

PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y TÉRMICAS DE MEMBRANAS DE COMPLEJOS ELECTROLITOS POLIMÉRICOS PVA–OH/Li₂SO₄/PEG₄₀₀

Edgar Villegas^{1*}, Paulo R. Bueno², J. Castillo¹

1. Universidad del Quindío, Programa de Física, Carrera 15 Calle 12N, Armenia, Colombia. Correo electrónico: edgarvillegas5@gmail.com

2. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Departamento de Físico–Química, P.O. Box 355, 14800–900, Araraquara, São Paulo, Brazil

Recibido: Agosto 2013; Aceptado: Diciembre 2013

RESUMEN

Electrolitos poliméricos conductores de iones de litio, basados en alcohol de polivinilo (PVA–OH) complejado con la sal Li₂SO₄ y diferentes relaciones de porcentaje en peso de plastificante PEG₄₀₀ han sido preparados por la técnica de solución utilizando agua desionizada como disolvente. El estudio FTIR confirma la formación del complejo polímero–sal. Los espectros de termogravimetría (TGA) muestran que la estabilidad térmica de los electrolitos depende del porcentaje de plastificante. Un proceso de relajación es visible en el formalismo del módulo eléctrico, asociado con la dinámica de la transición vítrea, relajación– α . El máximo de cada pico se desplaza a frecuencias más altas cuando aumenta el plastificante, debido a una mejora de la movilidad dipolar en el origen de los movimientos cooperativos. La dependencia de la parte real de la conductividad eléctrica como función de la frecuencia exhibe una ley de potencias, esta variación es ajustada a la expresión *Jonscher*.

Palabras claves: Relajación dieléctrica, conductividad iónica, transición vítrea, baterías de ion litio

ABSTRACT

Lithium ion conducting polymer electrolytes based on polyvinyl Alcohol (PVA–OH) complexed with sal Li₂SO₄ and different weight percent ratios of PEG₄₀₀ plasticizer has been prepared by solution cast technique using deionized water as solvent. The thermogravimetric analysis (TGA) showed that the thermal stability of the materials depended on the plasticizer content. The FTIR study confirms the polymer– salt complex formation. The modulus spectra indicated the non–Debye nature of the material; a dominant relaxation process is visible being associated with the dynamic glass transition, relaxation– α . The maximum of each peak is shifted to higher frequencies as the plasticizer increases due to an enhancement of dipolar mobility in the origin of cooperative motions. A power law frequency dependence of the real part of the electrical conductivity is observed, which is characteristic of the effects of ion–ion and/or ion–chain correlations in ion motion. This variation is well fitted to a *Jonscher's* expression.

Keywords: Electrical relaxation, ionic conductivity, glass transition, lithium ion batteries

INTRODUCCIÓN

Durante muchos años la batería de níquel/cadmio fue la única opción para aplicaciones portátiles como teléfonos móviles, ordenadores, aeromodelos, etc [1–3]. En 1990 aparecieron las baterías de níquel–metal–hidruro e ion–litio, ofreciendo mayores capacidades y menores pesos. Ambas tecnologías reclaman su superioridad sobre la otra, pero últimamente se ha hecho patente que las baterías de Ion–Litio han ganado la carrera. Por otra parte la batería de polímero de litio también conocida como lipo, se diferencia del resto de las baterías por el electrolito usado [4,5]. El diseño original data de los años 70 usando un polímero sólido como electrolito. Este electrolito se ensamblaba en un recipiente plástico que no conducía la electricidad, y que impedía el paso de electrones [3]. El polímero sólido ofrece ventajas de fabricación, permitiendo alcanzar grosores de 1 milímetro, lo que permite crear baterías con el espesor de una tarjeta de crédito. Desafortunadamente, el polímero sólido sufre de baja conductividad debido a la alta resistencia

interna, por lo que no puede ofrecer la suficiente capacidad de descarga, además de aumentar su temperatura hasta cerca de 60°C, lo que la hace inviable para ciertas aplicaciones. Este trabajo está dirigido como una de las soluciones a este problema, para lo cual se añade un plastificante, a electrolitos poliméricos basados en una matriz polimérica con sales de litio inmersas, de tipo (PVA-OH)_x.Li-sal. Los polímeros de simples poliéteres tienen una amplia ventana de estabilidad electroquímica hasta 4 V y buena compatibilidad con Li-metal lo que lleva a que las baterías poliméricas tengan altas densidades energéticas [1-5]. Para optimizar y poder usar estos materiales en nuevas aplicaciones se requiere entender mejor su estructura, estabilidad térmica y propiedades dieléctricas, es por ello que en este trabajo se investiga el comportamiento dieléctrico de estos electrolitos poliméricos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. METODOLOGÍA

