



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

Diseño de polímeros electrolitos
nanoestructurados para su aplicación en
baterías de ión litio

TESIS QUE PARA OBTENER EL
GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

P R E S E N T A

**Q.F.B. ALFONSO MAYRÉN
GUTIÉRREZ**

DIRECTORA DE TESIS
DRA. JUDITH CARDOSO MARTÍNEZ

CIUDAD DE MÉXICO A 23 DE MAYO DE 2016



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA-
DIVISIÓN DE CIENCIAS
BÁSICAS E INGENIERÍA

DISEÑO DE POLÍMEROS ELECTROLITOS
NANOESTRUCTURADOS PARA SU APLICACIÓN EN
BATERÍAS DE IÓN LITIO

Tesis que presenta

Alfonso Mayrén Gutiérrez

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Químicas

Asesora: Dra. Judith Cardoso Martínez

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Humberto Vázquez Torres

Secretaria: Dra. Margarita Miranda Hernández

Vocal: Jorge Vázquez Arenas

CIUDAD DE MÉXICO A 23 DE MAYO DE 2016

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA.....	3
GLOSARIO Y ABREVIATURAS.....	4
RESUMEN.....	5
INTRODUCCIÓN.....	7
ANTECEDENTES.....	10
HIPÓTESIS.....	17
OBJETIVO.....	18
JUSTIFICACIÓN.....	19
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	20
MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
CONCLUSIONES.....	59
PERSPECTIVAS.....	60
ANEXO I.....	61
REFERENCIAS.....	63

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

A mi Casa Abierta al Tiempo, Universidad Autónoma Metropolitana, por llegar a mi vida en un momento fundamental de formación y por abrirme sus puertas.

A la Dra. Judith por permitirme trabajar en su laboratorio. A Nacho por todo el apoyo que me brindó a lo largo de este proyecto y por contagiarme de su entusiasmo por la ciencia, haremos grandes cosas. A la Dra. Laura Galicia ya que sin su apoyo la culminación de este proyecto se hubiera prolongado significativamente.

A mis compañeros de laboratorio: Greg, Dora, Issis, Guadalupe, Ana Yamahura, Ilda, Marcela, Marcos y a todos aquellos que me apoyaron.

DEDICATORIAS

A mi familia porque aún estando lejos siempre han estado ahí; en especial a mi tía Paty y a mi abuela por el apoyo económico y moral.

A Alfonso, por nunca dejarte vencer.

A Dany, quien me acompañó estoicamente a lo largo de este proyecto, gracias por tu cariño.

A mi mamá, por el apoyo incondicional que siempre me ha brindado, por recuperarse para mí y por impulsarme a seguir creciendo en todos sentidos; nos falta mucho camino por construir.

GLOSARIO Y ABREVIATURAS

pPEGMA: Poli(etilenglicol) metacrilato.

LiTFSI: Sal de litio (trifluorometilsulfonil) imida.

PYR₁₁TFSI: líquido iónico bis 1-butil-1-metilpirrolidinio.

MMT: Arcilla montmorillonita.

ZSM-5: Zeolita.

SN-MMT: pPEGMA + MMT.

BS-MMT: SN-MMT / LiTFSI.

TS-MMT: BS-MMT / PYR₁₁TFSI.

RESUMEN

Se sintetizaron nanocompuestos electrolitos a base de poli(etilenglicol) metacrilato (pPEGMA), las partículas inorgánicas montmorillonita (MMT), zeolita (ZSM-5), la sal de litio (trifluorometilsulfonil) imida (LiTFSI) y el líquido iónico bis 1-butil-1-metilpirrolidinio (PYR₁₁TFSI) empleando dos rutas de síntesis distintas. La técnica de sonicación se utilizó con éxito para introducir las partículas inorgánicas en la matriz polimérica, proporcionando una dispersión uniforme y rompiendo agregados para asegurar una estructura amorfa en el polímero. La influencia del contenido de partículas inorgánicas (1, 3 y 5 % en peso) se discutieron en términos de las propiedades térmicas y morfológicas de los materiales. Las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) permitieron observar una incrustación eficiente de las partículas inorgánicas en la matriz de pPEGMA, mientras que los análisis realizados por medio de las técnicas de Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y Difracción de Rayos X (DRX) mostraron que para los sistemas binarios BN-MMT y BN-ZSM-5, que contienen LiTFSI, la morfología de la matriz polimérica (pPEGMA) se traduce en una matriz reticulada amorfa donde se obstaculiza el movimiento de iones Li⁺. Este comportamiento se debe a una fuerte interacción entre la superficie de la nanopartícula aniónica con los grupos metileno (-CH₂-) del pPEGMA y nanopartícula aniónica con el catión Li⁺.

La adición del líquido iónico PYR₁₁TFSI para los sistemas ternarios TN-MMT y TN-ZSM-5 disminuyó las interacciones antes mencionadas, lo que provocó un aumento de la separación de la capa interfacial, otorgando flexibilidad a las cadenas poliméricas. Estos efectos derivan en significativas mejoras en las conductividades iónicas de TN-MMT ($4.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) y TN-ZSM-5 ($9.4 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) a 30 °C.

La menor conductividad obtenida para TN-ZSM-5 en comparación con TN-MMT se explica teniendo en cuenta que la introducción del catión en los canales de zeolita está bloqueada, ya que (PYR₁₁⁺) tiene un mayor tamaño en comparación con el diámetro de los canales de ZSM-5 (aproximadamente 0.56 nm), en los que únicamente los iones Li⁺ fuera de ZSM-5 se pueden transferir de manera eficiente.

La conductividad iónica exhibida por estos materiales ocurre por medio de movimientos tipo “salto” a través de la formación de una débil esfera de coordinación formada entre el oxígeno éter y el oxígeno del carbonilo de la cadena de pPEGMA.

Estos materiales presentan propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas adecuadas, así como una mejora significativa en la conductividad de los iones Li⁺ a temperatura ambiente para su aplicación en “materiales verdes”, siendo considerados como potenciales electrolitos para las baterías de ión litio.

INTRODUCCIÓN

La investigación y desarrollo de nuevos materiales para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía se ha convertido en un objetivo fundamental para cumplir con los retos tecnológicos y ambientales que exigen el uso de fuentes de energía sustentables. Las baterías de iones de litio son dispositivos muy prometedores, ya que son ligeros, compactos y presentan una tensión de alrededor de 5 voltios [Scrosati 2010].

Las baterías de ión litio constan generalmente de tres partes: ánodo (sección donde ocurre la oxidación), cátodo (sección donde ocurre la reducción) y electrolito (sección donde ocurre el transporte iónico). Normalmente el ánodo de una batería de ión litio está formado por una placa de litio metálico, el electrolito suele ser un disolvente orgánico como carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo, mientras que el cátodo por materiales como óxido de cobalto, óxido de manganeso y orto fosfato de hierro litio.

Con la finalidad de emplearlos como polímeros electrolitos, se han estudiado polímeros como el poli (vinilideno fluoruro) (PVdF), el poli (metil metacrilato) (PMMA) y el poli (acrilonitrilo) (PAN), así como sus copolímeros, entre otras estrategias [Prasanth 2013].

Entre las sales de litio que se han estudiado se encuentran el fluoruro de litio [LiF], hidróxido de litio [LiOH], carbonato de litio [Li₂(CO₃)], oxalato de litio [Li(CO₂)₂], metil carbonato de litio [Li(OCO₂CH₃)] y etil carbonato de litio [Li(OCO₂C₂H₅)] [Tasaki 2009]. La síntesis de nuevos electrolitos para baterías de ion-litio ha atraído menor atención en comparación con los materiales del cátodo, siendo que su rendimiento también es crucial para evitar los mecanismos de pérdida de la capacidad (lo que limita la tasa de alimentación) proporcionando estabilidad electroquímica a los electrodos y facilitando la fabricación de dispositivos con materiales no tóxicos.

Se han utilizado típicamente electrolitos orgánicos (líquidos) ya que presentan altas conductividades iónicas relacionadas con un alto grado de disociación, sin embargo, son considerablemente tóxicos y pueden causar derrames, inflamabilidad y cortocircuitos dentro del dispositivo.

Una alternativa manejable es el diseño de baterías "secas", donde un polímero actúa al mismo tiempo como electrolito y separador. Del mismo modo, los polímeros electrolitos (PE) también han cumplido con los requisitos estándar para ser funcionales en las baterías de iones de litio, destacando en algunos aspectos con respecto a los electrolitos líquidos o sólidos [Yang 2015]: a) la estabilidad electroquímica en un intervalo de voltaje más amplio para el proceso de reacciones anódicas y catódicas, b) las bajas temperaturas de transición vítrea que permiten el libre movimiento de las cadenas poliméricas, contribuyendo así con la movilidad iónica, c) la estabilidad térmica y mecánica, d) la fuerza física adecuada para permitir un fácil manejo, e) la resistencia química a la degradación f) los altos valores de conductividad iónica para evitar limitaciones de la corriente que fluye a través de las fases sólidas.

Por otro lado, la conductividad iónica de los polímeros electrolitos se encuentra determinada por el grado de disociación de la sal, el número de portadores de carga y la interacción de los iones (es decir, Li^+) con la cadena del polímero, factores íntimamente relacionados con la concentración de sal.

Los polímeros electrolitos han tenido un importante desarrollo en los últimos años para desempeñarse como materiales en baterías de ión litio debido a la facilidad de generar películas, así como su ligereza, estabilidad electroquímica y térmica. Por otro lado, estas propiedades pueden ser mejoradas al ser intercalados con pequeñas cantidades de materiales inorgánicos nanoestructurados dando lugar a los llamados nanocompuestos.

En los nanocompuestos poliméricos, el material de relleno tiene al menos una dimensión en la escala nanométrica y el contenido óptimo de nanopartículas es una función sensible a la dispersión del material dentro del polímero anfitrión [Lopes 2014 y Mogurampelly 2015].

En el presente trabajo se reemplazó el electrolito líquido por el polímero electrolito y se empleó un líquido iónico por sus propiedades de baja volatilidad, su capacidad para disociar mayor cantidad de sal para aumentar la conductividad iónica y su función como plastificante.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue diseñar polímeros electrolitos nanoestructurados, optimizando las propiedades de los materiales adicionando estructuras nanométricas (montmorillonita y zeolita) formulándolos con una sal de litio y un líquido iónico, caracterizándolos química y electroquímicamente para finalmente aplicarlos en una celda electroquímica.

Antecedentes

La investigación y el desarrollo de nuevos materiales para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía se han convertido en actividades esenciales para satisfacer los requisitos tecnológicos y ambientales exigidos por las fuentes de energía sustentable. Las baterías de iones de litio son dispositivos muy prometedores, ya que son ligeros, compactos y presentan una tensión máxima de alrededor de 5 V con una energía específica que oscila entre 100 y 150 Whkg⁻¹ [Scrosati 2010] y un poder específico que abarca de 500 a 2000 Wkg⁻¹ [Schalkwijk 2002].

La síntesis de nuevos electrolitos para baterías de ion-litio ha presentado menos atención en comparación con los materiales catódicos, siendo que su rendimiento también es crucial para evitar los mecanismos de fundido de la capacidad, proporcionando estabilidad electroquímica de electrodos (es decir, la seguridad), la limitación de la tasa de alimentación y la fabricación de dispositivos con materiales no tóxicos. Típicamente, se han empleado electrolitos líquidos orgánicos ya que presentan altas conductividades iónicas, relacionadas con un alto grado de disociación, sin embargo, son considerablemente tóxicos y pueden causar derrames, inflamabilidad y cortos circuitos dentro del dispositivo. Una alternativa a esta problemática es el diseño de baterías "secas", donde un polímero actúa al mismo tiempo como electrolito y como separador de las especies activas. Del mismo modo, los polímeros electrolitos han cumplido con los requisitos estándar para ser funcionales en baterías de ión litio, destacando en algunos aspectos con respecto a los electrolitos líquidos o sólidos [Koksbang 1994, Yi 1999 y Yang 2015]: (a) estabilidad electroquímica en un amplio intervalo de potencial a la aparición de reacciones anódicas y catódicas, (b) la temperatura de transición vítrea disminuye, permitiendo el movimiento segmentario de las cadenas poliméricas, contribuyendo así con la movilidad iónica, (c) estabilidad térmica y mecánica, (d) fuerza física adecuada para permitir su fácil manipulación, (e)

resistencia química a la degradación, y (f) alta conductividad para evitar limitaciones en la tasa de alimentación.

El polióxido de etileno (PEO) es un polímero disolvente que puede interactuar electrostáticamente con el catión Li^+ , debido a los grupos polares ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) dentro de su estructura (por ejemplo, la coordinación de tipo corona) [Di Noto 2011 y Xue 2015]. También presenta una baja temperatura de transición vítrea debido a su movilidad iónica intermolecular (es decir, movimiento de cadena segmentaria), por lo que es la base de múltiples polímeros electrolitos para su aplicación en baterías de ión litio [Mejía 2013, Shen 2003, Cameron 2012 y Devaux 2012]. Sin embargo, el PEO tiene un alto grado de cristalinidad a temperatura ambiente (aproximadamente 60 %); los segmentos cristalinos adoptan una unidad monoclinica con dos cadenas de PEO para formar cilindros donde el Li^+ reside en una fila dentro de cada uno de los cilindros [Bruce 1995]. Con una alta concentración de sal, los iones son atrapados en los cilindros, formando agregados (pares de iones, trillizos, cuatrillizos) que restringen la movilidad de las cadenas del polímero y, en consecuencia, disminuyen la conductividad iónica del material. En concentraciones bajas, el transporte de iones Li^+ se produce en las cadenas segmentarias amorfas del polímero (40 %) por arriba de su T_g ($T > 46^\circ\text{C}$), y la conductividad iónica aumenta por arriba de su temperatura de fusión [Dupon 1982].

Para esto razón, se han propuesto estrategias sintéticas para obtener fases totalmente amorfas de PEO con altas propiedades dimensionales, ya que esta fase mejora el transporte iónico [Niitani 2005 y Kim 2012]. En un intento por mejorar la resistencia mecánica, Kim et al. y Giles et al. Sintetizaron copolímeros en bloques, sin embargo, se limitó la cantidad de sal para evitar la formación de agregados [Khan 1989].

Por otro lado, los polímeros electrolitos basados en poli (acrilonitrilo) (PAN), presentan excepcionales conductividades iónicas del orden de 10^{-3} Scm^{-1} a temperatura ambiente y una amplia ventana de estabilidad electroquímica ($<4.5 \text{ V}$). Desafortunadamente, estos electrolitos se someten a pasivación grave al contacto con el ánodo de metal de litio. Distintos autores han explorado la posibilidad de utilizar poli (metil metacrilato) (PMMA) como posible polímero electrolito para las baterías de ión litio, pero la pobre resistencia mecánica de la matriz PMMA lo aísla de aplicaciones prácticas. Los estudios también se han hecho en electrolitos basados en poli (cloruro de vinilo) (PVC). Sin embargo, estos electrolitos ofrecen pobres conductividades iónicas y pobre compatibilidad hacia el ánodo metálico de litio. También se ha explorado la posibilidad de mejorar el pobre comportamiento mecánico de los electrolitos de PMMA mediante la mezcla con PVC; aunque las propiedades mecánicas del electrolito PMMA mejoran por la mezcla con PVC, la baja conductividad iónica limita su aplicación en baterías de ión litio a temperatura ambiente. [Stephan 2006].

