

YUDY MARSELLA GARCÍA FERREIRA

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MEMBRANAS DE POLIALCOHOL DE VINILO
(PVOH) Y POLIETILENGLICOL: PEG₆₀₀, PEG₁₀₀₀ Y
PEG₁₅₀₀ DOPADOS CON PERCLORATO DE LITIO
LICLO₄

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS
DE POLIALCOHOL DE VINILO (PVOH) Y
POLIETILENGLICOL: PEG600, PEG1000 Y PEG1500
DOPADOS CON PERCLORATO DE LITIO LiClO_4

YUDY MARSELLA GARCÍA FERREIRA



Trabajo de grado presentado para optar al título de Magister en Física Aplicada

Dirigido por:
Dra. Mónica Lucía Álvarez Laínez

Departamento de Ciencias Básicas
Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería
Universidad Eafit
Medellín
2013

Yudy Marsella García Ferreira: *Fabricación y caracterización de membranas de Polialcohol de Vinilo (PVOH) y Polietilenglicol: PEG600, PEG1000 y PEG1500 dopados con Perclorato de Litio LiClO₄*, Trabajo de grado presentado para optar al título de Magister en Física Aplicada, © 2013

Dirigido por:
Dra. Mónica Lucía Álvarez Láinez

Dedicado: A mi amado esposo y mis maravillosos hijos Andrés y Paula.

*Nunca consideres el estudio como una obligación,
sino como una oportunidad para penetrar en el bello
y maravilloso mundo del saber. — Albert Einstein [1879-1955]*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a la Universidad Eafit por todo su apoyo económico para este proyecto de grado. Por todo el acompañamiento, esfuerzo y dedicación que me brindó en este trabajo, deseo agradecerle a la Profesora Mónica Lucía Álvarez Laínez. También, agradezco al grupo de profesores de la Maestría en Física Aplicada especialmente a los profesores José Ignacio Marulanda Bernal y Claudia Constanza Palacio Espinosa por el gran aprecio que les tomé. Así mismo, deseo agradecer a todos mis compañeros y amigos, quienes me brindaron su ayuda y compañía e hicieron de este paso por la Universidad una experiencia muy divertida, ellos son: Javier, Willy, Victor, Carlos, Sandra, Juliana y Diego.

Por último, deseo expresar mi gratitud a las personas más importantes de mi vida, a mi esposo Gabriel y a mis hijos Andrés y Paula, por su amor, comprensión y paciencia durante todo este tiempo. A mi esposo quiero darle las gracias de una manera muy especial por su apoyo incondicional, por el empeño que puso para que yo alcanzara mis metas, porque no me dejó flaquear y por toda la confianza que depositó en mí. También, quiero agradecerle a mi madre por toda su ayuda y comprensión.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
Introducción	3
I FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	7
1 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	9
1.1 Materiales Seleccionados	9
1.1.1 Los polímeros	9
1.1.2 Sólidos electrolitos	11
1.2 Conductividad Iónica	12
1.2.1 Efecto de la cristalinidad en la conductividad iónica	12
1.2.2 Principales modelos que describen el comportamiento de la conducción iónica	13
1.3 Comportamiento Reológico	15
1.4 Aplicaciones	18
II OBJETIVOS	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 Generales	21
2.2 Específicos	21
III MATERIALES Y METODOLOGÍA	23
3 MATERIALES Y METODOLOGÍA	25
3.1 Materia Prima Empleada	25
3.1.1 Polialcohol de Vinilo (PVOH)	25
3.1.2 Polietilenglicol (PEG)	25
3.1.3 Perclorato de Litio (LiClO_4)	26
3.2 Técnicas Experimentales	26
3.2.1 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	26
3.2.2 Pruebas Reológicas	29
3.2.3 Espectroscopía de Impedancias	29
3.3 Preparación de las Membranas Poliméricas	32
IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
4.1 Análisis Térmico	37
4.1.1 Efecto de la adición de PEG y LiClO_4 en las relaciones térmicas del PVOH.	37
4.2 Análisis Reológico	44
4.3 Análisis Eléctrico	50
4.3.1 Conductividad Iónica	50
4.3.2 Relajación Dieléctrica	75
V CONCLUSIONES	83
5 CONCLUSIONES	85
BIBLIOGRAFÍA	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	(a) Monómero (b) Macromolécula.	9
Figura 2	Mecanismos de movimiento de iones dentro de un sólido cristalino.	12
Figura 3	Diagrama esquemático de platos paralelos para pruebas oscilatorias.	16
Figura 4	Diagrama del desfase entre el esfuerzo y la deformación.	17
Figura 5	Diagrama de un dispositivo electroquímico usando un sólido electrolito.	18
Figura 6	Estructura del Polialcohol de Vinilo.	25
Figura 7	Estructura química del PEG.	25
Figura 8	Estructura química del Perclorato de Litio LiClO_4 .	26
Figura 9	Representación esquemática de los microhornos del DSC.	27
Figura 10	Termograma: Potencia versus Temperatura.	27
Figura 11	Equipo DSC Q200.	28
Figura 12	Fotografía del Reómetro C-VOR.	29
Figura 13	Condensador	30
Figura 14	Circuito equivalente, valor de la impedancia y gráfico complejo correspondiente.	31
Figura 15	Fotografía del montaje experimental para las medidas de impedancia	32
Figura 16	Preparación de las membranas poliméricas.	32
Figura 17	Membranas poliméricas	33
Figura 18	Temperaturas de los polímeros puros.	37
Figura 19	Termogramas del sistema PVOH + PEG600 para diferentes concentraciones.	38
Figura 20	Termogramas del sistema PVOH + PEG1000 para diferentes concentraciones.	38
Figura 21	Termogramas del sistema PVOH + PEG1500 para diferentes concentraciones.	38
Figura 22	Termogramas del sistema PVOH + LiClO_4 para diferentes concentraciones.	39
Figura 23	Termogramas del sistema PVOH + PEG600 + LiClO_4 para diferentes concentraciones.	39
Figura 24	Termogramas del sistema PVOH + PEG1000 + LiClO_4 para diferentes concentraciones.	40
Figura 25	Termogramas del sistema PVOH + PEG1500 + LiClO_4 para diferentes concentraciones.	40
Figura 26	Termogramas del sistema PVOH – 70 % + PEG – 20 % + LiClO_4 – 10 % para diferentes pesos moleculares.	41
Figura 27	Termogramas del sistema PVOH – 60 % + PEG – 25 % + LiClO_4 – 15 % para diferentes pesos moleculares.	42
Figura 28	Termogramas del sistema PVOH – 40 % + PEG – 40 % + LiClO_4 – 20 % para diferentes pesos moleculares.	42

- Figura 29 Termogramas del sistema PVOH – 50 % + PEG – 25 % + LiClO₄ – 25 % para diferentes pesos moleculares. 42
- Figura 30 Termogramas del sistema PVOH – 40 % + PEG – 30 % + LiClO₄ – 30 % para diferentes pesos moleculares. 43
- Figura 31 Curva reológica del sistema PVOH + LiClO₄. 44
- Figura 32 Curva reológica del sistema PVOH + PEG600 + LiClO₄. 45
- Figura 33 Curva reológica del sistema PVOH + PEG1000 + LiClO₄. 45
- Figura 34 Curva reológica del sistema PVOH + PEG1500 + LiClO₄. 46
- Figura 35 Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+LiClO₄. 46
- Figura 36 Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+ PEG600 + LiClO₄. 47
- Figura 37 Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+ PEG1000 + LiClO₄. 47
- Figura 38 Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+ PEG1500 + LiClO₄. 48
- Figura 39 Módulo de almacenamiento y Módulo de pérdida en función de la temperatura para el sistema PVOH40 % + PEG600-30 % + LiClO₄ – 30 %. 49
- Figura 40 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH90 % + LiClO₄ – 10 % para diferentes temperaturas. 50
- Figura 41 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH85 % + LiClO₄ – 15 % para diferentes temperaturas. 51
- Figura 42 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH75 % + LiClO₄ – 25 % para diferentes temperaturas. 51
- Figura 43 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH70 % + LiClO₄ – 30 % para diferentes temperaturas. 52
- Figura 44 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH70 % + PEG600-20 % + LiClO₄ – 10 % para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 53
- Figura 45 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH60 % + PEG600-25 % + LiClO₄ – 15 % para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 53
- Figura 46 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH50 % + PEG600-25 % + LiClO₄ – 25 % para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 54

- Figura 47 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH40% + PEG600-30% + LiClO₄ - 30% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 54
- Figura 48 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH70% + PEG1000-20% + LiClO₄ - 20% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 55
- Figura 49 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH60% + PEG1000-25% + LiClO₄ - 15% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 55
- Figura 50 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH50% + PEG1000-25% + LiClO₄ - 25% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 56
- Figura 51 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH40% + PEG1000-30% + LiClO₄ - 30% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 56
- Figura 52 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH70% + PEG1500-20% + LiClO₄ - 10% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 57
- Figura 53 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH60% + PEG1500-25% + LiClO₄ - 15% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 58
- Figura 54 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH50% + PEG1500-25% + LiClO₄ - 25% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 58
- Figura 55 Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH40% + PEG1500-30% + LiClO₄ - 30% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C. 59
- Figura 56 Ajuste de los datos experimentales de impedancia para la determinación de la resistencia para el sistema PVOH40% + PEG1500-30% + LiClO₄ - 30% a una temperatura de 30°C. Con un espesor de 0,5cm y un área de 1 cm². 60
- Figura 57 Conductividad Iónica en función de la temperatura para los sistemas PVOH + LiClO₄. 60
- Figura 58 Conductividad Iónica en función de la temperatura para los sistemas con PEG600. 61
- Figura 59 Conductividad Iónica en función de la temperatura para los sistemas con PEG1000. 61
- Figura 60 Conductividad Iónica en función de la temperatura para los sistemas con PEG1500. 62
- Figura 61 Conductividad Iónica en función de la temperatura con 30% de LiClO₄ para los distintos sistemas. 62

Figura 62	Comparación de los valores de conducción iónica para las diferentes mezclas de membranas de polímeros electrolitos PVOH + LiClO ₄ . 63	
Figura 63	Comparación de los valores de conducción iónica para las diferentes mezclas de membranas de polímeros electrolitos con polietilenglicol (PEG600). 64	
Figura 64	Comparación de los valores de conducción iónica para las diferentes mezclas de membranas de polímeros electrolitos con polietilenglicol (PEG1000). 64	
Figura 65	Comparación de los valores de conducción iónica para las diferentes mezclas de membranas de polímeros electrolitos con polietilenglicol (PEG1500). 65	
Figura 66	Diagrama Log σ vs. 1000/T y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH70 % + LiClO ₄ – 30 % para temperaturas desde 30°C hasta 120°C. 66	
Figura 67	Diagrama Log σ vs. 1000/T y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH90 % + LiClO ₄ – 10 % para temperaturas desde 30°C hasta 120°C. 66	
Figura 68	Diagrama Log σ vs. 1000/T y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH70 % + PEG600-20 % + LiClO ₄ – 10 % para temperaturas desde 30°C hasta 120°C. 67	
Figura 69	Diagrama Log σ vs. 1000/T y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH40 % + PEG600-30 % + LiClO ₄ – 30 % para temperaturas desde 30°C hasta 120°C. 68	
Figura 70	Diagrama Log σ vs. 1000/T y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH70 % + PEG1000-20 % + LiClO ₄ – 10 % para temperturas desde 30°C hasta 120°C. 68	
Figura 71	Diagrama Log σ vs. 1000/T y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH40 % + PEG1000-30 % + LiClO ₄ – 30 % para temperturas desde 30°C hasta 120°C. 69	
Figura 72	Diagrama Log σ vs. 1000/T y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH70 % + PEG1500-20 % + LiClO ₄ – 10 % para temperturas desde 30°C hasta 120°C. 69	
Figura 73	Diagrama Log σ vs. 1000/T y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH40 % + PEG1500-30 % + LiClO ₄ – 30 % para temperturas desde 30°C hasta 120°C. 70	
Figura 74	Comparación de los valores de energía de activación para los diferentes pesos moleculares de PEG600, PEG1000 y PEG1500, aumentando la concentración de LiClO ₄ . 71	
Figura 75	Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH90 % + LiClO ₄ – 10 % para diferentes temperaturas. 72	
Figura 76	Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH70 % + LiClO ₄ – 30 % para diferentes temperaturas. 72	

Figura 77	Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH70 % + PEG600 – 20 % + LiClO ₄ – 10 % para diferentes temperaturas. 73
Figura 78	Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH40 % + PEG600 – 30 % + LiClO ₄ – 30 % para diferentes temperaturas. 73
Figura 79	Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH70 % + PEG1000 – 20 % + LiClO ₄ – 10 % para diferentes temperaturas. 74
Figura 80	Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH40 % + PEG1000 – 30 % + LiClO ₄ – 30 % para diferentes temperaturas. 74
Figura 81	Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del sistema PVOH40 % + LiClO ₄ – 30 % para diferentes temperaturas. 75
Figura 82	Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del sistema PVOH40 % + PEG600 – 30 % + LiClO ₄ – 30 % para diferentes temperaturas. 76
Figura 83	Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del sistema PVOH40 % + PEG1000 – 30 % + LiClO ₄ – 30 % para diferentes temperaturas. 76
Figura 84	Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del sistema PVOH40 % + PEG1500 – 30 % + LiClO ₄ – 30 % para diferentes temperaturas. 77
Figura 85	Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para los diferentes pesos moleculares del poli(etilenglicol). 77
Figura 86	Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para los diferentes concentraciones del LiClO ₄ . 78
Figura 87	Ajuste al modelo Jonscher de la conductividad iónica en función de la frecuencia para el sistema PVOH70 % + PEG1000-20 % + LiClO ₄ – 10 % a diferentes temperaturas 79
Figura 88	Ajuste al modelo KWW del módulo dieléctrico en función de la frecuencia para el sistema PVOH70 % + PEG1000-20 % + LiClO ₄ – 10 % a diferentes temperaturas. 79
Figura 89	Ajuste al modelo KWW de $(\epsilon - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ en función de la frecuencia para el sistema PVOH70 % + PEG1000-20 % + LiClO ₄ – 10 % a diferentes temperaturas. 81

ÍNDICE DE TABLAS

Cuadro 1	Valores de la Conductividad para diferentes materiales. 13
Cuadro 2	Expresiones utilizadas para la descripción del comportamiento dinámico. 17

Cuadro 3	Relación de los parámetros de la viscosidad. δ es el desfase entre la deformación y el esfuerzo aplicado. 17
Cuadro 4	Temperaturas de transición vítrea de todos los sistemas. 41
Cuadro 5	Temperatura a la cual los sistemas son mecánicamente estables. 49
Cuadro 6	Parámetros obtenidos para el ajuste al modelo Jon-scher y al modelo KWW para el sistema PVOH70 % + PEG1000-20 % + LiClO ₄ -10 % a diferentes tem-peraturas. 80

RESUMEN

En este trabajo se fabricaron membranas sólidas de polímeros electrolitos y se realizó su caracterización micro-estructural. Se usaron como matrices poliméricas Polialcohol de vinilo (PVOH) y el Polietilenglicol (PEG), este último con diferentes pesos moleculares de 600, 1000 y 1500. El material electrolito encargado de aportar los iones al sistema es el Perclorato de Litio (LiClO_4) adicionado a diferentes concentraciones. La preparación de las membranas se elaboró por medio de disolución y agitación magnética.

La caracterización de las membranas por análisis térmico mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), demuestran que el Perclorato de Litio (LiClO_4) modifica la estructura cristalina. Al adicionar el electrolito se forman sales complejas con la estructura del polímero, disminuyendo la cristalización y disminuyendo la temperatura de fusión. La sal aumenta la movilidad de los segmentos de cadena, ya que se presenta un desplazamiento de la temperatura de transición vítrea (T_g) de 80°C a menores valores de aproximadamente 55°C . Cuando se adiciona PEG el desplazamiento de la T_g es más pronunciado, mostrando que el Polietilenglicol mejora la movilidad en los sistemas con LiClO_4 .

El comportamiento pseudoplástico de las membranas se mostró por medio del análisis reológico, donde se ve reducida la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. El comportamiento del módulo de almacenamiento versus el módulo de pérdida en función de la temperatura, revelan que los sistemas de polímeros electrolitos son estables mecánicamente a partir de temperatura ambiente hasta alcanzar aproximadamente los 140°C . Cuando se modifica el sistema con el aumento del peso molecular del Polietilenglicol, la temperatura a la cual cae el módulo de almacenamiento es mayor mostrando que el aumento en el peso molecular del PEG modifica mayormente la movilidad molecular.

El comportamiento eléctrico de las membranas de polímeros electrolitos fue analizado mediante Impedancia AC. El sistema conformado con PEG1500: PVOH40% + PEG1500-30% + LiClO_4 -30%, evidenció una mejora de la movilidad de iones a través de las cadenas con el aumento en el peso molecular. Se obtuvo un mayor valor de conductividad iónica a temperatura ambiente de $4,60 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ para el sistema con mayor contenido de sal. Los resultados se ajustaron a los modelos VTF y Arrhenius, por medio de los cuales se obtuvieron los valores de la energía de activación para las membranas. A medida que aumenta el contenido de la sal la energía de activación disminuye y a mayor peso molecular del PEG se requiere menos energía para que los iones de Litio pasen de un lugar a otro.

En el estudio de relajación dieléctrica para este tipo de materiales, se determinó que el transporte de iones depende de la frecuencia obedeciendo la ley de Jonscher. La permitividad dieléctrica mostró que a bajas frecuencias las membranas se polarizan a largo alcance por efecto de los electrodos bloqueantes, el cual aumenta con la adición del Perclorato de Litio. A altas frecuencia el movimiento de los portadores de carga son más rápidos dando lugar a tiempos de relajación bajos

a corto alcance, esto es determinado mediante el módulo dieléctrico. Con el estudio de la relajación dieléctrica en el dominio del tiempo, se realizó ajuste a los datos de la parte imaginaria del módulo dieléctrico al modelo Kohlrausch-William-Watts (KWW) y se mostró que el pico en el módulo dieléctrico (M'') respecto a la frecuencia muestra que el proceso de relajación se ha activado térmicamente. Por último, la conductividad para altas frecuencias según Jonscher indican que para estos materiales están correlacionados el movimiento de los iones con las propiedades de relajación a altas frecuencias.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros electrolitos son compuestos basados en macromoléculas que contienen coordinaciones atómicas que promueven la disolución de una sal, permitiendo la difusión iónica a través de las cadenas poliméricas. Estos sistemas se han venido desarrollando hace más de cuarenta años y han sido adoptados rápidamente por la comunidad electroquímica quienes reconocen el potencial de un material flexible, de fácil procesamiento y altos valores de conductividad iónica [2]. Dichas características son esenciales en el diseño de dispositivos electroquímicos y de almacenamiento de energía, tales como baterías [3, 4], celdas combustibles, dispositivos electrocrómicos y sensores [5, 6], entre otros.

Con el fin de entender los mecanismos de conducción en polímeros conductores iónicos, es importante comprender las características de los electrolitos. Se entiende por electrolito a una sustancia con alta conductividad iónica y baja conductividad electrónica. El factor más importante para determinar si un componente es un buen electrolito, está comprometido por la disponibilidad de cargas móviles a ser transportadas. El electrolito más simple se obtiene mezclando una sal en un líquido, por ejemplo: Cloruro de sodio NaCl en agua, donde las moléculas de la sal se dividirán en dos iones Na^+ y Cl^- , que serán libres de moverse [7]. En la literatura se han reportado trabajos de polímeros conductores con la adición de diferentes sales, entre ellas están H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} [2]; con éstas se han analizado los mecanismos iónicos y se ha probado que la conductividad de los electrolitos aumenta en función de la concentración de este [8, 9].

En general, las propiedades eléctricas de los polímeros electrolitos son dominados por la fase amorfa del polímero [10]. En otras palabras, el movimiento iónico tiene lugar en las regiones amorfas del polímero; que es el material anfitrión. La temperatura de transición vítrea (relajación térmica del estado amorfo de un polímero) en los sistemas de polímeros electrolitos es de gran importancia ya que influencia sus propiedades, por tanto se debe tener en cuenta en éste tipo de materiales los efectos de esta temperatura y las modificaciones que puede sufrir.

Por otro lado, los valores de conducción iónica y parámetros dieléctricos son fuertemente dependientes no solo de la temperatura sino también de la frecuencia [11, 12]. Se ha observado que la permitividad dieléctrica [13] aumenta a bajas frecuencias debido a los efectos de polarización en los electrodos y los máximos en la tangente de pérdida ($\tan\delta$) [14] se presentan a altas frecuencias con incremento a mayor temperatura [15, 16]. Existen varios modelos que permiten explicar la influencia de la frecuencia y la temperatura en los materiales de polímeros electrolitos, como son: el modelo teórico de Arrhenius que permite evidenciar la dependencia de la conducción iónica con la temperatura [17, 18], la ley dinámica universal de Jonscher que da cuenta de la dependencia de la conductividad iónica con la frecuencia y el modelo Kohrausch-Williams-Watts (KWW) el cual establece la relación entre los módulos eléctricos a diferentes temperaturas [19], éstos dos últimos modelos empíricos. En los polímeros electrolitos, el estudio de

la relajación dieléctrica en este tipo de materiales está enfocado a la obtención de información sobre las características de las interacciones iónicas y moleculares [20, 21].

En principio el estudio de los polímeros electrolitos fué encaminado a alcanzar altos valores de la conducción iónica; los primeros sistemas fueron conformados con Polióxido de Etileno (PEO) [22] y sales de metales alcalinas [23, 24]. Los resultados obtenidos se vieron afectados a bajas temperaturas debido a la morfología semicristalina de las muestras, lo que conduce a baja movilidad de los portadores de carga y la presencia de cristales que no facilitaban los mecanismos de transporte. Pensando en promover la conducción en este tipo de materiales, se comienza a trabajar con diferentes matrices poliméricas tales como Polivinilideno de Fluoruro (PVdF) [3, 25], Poliacrilonitrilo (PAN) [26, 27], Polimetilmetacrilato de metilo (PMMA) [28, 29] y Policloruro de vinilo (PVC) [30, 31, 33], se ha percibido que estos sistemas comprenden grupos funcionales que no son suficientemente capaces de crear separación de cargas de los iones del electrolito, lo que requiere modificaciones especiales que promuevan una suficiente separación de cargas y poder permitir que los iones respondan ante la aplicación de un campo eléctrico.

Actualmente, no solo se promueve el transporte de iones sino que también se intenta favorecer la estabilidad mecánica [34]. El interés se despierta debido a que estos sistemas en estado sólido, facilita la manipulación para el diseño y fabricación de dispositivos electroquímicos [35]. La conductividad iónica de las membranas en su estado líquido y en gel, presentan valores muy altos en varios órdenes de magnitud si son comparados con los sistemas sólidos [36, 37]. Las propiedades mecánicas en este tipo de materiales se ha estudiado mediante el esfuerzo máximo [38], el módulo de Young [31, 32], la resistencia a la tracción [39], entre otros. Además, se han realizado estudios reológicos mediante ensayos de oscilación [40, 27], que determinan la propiedades viscoelásticas las cuales son gobernadas por dos parámetros, el módulo de almacenamiento G' (energía de almacenamiento) y el módulo de disipación G'' (energía de pérdida) [41, 42]. Se ha logrado mejorar no solo las propiedades mecánicas, sino la estabilidad dimensional de las membranas con adiciones, por ejemplo de micro-fibras, las cuales permiten acrecentar la fuerza mecánica y a su vez obtener altos valores de movilidad iónica [43]. Aunque no siempre las modificaciones a estos sistemas ofrecen beneficios para transporte de iones, es posible adaptar las propiedades mecánicas del sistema, sin afectar el comportamiento electroquímico, como es el caso del uso de silica pirogénica la cual actúa como fibra reforzante en las membranas modificando las superficies e independiente de los valores de conducción iónica [28, 44].

Un procedimiento que se ha usado para mejorar simultáneamente la conductividad iónica y las propiedades mecánicas de las membranas poliméricas, es con la adición de otro polímero diferente a la matriz principal. Adicionando Poli(vinilideno de fluoruro) PVdF a la matriz principal Poli(metacrilato de metilo) PMMA, es posible aumentar la amorficidad del sistema, ya que el PVdF actúa como plastificante; esto es observado mediante medidas reológicas que arrojan los valores de los módulos G' y G'' [45]. Se establece que en la medida que aumenta la concentración del plastificante, el módulo de almacenamiento es mayor que el módulo de pérdida, mostrando mayor movilidad y permitiendo

aumentar el transporte de carga. Recientemente [46], se han reportado matrices modificadas creando ramificaciones tipo "peine", generando matrices con mayor flexibilidad en las cadenas usando como base PVOH y Poli(etilenglicol) PEG modificándola con Borano-Tetrahidrofurano (BH_3/THF), obteniendo valores altos de conductividad iónica mayores a 10^{-4}Scm^{-1} a temperatura ambiente.

Adicionar plastificantes a los sistemas de polímeros electrolitos ha sido considerado una de las más efectivas formas para mejorar la movilidad iónica, las interacciones entre los iones y los grupos polares de las cadenas poliméricas. Se ha reportado que el Poli(etilenglicol) PEG actúa como plastificante [22] y adicionalmente, a diferentes pesos moleculares de éste, se aumenta el transporte de iones [48]. De igual manera, en otros trabajos [49], se reporta que el agente plastificante es el electrolito, ya que con la adición de sales de Litio al sistema éste se vuelve más amorfo. Uno de los principales inconvenientes de la adición de plastificantes es la disminución de las propiedades mecánicas, en resultados de esfuerzo-deformación se detecta que la resistencia mecánica de las membranas se deteriora con la incorporación de sales de Litio [29], pues se observa disminución del módulo de Young con la adición del electrolito. La disminución de la resistencia mecánica puede ser debida a las interacciones intramoleculares entre los iones de Litio con la matriz polimérica, pasando de tener características de un material duro y quebradizo a uno flexible y elástico [50].

Con la elaboración de esta tesis se fabricaron membranas de polímeros electrolitos sólidos con buena estabilidad mecánica y alta conductividad iónica respecto al polímero de partida. En este trabajo, para la fabricación de las membranas se usó como matriz principal el polímero Polialcohol de Vinilo (PVOH) y Polietilenglicol (PEG) con tres diferentes pesos moleculares (M_w : 600, 1000 y 1500). La adición del PEG se realizó con el fin de modificar el sistema de manera que promoviera la separación de cargas y aumentara la movilidad de los iones; como también aumentara la estabilidad mecánica. Como sólido electrolito se adicionó a estas matrices Perclorato de Litio (LiClO_4). Se realizaron las membranas en base a un diseño de mezclas con diferentes porcentajes de concentración para los sistemas PVOH:SAL (70:30, 75:25, 80:20, 85:15 y 90:10) y PVOH:PEG:SAL (40:30:30, 50:25:25, 40:40:20, 60:25:15 y 70:20:10) para los distintos pesos moleculares del PEG. Para la caracterización de las propiedades físicas de las membranas se usaron diferentes técnicas experimentales como son: Calorimetría de barrido Diferencial (DSC), Reología Rotacional e Impedancia AC. Mediante estas técnicas se determinaron las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas respectivamente. El trabajo está compuesto de 5 capítulos, en el primer capítulo se presenta la fundamentación teórica de este tipo de materiales. En el segundo capítulo se describen los objetivos del trabajo, en el tercero se realiza una descripción de los materiales y la metodología utilizada. El análisis y discusión de los resultados es presentado en el cuarto capítulo y en el quinto y último capítulo se muestran las conclusiones obtenidas a partir de este trabajo.

Parte I

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

El estudio de polímeros electrolitos se ha convertido en una importante área de investigación en la ciencia de los materiales, debido a las características que poseen para el diseño de dispositivos electroquímicos; como baterías, celdas combustibles y sensores. En este capítulo se detallan las características más importantes de los materiales usados para este trabajo y se presentan los modelos teóricos que sustentan los resultados experimentales obtenidos.

1.1 MATERIALES SELECCIONADOS

Las membranas de polímeros electrolitos son sistemas conformados por un material receptor que es el polímero y un material donador que aporta los iones que es el electrolito.

1.1.1 Los polímeros

Un polímero es un material natural o sintético, éste último se obtiene a través de la reacción química a partir de unidades estructurales llamadas monómeros (figura 1 (a)) que al unirse dan como resultado una macromolécula (figura 1 (b)). Los polímeros pueden solidificarse formando un sólido amorfo o semicristalino. Poseen una temperatura crítica denominada temperatura de transición vítrea T_g , por debajo de ésta los polímeros son vidriosos, duros y frágiles. Mientras que cuando se supera la T_g su comportamiento es tipo de caucho [51].

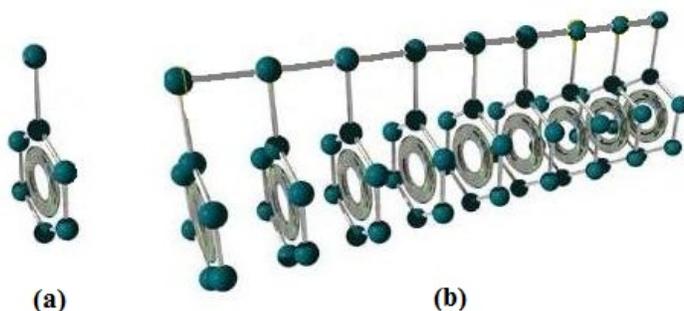


Figura 1: (a) Monómero (b) Macromolécula).

Los polímeros también pueden presentar comportamiento termoplástico, cuando se deforman plásticamente si se excede al esfuerzo de cedencia. Sin embargo, la deformación plástica no es consecuencia de movimiento de dislocación, sino que las cadenas se estiran, giran y se deslizan, causando una deformación permanente [52]. La capacidad de un esfuerzo para provocar el deslizamiento de las cadenas y la deformación plástica está relacionada con el tiempo y la rapidez de la deformación [53]. Una forma de explicar la dependencia de las deformaciones elásticas y plásticas de los termoplásticos con el tiempo, se hace mediante el estudio o análisis del comportamiento viscoelástico

del material[53]. En cuanto a las propiedades térmicas de los polímeros, son malos conductores de calor, su conductividad térmica es similar a la de la madera y muy inferior a la del vidrio. Pero es buen anfitrión en los materiales de polímeros electrolitos, ya que sus átomos o grupos de átomos tienen suficiente poder donador de electrones para formar enlaces con los cationes y existe una distancia apropiada entre los centros de coordinación [54].

En la búsqueda de un mejor rendimiento del transporte de iones a través de las membranas poliméricas y con características de un material mecánicamente estable, es posible crear una macromolécula compuesta por dos unidades repetitivas distintas, que permita extender las cadenas del huésped. Los polímeros elegidos en esta tesis son el Polialcohol de Vinilo (PVOH) como matriz principal y el Polietilenglicol (PEG) con diferentes pesos moleculares, para modificar el sistema, es decir, para mejorar su comportamiento mecánico en estado sólido y posiblemente las propiedades eléctricas con la adición de sales. En la literatura se ha reportado que la mezcla entre PVOH y PEG es favorable debido a alta densidad de grupos hidroxilo y a las buenas propiedades químicas y térmicas que generan [55, 56, 57], ambos han sido ampliamente explorados por sus numerosas aplicaciones biomédicas y farmacéuticas, debido a las ventajas de ser no tóxicos, no cancerígenos y por sus propiedades bioadhesivas [58, 59]. Adicionalmente, este conjunto de polímeros ha sido usado para la elaboración de membranas de polímeros electrolitos [46], con resultados favorables para los valores de conductividad iónica.

