



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Material Inteligente IPMC

Autor: D. Enrique Hernández Calzada
Tutor: D. ^a Blanca Giménez Olavarría
Tutor empresa: D. Jose Carlos Rodríguez Cabello
Valladolid, Junio, 2017

En este trabajo de fin de master se presenta el estudio del arte y la creación de los materiales inteligentes IPMC (Ionic polymer–metal composites). En él se trata una visión general de estos materiales, sus fundamentos teóricos, ventajas y aplicaciones en el mundo actual. Este trabajo consta de una parte experimental para la creación de los IPMCs que fue realizada primeramente en los laboratorios de Arts et Metiers Paristech y una continuación en los laboratorios del grupo de investigación Bioforge en la Universidad de Valladolid.

Los materiales IPMCs son nanomateriales composites sintéticos que experimentan una gran deformación cuando se les aplica corrientes eléctricas de bajo voltaje. Los IPMCs se postulan como los futuros materiales para la creación de músculos artificiales en los campos de la robótica y la biomedicina.

Las investigaciones sobre este material son escasas y se encuentran centradas en universidades de Estados Unidos y de Japón, sin haber ninguna publicación reconocida en Europa.

Este proyecto personal fue propuesto por mi parte a la universidad de Arts et Metiers Paristech para ser presentado finalmente como Trabajo de Fin de Master y nace como fruto de la curiosidad de un material composite que posea características cercanas al efecto piezoeléctrico.

In this master's thesis, we present the theoretical research and the manufacturing of IPMC material (Ionic polymer–metal composites). We will see an overview of these materials, their theoretical basis, advantages and applications in the current world. This work consists of an experimental part for the manufacturing of IPMCs which was made in first place at the Arts et Metiers laboratory and secondly at the Bioforge laboratory in the University of Valladolid.

The IPMC material are synthetic composite nanomaterials that display a big deformation under a small applied voltage. The IPMC are running for the future material in artificial muscle manufacturing at the robotic and biomedicine fields.

The researches of these materials are limited and they are found in USA and Japanese universities, without any publication in Europe.

This personal project was proposed on my part to the Arts et Metiers Paristech university to be submitted as a master's thesis and it's was brought up as the curiosity of a composite material with owns similar properties to the piezoelectric effect.

AGRADECIMIENTOS

Quería agradecer a la universidad de Arts et Metiers Paristech por su apoyo en este proyecto de investigación y la confianza que han depositado en mi para su desarrollo. Agradecer al equipo del laboratorio y a mi tutor M. Fayolle por sus consejos y por haber financiado los materiales necesarios.

De la misma manera, quería agradecer al grupo de investigación de Bioforge por la financiación de los materiales y por haberme permitido continuar con este proyecto en sus laboratorios. En especial a mi tutor Carlos Rodríguez Cabello por haberme guiado durante las diferentes fases del proyecto y haberme ayudado a solucionar los problemas encontrados.

Finalmente, quería agradecer a mi responsable de la doble titulación, Blanca Giménez por su ayuda y por haberme puesto en contacto con el grupo de investigación Bioforge para la continuación del proyecto.

Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. SITUACIÓN Y ESTADO DEL ARTE	5
2.1. HISTORIA IPMC	5
2.2. COMPORTAMIENTO MECÁNICO	6
2.3. APLICACIONES ACTUALES	8
2.4. VENTAJAS Y DESVENTAJAS	12
3. PRIMERA ÉTAPA EN ARTS ET METIERS PARISTECH	13
3.1. BÚSQUEDA DE LA METODOLOGÍA DE FABRICACIÓN	13
3.2. IDENTIFICACIÓN DEL NAFION.....	14
3.3. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES PARA EL EXPERIMENTO.....	14
3.4. PROCESO TEÓRICO PARA LA OBTENCIÓN DEL MATERIAL	16
3.5. EXPERIMENTO EN EL LABORATORIO	18
3.6. ENSAYOS SOBRE EL MATERIAL.....	23
3.7. SEGUNDO EXPERIMENTO EN EL LABORATORIO.....	24
3.8. PRIMEROS RESULTADOS	25
4. SEGUNDA ETAPA EN LA UNIVERSIDAD DE VALLADOLID	27
4.1. EXPERIMENTO EN EL LABORATORIO	28
4.2. ENSAYOS SOBRE EL MATERIAL.....	30
4.3. SEGUNDO EXPERIMENTO.....	34
4.4. TEST SOBRE EL MATERIAL	37
5. CONCLUSIONES.....	41
5.1. RESUMEN DE RESULTADOS.....	41
5.2. PRINCIPALES APORTACIONES DEL AUTOR DEL TFM	42
5.3. SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS.....	42
6. BIBLIOGRAFÍA.....	43
7. ANEXOS.....	44

1. Introducción

Flexibilidad mecánica, peso ligero y fácil procesamiento son algunas de las propiedades de todos los polímeros. Además de estas, algunos polímeros están caracterizados por cambio de sus propiedades en respuesta a estímulos eléctricos, los cuales añaden beneficios significativos a sus posibles aplicaciones. Estos polímeros son los polímeros electroactivos (EAP).

Desde su descubrimiento, han sido objeto de numerosos estudios e investigaciones. Los EAPs son considerados como alternativas a los actuadores y sensores convencionales gracias a su pequeño consumo de energía eléctrica, su peso ligero, sus propiedades dóciles, su biocompatibilidad, la habilidad de operar tanto en aire como en agua, su insensibilidad a campos magnéticos y un proceso simple de fabricación.

Los EAPS son materiales que responden mecánicamente a estímulos eléctricos provocando un cambio significativo de formas y tamaño. Pueden ser clasificados en dos categorías según su mecanismo de activación:

- EAPs Electrónicos: Necesitan un voltaje de activación grande, sin embargo, se controlan fácilmente. Se encuentran regidos por las fuerzas de Coulomb, las cuales incluyen electrostáticas, piezoeléctricas y ferroeléctricas.

Típicamente esta categoría de EAPs posee una gran densidad de energía mecánica y pueden ser utilizados para sujetar un desplazamiento inducido mientras se encuentran activado por una corriente DC

- EAPs Iónicos: Son materiales que implican la movilidad o difusión de iones y consisten en dos electrodos y un electrolito. La activación de estos EAPs puede ser logrado con un voltaje pequeño que genera desplazamientos en forma de curvatura.

Algunos ejemplos de esta categoría son: polímeros de geles iónicos, polímero-metal composite iónicos, polímeros conductivos y nanotubos de carbono. Su activación se puede conseguir con un voltaje muy bajo, sin embargo, es difícil mantener una posición constante.

Pueden ser utilizados como actuadores o sensores. Como actuadores, están caracterizados por ser capaces de una larga deformación cuando son estimulados. Similarmente, cuando se utilizan en el efecto inverso, pueden ser utilizados como sensores.

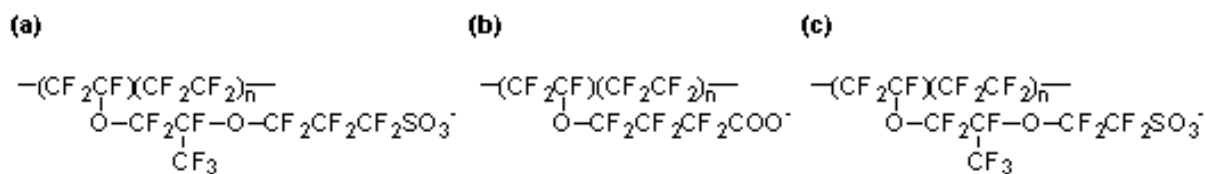
La siguiente tabla resume las diferencias entre ambas categorías de EAPs:

Propiedades	Electrónicos	Iónicos
Voltaje de activación	Alto	Bajo
Controlabilidad	Fácil	Difícil
Densidad de energía	Buena	Pobre
Mecanismo de activación	Fuerzas de Coulomb	Movilidad o difusión de iones
Electrolito	Seco	Húmedo
Desplazamiento	Cambio de formas o dimensiones	Curvaturas
Ejemplos	Elastómeros, Piezoeléctricos, Ferroeléctricos, polímeros	IPMC, Polímeros conductores, nanotubos de carbono

Su respuesta electromecánica, su gran esfuerzo cuando son aplicados estímulos eléctricos y sus similitudes con los tejidos biológicos en términos de esfuerzo alcanzable, les hacen parecerse al comportamiento natural de un músculo. Es por esta razón, que los materiales EAPs se han ganado comúnmente el nombre de “músculos artificiales”. [10]

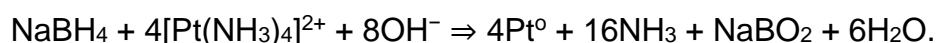
Estos materiales son particularmente utilizados en biomimética, ya que pueden simular el movimiento de humanos, animales e insectos para crear mecanismos biológicos lo más reales posibles. También tienen aplicaciones en el campo de la robótica gracias al gran movimiento lineal que es necesitado por los robots.

Este trabajo se centra en un tipo de EAP Iónico, el IPMC (Ionic polymer–metal composites). El material IPMC consiste en una membrana polielectrolita (generalmente Nafion o Flemion) recubierta en ambas caras por un metal noble.

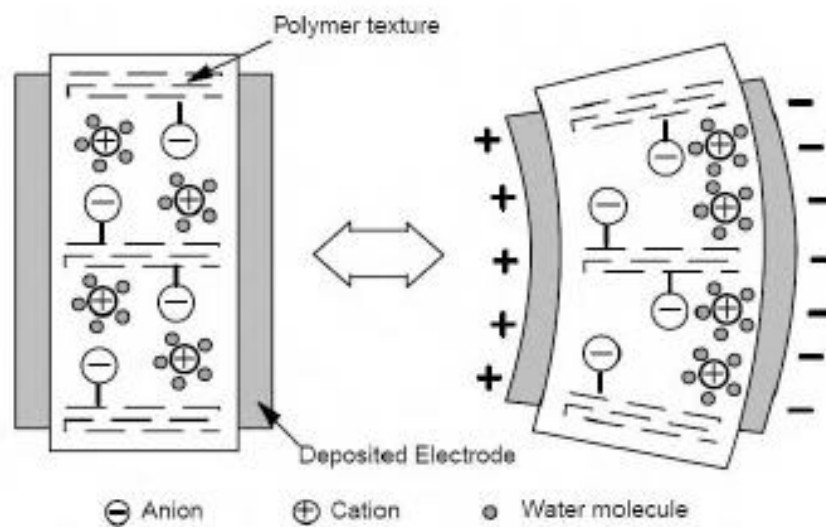


1) Membranas polielectrolitas normalmente usadas: a) Aciplex b) Flemion c) Nafion [2]

El metal noble es depositado sobre las superficies siguiendo una operación de REDOX, utilizando compuestos reductores. Una vez finalizado el proceso las partículas del metal noble son concentradas con mayor espesor cerca de las aristas. La reacción de REDOX es la siguiente:



Cuando un voltaje es aplicado sobre el material, la membrana es neutralizada con contra-iones que equilibran la carga eléctrica de los aniones que se encuentran covalentemente fijados a la membrana vertebral. El transporte de los cationes hidratados a través del material conduce a la curvatura del material. [7]



2) Comportamiento IPMC [1]

IPMCs son actuadores activos que muestran grandes deformaciones en presencia de un pequeño voltaje y exponen una impedancia baja. Independientemente, los IPMCs convencionales pierden significativamente su contenido solvente cuando operan a valores superiores de 1.23V en el aire. En ese voltaje empieza la electrolisis del agua y su funcionamiento empeora.

