmas caracterizações utilizadas na **fase 2**.

A originalidade desta tese configurou-se não só na profundidade e diversidade dos estudos propostos relacionados aos efeitos nas propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas dos dispositivos IPMC trocados com contrações inorgânicos e com o líquido iônico [BMIM]Cl, mas também na determinação de uma concentração molar ótima desta molécula orgânica que provê estabilidade eletroquímica e térmica com a maior eficiência eletromecânica possível. Adicionalmente a utilização da Simulação Quântica Computacional mostrou-se de grande valia para comparação entre os resultados da simulação teórica e os experimentais dos testes de *Water Uptake* e densidade de carga a dos cronoamperogramas,

algo novo e que contribui para a área de atuadores suaves, pois permite prever determinadas características e propriedades de dispositivos.

É importante ressaltar que as três fases do trabalho foram complementares umas às outras, e cada uma delas foi essencial no desenvolvimento hierárquico desta tese.

Finalmente, todo o trabalho desenvolvido permitiu maior entendimento de propriedades fundamentais e básicas de IPMCs baseados de Nafion® e platina, o que ainda era uma lacuna nesta área e que os resultados obtidos podem ainda ser expandidos e utilizados, o que significa que o trabalho poderá ter uma grande relevância ainda maior no futuro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITO POLÍMERO IONOMÉRICO E METAL

IPMC's são materiais eletroativos compostos por um filme polimérico com elevada condutividade iônica com eletrodos metálicos depositados sobre ambas as faces. Possuem propriedade piezoelétrica, se deformando em resposta a um estímulo elétrico, ou gerando corrente elétrica ao ser deformado [57]. Por este motivo, podem ser utilizados como atuadores mecânicos suaves que se assemelham a músculos biológicos, sendo também denominados de músculos artificiais [58]. Estes dispositivos possuem inúmeras vantagens com relação aos atuadores mecânicos convencionais, tais como: elevada flexibilidade, capacidade de miniaturização e biocompatibilidade [59,60]. O primeiro registro de estudo sobre compósitos de polímero ionomérico e metal ocorreu em 1939, quando foram preparados via precipitação de platina coloidal em substratos poliméricos [15]. Porém, a camada metálica sofria delaminação, inviabilizando seu uso. Com o surgimento das técnicas de deposição via pulverização catódica, novas rotas para o desenvolvimento destes compósitos surgiram. No entanto, as amostras desenvolvidas ainda apresentavam delaminação da superfície metálica [61]. Assim, foi somente em 1960, que pesquisadores da *Dow Chemical* mostraram que a característica de permeabilidade de ionômeros poderia ser utilizada para facilitar o processo de redução seletiva de sais metálicos na superfície da membrana polimérica através de agentes redutores, como o boroidreto de sódio (NaBH_4) e a hidrazina (N_2H_4) [62]. Anos mais tarde, nos anos 1980, este método foi utilizado por pesquisadores japoneses, que otimizaram a técnica e abriram caminho para o desenvolvimento de compósitos mais sofisticados [15].

Em 1998, Shahinpoor e Bar-Coen introduzem os IPMC's como materiais inteligentes multifuncionais com capacidade de atuação, conversão de energia e sensoriamento através de pesquisa apoiado pelo *Jet Propulsion Laboratory* (JPL), integrante da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*). No entanto, a ideia original de polímeros iônicos e atuadores de polímeros de gel remonta ao início da década de 1990 [13]. Em 1993, as duas primeiras patentes sobre IPMC foram concedidas para pesquisadores japoneses: Adolf *et al.* [63], e

Oguro, Takenaka e Kawami [31]. Estas patentes foram seguidas por outras relacionadas tanto a atuação quanto sensoriamento e também por outras com foco em desenvolvimento e aplicações [18].

O mecanismo de atuação dos IPMC's é baseado na migração de íons solvatados no polímero após a aplicação de um campo elétrico entre os eletrodos [60,64]. Esta migração promove um gradiente de pressão que leva ao dobramento do filme, conforme esquematizado na Figura 2.1a.

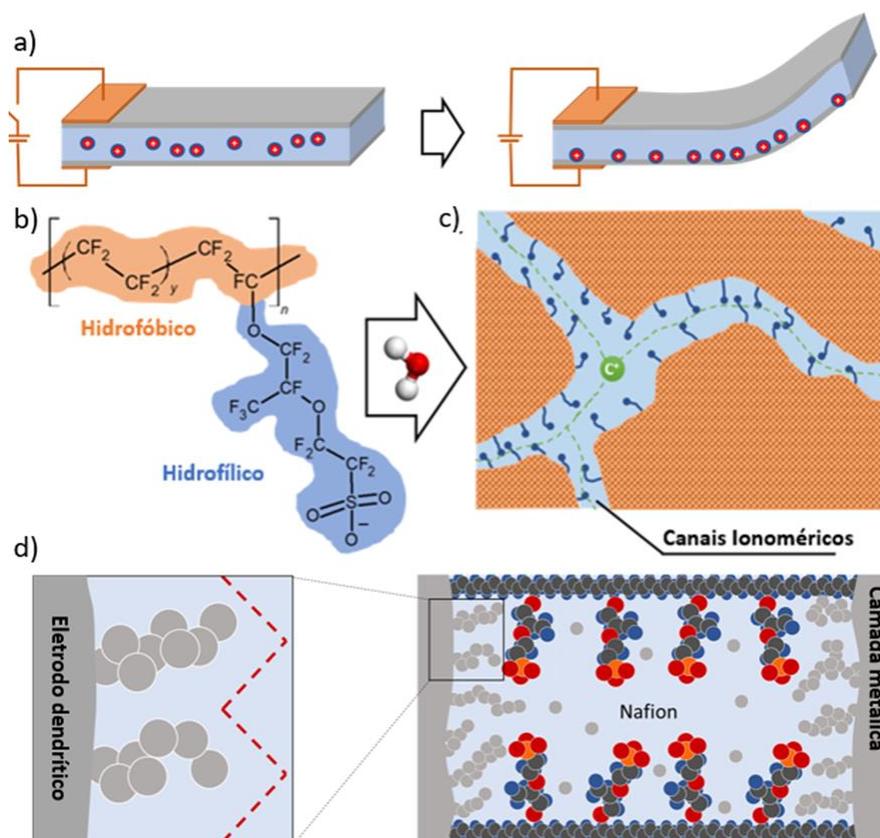


Figura 2.1 - a) atuação de um dispositivo IPMC qualquer; b) estrutura química do Nafion® 117 ($y = 7$); c) representação esquemática da morfologia da membrana hidratada (onde C+ se refere aos contra íons) e d) representação esquemática dos eletrodos dendríticos.

Devido à sua disponibilidade comercial, elevada condutividade iônica e estabilidade química, térmica e estrutural, o Nafion® é o polímero eletroativo mais comumente utilizado para a preparação de IPMCs [20]. Este possui estrutura química anfifílica: canais altamente hidrofílicos (Figura 2.1c) são formados através da aglomeração de cadeias laterais hidratadas (Figura 2.1b), que

formam uma rede percolada através da qual íons solvatados podem migrar, conferindo elevada condutividade iônica ao polímero [65], e região hidrofóbica correspondente à cadeia principal de politetrafluoroetileno, que confere rigidez e tenacidade necessária para atuação mecânica. A migração e a difusão de íons no interior do filme não depende somente do seu estado de hidratação, mas também da interação entre a fase hidrofílica e os contra íons [66], de maneira que o raio iônico e as características químicas do contra íon influenciam diretamente nas propriedades térmicas, elétricas e reológicas do dispositivo, alterando seu desempenho [32]. Para os dispositivos IPMC, podem ocorrer dois tipos de difusão: i) difusão de Grotthuss ou difusão estrutural, que ocorre quando um próton ou cátion local salta através da rede de ligação de hidrogênio, movendo-se livremente, e ii) difusão veicular ocorre quando um próton ou cátion solvatado é transportado pela rede. Cátions H_3O^+ podem se difundir pelos dois mecanismos, enquanto que maioria dos contraíons solvatados tende a seguir o mecanismo de difusão veicular devido ao movimento conjunto de sua carga e centro de massa [67–69]. Além disso, a condutividade elétrica, resistência à oxidação e a adesão dos eletrodos metálicos à superfície do filme são parâmetros importantes que devem ser levados em consideração. O método de deposição por redução de sais metálicos origina uma estrutura de eletrodos dendríticos, o que aumenta sua adesão ao polímero, assim como torna sua área superficial maior enquanto eletrodo (Figura 2.1d). Em geral, para que um metal seja usado como eletrodo no IPMC, ele deve ser quimicamente e eletroquimicamente estável nos mais diversos ambientes operacionais [21].

Assim, com o objetivo de compreender a relação entre estrutura química e morfológica do Nafion® com as propriedades fundamentais para melhorar a performance de IPMC's baseados neste polímero, inúmeros estudos propõem entender a relação entre variáveis extrínsecas (umidade do ar, temperatura, módulo do potencial elétrico aplicado) e intrínsecas ao dispositivo (tipo de eletrodo, contra íon).

O enfoque dado nas próximas seções de revisão será principalmente na estrutura e morfologia do Nafion®, nos líquidos iônicos e no uso destes em

compósitos polímero iônico e metal, fornecendo o embasamento teórico necessário para o desenvolvimento do trabalho.

2.2 NAFION®

Os ionômeros de Nafion® foram desenvolvidos e são produzidos pela *DuPont*. Outros ionômeros perfluorados similares foram desenvolvidos posteriormente por outras empresas, como por exemplo o *Flemion®*, desenvolvido pela empresa Japonesa *Asahi Glass Company* e o *Acipex®*, desenvolvido pela empresa *Asahi Chemical Industry Company* [70]. Estes polímeros são sintetizados a partir da copolimerização em bloco a cada 7 mers de poli(tetrafluoroetileno) com 1 mero do mesmo polímero, porém, este último é sulfonado com ácido difluoro[(1,1,1,2,3,3-hexafluoro-3-hidróxipropan-2-il)oxi] metano sulfônico, como explicitado nos graus m, n, x e y na estrutura química, ilustrada na Figura 2.2 [71].

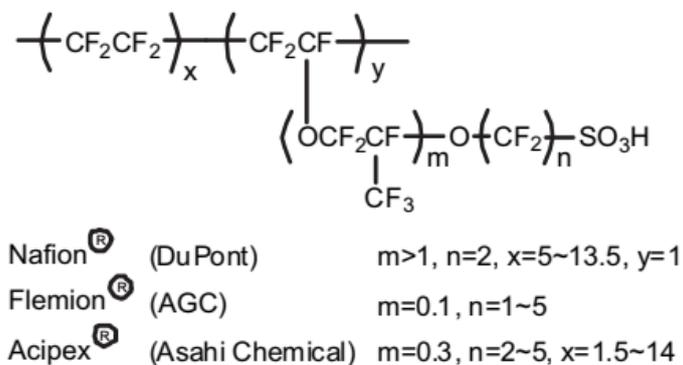


Figura 2.2 Representação esquemática da estrutura química dos ionômeros.

No caso do Nafion® 117, que será utilizado neste projeto, os parâmetros são: m=1; n=2; x=7; y=1. Assim, o nome segundo a IUPAC (do inglês – *International Union of Pure and Applied Chemistry*) deste polímero é poli(tetrafluoroetileno) – *bloco* – poli{ácido [1,2 – difluor – 2 – (1,1,1,2,3,3 – hexafluor – 3 – oxo – 2 – propanil) oxo] sulfônico} com peso equivalente a 1100 g mol⁻¹ por cadeia lateral [72]

A cadeia principal de poli(tetrafluoroetileno) está associada a fase hidrofóbica do Nafion[®], que se organiza como uma matriz amorfa contendo pequenos domínios cristalinos. Estes cristalitos conferem estabilidade mecânica, térmica e química do polímero [73]. Já os grupos sulfonados se aglomeram, formando agregados iônicos aproximadamente esféricos em uma estrutura de micelas invertidas [65]. Dentro destas micelas, contra íons móveis garantem a neutralidade do sistema. Uma quantidade suficiente de grupos sulfonados permite a coalescência destas micelas em canais que se estendem tridimensionalmente, formando uma rede percolada ao qual os contra íons solvatados podem se difundir [55–58]. A Figura 2.3 ilustra como funciona a micela invertida onde as cadeias hidrofóbicas estão ‘para fora’ e os agrupamentos hidrofílicos estão ‘para dentro’, criando os microcanais de difusão de contraíons solvatados.

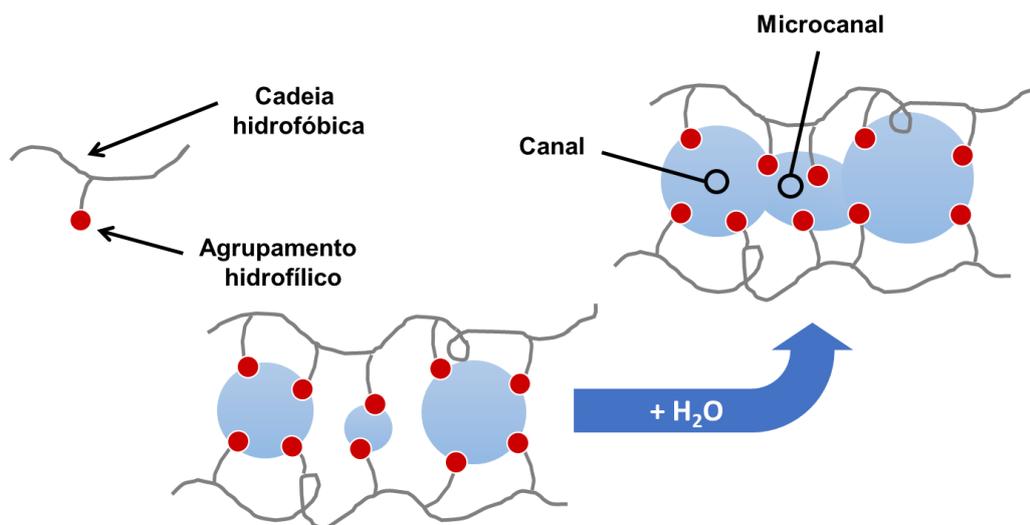


Figura 2.3 – Representação da micela invertida composto pela parte hidrofóbica e hidrofílica do polímero e a formação dos microcanais de migração e difusão.

Desde os primeiros estudos da morfologia do Nafion[®], inúmeros pesquisadores tentaram conciliar a grande quantidade de informações estruturais com as propriedades observadas para desenvolver um modelo morfológico bem definido para este polímero [70]. No entanto, existem muitos fatores que dificultam este esforço como a estrutura química aleatória do copolímero, a complexidade dos domínios cristalinos e iônicos coorganizados,

as variações morfológicas com inchamento em solvente, o grau relativamente baixo de cristalinidade e a natureza difusa e heterogênea da morfologia que leva a uma ampla gama de dimensões de domínios [75]. Atualmente, não há um modelo definitivo que explique todos os dados empíricos, porém, o modelo mais aceito e o mais ilustrativo do ponto de vista do transporte iônico e molecular é o “*cluster network model*”, proposto por Gierke *et al.* na década de 80 [70,76–78].

Este modelo merece menção especial pois, a partir de uma perspectiva histórica, foi o modelo que deu início aos estudos morfológicos e permaneceu durante muitos anos como a base conceitual para as propriedades destes polímeros, especialmente o transporte de contra íons, difusão e permeabilidade iônica [70]. Este modelo assume que ao longo da cadeia principal de poli(tetrafluoroetileno) existem aglomerados iônicos aproximadamente esféricos com diâmetro entre 30 a 50 Å organizados como micelas invertidas. A variação de diâmetro é diretamente relacionada ao estado de hidratação do polímero. As micelas se conectam através de canais cilíndricos com tamanho em torno de 10 Å [65]. Estes canais são utilizados para explicar a difusão de espécies carregadas positivamente entre e através dos aglomerados. A Figura 2.4 representa o modelo de rede de aglomerado iônico.

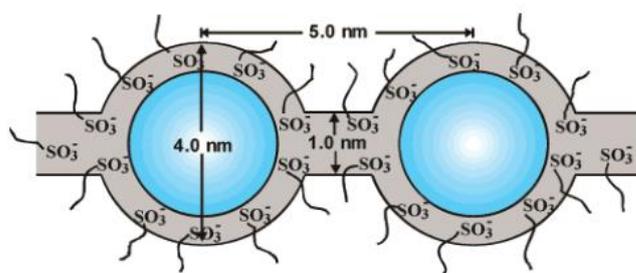


Figura 2.4 - Modelo de rede de aglomerados iônicos para o Nafion® [64].

Nos anos que se seguiram à introdução do modelo de Gierke, foram realizados estudos morfológicos mais extensos e, em muitos trabalhos, outras morfologias foram propostas. Por meio de técnicas espalhamento de Raios-X cada vez mais sofisticadas, a compreensão morfológica do Nafion® evoluiu para incluir aspectos não considerados anteriormente, como a pequena porção cristalina da cadeia principal de poli(tetrafluoroetileno) [70]. Dentre os primeiros conceitos que foram estabelecidos em relação à microestrutura estão os de

Yeager *et al.* [79] que propuseram um modelo que consiste de três regiões: porções microcristalinas oriundas da cadeia principal, uma região de interfase de grande volume livre que contém partes das cadeias laterais, água de sorção, sítios sulfonados que não foram incorporados nos agregados e parte dos contra íons na membrana e, finalmente, a região responsável pela condução iônica, composta de sítios sulfonados agregados, contra íons e a maior parte da água absorvida. As proporções entre as regiões de condução e interfase dependem diretamente dos tamanhos, valências e energias de hidratação dos contra íons. Embora os dois tipos de contra íons possuam elevada difusividade em ambas regiões, íons de baixa densidade ou de tamanho elevado difundem preferencialmente na região de interfase, enquanto íons de alta densidade de carga e energia de hidratação difundem e se aglomeram, formando a região de condução.

Outros modelos importantes que também utilizaram espalhamento de Raios X para estudos morfológicos podem ser citados. Dentre eles, o modelo de núcleo-casca (*Core-Shell Model*) modificado proposto por Fujimura *et al.* [80], modelo de ordem local (*Local-Order Model*) proposto por Dreyfus *et al.* [81], modelo lamelar (*Lamellar Model*) proposto por Litt [82], modelo tipo sanduíche (*Sandwich Model*) proposto por Haubold *et al.*, [83] e o modelo de haste (*Rodlike Model*) proposto por Rubatat *et al.* [84]. Todos estes modelos possuem em comum o fato de que os grupos iônicos se agregam na matriz polimérica para formar uma rede de aglomerados que permitem um inchamento significativo por solventes polares e um eficiente transporte iônico através desses domínios em escala nanométrica. Porém, diferem significativamente quanto à geometria e distribuição espacial dos aglomerados iônicos, sendo esta diferença associada ao estado de hidratação do polímero.

Utilizando os dados de SAXS de Gierke, Litt [82] demonstrou que os espaçamentos entre os domínios iônicos são proporcionais ao volume de água absorvida. Com base nessa observação, foi sugerido um modelo no qual os domínios iônicos são definidos como camadas na forma de micelas hidrofílicas separadas por cristais finos, segmentos lamelares [70]. Como a água é absorvida entre as lamelas, é esperado que o aumento do espaçamento interlamelar seja

proporcional à fração volumétrica de água no polímero e que o comportamento de inchamento seja completamente reversível, eliminando a necessidade de reorganização morfológica [82].

Usando um método denominado de entropia máxima (*maximum-entropy method*) para interpretar os dados do SAXS, Elliott *et al.* [85] apresentaram um padrão morfológico consistente, capaz de conciliar o comportamento de inchamento microscópico e macroscópico desses materiais. A interpretação dos dados mostra um aumento da separação média entre os aglomerados com redução simultânea no número destes conforme o estado de hidratação aumenta. Este efeito levou à conclusão de que o modelo de espalhamento estatisticamente mais provável para o Nafion[®] é o de uma morfologia de agrupamentos iônicos com escala hierárquica de estruturas [85]. Com base nestes resultados, Gebel [86] propôs uma descrição conceitual para o processo de inchamento e dissolução desta membrana polimérica. Neste modelo qualitativo, um filme polimérico hipotético contendo mais grupos sulfonados comparado com o comercial é considerado. Quando seco, contém aglomerados iônicos esféricos isolados. Com a absorção de água, os aglomerados incham, percolam, invertem estruturalmente (formando as micelas invertidas), até que, finalmente, é formado uma solução na qual estruturas em forma de haste se separam para produzir uma dispersão coloidal de hastes isoladas [86]. Este modelo é mostrado esquematicamente na Figura 2.5.

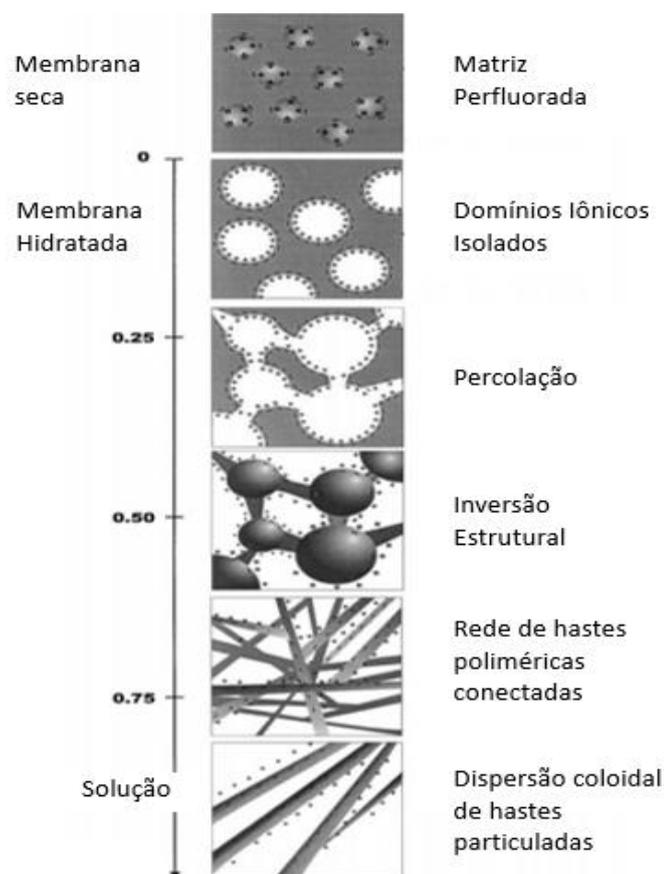


Figura 2.5 - Esquema da evolução estrutural do Nafion[®] conforme o estado de hidratação do polímero [69].

Anos mais tarde, Schmidt-Rohr e Chen [87] usando um novo método de cálculo da curva SAXS por transformação numérica de Fourier a partir de uma dada distribuição de densidade de espalhamento, apresentaram um novo modelo, no qual canais hidrofílicos longos e paralelos contendo água formam micelas invertidas cilíndricas (canais ionoméricos) que reproduzem todas as características SAXS no Nafion[®] em estado de hidratação de 20%. Além disso, o modelo explica as excelentes propriedades de transporte no interior do material [87]. A Figura 2.6 apresenta o modelo de canais ionoméricos sugerido por estes pesquisadores.

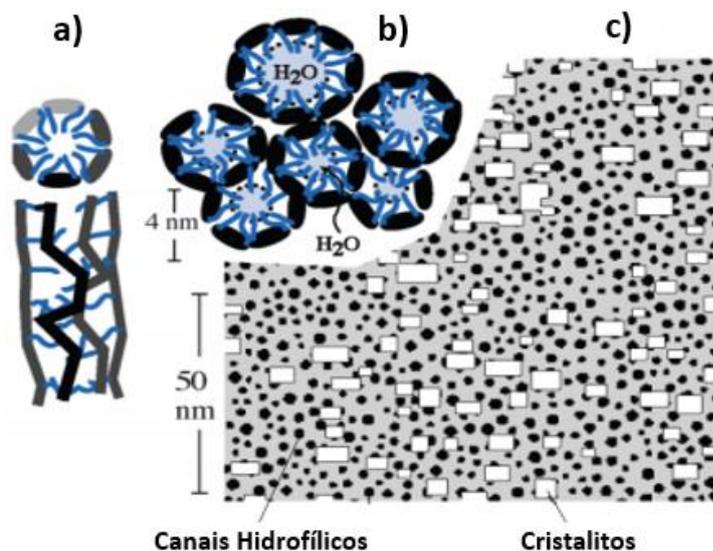


Figura 2.6 - Modelo de canais ionoméricos cilíndricos e paralelos [69].

A estrutura é composta de canais cilíndricos com diâmetro médio de 40 Å revestidos com grupos laterais hidrofílicos (Figura 2.6a e 2.6b). Os canais são localmente paralelos aos seus vizinhos e podem ser considerados como micelas invertidas cilíndricas. Esta morfologia é estabilizada por segmentos helicoidais relativamente rígidos (regiões pretas na Figura 2.6c). Além disso, espera-se que haja formação de cilindros densamente compactos em estruturas relativamente rígidas (Figura 2.6a). Esta rigidez da cadeia principal é um parâmetro importante a considerar nas simulações de dinâmica molecular do Nafion[®] hidratado [87].

Em 2011, Elliot *et al.* [88] propuseram um modelo fundamentado em informações estruturais de padrões SAXS. Utilizando da abordagem de máxima entropia e simulações de Dinâmica Dissipativa de Partículas (*Dissipative Particle Dynamics*) parametrizada com cálculos atomísticos e Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*), os autores concluíram que os agrupamentos iônicos estão intimamente ligados, mas espacialmente separados da organização em maior escala da cadeia principal de poli(tetrafluoroetileno) [88]. A Figura 2.6 ilustra a morfologia proposta, onde uma rede tridimensional contínua (canais azul-claros) de aglomerados iônicos (pontos pretos) é cercada tanto por regiões amorfas quanto cristalinas das cadeias de poli(tetrafluoroetileno) (azul escuro).

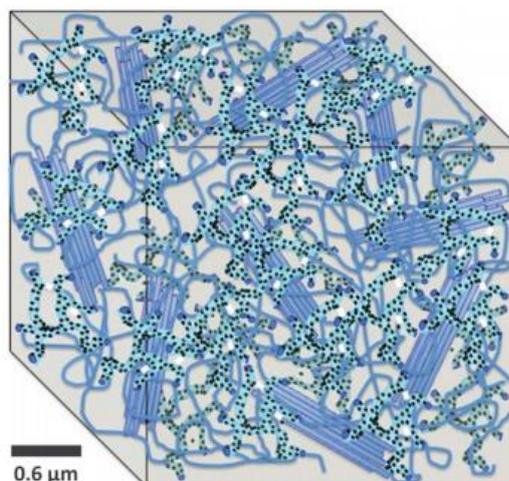


Figura 2.7 - Esquema da morfologia proposta para o Nafion® hidratado [87].

Com base nos dados obtidos e comparações com simulações computacionais, os autores concluíram que a morfologia consistindo em redes contínuas e independentes de aglomerados iônicos e cadeias de poli(tetrafluoroetileno) (Figura 2.7) é a mais plausível do ponto de vista da estabilidade termodinâmica e isotrópica. Com respeito à relação entre morfologia e propriedades de transporte, a existência de uma rede contínua de canais hidratados explica o alto coeficiente de difusão da água em Nafion® sem a necessidade de canais paralelos [88]. Este foi o último modelo proposto para descrever a morfologia do Nafion® e, atualmente, é o mais aceito.

O entendimento da morfologia do polímero utilizado neste projeto é de suma importância para modelar e aplicar técnicas de caracterização eletroquímicas, as quais ainda não são totalmente exploradas na área de atuadores mecânicos suaves.

2.3 Líquidos iônicos

Pode ser considerado como líquido iônico toda substância com estrutura cristalina iônico-covalente que esteja em estado fundido [89]. Ao longo do texto serão considerados como líquidos iônicos apenas os da classificação RTIL (do inglês, *Room Temperature Ionic Liquids*), que é, também, um consenso entre os pesquisadores da área, ou seja, se considera como líquido iônico apenas os sais com temperatura de fusão abaixo dos 100°C. Sais, de um modo geral,

apresentam alto ponto de fusão e elevada viscosidade no estado fundido, enquanto que os líquidos iônicos possuem baixa viscosidade e podem permanecer em estado líquido até em baixas temperaturas como -96°C [90,91].

A primeira síntese de líquido iônico foi realizada na metade do século 19, quando químicos realizaram uma alquilação de Friedel-Crafts catalisada por cloreto de alumínio (AlCl_3). O óleo obtido foi identificado através de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) como um composto intermediário estável de um carbocátion e um ânion de tetracloreto de alumínio [92–94]. A partir dessa síntese, se buscou combinar cátions heterocíclicos como piridínio e imidazólio para aplicação em baterias [95,96] e solventes para eletrodeposição de metais [97,98]. Embora estes líquidos iônicos tenham sido os precursores para a pesquisa na área, a reação hidrólise de tetracloreto de alumínio na presença da umidade do ar formando ácido clorídrico limitou a aplicabilidade destes materiais.

A partir do desenvolvimento de líquidos iônicos estáveis baseados de sais orgânicos hexafluorofosfatos, tetrafluoroboratos, nitratos, metanosulfonatos e haleto (brometos, iodetos e cloretos), é notório o crescimento de pesquisas na área [99]. Além da possibilidade de se modular inúmeras propriedades dessas substâncias como: hidrofiliabilidade, larga janela de operação eletroquímica e viscosidade, estas substâncias são muito utilizadas como solventes em aplicações de química verde, substituindo solventes do tipo VOC's (do inglês, *Volatile Organic Compounds*) [89,100] em catálise orgânica [101]. Atualmente, é possível encontrar relatos e considerações sobre o uso de líquidos iônicos em praticamente todas as áreas da química, o que se deve principalmente à existência de 1 trilhão (10^{12}) de combinações possíveis de cátions e ânions que podem formar estas substâncias [102]. A Figura 2.8 ilustra a estrutura química dos cátions comuns em líquidos iônicos:

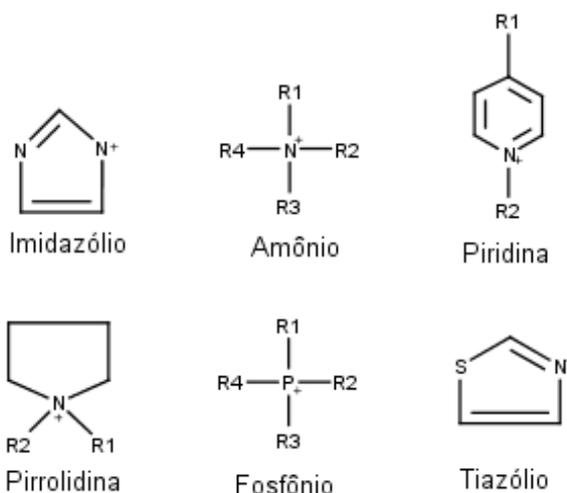


Figura 2.8 – Cátions comuns em estruturas químicas de líquidos iônicos.

As propriedades físico-químicas que difundiram o uso estas substâncias são a baixa ou negligente pressão de vapor e a capacidade de retardar chamas. Em termos de segurança, a baixíssima volatilidade inibe a necessidade de sistemas de exaustão e permite utilização de sistemas de vácuo com baixíssimas perdas durante reações químicas. Além disso, para processos de separação de substâncias como destilação ou sublimação, a utilização dos líquidos iônicos é interessante, pois permite temperaturas não aplicáveis para solventes orgânicos tradicionais, que possuem alta pressão de vapor. Finalmente, quando solventes são utilizados em reações altamente exotérmicas, o retardamento a chama é uma propriedade importante.

No que tange a aplicações eletroquímicas, a condutividade é a propriedade mais importante para estabelecer aplicações de líquidos iônicos. Gonçalves *et al.* [19] mediram a condutividade iônica do cloreto 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMCl) com concentração molar de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ através de medidas diretas em condutímetro, obtendo o valor de $12 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$. Quando comparado ao cloreto de lítio (LiCl), na mesma concentração, obteve-se $17,7 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$, sendo possível inferir que estas substâncias possuem potencial para utilização em atuadores suaves. Da mesma maneira que substituem solventes em catálise orgânica, também são utilizadas como eletrólitos líquidos em sistemas que necessitam de estabilidade eletroquímica. Pode ser citado: uso como inibidor de processos corrosivos, sendo utilizados conjuntamente com grafeno, que embora

possuam elevada condutividade elétrica, pode tornar o sistema susceptível a corrosão eletroquímica [103], uso em baterias [104–106] e em células de combustível [107,108].

Portanto, é notório que o uso de líquidos iônicos é interessante para sistemas que necessitam de condutividade iônica, estabilidade eletroquímica e baixa pressão de vapor. Os IPMC's são dispositivos que estão totalmente correlacionados com as propriedades citadas acima, pois seu mecanismo de atuação depende intrinsecamente de condução de íons. Além disso, sua estabilidade eletroquímica poder suprimir os efeitos inconvenientes da relaxação reversa e da eletrólise. Assim, a próxima seção tratará exclusivamente da aplicação de líquidos iônicos em atuadores suaves do tipo IPMC, explicitando os resultados e vieses encontrados por pesquisadores da área até então.

2.4 Utilização de líquidos iônicos em IPMC's

A revisão da literatura abaixo segue uma ordem cronológica de publicação dos artigos, buscando anexar seu conteúdo também às similaridades que foram encontradas em cada estudo.

O uso de líquidos iônicos na área de atuadores suaves é relativamente novo, sendo que os primeiros estudos reportados datam de 2006 [109–113]. Embora já reportado a eficácia do uso destas substâncias na manutenção da taxa de deslocamento dos dispositivos em ambientes secos e a diminuição da relaxação reversa, pouco foi abordado quanto a variações de concentração molar destas substâncias, tampouco a possibilidade de misturar contraíons orgânicos e inorgânicos. Esta é uma tendência que se seguiu nos estudos posteriores e até hoje é verificada.

A Figura 2.9 ilustra a discrepância do número de estudos relacionados aos líquidos iônicos propriamente ditos e seu uso em dispositivos do tipo IPMC, onde no centro de cada histograma é observado a porcentagem representativa das publicações do ano em relação ao total de artigos encontrados. Como é esperado, as pesquisas em líquidos iônicos possuem um rol de publicações muito grande devido às inúmeras possibilidades de aplicação, porém o baixo número de registros na área de atuadores dá a ideia de que ainda existem

estudos possíveis de serem feitos, bem como aspectos que ainda não foram explorados.