Reactivos. Se utiliza como matriz polimérica, el poli(alcohol vinílico) hidrolizado PVA-OH, (PM: 145.000 g·mol⁻¹ y 99,99% de pureza, *Merck*), el sulfato de litio Li₂SO₄ (PM: 109,94 g·mol⁻¹ y 99,9% de pureza, *Aldrich*) es usado como fuente iónica, polietilenglicol 400 (PEG₄₀₀, *Merck*) como agente plastificante y agua desionizada como disolvente común.

Preparación. La relación en masa de PVA y Li₂SO₄ es calculada basándose en la fracción molar de [O]:[Li⁺], donde [O] representa el número de moles de átomos de oxígeno presentes en las unidades vinílicas del polímero y [Li⁺] representa el número de moles de átomos de litio en la sal. Se prepararon diferentes muestras de solución electrolítica tomando como constante la relación entre el polímero base y sal alcalina, [O]:[Li⁺] 6:1, y variando la concentración de plastificante en relación a la masa del polímero base desde una solución sin plastificante hasta una concentración de hasta 15% w/w en PEG₄₀₀. Para preparar las películas poliméricas se utiliza la técnica estándar de moldeamiento con disolventes, donde la solución electrolítica se agita magnéticamente a temperatura de 373 K y durante 24 horas, en un reactor de *Pyrex* provisto de tres entradas. Sobre la entrada central se monta un condensador para mantener constante la cantidad de disolvente utilizado, una de las bocas laterales es la entrada de nitrógeno, para mantener una atmósfera inerte en todo el proceso, y sobre la otra entrada lateral se monta el sensor de temperatura. Finalmente la solución electrolítica obtenida es depositada en cápsulas *Petri* y llevadas a un secador que se mantiene a temperatura ambiente y con atmósfera inerte de nitrógeno. El espesor final de las membranas poliméricas obtenidas es de 0,17 a 0,35 mm.

Técnicas de caracterización. El registro de la masa como función de la temperatura de las membranas obtenidas, se realiza a una velocidad de calentamiento de 10 K/min en atmósfera inerte de nitrógeno, en el equipo *Netzsch* modelo *TG 209 F1 IRIS* acoplado a un baño termostático marca *Julabo* modelo F25. Los espectros de absorción en el infrarrojo medio (FTIR) de las membranas

poliméricas, se realizan en el espectrómetro *Shimadzu-8000*. Las medidas eléctricas se realizan con el equipo *HIOKI 3532-50 LCR Hitester*, para un intervalo de frecuencia 42 Hz – 5 MHz, acoplado a una celda con electrodos de acero en forma de platos paralelos y 0,78 cm² de área. Todos los barridos se realizaron bajo atmósfera normal en ambiente cerrado, a intervalos de temperatura de 10 K entre 303 a 423 K.

La parte real de la conductividad eléctrica, $\sigma'(\omega) = (d/A)G(\omega)$, es obtenida desde los datos de admitancia $Y(\omega) = Z^{-1}(\omega) = G(\omega) + i\omega C(\omega)$ (donde $\omega = 2\pi f$ /Hz es la frecuencia angular, $i = \sqrt{-1}$, G y C , la conductancia y la capacitancia en paralelo, respectivamente). En términos de los datos de impedancia,

$$\sigma'(\omega) = (d/A)G(\omega) = \frac{d}{A} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}$$

Similarmente, el módulo eléctrico como función de la frecuencia es obtenido desde, $M'' = \omega C_0 Z'$, donde C_0 es la capacitancia en el vacío. Para un capacitor de placas paralelas C_0 está definido por el área de la sección transversal, A , y la longitud, d , de la celda: $C_0 = \epsilon_0(A/d)$, ϵ_0 es la permitividad del espacio libre.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis termogravimétrico. Las curvas calorimétricas obtenidas para el sistema PVA–OH/Li₂SO₄/PEG₄₀₀ se muestran en la Figura 1. Para temperaturas inferiores a 373 K, se encuentra para todas las muestras una pérdida mínima de peso alrededor de 2%, atribuible a la evaporación del agua superficial contenida en las películas.

