

Caracterización de Electrolitos Poliméricos basados en líquidos iónicos y diferentes concentraciones de $ZnTf_2$ para su uso en baterías de Zn

Juan P. Tafur, Miguel Pérez, Antonio J. Fernández Romero

Grupo de Materiales avanzados para la producción y almacenamiento de energía.

Campus de Alfonso XIII, N° 48 Universidad Politécnica de Cartagena, 30203 Cartagena, Murcia

Teléfono: 968325580

e-mail: tafur8652@gmail.com

Resumen. Se han sintetizado membranas de electrolito polimérico compuestas de poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno) (PVdF-HFP), un líquido iónico (1-etil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonil) imida [EMIM]⁺ [TFSI]⁻) y diferentes concentraciones de sal de trifluorometanosulfonato de Zinc ($ZnTf_2$). Además se caracterizaron utilizando técnicas experimentales como difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), y por último se realizó un estudio de la conductividad iónica con la temperatura donde se obtuvo que el polielectrolito sigue un comportamiento tipo Arrhenius, lo que nos permite obtener los valores de Energía de activación para cada una de las membranas compuestas por diferentes concentraciones de sal.

1. Introducción

En la última década se ha incrementado enormemente los esfuerzos para obtener electrolitos poliméricos sólidos (PEs) o en fase gel (GPEs) para ser usados en dispositivos como baterías, supercondensadores, células de combustible, etc. [1,2]. Estos electrolitos permiten eliminar inconvenientes de los líquidos, como son fugas no deseadas, producción de gases e, incluso peligro de explosión. Además, presentan una serie de ventajas como flexibilidad, buena estabilidad mecánica y térmica, capacidad para formar un buen contacto electrodo-electrolito, y facilidad de fabricación a diferentes tamaños. En general, los GPEs son soluciones de sales portadoras de iones en disolvente orgánicos, que se encuentran inmovilizados en una matriz polimérica que proporciona estabilidad mecánica. Entre los polímeros que más se han estudiado tenemos el poli (metacrilato de metilo) (PMMA), poli (acrilonitrilo) (PAN), poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli (fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno) (PVDF -HFP) [3]. Las propiedades y morfología de los GPEs dependerán del disolvente, tipo y cantidad de sal que esté presente en la matriz polimérica [1-4].

Los líquidos iónicos (ILs) presentan unas excelentes propiedades, tales como baja ó nula volatilidad, baja temperatura de fusión, altas estabilidades químicas y térmicas, o nula presión de vapor [5]. Estas propiedades han motivado el uso de ILs en lugar de soluciones salinas clásicas. Hasta el momento, las investigaciones utilizando ILs se han centrado en las baterías de ion-litio [3-4], pero existen pocos estudios aplicados a baterías de Zn [6-7], Teniendo en cuenta que el Zn es un material de bajo coste y que actualmente se está profundizando mucho en las baterías de Zn-aire, la obtención de membranas poliméricas para su uso en este tipo de baterías es de

gran importancia. El objetivo de este artículo es sintetizar electrolitos poliméricos gelificados basados en el IL [EMIM]⁺ [TFSI]⁻ y una sal como el $ZnTf_2$ para su uso en baterías de Zn. Posteriormente, una vez caracterizados espectroscópicamente se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de la concentración de $ZnTf_2$ sobre la conductividad de dichas membranas.

2. Experimental

Las membranas utilizadas para este estudio están compuestas por una matriz de PVdF-HFP (Aldrich), sal iónica de trifluorometanosulfonato de Zinc ($ZnTf_2$) (Aldrich), y el IL 1-etil-3-metilimidazolio-bis (trifluorometilsulfonil)-imida, 99% [EMIM]⁺ [TFSI]⁻, (IOLITEC). Para la preparación se utiliza una dilución de PVdF-HFP en tetrahidrofurano (THF) calentando a 55-60°C, (6 ml de THF por cada gramo de PVdF-HFP). Por otra parte, la sal de Zn se disuelve en el líquido iónico. Esta disolución las mezclamos con la de PVdF-HFP, homogenizando a 55° C durante varias horas. Por último, vertimos la mezcla obtenida en una placa de Petri y se deja secar para evaporar el THF sobrante.

