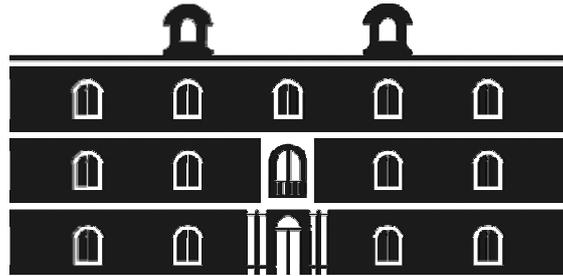


Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Polielectrólitos compuestos de Líquidos Iónicos y Estearato de Zinc para su uso en baterías.

Titulación: Ingeniería Industrial

Alumno: Juan Pablo Tafur Guisao

Director: Antonio J. Fernández Romero

Cartagena, Septiembre 2012.

TABLA DE CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	3
1. Células electroquímicas y generadores.....	3
2. Polímeros conductores.	6
3. Electrolitos poliméricos.....	8
3.1. Clases de electrolitos poliméricos.....	9
4. Polielectrólitos con líquidos iónicos.	16
5. Desarrollo de los electrolitos poliméricos.....	19
6. Fluoruro de Polivinilideno (PVdF).....	24
7. Estearato de Zinc.....	27
II. INTERES SOCIAL DEL PROYECTO.....	29
1. Interés de la sociedad en los resultados del proyecto presentado.	30
III. MATERIAL Y METODOS.	32
1. Material.....	32
2. Metodología.....	39
IV. RESULTADOS Y DISCUSION.	45
1. Difracción de rayos-X (DRX).	45
2. Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	50
3. Análisis térmico, TGA y DSC.	59
4. Espectroscopía de impedancias (EIS).....	61
5. Estudio de la conductividad en función de la temperatura.....	68
6. Estudio de la estabilidad electroquímica y reversibilidad mediante voltametría cíclica.70	
7. Detección de cationes Zn^{2+} en el cátodo de Pt mediante EDX.....	73
V. CONCLUSIONES.....	76
VI. BIBLIOGRAFIA.....	79

I. INTRODUCCIÓN

1. Células electroquímicas y generadores.

La electroquímica es una parte de la química que trata de la interrelación de los fenómenos químicos y eléctricos, así como del estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones de los electrólitos, estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas.

Una de las aplicaciones más importantes de la electroquímica es el aprovechamiento de la energía producida en las reacciones químicas mediante su utilización como energía eléctrica, proceso que se lleva a cabo en las baterías. Dentro de éstas se encuentran las pilas primarias y los acumuladores o pilas secundarias. Como también la utilización de la electroquímica en la producción de productos químicos. Las células electroquímicas se dividen fundamentalmente en dos tipos como se ve en la *Figura 1*.

- Celdas electrolíticas: Son aquellas en las cuales se transforma una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación-reducción que no tiene lugar de modo espontáneo. En muchas de estas reacciones se descompone una sustancia química por lo que dicho proceso recibe el nombre de electrolisis.
- Celdas galvánicas: Son aquellas en las cuales las reacciones químicas de oxidación- reducción que tiene lugar de modo espontáneo tiene como finalidad la producción de electricidad, la cual es transferida a un circuito externo.

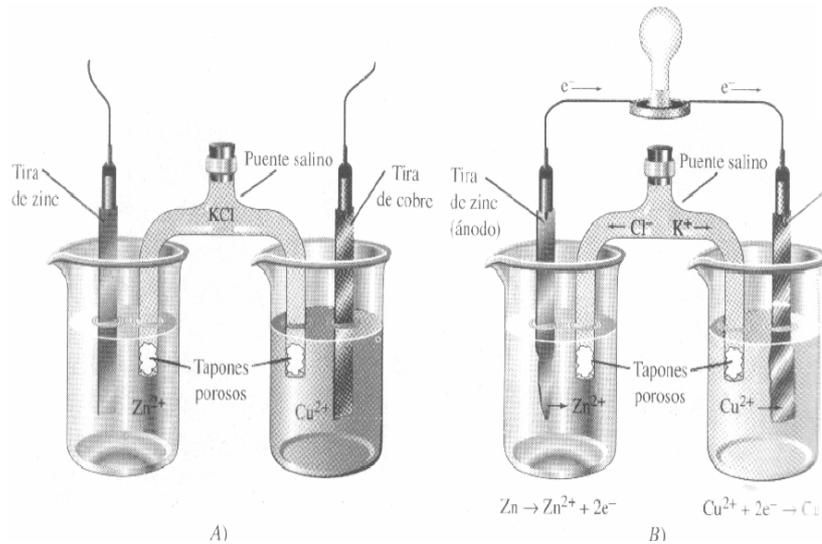


Figura 1. Esquemas de células electroquímicas.

Desde los experimentos llevados a cabo por Volta hasta la actualidad se ha podido crear una gran variedad de generadores que producen electricidad a partir de reacciones químicas, los cuales los podemos clasificar en las siguientes categorías:

- *Pila de combustible*: Generadores electroquímicos diseñados para permitir el reabastecimiento continuo de los reactivos consumidos, los reactivos típicos utilizados son el hidrógeno en el lado del ánodo y oxígeno en el lado del cátodo (Cuando se trata de una celda de hidrógeno), tener en cuenta que los electrodos son catalíticos y relativamente estables.
- *Baterías primarias o no recargables*: Generadores electroquímicos cuyo reactantes se encuentran en su interior y que no son regenerados (irreversibles), por lo tanto, una vez consumidos los reactivos, el dispositivo debe ser desechado. En las pilas primarias es de vital importancia el coste de las sustancias que reaccionan, pues determina el coste de la electricidad y la potencia que se obtenga. De igual manera es de gran importancia el coste del catalizador empleado.

- *Baterías secundarias o recargables:* Generadores electroquímicos en cuyo interior se encuentran almacenados sus reactantes pero a diferencia de las baterías primarias pueden ser regenerados (reversibles), ya que una vez que proporcionan la energía, los reactivos iniciales pueden reconstituirse imponiendo una corriente en la dirección inversa desde una fuente energética exterior, es decir, la pila es recargable. En las pilas secundarias el coste de las sustancias que forman los electrodos y que se gastan durante la reacción de descarga de la pila determina el coste inicial del dispositivo, pero puede tener una influencia insignificante sobre el coste de la electricidad devuelta por el acumulador, ya que estos reactivos pueden ser reciclados y, por tanto, reutilizados una y otra vez.
- *Condensadores y supercondensadores electroquímicos:* Se trata de dispositivos electrónicos capaces de almacenar en su interior cargas eléctricas y liberarlas con extraordinaria rapidez generando corrientes eléctricas muy intensas durante decimas o centésimas de segundos, siendo esto una propiedad extremadamente útil, ya que convierte a los condensadores en pequeños almacenes de energía; esto está permitiendo que los condensadores se estén abriendo a múltiples campos de aplicación que hasta hace poco era impensable.

Teniendo claro las variedades de generadores existente con los que se puede trabajar en estos momentos, para la comercialización de diferentes productos como son los coches eléctricos, dispositivos portátiles, fuentes de energía de emergencia, la tendencia actual es la de invertir e investigar en desarrollar una nueva clase de baterías que están formadas principalmente por polímeros conductores y otras sustancias orgánicas, que no contengan sustancias contaminantes o tóxicas para el medio ambiente y que combinen las ventajas del estado sólido con la facilidad de procesamiento de los materiales plásticos, además hay que tener en cuenta que hay un gran crecimiento en la investigación de fuentes de energía renovables, lo que

favorece a la investigación de nuevos dispositivos capaces de almacenar la energía que se genera.

2. Polímeros conductores.

Los polímeros electrónicamente conductores son estructuras conjugadas, naturales o sintéticas, en las cuales la cadena carbonada del polímero consiste de enlaces alternados sencillos y dobles o triples. Entre de las características interesantes de los polímeros tenemos su capacidad de cambiar entre estado de conductores y aislantes (semiconductores), además; la distancia entre los átomos de carbono no es igual, lo cual conduce a disminuir la energía de los electrones π , comparado a sus niveles en otros compuestos con estas distancias iguales.

Los polímeros conductores como el polipirrol y poliacetileno, son polímeros formados por cadenas extensas conjugadas ^[1], pero también se encuentran polímeros que no presenta este tipo de cadenas pero que mantienen las propiedades de transferencia electrónica activa, son denominados *polímeros redox* ^[2]. Este tipo de polímeros presenta una conducción inducida por dopaje reversible en intervalos angostos de potencial; la diferencia principal entre estos dos tipos de polímeros se basa en el proceso que tiene la función el control de transferencia de carga. En los primeros la transferencia electrónica depende en mayor parte del campo eléctrico y la relación potencial vs corriente que comprende amplias regiones de potencial. En el segundo caso polímeros redox, la transferencia electrónica se refiere a conducción redox que depende del proceso disfuncional ^[3].

Otros polímeros de especial atención lo constituyen los *polímeros conductores iónicos*, en este, se introduce dentro de la estructura del polímero una gran concentración de iones, con la finalidad de obtener una alta movilidad para los iones. Algunos ejemplos de estos polímeros, conocidos también como polímeros electrolitos o iónicos, son los complejos de polímeros de alto peso molecular y sales metálicas o soluciones líquidas

de sales metálicas inmovilizadas en una matriz polimérica como: poli (óxido de etileno) + LiClO_4 , carbonato de propileno, etc. ^[4,5]. Investigaciones realizadas para optimizar las propiedades mecánicas y aumentar la estabilidad de estos polímeros propician la mezcla de polímeros, por ejemplo, mezclas de polímeros conductores electrónicos e iónicos, o con aislantes. En la *Tabla 1*. Se puede apreciar una comparativa de conductividad entre distintos materiales.

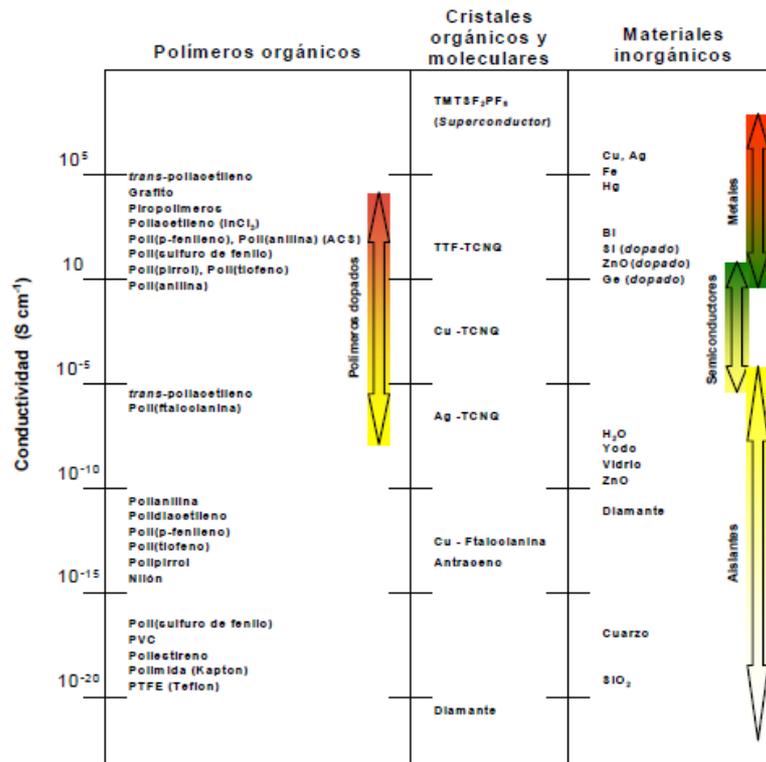


Tabla 1. Gráfico comparativo de conductividad de distintos materiales

Los polímeros conductores son preparados a partir del monómero apropiado por oxidación química o electroquímica, Uno de los principales problemas para la caracterización de los polímeros se debe a su insolubilidad, sin embargo numerosas contribuciones se han obtenido utilizando las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica en el estudio de los mecanismos de formación de los polímeros, así como en los procesos de dopaje y aplicaciones electrocatalíticas. Actualmente, se aplican otras técnicas como Espectroscopia de Impedancia, Microbalanza de cuarzo, etc. Las

técnicas espectro electroquímicas "in situ" permiten el estudio de las especies intermedias.

El interés en las investigaciones sobre los polímeros conductores se fundamenta en su electroactividad, constituyendo una de las potenciales aplicaciones en el desarrollo de las baterías recargables, como también en celdas electrocromicas, las cuales se basan en el cambio de color del polímero conductor dependiendo de su estado redox.

Otras aplicaciones tenemos los escudos protectores contra la radiación electromagnética en pantallas de computadores, ventanas "inteligentes" capaces de filtrar la luz, biosensores, etc. Los polímeros semiconductores han sido empleados recientemente en diodos luminosos, células solares. El reto actual es el de producir transistores y otros componentes electrónicos consistentes en moléculas individuales, lo que aumentará notablemente la velocidad y reducirá el tamaño de las computadoras.

3. Electrolitos poliméricos

También llamados "polielectrolito", se refiere a un compuesto formado a partir de monómeros que tienen individualmente un grupo funcional electrolítico. Este grupo funcional puede ser anionico o cationico, como también puede ser hidrófilo o hidrófobo.

Durante el siglo 20 los polímeros sintéticos eran utilizados como materiales estructurales o como aislantes eléctricos. Sin embargo, en los últimos 20 años, se han adaptado como conductores iónicos, cuando se combinan con sales apropiadas su conductividad iónica puede ser utilizada como electrolito.

Los Electrolitos de polímero juegan un papel importante en dispositivos electroquímicos tales como baterías y células de combustible. Para conseguir un rendimiento óptimo, el electrolito de polímero debe mantener una alta conductividad iónica y estabilidad mecánica a una humedad relativa alta y baja. El electrolito de

polímero también necesita tener una excelente estabilidad química de larga vida útil y robustez, en la actualidad la mayoría de los esfuerzos de desarrollo se centra en la introducción de grupos funcionales por la forma de mezcla ^[6-11], y la adición de plastificantes para mejorar la conductividad ^[12].

3.1. Clases de electrolitos poliméricos.

3.1.1. *Electrolitos sólidos.*

La mayoría de los compuestos iónicos, especialmente si presentan no estequiometría o iones dopantes, tienen una ligera conductividad. No obstante, para que se considere que un sólido es un conductor iónico, la conductividad ha de ser superior a $10^{-1}(\Omega\text{m}^{-1})$. Estos materiales se denominan habitualmente *electrolitos sólidos*, por su similitud en cuanto a conductividad con las disoluciones electrostática, aunque también se les conoce como *conductores superiónicos*. Son materiales que presentan una estructura rígida pero dentro de la cual algunos iones forman una subred móvil.

Son materiales que presentan estructuralmente un gran número de posiciones vacantes y con una barrera de potencial pequeña para el salto de un hueco a otro, una de sus ventajas es que su conductividad aumenta fuertemente con la temperatura debido a que los iones disponen de mayor energía para moverse y también porque aumenta el número de defectos.

Los electrolitos sólidos presentan normalmente una estructura con capas abiertas, a través de las cuales los iones se pueden mover con mucha facilidad, normalmente solo una de las especies iónicas es móvil, generalmente un catión alcalino o aniones pequeños como el fluoruro o el óxido, pero el número de ellos que se mueven es muy elevado (no son impureza). Además, la energía de activación necesaria para los movimientos es inusualmente pequeña (0.1-0.9 eV). Con frecuencia son materiales estables únicamente a elevadas temperaturas, sufriendo transiciones de fases no

conductoras al bajar la temperatura. Las características que debe llenar un material susceptible de utilizarse como electrolito sólido son: elevada conductividad iónica, muy baja conductividad electrónica y estabilidad hacia los electrodos a la temperatura de utilización.

El uso de electrolitos sólidos para dispositivos electroquímicos empezó con los ensayos en 1988 por Nernst, descubrió que la circonia estabilizada podía actuar como electrolito sólido.

En 1930 Baur y Preis construyeron en el laboratorio una pila de combustible de óxido sólido con circona estabilizada como electrolito, Fe o C de ánodo y Fe_3O_4 de cátodo. Usaron H_2 o CO como combustibles. Quedaba mucho por optimizar este tipo de pilas (fabricación, rendimientos, etc.) Además, no fue hasta 1943 que C. Wagner identificó la conducción en la circona: transporte de iones O_2 . A partir de entonces comenzaron a estudiarse extensivamente electrolitos sólidos de ion O_2 y creció mucho la investigación en electroquímica de sólidos.

En la década de los 60, Yao y Kummer reportaron que un compuesto cerámico no estequiométrico conocido como sodio-, β -alúmina podía alcanzar una conductividad comparable a la del NaCl (0.1 molar) acuoso [$1.1 \times 10^{-2} (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$], a temperatura ambiente.

Ellos aseguraron que los portadores de carga eran iones Na^+ . Se puede decir que esto marcó el inicio de una verdadera revolución tecnológica en el diseño y construcción de baterías a base de electrolitos sólidos ^[13].

En la búsqueda de materiales conductores de iones útiles en la construcción de baterías se han encontrado numerosos problemas, uno de los principales es que los conductores de iones con frecuencia también conducen electrones y esto es incompatible con una de las condiciones que debe llevar toda batería: que la rapidez de auto-descarga sea muy pequeña. Cuando el componente de conductividad electrónica es alto, la rapidez de auto-descarga aumenta.

Ya en 1973 P. V. Wright descubrió la existencia de conductividad en complejos de óxido de polietileno (PEO) con sales alcalinas, se han realizado numerosas investigaciones para elucidar la estructura, propiedades y mecanismos de transporte iónico de los electrolitos sólidos. Comprendiendo cómo interactúan las distintas especies, se pueden buscar de forma racional las combinaciones óptimas de polímeros y sales iónicas que permitan alcanzar valores óptimos de conductividad eléctrica. Desde entonces el PEO es el polímero más estudiado para la creación de electrolitos poliméricos sólidos porque tienden a formar complejos más estables y de mayor conductividad iónica que con sales alcalinas en ausencia de disolventes orgánicos.

3.1.2. *Electrolitos de tipo gel.*

Un electrolito de gel polimérico, está comprendido por una sal de metal, disuelta en una matriz de polímero, opcionalmente un plastificante, caracterizado en que el polímero que lo compone está formado por una cadena de base de carbono-hidrógeno las cuales tienen al menos dos grupos reactivos incorporados, estos grupos reactivos tienen diferentes reactividad, al menos uno de los dos grupos reactivos comprende doble enlaces, estos grupos reactivos pueden ser alilo y crotilico. La función del plastificante es dar una mayor consistencia mecánica al conjunto.

Alguno de los grupos reactivos puede constar de halógenos como Cl o epóxido, el electrolito de gel polímero neutraliza una capa pasiva en forma de productos de desecho producidos en la fase de electrolitos, por la sal de metal y disolventes. La disminución en el crecimiento de la capa pasiva proporciona a la celda de la batería con un mejor efecto y una vida más larga.

Entre las ventajas del electrolito tipo gel tenemos que se pretende combinar las propiedades estructurales de los electrolitos sólidos, con las elevadas conductividades de los electrolitos líquidos^[14, 15], ($> 1 \text{ mS/cm}$), la conductividad de este tipo de electrolito depende en gran medida del grado de disociación de la sal iónica, por lo que conviene utilizar plastificantes o disolventes que contengan constantes dieléctricas

muy alta como puede ser el carbonato propileno ($\epsilon = 66$), lo cual favorece la disociación de la sal y permite una mayor movilidad de los cationes.

Otras de las ventajas de este tipo de electrolito es que puede mantener su conductividad eléctrica en temperaturas muy bajas, debido a que la matriz plastificada presenta una única transición vítrea y además es amorfa, esto favorece a la movilidad de los iones solvatados.