Las curvas calorimétricas correspondientes al electrolito polimérico sin plastificante y con 10% de PEG₄₀₀, presentan una disminución de peso de alrededor de 10% en 423 K, asociado a la salida de agua constitucional presente en las membranas, las muestras plastificadas en mayor proporción pierden menor cantidad de peso, debido al efecto de solvatación adicional que provee el aumento de la concentración del agente plastificante sobre la sal alcalina presente en las membranas, pues las cadenas más pequeñas del polietilenglicol, facilitan la disociación de los iones litio y sulfato [6,7], evitando hasta cierto punto la formación de núcleos cristalinos de sal que absorben agua. Para temperaturas alrededor de 513 K se observa pérdida de masa abrupta en todas las muestras, asociado a la degradación del material. Se encuentra que las membranas plastificadas comienzan a degradarse a temperaturas más altas y presentan menor masa degradada al incrementar el porcentaje de plastificante, evidenciando una mejoría en la estabilidad térmica a medida que se eleva la concentración de PEG₄₀₀.

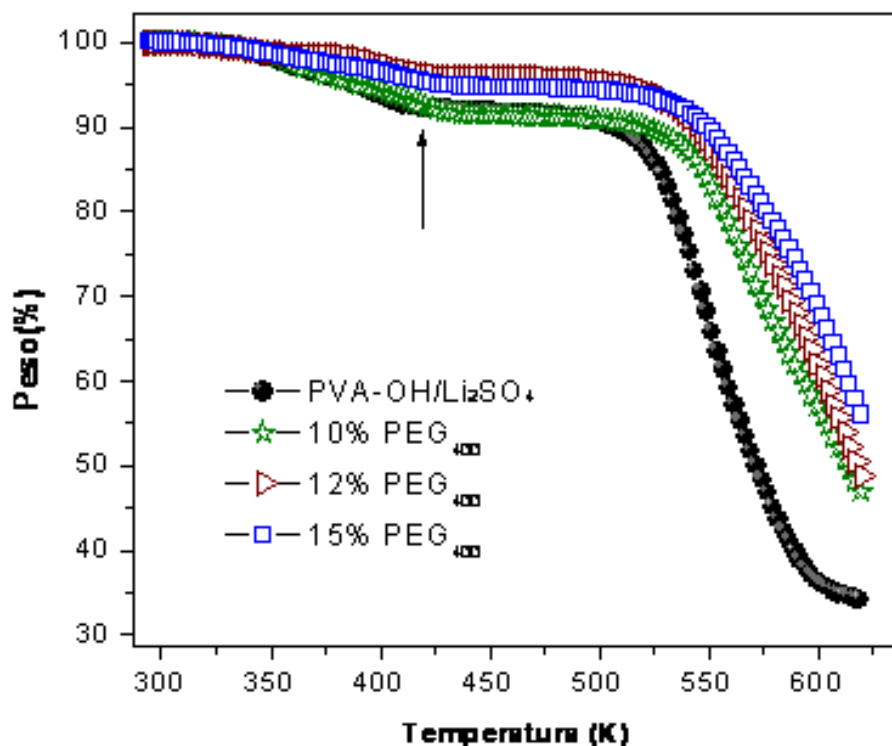


Figura 1. Curvas TG para los sistemas PVA–OH/Li₂SO₄ y PVA/Li₂SO₄/X%PEG₄₀₀ con X = 10, 12, y 15%, en el intervalo de temperaturas 300 a 640 K.