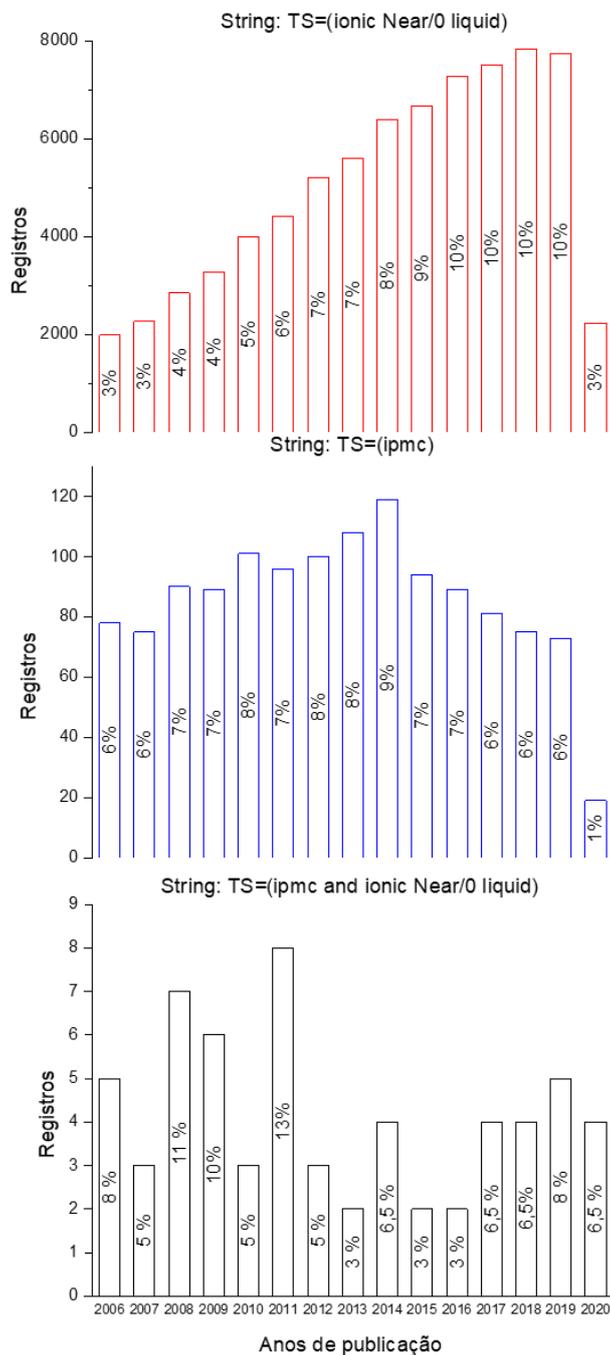


Figura 2.9 – Registros de trabalhos a partir de 2006 com as *strings* de pesquisa.

Vohnout [114] foi o primeiro autor a utilizar o cátion de líquido iônico 1-butil-3-metil-imidazólio, porém não fornece informações do ânion, tampouco da

concentração de líquido iônico utilizada e outros fatores como o tempo necessário para atingir equilíbrio de inchamento entre o IPMC e o líquido. Kim *et al.* [115] analisou a influência de eletrodos de metais distintos (Pt, Au e Pd) nas propriedades mecânicas e térmicas sob Tração, Análise Dinâmico-Mecânica e Calorimetria Diferencial de Varredura de IPMC's com contraíons H⁺. Também foram realizados os mesmos testes em um dispositivo com eletrodo de Pt e trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metil-imidazólio (EMI-Tf) como contraíon. Os autores concluíram que o IPMC com eletrodo de ouro é mais rígido devido aos maiores valores de módulo, T_g e T_m devido à morfologia de camadas pequenas densamente empacotadas. Embora tenha obtido propriedades sob tração com valores menores, o IPMC contendo líquido iônico apresentou as melhores propriedades de amortecimento devido ao seu elevado módulo de perda (E''). Ainda que os autores apenas citem que o valor obtido resulta de interação entre as cadeias do Nafion[®] com o EMI-Tmf, a hipótese mais válida seria a de que o líquido iônico plastifica as cadeias do polímero, afastando-as umas das outras, conferindo maior flexibilidade. Além disso o estudo não leva em consideração que as mudanças nas condições ambientais afetam diretamente as propriedades viscoelásticas dos dispositivos, de maneira que a afirmação referente a maior rigidez de um certo dispositivo não dependerá somente do eletrodo metálico, mas também do contraíon e da umidade relativa ao qual o teste é realizado, bem como da quantidade de água absorvido por cada dispositivo.

Trabalhos como os de Kim *et al.* [116] e Kim *et al.* [117] utilizam IPMC's com líquidos iônicos apenas para explorar o efeito de atuação em ambientes secos, optando por não explorar todas as características físico-químicas que podem surgir, já que estes trabalhos se associam diretamente as aplicações eletrônicas de controle e modelamento. Porém, é notório outros trabalhos como o de Leo *et al.* [118] que buscam adaptar a estrutura do Nafion[®] para alcançar propriedades desejadas, como o acúmulo de carga na interface entre os eletrodos. Neste trabalho foram estudadas diferentes quantidades de ramificações em poli(sulfona) sulfonada, onde o polímero era ramificado com óxido de fosfina e onde os eletrodos eram dopados com partículas de RuO₂ em uma fração volumétrica variando de 0% a 45% com várias camadas de ouro

depositadas, reduzindo a resistividade da superfície. Por meio da EIE, foi possível inferir um limiar de percolação à medida que a fração volumétrica de RuO₂ e a absorção de água do ambiente aumentam, obtendo condutividade iônica aproximadamente duas ordens de magnitude maior do que o polímero não dopado. Além disso, a absorção de água não afetou o *intake* necessário do líquido iônico usado como contraíon, EMIMTf (1-etil-3-metil-trifluorossulfonato) para medições de condutividade iônica. Os valores do módulo de impedância *versus* frequência dos eletrodos sugerem uma relação direta entre o conteúdo volumétrico das partículas de RuO₂ e a resistência da camada de polímero. Para este transdutor incomum do IPMC, um circuito equivalente do tipo RC foi usado para o ajuste dos dados, o que pode ser criticado devido à complexidade deste sistema como um todo. Em um estudo similar, Zhang [119] utilizou o mesmo líquido iônico, mas também incorporou solução de NaCl 0,2 mol L⁻¹ e foi o primeiro autor a reportar que ambos contraíons (EMIM⁺ e Na⁺) participavam do processo de transporte de carga e atuação mecânica.

Por outro lado, a influência do ânion no funcionamento do IPMC contendo o mesmo contraíon (EMIM⁺) foi investigada por Lee *et al.* [120] e Lee *et al.* [121]. No primeiro trabalho, foi utilizado eletrodos de Cu/Ni, que são altamente susceptíveis à corrosão. Devido ao seu caráter menos ácido, somente o composto do ânion bis(trifluorometanosulfonilimida) foi capaz de manter a durabilidade dos eletrodos. Apesar do autor obter medidas de força de bloqueio elevadas, o dispositivo possuiu uma constituição muito específica em termos de contraíons e tampouco foram feitas medidas em ambientes distintos, de modo que não pode ser concluído que o aumento da força de bloqueio (*blocking force*) também se daria em ambientes mais úmidos e com contraíons distintos, já que existem estudos mais atuais [17] que mostram que estas são variáveis que influenciam fortemente o valor de propriedades eletromecânicas. Já no segundo trabalho citado, um aspecto importante é o contraste entre a estabilidade térmica e a elétrica. Através de Análise Termogravimétrica e Voltametria Linear, os autores inferiram que os ânions menos básicos (Br⁻ e NO⁻), portanto menos capazes de abstraírem o hidrogênio mais próximo do anel imidazólio conferem maior estabilidade térmica para o dispositivo, porém, ânions com menor

movilidade aniônica (em solução aquosa) como o trifluoroacetato (TA^-) e o acetato (AcO^-) conferem maior estabilidade eletroquímica devido à menor tendência à oxidação no ânodo. Além disso, o líquido iônico com o ânion TA^- conferiu maior estabilidade eletroquímica ao sistema devido à elevada capacidade de retirada de elétrons dos flúores da estrutura, enquanto que elevada mobilidade dos ânions Br^- e NO_3^- tornou sua decomposição na formação da dupla camada elétrica na interface entre o eletrodo e os eletrólitos muito rápida, diminuindo a estabilidade eletroquímica. Utilizando três líquidos iônicos distintos ($[\text{EMIM}]\text{BF}_4$, $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ e $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$), os quais foram absorvidos pelo filme de Nafion[®] por 48 horas em temperatura ambiente, Kikuchi *et al.* [122–124] investigaram propriedades eletromecânicas como deslocamento pelo tempo em potenciais elétricos constantes (1, 2 e 3 V) sob atmosfera de umidade controlada (20%, 40%, 60% e 80%) através de sistema de aquisição com sensor de deslocamento a laser para dados eletromecânicos, propriedades eletroquímicas como a resistência e capacitância dos dispositivos através de EIE, além de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier para analisar a absorção dos cátions e ânions dos líquidos iônicos na membrana de Nafion[®]. Os dados obtidos mostram que a curvatura de flexão é maior à medida que a resistência do IPMC diminui e a umidade aumenta, e que o líquido iônico imiscível com a água, $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, apresenta as melhores respostas eletromecânicas. Os autores propuseram um circuito equivalente para dispositivos IPMC baseado no circuito de Randles, e inferiram pelos espectros de infravermelho que somente os cátions são absorvidos pela membrana como contraíons e que o conteúdo de água no interior destas membranas em condições ambiente é menor do que 5% do encontrado em Nafion[®] em água.

Trabalhos que buscam modelar o comportamento dos IPMC's através de modificação das equações de Nernst-Planck [125,126], desenvolver robôs biomiméticos baseados de IPMC [127], substituir eletrodos de metais por novos eletrodos baseados de carbono ou polímeros condutores [128–130], modificar matrizes de polímeros ioméricos através de funcionalização por radiação γ [131], óxido de grafeno [132], eletrofiação com nanotubos de carbono [133], e sintetizar polímeros com morfologias complexas [134] usam majoritariamente

líquidos iônicos como contraíons para prover estabilidade de operação seja qual for o ambiente, o que facilita o modelamento matemático, além de aumentar a estabilidade eletroquímica na interface com o eletrodo, e torna comparações com dispositivos de Nafion[®] e água mais simples de serem feitas. Na área de atuadores suaves este é um viés importante para comparações de novos polímeros e eletrodos, bem como para o desenvolvimento de modelos teóricos para prever o comportamento eletromecânico dos dispositivos.

A teoria mais aceita é de que relaxação reversa ocorre quando essas moléculas de H₂O migram na direção oposta, causando a relaxação reversa [135]. Em relação a este, dois estudos podem ser discutidos. O primeiro, feito por Kim *et al.* [136], associa o fenômeno da relaxação reversa em IPMC's à formação de óxido de platina em potenciais maiores do que 1 V, onde o uso do líquido iônico [BMIM]PF₆ atenuou este efeito colateral. O autor utilizou obteve dados de cronopotenciometria ao mesmo tempo em que o deslocamento dos dispositivos era medido, de maneira que os resultados mostram que IPMC's com água como solvente apresentavam o efeito de relaxação reversa com menores deslocamentos quando comparados com os IPMC's contendo líquido iônico, que não apresentavam relaxação reversa e possuíam deslocamentos maiores. Porém, este trabalho não está de acordo com outros mais atuais, como o de Saccardo *et al.* [17] que mostra que IPMC's contendo água como solvente e H₃O⁺ como contraíon, possuem maiores deslocamentos independentemente da umidade na qual é feito a medida, e tampouco parece haver uma associação clara da formação do óxido de platina com a relaxação reversa, visto que não foi encontrada nada similar na literatura associada aos atuadores suaves. Vunder *et al.*[137], por outro lado, comparou IPMC's distintos quanto às matrizes e eletrodos e verificou que a relaxação reversa ocorria independentemente do tipo do eletrodo e do polímero, conjecturando que este fenômeno só pode ser compreendido em sua totalidade ao estudar os movimentos das cadeias poliméricas, da água e dos contraíons contidos nos canais ionoméricos dos dispositivos. A Figura 2.10, adaptado de [138] ilustra o fenômeno da relaxação reversa.

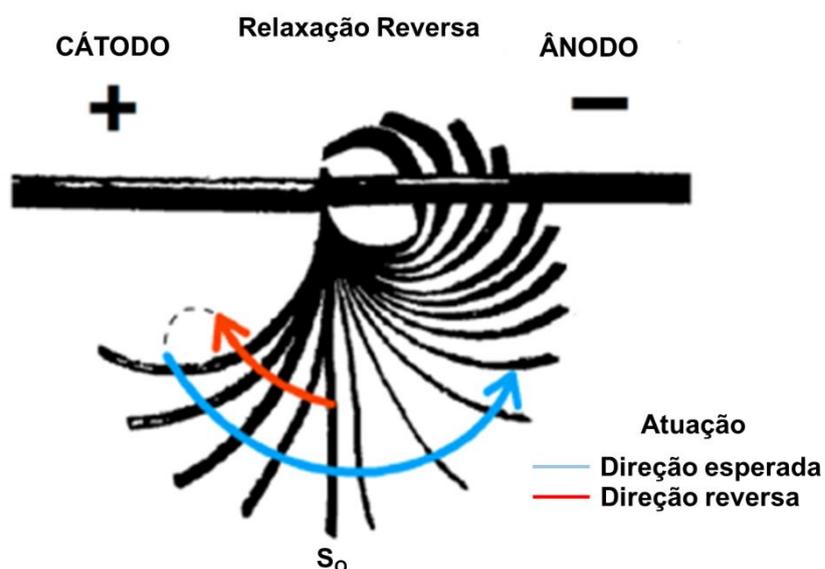


Figura 2.10. Fenômeno de relaxação reversa, adaptado de [138].

Em relação aos valores de propriedades eletromecânicas e eletroquímicas de IPMC's com contraíons inorgânicos, Sun *et al.* [139] foram os primeiros autores a abordar estas propriedades com três tipos de solvente (poli(etilenoglicol), [BMIM]BF₄ e [BMIM]PF₆) e três cátions (Li⁺, Na⁺ e K⁺). Segundo o autor, os resultados mostraram que o solvente pode afetar o ciclo de vida útil e o deslocamento do IPMC sob tensão e sinal de frequência dinâmicas, enquanto os contraíons podem influenciar apenas as propriedades de atuação sob tensão dinâmica. Este resultado é criticável, pois nenhum teste de EIE foi feito, sendo os dados coletados somente por sistemas de aquisição digitais e osciloscópios acoplados. Gonçalves *et al.* [19], mostraram através de EIE as diferenças entre os mecanismos de difusão dos contraíons (Grotthuss e veicular) as quais afetam diretamente os valores de propriedades eletroquímicas no domínio de frequência, e, conseqüentemente as eletromecânicas. Além disso os contraíons afetam diretamente o ciclo de vida útil do dispositivo, fato demonstrado por ensaios de envelhecimento eletroquímico de perda de massa por ciclos de atuação.

Portanto, buscar melhorias de performance através da combinação de contraíons inorgânicos e orgânicos não é uma ideia totalmente nova, porém ainda merece atenção especial devido ao baixo número de estudos com essa

abordagem e ao pequeno número de caracterizações térmicas, elétricas e reológicas feitas até agora. Safari *et al.* [140] possuem o trabalho com a abordagem mais próxima da citada acima. Neste estudo, foram investigadas as propriedades eletroquímicas e eletromecânicas de IPMC's contendo diferentes combinações entre H_3O^+ , [EMIM]BF₄ e íons Li^+ provenientes do sal LiBF₄. É válido ressaltar a preocupação do autor em utilizar sais com o mesmo ânion (BF₄⁻), prática que também foi utilizada no presente projeto com o ânion (Cl⁻). Os autores observaram através de Voltametria Cíclica, EIE e Deslocamento de Ponta (do inglês, *Tip Displacement*) que os dispositivos contendo Li^+ possuem o comportamento mais próximo de um capacitor ideal, possuindo o maior valor de capacitância entre os dispositivos analisados. No entanto, foi perceptível que ao aumentar as concentrações molares de LiBF₄ (entre 0,05 – 0,5 mol L⁻¹) o comportamento passa de sinérgico para antagônico em termos de valores de capacitância. Finalmente, com relação ao teste eletromecânico, o dispositivo com maior valor de capacitância também obteve o maior deslocamento em toda faixa de potencial elétrico aplicado (1 – 7 V), porém os dados em relação às diferenças de concentração de Li^+ para este teste não foram mostrados. Embora este seja o único trabalho encontrado com abordagem mais próxima deste projeto, os autores não fornecem os valores das concentrações do líquido iônico utilizado e não abordaram efeitos de outros contraíons inorgânicos nas propriedades medidas, tampouco exploram propriedades reológicas e térmicas dos IPMC's.

Em relação ao tamanho do radical alquila ligado ao anel imidazólio dos líquidos iônicos, não foi encontrado nenhum estudo que relacionasse esta questão estrutural com propriedades eletroquímicas, térmicas ou reológicas.

Finalmente, é válido ressaltar que todos os ensaios eletroquímicos e eletromecânicos feitos no presente trabalho foram realizados em ambiente de umidade controlada, ou em um nível (90%) ou em três níveis: 30%, 60% e 90%, como mencionado anteriormente. Esta prática já era comum ao grupo de pesquisa SMaRT, do DEMa-UFSCar, o qual o aluno faz parte, tendo publicado dois artigos científicos com essa abordagem [17,19].

Na próxima seção é discutido a metodologia que foi empregada para o desenvolvimento desta tese.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O polímero que foi utilizado para preparar os dispositivos IPMC no presente projeto é o Nafion[®] 117, patente da DuPont. Na Tabela 1 são descritas algumas de suas propriedades. Esta série de polímeros possui peso molecular equivalente a 1100 g mol⁻¹ por cadeia lateral.

Tabela 1 – Propriedades físicas do Nafion[®] 117* [71].

Espessura da membrana (μm)	Condutividade (mS cm⁻¹)	Resistividade (Ω cm)
200 μm	100	10

* Nafion[®] 117 imerso em água deionizada à 25°C.

Os materiais utilizados para a deposição de platina sobre o Nafion[®] foram os seguintes: boroidreto de sódio (NaBH₄), cloreto de aminoplatina (Pt(NH₃)₄(Cl)₂), cloreto de hidrogênio (HCl), dióxido de hidrogênio (H₂O₂). Para a síntese do líquido iônico BMIMCl foram utilizados: acetonitrila (CH₃CN), acetato de etila (CH₃COOC₂O₅), metilimidazol (C₄H₆N₂), clorobutano (CH₃(CH₂)₃Cl), e pentóxido de fosfato (P₂O₅). Todos os produtos foram utilizados como recebidos, tendo sido adquiridos da Sigma-Aldrich com pureza de 99%.

3.2 Métodos experimentais

Nesta seção são descritos os métodos de preparação dos dispositivos e dos líquidos iônicos, bem como as caracterizações que foram conduzidas durante o projeto.

Ao final da seção é descrito e ilustrado o método utilizado para o desenvolvimento do trabalho em si.

3.2.1 Deposição da camada de platina sobre Nafion[®]

O método utilizado para a preparação das amostras de IPMC foi baseado no procedimento desenvolvido por Oguro [141] e adaptado por Hirano [142], sendo otimizado pelo Grupo de Pesquisa SMarT. Este método é baseado na

redução de íons adsorvidos pela membrana polimérica (do inglês, *electroless plating*) e o procedimento pode ser dividido em 3 etapas, dentre elas, preparação da superfície da membrana, difusão iônica, deposição (redução do sal metálico). A Figura 3.1, bem como a Tabela 2 descrevem os processos envolvidos. Uma descrição detalhada também é fornecida.

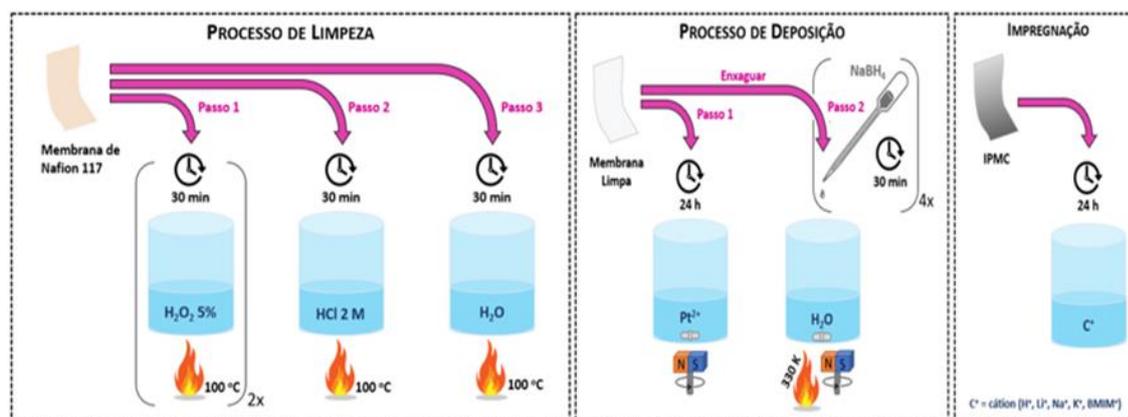


Figura 3.1 – Processo utilizado para deposição de Pt em Nafion®.

1) Preparação da superfície do polímero

- i. Limpeza da superfície: Imerge-se o polímero em uma solução 5% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), aquecida entre 60 e 70°C durante 30 minutos por duas vezes. Para preparar esta solução, para cada 50 ml de H_2O deionizada deve-se adicionar 2,5 ml de H_2O_2 . Após a limpeza, a membrana será enxaguada com água deionizada.
- ii. Tratamento com HCl : o polímero foi tratado com $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (2 mol L^{-1}) a 100°C durante 30 minutos para remover impurezas e permitir trocas iônicas. Após isso, a membrana é lavada com água deionizada.
- iii. Tratamento com água: O polímero foi tratado com água deionizada a 100°C durante 30 minutos para remover o ácido em excesso e para inchar.

2) Difusão iônica (adsorção)

- i. Uma solução de complexo de amino platina ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) que contenha 3mg de Pt^{2+} por cm^2 da membrana a ser recoberta foi preparada. Como cada grama de complexo continha apenas 0,584 g

de Pt, para cada cm^2 de amostra, adicionou-se 5,24 mg de $([\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2)$. Após o preparo da solução, a amostra foi colocada no suporte para evitar o máximo de contato possível.

- ii. O polímero foi submergido na solução do complexo, e após isso, foi acrescentado 1 ml de hidróxido de amônio 5% para cada 100 mg de Pt^{+2} em solução. Como pode ser observado, o cálculo foi baseado em volume/volume, sendo assim, para cada 100 ml de H_2O foram adicionados 5 ml de hidróxido de amônio. Após isto, o polímero foi mantido em repouso na solução sob temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas.

3) Deposição (etapa da redução)

- i. Foi preparado uma solução aquosa de NaBH_4 à 5% (p/p). Para cada 100 ml de H_2O foram adicionados 5 g de NaBH_4 . Foram utilizados entre 0.4 e 0.5 mL de solução de boroidreto por cm^2 de amostra.
- ii. O polímero foi lavado e agitado em água deionizada à 60°C . Foram necessários pelo menos 6 ml de água por cm^2 de membrana.
- iii. Ainda sob agitação, alíquotas da solução de NaBH_4 foram adicionadas a cada 30 minutos por 4 vezes. Após mais uma etapa de limpeza com água, o dispositivo foi condicionado com o(s) contraíon(s) de interesse, para tanto o dispositivo foi submerso na solução aquosa por 24h.

Tabela 2 - Reações envolvidas na deposição de eletrodos de platina.

Reação	Descrição
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2] + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+(\text{in Nafion}^{\text{®}}) \rightarrow$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{+2}(\text{in Nafion}^{\text{®}}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	Hidrólise
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{+2}(\text{in Nafion}^{\text{®}}) \rightarrow \text{Pt}^{2+}(\text{in Nafion}^{\text{®}}) + 6\text{NH}_3$	Ativação do complexo
$\text{Pt}^{2+}(\text{in Nafion}^{\text{®}}) + 2\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{Pt}^0 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{Na}^+(\text{in Nafion}^{\text{®}})$	Reação redox
$\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2$	Desproporcionamento
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2] + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+(\text{in Nafion}^{\text{®}}) +$ $2\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}^0 + 7\text{H}_2 + 2\text{Na}^+(\text{in Nafion}^{\text{®}}) + 2\text{B}(\text{OH})_3$ $+ 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + 6\text{NH}_3$	Reação Global

Pode ser notado, também, que a troca iônica entre IPMC e contraíons já é descrito na Figura 3.1, sendo a última etapa do procedimento. Sendo assim, este procedimento não é novamente abordado.

3.2.2 Síntese de líquido iônico

O método utilizado para sintetizar o [BMIM]Cl é o mesmo do trabalho de Trindade [143], que é baseado na síntese de líquidos iônicos de Dupont *et al* [40].

O procedimento de síntese do [BMIM]Cl é descrito abaixo. Como o reagente que fornece o radical alquila (clorobutano) está em excesso, a quantidade descrita abaixo foi suficiente para a síntese do [BMIM]Cl.

Um balão de Schlenck de 2 L e de fundo redondo foi equipado com: banho de óleo de aquecimento, adaptador de entrada de nitrogênio, adaptador interno de termômetro, agitador mecânico suspenso e um condensador de refluxo. O balão foi condicionado com nitrogênio para garantir atmosfera inerte e foram colocados 82,1 g (1 mol – 80 mL) de N-metilimidazol destilado, 100 mL de acetonitrila (CH₃CN) seca previamente com pentóxido de fósforo (P₂O₅) e 111,1 g (1,2 mol – 125 mL) de 1-clorobutano em um refluxo suave (temperatura interna entre 75 - 80°C). A solução foi aquecida sob refluxo por 48 horas e depois

resfriada à temperatura ambiente. O material volátil foi então removido da solução amarela resultante sob pressão reduzida. O óleo amarelo claro restante foi redissolvido em acetonitrila seco (250 mL) e adicionado gota a gota com auxílio de uma bureta a uma solução de 1000 mL de acetato de etila seco previamente com pentóxido de fósforo (P_2O_5), e um cristal nucleador de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl) colocado em um balão Schlenck de fundo redondo de 2 L equipado com um adaptador de entrada de nitrogênio e um agitador mecânico.

O sal de imidazólio cristalizou exotermicamente imediatamente e, após a adição de toda a solução de acetonitrila, o balão foi resfriado a -10°C por 2 horas. A solução restante foi removida por filtração à vácuo e o sólido branco resultante foi seco sob pressão reduzida (0,1 mbar) a 30°C por 6 horas, obtendo o produto cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio na quantidade de 289,5g (rendimento 89%).

3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, em atmosfera de nitrogênio (50 ml/min), variando a temperatura de 25° até 600°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. As amostras de IPMC tinham aproximadamente 10 mg e foram condicionadas com os contraíons inorgânicos (Na^+ , Li^+ e H^+) e o [BMIM]⁺. Foi feito também a análise termogravimétrica das soluções aquosas de [BMIM]Cl.

3.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H foi registrado com um espectrômetro da Bruker operando a 400 MHz. Este teste teve como objetivo confirmar a estrutura do líquido iônico sintetizado e confirmar sua pureza. Este teste foi realizado nas dependências da *Università degli Studi di Roma Tor Vergata*.

3.2.5 Análise de Absorção de Água (*Water Uptake*)

O objetivo desse ensaio foi avaliar a influência do contra-íon e das diferentes UR (30, 60 e 90%) no processo absorção de água no IPMC. Portanto,

o ensaio foi realizado utilizando os diferentes contra-íons (H^+ , Li^+ , Na^+ , $[BMIM]^+$) em diferentes UR (30, 60 e 90%). Para tanto, o IPMC foi imerso em uma solução aquosa 0.5 mol L^{-1} dos cloretos de cada contra-íon por 24 horas e após esse processo foi seca em estufa a vácuo a 80°C por 24 horas. Posteriormente a amostra foi condicionada em ambiente com UR controlada e pesada em balança de precisão (0,001g) modelo DV215CD em intervalos de aproximadamente 20 minutos por 6 horas. O percentual de absorção de água foi calculado pela Equação 3.1:

$$WU = \left(\frac{m_w - m_d}{m_d} \right) * 100\% \quad (\text{Eq.3.1})$$

Onde, m_w é a massa úmida após absorção de água e m_d é a massa seca após secagem. Somente para o líquido iônico a concentração molar foi variada.

3.2.6 Espectroscopia de Transmissão no Infravermelho por Transformada de Fourier – Reflectância Total Atenuada (ATR)

O espectro ATR-FTIR foi registrado no modo de transmissão de 4000 a 400 cm^{-1} com um espectrômetro Perkin-Elmer Spectrum 2 IR em módulo ATR equipado com um cristal de seleneto de zinco. Um fundo foi executado e o espectro da amostra de $[BMIM]Cl$ foi normalizado em relação aos espectros de fundo. Foram feitas 32 varreduras no total.

3.2.7 Simulação quântica computacional

Os experimentos teóricos foram separados em três partes. Na primeira, foram simulados os contra-íons em uma caixa preenchida com água, de modo a verificar o comportamento da camada de solvatação de cada contra-íon. Após simular também a cadeia lateral em água, a segunda parte consistiu em verificar o efeito da cadeia lateral no comportamento da camada de solvatação dos cátions, simulando-os separadamente em água e na presença do grupo lateral. Os cálculos de Dinâmica Molecular (DM) foram realizados usando o programa Gromacs [144] com o campo de força OPLS-AA [141–143]. A temperatura do sistema foi acoplada a um termostato de Berendsen com um tempo de

acoplamento de 0,1 ps. As Interações Eletrostáticas de longo alcance, bem como as de Coulomb de curto alcance foram cortadas em 0,7 nm. A visualização dos resultados foi feita no *Visual Molecular Dynamics* [148].

Os experimentos teóricos para o cálculo da energia de não interação foram realizados utilizando software semi-empírico MOPAC2016 [149] com o Hamiltonian PM7 [150]. As estruturas químicas foram feitas no Molden 5.8.2 [151,152], que também foi usado como visualizador destas. Após esboçadas, as estruturas foram otimizadas no nível semi-empírico, usando o PM7 para obter a estrutura mais estável. A cadeia lateral perfluoro-vinil-éter sulfonada foi utilizada como substrato para a simulação da interação do contraíon. Para isso, os contraíons inorgânicos (Na^+ , Li^+ e H^+) e o $[\text{BMIM}^+]$ foram colocados a uma distância não interativa do substrato e, posteriormente, essa distância foi diminuída sistematicamente para verificar a nova energia do sistema. Essa energia relativa à distância de não interação é definida como zero para construção do gráfico de energia potencial de Lennard-Jones. Todos os cálculos foram realizados em água como solvente contínuo, modelada pelo COSMO (modelo de solvente tipo condutor) [153]. A Figura 3.2 ilustra a metodologia empregada nas simulações.

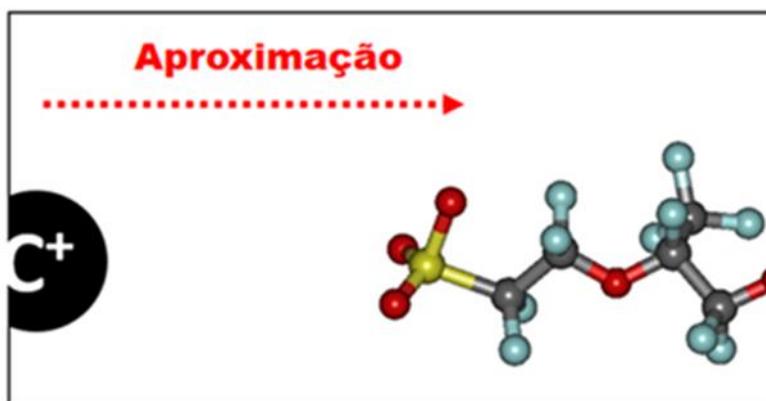


Figura 3.2 – Ilustração da metodologia empregada na simulação de energia de não-interação.

3.2.8 Medidas de condutividade elétrica

Foram feitas medidas de condutividade em condutímetro de bancada da marca MS. Esta medida foi utilizada para comparar as condutividades das soluções de contraíons inorgânicos com os líquidos iônicos.

3.2.9 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram registrados em taxa de 100 mV s⁻¹ no intervalo de potencial de -5 V a 5 V *versus* Ag/AgCl/KCl_{sat} em solução aquosa dos líquidos iônicos que foram abordados na primeira fase do trabalho em concentrações de 0.1, 0.3 e 0.5 mol L⁻¹. Para os IPMC's as voltametrias cíclicas foram feitas no modo dois eletrodos (*Bias*). Estes testes foram realizados no equipamento PalmSens4 da PalmSens. As voltametrias tiveram como objetivo avaliar o comportamento resistivo-capacitivo dos dispositivos, bem como das soluções de [BMIM]Cl, verificando os valores de corrente capacitiva associada à formação da dupla camada elétrica.

3.2.10 Cronoamperometria

As cronoamperometrias avaliaram a densidade de carga dos dispositivos IPMC. Estas medidas foram realizadas em modo dois eletrodos no intervalo de diferença de potencial de 0.5 – 5.0 V com carga/descarga de 60 s entre cada aumento de 0.5 V, sendo possível observar o carregamento/descarregamento das amostras de IPMC em toda a faixa de diferença de potencial aplicado. Sendo o processo de carga e descarga dos dispositivos similar ao de circuitos RC (resistivo-capacitivo), as densidades de cargas em todas as voltagens aplicadas podem ser calculadas através da integração direta dos cronoamperogramas (corrente (i) x tempo (t)) conforme a equação 1 abaixo.

$$\int i dt = \int dQ \quad (\text{Eq. 3.2})$$

3.2.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os dados de impedância foram obtidos utilizando um analisador de resposta em frequência com uma amplitude de 10 mV e faixa de frequência entre 10 MHz a 40 mHz. Este teste foi realizado no equipamento PalmSens4 da PalmSens. Através desta técnica foram avaliados valores de capacitância, mecanismos de difusão pelo formalismo de Impedância (Z' e Z'') através dos diagramas de Nyquist e Bode. Este teste foi realizado apenas nos IPMC's.