Los polímeros electrolitos sólidos ofrecen simplicidad de fabricación, una amplia variedad de formas y tamaños así como una densidad de energía superior. Los cortocircuitos internos son menos probables, por lo tanto, los polímeros electrolitos brindan mayor seguridad. Los modelos más deseables de polímeros electrolitos son los formados por las membranas-solvente, por ejemplo, el poli (óxido de etileno), PEO, y una sal de litio, LiX, por ejemplo, LiPF_6 o LiCF_3SO_3 . Las bajas conductividades iónicas de estos materiales a temperatura ambiente (10^{-6} Scm^{-1}) han impedido el empleo de los mismos. La dispersión de materiales inorgánicos a nanoescala libres de solvente en matrices poliéter aumenta la conductividad iónica en varios órdenes de magnitud. Así, el aumento de la conductividad puede ser asociado con las interacciones ácido-base de Lewis entre la superficie de la nanopartícula con las cadenas de polímero y el anión de la sal de litio [Aricó 2005].

En cuanto a los nanocompuestos poliméricos, las partículas adicionadas tienen al menos una dimensión en la escala nanométrica y se ha observado que el contenido óptimo de nanopartículas es una función sensible a su dispersión en la matriz polimérica [López 2014, Mogurampelly 2015 y Cheng 2015]. Cada nanopartícula posee una superficie química específica distinta, la cual promueve la disociación de pares iónicos, fenómeno que a su vez afecta el número de iones que participan en el mecanismo de conducción [Nímah 2015]. Los aluminosilicatos tales como arcillas y zeolitas presentan superficies aniómicamente cargadas. Sus aniones son relativamente más grandes en comparación con las sales tradicionales utilizados en polímeros electrolitos (por ejemplo, $(CF_3SO_2)_2N^-$, PF_6^-).

En la estructura de la MMT, los cationes alcalinotérreos residen en las galerías (espacio interlaminar, en 2D) [López 2014 y Orianki 2000].

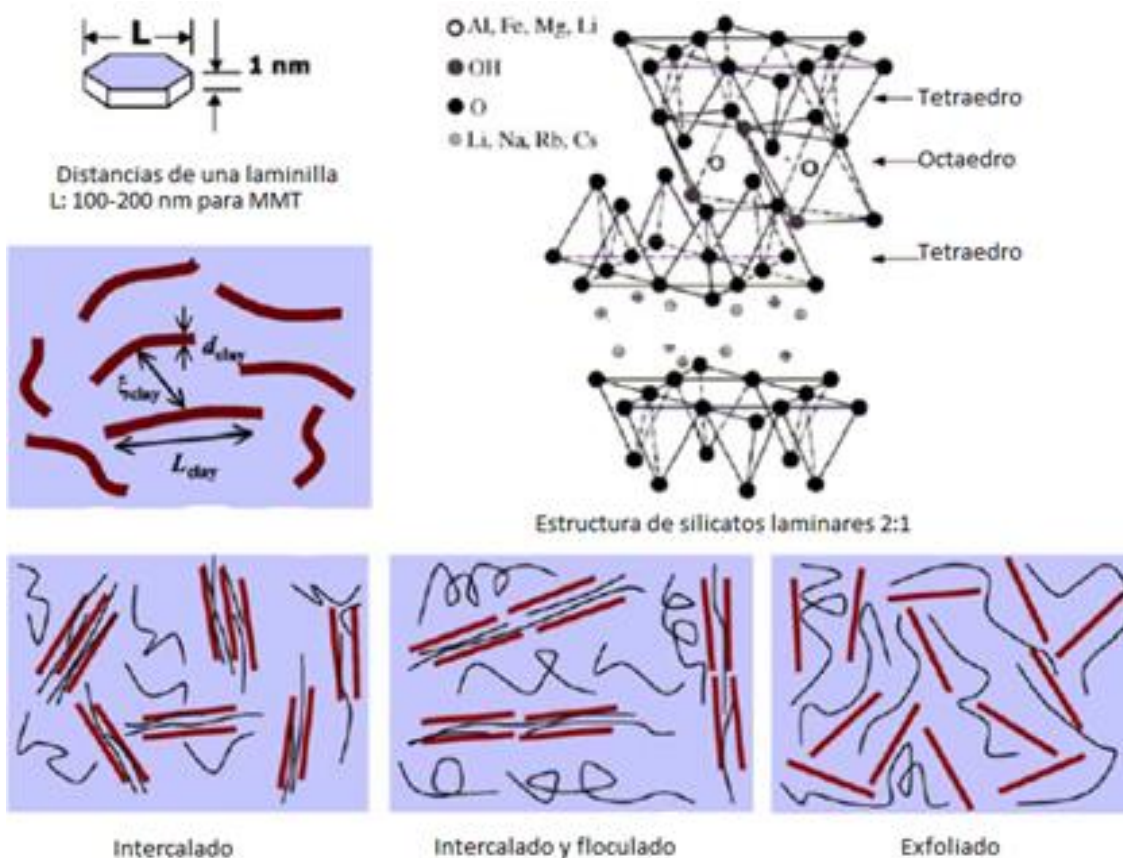


Figura 1. Estructura de 2:1 filosilicatos y tipos de nanocompuestos [Sinha 2003].

Mientras tanto, la zeolita ZSM-5 se presenta con un marco en 3D con carga negativa que puede estar situada dentro de sus canales o en la superficie externa. El diámetro de los canales de ZSM-5 es limitado (aproximadamente 0.56 nm), comportándose como una matriz que sólo puede acoger pequeños cationes y moléculas [Lopes 2014].

Se piensa que la estructura en 3D de la ZSM-5 podría aumentar la interconectividad de los canales con la matriz polimérica para mejorar el número de "vías" para transferir cationes. La zeolita ZSM-5 también se ha utilizado como un importante material mesoporoso en la catálisis y la fotocatalisis debido a estas características [Weckhuysen 2015, 2015, Yuan 2014 y Wang 2012].

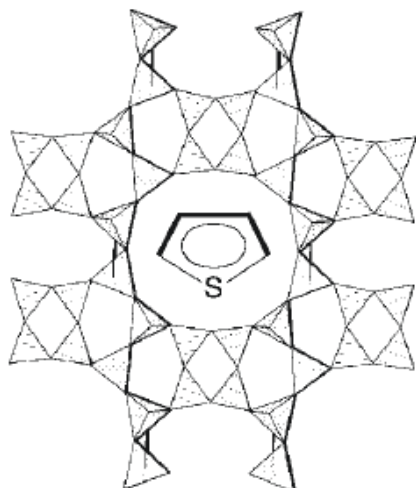


Figura 2. Representación de poliedro de zeolita (modernita) y tiofeno como compuesto hospedado [Oriankhi 2000].

Por otro lado, los líquidos iónicos son excelentes candidatos para ser combinados con nanocompuestos electrolitos ya que presentan muchas propiedades transferibles, incluyendo la estabilidad química y electroquímica, así como la alta conductividad iónica [Khanmirzaei 2014 y Shalu 2015]. El criterio para seleccionar adecuadamente un líquido iónico para un nanocompuesto electrolito es que exista un anión común entre la sal y el líquido iónico, lo que evita la formación de pares iónicos a través del contacto cruzado. La sal de litio LiTFSI exhibe un alto grado de disociación debido a las propiedades inherentes a su estructura. Un alto grado de deslocalización de la carga está presente a lo largo del anión TFSI⁻ como resultado de la combinación de la fuerza atrayente de electrones por los átomos de flúor y las estructuras de resonancia debidas a los grupos sulfonilo. También es altamente flexible con dos conformaciones de baja energía en grupos CF₃ (cis o trans) que evitan el entrecruzamiento entre las cadenas del polímero [Shalu 2015, Fisher 2003, Huber 2013].

Los estudios revelan el potencial de las partículas de MMT y ZSM-5 para aumentar la resistencia mecánica y la estabilidad térmica de un polímero matriz, con la finalidad de mejorar la disociación

de sal. Bajo esta premisa, si un polímero amorfo se utiliza para evitar la reticulación de la sal en las cadenas del polímero y se introducen cantidades significativas de LiTFSI así como de $\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$, se puede diseñar un novedoso nanocompuesto electrolito para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y electroquímicas para su aplicación en baterías de ion-litio sustentables.

En adición, una comparación de las propiedades iónicas de estos nanocompuestos electrolitos a base de MMT o ZSM-5 en condiciones similares es primordial en este momento para dilucidar las ventajas de la introducción de las nanopartículas con estructura 2D o 3D. Por lo tanto, mediante este trabajo se propuso realizar a la síntesis y caracterización de propiedades y rendimiento de los nanocompuestos electrolitos. Dos rutas diferentes de síntesis basadas en una matriz de pPEGMA y dos nanopartículas (MMT o ZSM-5) fueron exploradas. Estos nanocompuestos electrolitos se formularon con la sal de litio LiTFSI y el líquido iónico $\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$, ya que presentan un anión común. La conducción iónica para los nanocompuestos electrolitos se discuten en términos de la caracterización química (TGA, DSC, FTIR, difracción de rayos X, análisis elemental, SEM, TEM y EIS). Se espera que este estudio contribuya a entender la interfase del complejo formado por el sistema nanopartícula/polímero, nanopartícula/sal y su papel en la disociación de la sal de litio, con el fin de aumentar el uso de nanocompuestos electrolitos amigables con el medio ambiente para su aplicación en baterías de ión-litio.

HIPÓTESIS

Por medio de la síntesis de nanocompuestos con base en poli(etilenglicol metacrilato) (pPEGMA) y su funcionalización con grupos sulfobetáinicos, nanopartículas inorgánicas como la arcilla MMT o la zeolita ZSM-5, así como el líquido iónico $\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$ será posible obtener materiales con estabilidad térmica, mecánica y altos valores de conductividad iónica para su aplicación en baterías de ión litio.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar fisicoquímica y electroquímicamente polímeros electrolitos nanoestructurados con MMT o ZSM-5, basados en derivados del poli(etilenglicol metacrilato), su funcionalización con grupos sulfobetáinicos y posterior formulación con el líquido iónico $\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$.

5.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar nanocompuestos con base en pPEGMA y dos nanopartículas inorgánicas distintas, la arcilla montmorillonita (MMT) y la zeolita ZSM-5.
2. Sintetizar y caracterizar nanocompuestos con la sal de litio bis(trifluorometil sulfonil) imida (LiTFSI) y el líquido iónico 1-butil-1-metilpyrrolidinium bis(trifluorometil sulfonil) imida ($\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$).
3. Determinar la conductividad iónica de los materiales como función de la temperatura, empleando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (IES).
4. Funcionalizar y caracterizar poli(etilenglicol metacrilato) con un grupo sulfobetáinico.
5. Diseñar y caracterizar nanocompuestos a base del polímero funcionalizado así como formularlo con la sal de litio (LiTFSI) y el líquido iónico ($\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$).
6. Aplicar los polímeros electrolitos nanoestructurados formulados como separadores en una celda electroquímica para realizar ciclos de carga y descarga.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente los sistemas de almacenamiento de energía han sido considerados como una parte esencial de los sistemas de energías renovables. El desarrollo de nuevos materiales para su aplicación en almacenamiento de energía ha tenido gran importancia, sobre todo en el caso de materiales poliméricos para su uso en baterías de ión litio. Así, los llamados polímeros electrolitos, que son materiales poliméricos que pueden disolver sales de litio y muestran conductividades iónicas del orden de 10^{-5} a 10^{-3} S/cm, deben cumplir con características específicas tales como ser materiales amorfos, con baja temperatura de transición vítrea (T_g), alta capacidad de disolver sales de litio además de estabilidad térmica, mecánica y electroquímica. Los polímeros electrolitos pueden mejorar significativamente sus propiedades formulándolos con partículas inorgánicas, dando paso a los nanocompuestos.

La formación de nanocompuestos mejora la interacción del material con los electrodos, mejora las propiedades térmicas, mecánicas así como la conducción iónica. Asimismo, la incorporación de líquidos iónicos incrementa la conductividad iónica de los materiales.

Por lo anterior, se exploró la síntesis de nanocompuestos poliméricos formulados con líquido iónico para la obtención de materiales con mejores propiedades para su aplicación en baterías de ión litio.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Difracción de rayos x

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos. Su longitud de onda se encuentra entre 10 y 0.1 nm. Los rayos X surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica, principalmente producidos por desaceleraciones de electrones. La energía de los rayos X es del orden de 12.3 keV.

Por este tipo de características (tamaño de λ y energía) es que los rayos X pueden ser utilizados para explorar la estructura de los materiales por medio de experimentos de difracción de rayos X, pues la distancia entre los átomos de una red cristalina es similar a la longitud de onda (λ) de los rayos X.

La difracción de rayos x es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un material. Al entrar en contacto con el material, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el material, aplicando la ley de Bragg.

La técnica de difracción de rayos x proporciona intensidades de las figuras de difracción, siendo posible construir un esquema detallado de los entornos de los átomos [Cortés 2006].

Termogravimetría

La termogravimetría se define como la técnica en que se mide la pérdida de peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras la muestra es sometida a un programa de temperatura controlada en una atmósfera específica.

El programa de temperatura puede mantener la temperatura constante (isotérmico), realizar un calentamiento a rapidez constante, enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Normalmente

se produce una pérdida de peso pero también es posible que exista una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un flujo determinado (también se pueden emplear condiciones de presión reducida); los gases empleados con mayor frecuencia son nitrógeno, aire, argón y dióxido de carbono.

La termogravimetría permite detectar procesos en los que se producen variaciones de peso debidas a fenómenos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, etc [Balart 2003].

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El propósito de los instrumentos térmicos diferenciales es registrar la diferencia entre el cambio de entalpía que ocurre en una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos se calientan. En el DSC, por sus siglas en inglés (Differential Scanning Calorimetry), la muestra y la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Así, los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura. Con estos datos se pueden obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción [Sandoval 2005]. Por medio de esta técnica es posible determinar temperaturas de transición vítrea en polímeros.

Espectroscopia infrarroja

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende desde 14000 cm^{-1} hasta 10 cm^{-1} , es radiación electromagnética con longitud de onda mayor a la de la luz visible. La interacción de la radiación electromagnética con los estados de energía vibracional de las moléculas da lugar a un espectro infrarrojo. Esta técnica se basa en la medición de la absorción de diferentes frecuencias por una muestra colocada en el camino de un haz de luz infrarrojo. La región de mayor interés

para análisis químico abarca de 4000 a 400 cm^{-1} y corresponde a cambios en energías vibracional y rotacional de las moléculas [Teophanides 2012].

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización de muestras en estado sólido que se fundamenta en que a partir de la energía de los electrones primarios que se hacen incidir sobre el sólido en estudio, se puede obtener información sobre la topografía de la superficie o de la estructura interna del sólido. En el primer caso, se realiza un barrido de la superficie con electrones primarios de baja energía (200 eV a 30 keV), los cuales no penetran profundamente el sólido. Como resultado de la interacción de los electrones primarios con la muestra se obtienen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos x. Los electrones secundarios vienen de la interacción con capas cercanas a la superficie y, por lo tanto, proporcionan la mayor resolución. En esta técnica, la cantidad de electrones (secundarios o retrodispersados) se mide como función de la posición del haz de electrones primarios. El contraste de la señal se utiliza para establecer la morfología de la superficie y se producen micrografías que se parecen a las de un microscopio óptico [Hernández 2014].