Mientras que una de las desventajas es la pobre compatibilidad con el ánodo. Los polímeros publicados más exitosos se basan en poly (methyl methacrylate) (PMMA) y los copolímeros de fluoruro de vinilideno (PVdF) y hexafluoropropene (HFP) (Kynarfex.RTM.), en la *Tabla 2* se muestra los polímeros más utilizados como polímeros tipo gel, donde se puede apreciar su fórmula química de sus monómeros, temperatura de transición vítrea (T_g) y puntos de fusión

Polímero	Monómero	Transición vítrea (T_g)	Punto de fusión
Oxido de polietileno (PEO)	- [CH ₂ CH ₂ O] _n -	-64 °C	65 °C
Oxido de polipropileno (PPO)	- [CH (-CH ₃) CH ₂ O] _n -	-60 °C	amorfo
Poliacrilonitrilo (PAN)	- [CH ₂ CH (-CN)] _n -	125 °C	317 °C
Fluoruro de polivinilideno (PVdF)	- [CH ₂ CF ₂] _n -	-40 °C	171 °C
Polidimetilsiloxano (DMS)	- [(-CH ₃) ₂ SiO] _n -	-127 °C	-40 °C
Polimetilmetacrilato (PMMA)	- [CH ₂ C (-CH ₃) (-COOCH ₃)] _n -	105 °C	amorfo
Cloruro de polivinilo (PVC)	- [CH ₂ CHCl] _n -	82 °C	amorfo
PVdF copolimerizado con HFP	- [CH ₂ CF ₂] _n -co-[CF ₂ CF (CF ₃)] _m -	-65 °C	135 °C

Tabla 2. Polímeros más utilizados como matriz en electrolitos poliméricos tipo gel.

3.1.3. *Electrolitos compuestos:*

Los electrolitos compuestos son prácticamente iguales a los electrolitos de tipo gel, con la particularidad, de que estos se les adicionan sustancias inorgánicas de relleno, tales como SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , MgO , fibras, nanotubos de carbono, etc. El tamaño de partículas del orden de nanómetros ^[16-20], lo que resulta efectivo para mejorar las propiedades físicas, mecánicas y electroquímicas de los electrolitos poliméricos; obteniéndose conductividades de hasta el doble de orden de magnitud que los obtenidos con los electrolitos sólidos, mayor resistencia mecánica debido al refuerzo de la estructura interna de las membranas que pueden favorecer a la formación de nuevos enlaces con las partículas de relleno, y mayor compatibilidad con los electrodos.

Los primeros estudios de este tipo de electrolito lo empezaron Weston y Steele ⁽²¹⁾ que buscaban demostrar que adicionando nanopartículas cerámicas inertes de relleno en electrolito sólido de PEO se puede mejorar las propiedades mecánicas, conductividad iónica, estabilidad del electrolito, como también, la interface del electrolito con los electrodos, selectividad respecto a un determinado ion, reducción del grado de cristalinidad, y también se pudo aumentar el rango de temperaturas de trabajo. Sin embargo, la fase de refuerzo debe aumentar el comportamiento mecánico sin disminuir significativamente la movilidad iónica.

Algunos rellenos como TiO_2 y SiO_2 trabajados con el electrolito PEO: LiClO_4 mostraron una fuerte capacidad para proporcionar una conductividad más alta, número de transporte catiónico y buena resistencia mecánica ^[22,23]. Los mecanismos responsables de la mejora de la conducción de estos electrolitos nano-compuestos de polímero aún no están muy claros. Sin embargo, el retraso de cristalización y difusión de portadores de carga rápida en la interface relleno / polímero se sugirió que juegan un papel muy importante.

Las partículas de SiO_2 ^[24-27], han sido unas de las mas estudiadas para ser utilizadas como relleno en electrolitos poliméricos, debido a su morfología es muy eficaz incluso en pequeñas concentraciones, su área superficial da lugar a una estructura abierta que permite una elevada movilidad de los iones y su superficie se puede modificar fácilmente añadiendo distintos grupos funcionales para adaptar su comportamiento interfacial según las necesidades dando lugar a lo que se denominan “sílices funcionalizadas”.

3.1.4. Ionómeros.

Un ionómero es un tipo especial de polielectrólito, formado por unidades repetitivas no iónicas y pequeñas cantidades de unidades repetitivas conteniendo iones, los grupos iónicos constituyen menos del 15% del polímero, las cadenas no polares se encuentran agrupadas y los grupos iónicos polares se atraen entre sí formándose enlaces covalentes^[28,29]. Esto permite que ionómero termoplásticos se comporten de modo similar a los polímeros entrecruzados o a los copolímero en bloque. Las propiedades del polímero, en particular, las mecánicas, se ha demostrado que están fuertemente influenciadas por la presencia de grupos de carga.

No obstante, los ionómeros no son polímeros entrecruzados, sino un tipo de termoplástico llamado entrecruzante reversible. Cuando se calientan, los grupos iónicos dejan de atraerse y las cadenas comienzan a moverse libremente. A medida que la temperatura aumenta, las cadenas se mueven más y más rápido y los grupos ya no pueden quedarse en sus lugares de partida. Esto hace que el polímero adquiera las propiedades de un elastómero y la facilidad de procesado de un termoplástico. Estos ionómeros son conocidos a veces con el nombre de *elastómeros termoplásticos*. Hasta ahora sólo hablamos de los llamados *ionómeros al azar*. Un ionómero al azar es aquél cuyos grupos iónicos están unidos a la cadena principal a intervalos erráticos. Sin embargo, existen otros tipos de ionómeros.

Están aquéllos que se emplean como membranas semi-permeables. Una membrana semi-permeable es una muy delgada pieza de material que permite el paso de ciertas sustancias, mientras que otras permanecen dentro. Las membranas constituidas por ionómeros se denominan específicamente membranas selectivas de iones. Funcionan dejando pasar el agua, pero no los iones metálicos. Un ejemplo es el Nafion, un copolímero con una matriz de tetrafluoroetileno que incorpora grupos sulfónicos portadores de protones, y se utiliza como separador en células de combustible.

Hasta ahora, se ha prestado poca atención a la investigación de la conductividad eléctrica de los ionómeros y el potencial del uso de sistemas tales como conductores iónicos ^[30]. Poliuretanos segmentados (SPUs) a menudo han sido utilizados como matrices para la preparación de los ionómeros ^[28,31], así como de electrolitos de polímero ^[32]. SPUs constan de segmentos duros (HS) y segmentos blandos (SS) y se caracterizan por la separación de microfases incompleta en microdominios SA, dispersa en la microfases SS ^[33].

El ionómero SPU contiene grupos iónicos distribuidos al azar en el HS ^[34]. Recientemente, Shilov et al. ^[35] informaron de la preparación de los ionómeros de SPU a base de poli (óxido de tetra metileno) (PTMO), con los iones que se incorporan en la SS. Sin embargo, la conductividad eléctrica de estos ionómeros es bastante bajo, probablemente debido a las propiedades de solvatación de PTMO pobres. También se han estudiado nuevos ionómeros SPU a base de poli (óxido de etileno) (PEO) obteniendo mejora en la conductividad eléctrica ^[36].

4. Polielectrólitos con líquidos iónicos.

En la última década los líquidos iónicos han suscitado un gran interés tanto en el mundo de la investigación científica como entre los más diversos sectores tecnológicos y industrial donde se está convirtiendo en un elemento clave para los más diversos campos de la ciencia, la electroquímica y los nanomateriales.

Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño, debido a lo cual presentan fuerzas atractivas catión-anión más débiles que las que se dan en sales iónicas convencionales, lo que provoca que sean líquidos en un amplio intervalo de temperaturas, incluyendo la temperatura ambiente en la mayoría de los casos ^[37,38]. Se empezó a utilizar cuando se empezaron a hacer populares las sales fundidas a bajas temperaturas.

Debido a la posibilidad de combinar el catión, generalmente orgánico, voluminoso y asimétrico, con diversos aniones generalmente inorgánicos aunque también pueden ser orgánicos, ha surgido el término *disolventes de diseño*, puesto que la elección de los iones determina las propiedades físico-químicas del líquido iónico (punto de fusión, viscosidad, solubilidad, etc.). Entre los cationes más habituales son los imidazolios di o tri sustituidos, donde podemos destacar el *1-alil-3-metilimidazol*; tenemos también los cationes de piridinio sustituidos, tetraalquilamonios y tetraalquifosfonios y sus parejas suelen ser aniones halogenuros, sulfatos, triflatos, amidas e imidas, boratos y fósforos. Como podemos apreciar en la *Figura 2* se presenta algunos de los iones más comunes aunque existen muchos más por lo que las combinaciones se hacen muy numerosas.



Figura 2: Cationes y Aniones más comunes en la formación de líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos presentan una serie de propiedades (elevada conductividad iónica, amplio intervalo de estabilidad electroquímica) que hacen que su presencia en las diferentes ramas de la electroquímica esta cada vez más consolidada, presentando aplicaciones como electrolitos de síntesis electroquímica, disolventes en electrodeposición de metales, baterías, supercondensadores, pilas de combustibles, células solares y dispositivos basado en polímeros conductores como sensores electroquímicos, músculos artificiales y dispositivos electrocrómicos.

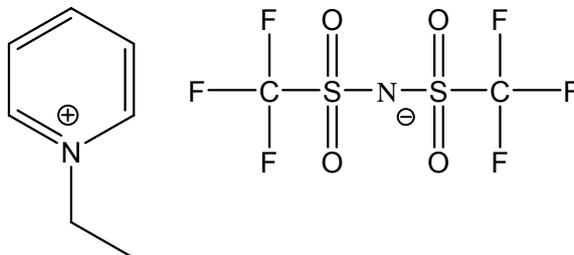
Uno de los temas de mayor interés industrial es debido a la electrodeposición de metales. Como forma general, la variedad de metales que pueden ser electrodepositados en un determinado medio viene limitado por la estabilidad electroquímica de dicho medio. Por lo que la principal ventaja de los líquidos iónicos frente a las tecnologías en medio acuosos, es su amplio intervalo de estabilidad electroquímica que varía entre 2 y 4 V dependiendo del PH del medio, pudiendo llegar incluso hasta los 6V, mientras que en las soluciones acuosas presentan un intervalo de estabilidad electroquímica de 2 V.

Los estudios llevados a cabo hasta el momento se han centrado en la electrodeposición de metales como el aluminio, que son demasiado electropositivos para ser depositados a partir de las convencionales disoluciones acuosas^[39]. Por lo que es necesario aplicar un potencial muy elevado a la disolución para conseguir la deposición del metal produciéndose reacciones electroquímicas no deseadas en el electrolito acuoso. Además del aluminio también se ha estudiado la electrodeposición de litio, níquel, cobre, cadmio, estaño, antimonio, zinc, plata o semiconductores como el germanio y silicio.

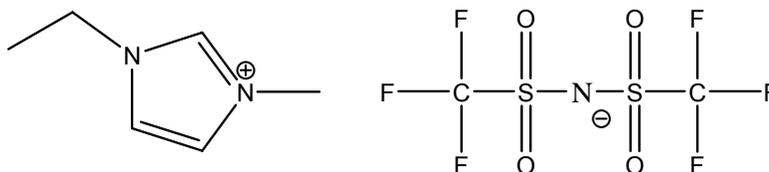
Por otro lado unas de las aplicaciones más destacadas es la utilización de líquidos iónicos como electrolitos avanzado en diferentes dispositivos electroquímicos. Así los líquidos iónicos está revolucionando en los campos científicos, tecnológicos, el de las baterías y superconductores, donde las ventajas que ofrecen son prácticamente las mismas: Alta concentración de iones, alta conductividad iónica, despreciable presión de vapor, estabilidad térmica, no inflamable y no corrosiva. Varios grupos han demostrado que tanto la velocidad de respuesta como el numero de ciclos mejorados con el liquido iónico principalmente en supercondensadores basados en polímeros conductores como también en supercondensadores híbridos (carbón activo/polímero conductor).

Los líquidos iónicos con los que trabajaremos en el proyecto serán:

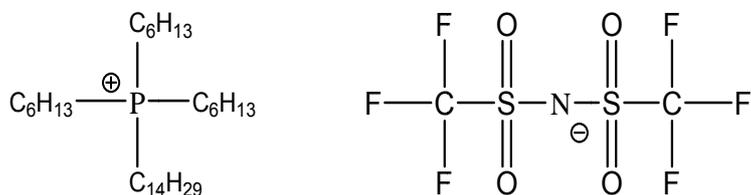
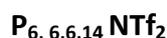
1-Ethyl pyridinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imideEPy NTf₂



1-Ethyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl) sulfonyl)imideEMIM NTf₂



Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide



5. Desarrollo de los electrolitos poliméricos.

En años recientes, los electrolitos poliméricos han generado especial atención por sus potenciales usos como solventes medioambientalmente benignos y como posibles reemplazantes de los tradicionales solventes orgánicos volátiles. Son definidos como fluidos formados solamente por iones con temperaturas de fusión inferiores a 100°C. A temperatura ambiente, también se conocen como líquidos iónicos y permanecen líquidos en un amplio intervalo de temperatura. Ningún solvente molecular, excepto algunos polímeros, puede igualar el intervalo líquido de estos compuestos, que es del orden de 300°C. Estos líquidos han sido conocidos desde comienzos del siglo pasado, siendo la síntesis del nitrato de etilamonio Figura 3, EtNH₃-NO₃, el primer líquido iónico descubierto, en el año 1914 por Rogers y Seddon^[40].

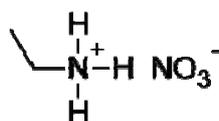


Figura 3: Composición química del nitrato de etil amonio.

El interés de parte de los científicos y la industria por los líquidos iónicos ha ido creciendo rápidamente en todo el mundo, demostrado por el acelerado número de publicaciones y patentes sobre los líquidos iónicos.

El primer líquido iónico con anión cloroaluminato fue publicado en 1948^[41,42] y la espectroscopia de estudios electroquímicos que se llevaron a cabo en la década de 1970^[42-44]. ya para esta época se conocían los complejos cristalinos del polipropilénglicol con sales de litio y otros metales alcalinos, que se utilizaban en investigaciones sobre la temperatura de transición vítrea y otras propiedades de los polímeros, con objeto de comprender las interacciones oxígeno-cación de este tipo de sustancias organometálicas. También se investigaba sobre el poliéteres para las reacciones competitivas anillo-cadena controladas cinéticamente y las propiedades de las moléculas cíclicas, motivados por las teorías del Nobel de química P. J. Flory. Los poliéteres eran buenos candidatos por su gran capacidad para formar complejos debido a la presencia de oxígenos éter, con pares de electrones libres, a lo largo de sus cadenas.

En 1973, el profesor P. V. Wright, el químico D. E. Fenton y el cristalógrafo J. M. Parker sintetizaron complejos semicristalinos de óxido de polietileno con sales de metales alcalinos. Pudieron, observaron que estas especies parcialmente cristalinas tenían conductividad eléctrica y que ésta aumentaba considerablemente cuando se reducía el grado de cristalinidad, infiriéndose que, en estructuras semicristalinas, los portadores de carga tenderían a migrar preferentemente por las zonas amorfas, donde el volumen libre es mayor, favorecidos por el balanceo térmico de las cadenas del polímero matriz. Los estudios de conductividad mostraron que llegaban a alcanzar los $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en complejos de sales de sodio a temperaturas por encima de las endotermas (alrededor de 60°C), e incluso alcanzaba los $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en complejos de sales de amonio y potasio por encima del punto de fusión (80°C y 100°C respectivamente).

Hacia finales de los setenta, C. C. Lee y D. Payne investigaron la relación entre morfología y conductividad, demostrando que, mientras que complejos en fase cristalina estequiométricamente saturados exhibían conductividades muy pequeñas, la transición a regímenes de energía de activación más bajos y elevadas conductividades podía ser extrapolada a la temperatura ambiente, con lo que complejos de óxido de polietileno totalmente amorfos a bajas temperaturas podrían tener conductividades elevadas por el hecho de encontrarse en fase amorfa.

Al confirmarse este hecho con estudios más detallados de conductividad, comenzaron a desarrollarse una serie de estrategias para reducir la cristalinidad en los sistemas poliéteres por medio de estructuras ramificadas. Al mismo tiempo, se desarrollaban nuevas teorías y modelos como el modelo de percolación dinámica propuesto por M. A. Ratner^[45].

En 1978, M. B. Armand, J. M. Chabagno y M. Duclot propusieron el uso de polielectrólitos como separadores en baterías secundarias de litio de estado sólido. Se investigaron muchos complejos de sales alcalinas con polímeros, y se introdujo la ecuación de Vogel- Tammann-Fulcher (VTF) para expresar la dependencia térmica de la conductividad iónica en las fases amorfas.

H. Cheredane y M. Watanabe también investigaron la relación entre conductividad iónica y temperatura de transición vítrea T_g , basándose en la teoría del volumen libre (fracción de volumen no ocupada por las cadenas poliméricas). Se introdujo la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF) como alternativa para describir la correlación entre conductividad iónica y temperatura.

Conociéndose la relación entre la temperatura de transición vítrea y la conductividad iónica, la tendencia era encontrar materiales cuya T_g fuera lo más baja posible, con la esperanza de alcanzar conductividades elevadas a temperatura ambiente.

En 1967 la sal líquida basada en benzoato de amonio tetrahexyl fue descubierta^[52]. Pero no fue, sino hasta 1980 que hubo interés sobre este líquido iónico^[46-51]. Propiedades interesantes y solicitudes fueron reportadas y la conciencia de los impactos ambientales de disolventes orgánicos se observó y líquidos iónicos fueron una nueva opción para tradicional disolventes. La mayor parte de la investigación de líquidos iónicos realizado antes de 1992 se llevó a cabo mediante el uso de aniones cloroaluminato. Los Cloroaluminato son sensibles al agua y deben ser manejados en una atmósfera seca, también hubo mucho interés en conocer el estado de agregación de las sales en la matriz polimérica, y se desarrollaron técnicas con las que se pudieran estimar los números de transferencia y transporte iónico en este nuevo tipo de materiales.

Durante esta década, se amplió el ámbito de aplicación de los polielectrólitos a dispositivos como células fotovoltaicas orgánicas, displays o dispositivos electrocrómicos, y también se comenzó a investigar la síntesis de polielectrólitos con cationes de valencias mayores que la unidad como Mg^{2+} , Ca^{2+} o Zn^{2+} , con la esperanza de reducir el volumen y peso de las baterías, alcanzando así mayores densidades de energía. También se pretendía potenciar tecnologías que utilizaran materiales más baratos y menos contaminantes.

Durante la década de los noventa, el foco de atención pasó de los polielectrólitos de estado sólido a un nuevo tipo de electrolitos en los que soluciones de sales electrolíticas en disolventes orgánicos de bajo peso molecular y elevada permisividad se inmovilizaban en matrices poliméricas porosas, dando lugar a los electrolitos de tipo gel.

Estos materiales prometían conductividades del orden de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, semejantes a las de sus homólogos líquidos y mucho más elevadas que las que se podían conseguir con polielectrólitos sólidos en las mismas condiciones, para los que se consideraba que se había alcanzado el tope de conductividad de $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. En 1992 una nueva generación de líquidos iónicos fueron informados^[53]. Estos líquidos iónicos fueron insensibles al agua y se hicieron a partir 1-etil-3-metilimidazolio catión ([EMIM]) y tetrafluoroborato y acetato aniones. Después del primer líquido iónico insensible al agua fuese descubierto el número de artículos con nuevos líquidos iónicos se dispararon. Hay artículos de revisión sobre los líquidos iónicos utilizados como disolvente en catálisis^[54-56] y disolventes de síntesis^[57, 58], como electrolitos^[59], los líquidos iónicos con aniones que contienen flúor^[60, 61], de metal que contiene aniones^[62], líquidos iónicos quirales^[63, 64], la química de actínidos^[65], así como en tareas específicas líquidos iónicos^[66]. Todos los artículos de revisión previos han sido de solo líquido iónico, aunque también ha sido un artículo sobre las propiedades de una mezcla de líquidos iónicos diferentes^[67]. También hay libros sobre líquidos iónicos^[68-70].

En el año 1990, los trabajos no superaban las 100 publicaciones llegando a más de 1000 artículos publicados en el año 2004, y a casi 2500, el año 2008, además de más de 200 libros publicados en los últimos diez años. El interés por usar líquidos iónicos como disolventes en diferentes procesos químicos se debe a que estos compuestos son térmicamente estables, tienen una elevada polaridad, permanecen inalterados cuando se mezclan con diferentes compuestos orgánicos y catalizadores, tienen una presión de vapor muy pequeña, son líquidos en un amplio intervalo de temperatura y son capaces de ser miscibles e inmiscibles con sustancias orgánicas o inorgánicas. Este conjunto de propiedades permite diseñar sistemas de reacción muy atractivos que pueden resolver los principales inconvenientes de algunos métodos de síntesis empleados actualmente o abordar nuevos procedimientos para fabricar productos aplicarlos como medio de reacción en una gran variedad de transformaciones químicas que hasta hace poco sólo podían efectuarse en compuestos orgánicos o en disolventes acuosos.