Caracterización óptica. Los espectros FTIR del sulfato de litio puro, sistema patrón PVA–OH/Li₂SO₄ y sistema electrolito plastificado PVA/Li₂SO₄/X%PEG₄₀₀ son mostrados en la Figura 2. Los picos de absorción observados a 1.430 y 1.336 cm⁻¹ son asignados a vibraciones del grupo funcional CH₂ y enlaces C–OH respectivamente. Las frecuencias de vibración a 1.254 y 1.736 cm⁻¹, corresponden a enlaces de tipo C – O – C y C = O de grupos acetato lo cual es la parte residual del PVA–OH. Los picos ubicados en los números de onda de 2.912, 2.944, y 850 cm⁻¹ se atribuyen a extensiones simétricas, extensiones asimétricas y balanceos del grupo C – H, respectivamente. Se puede observar que en relación con la sal, para el sistema electrolito polimérico los picos correspondientes a altas frecuencias aproximadamente de número de onda a 1.500 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹ correspondientes a los grupos CH₂ y C – OH se solapan de manera significativa al incrementar el porcentaje de plastificante, indicando mayor interacción del polímero con la sal. Esta perturbación del grupo carbonilo se debe a la presencia de la sal de litio y surge de la coordinación del catión Litio con el oxígeno del grupo carbonilo.

Caracterización eléctrica. En la Figura 3 se presenta el diagrama de Nyquist comparativo entre el sistema patrón PVA/Li₂SO₄ y el sistema plastificado PVA/Li₂SO₄/X%PEG₄₀₀, obtenido a temperatura ambiente. Las curvas con símbolos corresponden a los datos experimentales, mientras que la línea continua corresponde al ajuste realizado con el circuito equivalente mostrado en la parte

superior de la figura, utilizando el software especializado para análisis de impedancias ZView2 versión 2,90 Scribner Associates Inc.

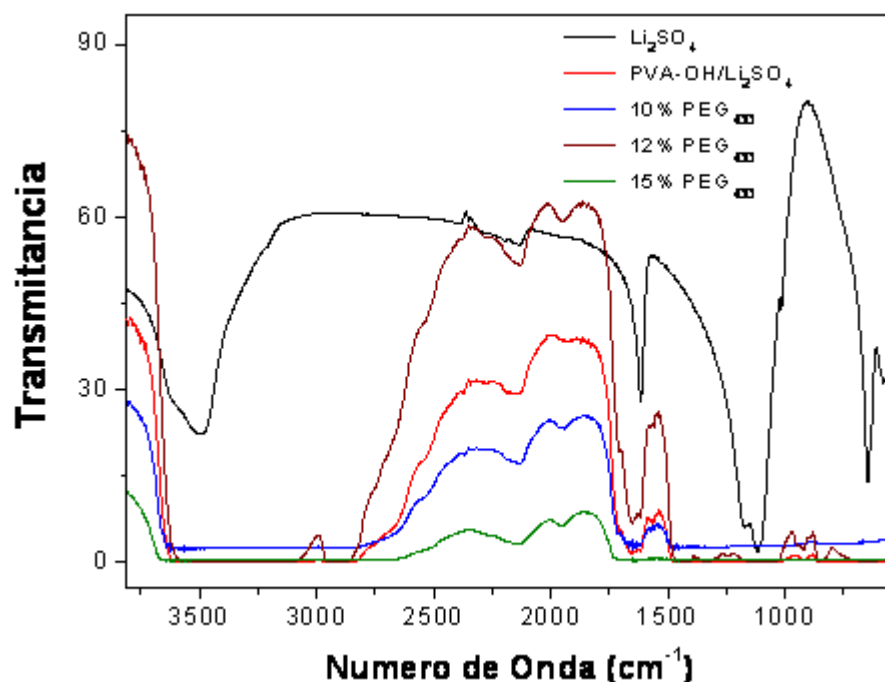


Figura 2 Espectros de FTIR correspondientes a los sistemas: Li₂SO₄, PVA-OH/Li₂SO₄ y electrolito plastificado.