3.2.12 Caracterização eletromecânica – força de bloqueio e deslocamento pelo tempo

Para a caracterização eletromecânica de força de bloqueio foi utilizado o sistema ilustrado na Figura 3.3. As amostras de IPMC foram posicionadas no interior da câmara de acrílico e condicionadas durante o mínimo de 4 horas na UR desejada. Após este período, o sistema de envio e aquisição de dados (módulo NI-9263) é acionado, aplicando uma diferença de potencial constante (*Bias*) durante 400 s. As tensões utilizadas foram de 2 V e 4 V. Dessa forma, foi possível medir a influência da umidade relativa do ar e do contração no comportamento eletromecânico. As medidas de deslocamentos foram registradas com o auxílio de uma câmera de alta resolução Sony RX100 IV e um software de reconhecimento de imagem, Tracker.

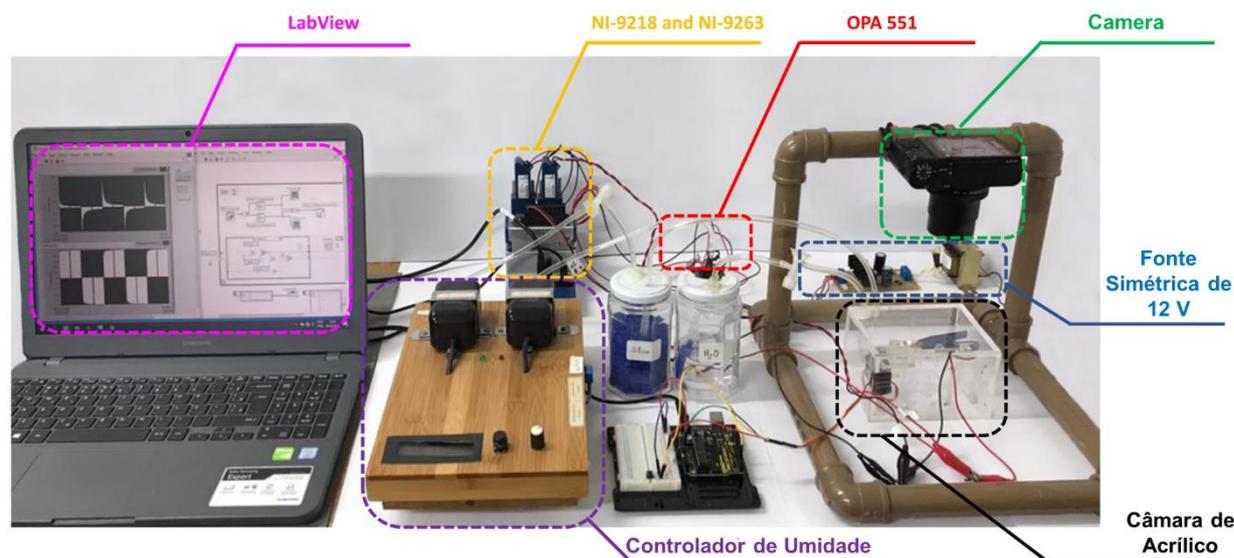


Figura 3.3 – Sistema para medição da força de bloqueio e deslocamento pelo tempo.

3.3 Métodos de análise

Como mencionado na seção de **Introdução**, o trabalho foi dividido em três fases, onde cada uma destas tem objetivos específicos. Portanto não necessariamente foram aplicadas todas as técnicas descritas acima em cada uma das fases, e sim àquelas que convinhem para atingir o objetivo de uma destas.

O método de troca iônica entre o IPMC e o líquido iônico, bem como com as soluções de contraíons inorgânicos, foi o ilustrado na última parte da Figura 3.1, ou seja, colocou-se os dispositivos imersos nas soluções por 24 h até que fosse atingido o equilíbrio osmótico

Fase 1: A primeira etapa do trabalho visou sintetizar e caracterizar o líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e caracterizar sua estrutura através da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^1H), FTIR-AR, voltametria cíclica e TGA.

Fase 2: Nesta etapa, foi feita a deposição dos eletrodos de platina na membrana de Nafion[®] e foi feito um estudo térmico, eletroquímico e eletromecânico com contraíons distintos (H^+ , Li^+ , Na^+ e $[\text{BMIM}]^+$), elucidando como cada contraíon influencia nestas propriedades dos dispositivos IPMC

quando trocados em uma concentração de solução aquosa fixa de 0.5 mol L^{-1} . Assim, os testes realizados foram: Simulação Quântica Computacional, Cronoamperometria, Voltametria Cíclica, *Water Uptake*, Análise Termogravimétrica, Força de Bloqueio e deslocamento. Estes testes foram feitos em ambiente controlados de 90%. Com estes resultados foi possível entender os mecanismos de funcionamento do dispositivo, sendo possível seguir para a próxima etapa.

Fase 3: Esta fase foi baseada no estudo da influência da concentração do [BMIM]Cl nas propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas do IPMC sob atmosfera de umidade controlada em três níveis distintos: baixo (30%), médio (60%) e alto (90%). Assim, foram selecionados também, três concentrações distintas de solução de [BMIM]Cl, nas quais foram realizadas as trocas iônicas do Náfion: 0.1, 0.3 e 0.5 mol L^{-1} . Os testes realizados nesta parte foram um espelho da **Fase 2**, com exceção da análise eletromecânica de desempenho, sendo realizada somente nesta parte do trabalho.

As Figuras 3.4-6 ilustram a metodologia empregada no trabalho em cada uma das fases.

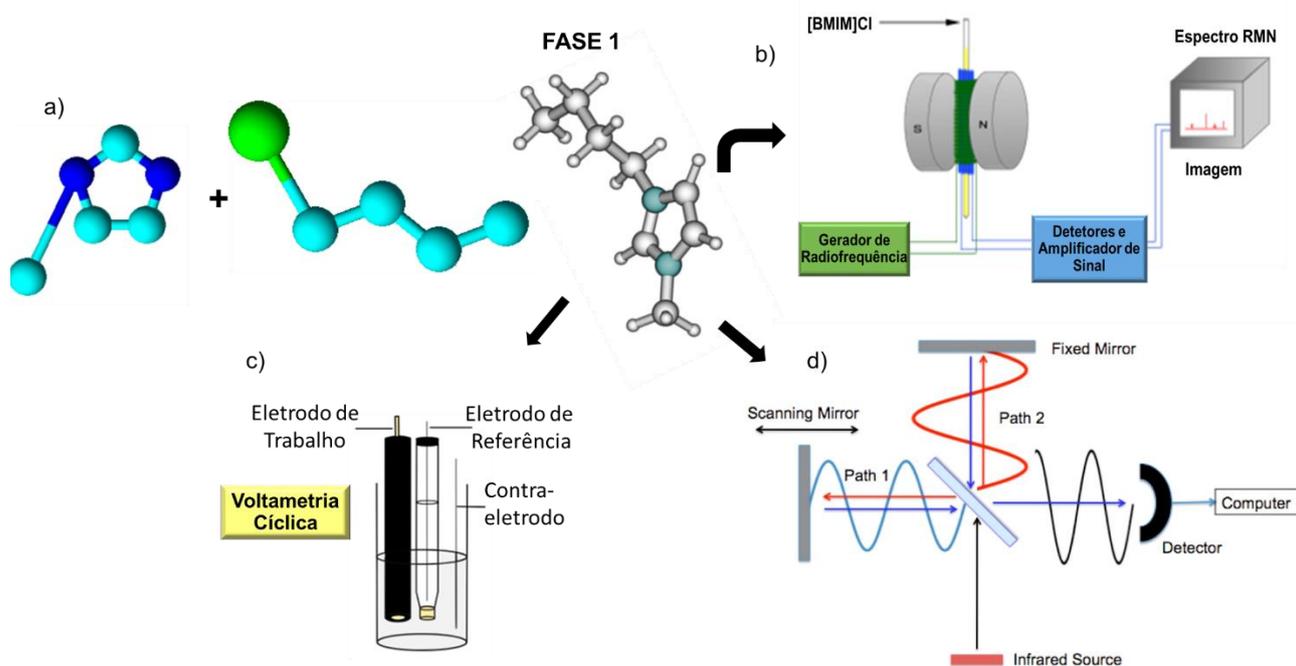


Figura 3.4 – Metodologia da primeira fase do trabalho: a) síntese; e caracterização do líquido iônico [BMIM]Cl através de b) RMN; c) voltametria cíclica e d) FTIR.

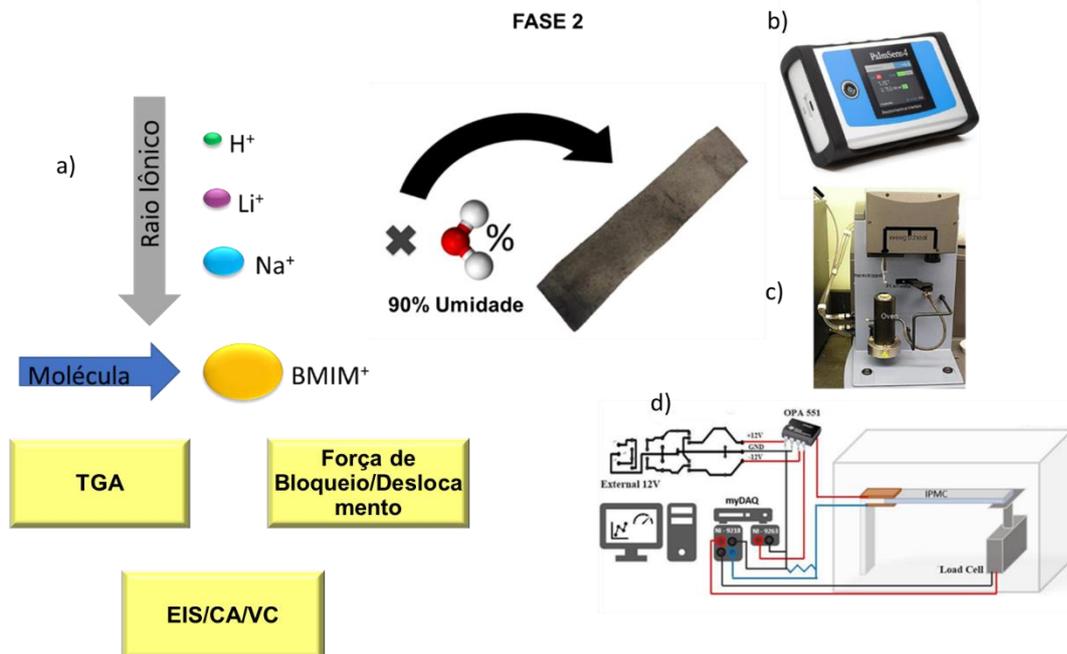


Figura 3.5 – Metodologia da segunda fase do trabalho – a) IPMC com diferentes contrações; medidas b) eletroquímicas (VC, EIE, CA); c) térmicas (TG) e d) eletromecânicas (força, deslocamento).

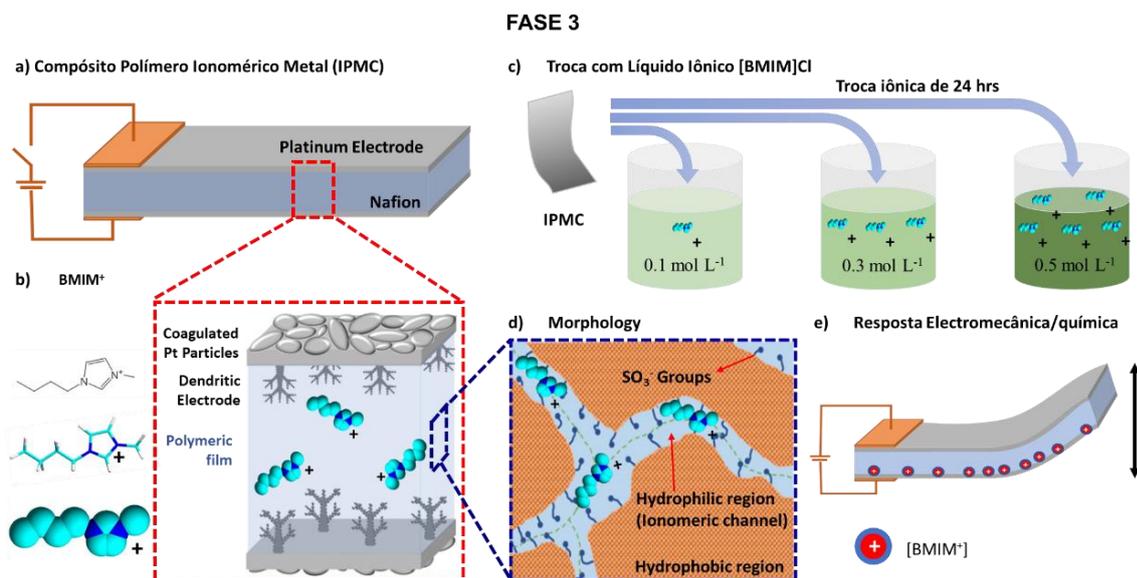


Figura 3.6 – Metodologia da terceira fase do trabalho e representação do dispositivo: a) composição do dispositivo IPMC; b) representação esquemática do [BMIM]Cl trocado com o dispositivo IPMC; c) metodologia de trabalho e d) morfologia dos canais ionoméricos; e) mecanismo de atuação do IPMC

Foram estudadas, portanto, as seguintes observações:

1. Influência de diferentes contra-íons inorgânicos e do líquido iônico [BMIM]Cl nas propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas de dispositivos IPMC em umidade elevada (90%).
2. Correlação entre simulação quântica computacional e valores de propriedades obtidas através de experimentação ($g(r)$ x *Water Uptake* e energia potencial x densidade de carga)
3. Estudo da influência da variação de concentração molar de [BMIM]Cl nas propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas de dispositivos IPMC em umidades baixa, média e alta (30%, 60% e 90%)
4. Definição de um valor ótimo e específico de concentração molar de [BMIM]Cl que provê estabilidade térmica, eletroquímica com suficiente eficiência eletromecânica independente da umidade, possibilitando a utilização futura de misturas de contra-íons em concentrações pré-estabelecidas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl) foi realizada como descrita na seção de métodos. A Figura 4.1 ilustra a reação através de fórmulas moleculares.

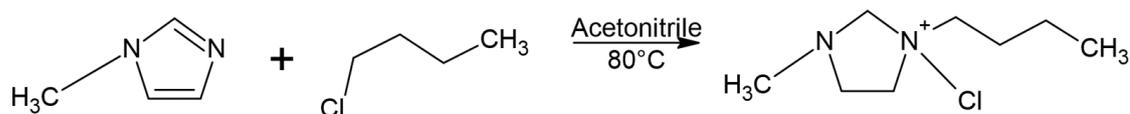


Figura 4.1 – Reação de síntese do [BMIM]Cl.

4.2 Caracterização do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

Para inferir se a síntese foi bem sucedida realizou-se a análise estrutural do composto obtido através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. A Figura 4.2 abaixo ilustra o espectro de RMN obtido:

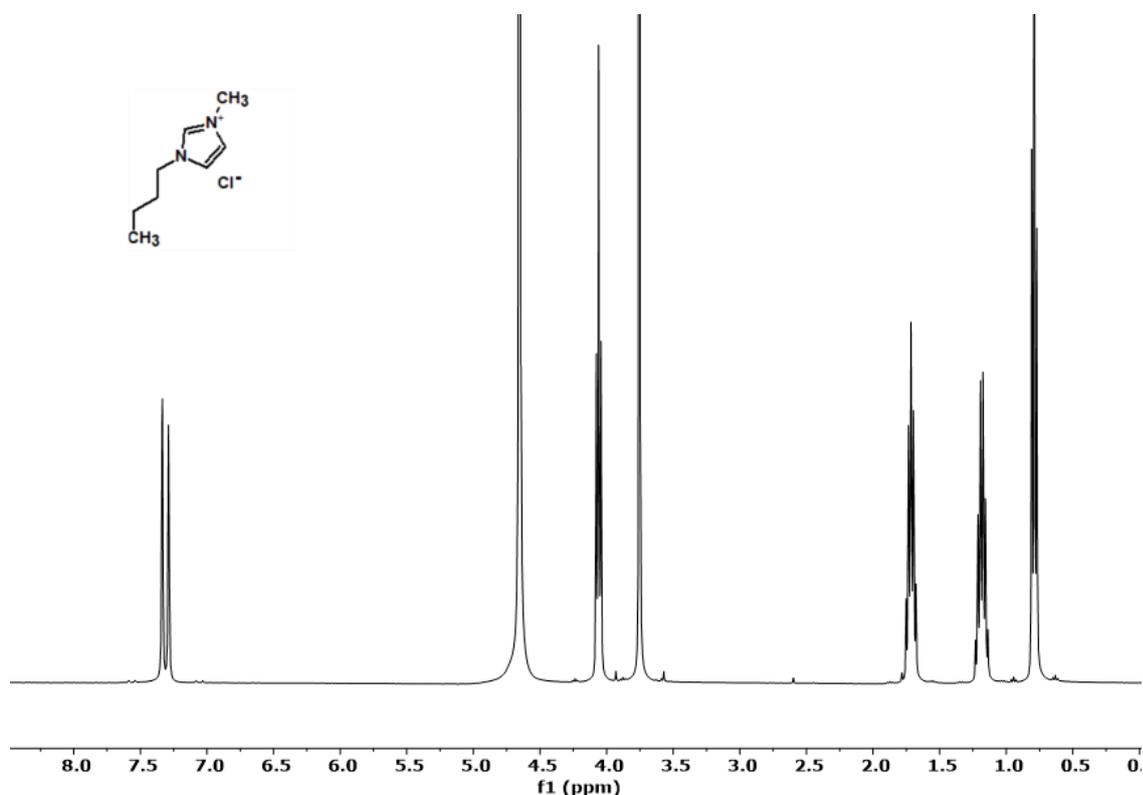


Figura 4.2 – Espectro RMN-¹H do líquido iônico [BMIM]Cl sintetizado.

Os picos de 0,80 a 4,05 ppm são atribuídos aos radicais alquila, sendo o pico de 3,80 ppm relacionado ao metil do metilimidazol utilizado na síntese, enquanto os demais picos são relacionados ao butil do clorobutano. Os outros dois picos estão relacionados aos hidrogênios que estão deslocados, pois suas posições na estrutura molecular estão próximas ao nitrogênio quaternário.

Em relação à pureza do líquido iônico auto-obtido (sintetizado), as possíveis impurezas poderiam ser relacionadas ao solvente utilizado na síntese, a acetonitrila (que possui *shift* de 2,06 ppm), e o reagente em excesso metilimidazol (7,78 ppm) [154]. Como a técnica de RMN possui alta sensibilidade e não há vestígios dessas duas substâncias no espectro, pode-se confirmar que o produto possui pureza adequada e que o composto foi obtido com sucesso.

Outra técnica utilizada para confirmar a estrutura do líquido iônico sintetizado foi o FTIR. Na Figura 4.3 abaixo, é possível visualizar o espectro obtido através do uso desta técnica.

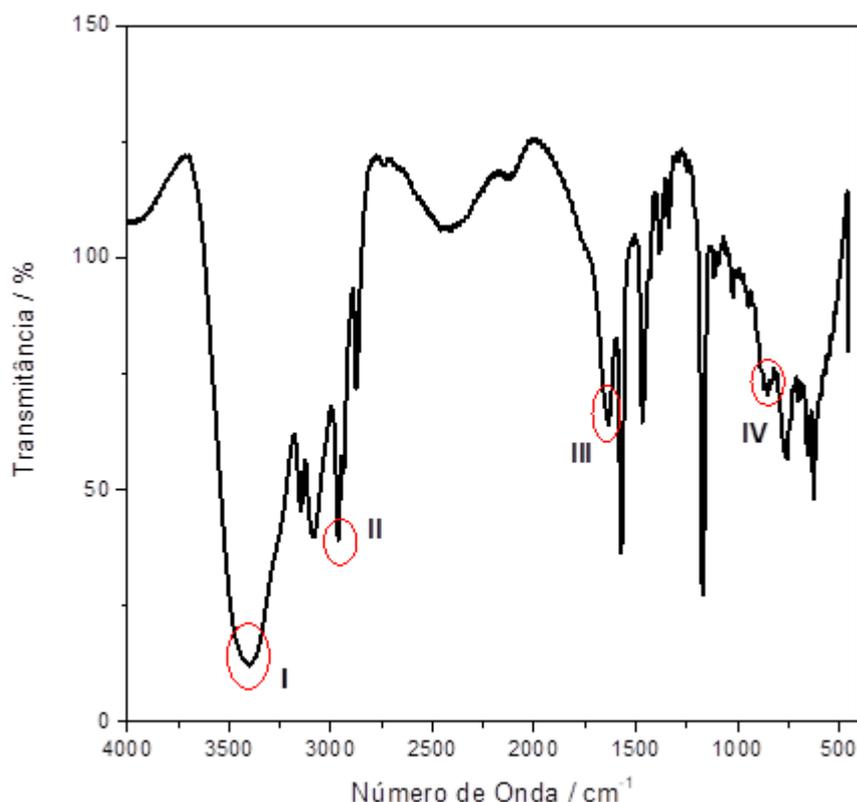


Figura 4.3 – Espectro FTIR do líquido iônico [BMIM]Cl sintetizado.

O pico de alta intensidade entre $3330 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ (I) é devido a presença de água adsorvida próxima à interação iônica entre a amina quaternária (íon positivo) e cloreto (íon negativo). Os menores picos de intensidade em $2973 \text{ cm}^{-1} - 2870 \text{ cm}^{-1}$ (II) correspondem aos alongamentos e flexões de grupos alifáticos (C–H). Em relação ao estiramento das duplas ligações, uma entre carbonos e outra entre carbono e nitrogênio (C=C e C=N), estas podem ser associadas aos picos em 1635 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} (III), respectivamente. Por fim, as ligações simples entre carbono e nitrogênio são atribuídas ao pico em 840 cm^{-1} (IV).

O conjunto dos resultados de RMN e FTIR permitiram concluir que o líquido iônico foi sintetizado com sucesso.

Para aprofundar as discussões referentes à caracterização dos dispositivos IPMC contendo [BMIM]Cl, foi feito também a caracterização do perfil eletroquímico das soluções aquosas deste composto nas concentrações de interesse (0.1 mol L^{-1} , 0.3 mol L^{-1} e 0.5 mol L^{-1}) através de voltametria cíclica em

configuração de 3 eletrodos (Figura 4.4), enquanto que a condutividade elétrica destas soluções foi medida diretamente através de um condutivímetro.

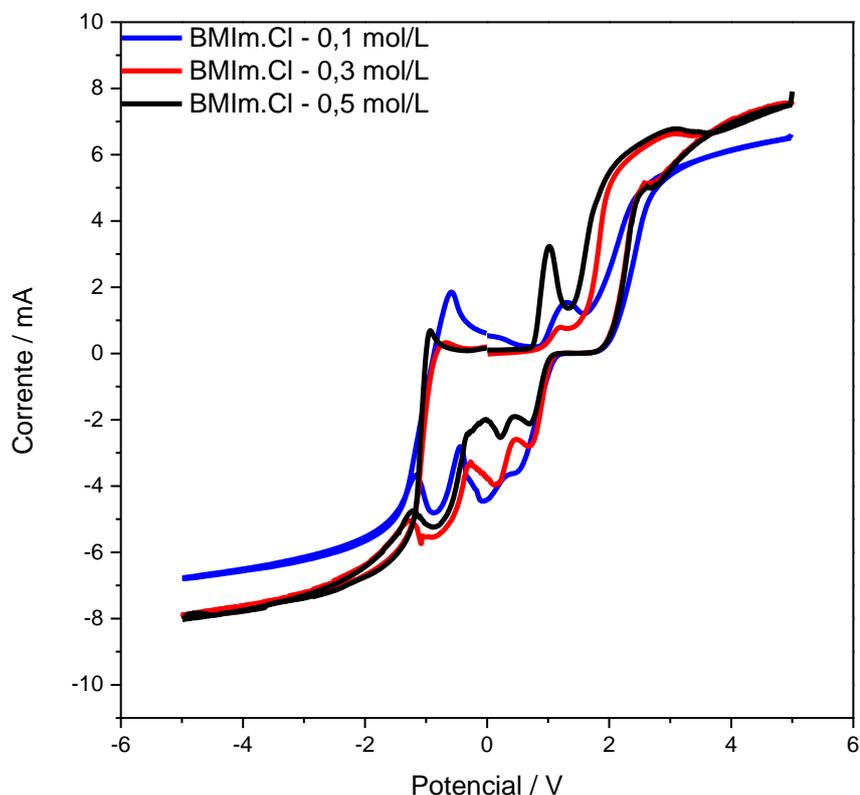


Figura 4.4 – Perfil voltamétrico das soluções de [BMIM]Cl nas concentrações de estudo.

O gráfico é obtido a partir da análise da solução em uma célula eletroquímica de três eletrodos, no qual um é a referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$), o outro é o contra eletrodo (Pt) e o último o eletrodo de trabalho. Todos são mergulhados no eletrólito de interesse ($[\text{BMIM}]\text{Cl}$) e, assim, foi aplicado um potencial de varredura de 100 mV/s e registrado a corrente obtida a partir dessa varredura em um potenciostato.

Como a condutividade elétrica aumenta com maior concentração de eletrólito (Tabela 3) e o $[\text{BMIM}]^+$ fornece estabilidade à solução, o valor voltamétrico do Eletrodo de Trabalho (WE) e o pico de redução catódica reversível foram deslocados. A assimetria observada nos resultados deve-se à estabilidade eletroquímica do cátion e ânion no $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ que se decompõem em

tensões superiores a 2.5 V, [155], porém, como pode ser visto na próxima seção, os voltamogramas de IPMC com [BMIM]Cl têm comportamento reversível, significando que a interação entre as cadeias laterais do Nafion[®] e o [BMIM]Cl é suficientemente forte para evitar que a decomposição adicional na faixa aplicada (até 5 V). Finalmente, as áreas dos voltamogramas de [BMIM]Cl mostraram que o comportamento resistivo decai à medida que a concentração de eletrólitos aumenta.

A Tabela 3 abaixo resume os valores obtidos na voltametria cíclica e através das medidas diretas de condutividade das soluções de [BMIM]Cl.

Tabela 3 - Caracterização elétrica de soluções de [BMIM]Cl.

Concentração (mol L⁻¹)	Potencial Eletrólise (VC) (V)	Condutividade Elétrica (condutímetro) (mS cm⁻¹)
0.1	1.30	5.7
0.3	1.20	11.4
0.5	1.02	18.2

Por fim, uma análise termogravimétrica das soluções aquosas de [BMIM]Cl com distintas concentrações foi realizada afim de caracterizar termicamente o composto. A Figura 4.5 abaixo ilustra as perdas mássicas e o sinal derivativo das soluções aquosas de [BMIM]Cl a 0.1 mol L⁻¹, 0.3 mol L⁻¹, 0.5 mol L⁻¹.

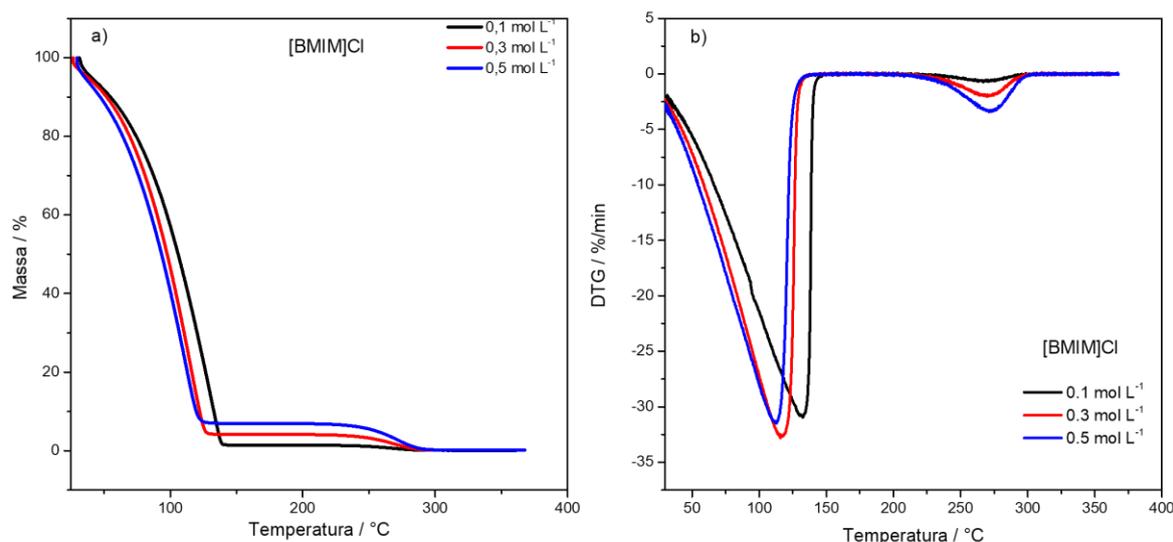


Figura 4.5 – TGA de soluções aquosas de [BMIM]Cl: a) TG; b) DTG.

A Tabela 4 abaixo relaciona as perdas mássicas com as temperaturas e seus respectivos picos.

Tabela 4 – Perdas mássicas e respectivas variações mássicas obtidas dos gráficos de TG e DTG.

Amostra	Δm (%)	ΔT (°C)	T_p (°C)
0.1 mol L ⁻¹	98	30 - 140	131
	2	224 - 295	267
0.3 mol L ⁻¹	95	30 - 126	117
	5	224 - 295	269
0.5 mol L ⁻¹	92	30 - 122	111
	8	224 - 295	269

Do teste de TGA acima pode-se verificar que a solução de líquido iônico possui uma grande perda mássica da temperatura inicial (25 °C) até 140°C, 126°C e 122°C para 0.1, 0.3 e 0.5 mol L⁻¹, respectivamente. Esta primeira perda está relacionada a perda de água destas soluções aquosas. Já a segunda perda relaciona-se à decomposição do [BMIM]Cl. Este composto é conhecido por se

decompor por meio de uma reação S_N2 para formar 1-butilimidazol e CH_3Cl como os principais produtos, enquanto os produtos oriundos da termólise do 1-butilimidazol são 1-metilimidazol, propileno, 1-etilimidazol e etileno [156–159]. Como a segunda perda mássica se inicia à 224 °C para todas as soluções, foi possível observar que as soluções aquosas de [BMIM]Cl possuem os picos de decomposição esperados para este composto.

Assim, com as análises feitas até aqui pode ser concluído que a síntese foi realizada com sucesso e as caracterizações estruturais realizadas apresentaram os resultados esperados e reproduzem aqueles encontrados na literatura.

4.3 Caracterização dos dispositivos IPMC com íons distintos

Esta parte do projeto teve como objetivo comparar a utilização do [BMIM]Cl com os eletrólitos inorgânicos comumente utilizados (H^+ , Li^+ e Na^+), tendo por objetivo estudar os efeitos eletromecânicos de cada contraíon e a estabilidade eletroquímica provida pelo contraíon orgânico. A escolha da umidade relativa elevada nesta parte do projeto é fundamentada na probabilidade de que a eletrólise é mais acentuada em umidades elevadas, uma vez que existem mais moléculas de água à disposição no ambiente. Assim, foram realizados testes de *Water Uptake*, força de bloqueio (UR = 90%), deslocamento (UR = 90%) voltametria cíclica (UR = 90%), cronoamperometria (UR = 90%), espectroscopia de impedância eletroquímica (UR = 90%) e análise termogravimétrica. Além disso, foi realizada uma simulação quântica computacional para verificar os raios de solvatação e a função de distribuição ($g(r)$) que descreve a densidade de matéria circundante, no caso moléculas de água relacionando este resultado com o *Water Uptake* dos dispositivos, e o cálculo da energia de não-interação entre os contra-íons e a cadeia lateral do Nafion[®] (energia potencial de Lennard-Jones) que foi relacionada com a densidade de carga.

É válido ressaltar que todos os testes nesta seção (com exceção da simulação quântica computacional) foram realizados com a troca iônica entre o

dispositivo e as soluções aquosas de cloreto dos eletrólitos de interesse (H^+ , Li^+ , Na^+ e $BMIM^+$) com concentração molar de 0.5 mol L^{-1} .

4.3.1 Micrografia da estrutura do IPMC

Conforme descrito anteriormente, o IPMC é um dispositivo tipo sanduíche, no qual os eletrodos de Pt são formados pela redução de cátions Pt^{2+} antes de serem absorvidos pela membrana de Nafion[®]. A Figura 4.6 mostra a fotografia de um IPMC real obtido em laboratório. A micrografia MEV mostra a morfologia do eletrodo policristalino de Pt, que apresenta trincas em toda a superfície do eletrodo. É descrito na literatura que, após vários ciclos de atuação, estas trincas crescem, reduzindo consideravelmente a condutividade do eletrodo [133]. Além disso, a fim de verificar tanto a morfologia do polímero quanto a espessura da camada de Pt, uma micrografia MEV de uma amostra criofaturada também é apresentada na Figura 4.6. A espessura total do IPMC- H^+ a 50% de umidade relativa é de cerca de $210 \mu\text{m}$, cujos $31,8 \mu\text{m}$ são devidos aos eletrodos de Pt, ou seja, 15,9% da espessura total. No entanto, é importante notar que, dependendo do contração, a espessura da membrana pode variar ligeiramente [160]. Por fim, foi possível observar que a camada de Nafion[®] apresenta uma morfologia estratificada, típica de filmes poliméricos multifásicos extrudados sob alta taxa de cisalhamento [161].