La literatura describe numerosas aplicaciones: como solventes en electroquímica, reacciones enzimáticas y reacciones a elevadas temperaturas; en separación de metales, absorción de gases (CO₂) y como agente desecante para gases; como líquido térmico para conducir y almacenar calor; como aditivo en la fabricación de plásticos, en combustibles y lubricantes. Además, son una alternativa reciclable en solventes apróticos (en solución pueden donar átomos de hidrógeno y/o formar puentes de hidrógeno), catalizadores en síntesis orgánica y organometálicas y para polimerización de radicales, y algunos líquidos iónicos pueden ser usados como biocatalizadores con grandes ventajas comparados con los solventes orgánicos convencionales en la *Tabla 3* muestra los diversos usos y aplicaciones de los líquidos iónicos en distintas áreas de la ciencia y de la tecnología.

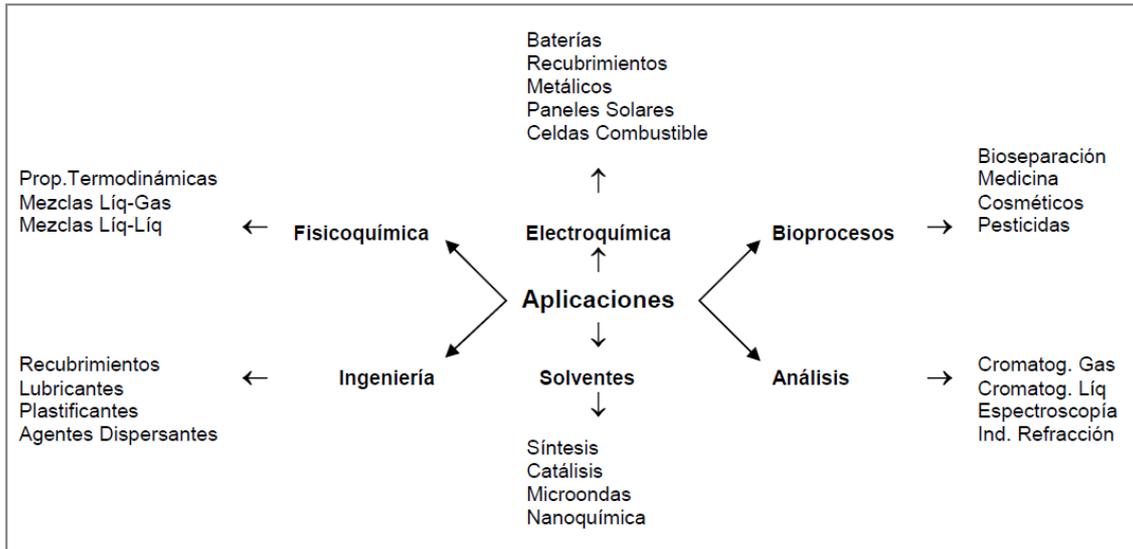


Tabla 3: Usos y aplicaciones de los líquidos iónicos en diversos sectores industriales.

6. Fluoruro de Polivinilideno (PVdF).

El fluoruro de polivinilideno (PVdF) es un termoplástico industrial de la familia de los fluoropolímeros, semicristalina en el que predominan tres fases cristalinas (α , β y γ), las dos primeras en mayor grado a temperatura ambiente, coexisten tanto la fase α como la β , siendo esta última, responsable de las características piezoeléctricas en el PVdF, debido a la orientación de los átomos en su estructura molecular, tiene un proceso de fundido simple a causa de su punto de fusión relativamente bajo de alrededor de 177°C. Posee una baja densidad, su estructura molecular y su alta cristalinidad le dan una gran rigidez, incluso a temperaturas elevadas. Su resistencia química y térmica es buena, pero no tanto como el PTFE, así como su resistencia a la abrasión y radiación. Es algo más rígido y duro que la mayoría de los fluoropolímeros pero tiene pérdidas dieléctricas, puede también fabricarse por inyección. Su excelente resistencia a los productos químicos lo convierte en un material idóneo para un amplio campo de aplicaciones, generalmente en aplicaciones que requieren alta pureza, fuerza y resistencia a los solventes, ácidos, bases, generación de calor y baja emisión de humos durante un evento de fuego. Entre sus características tenemos:

- Excelente resistencia a agentes químicos y a la corrosión.

- Resistencia mecánica superior al PTFE.
- Buena estabilidad dimensional (similar al POM).
- Excelente resistencia a los UV.
- Resistente a la corrosión.
- Buenas propiedades piezoeléctricas
- Fisiológicamente inerte, inocuo y de difícil inflamabilidad.
- Bajo coste en comparación con otros fluoropolimeros

Densidad PVDF	ISO 1183	1,77	g/cm ³
Absorción de agua	DIN 53495	menor que 0,04	%
Resistencia química	DIN 53476	-	--
Temperatura de uso continuo (sin fuerte sollicitación mecánica)	--	--	--
límite superior	--	150	°C
límite inferior	--	-30	°C
Tensión de fluencia	ISO 527	50	MPa
Alargamiento de fluencia	ISO 527	9	%
Resistencia a la tracción	ISO 527	46	MPa
Resiliencia	ISO 179	22	kJ/m ²
Dureza a la indentación de bola (Hk) /Rockwell	ISO 2039-1	80	MPa
Resistencia a la flexión (sB 3,5%)	ISO 178	80	MPa
Módulo de elasticidad	ISO 527	2000	MPa
Temperatura de ablandamiento de Vicat VST/B/50	ISO 306	140	°C
VST/A/50	--	160	°C
Temperatura de deformabilidad por calor HDT/B	ISO 75	145	°C
HDT/A	--	90	°C
Coefficiente de dilatación térmica	DIN 53752	1,2	K ⁻¹ *10 ⁻⁴
Conductibilidad térmica a 20°	DIN 52612	0,13	W/(m*K)
Resistencia volúmica esp.	VDE 0303	>=10 ⁻¹³	Ohm*cm
Resistencia superficial	VDE 0303	>=10 ⁻¹⁴	Ohm
Constante dieléctrica relativa con 1 MHz	DIN 53483	7,25	--
Factor de disipación del dieléctrico con 1 MHz	DIN 53483	0,18	--
Resistencia a descargas disruptivas	VDE 0303	22	kV/mm
Resistencia a las corrientes de fuga	DIN 53480	KC 300	--

Tabla 4: Propiedades de PVdF.

El PVdF se sintetiza por medio de una polimerización por radicales libres del monómero fluoruro de vinilideno:

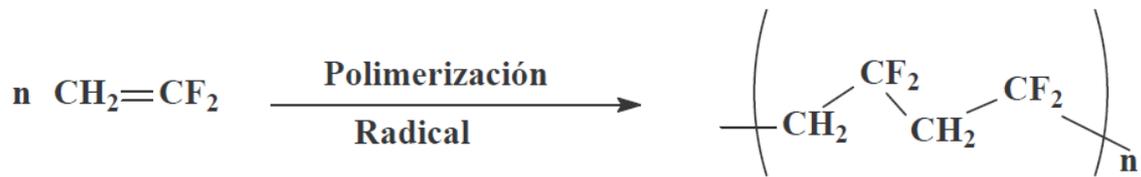


Figura 4: polimerización de PVdF por medio de radicales libres.

Esto puede ser seguido por procesos como la fusión, o procesado desde una solución (por ejemplo, colada en solución, recubrimiento por centrifugado, y colada en película).

El PVdF es utilizado en una amplia gama de aplicaciones dentro de las cuales se distinguen las siguientes:

- Su resistente química, hace que sea utilizado en la industria química, en la manufactura de caños, juntas, válvulas, botellas y otros recipientes que contengan productos químicos.
- Las propiedades piezoeléctricas de PVdF se utilizan para la fabricación de matrices de sensores táctiles, parlantes para sonidos agudos y micrófonos. Otro uso importante es el de fabricación de sensores térmicos.
- En ciencias biomédicas, el PVdF se utiliza en la inmunotransferencia como una membrana artificial, por lo general con poros de 0,22 ó 0,45 micrómetros de tamaño, en la que las proteínas se transfieren por medio de la electricidad. El PVDF es resistente a los solventes y, por lo tanto, estas membranas se pueden extraer fácilmente y reutilizar para ver otras proteínas, por lo que es muy conveniente.

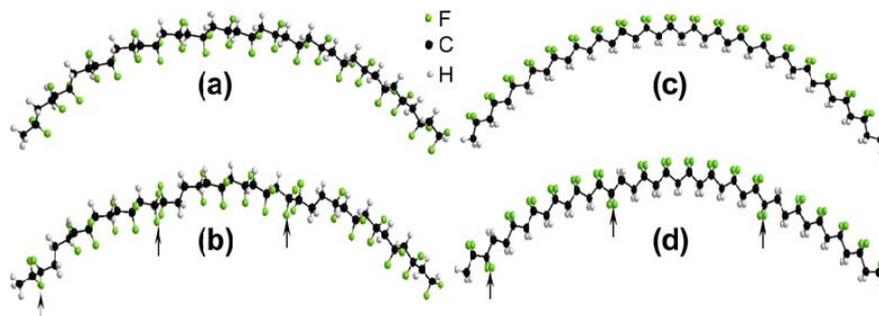


Figura 5: Estructuras de las fases- α y β del polímero PVdF.

- PVdF-HFP

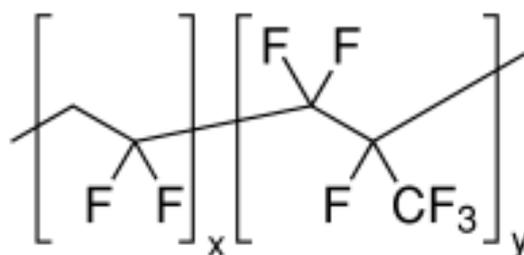


Figura 6: Estructura del copolímero de PVDF-HFP

7. Estearato de Zinc.

El estearato de zinc es un polvo blanco fino, amorfo, ligero e inofensivo para la salud, este compuesto está autorizado para ser usado como aditivo, es ampliamente usado en la industria, y en la investigación es utilizado como sal iónica. Es principalmente utilizado como agente liberador y lubricante de plásticos y goma en las industrias de estos mismo materiales, también es recomendado ampliamente como estabilizador secundario y lubricante en la producción de compuestos de PVC, antiestático para poliestireno y polímeros granulados,.

Entre las principales características del estearato de Zinc se encuentran:

- Polvo fino blanco
- poco compacto

- Jabonoso al tacto
- Insoluble en alcohol, éter y agua
- Inodoro
- Su punto de fusión se encuentra en entre los 115-125 °C.

El estearato debido a que está formada por aniones de gran volumen, permitirá que se produzca un intercambio mayoritario de cationes, ya que el movimiento de los aniones estará impedido debido a su gran tamaño. Con lo que favoreceremos que sean los cationes de Zn^{2+} los que se intercambien a través de la membrana poliméricas usadas en baterías que contienen cátodo de Zn.

II. INTERES SOCIAL DEL PROYECTO.

En el presente proyecto lo que se pretende es sintetizar y estudiar diversos electrolitos poliméricos en estado sólido para ser usados como cátodos poliméricos y ánodos de Zn. Una vez obtenidas las películas poliméricas de trabajo, se estudiara el efecto que produce los cationes Zn^{++} , durante la descarga y que luego sean expulsados durante la recarga de la batería aplicando distintas intensidades de corriente.

En este tipo de esquema utilizado, se aprecia claramente las características del Zn metálico, los cuales serán usados como ánodo en dichas baterías, teniendo en cuenta las buenas propiedades que tienen los polímeros conductores y que la cantidad necesaria del electrólito es reducido, son indicios de obtener un buen funcionamiento de la batería.

Los electrolitos se han sintetizado en el laboratorio y caracterizado mediante técnicas experimentales como espectroscopia de impedancias (EIS), microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), difracción de rayos-X y espectroscopia de infrarrojos (FT-IR), para posteriormente, ser incorporados a prototipos de baterías que serán estudiadas con distintas técnicas electroquímicas.

Entre las principales contribuciones científico-técnicas del proyecto se encuentran:

- El uso de polímeros conjugados como cátodos permite obtener dispositivos ligeros, con formas muy variadas, y que con su uso ayudaría a erradicar la contaminación medioambiental por la que está pasando nuestro planeta. En este proyecto se plantea un primer paso hacia la obtención de baterías totalmente orgánicas.
- Como se ha comentado anteriormente uno de los elementos químicos que utilizaremos como ánodo será el Zn el cual con respecto al Li tiene tres ventajas

muy importantes, una de ellas es su bajo precio además, que el Zn puede usarse en disoluciones acuosas, lo cual no se puede hacer con el Li, y por último que al formarse un catión de Zn^{++} obtenemos dos electrones, mientras que al producirse Li^+ obtenemos solo uno, por lo que si el Zn no es ventajoso cuando se piensa en términos gravimétricos, sí lo es más en términos de volumen.

También se tendrá en cuenta que, que en general, los electrolitos polímeros permiten obtener baterías de estado sólido o tipo gel, con este tipo de baterías se puede suprimir problemas como el riesgo de fuga que existe con los electrolitos en fase líquida.

1. Interés de la sociedad en los resultados del proyecto presentado.

Cada vez el consumo energético del planeta sigue aumentando a un ritmo muy acelerado, y según estudios realizados hasta el momento seguirá de esa misma forma, si no se cambia la mentalidad de uso de los recursos energéticos existentes.

El uso discriminado del petróleo y demás recurso fósiles es cada vez mayor, y sus precio aumenta de forma imparable, además de que son los principales causantes de la contaminación existente, todos estos factores está provocando que la sociedad se concientice y trabaje en la obtención de nuevas alternativas de energías, que provoquen un menor impacto ambiental para el planeta y a su vez, disminuya la dependencia de los combustibles no renovables.

Teniendo en cuenta esto en el mundo y España, en estos últimos años ha crecido enormemente la implantación de plantas solares, fotovoltaicas o eólicas, (aunque debido a la crisis actual, ha disminuido). Estas tecnologías necesitan sistemas de acumulación de la energía producida, para así evitar que el funcionamiento de este tipo de plantas dependa de la demanda energética puntual.

Como ya se ha dicho anteriormente las baterías propuestas en este proyecto son respetuosas con el medio ambiente, lo que es buscado por la sociedad y los organismos institucionales.

Entre las aplicaciones que se le pueden dar para un beneficio social, tenemos ser usadas en sistemas portátiles de generación y almacenamiento de carga eléctrica, como por ejemplo teléfonos móviles u ordenadores portátiles. También a tener en cuenta en el desarrollo tecnológico de los vehículos eléctricos, los cuales necesitan un sistema en el cual se pueda acumular la energía eléctrica necesaria, los cuales se necesitan que sean lo más compatibles con el medio ambiente lo cual no sucede con el tipo de vehículo actual, y también que se alargue el tiempo de autonomía de estos vehículos.

III. MATERIAL Y METODOS.

1. Material.

En este apartado del proyecto, se describen todos los equipos y materiales de laboratorio utilizados en el trabajo experimental, donde se incluye una breve descripción del uso dado a cada uno, así como también la metodología seguida en el campo experimental.

1.1 Potenciostato, Bio Logic, modelo "VSP".

Equipo que permite aplicar potenciales y corrientes constantes, y a la vez recoge la respuesta generada al polímero en estudio, es controlado mediante conexión a Ethernet directa desde el ordenador PC por medio del software EC-Lab de BioLogic. Puede trabajar en un rango de frecuencias de $10\mu\text{Hz}$ hasta 1 MHz en los canales número 1 y 4, equipados con tarjetas estándar dotadas de dobles convertidores A/D de 16 bits para la medida simultánea de potenciales de celda e intensidades de corriente, con precisión $<0,1\%$ fondo de escala en los canales número 2 y 3. El rango de trabajo de la corriente es de hasta $1\mu\text{A}$, incorporado en el analizador de EIS: $10\mu\text{Hz}$ a 7 MHz , amplificadores internos de $1\text{A}/48\text{V}$, $4\text{A}/[-5,14]\text{ V}$.



Figura 8: Potenciostato Bio Logic modelo "VSP".

1.2 Balanza analítica, OHAUS, modelo “Pioneer PA-114C”.

Está diseñada para un pesaje rutinario básico en una variedad de laboratorios y aplicaciones industriales y educacionales. Con la correcta combinación de rendimiento y funciones, OHAUS Pioneer™ ofrece un funcionamiento sin complicaciones para todas sus necesidades de pesaje básico. Con una capacidad en el rango de 0.01 mg hasta 110 g.



Figura 9: Balanza analítica OHAUS.

1.3 Agitador, JP-Selecta, modelo “AGIMATIC-N”.

De construcción funcional, Plato superior de fácil sustitución en acero inoxidable. Cuerpo intermedio que actúa como rebosadero y separador térmico en acero inoxidable AISI 304. Panel de mandos frontal protegido contra salpicaduras y orientado a la vista del usuario. Regulación electrónica de la velocidad desde 60 a 1600 r.p.m. y desde 50 a 1500 r.p.m. Circuitos electrónicos exentos de parásitos, modulares y fácilmente reemplazables. En todos los agitadores con calefacción, conexión posterior que permite acoplar termómetro de contacto electrónico “Sensoterm”, regulador electrónico “Electemp” o sonda de temperatura Pt100.



Figura 10: Agitador JP-Selecta, modelo “AGIMATIC-N”.

1.4 Criotermóstato, Julabo, modelo "F-25".

Los termostatos y criostatos de circulación JULABO para calentamiento y enfriado son convenientes para tareas de aplicación externa y para aplicaciones de temperatura directamente dentro del baño (-28 a +150). Los sistemas de bombas de circulación de gran poder y grandes capacidades de calentamiento y enfriado garantizan tiempos de calentamiento y enfriado cortos. La inevitable acumulación de suciedad que ocurre en los sistemas de refrigeración son solucionados por la fácilmente removible rejilla de venteo, lo que permite una fácil limpieza. Poseen una válvula de drenaje en la parte frontal permitiendo el drenaje del fluido fácilmente. 2000W de potencia calefactora y compresor con fluido refrigerante R134a de 260W de potencia.



Figura 11: Criotermóstato, Julabo modelo "F-25".

1.5 Microscopio Electrónico Hitachi S-3500N.



Figura 12: Microscopio electrónico Hitachi S-3500N.

Tienen las siguientes características:

- Cañón de electrones con un voltaje acelerador de 0,5 a 30 kV, ajustable por pasos.
- Fuente de electrones con filamento de W, polarización automática y alineamiento electrónico del cañón.
- Sistema de lentes con supresión de histéresis. Corriente de sonda con ajuste manual o automático, ajustable de 1 pA a 1 mA. Corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- Movimientos motorizados en los ejes X e Y.
- Resolución de imagen de electrones secundarios de al menos 3,0 nm, en modo de alto vacío.
- Resolución de imagen de electrones retrodispersados de al menos 5,0 nm, en modo de presión variable. Este detector trabaja en modo composicional o topográfico.
- Rango de magnificación desde 18x hasta 300.000x, en más de 60 etapas.
- Cámara infrarroja
- Sistema de vacío con control de evacuación, provisto de una bomba difusora y dos bombas rotatorias.
- Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino. Rastreo automático del foco.

1.6 Equipo de difracción de rayos-X, BRUKER axs, modelo “D8-Advance”.



Figura 13: Equipo de difracción de rayos-X, BRUKER axs, modelo “D8-Advance”.