El PVOH es un polímero hidrolizado, que de acuerdo a su grado de polimerización y de hidrólisis dependen sus propiedades físicas. Este polímero tiene una excelente resistencia química, por lo que ha sido ampliamente usado en la fabricación de adhesivos, textiles, en la industria biomédica y farmacéutica [47]. Este material es semicristalino, biodegradable y soluble en agua, presenta alta resistencia dieléctrica y buena capacidad de almacenamiento de carga y dopantes [50, 60, 61]. El PVOH puede ser modificado para mejorar sus propiedades químicas, térmicas, mecánicas y eléctricas; este polímero es un material dieléctrico con un valor de la conductividad del orden de 10^{-12} a 10^{-15}Scm^{-1} . A continuación se presentan algunas características importantes:

- El grado de cristalización tiene un efecto importante sobre la solubilidad, la sensibilidad al agua, la resistencia a la tracción, a las propiedades de barrera al oxígeno y a las propiedades termoplásticas.
- La Temperatura de Transición Vítrea del PVOH hidrolizado completamente puede estar alrededor de los 85°C .
- El rango del punto de fusión del PVOH hidrolizado al máximo, está entre 220°C y 267°C [62].
- El PVOH es altamente soluble en solventes hidrofílicos y polares, tales como agua, acetamidas, glicoles, etc. Las viscosidades de las soluciones PVOH dependen principalmente del peso molecular, la concentración, la hidrólisis y la temperatura.
- El PVOH no es afectado por hidrocarburos, hidrocarburos clorhidratados, ésteres de ácidos carboxílicos y aceites animales y

vegetales. La resistencia a los solventes orgánicos incrementa con el aumento de la hidrólisis.

El Polietilenglicol por su parte, es un polímero ampliamente empleado en la industria para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz principal (PVOH) y generalmente aparece asociado al peso molecular, a mayor peso molecular presenta una mayor solubilidad [63].

1.1.2 Sólidos electrolitos

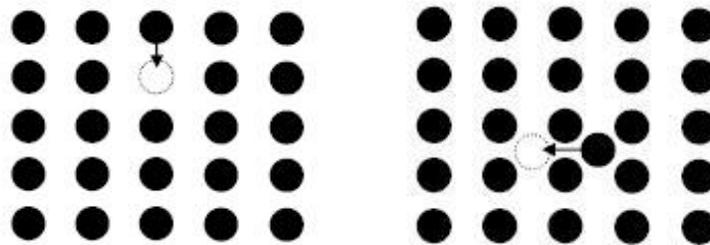
Los principales materiales usados como electrolitos son las sales de Litio [64, 26], debido a que son las más livianas de todos los metales y pueden alcanzar una alta densidad de energía. Actualmente, se fabrican a gran escala y se usan en el diseño de dispositivos electroquímicos, especialmente en baterías recargables para celulares y portátiles [25, 65]. Para éste trabajo se seleccionó el Perclorato de litio LiClO_4 como sólido electrolítico por ser una sal que se disuelve fácilmente y además posee un radio de iones pequeño permitiendo la movilidad de los iones a través de las cadenas poliméricas. El LiClO_4 permite la alta movilidad a través de las cadenas del polímero [66, 67]. Es la sal con mayor contenido de oxígeno, es higroscópica y forma el trihidrato (el agua de cristalización que se encuentra dentro de las redes de los cristales pero que no se halla unida de manera covalente a ninguna molécula o ión), que es la forma más común de la sal [68, 69, 70]. La temperatura de fusión del LiClO_4 está bien definida en 247°C y no muestra ningún tipo de descomposición apreciable hasta que la temperatura se eleva a más de 400°C . Es altamente soluble en solventes orgánicos, incluso el éter dietílico [71].

1.2 CONDUCTIVIDAD IÓNICA

La conductividad iónica es la movilidad de iones a través de las cadenas poliméricas. Se presenta cuando un material polimérico electrolítico está ante la presencia de un campo eléctrico.

1.2.1 Efecto de la cristalinidad en la conductividad iónica

En los materiales sólidos 100% cristalinos la conductividad iónica se produce mediante el salto de iones entre los defectos de la red cristalina, ya que dichos defectos son los que hacen posible que los iones se muevan a través de una estructura. Existen mecanismos por los cuales el movimiento de iones a través de la red es posible, ellos son: vacancias, defectos intersticiales y dislocaciones. En la figura 2, se encuentran bosquejados los dos primeros, en la figura 2a se ilustra cómo un ión salta desde una posición a otra vecina que presenta una vacancia y en la figura 2b se describe el mecanismo intersticial, donde un ión salta a un sitio intersticial equivalente[72].



(a) Movimiento de iones o movimientos de vacantes.

(b) Movimientos Intersticiales.

Figura 2: Mecanismos de movimiento de iones dentro de un sólido cristalino.

Sin embargo, para los polímeros el transporte iónico tiene lugar en las regiones amorfas del polímero. El movimiento iónico en el polímero consiste en el movimiento "libre" de los portadores de carga, es decir, el movimiento coordinado con los segmentos del polímero, en donde existen regiones amorfas que hacen posible que las cadenas de los polímeros transporten los iones a cierta distancia y disponerlos en otros segmentos, donde se repite el procedimiento [72, 73].

Una expresión general para describir la conductividad eléctrica por parte de los iones está dada por la ecuación (1.1), donde n es el número de portadores de carga por unidad de volumen, Z_e la carga de los portadores y μ_i la movilidad de los portadores.

$$\sigma = n |Z_e| \mu_i \quad (1.1)$$

La conductividad en los materiales conductores iónicos se debe al movimiento de iones cuando la temperatura es menor que la temperatura de fusión. Mientras que en los metales la conductividad se presenta

	MATERIAL	CONDUCTIVIDAD (Ωm) ⁻¹
Conductores Iónicos	Cristales Iónicos	$< 10^{-16} - 10^{-2}$
	Electrolitos Sólidos	$< 10^{-1} - 10^3$
	Electrolitos (Líquidos) Fuertes	$< 10^{-1} - 10^3$
Conductores Electrónicos	Metales	$< 10^3 - 10^7$
	Semiconductores	$< 10^{-3} - 10^4$
	Aislantes	$< 10^{-10}$

Cuadro 1: Valores de la conductividad para diferentes materiales.

por el movimiento de los electrones, es decir, son conductores electrónicos. Algunos valores típicos de la conductividad son mostrados en el cuadro 1, para diferentes tipos de materiales[72].

No es sencillo usar la expresión general para la conductividad, ya que es difícil obtener un estimativo del número de portadores de las diferentes cargas en el polímero. Se ha encontrado modelos como el Arrhenius en donde es posible encontrar la conductividad en función de la temperatura. En este trabajo se validan los resultados bajo los modelos de *Arrhenius*, *Jonscher* y *KohlrauschWilliamsWatts*.

1.2.2 Principales modelos que describen el comportamiento de la conducción iónica

1.2.2.1 Modelo de Arrhenius

En 1884 Suante August Arrhenius, estudió la disociación de electrolitos [74] que fueron base del modelo que da cuenta de los cambios que se producen en materiales conductores iónicos, hoy en día es ampliamente aceptado como instrumento para describir la influencia de la temperatura con respecto a procesos químicos y físicos como son: la difusión, la conductividad y la viscosidad.

La expresión matemática que describe el comportamiento de la conductividad iónica como función de la temperatura en este modelo está dada por la ecuación (1.2).

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[\frac{-E_a}{K_B T} \right]. \quad (1.2)$$

Esta expresión establece que la conductividad incrementa con el aumento de la temperatura, donde K_B es la constante de Boltzman, σ_0 es un factor que determina la conductividad de saturación y se obtiene mediante el ajuste a los datos experimentales, T es la temperatura en grados Kelvin y E_a es denominada la *energía de activación* que representa la energía mínima requerida para que un ión salte de una posición a otra. Cuando se realiza una gráfica $\log \sigma$ vs. $1/T$ y esta tiene una tendencia lineal, mediante la pendiente de esta es posible determinar la E_a y σ_0 se establece con el intercepto.

1.2.2.2 Modelo de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)

Es una expresión empírica al igual que el modelo de Arrhenius, la cual representa la dependencia del sistema con la temperatura mediante una función exponencial asintótica. La expresión matemática de este modelo se presenta en la ecuación (1.3) [75]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[\frac{-E_a}{K_B(T - T_0)} \right], \quad (1.3)$$

donde T_0 es una temperatura que es asociada con la *temperatura de transición vítrea*. Cuando $T_0 = 0K$ es básicamente el modelo Arrhenius.[75]. Los parámetros de esta ecuación sirven como base para el tratamiento de sistemas viscosos, siendo capaz de modelar la viscosidad η en un amplio rango de temperatura para diferentes materiales vítreos. Esta ecuación también es ampliamente utilizada para el estudio de procesos de relajación térmica[76].

1.2.2.3 Modelo de Jonscher

El análisis de la respuesta con respecto a la frecuencia para este tipo de materiales es también importante. El hecho de que se observen comportamientos análogos cuando se analiza la respuesta en frecuencia de la conductividad eléctrica, la resonancia magnética nuclear o la dispersión cuasielástica de neutrones, así como las analogías observadas con independencia de la estructura concreta del material o las posibles diferencias en la interacción entre iones, induce a pensar que el origen de dichos comportamientos debe tener una base general. Los resultados experimentales que apuntan a la existencia de saltos no-aleatorios de los portadores de carga son las dependencias potenciales observadas en las respuestas en frecuencia [77, 78].

Es frecuente observar como las respuestas en frecuencia de los sólidos conductores iónicos, obtenidas experimentalmente mediante distintas técnicas espectroscópicas, presentan dependencias potenciales. La más destacable sea quizás la de la conductividad eléctrica, y que resulta a su vez ser la principal característica de lo que se denomina respuesta dieléctrica universal considerada por Jonscher, que no son exclusivas de los sólidos conductores iónicos, sino que también son frecuentes en la respuesta dieléctrica de polímeros, semiconductores y otros sistemas. Si se presenta gráficamente la conductividad en función de la frecuencia en una escala logarítmica, aparece una región dispersa caracterizada por una pendiente constante dada por n , lo que corresponde a una ley de la forma $\sigma \propto \omega^n$. El exponente n esta siempre restringido al rango $0 < n < 1$. En general, al medir y analizar la conductividad de diferentes materiales en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, se observa un comportamiento dispersivo de manera que la parte real de la conductividad puede expresarse como se observa en la ecuación (1.4).

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (1.4)$$

donde σ_0 representa la conductividad DC, A es un parámetro que puede depender de la temperatura y n un fraccionario que está comprendido entre cero y uno.

1.2.2.4 Modelo de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)

En la ecuación (1.5) se presenta la función exponencial para el modelo empírico Kohlrausch-Williams-Watts, conocida también como función de estiramiento exponencial (KWW), es utilizada frecuentemente para describir empíricamente tasas de relajación de sistemas físicos poliméricos complejos.

$$\varphi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^\beta \right], \quad (1.5)$$

El parámetro β ($0 < \beta < 1$) describe el carácter no exponencial de la función de relajación. τ_{KWW} es el tiempo de relajación KWW y $\varphi(t)$ es la relación para los módulos dieléctricos en el dominio de la frecuencia para el caso de sistemas de polímeros electrolitos.

1.3 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

El término reología fué sugerido en 1.929 por *Eugene Cook Bingham* para definir la rama de la física que tiene por objeto el conocimiento de la deformación o flujo de la materia. Desde el punto de vista histórico, el origen de la reología se fija en la segunda mitad del siglo XVII, época en la que *Robert Hooke* en 1.678 escribió su libro "Verdadera teoría de la elasticidad". Nueve años después *Isaac Newton*, dió a conocer sus ideas acerca del sólido elástico y del fluido viscoso ideal. En la actualidad, la reología además de estudiar los comportamientos elásticos y viscosos, estudia sistemas complejos que presentan simultáneamente propiedades viscoelásticas[53, 79].

Dos importantes modelos reológicos son: el análisis por extensión lineal y el modelo dinámico oscilatorio. Cuando un material sólido responde a una carga aplicada deformándose y recuperando su forma original, entonces se dice que ese material tiene un comportamiento elástico. Los materiales elásticos ideales se comportan de acuerdo a la ley de Hooke. Un fluído sin embargo, se deforma si se aplica una fuerza y no recupera su forma original, este comportamiento pertenece a un sistema viscoso. El flujo de un sistema viscoso simple se describe con la ley de Newton[80].

El modelo dinámico oscilatorio se divide en dos categorías: las transientes y las oscilatorias. Los métodos transientes incluyen pruebas de fluencia y esfuerzo de relajación. En una prueba de fluencia el material se somete instantáneamente a un esfuerzo constante y la correspondiente deformación se mide en función del tiempo. Para una prueba de esfuerzo de relajación, la muestra se somete instantáneamente a una deformación y se registra el cambio del esfuerzo en función del tiempo[80].

Las pruebas dinámicas oscilatorias se realizan aplicando una pequeña deformación (o esfuerzo) sinusoidal, midiendo el esfuerzo (o deformación) resultante, para materiales con propiedades viscoelásticas. Estas pruebas pueden ser conducidas por tensión, compresión o cizalla. La deformación de cizalla puede generarse empleando una configuración con dos platos paralelos, conos o cilindros concéntricos. En la figura 3 se ilustra esquemáticamente la forma de una prueba oscilatoria de cizalla,

en donde se observa la muestra entre dos platos paralelos, además, se representa el movimiento de cizalladura con el cual se pueden hacer ensayos con pequeñas amplitudes oscilatorias.

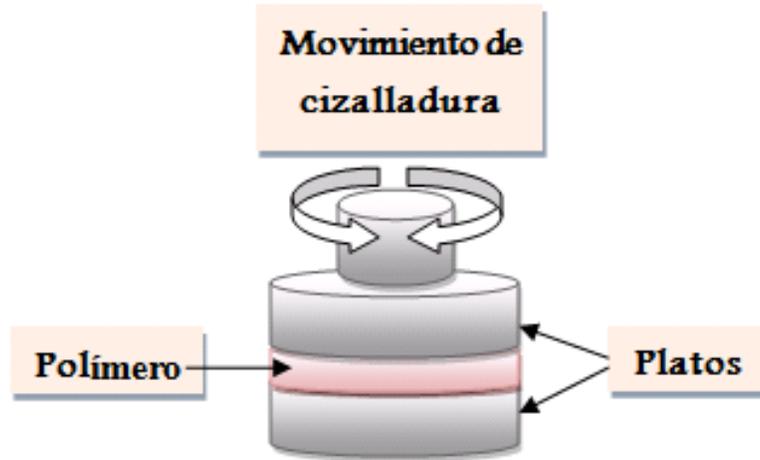


Figura 3: Diagrama esquemático de platos paralelos para pruebas oscilatorias.

Si la muestra se encuentra localizada en el reómetro de platos paralelos, con una velocidad controlada y se somete a una pequeña amplitud oscilatoria, la deformación del material en función del tiempo presenta el siguiente comportamiento descrito por la expresión dada en la ecuación (2.1).

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t, \quad (1.6)$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación y ω la frecuencia angular de oscilación. La deformación aplicada genera dos componentes del esfuerzo en el material: un componente elástico y uno viscoso 90° fuera de fase. Derivando con respecto al tiempo se obtiene la velocidad de corte, utilizada para evaluar el componente viscoso del material:

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos \omega t. \quad (1.7)$$

El esfuerzo producido por la aplicación de una fuerza sinusoidal a un material viscoelástico dentro de una región lineal se puede presentar así:

$$\sigma = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t), \quad (1.8)$$

donde las funciones G' y G'' son el *módulo de almacenamiento* y el *módulo de disipación* de la energía durante la deformación. Las expresiones utilizadas para la descripción del comportamiento dinámico de los materiales viscoelásticos se encuentra en el cuadro 2.

Las relaciones de los parámetros de viscosidad están determinados en el cuadro 3[53], donde se muestra:

COMPORTAMIENTO DINÁMICO	
Módulo complejo	$ G^* = (G' + G''^2)^{1/2}$
Viscosidad compleja	$ \eta^* = (\eta' + \eta''^2)^{1/2}$
Viscosidad dinámica	$\eta' = \frac{G'}{\omega}$
Viscosidad compleja	$\eta'' = \frac{G''}{\omega}$
Tangente del ángulo de fase	$\tan\delta = \frac{G''}{G'}$

Cuadro 2: Expresiones utilizadas para la descripción del comportamiento dinámico.

- El comportamiento de un fluido viscoso ideal.
- El comportamiento de un líquido viscoelástico.
- El comportamiento viscoelástico mostrando proporciones de 50/50 para las porciones de viscosidad y elasticidad.
- El comportamiento de un gel o sólido viscoelástico.
- El comportamiento de deformación de un viscoelástico ideal.

A	B	C	D	E
$\delta = 90^\circ$	$90^\circ > \delta > 45^\circ$	$\delta = 45^\circ$	$45^\circ > \delta > 0^\circ$	$\delta = 0$
$\tan\delta \rightarrow \infty$	$\tan\delta > 1$	$\tan\delta = 1$	$\tan\delta < 1$	$\tan\delta \rightarrow 0$
$G' \rightarrow 0$	$G'' > G'$	$G' = G''$	$G' > G''$	$G'' \rightarrow 0$

Cuadro 3: Relación de los parámetros de la viscosidad. δ es el desfase entre la deformación y el esfuerzo aplicado.

En la figura 4 se observa la representación de las dos ondas sinusoidales de esfuerzo y deformación y el desfase que se puede presentar entre ellas.

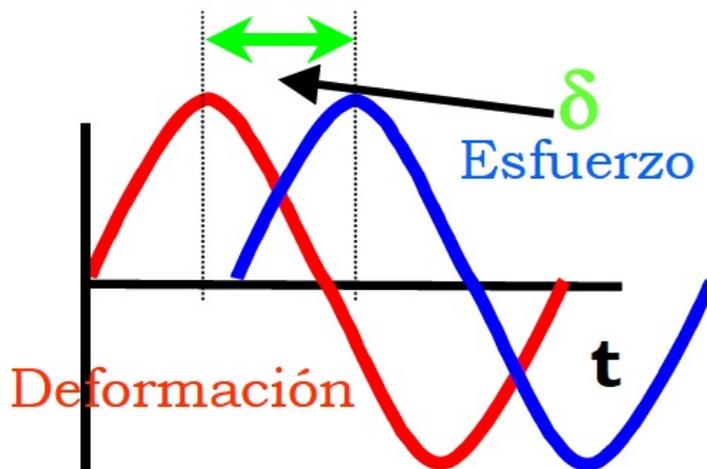


Figura 4: Diagrama del desfase entre el esfuerzo y la deformación.

1.4 APLICACIONES

Una posible explicación de la operación de los diferentes tipos de dispositivos electroquímicos haciendo uso de sólidos electrolitos, se presenta esquematizado en la figura 5. Donde B es el sólido electrolito (capaz de conducir iones y no electrones), el cual se encuentra entre dos electrodos A y C, quienes están conectados a un circuito externo al rededor del cual los electrones pueden fluir[72]. A continuación se presentan las descripciones de los dispositivos más conocidos que se emplean para el uso de materiales conductores iónicos.

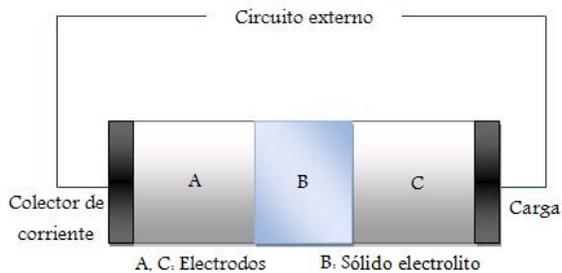


Figura 5: Diagrama de un dispositivo electroquímico usando un sólido electrolito.

- **Batería:** es una celda electroquímica que produce una corriente eléctrica a un voltaje constante como resultado de una reacción química. Los iones participan en la reacción pasando a través de un electrolito y al ser oxidados o reducidos a un electrodo. El electrodo en el cual tiene lugar la oxidación es llamado ánodo y en el que toma lugar la reducción cátodo. Para que un sólido electrolito sea útil en una batería, el sólido conductor debe presentar una alta conducción iónica y simultáneamente debe ser buen aislante electrónico, de tal manera que se puedan separar a los dos reactivos del dispositivo tal como se muestra en la figura 5, permitiendo solo el paso de iones y no de electrones a través del sólido, porque de lo contrario se haría corto circuito. [72, 81].
- **Celdas Combustible:** éstas trabajan principalmente como una batería, la diferencia radica en que en vez de "combustible" para la reacción contenido en los electrodos como en una batería, es alimentado exteriormente por los electrodos. Esto es una enorme ventaja, ya que puede operar continuamente como combustible disponible y no como en las baterías que se agotan. En una celda combustible, los combustibles usados son usualmente hidrógeno y oxígeno, los cuales reaccionan juntos electroquímicamente produciendo electricidad y calor [72, 82].
- **Dispositivos Electrocrómicos:** Los dispositivos electrocrómicos funcionan en sentido contrario a una celda electroquímica, ya que en lugar de aprovechar la reacción química entre los electrodos para producir una corriente eléctrica, se aplica una corriente eléctrica a la celda, causando el movimiento de los iones a través del electrodo y creando un compuesto de color en uno de los electrodos.

Parte II

OBJETIVOS

OBJETIVOS

2.1 GENERALES

Fabricar y caracterizar membranas de polímeros electrolitos que presenten una buena estabilidad mecánica y una conductividad iónica mejorada con respecto a los polímeros de partida.

2.2 ESPECÍFICOS

- Obtener membranas de polímeros electrolitos, con características de un sistema homogéneo, entre los polímeros y el electrolito.
- Analizar la influencia sobre las membranas de polímeros electrolitos con los diferentes pesos moleculares del Polietilenglicol PEG de 600, 1000 y 1500.
- Determinar la microestructura de las membranas fabricadas y el efecto del Polietilenglicol PEG y el Perclorato de Litio LiClO_4 mediante análisis térmico, reológico y eléctrico.
- Analizar el comportamiento mecánico por medio de estudios reológicos para los sistemas con y sin aditivos.
- Conocer la conductividad iónica para determinar el transporte del Perclorato de Litio a través de las membranas poliméricas, y el efecto de ésta con diferentes pesos moleculares del PEG.
- Ajustar los resultados a los diferentes modelos al comportamiento dieléctrico, en relación a la temperatura y a frecuencia.

Parte III

MATERIALES Y METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la materia prima empleada para esta tesis, el procedimiento seguido para la elaboración de las membranas poliméricas conductoras iónicas y se establece las relaciones usadas para la fabricación de los sistemas PVOH + LiClO₄ y PVOH + PEG + LiClO₄. Además se hace una descripción de los equipos y herramientas utilizadas para la caracterización térmica, mecánica y eléctrica, como son la técnica de Calorimetría de barrido diferencial (DSC), el análisis de la viscosidad realizado en un reómetro rotacional y la conductividad iónica y los parámetros dieléctricos a través de las medidas de impedancia.

3.1 MATERIA PRIMA EMPLEADA

3.1.1 Polialcohol de Vinilo (PVOH)

La matriz principal en este trabajo es el Polialcohol de Vinilo (PVOH) marca Aldrich, con Mw: 89000-90000 y 99% hidrolizado. En la figura 6, se presenta una expresión general del PVOH, donde n es el grado de polimerización y define la longitud de la cadena [54].



Figura 6: Estructura del Polialcohol de Vinilo.

3.1.2 Polietilenglicol (PEG)

Se usa Polietilenglicol (PEG) marca Merck con diferentes pesos moleculares de PEG600, PEG1000 y PEG1500. Cuando se tiene un PEG con n=80 poseerá una masa molecular media de unos 3500 Da, por lo que se llamará PEG3500. En general, la estructura química puede representarse como HO — (CH₂ — CH₂ — O—)_n — H (Figura 7).

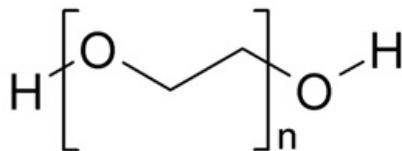


Figura 7: Estructura química del PEG.

3.1.3 Perclorato de Litio (LiClO_4)

Como sólido electrolito es usado el Perclorato de Litio LiClO_4 (figura 8), marca Aldrich con Mw: 106.39 g/mol. La adición de éste electrolito en el PVOH origina una solución homogénea que interactúa con las cadenas del polímero, dichas interacciones son fácilmente obtenidas cuando algún átomo dona una carga a la cadena del polímero. Estructuralmente, LiClO_4 dentro de la matriz forma un sistema complejo, ya que las sales de Litio que se adicionan tienen baja energía de red que facilitan la separación de los iones y además, poseen un anión grande con carga deslocalizada para facilitar la estabilización con los hidrógenos del polímero [54].

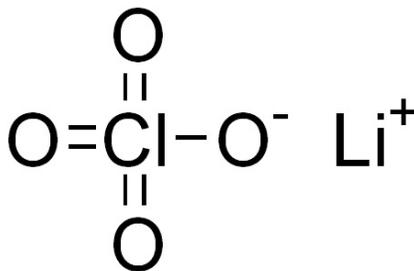


Figura 8: Estructura química del Perclorato de Litio LiClO_4 .

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.2.1 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

La Calorimetría de barrido diferencial (*en inglés: Differential Scanning Calorimetry o DSC*), es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia de calor en función de la temperatura entre la muestra que se está estudiando y una de referencia, esta última es una muestra inerte, lo que significa que no sufre ninguna transición durante el rango de temperaturas de trabajo. Ambas muestras, tanto la inerte como la de referencia son mantenidas a la misma temperatura a través de un montaje especial, que consiste en colocar ambas muestras en un portamuestras como se muestra en la figura 9, en el cual son calentadas en forma independiente, de tal forma que las temperaturas de las dos muestras sean siempre iguales entre sí controlando eléctricamente la velocidad con que se les transfiere calor a la muestra en estudio[54]. Para lograr el control de la temperatura entre las muestras, un microhorno asociado a cada muestra suministra una potencia determinada que debe ser la misma para las dos muestras. En este microhorno se encuentra el portamuestras dentro de una cámara (figura 9).

Al presentarse una transición física o química que involucre un diferencial de calor desde o hacia la muestra de estudio, el microhorno deberá disminuir o aumentar su potencia con el fin de seguir manteniendo una temperatura igual a la de la muestra de referencia. Este cambio en la potencia del microhorno es registrado en un termograma, apareciendo un pico exotérmico o endotérmico de acuerdo a la dirección del flujo calórico como se muestra en la figura 10. Se presenta un pico endotérmico, por ejemplo, cuando una muestra sólida funde a líquida,

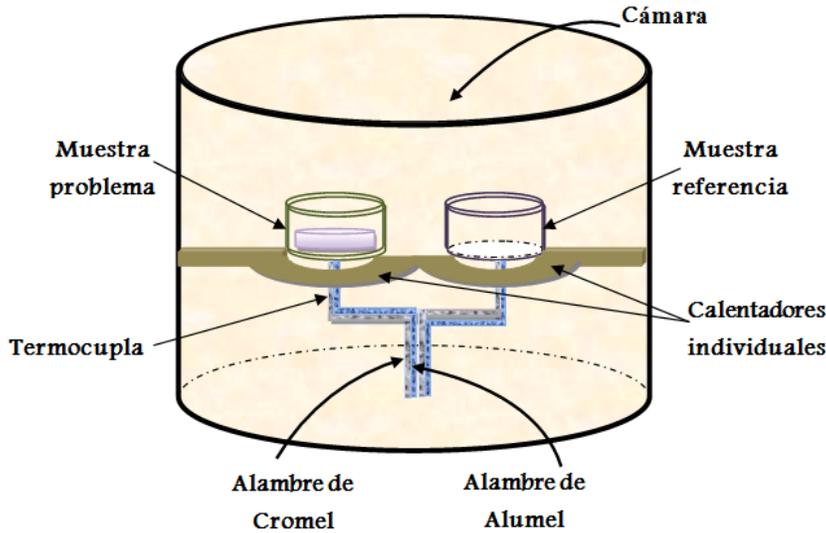


Figura 9: Representación esquemática de los microhornos del DSC [54].

ya que ésta requerirá que fluya más calor a la muestra para alcanzar la temperatura que presenta la de referencia, debido a la absorción de calor de la muestra mientras que ésta experimenta la transición de fase. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos, tales como una cristalización, se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra de referencia. Así pues, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante las transiciones, determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la sustancia de referencia[54].

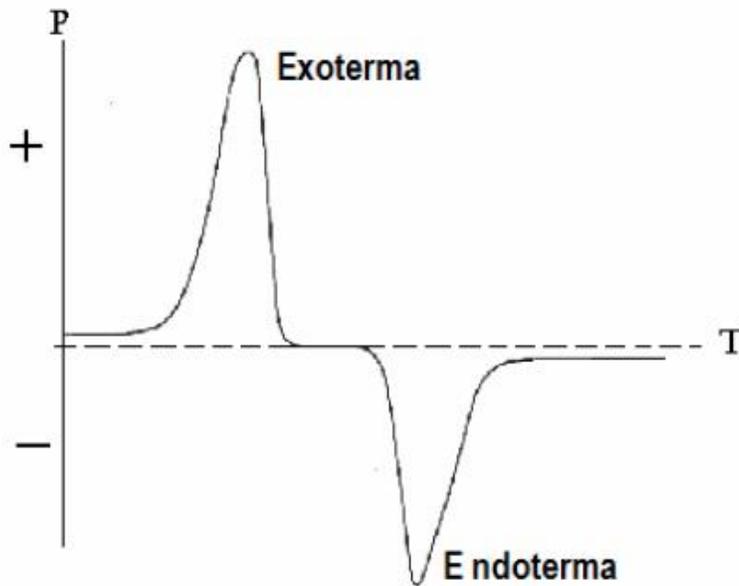


Figura 10: Termograma: Potencia versus Temperatura [54].

La técnica DSC puede ser utilizada también, para determinar cambios de segundo orden más sutiles tales como las transiciones vítreas, puesto que es ampliamente usada en la industria como instrumento de control de calidad debido a su aplicabilidad en valorar la pureza de las muestras. Sirve para caracterizar procesos como la fusión y la cristalización, así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g) de los polímeros. Las transiciones vítreas se presentan cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo, éstas transiciones aparecen como una alteración en la línea base de la señal DSC registrada, debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio de fase formal. A medida que la temperatura aumenta, un sólido amorfo se hará menos viscoso[83, 84, 85].

El análisis térmico de las membranas se realizó haciendo uso del equipo de Calorimetría de Barrido Diferencial de la Universidad Eafit. El equipo utilizado es mostrado en la figura 11, es el DSC Q200 de la TA instruments, posee una cámara para control de la atmósfera de Nitrógeno a 50ml/min.



Figura 11: Equipo DSC Q200.

En el análisis DSC se realizaron tres barridos de temperatura con un proceso de calentamiento a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El primer barrido se efectuó partiendo de -10°C hasta 180°C , este tratamiento se realiza con el fin de efectuar un borrado térmico, para evitar que el contenido de agua de las muestras apantalle la temperatura de transición vítrea. Un segundo barrido de enfriamiento se realizó hasta alcanzar nuevamente -10°C y observar posibles temperaturas de cristalización. Finalmente, el tercer barrido de temperatura se efectuó para determinar temperaturas de transición vítrea de las membranas se subió hasta los 250°C . En este último ensayo se pudo evidenciar cambios en la temperatura de transición vítrea de las membranas de polímeros electrolitos, los análisis se realizaron con la ayuda del software Universal Analisis de la TA Instrument y son mostrados en el capítulo de resultados. Éstas medidas se realizaron con una atmósfera de nitrógeno puro con un flujo de $50\text{ml}/\text{min}$.