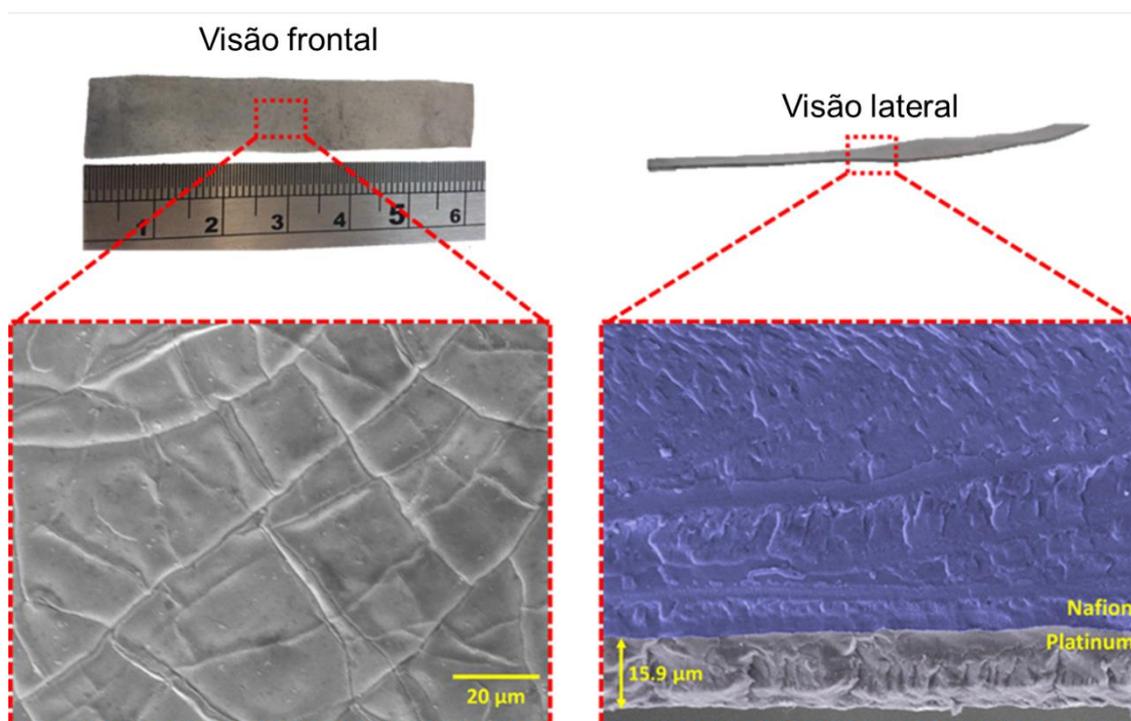


Figura 4.6 – Micrografias das visões frontal e lateral de um IPMC.

4.3.2 Absorção de Líquido Iônico (*Ionic Liquid Intake*)

Apesar do protocolo utilizado para a troca iônica entre o dispositivo e os eletrólitos ter sido o já descrito na literatura, ou seja, a imersão do IPMC na solução salina do cátion de interesse por 24h (ressaltando que todos os contraíons são sais cloreto), um pequeno estudo especificamente para o líquido iônico foi conduzido a fim de verificar se o tempo necessário para o equilíbrio osmótico entre o dispositivo e a solução de líquido iônico fosse igual ou menor às mesmas 24h, uma vez que o [BMIM]⁺, por ser uma molécula, tem uma velocidade de difusão menor quando comparada aos contraíons inorgânicos. Esta análise foi chamada de *Ionic Liquid Intake*. Para tal finalidade foram escolhidas duas das três concentrações de interesse, 0,1 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹. A Tabela 5 abaixo ilustra o resultado de *Ionic Liquid Intake* obtido.

Tabela 5 – Resultado Ionic Liquid Intake.

	0,5 mol L ⁻¹			0,1 mol L ⁻¹		
	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Varição massa (%)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Varição massa (%)
IPMC (24h imersão)	0,07265	0,08704	19,817	0,08002	0,09189	14,834
IPMC (48h imersão)	0,07265	0,08578	18,073	0,08002	0,09234	15,396

Como pode ser observado, a variação mássica após 24h adicionais não foi significativa, de forma que a etapa de troca iônica entre os dispositivos IPMC e as soluções de [BMIM]Cl para posterior caracterização eletromecânica, eletroquímica e térmica foi conduzida como para os eletrólitos inorgânicos, ou seja, mantendo-se o IPMC imerso na solução de interesse por 24h.

4.3.3 Absorção de água nos dispositivos e correlação morfológica por simulação computacional

A Figura 4.7 mostra a absorção de água em equilíbrio osmótico para cada contraíon utilizado, às três umidades relativas estudadas.

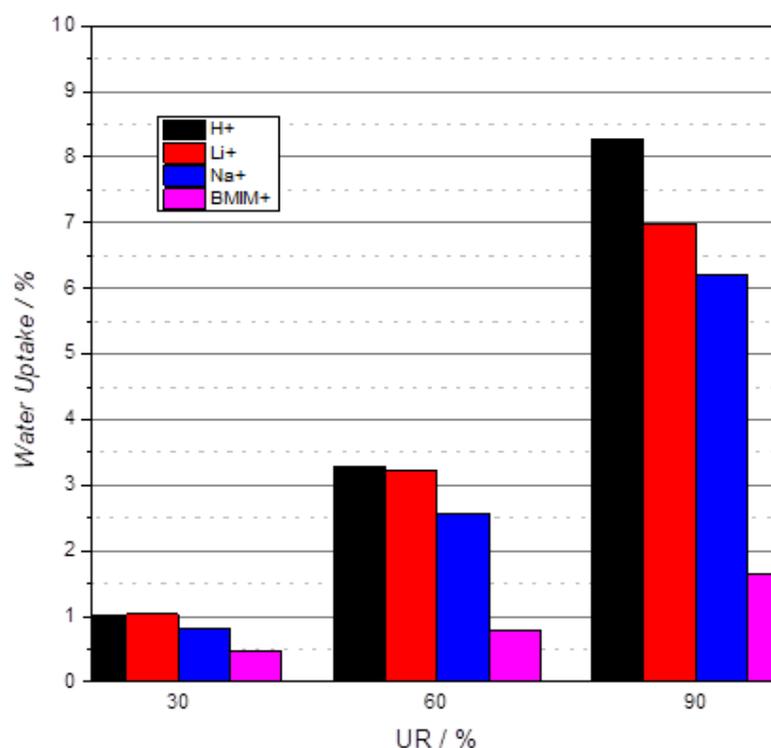


Figura 4.7 – *Water uptake* do dispositivo com contrações distintos

A Tabela 6 abaixo resume os valores do teste de absorção de água.

Tabela 6 – Valores obtidos para o teste de *Water Uptake* resumidos do gráfico da Figura 4.7.

Contração	Tamanho (Å)	Aumento percentual de massa até o Equilíbrio Osmótico (%)			Tempo para Equilíbrio Osmótico (min)		
		30%	60%	90%	30%	60%	90%
H ⁺	0,038	1,7	3,4	8,2	60	50	30
Li ⁺	0,069	1,5	3,2	7	120	100	80
Na ⁺	0,102	1,2	2,8	6,0	150	120	110
BMIM ⁺	1,07	0,4	1,0	1,8	270	240	190

As Figuras 4.8 e 4.9, abaixo, referem-se aos resultados obtidos da simulação computacional.

Para avaliar numericamente o tamanho das camadas de solvatação de cada cátion foi utilizado a ferramenta '*gmx rdf*' (*rdf = radial function distribution*)

incorporada ao Gromacs, onde diagramas de distribuição radial tendo o cátion como centro foram gerados. Esta função ($g(r)$) descreve a densidade de matéria circundante (moléculas d'água) em torno de um ponto fixo. O valor obtido é uma probabilidade de encontrar moléculas em uma determinada distância em relação ao ponto de interesse, desta forma, cada pico presente no gráfico representa as diferentes camadas de solvatação em volta do cátion. O valor da função é calculado baseado nas correlações das forças que os átomos/moléculas exercem uns(mas) à(o)s outra(o)s.

O valor de raio em que o pico se encontra define o tamanho, em nanômetros, da camada de solvatação dos íons hidratados. O primeiro pico corresponde à primeira camada de solvatação, ou seja, aquela em que as moléculas d'água estão diretamente ligadas ao cátion em questão. Os demais picos, correspondem às próximas camadas de água de solvatação, estes são mais largos pois a camada é mais difusa, devido as menores forças de atração eletrostática.

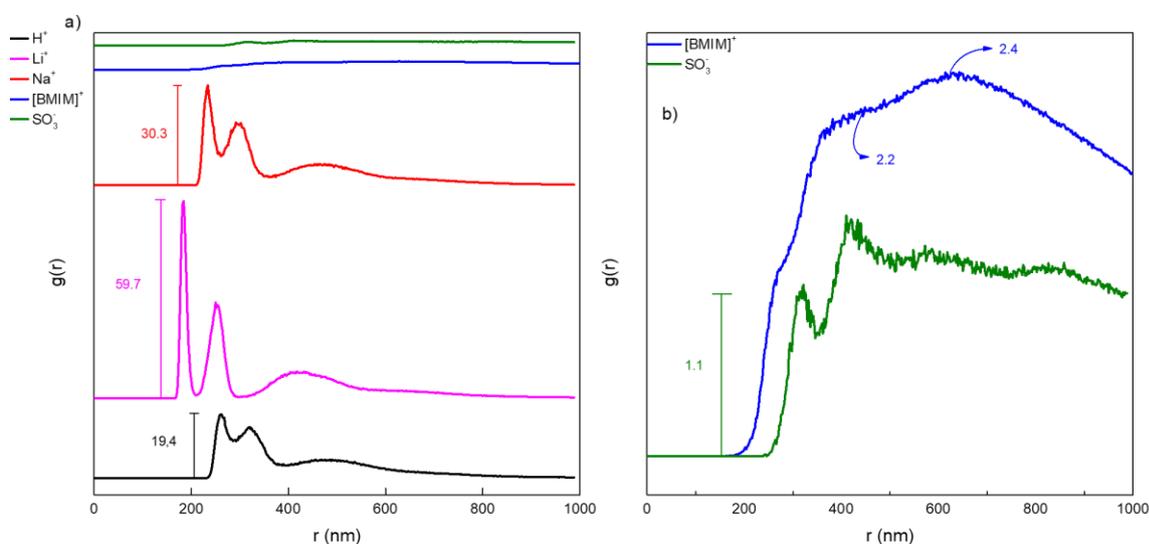


Figura 4.8 - Densidade de matéria circundante (moléculas de água) em relação ao contraíon de interesse: a) Contraíons positivos e ânion da cadeia lateral do Nafion®; b) contraíon orgânico $[BMIM]^+$ e SO_3^- ;

Observa-se que o Li^+ , Na^+ apresentam, respectivamente raios da 1ª camada de solvatação de 0.18 e 0.23. Adicionalmente percebe-se que conforme

o raio iônico aumenta, o pico tende a ser mais largo, fato esperado, uma vez que a força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância. O H^+ é um caso especial pois, em solução, além de existir na forma de hidrônio (H_3O^+), as moléculas de água na camada de solvatação interagem entre si não por força coulômbica, mas por ligações de hidrogênio, a qual confere uma maior estabilidade termodinâmica ao sistema, bem como maior volume molecular do arranjo. Reciprocamente, observa-se esse efeito sobre o SO_3^- , no qual a maior quantidade de oxigênios permite a maior quantidade de ligações de hidrogênio e conseqüentemente maior volume molecular do agrupamento contraíon/água. O caso do $[BMIM]^+$ corrobora o fato do pico ser mais largo quando o raio é maior, uma vez que este contraíon é aquele de maior tamanho. Adicionalmente é possível ver que este contraíon não possui um único pico, e sim uma sobreposição de picos (Figura 4.8). Isto deve-se ao fato da estrutura do $[BMIM]^+$ permitir a agregação de moléculas de água em diferentes regiões, uma vez que a carga é ressonante e existe um grande impedimento estérico devido à estrutura alquílica.

Os gráficos da Figura 4.9 a-b, avaliam a influência dos contraíons sobre o ânion (SO_3^-) da cadeia lateral do Nafion[®], de maneira que cada contraíon foi simulado em uma caixa d'água contendo 500 moléculas de água em presença da cadeia lateral sulfônica. A análise populacional da distribuição radial, ora foi tomada como tendo o ânion como ponto de referência.

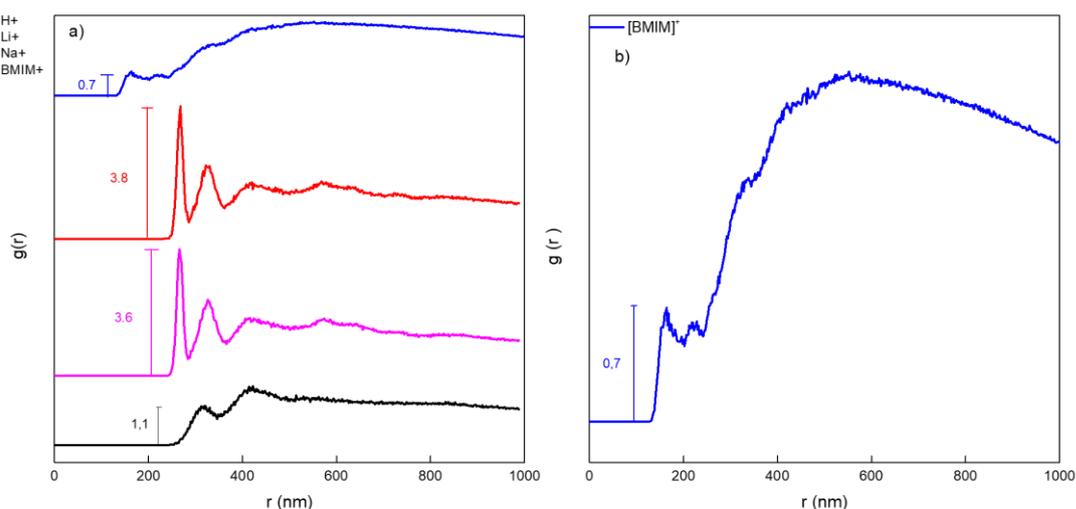


Figura 4.9 - Gráficos de distribuição radial dos diferentes contraíons na presença da cadeia lateral do Nafion®: a) contraíons utilizados, b) $[BMIM]^+$;

Para o H^+ e o Li^+ foi verificado que houve um aumento do raio de solvatação, provavelmente devido ao aumento na quantidade de ligações de hidrogênio e também à aglomeração de moléculas de água em torno de um ânion que já é muito volumoso, principalmente para o Li^+ que já possui um valor de $g(r)$ muito elevado. Para o H^+ esta variação sugere que existem forças ácido/base dos pares H_3O^+/SO_3^- e H_2O/SO_3H que faz com que o par H_3O^+/SO_3^- seja muito estável, porém com camadas de moléculas de água entre estes, de modo que o íon H fique ligeiramente mais afastado do SO_3 , aumentando o raio da primeira camada de solvatação.

No que se refere ao Na^+ e o $[BMIM]^+$ os efeitos observados foram diferentes. Para o Na^+ , surpreendentemente, o raio da camada de solvatação é praticamente o mesmo, o que sugere uma elevada afinidade química entre o par ânion/contraíon. Já para o $[BMIM]^+$ o efeito foi de diminuição do raio de solvatação, provavelmente devido à atração eletrostática com o ânion que causa uma deformação na camada de solvatação, quando comparado com a situação dos outros contraíons livres. Este efeito também pode ser devido ao tamanho do $[BMIM]^+$ que obriga uma diminuição da energia para formação dessas camadas, resultando em camadas de tamanho menor.

Também há o aparecimento de diversos outros picos no gráfico, os quais podem sugerir uma organização hierárquica de camadas de solvatação compactas. Além dos valores já discutidos, na Tabela 7 pode ser observado valor experimental de *water uptake* a 90%.

Tabela 7 - Dados teóricos e experimentais referentes a absorção de água do IPMC trocado com diferentes contraíons.

Contraíon	Raio de solv. / nm		g(r) da 1 ^a camada		Ligações de H	Water Uptake a 90% (%)
	c/SO ₃ ⁻	Isolado	Isolado	c/SO ₃ ⁻		
SO ₃ ⁻	-	0,318	1,1	-	0,23	-
H ⁺	0,316	0,262	19,4	1,8	1,9	8,2
Li ⁺	0,266	0,184	59,7	15,8	0,9	7,0
Na ⁺	0,232	0,234	30,3	7,8	1,1	6,0
[BMIM] ⁺	0,164/0,220	0,404/0,636	2,2/2,5	2,2/2,4		1,8

A quantidade de água absorvida é inversamente proporcional ao raio de solvatação do contraíon. Esse fato pode ser atribuído a possíveis impedimentos estéricos que íon maiores possuem, que não possibilitam a migração dos cátions hidratados para regiões mais profundas dos canais ionoméricos, permitindo a completa hidratação da membrana. O único contraíon que possui um comportamento anômalo é o H⁺ por conta da sua química de estabilização ácido/base com o SO₃⁻.

Assim, a simulação quântica computacional aqui permitiu relacionar não só parâmetros estruturais da membrana com a presença de diferentes contraíons, mas também relacionar valores obtidos da primeira camada de solvatação com um dado experimental de absorção de água.

4.3.4 Análise Térmica dos dispositivos

Esta parte do trabalho teve como objetivo verificar se os contraíons influenciam também na perda mássica dos dispositivos. Para tal, foi realizado um estudo comparativo com outros dois tipos de IPMC que não aparecem neste texto somente para fins de comparação. O IPMC – 0% diz respeito ao mesmo compósito polímero ionomérico metal de Nafion® e eletrodos de platina secos previamente por 24hrs em estufa à vácuo a 120°C; e o IPMC – 100% que seria o mesmo tipo de IPMC porém contendo somente água ultrapura, imergiu-se um IPMC previamente seco em água ultrapura até atingir a completa hidratação (durante 24hrs). Esta comparação é importante para perceber-se como as próprias estruturas de solvatação são muito diferentes entre os contraíons, gerando uma resposta térmica distinta.

A Figura 4.10 abaixo ilustra os gráficos de perda mássica para os diferentes IPMCs.

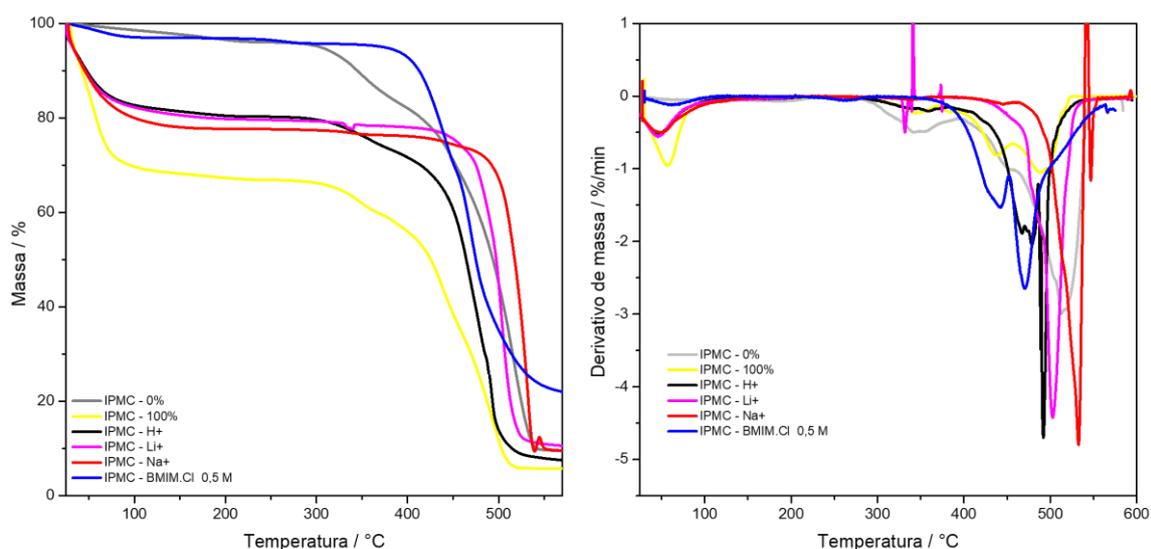


Figura 4.10 – TGA dos IPMCs com diferentes contraíons: a) TG; b) DTG.

A Tabela 8 abaixo mostra a variação mássica obtida através das curvas de TG e DTG.

Tabela 8 - Perdas mássicas e respectivas variações mássicas obtidas dos gráficos de TG e DTG para IPMCs com contraíons distintos.

Amostra	Δm (%)	ΔT (°C)	T_p (°C)	Amostra	Δm (%)	ΔT (°C)	T_p (°C)
IPMC 0%	5	30 – 285	-	IPMC Li ⁺	20	30 – 101	45
	13	297 – 400	348		2	320 – 396	331
	72	400 – 545	514		66	428 – 540	505
IPMC 100%	30	30 – 100	56	IPMC Na ⁺	20	30 – 116	49
	9	300 – 391	350		6	310 – 460	334
	52	391 – 526	435		63	462 – 559	535
IPMC H ⁺	18	30 – 102	45	IPMC BMIM ⁺	3	41 – 108	62
	40	300 – 470	465		26	370 – 452	440
	31	470 – 535	491		48	452 – 508	470

Existe uma grande variação mássica na região entre 25 °C e 100 °C para todas as amostras, com exceção da amostra de IPMC - 0% e do IPMC-[BMIM]Cl, ou seja, essa variação corresponde à perda de água. Pode ser observado também que a amostra IPMC – 100% perdeu 30% de sua massa nesta região. Dentre todos os contraíons utilizados, foi observado que o IPMC-[BMIM]Cl e que o IPMC seco possuem variação mássica semelhante (o que poderia ser resquício de secagem) na faixa de variação mássica relacionada à perda de água, o que significa que o uso de [BMIM]Cl aumenta a estabilidade térmica da quantidade de água retida no IPMC, enquanto que os outros contraíons possuem perda símile entre eles. Considerando a variação mássica nesta região como

sendo subdividida entre [BMIM]Cl e água, a soluções aquosa de [BMIM]Cl foi capaz de reter em torno de 90% de massa, demonstrando alta estabilidade térmica. Isto sugere a possibilidade de existir um mecanismo químico de interação entre a solução aquosa de [BMIM]Cl e os domínios hidrofílicos presentes nos canais ionoméricos do Nafion[®]. Ho *et. al* [162] sugeriram que existem dois tipos de água presentes nestes domínios: moléculas livres e ligadas.

Assumindo que este modelo seja similar para o [BMIM]Cl, pode-se dizer que a solução aquosa de líquidos iônicos possui uma alta concentração de moléculas ligadas frente a uma baixa concentração de moléculas livres, o que justificaria menor variação de massa nessa faixa de temperatura. A possibilidade da existência de um mecanismo de estabilização térmica entre o [BMIM]Cl e o IPMC fica ainda mais evidente quando é analisada a faixa de temperatura da segunda variação mássica. A variação mássica relacionada à faixa de temperatura de 300°C – 400°C da amostra de IPMC – 100% associa-se à degradação das cadeias laterais de Nafion[®] que contém grupos sulfônicos [163]. O IPMC contendo solução aquosa de [BMIM]Cl apresentou um atraso de 50°C para o início da degradação das cadeias laterais, o que também sugere que o possível mecanismo de estabilização entre Nafion[®] e [BMIM]Cl não é afetado pela camada de platina. A maior variação mássica nesta região para as amostras contendo líquido iônico está associada à água retida na primeira região.

A variação mássica relacionada à terceira faixa de temperatura associa-se à degradação da cadeia principal do polímero, estando em torno de 400°C – 520°C para o IPMC - 100% e 450°C – 570°C para amostras com solução aquosa de [BMIM]Cl. É válido ressaltar que a massa final é para a amostra com solução aquosa de [BMIM]Cl está em torno de 22% enquanto que para as outras amostras está em torno de 6%, o que reforça a suposição de um possível mecanismo de estabilização térmica entre a solução e a matriz polimérica.

4.3.5 Análise eletromecânica – Deslocamento e Força de Bloqueio

Como propriedades fundamentais dos atuadores suaves do tipo IPMC, foram medidos a força de bloqueio, ou seja, a força exercida pelo atuador sobre uma célula de carga e o deslocamento após aplicação de potencial elétrico.

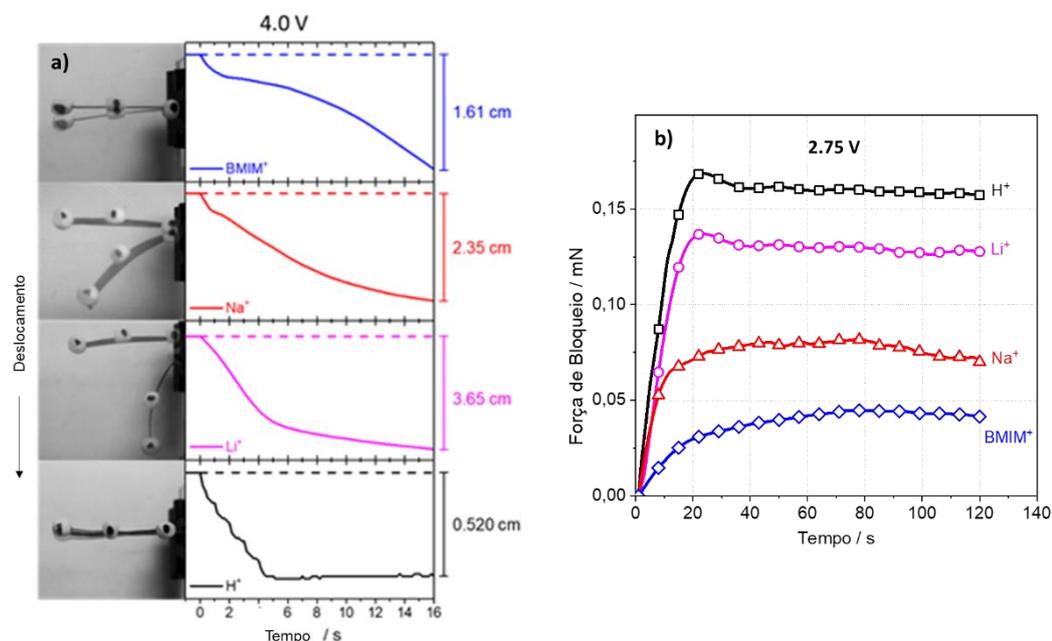


Figura 4.11 – Caracterização eletromecânica; a) Deformação (4 V) e b) Força de Bloqueio (2.75 V).

Embora uma das grandes vantagens dos atuadores do tipo IPMC seja a baixa tensão de operação (tipicamente entre 1 e 5 V) devido ao seu mecanismo de atuação, é evidente que a magnitude da diferença de potencial aplicada influencia diretamente no deslocamento máximo e na força de bloqueio exercida [164,165]. Assim, quanto maior for a diferença de potencial aplicada, maior será a força de deslocamento e/ou bloqueio. Nesse sentido, a Figura 4.11 apresenta as curvas de deslocamento Y dos dispositivos para diferença de potencial de 4 V e suas respectivas fotos. A escolha desse potencial é devido a ser superior ao potencial de eletrólise e prover um deslocamento considerável aos dispositivos. Dessa forma, pode-se observar uma característica geral esperada: a velocidade de resposta à diferença de potencial elétrico aplicado depende do contra-íon trocado com a membrana. O baixo desempenho do dispositivo IPMC- H^+ pode estar associado à ocorrência de eletrólise (1.23 V), que no ambiente

altamente ácido ocorre de maneira intensa. Neste sentido, o alto desempenho do IPMC-Li⁺ está associado à grande camada de solvatação de íons de lítio como explicitado na seção acima, e à elevada velocidade de migração destes contraíons solvatados nos canais ionoméricos. Outra característica é o tempo para o dispositivo atingir o deslocamento máximo que aumenta para os contraíons maiores, provavelmente devido ao maior volume do contraíon hidratado que se desloca dentro dos canais. Esta é uma característica notável, principalmente para o IPMC-BMIM⁺, provavelmente devido ao grande tamanho da molécula e seu baixo coeficiente de difusão [166].

A Figura 4.11b mostra a força de bloqueio do IPMC versus tempo quando uma diferença de potencial elétrico de 2.75 V é aplicada em um ambiente com umidade relativa de 90% (UR = 90%). A primeira característica marcante e geral para todas as amostras é que a força de bloqueio do IPMC aumenta com o tempo até atingir o valor máximo, da mesma maneira que o deslocamento máximo, ou seja, as propriedades eletromecânicas estão intimamente ligadas com um fenômeno de característica viscoelástico, uma vez que esse atraso é típico do comportamento mecânico de polímeros. Ora, ainda que a resposta mecânica nos dispositivos do tipo IPMC sejam oriundas de um estímulo elétrico, a característica viscoelástica se faz presente também na migração e difusão dos contraíons uma vez que estas também apresentam um atraso (típico de sistemas resistivo-capacitivo). Assim, a estrutura molecular e a morfologia possuem papel fundamental no entendimento das propriedades mecânicas e eletroquímicas desses dispositivos avançados.

Especificamente, as amostras IPMC-H⁺ e IPMC-Li⁺ atingiram os valores máximos de força de bloqueio mais rápido do que as outras amostras (20 e 22 segundos, respectivamente), e, em seguida, apresentaram relaxação reversa, ou seja, redução na intensidade da força após o seu máximo. As amostras de IPMC-Na⁺ e IPMC-BMIM⁺ atingiram a força máxima de bloqueio mais lentamente (60 e 80 segundos, respectivamente), muito provavelmente a razão já hipotetizada de tempos de migração maiores devido ao maior volume de massa deslocado, uma vez que os efeitos eletromecânicos decorrem da migração dos contraíons (efeito cinético – alta frequência). Uma observação interessante é que

para o contraíon Na^+ foi observada menor relaxação reversa. Por outro lado, para a amostra do IPMC-BMIM⁺ não foi observado este fenômeno, o que é muito interessante para coibir esse intrínseco (ao mecanismo de atuação) e indesejado fenômeno. Além disso, observou-se que a força máxima de bloqueio segue a seguinte sequência: IPMC- H^+ > IPMC- Li^+ > IPMC- Na^+ > IPMC-BMIM⁺. Após a aplicação de tensão, os íons solvatados migram em direção ao ânodo, agregando moléculas de água livres através de interações eletrostáticas. A relaxação reversa ocorre quando essas moléculas de H_2O migram na direção oposta, causando a relaxação reversa [135]. Seguindo essa premissa, o fenômeno pode ser atenuado pela redução do conteúdo de moléculas de H_2O . Desta forma, Bennett e Leo [43] mostraram que um IPMC composto de Nafion[®] e contendo líquido iônico como solvente não apresentou relaxação reversa. Segundo os autores, esse efeito pode ser explicado pela maior viscosidade dos líquidos iônicos em relação à água. Além disso, solventes com baixa pressão de vapor permitem maior tempo de operação, menor dependência do ambiente e tensão de operação mais alta sem relaxação reversa [167,168]. Isso significa que, embora mais água absorvida leve a melhores respostas eletromecânicas, essa não é a única característica que deve ser levada em conta na escolha do eletrólito para operação do dispositivo.

Como será discutido na próxima seção, os ensaios eletroquímicos, principalmente a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, enfocam a característica cinética e difusional de cada dispositivo, elucidando algumas características fundamentais para um melhor entendimento do mecanismo de funcionamento dos dispositivos IPMC. Com essas considerações em mente, é importante também encontrar um equilíbrio entre o desempenho que aumenta com o potencial aplicado (*Bias*) e o limite de operação do IPMC em termos de reações eletroquímicas paralelas.

4.3.6 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos dispositivos de IPMC com contraíons inorgânicos e o [BMIM]⁺ é apresentada nas Figuras 4.12 – 4.14 abaixo. Vale ressaltar que a concentração dos eletrólitos em questão foi mantida a mesma

(0.5 mol L^{-1}) para explorar as diferenças das propriedades eletroquímicas com foco na natureza do contraíon analisado.

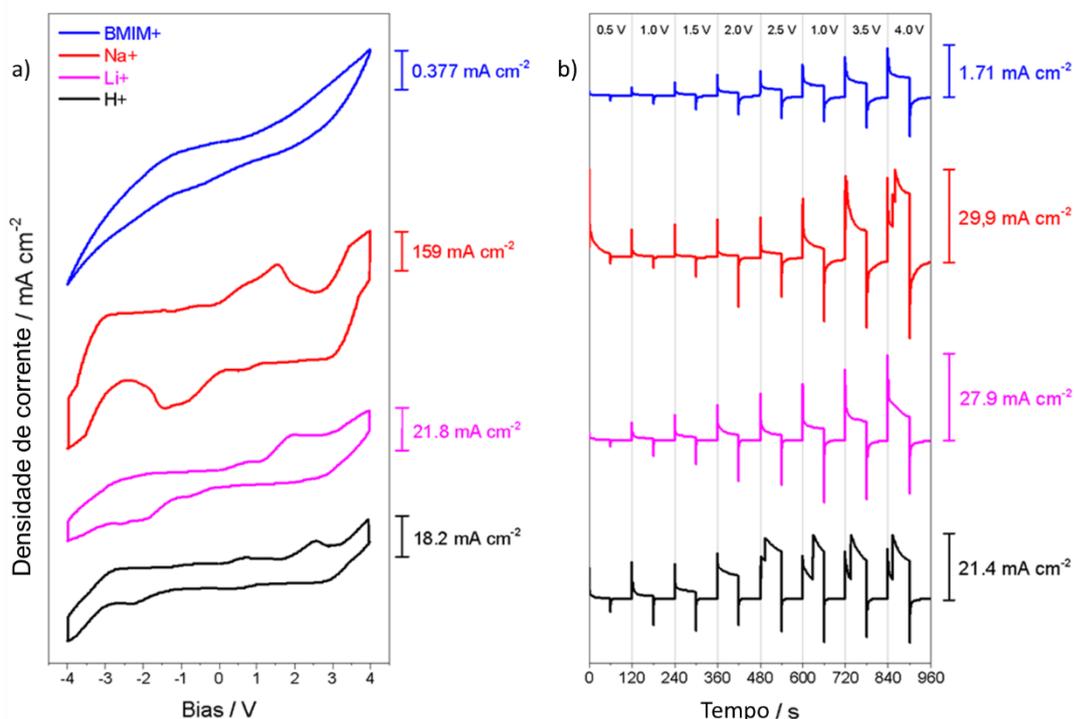


Figura 4.12 – a) Voltamogramas e b) cronoamperogramas dos IPMC's com diferentes contraíons.