El equipo de difracción de rayos-X tiene las características siguientes:

- Rango de medida en 2θ : 0-168°.
- Amplitud de paso mínimo: 0,0001°.
- Tubo cerámico de emisión de rayos X tipo KFL-Cu-2K, de 2,2 kW, ánodo de Cu y foco fino largo.
- Portarendijas de haz incidente para alojar una rendija fija de apertura y otra Soller de 2°.
- Portarendijas de haz difractado para alojar una rendija fija antidispersiva, otra receptora y otra para el Monocromador secundario; así como un filtro de Ni y una rendija Soller de 2°.
- Monocromador secundario de grafito, para la eliminación de la radiación de fluorescencia de fondo y de la radiación $K\beta$.
- Detector de centelleo de NaI(Tl), con conteo lineal de hasta $2 \cdot 10^6$ cps.
- Generador de rayos-X “Kristalloflex K760-80F” de 3000 W de potencia y tensión regulable de 20 a 60 kV.

1.6 Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), Mettler Toledo, modelo “DSC 822E”.



Figura 14: Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), Mettler Toledo, modelo “DSC 822E”.

El equipo de calorimetría diferencial de barrido tiene las características siguientes:

- Intervalo de temperatura de -150 a $+700^{\circ}\text{C}$ con exactitud de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ y reproducibilidad $<0,1^{\circ}\text{C}$.
- Velocidad de calentamiento de 0 a $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$. en pasos de $0,01^{\circ}\text{C}$. Tiempo de respuesta $<2,3\text{s}$.
- Resolución de $0,04\mu\text{W}$.

1.7 Espectrofotómetro de infrarrojos (FTIR), Thermo, modelo "Nicolet 5700".



Figura 15: Espectrofotómetro de infrarrojos (FTIR), Thermo, modelo "Nicolet 5700".

Espectrofotómetro de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) con estas características:

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45° , con colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita una fuente externa de gas para trabajar.
- Alineamiento automático y autoalineamiento dinámico continuo asistido por láser.
- Resolución $> 0,5\text{ cm}^{-1}$.
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre $0,158$ y $5,06\text{ cm}/\text{s}$.
- Precisión de λ , $> 0,01\text{ cm}^{-1}$ para cada punto de dato, medida a 2000 cm^{-1} y controlada por el láser.

- Precisión eje ordenadas > 0,07 % de desviación, medida a 4 cm⁻¹ con lámina de poliestireno de 8 μm.
- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de 7400 a 350 cm⁻¹.
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de 12500 a 350 cm⁻¹.
- Fuente infrarroja cerámica, operando a 1525 K, con un intervalo espectral de 9600 a 15 cm⁻¹.
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm⁻¹, prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa "Omic", para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio "Smart Orbit", para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico, para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.

1.8 Analizador termogravimétrico (TGA/DSC) Mettler Toledo "1HT" acoplado a un espectrómetro de masas cuadrípulo Balzers "ThermoStar QMS 300M3".

El Analizador termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas con detector cuadrípulo:

- Rango desde temperatura ambiente hasta 1600 °C, con ±0,5 °C de exactitud y ±0,3 °C de reproducibilidad.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución de 0,1 μg, deriva de la línea de base <2 μg.
- Robot automuestreador de 34 posiciones con controlador automático de gases de purga, de 0 a 200 ml/min.
- Detector de masas de cuadrípulo con rango de barrido de 1 a 300 u.m.a. y de 0,2 a 10 s/u.m.a.



Figura 16: Analizador termogravimétrico (TGA/DSC) Mettler Toledo "1HT" acoplado a un espectrómetro de masas cuadrípolo Balzers "ThermoStar QMS 300M3".

2. Metodología.

La metodología seguida en el proyecto las podemos englobar en dos etapas:

- 1) Primera etapa: Una evolución de diversas composiciones de electrolitos poliméricos donde se tiene en cuenta:
 - Composición química y síntesis de los electrolitos poliméricos.
 - Evaluación preliminar de las propiedades eléctricas de los diversos electrolitos poliméricos (conductividad, número de transferencia iónico y estabilidad electroquímica) para su posterior selección.
- 2) Segunda etapa: Selección de los electrolitos poliméricos con los que se espera obtener los mejores resultados teniendo en cuenta:
 - Evaluación definitiva de las propiedades eléctricas (conductividad, número de transferencia iónico, estabilidad electroquímica y comportamiento térmico) de los electrolitos poliméricos seleccionados, mediante técnicas electroquímicas.
 - Caracterización física y química de los electrolitos poliméricos seleccionados mediante otras técnicas no electroquímicas, como Microscopía Electrónica de

Barrido (SEM), Difracción de Rayos-X, Espectroscopía de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR), y análisis térmico (DSC y TGA-masas), etc.

2.1. Preparación de las membranas.

Las membranas obtenidas están compuestas por una matriz polimérica de PVdF-HFP, estearato de Zinc como sal iónica, y tres tipos de líquidos iónicos como son:

- 1-Ethyl pyridinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide EPy NTf2 (IL-09)
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl) sulfonyl)imide EMIM NTf2 (IL-10)
- Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide P6,6,6,14 NTf2 (IL-11)

El método de preparación de las membranas poliméricas seleccionadas fue el siguiente:

- Disolución del polímero PVdF en tetrahidrofurano, calentando a 55-60°C en atmósfera inerte de N₂.
- Mezcla en seco de la sal de estearato con el líquido iónico.
- Homogeneización de la suspensión de estearato agitando un mínimo de cuatro horas.
- Mezcla de la suspensión de estearato con la solución de polímero, homogeneizando a 55°C y en atmósfera inerte durante un mínimo de dos horas, controlando la viscosidad.
- Vertido de la mezcla sobre una placa de vidrio y evaporación del THF sobrante en atmósfera inerte de N₂ para evitar la absorción de humedad ambiental.

2.2. Métodos electroquímicos.

Los espectros de impedancias se realizaron utilizando la modalidad “Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy” (PEIS) con una excitación en corriente alterna senoidal pura de 10mVp-p (7,07mVrms) y rangos desde 5mHz, 10mHz o 20mHz hasta 1MHz, tomando seis puntos por década de frecuencia y promediando tres valores por punto. El rango de medida de tensiones se ha fijado a $\pm 2,5V$ con una resolución de 100 μV , y el de intensidades se ha dejado en modo auto-rango.

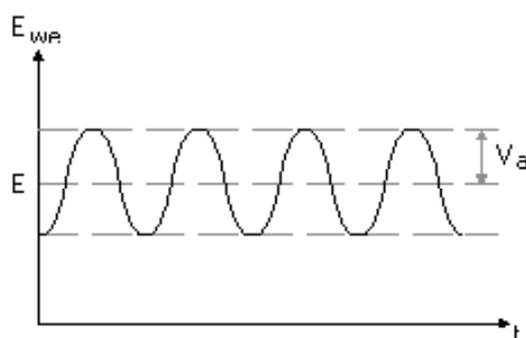


Figura 17: La modalidad “PEIS” de EC-Lab para Espectroscopía de Impedancias

Todos los experimentos se han realizado con potenciales flotantes. Para ello, el electrodo de referencia se ha conectado directamente al contraelectrodo ($E_{ref} = E_{ce}$) y se ha fijado el potencial $E_{we} = E_{ref}$ de manera que no se introduzcan variaciones de E si cambia el potencial de equilibrio de la célula durante los experimentos.

De los análisis de los espectros de impedancias y el ajuste NLLS mediante circuitos equivalentes se ha obtenido el valor R_b (resistencia del electrolito polimérico) en la zona de frecuencias más altas, que es la que corresponde al semicírculo más pequeño de la izquierda en los diagramas de Nyquist que se han obtenido de las muestras.

Con la resistencia R_b se han calculado los valores de la conductividad σ en $S \cdot cm^{-1}$ aplicando la fórmula siguiente:

$$\sigma = \frac{1}{R_b} \cdot \frac{L}{A}$$

Donde:

σ	Conductividad iónica en $S \cdot cm^{-1}$
R_b	Resistencia del electrolito polimérico de la membrana, en ohmios (Ω).
L	Espesor de la membrana en centímetros.
A	superficie de contacto del electrodo con la membrana, en cm^2

El número de transporte iónico total (catiónico + aniónico) y el número de transporte catiónico (t_+) se han obtenido de las curvas de Wagner (intensidad vs. tiempo). El número de transporte iónico total (t_{ion}) se ha calculado a partir de las curvas de polarización (intensidad vs. tiempo) aplicando la fórmula de Wagner ^[71]:

$$t_{ion} = \frac{I_{inicial} - I_{final}}{I_{inicial}}$$

Donde:

t_{ion}	Número de transporte iónico total (cationico + anionico).
$I_{inicial}$	Intensidad en el instante inicial de la polarización ($t = 0$ horas).
I_{final}	Intensidad en el estado estacionario ($t = 3.5$ horas, corresponde a la intensidad residual por conducción de electrones, $I_{final} = I_{electrónica}$).

Para obtener $I_{inicial}$ e I_{final} se han realizado medidas cronoamperométricas polarizando una célula de Zn | GPE | Zn o bien Mg | GPE | Mg con escalón de potencial de 0,5 voltios de amplitud y midiendo la corriente que circula por ella durante cinco horas hasta alcanzar el estado estacionario. La conexión de los electrodos del Potenciostato es la misma que en las impedancias, con el electrodo de referencia conectado al contraelectrodo. Obsérvese que se deben verificar las igualdades siguientes:

$$t_{ion} = \frac{I_{inicial} - I_{final}}{I_{inicial}} = \frac{I_{total} - I_{electronica}}{I_{total}} = \frac{I_{ionica}}{I_{total}}$$

El número de transporte catiónico (t_+) también se ha calculado a partir de las curvas de polarización (intensidad vs. tiempo), similares a las comentadas anteriormente, aplicando la fórmula de Bruce-Evans-Vincent [72, 73]:

$$t_+ = \frac{I_s * (\Delta V - R_0 \cdot I_0)}{I_0 * (\Delta V - R_s \cdot I_s)}$$

Donde:

- t_+ Número de transporte cationico.
 ΔV Escalón de potencial aplicado durante la polarización, ($\Delta V=0,5V$, salvo que se indique lo contrario).
 I_0 Intensidad en el instante inicial de la polarización ($t = 0$ horas).
 I_s Intensidad en el estado estacionario ($t = 5$ horas).
 R_0 Resistencia RI medida antes (*) de la cronoamperometría (Ω).
 R_s Resistencia RI medida después (*) de la cronoamperometría (Ω).

(*) Se realizan dos PEIS, una antes y otra justo después de la cronoamperometría, y se obtiene RI de las aproximaciones NLLS de las correspondientes curvas de impedancias.

2.3. Descripción de las membranas analizadas.

La *Tabla 5* se aprecia la composición de las muestras de membranas seleccionadas para hacer el estudio detallado:

Muestras ⁽¹⁾	Espesor ⁽²⁾ (cm)	Concentración de sal iónica ⁽³⁾
(I)	0.0061	-----
PVdF-HFP+IL-09+ZnSt2	0.0565	13.0%wt
PVdF-HFP+IL-09	0.260	-----
PVdF-HFP+IL-10+ZnSt2	0.0444	12.6%wt
PVdF-HFP+IL-10	0.0317	-----
PVdF-HFP+IL-11+ZnSt2	0.0540	13.5%wt
PVdF-HFP+IL-11	0.0413	-----

Tabla 5: Composición de las muestras de membranas analizadas.

OBSERVACIONES:

- (I) La muestra (I) consiste en una película de copolímero PVdF-HFP formada por casting de una solución del mismo en tetrahidrofurano.
- (1). Las seis muestras tienen exactamente los mismos componentes químicos y se han sintetizado según el procedimiento descrito en el apartado 2.1 de esta sección.
- (2). Los espesores de las seis muestras se han medido con un micrómetro PREISSER, modelo "DIGI-MET data variable", con una precisión de $1\mu\text{m}$.
- (3). Las concentraciones indicadas en esta columna se refieren únicamente al electrolito y se expresan como porcentajes en masa (%wt) de sal iónica con respecto al electrolito polimérico. Por ejemplo, para una muestra con 0.0949 g de ZnSt_2 en 0.5mL de electrolito polimérico (depende el Líquido iónico utilizado *IL-09, 10, 11*) la concentración es por ejemplo para el *IL-10*: $[0.0949\text{g ZnSt}_2 / 0,7555\text{g sal iónica}] \cdot 100 \approx 12.6\% \text{wt}$.

Todas las muestras contienen 7.0g de PVdF-HFP, excepto la primera, que sólo contiene 1,33g.

La sal iónica utilizada en todas las muestras es estearato de cinc, N° CAS 557-05-1.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

1. Difracción de rayos-X (DRX).

Para sintetizar las membranas se ha utilizado el copolímero poli (fluoro-vinilideno)-co-hexafluoro-propileno (*PVdF-HFP*). La estructura de este copolímero se muestra en la *Figura 18*:



Figura 18: Estructura del copolímero de PVdF-HFP.

El *PVdF* es el principal constituyente de este copolímero, el cual se conoce desde los años 60 por sus excelentes propiedades y mecánicas, lo que ha derivado en un uso extenso en distintas áreas de la industria ^[74].

El *PVdF* ha sido caracterizado por muchos grupos de investigación y se ha demostrado que puede presentar distintas fases cristalinas, a las que se han denominado fase- α , o "II", fase- β , o "I", fase- γ , o "III", y fase- δ , o "IV". Cada una de ellas se caracteriza por la configuración que adoptan los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CF}_2-$ dentro de las cadenas poliméricas.

La fase- α tiene una configuración no polar trans-gauche-trans-gauche (TGTG) y es la fase más común, la que suele aparecer en circunstancias normales. La fase- β es polar, tiene una configuración totalmente "trans" (TTTT) y puede ser obtenida de la fase- α al someter el material a procesos de tensión, estirados o térmicos.

En la *Figura 19* se muestran las estructuras de las fases- α y β . La fase- γ presenta una conformación moderadamente polar 'TTTGTTTG', que se puede obtener sometiendo al polímero a un estrés moderado. La última, fase- δ , se obtiene únicamente en cristalizaciones realizadas en condiciones especiales de temperatura o presión.

Aunque los cuatro tipos de cristalización han sido caracterizados, en una cadena con un tipo de cristalización también pueden aparecer defectos como los que están señalados con flechas en la *Figura 19*. Además, en una misma película pueden coexistir tramos con distinta cristalinidad, es decir, pueden aparecer simultáneamente tramos que cristalicen en una fase y tramos que cristalicen en otra distinta:

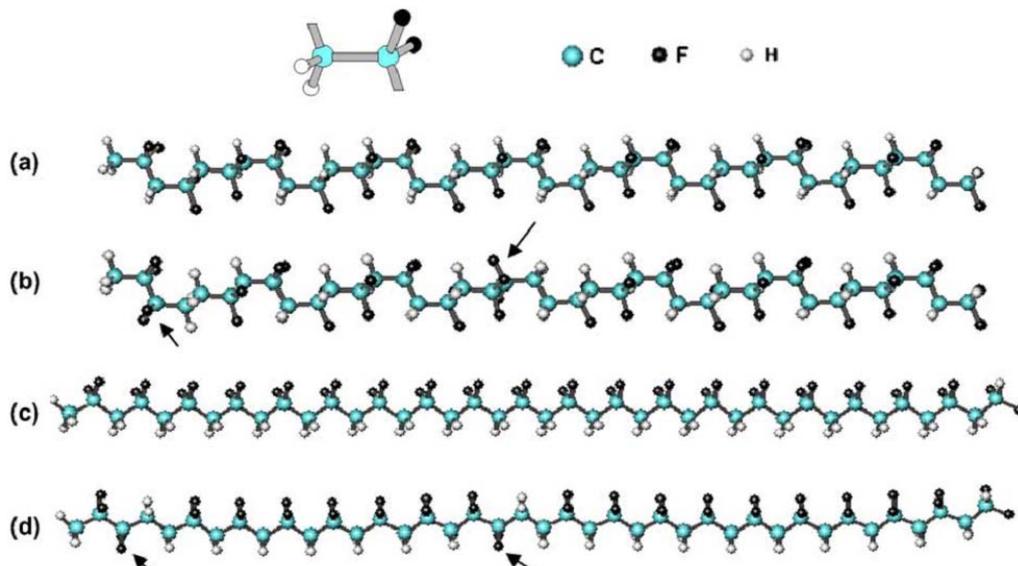


Figura 19: Estructuras de las fases- α y β del polímero PVdF ^[75,86]

El PVdF es altamente cristalino, aunque copolimerizado con el HFP presenta un grado considerablemente menor de cristalinidad ^[74]. Este hecho es lo que hace que las propiedades mecánicas del copolímero se diferencien de las del PVdF. Por ejemplo, el copolímero PVdF-HFP es mucho más flexible que el PVdF.

Además, el copolímero presenta propiedades muy prometedoras para su uso como base en electrolitos sólidos de matriz polimérica para su aplicación en baterías. Como la parte cristalina del copolímero tiene suficiente resistencia mecánica, puede ser usado como separador en baterías, mientras que la fase amorfa del copolímero permite alojar el medio conductor, que en este caso es una solución de una sal iónica en una mezcla de disolventes apróticos de bajo peso molecular.

La espectroscopía de difracción de rayos-X (DRX) es una herramienta muy útil para identificar las distintas fases del *PVdF*. A pesar que las diferentes estructuras cristalinas presentan picos similares en el espectro de DRX, cada fase puede ser identificada por uno o dos picos. La *Tabla 5* muestra los picos del espectro de difracción de rayos-X y los planos cristalográficos correspondientes a las distintas fases del *PVdF*:

α -PVDF	
Crystal Plane	2θ (°)
(100)	17.7
(020)	18.4
(021)	19.9
(111)	27.8
(200)	35.7
(002)	39
(022)	57.4
β -PVDF	
Crystal Plane	2θ (°)
(110)	20.8
(200)	20.7
(020)	36.6
(101)	36.6
(221)	56.1
γ -PVDF	
Crystal Plane	2θ (°)
(020)	18.5
(002)	19.2
(110)	20.1
(101)	20.3
(022)	26.8
(200)	36.2
(211)	38.7

Tabla 5: Listado de planos cristalográficos y ángulos 2θ de los picos del espectro DRX del PVdF

Según esta *Tabla 5*, en todos los casos se observan picos de mayor intensidad, aproximadamente hacia los 20° , ángulo que puede corresponder a cualquiera de las fases cristalinas del *PVDF*. Las fases- α y γ presentan un segundo pico hacia los 18° , que no aparece en la fase- β , por lo que esta fase se diferencia claramente de las otras dos. La fase- β presenta un único pico de mayor anchura en esta región del espectro

La *Figura 20* muestra los espectros de DRX de las membranas sintetizadas con $ZnSt_2$ y los tres líquidos iónicos analizados, las cuales se comparan que las membranas obtenidas con los líquidos iónicos sin adicción de la sal y con la de *PVdF-HFP* pura.

El espectro correspondiente a la película de *PVdF-HFP* presenta un pico intenso en 19.9° y dos próximos en 18.2° y 17.8° , dos picos más anchos en 26.7° y 38.9° y, por último, uno poco intenso en 35.9° . Estos seis picos se corresponden perfectamente con una fase tipo α , que es la que suele aparecer en circunstancias normales, como es nuestro caso, en que se ha dejado formar la membrana por casting a temperatura ambiente.

El resultado obtenido coincide perfectamente con los espectros publicados en la bibliografía ^[75-77] y en ambos casos se asignó a una fase tipo- α , mejor que a una tipo- γ .

Cuando la membrana se sintetiza añadiendo al *PVdF-HFP* cualquiera de los líquidos iónicos utilizados, el espectro cambia significativamente, observándose principalmente un pico ancho hacia los 20.1° . Los picos a 17° a 18° disminuyen apreciablemente; en las películas con el Líquido iónico *IL-11* estos picos aparecen como un hombro. Además, los picos a $26,7^\circ$ y 36.1° desaparecen, mientras que los de $38,9^\circ$ disminuyen claramente en todas las películas que incluyen líquidos iónicos, con o sin sales.

Este comportamiento es indicativo de la presencia de una fase- β , coincidiendo con otros resultados anteriormente publicados^[75]. En la referencia^[76] se ha observado un comportamiento similar, aunque estos autores proponen una transformación de la fase- α en fase- γ al aumentar la concentración de electrolito en el polímero. Sin embargo, la desaparición del pico a 26.7°, que también debe aparecer en la fase- γ indica más bien la formación de una fase- β . Por otra parte, en la referencia^[78] se ha demostrado la formación de una fase- β de PVdF al añadir sales de amonio (perclorato de tetrabutil amonio) o de fosfonio (cloruro de trifenil-bencil fosfonio). La formación de la fase- β cuando se añade un líquido iónico con o sin Zn (St)₂ será corroborada con el estudio de espectroscopía FTIR.