En esta temperatura el espectro típico consiste de un semicírculo no-ideal a altas frecuencias, cuyo centro esta desplazado bajo el eje real, debido a la respuesta de volumen de la muestra, característico de una relajación tipo *no-Debye* y relacionado con el movimiento de cadenas poliméricas y/o iones salinos coordinados con los oxígenos de cadenas del polímero [8]. El comportamiento lineal a baja frecuencia originado por la imposibilidad de penetración de los iones al interior del electrodo, se resuelve para membranas con alto porcentaje de plastificante, de igual forma se encuentra una gran disminución en la resistencia que provee la adición del plastificante, evidenciando su efecto en el aumento de la fase amorfa, la movilidad y flexibilidad de las cadenas poliméricas y la relajación de los portadores de carga debido a su efecto de solvatación para los iones Li⁺ [8,9]. Los valores de ajuste mediante el circuito equivalente indican que R1 disminuye manera gradual y significativa con el incremento de porcentaje de plastificante, desde un valor de $6,51 \cdot 10^6 \Omega$ para la muestra sin plastificar, hasta $1,30 \cdot 10^3 \Omega$ para la muestra con más alto porcentaje de plastificante, debido ya que las cadenas se mueven con gran facilidad en un medio más viscoso y con mayor alto grado volumen libre. Los valores del capacitor C1 obtenidos, se mantienen casi inalterables para todas las membranas, siendo del orden de los picofaradios. El valor del parámetro P del condensador universal de *Jonscher* mide la asimetría del semicírculo y está relacionado con fenómenos de correlación de los portadores de carga. Se encuentra valores de entre 0,77 y 0,47. En

la Tabla 1 se muestra el valor de los parámetros obtenidos mediante el ajuste con circuitos equivalentes.

La Figura 4a muestra la parte imaginaria de la conductividad versus la frecuencia angular, para los sistemas PVA/Li₂SO₄ y PVA/Li₂SO₄/X%PEG₄₀₀, con X = 10, 12, y 15%, obtenidos a temperatura ambiente. Las líneas sólidas son curvas de ajuste a los datos experimentales mediante la ley universal de potencia empírica de *Jonscher* [8,10],

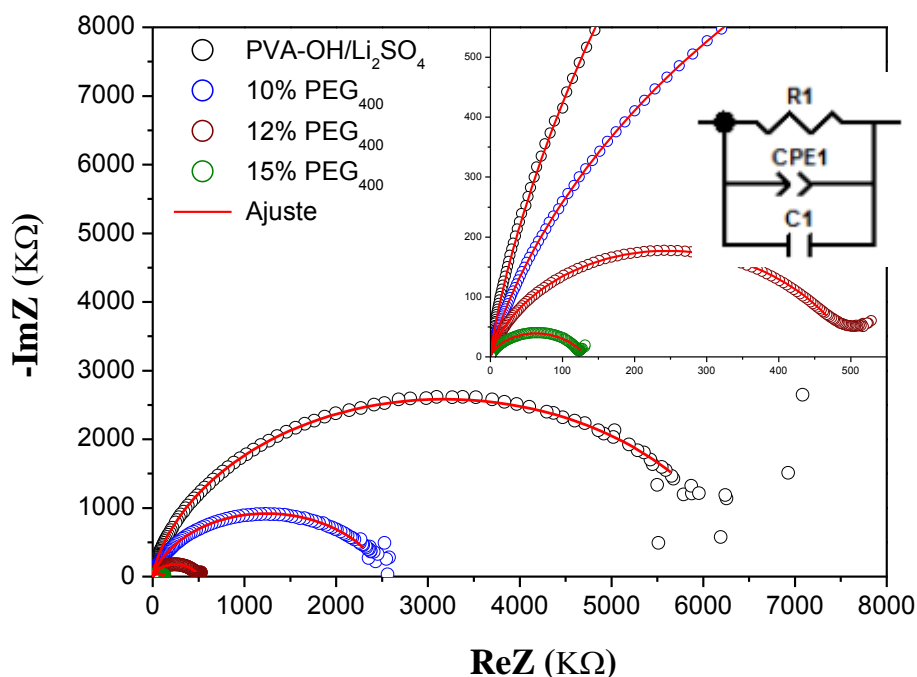


Figura 3. Diagrama de *Nyquist* para los sistemas PVA/Li₂SO₄ y PVA/Li₂SO₄/X%PEG₄₀₀, con X = 10, 12 y 15%, obtenidos a temperatura ambiente.

Tabla 1 Valores de los parámetros obtenidos mediante el circuito equivalente para el sistema patrón y plastificado a temperatura ambiente.