Os voltamogramas ilustram o comportamento resistivo-capacitivo dos dispositivos IPMC-contraíon. Analisando a região da dupla camada elétrica dos voltamogramas, o IPMC-Na⁺ apresentou a maior densidade de corrente capacitiva, o que sugere que cada dispositivo 'IPMC-contraíon' se comporta de maneira diferente entre si, como pode ser observado pela área e formato diferente nos voltamogramas e o valor de pico nos cronoamperogramas. Em polímeros ionoméricos, dois mecanismos de difusão iônica podem ocorrer: difusão estrutural e veicular. Difusão de Grotthuss ou difusão estrutural ocorre quando um próton ou cátion local salta através da rede de ligações H, movendo-se livremente, enquanto a difusão veicular ocorre quando um próton ou cátion solvatado é transportado pela rede [169,170]. A Figura 4.13 abaixo ilustra os dois mecanismos.

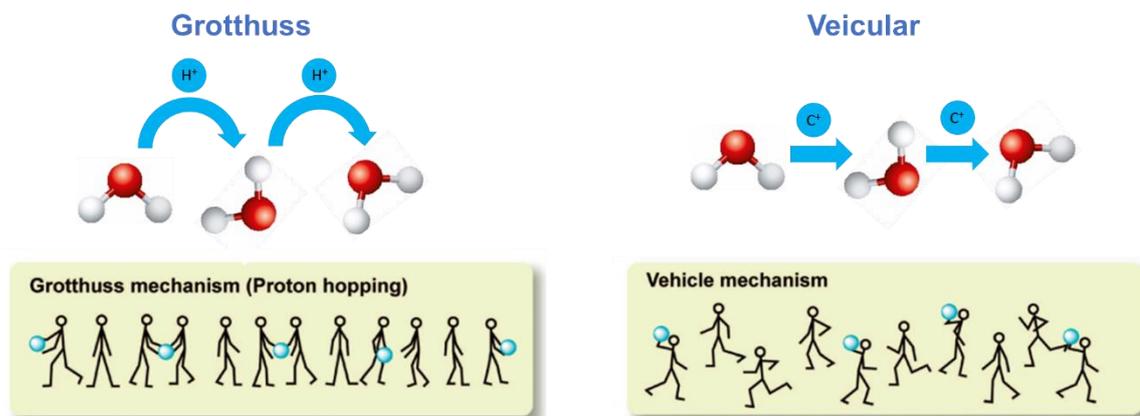


Figura 4.13 – Mecanismo de difusão de Grotthuss e veicular. Adaptado de [156].

Embora o H^+ possa se difundir através de ambos mecanismos, a maioria dos cátions solvatados tende a seguir o mecanismo de difusão veicular devido ao movimento conjunto de sua carga e centro de massa [67,76,171]. As medidas cronoamperométricas na Figura 4.12b mostram que o IPMC- H^+ e o IPMC- Na^+ têm uma mudança brusca no perfil de decaimento durante o carregamento capacitivo. Para o IPMC- H^+ esta mudança é pronunciada em uma faixa de aplicação de diferença de potencial de 2.5 V - 4 V, enquanto para o IPMC- Na^+ esta mudança ocorre em torno de 3.5 V - 4 V. Esse decaimento é uma indicação da ocorrência de eletrólise da água que altera a superfície eletroativa do eletrodo pela formação de bolhas de hidrogênio, inibindo em algum nível o transporte iônico através da superfície do eletrodo, conforme indicado pelo perfil de corrente alterado. A eletrólise pode afetar negativamente o mecanismo de trabalho dos dispositivos IPMC, pois limita o transporte iônico através do dispositivo, sendo, portanto, indispensável inibi-la. Considerando a dependência inerente da hidratação do polímero para garantir canais ionoméricos percolados onde a migração de contraíons solvatados ocorre, a eletrólise é uma das piores desvantagens para o dispositivo IPMC funcionar adequadamente em ambientes secos, uma vez que estes ambientes são desprovidos de fonte ininterrupta de moléculas de água para hidratar o polímero. Embora nas medidas de cronoamperometria não seja claro que a eletrólise da água tenha ocorrido no dispositivo IPMC- Li^+ , os resultados obtidos através da integração dos dados de

carga em função do tempo, ou seja, a densidade de carga dos dispositivos normalizada pela área dos mesmos, confirmam a ideia inicial hipotetizada na análise da voltametria cíclica de que cada dispositivo IPMC-contraión tem um comportamento eletroquímico diferente. Uma vez que os dispositivos IPMC possuem comportamento resistivo e capacitivo (como visto nos voltamogramas), o resultado de densidade de carga está diretamente relacionado à capacidade destes dispositivos de armazenar carga. O gráfico da Figura 4.13a ilustra a densidade de carga dos dispositivos.

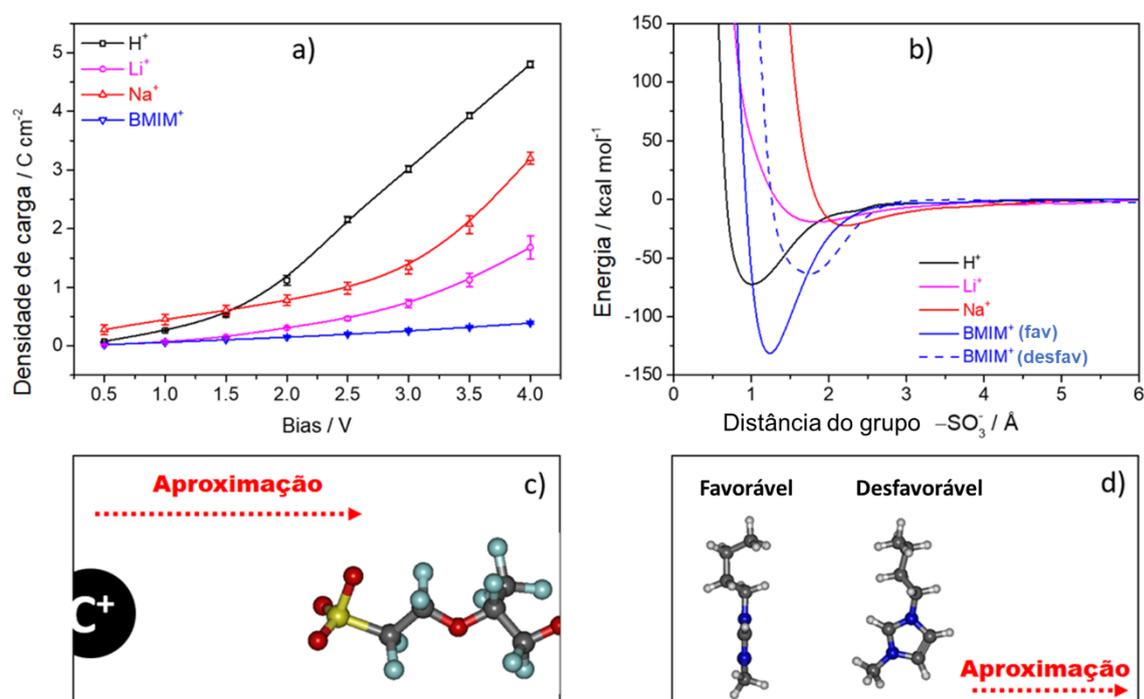


Figura 4.13 – a) Densidade de carga em função do Bias aplicado; b) Potencial de energia de Lennard-Jones obtido por simulação computacional; c) Representação do esquema de simulação; d) Posições de interação do contraíon [BMIM]⁺ com a cadeia lateral;

Os valores de densidade de carga aumentaram de acordo com a diminuição do raio iônico do contraíon, exceto entre o IPMC-Li⁺ e o IPMC-Na⁺. O comportamento distinto da densidade de carga do IPMC-H⁺ quando comparado com outros contraíons deve-se ao fato de que, em alta umidade, o H⁺ se move de acordo com o mecanismo de Grotthuss, saturando rapidamente o plano

externo de Helmholtz (*Outer Helmholtz Plane*), que é o lugar geométrico dos centros elétricos das cargas positivas, da dupla camada elétrica do eletrodo que surge logo após a aplicação de estímulo elétrico no IPMC, enquanto Li^+ , Na^+ e BMIM^+ difundem lentamente através da difusão veicular. O ônus de energia para um contraíon que se difunde através de Grotthuss é menor que o de difusão veicular, o que explica o alto acúmulo de carga no IPMC- H^+ , ou seja, este dispositivo possui mais energia para ser gasta para realizar trabalho. Essa observação é clara em quase toda a faixa de *Bias* aplicado, somente na região de 0.5 V – 1.0 V, não existe muita diferença na densidade de carga de cada contraíon. Isso se deve principalmente ao fato de que o estímulo elétrico não é alto o suficiente (pouca energia é dada ao sistema), e não há ocorrência de eletrólise.

Sabendo que a eletrólise da água ocorre acima de 1.23 V, o deslocamento da densidade de carga do IPMC- H^+ entre 1 V – 1.5 V sugere uma ocorrência precoce desse fenômeno, o que faz sentido uma vez que existe uma grande camada de moléculas de água de solvatação ao redor dos contraíons (conforme discutido na análise de *Water Uptake*), de maneira que esta alta concentração favoreça a ocorrência da reação de eletrólise. O mesmo deslocamento (relacionado à eletrólise da água) para IPMC- Li^+ e IPMC- Na^+ é observado acima de 2.5 V, mas é interessante notar que para IPMC- Li^+ a proeminência deste deslocamento não é tão grande quanto para IPMC- Na^+ e para IPMC- H^+ , sugerindo que a eletrólise da água é acentuada nesses últimos dois dispositivos, o que sugere que a interação entre estes e as cadeias sulfônicas é diferente. Embora tenha apresentado menor densidade de carga, o IPMC- BMIM^+ não apresentou esse deslocamento, permanecendo linear em toda faixa de *Bias* aplicada, o que significa que o contraíon orgânico do líquido iônico inibiu a ocorrência de eletrólise das moléculas água, o que é fundamental para manter a estabilidade eletroquímica do dispositivo. Este fato sugere que o grande tamanho do contraíon e a baixa pressão de vapor do [BMIM]Cl foram importantes para reter as moléculas de água, permitindo que o IPMC funcionasse adequadamente ainda que com baixa densidade de carga.

As informações acima suportam a afirmação de que as propriedades eletroquímicas dos dispositivos IPMC-contraión estão relacionadas a dois aspectos importantes: tamanho do contraión e seu mecanismo de difusão. No entanto, é possível que o contraión Li^+ também possa se difundir através do mecanismo Grotthuss e que os valores de densidade de carga do IPMC- Na^+ sejam maiores que do IPMC- Li^+ . Assim, apenas os experimentos de cronoamperometria não podem explicar o comportamento eletroquímico do IPMC com diferentes contraións. Outro fato que desempenha um papel fundamental no comportamento eletroquímico desses dispositivos é a afinidade química dos contraións com as cadeias laterais sulfonadas da membrana de Nafion[®], que pode ser observada na Figura 4.13b. Como os canais iônicos são formados principalmente pela aglomeração de sítios hidrofílicos, a interação de uma cadeia lateral sulfônica com um contraión fornece a informação da afinidade química entre estes. Na Figura 4.13b, é possível ver que as distâncias de equilíbrio para os contraións Li^+ e Na^+ são maiores que as distâncias para os contraións H^+ e BMIM^+ , o que era esperado uma vez que os contraións inorgânicos interagem eletrostaticamente e os outros dois interagem seja eletrostaticamente, seja covalentemente com as cadeias laterais. Além disso, a energia potencial associada à interação entre o Na^+ e as cadeias laterais do Nafion[®] é maior que a do Li^+ , o que explica os valores superiores de densidade de carga do IPMC- Na^+ quando comparado ao IPMC- Li^+ , uma vez que a afinidade química é importante para aumentar a difusão veicular do Na^+ de um canal para outro. Reiterando, a análise eletroquímica não pode ser feita baseando-se apenas no tamanho do contraión trocado; os aspectos físico-químicos de cada contraión dentro dos sítios hidrofílicos também alteram as singularidades do mecanismo de trabalho do dispositivo IPMC, como pode ser observado através dos testes de cronoamperometria, voltametria cíclica e comprovado também através das energias potenciais relacionadas às distâncias de equilíbrio entre as cadeias laterais e os diferentes contraión.

No que se refere ao BMIM^+ , foi possível observar que este possui maior energia de interação quando comparado com os demais contraións, mas sua estrutura molecular tem a desvantagem de possuir alto impedimento estérico

devido às ramificações alquílicas. Há uma variedade de sítios em sua estrutura com os quais esse contraíon pode interagir com a cadeia lateral hidrofílica do Nafion, sendo a região de carga deslocada dos átomos de nitrogênio a posição mais favorável para alta energia de interação desse contraíon com a cadeia lateral. Porém, regiões como o radical butil possuem menor energia, sendo um sítio desfavorável para interação. O grande tamanho e a variedade de posições desfavoráveis que este contraíon pode interagir com os grupos laterais diminui a densidade de carga do IPMC-BMIM⁺. A Figura 4.13d explicita essa característica.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta fundamental para caracterização de dispositivos IPMC. Uma vez que estes compósitos possuem uma membrana de troca iônica (Nafion[®]) e um eletrodo poroso (Pt), a utilização desta técnica é interessante não só do ponto de vista de propriedades eletroquímicas, mas também para um entendimento de como funciona o transporte iônico na morfologia singular de membranas ionoméricas. É válido ressaltar que os eletrodos porosos podem ser vistos como eletrodos com interface bloqueante. A Figura 4.14 abaixo mostra os dados de impedância obtidos para o dispositivo IPMC com os diversos contraíons.

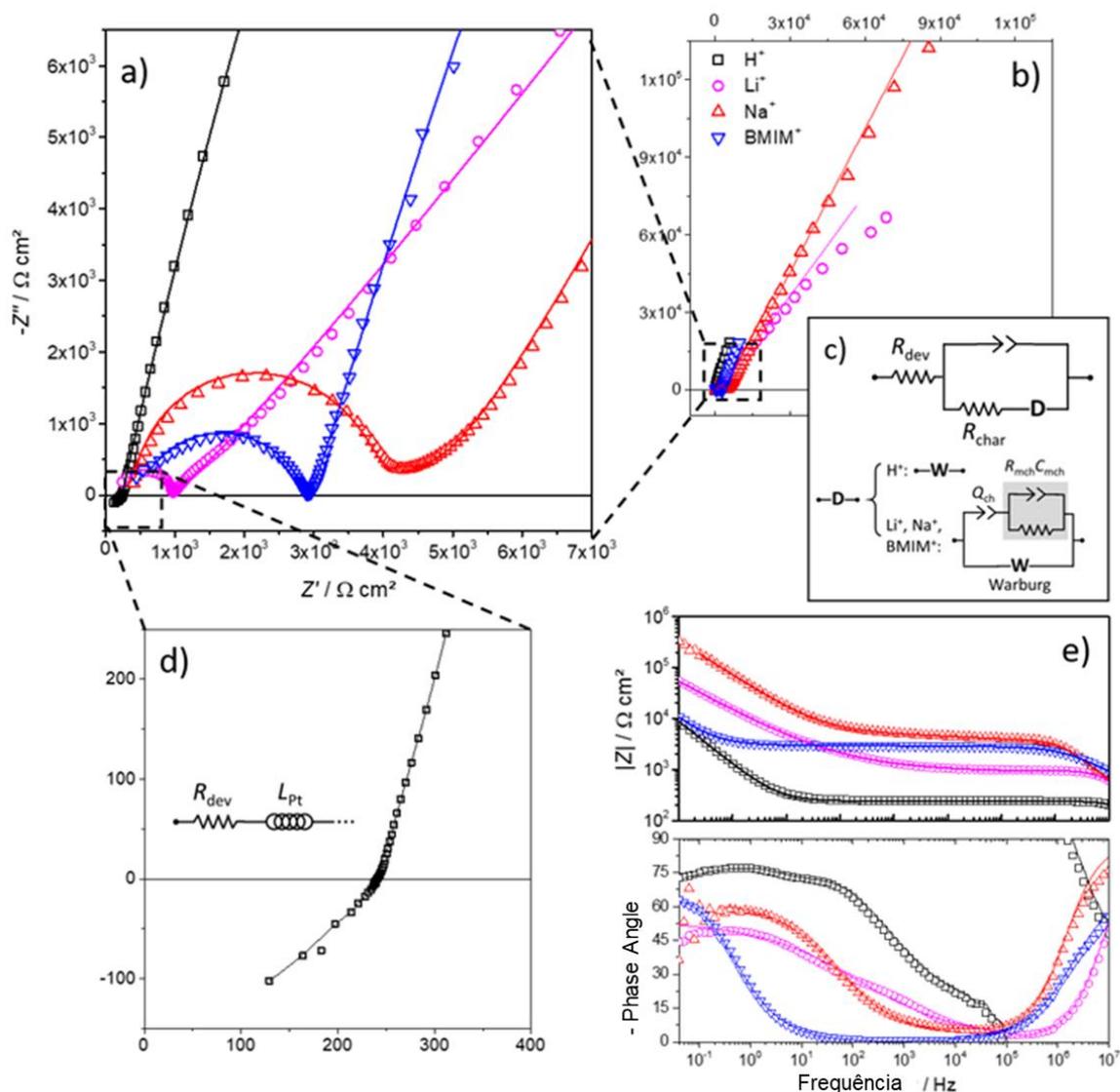


Figura 4.14 – EIE dos dispositivos: a) Gráficos de Nyquist média frequência; b) Gráficos de Nyquist alta frequência; c) Circuito equivalente proposto para os dispositivos utilizados; d) Comportamento indutivo do H^+ ; e) Gráficos de Bode;

Os dados do EIE foram obtidos para entender o processo que ocorre no dispositivo e como os diferentes contraíons afetam as propriedades eletroquímicas. No primeiro gráfico de Nyquist (Figura 4.14a), é possível verificar a resposta em semicírculo, típica de sistemas resistivos-capacitivos. Por outro lado, a Figura 4.14b mostra os gráficos de Nyquist em escala maior, mostrando a região difusional. Um circuito de Randles modificado foi usado para ajustar os dados [172]. Para todas as amostras, um circuito $R(D(RQ))$, onde o R é uma

resistência, D é a impedância da parte de difusão (Figura 4.14c), e Q é um elemento constante de fase relativo a pseudocapacitância, ajusta os dados de forma satisfatória, especialmente em altas frequências, com *chi*-quadrado (χ^2) abaixo de 10^{-5} . O elemento R_{dev} é a resistência do dispositivo, que é sensível tanto ao grau de hidratação da membrana quanto ao contraíon. Q_{dev} descreve o comportamento da pseudocapacitância do acúmulo de carga devido ao movimento iônico dentro da cadeia ionomérica, incluindo a pseudocapacitância de dupla camada elétrica. R_{char} está relacionado com a resistência de carregamento do dispositivo [35], como pode ser visto na Tabela 9. A formação da dupla camada é difícil, pois o transporte iônico ocorre em uma interface bloqueante, típicas de eletrodos de platina descobertos, que possuem um valor de capacitância disperso modelados por elementos de fase constante. Além disso, o fato do eletrodo possuir morfologia dendrítica dificulta a separação de cargas. Em relação à parte de difusão, para o IPMC- H^+ , D assume uma configuração mais simples de um elemento puro de Warburg (W), devido ao rápido transporte de prótons pelo mecanismo de Grotthuss. Este fato pode ser reiterado pelo fato da parte difusional da Impedância do IPMC- H^+ possuir uma inclinação de 45° , típica de elementos de Warburg. Por outro lado, os demais cátions estudados difundem-se através do mecanismo veicular, e apresentam limitações em seu transporte, não sendo possível explicar este mecanismo através de um simples elemento Warburg. Este fato é ainda mais claro com o aumento do tamanho do cátion, de maneira que a razão raio iônico/largura do canal ionomérico exerce maior influência na difusividade da espécie carregada (contraíon solvatado) [173]. Assim, o W é afetado por um atraso causado pelo tamanho do canal ionomérico, este relacionado à pseudocapacitância Q_{ch} . Concomitante a isso, espera-se um comportamento resistivo-capacitivo ($R_{mch}C_{mch}$) quando espécies iônicas migram de canais internos para canais externos através de microcanais que unem os canais ionoméricos [174,175]. Resumidamente, é notável a diferença que cada contraíon pode impor às propriedades eletroquímicas do dispositivo, seja pelos valores obtidos seja pelos mecanismos de difusão que podem ocorrer.

A Figura 4.14d mostra o comportamento indutivo da amostra do IPMC- H^+ em alta frequência, provavelmente uma consequência da presença de íons Pt^{2+} remanescentes, que provavelmente não foram totalmente reduzidos na etapa de deposição [176]. Por fim, a Figura 4.14e mostra os gráficos de Bode para todas as amostras. Com o Módulo de Bode é possível verificar a variação da impedância total do dispositivo em função da frequência, ou seja, nos gráficos de Nyquist é possível observar o comportamento resistivo/capacitivo, enquanto nos gráficos de Bode o movimento das cargas, que ocorre sempre em altas frequências, e a relaxação elétrica são mais visíveis. Uma informação muito interessante que pode ser obtida dos gráficos de Bode, que foram normalizados para $R_{dev} = 0$, foi a resposta real das constantes de tempo características dos dispositivos. Olhando para a parte eletrônica, ou seja, alta frequência, foi possível observar a velocidade de movimento de carga, da resposta mais rápida para a mais lenta: $H^+ > Li^+ > BMIM^+ > Na^+$. Esta ordem está de acordo com os gráficos de Lennard-Jones (Figura 4.14d): além do H^+ , os contraíons que apresentaram menor energia potencial são aqueles com maior tempo de resposta. O efeito estérico da cadeia alquílica do $BMIM^+$ leva a muito mais posições de interações desfavoráveis, enquanto a resposta rápida do H^+ pode ser facilmente explicada pelo mecanismo de transporte rápido ao qual está submetido (Grotthuss). Além disso, na parte difusional da impedância (baixas frequências), a ordem segue: $H^+ > Na^+ > Li^+ > BMIM^+$, o que corrobora com os dados de densidade de carga. A Tabela 9 abaixo resume os parâmetros obtidos com o ajuste das curvas de impedância.

Tabela 9 – Parâmetros de EIE obtidos com o ajuste das curvas.

	IPMC-H ⁺	IPMC-Li ⁺	IPMC-Na ⁺	IPMC-BMIM ⁺
$R_{dev} / \Omega \text{ cm}^2$	237.9	341.6	488.5	652.7
$L_{Pt} / \mu\text{H cm}^2$	77.41	-	-	-
$Q_{dev} / \mu\text{F s}^{1-n} \text{ cm}^{-2}$	167.2	19.22	38.29	13.56
n_{dev}	0.8584	0.7623	0.8104	0.9519
$R_{char} / \Omega \text{ cm}^2$	2055	942.5	1759	709.9
$W / \text{k}\Omega \text{ s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$	6.103	9.599	7.411	19.93
$Q_{ch} / \mu\text{F s}^{1-n} \text{ cm}^{-2}$	-	0.2484	0.4017	0.3678
n_{ch}	-	0.6976	0.6883	0.6550
$R_{mch} / \Omega \text{ cm}^2$	-	7.740	6.787	2.425
$C_{mch} / \text{nF cm}^{-2}$	-	2.675	1.704	1.231
χ^2	1.254×10^{-6}	8.764×10^{-6}	6.231×10^{-6}	2.420×10^{-6}

Nesta seção os compósitos polímero ionomérico e metal à base de Nafion®/Pt com quatro contraíons distintos trocados (H⁺, Li⁺, Na⁺ e BMIM⁺) individualmente tiveram suas propriedades eletromecânicas, térmicas e eletroquímicas investigadas através de testes de força de bloqueio e deslocamento, perda termogravimétrica, voltametria cíclica, cronoamperometria e impedância, além da afinidade química entre os sítios hidrofílicos (SO₃H) com cada um dos quatro contraíons medidos através de simulação quântica. Todas as medições foram realizadas em uma umidade do ar controlada de 90%.

A partir dos voltamogramas, foi possível inferir que a densidade de corrente capacitiva no IPMC é diferente de acordo com o contraíon solvatado, sendo o IPMC-Na⁺ o dispositivo com maior valor para esta propriedade.

Os resultados dos cronoamperogramas mostram que a densidade de carga segue a ordem crescente IPMC-BMIM⁺ < IPMC-Li⁺ < IPMC-Na⁺ < IPMC-H⁺ e que a eletrólise da água é acentuada para H⁺ e Na⁺. Com relação à densidade de carga os resultados corroboram com os voltamogramas, e seus valores sugerem que os mecanismos de difusão e o raio iônico têm um papel fundamental quando o IPMC é eletricamente estimulado. Como o IPMC-Na⁺ apresentou valores mais elevados de densidade de carga quando comparado com o IPMC-Li⁺, a hipótese aqui proposta é que a afinidade química do contraíon com sítios hidrofílicos da cadeia lateral é tão importante quanto o mecanismo de

difusão e o tamanho do raio iônico nos valores de densidade de carga, pois o Na^+ tem maior afinidade com as cadeias laterais do Nafion[®] do que o Li^+ , o que pôde ser visto através dos gráficos de energia de Lennard-Jones. Além disso, pode ser verificada a atenuação da eletrólise da água com a utilização do [BMIM]Cl. Este conjunto de informações sugerem que os dispositivos IPMC possuem um conjunto de propriedades que podem ser moduladas, de maneira a melhorar ou controlar seu mecanismo de trabalho.

A partir dos dados do EIE, foi possível entender o complexo processo de transporte de massa dentro das cadeias iônicas. Embora cátions maiores diminuam a dependência do dispositivo em relação à umidade, seu desempenho diminui porque, neste caso, a razão raio do cátion/largura do canal iônico passa a exercer grande influência no transporte iônico.

Assim, uma estratégia para melhorar o desempenho pode ser alterar a morfologia do polímero para aumentar o tamanho que os canais iônicos podem atingir, alterando a cinética de transporte das espécies solvatadas. Porém primeiramente deve ser entendido como minimizar os efeitos de eletrólise, mas mantendo um desempenho razoável, portanto uma outra estratégia válida é avaliar qual o mínimo de concentração de [BMIM]Cl que possa maximizar a performance e manter a estabilidade eletroquímica, uma vez que foi concluído que este contraíon é capaz de atenuar a eletrólise.

Assim a próxima seção tratará dos testes que foram utilizados para indexar uma concentração específica de [BMIM]Cl para esta finalidade.

4.3 Ajuste da concentração de líquido iônico: estabilidade eletroquímica e performance

Conforme já discutido na seção de revisão da literatura, ainda não está claro como a concentração molar do líquido iônico possa influenciar as propriedades eletroquímicas e eletromecânicas. Além disso, para utilizar misturas sinérgicas de contraíons, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, é interessante encontrar critérios ou protocolos que permitam aproveitar todas as vantagens de cada tipo de espécie iônica sem efeitos colaterais. Assim, é importante obter parâmetros como uma concentração molar otimizada de um

tipo de eletrólito ao realizar estas misturas, potencializando o desempenho do dispositivo IPMC, pois a concentração está diretamente relacionada à quantidade de eletrólito dentro dos canais ioméricos da membrana de troca iônica.

Como foi observado na seção precedente, a baixa pressão de vapor dos líquidos iônicos pode manter o nível de umidade no interior da membrana, evitando a eletrólise descontrolada. Nesta parte da presente tese, foi estudado os efeitos da troca iônica em três soluções com diferentes concentrações molares (0.1 mol L^{-1} ; 0.3 mol L^{-1} e 0.5 mol L^{-1}) do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio [BMIM]Cl sobre propriedades eletroquímicas, eletromecânicas e térmicas do dispositivo IPMC de Nafion[®] 117 com eletrodos de platina sob atmosfera de umidade controlada em três níveis: 30% (seco), 60% (condição média) e 90% (úmido), de maneira a correlacionar todas as propriedades estudadas com o ambiente, uma vez que é importantíssimo que dispositivos IPMC possuam performance similar em qualquer tipo de ambiente.

A Figura 3.6 resume o mecanismo do atuador do IPMC e também ilustra a metodologia usada para as análises desta seção.

4.3.1 Comportamento térmico

Assim como foi realizado para os dispositivos IPMC contendo diversos contraíons, foi estudado se a concentração molar de líquido iônico trocado com o dispositivo influencia na perda de massa e também na degradação das cadeias laterais do Nafion[®]. A Figura 4.15 abaixo mostra as perdas de massa e as respectivas derivadas pelo tempo *versus* função da temperatura.

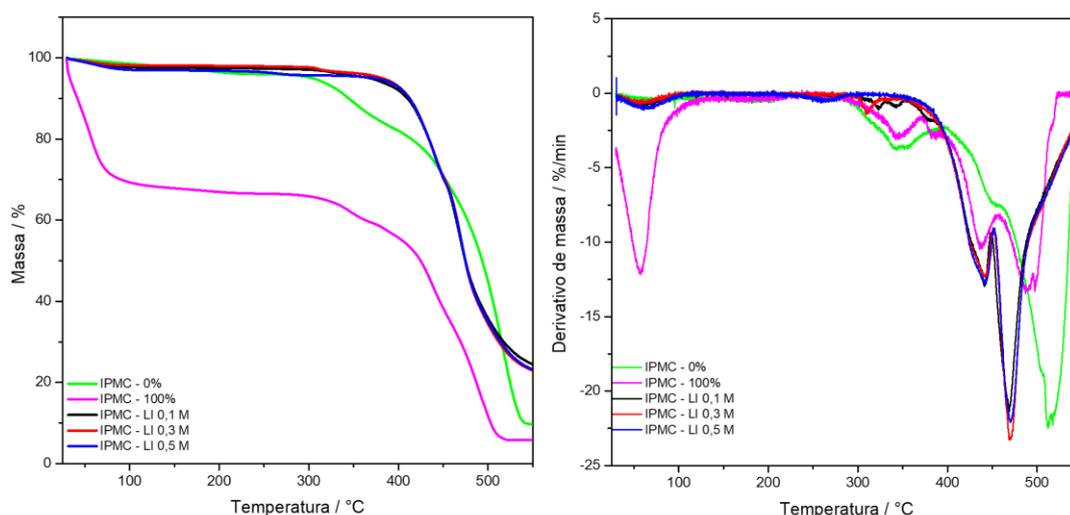


Figura 4.15 - TGA dos IPMCs com diferentes concentrações: a) TG; b) DTG.

Como já discutido na seção precedente, o líquido iônico [BMIM]Cl provê estabilidade térmica não só em relação à manutenção das moléculas de água no dispositivo, mas também foi verificado um efeito sinérgico entre a utilização deste composto e à estabilização térmica das cadeias laterais do Nafion[®].

Nesta seção o intuito foi verificar se existe alguma diferença entre as concentrações de líquido iônico para atingir tal estabilidade.

Surpreendentemente, mesmo em concentrações baixas como 0.1 mol L⁻¹ foi possível observar a estabilização das cadeias laterais do Nafion[®], o que reforça a ideia da existência de um mecanismo de estabilização por parte destes eletrólitos. De fato, o Nafion[®] não é o único polímero que é estabilizado termicamente quando sujeito a troca iônica com sais de [BMIM]⁺, tendo sido já reportado efeitos similares na literatura [177,178], embora não tenha sido estudado se em baixas concentrações molares o mesmo efeito é atingido.

Assim, para os dispositivos do tipo IPMC, trocas iônicas com soluções aquosas de [BMIM]Cl à baixas concentrações são já capazes de prover estabilidade térmica.

4.3.2 Absorção de água (*Water Uptake*) e propriedades eletroquímicas

O *Water Uptake* está diretamente relacionado à estabilidade hidrolítica e a condutividade protônica, sendo uma medida padrão para membranas

ionoméricas. A Figura 4.16 mostra o *WU* dos dispositivos IPMC trocados com [BMIM]Cl comparando-os com IPMC - H⁺. Conforme já exposto por Saccardo *et al.* [17], quando um dispositivo IPMC é trocado com contraíons que possuem um raio pequeno (como H⁺), o dispositivo tem uma alta absorção de água. Aqui confirmamos essa observação e também abordamos que entre as três concentrações de líquidos iônicos estudados o *WU* é aproximadamente o mesmo, o que significa que o dispositivo experimentou um mesmo nível de inchamento, o que é muito importante para manter a estabilidade eletromecânica do dispositivo. A pequena diferença entre as três concentrações propostas no valor de absorção de água provavelmente se deve à redução da camada de solvatação [BMIM]⁺ em concentrações menores pois mais moléculas de água estariam ao redor da cadeia lateral do Nafion[®], uma vez que o par H₃O⁺/SO₃⁻ é muito estável, e o surgimento de uma fina camada de moléculas de água entre o par [BMIM]⁺/SO₃⁻ o que diminui o valor de *WU*.

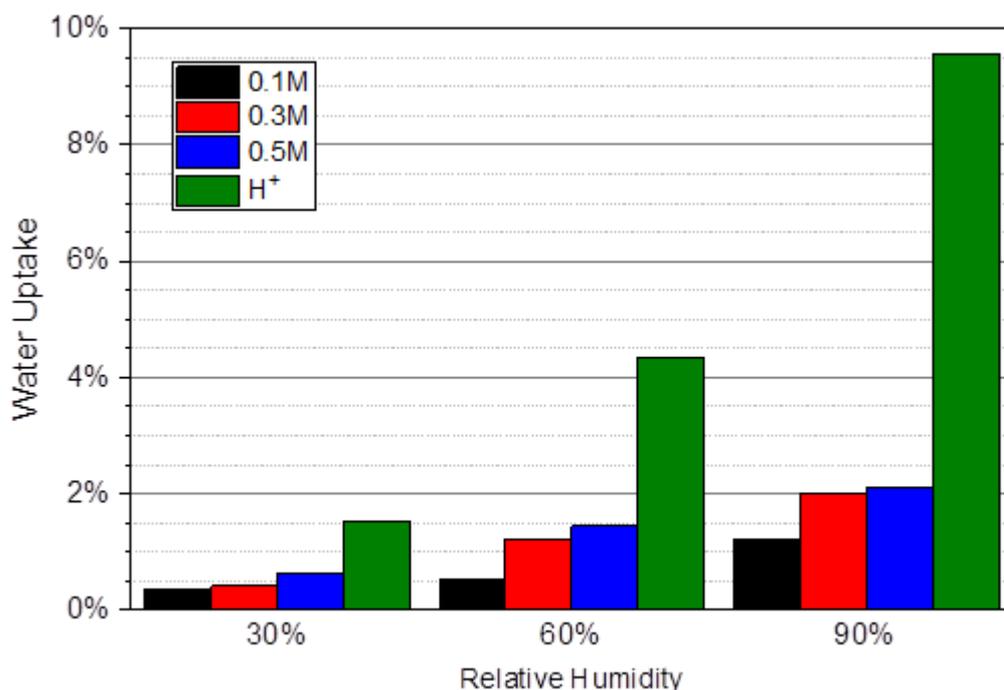


Figura 4.16 – *Water Uptake* dos dispositivos IPMC trocados com 0.1; 0.3 e 0.5 mol L⁻¹ de [BMIM]Cl e H⁺.