3.2.2 Pruebas Reológicas

La caracterización reológica de las membranas se realizó con el equipo: reómetro rotacional C-VOR *Bohlin Instruments* mostrado en la figura 12 de platos planos paralelos de 20 mm de diámetro, de la marca Malvern. Se realizó un ensayo oscilatorio desde bajas velocidades de cizalla de 0.001 hasta altas velocidades de cizalla a 100s^{-1} a una temperatura de 250°C y un esfuerzo constante de 20Pa, trabajando en la zona viscoelástica lineal.



Figura 12: Fotografía del Reómetro C-VOR.

Se determinaron los módulos pérdida y almacenamiento en función de la temperatura, se dejó fija la frecuencia a 1Hz. En esta prueba se realizó un barrido de temperatura desde 50°C hasta 250°C . En las pruebas dinámicas es fundamental determinar con anterioridad la zona viscoelástica lineal, la cual permite definir el máximo punto de esfuerzo que promueve una deformación elástica en el material.

3.2.3 Espectroscopía de Impedancias

La espectroscopía de impedancia es una técnica utilizada para la investigación de las propiedades electroquímicas de materiales electrolíticos en el estado sólido, tales como: baterías, sensores, celdas combustibles [11], entre otros. Esta técnica es usada para caracterizar una amplia gama de materiales los cuales incluyen: polímeros, vidrios y cerámicos entre otros. Por medio de ésta técnica se determina la conductividad iónica de los sólidos electrolitos, es posible realizar estudios de pérdida dieléctrica como función de la temperatura y la frecuencia. Ha sido ampliamente usada para caracterizar el movimiento molecular y la relajación dieléctrica de los polímeros. Mediante la espectroscopía de impedancia, es posible obtener los valores reales (Z^*) y complejos (Z^{**}) de la impedancia de una muestra como función de la frecuencia, en un amplio rango. Recordemos que la impedancia total en un material se expresa de la siguiente forma[86]:

$$Z = Z^* - jZ^{**} \quad (3.1)$$

La parte real Z^* es la resistencia y la parte imaginaria es la reactancia que puede ser capacitiva e inductiva ($Z^{**}=Z^{**}_L-Z^{**}_C$). En este trabajo se realiza un montaje, donde la membrana de polímero electrolito se encuentra entre dos placas planas paralelas formando un condensador, por lo que la reactancia es capacitiva. Las partes real e imaginaria de la anterior expresión están dadas por:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (wRC)^2} \quad \text{y} \quad Z^{**} = \frac{wR^2C}{1 + (wRC)^2} \quad (3.2)$$

donde w es la frecuencia, R la resistencia eléctrica y C la capacitancia. Las expresiones anteriores están relacionadas mediante la siguiente ecuación:

$$\left(Z' - \frac{1}{2}R^2 \right) + Z''^2 = \frac{R^2}{4} \quad (3.3)$$

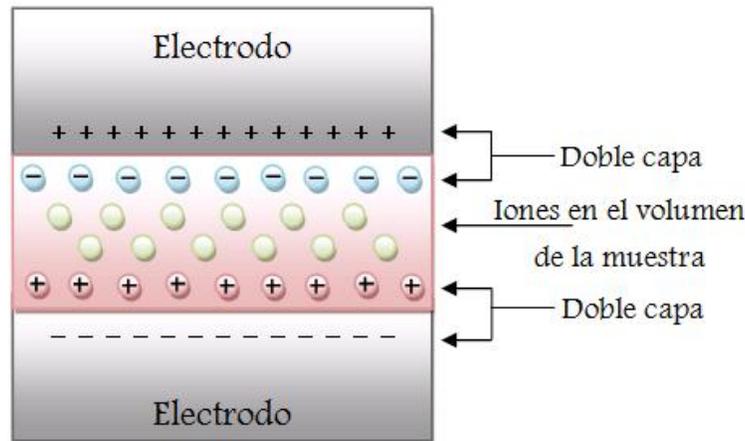


Figura 13: Condensador.

Una representación esquemática para el uso de esta técnica es mostrada en la figura 13, donde se observa la muestra entre los dos electrodos, en esta se indica el caso sencillo de la formación de una doble capa eléctrica en la interfaz entre la muestra y los electrodos con los iones. La doble capa es debida a que a bajas frecuencias, los iones móviles no pueden penetrar el electrodo debido al exceso de los iones de carga opuesta, que se depositan en la superficie de cada electrodo [54].

La doble capa produce un efecto capacitivo y normalmente es más alta que la capacitancia geométrica de la celda. La impedancia total en este modelo es la suma de la impedancia del circuito RC más la impedancia de las dos capacitancias C_e , como se muestra en la figura 14(e). Además, en esta figura se encuentra el circuito equivalente y la representación en el plano complejo en función de la frecuencia, donde se muestra la relación entre los componentes reales e imaginarios. Estos diagramas muestran como se comporta un sistema sobre un intervalo de frecuencias, llamados diagramas Nyquist o Cole-Cole. En este diagrama se observan dos regiones bien definidas, un semicírculo en el rango

de altas frecuencias el cual da cuenta de los procesos de transporte iónico en el electrolito, y una región lineal a bajas frecuencias que es la que corresponde al efecto producido por los electrodos bloqueantes[17]. En la figura 14 se encuentran también, el circuito equivalente, el valor de la impedancia y la representación en el plano complejo de (a) una resistencia pura, (b) una capacitancia pura, (c) combinación en serie y (d) combinación en paralelo [87].

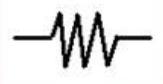
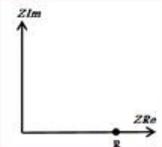
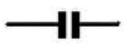
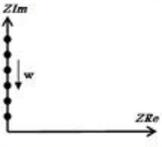
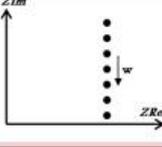
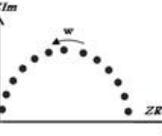
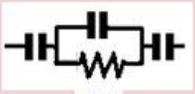
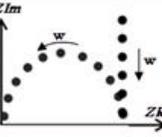
Circuito Equivalente	Impedancia	Gráfico complejo
 (a)	$Z = R + 0j$	
 (b)	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	
 (c)	$Z = R - \frac{j}{\omega C}$	
 (d)	$Z = \frac{R - j\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2}$	
 (e)	$Z = \frac{R - j\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} - \frac{2}{\omega C_s}$	

Figura 14: Circuito equivalente, valor de la impedancia y gráfico complejo correspondiente.

El equipo de medida utilizado para las medidas de impedancia fué el HP 4192A Multi-Frecuencia LCR METER, con un barrido de frecuencias de 20Hz a 5×10^6 Hz y un rango de temperatura desde 30°C hasta 150°C. Se realiza un montaje experimental como se muestra en la figura 15 para registrar las medidas en el barrido de frecuencias a diferentes temperaturas. Este equipo tiene la capacidad de medir: resistencia R, capacitancia C, inductancia L, módulo de la impedancia |Z|, factor de calidad Q, factor de disipación D, ángulo de fase δ , voltaje V, corriente I y la desviación estándar, para todo el rango de frecuencia.



Figura 15: Fotografía del montaje experimental para las medidas de impedancia.

3.3 PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Las membranas de polímeros electrolitos se realizaron por el método de disolución. los componentes se disolvieron con agua desionizada agitando vigorosamente (Figura 16a) a una temperatura de 80°C hasta alcanzar completa disolución, posteriormente se dejaron agitando durante dos días. Luego se depositan en una caja petri y se dejan reposar durante tres días en un desecador. Una vez preparadas las mezclas se llevan al horno de vacío (Figura 16b) para secarlas a 40°C hasta obtener membranas lisas y uniformes como se muestra en la figura 17.



(a) Disolución de la mezcla en el agitador magnético



(b) Secado en el horno a 40°C .

Figura 16: Preparación de las membranas poliméricas.



(a) Polialcohol de Vinilo puro.

(b) PVOH-40%+PEG1500-30%+LiClO₄-30%.

Figura 17: Membranas poliméricas.

Parte IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS TÉRMICO

4.1.1 Efecto de la adición de PEG y LiClO_4 en las relajaciones térmicas del PVOH.

Los termogramas presentados muestran el flujo de calor (W/g) en función de la temperatura en grados centígrados. En la figura 18 se presentan los termogramas para los polímeros puros. En éstos se puede observar la temperatura de transición vítrea del Polialcohol de Vinilo puro a $76,02^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión a $228,24^\circ\text{C}$. Para el Polietilenglicol puro se presenta una temperatura de fusión a $21,40^\circ\text{C}$ para el PEG600, $40,98^\circ\text{C}$ para el PEG1000 y $50,76^\circ\text{C}$ para el PEG1500, como es de esperarse a mayor peso molecular del PEG mayor es la temperatura de fusión y mayor es la energía requerida para fundirse.

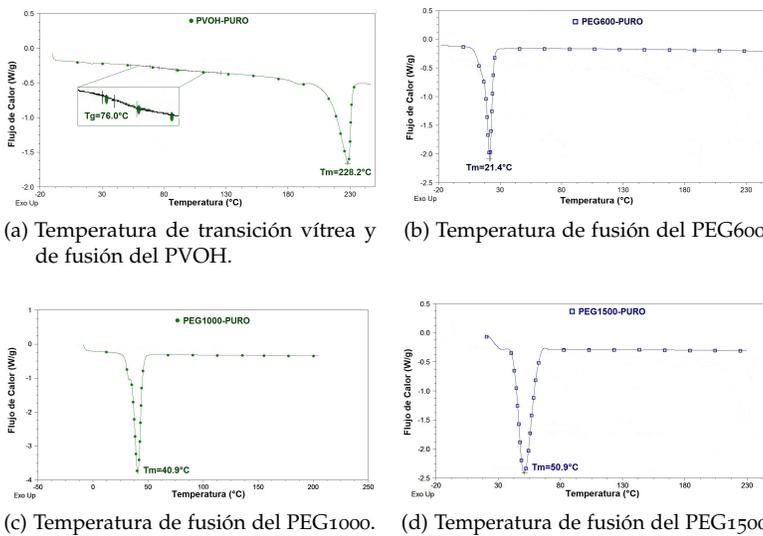


Figura 18: Temperaturas de los polímeros puros.

En las figuras 19, 20 y 21 se presentan los termogramas en el tercer barrido de temperatura para los sistemas poliméricos PVOH y PEG con diferentes pesos moleculares de 600, 1000 y 1500 respectivamente. En éstos termogramas se puede distinguir que la profundidad de los picos cambia proporcionalmente de acuerdo al porcentaje incluido de cada uno de los polímeros. En los termogramas de polímeros podemos manifestar que el Polietilenglicol está actuando como una sustancia inerte ya que no altera el comportamiento de la matriz principal en función de la temperatura.

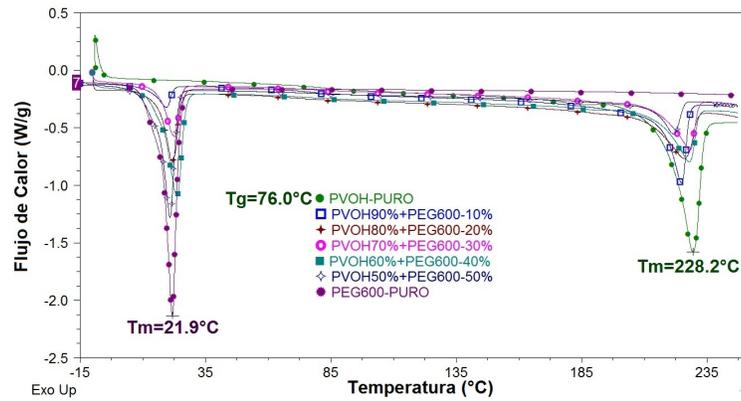


Figura 19: Termogramas del sistema PVOH + PEG600 para diferentes concentraciones.

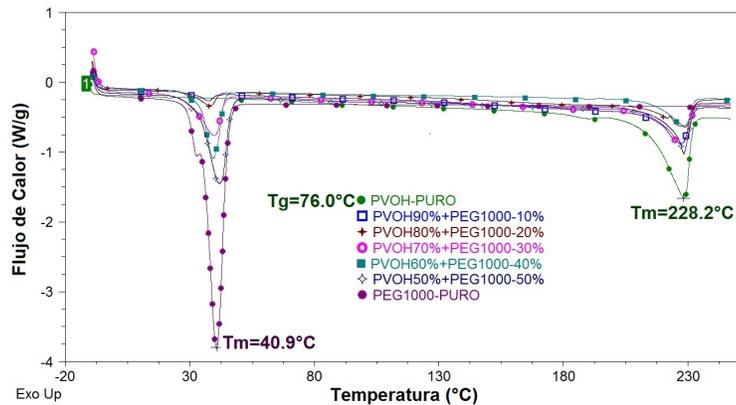


Figura 20: Termogramas del sistema PVOH + PEG1000 para diferentes concentraciones.

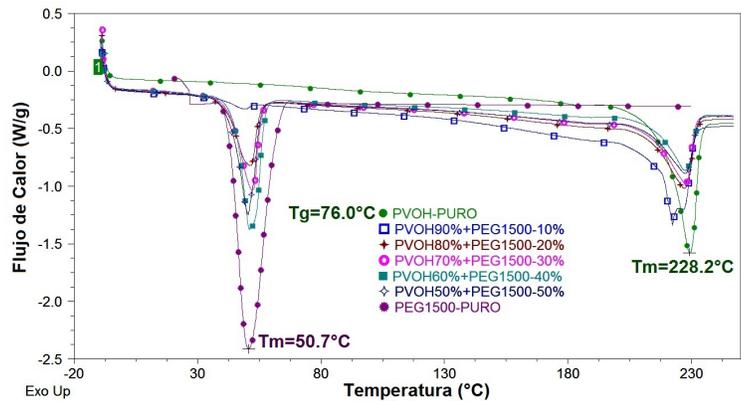


Figura 21: Termogramas del sistema PVOH + PEG1500 para diferentes concentraciones.

En la figura 22 se presenta los termogramas para el sistema PVOH + LiClO_4 en el tercer barrido de temperatura para diferentes concentraciones. En esta se aprecia para el PVOH puro la temperatura de Transición vítrea a $76,02^\circ\text{C}$ y la temperatura fusión a $229,32^\circ\text{C}$. Se evidencia que a mayor contenido de sal la temperatura de transición vítrea

se desplaza a un menor valor, lo que da cuenta que se está generando un aumento en la movilidad de los segmentos.

Se analiza además, que con la adición del electrolito la mezcla pierde su estructura cristalina, con lo que se puede manifestar que la sal forma una estructura compleja dentro de la matriz, ya que los átomos de Li se unen a los grupos químicos del PVOH, restringiendo la organización molecular del PVOH y como consecuencia la desaparición casi total de sectores cristalinos. De ahí que en los termogramas se observe una aparente eliminación de la temperatura de fusión.

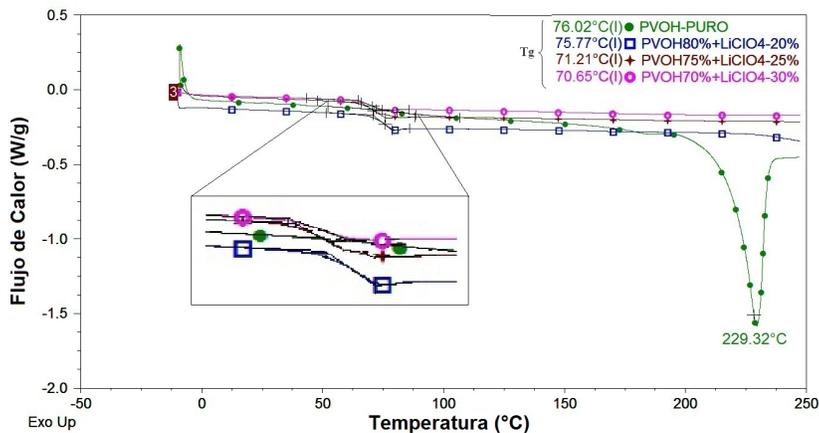


Figura 22: Termogramas del sistema PVOH + PEG600 + LiClO₄ para diferentes concentraciones.

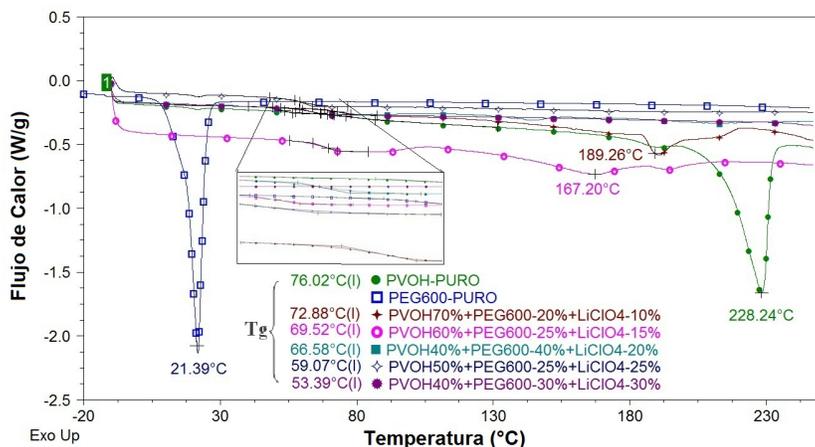


Figura 23: Termogramas del sistema PVOH + PEG600 + LiClO₄ para diferentes concentraciones.

Los termogramas para el sistema PVOH + PEG600 + LiClO₄ son mostrados en la figura 23. El PEG600 presenta una temperatura de fusión a 21,84°C y el PVOH de 228,24°C, que se observan únicamente cuando los polímeros están puros y no se presenta fusión cuando las membranas contienen sal. Al adicionar el electrolito se mejora la fracción de complejos, disminuyendo la cristalización y difuminando la temperatura de fusión. Adicionalmente se analiza un desplazamiento

de la temperatura de transición vítrea a un menor valor a medida que el contenido de sal aumenta. Comenzando en 76,02°C para el PVOH puro y alcanza una temperatura de 53,39°C para el sistema con una mayor concentración de sal.

En principio, la sal disminuye la Tg en los sistemas PVOH + LiClO₄ hasta alcanzar una Tg de 70,65°C. Sin embargo, cuando se adiciona Polietilenglicol a las membranas se tiene una mayor movilidad de los segmentos de cadena revelado por un mayor desplazamiento de temperatura en la Tg. En otras palabras, al agregar PEG al sistema polímero+sal permite un mayor desplazamiento de la Tg hasta alcanzar 53,39°C para el sistema PVOH-40% + PEG600-30% + LiClO₄-30%.

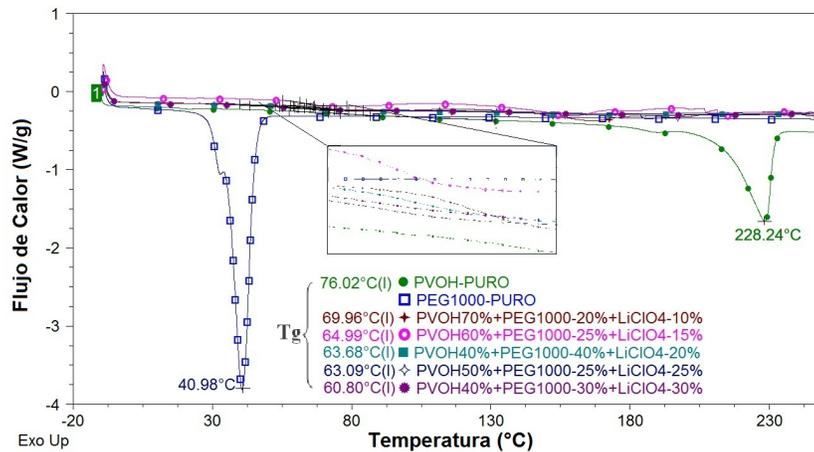


Figura 24: Termogramas del sistema PVOH + PEG1000 + LiClO₄ para diferentes concentraciones.

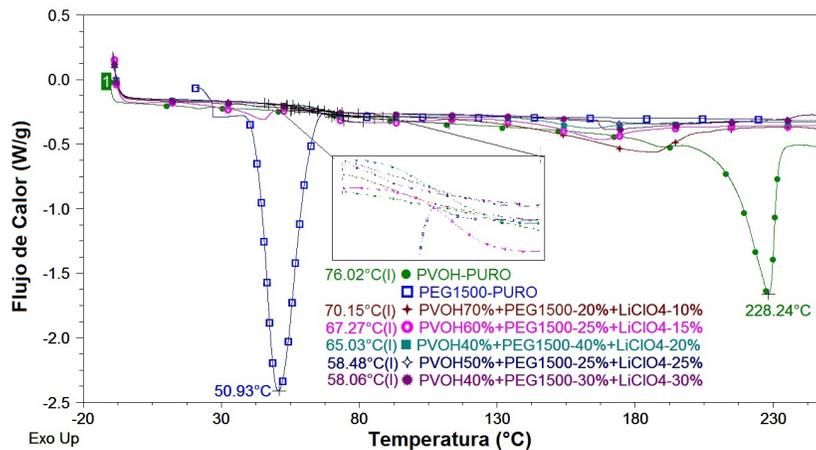


Figura 25: Termogramas del sistema PVOH + PEG1500 + LiClO₄ para diferentes concentraciones.

El comportamiento de los sistemas con PEG1000 y PEG1500 fue muy similar al del sistema con PEG600, en las figuras 24 y 25 se pueden ver los termogramas para los sistemas PVOH+ PEG1000+ LiClO₄ y PVOH+ PEG1500+ LiClO₄ respectivamente. En estos termogramas se observa la temperatura de fusión de los PEG1000 y PEG 1500 puros a

40,98°C y 50,76°C respectivamente, lo que nos muestra nuevamente que junto con el PEG600 (figura 23), la temperatura de fusión del Polietilenglicol aumenta a medida que aumenta el peso molecular. En general, las membranas de polímeros electrolitos PVOH + PEG + LiClO₄ presentan una disminución de la temperatura de transición vítrea con el aumento de contenido del electrolito (ver cuadro 4). Para los sistemas con PEG1000 el desplazamiento de la T_g fue de 15°C y los de PEG1500 de 18°C.

T _g °C CON % DE SAL	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %
PVOH+LiClO ₄	75.7	-	71.2	-	70.6
PVOH+PEG600+LiClO ₄	72.8	69.5	66.6	59.1	53.4
PVOH+PEG1000+LiClO ₄	69.9	64.9	63.7	63.1	60.8
PVOH+PEG1500+LiClO ₄	70.1	67.3	65.0	58.5	58.0

Cuadro 4: Temperaturas de transición vítrea de todos los sistemas.

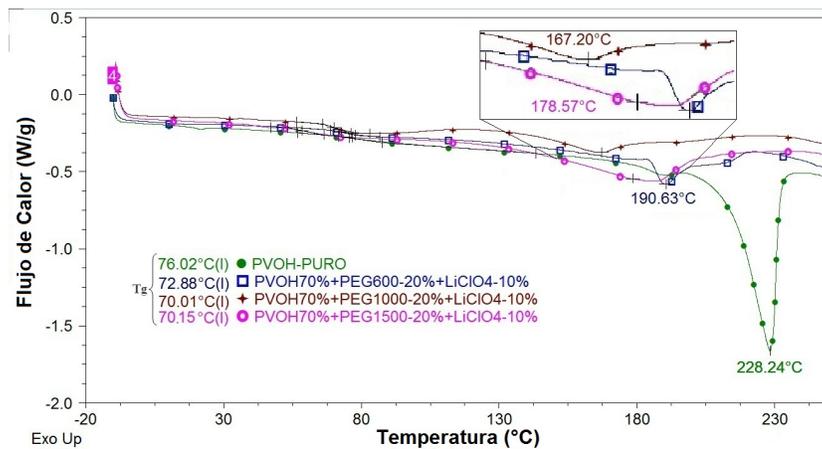


Figura 26: Termogramas del sistema PVOH - 70% + PEG - 20% + LiClO₄ - 10% para diferentes pesos moleculares.

Se analiza también los termogramas con iguales porcentajes de Polialcohol de Vinilo, Polietilenglicol y Perclorato de Litio para los tres diferentes pesos moleculares del PEG estudiados. En las figuras 26, 27, 28, 29 y 30 se muestran los resultados para todas las concentraciones elaboradas con los diferentes pesos moleculares del PEG.

En todos los termogramas se puede notar que hay un desplazamiento de la temperatura de transición vítrea de la matriz principal PVOH y el desvanecimiento de la temperatura de fusión. En los sistemas mostrados en dichas gráficas se contempla una temperatura de transición vítrea menor a medida que aumenta el peso molecular del PEG, excepto para el sistema PVOH-40% + PEG-30% + LiClO₄-30%. Se percibe además que a medida que disminuye la concentración del electrolito en los sistemas, los termogramas exhiben pequeños picos de temperatura de fusión en 26, 27 y 28, que se ven desvanecidos completamente en 29 y 30. Confirmando la formación de sales complejas que disminuyen

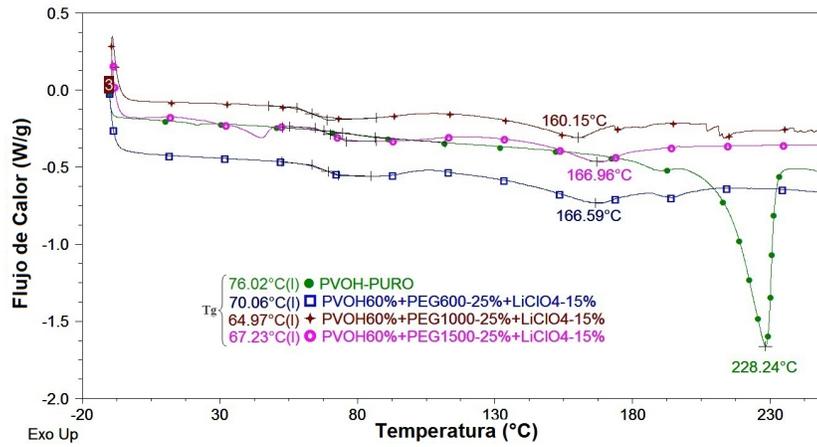


Figura 27: Termogramas del sistema PVOH – 60 % + PEG – 25 % + LiClO₄ – 15 % para diferentes pesos moleculares.

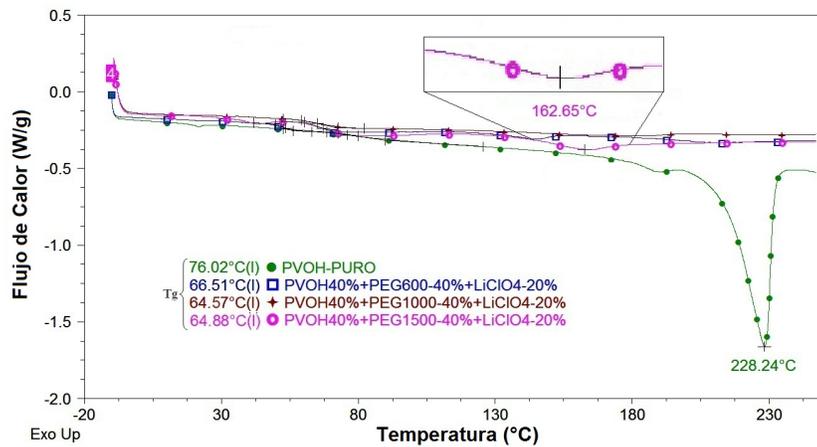


Figura 28: Termogramas del sistema PVOH – 40 % + PEG – 40 % + LiClO₄ – 20 % para diferentes pesos moleculares.

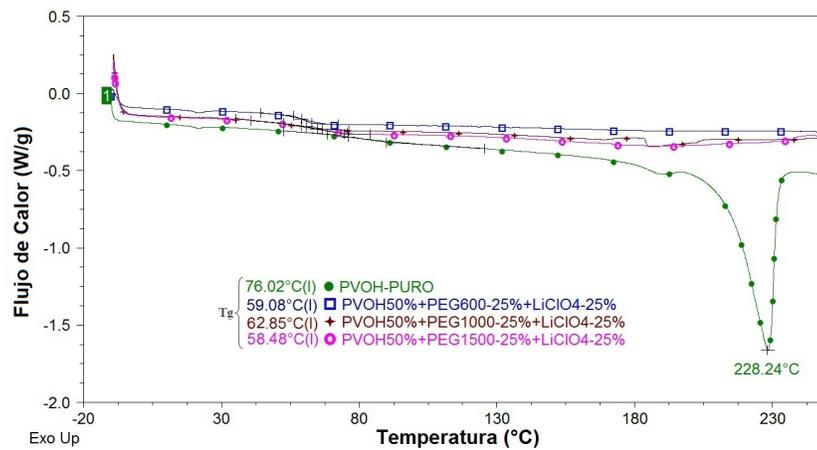


Figura 29: Termogramas del sistema PVOH – 50 % + PEG – 25 % + LiClO₄ – 25 % para diferentes pesos moleculares.

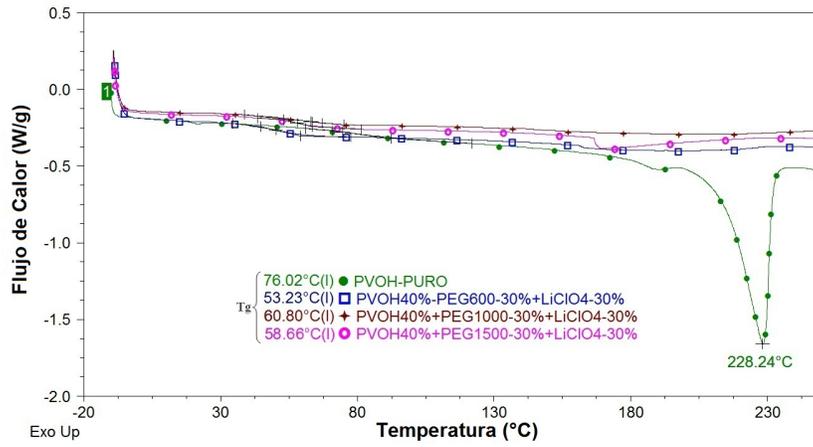


Figura 30: Termogramas del sistema PVOH – 40 % + PEG – 30 % + LiClO₄ – 30 % para diferentes pesos moleculares.

la cristalinidad de los polímeros base produciendo un aumento de la movilidad de los segmentos.

4.2 ANÁLISIS REOLÓGICO

Las curvas reológicas para el sistema Polialcohol de Vinilo con adición de Perclorato de Litio se presentan en la figura 31. En las gráficas de viscosidad versus velocidad de cizalla se observa la disminución de la viscosidad con el aumento de la velocidad de cizalla. En principio a bajas velocidades de cizalla la viscosidad presenta un mayor valor del orden de 10^6 Pa, cuando comienza a aumentar la velocidad en el ensayo oscilatorio, el comportamiento cambia ocasionando variaciones en los valores de viscosidad, lo que da cuenta que las altas frecuencias dan lugar a una pérdida de la estructura y una alineación de las cadenas poliméricas. Este comportamiento indica que se produce una mayor separación entre las cadenas y dan como resultado una disminución en la viscosidad del material. Dicha conducta está asociada a los materiales pseudoplásticos [88].

