

# Cálculo de la Energía de Activación de Electrolitos Poliméricos-tipo Gel mediante medidas de la constante dieléctrica

(Recibido: 06/05/2016; Aceptado: 23/06/2016)

Santos, F.<sup>1</sup>; Tafur, J.P.<sup>1,2</sup>; Fernández Romero, A.J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Materiales Avanzados para la Producción y Almacenamiento de Energía, Universidad Politécnica de Cartagena, España.

<sup>2</sup> Universidad Técnica del Norte. Ibarra, Ecuador.

Teléfono: 968-177720

Email: fsantoscutillas@gmail.com

**Resumen.** En el presente artículo se presenta un nuevo método para calcular la Energía de Activación de electrolitos poliméricos-tipo gel, basado en la medida de la constante dieléctrica. Se han llevado a cabo una serie de medidas correspondientes a diversas membranas poliméricas compuestas por un polímero anfitrión, una sal de Zn y un líquido iónico. Tres líquidos iónicos distintos y diferentes concentraciones de sal de Zn se emplearon para obtener los geles. Los valores de la Energía de Activación calculados por este método se han comparado con aquellos obtenidos a partir de la medida de la conductividad de las distintas membranas.

**Palabras clave.** Electrolitos Poliméricos-tipo Gel; Energía de Activación; Líquidos Iónicos; Constante dieléctrica.

**Abstract.** A new method, based on dielectric constant measurements, is presented in this article to calculate the Activation Energy values of ionic liquid-based gel polymer electrolytes. Three different ionic liquids and different Zn salt concentrations will be used to obtain diverse gel polymer electrolytes. The activation energy values obtained by dielectric method will be compared with those derived from conductivity measurements, for all membranes prepared.

**Keywords.** Gel Polymer Electrolytes; Activation Energy; Ionic Liquids; Dielectric Constant.

## 1. Introducción

Actualmente, los electrolitos poliméricos-tipo gel (GPEs) son materiales que han alcanzado un gran interés debido a que pueden ser usados como buenos sustitutos de los electrolitos líquidos usados en dispositivos como baterías, celdas de combustible, Supercondensadores, etc. (Scrosati, 1993).

La preparación de estos GPEs se realiza atrapando electrolitos líquidos dentro de una matriz polimérica. De esta forma, la sal facilita la conducción iónica, mientras que el polímero proporciona una estabilidad mecánica. La morfología y las propiedades del GPE dependerán del tipo y cantidad de sal añadida, del polímero utilizado, así como del disolvente usado durante la síntesis. (Stephan, 2006)

En estudios recientes, se ha observado que el uso de líquidos iónicos, en lugar de una disolución de electrolito convencional, ha mejorado en muchas ocasiones las propiedades de los GPEs (Kim, 2010). El uso de estos líquidos se justifica por las buenas propiedades que presentan: amplia ventana de estabilidad electroquímica y térmica, alta conductividad iónica, son poco volátiles, no inflamables, etc. Estas características ayudan a obtener GPEs de excelentes propiedades.

Entre las propiedades que los GPEs deben cumplir para tener una aplicación real, cabe destacar una alta conductividad iónica y una baja energía de activación, lo que facilita el rápido movimiento de

iones a través de la membrana polimérica con el fin de compensar la carga durante los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar en uno y otro electrodo durante la descarga y la recarga de la batería.

El cálculo de la energía de activación se suele realizar a partir de los valores de conductividad de un GPE obtenidos a distintas temperaturas (Tafur, 2015) (Xu, 2010). Aunque en muchas ocasiones se ha utilizado un comportamiento de tipo Arrhenius, para analizar el comportamiento de GPEs, estos electrolitos suelen ajustarse mejor a un comportamiento de acuerdo con la ecuación de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF):

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B(T-T_0)}\right) \quad (1)$$

donde A es un factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $k_B$  la constante de Boltzmann, T la temperatura de medida y  $T_0$  la temperatura de equilibrio de transición vítrea. En este caso, la representación de  $\ln(\sigma T^{-1/2})$  vs.  $1000/(T-T_0)$  reporta una línea recta, de cuya pendiente se deduce el valor de  $E_a$ .

Sin embargo, la energía de activación también puede ser medida a partir de los valores de la constante dieléctrica, obtenidos mediante espectroscopía de impedancias, como ya se anunció en un artículo previo (Tafur, 2014). En este artículo se han

calculado las energías de activación obtenidas por medidas de la constante dieléctrica para GPEs que contienen tres líquidos iónicos distintos. Estos valores se compararan con los obtenidos mediante medidas de conductividad.