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

A diferencia de un microscopio óptico que utiliza lentes de vidrio para ampliar una imagen y luz para observar un objeto, el TEM utiliza lentes electromagnéticas que son las responsables de desviar los electrones a lo largo de la columna que se encuentra a alto vacío. Para acelerar los electrones, es necesario aplicar una diferencia de potencial o voltaje; con los avances más recientes es posible obtener resoluciones por debajo de 1 \AA [Ayache 2010].

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), es una técnica electroquímica utilizada en estudios de corrosión, la cual se fundamenta en el empleo de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo y se determina la respuesta correspondiente (Ej. corriente). En el procedimiento experimental más comúnmente utilizado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal de corriente pequeña y medir el potencial de la respuesta del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial (tiempo y corriente-tiempo) dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia experimentales. Estos circuitos son denominados “circuitos equivalentes” [Cottis 1999]. Por medio de esta técnica es posible determinar la conductividad de polímeros electrolitos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se empleó poli(etilenglicol metacrilato) (PEGMA) con peso molecular M_n de 500 conteniendo 900 ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor, montmorillonita de potasio K 10 (MMT), zeolita ZSM-5 y 1,3- propanosulfona, la sal de litio bis(trifluorometilsulfonil)amina (LiTFSI) y el líquido iónico 1-butil-1-metilpirrolidinium-bis(trifluorometilsulfonil)imida (PYR₁₁TFSI), todos adquiridos de Aldrich. En la Figura 1 se muestran las estructuras químicas del monómero de poli(etilenglicol metacrilato) (PEGMA) y del líquido iónico empleado.

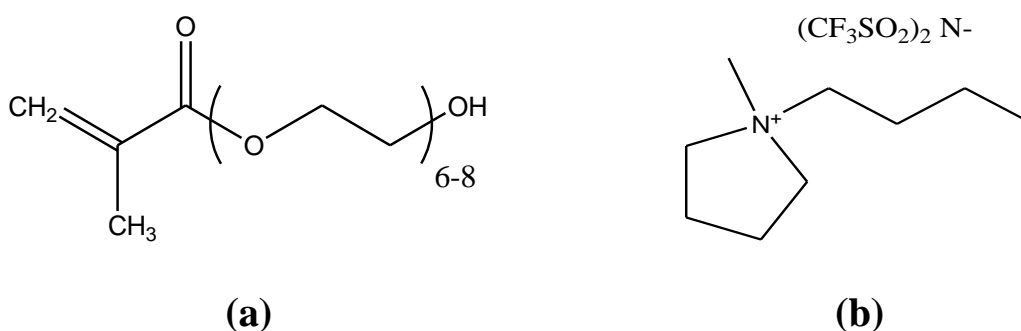


Figura 3. a) Poli(etilenglicol metacrilato) (PEGMA), b) líquido iónico 1-butil-1-metilpirrolidinium-bis(trifluorometilsulfonil)imida (PYR₁₁TFSI).

Preparación de nanocompuestos

Se dispersaron 25 mg de montmorillonita (MMT) en 5 mL de agua desionizada seguido por una adición lenta de una disolución compuesta de 2.5 g de PEGMA en 5 mL de agua. La mezcla se agitó magnéticamente durante 24 h a temperatura ambiente. Después se sometió a ultrasonido durante 4 h. El material resultante se colocó en un horno de vacío, para llevar a cabo la polimerización a 90 °C y 200 mmHg por 24 h. El nanocompuesto obtenido se purificó y se secó en un horno de vacío a 60 °C (Figura 4). Un procedimiento similar se siguió para las otras composiciones (3 y 5 % w/w).

Se instrumentó un segundo método (método II) de obtención donde se eliminó la agitación magnética y la sonicación se realizó durante 3 h (Figura 6).

Método I

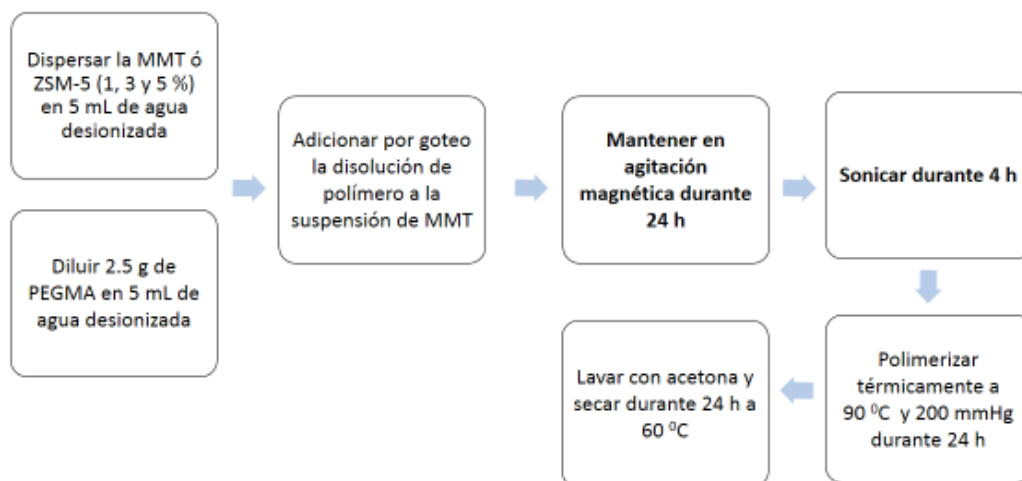


Figura 4. Método I. Obtención de nanocompuestos.

Método II

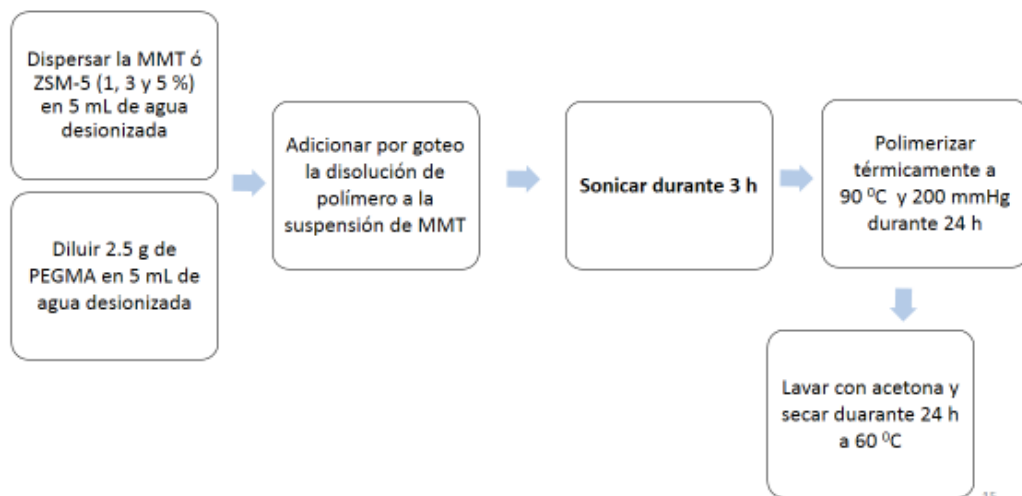


Figura 5. Método II. Obtención de nanocompuestos.

Preparación de nanocompuestos con sal y líquido iónico

Los materiales con nanocompuesto/LiTFSI y nanocompuesto/LiTFSI/PYR₁₁TFSI se prepararon en relaciones molares 1:1.5 y 1:1.5:1 respectivamente. Los componentes se disolvieron por separado en dioxano con agitación magnética y luego se integraron en una única disolución (Figura 5). Se decidió emplear altas concentraciones de sal para evaluar la cantidad de sal que los sistemas en estudio eran capaces de disociar, ya que, trabajos previos al interior del grupo de trabajo, indicaron que por medio de la síntesis de nanocompuestos se podría incrementar la cantidad de sal disociada por los sistemas en estudio.

Para las mediciones dieléctricas, las películas fueron obtenidas disolviendo los materiales en dioxano y depositándolos en contenedores cilíndricos de teflón. Las películas se formaron por evaporación lenta y posteriormente se colocaron en un horno de vacío a 60 °C por 24 h. Las películas formadas resultaron traslúcidas y se mantuvieron en un desecador para su uso posterior.

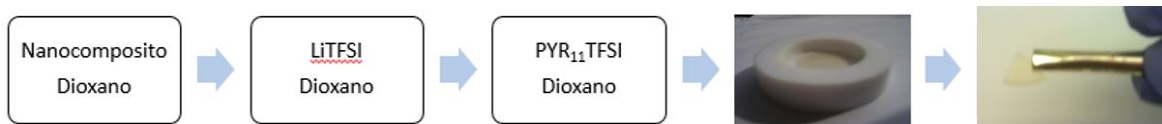


Figura 6. Diagrama esquemático de obtención de películas.

Caracterización de nanocompuestos

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las mediciones termogravimétricas se realizaron con un equipo Perkin Elmer Pyris bajo un flujo de nitrógeno a 50 cm³/min, una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto en el intervalo de temperatura de 25 - 700 °C y una cantidad de muestra de 10 mg.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido se llevó a cabo con un Calorímetro Diferencial de Barrido MDSC2920 Modulado (MDSC por sus siglas en inglés) de TA Instruments, en muestras de 10 mg, velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/min, amplitud de ± 0.5 °C y un periodo de 40 s en el intervalo de -70 a 150 °C.

Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un equipo Perkin Elmer Spectrum 1500 con una resolución de 2 cm^{-1} empleando Reflectancia Total Atenuada (ATR) en el intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las mediciones de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución se realizaron en un microscopio electrónico de emisión de campo JEOL 2100F HRTEM con resolución de 0.19 nm y el software “Micrografía digital” para procesar las imágenes.

Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X para los materiales se obtuvieron en un difractómetro Bruker D-8 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ y una velocidad de barrido de 8 °/min con una resolución de 0.02 °.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las muestras (0.7 cm de diámetro y 0.08 cm de espesor) se intercalaron entre electrodos de acero inoxidable utilizando una configuración de dos electrodos. La temperatura en la celda se controló en el intervalo de 25 a 100 °C. Se empleó un potenciostato/galvanostato PARSTAT 2273 para

aplicar potenciales y medir la respuesta de impedancia en el intervalo de frecuencia de 1 MHz a 0.1 Hz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nanocompuestos (Nanopartículas + pPEGMA)

Nanocompuestos basados en pPEGMA y dos distintas nanopartículas inorgánicas en concentraciones de 1, 3 y 5 % en peso se sintetizaron utilizando dos métodos diferentes (método I y método II), donde se varió el esfuerzo cortante durante el proceso de mezcla. La técnica de sonicación proporcionó una dispersión uniforme y rompió los agregados de nanopartículas. La sonicación es la técnica principal para la introducción de las nanopartículas en matrices poliméricas mostrando distribuciones uniformes [Shalu 2015]. Una dispersión homogénea de MMT o ZSM-5 mejora las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz de pPEGMA y mantiene su morfología amorfa. La sonicación también indujo la intercalación de las cadenas en el pPEGMA en las galerías de la MMT, y la superficie aniónica de la MMT permitió la introducción de los cationes de la sal en las galerías, asegurando la completa disociación de la sal [Senwa 2015]. La figura 7 muestra los patrones de difracción de rayos X de MMT y ZSM5 incorporados en la matriz de pPEGMA. Las figuras 4 y 5 muestran una comparación de la síntesis métodos I y II, respectivamente.

El análisis estructural por medio de difracción de rayos x exhibe una señal característica de la montmorillonita en un valor de 2θ cercano a $8.4^\circ (\pm 0.1^\circ)$ correspondiente al plano 001. Las galerías (espacios interlaminares) de la MMT presentan una distancia de aproximadamente 1.55 nm [Xi 2006]. En el método I (Fig. 7a), la señal correspondiente al plano 001 desaparece indicando la formación de un nanocompuesto exfoliado. La exfoliación podría deberse a la tensión mecánica que los materiales sufrieron durante la síntesis. En el método II, la agitación magnética fue eliminada y el tiempo de sonicación se redujo. La Fig. 7b muestra que la señal correspondiente al plano 001 desaparece nuevamente con el contenido de 1 y 3 % en peso de MMT, lo que indica la

exfoliación de los materiales. Sin embargo, aparece una señal ancha alrededor de 4.5° de 2θ en la muestra con 5 % en peso de MMT, lo que sugiere la formación de una morfología parcialmente intercalada. Por lo anterior, las capas de MMT en este material intercalado podrían permitir la transferencia de Li^+ a través de sus galerías y así mejorar la conductividad iónica. Por lo tanto, sólo el nanocompuesto de MMT sintetizado por medio del método II utilizando 5 % en peso de la arcilla (SN-MMT) se utilizó para posteriores formulaciones.

El segundo sistema constó de nanocompuestos con 1, 3 y 5 % en peso de zeolita ZSM-5. Las figuras 7c y 7d muestran los patrones de difracción de rayos X de los sistemas sintetizados a partir de dos métodos de preparación distintos (I y II), respectivamente. Los patrones de XRD muestran dos señales características a valores 2θ de 7.7 y 8.7° ($\pm 0.1^\circ$). Estas dos señales se observan en la figura 7c (método I), indicando que el nanocompuesto formado presenta estructuras de tipo marco en 3D. El patrón de difracción de rayos X (Fig. 7d) de los nanocompuestos sintetizados a través del método II no mostró diferencia significativa con respecto a los materiales sintetizados por medio del método I. A partir de estos resultados, se propone que la ZSM-5 puede introducir selectivamente los iones Li^+ en sus canales. Estos canales forman caminos conductores con la matriz del polímero, característica fundamental para su aplicación como electrolito [Xi 2006]. Dado que los resultados obtenidos fueron similares para ambos métodos, el estudio sólo se continuó con el material pPEGMA / ZSM-5 5 % en peso (SN-ZSM-5) sintetizado por medio del método II. La continuación de los estudios con este material también ayudó para poder realizar comparaciones con el material a base de MMT.