Para los espectros de DRX se ha utilizado un equipo Bruker axs modelo "D8-Advance", mientras que los espectros de ATR-FTIR se obtuvieron con un equipo Thermo Nicolet 5700. La conductividad iónica (σ), de las membranas se obtuvo a partir de los espectros de impedancias (VP5-Biologic potensioestado/galvanostato) registrados en el rango de frecuencias de 100KHz a 40 mHz, y teniendo en cuenta la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R_b A}$$

Donde L es el espesor de la membrana, R_b la resistencia de la membrana, y A superficie de contacto del electrodo.

3. Resultados

3.1. Caracterización estructural y morfológica

3.1.1 DRX

Por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) se puede distinguir las diferentes fases cristalinas del PVdF-HFP. En la *Fig.1a*. Se muestra el espectro de DRX de una membrana de PVdF-HFP pura, la cual presenta regiones cristalinas mezcladas con regiones amorfas, los picos observados a ($2\theta = 17.8^\circ, 18.2^\circ, 19.9^\circ, 26.7^\circ, 35.9^\circ, 38.9^\circ$), se corresponden con la formación de una estructura tipo- α , que es la fase que suele obtenerse en condiciones normales [8,9]. Como se observa en la *Fig.1b*, el espectro de DRX obtenido para las películas de PVdF-HFP con IL o con IL/ZnTf₂, muestra un cambio significativo, que indica un aumento de la amorficidad de la membrana. Se aprecia un pico ancho en 20.1° con un hombro a $\sim 18^\circ$, el pico a 26.7° desaparece, y los picos de 35.9° y 38.9° disminuyen considerablemente. Este comportamiento sugiere que se produce un cambio de fase- α a fase- β , coincidiendo con resultados anteriormente publicados [8]. Aunque otros autores proponen una transformación de fase- α a fase- γ [9], la desaparición del pico a 26.7° , característico también de una fase γ , parece indicar la formación de una fase tipo β .

3.1.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) nos permite obtener también información sobre la estructura de las membranas en estudio. En la *Fig.2*, se muestra el espectro ATR-FTIR de una membrana de PVdF-HFP pura, donde se puede apreciar bandas a $48.5, 531.4, 611.9, 761.3, 794.4, 853.4, 870.2, 974.3 \text{ cm}^{-1}$, las cuales se corresponden con una fase- α [10]. Al analizar los espectros de las películas formadas por IL o IL/ZnTf₂ se visualiza como los picos a $531, 761, 794.9, 853.9 \text{ cm}^{-1}$ han disminuido en intensidad o desaparecen, indicando que se produce cambio de estructura con respecto a la membrana de PVdF-HFP pura. Este cambio de estructura puede corresponderse con la formación de una fase β o γ [8, 10], las cuales presentan bandas muy similares, aunque algunas de éstas solo pueden ser asignadas a una u otra fase. Las bandas características de la fase- β son $511, 837-840 \text{ cm}^{-1}$, aunque también se le atribuyen otras bandas como son $449, 463(470), 600, 1279$ y 1431 cm^{-1} [11-12]. Mientras que para la fase- γ se la asignan las bandas $483, 812, 831-838$ y 1234 cm^{-1} . En los espectros que se obtuvieron podemos destacar que el pico 511 cm^{-1} no se aprecia debido a que coincide con el pico del líquido iónico, a $838-840 \text{ cm}^{-1}$ se observa un pico de media intensidad en todas las membranas, que podría ser asignado tanto a la fase- β

como la fase- γ , pero por los estudios realizados por Y. Bormashenko et al. [10] diferenciaron entre el pico de 837 cm^{-1} asignado a la fase- β y el 831 cm^{-1} asignado a la fase- γ . según esto, es más correcto asignar esta banda a la fase- β . Estos resultados están en concordancia con los obtenidos con DRX, lo que demuestra que la membrana de PVdF-HFP está conformada por una estructura tipo- α , y al añadir IL con ó sin sal, se produce un cambio estructural a fase- β . Aunque, hay que tener en cuenta que en una membrana pueden coexistir varias fases a la vez, lo que sí se puede afirmar que en un caso tenemos una membrana formada mayoritariamente por un fase- α , y al añadir IL o IL/ZnTf₂ forma por una estructura mayoritariamente tipo- β , que es una estructura polar en comparación con la fase α que es apolar.