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Reactivos y Equipos

El poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) [PVdF-HFP], N-metil-2-pirrolidona [NMP] y Trifluorometansulfonato de zinc [ $\text{ZnTf}_2$ ] fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Los líquidos iónicos 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)imida [EMIM-TFSI], 1-etil-3-metilimidazolio Trifluorometansulfonato [EMIM-TF] y 1-Butil-3-metilimidazolio Trifluorometansulfonato [BMIM TF] son de la empresa IOLITEC.

Para llevar a cabo las medidas de impedancia se ha empleado un Potenciostato/Galvanostato Biologic VSP Modular con 5 canales. Estas medidas se realizaron en condiciones de equilibrio utilizando una señal de perturbación de 10 mV y un rango de frecuencia entre 100 kHz y 40 mHz. El rango de temperatura de trabajo varió entre 278 y 253 K. La temperatura se mantuvo constante,  $\pm 1^\circ\text{C}$ , utilizando un Criotermostato Julabo F25. Después de cada salto de temperatura, se esperaron 45 minutos antes de iniciar la medida con el fin de alcanzar el equilibrio térmico del sistema.

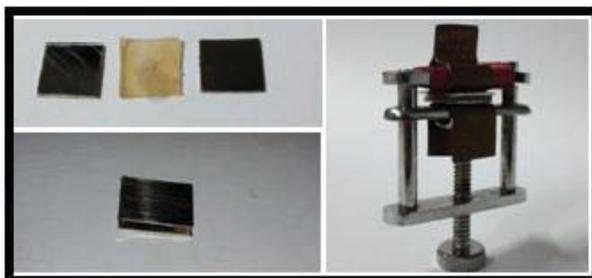


Fig. 1. Componentes y Montaje de la celda usada en las medidas de impedancias.

La celda que se utilizó para llevar a cabo las medidas estaba compuesta por dos electrodos de platino, con área de  $1\text{ cm}^2$ , que actuaban como electrodos bloqueantes. El GPE se colocó entre ambos electrodos formando una disposición: Pt/GPE/Pt. En la Fig. 1 se muestran los componentes de la celda, por separado y montados para realizar la medida. Antes de iniciar cada medida, los electrodos de Pt se pulieron con papel de lija P800 y P2500 y con micropaños empapados en suspensiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $1\mu\text{m}$  y  $0.05\mu\text{m}$  hasta alcanzar un acabado de brillo a espejo.

### 2.2. Síntesis de los GPEs

Se han sintetizado GPEs compuestos por PVdF-HFP como polímero anfitrión, un líquido iónico, [EMIM-TF], [BMIM-TF] o [EMIM TFSI], y una sal, el  $\text{ZnTf}_2$ .

Para la preparación de los GPEs, se disolvieron 0.5 gramos del copolímero PVdF-HFP en 3.6 gramos de NMP y esta disolución se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas. Posteriormente, se añadió el líquido iónico y diferentes cantidades de  $\text{ZnTf}_2$  a la disolución de PVdF-HFP/NMP y se mantuvo agitando continuamente durante 12 horas. Una vez homogeneizada, la solución se vertió en una trampa de vacío y se mantuvo a  $80^\circ\text{C}$  bajo vacío durante el tiempo necesario para obtener un gel. Por último, el GPE se almacenó dentro de un desecador a temperatura ambiente, hasta el momento de su uso. Se han preparado un total de 19 GPEs en total, con diferente líquidos iónicos y concentraciones de  $\text{ZnTf}_2$ , que variaron entre 0 y 0.6 M de  $\text{ZnTf}_2$ .

## 3. Resultados y Discusión

La espectroscopía de impedancia nos permite obtener, entre otros parámetros, el valor de la constante dieléctrica ( $\epsilon^*$ ), definida como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2)$$

Donde  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  son la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica del GPE, mientras que  $i = \sqrt{-1}$ .