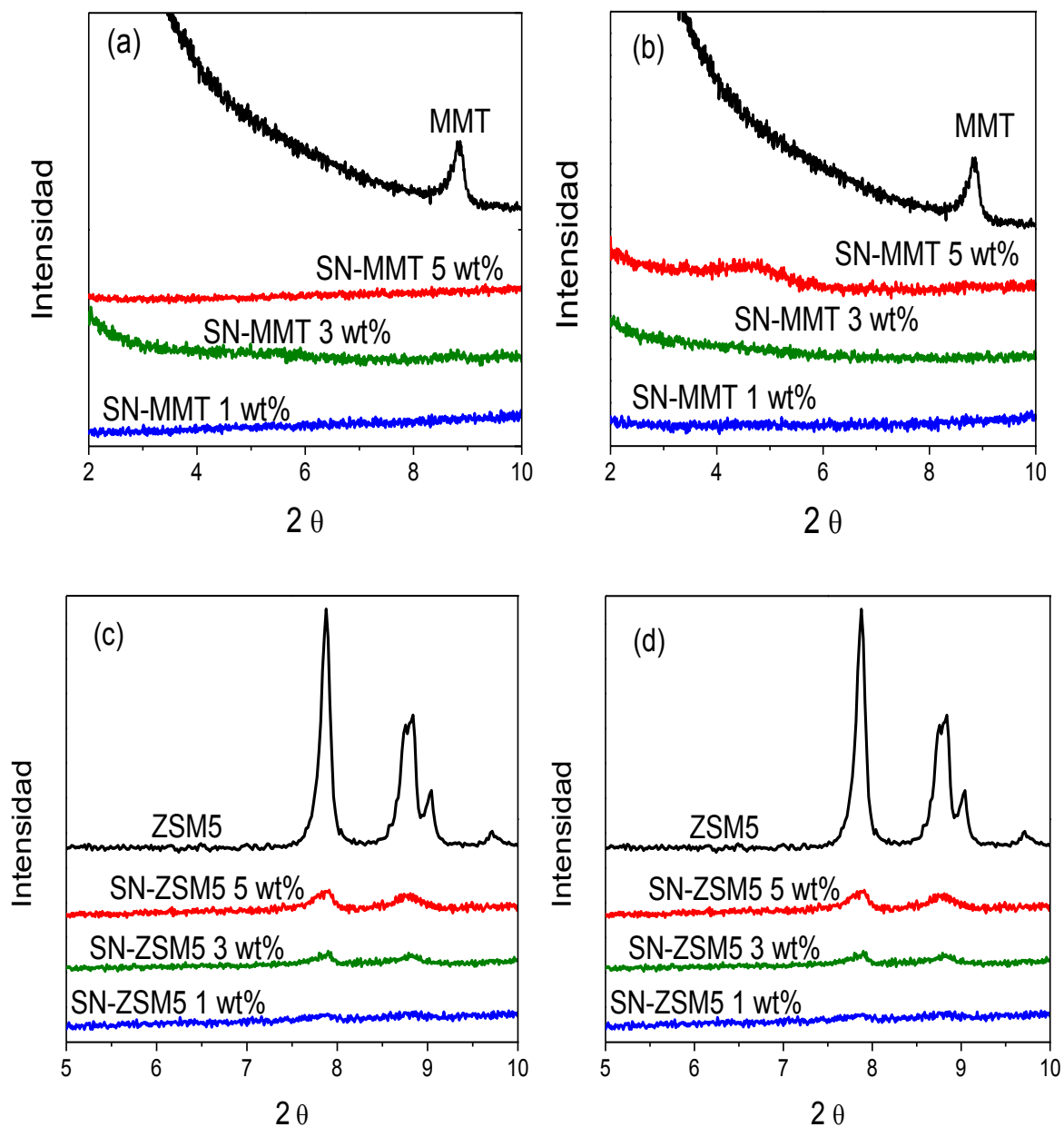


Figura 7. Patrones de difracción de rayos x para los nanocompuestos (SN) con partículas inorgánicas: a) SN-MMT por medio del método I, b) SN-MMT por medio del método II, c) SN-ZSM-5 por medio del método I, d) SN-ZSM-5 por medio del método II.

Las características microestructurales de ambos nanocompuestos se analizaron mediante SEM (Fig. 8a y 8c) y TEM (Fig. 8b y 8d). La dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica se determinó sobre la zona de fractura de las micrografías SEM. La figura 8a muestra la dispersión

de las partículas de MMT con 5 % en peso en el matriz de pPEGMA. Se observa una distribución uniforme de la arcilla en el polímero así como la ausencia de tactoides. Los aglomerados de arcilla exhiben una distribución de tamaño de partícula que oscila entre 20 y 50 nm. La figura 8b muestra la micrografía TEM del nanocompuesto MMT 5 % en peso. La imagen pone en evidencia las capas de la MMT que representan el sistema intercalado que se obtuvo con la estructura laminar de la arcilla en la matriz polimérica. Las figuras 8c y 8d muestran las imágenes de SEM y TEM del nanocompuesto de ZSM-5 5 % en peso.

Contrariamente a los nanocompuestos de MMT, la dispersión de las partículas de ZSM-5 en la matriz polimérica no está claramente observada por SEM (Fig. 8c), pero la imagen TEM (Fig. 8d) revela la incorporación de la zeolita en la matriz polimérica. En resumen, ambos sistemas examinados presentan una dispersión uniforme de las partículas inorgánicas. Por lo tanto se concluye que el método de procesamiento utilizado para obtener estos materiales es adecuado para fabricar sistemas homogéneos.

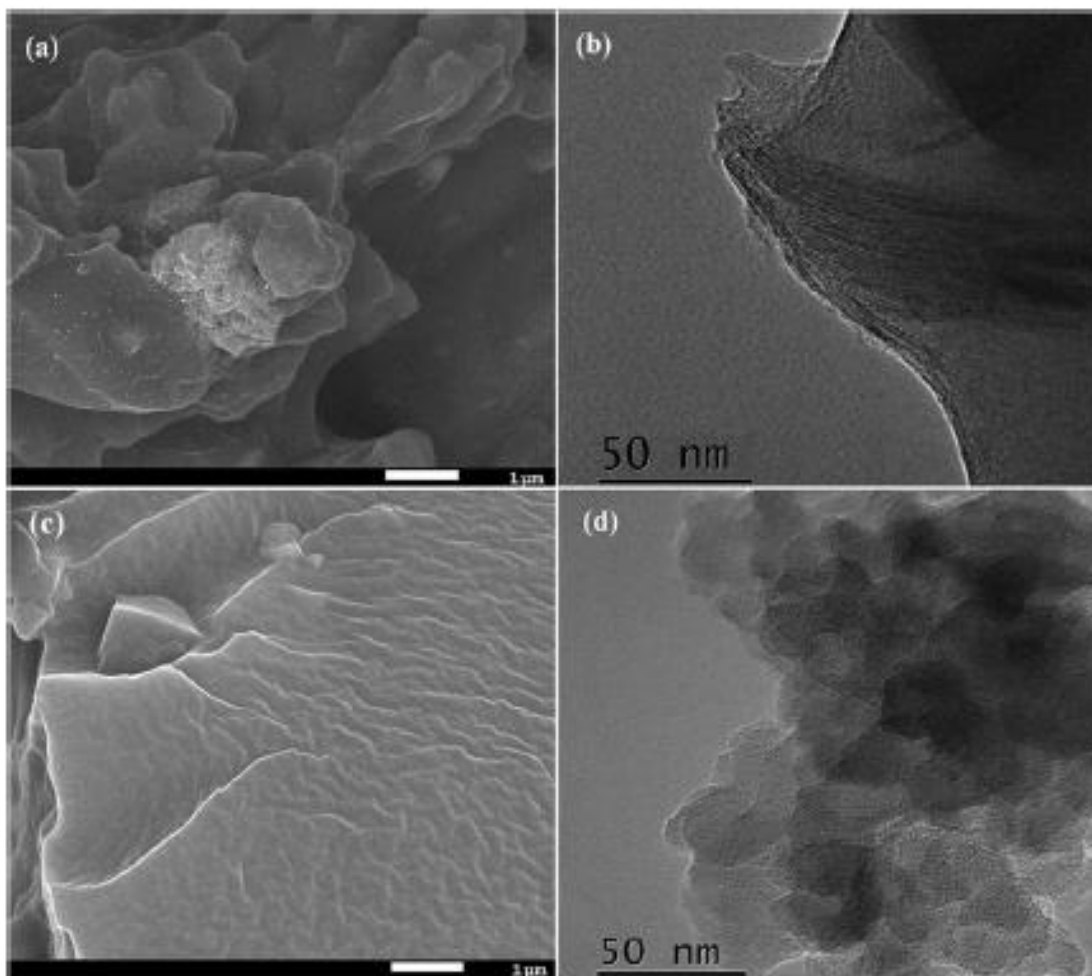


Figura 8. Imágenes de a) SEM y b) TEM de SN-MMT al 5 %, c) imágenes de SEM y d) TEM de SN-ZSM-5 al 5 %.

La Fig. 9 muestra el análisis termogravimétrico (TGA) para los nanocompuestos con MMT y ZSM-5 al 5 % en peso (SN-MMT y SN-ZSM5 respectivamente). El termograma del pPEGMA se incluye con propósitos de comparación. Se observa una primera pérdida de peso situada a unos 200 ° C, pérdida correspondiente al contenido de agua. Ninguno de que estos materiales presenta un mayor contenido de agua que 3.7 %; el agua residual se puede atribuir a las moléculas de agua atrapadas en los intersticios de las nanopartículas. La segunda pérdida de peso está asociada a la

descomposición gradual de la matriz polimérica, proceso que ocurre a temperaturas alrededor de 430 °C, ajustándose al 5 % en peso del contenido partícula inorgánica residual.

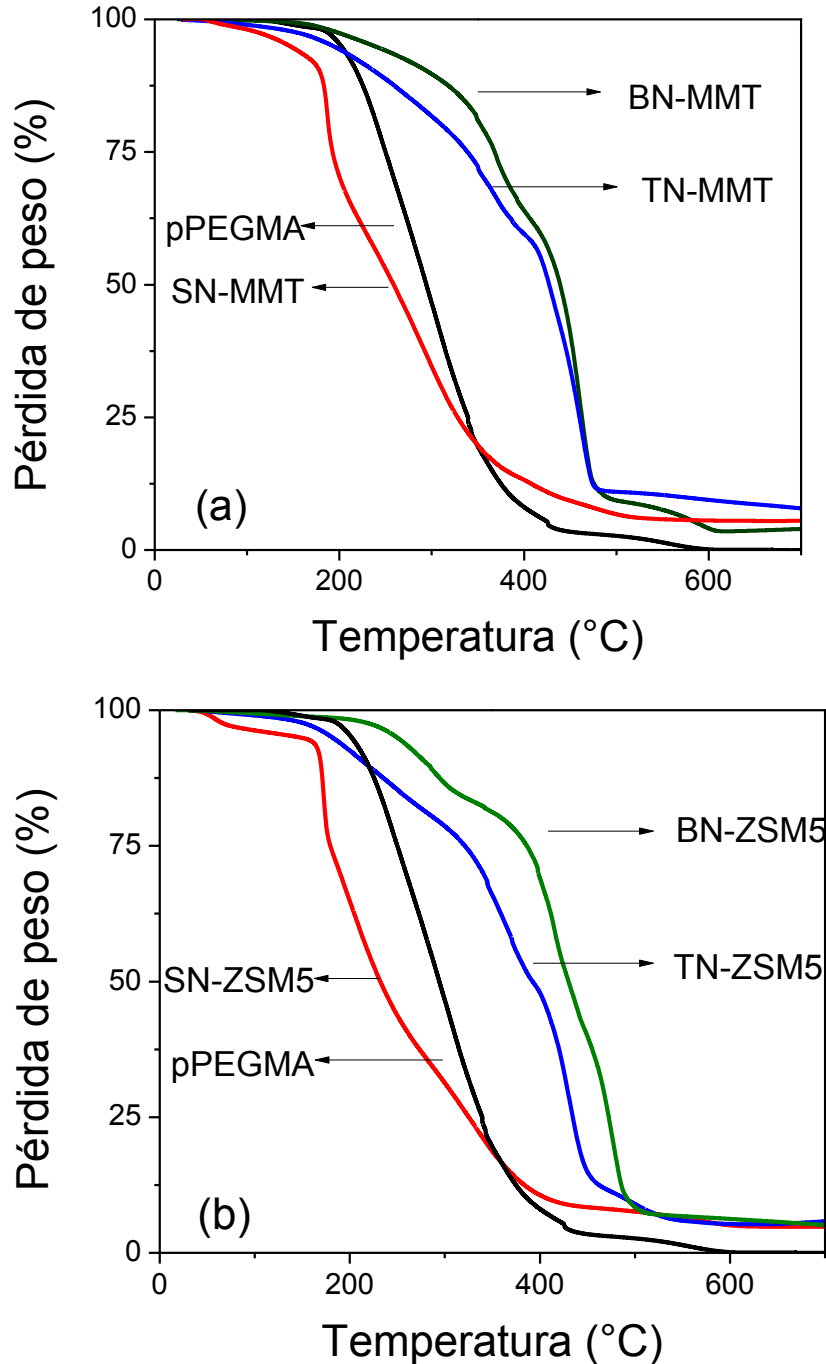


Figura 9. Termogramas de pPEGMA y SN (pPEGMA-nanopartícula), BN (pPEGMA-nanopartícula + LiTFSI) y TN (pPEGMA-nanopartícula + LiTFSI + PYR₁₁TFSI) a) MMT, b) ZSM5.

En la tabla 1 se resume el análisis térmico de las dos series de nanocompuestos con 5 % en peso del material inorgánico SN-MMT y SN-ZSM-5. Además se determinaron las temperaturas de degradación en 10 % ($T_{d10\%}$) y se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis térmico de los nanocompuestos con MMT y ZSM-5 al 5 %, sistemas binarios (BN) y sistemas ternarios (TN).

Muestra	$T_{d10\%} \pm 2$ (°C)	$T_g \pm 1$ (°C)	H ₂ O (%)
pPEGMA	216	-48	0.0
SN-MMT	182	-48	1.9
BN-MMT	299	-37	0.2
TN-MMT	247	-58	1.0
SN-ZSM5	171	-44	3.7
BN-ZSM5	285	-38	0.6
TN-ZSM5	224	-59	1.0

Se realizó un análisis cuantitativo por medio de EDS en los materiales ternarios, donde se observó que la cantidad de ion potasio resultó menor de 0.05 %, lo que sugiere que la mayor parte del potasio ha sido desplazado de la estructura de la MMT.

Los datos de pérdida de peso al 10 % ($T_{d10\%}$) de pPEGMA, SN-MMT y SN-ZSM5 mostraron que todos los materiales exhiben una tendencia a disminuir su estabilidad térmica mediante la adición del componente inorgánico; pPEGMA presentó una $T_{d10\%}$ alrededor de los 216 °C. Este valor disminuye de manera similar para ambos sistemas y se puede atribuir a que las capas de arcilla que se intercalan en los nanocompuestos producen una morfología intercalada.

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) (tabla 1) no presentan un cambio significativo con la adición de MMT o ZSM-5 en la matriz de pPEGMA. Las temperaturas de transición vítrea para pPEGMA, SN-MMT y SN-ZSM-5 resultaron de 48, 47 y 44 °C, respectivamente (tabla 1). Las ligeras variaciones se encuentran dentro del orden del error instrumental (± 1 °C). La superficie aniónica

de la nanopartícula interacciona con los grupos metileno (CH_2) de las cadenas de pPEGMA, formando una capa interfacial. Esta interacción proporciona resistencia mecánica a la matriz pPEGMA, [Mogurampelly 2015 y Cheng 2015] requisito indispensable para polímeros electrolitos sólidos.

La figura 9 muestra los termogramas de los nanocompuestos SN-MMT y SN-ZSM-5. Se observa una pérdida de peso de aproximadamente 3 % por debajo de 100 °C. Esto se puede atribuir a dos factores: (1) la presencia de disolvente atrapado en el material (disolvente utilizado para la preparación del nanocompuesto) y (2) las muestras son altamente higroscópicas debido a sus características absorbentes, por lo tanto, en contacto con la atmósfera (es decir, durante la manipulación de muestras para análisis) pueden atrapar un poco de humedad. De hecho, la MMT puede fácilmente atrapar disolvente y humedad dentro de sus galerías. Por otro lado, el contenido de agua en el sistema con zeolita ZSM-5 es más bajo y se asocia con las moléculas de agua atrapadas en los canales tridimensionales de la zeolita. Es posible eliminar la presencia de agua mediante un secado cuidadoso de los materiales.

La degradación térmica de pPEGMA y nanocompuestos ocurre a través de un paso en el intervalo de temperatura 190 - 450 °C. Los nanocompuestos SN-MMT y SN-ZSM5 mostraron una disminución en su estabilidad térmica con la adición del componente inorgánico. Sin embargo, en el caso de los sistemas binarios y ternarios (BN y TN) se presenta una mayor estabilidad térmica en comparación con el precursor de pPEGMA, incluyendo la presencia de sal y el líquido iónico. Esto indica claramente que los sistemas nanocompuestos son térmicamente estables a temperaturas más altas que 200 °C, fenómeno que resulta más que conveniente para la aplicación de los materiales en una batería de ión litio.