<i>Sistema</i>	<i>R1(Ω) ± 0,01</i>	<i>CPEP ± 0,01</i>	<i>C1(pF) ± 0,01</i>
PVA–OH/Li ₂ SO ₄	6,51·10 ⁶	0,77	1,90
PVA–OH/Li ₂ SO ₄ /10%PEG ₄₀₀	2,52·10 ⁶	0,47	1,42
PVA–OH/Li ₂ SO ₄ /12%PEG ₄₀₀	508,72·10 ³	0,70	1,91
PVA–OH/Li ₂ SO ₄ /15%PEG ₄₀₀	1,30·10 ³	0,60	1,74

$$\sigma' - \sigma_0 = \Delta\sigma = \sigma_0 \left[\left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] + A\omega$$

donde σ_0 es la conductividad–dc, y $\omega_p/2\pi$ es la frecuencia de relajación o frecuencia de cruce, f_p . Se observa una región plana a bajas frecuencias, la cual corresponde a la conductividad–dc o de

volumen del material, σ_0 [8–13]. La región plana y los valores de σ_0 aumentan, cuando el porcentaje de plastificante es incrementado, evidenciando que el movimiento de iones puede ser favorecido por el movimiento a gran-escala de las cadenas del polímero, debido al aumento de fase amorfa del polímero al incrementar el plastificante. Para la temperatura ambiente $\sigma'(\omega)$ incrementa con el incremento de la frecuencia después de la frecuencia de cruce característica, ω_p . Para altas frecuencias se observa un comportamiento potencial correspondiente a la respuesta ac, fenómeno que involucra la correlación de las especies móviles, sitios de coordinación y portadores de carga en el sistema vítreo [9,10]. Para este sistema la conductividad presenta una fuerte dispersión con el aumento de la frecuencia. El parámetro n toma valores de 0,40, 0,49, 0,52, y 0,68, aumentando al hacerlo el porcentaje de plastificante.

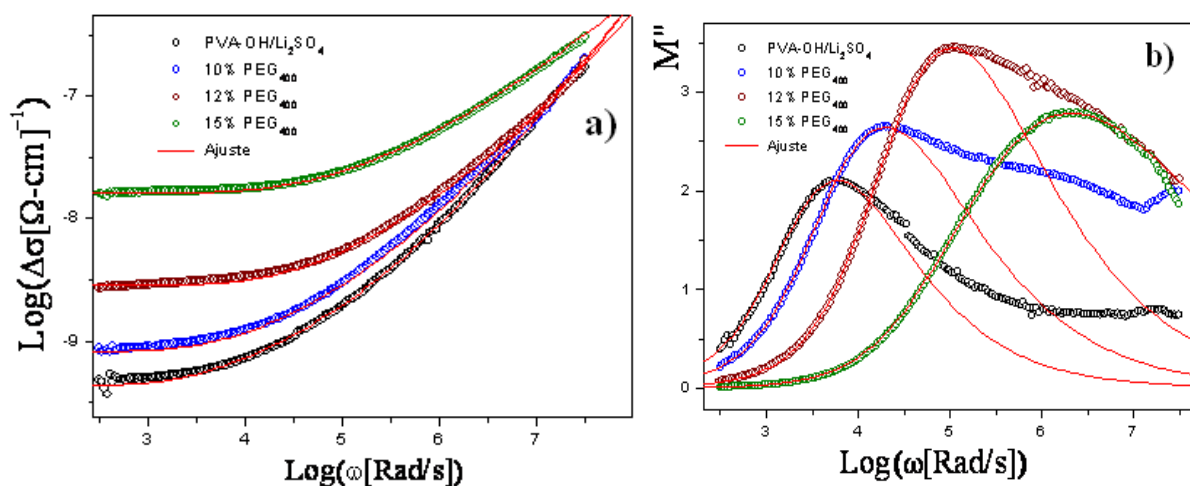


Figura 4. a) Parte real de la conductividad $\sigma'(\omega)$, y parte imaginaria del módulo eléctrico, y b) para el sistema patrón PVA/Li₂SO₄ y el sistema plastificado PVA/Li₂SO₄/X%PEG₄₀₀, con X = 10, 12, y 15%, obtenidos a temperatura ambiente.