Como a deformação em um dispositivo IPMC está relacionada à quantidade de carga que pode ser armazenada, avaliar a pseudocapacitância,

densidade de carga e outras propriedades eletroquímicas são fundamentais para entender como modular o comportamento de um dispositivo IPMC. Os voltamogramas apresentados na Figura 4.17 mostram que a concentração desempenha um papel fundamental no comportamento resistivo-capacitivo, pois as áreas das amostras de 0.5 mol L^{-1} são maiores que as demais independentemente da umidade do ar, ou seja, a esta concentração o dispositivo é mais capacitivo.

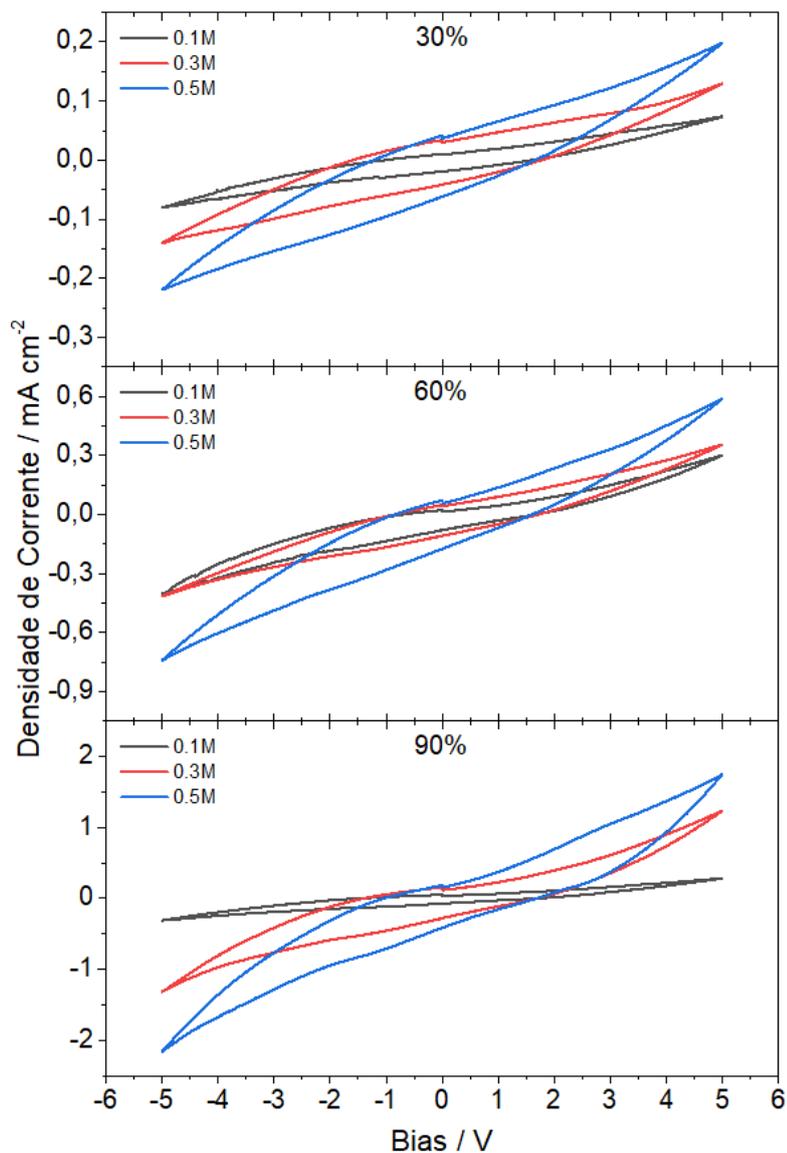


Figura 4.17 – Voltamogramas a UR = a) 30%, b) 60% ec) 90%.

O perfil visto nos gráficos da Figura 4.17 são típico para IPMCs com contra íons trocados por líquidos iônicos [19,171,172]. Em todas as umidades, a capacitância da dupla camada aumenta com a concentração de [BMIM]Cl indicando que mais espécies iônicas são adsorvidas na superfície porosa do eletrodo, o que está diretamente relacionado ao mecanismo de difusão veicular [19], pois há mais moléculas de água para espécies carregadas solvatadas e difusas. Também é interessante que para uma umidade média (60%), a diferença entre a capacitância da dupla camada elétrica entre as concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ é muito pequena. Consequentemente, se um dispositivo IPMC for colocado neste tipo de ambiente ($RH = 60\%$), o comportamento do dispositivo IPMC pode ser modulado pela adição de uma pequena quantidade de [BMIM]Cl, conferindo estabilidade ao sistema enquanto podem ser adicionados contra íons inorgânicos de raio pequeno (como Li^+ e Na^+) para aumentar os valores de propriedades eletromecânicas como força de bloqueio e deslocamento [17]. Além disso, a eletrólise da água foi indistinguível mesmo na mais alta umidade, porém não é possível afirmar categoricamente, através do voltamogramas, que esta reação não tenha ocorrido.

Independentemente de um grande número de moléculas de água disponíveis no ambiente, o líquido iônico pode evitar a perda de água dentro do dispositivo mesmo na concentração mais baixa.

Os dados EIE podem ser observados nas Figuras 4.18 e 4.19. Estes foram obtidos para inferir como a umidade e a concentração influenciam os processos que ocorrem ao longo da membrana e na interface bloqueante do eletrodo. O circuito equivalente utilizado para ajustar os dados é apresentado na Figura 4.20 [19].

Nos gráficos de Nyquist foi possível observar um comportamento muito mais resistivo em relação aos outros contra íons, o que já tinha sido explicitado na seção 4.2, uma vez que os valores de R_{dev} para o IPMC-BMIM eram os mais elevados. Aqui é válido ressaltar que o aumento da umidade diminuiu a impedância resistiva e aumentou a impedância capacitiva, o que era esperado devido à sensibilidade da fase polimérica à umidade relativa e também da acurácia da técnica de EIE. Porém, é possível notar que esta diminuição e este

aumento não são elevados, principalmente quando são comparados os valores de impedância dos dispositivos a 30% e a 60%, o que significa que o [BMIM]⁺ possui propriedades eletroquímicas muito estáveis mesmo em mudança de ambiente, conferindo, também, essa estabilidade ao dispositivo. Já a 90% é visível que a impedância diminui, uma vez que no ambiente mais úmido a resistência da membrana é menor, uma vez que sua condutividade também aumenta.

Com relação à resposta obtida focando apenas na diferença entre as concentrações, pode ser observada a semelhança do comportamento na região de difusão entre dispositivo com a concentração mais baixa (0.1 mol L⁻¹) com o dispositivo trocado com H⁺ uma vez que as soluções são relativamente parecidas. É também notável a influência que a umidade exerce sobre o IPMC-[BMIM]Cl-0.1, algo que não se reflete nas outras duas concentrações. Entre 0.3 mol L⁻¹ e 0.5 mol L⁻¹, as respostas obtidas nos diagramas de Nyquist são muito semelhantes, principalmente em umidades elevadas, o que é um sinal claro que em umidades elevadas é mais interessante utilizar a concentração de líquido iônico menor. Com relação à utilização destas duas concentrações nas umidades mais baixas, uma análise mais profunda e criteriosa se faz necessária.

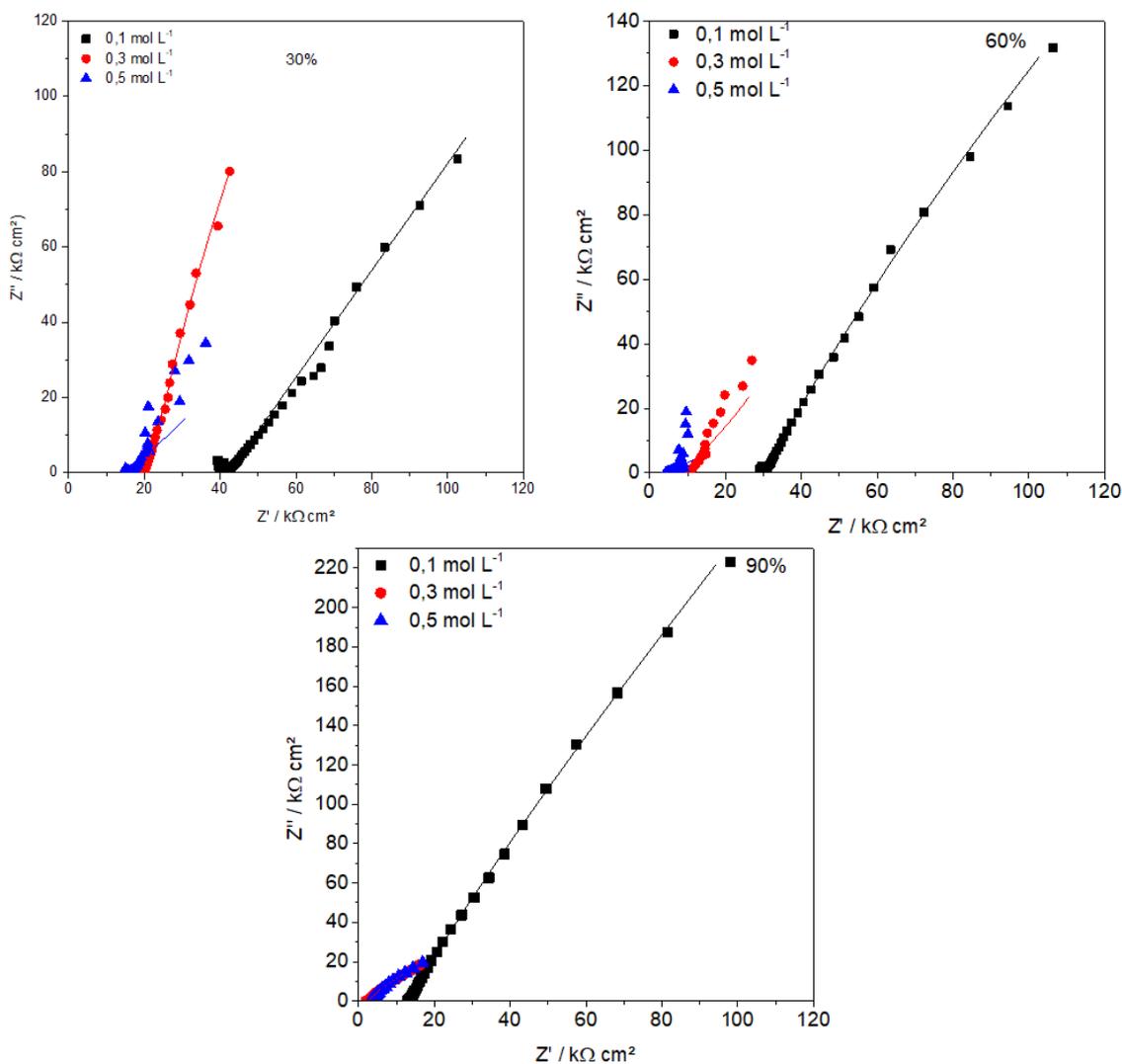


Figura 4.18 – Gráficos de Nyquist para os dispositivos IPMC trocado com [BMIM]Cl nas três concentrações propostas e nas três umidades estudadas.

Os gráficos de Bode representam Z e $-\Phi$ (ângulo de fase) plotados versus ω (frequência), geralmente em uma ampla faixa de valores de ω , em uma escala logarítmica. Uma vantagem dos gráficos de Bode é que o comportamento da impedância em altas frequências é mostrado com peso igual ao longo do gráfico àquele em baixas frequências, enquanto que em gráficos de Nyquist a frequência é implícita, e os dados de alta frequência tendem a se tornarem agrupados em direção à interceptação no eixo $|Z|$ quando $\omega \rightarrow \infty$. No gráfico de ângulo de fase, uma abordagem de comportamento capacitivo puro em baixas frequências podem ser normalmente identificados quando $-\Phi \rightarrow 90^\circ$. Desvios de tal

comportamento limitante indicam que a resposta AC não é puramente capacitiva, de modo que o comportamento deve ser modelado em termos de um elemento de fase constante (CPE) [182]. Assim, a Figura 4.19 abaixo resume os gráficos de Bode $|Z|$ e $-\Phi$.

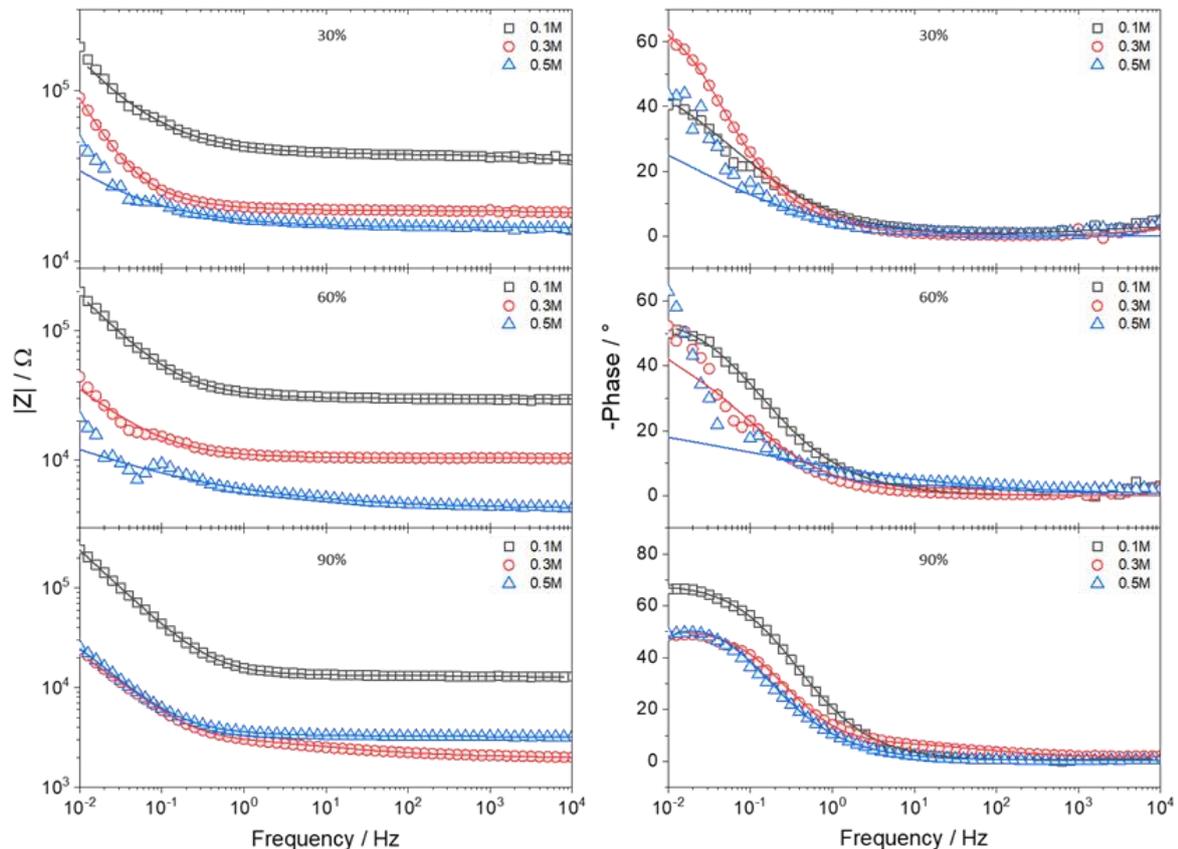


Figura 4.19 – Gráficos de Bode $|Z|$ e Φ para os IPMC trocados com [BMIM]Cl em diferentes concentrações e umidades.

No circuito equivalente proposto na Figura 4.20, as propriedades com 'dev' estão relacionadas a todo o dispositivo, as propriedades com 'char' ao carregamento elétrico do dispositivo, que depende do tamanho do canal ionomérico (o qual depende estritamente da umidade e do contração solvatado), e finalmente, as propriedades com 'mch' surgem da migração do contração dos canais internos para os externos.

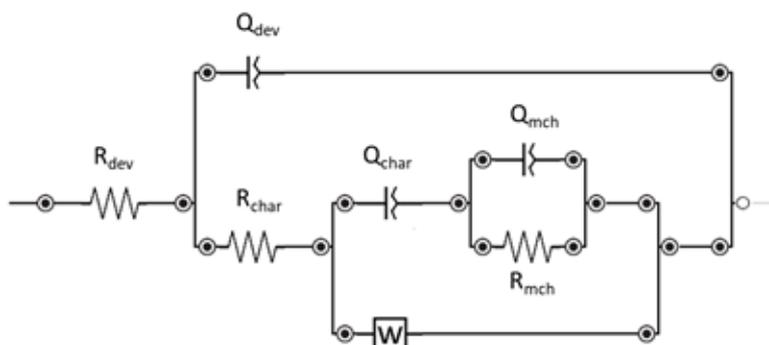


Figura 4.20 – Circuito equivalente utilizado para descrever o dispositivo IPMC com [BMIM]Cl.

Tabela 3 – Parâmetros de EIE obtidos a partir do ajuste polinomial dos gráficos.

RH	RH 30%			RH 60%			RH 90%		
	0.1 M	0.3 M	0.5 M	0.1 M	0.3 M	0.5 M	0.1 M	0.3 M	0.5 M
R_{dev}	$3,44 \times 10^4$	$1,83 \times 10^4$	$1,57 \times 10^4$	$2,48 \times 10^4$	$9,62 \times 10^3$	$4,20 \times 10^3$	$3,01 \times 10^3$	$2,90 \times 10^3$	$7,65 \times 10^2$
R_{char}	$3,84 \times 10^5$	$5,47 \times 10^5$	$5,20 \times 10^5$	$1,52 \times 10^6$	$1,16 \times 10^5$	$3,84 \times 10^5$	$7,07 \times 10^3$	$3,43 \times 10^3$	$2,41 \times 10^3$
R_{mch}	$2,85 \times 10^8$	$1,00 \times 10^6$	$6,28 \times 10^{-2}$	$2,27 \times 10^{-11}$	$4,40 \times 10^5$	$2,35 \times 10^{-9}$	$9,60 \times 10^2$	$1,37 \times 10^3$	$2,54 \times 10^2$
A_{w1}	$7,93 \times 10^6$	$5,51 \times 10^6$	$1,82 \times 10^6$	$1,60 \times 10^{-11}$	$1,67 \times 10^6$	$7,98 \times 10^6$	$1,88 \times 10^5$	$1,94 \times 10^5$	$3,53 \times 10^5$
Q_{dev}	$5,00 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^4$	$4,83 \times 10^{-5}$	$2,12 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-4}$	$4,48 \times 10^{-10}$	$1,29 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-5}$
n_{dev}	0,60	0,82	0,48	0,72	0,69	0,31	0,29	0,29	$0,63 \times 10^{-15}$
Q_{char}	$6,73 \times 10^{-8}$	$2,60 \times 10^{-11}$	$9,00 \times 10^{-7}$	$1,53 \times 10^{-11}$	$3,93 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-5}$	$4,28 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-4}$
n_{char}	0,72	0,925	1,00	$1,79 \times 10^{-11}$	0,98	0,55	0,84	0,91	0,79
Q_{mch}	$1,34 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-8}$	$7,21 \times 10^{-5}$	$4,36 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,42 \times 10^{-4}$	$1,48 \times 10^{-14}$	$1,16 \times 10^{-6}$	$4,99 \times 10^{-4}$
n_{mch}	0,021	0,011	0,92	0,86	1,00	0,66	1,00	0,52	0,24
χ²	$1,89 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$8,13 \times 10^{-4}$	$6,10 \times 10^{-4}$	$3,77 \times 10^{-4}$	$7,43 \times 10^{-4}$	$9,57 \times 10^{-5}$	$4,67 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^{-4}$

Os gráficos de Bode apresentaram um bom ajuste ao circuito equivalente da Figura 4.20 em altas frequências, pois o erro estatístico *chi*-quadrado (χ^2) < 10^{-4} . Portanto, a partir do ajuste de dados e gráficos, foi possível inferir o comportamento do dispositivo no estudo proposto.

Em baixas frequências, onde ocorrem os processos de difusão, a impedância segue uma tendência, ou seja, a menor concentração teve maior impedância e a maior concentração teve menor impedância. Isso era esperado, pois o dispositivo possuía uma quantidade maior de eletrólitos que poderiam ter se difundido, o que significa que a separação de cargas foi maior. Este resultado está de acordo com o observado nos voltamogramas de voltametria cíclica. Por outro lado, em frequências mais altas (onde ocorrem os movimentos de cargas),

as impedâncias para os dispositivos com 0.3 mol L^{-1} e 0.5 mol L^{-1} foram bastante semelhantes, portanto, a velocidade do movimento iônico dessas duas concentrações é aproximadamente a mesma uma vez que apresentaram impedâncias parecidas. Os gráficos Bode- Φ tiveram uma boa correlação entre o modelo proposto (circuito equivalente) e os dados obtidos. Isto é um outro fator que demonstra que o ajuste polinomial feito é confiável, pois este tipo de gráfico é muito sensível para esta conjectura quando comparado com os gráficos de Nyquist. Este ajuste é feito utilizando o software EIS Analyzer, utilizando um algoritmo de Levenberg-Marquardt com número máximo de 300 iterações. Este algoritmo é utilizado para resolução de equações não-lineares com mínimos quadrados. Assim, foi possível obter a valiosa informação de que o tempo de relaxação do dispositivo é muito semelhante para 0.3 mol L^{-1} e 0.5 mol L^{-1} mesmo em diferentes umidades.

Em relação à resistência do dispositivo (R_{dev}), os valores são sempre menores para condições de umidade e valores de concentração mais elevados, o que também era esperado e está de acordo com a observação feita nos gráficos de Nyquist, pois esta propriedade está diretamente relacionada ao grau de hidratação da membrana e contraíon [39]. No entanto, é interessante notar que para baixa umidade (30%), o incremento na concentração do líquido iônico de 0.3 para 0.5 não resultou em uma diminuição grande da resistência do dispositivo (R_{dev}). Neste caso, pode ser interessante utilizar a menor concentração de líquido iônico (0.1 mol L^{-1}) para proporcionar estabilidade eletroquímica o que pode também ser confirmado pelos já discutidos voltamogramas. Por outro lado, para umidade mais alta (60% e 90%), a concentração diminuiu uma ordem de grandeza em R_{dev} .

Em relação à pseudocapacitância do dispositivo (Q_{dev}), os resultados corroboram o perfil de voltametria cíclica, ou seja, o acúmulo de carga relacionado à pseudocapacitância de dupla camada elétrica é mais rápido para maior concentração (pois há mais contraíons para se mover ao longo dos canais em direção ao ânodo), e também é maior quando a umidade aumenta, pois existem mais moléculas de água para arrastar os contraíons através do fluxo de arraste eletro-osmótico. No entanto, é interessante notar que o ajuste polinomial

dos dados quando a umidade é de 90% mostrou que o Q_{dev} é menor quando comparado com 30% e 60%. Isso está diretamente relacionado ao inchamento da membrana, pois quando a umidade é de 90%, existem muitas moléculas de água e contraíons de grande tamanho disponíveis dentro da matriz polimérica, dificultando a separação de cargas. É válido ressaltar que a pseudocapacitância nada mais é que uma maneira de descrever o fenômeno físico da separação de cargas dentro do dispositivo. Assim, essa propriedade é menor quando comparada com outras umidades, mesmo para concentrações mais altas de líquido iônico.

A R_{char} é bastante semelhante para umidade baixa e média (30% e 60%), enquanto para umidade de 90%, torna-se menor. Isso também era esperado, pois o Nafion[®] tem sua condutividade iônica diretamente relacionada ao seu grau de hidratação. No entanto, é importante notar que para umidade de 30%, essa propriedade foi igual a umidade de 60%, indicando que mesmo a menor concentração de líquido iônico foi suficiente para contrabalançar a ausência de moléculas de água, o que pode ser de grande valia para a utilização do dispositivo em ambientes secos. Conforme já exposto anteriormente, como o líquido iônico é uma molécula volumosa, o principal mecanismo que ocorre ao longo dos canais ionoméricos é veicular, o que sugere que esse tipo de contraíon possui algumas limitações em sua migração, exercendo influência na formação de dupla camada no canal ionomérico.

Para a mesma concentração de [BMIM]Cl em diferentes umidades, o Q_{char} aumentou mais de uma ordem de grandeza, uma vez que a formação da dupla camada foi influenciada pela quantidade de água disponível para transportar a massa de líquido iônico ao longo dos canais. Assim, para a pseudocapacitância interna, que é influenciada pela dimensão do canal ionomérico, a umidade desempenha um papel fundamental e afeta mais do que a concentração do contraíon. Esta é uma conclusão interessante considerando que a principal razão para a utilização de líquidos iônicos nestes dispositivos é a manutenção do grau de hidratação da membrana. No entanto, esta conclusão deve ser mantida apenas para eletrodos de platina, considerando que o efeito de inibição

da perda de água através da interface bloqueante do eletrodo deve ser considerado, pois eletrodos diferentes podem ter perda de água distinta.

Por fim, para as propriedades RC dos microcanais, o modelo utilizado para discutir a estrutura da membrana não conseguiu explicar como essas propriedades variam, uma vez que os valores não possuem congruência. Uma possível resolução desse problema é a utilização de linhas de transmissão para modelar matematicamente a resposta de EIE, uma vez que nos modelos de circuito equivalente a impedância local é tomada como sendo a mesma em todos os diferentes pontos da cadeia. Ora, sendo um polímero um conjunto de cadeias de diferentes tamanhos e também levando-se em consideração os entrelaçamentos e outras interações físico-químicas entre as mesmas, esse tipo de aproximação leva a erros grandes conforme se analisa a resposta do material em níveis cada vez mais microscópicos. Essa é uma conclusão interessante que pode ser levada em conta nos futuros estudos sobre estes tipos de dispositivo.

A densidade de carga do dispositivo calculada a partir do teste de cronoamperometria é apresentada na Figura 4.21. sendo possível também obter os gráficos da Figura 4.22.

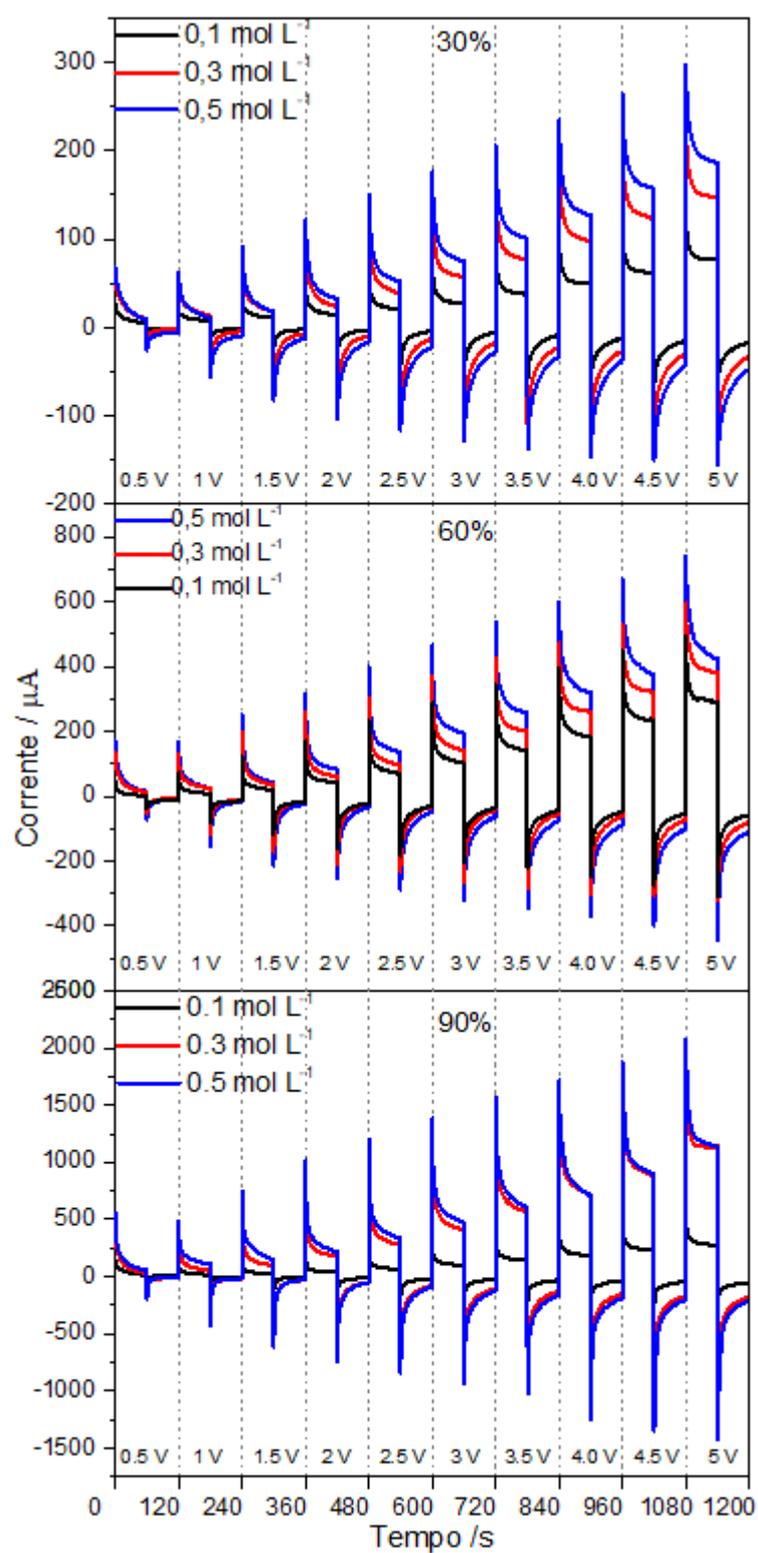


Figura 4.21 – Cronoamperometrias dos dispositivos IPMC trocados com [BMIM]Cl em diferentes concentrações e umidades.

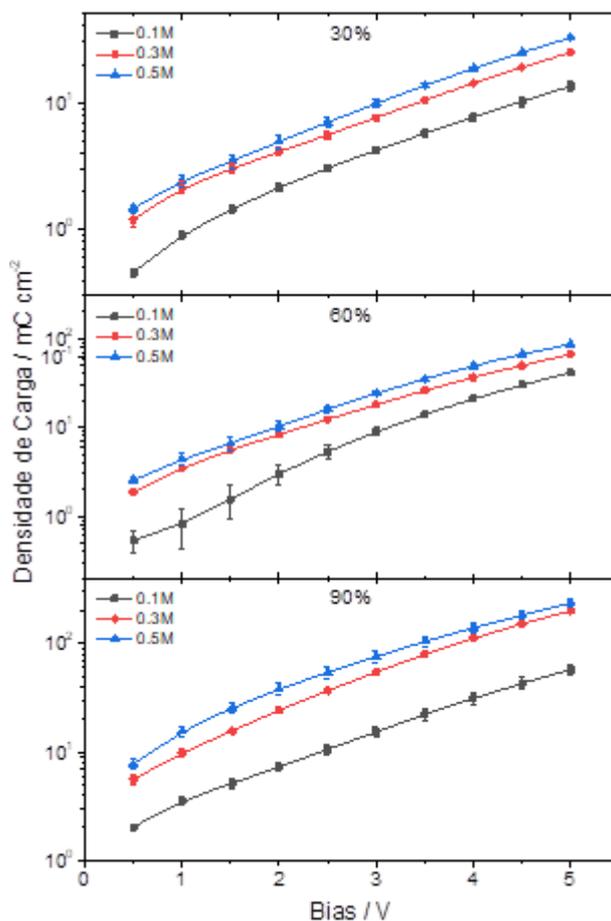


Figura 4.22 – Densidades de carga do IPMC trocado com [BMIM]Cl em diferentes concentrações e umidades.

Os gráficos de densidade de carga são muito mais claros em respeito à semelhança entre a concentração de 0.3 mol L⁻¹ e 0.5 mol L⁻¹, independentemente do nível de umidade, pois os valores são muito próximos. Já para a concentração de 0.1 mol L⁻¹ pode ser observado que a umidade é fundamental para prover ao dispositivo uma carga mais elevada, como foi possível observar ao comparar-se os gráficos. A hipótese feita com os resultados de EIE de utilizar a concentração de 0.1 mol L⁻¹ em condições secas devido ao valor semelhante de R_{dev} é respondida por esses gráficos. Embora a resistência seja a mesma, a densidade de carga é crucial para o desempenho eletromecânico e é muito menor quando se utiliza uma concentração eletrolítica baixa. No entanto, as propriedades eletroquímicas aqui estudadas sugerem que o uso de 0.3 mol L⁻¹ de [BMIM]Cl é vantajoso em relação a 0.5 mol L⁻¹, pois uma

quantidade menor de [BMIM]Cl é utilizado e os canais internos da membrana podem ser preenchidos com íons inorgânicos em uma mistura de eletrólitos, proporcionando melhores propriedades eletromecânicas [13] sem perder a estabilidade eletroquímica.

4.3.3 Análise Eletromecânica: força de bloqueio e deslocamento

Conforme já explicitado nos fundamentos teóricos desta tese, o mecanismo eletromecânico de funcionamento de dispositivos do tipo IPMC consiste na migração de cargas iônicas solvatadas ao longo dos canais ionoméricos após aplicação de um potencial elétrico. Este movimento iônico provoca um gradiente de pressão interna, levando a um acúmulo anisotrópico de massa (tensões internas) que causa a deformação do dispositivo [183].

Utilizando o mesmo equipamento já descrito na seção de materiais e métodos e também utilizado em outros trabalhos [17, 19, 175], foi possível caracterizar as propriedades eletromecânicas do dispositivo com diferentes concentrações de líquidos iônicos em função da umidade relativa do ambiente. Ao mesmo tempo, a corrente e o potencial aplicados ao dispositivo foram coletados. Todas essas informações foram utilizadas para calcular a eficiência eletromecânica dos atuadores.