La adición del líquido iónico (TN-MMT) aumenta la flexibilidad de las cadenas poliméricas ya que minimiza la interacción sal-MMT, y, en consecuencia, aumenta la conductividad iónica.

Cuando se incorpora la sal de litio (BN-MMT), las interacciones son más fuertes, lo que provoca restricción en la movilidad.

La figura 10 muestra los espectros ATR-IR de polímero precursor (pPEGMA) y los nanocompuestos SN-MMT y ZN-ZSM-5. Se puede observar en la figura que todos los espectros presentan vibraciones similares, una señal ancha e intensa es observada en el intervalo de $3650-3200\text{ cm}^{-1}$ y se relaciona con las señales características de los grupos -OH. Señales en 2960 cm^{-1} y 2870 cm^{-1} se asocian a los estiramientos simétricos y asimétricos de $-\text{CH}_2$, respectivamente. Las señales en $1725-1700\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen al estiramiento asimétrico del $\text{C}=\text{O}$ y las señales a $1150-1070\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento asimétrico de los grupos éter $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [Oriankhi 2000]. No fue posible observar las interacciones polímero-partícula inorgánica (interacciones del SiO_2 con los grupos hidroxilo, etoxi y carbonilo), posiblemente porque las nanopartículas se encuentran en una concentración muy pequeña (1-5 % en peso).

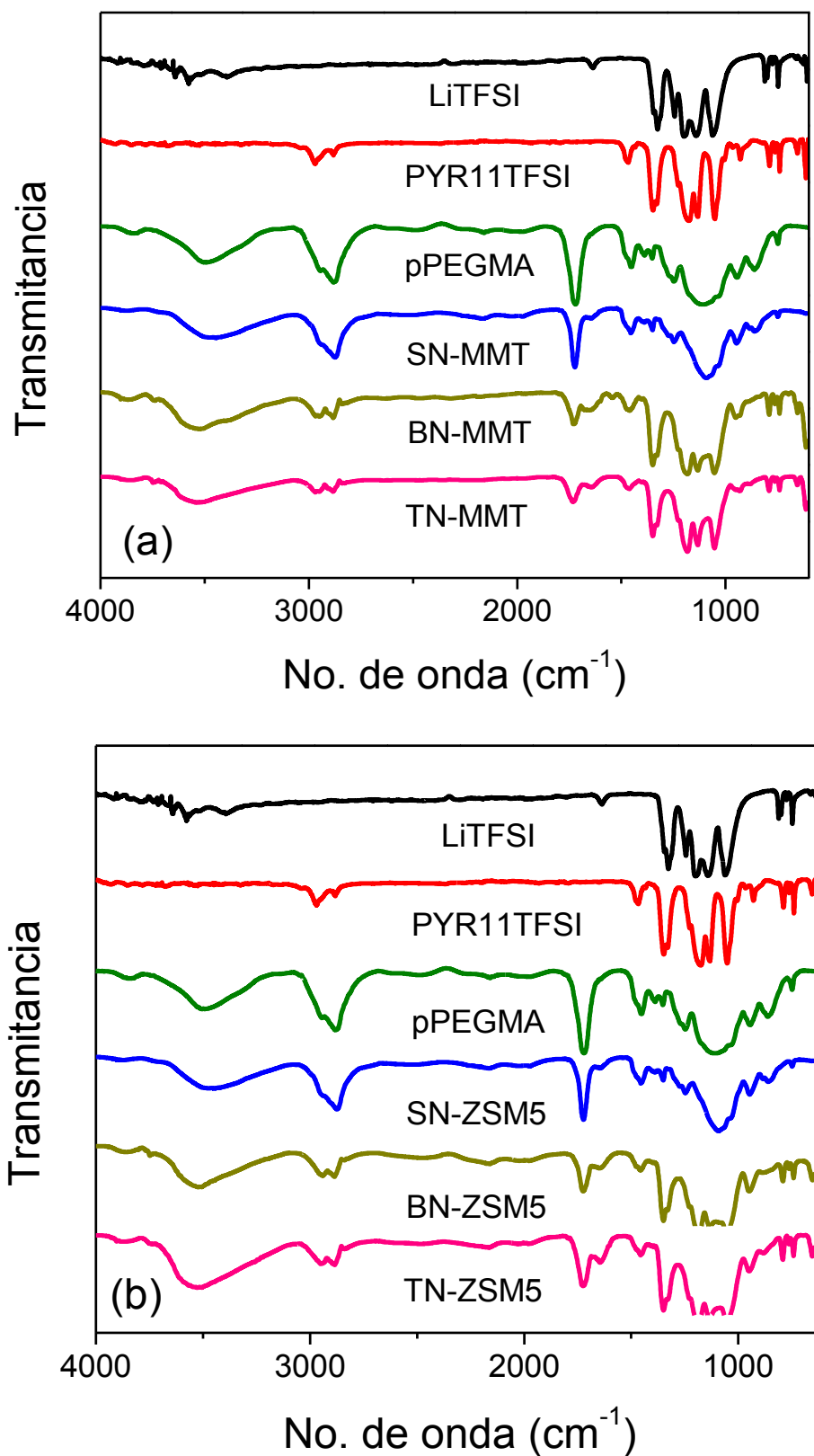


Figura 10. Espectros de infrarrojo de los nanocompuestos así como de los sistemas binarios y ternarios: a) MMT, b) ZSM-5.

En la figura 11 se muestran los patrones de difracción de rayos x de los distintos materiales sintetizados. Se observa una señal ancha de 10 a 25 °, correspondiente al polímero amorfo. Como se discutió previamente, es importante mantener una fase amorfa para evitar la formación de agregados (por ejemplo, barreras de potencial) que conducen a la inhibición de la movilidad iónica [Manorathne 2006].

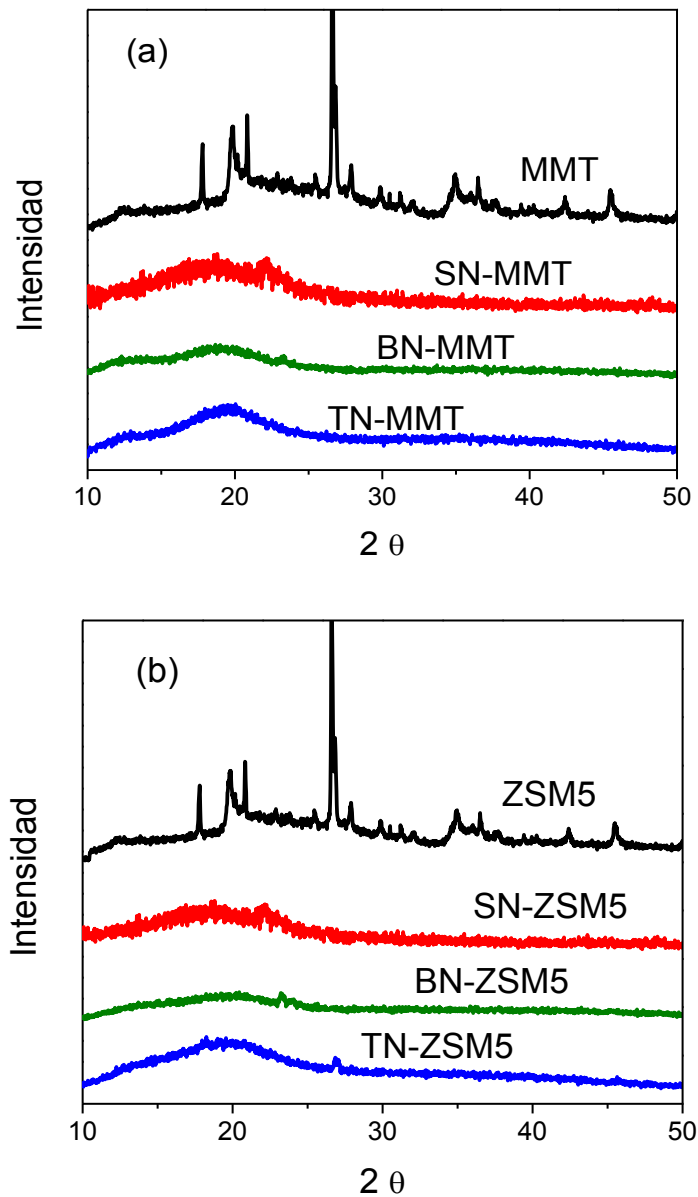


Figura 11. Patrones de difracción de rayos x de nanocompuestos, sistemas binarios y ternarios. a) MMT, b) ZSM5

En las figuras 11a y 11b se muestran los análisis de difracción de rayos X de los sistemas binarios BN-MMT y BN-ZSM-5, los que no muestran una difracción característica de fases cristalinas, donde no hay segregación de fases complejas ni formación de agregados significativos de pPEGMA-LiTFSI. Este análisis también pone de manifiesto que la cantidad de sal añadida ha sido disuelta completamente en los nanocompuestos, conservando buenas propiedades mecánicas y térmicas. En la tabla 1 se muestra que las temperaturas de transición vítrea (T_g 's]) para los sistemas BN-MMT y BN-ZSM-5 aumentaron a 37 y 38 °C, respectivamente, comparados con la T_g de -48 °C para el pPEGMA. Esto indica que las estructuras de ambos materiales se rigidizaron como resultado de las interacciones entre la sal y las nanopartículas. La cantidad de sal afecta la estabilidad conformacional y la densidad de las cadenas de pPEGMA, mientras que la superficie de las nanopartículas aniónicas presenta una fuerte interacción con los grupos metileno (CH_2) de pPEGMA y con los iones Li^+ . Estos efectos cambian la morfología de la matriz amorfa de pPEGMA en una matriz de reticulación, y en consecuencia, la movilidad de las cadenas se reduce [Mogurampelly 2015 y Cheng 2015].

Los termogramas de los sistemas ternarios exhiben distintas etapas de descomposición asociadas a los diversos precursores que componen los materiales: moléculas de agua absorbidas, polímero, sal y líquido iónico (TN-MMT: 25 a 208° C, 208 a 355° C, 355 a 419° C, 419 a 472° C y 472 a 800° C; TN-ZSM5: 25-220 °C, 220-346 °C, 346-422 °C, 422-459 °C y 459-800 °C). Para los sistemas ternarios TN-MMT y TN-ZSM-5, las T_g 's (58 y 59 °C, respectivamente) disminuyeron con la incorporación del líquido iónico, lo que sugiere una débil interacción intermolecular entre nanopartícula-pPEGMA y nanopartícula- Li^+ . Puede darse una atracción coulombica entre los cationes PYR_{11}^+ del líquido iónico y la superficie aniónica de la nanopartícula lo que da lugar a la disminución de la interacción nanopartícula-polímero y nanopartícula- Li^+ .

Este comportamiento podría aumentar la movilidad de las cadenas y por consiguiente la conductividad iónica, comportamiento que es coherente con la mejora en las propiedades eléctricas, térmicas y estructurales asociadas con el uso de líquidos iónicos [Shalu 2015]. En el sistema TN-MMT, la capa la separación se corrobora con el patrón de difracción de rayos X (Fig. 11a) que indica la formación de una estructura parcialmente intercalada entre MMT y las cadenas de pPEGMA. Esta disposición podría favorecer la migración de los iones PYR_{11}^+ y Li^+ en el interior de las galerías de la MMT. Para el sistema TN-ZSM-5, la introducción de cationes del líquido iónico a los canales de la zeolita está impedido ya que el catión PYR_{11}^+ presenta un mayor tamaño en comparación con el diámetro del canal de ZSM-5, por lo tanto, solamente el ión Li^+ puede ser transferido. En general, la incorporación de líquidos iónicos abate las interacciones entre nanopartícula-polímero y nanopartícula- Li^+ , lo que se traduce positivamente en una mejora de la conductividad iónica [Prasanth 2013].

Se realizaron estudios de ATR-IR en los sistemas binarios y ternarios con el objetivo de observar las interacciones entre las sustancias incorporadas: la sal, el líquido iónico y el nanocompuesto. En la figura 10 se muestra que tras la adición de sal y líquido iónico, hay un importante desplazamiento en la señal correspondiente al grupo funcional -OH (Tabla 2).

Los materiales con base en ZSM-5 mostraron un comportamiento muy similar a sus análogos con arcilla, aunque los desplazamientos de las señales vibracionales -OH y grupo carbonilo son un poco más pequeños, pero significativos, como se muestra en la Tabla 2. Las señales que aparecen en el intervalo de 2875 a 2888 cm^{-1} corresponden a los grupos metileno. La señal correspondiente a la vibración simétrica del grupo SO_2 (correspondiente al anión de la sal de y el líquido iónico) se observa a 1327 cm^{-1} [Echeverri 2012]. Estas señales están mucho mejor definidas en los materiales en los que se ha añadido la sal.

En el caso de las señales correspondientes a los grupos éter, que se observan en el intervalo de 1099-1044 cm^{-1} , la señal se divide en tres, por lo que se sugiere que hay una importante interacción entre la sal, el líquido iónico y el nanocompuesto. Resulta de particular interés el comportamiento de esta señal. Este desplazamiento químico podría atribuirse al hecho de que el electrón que rodea el anión de litio ha sido privado por la adición del material inorgánico.

En otras palabras, la fuerza de atracción entre el catión y el anión de la sal de litio se reduce por la carga negativa en capas de silicato de la MMT [Chen 2001], por lo tanto hay un aumento en la fracción de iones libres que se puede utilizar para la conductividad iónica. Un comportamiento similar se muestra en el análisis de ATR-IR realizado para la zeolita (Fig. 10b), lo que sugiere que sus canales también disminuyen la interacción del catión y anión de la sal aunque en un menor grado.

Tabla 2. Desplazamientos de las señales por ATR-IR en pPEGMA, nanocompuestos, sistemas binarios y ternarios.

Muestra	-OH (cm^{-1}) ± 2	-CH ₂ (cm^{-1}) ± 2	C=O (cm^{-1}) ± 2	-CH ₂ (cm^{-1}) torsión ± 2	C-O (cm^{-1}) ± 2
pPEGMA	3502	2875	1728	1254	1099
SN-MMT	3491	2879	1729	1254	1084
BN-MMT	3521	2879	1729	-	1048
TN-MMT	3541	2888	1729	-	1048

Muestra	-OH (cm^{-1}) ± 2	-CH ₂ (cm^{-1}) ± 2	C=O (cm^{-1}) ± 2	-CH ₂ (cm^{-1}) torsión ± 2	C-O (cm^{-1}) ± 2
SN-ZSM5	3492	2879	1719	1239	1096
BN-ZSM5	3463	2879	1719	-	1044
TN-ZSM5	3521	2888	1719	-	1044

Conducción iónica de nanocompuestos

Se llevaron a cabo mediciones de EIS para determinar la conductividad iónica de los nanocompuestos a diferentes temperaturas. Previamente a las mediciones, los materiales se secaron cuidadosamente a 60 °C en condiciones de vacío. Los diagramas Cole-Cole de los materiales TN-ZSM-5 y TN-MMT se muestran en la Fig. 12a y b, respectivamente. En los espectros de impedancia se observan dos constantes de tiempo relacionadas con dos procesos diferentes. El semicírculo de alta frecuencia puede estar asociado con la resistencia a granel y propiedades del nanocompuesto, [Xie 2001] mientras que la región de las frecuencias bajas se relaciona con la migración de los iones y con la superficie heterogénea del electrodo [Jacob 2003].