IPMCs son considerados como uno de los materiales inteligentes más prometedores gracias a su peso ligero y sus grandes deformaciones en curvatura bajo pequeños voltajes. Operan mejor en medios húmedos, aunque también pueden ser fabricados como actuadores encapsulados para trabajar en medios secos con un buen rendimiento. Han sido modelizados como actuadores resistivos y capacitivos, comportándose similarmente a los músculos biológicos y teniendo un efecto interesante como musculo artificial para aplicaciones biomecánicas. [4]



3) Barra IPMC (4cm*1cm*0.2mm) con una gran deformación (~4cm) con dos 2V aplicados. [4]

El objetivo de este trabajo de fin de master es:

- Comprender los fundamentos teóricos y el comportamiento mecánico de los materiales IPMC. En este trabajo se presenta de forma breve y resumida los conceptos fundamentales para el entendimiento de este material sin entrar en detalle de su comportamiento molecular.
- La elaboración de un proceso simple de fabricación para crear una muestra que responda a estímulos eléctricos. Actualmente existen procesos muy complejos para la elaboración de muestras más eficaces pero que requieren de herramientas y materiales costosos. El proceso presentado tiene un resultado positivo y su elaboración es simple.
- El ensayo del material en diferentes situaciones para conseguir una máxima deformación. Se plantearán escenarios con diferentes potenciales o medios (seco o acuoso) para examinar su comportamiento.
- La optimización del proceso para conseguir mejores comportamientos. Se busca modificar el proceso teórico, añadiendo etapas, modificando tiempos y cambiando concentraciones con el fin de mejorar sus características.

2. Situación y estado del arte

2.1. Historia IPMC

Los IPMCs representan una clase de materiales polímeros electroactivos que se remontan a un campo de polímeros deformables descubiertos hace más de 50 años. Los IPMCs fueron desarrollados por primera vez en 1939 vía la precipitación de plata coloidal por Feynman. Estos materiales sufrían una delaminación de los metales depuestos sobre las superficies, sin embargo, fue clasificado como una curiosidad decorativa.

No fue hasta finales de los años sesenta cuando los investigadores en Dow Chemical vieron que las propiedades de las resinas poliméricas podían ser usadas para facilitar la reducción de metales sobre la superficie de una membrana de intercambio de iones. Esta hipótesis fue demostrada gracias a la utilización de reductores como el Borohidruro de sodio (NaBH_4) o la hidracina (N_2H_4).

Llegados los años ochenta, estos métodos fueron aplicados a las membranas de Nafion por grupos de investigadores japoneses. Se empezaron a desarrollar técnicas para la formación del IPMC, mejorando el proceso de recubrimiento de metales para mejorar la morfología de los electrodos del metal en el IPMC.

Los materiales IPMC empezaron a desarrollarse como pilas de combustible electrolito a finales de los años 90. Durante estas investigaciones se descubrió que los materiales IPMC podían actuar como sensores de vibración. Un IPMC recubierto de platino generaba una aceleración de entorno a 12mV/g y su máxima respuesta de corriente eléctrica ocurría a una oscilación de 2000Hz. Con estos resultados, se confirmó la utilización de estos materiales como sensores, pero no se llegó a plantear su utilización como actuadores.

Paralelamente, en Japón en ese mismo año, se publicaron investigaciones sobre la capacidad de curvarse cuando se les aplica un voltaje. En los Estados Unidos, desde principios de siglo se ha investigado la mejora de estos materiales mediante la optimización de los métodos de fabricación, modificando sus dimensiones y la morfología de los electrodos.

En los últimos años, los estudios más interesantes se centran en las propiedades de los IPMCs con diferentes formas de cationes y con diferentes disolventes, con la intención de predecir sus propiedades en función de su composición, procesado y microestructura. [9]

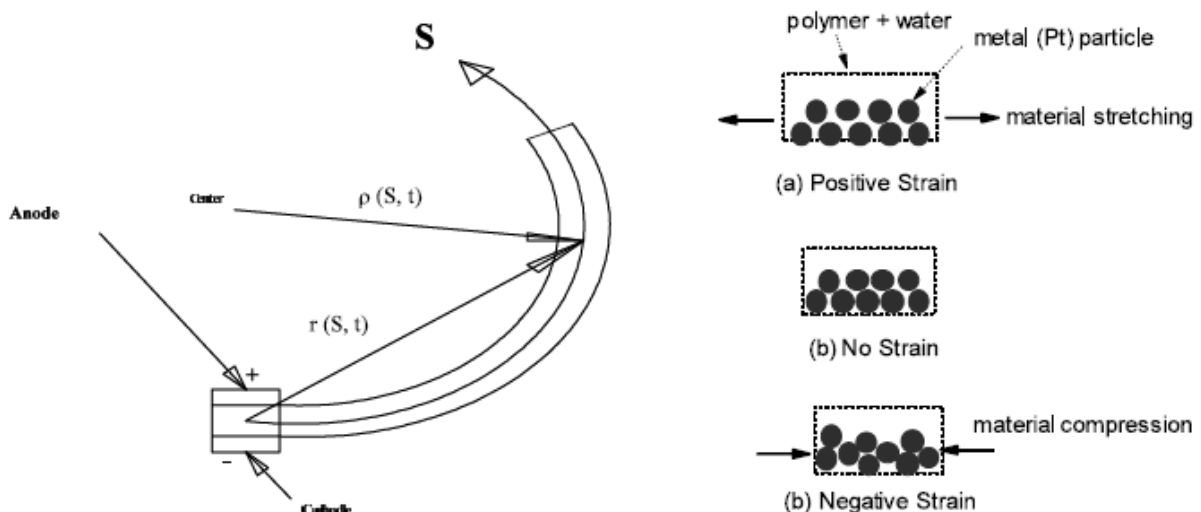
2.2. Comportamiento mecánico

En comparación con el trabajo experimental que existe sobre los materiales IPMCs, las investigaciones que expliquen una simulación teórica del comportamiento del IPMC son relativamente limitadas. Debido a su comportamiento molecular, el material no se encuentra regido por ecuaciones simples que prevean su comportamiento. Diferentes investigaciones muestran simplificaciones para calcular su comportamiento. Aquellas de mayor interés son las siguientes:

- Un modelo estático basado en la termodinámica irreversible lineal.
- Un modelo geoméricamente evolutivo “gris-box” que utiliza una analogía con los materiales piezoeléctricos.
- Un modelo basado en una configuración cantiléver. Hay que sumar la hipótesis que la densidad de carga inicial en el extremo es proporcional a la deformación de la etapa aplicada. Este análisis aproximativo permite calcular su comportamiento en componentes espaciales y temporales.

El comportamiento de la configuración cantiléver es aquel que ofrece un comportamiento más simple y realista del material. Si se considera una barra de IPMC sometida a una carga distribuida $w(s, t)$ donde s es la longitud de arco de la barra, L su longitud, t el tiempo y ρ su radio de curvatura. La desviación final δ en el extremo es:

$$\rho \cong \frac{L^2 + \delta^2}{2\delta}$$



4) Configuración cantiléver para una barra IPMC [4]

Se tiene que tener en cuenta que el radio de curvatura ρ esta a la vez relacionado con la tracción máxima (positiva) o a la compresión (negativa) que nos proporciona el alargamiento de sus caras.

$$\varepsilon \cong \frac{h}{2\rho}$$

Donde h es el espesor de la barra en su extremo.

Se puede calcular las tensiones σ ligadas al alargamiento ε utilizando la ley de Hooke, suponiendo que la elasticidad es lineal

$$\sigma = \frac{Mh}{2I}$$

Donde σ es el tensor de tensiones, M el momento máximo en el extremo y I el momento de inercia de la sección transversal de la barra.

El momento M puede ser calculado sobre el principio de carga repartida sobre la barra. El momento de inercia I para una sección rectangular de longitud B es $\frac{I}{bh^3}$. [4]

2.3. Aplicaciones actuales

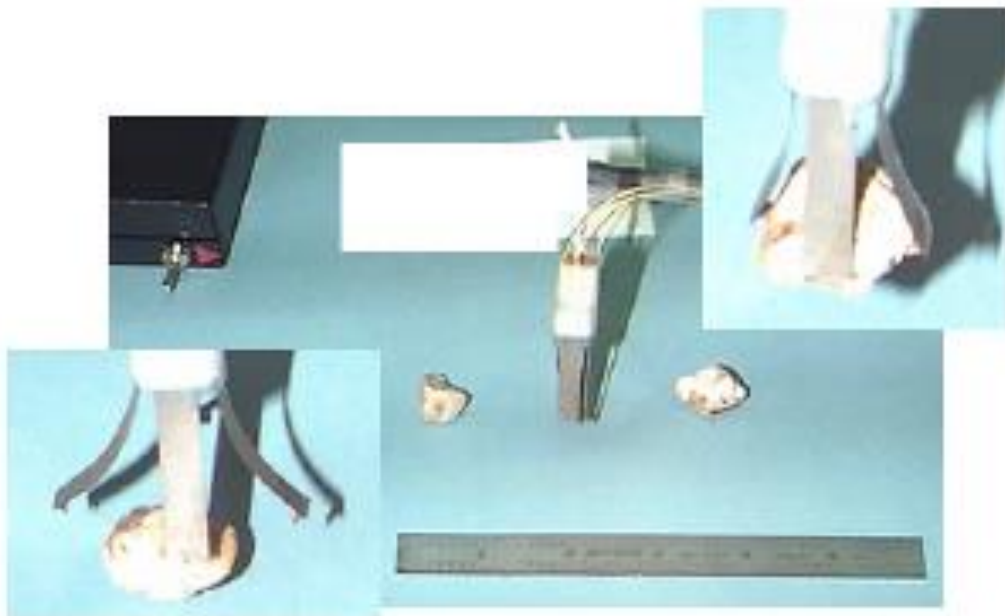
Los IPMCs tienen aplicaciones interesantes en los campos de biomedicina y robótica. En el campo de la robótica, son utilizados como ligeros actuadores robóticos y músculos artificiales. Los robots biomiméticos equipados con IPMCs permiten ser altamente maniobrables, sin ruido, y con las formas deseadas. Estos materiales permitirán cambiar las ideas de ciencia ficción a realidad más rápidamente que con un mecanismo actuador convencional.

Los IPMCs pueden simular las capacidades de criaturas terrestres, integrando diferentes comportamientos para misiones espaciales. Algunas de estas funciones incluyen aterrizajes suaves como los gatos, atravesar largas distancias saltando como saltamontes, o trabajos cooperativos cavando como hormigas.