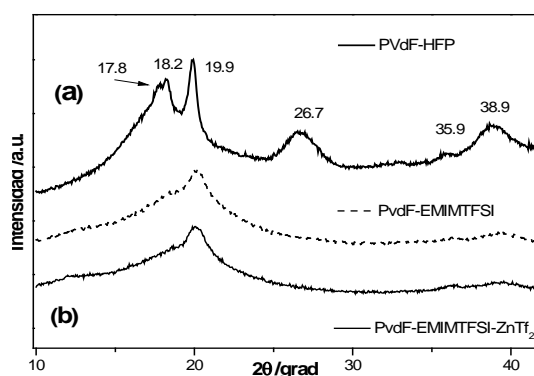


Fig. 1. Espectros de DRX de las membranas: (a) PVdF-HFP; (b), PVdF/EMIM⁺TFSI, PVdF-HFP/EMIM⁺TFSI/ZnTf₂

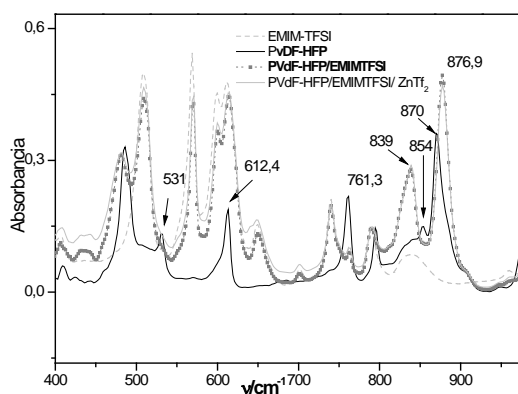


Fig. 2. Región $400-900 \text{ cm}^{-1}$ del espectro de ATR-FTIR de PVdF-HFP, EMIM⁺TFSI, PVdF-HFP/EMIM⁺TFSI, PVdF-HFP/EMIM⁺TFSI/ZnTf₂

3.2. Estudio de la conductividad iónica con la temperatura

Con el fin de hacer un estudio de la variación de la conductividad iónica σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) de las membranas preparadas en el laboratorio, se ha recurrido a la técnica de espectroscopía de impedancia. Utilizando una configuración de celda Pt/GPE/Pt, donde GPE corresponde a las membranas descritas anteriormente, y Pt se refiere a los dos electrodos bloqueantes en ambos extremos de la célula, de modo que uno de ellos actúa como electrodo de trabajo y el opuesto como electrodo de referencia y contraelectrodo. Las pruebas se realizaron en un rango de temperaturas de

+5°C a 80°C. La Fig.3 recoge la variación de la conductividad iónica para las membranas con diferentes concentraciones de sal. Se observa cómo en todas las membranas, la conductividad iónica se incrementa a medida que aumentamos la concentración de sal, hasta que, a concentraciones suficientemente grandes, 0.5M, se produce una disminución de la conductividad, provocada por el exceso de sal que impide la movilidad. También se aprecia que en todos los casos, los GPEs siguen un comportamiento de tipo Arrhenius, lo cual nos permite el cálculo de la Energía de activación (E_a) usando a la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{E_a}{K_B T}}$$

Donde σ_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, K_B la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

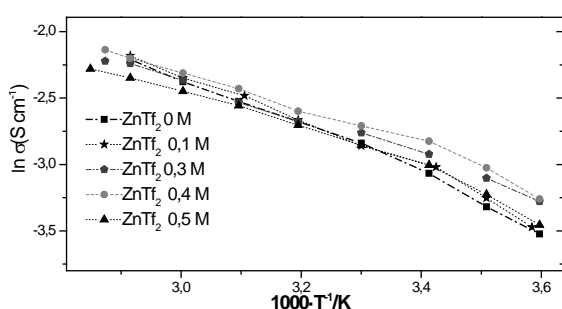


Fig. 3. Variación de la Conductividad Iónica con la temperatura con las membranas PVdF-HFP/ EMIM⁺TFSI⁻/ZnTf₂ a diferentes concentraciones de ZnTf₂