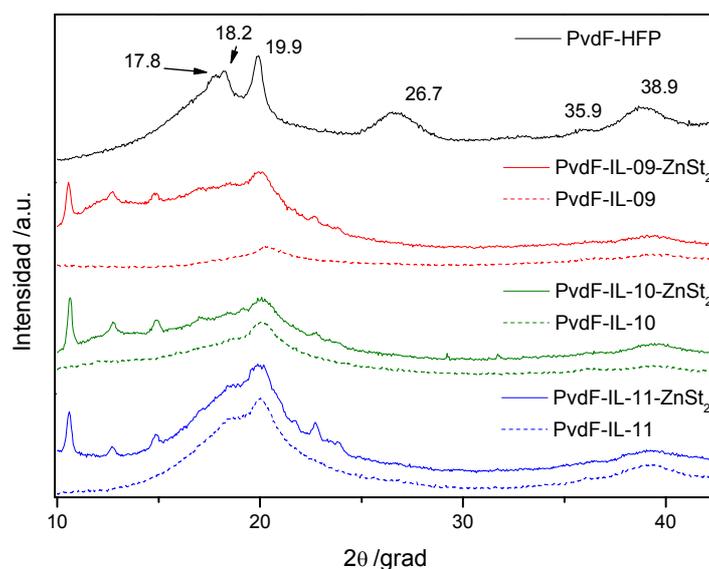


Figura 20: Difractograma de muestras de las películas PVdF-HFP, PVdF-HFP+IL-(09-10-11), PVdF-HFP+IL (09-10-11)+ZnSt₂.

Por otra parte, en la Figura 20 las películas que contienen ZnSt₂ a parte de líquido iónico muestran una serie de picos hacia una serie de nuevos picos a 10.6°, 12.7°, 14.8° y 22.7°, los cuales son característicos de una conformación cristalina del ZnSt₂^[78-80]. Esto, junto a la disminución de la intensidad de los picos debido al PVdF-HFP, nos lleva a concluir que la membrana con líquidos iónicos y con ZnSt₂ es

más amorfa que la de *PVdF-HFP* en solitario, aunque el $ZnSt_2$ se organice con una estructura semicristalina dentro del polielectrólito.

2. Espectroscopía infrarroja (FTIR).

La espectroscopía de Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) nos ofrece una información muy valiosa para analizar la estructura de las películas de polielectrólito que estamos estudiando. Para poder determinar la estructura de nuestro polímero comenzaremos por interpretar el espectro del *PVdF-HFP* en solitario y después iremos interpretando los espectros de las películas sintetizadas en el laboratorio conforme se van incorporando los demás componentes. En la década pasada diversos grupos de investigación trataron de interpretar desde el punto de vista teórico y experimental los espectros de FTIR del *PVdF* y del *PVdF-HFP* ^[74-77,81-83], sin embargo, las conclusiones alcanzadas por los diferentes grupos a partir de sus cálculos teóricos o resultados experimentales parece que resultan contradictorias.

Y. Bormashenko y colaboradores ^[84] realizaron un resumen excelente de las interpretaciones aportadas con anterioridad respecto a las bandas asignadas a las fases de *PVdF* que se presentan con mayor facilidad: α , β , y γ . En la *Figura 20 (1)* incluimos la interpretación que diferentes grupos han dado a las bandas FTIR del *PVdF*, que se incluye en la referencia ^[84]. Además, a la derecha, se muestra la figura original publicada por Boccaccio ^[85] et al. correspondiente a los espectros de las cuatro fases del *PVdF* ^[85].

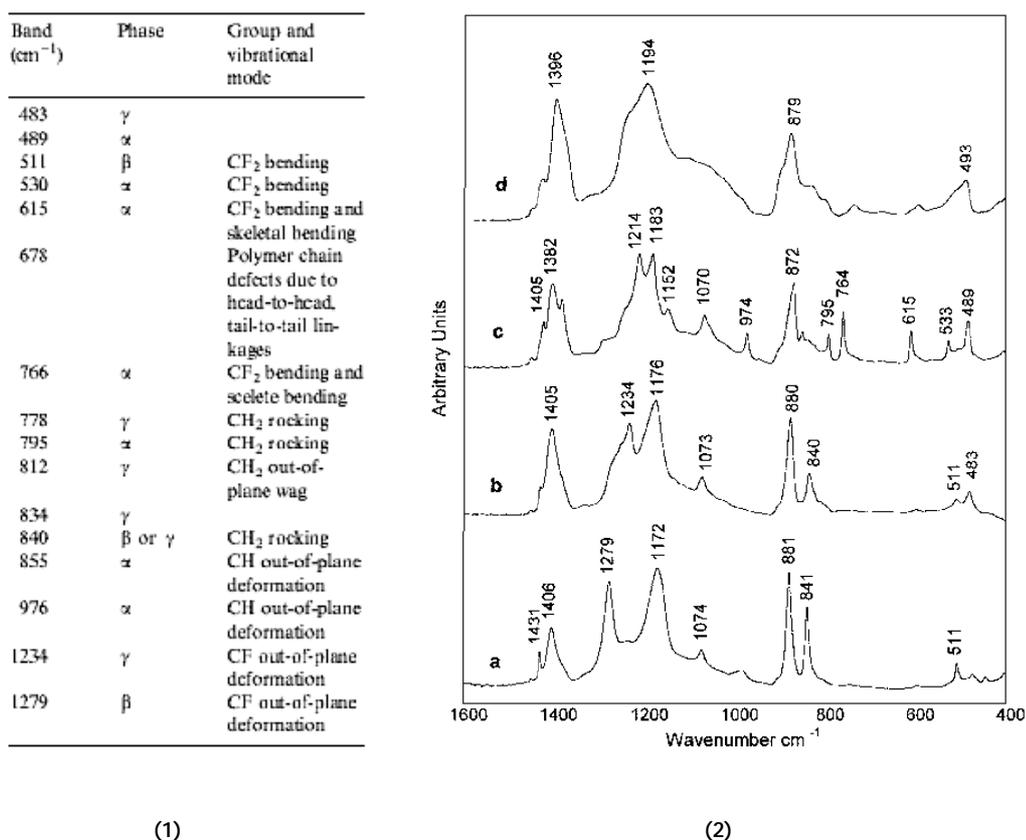


Figura 21: (1) Tabla de asignación de bandas FTIR del PVdF^[84], (2) Espectros FTIR de distintas fases del PVdF: (a) fase-β o (I), (b) fase-α o (II), (c) fase-γ o (III), (d) fase-δ o (IV)^[85].

Las Figuras 22 a la 33 muestran distintos tramos de los espectros FTIR de las siete muestras estudiadas: PVdF-HFP, PVdF-HFP+IL-09, PVdF-HFP+IL-09+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL-10, PVdF-HFP+IL-10+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL-11 y PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂. Los espectros se han separado en rangos de frecuencia para observar con más claridad las bandas correspondientes a cada muestra.

En el espectro de la película de PVdF-HFP se observan claramente los picos de 485.8, 530, 613, 761.3, 794,4 y 853.4 cm⁻¹, que corresponden a la formación de una fase-α. Los picos a 530, 761.3, 794.4 y 853.4 cm⁻¹ experimentan una disminución de intensidad o desaparecen totalmente cuando se prepara una película de PVdF-HFP con líquido iónico y ZnSt₂, lo que nos indica que se produce un cambio en la estructura del PVdF-HFP.

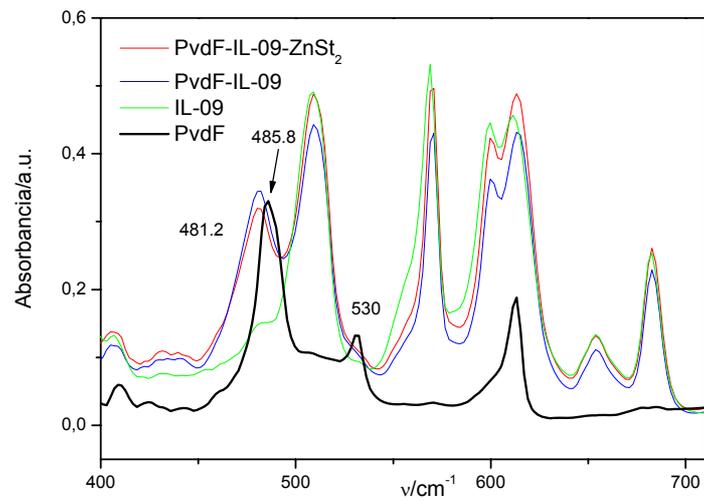


Figura 22: Banda de 400-700 cm^{-1} del espectro FTIR de PVdF-IL-09-ZnSt₂, PVdF-IL-09, IL-09, PVdF-HFP

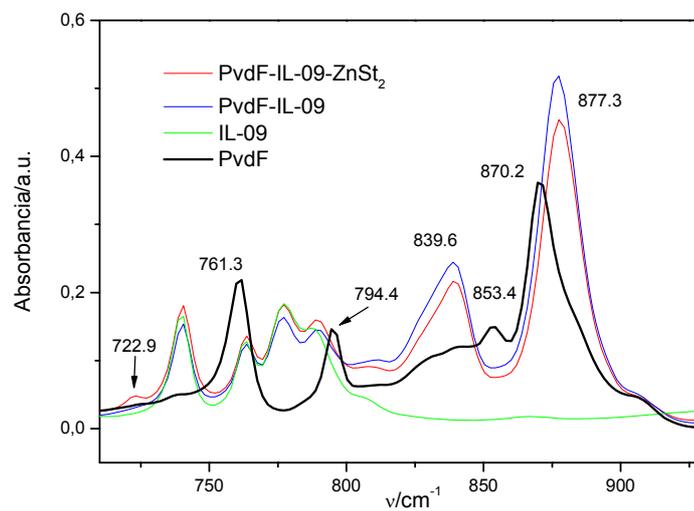


Figura 23: Banda de 700-950 cm^{-1} del espectro FTIR de PVdF-IL-09-ZnSt₂, PVdF-IL-09, IL-09, PVdF-HFP

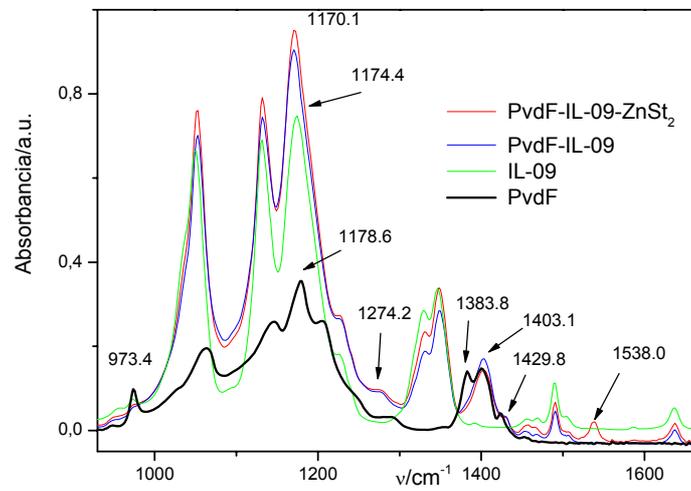


Figura 24: Banda de $950-1600\text{ cm}^{-1}$ del espectro FTIR de PVdF-IL-09-ZnSt_2 , PVdF-IL-09 , IL-09 , PVdF-HFP

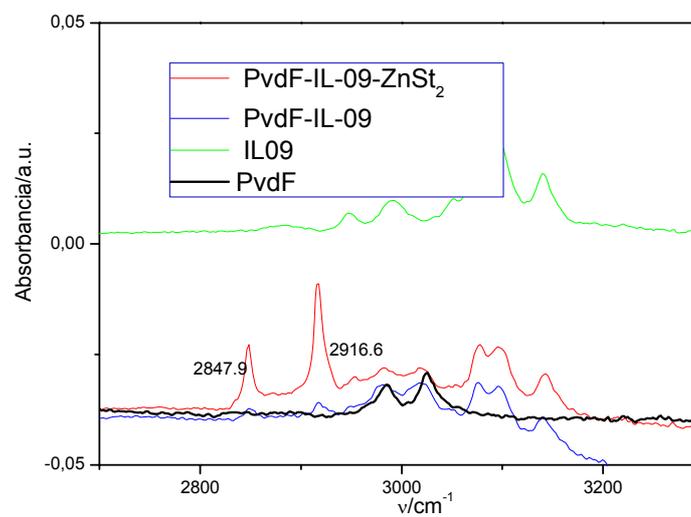


Figura 25: Banda de $2700-3300\text{ cm}^{-1}$ del espectro FTIR de PVdF-IL-09-ZnSt_2 , PVdF-IL-09 , IL-09 , PVdF-HFP

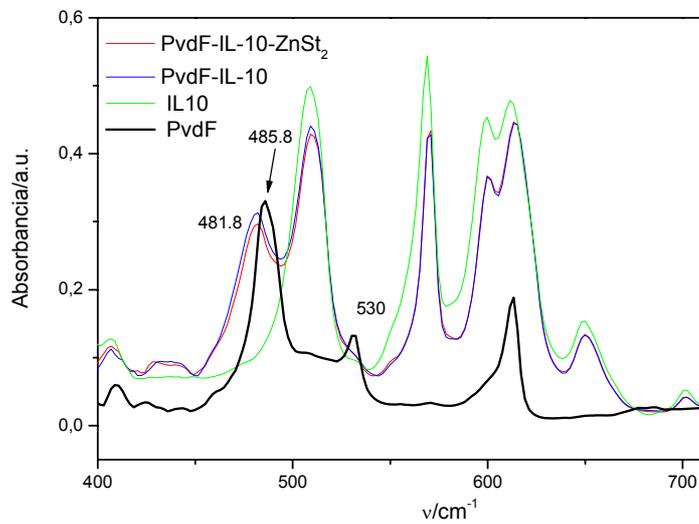


Figura 26: Banda de 400-700 cm^{-1} del espectro FTIR de PvdF-IL-10-ZnSt₂, PvdF-IL-10, IL-10, PvdF-HFP

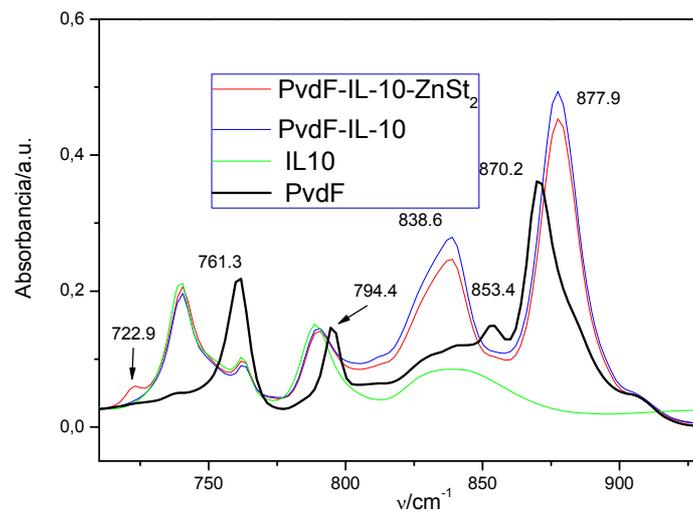


Figura 27: Banda de 700-950 cm^{-1} del espectro FTIR de PvdF-IL-10-ZnSt₂, PvdF-IL-10, IL-10, PvdF-HFP

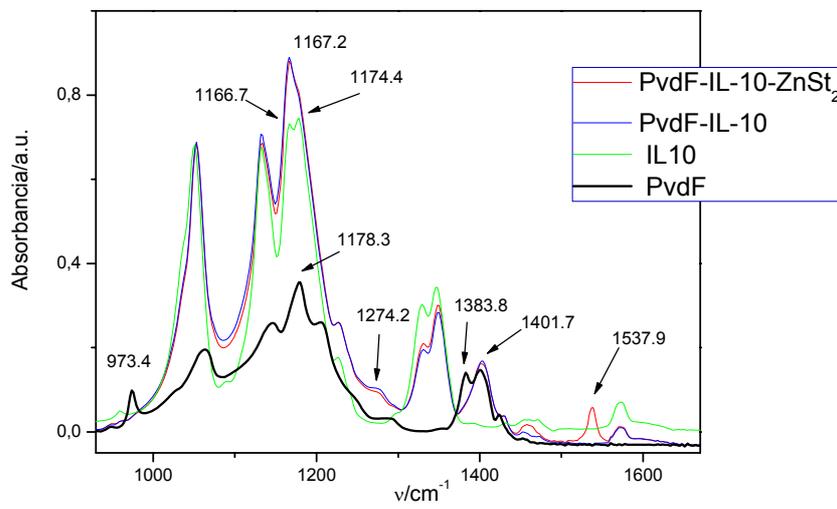


Figura 28: Banda de 950-1600 cm^{-1} del espectro FTIR de PvdF-IL-10-ZnSt₂, PvdF-IL-10, IL-10, PvdF-HFP

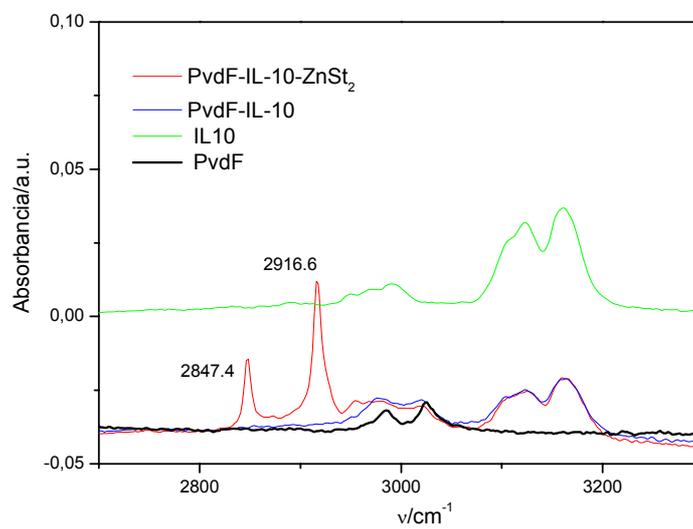


Figura 29: Banda de 2700-3300 cm^{-1} del espectro FTIR de PvdF-IL-10-ZnSt₂, PvdF-IL-10, IL-10, PvdF

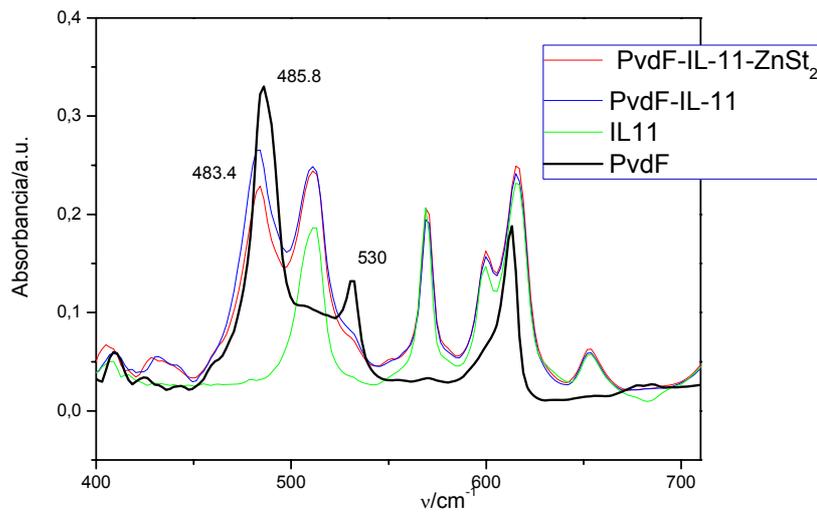


Figura 30: Banda de 400-700 cm^{-1} del espectro FTIR de PvdF-IL-11-ZnSt₂, PvdF-IL-11, IL-11, PvdF-HFP