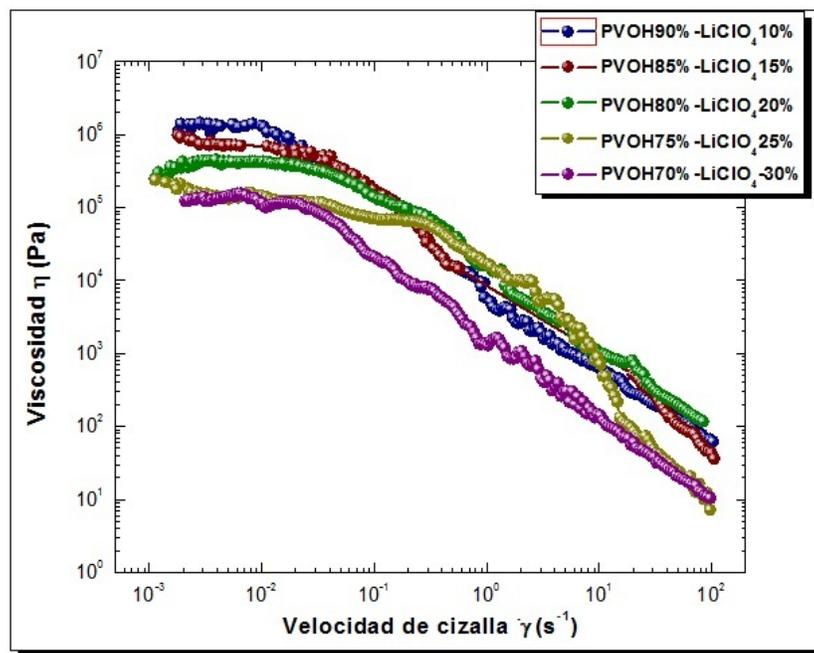


Figura 31: Curva reológica del sistema PVOH + LiClO₄.

En ésta misma figura se observa que la formación del complejo Polímero-Sal presenta un comportamiento inestable debido a las modificaciones en la estructura cristalina como se corroboró en los resultados DSC. Las sales de Li añadidas a la matriz principal al modificar la estructura cristalina disminuyen los valores de viscosidad presentando menor oposición a deformarse.

Las membranas de polímeros electrolitos fabricadas con Polietilenglicol tuvieron una conducta similar, donde se ve reducida la viscosidad con el aumento en la velocidad de cizalla como se observa en las figuras 32, 33 y 34 para las diferentes concentraciones de PEG600, PEG1000 y PEG1500 respectivamente. La viscosidad se ve disminuída no solo para las membranas con mayor contenido del electrolito, sino con mayor peso molecular del PEG en dos órdenes de magnitud. Lo que indica que a mayor peso molecular del PEG mayor alineación se presenta en

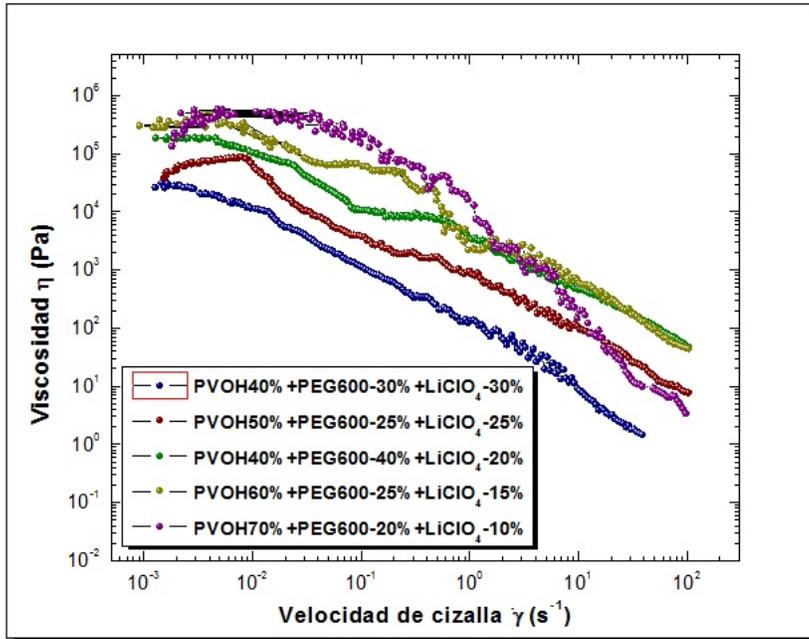


Figura 32: Curva reológica del sistema PVOH + PEG600 + LiClO₄.

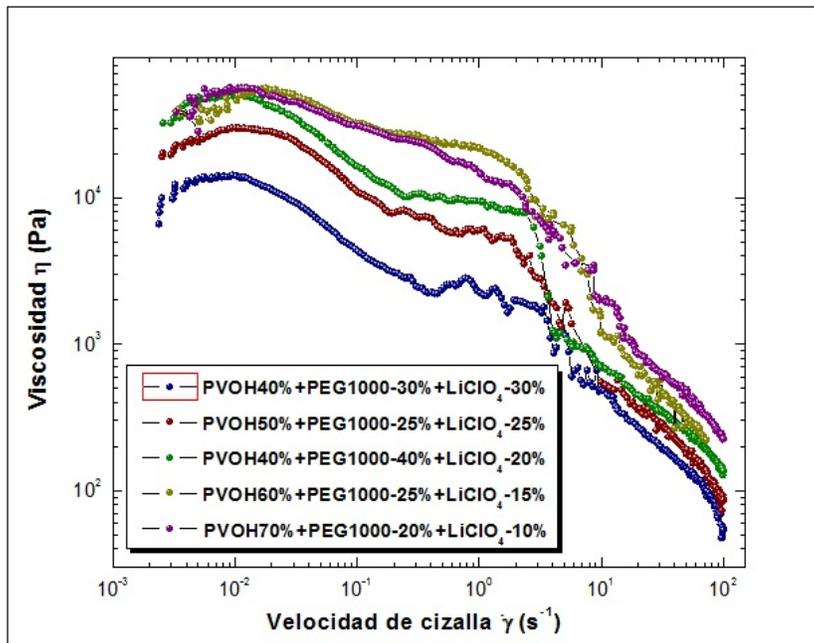
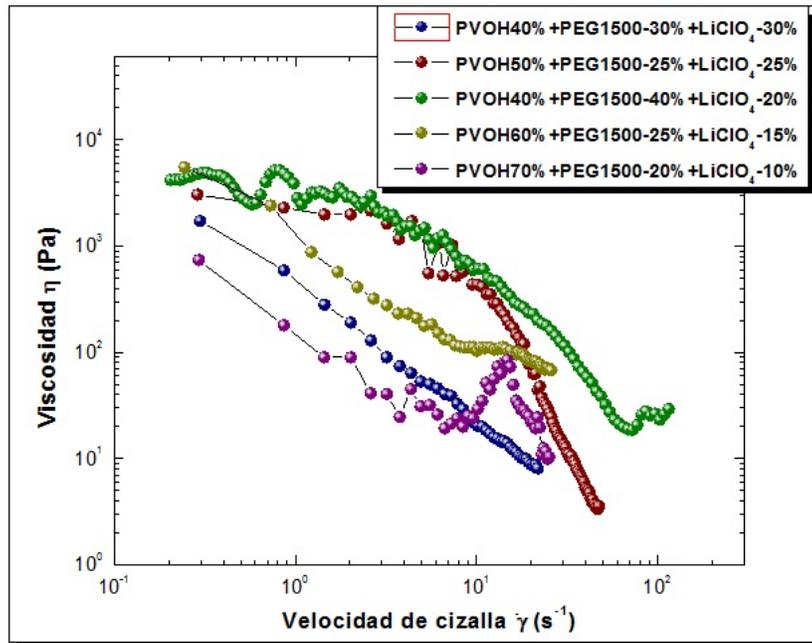
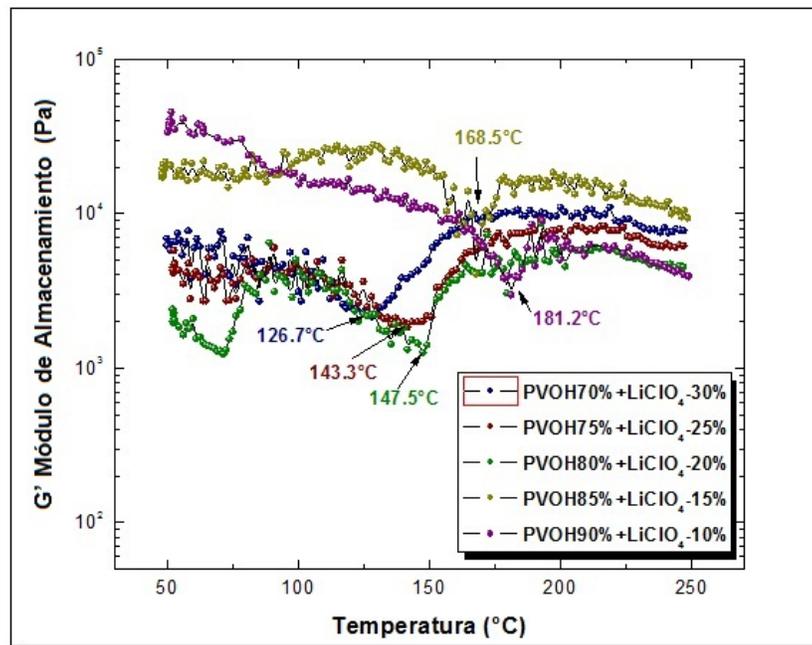


Figura 33: Curva reológica del sistema PVOH + PEG1000 + LiClO₄.

las cadenas, mostrando un comportamiento inestable en las membranas preparadas con PEG1500.

El comportamiento reológico en función de la temperatura es estudiado mediante los módulos de almacenamiento y de pérdida. En la figura 35 se encuentran las curvas del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+ LiClO₄. Se analiza que G'

Figura 34: Curva reológica del sistema PVOH + PEG1500+ LiClO₄.Figura 35: Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+ LiClO₄.

comienza a disminuir su valor con el aumento de temperatura hasta una temperatura crítica atribuida a un comportamiento tipo sólido. Con el incremento de la sal el grado de cristalización es lo suficientemente bajo, de esta forma el módulo de almacenamiento puede caer de manera más pronunciada al aumentar la temperatura, reflejando los cambios en la movilidad molecular en los dominios amorfos [89].

A mayor cambio en G' que se presenta en el rango de temperatura es probablemente un indicativo de mayor comportamiento amorfo [53].

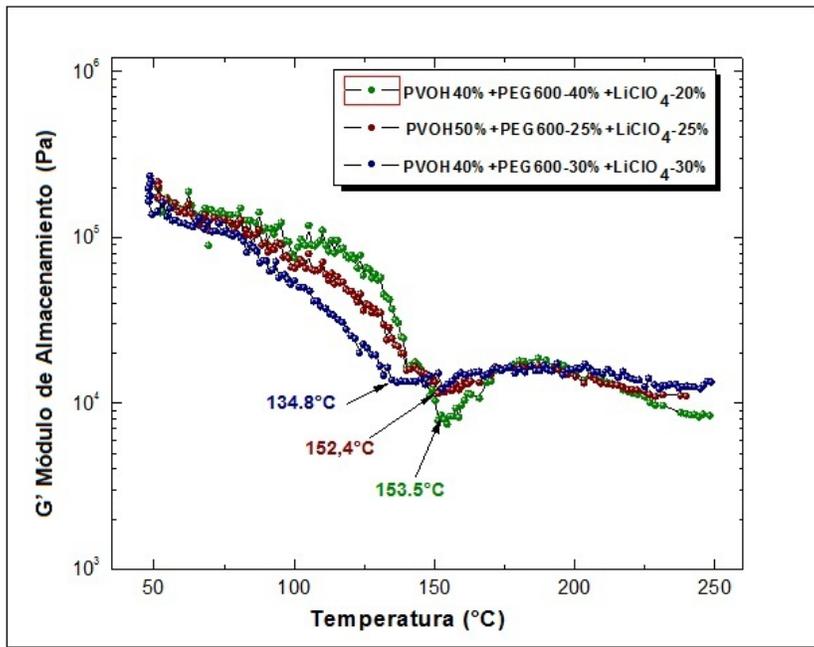


Figura 36: Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+ PEG600 + LiClO₄.

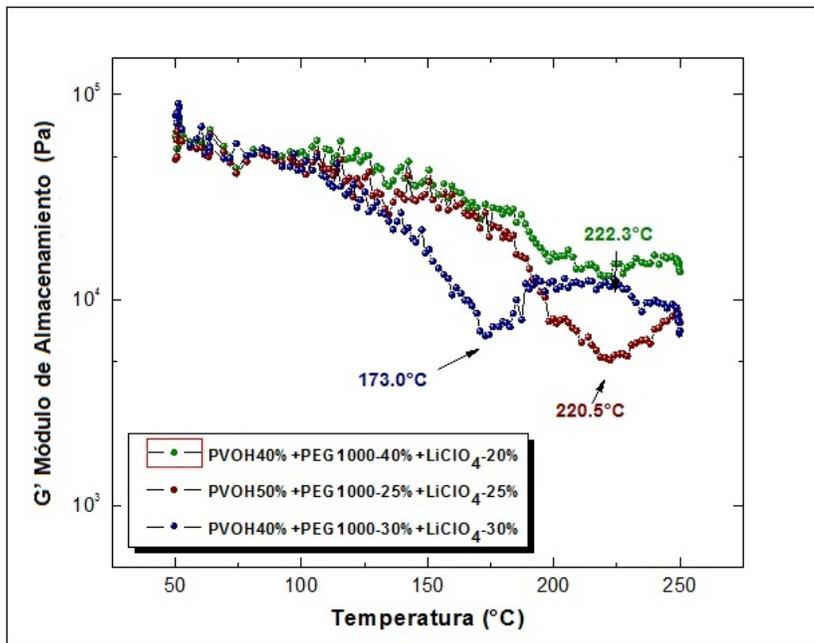


Figura 37: Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+ PEG1000 + LiClO₄.

En las figuras 36, 37 y 38 se presentan las curvas módulo de almacenamiento versus la temperatura para las membranas con adición de

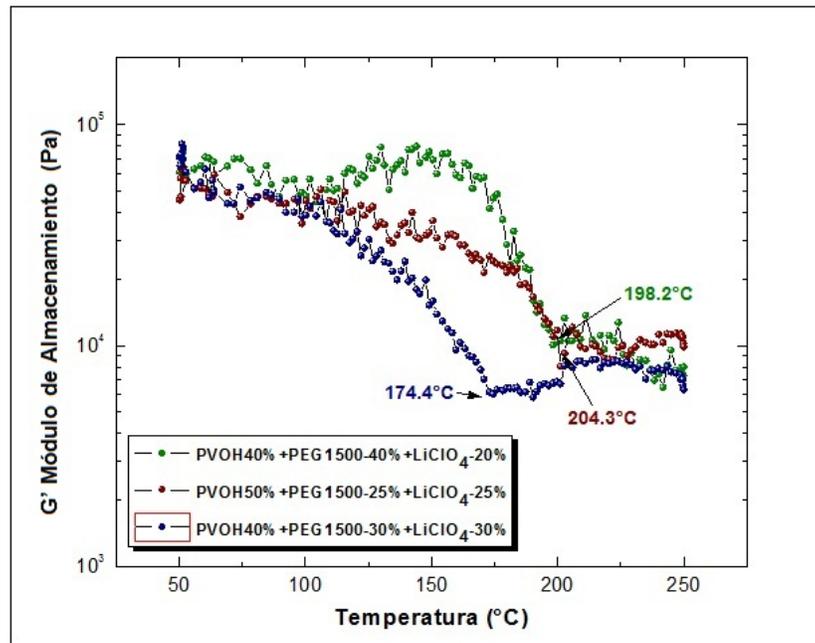


Figura 38: Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para el sistema PVOH+ PEG1500 + LiClO₄.

Polietilenglicol con peso molecular de 600, 1000 y 1500 respectivamente. Se encuentran sólo los sistemas con alta concentración de sal, ya que los otros sistemas no presentaron un comportamiento estable. El comportamiento indica que a medida que el contenido del electrolito aumenta, el sistema presenta pérdida de la estructura cristalina generando un cambio mayor del módulo de pérdida a mayor temperatura. Cuando se modifica el sistema con el aumento del peso molecular del Polietilenglicol, la temperatura a la cual cae el módulo de almacenamiento es mayor mostrando que el aumento en el peso molecular del PEG modifica mayormente la movilidad molecular.

La comparación entre los módulos de almacenamiento y de pérdida en función de la temperatura se encuentran en la figura 39 para el sistema PVOH₄₀%+ PEG₆₀₀₋₃₀% LiClO₄₋₃₀%. La temperatura mostrada está en el rango de 50°C hasta 250°C, desde el inicio del barrido hasta una temperatura de 134°C se observa que el módulo de almacenamiento G' es mayor que el módulo de pérdida G'' , indicando así que las membranas tienen un comportamiento típico de un material tipo gel rígido o sólido elástico. Los comportamientos de los módulos G' y G'' son similares en todo el rango de medida para todas los sistemas de polímeros electrolito, que a partir de temperatura ambiente son mecánicamente estables y luego cuando sobrepasan una temperatura de alrededor de 150°C actúan como un líquido viscoso volviéndose un material mecánicamente inestable. Este comportamiento indica que estos sistemas tienen buena estabilidad mecánica en un amplio rango de temperatura, asociada al carácter de un gel rígido de estos polímeros. Cuando se sobrepasa dicha temperatura el módulo de almacenamiento es menor que el módulo pérdida ($G' < G''$) y cuando esto ocurre las membranas presentan un comportamiento de un líquido viscoso y hay disipación de energía durante la deformación [53]. Las temperaturas

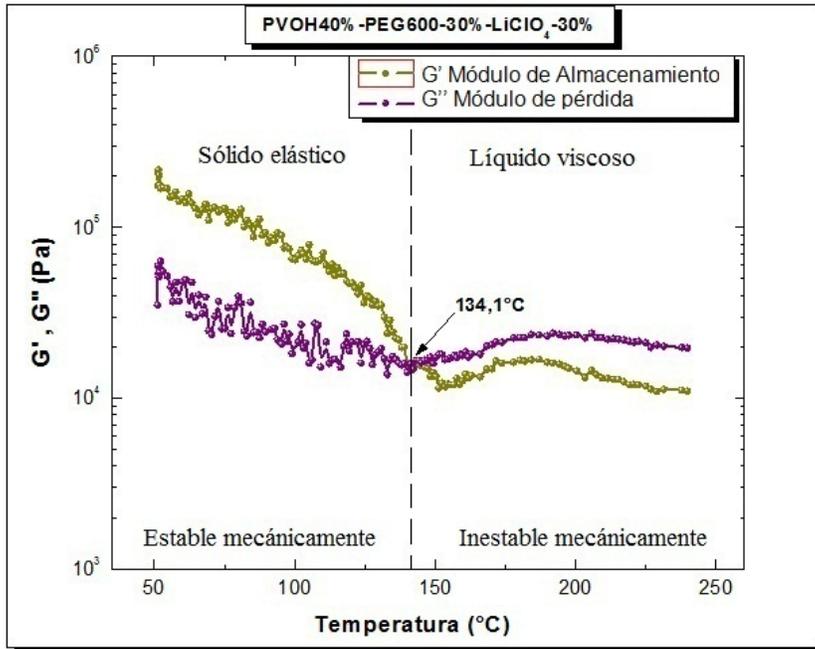


Figura 39: Módulo de almacenamiento y Módulo de pérdida en función de la temperatura para el sistema PVOH40% + PEG600-30% + LiClO₄ – 30%.

hasta las cuales los sistemas de polímeros electrolitos son mecánicamente estables se muestran en el cuadro 5.

T ^o C DEL SISTEMA	LiClO ₄ -20 %	LiClO ₄ -25 %	LiClO ₄ -30 %
PVOH+LiClO ₄	147.5 ^o C	143.3 ^o C	126.7 ^o C
PVOH+PEG600+LiClO ₄	153.5 ^o C	152.4 ^o C	134.8 ^o C
PVOH+PEG1000+LiClO ₄	222.3 ^o C	220.5 ^o C	173.0 ^o C
PVOH+PEG1500+LiClO ₄	198.2 ^o C	204.3 ^o C	174.4 ^o C

Cuadro 5: Temperatura a la cual los sistemas son mecánicamente estables.

4.3 ANÁLISIS ELÉCTRICO

La caracterización eléctrica de las membranas poliméricas electrolíticas se efectuaron con un tratamiento térmico desde 30°C hasta 120°C. Cada 10°C de temperatura se tomaron ciento cincuenta datos haciendo un barrido de frecuencias desde 20Hz hasta 5x10⁶Hz, obteniendo los valores de: Fase δ , Impedancia parte real Z' , Impedancia parte imaginaria Z'' , permitividad parte real ϵ' , permitividad parte imaginaria ϵ'' y Módulo imaginario M'' . En esta sección se presenta el análisis y los resultados de conducción iónica y relajación dieléctrica de las membranas de polímeros electrolitos.

4.3.1 Conductividad Iónica

4.3.1.1 Diagrama Nyquist

SISTEMA PVOH+LiClO₄ En el análisis eléctrico de los sistemas de polímeros electrolitos se determinan los diagramas Nyquist, ya que éstos permiten determinar los valores de la conductividad iónica. En dichos diagramas se presenta la relación de la impedancia compleja respecto a la impedancia real en función de la temperatura. El amplio barrido de frecuencias va en aumento de derecha a izquierda como es indicado por el sentido de la flecha en la figura 40 para el sistema PVOH₇₀% + LiClO₄ - 10%.

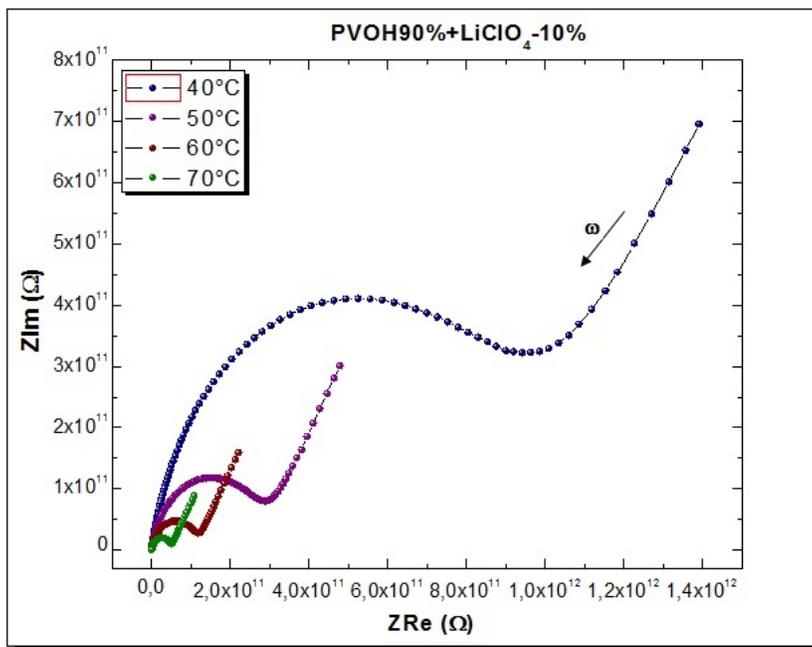


Figura 40: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH90% + LiClO₄ - 10% para diferentes temperaturas.

Los diagramas Nyquist para el sistema polímero-sal se presentan en las figuras 40, 41, 42 y 43. En éstas se presenta un tramo típico de una medida de impedancia imaginaria versus impedancia real, la cual exhibe una región lineal a bajas frecuencias en la parte derecha del

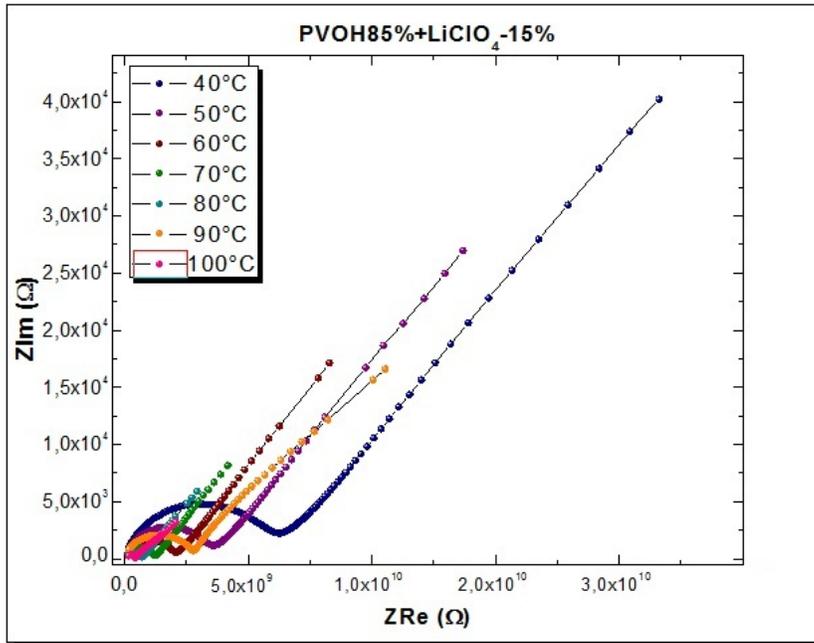


Figura 41: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH85 % + LiClO₄ – 15 % para diferentes temperaturas.

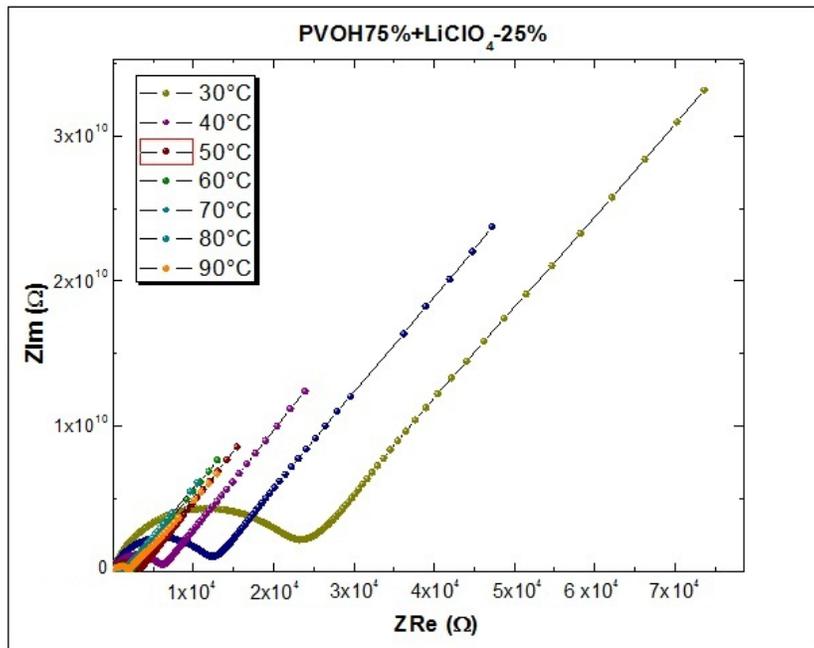


Figura 42: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH75 % + LiClO₄ – 25 % para diferentes temperaturas.

diagrama, este comportamiento es debido al aporte de los electrodos bloqueantes. Es decir, las cargas se polarizan en la interfaz debido a que el campo externo aplicado cambia muy lentamente. Se presenta

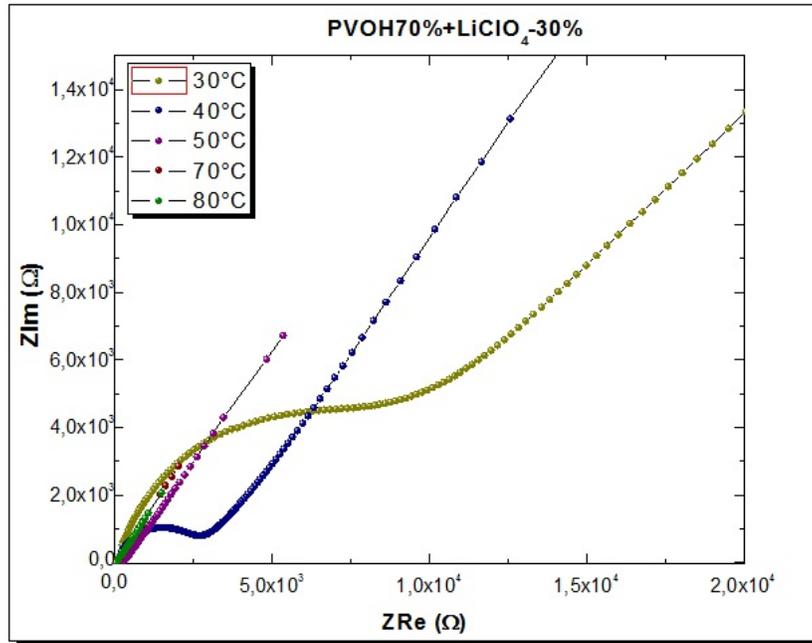


Figura 43: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH70 % + LiClO₄ – 30 % para diferentes temperaturas.

además, al lado izquierdo de cada figura una segunda región de forma semicircular correspondiente al rango de altas frecuencias que permite establecer la resistencia del bloque. Se observa también, que a medida que la temperatura de las diferentes concentraciones aumenta, los valores reales e imaginarios de la impedancia disminuyen, obteniendo así un valor menor de la resistencia del bloque, indicando que la temperatura es fuertemente influyente sobre los resultados eléctricos en este tipo de materiales.

En relación a la concentración de Perclorato de Litio LiClO₄ se observa que los valores de impedancia real y compleja disminuyen en varios órdenes de magnitud con la adición de la sal. De 10¹²Ω para el sistema PVOH90 % + LiClO₄ – 10 % hasta 10⁴Ω para la concentración PVOH70 % + LiClO₄ – 30 %. Los diagramas Nyquist muestran que la resistencia de las membranas de polímeros electrolitos disminuye en la medida que aumenta la concentración de sal.