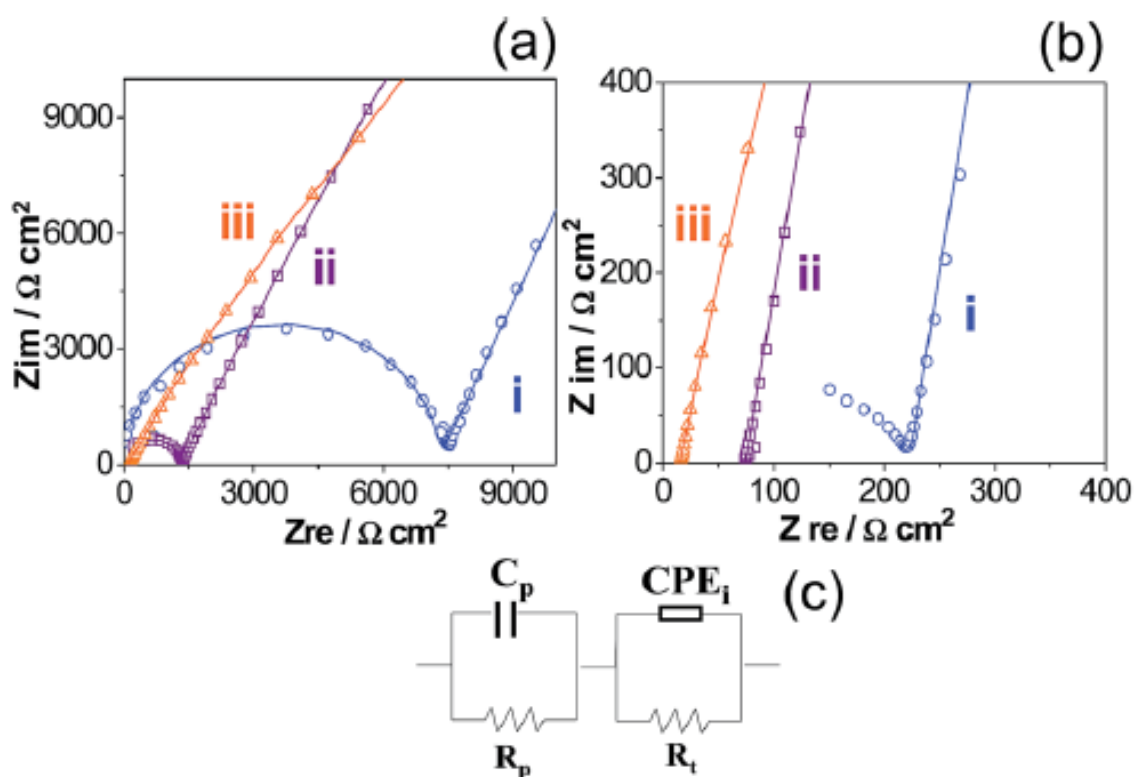


Figura 12. Diagramas de Cole-Cole de sistemas ternarios: a) TN-ZSM-5, b) TN-MMT obtenidos a distintas temperaturas: i) 30 °C, ii) 50 °C, iii) 100 °C y c) Circuito equivalente.

Los espectros de impedancia se analizaron utilizando el circuito equivalente mostrado en la Fig. 12c, donde R_p representa la mayor resistencia del sistema ternario, R_t representa la resistencia que surge entre el nanocompuesto y el electrodo de acero inoxidable, la impedancia del elemento de fase constante (CPEi) es definido como $Z_{CPEi} = 1 / [(j\omega)^n Qb]$, donde: $j = \sqrt{-1}$, ω es la frecuencia angular y n tiene en cuenta la falta de homogeneidad de la sistema (es decir, la rugosidad, porosidad) [García-Sánchez 2003, 2012]. El CPEi está asociado con la capacitancia del electrodo de acero inoxidable. Los diagramas de impedancia asociados al circuito equivalente se muestran como continua línea en la Fig. 12a y 12b. El comportamiento observado a bajas frecuencias implica el complejo mecanismo de conducción iónica dentro de pPEGMA-nanopartículas, junto con diferentes interacciones tales como la capa de coordinación entre los iones Li^+ y los oxígenos del grupo éter de la cadena polimérica. Todas estas contribuciones ocurren, pero el paso limitante de la velocidad es la conductividad iónica (σ) en relación con la migración de iones Li^+ a través del nanocompuesto, que puede calcularse fácilmente mediante el uso de los valores de R_p y los parámetros geométricos de la celda electroquímica:

$$\sigma = \frac{l}{R_p A}$$

donde σ es la conductividad, A (cm^2) es el área de los electrodos, l (cm) es la distancia entre los electrodos y R_p (U) es la mayor resistencia del polímero electrolito.

La dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura de pPEGMA, nanocompuestos SN-MMT, ZN-ZSM-5 y sistemas ternarios TN-MMT y TN-ZSM-5 se muestra en la Fig. 8. Como se observa, los datos experimentales del polímero amorfo pPEGMA sin sal están bien descritos por la relación de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), $\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp [-E_a / k (T-T_0)]$ ya que una

representación de $\log \sigma$ contra $1/T$ no es una línea recta (Fig. 8a). Este comportamiento indica el movimiento de difusión de gran segmento de la cadena sobre todo el intervalo de temperaturas. La energía de activación (E_a) está asociada con el aumento de volumen libre que facilita los movimientos segmentarios de la cadena polimérica [Miyamoto 1973 y Ratner 1989].

Por otro lado, las conductividades dependientes de la temperatura de los nanocompuestos SN-MMT y SN-ZSM-5 muestran un comportamiento tipo Arrhenius $\sigma = \sigma^0 e^{-E_a/kT}$ (Fig. 8b (i) y 8b (ii)), lo que sugiere que el movimiento de la cadena disminuye. La superficie aniónica de la nanopartícula interactúa con los grupos metileno (CH_2) del pPEGMA restringiendo la movilidad de la cadena polimérica. Como se observa en la Tabla 4, la conductividad de SN-MMT y SN-ZSM-5 es un orden de magnitud inferior (10^{-8} Scm^{-1} a 30°C) con respecto a pPEGMA, 10^{-7} Scm^{-1} a 30°C , a pesar del ligero aumento de la T_g para estos sistemas en comparación con el polímero solo. Los valores de conductividad para estos materiales indican que hay interacciones fuertes entre las nanopartículas y los grupos metileno (CH_2) del pPEGMA, interacciones que afectan la reorientación y la migración de los grupos polares de las cadenas del pPEGMA a la polarización de los electrodos.

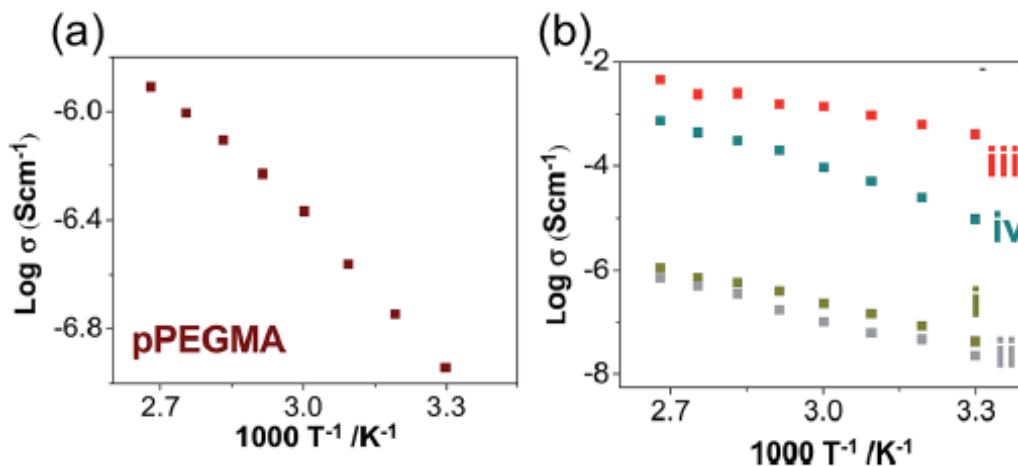


Figura 13. Dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura. a) pPEGMA, b) nanocompuestos: i) SN-MMT, ii) SN-ZSM-5, iii) TN-MMT y iv) TN-ZSM-5.

En el caso de los sistemas binarios, la presencia de altas concentraciones de sal afecta a la estabilidad conformacional y la densidad de las cadenas de pPEGMA, mientras que la superficie aniónica de las nanopartículas presenta fuertes interacciones con los grupos metileno (CH_2) del pPEGMA y el ión Li^+ . Todos estos efectos tienen influencia en la movilidad de las cadenas del polímero y los iones Li^+ . La superficie aniónica de las nanopartículas permite la introducción de los iones Li^+ en las galerías de la MMT o en los canales de la ZSM-5. Sin embargo, las interacciones nanopartícula- Li^+ son lo suficientemente fuertes para obstaculizar el movimiento de los iones Li^+ . Además, al no existir adherencia de las muestras binarias con los electrodos, se infiere que la morfología del pPEGMA cambia a una matriz amorfa de reticulación (formación de una red tridimensional formada por la unión de las diferentes cadenas poliméricas, donde la movilidad de las cadenas decrece significativamente [Mogurampelly 2015]). Este comportamiento indica que las propiedades de plastificación se pierden, con lo cual no hay adherencia entre los electrodos y las muestras binarias. Los sistemas binarios BN-MMT y BN-ZSM-5 presentaron impedancias muy grandes, obstaculizando la determinación de sus conductividades iónicas. Los sistemas ternarios TN-MMT y TN-ZSM-5 también mostraron un comportamiento tipo Arrhenius (Fig. 12b (iii) y 13b (iv)). La energía de activación para TN-MMT (0.378 eV) fue menor que la encontrada para los otros materiales (Tabla 4). La conductividad iónica para TN-MMT se elevó a 10^{-4} Scm^{-1} a 30°C y 10^{-3} Scm^{-1} a 60°C . De acuerdo con las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas, este estudio propone que la adición del líquido iónico ($\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$) mejora el contacto producido en la interfase nanopartícula-pPEGMA, asociada con la relajación de la cadena del polímero.

Tabla 4. Conductividades iónicas determinadas por espectroscopia de impedancia electroquímica y energías de activación para nanocompuestos, sistemas binarios y ternarios.

Muestra	σ (Scm ⁻¹) 30 °C	σ (Scm ⁻¹) 60 °C	Ea (eV)	R ²
pPEGMA	1.1 x 10 ⁻⁷	4.3 x 10 ⁻⁷	0.074	-
SN-MMT	4.2 x 10 ⁻⁸	2.3 x 10 ⁻⁷	0.460	0.99
TN-MMT	4.0 x 10 ⁻⁴	1.4 x 10 ⁻³	0.485	0.99
SN-ZSM5	2.3 x 10 ⁻⁸	1.0 x 10 ⁻⁷	0.378	0.99
TN-ZSM5	9.4 x 10 ⁻⁶	9.2 x 10 ⁻⁵	0.610	0.99

En la MMT, los cationes PYR11⁺ del líquido iónico se pueden introducir al interior de las galerías debido a su flexibilidad. Los cationes PYR11⁺ son preferentemente atraídos a la superficie aniónica, disminuyendo la interacción MMT-Li⁺ [Cheng 2015].

Este comportamiento permite el intercambio de los iones Li⁺ debido a que los cationes PYR11⁺ quedan anclados a la superficie aniónica de la MMT. Para el sistema formulado con ZSM-5, su baja conductividad podría deberse a que los iones Li⁺ permanecen fijos dentro de la zeolita.

Las ideas aquí propuestas se esquematizan en la Figura 14, donde SN representa el nanocompuesto, BN el nanocompuesto con la sal LITFSI y TN el nanocompuesto con LITFSI y el líquido iónico PYR₁₁TFSI.

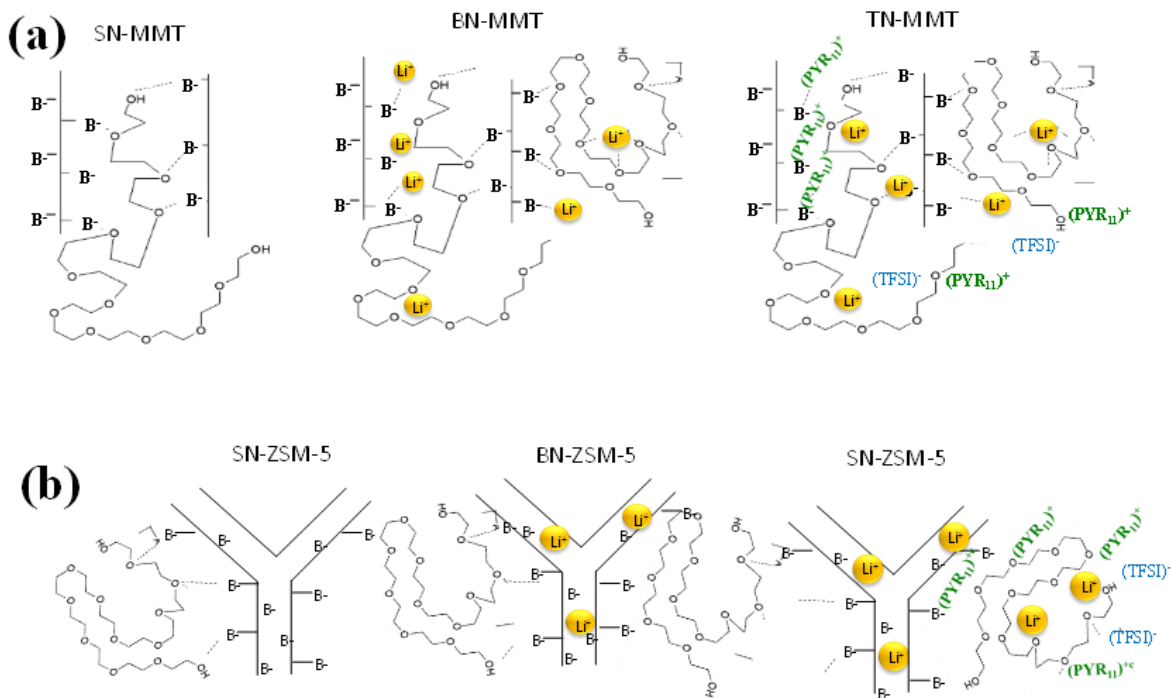


Figura 14. Representación esquemática de pPEGMA, LiTFSI y PYR₁₁TFSI a través de: a) galerías de MMT b) canales de ZSM-5.

Ciclado de material ternario a base de MMT

El material formulado con nanocompuesto MMT/LiTFSI/PYR₁₁TFSI en relación molar 1:1.5:1 (TN-MMT) se ensambló en el siguiente modelo de celda electroquímica (celda Combi): LiFePO₄ (Cátodo), material ternario (electrolito) y litio metálico (ánodo).

El ensamble fue sometido a diez ciclos de carga y descarga a tres velocidades distintas de manera sucesiva (C/20, C/10 y C/5) (Figura 15).

La capacidad teórica del LiFePO₄ es de 170 mAh/g y experimentalmente con materiales comerciales a bajas velocidades es posible obtener capacidades alrededor de 150 mAh/g.

