

Análisis de electrolitos sólidos poliméricos PEO/CF₃CO₂Li por difracción de Rayos-X y SEM

IBÁN DELGADO ROSERO^a, MANUEL CHACÓN CUASAPUD^b, JAVIER RODRÍGUEZ VIEJO^c,
RUBÉN VARGAS ZAPATA^d

-
- ^a *Doctor en Ciencias Física, Universidad del Tolima.
Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Física,
Grupo de Ciencia de los Materiales y Tecnología del Plasma.*
- ^b *Doctor en Ciencias Física, Universidad del Valle.
Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Física,
Grupo de Transiciones de Fase en Sistemas no Metálicos.*
- ^c *Doctor en Ciencias Física, Universidad Autónoma de Barcelona.
Departamento de Física, Grupo de Física de Materiales I*
- ^d *Doctor en Ciencias Física, Universidad del Valle.
Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Física,
Grupo de transiciones de Fase en Sistemas no Metálicos*

Resumen

Diferentes combinaciones del polímero poli óxido de etileno (PEO) y la sal trifluoro acetato de litio (CF₃CO₂Li) fueron analizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica. Las membranas obtenidas por solución de los compuestos puros en acetonitrilo muestran altos valores de conductividad ($\sigma > 8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) a temperatura ambiente, así como picos y cambios en los patrones de difracción de rayos-X, lo que indica cambios en la cristalinidad del complejo formado por la mezcla, cuando se incrementa el contenido de sal; esto también se observa por microscopía óptica. Análisis de SEM realizados a membranas delgadas ($< 500 \text{ nm}$) muestran un alto grado de uniformidad en la superficie. Los altos valores de conductividad iónica indican que estas membranas pueden usarse como electrolitos sólidos en baterías recargables y otros dispositivos electroquímicos.

Abstract

Different combinations of the polymer poly (ethylene oxide) (PEO) and the salt lithium trifluoroacetate (CF₃CO₂Li) were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and optical microscopy. The result membranes obtained by the solution in a common solvent show high values of conductivity ($\sigma > 8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) at room temperature as well as changes in the patterns of the XRD with the salt concentration, thus showing crystallinity changes in the complex polymer -salt. These changes are also observed by optical microscopy. The SEM analysis made to thin membranes ($< 500 \text{ nm}$) of the combination PEO: CF₃CO₂Li shows that the membranes have a high degree of uniformity in the surface. The above results indicate that the membranes are good candidates to be used as solid electrolytes in batteries and electrochemical devices.

Palabras clave: Polielectrolitos, Análisis de polímeros, Cambio de fase, Microscopia.

Key words: Polyelectrolyte, Polymer analysis, Change of phase, Microscopy.

Correo electrónico: mirosero@ut.edu.co

INTRODUCCIÓN

Los electrolitos sólidos poliméricos con alta conductividad iónica a temperatura ambiente han recibido considerable atención en los últimos años por la diversidad de aplicaciones, especialmente en sensores de humedad, baterías recargables, y celdas de combustible (MacCallum et al: 1987, Gray: 1997)

Por solución de los precursores en un solvente común, por reacción de estado sólido o por adición de partículas nanométricas a la mezcla sal-polímero, entre otros métodos de combinación, se ha logrado obtener gran cantidad de materiales siendo los mas importantes los electrolitos sólidos, polielectrolitos, geles y compositos con altos valores de conductividad (superiores a $1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) y con buenas propiedades químicas y mecánicas (Gray et al 1977.).

Polímeros como poli vinil alcohol (PVA), poli oxido de propileno (PPO), poli metil metacrilato (PMMA), poli óxido de etileno y combinaciones de estos con plastificantes, se han usado para disolver sales orgánicas e inorgánicas con buenos valores de conductividad y amplias ventanas electroquímicas y térmicas (Vargas et al.).

El polímero poli (óxido de etileno) (PEO) ha sido ampliamente investigado por poseer propiedades semicristalinas y por su gran capacidad para disolver sales orgánicas e inorgánicas; en especial, sales de litio, las cuales generalmente forman complejo con el polímero por la coordinación de cationes con los oxígenos de la cadena polimérica (MacCallum et al: 1987). Estos complejos, que tienen características de electrolitos sólidos, presentan conductividades superiores a $1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Esta propiedad, junto con las buenas propiedades mecánicas, térmicas y electroquímicas, convierte a los materiales de este tipo, en buenos candidatos para una diversidad de aplicaciones tecnológicas.