En la *Tabla 1* se recoge los valores de conductividad obtenidos para las membranas analizadas a 30°C y los de la E_a , para las distintas membranas analizadas. En ellas se aprecia el valor de la E_a , es menor para aquellas membranas con valores de conductividad iónica más alta, es decir, las membranas con concentraciones de 0.3 y 0.4 M de ZnTf₂.

Tabla 1. Valores de conductividad iónica y Energía de activación para membranas PVdF-HFP/EMIM⁺TFSI⁻/ZnTf₂.

PVdF-HFP+EMIM ⁺ TFSI ⁻ +ZnTf ₂		
Concentración de sal (M)	σ (S·cm ⁻¹)*	E_a (eV)
0	1.45·10 ⁻³	0,372
0,1	1.38·10 ⁻³	0,367
0,3	1.73·10 ⁻³	0,284
0,4	1.95·10 ⁻³	0,288
0,5	1.39·10 ⁻³	0,300

4. Conclusión

Se han preparado Electrolitos poliméricos en fase gel basados en el líquido iónico [EMIM]⁺ [TFSI]⁻, la sal iónica de trifluorometanosulfonato de Zinc (ZnTf₂), y el copolímero PVdF-HFP, dando como resultado una membrana flexible, con excelente estabilidad mecánica y ausencia de disolventes volátiles. Por

medio de las técnicas de DRX y ART-FTIR se comprobó que al añadir líquido iónico con o sin sal iónica se produce un cambio estructural, pasando de una fase más cristalina y apolar, tipo- α , a una más amorfa y polar, posiblemente la fase- β , lo que permite obtener altos valores de conductividad iónica. A partir de los resultados de la conductividad iónica se comprueba que al añadir más cantidad de sal, la conductividad aumenta, lo que se puede explicar en base al mayor número de especies iónicas presentes. Sin embargo, a concentraciones elevadas, 0.5 M, el exceso de sal provoca que la movilidad de los iones este impedida y, por tanto, la conductividad iónica disminuye. La variación de la conductividad con la temperatura de todas las membranas sigue un comportamiento tipo Arrhenius, lo que nos permitió calcular la Energía de activación. Por último, se concluye que las membranas obtenidas con concentraciones de ZnTf₂ 0.3 M y 0.4 M son las que presentan valores más altos de conductividad iónica y menores Energías de activación, lo que las hace las mejores candidatas a ser utilizadas en baterías de Zn.

Referencias

- [1] B. Scrosati, Applications of Electroactive Polymers, Chapman and Hall, London, 1993.
- [2] F.M. Gray, Polymer Electrolytes. The Royal Society of Chemistry. England 1997.
- [3] J. Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, J. Power Sources 77 (1999) 183-197.
- [4] A. Manuel Stephan, European Polymer Journal 42 (2006) 21-42.
- [5] Carmichael A.J., Seddon K.R., J.Phys. Org. Chem., 13(2000) 591-595.
- [6] J.J. Xu, H. Ye, J. Huang, Electrochem. Commun. 7 (2005) 1309-1317.
- [7] C.C. Ho, J.W. Evans, P.K. Wright, J. Micromechanics Microengineering 20(2010) 104009.
- [8] R. Gregorio Jr., R. C. Capitaio, J. Mat Sci 35 (2000) 299-306.
- [9] R. P. Vijayakumar, Devang V. Khakhar, Ashok Misra, J. Polym Sci part B: Polym Phys 49(2011) 1339-1344.
- [10] Ye. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Ed. Bormashenko, Polym. Test.23 (2004) 791-796.
- [11] S. Ramesh, Ong Poh Ling, Polym. Chem. 1 (2010) 702-707.
- [12] Chun-Hui Du, Bao-Ku Zhu, You-Yi Xu, J. Mater. Sci. 41 (2006) 417-421.