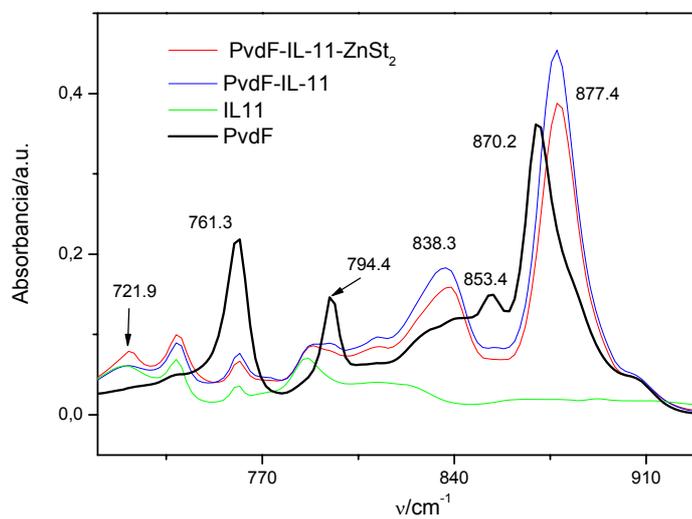


Figura 31: Banda de 700-950 cm^{-1} del espectro FTIR de PvdF-IL-11-ZnSt₂, PvdF-IL-11, IL-11, PvdF-HFP

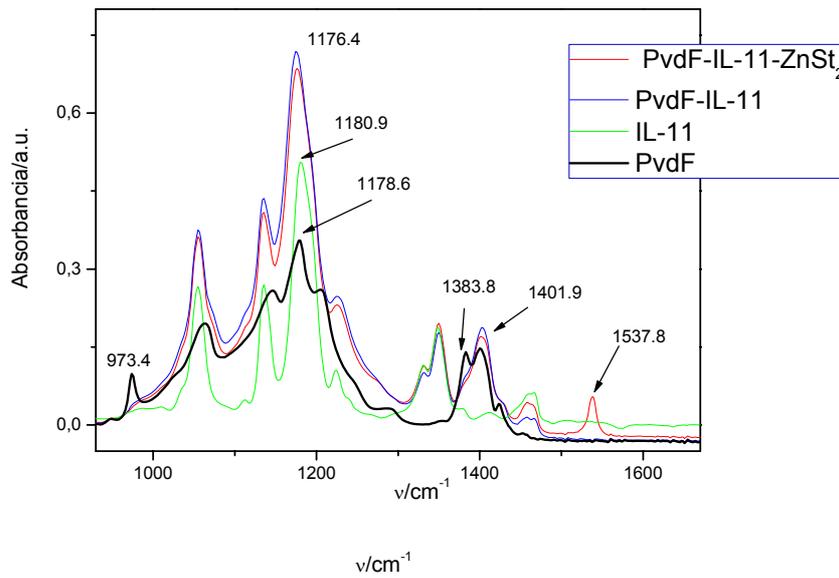


Figura 32: Banda de 950-1600 cm^{-1} del espectro FTIR de PVdF-IL-11-ZnSt₂, PVdF-IL-11, IL-11, PVdF-HFP

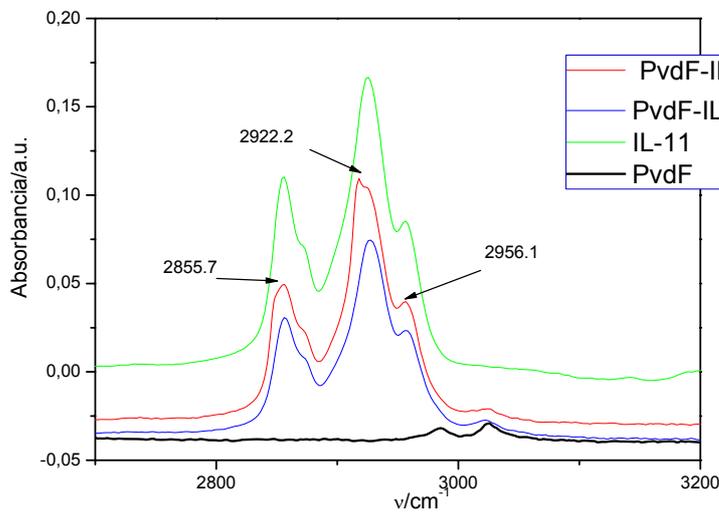


Figura 33: Banda de 2700-3300 cm^{-1} del espectro FTIR de PVdF-IL-11-ZnSt₂, PVdF-IL-11, IL-11, PVdF-HFP

Los cambios estructurales del *PVdF* y del *PVdF-HFP* ya han sido publicados en varias ocasiones por distintos grupos de investigación ^[74-77, 85, 86-88]. Los más comunes son la transición de una fase- α a una fase- β o fase- γ . Los espectros FTIR de las fases- β y γ presentan bandas muy similares, pero existen ciertas bandas que solamente pueden ser asignadas a una u otra fase. Las bandas características de la fase- β son las de 511 cm^{-1} y $837\text{-}840\text{ cm}^{-1}$, aunque, en diversos artículos, también se asignan a esta fase las de $449, 463 (470), 600, 1279$ y 1431 cm^{-1} ^[82, 88]. Las bandas de $812, 831\text{-}838\text{ cm}^{-1}$, son características de la fase- γ aunque también se le asignan bandas en 483 y 1234 cm^{-1} .

En los espectros obtenidos sobre nuestras muestras no puede apreciarse el pico de 511 cm^{-1} , pues coincide con una banda del líquido iónico. A $838\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico de media intensidad en todas nuestras películas, que podría ser asignado tanto a la fase- β como a la fase- γ . Sin embargo, Bormashenko ^[84] et al. diferenciaron entre el pico de 837 cm^{-1} asignado a la fase- β y el de 831 cm^{-1} asignado a fase- γ . De este modo, el pico observado por nosotros debe ser asignado a la fase- β . Además, se observan otros picos débiles a 1274.2 y 1429.8 cm^{-1} y una banda múltiple en la región de $420\text{-}452\text{ cm}^{-1}$, los cuales también son propios de la fase- β .

Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en espectroscopía de difracción de rayos-X, por lo que se demuestra que la película de *PVdF-HFP* se forma con una estructura tipo- α y, sin embargo, al añadir líquido iónico sólo o con ZnSt_2 se forma una estructura fase- β . Esta afirmación se ha de tomar con cautela, ya que pueden coexistir varias fases simultáneamente en la misma membrana, aunque sí podemos afirmar que en un caso tenemos una película que forma mayoritariamente una fase- α y otras con una conformación mayoritaria de fase- β .

Los picos correspondientes al ZnSt_2 se observan claramente a $2847.9, 2916.6$ y se asignan a las tensiones simétricas y asimétricas de los grupos CH_2 y CH_3 . En las películas que contienen el *IL-11* estas bandas se enmascaran con las propias de las cadenas alquílicas de dicho líquido. Por otra parte, el pico observado a 1538.0 cm^{-1} corresponde a la tensión asimétrica del grupo COO^- del estearato ^[88-91].

3. Análisis térmico, TGA y DSC.

Se ha llevado a cabo un estudio de la estabilidad térmica de las membranas de polielectrolito mediante las técnicas de termogravimetría analítica (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Como se observa en la *Figura 34*, todas las membranas estudiadas son muy estables hasta los $\sim 400^{\circ}\text{C}$ y a partir de ahí se produce una brusca pérdida de peso hasta los 450°C , debido a la descomposición del polímero. Se ha de notar que aunque la película de *PVdF-HFP* es la más estable, las demás películas no difieren más de 50°C de ésta.

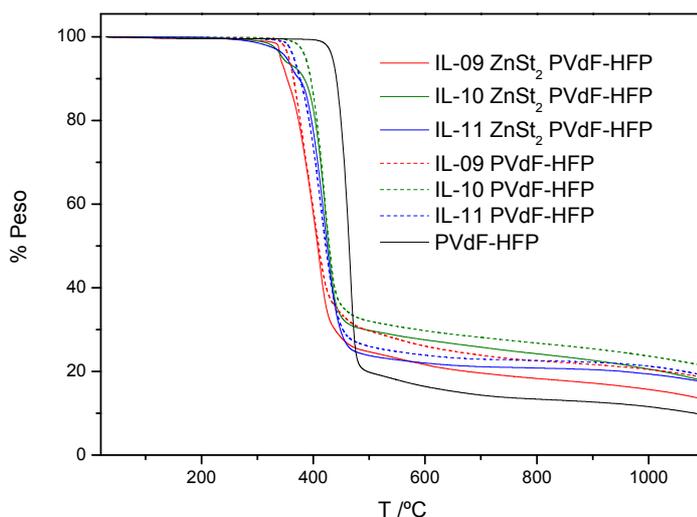


Figura 34: Curvas TGA de muestras de PVdF-HFP+IL (09, 10, 11)+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL (09, 10, 11), PVdF-HFP en el rango de 100°C a 1100°C

De todas maneras, en la *Figura 35* la pérdida de peso es menor del 1% a temperaturas menores de 250°C , para todas las membranas estudiadas. Este hecho nos indica que las membranas no contienen un solvente que sea evaporado y que es mínima la cantidad de vapor de agua que se deposita sobre la misma, si se deposita algo. Además, así demostramos que las películas son suficientemente

estables en un rango amplio de temperaturas, por lo que son buenas candidatas para su uso en baterías de Zinc con electrolito sólido.

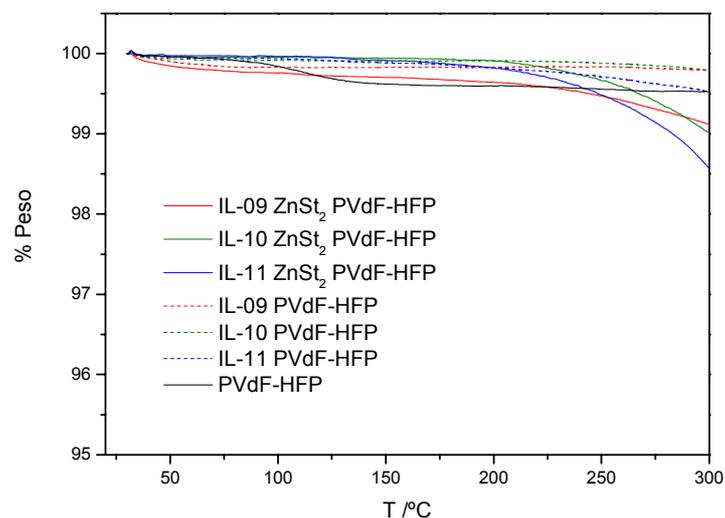


Figura 35: Curvas TGA de muestras de PVdF-HFP+IL (09, 10, 11)+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL (09, 10, 11), PVdF-HFP en el rango de 0°C a 300°C

Las medidas de DSC de los polielectrolitos que hemos sintetizado en el laboratorio se han llevado a cabo por calentamiento desde los -50°C hasta los 200°C, posteriormente se realizó un enfriamiento hasta -50°C y de nuevo calentamiento hasta los 200°C.

En la Figura 36 se recoge el segundo calentamiento entre los -40 °C y los 110°C. Como puede apreciarse, para las membranas de PVdF-HFP, PVdF-HFP+IL-10, PVdF-HFP+IL-10+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL-11 y PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂ no se observa ningún cambio estructural en un amplio rango de temperaturas: desde -30 °C hasta los 100 °C. Esto hace que las películas que incluyen los líquidos iónicos 10 y 11 como buenas candidatas para su uso como polielectrolitos sólidos en baterías de Zinc.

Sin embargo, un gran proceso endotérmico entre los 10°C y los 40°C es observado para las membranas *PVdF-HFP+IL-09* y *PVdF-HFP+IL-09+ZnSt₂*. Este hecho pone en duda la posible utilidad de esta membrana como separador en una batería.

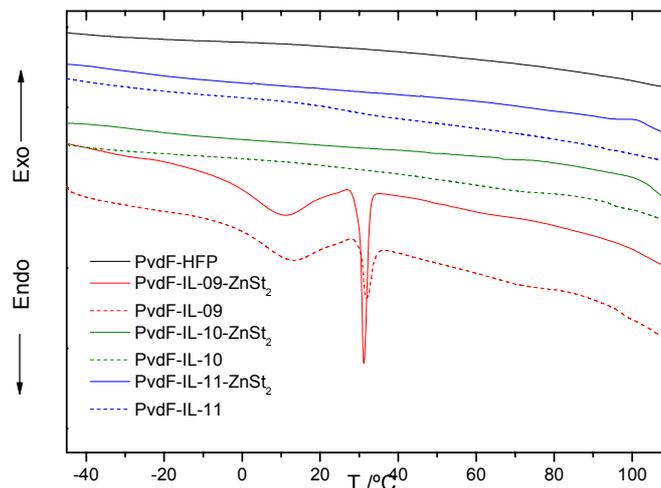


Figura 36: Curvas DSC de muestras de *PVdF-HFP+IL (09, 10, 11)+ZnSt₂*, *PVdF-HFP+IL (09, 10, 11)*, *PVdF-HFP* en el rango de -40°C a 110°C. en el segundo calentamiento

4. Espectroscopía de impedancias (EIS).

Con objeto de evaluar parámetros característicos como la conductividad iónica σ ($S \cdot cm^{-1}$) y el número de transporte catiónico (t_+) de las membranas preparadas en el laboratorio, se ha recurrido a la técnica de espectroscopía de impedancias. Se han preparado celdas simétricas de $Zn | GPE | Zn$ donde GPE corresponde a las membranas descritas en el apartado 2.3 de la sección anterior. Los electrodos de Zn se han lijado con papel de lija P800 y P2500, y pulimentado con micropaños empapados en suspensiones de Al_2O_3 de $1\mu m$ y de $0.05\mu m$ para el acabado, previo el montaje de la célula a medir. Se han utilizado celdas simétricas con

electrodos no bloqueantes de Zn en ambos extremos de la célula, de manera que uno de ellos actúe como electrodo de trabajo (WE) y el opuesto sea una combinación de electrodo de referencia (REF) y contraelectrodo (CE). Con esta disposición no es necesario insertar un electrodo de referencia en el interior del electrolito gel, y los potenciales de WE se refieren indistintamente a REF o al contraelectrodo.

Como los electrolitos poliméricos son extremadamente sensibles a la humedad ambiental, las medidas se han realizado en una cámara con atmósfera inerte de nitrógeno para evitar interferencias en las mediciones. La temperatura se ha mantenido constante a los valores indicados $\pm 1^\circ\text{C}$ con la ayuda de un Criotermóstato.

Las medidas de impedancia se han realizado en condiciones de equilibrio utilizando una señal de perturbación muy pequeña (tensión senoidal de $10\text{mV}_{\text{p-p}}$) de manera que la intensidad de corriente a través de la célula bajo medida resulte lo suficientemente pequeña como para que no se induzcan cambios significativos.

La *Figura 37* muestra la evolución de las impedancias a 13°C y a 70°C a lo largo de cinco registros consecutivos para una película de *PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂*. Como se observa la evolución de las impedancias es pequeña, lo que nos indica que el sistema es estable para ser estudiado por espectroscopía de impedancias. La disparidad en las curvas se debe a la progresiva formación de la capa inerte sobre los electrodos de Zinc, que va aumentando la resistencia interfacial, que en este caso es pequeña:

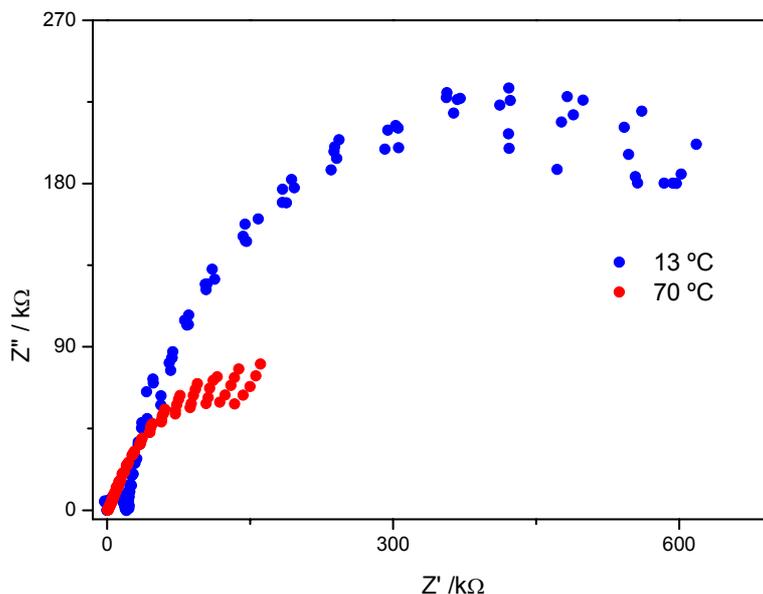


Figura 37: Evolución de la impedancia de la muestra PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂ en varios ciclos.

Obsérvese que la conductividad de la muestra ha aumentado al aumentar la temperatura de 13 °C a 70 °C. En un apartado posterior se hace un estudio más detallado.

A partir de los datos obtenidos en forma de diagramas de Nyquist de las mediciones de impedancias de las muestras se ha procedido a evaluar los parámetros característicos de las membranas mediante el procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados no lineal (NLLS) descrito por Boukamp^[92] y otros autores.

Se han desarrollado distintos modelos para interpretar los espectros de impedancias de distintos materiales cerámicos y poliméricos utilizados como separadores/electrolitos en dispositivos electroquímicos. Thevenin y Müller^[93] hacen un examen crítico de algunos de ellos, como el de interfaz polímero-electrolito (PEI), interfaz electrolito-sólido (SEI), capa sólido-polímero (SPL), capa estratificada compacta (CSL), etc. El proceso de transferencia de electrones se considera en los modelos PEI y SPL, mientras que la evolución de las impedancias se atribuye al desarrollo de la capa interfacial inerte, según los modelos SEI y CSL.

Un ejemplo de espectro típico de impedancias en materiales de intercalación, que por analogía hemos utilizado para interpretar nuestros espectros de impedancias es el siguiente, dado por Barsoukov ^[87]:

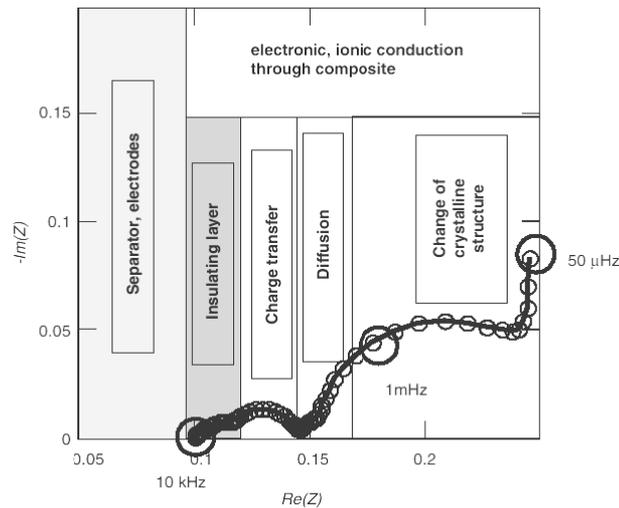


Figura 38: Espectro de impedancias utilizado en la interpretación de los espectros de las muestras.

Con este modelo, justificamos la asignación del rango de frecuencias medias y bajas a los dos fenómenos (parametrizados con las resistencias R_f y R_{ct}) que contribuyen a la resistencia interfacial R_i . El rango de frecuencias utilizado se extiende desde 10 MHz (0,01 Hz) a 1 MHz. En esta zona se observa un semicírculo que está deformado, lo que sugiere que es el resultado del solapamiento de dos semicírculos, correspondientes al proceso de transferencia de carga de la reacción $Zn_{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$, R_{ct} , y a la capa superficial inerte que se va formando sobre la superficie del electrodo, R_f . Se puede considerar ^[94] que $R_i = R_{ct} + R_f$.

En los ajustes teóricos NLLS de los datos experimentales de impedancias se ha utilizado el circuito equivalente de la figura siguiente, de donde se han extraído los valores de R_b , R_f y R_{ct} :

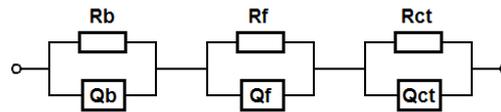


Figura 39: Circuito equivalente de la célula Mg|GPE|Mg para el análisis de impedancias.