Los complejos poliméricos formados por la combinación del PEO con sales de litio, son materiales con combinación de fases amorfa y cristalina, siendo la fase amorfa la responsable de la alta conductividad (Nicotera et al: 2002, Prolongo et al: 2002), por lo que es importante estudiar la estructura de estos materiales como también su morfología en las superficies.

En la literatura se encuentran gran cantidad de trabajos que combinan PEO con sales inorgánicas, siendo relativamente pocos los estudios en los que se usan sales con aniones orgánicos. En este trabajo se presentan estudios realizados mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido al complejo polimérico, formado por la combinación de PEO y la sal orgánica trifluoro acetato de litio ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$) los cuales poseen conductividades del orden de $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Los altos valores de conductividad en las diferentes concentraciones y la posibilidad de formar membranas delgadas ($< 1 \mu\text{m}$) indican que estas combinaciones pueden utilizarse como electrolitos sólidos en baterías, sensores de gases y otros dispositivos electroquímicos.

DETALLES EXPERIMENTALES

El polímero PEO y la sal CF₃CO₂Li marca Aldrich, se secaron y pesaron en diferentes proporciones, para ser disueltos por separado en acetonitrilo mediante agitación magnética por un tiempo de 6 horas. Las soluciones obtenidas se mezclaron durante cuatro horas mediante agitación. Luego se depositaron 70 ml de solución en recipientes cilíndricos de teflón, de 3 cm de diámetro para evaporar el solvente en una atmósfera seca (humedad relativa RH < 20%), en un tiempo de una semana. Se obtuvieron así, membranas semitransparentes y flexibles con espesores entre 50±1 μm y 5,0x10²±1 μm.

Para determinar la conductividad se cortaron discos de membrana de 1,0± 0,1 cm de diámetro, los que se colocaron entre dos electrodos de acero para realizar medidas de impedancia, con frecuencias desde 100 Hz hasta 100 kHz y temperaturas entre 298 K y 393 K. Los valores de conductividad se obtuvieron de los valores de resistencia, por extrapolación de la parte lineal de diagrama de impedancias hacia el eje de impedancia real.

Para los análisis de XRD y microscopia óptica, la solución se depositó sobre una lámina de silicio (Si) monocristalino, con el fin de obtener membranas poliméricas uniformes en la superficie. Los análisis de rayos x se realizaron con el difractor X Perf De Philips (50 kV, 40mA, k_{α} del cobre $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$).

Para los análisis microscopia electrónica de barrido (SEM) se situó un poco de la misma solución en láminas de Si, las que se hicieron girar a 7000 rpm, con el fin de obtener membranas delgadas (< 500 nm) y uniformes. El espesor de las membranas se determinó mediante elipsometría y éstas se sometieron a un baño de oro, para el respectivo análisis de SEM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 a se muestran diagramas de impedancias para diferentes temperaturas de la concertación 2:1 (PEO:Li). En este rango de impedancias, puede verse el efecto capacitivo de los electrodos bloqueadores, usados para obtener valores de resistencia por extrapolación hacia el eje real de impedancias, en el diagrama de Cole-Cole.

La Figura 1 b muestra un gráfico de logaritmo de la conductividad versus el inverso de la temperatura para diferentes concentraciones del sistema PEO: CF₃CO₂Li. Las curvas señalan un comportamiento tipo Arrhenius con tres cambios en la pendiente (energía de activación). Este tipo de comportamiento es comúnmente observado en complejos polímero-sal (Castillo, et al) en los cuales hay una combinación de fases cristalina y amorfa.

En la Figura 2 a se muestra una micrografía realizada con un microscopio óptico a una membrana de PEO: CF₃CO₂Li a una concentración 15:1, donde se ve la formación de esferulitos característicos de polímeros cristalinos. En la Figura 2 b se muestra una membrana de esta misma concentración que se ha crecido mediante la técnica *spin cast* para obtener membranas delgadas (espesor < 500 nm); en esta micrografía se ve una