La Figura 4b muestra las curvas de la parte imaginaria del módulo eléctrico, las líneas continuas representan el ajuste a los datos experimentales mediante la siguiente relación

$$M^*(\omega) = M_\infty \left[1 - \int_0^\infty -\frac{d\phi(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \right]$$

donde $M^*(\omega)$, es el módulo eléctrico y M_∞ representa el valor de su parte real a altas frecuencias. En el proceso de ajuste se utiliza la función no-exponencial *Kohlrausch-Williams-Watts* (KWW)

$$\phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)$$

El espectro de $M''(\omega)$ muestra un pico de relajación pronunciado, correspondiente a la relajación- α , usualmente conectada con la transición vítrea, esto es con movimientos moleculares

de gran-escala de las cadenas principales y secundarias del polímero con un grado de cooperatividad [14, 15]. Este pico de relajación puede encontrar una aceptable interpretación bajo la luz de la teoría de volumen libre propuesta por Fox y Flory [16]. Se observa que los valores de M''_{max} aumentan notablemente al incrementar el porcentaje de plastificante y la posición del pico con la frecuencia se desplaza hacia la región de altas frecuencias. La frecuencia de relajación de la conductividad ω_p corresponde a la de M''_{max} , dando el tiempo de relajación más probable para la conductividad mediante la condición $\omega_p \tau_p = 1$ [8–10]. El parámetro β , toma los valores de 0,60, 0,51, 0,48, y 0,32 disminuyendo progresivamente al incrementar el porcentaje de plastificante. Estos valores de β claramente indican que la relajación es no-exponencial para esta temperatura.

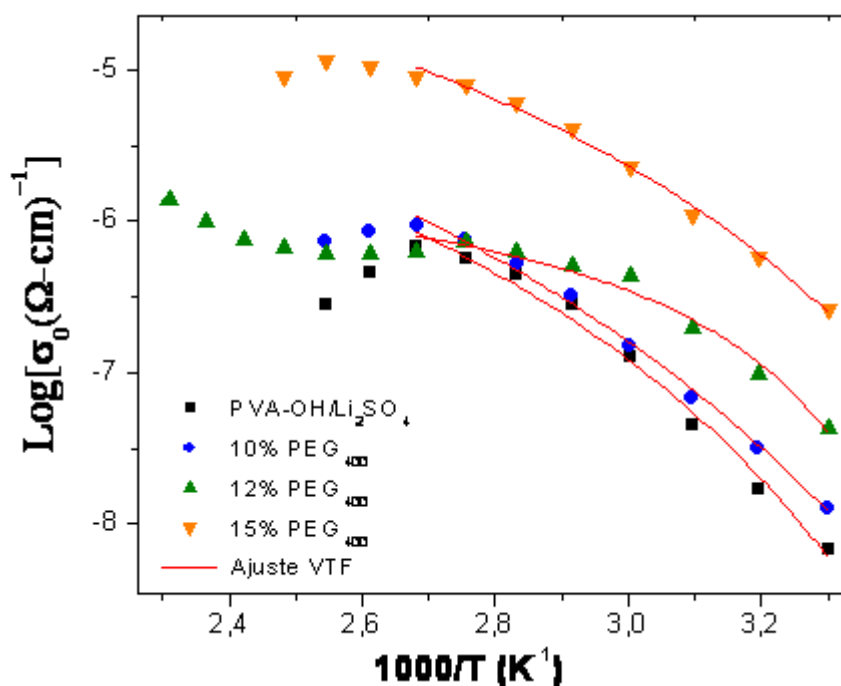


Figura 5. Diagramas VTF de la dependencia con la temperatura de la conductividad-dc (σ_0), para el sistema patrón PVA/ Li_2SO_4 y el sistema plastificado PVA/ Li_2SO_4 /X%PEG₄₀₀.

La conductividad dc de las muestras, se encuentra utilizando la ecuación $\sigma_0 = d/RA$, donde A es el área de los electrodos, d el espesor de las muestras y R el valor de la resistencia obtenida mediante el ajuste con el circuito equivalente en los diagramas de Nyquist.