Actualmente numerosos experimentos están en curso en universidades de Estados Unidos o Japón sobre el uso de aplicaciones de IPMC. Algunos de los avances más interesantes en diferentes sectores son presentados a continuación. [6]

Aplicaciones en el campo de la robótica:

- Dedos robóticos de cuatro pinzas. El concepto está basado en la formación de una pinza con 4 placas de IPMC. En función del voltaje y su signo que se aplica sobre el material, se es capaz de conseguir la deformación y la fuerza necesaria para agarrar pequeños objetos



5) *Pinza de cuatro dedos*

- Creación de accionadores de propulsión para dispositivos nadadores. Se construyen accionadores con forma de aleta que pueden llegar a una velocidad de 2m/min con un voltaje de 2V y sin ruidos de propulsión. El cambio de signo de la corriente aplicada sobre sus caras provoca el movimiento natural de la aleta.



6) *Dispositivo nadador con propulsión*

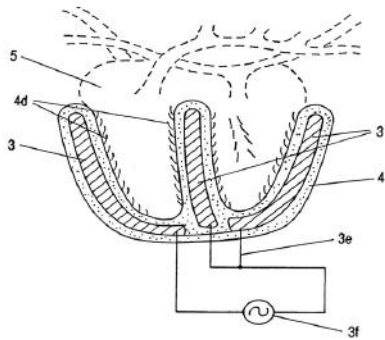
- Instrumentos musicales. Se han creado cuerdas en material IPMC que en función del voltaje aplicado se modifica su longitud y permite dar sonidos de violonchelos o contrabajos.



7) *Cuerda fabricada en IPMC*

Y las aplicaciones en el campo de la biomecánica más remarcables son:

- Equipos de compresión para el corazón en forma de dedo o de banda. Estos equipos funcionan como músculos ventriculares para pacientes con problemas cardiacos.



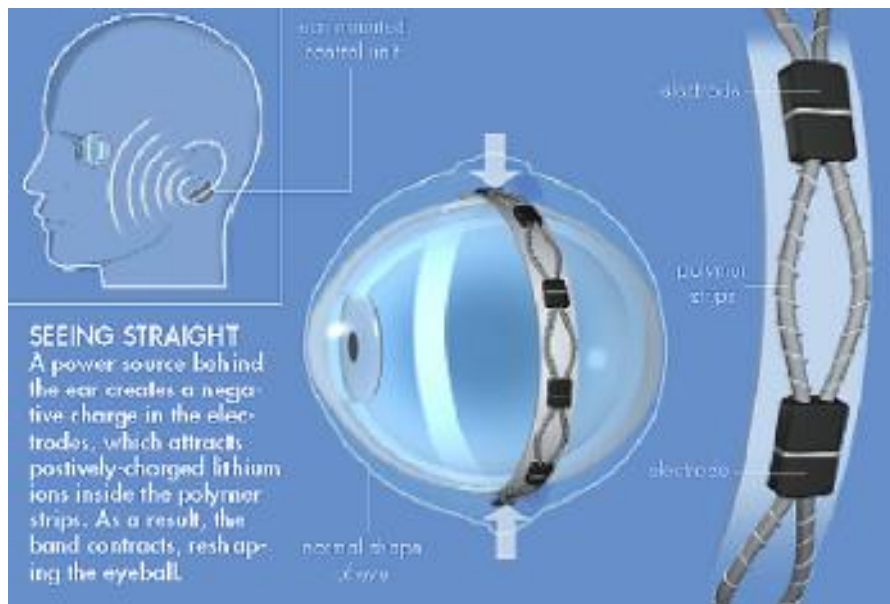
8) Corazón con banda de compresión en IPMC

- Creación de músculos inteligentes para las personas con movilidad reducida. La colocación de pequeñas láminas de IPMC en las articulaciones, facilitan el movimiento de personas con movilidad reducida.



9) Mano con musculo inteligente

- Corrección de errores de reflexión gracias a bandas de IPMC. Estas bandas son utilizadas en investigaciones para la creación de ojos biónicos.



10) Ojos biónicos

2.4. Ventajas y desventajas

En este apartado se presenta las ventajas y desventajas que poseen estos materiales actualmente:

- **Generación de fuerza:** Los materiales IPMC no ofrecen una gran fuerza en respuesta al voltaje aplicado si se compara con un músculo natural (10 W/Kg frente a 1000 W/Kg). Materiales piezoeléctricos, neumáticos, o componentes hidráulicos ofrecen mayor generación de fuerza que los IPMCs.
- **Bajo poder de activación:** A diferencia de otros materiales EAP, los IPMCs pueden funcionar por debajo de voltajes de 1V. Grandes deformaciones son provocadas si se aplica altos voltajes, aunque se recomienda no trabajar por encima de 1.23 V para evitar la electrolisis del agua. La electrolisis del agua produce gases de hidrogeno y oxigeno que afectan negativamente en su comportamiento. Por otra parte, al ser fácilmente polarizables se puede desarrollar una sobretensión que incremente el voltaje necesario para la electrolisis del agua y poder trabajar en márgenes de tensión mayores.
- **Hidratación:** Los materiales IPMC necesitan la presencia de agua para operar. Sin moléculas de agua en su estructura, la migración de cationes es limitada, reducida o nula. Con esta razón se busca trabajar por valores de inferiores a 1.23 V para evitar una deshidratación del material. En caso de trabajar por encima de estos valores, se busca rehidratar el material para volver a su comportamiento normal. El Nafion es compatible con otros disolventes en vez de agua que puede operar por encima de 1.23V, sin embargo, estos disolventes orgánicos muestran menor conductividad y afectan negativamente a la generación de fuerza.
- **Contaminación de las muestras:** En función del proceso de fabricación y de los cationes que poseen el material, puede contaminarse y conducir a un mal funcionamiento. Por ejemplo, una muestra de IPMC alimentada con iones de Litio intercambiara rápidamente iones si entra en contacto con iones de sodio debido a su diferencia de potencial. Un ejemplo práctico de este problema sería la utilización de una muestra en agua del mar.
- **Coste de producción:** Los métodos de fabricación incluyen la utilización de metales nobles con valor elevado (Pt 40€/g, Au 30€/g) para el proceso REDOX y el uso de Nafion como membrana iónica con un precio elevado de (10€/g). En función del método de fabricación el precio puede aumentarse utilizando materiales como ácidos para limpiar las superficies, o métodos de sputtering para aumentar su conducción superficial. Todo ello hace que su precio final de fabricación sea elevado debido a sus materias primas. [10]

3. Primera etapa en Arts et Metiers Paristech

Esta primera etapa del proyecto se desarrolló en los laboratorios de Arts et Metiers Paristech. En ella se definió el método de fabricación y los materiales necesarios. Tras definir el presupuesto y los plazos, se lanzó un pedido de los materiales que no estaban disponibles en la propia universidad.

3.1. Búsqueda de la metodología de fabricación

Actualmente existen numerosos estudios sobre los métodos de fabricación del material IPMC. Tras una intensa búsqueda en la bibliografía, se optó por el método más simple y que promete mejores resultados. El método de fabricación está basado en la creación de una aleta de pez fabricada en este mismo material que permite el movimiento del pez gracias a la aplicación de una corriente en su extremo. Este mecanismo llega a desplazarse a una velocidad considerable gracias al cambio de signo de la corriente aplicada sobre el material.

Se ha elaborado una lista de materiales utilizados y sus proveedores para calcular un presupuesto sobre el coste de fabricación de una muestra [1]. Los materiales son los siguientes:

- 1) Nafion 1110 (258µm de espesor)
- 2) Tetraamindicloro de platino 98%(Pt(NH₃)₄Cl₂, Aldrich)
- 3) Borohidruro de sodio (NaBH₄, Aldrich)
- 4) Hidróxido de amonio (NH₄OH 29% disolución, Aldrich)
- 5) Ácido clorhídrico (HCl aq, 1.0 N solución)
- 6) Agua desionizada
- 7) Oro (opcional para mejorar la conductividad)

El Nafion es el material más difícil a encontrar de la lista. La mayor parte de los proveedores son americanos como Fuelcell, Fuelcellsetc o Ionpower que vende sus productos en forma de film con unas dimensiones y unos precios de:

- 0,1m*0,1m*258 µm ~ 40 €
- 0,2m*0,2m*258 µm ~ 150 €
- 0,3m*0,3m*258 µm ~ 285 €

El tetraamindicloro de platino 98%(Pt(NH₃)₄Cl₂), borohidruro de sodio (NaBH₄), hidróxido de amonio (NH₄OH 29% disolución) son productos químicos fáciles de encontrar que venden proveedores como Aldrich a un precio de:

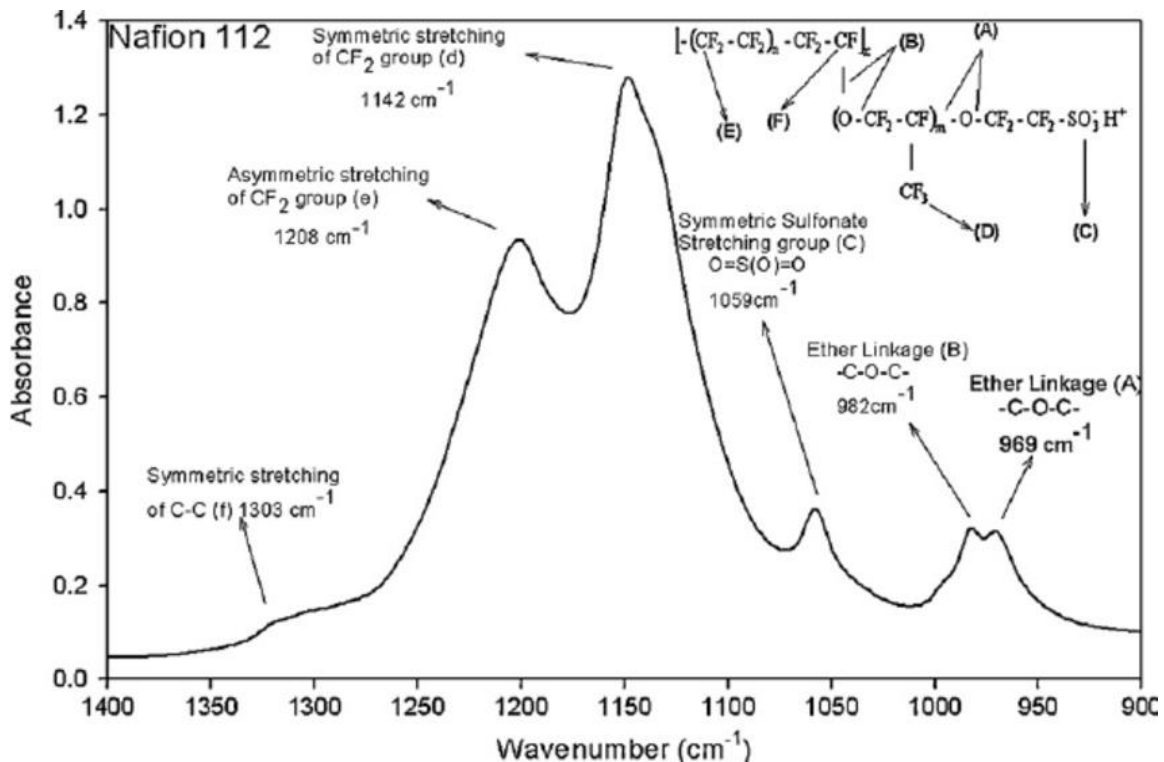
- Tetraamindicloro de platino 98%(Pt(NH₃)₄Cl₂, Aldrich) => 1,5g = 158€
- Borohidruro de sodio (NaBH₄, Aldrich) => 25g = 33,9€
- Hidróxido de amonio (NH₄OH 29% disolución, Aldrich) => 1L =5€

El ácido clorhídrico (HCl aq, 1.0 N solución) y el agua desionizada son aportados por el laboratorio de la ENSAM ya que son productos corrientes en cualquier laboratorio.