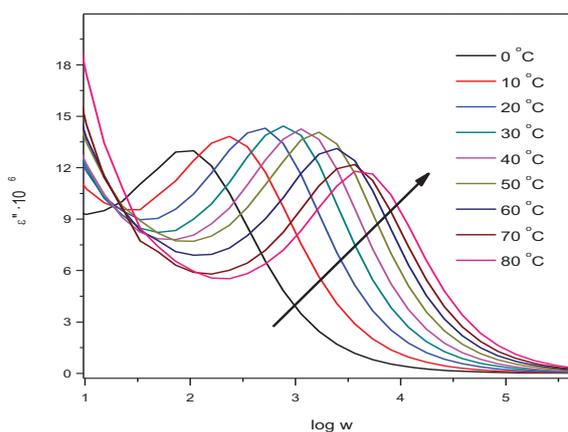


Fig. 2. Parte imaginaria de la constante dieléctrica frente al  $\log \omega$  obtenida a distintas temperaturas, para un GPE que contiene 0.3 M de  $\text{ZnTf}_2$ . La flecha indica aumento de temperatura.

La representación de  $\epsilon''$  vs.  $\epsilon'$  (llamada gráfica Cole-Cole) produce un semicírculo, cuyo máximo corresponde al tiempo de relajación,  $\tau$  (Jana, 2007) (Tafur, 2014). El valor de  $\tau$  puede ser obtenido, además, desde el máximo que resulta al representar  $\epsilon''$  vs.  $\log \omega$ , siendo  $\omega$  la frecuencia, como se observa

en la Fig. 2. En esta figura podemos apreciar que los picos se desplazan a mayor frecuencia al aumentar la temperatura. De forma que los valores de  $\tau$  medidos pueden ser ajustados a un comportamiento del tipo Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Para ello, se ha modificado la Ec. 1 para aplicarla a las medidas del dieléctrico, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\tau = \tau_0 T^{-1/2} \exp\left(\frac{E_\tau}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (3)$$

En este caso, la representación de  $\tau T^{1/2}$  con respecto a  $1000/(T - T_0)$  produce una línea recta de cuya pendiente se deduce el valor de la Energía de Activación. Estos valores de Energía de activación los designaremos por  $E_\tau$ , para diferenciarlos de los valores obtenidos mediante medidas de conductividad, que se designarán por  $E_\sigma$ . La Fig. 3 muestra la gráfica resultante para un GPE de BMIM TF, que contiene 0.3 M de  $\text{ZnTf}_2$ . El valor de  $E_\tau$  se obtendrá a partir de la pendiente de la recta originada a partir de los datos experimentales.

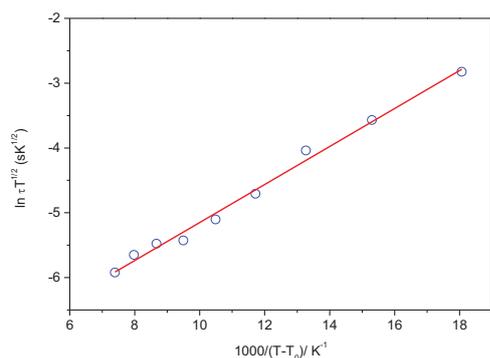


Fig. 3. Representación de la variación de  $\ln(\tau T^{1/2})$  con la temperatura, para un GPE que contiene BMIM TF y 0.3 M de  $\text{ZnTf}_2$ . Los círculos muestran los datos experimentales y en rojo se representa la recta obtenida.

La Tabla 1 incluye los valores obtenidos para todas las membranas preparadas. Como se puede observar, existe una gran concordancia entre los valores de  $E_\sigma$  y  $E_\tau$ , lo que nos demuestra la validez del uso de las medidas de la constante dieléctrica para calcular la Energía de Activación de un GPE. La proximidad de estos valores indica que el comportamiento de los portadores de carga responsables de la relajación dieléctrica y la conducción iónica son casi los mismos.

Aunque se han usado tres líquidos iónicos con diferentes cationes o aniones, parece que el tipo de líquido iónico usado no influye claramente en los valores de Energía de Activación resultantes. En general, valores muy próximos son obtenidos para las distintas membranas que incluyen una cantidad

similar de  $\text{ZnTf}_2$ . Por otra parte, no existe un comportamiento claro que nos indique cómo afecta la cantidad de sal que se añade al GPE, aunque sí podemos apreciar que los valores obtenidos de  $E_\tau$  son mayores cuanto menor es la conductividad medida, y viceversa (Tabla 1).

Tabla I. Valores medidos de conductividad,  $\sigma$ , Energía de Activación a partir de medidas de conductividad,  $E_\sigma$ , y de la constante dieléctrica,  $E_\tau$ , para todos los GPEs preparados usando diferentes líquidos iónicos.