La elección de este circuito equivalente se basa en el aspecto que presentan los datos experimentales. Al examinarlos, se ha observado la presencia de tres semicírculos, uno muy pequeño en la zona de altas frecuencias (100 kHz ... 1 MHz), atribuible a la respuesta global de las muestras y otros dos solapados y mucho más grandes que el anterior en las zonas de frecuencias medias y bajas frecuencias (hasta 0,01 Hz), atribuible a procesos interfaciales. Todo esto sugiere la presencia de tres combinaciones R|Q en paralelo, conectadas en serie, representando cada una de ellas un semicírculo. Este mismo circuito ha sido utilizado por Munichandraiah y colaboradores ^[95], para curvas de impedancia con una morfología similar: un pequeño semicírculo en la zona de altas frecuencias y un semicírculo de mayor tamaño y deformado.

El empleo de elementos de fase constante “Q” en lugar de condensadores en el circuito equivalente se justifica porque los semicírculos quedan deprimidos respecto al eje de abscisas y solapados entre sí. El modelado de fenómenos electroquímicos con condensadores ideales asume que las superficies interfaciales que se investigan son perfectamente homogéneas, lo que normalmente no es el caso. Esta falta de homogeneidad se suele modelar con los elementos de fase constante “Q”, cuya impedancia respecto a la frecuencia responde a la fórmula siguiente, donde C es la capacidad ideal y α es una constante empírica tal que $0 < \alpha < 1$. Cuando $\alpha = 1$ el elemento de fase constante se comporta igual que un condensador. Las capacidades de las dobles capas y de las capas de pasivación interfaciales se modelan con estos elementos.

$$Z(\omega) = \frac{1}{(j \cdot \omega \cdot C)^\alpha}$$

Para poder realizar los ajustes NLLS, primero se han obtenido estimaciones iniciales de los valores aproximados de las resistencias y los elementos “Q” de fase constante mediante simulaciones de circuitos RQ paralelo independientes cuya curva de Nyquist se ajustase lo más posible a los distintos tramos semicirculares encontrados en los datos originales. Partiendo de estas estimaciones iniciales, se han refinado los valores de las R y Q del circuito equivalente mediante la aplicación del procedimiento de ajuste NLLS.

En la *Figura 40* muestra las curvas experimentales y los ajustes teóricos obtenidos para una película de *PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂* a 13 °C y 70°C respectivamente, donde los círculos representan los datos reales y las líneas representa la curva resultante de la simulación. Como puede observarse las curvas teóricas se ajustan perfectamente a los resultados experimentales:

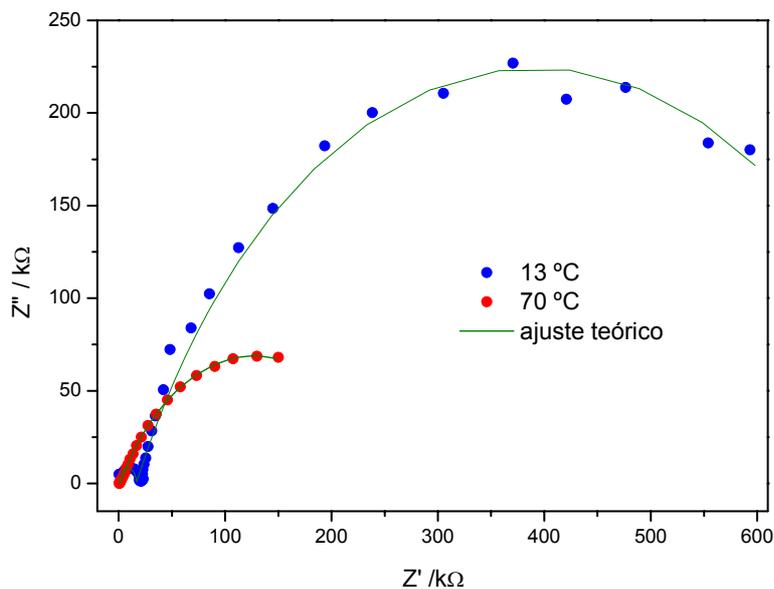


Figura 40: Resultado de los ajustes de la muestra PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂

De los ajustes NLLS de los espectros de impedancias se han obtenido los valores de las resistencias R_b , correspondientes al semicírculo pequeño de la zona de altas frecuencias (a la izquierda en los diagramas de Nyquist). Con estos valores, y mediante la aplicación de la fórmula siguiente, se han calculado los valores de conductividad σ de las seis membranas estudiadas, tres con sal y otras tres sin sal:

$$\sigma = \frac{1}{R_b} \cdot \frac{L}{A}$$

Donde: σ conductividad iónica en $S \cdot cm^{-1}$.

R^b resistencia total de la membrana, en ohmios (Ω).

L espesor de la membrana en centímetros.

A superficie de contacto del electrodo con la membrana, en cm^2 .

Muestras	Espesor cm	Rb (Ω)	Área electrodos cm^2	σ (20°C) $S \cdot cm^{-1}$
PVdF-HFP+IL-09+ZnSt2	0.0773	490	0.50	0,003155
PVdF-HFP+IL-09	0.0556	296	0.50	0,003757
PVdF-HFP+IL-10+ZnSt2	0.05	312	0.50	0,003205
PVdF-HFP+IL-10	0.0536	224	0.50	0,004786
PVdF-HFP+IL-11+ZnSt2	0.0407	12000	0.50	0,000068
PVdF-HFP+IL-11	0.0655	14660	0.50	0,000089

Tabla 6: Valores de las resistencias del circuito equivalente en las muestras estudiadas

5. Estudio de la conductividad en función de la temperatura.

Para el estudio de la dependencia térmica de la conductividad se han realizado espectros de impedancias sobre las muestras en celdas con electrodos no bloqueantes de Zinc, en un rango de temperaturas desde +5°C a +80°C. La *Figura 41* muestra la parte de alta frecuencia (>10kHz) de los espectros de impedancias obtenidos para una membrana $PVdF-HFP+IL-11+ZnSt_2$ a distintas temperaturas. Figuras similares se obtienen para las membranas $PVdF-HFP+IL-09+ZnSt_2$ y $PVdF-HFP+IL-10+ZnSt_2$, así como para las tres membranas sintetizadas sin $ZnSt_2$.

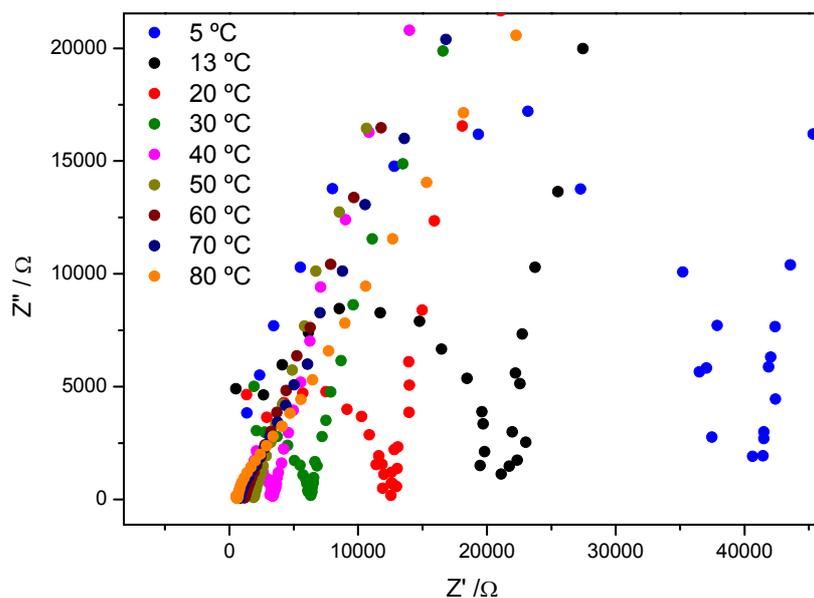


Figura 41: Impedancias de la membrana $PVdF-HFP+IL-11+ZnSt_2$ en el rango de 5°C a 80°C

Todas las mediciones de espectros se han realizado sobre la misma muestra, en condiciones isoterma, a las temperaturas indicadas $\pm 1^\circ\text{C}$. En cada salto de temperatura se esperaron 15 minutos antes de iniciar cada medida para permitir el equilibrio térmico del sistema, y se realizaron cinco espectros de impedancias para verificar la reproducibilidad de los datos obtenidos.

En la Figura 41 se observa con claridad cómo a temperaturas bajas la resistencia del electrolito, R_b , de las membranas va disminuyendo conforme aumenta la temperatura, exhibiendo un comportamiento de Arrhenius. Sin embargo, a partir de los 50°C aproximadamente, se observa una acumulación de las curvas de impedancia que nos indica que el aumento de la conductividad es más lento.

La *Tabla 6* refleja los datos de resistencia y conductividad eléctrica de las membranas obtenidos entre 10°C y 65°C , derivados de los espectros de impedancias de la gráfica anterior.

Como muestra la *Figura 42*, en la que se representa el $\log(\sigma)$ vs. T^{-1} se obtiene un comportamiento lineal, con cambio de pendiente a 50°C aproximadamente. Estos datos sugieren que a bajas temperaturas se cumple un comportamiento de Arrhenius.

En esta *Figura 42*, y en la *Tabla 6*, se observa que las membranas obtenidas con los líquidos iónicos *IL-09* y *IL-10* presentan conductividades similares en todo el rango de temperaturas, del orden de $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para $T=20^\circ\text{C}$. Sin embargo, las membranas sintetizadas con el *IL-11* tienen conductividades menores, del orden de $7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para $T=20^\circ\text{C}$. Lo que hace a aquellas más interesantes para su utilidad como polielectrolitos de baterías.

Sin embargo, las conductividades calculadas para las membranas que presentan ZnSt_2 son muy parecidas, incluso peores que las de las membranas obtenidas con el mismo líquido iónico pero sin adición de sal.

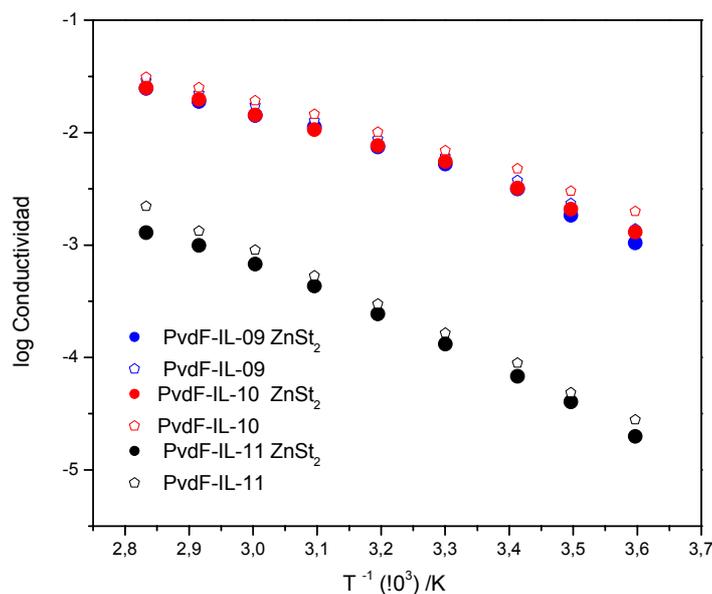


Figura 42: Dependencia térmica de la conductividad para las membranas PVdF-HFP+IL(09,10,11)+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL(09,10,11)

6. Estudio de la estabilidad electroquímica y reversibilidad mediante voltametría cíclica.

Para estudiar la estabilidad electroquímica de las membranas sintetizadas en el laboratorio se ha utilizado la técnica de voltametría cíclica. Los voltagramas se han obtenido sobre celdas con electrodos no bloqueantes Zn | GPE | Zn, realizando barridos en el rango de +2 a -2 voltios, con un incremento de potencial de barrido $dE/dt = 5,0$ mV/s, y el electrodo de referencia conectado en cortocircuito con el contraelectrodo, es decir, sin la inserción de ningún tipo de electrodo de referencia en la membrana^[96].

La magnitud de la corriente que circula por las celdas con electrodos bloqueantes de acero inoxidable es insignificante, y en los respectivos voltagramas no se han observado picos de corriente en todo el rango del potencial de barrido. Sin

embargo, sí se observan picos anódicos y catódicos bien definidos en los voltagramas de las celdas que utilizan electrodos no bloqueantes de Zinc que actúan como fuentes de iones Zn_{2+} durante los procesos anódicos en que tiene lugar la oxidación.

Las Figuras 43, 44, 45 se muestran los voltagramas obtenidos sobre una celda simétrica con electrodos no bloqueantes de Zinc $Zn | GPE | Zn$, utilizando una membrana de $PVdF-HFP+IL-09+ZnSt_2$, $PVdF-HFP+IL-10+ZnSt_2$, y $PVdF-HFP+IL-11+ZnSt_2$, como separadores, termostalizadas a $25 \pm 1^\circ C$ en atmósfera inerte de N_2 . Por claridad, se presenta uno de los ciclos voltamétricos en cada caso. En el inset podemos observar todos los ciclos voltamétricos registrados consecutivamente.

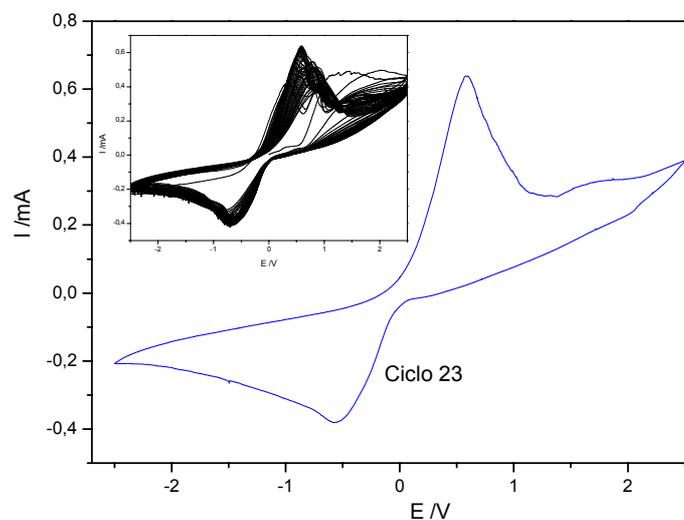


Figura 43: Voltagrama de la membrana $PVdF-HFP+IL-09+ZnSt_2$ en una celda $Zn | GPE | Zn$ a $25^\circ C$

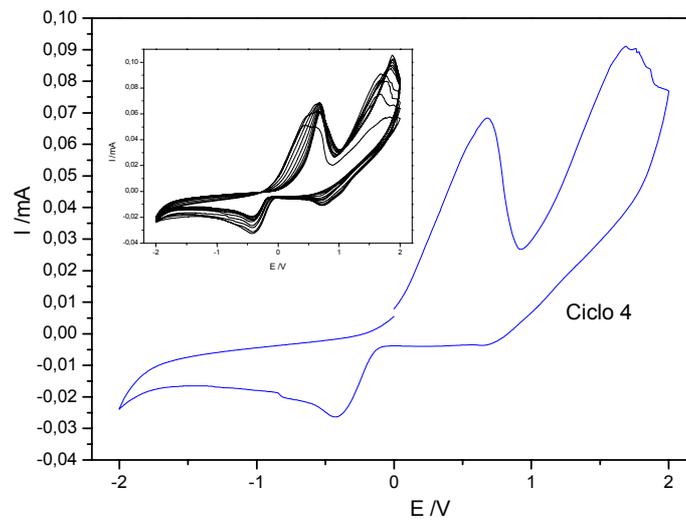


Figura 44: Voltagrama de la membrana PVdF-HFP+IL-10+ZnSt₂ en una celda Zn| GPE |Zn a 25 °C

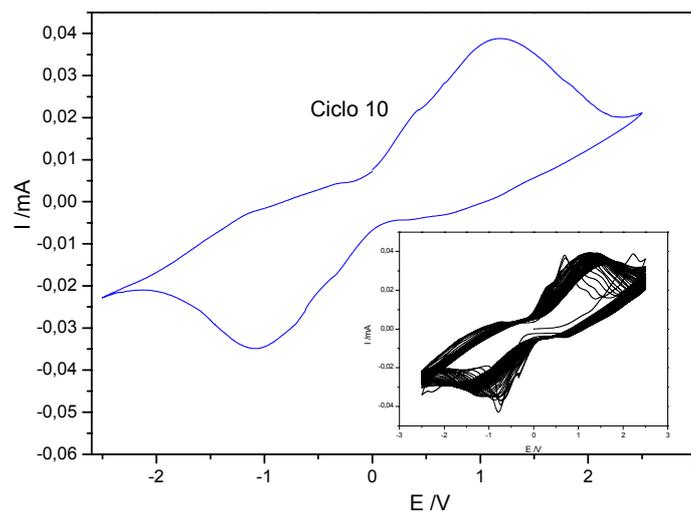


Figura 45: Voltagrama de la membrana PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂ en una celda Zn| GPE |Zn a 25 °C

La obtención de voltagramas de este tipo, nos demuestran que en el barrido anódico se está produciendo la reacción de oxidación del Zn a Zn^{++} , mientras que en el barrido catódico iones a Zn^{++} se reducen y depositan sobre el electrodo de trabajo.

7. Detección de cationes Zn^{2+} en el cátodo de Pt mediante EDX.

Por último, se ha llevado a cabo una medida adicional para corroborar que el intercambio catiónico que se está produciendo en las membranas está motivado por los cationes Zn^{2+} . Para ello, se ha realizado una polarización a potencial constante de oxidación, como las que se han comentado anteriormente, aunque en este caso se ha utilizado una celda Zn | GPE | Pt. Durante la medida, el Zn se ha oxidado a Zn^{2+} pasando al electrolito y, posteriormente, se ha depositado sobre el electrodo de Pt.

Para comprobar que hay Zn depositado sobre el electrodo de Pt se ha efectuado un espectro EDX del electrodo de Pt, que es el que se muestra en la siguiente figura, donde se aprecian claramente los picos correspondientes al Zn para las dos membranas *PVdF-HFP+IL-09+ZnSt₂*, *PVdF-HFP+IL-10+ZnSt₂*. En la *Figura 46* se observa un pico correspondiente al Pt, debido al electrodo, pero también picos de C, N, O, F y S. La presencia de todos estos picos nos hace pensar que algo del anión del líquido iónico, NTf_2^- , es arrastrado con el Zn hacia el electrodo de Pt.

En la *Figura 47* se observa el espectro de EDX del electrodo de Zn. En este caso, se vuelven a ver los picos de C, N, O, F y S, todos de mayor tamaño, lo que nos indica que es el anión del líquido iónico, NTf_2^- , el que se desplaza mayoritariamente hacia el electrodo de Zn.