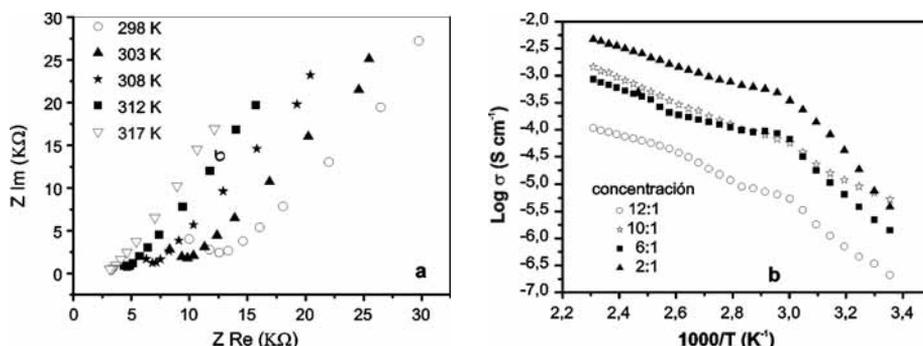


Figura 1. a) Diagrama de impedancias para diferentes temperaturas, para una concentración 2:1. b) Gráfico de logaritmo de la conductividad vs. inverso de la temperatura, para diferentes concentraciones del sistema PEO:CF₃CO₂Li.

total uniformidad en la superficie. Sobre esta membrana se realizó un corte para observar la diferencia entre el sustrato y la membrana.

En otras membranas crecidas mediante la técnica de *spin cast* se observó igualmente uniformidad, incluso a más alta resolución como puede verse en las micrografías de SEM de la Figura 3, las cuales presentan mayor uniformidad para bajas concentraciones de sal; las figuras 3c y 3d corresponden a una concentración 8:1 y PEO puro, respectivamente. Para mayores concentraciones de sal puede observarse menos uniformidad o rompimiento de la membrana por la rotación, debido a mayor cristalinidad.

En la Figura 4 se muestran difractogramas de rayos X para diferentes concentraciones de sal del sistema PEO: CF₃CO₂Li. En estos gráficos se pueden observar cambios en los picos característicos de la estructura del polímero puro, cuando se combina con la sal. Esto da a entender que se ha formado un nuevo compuesto con estructura cristalina diferente al PEO puro.

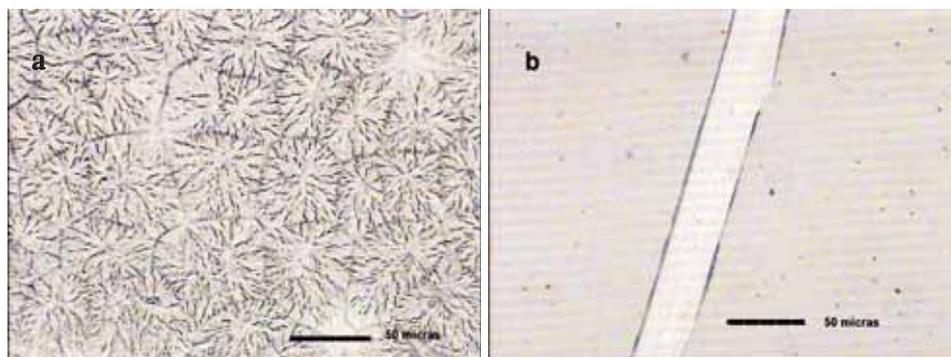


Figura 2. Micrografías realizadas con un microscopio óptico para a) una membrana gruesa (espesor > 10 μm), b) una membrana delgada de PEO:CF₃CO₂Li (15:1).