A C/20 en la primera carga, el material comienza con una capacidad de 135 mAh/g. Sin embargo, en tan sólo diez ciclos la capacidad disminuye a valores de 100 mAh/g. Se observa histéresis en el proceso de carga-descarga a C/20, pero con el paso de los ciclos, ésta va disminuyendo, efecto que se observa claramente en las siguientes velocidades. Este fenómeno se puede atribuir a que el ensamble se estaba terminando de incorporar *in situ*. A C/10 se redujo la histéresis del sistema. Sin embargo, en el primer ciclo se inició con 75 mAh/g, la mitad de la capacidad máxima experimental y se observó una caída pronunciada, llegando a 50 mAh/g en diez ciclos. A C/5 prácticamente se eliminó la histéresis y, aunque la capacidad se mantuvo constante, ésta fue muy baja (25 mAh/g).

El cátodo se conforma por una mezcla: material activo (LiFePO_4 80 % en peso), aglomerante (PVdF 10 %) y carbón conductor al 10 %. El PVdF tiene características hidrofóbicas, mientras que el nanocompuesto es hidrofílico; por lo que se lograría mejorar la compatibilidad cátodo-polímero electrolito colocando al nanocompuesto como aglomerante y así mejorar la capacidad y la estabilidad de los ciclos.

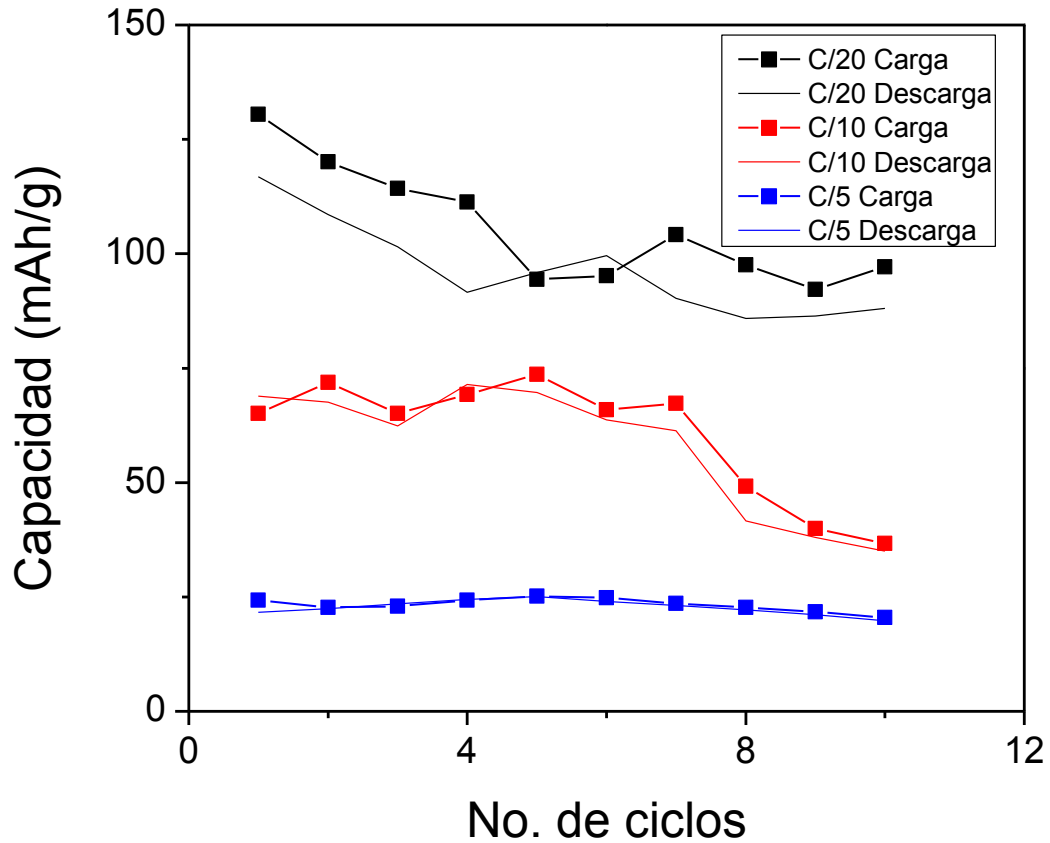


Figura 15. Ciclado de material ternario en el sistema $\text{LiFePO}_4/\text{TN-MMT}/\text{Li}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN CON POLÍMERO FUNCIONALIZADO

Funcionalización de poli(etilenglicol metacrilato) con sulfobetaina

El pPEGMA es un polímero que no posee cargas netas y su interacción con el catión litio se da mediante la interacción de densidades de carga. Se decidió explorar el comportamiento del sistema adicionando cargas netas al mismo mediante la funcionalización del polímero con un grupo sulfobetainico con una carga formal negativa sobre el oxígeno y una carga formal positiva sobre un átomo de nitrógeno. El monómero de poli(etilenglicol metacrilato) se funcionalizó con un grupo sulfobetainico empleando 1,3 propanosultona. Se realizaron tres etapas de síntesis, el producto se purificó y caracterizó en la etapa final siguiendo la ruta mostrada en la Figura 16. a) Monómero de poli(etilenglicol metacrilato) b) monómero clorado c) monómero aminado d) monómero sultonado.

1. Reacción de cloración con cloruro de tionilo, reacción por 5 horas a reflujo a 0 °C en atmósfera de nitrógeno en cloroformo. Rendimiento de 90 %.
2. Reacción de aminación con N,N-dimetil etanolamina, reacción por 5 horas a reflujo a 25 °C en atmósfera de nitrógeno en tetrahidrofurano. Rendimiento de 70 %.
3. Reacción de sultonación con 1,3-propanosultona, reacción por 24 horas a 100 °C. Rendimiento de 90 %.

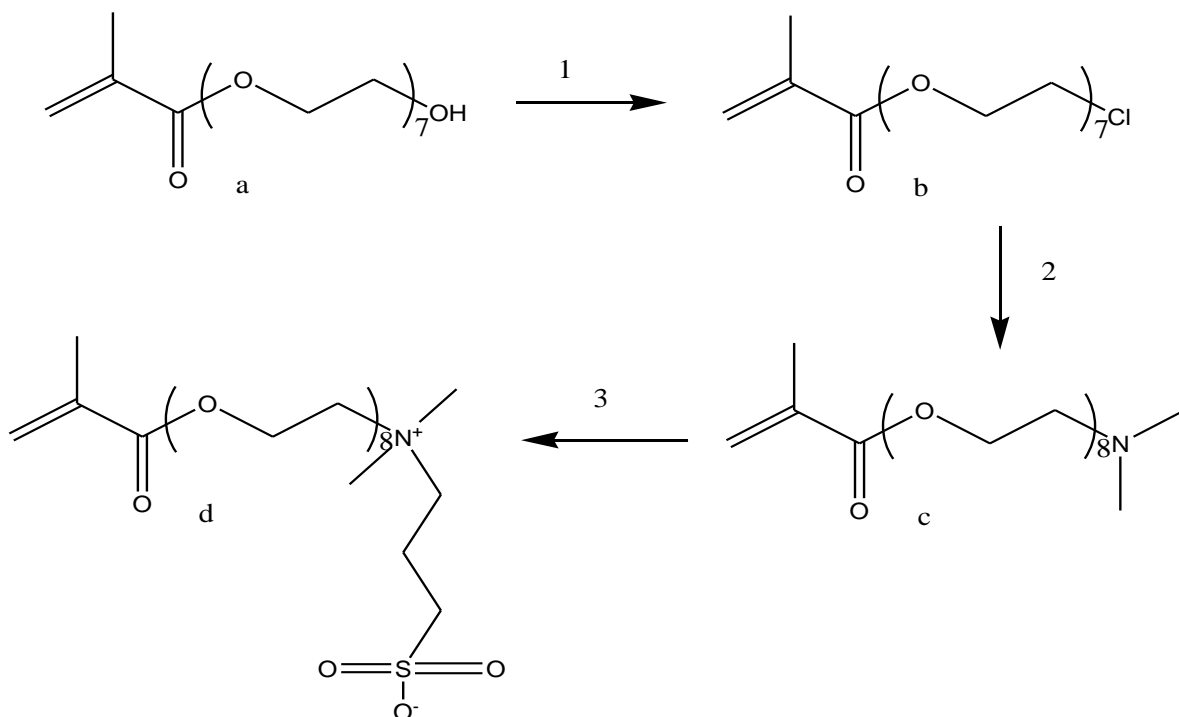


Figura 16. Ruta de síntesis para la funcionalización de poli(etilenglicol metacrilato) con sulfobetaina.

Análisis elemental de polímero funcionalizado con sulfobetaina

El poli(etilenglicol metacrilato) se funcionalizó con una sulfobetaina y se caracterizó. Como parte de la caracterización se realizó el análisis elemental del copolímero para determinar el grado de funcionalización del material. Los resultados mostrados en la Tabla 5 indicaron que se no se obtuvo un porcentaje de funcionalización del 100 %; en el material formado hay un mayor porcentaje de oxígeno con respecto al teórico por lo que se concluye que parte del material es aún pPEGMA. La relación % S / % N encontrada experimentalmente es muy similar a la teórica, indicando que la sulfobetaina reaccionó con el material y que finalmente se obtuvo un copolímero pPEGMA/pPEGMA-sulfobetaina.

--	% C	% H	% N	% S	% O	% S / % N
Teórico	51.0	8.4	2.4	5.5	32.7	2.29
Experimental	49.3	7.8	1.3	3.3	38.3	2.53

Tabla 5. Análisis elemental del polímero funcionalizado con sulfobetaina.

Espectroscopia infrarroja del polímero funcionalizado con sulfobetaina

El copolímero sintetizado fue caracterizado por medio de espectroscopia de infrarrojo. En el espectro de pPEGMA se observan las señales características de los grupos funcionales -OH (señal intensa entre $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ para el estiramiento, -CH_2 (2960 cm^{-1} para el estiramiento asimétrico y 2870 cm^{-1} para el estiramiento simétrico), grupo carbonilo -C=O ($1725\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ para la vibración asimétrica) y el grupo -COC- éter ($1150\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ para el estiramiento asimétrico).

Con respecto al espectro del copolímero, se observa una señal asignada al grupo -OH , atribuido a la presencia de agua en el material y al grupo -OH terminal del pPEGMA. El copolímero presenta señales en 1300 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} para las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo SO_3^- .

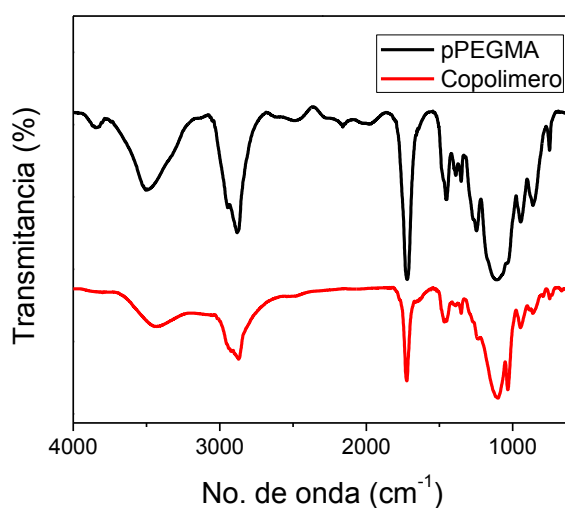


Figura 17. Espectroscopia de infrarrojo de poli(etilenglicol metacrilato) funcionalizado con sulfobetaina.

Termogravimetría y temperaturas de transición vítrea de nanocompuestos de polímero funcionalizado con sulfobetaina en sistemas ternarios

De la misma manera en la cual se sintetizaron nanocompuestos y sistemas ternarios (nanocompuesto, sal y líquido iónico) con el polímero pPEGMA, se sintetizaron y caracterizaron sistemas ternarios con la arcilla MMT y el copolímero pPEGMA/pPEGMA-sulfobetaina.

En la caracterización por medio de termogravimetría (Figura 18), los materiales exhiben tres etapas de descomposición, correspondientes a los precursores del material: copolímero + MMT (nanocompuesto), sal y líquido iónico. Todos los materiales mostraron estabilidad térmica por arriba de 280 °C (ideal para su aplicación en baterías de ión litio) así como un contenido de agua menor a 1.7 %; el contenido de agua se atribuye a las moléculas de agua atrapadas en las galerías de la MMT.

Por otro lado, se determinaron las temperaturas de transición vítrea de los sistemas ternarios; dichas temperaturas se encuentran en el intervalo -44 a -60 °C. La Tg del copolímero resultó de -44 °C.

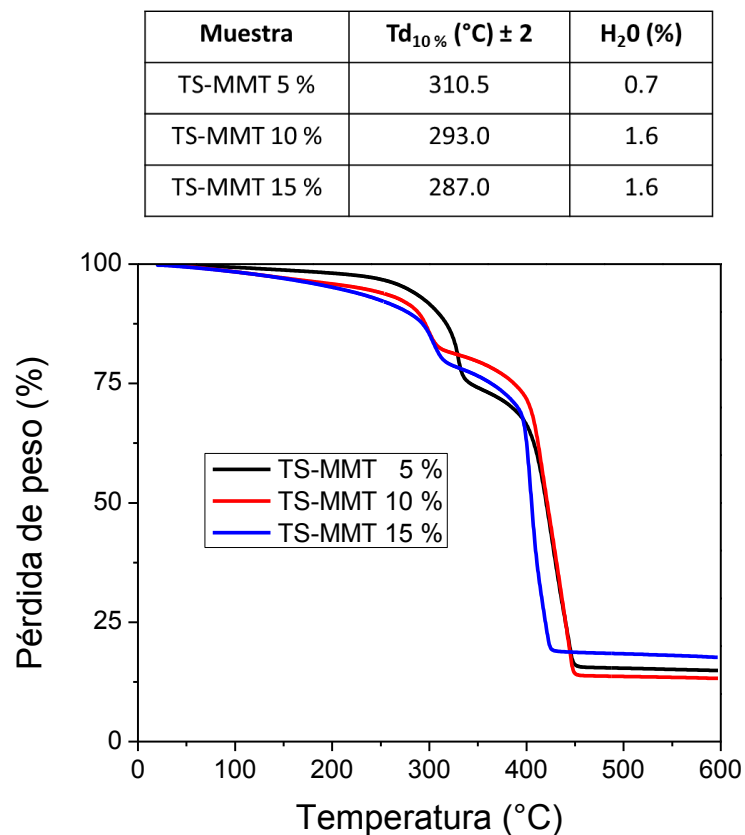


Figura 18. Termogramas y temperaturas de descomposición de sistemas ternarios con MMT, sal y líquido iónico.

Espectroscopia infrarroja de sistemas ternarios a base de polímero funcionalizado y MMT

Por medio de espectroscopia infrarroja de los materiales ternarios se observaron las interacciones de los diversos grupos funcionales que forman el material. El sistema muestra señales a 2960 y 2870 cm^{-1} correspondientes a metilos, existiendo una diferenciación en la señal, indicando la incorporación de la sal (Figura 19), lo que indica que hay diferencia en los entornos químicos de cada uno de los metilos. En el caso de la señal correspondiente al grupo éter en 1150-1070 cm^{-1} , la señal se divide en tres, mostrando una interacción significativa de la sal, el líquido iónico y el nanocompuesto.