SISTEMA PVOH+PEG600+LiClO₄ Los diagramas Nyquist de las membranas con la adición de Polietilenglicol (PEG600) son mostrados en las figuras 44, 45, 46 y 47. Se muestran en un rango de temperatura de 30°C a 70°C debido a la enorme variación de los valores de impedancia real e imaginaria en función de la temperatura. En éstas gráficas se observa el aporte de los electrodos bloqueantes a bajas frecuencias, reflejado en la región lineal y la región semicircular a altas frecuencias que determina la resistencia del sistema. Igualmente, se contempla la disminución de los valores de la impedancia a medida que la temperatura va en aumento. La inclusión del PEG600 a las membranas de polímeros electrolitos ha favorecido aún más la disminución de la resistencia del bloque. Para el sistema PVOH70 % + PEG600-20 % + LiClO₄ – 10 % presenta valores

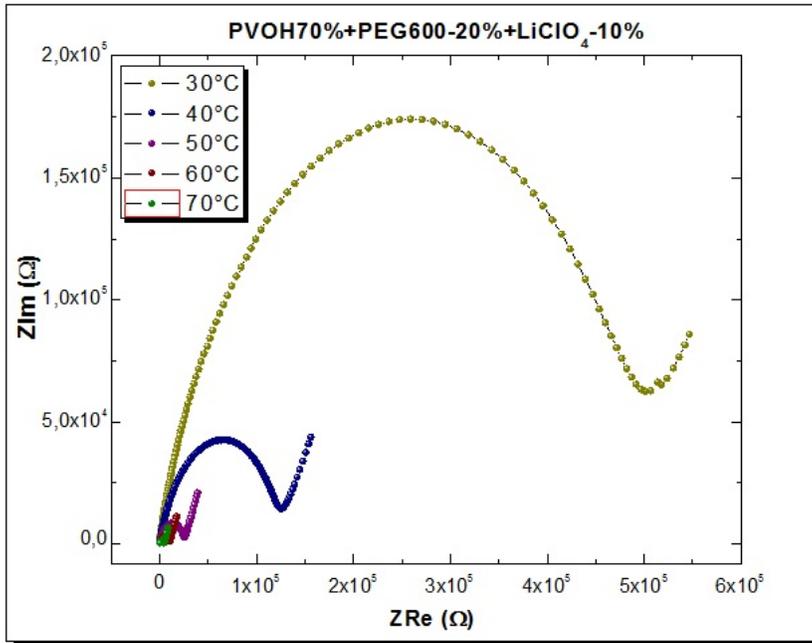


Figura 44: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH70% + PEG600-20% + LiClO₄ – 10% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

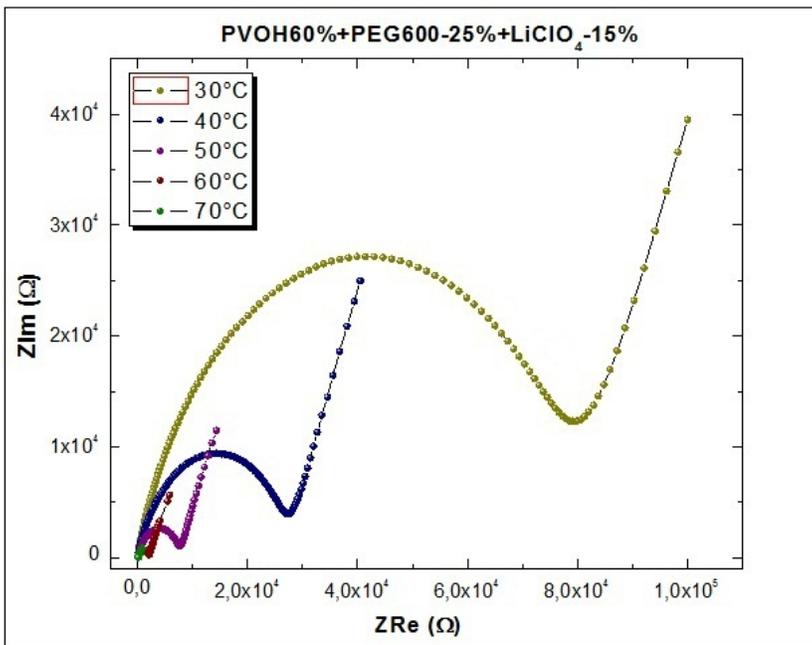


Figura 45: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH60% + PEG600-25% + LiClO₄ – 15% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

de impedancia del orden de $10^5 \Omega$ y alcanza valores de $10^2 \Omega$ para la concentración PVOH40% + PEG600-30% + LiClO₄ – 30%. Con estos resultados se puede ver como se mejora el sistema polímero-sal cuando se incluye el Polietilenglicol.

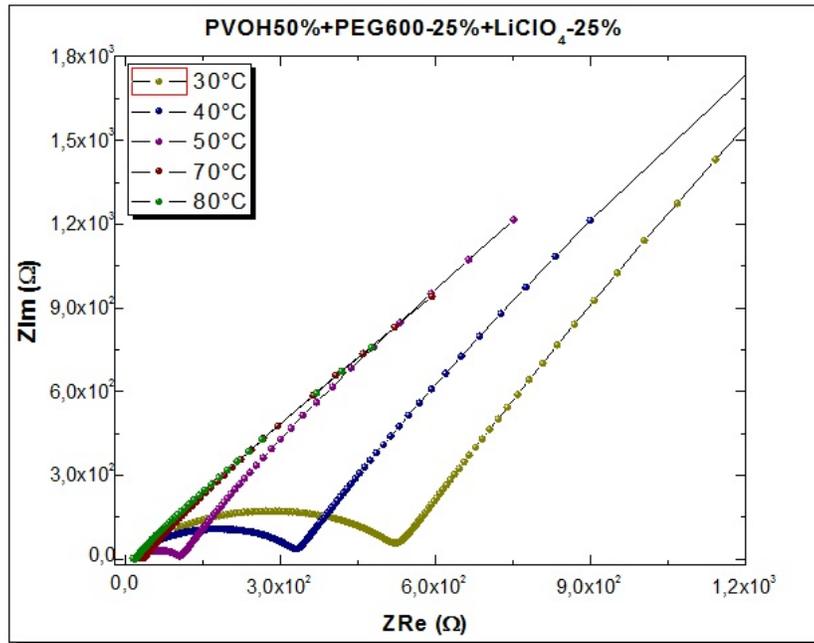


Figura 46: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH₅₀% + PEG600-25% + LiClO₄ – 25% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

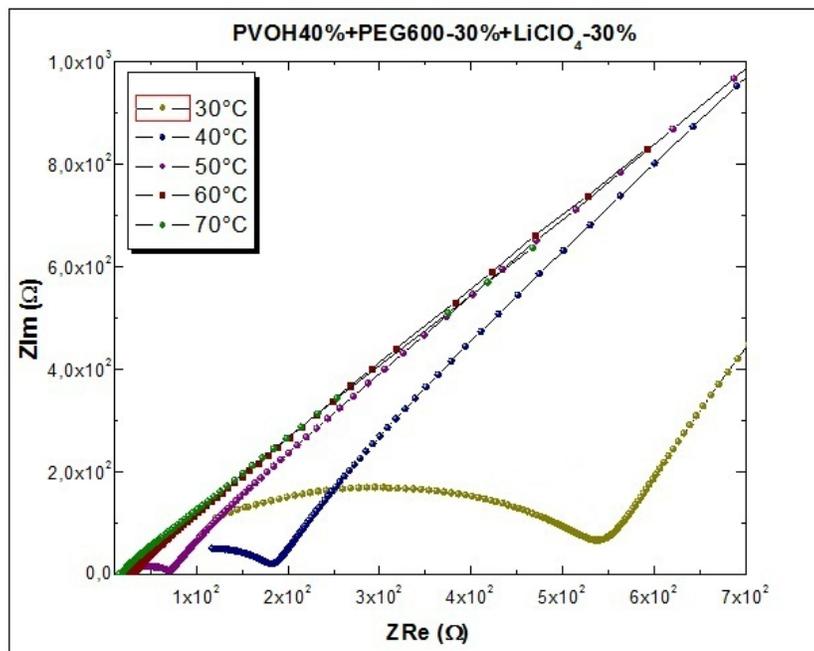


Figura 47: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH₄₀% + PEG600-30% + LiClO₄ – 30% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

SISTEMA PVOH+PEG1000+LiClO₄ Como hemos visto, los valores de la impedancia en los diagramas Nyquist se ven reducidos tanto en función de la temperatura, el aumento del electrolito y con la adición

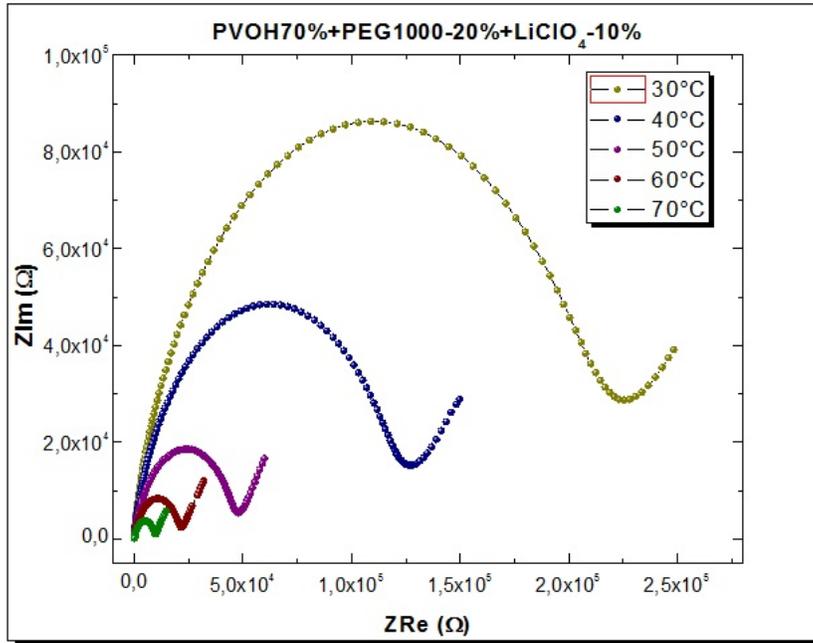


Figura 48: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH70 % + PEG1000-20 % + LiClO₄ – 10 % para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

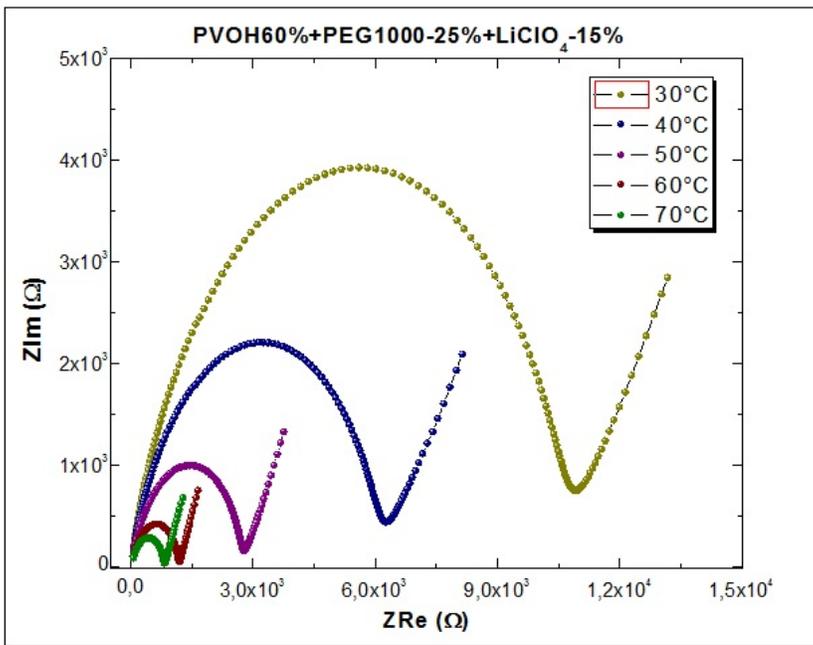


Figura 49: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH60 % + PEG1000-25 % + LiClO₄ – 15 % para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

de Polietilenglicol al sistema. Cuando se incrementa el peso molecular al PEG los resultados también varían haciendo disminuir aún más la resistencia de las membranas. En las figuras 48, 49, 50 y 51 se muestran los diagramas Nyquist para el sistema PVOH + PEG1000 + LiClO₄. En

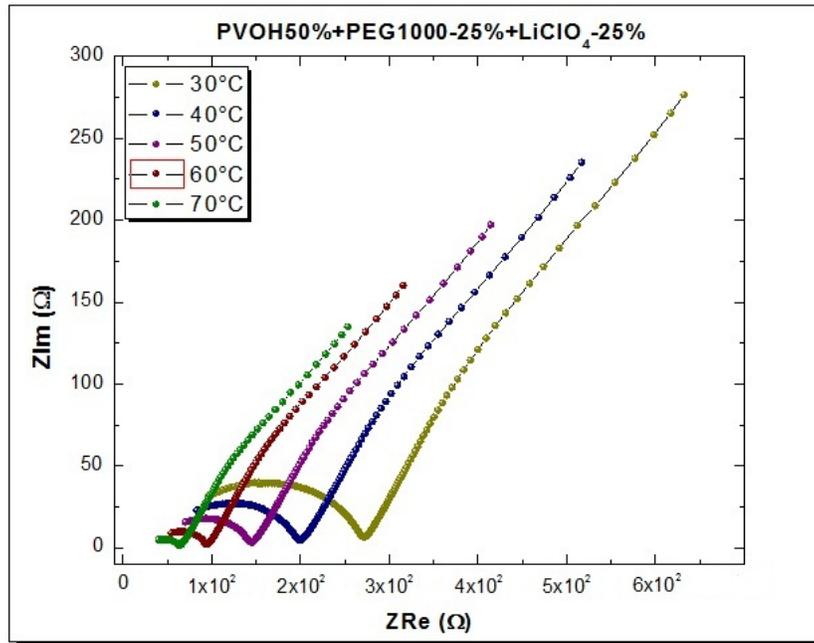


Figura 50: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH50% + PEG1000-25% + LiClO₄ – 25% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

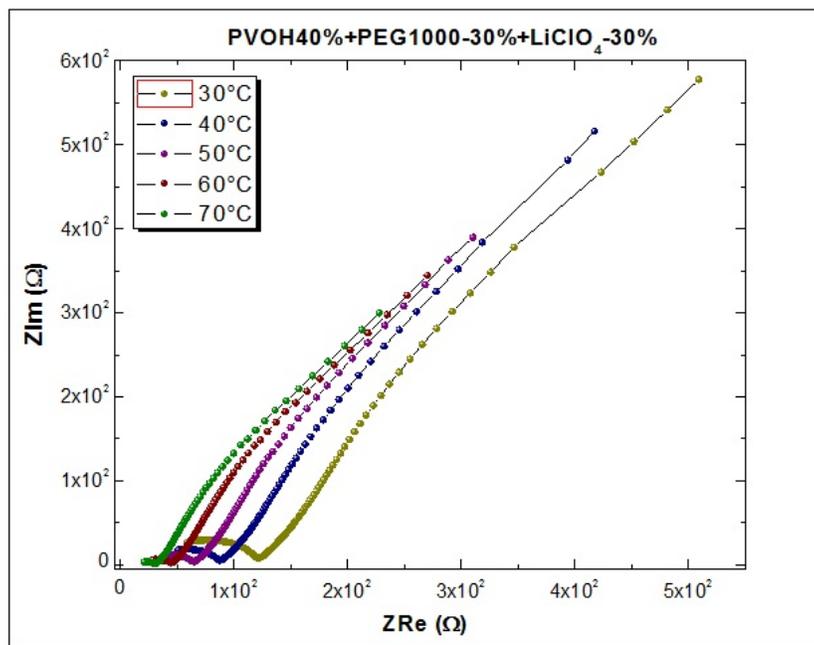


Figura 51: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH40% + PEG1000-30% + LiClO₄ – 30% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

éstas figuras también se observa el tramo característico de las medidas de impedancia con una zona lineal a bajas frecuencias y el semicírculo a altas frecuencias. El comportamiento eléctrico es similar al sistema con un peso molecular menor del PEG, ya que a mayor temperatura

menores son los valores de la impedancia imaginaria y la impedancia real. Los valores se modificaron en tres órdenes de magnitud de $10^5 \Omega$ para el sistema PVOH70% + PEG1000-20% + LiClO₄ - 10% a $10^2 \Omega$ para la concentración PVOH40% + PEG1000-30% + LiClO₄ - 30%.

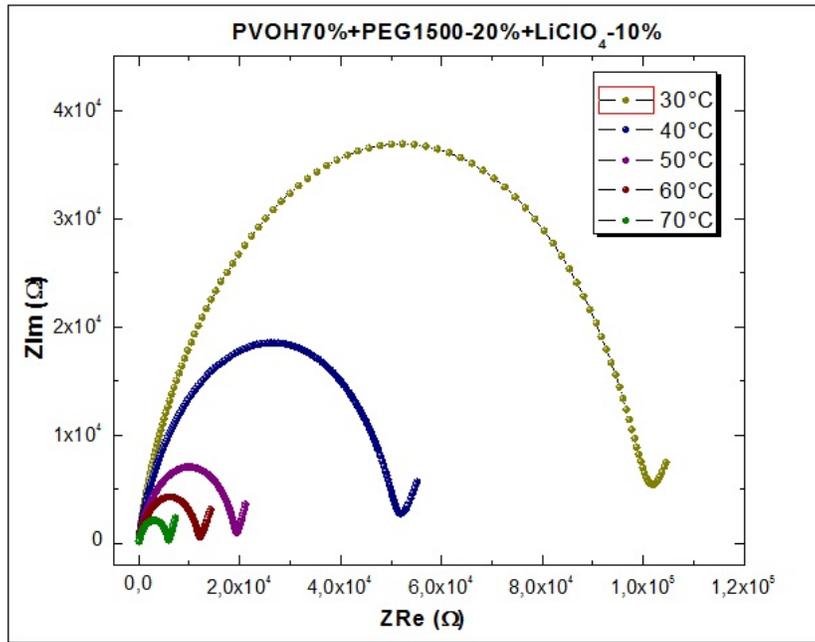


Figura 52: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH70% + PEG1500-20% + LiClO₄ - 10% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

SISTEMA PVOH+PEG1500+LiClO₄ Los valores de impedancia real y compleja disminuyen cuando se adiciona Polietilenglicol con un peso molecular mayor (PEG1500), lo podemos ver en los diagramas Nyquist de las figuras 52, 53, 54 y 55. En todos los diagramas se observa claramente las dos regiones, la lineal y la semicircular para bajas y altas frecuencias respectivamente.

En general, los valores de la impedancia real e impedancia imaginaria en los diagramas Nyquist se ven reducidos tanto en función de la temperatura, el aumento del electrolito y con la adición de Polietilenglicol al sistema. Cuando se incrementa PEG de las membranas con menor concentración del Perclorato de Litio, el cambio es mucho más pronunciado haciendo variar los valores de impedancia de $10^{12} \Omega$ para el sistemas sin PEG: PVOH90% + LiClO₄ - 10% hasta alcanzar $10^5 \Omega$ para los sistemas PVOH70% + PEG20% + LiClO₄ - 10%. Un representativo cambio se presenta cuando se adiciona Polietilenglicol (siete ordenes de magnitud), dando cuenta que éste ayuda a la movilidad de las membranas ofreciendo una menor resistencia al bloque.

En los resultados Nyquist, para todos los sistemas estudiados podemos observar que a medida que aumenta la concentración del Perclorato de Litio, la línea a bajas frecuencias es más pronunciada (se alarga) y el semicírculo a altas frecuencias se reduce. Es decir, a mayor sal el

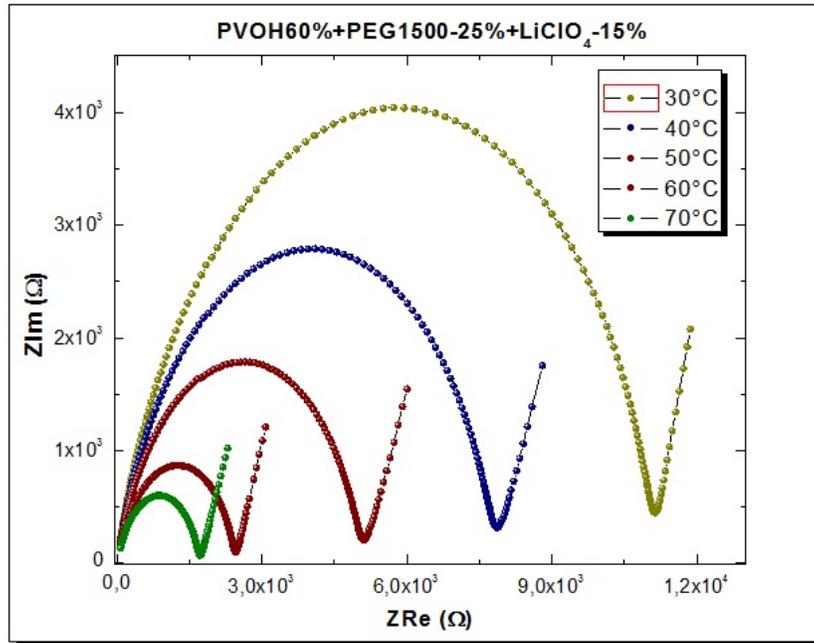


Figura 53: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH60% + PEG1500-25% + LiClO₄ - 15% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

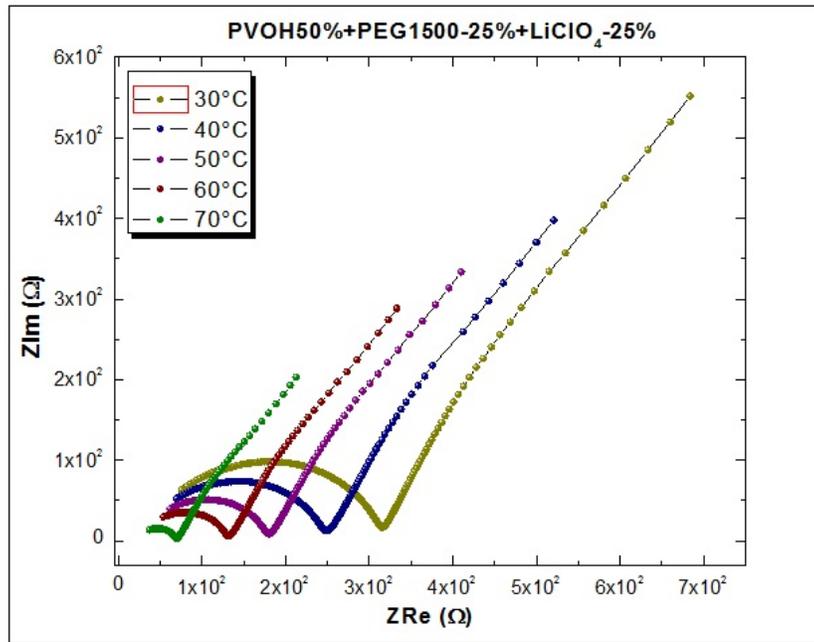


Figura 54: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH50% + PEG1500-25% + LiClO₄ - 25% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

aporte de los electrodos bloqueantes es mayor y el semicirculo es menos marcado [54].

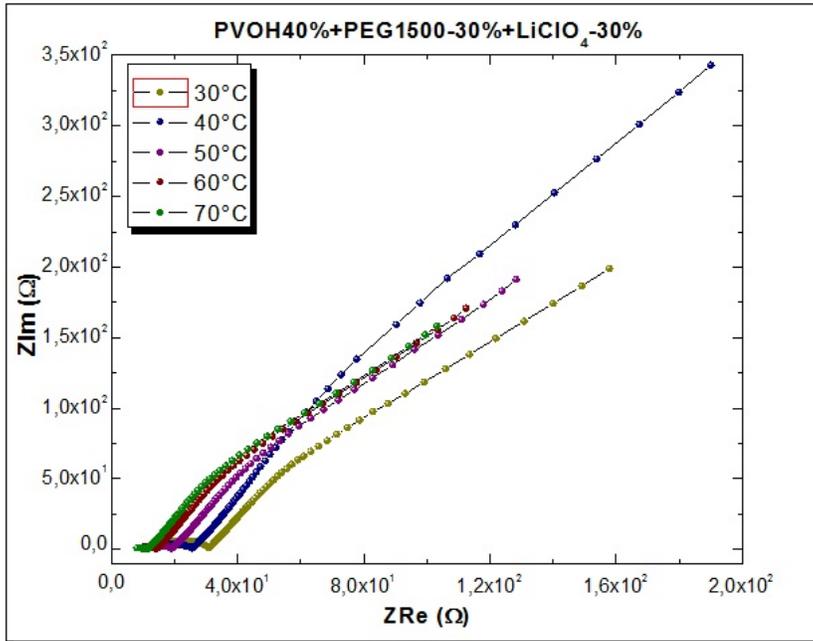


Figura 55: Diagrama Nyquist de la impedancia como función de la frecuencia para el sistema PVOH₄₀% + PEG₁₅₀₀₋₃₀% + LiClO₄ - 30% para temperaturas desde 30°C hasta 70°C.

4.3.1.2 Determinación de los valores de conductividad iónica

Los valores de las resistencias de las muestras se determinan mediante un ajuste al diagrama Nyquist, establecido por la intersección entre la región semicircular y el eje real de la impedancia. En la figura 56 se presentan los datos experimentales con el respectivo ajuste para el sistema PVOH₄₀% + PEG₁₅₀₀₋₃₀% + LiClO₄ - 30% a una temperatura de 30°C. En este diagrama se presenta el aumento de la frecuencia de derecha a izquierda como lo indica la flecha. Con los valores de la resistencia del bloque y teniendo en cuenta las dimensiones de las membranas como el espesor (aproximadamente 0,05cm para todas las membranas) y el área (1cm²), se calcularon los valores de conductividad iónica para cada una de las concentraciones y en todas las diferentes temperaturas con sus respectivos errores. Comprobando que la región semicircular a altas frecuencias está asociada a los procesos de transporte iónico que ocurren a través de las membranas poliméricas.

4.3.1.3 Conductividad iónica en función de la temperatura

Los resultados de conductividad iónica de los diferentes sistemas de polímeros electrolitos como función de la temperatura son mostrados en las figuras 57, 58, 59 y 60; se presenta el sistema polímero-sal seguido de los sistemas con adición de PEG600, PEG1000 y PEG1500 respectivamente. Se muestra en esta misma gráfica las barras de errores para cada uno de los valores en las diferentes concentraciones. Los resultados muestran para todos los sistemas con y sin adición de PEG, que el valor de la conductividad iónica aumenta con el incremento de la concentración del electrolito y el aumento de la temperatura. Se observa además, que la movilidad iónica presenta un aumento más pro-

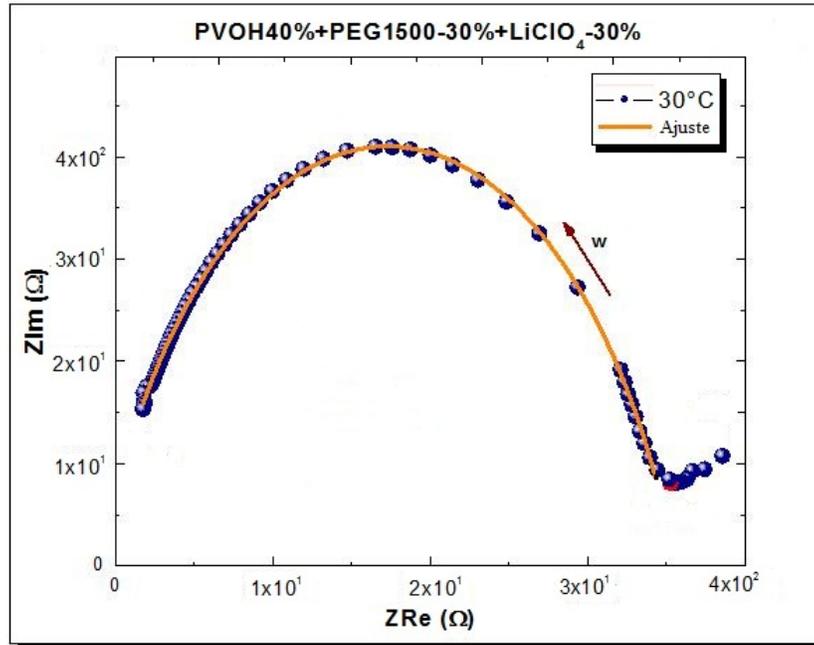


Figura 56: Ajuste de los datos experimentales de impedancia para la determinación de la resistencia para el sistema PVOH40% + PEG1500-30% + LiClO₄ – 30% a una temperatura de 30°C. Con un espesor de 0,5cm y un área de 1 cm².

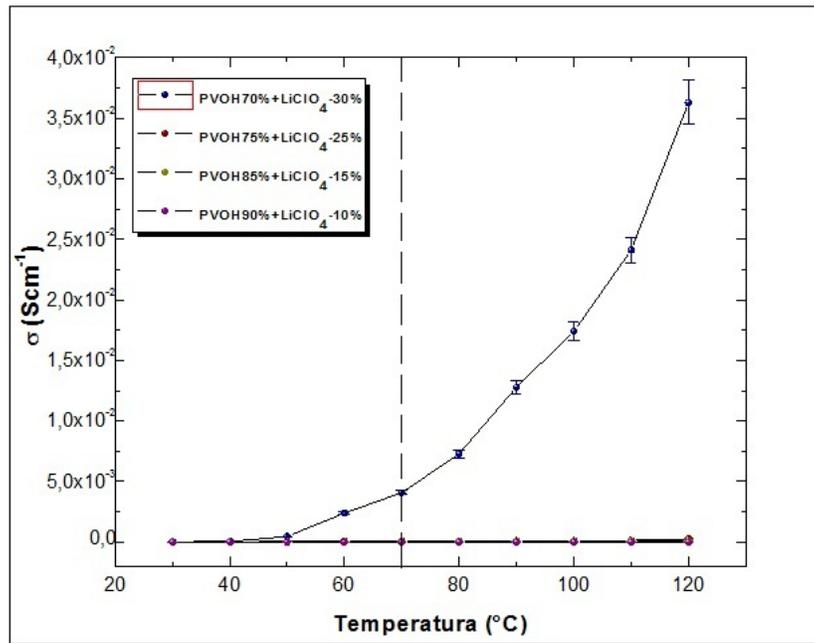


Figura 57: Conductividad Iónica en función de la temperatura para los sistemas PVOH + LiClO₄.

nunciado alrededor de los 70°C, temperatura que marca la movilidad de las cadenas permitiendo más fácilmente el paso de iones a través de ellas. Este comportamiento se encuentra asociado a la temperatura

de transición vítrea que para este trabajo se reporta en $76,2^{\circ}\text{C}$ para el PVOH puro.

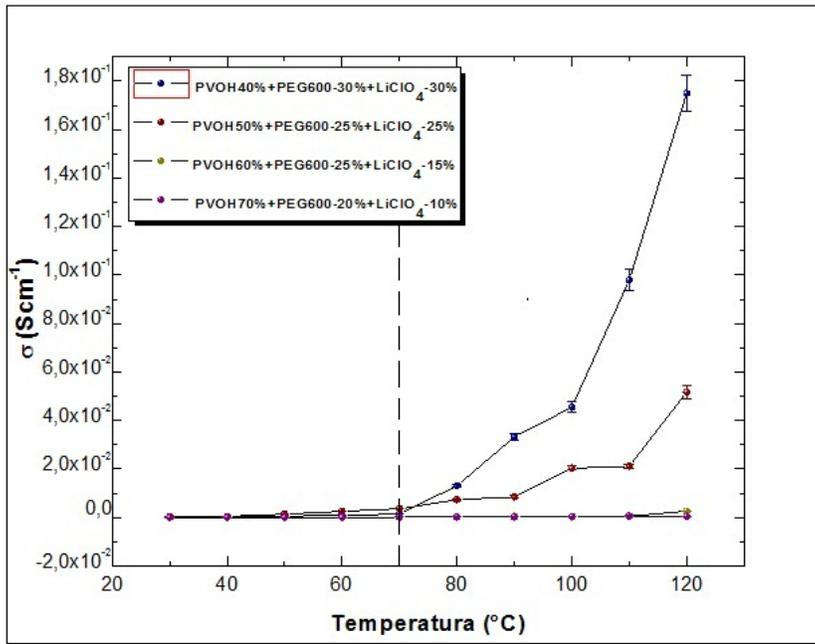


Figura 58: Conductividad Iónica en función de la temperatura para los sistemas con PEG600.

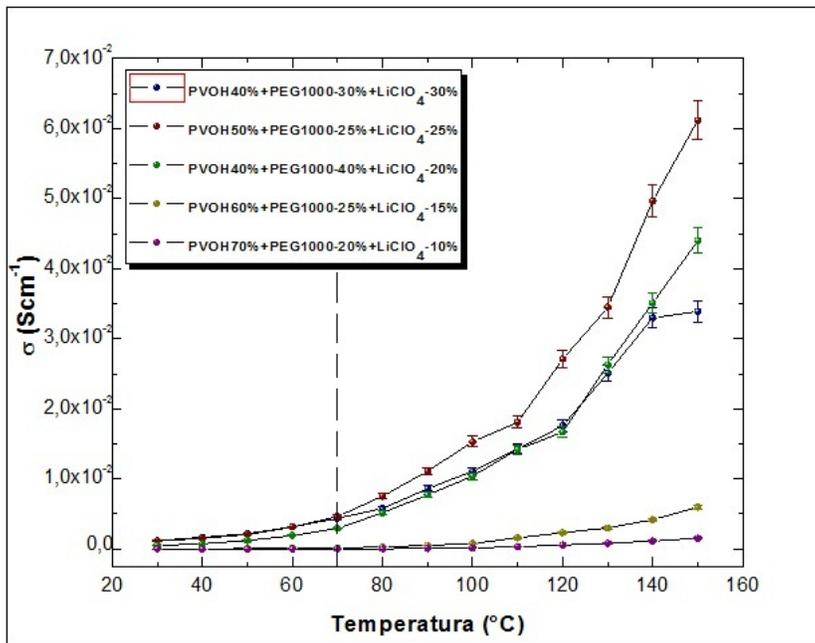


Figura 59: Conductividad Iónica en función de la temperatura para los sistemas con PEG1000.