3.2. Identificación del Nafion

Gracias a mi tutor, se ha podido recuperar un film de Nafion sobrante de un experimento antiguo que se pudo reutilizar para la creación del material IPMC y ahorrar el tiempo de hacer un pedido a los proveedores. Sin embargo, no se estaba completamente seguro del origen de este film, de su pureza o de sí misma mente era Nafion o Flemion.

Para asegurarnos de trabajar con el material correcto, se realizó una prueba IRTF (Espectrofotómetro de transformada de Fourier) para obtener el espectro de absorción del material. Se realizó una comparación entre el espectro calculado y el espectro de absorción teórico del Nafion. Tras comparar los picos de ambas graficas se concluyó que ambos materiales tenían los mismos enlaces. Finalmente se confirmó que el material con el que se trabajaba era Nafion117 (el numero representa el espesor del film 117 => 127 μm)



11) Espectro de absorción del Nafion 112

3.3. Preparación de los materiales para el experimento.

Paralelamente a la identificación del Nafion, se lanzó un pedido para la compra de los materiales restantes. Tras su llegada, se comenzó el experimento. Aquí un breve resumen de los productos químicos utilizados:

Film de Nafion (20cm x14cm)

Dos partes de (10cmx7cm)
 $C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$



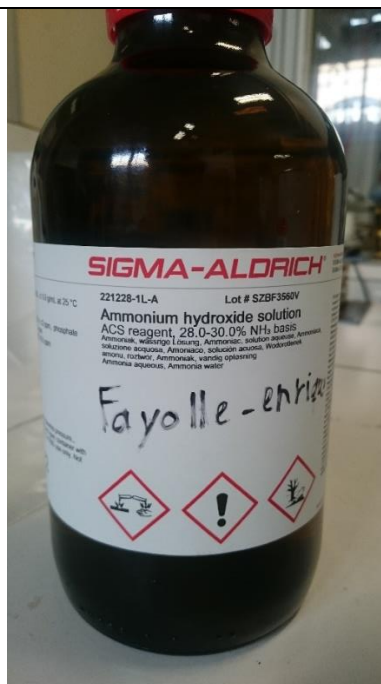
Tetraamindicloro de platino
98% ($Pt(NH_3)_4Cl_2$)



Borohidruro de sodio
($NaBH_4$)



Hidróxido de amonio
(NH_4OH 29% disolución)



Los materiales y productos químicos usados en el laboratorio fueron:

- Guantes de seguridad
- Campana de extracción de gases
- Bata
- Recipientes de un tamaño superior al film de Nafion ($\leq 15\text{cm} \times 10\text{cm} \times 15\text{cm}$)
- Balance para medir los componentes
- HCl 1.0 N
- Placas de calentamiento
- Agua desionizada
- Termómetro.

La responsable del laboratorio hizo mención a las principales medidas de seguridad a tomar durante el experimento. Se hizo hincapié en los procesos que afectarían al NaBH_4 debido a que reacciona violentamente en contacto con el agua. La disolución de NaBH_4 ha sido realizada lentamente y mezclando cantidades pequeñas para evitar una reacción peligrosa.

3.4. Proceso teórico para la obtención del material

El proceso de elaboración del material consiste en una operación REDOX con un tratamiento previo de limpieza. [1]

Limpieza del Nafion:

Interesa hacer un tratamiento previo de limpieza sobre el Nafion con el fin de quitar partículas de metal o impurezas que pueden quedar en la superficie. Para este caso, se sumerge el film de Nafion de dimensiones 10cm x 7cm en una disolución 1M de ácido clorhídrico(HCL) durante 30 minutos a 80°C. Finalmente se retira del recipiente y se aclara con agua desionizada para quitar los residuos de ácido.



Proceso de intercambio de iones

El interés de esta etapa es preparar el Nafion para que sea capaz de adsorber los iones $Pt(NH_3)_4Cl_2$. Estos iones son reducidos en partículas de Platino para formar los electrodos en la etapa siguiente.

El film de Nafion es sumergido en 50 ml de Tetraamindicloro de platino (3 mg/ml) mezclado con 1 ml de hidróxido de amonio (29%) para crear un medio de base débil. Este proceso de intercambio de iones tiene lugar durante 3 horas para permitir que el Nafion adsorba suficientes iones de Platino



Oxidación de platino

En esta última etapa, los iones del platino son reducidos en partículas para crear los electrodos de metal en la superficie exterior de la membrana de Nafion. Se sumerge la membrana de Nafion en un baño de agua desionizada y se calienta hasta 40°C.

Paralelamente se prepara una disolución de borohidruro de sodio (20 mg/ml) que llevara la función de agente reductor. Se añade 5 ml de disolución $NaBH_4$ en el baño y se calienta lentamente hasta una temperatura final de 65°C. Se añaden 5 ml de $NaBH_4$ cada 30 minutos desde que se introducen por primera vez los 5 ml.

Después de 3 horas de proceso, unas 6 μm son depositadas sobre la superficie de la membrana con una buena adhesión polímero-metal.



3.5. Experimento en el laboratorio

La experiencia en el laboratorio ha sido diferente a las etapas simple encontradas en la bibliografía ya que muchos de los autores no detallan sus formas de trabajar y aparecen problemas que no se habían previsto.

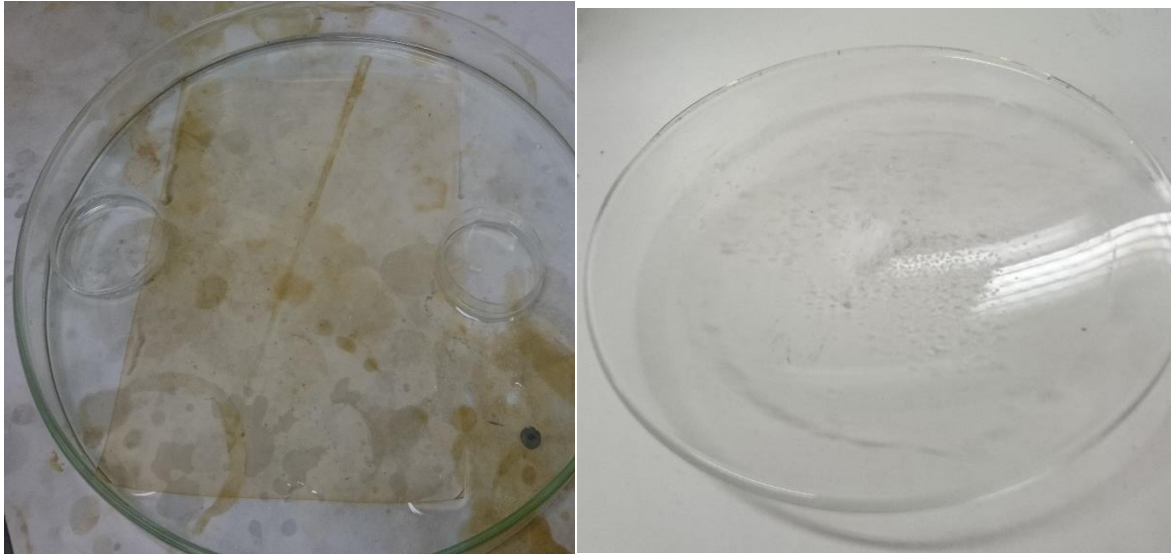
Tras haber reunido todos los utensilios necesarios para la experiencia y haber aplicado todas las medidas de seguridad, se comenzó con la primera etapa del experimento. La limpieza del Nafion fue una etapa complicada, el material poseía impurezas en la superficie y se encontraba excesivamente deshidratado. En cuanto el Nafion entró en contacto con el ácido clorhídrico, este respondió con movimientos rápidos de contracción y pliegues sobre el mismo.

Estos movimientos nos complican el tratamiento de la superficie ya que tiene que ser lo más uniforme posible para poder depositar el platino de forma que no afecte a su conductividad. Se pudo observar que la temperatura también afectaba al comportamiento del material, a mas temperatura, más expansiones se daban sobre el material y más violentos eran sus pliegues.



12) Instante inicial de la limpieza del Nafion

El proceso de intercambio de iones transcurrió con más normalidad. Se midieron las cantidades necesarias de Platino y se preparó el medio de base débil. Para evitar los movimientos de contracción que se dieron en el caso anterior, se utilizó como solución correctora la colocación de unas tapas de plástico en los extremos para evitar el pliegue del material.



13) Intercambio de iones de platino

Finalmente, se realizó la última etapa de oxidación de la superficie. Se había previsto un total de 3 horas para la oxidación del material, pero se alargó hasta un total de 6 horas debido a la poca deposición de platino sobre la superficie del Nafion. El resultado final no fue el esperado y se debería de haber alargado más esta etapa, pero debido al cierre del laboratorio se tuvo que parar el experimento. Como efecto corrector se debería de haber dejado más tiempo en la etapa anterior para aumentar su adsorción de iones de Platino

En las fotos siguientes se puede seguir la evolución de la adsorción de platino por el Nafion.



Primer instante en el que se introduce el agente reductor. Se puede observar sobre la foto las burbujas fruto de la reacción.