A Figura 4.23 mostra as curvas de deslocamento obtidas medindo cada amostra em diferentes umidades operando com a aplicação de *Bias* contínuo de 5 V.

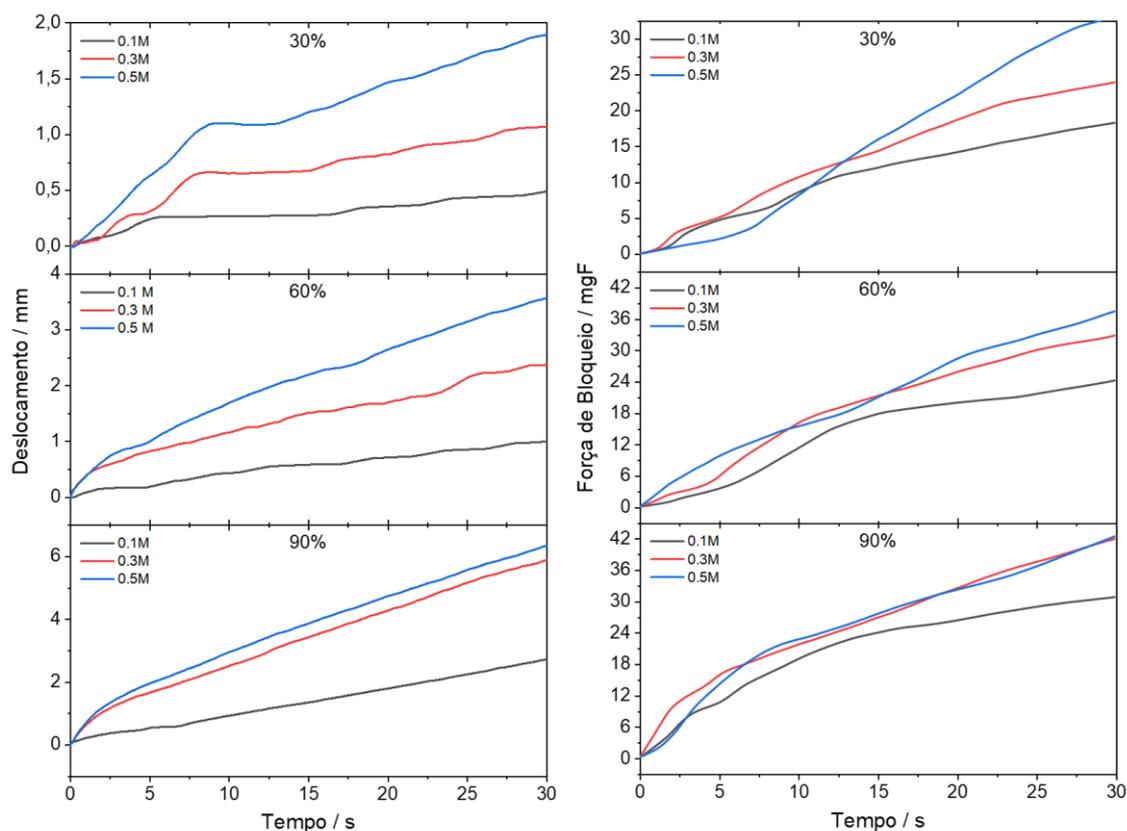


Figura 4.23 – a) Deslocamento e b) curva de força em função do tempo de aplicação de 5 V Bias.

Abaixo de 60% de umidade, quando há um aumento na concentração de [BMIM]Cl, há também um aumento no valor de deslocamento. Isto deve-se ao aumento na quantidade de contraíons de [BMIM]⁺ dentro dos canais ionoméricos gerando um aumento no gradiente de pressão dentro do filme, o que leva à curvatura do dispositivo. No entanto, em alta umidade (90%), as concentrações de 0.3 mol L⁻¹ e 0.5 mol L⁻¹ apresentaram valor de deslocamento muito próximo. Além disso, embora não se espere que o líquido iônico seja afetado pelo aumento da umidade, é perceptível o aumento de deslocamento entre 30% e 90% para todas as concentrações estudadas.

Na Figura 4.23b é possível observar a força de bloqueio exercida pelos dispositivos. Ao contrário do que foi observado para o deslocamento, a diferença de força de bloqueio entre as concentrações é perceptível apenas a 30% de umidade. Pode ser notado, também, que a velocidade de resposta com a concentração de 0.5 mol L⁻¹ é muito diferente das demais. Isso pode ser atribuído

à baixa mobilidade das moléculas de [BMIM]Cl somada ao grande impedimento estérico (discutido com as posições favorável/desfavorável na seção 4.3.2) que uma molécula exerce sobre a outra, levando a um atraso na resposta. Isto não é mais observado em umidades mais altas (60% e 90%), pois as cadeias poliméricas são mais lubrificadas e possuem maior mobilidade iônica. Assim, os valores obtidos para a força de bloqueio corroboram com esta hipótese e são muito semelhantes nestas umidades, especialmente para concentrações de 0.3 mol L^{-1} e 0.5 mol L^{-1} . Além disso, é válido ressaltar que o aumento da força de bloqueio entre 60% e 90% de umidade é insignificante, como esperado para líquidos iônicos. No entanto, comparando os dois parâmetros eletromecânicos, era esperado que o resultado da força de bloqueio correspondesse ao do deslocamento.

Assim, a análise do formato da curva, que não atingiu um platô, sugere que as moléculas de água absorvidas ajudam a aumentar a mobilidade do contraíon de [BMIM]⁺ (lubrificação - plastificação), o que faz com que o dispositivo se desloque com maior velocidade. No entanto, essas moléculas não participam ativamente da migração iônica, não aumentando assim a força de bloqueio exercida pelo dispositivo.

Embora os dispositivos operem em baixos potenciais (abaixo de 5 V), quando trabalham com contraíons menores e aplica-se um potencial maior que 2 V existe uma preocupação com seu tempo de operação, pois os dispositivos são suscetíveis à eletrólise da água acumulada nos canais ionoméricos, o que pode acarretar na perda de eficiência do dispositivo ao longo do tempo. Uma das vantagens do uso de líquidos iônicos é minimizar essa perda. Assim, outros potenciais operacionais foram testados para verificar se essa perda de eficiência ocorre também quando se utiliza [BMIM]⁺ como eletrólito.

A Figura 4.24 resume os valores máximos dos parâmetros eletromecânicos em função do potencial aplicado para cada umidade e dispositivo testado.

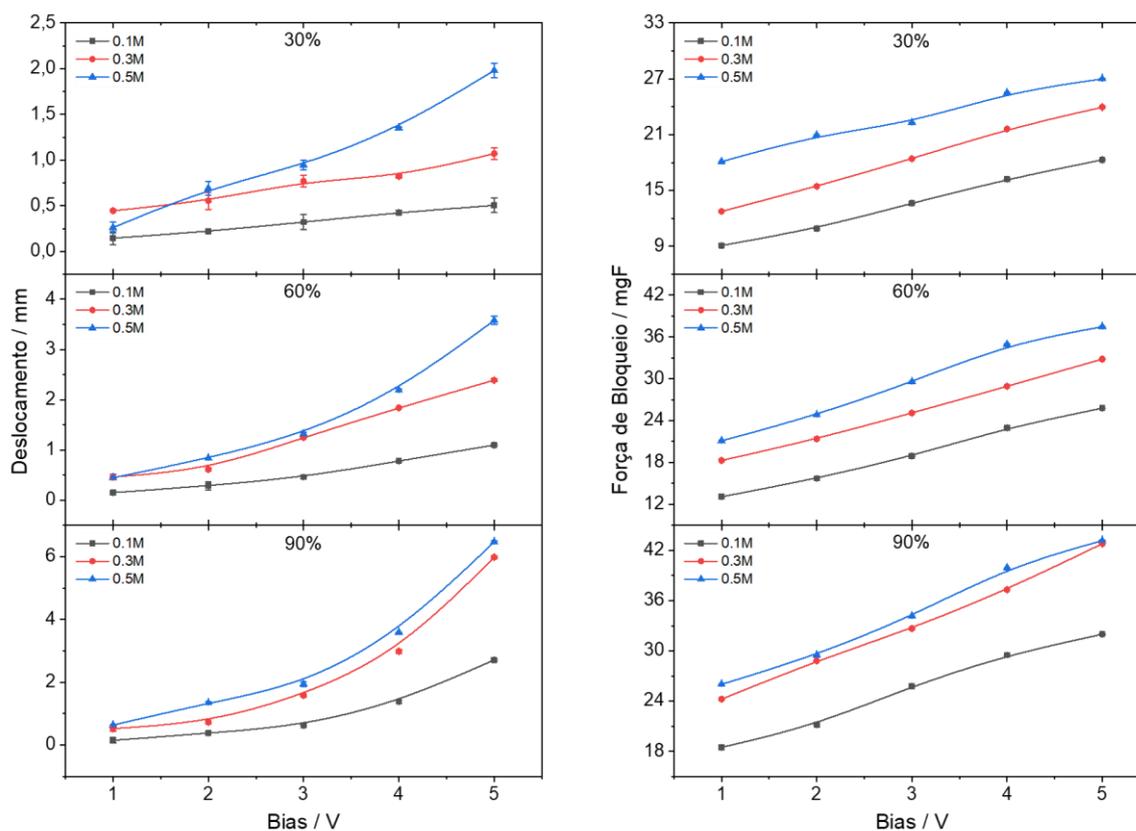


Figura 4.24 – a) Deslocamento e b) curvas de força de bloqueio em função do Bias aplicado para diferentes concentrações de umidade relativa e IL.

Um baixo potencial corresponde também à uma baixa energia fornecida para acionar o dispositivo e promover a migração de íons, de modo que o dispositivo se desloque muito pouco, quase imperceptivelmente. Como pode ser observado nos gráficos, a concentração de 0.1 mol L^{-1} foi a que apresentou os menores valores de deformação, o que era esperado. Por outro lado, na umidade mais elevada (90%), foi possível observar um grande efeito exercido pelo aumento do *Bias*, ou seja, o aumento da energia fornecida ao dispositivo fez com que este se deslocasse mais. O que é interessante ressaltar é que os valores de deslocamento para as concentrações de 0.3 mol L^{-1} e 0.5 mol L^{-1} são muito próximos. Estas observações reafirmam a hipótese da lubrificação/plastificação das cadeias poliméricas, principalmente quando no que se refere ao efeito do baixo potencial de operação (*Bias*) nos dispositivos.

A Figura 4.24b mostra a força de bloqueio. Para 30% e 60%, a resposta é linear tanto para o aumento do potencial aplicado (*Bias*) quanto para o aumento

da concentração, embora a diferença entre os valores encontrados seja muito pequena. Em relação a 90%, a resposta permanece linear para o aumento do potencial, mas o desempenho de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é aproximadamente o mesmo. A presença de uma resposta linear com o aumento do potencial aplicado é esperada, pois há um aumento no gradiente do campo elétrico que faz com que os íons sejam fortemente atraídos ao eletrodo pelo efeito eletrostático, uma vez que o fluxo de arrasto eletrosmótico é maior.

Conforme mencionado anteriormente, qualquer variação de potencial e corrente durante a operação do dispositivo pode ser registrada. Com esta informação, outros parâmetros eletroquímicos podem ser calculados, como por exemplo, a carga utilizada durante a operação. Embora a mesma carga possa ser calculada utilizando diretamente um potenciostato (como foi feito na seção precedente) ao calcular a carga que é utilizada para o dispositivo realizar o movimento eletromecânico torna-se possível obter parâmetros mais “sofisticados”, como a eficiência operacional do dispositivo, que relaciona o valor do deslocamento ou a força de bloqueio normalizada pela carga utilizada.

A Figura 4.25 mostra esses valores em função do potencial de operação para todas as umidades relativas e concentrações de [BMIM]Cl.

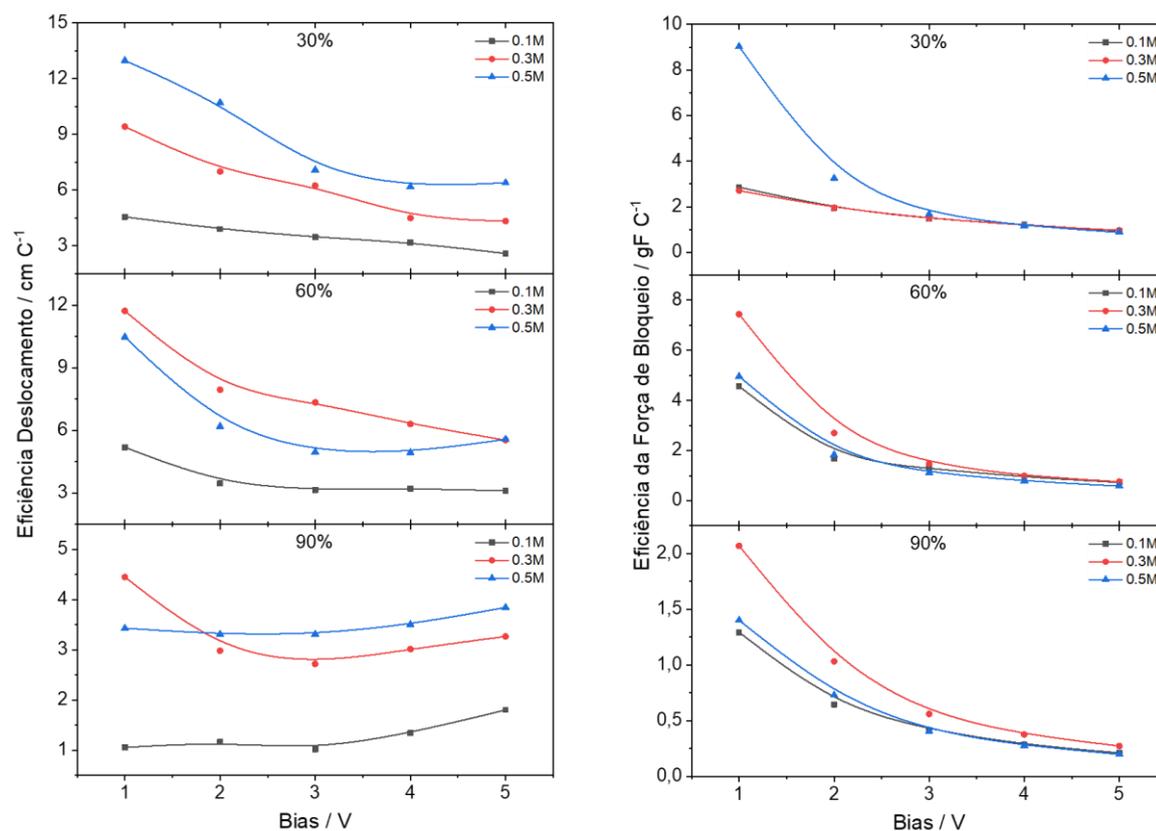


Figura 4.25 – a) Deslocamento e b) curvas de eficiência da força de bloqueio no Bias aplicado para diferentes concentrações de umidade relativa e IL.

Na Figura 4.25a é possível observar os valores de eficiência de deslocamento que relaciona o deslocamento do dispositivo IPMC por unidade de carga utilizada. Curiosamente, à medida que há um aumento da umidade, há uma diminuição na eficiência do dispositivo; ou seja, o dispositivo usa maior quantidade de carga elétrica para realizar a mesma quantidade de movimento. O impacto é ainda maior na amostra com 0.1 mol L⁻¹ que apresentou valores de eficiência muito baixos. A 90% de umidade foi possível observar tanto para a concentração de 0.3 mol L⁻¹ quanto para 0.5 mol L⁻¹ uma queda na eficiência com potencial até 3 V, e depois um leve aumento, o que sugere que a eficiência tende a aumentar em potenciais mais elevados. Com os líquidos iônicos, isso seria possível, pois a eletrólise da água não é mais uma preocupação, uma vez que esta é inibida, conforme neste trabalho, como também em trabalhos relacionados [19].

Na Figura 4.25b, a eficiência da força de bloqueio é ilustrada, demonstrando comportamentos muito diferentes. A diminuição da eficiência com o aumento do potencial é muito mais pronunciada quando comparado com a eficiência de deslocamento. Em baixa umidade, a eficiência do dispositivo de 0.5 mol L^{-1} é maior em baixas tensões de operação; entretanto, a concentração de 0.3 mol L^{-1} apresentou maior eficiência nas demais umidades. Assim, em potenciais acima de 3 V , a diferença entre os dispositivos em qualquer umidade testada é insignificante. Portanto, em termos de economia, utilizar uma concentração menor de [BMIM]Cl, neste caso, 0.3 mol L^{-1} , garante o mesmo rendimento. Ao mesmo tempo, alguns inconvenientes são minimizados e, em geral, pode-se dizer que esta concentração tem o melhor rendimento nas condições de teste.

O estudo eletroquímico indicou que a concentração de 0.3 mol L^{-1} levou a mesma estabilidade de 0.5 mol L^{-1} e, além da vantagem econômica, há também a possibilidade de preencher os canais ionoméricos da membrana com maior número de contraíons inorgânicos, o que pode possibilitar a modulação de propriedades como a condutividade elétrica do dispositivo e as propriedades eletromecânicas, melhorando o desempenho do IPMC. Além disso, foi possível observar que mesmo a menor concentração de [BMIM]Cl pode evitar a eletrólise, e que com uma maior concentração de eletrólitos (maiores concentrações), o comportamento capacitivo era pronunciado.

Mutuamente, a mesma concentração (0.3 mol L^{-1}) apresentou o melhor rendimento para eficiência eletromecânica, corroborando o que foi observado nos estudos eletroquímicos.

Também se destaca o efeito interessante de que, quando a umidade aumenta, a eficiência do dispositivo diminui, ou seja, o IPMC usou mais carga para realizar o mesmo deslocamento, tendo sido a primeira vez que um resultado do tipo é reportado.

5 CONCLUSÕES

Resumidamente, este trabalho procurou preencher a lacuna as seguintes lacunas onde as seguintes respostas foram encontradas.

1. *Influência de diferentes contra-íons inorgânicos e do líquido iônico [BMIM]Cl nas propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas de dispositivos IPMC em umidade elevada (90%).*

Foi observado que o [BMIM]Cl provê estabilidade eletroquímica e térmica, porém com baixo desempenho, enquanto que os outros contra-íons possuem boas propriedades eletromecânicas, mas baixa estabilidade eletroquímica.

2. *Correlação entre simulação quântica computacional e valores de propriedades obtidas através de experimentação ($g(r)$ x Water Uptake e energia potencial x densidade de carga)*

Foi possível equiparar respostas obtidas através de simulação de dinâmica molecular com valores obtidos experimentalmente, como por exemplo o fato de o valor do raio de solvatação ser inversamente proporcional ao *Water Uptake* e o valor de afinidade química (estabelecido pelas energias de não interação) serem diretamente relacionadas à densidade de carga.

3. *Estudo da influência da variação de concentração molar de [BMIM]Cl nas propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas de dispositivos IPMC em umidades baixa, média e alta (30%, 60% e 90%).*

Foi possível observar que a estabilidade térmica provida pelo líquido iônico independe de sua concentração, o que sugere um mecanismo de estabilização entre o mesmo e as cadeias do polímero. Já as propriedades eletromecânicas e eletroquímicas entre as concentrações de 0.3 e 0.5 mol L⁻¹ são muito similares independentemente da umidade, enquanto que para o valor de 0.1 mol L⁻¹ as mesmas diferem muito e são muito menores, ocorrendo um efeito depreciativo de valores eletromecânicos nesta última concentração.

4. *Definição de um valor ótimo e específico de concentração molar de [BMIM]Cl que provê estabilidade térmica, eletroquímica com suficiente eficiência eletromecânica independente da umidade, possibilitando a utilização futura de misturas de contra-íons em concentrações pré-estabelecidas.*

Finalmente, se estabelece, com esta tese que o valor ótimo de concentração de líquido iônico [BMIM]Cl que pode ser trocado com o dispositivo do tipo IPMC composto de Nafion[®] e eletrodos de platina é de 0.3 mol L^{-1} , que provê estabilidade térmica, eletroquímica com o melhor desempenho possível.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Determinar propriedades viscoelásticas dos IPMC's é de grande valia para compreender melhor os efeitos viscoelásticos que se desenvolvem no interior da membrana. A possibilidade de verificar o efeito da umidade enquanto propriedades como módulos de armazenamento, G' , e de perda, G'' , são medidos é interessante.

Como sugestão de trabalhos futuros, esta tese sugere este estudo, uma vez que foi verificado que o contraíon influencia nas propriedades da membrana através de medidas em Reômetro de Torção na faixa de frequência de 1 a 100 Hz. A partir destes módulos, utilizando o modelo de viscoelasticidade linear geral de Maxwell, se pode obter as propriedades módulo de relaxação, $G(t)$ e espectro de relaxação, $H(\lambda)$, através das quais se obtém informações sobre a estrutura molecular do polímero [185]. O módulo de relaxação do polímero é definido segundo à equação 5.1.

Considerando uma distribuição contínua dos tempos de relaxação do polímero, devido aos inúmeros movimentos das cadeias, define-se a função $H(\lambda)$ como espectro de relaxação do polímero, que pode ser obtida matematicamente a partir do módulo de relaxação, conforme descreve a equação 5.22. Esta função descreve praticamente todo o comportamento viscoelástico linear do polímero, sendo importantíssima para descrever e prever características de escoamento a partir de condições de operação, o que se reflete diretamente na questão da relaxação reversa dos dispositivos IPMC. Não obstante as propriedades viscoelásticas G' e G'' podem ser obtidas a partir do espectro de relaxação $H(\lambda)$ e vice-versa, como mostram as equações 5.3 e 5.44.

$$G(t - t') = \frac{\mu}{\lambda} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} = Ge^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} \quad (\text{Eq.5.1})$$

$$G(s) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-\frac{s}{\lambda}} d\ln\lambda \quad (\text{Eq.5.2})$$

$$G'(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\lambda}{1+\omega^2\lambda^2} H(\lambda) d\ln(\lambda) \quad (\text{Eq.5.3})$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2\lambda^2}{1+\omega^2\lambda^2} H(\lambda) d\ln(\lambda) \quad (\text{Eq.5.4})$$

Onde:

$G(t-t')$ = módulo de relaxação;

μ = viscosidade; ω = frequência;

λ = tempo de relaxação; $H(\lambda)$ = espectro de relaxação

t e t' = tempos presente e passado, respectivamente; $s = (t-t')$

Os resultados obtidos podem ser utilizados para o estudo da relaxação reversa dos dispositivos, bem como analisar os efeitos de plastificação/ação provida pelos contrações e relacionar as propriedades dinâmico-mecânicas do polímero com próprio comportamento eletromecânico do IPMC. Através do teste de torção em regime oscilatório, é possível obter as propriedades G' e G'' em regime de viscoelasticidade linear, e assim calcular através de ferramentas computacionais do próprio software do equipamento os espectros de relaxação dos dispositivos segundo as equações 5.3 e 5.4.

A Figura 5.1 abaixo mostra um dos resultados de espectro de relaxação obtidos, que sugerem que os contrações exercem influência no comportamento viscoelástico, o que pode ser explorado em estudos futuros.

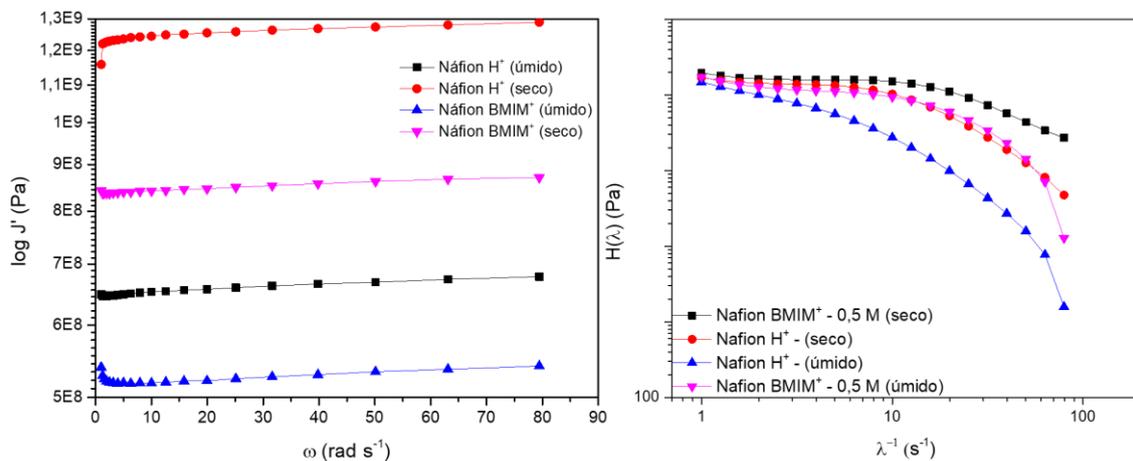


Figura 5.1 - Dados reométricos para a membrana de Nafion[®] a) Componente elástica do módulo de torção; b) Espectro de relaxação do Nafion.

Um outro trabalho sugerido a partir deste estudo é a realização de misturas iônicas e como estas afetam as propriedades eletroquímicas, térmicas e eletromecânicas dos dispositivos. Nesta tese foi concluído que à concentração

de 0.3 mol L^{-1} de [BMIM]Cl garantiu eficiência eletromecânica e estabilidade eletroquímica e térmica. Ora, aproveitando deste resultado pode ser desenvolvido um estudo utilizando o mesmo líquido iônico na concentração de ajuste encontrada, porém contendo outros íons inorgânicos como Li^+ e Na^+ (que como estudado aqui, possuem melhores propriedades eletromecânicas), encontrando uma mistura ideal para atingir melhores níveis de desempenho.

Uma outra sugestão de estudo seria verificar como as diferentes valências de contraíons distintos alteram as propriedades dos IPMCs, utilizando, da mesma forma como foi utilizada aqui, simulações de dinâmica molecular e propriedades eletroquímicas. Para um estudo do tipo, é sugerido a utilização de Mg^{2+} e Al^{3+} que, segundo a série de Hoffmeister possuem estruturas de solvatação compactas, o que poderia ser interessante para o estudo de IPMCs.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K.J. Kim, S. Tadokoro, *Electroactive polymers for robotic applications: Artificial muscles and sensors*, Springer London, 2007. doi:10.1007/978-1-84628-372-7.
- [2] L.A. Hirano, L.W. Acerbi, K. Kikuchi, S. Tsuchitani, C.H. Scuracchio, Study of the Influence of the Hydration Level on the Electromechanical Behavior of Nafion Based Ionomeric Polymer-metal Composites Actuators, *Mater. Res. J. Mater.* 18 (2015) 154–158. doi:10.1590/1516-1439.353214.
- [3] Z. Chen, D.R. Hedgepeth, X. Tan, A. Hunt, Z. Chen, X. Tan, composite Sensorless position estimator applied to nonlinear IPMC model, *Smart Mater. Struct.* 25 (2016) 1–11. doi:10.1088/0964-1726/25/11/115037.
- [4] Y. Bar-Cohen, Electroactive polymers as artificial muscles - Reality and challenges, in: 19th AIAA Appl. Aerodyn. Conf., American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 2001. doi:10.2514/6.2001-1492.
- [5] F. Huang, T.D. Largier, W. Zheng, C.J. Cornelius, Pentablock copolymer morphology dependent transport and its impact upon film swelling, proton conductivity, hydrogen fuel cell operation, vanadium flow battery function, and electroactive actuator performance, *J. Memb. Sci.* 545 (2018) 1–10. doi:10.1016/j.memsci.2017.09.051.
- [6] P. Hosseinabadi, M. Javanbakht, L. Najj, H. Ghafarian-Zahmatkesh, Influence of Pt Nanoparticle Electroless Deposition Parameters on the Electrochemical Characteristics of Nafion-Based Catalyst-Coated Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018). doi:10.1021/acs.iecr.7b03647.
- [7] M.P. Rodgers, L.J. Bonville, H.R. Kunz, D.K. Slattery, J.M. Fenton, Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6075–6103. doi:10.1021/cr200424d.
- [8] M. Shahinpoor, Smart thin sheet batteries made with ionic polymer metal composites (IPMC'S), *Am. Soc. Mech. Eng. Aerosp. Div. AD.* 69 (2004) 97–102. doi:10.1115/imece2004-60954.
- [9] I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, Reduced polysulfide shuttle in lithium-sulfur batteries using Nafion-based separators, *J. Power Sources.* 251 (2014) 417–422. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.090.
- [10] B. Jiang, L. Wu, L. Yu, X. Qiu, J. Xi, A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries, *J. Memb. Sci.* 510 (2016) 18–26. doi:10.1016/j.memsci.2016.03.007.
- [11] Z. Zhu, T. Horiuchi, K. Kruusamäe, L. Chang, K. Asaka, Influence of Ambient Humidity on the Voltage Response of Ionic Polymer-Metal

- Composite Sensor, *J. Phys. Chem. B.* 120 (2016) 3215–3225. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12634.
- [12] M. Gudarzi, P. Smolinski, Q.M. Wang, Compression and shear mode ionic polymer-metal composite (IPMC) pressure sensors, *Sensors Actuators, A Phys.* 260 (2017) 99–111. doi:10.1016/j.sna.2017.04.010.
- [13] A. Fallahi, Y. Bahramzadeh, S.E. Tabatabaie, M. Shahinpoor, A novel multifunctional soft robotic transducer made with poly (ethylene-co-methacrylic acid) ionomer metal nanocomposite, *Int. J. Intell. Robot. Appl.* 1 (2017) 143–156. doi:10.1007/s41315-017-0013-y.
- [14] J. Ru, Y. Wang, L. Chang, H. Chen, B. Li, S. Jia, Preparation and characterization of sulfonated carbon nanotube/Nafion IPMC actuators, (2016) 97982Z. doi:10.1117/12.2219047.
- [15] Y. Bar-Cohen, T. Xue, M. Shahinpoor, J.S. Harrison, J.G. Smith, Low-mass muscle actuators using electroactive polymers (EAP), in: M.R. Wuttig (Ed.), 1998: p. 218. doi:10.1117/12.316866.
- [16] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, T. Xue, J.S. Harrison, J. Smith, Ionic polymer-metal composites as biomimetic sensors and actuators-artificial muscles, *ACS Symp. Ser.* 726 (1999) 25–50.
- [17] M.C. Saccardo, A.G. Zuquello, K.A. Tozzi, R. Gonçalves, L.A. Hirano, C.H. Scuracchio, Counter-ion and humidity effects on electromechanical properties of Nafion®/Pt composites, *Mater. Chem. Phys.* (2020) 122674. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122674.
- [18] M. Shahinpoor, *Ionic Polymer Metal Composites (IMPCs): Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles Volume 2*, London, United Kingdom, 2015.
- [19] R. Gonçalves, K.A. Tozzi, M.C. Saccardo, A.G. Zuquello, C.H. Scuracchio, Nafion-based ionomeric polymer/metal composites operating in the air: theoretical and electrochemical analysis, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 1845–1856. doi:10.1007/s10008-020-04520-6.
- [20] Y. Bar-Cohen, S.P. Leary, A. Yavrouian, K. Oguro, S. Tadokoro, J.S. Harrison, J.G. Smith, J. Su, Challenges to the application of IPMC as actuators of planetary mechanisms, in: *Smart Struct. Mater. 2000 Electroact. Polym. Actuators Devices*, SPIE, 2000: p. 140. doi:10.1117/12.387772.
- [21] E. Hamburg, Z. Zondaka, A. Punning, U. Johanson, A. Aabloo, Some electrochemical aspects of aqueous ionic polymer-composite actuators, *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* 9798 (2016). doi:10.1117/12.2219031.
- [22] E. Altinkaya, Y. Seki, Ö.C. Yılmaz, L. Çetin, O. Özdemir, I. Şen, K. Sever, B.O. Gürses, M. Sarikanat, Electromechanical performance of chitosan-based composite electroactive actuators, *Compos. Sci. Technol.* 129

- (2016) 108–115. doi:10.1016/j.compscitech.2016.04.019.
- [23] P. Pedferri, Pourbaix Diagrams, (2018) 57–72. doi:10.1007/978-3-319-97625-9_4.
- [24] R. Gonçalves, K.A. Tozzi, M.C. Saccardo, A.G. Zuquello, C.H. Scuracchio, Nafion-based ionomeric polymer/metal composites operating in the air: theoretical and electrochemical analysis, *J. Solid State Electrochem.* (2020). doi:10.1007/s10008-020-04520-6.
- [25] S. Nemat-Nasser, Y. Wu, Comparative experimental study of ionic polymer–metal composites with different backbone ionomers and in various cation forms, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5255–5267. doi:10.1063/1.1563300.
- [26] K. Takagi, N. Yamaguchi, K. Asaka, PWM drive of IPMC actuators with the consideration of the capacitive impedance, *Electroact. Polym. Actuators Devices 2011*. 7976 (2011) 79762L. doi:10.1117/12.880360.
- [27] S. Tsuchitani, K. Kikuchi, I. Shimizu, IPMC Actuators Fabricated Using MEMS Technology, 97 (2017) 57–60. doi:10.4028/www.scientific.net/AST.97.57.
- [28] J.-W. Lee, K.N. Vinh, S. Park, Y. Yoo, Effect of reduction temperature on electrode formation and performance of ionic polymer metal composites, *Smart Struct. Mater. 2006 Electroact. Polym. Actuators Devices*. 6168 (2006) 616825. doi:10.1117/12.658148.
- [29] A. Kodaira, K. Asaka, T. Horiuchi, G. Endo, H. Nabaie, K. Suzumori, IPMC Monolithic Thin Film Robots Fabricated Through a Multi-Layer Casting Process, *IEEE Robot. Autom. Lett.* 4 (2019) 1335–1342. doi:10.1109/LRA.2019.2895398.
- [30] M.J. Kim, S.W. Park, J. Won, C. Nah, Effects of ionic liquids on the performance of IPMC, *Electroact. Polym. Actuators Devices 2017*. 10163 (2017) 1016335. doi:10.1117/12.2261650.
- [31] K. Oguro, H. Takenaka, Y. Kawami, *Actuator element*, 1993.
- [32] W. Hong, Ion transport in ionomeric polymers for ionic electroactive polymer devices, Iowa State University, Digital Repository, 2016. doi:10.31274/etd-180810-5560.
- [33] A.D. Drozdov, Modeling the response of polymer–ionic liquid electromechanical actuators, *Acta Mech.* 227 (2016) 437–465. doi:10.1007/s00707-015-1471-7.
- [34] Y. Bar-Cohen, ed., *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*, Second Edition, SPIE, 1000 20th Street, Bellingham, WA 98227-0010 USA, 2004. doi:10.1117/3.547465.