EMIM TFSI	$\sigma$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$E_\sigma$ (eV)	$E_\tau$ (eV)
0.0 M	$1.98\cdot 10^{-3}$	0.041	0.029
0.1 M	$3.82\cdot 10^{-3}$	0.027	0.021
0.2 M	$3.73\cdot 10^{-3}$	0.026	0.027
0.3 M	$3.05\cdot 10^{-3}$	0.028	0.027
0.4 M	$2.20\cdot 10^{-3}$	0.030	0.031
0.5 M	$1.54\cdot 10^{-3}$	0.032	0.032
0.6 M	$1.88\cdot 10^{-3}$	0.027	0.031
EMIM TF	$\sigma$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$E_\sigma$ (eV)	$E_\tau$ (eV)
0.0 M	$7.07\cdot 10^{-3}$	0.024	0.031
0.1M	$7.05\cdot 10^{-3}$	0.026	0.025
0.2M	$4.62\cdot 10^{-3}$	0.028	0.030
0.4M	$1.96\cdot 10^{-3}$	0.037	0.035
0.6M	$1.09\cdot 10^{-3}$	0.038	---
BMIM TF	$\sigma$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$E_\sigma$ (eV)	$E_\tau$ (eV)
0.0M	$5.199\cdot 10^{-3}$	0.030	0.033
0.1M	$1.931\cdot 10^{-3}$	0.026	0.027
0.2M	$2.683\cdot 10^{-3}$	0.025	0.028
0.3M	$2.994\cdot 10^{-3}$	0.028	0.030
0.4M	$2.211\cdot 10^{-3}$	0.033	0.025
0.5M	$2.578\cdot 10^{-3}$	0.033	0.033
0.6M	$1.886\cdot 10^{-3}$	0.031	0.033

## 4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que es posible obtener los valores de energía de activación de electrolitos poliméricos-tipo gel mediante la medida de la constante dieléctrica del material, haciendo uso de la espectroscopía de impedancias. Existe una gran concordancia entre los valores obtenidos por

este método y los deducidos a partir de medidas de conductividad, para todos los GPEs analizados.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio Español de Economía y Competitividad por la financiación recibida a través del proyecto con referencia ENE2013-48816-C5-3-R.

### Referencias

1. Jana, P.K., Sarkar, S., Chadhuri, B.K. (2007) "Maxwell-Wagner polarization mechanism in potassium and titanium doped nickel oxide showing giant dielectric permittivity" *J. Phys. D: Appl. Phys.* pp. 556-560. Vol. 40.
2. Kim, G.-T., Appetecchi, G.B., Carewska, M., Joost, M., Balducci, A., Winter, M., Passerini, S. (2010) "UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids" *J. Power Sources.* pp 6130. vol 195.
3. Scrosati, B. (1993) *Applications of Electroactive Polymers.* Chapman and Hall. London.
4. Stephan, A.M. (2006) "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries" *European Polymer Journal.* pp. 21-42. vol 42.
5. Tafur, J.P., Fernandez Romero, A.J. (2014) "Electrical and spectroscopic characterization of PVdF-HFP and TFSI—ionic liquids-based gel polymer electrolyte membranes. Influence of  $ZnTf_2$  salt". *J. Membr. Sci.* pp. 499-506, vol. 469.
6. Tafur, J.P., Fernandez Romero, A.J (2015) "Interaction between  $Zn^{2+}$  cations and n-methyl-2-pyrrolidone in ionic liquid-based Gel Polymer Electrolytes for Zn/batteries". *Electrochim. Acta.* pp.1447-1453. vol. 176.
7. Tafur, J.P., Abad, J., Román, E., Fernández Romero, A.J. (2015) "Charge storage mechanism of  $MnO_2$  cathodes in Zn/ $MnO_2$  batteries using ionic liquid-based gel polymer electrolytes". *Electrochem. Commun.* pp 190-194. vol 60.
8. Tafur, J.P., Santos, F., Fernandez Romero, A.J. (2015) "Influence of the ionic liquid type on the Gel Polymer Electrolytes properties" *Membranes.* pp. 752-771. vol 5.
9. Xu, J.J., Ye, H., Huang, J. (2005) "Novel zinc ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquids" *Electrochem. Commun.* pp 1309-1317. vol. 7.