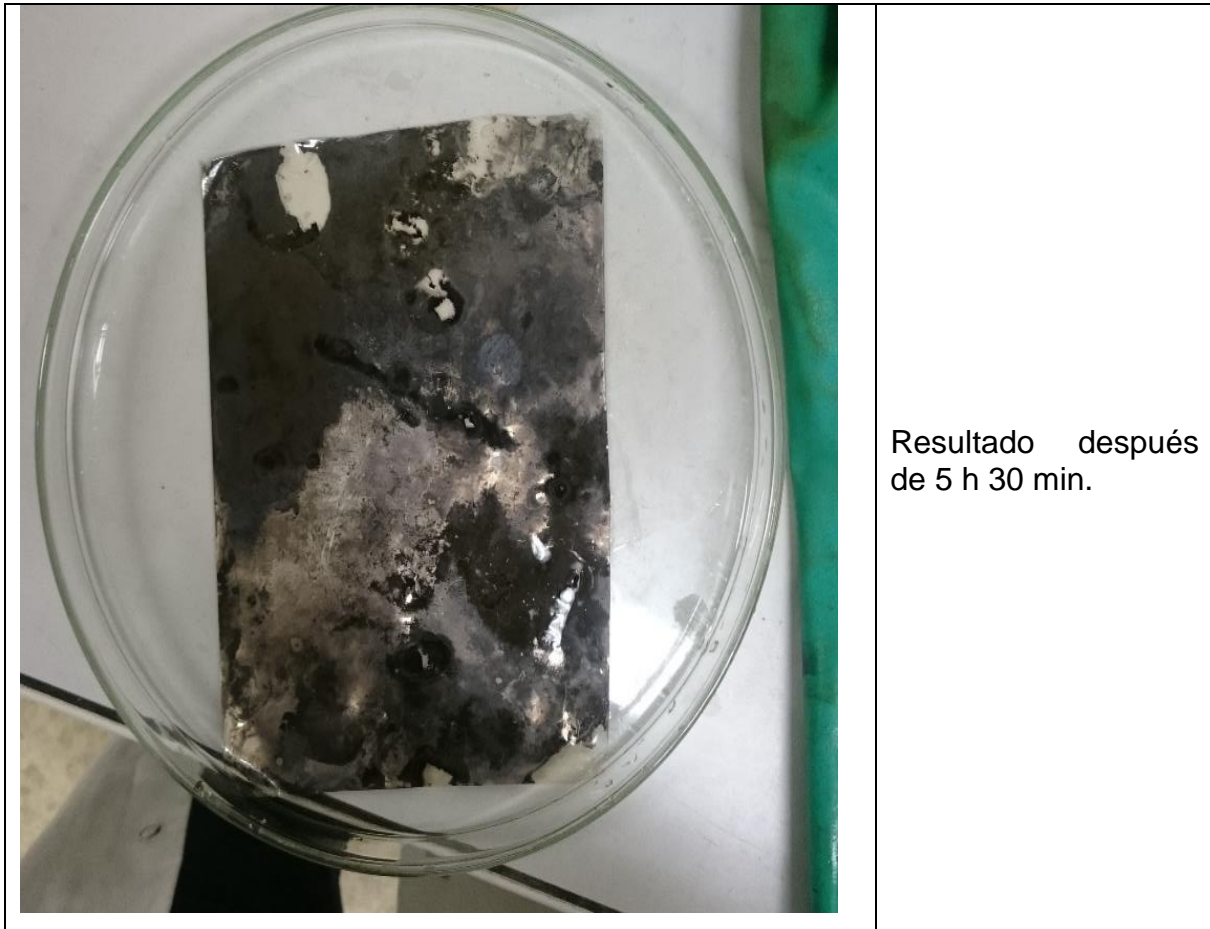
Después de una hora de deposición. Se puede observar las primeras zonas de platino en el Nafion.



Después de 2h 30min de adsorción.



Después de 4 horas de adsorción



Para concluir, después de 10 horas de experimento se consiguió con éxito la deposición de platino sobre el Nafion para crear el material IPMC. Sin embargo, el platino no se había depositado uniformemente sobre la superficie. Esto es debido a las impurezas que se encontraban primeramente sobre el Nafion antes de su la operación REDOX. Con el fin de resolver este problema, se plantearon dos posibilidades:

- 1) Repetir la operación REDOX para depositar más platino sobre la superficie y mejorar su conductividad. Cuantas más veces se repita la operación, mas platino se consigue depositar sobre la superficie y mejor conductividad se tiene.
- 2) Elegir la parte con mejor aspecto para cortar una muestra y realizar los ensayos, sabiendo que el resultado no será óptimo.

Debido al escaso tiempo restante que quedaba de proyecto, se decidió optar por la segunda opción con el objetivo de tener un resultado.

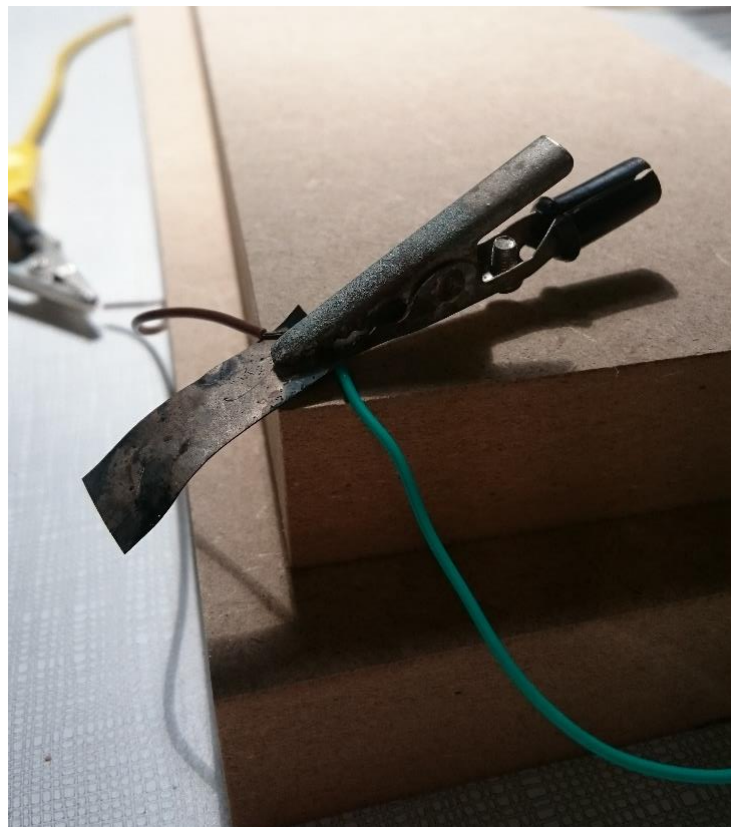
3.6. Ensayos sobre el material

Tras terminar el proceso de creación del material en el laboratorio, se cortó una muestra de dimensiones estándar (80mm*10mm). Se conectó el material a dos cables sobre cada lado de la muestra con el fin de provocar una corriente de diferente signo en cada cara. Un generador con carga variable nos permitió dar el voltaje necesario.

El rango de voltaje sobre el que trabaja el material IPMC va desde un mínimo de 0.5 voltios, donde ya se empiezan a notar los primeros desplazamientos, hasta un máximo de 4V. Si se supera el voltaje de 4V puede afectar al funcionamiento, debido a que se dañan los enlaces químicos con los iones del platino y se puede retirar el platino depositado sobre la superficie.

Se realizó un test sobre la muestra aumentando el voltaje desde 0 a 4V y el resultado fue negativo, no se observó ninguna deformación en la muestra.

Se cortó una segunda muestra más pequeña con el fin de encontrar una respuesta del material y saber si el material se había fabricado bien. Tras repetir el test se obtuvo el mismo resultado, sin respuesta.



14) Test con la pequeña muestra

Claramente el material no respondió bien a su comportamiento natural y se concluyó que no se había logrado la creación del material. Se plantearon las siguientes preguntas para identificar el problema:

- ¿Realmente se trabaja con Nafion?
- ¿El Nafion contiene demasiadas impurezas sobre las superficies y se debe hacer un tratamiento más agresivo sobre el material para su limpieza?
- ¿Ha habido algún error sobre la elección del proceso de creación del material?
- ¿Con el proceso elegido, se llega a la conductividad necesaria para la deformación del material?
- ¿Es necesario hacer un post-tratamiento de mejora de la conductividad en la superficie (enriquecimiento en oro)?

Con el fin de responder estas preguntas, se decidió realizar un segundo experimento con un trozo de Nafion más pequeño. Con esta estrategia, se espera tener una superficie menor y reducir los defectos que se encontraron en el experimento anterior.

3.7. Segundo experimento en el laboratorio

Para este segundo experimento, se utilizó una muestra de Nafion de 6cm x 8cm. Se eliminó la etapa de limpieza del material, con el fin de evaluar si el ácido podía ser muy agresivo con la superficie del Nafion. También se decidió dejar un mayor tiempo el film de Nafion sobre el baño de platino para aumentar el intercambio de iones y la adsorción del material. El resto del experimento se realizó como el anterior explicado.

El resultado final tras todas las etapas se muestra en esta foto.



15) Resultado final del segundo experimento

Se puede observar que la oxidación del platino ha sido peor que la primera experiencia. La superficie tiene más zonas transparentes que nos hacen ver que no

hay platino depositado en ellas. Las zonas con platino tienen un color oscuro y muy transparente y nos hacen también entender que no hay mucho platino depositado.

Se concluye que la etapa de limpieza es realmente necesaria ya que permite preparar la superficie del material para una mejor adsorción.

Se cortó una pequeña muestra con el mejor aspecto para hacer un test con corriente eléctrica y el material no tuvo respuesta, como se había ya previsto debido a su aspecto.

3.8. Primeros resultados

No se consiguió crear el material después de los dos experimentos. Mas experimentos se habían planteado pero debido al calendario del proyecto y el retraso en la recepción de los materiales, no se pudieron realizar.

Los puntos a seguir en la investigación son:

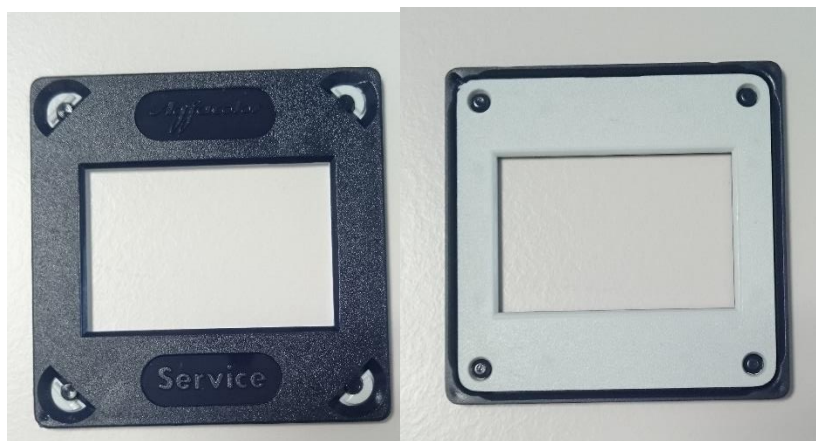
- Repetir mayor número de veces el proceso de REDOX sobre una misma muestra de Nafion. Se busca obtener una conductividad mayor para obtener una respuesta del material.
- Cortar un pequeño trozo de la muestra para hacer ensayos sobre el perfil y estudiar con el microscopio la cantidad de Platino depositado. También examinar las zonas con impurezas para encontrar una solución a la no-uniformidad del material
- Creación de una estructura para sostener el Nafion plano durante el experimento y evitar su expansión y pliegue. Se plantea realizar una estructura plástica sobre impresión 3D con el programa Catia. De esta forma, se puede partir de una reacción más homogénea sobre la superficie.
- Mejorar el proceso con otros métodos de fabricación. Se propone la utilización de una prensa para preparar el Nafion (calentamiento y presión) seguido de una inmersión en un baño de ácido sulfúrico. La adsorción de iones de platino es mas alta pero el proceso posee mayor complejidad.

4. Segunda etapa en la Universidad de Valladolid

Tras la experiencia en el laboratorio de la ENSAM, decidí continuar con el proyecto en el laboratorio del grupo de investigación de Bioforge con Carlos Rodríguez Cabello como tutor de proyecto.