En la figura 61 se muestra la dependencia de la conducción iónica en función de la temperatura para los todos los sistemas estudiados con

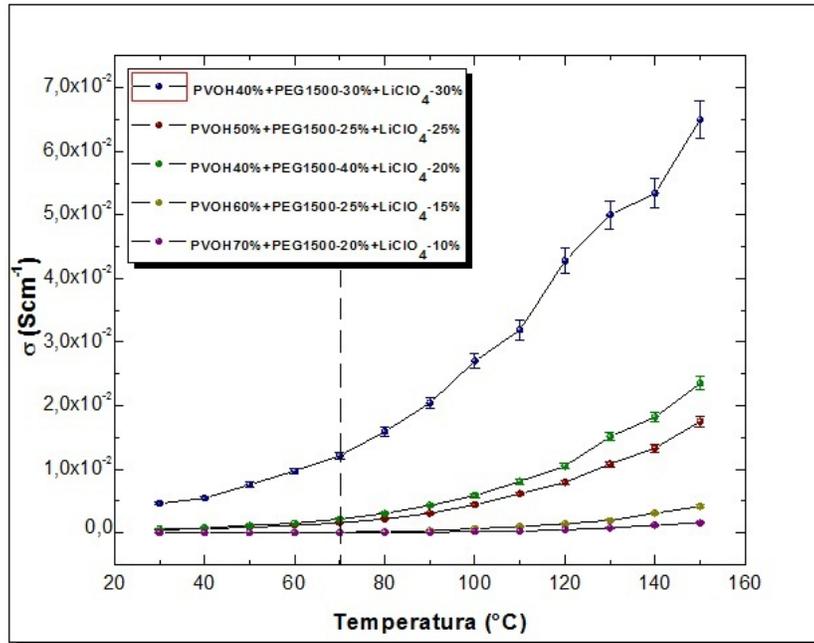


Figura 60: Conductividad Iónica en función de la temperatura para los sistemas con PEG1500.

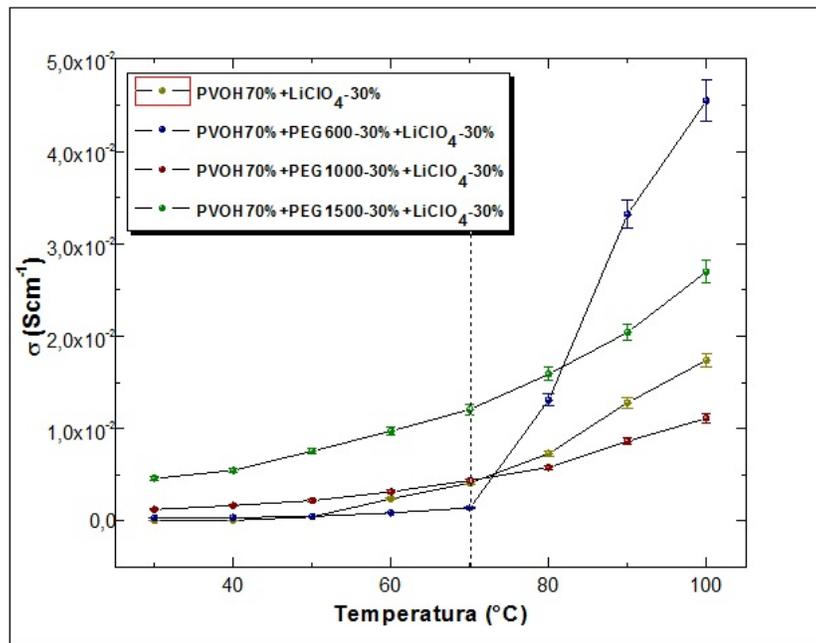


Figura 61: Conductividad Iónica en función de la temperatura con 30% de LiClO_4 para los distintos sistemas.

una mayor concentración de Perclorato de Litio (30%). En esta gráfica se observa que a mayor temperatura la movilidad iónica aumenta y este incremento se ve más pronunciado cuando las muestras sobrepasan 70°C de temperatura. Se puede notar que a bajas temperaturas (30°C a 70°C), la inclusión del PEG mejora sustancialmente la movilidad iónica,

dicha mejora se ve reflejada con la adición de un mayor peso molecular del Polietilenglicol.

Los valores determinados de la conductividad iónica para las diferentes membranas de polímeros electrolitos con incremento del Perclorato de Litio, se encuentran representados en diagramas de barras de las figuras: 62, 63, 64 y 65. En estas figuras se observa claramente que la conductividad iónica depende fuertemente de la temperatura. Se puede estudiar también, como los valores más altos obedecen a las mezclas con mayor contenido del Perclorato de Litio, se puede observar el cambio tan representativo para los sistemas polímero-sal en la figura 62, donde se debe hacer un acercamiento a los valores con bajas concentraciones de sal.

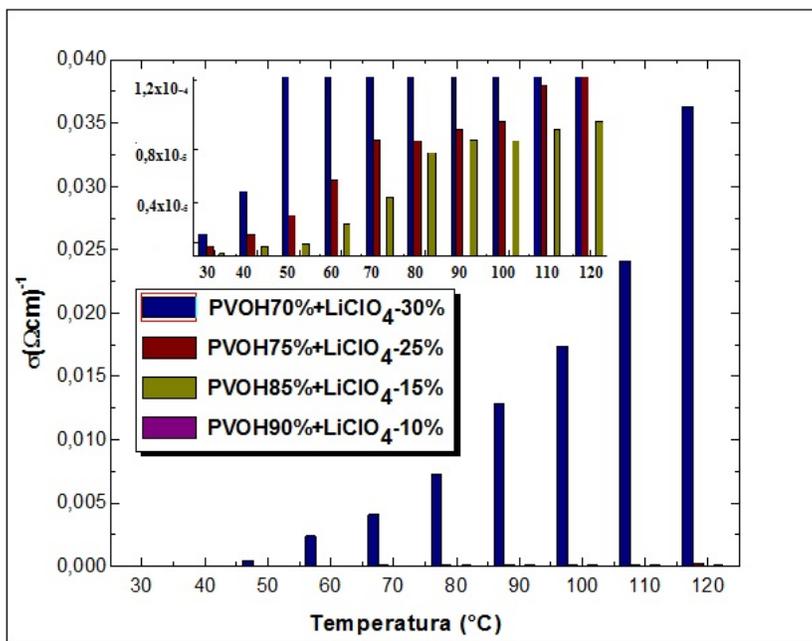


Figura 62: Comparación de los valores de conducción iónica para las diferentes mezclas de membranas de polímeros electrolitos PVOH + LiClO₄.

El valor más alto de conductividad iónica que se obtuvo fue de $1,76 \times 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$ para el sistema PVOH70% + LiClO₄ - 30% a una temperatura de 120°C, temperatura muy alta para la utilización de este tipo de materiales. Sin embargo, con la adición de Polietilenglicol a las membranas mejora la movilidad a una menor temperatura. Se alcanza un valor máximo de $4,60 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ a una temperatura de 30°C, para el sistema con mayor peso molecular del Polietilenglicol y mayor concentración de Perclorato de Litio dado por: PVOH40% + PEG1500-30% + LiClO₄ - 30%. Lo anterior da cuenta que la adición de mayor peso molecular de Polietilenglicol a las membranas de polímeros electrolitos favorece el transporte de iones a temperatura ambiente.

En este trabajo, los valores de conductividad iónica conseguidos con estos sistemas son satisfactorios comparados con los de la literatura [28, 46, 22]. El valor de la conductividad iónica a temperatura ambiente fue de 10^{-4}Scm^{-1} y fue bastante representativo ya que solo se han alcanzado a altas temperaturas sobrepasando la transición vítrea de

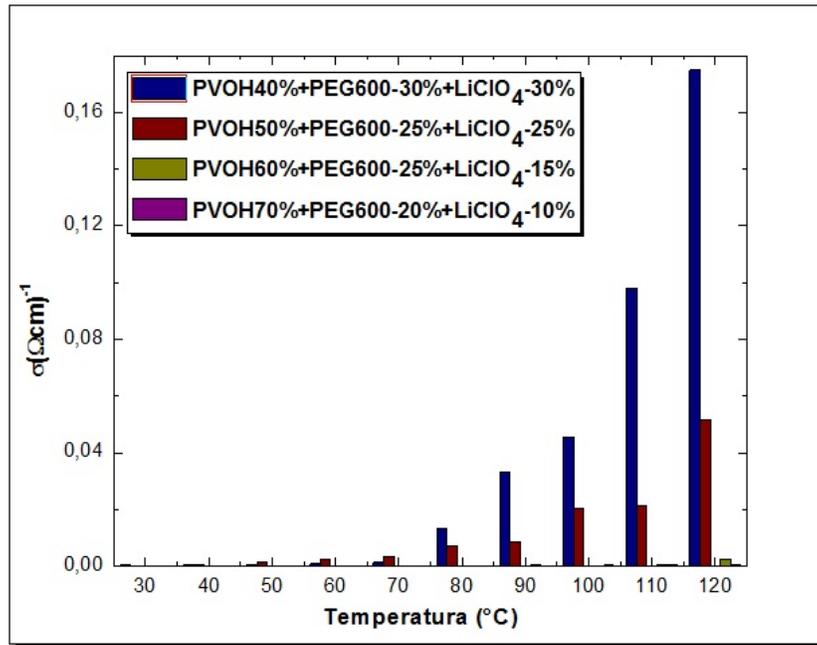


Figura 63: Comparación de los valores de conducción iónica para las diferentes mezclas de membranas de polímeros electrolitos con polietilenglicol (PEG600).

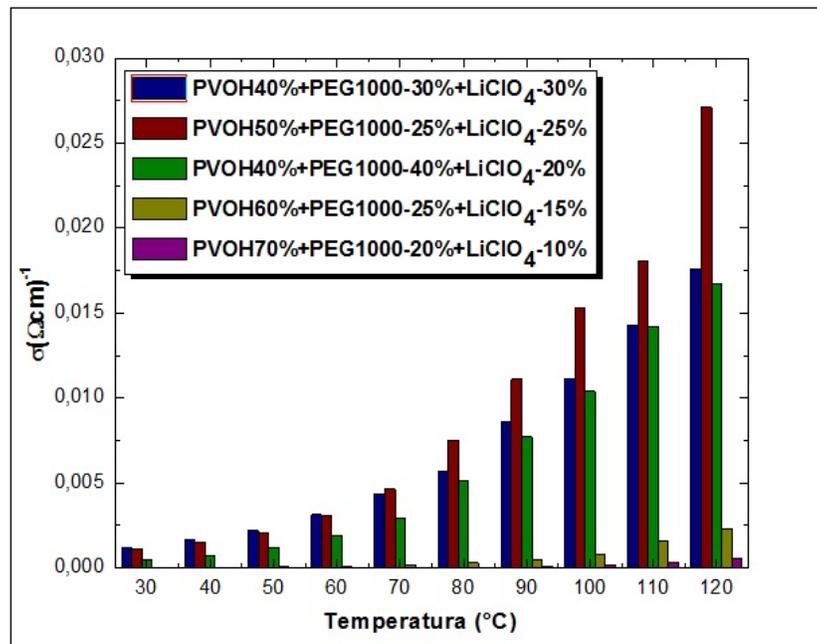


Figura 64: Comparación de los valores de conducción iónica para las diferentes mezclas de membranas de polímeros electrolitos con polietilenglicol (PEG1000).

la matriz principal (aproximadamente 70°C). El cambio estructural a las membranas poliméricas proporcionado con la adición tanto del Per-

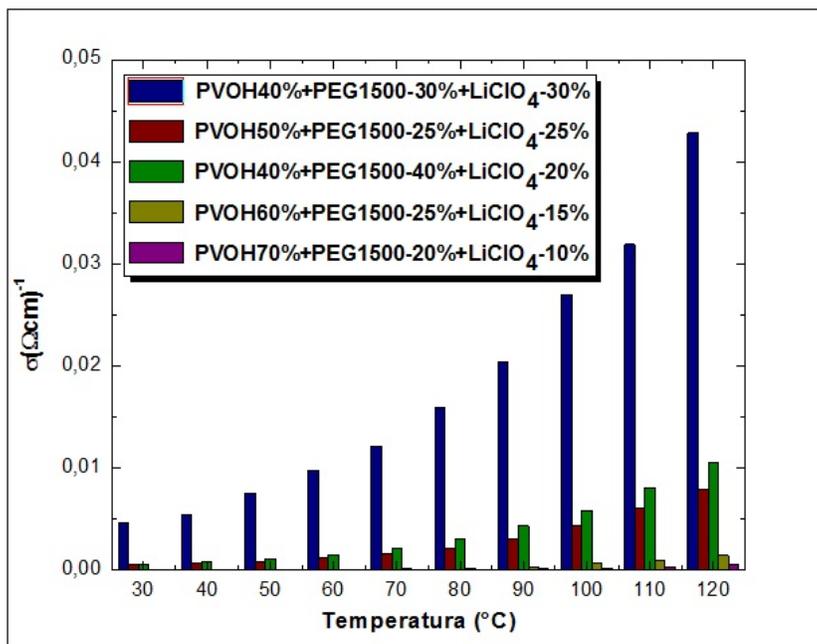


Figura 65: Comparación de los valores de conducción iónica para las diferentes mezclas de membranas de polímeros electrolitos con polietilenglicol (PEG1500).

clorato de Litio como el Polietilenglicol, ayuda a mejorar la movilidad iónica en este tipo de materiales.

4.3.1.4 Aproximación a los modelos de conducción iónica

El comportamiento de la conductividad iónica en función de la temperatura de los materiales poliméricos electrolíticos se describe mediante modelos teóricos y empíricos. En este trabajo la conducta de las membranas fue lineal para las membranas con adición de polietilenglicol, excepto para el sistema PVOH₄₀% + PEG₆₀₀-30% + LiClO₄ - 30% y los sistemas sin PEG que presentaron un comportamiento no lineal. El comportamiento lineal se ajusta al modelo Arrhenius que da cuenta que la conducción está dominada por una barrera de potencial en el salto de los iones entre sus sitios disponibles, sin mayor efecto de las cadenas. Mientras que el comportamiento no lineal se acomoda al modelo VTF, el cual indica que los procesos que contribuyen principalmente a la conductividad del sistema están regulados por los movimientos segmentales de las cadenas de la matriz polimérica. Con estos modelos es posible determinar la relación del transporte de iones respecto a la temperatura y calcular los valores de la energía de activación (E_a). Dicha energía permite dar cuenta de la energía requerida para que los iones salten de un sitio a otro a través de las membranas poliméricas. Para todos los sistemas estudiados en este trabajo se realizaron las gráficas de la forma $\log \sigma$ vs. $1000/T$, este escalamiento especial es usado para una mejor lectura del modelo Arrhenius y por medio de la pendiente de la recta determinar la energía de activación.

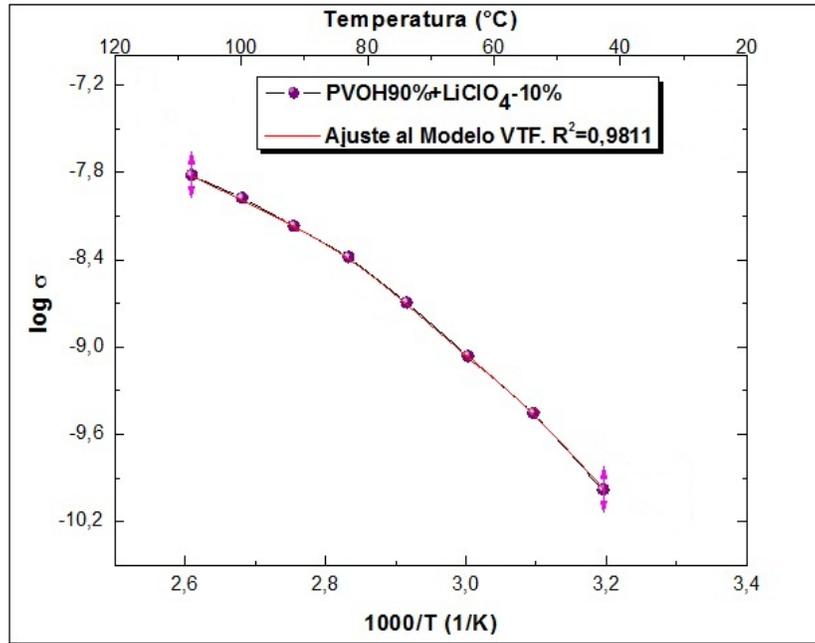


Figura 66: Diagrama Log σ vs. $1000/T$ y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH70% + LiClO₄ – 30% para temperaturas desde 30°C hasta 120°C.

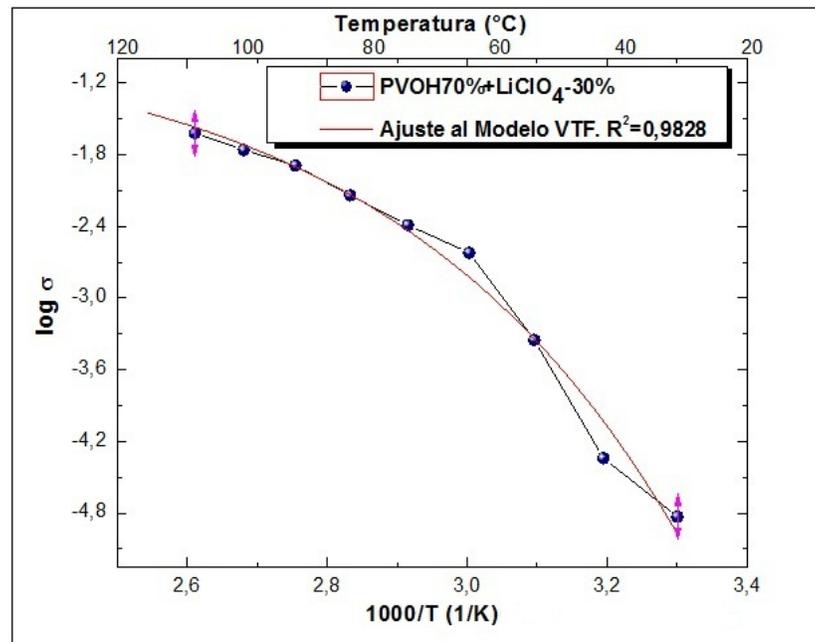


Figura 67: Diagrama Log σ vs. $1000/T$ y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH90% + LiClO₄ – 10% para temperaturas desde 30°C hasta 120°C.

SISTEMA PVOH+LiClO₄ En las figuras 66 y 67 se presentan los diagramas log σ vs. $1000/T$ para los sistemas PVOH90%+ LiClO₄ – 10% y PVOH70%+ LiClO₄ – 30%. En éstos se encuentra la escala de tempe-

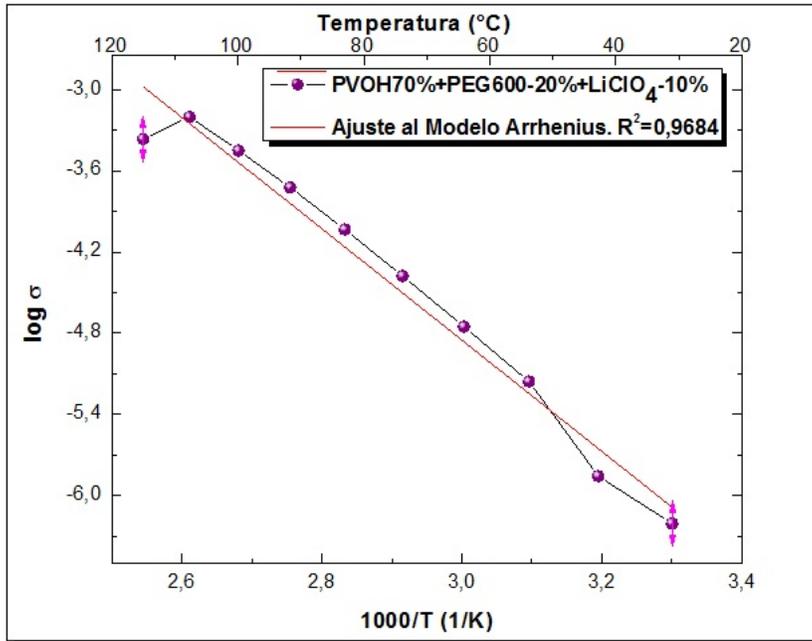


Figura 68: Diagrama $\log \sigma$ vs. $1000/T$ y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH70% + PEG600-20% + LiClO_4 - 10% para temperaturas desde 30 $^{\circ}C$ hasta 120 $^{\circ}C$.

temperatura en grados centígrados aumentando de derecha a izquierda como se indica en la parte superior. El comportamiento de los sistemas de polímeros electrolito sin contenido de polietilenglicol fue no lineal, por tanto se ajustaron al modelo VTF para ese escalamiento. La conducta exponencial de los sistemas polímero-sal está indicando que la conductividad iónica en estos sistemas están dados debido a los movimientos de las membranas poliméricas. Se determinaron los valores de energía de activación usando como T_0 los valores de temperatura de transición vítrea para cada sistema (75,7 $^{\circ}C$ y 70,6 $^{\circ}C$ respectivamente) adicionando 50 $^{\circ}C$ como se establece en el modelo.

SISTEMA PVOH+PEG600+LiClO₄ El comportamiento eléctrico en función de la temperatura de los sistemas con adición de Polietilenglicol es mostrado en las figuras 68 y 69 para los sistemas PVOH70% + PEG600-20% + LiClO_4 - 10% y PVOH40% + PEG600-30% + LiClO_4 - 30% respectivamente. Con un diagrama $\log \sigma$ vs. $1000/T$, se realiza el ajuste a cada gráfica, donde la temperatura en grados centígrados se observa en la parte superior aumentando de derecha a izquierda.

Para las membranas con Polietilenglicol PEG600 se muestra que el sistema con menor contenido del electrolito (figura 68) el comportamiento en función de la temperatura fue lineal, donde se realiza un ajuste al modelo Arrhenius con una conductividad iónica dominada por la barrera de potencial. Mientras que para el sistema con mayor concentración de sal el ajuste fue al modelo VTF, donde los movimientos de cadena afectan mayormente la movilidad. Mediante dichos ajustes se determinan los valores de energía de activación de los sistemas de polímeros electrolito.

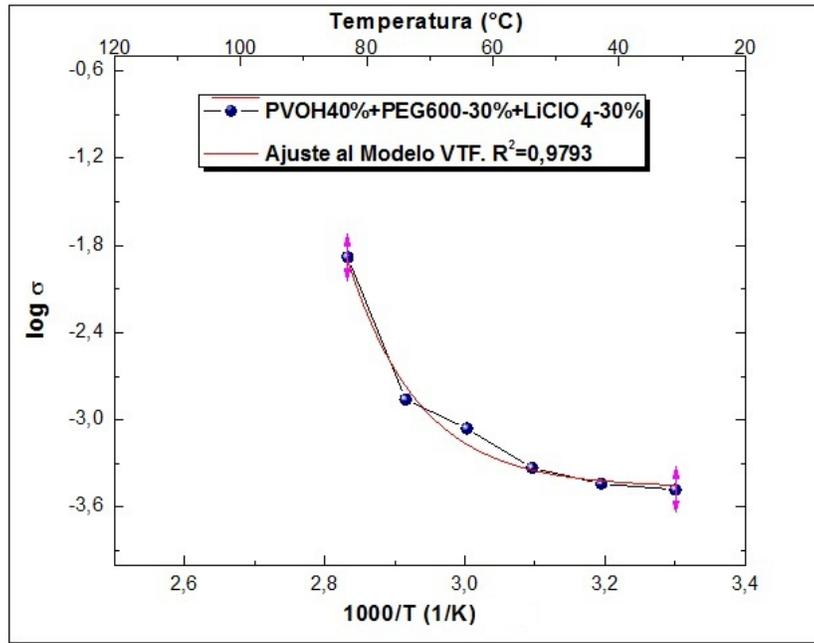


Figura 69: Diagrama Log σ vs. $1000/T$ y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH40% + PEG600-30% + LiClO₄ - 30% para temperaturas desde 30°C hasta 120°C.

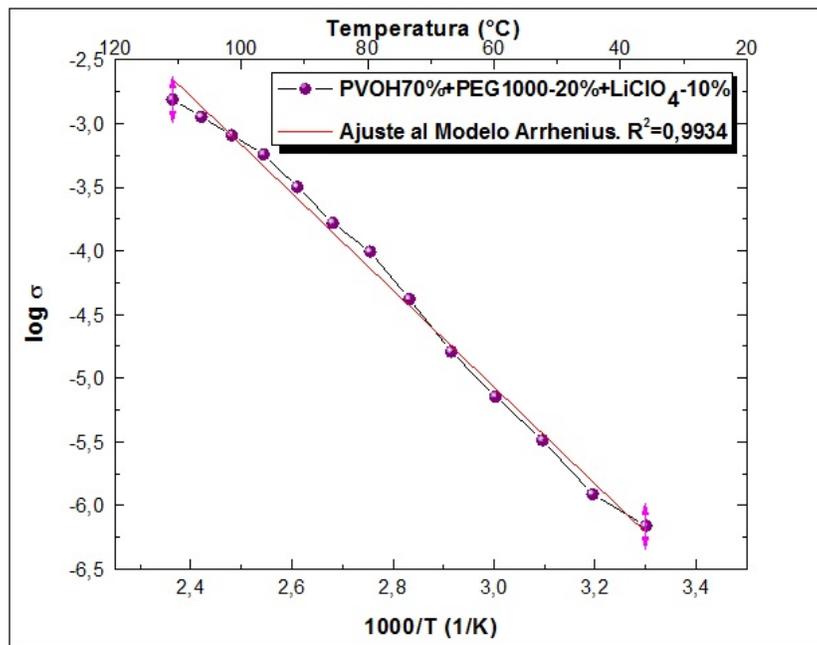


Figura 70: Diagrama Log σ vs. $1000/T$ y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH70% + PEG1000-20% + LiClO₄ - 10% para temperaturas desde 30°C hasta 120°C.

SISTEMA PVOH+PEG1000+LiClO₄ Al aumentar el peso molecular en el PEG, los sistemas solo presentan un comportamiento lineal en las figuras log σ vs. $1000/T$, que se muestran en 70 y 71 para PVOH70%

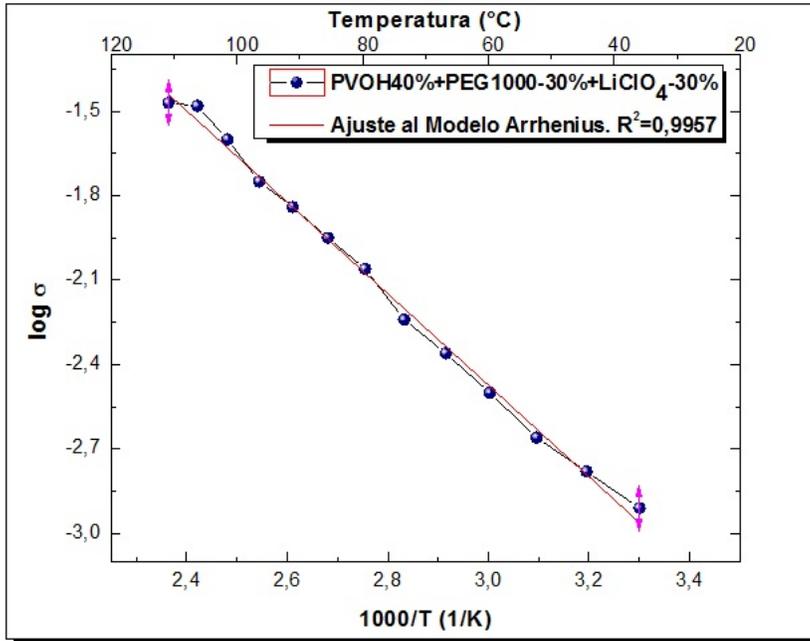


Figura 71: Diagrama Log σ vs. $1000/T$ y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH40% + PEG1000-30% + LiClO₄ - 30% para temperaturas desde 30°C hasta 120°C.

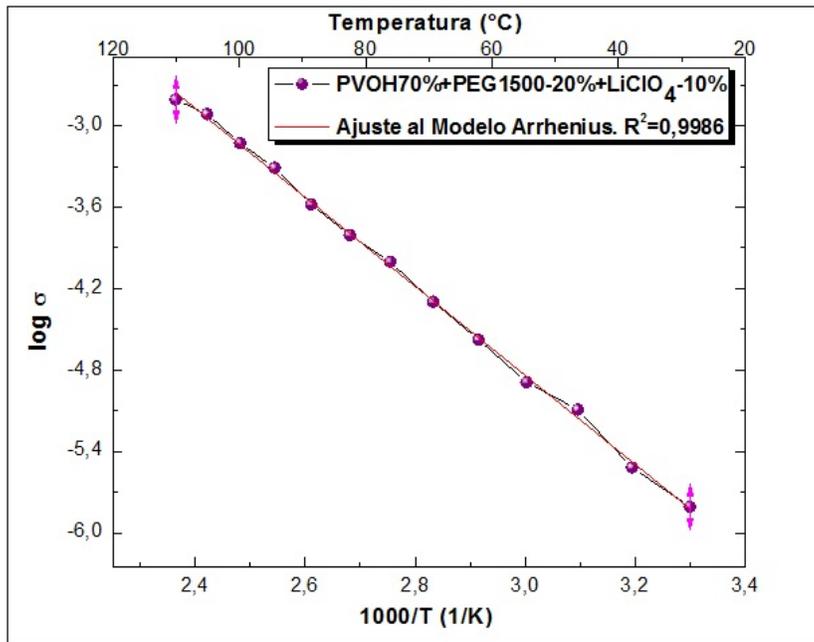


Figura 72: Diagrama Log σ vs. $1000/T$ y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH70% + PEG1500-20% + LiClO₄ - 10% para temperaturas desde 30°C hasta 120°C.

+ PEG1000-20% + LiClO₄ - 10% y PVOH40% + PEG1000-30% + LiClO₄ - 30% respectivamente. El modelo Arrhenius da cuenta que los

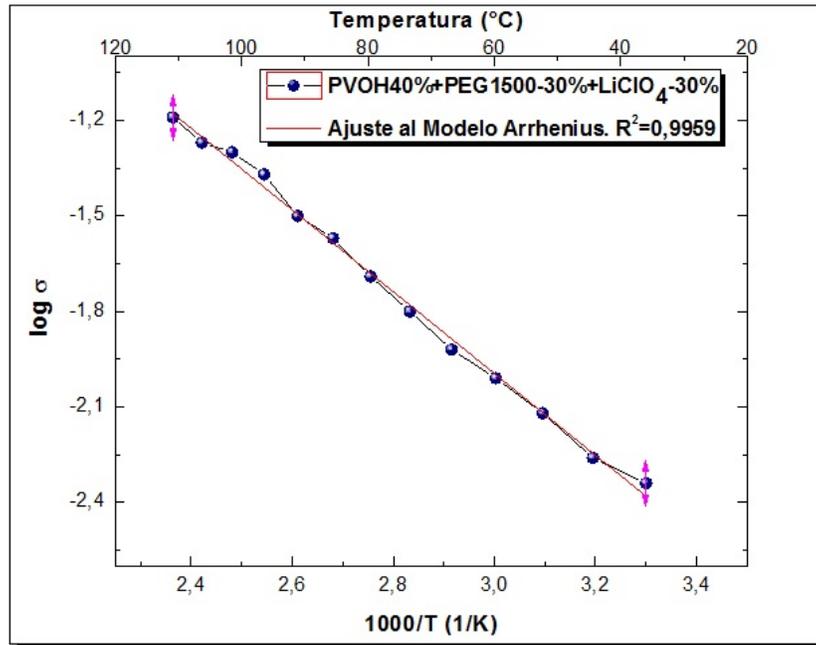


Figura 73: Diagrama Log σ vs. $1000/T$ y Ajuste al modelo Arrhenius para el sistema PVOH40 % + PEG1500-30 % + LiClO₄ – 30 % para temperaturas desde 30° C hasta 120° C.

conducción iónica está basada en una barrera de potencial, sin mayor efecto de las cadenas de polímeros.