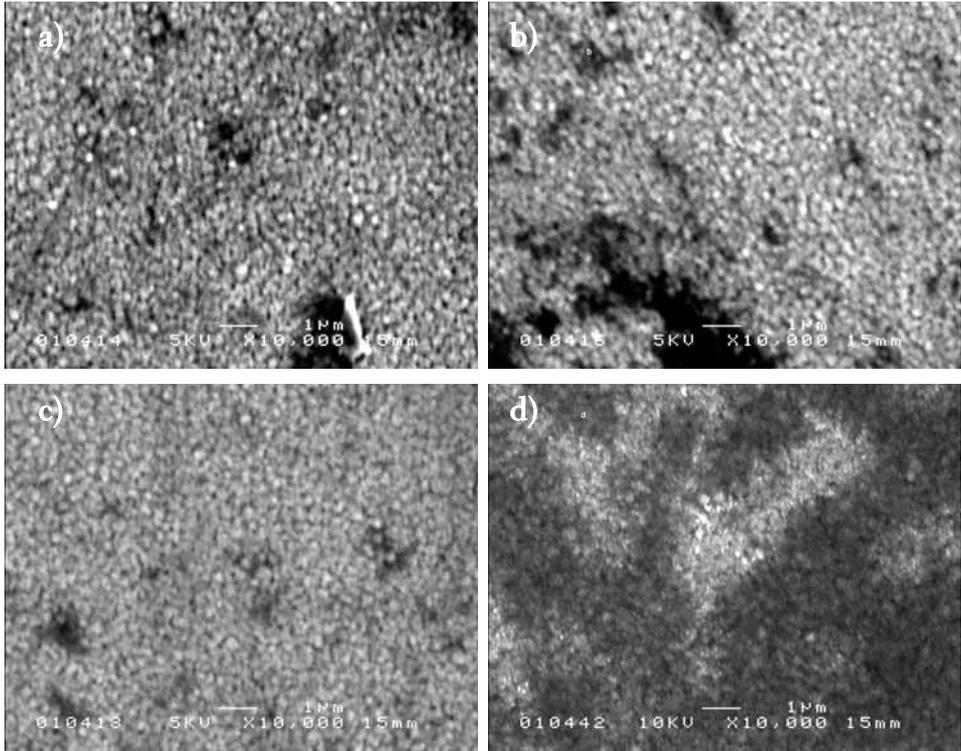


Figura 3. Micrográficas tomadas mediante SEM para: a) 4:1, b) 6:1, c) 8:1, d)

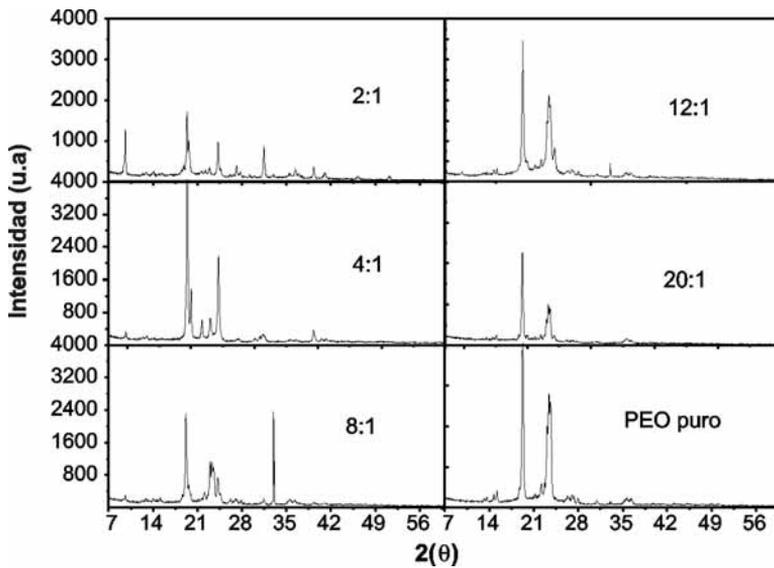


Figura 4. Difractogramas de rayos PEO puro.

CONCLUSIONES

Se han realizado análisis del electrolito sólido polimérico PEO – CF₃COOLi con buenas propiedades eléctricas, reflejadas principalmente en los altos valores de conductividad.

Los altos valores de conductividad, junto con la posibilidad de formar membranas ultra delgadas (espesores menores a 1 µm) con este compuesto, lo hacen un material potencialmente utilizable como electrolito en baterías recargables y otros dispositivos electroquímicos en estado sólido.

REFERENCIAS

- Castillo J. Cachón M., Delgado I., Vargas R. A., (2001) New Solid Ionic Conductor Based on Poly(ethylene oxide) and Sodium Trifluoroacetate In: *Electrochimica Acta*, Vol: 46, 1695-1697.
- Chadwick A. V, Nicotera I, Ranieri G. A., Terenzi M.,, Webster M. I., (2002) A study of stability of plasticized PEO electrolytes, In: *Solid State Ionic*, Vol: 146, 143 - 150.
- Gray F. M. (1997) *Polymer Electrolytes*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- MacCallum J. R., Vincent C. A. (1987) (eds) *Polymer electrolyte Review 1*, London: Elsevier Applied Science.
- Masegosa R. M., Prolongo M. G., Salomón C., (2002), Glass transitions and interactions in polymer blends containing poly -4-hydroxystyrene- brominated, In: *Polymer*, Vol: 43, 93 - 102.
- Vargas R. A., García A. and Vargas M. A., (1998) Phase behavior of complexes of PVA and acid salts, In: *Electrochimica Acta*, Vol: 43, 1271-1274. 

Referencia	Fecha de recepción	Fecha de aprobación
Delgado Rosero, I., Chacón Cuasapud, M., Rodríguez Viejo, J., Vargas Zapata, R., (2006) Análisis de electrolitos sólidos poliméricos PEO/CF ₃ CO ₂ Li por difracción de rayos-X y SEM. <i>Revista Tumbaga</i> , 1, 69-74.	Día/mes/año 22/05/2006	Día/mes/año 09//2006