Se estuvo trabajando sobre los resultados del anterior experimento para tratar de encontrar un proceso de creación del material correcto. Sobre los resultados y las remarcas de la primera parte del trabajo, se decidió continuar con las siguientes medidas correctoras:

- La compra de un film de Nafion totalmente nuevo y del mismo tipo que en otras investigaciones. De esta forma, se busca eliminar todos aquellos problemas encontrados anteriormente respecto a las impurezas en su superficie.
- La utilización de agua Mili-Q en vez de agua destilada. Se busca obtener un proceso mucho más limpio y desionizado para una mejor adsorción de iones.
- La creación de una muestra de tamaño mucho menor comparado con el primer experimento. Se busca perfeccionar la técnica para pequeños tamaños y en un futuro extrapolarlos a grandes tamaños.
- La utilización de una estructura para sostener el Nafion. Pensando en el tipo de estructura necesaria para el experimento, se decidió optar por el uso de unos marcos de diapositivas que se utilizaban antiguamente en las universidades. Estos marcos tienen la forma y las dimensiones necesarias para este experimento y su precio es bajo. En caso de no tener un resultado bueno con los marcos, se decidirá la creación de una estructura con Catia e imprimirla en 3D para su uso.



16) Marcos de diapositivas de 6cm x 4cm

Se optó por seguir con el mismo proceso de fabricación que en la primera investigación. Este proceso es simple y son muchos los autores que se basan en él con resultados satisfactorios.

4.1. Experimento en el laboratorio

Se cortó el film de Nafion con unas dimensiones para poder encajar en el marco de la dispositiva. El Nafion encajó correctamente y no se desplazaba en ninguno de los 3 ejes.

Para la primera etapa del proceso de fabricación, se preparó un recipiente con una disolución de ácido clorhídrico 1M y se elevó a 80 grados. En él se introdujo el marco de diapositiva con el film de Nafion y se dejó durante 30 minutos para su limpieza.

Debido a su deshidratación, el Nafion experimento movimientos de expansión, pero no llegó a plegarse gracias a los esfuerzos del marco de la diapositiva. Este comportamiento dio lugar a una forma de pompa del Nafion que intentaba salir del marco. Tras 30 minutos se puede observar el aspecto final del Nafion.

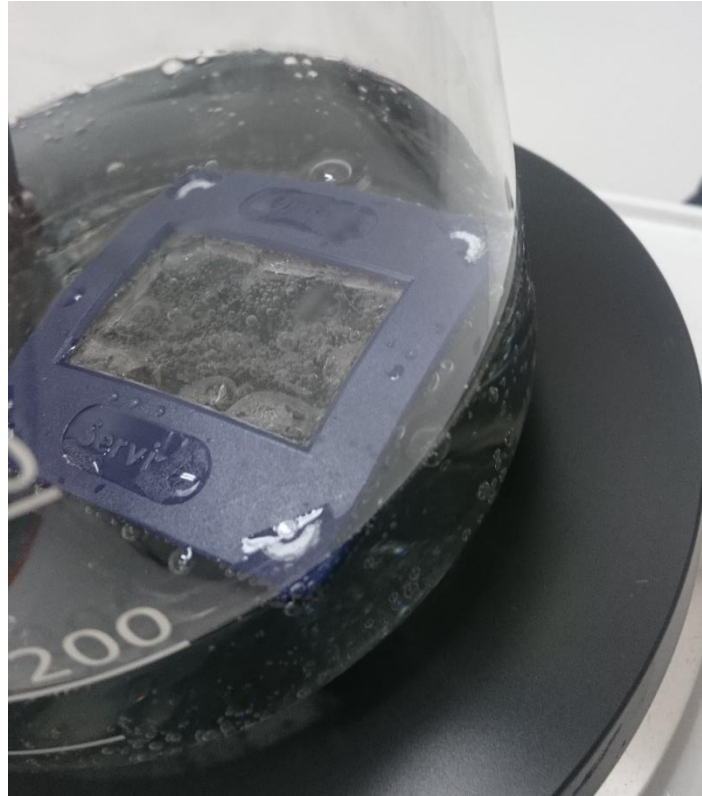


17) Expansión del Nafion dentro del marco de diapositiva

Independientemente de la forma final, una de las ventajas de la utilización del marco es la homogenización del proceso ya que las dos superficies están en todo momento reaccionando.

Se pasó a la segunda etapa para conseguir la reducción de iones de platino. Los autores difieren respecto a cuánto tiempo dejar en el baño de platino. Se optó por alargar lo máximo posible esta fase dejándolo casi un día. La adsorción de iones por parte del Nafion debe tener una curva ascendente hasta un grado de saturación, el objetivo es llegar a ese punto porque una vez pasado no descenderá. Tras un día se asegura tener un material en excelentes condiciones para la oxidación.

Finalmente, en la etapa de oxidación el tiempo de reacción fue menor que en las otras experiencias. Debido al grado de adsorción y a su menor tamaño, tras una hora el resultado visual era bueno y se optó por dejarlo un total de 2 horas.



18) Momento inicial de la reacción

Debido a las fuerzas de expansión del Nafion, la estructura del marco de diapositiva cedió en los puntos intermedio de tal manera que el Nafion solo estaba sujeto por las cuatro fijaciones en las esquinas. Esto produjo que el platino se depositara también por las partes ocultas del marco, intención que no estaba prevista pero que finalmente fue ventajosa. El proceso de oxidación de la membrana de Nafion ocurre desde los extremos hasta el centro, de tal manera que la mayor cantidad de Platino se deposita en los extremos.



19) Resultado final tras la oxidación

Una vez finalizado el proceso el aspecto final de la muestra fue bueno. Se puede observar que los errores respecto a las impurezas del Nafion han desaparecido y el aspecto es de mayor uniformidad. El metalizado nos evita las zonas transparentes lo que nos hace entender que hay una capa de platino suficiente para la conducción. El aspecto más negativo es la forma del material, que debido a las tensiones con el marco han dado lugar a ondulaciones que pueden afectar al funcionamiento del material ya que ofrecen una resistencia alta a su movimiento.



20) *Aspecto final del material*

4.2. Ensayos sobre el material

Se perfilo una muestra alargada para su ensayo con corriente eléctrica. Hay que recordar que las caras laterales del material fueron cortadas ya que están recubiertas de Platino y permiten la conducción entre las caras.

Para asegurarnos de que su comportamiento eléctrico fuera correcto, se midió con un multímetro en dos puntos de una misma cara y dos puntos de cara diferentes. La resistencia entre dos puntos de una misma cara tomaba valores muy pequeños y en puntos de caras diferentes valores de $M\Omega$. Estos valores son coherentes y nos indican un buen funcionamiento del material, ya que entre puntos de una misma cara conduce (resistencia baja) y entre puntos de caras distintas no conduce (alta resistencia).

Se conectó la muestra a dos pinzas de cocodrilo conectadas a un generador regulable. Una cara de cada pinza de cocodrilo fue aislada para poder agarrar el material y conducir solo por la cara deseada.



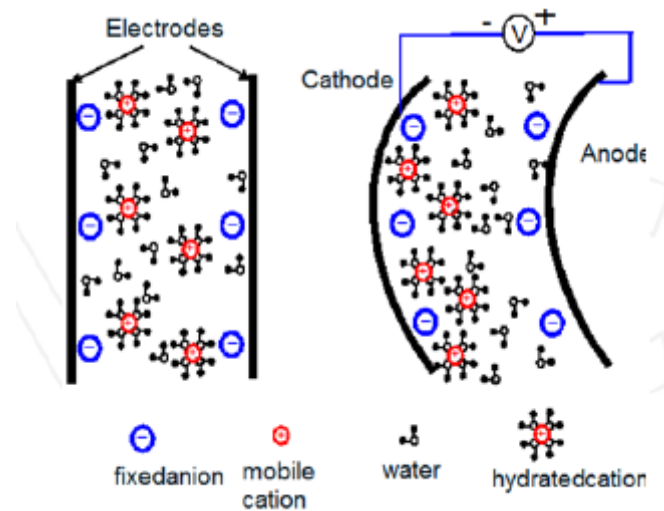
21) *Pinza de cocodrilo con una cara aislada en cada extremo*

Se hizo un ensayo con una corriente variable desde los 0 a los 4 V y ninguna respuesta se vio en el material.

Ante este resultado dos claros problemas se discutieron:

- La rigidez del material. Comparando el Nafion con el material final IPMC creado se ve que la rigidez era muy diferente. El material IPMC estaba excesivamente rígido por lo que difícilmente se podía mover.
- La forma del material. Como se ha explicado anteriormente, las formas que habían provocado el marco de la diapositiva ofrecían una gran resistencia al movimiento.

Se decidió sumergir la muestra en un baño de sodio 1M con el fin de eliminar la rigidez del material y mejorar su comportamiento intercambiando iones de H^+ con iones de Na^+ . Recordando la teoría, los iones de sodio o calcio del Nafion recogen moléculas de agua y cuando se aplica una corriente eléctrica migran al lado del cátodo, cuanto mayor es el número de iones de sodio, mayor son las moléculas de agua atraídas y mayor es la deformación del material. [1]



22) Comportamiento del IPMC [1]

Para la forma del material, se decidió cortar el material de forma que tuviera una base muy ancha para sujetar cómodamente las pinzas y un extremo muy fino para reducir el efecto de la curvatura del material.



23) Muestra con forma delgada

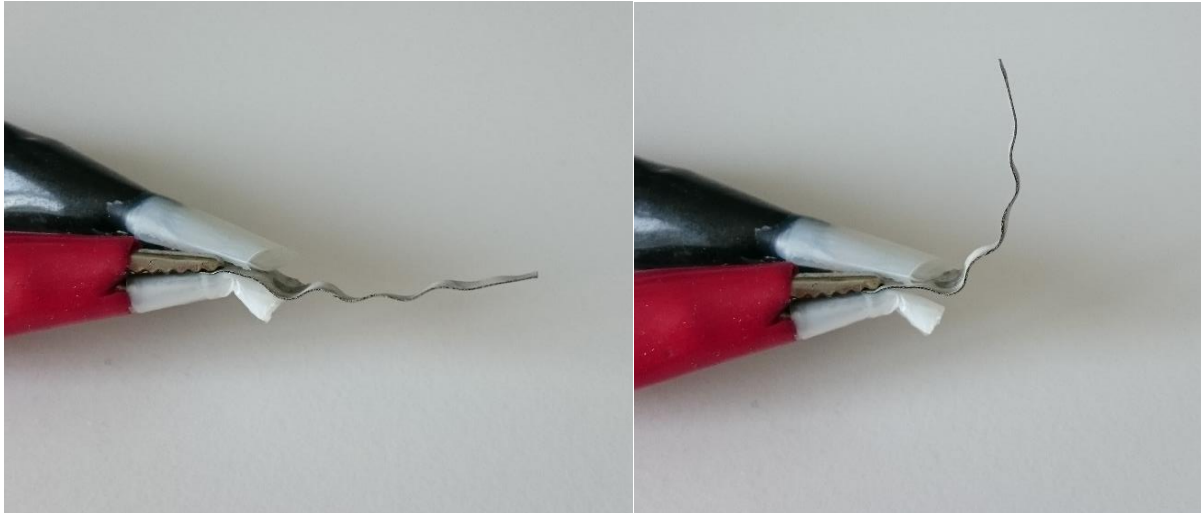
Se volvió a realizar las pruebas con las dos medidas correctoras y el material funciona con éxito. Se comprobó en diferentes muestras para ver cuál de las dos acciones correctoras era la que había provocado el buen funcionamiento y se comprobó que era la mezcla de las dos. Ni una muestra hidratada funcionaba correctamente si no tenía la forma cortada y ni la muestra cortada funcionaba correctamente sino se hidrataba.