La Figura 5, muestra la dependencia con el inverso de la temperatura de la conductividad-dc en escala logarítmica, para el sistema patrón PVA-OH = Li_2SO_4 y el sistema polimérico plastificado. Se puede observar que $\sigma_0(T)$, para el intervalo de temperatura entre 303 y 373 K, presentan un comportamiento activado que obedece la relación VTF característico de sistemas con alto contenido de fase amorfa [17], $\sigma_0(T) = AT^{-1/2} \cdot \exp[-B/k(T-T_0)]$, donde A y B son constantes relacionadas con la densidad de portadores de carga y la pseudo-energía de activación, respectivamente. T es la temperatura absoluta y T_0 es una temperatura característica relacionada

con la temperatura de transición vítrea, T_g [14, 15, 18]. Las líneas sólidas en la Figura, muestra la curva de ajuste VTF obtenida por métodos no-lineales de mínimos cuadrados. Se encuentra que el valor del parámetro de ajuste T_0 es de 235 K y disminuye a 212 K al incrementar el porcentaje de plastificante, evidenciando mayor grado de parte amorfa. El valor del parámetro B oscila alrededor de $0,12 \pm 0,01$ eV. La plastificación del electrolito polimérico afecta fuertemente la conductividad del sistema a temperatura ambiente, con valores a temperatura ambiente del orden de $3,92 \cdot 10^{-8}$ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, para la muestra sin plastificar y de $3,10 \cdot 10^{-6}$ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, para la muestra con 15% de plastificante. Para temperaturas superiores a 373 K, los electrolitos poliméricos obtenidos no presentan un comportamiento regular, debido a que en esta región de temperatura las membranas no son estables térmicamente, ya que se encuentra una pérdida de peso del orden del 10% y que depende del porcentaje de plastificante.

CONCLUSIONES

Medidas de TGA confirman que las membranas poliméricas tienen mayor estabilidad térmica al incrementar el contenido de plastificante. Los espectros de infrarrojo comparativos entre la muestra patrón y las muestras plastificadas, se observan notables ensanchamientos debido a la superposición y acoplamiento de las diversas señales, evidenciando la formación de un complejo polímero-sal y el enmarañamiento de las cadenas del plastificante con las cadenas del polímero patrón. Las membranas formadas presentan un proceso de relajación- α , evidenciado en el formalismo del módulo eléctrico, los valores de M''_{max} aumentan y se desplaza hacia la región de altas frecuencias al incrementar el porcentaje de plastificante. Se favorece en dos órdenes de magnitud las propiedades de conducción al plastificar el electrolito polimérico.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Gray F, Armand M en “Energy Storage Systems for Electronics”. Osaka T, Datta M (Editores) Gordon and Breach Sci. Publ. Amsterdam, Holanda, 2000
- 2) Fergus JW, *J. Power Sources*, **195**, 4554 (2010)
- 3) van Schalkwijk W, Scrosati B (Editores) “Advances in Lithium-ion Batteries”, Kluwer Academic/Plenum, Boston, 2004
- 4) Scrosati B, Garche J, *J. Power Sources*, **195**, 2419(2010)
- 5) “Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Electrical Energy Storage”, DOE, Julio 2007
- 6) Miller-Chou BA, Koenig JL, *Progress Polymer Sci.*, **28**, 1223 (2003)
- 7) Li Y, Wang J, Tang J, Liu Y, He Y, *J. Power Sources*, **187**, 305 (2009)
- 8) Jonscher K “Dielectric Relaxation in Solids”, Chelsia Dielectric Press, London, 1983
- 9) Ngai KL en “Effects of disorder on relaxation processes”. Richert R, Blumen A (editores) Springer-Verlag, Berlin, 1994
- 10) McCrum NG, Read BE, Williams G “Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids”, John Wiley and Sons, Nueva York 1967
- 11) Sarkar D, Maiti UN, Ghosh CK, Chattopadhyay KK, *Advanced Science Letters*, **6**, 127 (2012)
- 12) Majles Ara MH, Naderi H, Mobasheri A, Rajabi MH, Malekfar R, Koushki E, *Physica E*, **48**, 124 (2013)
- 13) Mozafari M, Moztarzadeh F, Vashae D, Tayebi L, *Physica E*, **47**, 324 (2013)
- 14) Migahed MD, Bakar NA, Abdel-Hamed MI, El-Hanafy O, Nimar M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 655 (1996)

- 15) Abd El-kader FH, Shehap AM, Abo Ellil MS, Mahmoud KH, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1342 (2005)
- 16) Fox TG, Flory PJ, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 2784
- 17) Fox TG, Flory PJ, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581 (1950)
- 18) Roberts GE, White EFT en “*Physics of Glassy Polymers*”. Howard RN (Editor) Applied Science Publishers, London, 1973