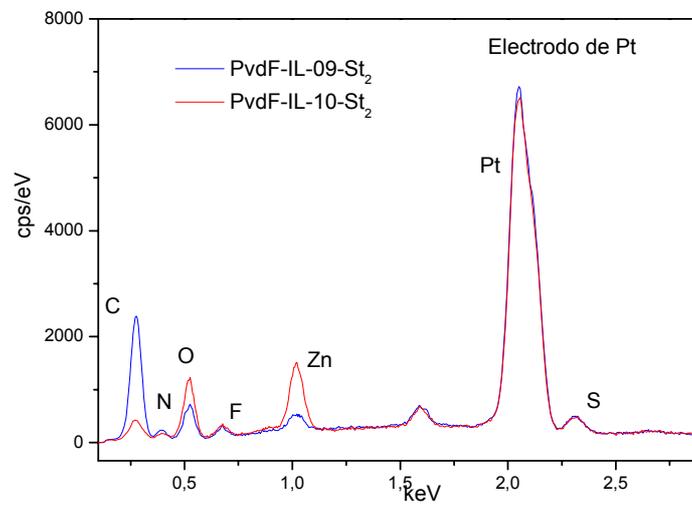


Figura 46: Espectro EDX del electrodo de Pt de la celda Zn| GPE |Pt de las membranas PVdF-HFP+IL-09+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL-10+ZnSt₂

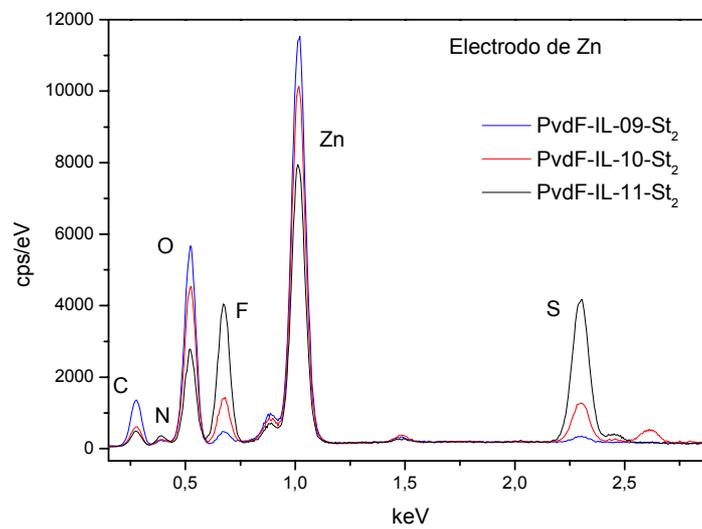


Figura 47: Espectro EDX del electrodo de Pt de la celda Zn| GPE |Pt de las membranas PVdF-HFP+IL-09+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL-10+ZnSt₂, PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂

Se han incluido también micrografías SEM de la parte del electrodo en la que se ha registrado el EDX, que se muestran en la *Figura 48*:

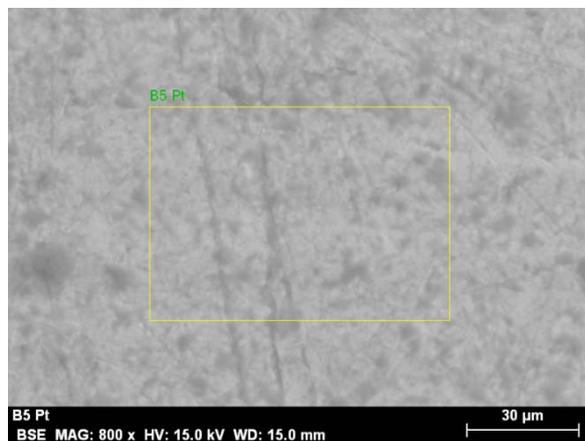


Figura 48: Micrografía del electrodo de Pt en la zona donde se ha registrado el espectro EDX.IL-10

Por último se muestra otra micrografía de la membrana en la que se observa el depósito de Zn en el lado que se encontraba en contacto con el electrodo de Pt.

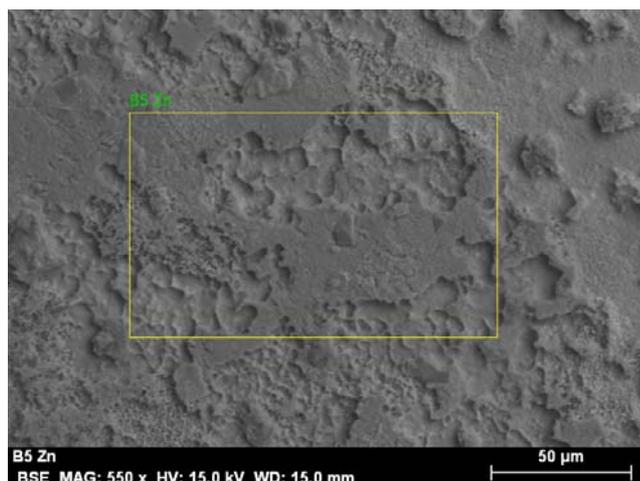


Figura 48: Micrografía del electrodo de Zn en la zona donde se ha registrado el espectro EDX.IL-10.

V. CONCLUSIONES.

Una vez que hemos expuesto y discutido todos los resultados obtenidos sobre las baterías sintetizadas que utilizan como cátodo el polímero conductor, pasamos a la redacción de las conclusiones a las cuales podemos llegar:

- En la fase experimental de laboratorio se ha conseguido con éxito la síntesis de las membranas que utilizaban como sal iónica Estearato de Zinc ($ZnSt_2$), líquido iónico (*IL-09*, *IL-10*, *IL-11*) y un copolímero poli (fluoro-vinilideno)-co-hexafluoro-propileno (*PVdF-HFP*) obteniendo membranas con una resistencia mecánica y una conductividad iónica aceptable.
- Los espectros de infrarrojo se realizaron a diferentes rangos de frecuencia para observar con mejor exactitud las bandas correspondientes a cada muestra. En el espectro de la película de *PVdF-HFP* se observan claramente picos que corresponden a la formación de una fase- α . Algunos de estos picos experimentan una disminución de intensidad o desaparecen cuando la película está constituida por *PVdF-HFP* con líquido iónico y $ZnSt_2$, lo que confirma que se produce un cambio de estructura del *PVdF-HFP*. Por lo que podemos deducir que hay una transición de fase- α a una fase- β , aunque no se puede descartar que siga existiendo partes de polímero con fase- α .
- El análisis térmico mediante TGA, se ha podido observar que en todas las membranas estudiadas son muy estables hasta los $\sim 400^\circ\text{C}$ y a partir de ahí se produce una brusca pérdida de peso hasta los 450°C , debido a la descomposición del polímero. Además, nos revela que la pérdida en peso es menor del 1% a temperaturas menores de 250°C , para todas las membranas estudiadas. Este hecho nos indica que las membranas no contienen un solvente que sea evaporado y que es mínima la cantidad de agua que se deposita sobre la misma, si es que ha depositado algo. Con esto se confirma que las películas son

suficientemente estables en un amplio rango de temperaturas, por lo que son buenas candidatas a ser usadas en baterías de Zinc con electrolito solido.

- En la calorimetría diferencial de barrido (DSC), se aprecia que para las membranas de *PVdF-HFP*, *PVdF-HFP+IL-10*, *PVdF-HFP+IL-10+ZnSt₂*, *PVdF-HFP+IL-11* y *PVdF-HFP+IL-11+ZnSt₂*, no hay ningún cambio estructural en un amplio rango de temperaturas, entre -40 °C y 110 °C, lo que nos permite decir que las películas son buenas candidatas para ser usadas en baterías de Zinc. En el caso de las membranas *PVdF-HFP+IL-09* y *PVdF-HFP+IL-09+ZnSt₂* se observó un gran proceso endotérmico hacia los 10-40 °C lo cual pone en duda la utilidad de esta membrana como separador en una batería.
- Todos los espectros de impedancias de las células simétricas Zn | GPE | Zn se ajustan bastante bien a un circuito equivalente consistente en tres elementos R|Q paralelo conectados en serie. De los espectros se han obtenido valores de conductividad iónica de alrededor de $4.786 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ en el mejor de los casos, se puede apreciar que las membranas con líquidos iónicos *IL-09*, *IL-10*, ya sean con o sin sal iónica de *ZnSt₂*, presentan conductividades similares en todo el rango de temperatura, del orden de $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para T=20 °C, incluso las membranas que presentan dicha sal se observan conductividades menores. Lo que las hace más interesantes para su utilidad como polielectrolito de baterías debido a que en las membranas sintetizadas con el *IL-11* tienen conductividades muchísimo menores, del orden de $7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para T=20 °C ya sea con o sin sal iónica de *ZnSt₂*.
- El estudio de estabilidad electroquímica y reversibilidad mediante voltametría cíclica demuestra que las membranas son eléctricamente estables y cuasi reversibles en el rango de + 2 a - 2 voltios, y que el barrido anódico se está produciendo la reacción de oxidación del Zn a Zn⁺⁺, mientras que en el barrido catódico iones a Zn⁺⁺ se reducen y depositan sobre el electrodo de trabajo.

- Por último, mediante la obtención del espectro EDX del electrodo de Pt de una celda Zn | GPE | Pt, se confirma la presencia de Zn depositado sobre los electrodos tras una polarización, lo que demuestra que el intercambio iónico que se produce en las membranas es debido a los cationes Zn^{2+} . Micrografías de la membrana en la zona de contacto con el electrodo bloqueante de Pt muestran los depósitos de Zn^{2+} reducido que se han ido formando durante la polarización.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Diario Yucatán, México, 11-10-2001.
- [2]. H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1977, 578.
- [3]. A. F. Díaz, K. Kazanawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1979, 635
- [4]. J. R. Owen, En Electrochemical Science and Technology of Polymers, R. F. Linford (Ed.), Elsevier Applied Science, London, 1987
- [5]. M. Armand, J. Y. Sanchez, M. Gauthier, Y. Choquette, En Electrochemistry of New.
- [6]. T. Mani, R. Mani and J.R. Stevens, Solid State Ionics 60 (1993) 113.
- [7]. R.D.A. Paulmer and A.R. Kulkarni, Solid State Ionics: Materials and Applications 549 (1992).
- [8]. J.A. Subramany and A.R. Kulkarni, Mater. Sci. Eng. B22 (1994) 206.
- [9]. R.D.A. Paulmer and A.R. Kulkarni, Solid State Ionics 68 (1994).
- [10]. A. Dabrowska and W. Wieczorek, Mater. Sci. Eng. B22 (1994) 107.
- [11]. A. Dabrowska and W. Wieczorek, Mater. Sci. Eng. B22 (1994) 117.
- [12]. Charles W. Walker, Jr. and Mark Soloman, J. Electrochem. Soc. 140 (1993).

- [13]. C. Julien, *Materials Science and Engineering B6* (1990) 9.
- [14]. S. Rajendran, R. Kannan, O. Mahendran, *Materials Letters* 48 (2001) 331-335.
- [15]. S. Ikeda, Y. Mori, Y. Furuhashi, H. Masuda, *Solid State Ionics* 121 (1999) 329-333.
- [16]. S.S. Gang, J. Ross, D. Brinkmann, F. Capuano, F. Croce, B. Scrosati, *Solid State Ion.* 55–56 (1992) 1102.
- [17]. F. Capuano, F. Croce, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 19.
- [18]. W. Krawiec, L.G. Scanlon, *Proc. 36th Power Sources Conf.*, Cherry Hill, NJ, USA, 1994, p. 240.
- [19]. B. Kumar, J.D. Schaffer, N. Munichandraich, L.G. Scanlon, *J. Power Sources* 47 (1994) 63.
- [20]. W. Wieczorek, Z. Florjan'czyk, J.R. Stevens, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2251.
- [21]. Weston, J. E. & Steele, B. C. H. - *Solid State Ionics*, 7, 75 (1982).
- [22]. F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* 1998, 394, 456.
- [23]. F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, R. Caminiti, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 10632.
- [24]. C. Capiglia, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, A. Magistris, *Solid State Ionics* 118, (1999) 73.

- [25]. Y. Matsuo, J. Kuwano, *Solid State Ionics* 79 (1995) 295.
- [26]. S. A. Khan, G. L. Baker, S. Colson, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2359.
- [27]. Y. Liu, J. Y. Lee, L. Hong, *J. Power Sources* 109 (2002) 507-514.
- [28]. M.R Tant, K.A Mauritz, G.L Wilkes (Eds.), *Ionomers*, Chapman and Hall, London (1977)
- [29]. A Eisenberg, M King *Ion-containing Polymers, Physical Properties and Structure*, Academic Press, New York (1977)
- [30]. H.-S Xu, C.-Z Yang *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 33 (1995), p. 745.
- [31]. K.K.S Hwang, T.A Speckhard, S.L Cooper *J. Macromol. Sci. Phys.*, B23 (1984), p. 153
- [32]. S.T.C Ng, M Forsyth, D.R MacFarlane, M Garcia, M.E Smith, J.H Strange *Polymer*, 39 (1998), p. 6261.
- [33]. J.T Koberstein, A.F Galambos, L.M Leung *Macromolecules*, 25 (1992), p. 6195
- [34]. H.A Al-Salah, H.X Xiao, J.A McLean Jr., K.C Frish *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 26 (1988), p. 1609.
- [35]. V.V. Shilov, V.V. Shevchenko, P. Pissis, A. Kyritsis, Yu.P. Gomza, S.D. Nesin, N.S. Klimenko, *Solid State Ionics* (in press).
- [36]. G Polizos, A Kyritsis, P Pissis, V.V Shilov, V.V Shevchenko *Solid State Ionics*, Volumes 136–137, Pages 1139-1146.
- [37]. S. Mallakpour, Z. Rafiee, *J. Polym. Environ.* 19 (2011) 485-517.

- [38]. P. G. Bruce, S. A. Campbell, P. Lightfoot, M. A. Mehta, *Solid State Ionics* 78 (1995) 191-198.
- [39]. A.P. Abott, C.A. Eardley, N. Farley, G.A. Griffith, A. Pratt, *Journal of Applied Electrochemistry* 2001, 31, 1345.
- [40]. Walden P (1914) *Bulletin of Academy Imperial Science*: 1800.
- [41]. Hayes BL (2002) *Microwave Synthesis - Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing, Matthews.
- [42]. Wier Jr. TP & Hurley FH (1948) *Electrodeposition of aluminium*. US. Patent. U. P. office.
- [43]. Chum HL, Koch VR, Miller LL & Osteryoung RA (1975) *Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt*. *Journal of American Chemical Society* 97(11): 3264.
- [44]. Gale RJ, Gilbert B & Osteryoung RA (1978) *Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures*. *Inorganic Chemistry* 17(10): 2728.
- [45]. Appleby D, Hussey CL, Seddon KR & Turp JE (1986) *Room-temperature ionic liquids as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes*. *Nature* 323(6089): 614.
- [46]. Dent AJ, Seddon KR & Welton T (1990) *The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids, as determined by EXAFS*. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* (4): 315.

- [47]. Hussey CL (1988) Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry. *Pure and applied Chemistry* 60(12): 1763.
- [48]. Laher TM & Hussey CL (1983) Copper(I) and copper(II) chloro complexes in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid. *Inorganic Chemistry* 22(22): 3247.
- [49]. Scheffler TB & Hussey CL (1984) Electrochemical study of tungsten chlorocomplex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid. *Inorganic Chemistry* 23(13): 1926.
- [50]. A.G. Green, A.E. Woodhead. *Journal of the Chemical Society*, 97 (1910) 2388.
- [51]. Scheffler TB, Hussey CL, Richard SK, Kear CM & Armitage PD (1983) Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate(2-) and hexachloromolybdate(3-). *Inorganic Chemistry* 22(15): 2099.
- [52]. Swain CG, Ohno A, Roe DK, Brown R & Maugh T (1967) Tetrahexylammonium benzoate, a liquid salt at 25.degree., a solvent for kinetics or electrochemistry. *Journal of American Chemical Society* 89(11): 2648.
- [53]. Wilkes JS & Zaworotko MJ (1992) Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*(13): 965. Holbrey JD & Seddon KR (1999) Ionic Liquids. *Clean Products and Processes* 1(4): 223.
- [54]. Olivier-Bourbigou H & Magna L (2002) Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182-

- 183(1): 419. E.M. Genies, G. Bidan y A.F. Díaz, J. Electroanal. Chem. 149 (1983) 101.
- [55]. J.C Chiang, A.G. MacDiarmid. Synthetic Metals, 13 (1986) 193.
- [56]. Song CE (2004) Enantioselective chemo- and bio-catalysis in ionic liquids. Chemical Communications (9): 1033.
- [57]. Chiappe C & Pieraccini D (2005) Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. Journal of Physical Organic Chemistry 18(4): 275.
- [58]. Jain N, Kumar A, Chauhan S & Chauhan SMS (2005) Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. Tetrahedron 61(5): 1015.
- [59]. Galinski M, Lewandowski A & Stepniak I (2006) Ionic liquids as electrolytes. Electrochimica Acta 51(26): 5567.
- [60]. Hagivara R & Ito Y (2000) Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions. Journal of Fluorine Chemistry 105(2): 221.
- [61]. Xue H, Verma R & Shreeve JnM (2006) Review of ionic liquids with fluorinecontaining anions. Journal of Fluorine Chemistry 127(2): 159.
- [62]. Lin IJB & Vasam CS (2005) Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety. Journal of Organometallic Chemistry 690(15): 3498.
- [63]. Baudequin C, Baudoux, Levillain J, Cahard D, Gaumont A & Plaquevent J (2003) Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges Tetrahedron: Asymmetry 14(20): 3081.
- [64]. Baudequin C, Bregon D, Levillain J, Guillen F, Plaquevent J & Gaumont A (2005) Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents?

- Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis. *Tetrahedron: Asymmetry* 16(24): 3921.
- [65]. Cacalia VA, Gutowski KE & Rodgers RD (2006) The coordination chemistry of actinides in ionic liquids: A review of experiment and simulation. *Coordination Chemistry Reviews* 250(7-8): 755.
- [66]. Lee S (2006) Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chemical Communications* (10): 1049.
- [67]. Marsh KN & Lichtenthaler BR (2004) Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria* 219(1): 93.
- [68]. Rogers RD & Seddon KR (2002) *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*. American Chemical Society, Washington.
- [69]. Rogers RD, Seddon KR & Volkov S (2003) *Green Industrial Applications of Ionic Liquids* Kluwer Academic, Norwell.
- [70]. Wasserscheid P & Welton T (2003) *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [71]. J. B. Wagner, C. Wagner, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1597.
- [72]. G. P. Pandey, S. A. Hashmi, *J. Power Sources* 187 (2009) 627-634.
- [73]. J. Evans, C. A. Vincent, P. G. Bruce, *Polymer* 28 (1987) 2324-2328.
- [74]. S. Abbrent, J. Plestil, D. Hlavata, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, Å. Wendsjö, *Polymer* 42 (2001) 1407-1416.
- [75]. D. M. Esterly, B. J. Love, Phase Transformation to β -Poly(vinylidene fluoride) by Milling

- [76]. R. Gregorio Jr., R. C. Capitaó, J. Materials Science 35 (2000) 299-306.
- [77]. R. P. Vijayakumar, Devang V. Khakhar, Ashok Misra, J. Polymer Science part B: Polymer Physics 2011.
- [78]. Tang Wanjun, Chen Donghua, Powder Technology 181 (2008) 343-346.
- [79]. Riitta Rajala, Ensio Laine, Thermochemica Acta 248 (1995) 177-188
- [80]. C. J. L. Constantino, A. Dhanabalan, A. A. S. Curvelo, O. N. Oliveira Jr., Thin Solid Films 327-329 (1998) 47-51.
- [81]. Zhi-Yin Wang, Hui-Qing Fan, Ke-He Su, Zhen-Yi Wen, Polymer 47 (2006) 7988-7996.
- [82]. S. Ramesh, Ong Poh Ling, Polym. Chem. 1 (2010) 702-707.
- [83]. Bezađ Mohammadi, Ali Akbar Yousefi, Samad Moemen Bellah, Polymer Testing 26 (2007) 42-50.
- [84]. Ye. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Ed. Bormashenko, Polymer Testing 23 (2004) 791-796.
- [85]. T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, J. Membrane Science 210 (2002) 315-329.
- [86]. Modern Electrochemistry, Brockris J.O., Reddy, A.K., and Gamboa-Adelco, M. Ed. Plenum Press, New York 2000.
- [87]. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, Bard A.J., Faulkner L.R., 2nd Edition, John Wiley and Sons, 2001.
- [88]. Chun-Hui Du, Bao-Ku Zhu, You-Yi Xu, J. Mater. Sci. 41 (2006) 417-421.

- [89]. Tsutomu Ishioka, Youko Shibata, Mizuki Takahashi, Isao Kanesaka, *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 1811-1818.
- [90]. Serdar Ozturk, Devrim Balkose, Salih Okur, Junzo Umemura, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 67-74.
- [91]. David W. Deamer, Devon W. Meek, David G. Cornwell, *J. Lipid Research* 8 (1967) 255-263.
- [92]. B. A. Boukamp, *Equivalent Circuit user's Manual*, University of Twente, AE Enschede, 1989.
- [93]. J. G. Thevenin, R. H. Müller, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 273.
- [94]. G. G. Kumar, N. Munichandraiah, *J. Electroanalytical Chemistry* 495 (2000) 42-50.
- [95]. N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, R. A. Marsh, *J. Power Sources* 72 (1998) 203-210.
- [96]. N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, R. A. Marsh, B. Kumar, A. K. Sircar, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 495.