La muestra se le aplicó una corriente variable desde 0 hasta 4 V. A partir de 2.5V se empezaron a observar las primeras deformaciones del material que se veían aumentadas en forma proporcional al voltaje. La deformación llegó alrededor de 90° con posibilidad de una deformación mayor, pero que no se testó debido al riesgo de superar los 4V y romper los enlaces del material.

Para volver a su estado natural se intercambiaron el signo de la corriente y fue necesario aplicar un voltaje de casi 4V y un tiempo mayor de espera para llegar a la posición

inicial. Este comportamiento es lógico debido a que tiene que vencer toda la curvatura que ha creado anteriormente y necesita un voltaje mayor para crear esa fuerza.

Según la curvatura se iba acercando a la inicial, la velocidad de deformación iba aumentando. En caso de haber continuado se habría conseguido la curvatura en sentido opuesto.



24) Posición original

Posición tras 4 V aplicados

Tras el éxito de este último experimento se plantearon los siguientes puntos:

- El material experimentó deformaciones cuando el voltaje era superior a 2.5 V, mientras que algunos autores afirman encontrar los primeros movimientos entre 0.5 – 1 V.
- El material respondió bastante lento, el tiempo de respuesta a la deformación debería ser más rápido.
- Cuando se deja de aplicar una corriente eléctrica, el material no vuelve a su posición original a no ser que se le aplique un corriente en sentido contrario. No posee las fuerzas internas necesarias para recuperar su forma inicial.
- Cuando se corta la corriente de alimentación sobre el material, este devuelve energía en forma de corriente. El propio material actúa como un condensador guardando la energía. Esta es una característica interesante a la hora de calcular el consumo de este material.

Los tres primeros puntos están relacionados entre sí. El material necesita una mayor conductividad sobre sus superficies y formas planas para vencer las ondulaciones.

4.3. Segundo experimento

Para arreglar estos problemas y mejorar el material, se volvió a repetir el experimento, añadiendo nuevas etapas al proceso.

Se repitió una segunda operación REDOX al proceso inmediatamente después de la primera, que permite depositar una cantidad mayor de platino sobre la superficie. En la primera opción de REDOX se siguió optando por la utilización de los marcos de diapositivas, sin embargo, para la segunda operación se dejaron de utilizar ya que el Nafion ha sido tratado y su comportamiento a las reacciones es menos violento.

Se puede observar en la figura como el material reacciona en las partes donde menos platino hay depositado después de la primera operación de REDOX. Aunque la reacción se concentre en esas partes, también hay deposición de platino en la zona central que es donde se cortara nuestra muestra. Un aspecto positivo de esta segunda operación fue que la muestra reaccionó uniformemente y en el fondo del recipiente. Esto nos confirma que para posteriores operaciones de REDOX sobre el material, no nos hace falta de una estructura para controlar la deposición de platino.



25) Segunda operación de REDOX

Tras la primera operación REDOX se cortó una pequeña muestra para medir su espesor. Con el fin de comparar la cantidad de espesor depositado en cada etapa se hicieron 3 medidas con un micrómetro con precisión de una micra. La primera medida se realizó sobre el Nafion sin tratar, la segunda tras la primera operación REDOX y la tercera después de la segunda operación REDOX.

El espesor medido del Nafion fue de 0.248mm. Tras la primera operación el espesor era de 0.252mm lo que nos indica que $4\mu\text{m}$ de platino fueron depositados (2 por cada cara)



26) *Espesor Nafion*



Espesor tras la primera operación de REDOX

Tras la segunda operación de REDOX, el espesor medido fue de 0.256mm. Un total de 8 μ m han sido depositadas sobre el material (4 por cada cara). Este aumento del espesor influirá notablemente en su conductividad.



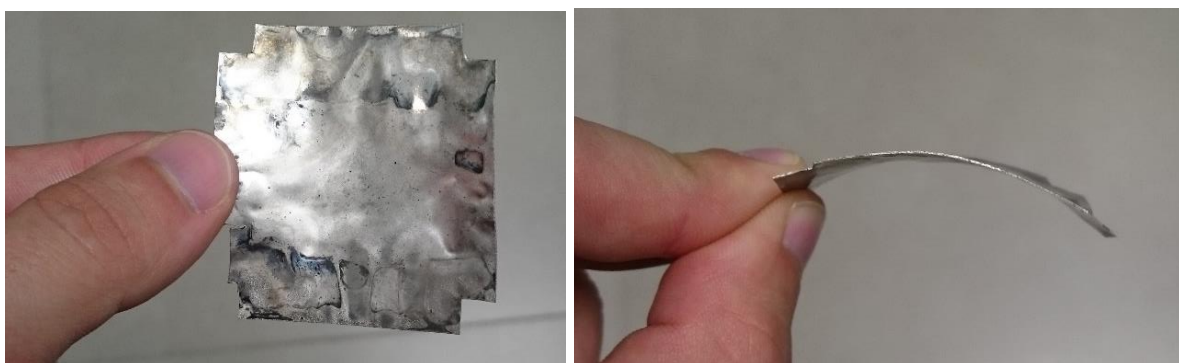
27) *Espesor tras la segunda operación de REDOX*

En este segundo experimento también se añadió una etapa para eliminar las ondulaciones sobre el material. Esta etapa se realizó entre la segunda operación de REDOX y la hidratación del material. Con el fin de vencer las tensiones internas creadas por el proceso de fabricación se introdujo el material en unas planchas industriales durante 4 horas a 60°C aportando una carga pesada sobre él (~150Kg).

El resultado se reflejó notablemente en las pequeñas crestas que existían en medio del material, donde fueron eliminadas y dieron forma a una superficie plana. Sin embargo, la forma final de hoja no fue plana, sino con forma ondulada a lo largo de toda la superficie.



28) Vista en alzado y en perfil del material antes de introducirse en la plancha



29) Vista en alzado y en perfil del material después de 4 horas en las planchas

Para futuros experimentos, se plantea el aumento de la temperatura y la presión ejercida sobre las planchas con el objetivo de conseguir una muestra completamente plana y sin tendencia a la curvatura.

4.4. Test sobre el material

Para este segundo test del material se cortó una muestra de mayor tamaño para probar la mejora respecto al primer experimento. Sus dimensiones fueron de 3.5cm x 0.8cm y fue hidratada en un baño de cloruro de sodio durante un día.

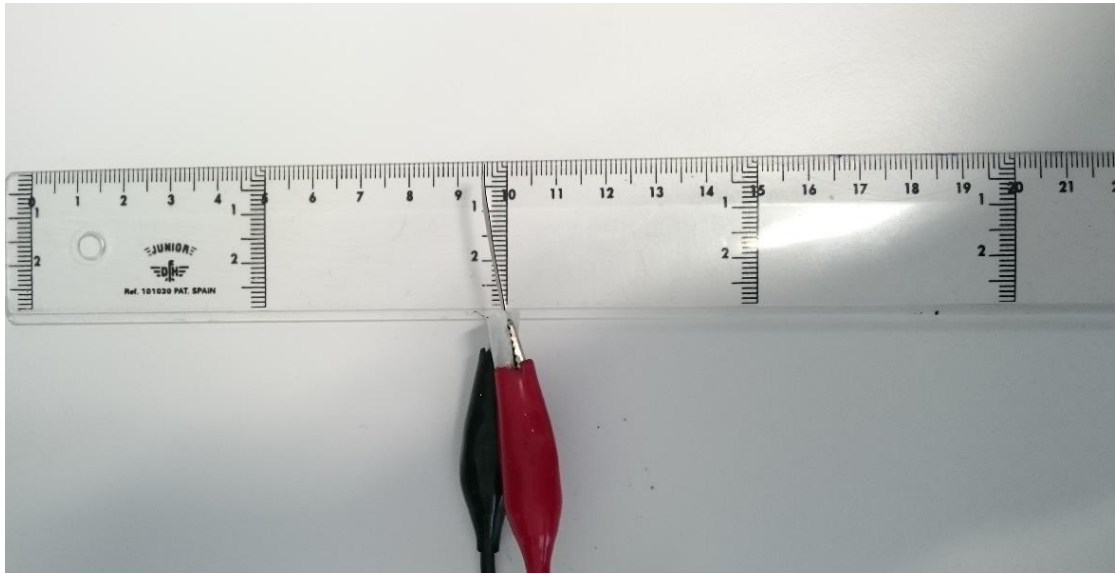


30) Muestra de 3.5cmx0.8cm

El material fue sometido a una corriente eléctrica de 0 a 4 V y se midieron sus deformaciones con una regla. Su tiempo de respuesta y su capacidad de deformación aumentaron levemente respecto al primer experimento, aunque hay que tener en cuenta que se trata de una muestra más grande que ofrece mayor resistencia al movimiento.



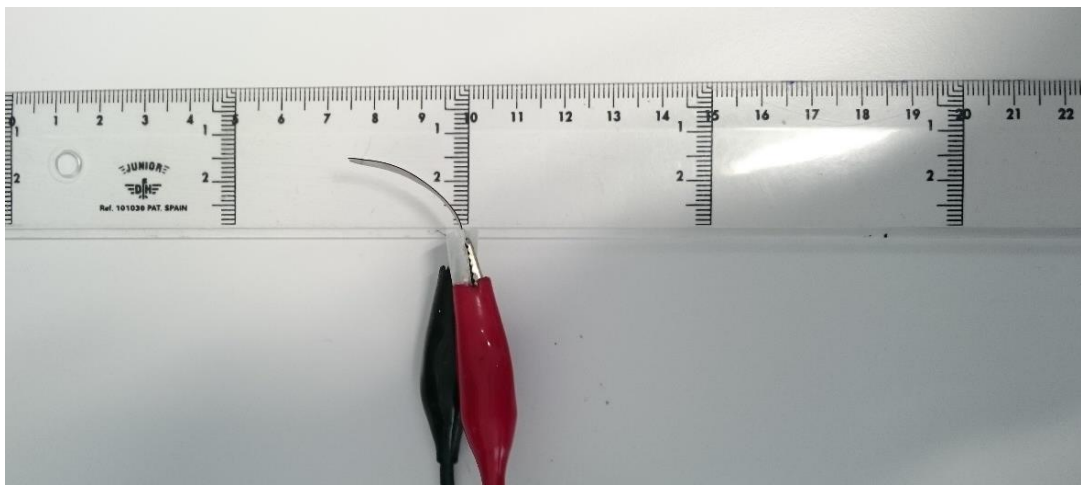
31) Posición inicial



32) Posición tras 2V aplicados



33) Posición tras 3V aplicados



34) Limite tras aplicar 4V

Donde se mostró la principal mejora fue en su retorno a su posición original. Tras cortar la corriente de 4V, el material era capaz de volver a su posición original una vez había descargado toda la corriente almacenada en sus caras. Esto ha sido gracias al proceso de aplanado que se ha aplicado en esta etapa y que elimina la resistencia que ofrece las superficies con crestas.