SISTEMA PVOH+PEG1500+LiClO₄ En las figuras 72 y 73 aparecen los diagramas log σ vs. $1000/T$, con su respectivo ajuste al modelo Arrhenius para el sistema con mayor peso molecular del PEG1500. Se observa el ajuste lineal el cual permite determinar la energía de activación mediante la pendiente de la recta. El comportamiento lineal de los sistemas con PEG1500 nos muestra que la conductividad iónica de estos sistemas está dominada por la barrera de potencial de los iones más que por el efecto del movimiento de las cadenas. Lo que está de acuerdo con los resultados reológicos que presentan sistemas mecánicamente más estables a medida que se aumenta de peso molecular del PEG.

4.3.1.5 Energía de Activación

En la figura 74, se compara la energía de activación para los sistemas con diferentes pesos moleculares de Polietilenglicol, en azul PEG600, en rojo PEG1000 y en verde se encuentra el sistema con PEG1500. En cada barra se encuentra las mezclas de las membranas de polímeros electrolitos resaltando el incremento en el Perclorato de Litio LiClO₄. Se percibe que a medida en que aumenta el contenido del electrolito la energía de activación disminuye para cada uno de los PEGs. Se corrobora además, que al adicionar peso molecular del PEG al sistema el transporte de iones mejora, aclarando que con el aumento del peso molecular del PEG se mejora el transporte iónico. Este comportamiento se ve también reflejado en el análisis térmico, mostrando un desplaza-

miento a menores temperaturas de transición vítrea de las membranas cuando se les adiciona Polietilenglicol, dando cuenta que contribuye a una mejor movilidad de las cadenas del polímero. En conclusión, se observa que se requiere menos energía de activación para que los iones de Litio pasen de un lugar a otro cuando se tiene un peso molecular del PEG mayor.

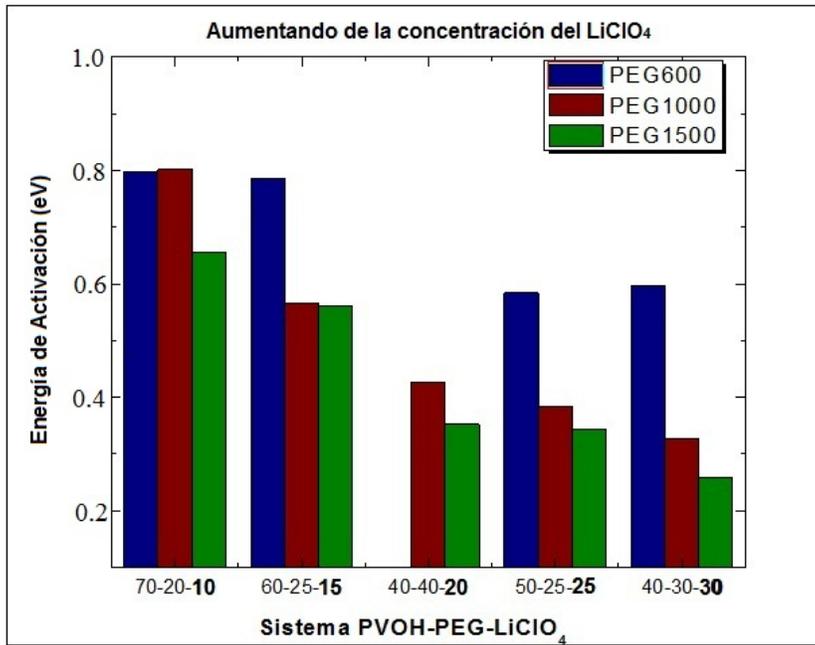


Figura 74: Comparación de los valores de energía de activación para los diferentes pesos moleculares de PEG600, PEG1000 y PEG1500, aumentando la concentración de LiClO₄.

4.3.1.6 Dependencia de la Conductividad iónica con la frecuencia

La dependencia de la conductividad iónica respecto a la frecuencia para los sistemas PVOH90% + LiClO₄ – 10% y PVOH70% + LiClO₄ – 30% se muestra en las figuras 75 y 76 para diferentes temperaturas. En este trabajo el comportamiento del transporte de iones en función de la frecuencia sigue el modelo de Jonscher. Este modelo describe que a bajas frecuencias se tiene conductividad DC por lo que se observa un plateau sin un cambio notable en los valores. A frecuencias altas la conductividad es AC lo que determina un comportamiento dispersivo del sistema. En el régimen AC se percibe que a mayor temperatura mayor transporte de iones para las membranas de polímeros electrolitos.

Un similar comportamiento se presenta en los sistemas con adición del Polietilenglicol. En las figuras 77 y 78 se presenta la conductividad en función de la frecuencia para los sistemas PVOH70% + PEG600-20% + LiClO₄ – 10% y PVOH40% + PEG600-30% + LiClO₄ – 30%. Los sistemas con PEG1000 con éstas mismas concentraciones se encuentran en las figuras 79 y 80. Todas las concentraciones manifestaron una conducta Jonscher donde a bajas frecuencias muestra una conductividad DC debido a la región plana y a altas frecuencias un comportamiento

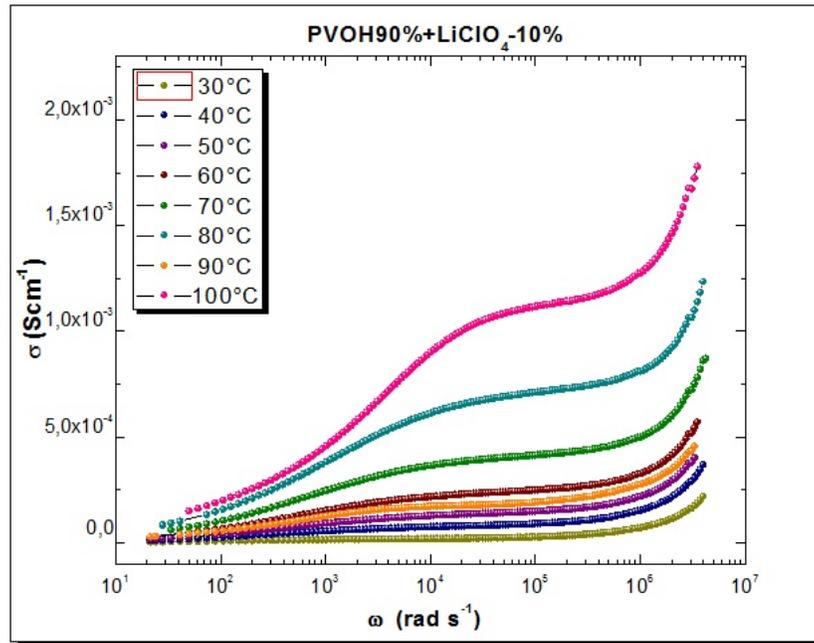


Figura 75: Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH90% + LiClO₄ – 10% para diferentes temperaturas.

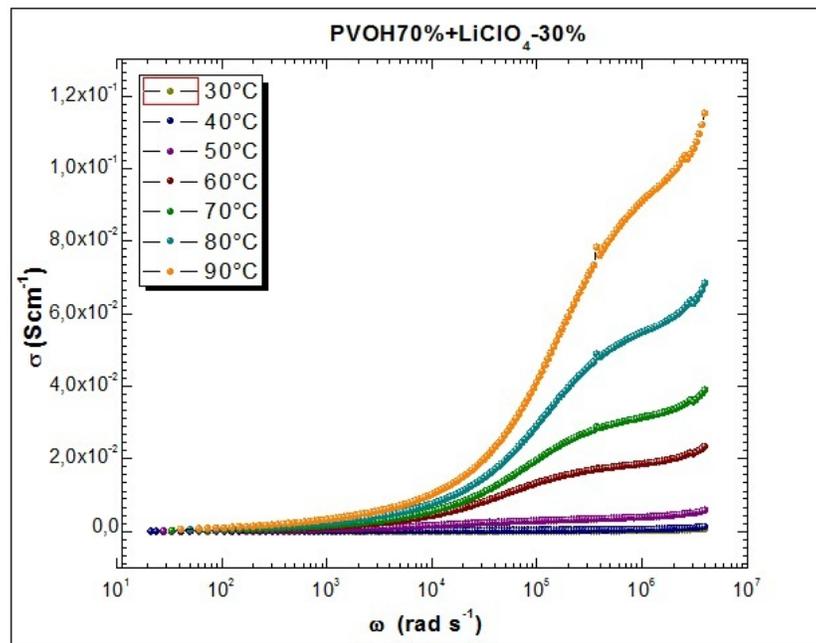


Figura 76: Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH70% + LiClO₄ – 30% para diferentes temperaturas.

dispersivo en el régimen AC. Además, a altas frecuencias se ve el aumento de los valores de conductividad a mayor temperatura, lo que explica que los sistemas se encuentran en un proceso térmicamente activado.

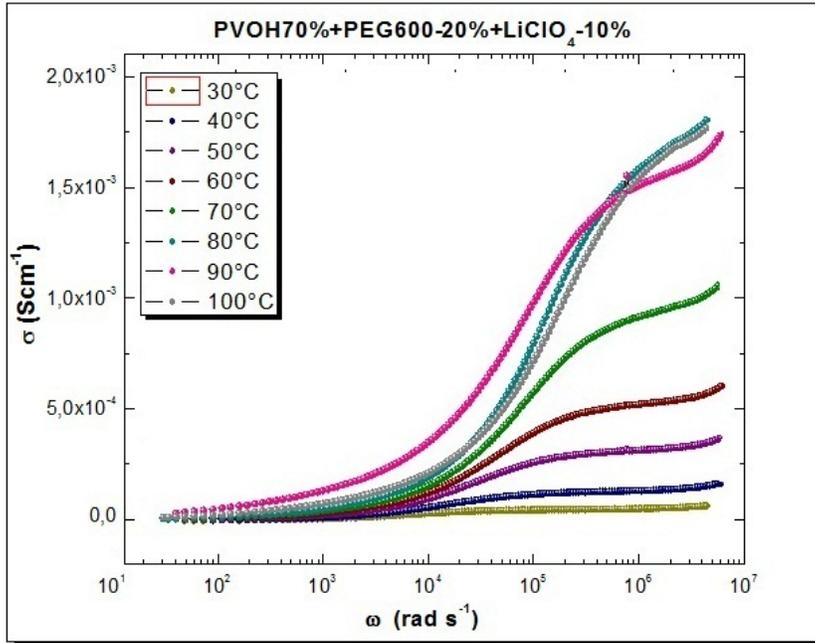


Figura 77: Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH70% + PEG600 – 20% + LiClO₄ – 10% para diferentes temperaturas.

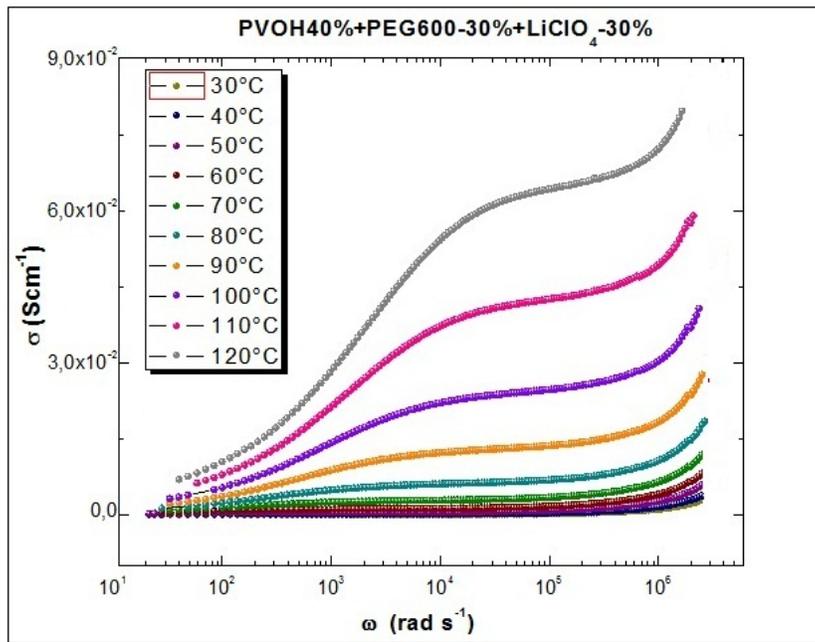


Figura 78: Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH40% + PEG600 – 30% + LiClO₄ – 30% para diferentes temperaturas.

Es preciso anotar que los sistemas con mayor concentración del Perclorato de Litio presentan una dispersión mayor. Los sistemas con Polietilenglicol de mayor peso molecular, es decir con PEG1500, no son mostrados en este trabajo debido a que no se percibe sino el régimen

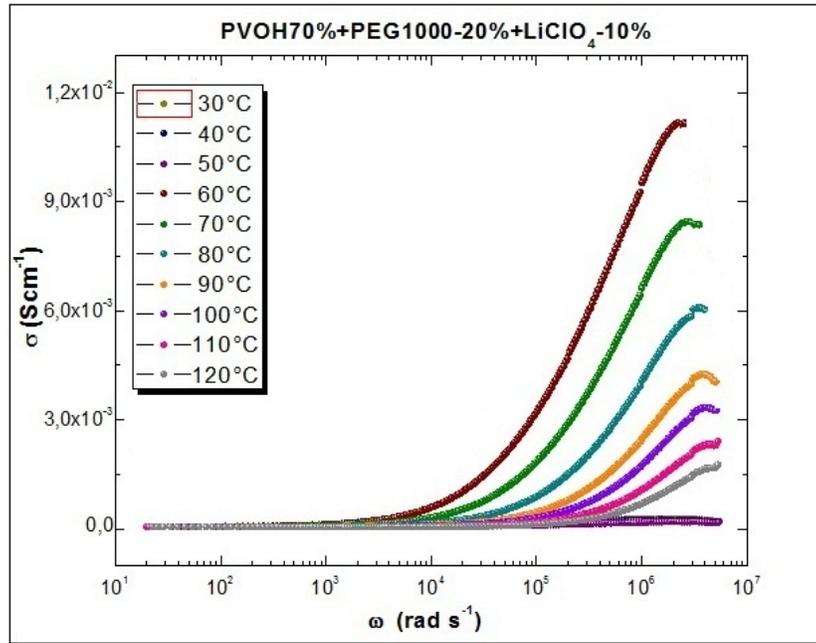


Figura 79: Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH70% + PEG1000 – 20% + LiClO₄ – 10% para diferentes temperaturas.

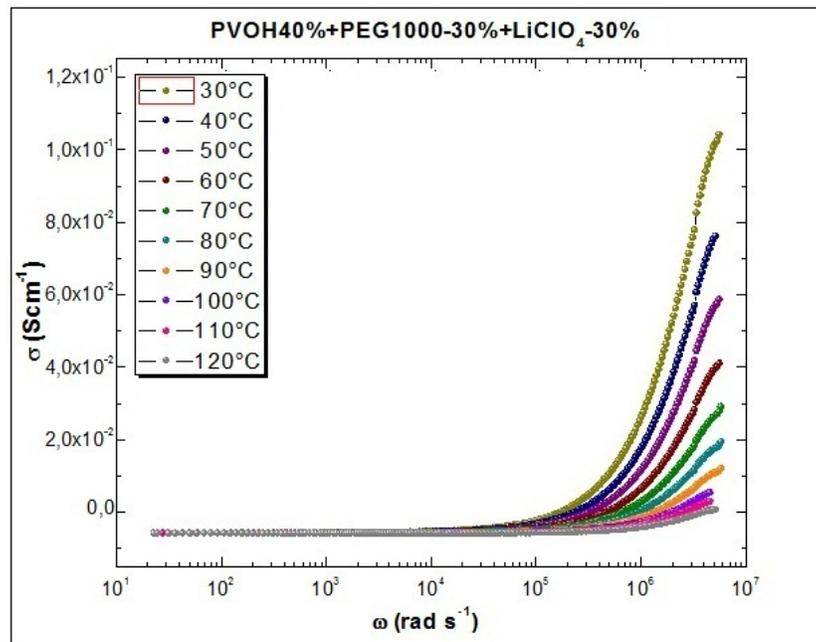


Figura 80: Conductividad iónica en función de la frecuencia del sistema PVOH40% + PEG1000 – 30% + LiClO₄ – 30% para diferentes temperaturas.

DC para el modelo Jonsher. La región dispersiva en las membranas fabricadas con mayor peso molecular se podría percibir posiblemente si se trabaja con un rango de frecuencia mayor a 10^6 Hz.

4.3.2 Relajación Dieléctrica

El estudio de la relajación dieléctrica en los polímeros electrolitos se fundamenta en observar el comportamiento de la permitividad eléctrica y el módulo dieléctrico en función de la frecuencia. Examinamos el efecto que presentan las membranas de polímeros electrolitos para diferentes temperaturas, concentraciones del electrolito y los distintos pesos moleculares de Polietilenglicol. El estudio de los módulos y la permitividad dieléctrica sugieren que los movimientos iónicos y segmentarios de los polímeros están fuertemente acoplados [90].

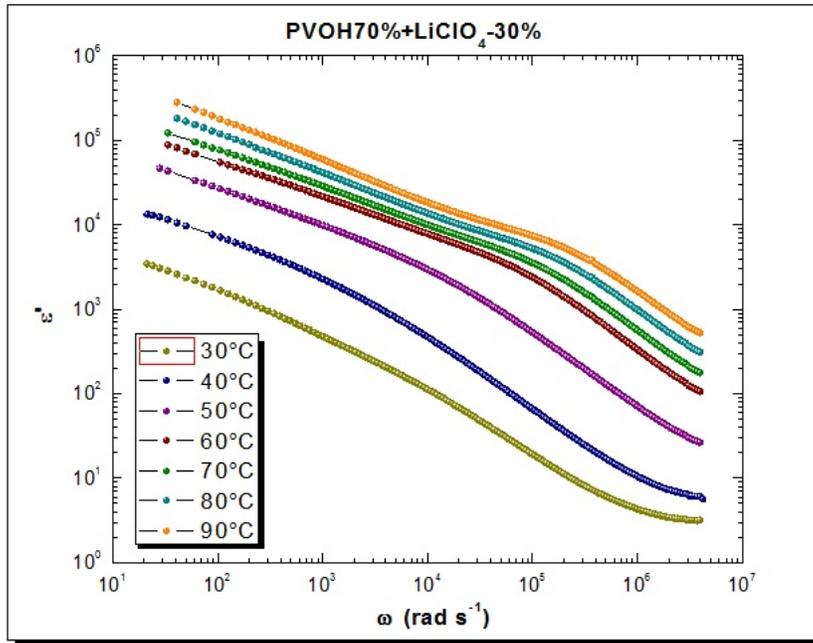


Figura 81: Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del sistema PVOH40% + LiClO₄ – 30% para diferentes temperaturas.

En las figuras 81, 82, 83 y 84 se encuentran los diagramas de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para diferentes temperaturas. Respectivamente se encuentran los sistemas: PVOH70% + LiClO₄ – 30%, PVOH40% + PEG600-30% + LiClO₄ – 30%, PVOH40% + PEG1000-30% + LiClO₄ – 30% y PVOH40% + PEG1500-30% + LiClO₄ – 30%. En todos los sistemas el valor de la permitividad dieléctrica disminuye con el incremento de la frecuencia, a bajas frecuencias presentan altos valores, ya que ϵ define el grado de polarización eléctrica cuando este está sometido a un campo eléctrico exterior.

Con el aumento de la temperatura los segmentos de cadena de las membranas poliméricas se relajan mucho más rápido como se ha observado tanto en el análisis térmico como en el reológico. Los resultados del análisis dieléctrico manifiestan que los materiales de polímeros electrolitos permiten el almacenamiento de cargas adicionales. El comportamiento de la permitividad dieléctrica para las demás concentraciones de los distintos sistemas fue similar a las membranas mostradas.

El efecto de los diferentes pesos moleculares del Polietilenglicol en las medidas de permitividad dieléctrica a temperatura ambiente es

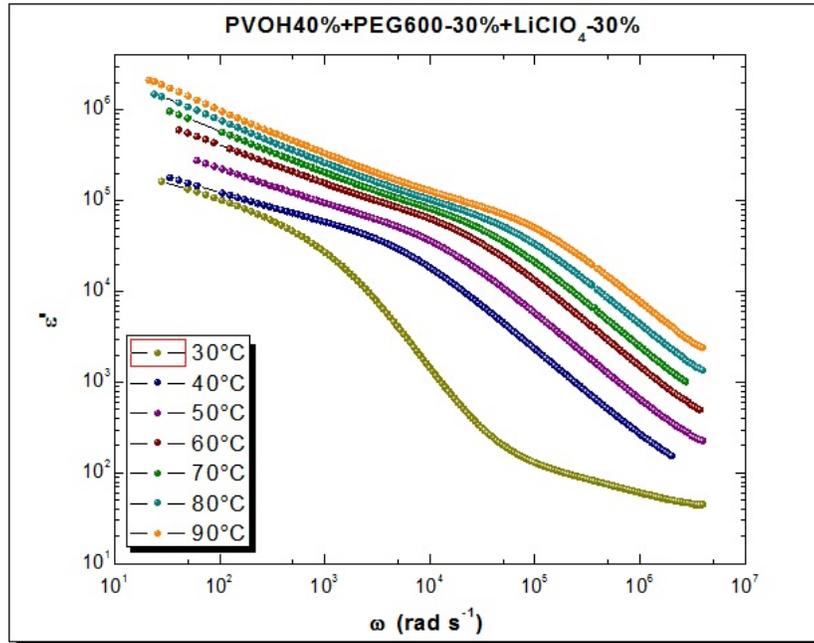


Figura 82: Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del sistema PVOH40% + PEG600 – 30%+ LiClO₄ – 30% para diferentes temperaturas.

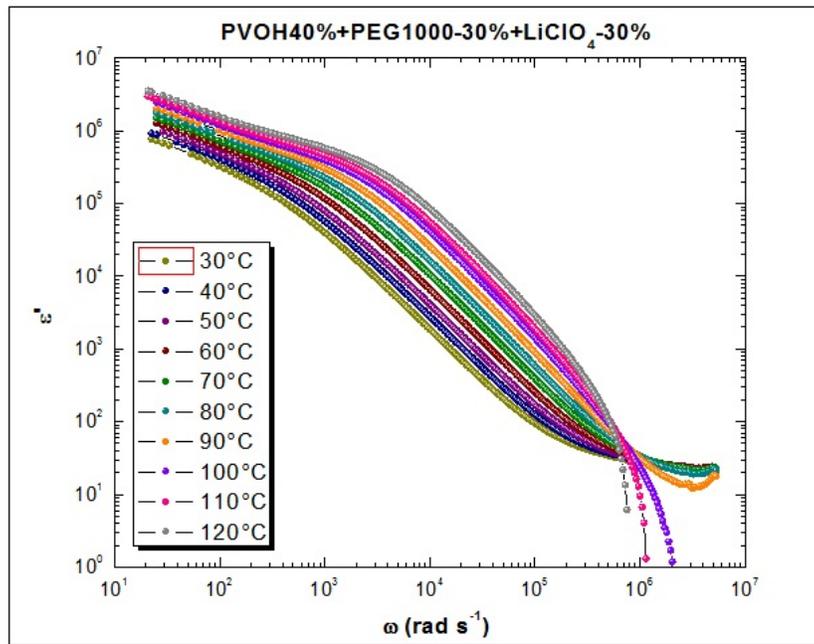


Figura 83: Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del sistema PVOH40% + PEG1000 – 30%+ LiClO₄ – 30% para diferentes temperaturas.

mostrado en la figura 85. El valor de ϵ es mayor con el aumento de peso molecular del PEG, esto puede atribuirse a la tendencia de los dipolos en las macromoléculas para orientarse en la dirección del campo aplicado dentro de la gama de baja frecuencia.

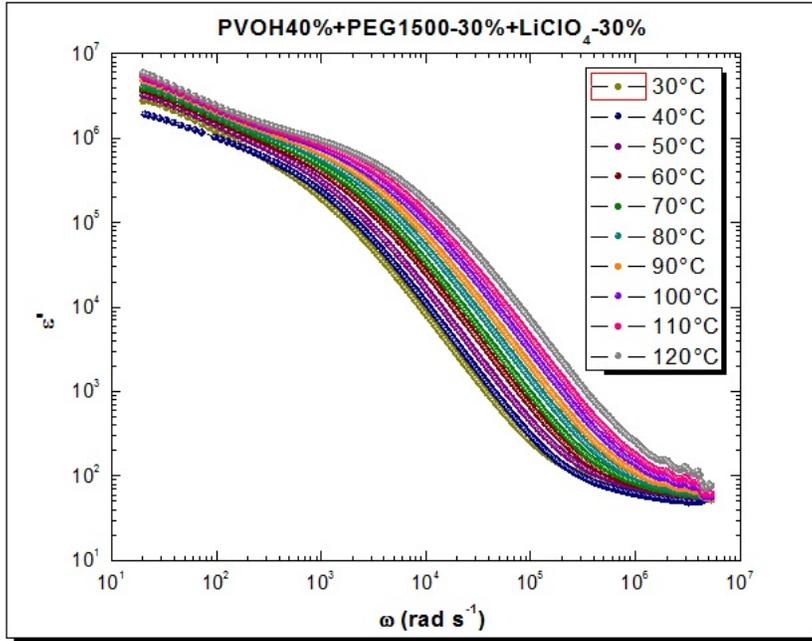


Figura 84: Permittividad dieléctrica en función de la frecuencia del sistema PVOH40% + PEG1500 – 30%+ LiClO₄ – 30% para diferentes temperaturas.

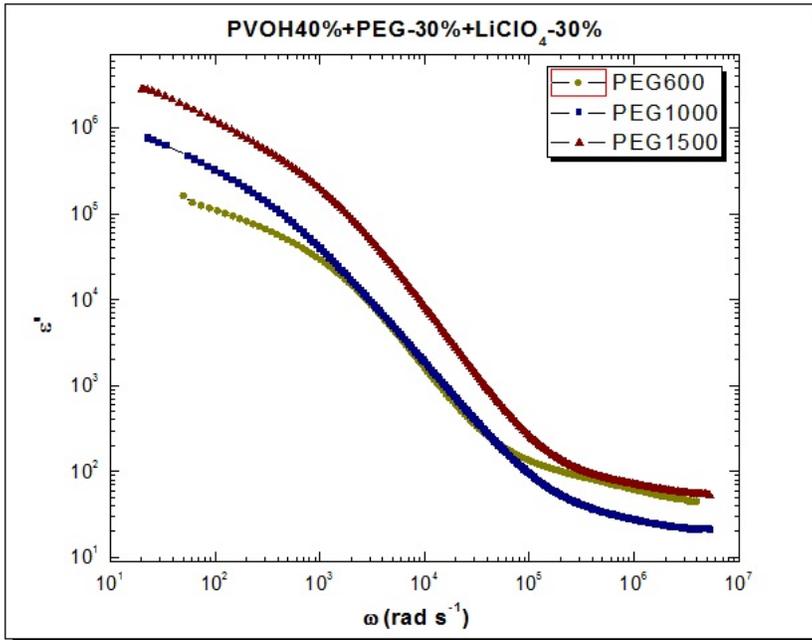


Figura 85: Permittividad dieléctrica en función de la frecuencia para los diferentes pesos moleculares del poli(etilenglicol).

La constante dieléctrica es alta a bajas frecuencias debido a los efectos de polarización de los electrodos, este fenómeno en las membranas de polímeros electrolitos se observa también en los diagramas Nyquist donde se percibe en la parte lineal de la gráfica de impedancia compleja versus la real. El comportamiento esperado es que aumente el grado

de polarización con la adición del Perclorato de litio. La polarización debida a la acumulación de carga aumenta y es mostrado en la figura 86.

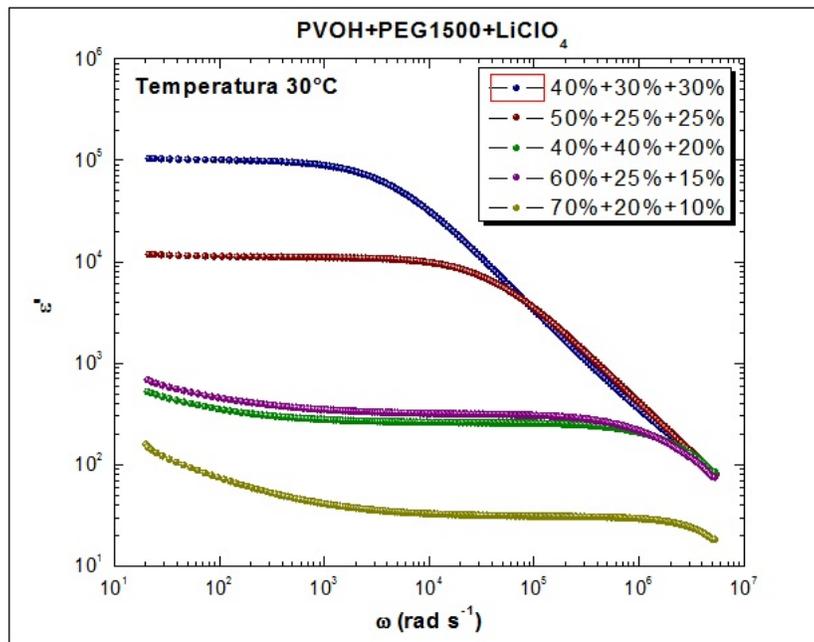


Figura 86: Permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para los diferentes concentraciones del LiClO_4 .

El análisis a la permitividad dieléctrica da cuenta del aporte de los electrodos bloqueantes y corrobora el almacenamiento de carga de las membranas de los polímeros electrolitos. El módulo dieléctrico por su parte, brinda información acerca de los procesos de relajación, que en la constante dieléctrica se puede apantallar a bajas frecuencias debido a la polarización en la interface de los electrodos. Este formalismo proporciona amplios conocimientos sobre los procesos de transporte de carga tales como mecanismo de relajación y la dinámica de iones como una función de la frecuencia y la temperatura.