- [35] W. Yanjie, C. Hualing, W. Yongquan, Z. Zicai, L. Dichen, Effect of Dehydration on the Mechanical and Physicochemical Properties of Gold- and Palladium -Ionomeric Polymer-Metal Composite (IPMC) Actuators, *Electrochim. Acta.* 129 (2014) 450–458. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.114.
- [36] Y. Gong, J. Fan, C. yin Tang, C. pong Tsui, Numerical simulation of dynamic electro-mechanical response of ionic polymer-metal composites, *J. Bionic Eng.* 8 (2011) 263–272. doi:10.1016/S1672-6529(11)60038-3.
- [37] S. Tadokoro, S. Yamagami, T. Takamori, K. Oguro, Modeling of Nafion-Pt composite actuators (ICPF) by ionic motion, in: *Smart Struct. Mater. 2000 Electroact. Polym. Actuators Devices*, SPIE, 2000: p. 92. doi:10.1117/12.387767.
- [38] M. Porfiri, H. Sharghi, P. Zhang, Modeling back-relaxation in ionic polymer metal composites: The role of steric effects and composite layers, *J. Appl. Phys.* 123 (2018). doi:10.1063/1.5004573.
- [39] S. Nemat-Nasser, S. Zamani, Y. Tor, Effect of solvents on the chemical and physical properties of ionic polymer-metal composites, *J. Appl. Phys.* 99 (2006). doi:10.1063/1.2194127.
- [40] R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 44. doi:10.1016/j.molliq.2016.11.123.
- [41] and R.F.D.S. J. Dupont, C. S. Consorti, P. a. Z. Suarez, Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids, *Org. Synth.* 79 (2002) 236. doi:10.15227/orgsyn.079.0236.
- [42] J. Wang, C. Xu, M. Taya, Y. Kuga, Flemion-based actuator with ionic liquid as solvent, *Smart Struct. Mater. 2006 Electroact. Polym. Actuators Devices*. 6168 (2006) 61680R. doi:10.1117/12.658548.
- [43] M. Bennett, D. Leo, Morphological and electromechanical characterization of ionic liquid/Nafion polymer composites, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), 2005: p. 506. doi:10.1117/12.599849.
- [44] B.J. Akle, M.D. Bennett, D.J. Leo, High-strain ionomeric-ionic liquid electroactive actuators, *Sensors Actuators, A Phys.* 126 (2006) 173–181. doi:10.1016/j.sna.2005.09.006.
- [45] D.M. Correia, J.C. Barbosa, C.M. Costa, P.M. Reis, J.M.S.S. Esperança, V. De Zea Bermudez, S. Lanceros-Méndez, Ionic Liquid Cation Size-Dependent Electromechanical Response of Ionic Liquid/Poly(vinylidene fluoride)-Based Soft Actuators, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 12744–12752. doi:10.1021/acs.jpcc.9b00868.
- [46] G. Raabe, J. Köhler, Thermodynamical and structural properties of imidazolium based ionic liquids from molecular simulation, *J. Chem. Phys.*

128 (2008). doi:10.1063/1.2907332.

- [47] Y. Liu, S. Liu, J. Lin, D. Wang, V. Jain, R. Montazami, J.R. Heflin, J. Li, L. Madsen, Q.M. Zhang, Transports of ionic liquids in ionic polymer conductor network composite actuators, *Electroact. Polym. Actuators Devices* 2010. 7642 (2010) 76421A. doi:10.1117/12.847618.
- [48] R. Mejri, J.C. Dias, S.B. Hentati, M.S. Martins, C.M. Costa, S. Lanceros-Mendez, Effect of anion type in the performance of ionic liquid/poly(vinylidene fluoride) electromechanical actuators, *J. Non. Cryst. Solids*. 453 (2016) 8–15. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.014.
- [49] O. Kim, S.Y. Kim, B. Park, W. Hwang, M.J. Park, Factors affecting electromechanical properties of ionic polymer actuators based on ionic liquid-containing sulfonated block copolymers, *Macromolecules*. 47 (2014) 4357–4368. doi:10.1021/ma500869h.
- [50] N. Terasawa, High-performance ionic and non-ionic fluoropolymer/ionic liquid gel hybrid actuators based on single-walled carbon nanotubes, *RSC Adv*. 7 (2017) 2443–2449. doi:10.1039/c6ra24925f.
- [51] K. Kikuchi, S. Tsuchitani, Nafion®-based polymer actuators with ionic liquids as solvent incorporated at room temperature, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 53519. doi:10.1063/1.3204961.
- [52] N. Terasawa, Electrochemical and electromechanical properties of high-performance fluoropolymer/ionic liquid (with wide electrochemical window of 6 V) gel hybrid actuators based on single-walled carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 95 (2019) 77–82. doi:10.1016/j.diamond.2019.04.002.
- [53] M. Safari, L. Naji, R.T. Baker, F.A. Taromi, The enhancement effect of lithium ions on actuation performance of ionic liquid-based IPMC soft actuators, *Polymer (Guildf)*. 76 (2015) 140–149. doi:10.1016/j.polymer.2015.09.004.
- [54] A. Ehsani, F. Babaei, H. Mostanzadeh, Electrochemical and Optical Investigation of Conductive Polymer and MWCNT Nanocomposite Film, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2014) 331–337. doi:10.5935/0103-5053.20140284.
- [55] K. Bernardino, M.E.F. Pinto, V.S. Bolzani, A.F. de Moura, J.M. Batista Junior, Pinpointing disulfide connectivities in cysteine-rich proteins, *Chem. Commun.* 53 (2017) 7337–7340. doi:10.1039/C7CC02333B.
- [56] F. Li, X. Duan, H. Zhang, B. Li, J. Liu, Y. Gao, L. Zhang, Molecular dynamics simulation of the electrical conductive network formation of polymer nanocomposites with polymer-grafted nanorods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 21822–21831. doi:10.1039/C8CP02809E.
- [57] P. Bakhtiarpour, A. Parvizi, M. Müller, M. Shahinpoor, O. Marti, M. Amirkhani, An external disturbance sensor for ionic polymer metal composite actuators, *Smart Mater. Struct.* 25 (2016) 015008.

doi:10.1088/0964-1726/25/1/015008.

- [58] Y. Mengüç, Smart and Squishy Robots, *Am. Sci. ; Res. Triangle Park*. 1053 (2017) 143–147.
- [59] G. Zhao, Z. Sun, J. Wang, Y. Xu, F. Muhammad, Development of biocompatible polymer actuator consisting of biopolymer chitosan, carbon nanotubes, and an ionic liquid, *Polym. Compos.* 38 (2017) 1609–1615. doi:10.1002/pc.23728.
- [60] L.A. Hirano, M.T. Escote, L.S. Martins-Filho, G.L. Mantovani, C.H. Scuracchio, Development of Artificial Muscles Based on Electroactive Ionomeric Polymer-Metal Composites, *Artif. Organs.* 35 (2011) 478–483. doi:10.1111/j.1525-1594.2011.01259.x.
- [61] I. Bergman, Improvements in or relating to membrane electrodes and cells, 1,200,595, 1970, 1970.
- [62] C.A. Levine, A.L. Prevost, Process for plating permeable membrane, 1,143,883, 1967.
- [63] D.B. Adolf, M. Shahinpoor, D.J. Segalman, W.R. Witkowski, Electrically controlled polymeric gel actuators, US Pat. (1993).
- [64] X. Bao, Y. Bar-Cohen, S.-S. Lih, Measurements and macro models of ionomeric polymer-metal composites (IPMC), in: Y. Bar-Cohen (Ed.), *Proc. SPIE* 4695, 2002: pp. 220–227. doi:10.1117/12.475167.
- [65] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *J. Memb. Sci.* 13 (1983) 307–326. doi:10.1016/S0376-7388(00)81563-X.
- [66] C. Gavach, G. Pamboutzoglou, M. Nedyalkov, G. Pourcelly, AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion® perfluorosulfonic membranes, *J. Memb. Sci.* 45 (1989) 37–53. doi:10.1016/S0376-7388(00)80843-1.
- [67] C.E. Perles, Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC, *Polímeros.* 18 (2008) 281–288. doi:10.1590/S0104-14282008000400005.
- [68] K.-D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637–4678. doi:10.1021/cr020715f.
- [69] P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E84. doi:10.1149/1.1855872.
- [70] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535–4585. doi:10.1021/cr0207123.

- [71] T. Higashihara, K. Matsumoto, M. Ueda, Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 5341–5357. doi:10.1016/j.polymer.2009.09.001.
- [72] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1556. doi:10.1149/1.1517281.
- [73] J.W. Lee, Y.T. Yoo, J.Y. Lee, Characterization of Nafion nanocomposites with spheric silica, layered silicate, and amphiphilic organic molecule and their actuator application, *Macromol. Res.* 23 (2015) 167–176. doi:10.1007/s13233-015-3029-x.
- [74] R.A. Komoroski, K.A. Mauritz, Nuclear Magnetic Resonance Studies and the Theory of Ion Pairing in Perfluorosulfonate Ionomers, in: *Nucl. Magn. Reson. Stud. Theory Ion Pairing Perfluorosulfonate Ionomers*, 1982: pp. 113–138. doi:10.1021/bk-1982-0180.ch007.
- [75] K. Schmidt-Rohr, Simulation of small-angle scattering curves by numerical Fourier transformation, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) 16–25. doi:10.1107/S002188980604550X.
- [76] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637–4678. doi:10.1021/cr020715f.
- [77] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review, *J. Memb. Sci.* 259 (2005) 10–26. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.035.
- [78] X. Ren, Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L267. doi:10.1149/1.1837940.
- [79] H.L. Yeager, A. Steck, Cation and water diffusion in nafion ion exchange membranes: Influence of polymer structure, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1880–1884. doi:10.1149/1.2127757.
- [80] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, Small-Angle X-ray Scattering Study of Perfluorinated Ionomer Membranes. 2. Models for Ionic Scattering Maximum, *Macromolecules.* 15 (1982) 136–144. doi:10.1021/ma00229a028.
- [81] B. Dreyfus, G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, M. Escoubes, M. Thomas, Distribution of the « micelles » in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments, *J. Phys.* 51 (1990) 1341–1354. doi:10.1051/jphys:0199000510120134100.
- [82] M.H. Litt, Reevaluation of Nafion morphology, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* 38 (1997) 80–81.

- [83] H.G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, Nano structure of NAFION: A SAXS study, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 1559–1563. doi:10.1016/S0013-4686(00)00753-2.
- [84] L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion, *Macromolecules.* 35 (2002) 4050–4055. doi:10.1021/ma011578b.
- [85] J.A.E. and, S. Hanna*, A.M.S. Elliott, G.E. Cooley, Interpretation of the Small-Angle X-ray Scattering from Swollen and Oriented Perfluorinated Ionomer Membranes, (2000). doi:10.1021/MA991113+.
- [86] G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer (Guildf).* 41 (2000) 5829–5838. doi:10.1016/S0032-3861(99)00770-3.
- [87] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, Parallel cylindrical water nanochannels in nafion fuel-cell membranes, *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.* (2010) 238–246. doi:10.1142/9789814317665_0033.
- [88] J.A. Elliott, D. Wu, S.J. Paddison, R.B. Moore, A unified morphological description of Nafion membranes from SAXS and mesoscale simulations, *Soft Matter.* 7 (2011) 6820–6827. doi:10.1039/c1sm00002k.
- [89] J. Dupont, C.S. Consorti, J. Spencer, Room Temperature Molten Salts: Neoteric “Green” Solvents for Chemical Reactions and Processes, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 337–344. doi:10.1590/S0103-50532000000400002.
- [90] K.R. Seddon, Ionic Liquids for Clean Technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68 (1997) 351–356. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4.
- [91] P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis, *Angew. Chemie.* 39 (2000) 3772–3789. doi:10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5.
- [92] J.S. Wilkes, A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.* 4 (2002) 73–80. doi:10.1039/b110838g.
- [93] N.O. Calloway, The friedel-crafts syntheses, *Chem. Rev.* 17 (1935) 327–392. doi:10.1021/cr60058a002.
- [94] J. v. Braun, M. Kühn, Friedel-Craftssche Reaktion mit nicht aromatisch gebundenem Wasserstoff, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* 60 (1927) 2557–2566. doi:10.1002/cber.19270601126.
- [95] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, Dialkylimidazolium, in: *Encycl. Lubr. Lubr.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1982: pp. 374–374. doi:10.1007/978-3-642-22647-2_100172.
- [96] C.L. Hussey, Chloroaluminate Equilibria in the Aluminum Chloride-1-

- Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1389. doi:10.1149/1.2108893.
- [97] I. George E. McManis, A.N. Fletcher, D.E. Bliss, Preparation of ionic liquids for electrodeposition, (1985). <https://patents.google.com/patent/US4624755A/en>.
- [98] X.-H. Xu, Electrodeposition of Silver on Metallic and Nonmetallic Electrodes from the Acidic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride Molten Salt, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1295. doi:10.1149/1.2069399.
- [99] E.A. Turner, C.C. Pye, R.D. Singer, Use of ab initio calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 2277–2288. doi:10.1021/jp021694w.
- [100] G. Quijano, A. Couvert, A. Amrane, G. Darracq, C. Couriol, P. Le Cloirec, L. Paquin, D. Carrié, Potential of ionic liquids for VOC absorption and biodegradation in multiphase systems, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 2707–2712. doi:10.1016/j.ces.2011.01.047.
- [101] J. Dupont, On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 341–350. doi:10.1590/S0103-50532004000300002.
- [102] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Ionic Liquids, *Clean Technol. Environ. Policy.* 1 (1999) 223–236. doi:10.1007/s100980050036.
- [103] Y. Wu, W. Zhao, Y. Qiang, Z. Chen, L. Wang, X. Gao, Z. Fang, π - π interaction between fluorinated reduced graphene oxide and acridizinium ionic liquid: Synthesis and anti-corrosion application, *Carbon N. Y.* 159 (2020) 292–302. doi:10.1016/j.carbon.2019.12.047.
- [104] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, Lithium fluoroalkylphosphates: A new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 97–98 (2001) 557–560. doi:10.1016/S0378-7753(01)00640-1.
- [105] D.R. Macfarlane, J. Huang, M. Forsyth, Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries, *Nature.* 402 (1999) 792–794. doi:10.1038/45514.
- [106] Y. Ito, T. Nohira, Non-conventional electrolytes for electrochemical applications, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2611–2622. doi:10.1016/S0013-4686(00)00341-8.
- [107] X. Gang, Electrolyte Additives for Phosphoric Acid Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 896. doi:10.1149/1.2056224.
- [108] M. Doyle, S.K. Choi, G. Proulx, High-Temperature Proton Conducting Membranes Based on Perfluorinated Ionomer Membrane-Ionic Liquid

- Composites, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 34. doi:10.1149/1.1393153.
- [109] S.D. Pandita, H.T. Lim, Y. Yoo, H.C. Park, Degradation mechanism of ionic polymer actuators containing ionic liquids as a mixed solvent, *Smart Struct. Mater. 2006 Electroact. Polym. Actuators Devices*. 6168 (2006) 616816. doi:10.1117/12.658115.
- [110] S.D. Pandita, H.T. Lim, Y.T. Yoo, H.C. Park, The actuation performance of ionic polymer metal composites with mixtures of ethylene glycol and hydrophobic ionic liquids as an inner solvent, *J. Korean Phys. Soc.* 49 (2006) 1046–1051.
- [111] D. Kim, K.J. Kim, Electro-chemo-mechanical interpretation of Pt and Au-electroded relaxationless ionic polymer-metal composites, *Smart Struct. Mater. 2006 Electroact. Polym. Actuators Devices*. 6168 (2006) 616811. doi:10.1117/12.654740.
- [112] H.T. Lim, J.W. Lee, Y.T. Yoo, Actuation behavior of a carbon nanotube/Nafion™ IPMC actuator containing an ionic liquid, *J. Korean Phys. Soc.* 49 (2006) 1101–1106.
- [113] M.D. Bennett, D.J. Leo, G.L. Wilkes, F.L. Beyer, T.W. Pechar, A model of charge transport and electromechanical transduction in ionic liquid-swollen Nafion membranes, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 6782–6796. doi:10.1016/j.polymer.2006.07.061.
- [114] S. Vohnout, S.-M. Kim, I.-S. Park, M. Banister, R. Tiwari, K.J. Kim, IPMC-assisted miniature disposable infusion pumps with embedded computer control, *Electroact. Polym. Actuators Devices 2007*. 6524 (2007) 65241U. doi:10.1117/12.716410.
- [115] I.S. Park, S.M. Kim, K.J. Kim, Mechanical and thermal behavior of ionic polymer-metal composites: Effects of electroded metals, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 1090–1097. doi:10.1088/0964-1726/16/4/018.
- [116] S.-J. Kim, C.-J. Kim, N.-C. Park, H.-S. Yang, Y.-P. Park, K.-H. Park, H.-K. Lee, N.-J. Choi, Design and position control of AF lens actuator for mobile phone using IPMC-EMIM, *Electroact. Polym. Actuators Devices 2008*. 6927 (2008) 69271K. doi:10.1117/12.776342.
- [117] C.-J. Kim, H.W. Hwang, N.-C. Park, H.-S. Yang, Y.-P. Park, K.-H. Park, H.-K. Lee, N.-J. Choi, Preisach modeling of IPMC-EMIM actuator, *Electroact. Polym. Actuators Devices 2008*. 6927 (2008) 692725. doi:10.1117/12.776337.
- [118] A.J. Duncan, S.A. Sarles, D.J. Leo, T.E. Long, B.J. Akle, M.D. Bennett, Optimization of active electrodes for novel ionomer-based ionic polymer transducers, *Electroact. Polym. Actuators Devices 2008*. 6927 (2008) 69271Q. doi:10.1117/12.776575.
- [119] S. Liu, M. Lin, Q. Zhang, Extensional ionomeric polymer conductor

- composite actuators with ionic liquids, *Electroact. Polym. Actuators Devices* 2008. 6927 (2008) 69270H. doi:10.1117/12.787597.
- [120] H.-K. Lee, N.-J. Choi, S. Jung, K.-H. Park, J. Kim, Ionic polymer-metal composites (IPMCs) containing Cu/Ni electrodes and ionic liquids for durability, *Smart Sensors, Actuators, MEMS IV*. 7362 (2009) 73620I. doi:10.1117/12.821169.
- [121] J.W. Lee, Y.T. Yoo, Anion effects in imidazolium ionic liquids on the performance of IPMCs, *Sensors Actuators, B Chem.* 137 (2009) 539–546. doi:10.1016/j.snb.2009.01.041.
- [122] K. Kikuchi, S. Tsuchitani, Nafion®-based polymer actuators with ionic liquids as solvent incorporated at room temperature, *J. Appl. Phys.* 106 (2009). doi:10.1063/1.3204961.
- [123] K. Kikuchi, M. Miwa, S. Tsuchitani, Evaluation of basic operating characteristics of ion conductive polymer actuator using ionic liquid, *Proc. SICE Annu. Conf.* (2008) 1092–1095. doi:10.1109/SICE.2008.4654820.
- [124] K. Kikuchi, T. Sakamoto, S. Tsuchitani, K. Asaka, Comparative study of bending characteristics of ionic polymer actuators containing ionic liquids for modeling actuation, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:10.1063/1.3556434.
- [125] R. Montazami, S. Liu, Y. Liu, D. Wang, Q. Zhang, J.R. Heflin, Thickness dependence of curvature, strain, and response time in ionic electroactive polymer actuators fabricated via layer-by-layer assembly, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:10.1063/1.3590166.
- [126] J.D. Davidson, N.C. Goulbourne, Nonlinear capacitance and electrochemical behavior of ionic liquid-ionic polymer transducers, *Electroact. Polym. Actuators Devices* 2010. 7642 (2010) 76421L. doi:10.1117/12.847813.
- [127] Q. Zhang, J.R. Heflin, R. Montazami, S. Liu, Y.Y. Liu, D. Wang, Q. Zhang, Design and development of bio-inspired underwater jellyfish like robot using ionic polymer metal composite (IPMC) actuators, *Electroact. Polym. Actuators Devices* 2011. 7976 (2011) 79750Q. doi:10.1117/12.881483.
- [128] G. Di Pasquale, L. Fortuna, S. Graziani, M. La Rosa, A. Pollicino, E. Umana, A study on IP2C actuators using ethylene glycol or EmI-Tf as solvent, *Smart Mater. Struct.* 20 (2011). doi:10.1088/0964-1726/20/4/045014.
- [129] V. Palmre, D. Brandell, U. Mäeorg, J. Torop, O. Volobujeva, A. Punning, U. Johanson, M. Kruusmaa, A. Aabloo, Nanoporous carbon-based electrodes for high strain ionomeric bending actuators, *Smart Mater. Struct.* 18 (2009). doi:10.1088/0964-1726/18/9/095028.
- [130] W. Yang, H. Choi, S. Choi, M. Jeon, S.Y. Lee, Carbon nanotubegraphene composite for ionic polymer actuators, *Smart Mater. Struct.* 21 (2012).

doi:10.1088/0964-1726/21/5/055012.

- [131] J.Y. Lee, H.S. Wang, B.R. Yoon, M.J. Han, J.Y. Jho, Radiation-grafted fluoropolymers soaked with imidazolium-based ionic liquids for high-performance ionic polymer-metal composite actuators, *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010) 1897–1902. doi:10.1002/marc.201000261.
- [132] L. Naji, M. Safari, S. Moaven, Fabrication of SGO/Nafion-based IPMC soft actuators with sea anemone-like Pt electrodes and enhanced actuation performance, *Carbon N. Y.* 100 (2016) 243–257. doi:10.1016/j.carbon.2016.01.020.
- [133] J.W. Lee, Y.T. Yoo, Preparation and performance of IPMC actuators with electrospun Nafion®-MWNT composite electrodes, *Sensors Actuators, B Chem.* 159 (2011) 103–111. doi:10.1016/j.snb.2011.06.057.
- [134] J.W. Lee, S. Yu, S.M. Hong, C.M. Koo, High-strain air-working soft transducers produced from nanostructured block copolymer ionomer/silicate/ionic liquid nanocomposite membranes, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 3784–3793. doi:10.1039/c3tc30414k.
- [135] M. Shahinpoor, Fundamentals of ionic polymer metal composites (IPMCs), in: *RSC Smart Mater.*, Royal Society of Chemistry, 2016: pp. 1–60. doi:10.1039/9781782622581-00001.
- [136] D. Kim, K.J. Kim, J. Do Nam, V. Palmre, Electro-chemical operation of ionic polymer-metal composites, *Sensors Actuators, B Chem.* 155 (2011) 106–113. doi:10.1016/j.snb.2010.11.032.
- [137] V. Vunder, A. Punning, A. Aabloo, Back-Relaxation of Carbon-Based Ionic Electroactive Polymer Actuators, in: *Vol. 1 Dev. Charact. Multifunct. Mater. Model. Simul. Control Adapt. Syst. Struct. Heal. Monit.*, American Society of Mechanical Engineers, 2012: pp. 163–168. doi:10.1115/SMASIS2012-8127.
- [138] A. Almomani, W. Hong, W. Hong, R. Montazami, Influence of temperature on the electromechanical properties of ionic liquid-doped ionic polymer-metal composite actuators, *Polymers (Basel)*. 9 (2017). doi:10.3390/polym9080358.
- [139] Z. Sun, G. Zhao, H. Guo, Y. Xu, J. Yang, Investigation into the actuating properties of ionic polymer metal composites using various electrolytes, *Ionics (Kiel)*. 21 (2015) 1577–1586. doi:10.1007/s11581-014-1346-2.
- [140] M. Safari, L. Naji, R.T. Baker, F.A. Taromi, Z. Sun, G. Zhao, H. Guo, Y. Xu, The enhancement effect of lithium ions on actuation performance of ionic liquid-based IPMC soft actuators, *Polymer (Guildf)*. 76 (2015) 140–149. doi:10.1016/j.polymer.2015.09.004.
- [141] K. Oguro, Ion-Exchange Polymer Metal Composites (IPMC) Membranes, (2014) 4–6.

- [142] L.A. Hirano, Caracterização eletromecânica e eletro-morfológica de compósitos de polímero iônico e metal aplicados ao desenvolvimento de atuadores robóticos, Universidade Federal do ABC, 2013.
- [143] L.G. Da Trindade, L. Zanchet, J.C. Padilha, F. Celso, S.D. Mikhailenko, M.R. Becker, M.O. De Souza, R.F. De Souza, Influence of ionic liquids on the properties of sulfonated polymer membranes, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 648–654. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.08.030.
- [144] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark, H.J.C. Berendsen, GROMACS: Fast, flexible, and free, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1701–1718. doi:10.1002/jcc.20291.
- [145] W.F. Van Gunsteren, H.J.C. Berendsen, Molecular dynamics computer simulation. Method, application and perspectives in chemistry., *Sect. Title Phys. Org. Chem.* 102 (1990) 1020–1055.
- [146] N.M. Micaelo, A.M. Baptists, C.M. Soares, Parametrization of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/nitrate ionic liquid for the GROMOS force field, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 14444–14451. doi:10.1021/jp061869s.
- [147] S. V. Sambasivarao, O. Acevedo, Development of OPLS-AA force field parameters for 68 unique ionic liquids, *J. Chem. Theory Comput.* 5 (2009) 1038–1050. doi:10.1021/ct900009a.
- [148] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, *J. Mol. Graph.* 14 (1996) 33–38. doi:10.1016/0263-7855(96)00018-5.
- [149] J.J.P. Stewart, MOPAC: A semiempirical molecular orbital program, *J. Comput. Aided. Mol. Des.* 4 (1990) 1–103. doi:10.1007/BF00128336.
- [150] J.J.P. Stewart, An investigation into the applicability of the semiempirical method PM7 for modeling the catalytic mechanism in the enzyme chymotrypsin, *J. Mol. Model.* 23 (2017) 154. doi:10.1007/s00894-017-3326-8.
- [151] G. Schaftenaar, J.H. Noordik, E. Vlieg, G. Vriend, S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diederhofen, F. Neese, James J. P. Stewart, J.J.P. Stewart, Molden: A pre- and post-processing program for molecular and electronic structures, *J. Comput. Aided. Mol. Des.* 23 (2017) 1–103. doi:10.1021/jp056016z.
- [152] G. Schaftenaar, E. Vlieg, G. Vriend, Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins, *J. Comput. Aided. Mol. Des.* 31 (2017) 789–800. doi:10.1007/s10822-017-0042-5.
- [153] S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diederhofen, F. Neese, Calculation of Solvent Shifts on Electronic g -Tensors with the Conductor-Like Screening Model (COSMO) and Its Self-Consistent Generalization to Real Solvents (Direct COSMO-RS), *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 2235–

2245. doi:10.1021/jp056016z.
- [154] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist, *Organometallics*. 29 (2010) 2176–2179. doi:10.1021/om100106e.
- [155] C. Lian, K. Liu, K.L. Van Aken, Y. Gogotsi, D.J. Wesolowski, H.L. Liu, D.E. Jiang, J.Z. Wu, Enhancing the Capacitive Performance of Electric Double-Layer Capacitors with Ionic Liquid Mixtures, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 21–26. doi:10.1021/acsenergylett.6b00010.
- [156] Y. Hao, J. Peng, S. Hu, J. Li, M. Zhai, Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA-MS analysis and DFT calculations, *Thermochim. Acta.* 501 (2010) 78–83. doi:10.1016/j.tca.2010.01.013.
- [157] A. Chowdhury, S.T. Thynell, Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidazolium-based ionic liquids, *Thermochim. Acta.* 443 (2006) 159–172. doi:10.1016/j.tca.2006.01.006.
- [158] M.C. Kroon, W. Buijs, C.J. Peters, G.J. Witkamp, Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids, *Thermochim. Acta.* 465 (2007) 40–47. doi:10.1016/j.tca.2007.09.003.
- [159] N. Yamaki, K. Shiota, Y. ichiro Izato, A. Miyake, Analysis of the thermal hazards of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride mixtures with cellulose and various metals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133 (2018) 797–803. doi:10.1007/s10973-018-6993-5.
- [160] J.C. Bendert, D.D. Papadias, D.J. Myers, The Effect of Na⁺ Impurities on the Conductivity and Water Uptake of Nafion 115 Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1486. doi:10.1149/1.3479188.
- [161] L. Fasce, R. Seltzer, P. Frontini, V.J.R. Pita, E.B.A.V. Pacheco, M.L. Dias, Mechanical and fracture characterization of 50:50 HDPE/PET blends presenting different phase morphologies, *Polym. Eng. Sci.* 45 (2005) 354–363. doi:10.1002/pen.20282.
- [162] J.H. Lee, L.H. Lee, J. Do Nam, H. Choi, K. Jung, J.W. Jeon, Y.K. Lee, K.J. Kim, Y. Tak, Water uptake and migration effects of electroactive ion-exchange polymer metal composite (IPMC) actuator, *Sensors Actuators, A Phys.* 118 (2005) 98–106. doi:10.1016/j.sna.2004.07.001.
- [163] S.H. De Almeida, Y. Kawano, Thermal behavior of Nafion membranes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 58 (1999) 569–577.
- [164] J. Park, V. Palmre, T. Hwang, K. Kim, W. Yim, C. Bae, Electromechanical

- performance and other characteristics of IPMCs fabricated with various commercially available ion exchange membranes, *Smart Mater. Struct.* 23 (2014). doi:10.1088/0964-1726/23/7/074001.
- [165] H. Rasouli, L. Naji, M.G. Hosseini, Electrochemical and electromechanical behavior of Nafion-based soft actuators with PPy/CB/MWCNT nanocomposite electrodes, *RSC Adv.* 7 (2017) 3190–3203. doi:10.1039/C6RA25771B.
- [166] A. Ehsani, E. Kowsari, F. Boorboor Ajdari, R. Safari, H. Mohammad Shiri, Enhanced pseudocapacitance performance of conductive polymer electroactive film in the presence of green compound of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride: Electrochemical and DFT study, *J. Colloid Interface Sci.* 512 (2018) 151–157. doi:10.1016/j.jcis.2017.10.046.
- [167] J. Li, K.G. Wilmsmeyer, J. Hou, L.A. Madsen, The role of water in transport of ionic liquids in polymeric artificial muscle actuators, *Soft Matter.* (2009). doi:10.1039/b904443d.
- [168] H. Acar, S. Çınar, M. Thunga, M.R. Kessler, N. Hashemi, R. Montazami, Study of Physically Transient Insulating Materials as a Potential Platform for Transient Electronics and Bioelectronics, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4135–4143. doi:10.1002/adfm.201304186.
- [169] T. Ueki, M. Watanabe, Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities, *Macromolecules.* 41 (2008) 3739–3749. doi:10.1021/ma800171k.
- [170] Z. Zuo, Y. Fu, A. Manthiram, Novel blend membranes based on acid-base interactions for fuel cells, *Polymers (Basel).* 4 (2012) 1627–1644. doi:10.3390/polym4041627.
- [171] P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E84. doi:10.1149/1.1855872.
- [172] J. Mostany, B.R. Scharifker, Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films, *Synth. Met.* 87 (1997) 179–185. doi:10.1016/s0379-6779(97)80105-1.
- [173] Y. Cha, M. Porfiri, Mechanics and electrochemistry of ionic polymer metal composites, *J. Mech. Phys. Solids.* 71 (2014) 156–178. doi:10.1016/j.jmps.2014.07.006.
- [174] M. Safari, L. Naji, R.T. Baker, F. Afshar Taromi, Influence of electrolytes of Li salts, EMIMBF₄, and mixed phases on electrochemical and physical properties of Nafion membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 45239. doi:10.1002/app.45239.
- [175] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00159.

- [176] W. Zhang, T. Maruta, S. Shironita, M. Umeda, Anode and cathode degradation in a PEFC single cell investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 131 (2014) 245–249. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.054.
- [177] L.N. Sim, R. Yahya, A.K. Arof, Blend polymer electrolyte films based on poly(ethyl methacrylate)/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) incorporated with 1-butyl-3-methyl imidazolium iodide ionic liquid, *Solid State Ionics.* 291 (2016) 26–32. doi:10.1016/j.ssi.2016.04.020.
- [178] L.N. Sim, S.R. Majid, A.K. Arof, Effects of 1-butyl-3-methyl imidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid in poly(ethyl methacrylate)/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) blend based polymer electrolyte system, *Electrochim. Acta.* 123 (2014) 190–197. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.017.
- [179] M.C. Saccardo, A.G. Zuquello, K.A. Tozzi, R. Gonçalves, L.A. Hirano, C.H. Scuracchio, Counter-ion and humidity effects on electromechanical properties of Nafion®/Pt composites, *Mater. Chem. Phys.* 244 (2020). doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122674.
- [180] J.W. Lee, S.M. Hong, C.M. Koo, High-performance polymer ionomer-ionic liquid membrane IPMC actuator, *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 41–48. doi:10.1007/s11164-013-1453-0.
- [181] S.D. Pandita, S.-G. Lee, H.-C. Park, Y. Yoo, Performance Improvement of IPMC (Ionic Polymer Metal Composites) for a Flapping Actuator, 2006. <https://www.researchgate.net/publication/251963271> (accessed December 17, 2019).
- [182] E. Barsoukov, J. MACDONALD, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Third, Wiley, 2018.
- [183] A.D. Drozdov, Modeling the response of polymer–ionic liquid electromechanical actuators, *Acta Mech.* 227 (2016) 437–465. doi:10.1007/s00707-015-1471-7.
- [184] M.C. Saccardo, A.G. Zuquello, R. Gonçalves, K.A. Tozzi, R. Barbosa, L.A. Hirano, C.H. Scuracchio, Electromechanical Evaluation of Ionomeric Polymer-Metal Composites Using Video Analysis, *Mater. Res.* 24 (2021). doi:10.1590/1980-5373-mr-2021-0317.
- [185] R. Bretas, *Reologia Polímeros Fundidos*, 2ª, EdUFSCar, São Carlos, 2010