Se plantea ahora un segundo test en un medio húmedo. Se sabe que el Material IPMC trabaja mejor en medios húmedos que en medios secos. Con el fin de ver su comportamiento, se introdujo la muestra en un medio de cloruro sódico con los extremos conectados en el exterior para aplicar la corriente eléctrica. Se varió la corriente entre 0 y 4V para comparar su comportamiento respecto al medio seco.



35) Muestra en medio húmedo



36) Posición original



Tras aplicar 4V

El material tiene comportamientos parecidos a nivel de deformación y tiempo de respuesta entre el medio húmedo y seco. Normalmente tendría que tener mejor comportamiento en medios húmedo, pero considerando que la muestra se ha probado en un medio seco tras pasar un día en un baño de sodio, se puede considerar que esta tan hidratada que tienen el mismo comportamiento en ambos medios.

A pesar de ello, se nota una considerable diferencia a la hora de la descarga del material entre ambos medios, ya que cuando se descarga en el medio húmedo, el material vuelve a su posición de origen con mayor rapidez que en medio seco. La causa de esta diferencia viene explicada en la corriente que almacena el material. En un medio seco, el material descarga la corriente almacenada a través de las pinzas de cocodrilo al generador y le lleva un tiempo aproximado de 5-10 segundos hasta que no tiene corriente eléctrica sobre sus caras y los cationes pueden volver a colocar en su posición original. Sin embargo, en un medio húmedo, la descarga se hace instantáneamente sobre el baño de cloruro sódico, lo que le lleva un tiempo de 1-2 segundos volver a su posición original.

Para próximos experimentos se deberá aislar una muestra durante un tiempo al aire libre para ser comparada frente a una muestra hidratada en medio húmedo.

5. Conclusiones

En este trabajo se muestra un primer acercamiento a la fabricación del material IPMC con un resultado positivo. El IPMC es un material moderno sobre el cual no hay mucha bibliografía y es complicado encontrar información para su fabricación ideal. Diversas universidades de Estados Unidos y Japón han hecho grandes avances en este dominio gracias a las investigaciones en curso, sin embargo, no están disponibles para consulta ya que son confidenciales.

Personalmente este trabajo me ha permitido trabajar en un proyecto personal en el que me encontraba muy motivado. He podido trabajar en diferentes universidades y en diferentes idiomas sobre un tema que ha alimentado mi interés innovador por la tecnología de materiales. Este proyecto me ha enseñado a comprender como funcionan los proyectos de investigación y como guiarme a la hora de encontrarme problemas para buscar sus soluciones.

5.1. Resumen de resultados

El resultado de los experimentos de este trabajo son los siguientes:

- Primer experimento en Arts et Metiers: Deposición de platino sobre el Nafion de forma no uniforme. La muestra no respondió a estímulos de corriente eléctrica.
- Segundo experimento en Arts et Metiers: Eliminación de la etapa de limpieza y aumento del tiempo de intercambio. Peor resultado que el primer experimento y sin respuesta a estímulos eléctricos
- Primer experimento en la Universidad de Valladolid: Utilización de nuevos materiales, utilización de una estructura para sujetar el Nafion, sustitución de Agua Mili-Q por agua destilada y realización de un post-tratamiento de hidratación en un baño de sodio. Deformaciones en pequeñas muestras a voltajes altos
- Segundo experimento en la Universidad de Valladolid. Realización de dos etapas REDOX y utilización de una prensa para eliminar tensiones internas del proceso. Mayores deformaciones con menores voltajes. El material es capaz de volver a su posición original tras la deformación

Tras los experimentos de este proyecto se ha conseguido fabricar un material IPMC que responde a estímulos de energía eléctrica. El rango de tensión que necesita para observar deformaciones es mayor que en otras investigaciones (deformaciones a partir de 2V frente a otras investigaciones que narran 0.5V). Su velocidad de deformación es lenta, necesitando tiempos de respuesta alto para volver a su posición de reposo o a su posición original.

Como se ha comentado anteriormente, estos problemas son debido a las tensiones producidas durante su fabricación y a su conductividad en la superficie que se encuentra directamente relacionada con la cantidad de platino depositado en las caras. Estos problemas pueden ser resueltos mejorando el proceso de fabricación y optando por nuevas tecnologías.

Sin embargo, el resultado de este proyecto es satisfactorio y se ha conseguido fabricar un material que puede actuar perfectamente como un actuador o un sensor en aplicaciones industriales.

5.2. Principales aportaciones del autor

Este trabajo representa el primer trabajo en español sobre estos materiales. En él se consigue explicar brevemente como funcionan teóricamente y como elaborarlos experimentalmente. Se han aportado conclusiones y hechos que permitirán a futuras investigaciones tomar este trabajo como base para el perfeccionamiento y la utilización de este material en diferentes aplicaciones.

Se ha explicado de manera precisa el proceso de creación del material, y los principales problemas encontrados a la hora de su elaboración que no son relatados en otras investigaciones. Problemas relacionados con las tensiones internas del material y su hidratación para un correcto funcionamiento.

Se ha aportado la utilización de una estructura en el proceso de fabricación para obtener superficies con platino repartido más uniformemente. Se ha señalado las principales variables a tener en cuenta en la elaboración del material para mejorar su proceso. Especificando cantidades y tiempos referentes a tener en cuenta durante el proceso de fabricación.

Se han utilizado post-tratamientos con resultados muy positivos que permiten eliminar las tensiones internas creadas y que permiten la hidratación del material para su uso.

5.3. Sugerencias para futuros trabajos

En futuras investigaciones se propone continuar con los siguientes trabajos:

- Optimización del proceso cambiando diferentes parámetros de la fabricación. Se pueden obtener mejores resultados aumentando las concentraciones de los baños de sales, los agentes reductores o los tiempos.
- La realización de una estructura en Catia como se propuso con el fin de obtener mejores resultados que con los marcos de diapositivas, disminuyendo las tensiones superficiales obtenidas por el proceso de fabricación
- Mejorar el post-tratamiento de planchas con el fin de mejorar el aspecto superficial del material. Se recomienda aumentar la temperatura de las planchas hasta valores cercanos de la temperatura de transición vítrea del Nafion para conseguir mejores resultados.
- Realización de un proceso de sputtering después de las operaciones REDOX para conseguir dejar una fina capa de otro conductor (Oro) que mejore la conductividad del material.
- Sustitución del cloruro de sodio en el proceso de hidratación por una disolución de iones de litio como soluto y un disolvente de propileno. Se ha demostrado que el uso de otros electrolitos puede generar un aumento de hasta un 300% en su densidad de potencia ($\mu\text{W}/\text{cm}^3$.)
- Ensayar con el material en medio seco, aislando el material para remarcar las diferencias en su comportamiento entre medio húmedo y seco.

6. Bibliografía

- [1] Ionic Polymer-Metal Composite Artificial Muscles in Bio-Inspired Engineering Research: Underwater Propulsion. Zheng Chen, T. Um and Hilary Bart-Smith
- [2] Soft Plastic Robots and Artificial Muscles. Mohsen Shahinpoor
- [3] Ionic polymer–metal composites: II. Manufacturing techniques. Kwang J Kim and Mohsen Shahinpoor.
- [4] Ionic polymer/conductor composites as biomimetic sensors, robotic actuators and artificial muscles*/a review. Mohsen Shahinpoor
- [5] A new fabrication method for IPMC actuators and application to artificial fingers. Sang Jun Lee, Man Jae Han² Seong JunKim, JaeYoung Jho, Ho Young Lee and Yong Hyup Kim
- [6] Ionic polymer–metal composites: IV. Industrial and medical applications. Kwang J Kim and Mohsen Shahinpoor.
- [7] Ionic polymer–metal composites: I. Fundamentals. Kwang J Kim and Mohsen Shahinpoor.
- [8] An IPMC-enabled bio-inspired bending/twisting fin for underwater applications. Viljar Palmre, Joel J Hubbard, Maxwell Fleming, David Pugal, Sungjun Kim, Kwang J Kim and Kam K Leang
- [9] Ionomeric Polymer-Metal Composites, Sia Nemat-Nasser and Chris W. Thomas, University of California, San Diego
- [10] A Review on IPMC Material as Actuators and Sensors: Fabrications, Characteristics and Applications, Binayak Bhandari¹, Gil-Yong Lee¹ and Sung-Hoon Ahn, ¹ School of Mechanical & Aerospace Engineering, Seoul National University, Kwanak-Ro 599.

7. Anexos

Nafion Membrane Comparison Table

Membrane Type		Nafion HP	Nafion 211	Nafion XL	Nafion 212	Nafion 115	Nafion 117	Nafion 1110
Thickness, Micrometer (mil)		22 (0.8)	25.4 (1)	27.5 (1.1)	50.8 (2)	127 (5)	183 (7)	254 (10)
Basis Weight, g/m ²		43.5	50	55	100	250	360	500
Tensile Modulus, MPa (kpsi)**						249 (36)		
Tensile Strength, maximum, MPa (kpsi)**	MD	38 (5.5)	23 (3.3)	45 (6.5)	32 (4.6)	43 (6.2)		
	TD	41 (5.9)	28 (4.1)	40 (5.8)	32 (4.6)	32 (4.6)		
Elongation at Break, %**	MD	182	252	200	343	225		
	TD	89	311	185	352	310		
Tear Resistance - Initial, g/mm**	MD					6000		
	TD					6000		
Tear Resistance - Propagating, g/mm**	MD					>100		
	TD					>150		
Specific Gravity			1.97		1.97	1.98		
Conductivity, mS/cm	In-Plane	72		72				
	Through-Plane	50.5		50.5				
Available Acid Capacity, meq/g			0.92 min		0.92 min	0.90 min		
Total Acid Capacity, meq/g			0.95 to 1.01		0.95 to 1.01	0.95 to 1.01		
Water Content, % Water		5.0 ± 3.0%	5.0 ± 3.0%	5.0 ± 3.0%	5.0 ± 3.0%	5		
Water Uptake, % Water		50.0±5.0%	50.0 ± 5.0%	50.0 ± 5.0%	50.0 ± 5.0%	38		
Thickness % Increase (from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C)						10%		
Thickness % Increase (from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C)						14%		
Linear Expansion, % Increase (from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C)		1% to 5%	10%	1% to 5%	10%	10%		
Linear Expansion, % Increase (from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C)		3% to 11%	15%	3% to 11%	15%	15%		

* MD - machine direction, TD - transverse direction

** Specifications performed at 50% RH, 23 °C

Please contact us at Askus@fuelcellsetc.com for pricing on any of the above membranes that you see.

FuelCellsEtc does not guarantee that the data listed on this table is of 100% accuracy.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Tetraammineplatinum(II) chloride hydrate - 98%

Product Number:**275905**

CAS Number:

108374-32-9

MDL:

MFCD00149947

Formula:

H12Cl2N4Pt · xH2O

Formula Weight:

334.11 g/mol

TEST**Specification**

Appearance (Color)

White to Yellow

Appearance (Form)

Powder or Crystals

ICP Major Analysis

Confirmed

Confirms Pt Component

Gravimetric Analysis

52.7 - 56.9 %

% Pt After Reduction With Magnesium

Specification: PRD.0.ZQ5.10000026328

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.