En las figuras 87 y 88 se muestran los ajustes en función de la frecuencia a los modelos Jonscher y KWW para la conducción iónica y el módulo dieléctrico respectivamente, a diferentes temperaturas para el sistema $\text{PVOH}_{70\%} + \text{PEG}_{1000-20\%} + \text{LiClO}_{4-10\%}$. En 87 se muestra la parte lineal a bajas frecuencias representando una conductividad DC y la región dispersiva mostrando una conductividad AC a altas frecuencias. En la figura 88 se presenta la variación de la parte imaginaria del módulo dieléctrico en función de la frecuencia, donde los picos que se presentan están relacionados con la relajación de los materiales, por tal motivo son ajustados a la función exponencial Kohlrausch-Williams-Watts KWW para observar los tiempos de relajación de las membranas poliméricas. Se presenta ésta concentración específica debido a que en las otras concentraciones no es posible establecer el ajuste al modelo KWW, debido al rango de frecuencias. En la figura 88 se presenta la membrana con una mayor concentración del Perclorato de Litio donde no es posible analizar el pico para el estudio de la relajación, probable-

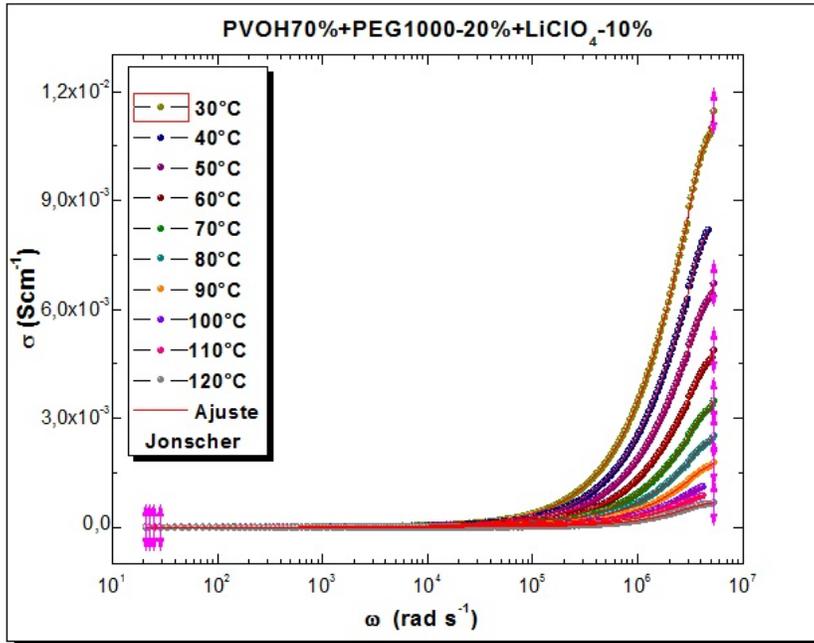


Figura 87: Ajuste al modelo Jonscher de la conductividad iónica en función de la frecuencia para el sistema PVOH70% + PEG1000-20% + LiClO₄ – 10% a diferentes temperaturas.

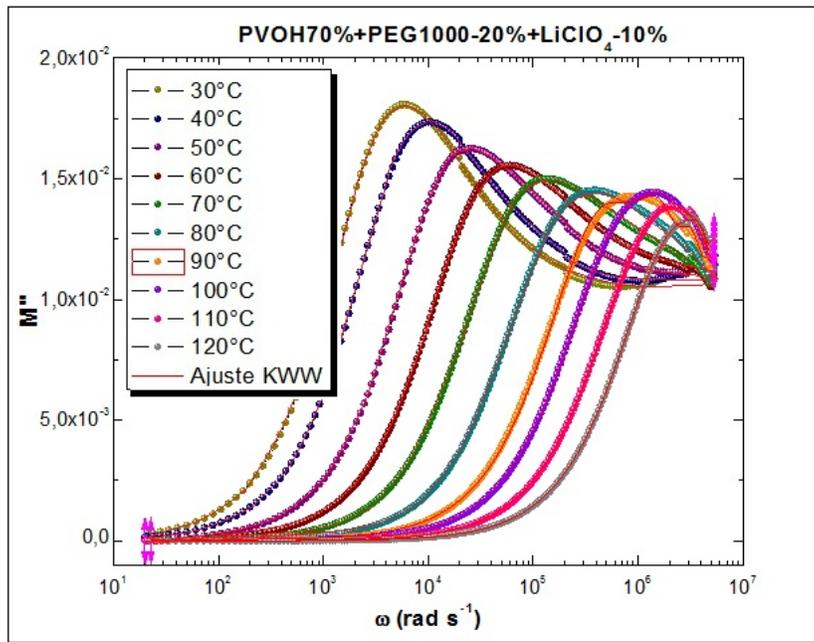


Figura 88: Ajuste al modelo KWW del módulo dieléctrico en función de la frecuencia para el sistema PVOH70% + PEG1000-20% + LiClO₄ – 10% a diferentes temperaturas.

mente se podría observar trabajando en un rango mayor de frecuencia.

T °C	JONSCHER		KWW
	n	τ (s)	β
30	0.75	$9,55 \times 10^{-4}$	0.29
40	0.82	$8,73 \times 10^{-4}$	0.26
50	0.80	$2,11 \times 10^{-5}$	0.22
60	0.78	$1,51 \times 10^{-5}$	0.28
80	0.79	$9,00 \times 10^{-6}$	0.29
90	0.77	$8,52 \times 10^{-6}$	0.30
100	0.76	$7,51 \times 10^{-6}$	0.32
110	0.80	$7,35 \times 10^{-6}$	0.29
120	0.81	$3,75 \times 10^{-6}$	0.30

Cuadro 6: Parámetros obtenidos para el ajuste al modelo Jonscher y al modelo KWW para el sistema PVOH70 % + PEG1000-20 % + LiClO₄-10 % a diferentes temperaturas.

En el lado izquierdo del pico en la figura del módulo dieléctrico en función de la frecuencia se presenta que los iones están espacialmente confinados en su pozo de potencial debido a las bajas frecuencias. A altas frecuencias después del pico son la representación de los iones móviles. A medida que la temperatura aumenta el movimiento de los portadores de carga se hace más rápido, dando lugar a la disminución del tiempo de relajación, con un consecuente cambio del valor de pico en M'' hacia frecuencias más altas. Este comportamiento sugiere que la relajación se activado térmicamente y que los saltos de los portadores de carga está teniendo lugar.

El parámetro n a partir del ajuste Jonscher y los parámetros del modelo KWW: τ y β se encuentran en el cuadro 6 para el sistema PVOH70 % + PEG1000-20 % + LiClO₄-10 % a diferentes temperaturas. Para n en el modelo de Jonscher se tienen valores menores a uno que es la exponente de la frecuencia en el régimen AC. Los resultados muestran que la conductividad iónica en función de la frecuencia siguen el modelo Jonscher. Para KWW se tienen valores entre cero y uno como está predicho en el modelo, donde β depende de las interacciones de los iones móviles. Así mismo, se tiene que los valores de tiempo relajación τ que a medida que la temperatura aumenta el movimiento de los portadores de carga se hace más rápido, dando lugar a la disminución en los tiempos de relajación para los sistemas de polímeros electrolitos.

La dependencia potencial en frecuencia de acuerdo con el modelo Jonscher y el comportamiento KWW describen bien la realidad pero no se relacionan directamente. No obstante, existe forma de relacionarlos con los parámetros n y β , que cumplen que $n + \beta \approx 1$ [90, 54]. La conductividad para altas frecuencias según Jonscher indican que para estos materiales están correlacionados el movimiento de los iones con las propiedades de relajación a altas frecuencias.

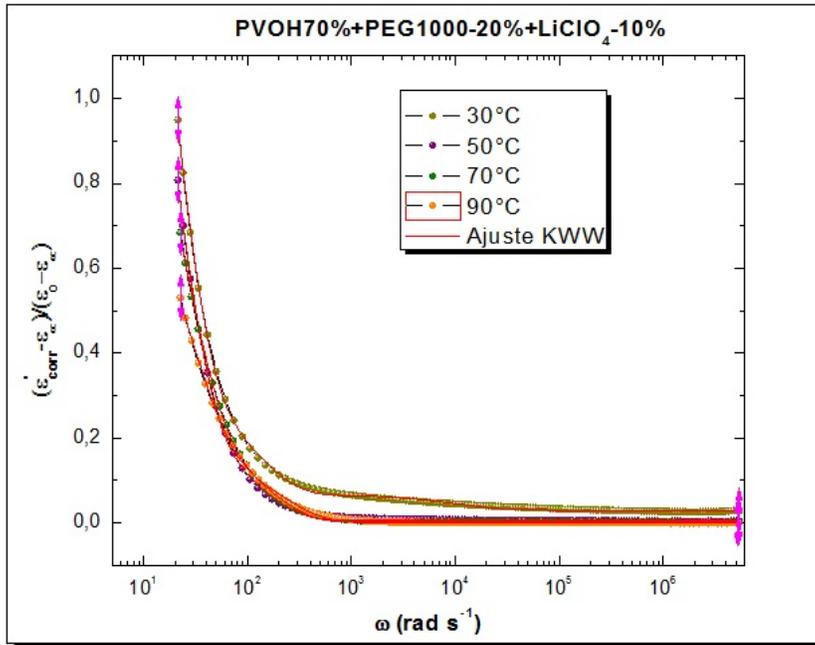


Figura 89: Ajuste al modelo KWW de $(\epsilon - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ en función de la frecuencia para el sistema PVOH70% + PEG1000-20% + LiClO₄ - 10% a diferentes temperaturas.

Otra forma de modelar los tiempos de relajación de las membranas de polímeros electrolitos bajo el modelo KWW, es haciendo una gráfica $(\epsilon - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ en función de la frecuencia. Los valores de ϵ_0 y ϵ_∞ son determinados mediante los puntos de corte con el eje ϵ' en diagramas ϵ''_{corr} vs. ϵ' , donde $\epsilon''_{\text{corr}} = \epsilon'' - (\sigma_0/\omega\epsilon_0)$. En la figura 89 se muestra el ajuste para el sistema PVOH70% + PEG1000-20% + LiClO₄ - 10% a diferentes temperaturas. Los resultados muestran igualmente que los tiempos de relajación de las membranas de polímeros electrolitos elaborados en este trabajo disminuyen mostrando que el movimiento de los portadores de carga aumenta.

Parte V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Mediante DSC se evidenció que el Perclorato de Litio LiClO_4 forma complejos con la estructura química del polímero, modificando su estructura cristalina.
- Con el aumento de LiClO_4 se mejora la movilidad de los segmentos de cadena evidenciado por el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea (T_g) a menores valores. El desplazamiento se sustancialmente mejorado con la adición de Polietilenglicol a los sistemas polímero-sal
- El comportamiento pseudoplástico de las membranas se mostró por medio curvas reológicas, donde se ve reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación.
- Los sistemas trabajados presentaron estabilidad mecánica a partir de temperatura ambiente hasta alcanzar aproximadamente los 140°C .
- Se obtuvieron valores altos de conducción iónica comparados con los reportados en la literatura, a temperatura ambiente se consiguió $4,60 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ para el sistema con mayor contenido de sal y de PEG de alto peso molecular: $\text{PVOH}_{40}\% + \text{PEG}_{1500}\text{-}30\% + \text{LiClO}_4\text{-}30\%$, evidenciando el mejoramiento de la movilidad de iones a través de las cadenas con el aumento en el peso molecular.
- La conducta de la conductividad iónica en función de la temperatura para un escalamiento $\log \sigma$ vs. $1000/T$ fue lineal para las membranas con adición de polietilenglicol, excepto para el sistema $\text{PVOH}_{40}\% + \text{PEG}_{600}\text{-}30\% + \text{LiClO}_4\text{-}30\%$ y los sistemas sin PEG que presentaron un comportamiento no lineal.
- El comportamiento lineal se ajusto al modelo Arrhenius que da cuenta que la conducción está dominada por una barrera de potencial en el salto de los iones entre sus sitios disponibles, sin mayor efecto de las cadenas. Mientras que el comportamiento no lineal se acomoda al modelo VTF, el cual indica que los procesos que contribuyen principalmente a la conductividad del sistema están regulados por los movimientos segmentales de las cadenas de la matriz polimérica.
- Se obtuvieron los valores de la energía de activación para las membranas. A medida que aumenta el contenido de la sal la energía de activación disminuye y a mayor peso molecular del PEG se requiere menos energía para que los iones de Litio pasen de un lugar a otro.
- Se determinó que el transporte de iones depende de la frecuencia obedeciendo la ley de Jonscher, a bajas frecuencias con una conductividad DC y presentando dispersión a altas frecuencias con una conductividad AC.

- Con el estudio de la permitividad dieléctrica se determinó que a bajas frecuencias las membranas se polarizan por efecto de los electrodos bloqueantes, el cual disminuye con la adición de sal.
- El análisis del módulo dieléctrico se ajustó al modelo Kohlrausche-William-Watts (KWW) y mostró que el pico en M'' respecto a la frecuencia muestra que el proceso de relajación se ha activado térmicamente.
- La conductividad para altas frecuencias según Jonscher indican que para estos materiales están correlacionados el movimiento de los iones con las propiedades de relajación a altas frecuencias con el modelo KWW.
- A altas frecuencia el movimiento de los portadores de carga son más rápidos dando lugar a tiempos de relajación bajos, esto es determinado tanto por medio del módulo dieléctrico como por $(\epsilon - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ en función de la frecuencia.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. M. García. *Membranas de polímeros conductores iónicos de PVOH+NAH₂PO₄: Fabricación y caracterización térmica, mecánica y eléctrica*. Tesis Pregrado, Universidad de Antioquia, Colombia, 2010.
- [2] M. A. Ratner and D. F. Shriver. *Transport in solvent-free polymers*. Chem. Rev, 1988.
- [3] Y. H. Liao, X.P. Li, C.H. Fu, R. Xu, L. Zhou, C.L. Tan, S.J. Hu and W.S. Li. *Polypropylene-supported and nano-Al₂O₃ doped poly(ethylene oxide)-poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based gel electrolyte for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 196: 2115–2121, 2011.
- [4] D. Sotta, J. Bernard and V. Sauvant-Moynot. *Application of electrochemical impedance spectroscopy to the study of ionic transport in polymer-based electrolytes*. Progress in Organic Coatings, 69: 207–214, 2010.
- [5] J. W. Fergus. *Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 195: 4554–4569, 2010.
- [6] J. Fu, J. Qiao, X. Wang, J. Ma and T. Okada. *Alkali doped poly(vinyl alcohol) for potential fuel cell applications*. Synthetic Metals, 160: 193–199, 2010.
- [7] H. Eliasson. *Chalmers University of Technology Dielectric and Conductivity Studies of a ion conducting polymer*. 1997.
- [8] W. Qiu, J. Shen, W. Chen and V. M. Mohan. *Electrical properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) based on LiFePO₄ complex polymer electrolyte films*. Springer Science + Business Media B. V., 2010.
- [9] M. A. Vargas, R. A. Vargas and B. Mellander. *More studies on the PVA +H₃PO₂ + H₂O proton conductor gels*. Electrochimica Acta 45., pages 1399–1403, 2000.
- [10] W. T. Whang and C. L. Lu. *Effects of Polymer Matrix and Salt Concentration on the Ionic-Conductivity of Plasticized Polymer Electrolytes*. Journal of Applied Polymer Science, 56: 1635–1640, 1995.
- [11] A. K. Sharma and V. Raja. *Impedance spectroscopic and dielectric analysis of PMMA – CO – P₄VPNO polymer films*. Materials Letters, 58:3242–3247, 2004.
- [12] Ch. V. Subba, X. Han, Q-Y. Zhu, L-Q. Mai and W. Chen. *Dielectric spectroscopy studies on (PVP + PVA) polyblend film*. Microelectronic Engineering, 83: 281–285, 2006.
- [13] J. E. Diosa, R. A. Vargas, I. Albinsson and B. E. Mellander. *Impedance spectroscopy studies of KHSO₄ above room temperature*. Solid State Ionics, 176: 2913–2916, 2005.

- [14] K. Dillip, R. N. Pradhan and B. K. Choudhar. *Studies of dielectric and electrical properties of plasticized polymer nanocomposite electrolytes*. *Materials Chemistry and Physics*, 115: 557–561, 2009.
- [15] S. Ibrahim, S. M. Mohd, N. Meng, R. Ahmad and M. Rafie. *Conductivity and dielectric behaviour of PEO-based solid nanocomposite polymer electrolytes*. *Solid State Communications*, 152: 426–434, 2012.
- [16] T. M. Bandara, M. A. Dissanayake, I. Albinsson and B. E. Melander. *Mobile charge carrier concentration and mobility of a polymer electrolyte containing PEO and $\text{Pr}_4\text{N}^+\text{I}^-$ using electrical and dielectric measurements*. *Solid State Ionics*, 189: 63–68, 2011.
- [17] A. García y R. A. Vargas M. A. Vargas. *Propiedades térmicas y de transporte eléctrico de los electrolitos poliméricos basados en PVA+KHSO₄ + H₃PO₂* *Revista Colombiana de Física*, 29(2):275–278, 1997.
- [18] R. A. Vargas, V. H. Zapata, M.I. Delgado, I. Palacios. *Effect of water vapor on the ion transport in polymer films of PVOH/LiH₂PO₄/H₂O*. *Solid State Ionics*, 175:729–732, 2004.
- [19] E. G. Merino, S. Atlas, M. Raihane, A. Belfkira, M. Lahcini, A. Hult, M. Dionisio and N. T. Correia. *Molecular dynamics of poly(ATRIF) homopolymer and poly(AN-co-ATRIF) copolymer investigated by dielectric relaxation spectroscopy* *European Polymer Journal* 47: 1429–1446, 2011.
- [20] N. Hannachia, I. Chaabanea, K. Guidaraa, A. Buloub and F. Hlela. *AC electrical properties and dielectric relaxation of $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2\text{Cd}_2\text{Cl}_6$, single crystal*. *Materials Science and Engineering B*, 172: 24–32, 2010.
- [21] A. Karmakar and A. Ghosh. *Dielectric permittivity and electric modulus of polyethylene oxide (PEO)-LiClO₄ composite electrolytes*. *Current Applied Physics*, 12: 539–543, 2012.
- [22] J. Fan, S. R. Raghavan, Xi-Yun Yu, S. A. Khana and P. S. Fedkiw. *Composite polymer electrolytes using surface-modified fumed silicas: conductivity and rheology*. *Solid State Ionics*, 111, 117–123, 1998.
- [23] P. V. Wright. *Polymer electrolytes - the early days*. *Electrochimica Acta*, 43: 1137–1143, 1998.
- [24] M. B. Armand and M. Chabagno. *Second International Meeting on Solid Electrolytes*. St. Andrews, Scotland Extended Abstracts, 20–22, 1978.
- [25] M. Deka and A. Kumar. *Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 196: 1358–1364, 2011.
- [26] Y. T. Chen, Y. C. Chuang, J. H. Su, H. C. Yu and Y. W. Chen-Yang. *High discharge capacity solid composite polymer electrolyte lithium battery*. *Journal of Power Sources*, 196: 2802–2809, 2011.
- [27] D. Luo, Y. Li and M. Yang. *Crosslinked poly(acrylonitrile-glycidyl methacrylate) as a novel gel polymer electrolyte*. *Materials Chemistry and Physics*, 125: 231–235, 2011.

- [28] S. Ahmad, H. B. Bohidar and S. A. Agnihotry. *Role of fumed silica on ion conduction and rheology in nanocomposite polymeric electrolytes*. *Polymer*, 47, 3583–3590, 2006.
- [29] I. Nicotera, L. Coppola, C. Oliviero, M. Castriota and E. Cazzanelli. *Investigation of ionic conduction and mechanical properties of PMMA-PVdF blend-based polymer electrolytes*. *Solid State Ionics*, 177: 581–588, 2006.
- [30] P. Vickraman and D. Ravindran. *Investigation on compositional effect of PEG : BaTiO₃ in plasticized PVC – LiBETi polymer composite electrolytes*. *Ionics*, 17: 565–571, 2011.
- [31] S. Ramesh, T. Winie and A. K. Arof. *Investigation of mechanical properties of polyvinyl chloride-polyethylene oxide (PVC-PEO) based polymer electrolytes for lithium polymer cells*. *European Polymer Journal*, 43: 1963–1968, 2007.
- [32] S. Ramesh, T. Winie and A. K. Arof. *Mechanical studies on poly(vinyl chloride)– poly(methyl methacrylate) based polymer electrolytes*. *J. Mater Sci*, 45: 1280–1283, 2010.
- [33] A. Ahmad, M. Y. Rahman and M. S. Suait. *Preparation and characterization of PVC–LiClO₄ based composite polymer electrolyte*. *Physica B*, 403: 4128–4131, 2008.
- [34] Y.-J. Wang and D. Kim. *Crystallinity, morphology, mechanical properties and conductivity study of in situ formed PVdF/LiClO₄/TiO₂ nanocomposite polymer electrolytes*. *Electrochimica, Acta*: 52, 3181–3189, 2007.
- [35] M. Mours and H. Winter. *Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions*. *Adv. Polymer. Sci.*, 134: 165–234, 1997.
- [36] M. Hema, S. Selvasekerapandian, A. Sakunthala, D. Arunkumar and H. Nithia. *Structural, vibrational and electrical characterization of PVA–NH₄Br polymer electrolyte system*. *Physica B*, 403, 2740–2747, 2008.
- [37] L. Fan, Z. Dang, C-W. Nan nad M. Li. *Thermal, electrical and mechanical properties of plasticized polymer electrolytes based on PEO/P(VDF-HFP) blends*. *Electrochimica, Acta*: 48, 205–209, 2002.
- [38] P. Zhang, L. C. Yang, L. L. Li, M. L. Ding and Y. P. Wu. *Enhanced electrochemical and mechanical properties of P(VDF-HFP)-based composite polymer electrolytes with SiO₂ nanowires*. *Journal of Membrane Science*, 379, 80–85, 2011.
- [39] J. Ji, B. Li and W-H. Zhong. *Simultaneously enhancing ionic conductivity and mechanical properties of solid polymer electrolytes via a copolymer multi-functional filler*. *Electrochimica, Acta* 55, 9075–9082, 2010.
- [40] J. Ji, J. Keen and W-H. Zhong. *Simultaneous improvement in ionic conductivity and mechanical properties of multi-functional block-copolymer modified solid polymer electrolytes for lithium ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 196, 10163–10168, 2011.

- [41] S. A. Noor, A. Ahmad, I. A. Talib and M. Y. A. Rahman. *Morphology, chemical interaction, and conductivity of a PEO-ENR50 based on solid polymer electrolyte*. *Ionics*, 16: 161–170, 2010.
- [42] K. Pandey, M. M. Dwivedi, M. Tripathi, M. Singh and S. L. Agrawal. *Structural, thermal and ion transport studies on nanocomposite polymer electrolyte—[(PEO + SiO₂) : NH₄SCN] system*. *Ionics*, 14: 515–523, 2008.
- [43] R. C. Agrawal and G. P. Pandey. *Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview*. *J. Phys. Appl. Phys.*, 41, 223001 (18pp), 2008.
- [44] S. R. Raghavan, M. W. Riley, P. S. Fedkiw and S. A. Khan. *Composite Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene glycol) and Hydrophobic Fumed Silica: Dynamic Rheology and Microstructure*. *Chem. Mater*, 10, 244–251, 1998.
- [45] J. R. Chiappone, C. Nair, J. R. Gerbaldi, E. Bongiovanni, D. Zeno, D. Beneventi and N. Penazzi. *Microfibrillated cellulose as reinforcement for Li-ion battery polymer electrolytes with excellent mechanical stability*. *Journal of Power Sources*, 196, 10280–10288, 2011.
- [46] H. Aydin, M. Senel, H. Erdemi, A. Baykala, M. Tulua, A. Atac and A. Bozkurta. *Inorganic-organic polymer electrolytes based on poly(vinyl alcohol) and borane/poly(ethylene glycol) monomethyl ether for Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 196, 1425–1432, 2011.
- [47] K. Toyoshima. *Polyvinyl Alcohol*. John Wiley & Sons, Inc., London, 1973.
- [48] H. J. Walls, J. Zhou, J. A. Yerian, P. S. Fedkiw, S. A. Khan, M. K. Stowe and G. L. Baker. *Fumed silica-based composite polymer electrolytes: synthesis, rheology, and electrochemistry*. *Journal of Power Sources*, 89, 156–162, 2000.
- [49] S. Ramesh and K. N. Bing. *Conductivity, Mechanical and Thermal Studies on Poly(methyl methacrylate)-Based Polymer Electrolytes Complexed with Lithium Tetraborate and Propylene Carbonate*. *JMEPEG*, 21: 89–94, 2012.
- [50] Y. Li, J. Wang, J. Tang and Y. Liu. *Conductive performances of solid polymer electrolyte films based on PVB/LiClO₄ plasticized by PEG₂₀₀, PEG₄₀₀ and PEG₆₀₀*. *Journal of Power Sources*, 187: 305–311, 2009.
- [51] W. D. Callister. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 2th edition, 2007.
- [52] F. Lennart Marten. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley, NY, USA, j. j. kroschwitz edition, 1990.
- [53] T. Mezger. *The Rheology Handbook*. 2th edition, 2006.
- [54] V. H. Zapata. *Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado por poli(vinilo de alcohol)PVOH, fosfato di-hidrogenado de litio, alúmina y agua*. Ph.D Tesis, Universidad del Valle, Colombia, 2008.
- [55] H. S. Mansur, R. L. Oréface and A. P. Mansur. *Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy*. *Polymer*, 45: 7193–7202, 2004.

- [56] A. Anis, A. K. Banthia and S. Bandyopadhyay. *Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol copolymer/phosphomolybdic acid-based crosslinked composite polymer electrolyte membranes*. Journal of Power Sources, 179: 69–80, 2008.
- [57] A. Awadhia and S.L. Agrawal. *Structural, thermal and electrical characterizations of PVA: DMSO : NH₄SCN gel electrolytes*. Solid State Ionics, 178: 951–958, 2007.
- [58] J-W. Lee, J-H. Kim, N. S. Goo, J. Y. Lee and Y-T. Yoo. *Ion-Conductive Poly(vinyl alcohol)-Based IPMCs*. Journal of Bionic Engineering, 7: 19–28, 2010.
- [59] G. K. Prajapati and P. N. Gupta. *Comparative study of the electrical and dielectric properties of PVA – PEG – Al₂O₃ – MI (M = Na, K, Ag) complex polymer electrolytes*. Physica B, 406: 3108–3113, 2011.
- [60] J. Malathi, M. Kumaravadivel, G.M. Brahmanandhan, M. Hema, R. Baskaran and S. Selvasekarapandian. *Structural, thermal and electrical properties of PVA–LiCF₃SO₃ polymer electrolyte*. Journal of Non-Crystalline Solids, 356: 2277–2281, 2010.
- [61] M. Ulaganathan and S. Rajendran. *Li ion conduction on plasticizer-added PVAc-based hybrid polymer electrolytes*. Ionics, 16: 667–672, 2010.
- [62] R. Xing and W. S. Winston. *Synthesis and characterization of crosslinked polyvinylalcohol/polyethyleneglycol blend membranes for CO₂/CH₄ separation*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40: 654–662, 2009.
- [63] V. M. Mohan, W. Qiu, J. Shen and W. Chen. *Electrical properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) based on LiFePO₄ complex polymer electrolyte films*. J Polym Res, 17: 143–150, 2010.
- [64] H. Nithya, S. Selvasekarapandian, D. Arun Kumar, A. Sakunthala, M. Hema, P. Christopherselvin, J. Kawamura, R. Baskaran and C. Sanjeeviraja. *Thermal and dielectric studies of polymer electrolyte based on P(ECH-EO)*. Materials Chemistry and Physics, 126: 404–408, 2011.
- [65] S. Rajendran, V. Shanthi and M. Ramesh. *Effect of lithium salt concentration in PVAc/PMMA-based gel polymer electrolytes*. Ionics, 16: 27–32, 2010.
- [66] L. Wang, W. Yang, J. Wang and D. G. Evans. *New nanocomposite polymer electrolyte comprising nanosized ZnAl₂O₄ with a mesopore network and PEO–LiClO₄*. Solid State Ionics, 180: 392–396, 2009.
- [67] Y. G. Ko, A. D. Khasbaatar, U. Su Choi and J.-Y. Kim. *Molecular interaction mechanism in solid polymer electrolyte comprising cellulose phthalate and LiClO₄*. Solid State Ionics, 181: 1178–1182, 2010.
- [68] L. Hu, Z. Tang and Z. Zhan. *New composite polymer electrolyte comprising mesoporous lithium aluminate nanosheets and PEO/LiClO₄*. Journal of Power Source, 166: 226–232, 2007.

- [69] Y. J. Shen, M. J. Reddy and P. P. Chu. *Porous PVDF with LiClO₄ complex as "solid" and "wet" polymer electrolyte*. *Solid State Ionics*, 175: 747–750, 2004.
- [70] J. Xi, X. Qiu, S. Zheng and X. Tang. *Nanocomposite polymer electrolyte comprising PEO/LiClO₄ and solid super acid: effect of sulphated-zirconia on the crystallization kinetics of PEO*. *Polymer*, 46: 5702–5706, 2005.
- [71] A. Kumar, D. Saikia, F. Singh and D.K. Avasthi. *Li³⁺ ion irradiation effects on ionic conduction in P(VDF-HFP)–(PC + DEC) –LiClO₄ gel polymer electrolyte system*. *Solid State Ionics*, 177: 2575–2579, 2006.
- [72] L. Smart and E. Moore. *Solid State Chemistry: An Introduction*. Capítulos 3 y 5, 1992.
- [73] A. R. West. *Solid Stated Chemistry and Its Applications*. Capítulo 13, 1984.
- [74] M. T. Santos-Martín J. M. Rodríguez-Díaz. *Study of the best designs for modifications of the Arrhenius equation*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 95:199–208, 2009.
- [75] F. K. Civan. *Journal of Colloid and interface Science*. 285:429–432, 2005.
- [76] C. Aparicio and M. L. Ferreira. *Data classification with the Vogel – Fulcher –Tammann – Hesse viscosity equation using correspondence analysis*. *Physica B*, 398:71–77, 2007.
- [77] A. K. Jonscher. *The Universal Dielectric Response*. *Nature*, 267–673, 1977.
- [78] A. K. Jonscher. *Universal Relaxation law*. Chelsea Dielectrics Press (London), 1996.
- [79] I. D. Moncayo. *Caracterización reológica de una suspensión en un circuito de molienda cerrado para la producción de cemento por vía húmeda*. Ph.D Tesis, Universidad Nacional de Colombia, 2009.
- [80] A. F. Quintero, A. Aponte y E. R. Sandoval. *Reología y textura de masas*. *Revista de ingeniería e Investigación*, 25(2):87–93, 2005.
- [81] J. Chatterjee, T. Liu, B. Wang and J. P. Zheng. *Highly conductive PVA organogel electrolytes for applications of lithium batteries and electrochemical capacitors*. *Solid State Ionics*, 181: 531–535, 2010.
- [82] N. E. Shuhaimi, N. A. Alias, M. Z. Kufian, S. R. Majid and A. K. Arof. *Characteristics of methyl cellulose–NH₄NO₃–PEG electrolyte and application in fuel cells*. *J Solid State Electrochem*, 14: 2153–2159, 2010.
- [83] J. A. Dean. *The Analytical Chemistry Handbook*. McGraw Hill, Inc., New York, USA, 1995.
- [84] E. Pungor. *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. Boca Raton, Florida, USA, 1995.
- [85] F. J. Holler, A. Douglas. and T. Nieman. *Principles of Instrumental Analysis*. New York, USA, 5th edition, 1998.

- [86] J. Mijovic and B. D. Fitz. *Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers*. Brooklyn, New York, USA, 1998.
- [87] A. K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids* Chelsea Dielectrics Press, London. p.316, 1983.
- [88] M. Beltrán y A. Marcilla. *Tecnología de polímeros*. Capitulo 4 y 5. p.24-37, 2012.
- [89] J. M. Pereña *Caracterización mecánica de Polímeros: Propiedades mecanodinámicas* Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros CSIC. Madrid. p.176-205, 1996.
- [90] C. L. Yedra *Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos*. Ph.D Tesis, Universidad Complutense de Madrid, España, 1997.