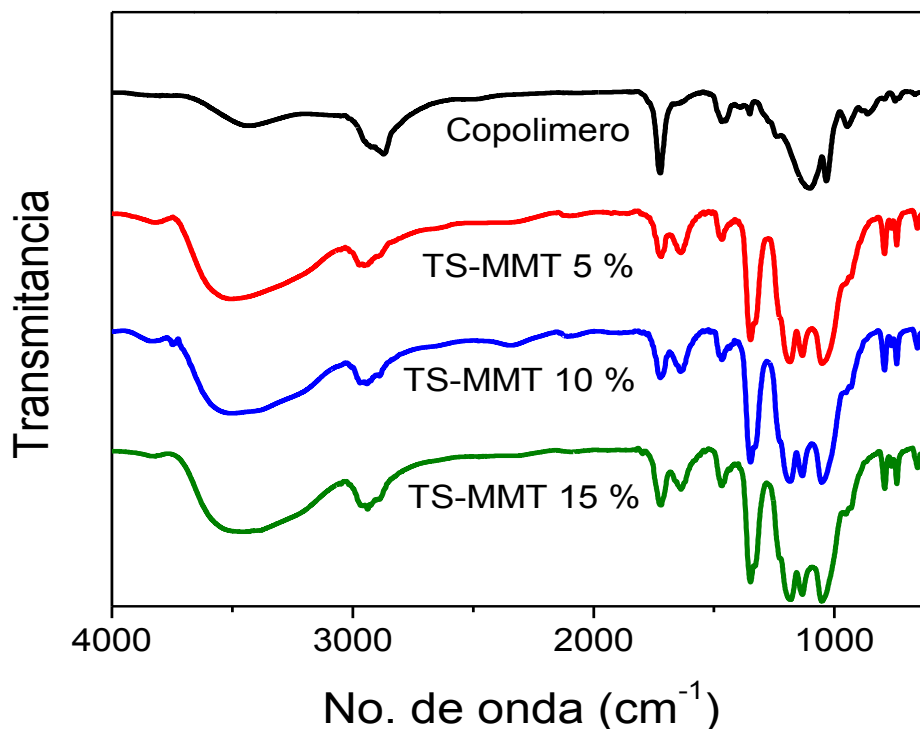


Figura 19. Espectroscopia infrarroja de sistemas ternarios de nanocompuestos a base de polímero funcionalizado y MMT.

Difracción de rayos x de sistemas ternarios a base de polímero funcionalizado y MMT

Se realizó difracción de rayos X a los materiales ternarios. A pesar de la alta concentración de sal adicionada (nanocompuesto : sal en relación molar 1:1.5) no hay señales que indiquen la formación de agregados o de estructuras cristalinas, indicando que el material mantiene su configuración amorfa. A un ángulo de 26.7° se observa la aparición de una señal pequeña señal que incrementa su intensidad en función de la cantidad de arcilla adicionada al sistema y se puede observar que la señal corresponde a uno de los planos de la MMT; dicha señal se observa en los materiales con un mayor porcentaje de MMT (10 y 15 % en peso respectivamente).

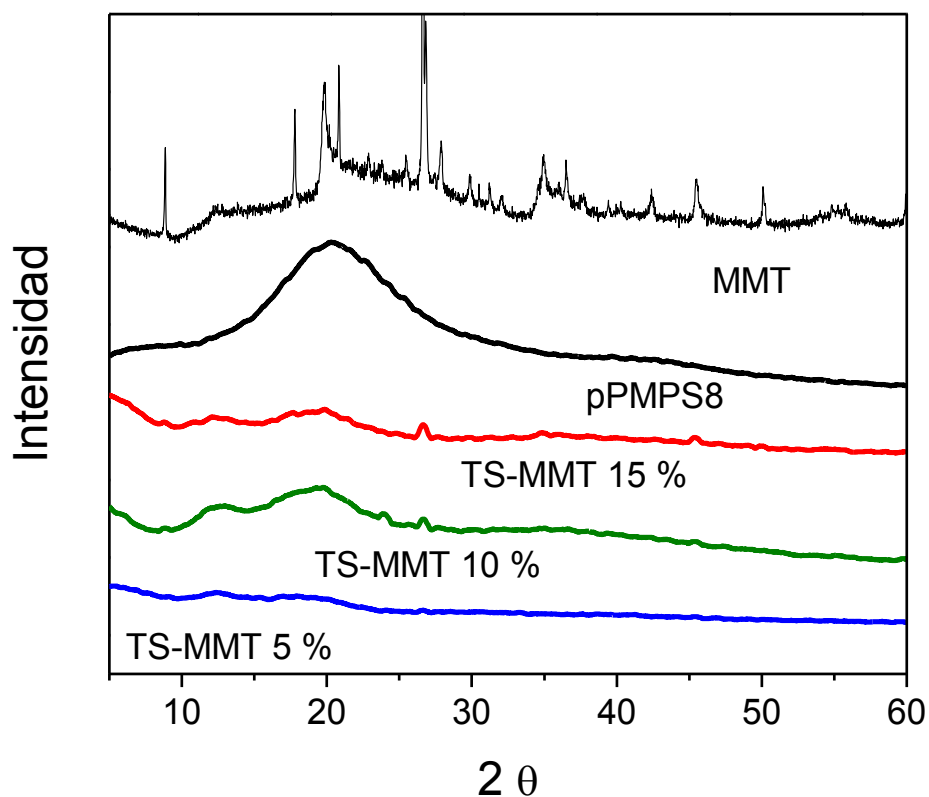


Figura 20. Difractogramas de los materiales a base de polímero funcionalizado, MMT, sal y líquido iónico.

Conductividad iónica de sistemas ternarios a base de polímero funcionalizado y MMT

Se determinaron las conductividades iónicas de los materiales ternarios. El copolímero mostró una conductividad de 3.86×10^{-5} S/cm, mientras que la conductividad del sistema TS-MMT al 5 %, fue de 4.25×10^{-4} S/cm a 25 °C.

Como se muestra en la Tabla 6, a medida que aumenta la cantidad de arcilla en el sistema, la conductividad de los materiales disminuye; dicho comportamiento ha sido reportado previamente, dando lugar a propuestas en las que se plantea que las concentraciones óptimas de nanopartículas para mejorar las propiedades de conducción de los polímeros electrolitos se encuentra en el intervalo 1-3 % en peso.

Con base en los resultados obtenidos (alta conductividad y estabilidad térmica para el sistema TS-MMT 5 %), este material resulta un potencial candidato para ser empleado como polímero electrolito en un dispositivo de almacenamiento de energía.

Tabla 6. Conductividades iónicas de sistemas ternarios a base de polímero funcionalizado y MMT.

Muestra	Conductividad (Scm^{-1}) a 25 °C	Conductividad (Scm^{-1}) a 50 °C
TS-MMT 5 %	4.25×10^{-4}	8.76×10^{-4}
TS-MMT 10 %	6.12×10^{-5}	1.28×10^{-4}
TS-MMT 15 %	6.58×10^{-6}	4.34×10^{-5}

En la Figura 21 se muestra el comportamiento tipo Arrhenius de los materiales con arcilla, sal y líquido iónico donde se observa la dependencia de la conductividad iónica de los materiales en función de la temperatura.

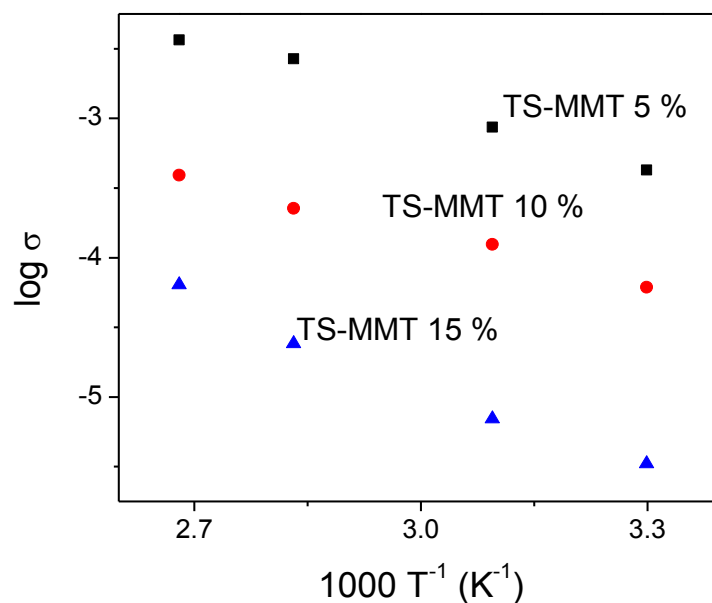


Figura 21. Gráfica tipo Arrhenius de los materiales a base de polímero funcionalizado, MMT, sal y líquido iónico.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron una serie de nanocompuestos con base en pPEGMA, dos estructuras inorgánicas distintas, la arcilla montmorillonita (MMT) y la zeolita ZSM-5 a distintas concentraciones. La adición de las nanopartículas mejoró las propiedades mecánicas, térmicas y de conducción iónica de los materiales, convirtiéndolos en potenciales candidatos para su aplicación en baterías de ion litio.

Se sintetizaron y caracterizaron nanocompuestos binarios y ternarios con la sal de litio (LiTFSI) y el líquido iónico (PYR₁₁TFSI). El líquido iónico, además de contribuir a la conductividad iónica del sistema, funcionó como plastificante, mejorando las propiedades de manipulación de los materiales.

Con base en los resultados obtenidos y los publicados por otros autores, se propuso un mecanismo para explicar por qué la adición de las nanopartículas y el líquido iónico mejoran la conductividad iónica. Este mecanismo consiste en que las galerías de la MMT permiten el acceso a su interior de los iones litio, así como los iones PYR₁₁⁺, aumentando la conducción iónica, mientras que los canales de la ZSM-5 no permiten el acceso de los iones PYR₁₁⁺ debido a su tamaño.

Se aplicaron los polímeros electrolitos nanoestructurados formulados en una celda electroquímica y se realizaron los ciclos de carga y descarga. El material definido como TN-MMT mostró un adecuado desempeño en cuanto a su conductividad iónica a temperatura ambiente (10^{-4} Scm^{-1} a 30 °C) así como propiedades mecánicas que le permitieron ser autoportable, abriendo la posibilidad de aplicarlo como nanocompuestos electrolitos en baterías de ion litio.

PERSPECTIVAS

La adición de las nanopartículas en los polímeros electrolitos mejoró significativamente las propiedades mecánicas y de conducción de los materiales. Es deseable un mejor entendimiento de los distintos mecanismos de interacción de las nanopartículas adicionadas con el entorno químico que las rodea, en ese sentido, parece que por medio de un meticuloso análisis por medio de la técnica EIS sería posible explicar de manera precisa los fenómenos involucrados en éstas interacciones.

Con respecto a la aplicación de los materiales en una celda electroquímica, para el ciclado del material ternario a base de pPEGMA (TS-MMT), se propone preparar los cátodos empleando el mismo material como “aglomerante” (sustituyendo el PVdF) para mejorar la compatibilidad cátodo-electrolito y obtener un mejor desempeño.

Con respecto a los materiales funcionalizados con el grupo sulfobetáínico, es necesario continuar con la caracterización fisicoquímica y electroquímica con la finalidad de entender los fenómenos involucrados cuando el polímero electrolito presenta cargas netas.

ANEXO I

Resultados de éste trabajo de maestría fueron presentados en:

1. Congreso Internacional “Frontiers in polymer science”.

Frontiers in polymer science. Nanocomposites for battery applications as polymer electrolytes.

Alfonso Mayrén², Judith Cardoso¹, Issis Romero-Ibarra², Dora Nava¹, and Ignacio González².

1 Departamento de Física. DCBI, UAMI. 2 Departamento de Química. DCBI, UAMI. 20-22 May 2015,

Riva del Garda, Italy. Modalidad póster.

Polymer Electrolytes Nanostructured with MMT and ZSM-5
Alfonso Mayrén¹, Issis C. Romero-Ibarra², Dora Nava¹, Ignacio González² and Judith Cardoso^{2*}
 1. Chemistry Department, 2. Physics Department, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, A. P. 55-534, México, D.F. 09340.

ABSTRACT
 The synthesis and characterization of nanocomposites were carried out using PEGMA, LiTFSI and ionic liquid with different concentration of MMT and ZSM-5 (1, 3 and 5wt%). The structural and microstructural characterization were analyzed using WAXS, SEM and TEM. The thermal properties were determined by TGA and DSC and ionic conductivity were obtained by EIS. The ternary system with 5 wt% of MMT showed the highest ionic conductivity $3.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. Finally, the possible ionic conductivity mechanism is discussed for these type of nanocomposites.

AIM
 Synthesis and physicochemical characterization of nanostructured polymer electrolyte, based on derivative of methacrylic acid.

EXPERIMENTAL PART

1) Synthesis of nanocomposites
 Experimental methods to prepare nanocomposites: 1) Synthesis of inorganic fillers (MMT and ZSM-5), 2) Synthesis of polymer matrix (PEGMA), 3) Synthesis of ionic liquid (LiTFSI), 4) Synthesis of salt (LiPF₆), 5) Synthesis of ionic liquid (PYR₄TFSI), 6) Synthesis of nanocomposites.

2) Methodology for obtaining the binary and ternary systems
 Nanocomposite (Inorganic) + LiTFSI (Electrolyte) + [PYR₄TFSI] (Electrolyte) = Ternary system

3) Physicochemical characterization
 Thermograms of nanocomposites: TGA and DSC plots showing weight loss and glass transition temperature (T_g) for different samples.

4) Thermal properties of nanocomposites

Method	PEGMA		LiTFSI		PEGMA		LiTFSI	
	T _g (°C)	Wt. loss (%)	T _g (°C)	Wt. loss (%)	T _g (°C)	Wt. loss (%)	T _g (°C)	Wt. loss (%)
I	2.2	8.1	190	18.8	2.2	8.1	190	18.8
II	2.2	8.1	174	19.2	2.2	8.1	171	18.5
III	2.2	8.1	166	17.5	2.2	8.1	166	17.5
IV	2.2	8.1	162	17.8	2.2	8.1	170	18.2

5) Ionic Conductivity of nanocomposites obtained using EIS

Nanocomposite	$\sigma(25^\circ\text{C})$ (S/cm)	$\sigma(30^\circ\text{C})$ (S/cm)	T _g (°C)
PEGMA	7.5×10^{-5}	2.8×10^{-4}	-40
NA	6.4×10^{-5}	2.1×10^{-4}	-47
NA-Salt+ IL	3.3×10^{-4}	8.4×10^{-4}	-58
IZ	ND	ND	-44
IZ-Salt+ IL	3.3×10^{-4}	1.8×10^{-3}	-59

6) Nyquist and Arrhenius plot of binary nanocomposites system (salt and IL)
 Nyquist plots showing impedance spectra and Arrhenius plots showing the temperature dependence of ionic conductivity.

7) Mechanism of Conductivity
 Schematic diagram illustrating the proposed mechanism of ionic conduction through the polymer matrix and inorganic fillers.

RESULTS AND DISCUSSION

1) Structural characterization
 WAXS patterns of nanocomposites with inorganic intercalated fillers, showing characteristic peaks for MMT and ZSM-5.

2) FTIR Spectra for studied systems
 FTIR spectra showing characteristic absorption bands for the polymer matrix and inorganic fillers.

Conclusion
 It was synthesized and characterized nanocomposites based on two different inorganic structures: clay montmorillonite (MMT) and a zeolite (ZSM-5) using pPEGMA as polymer matrix. It was also formulated with a salt lithium (LiTFSI) and ionic liquid (PYR₄TFSI). The systems with 5wt% inorganic filler content exhibit good mechanical and thermal properties. These nanocomposites were applied as a nanocomposite electrolyte in a electrochemical cell. Both nanocomposites showed a T_g around -46 °C. The ionic conductivity [at 25 °C] was 10^{-4} S/cm and 10^{-3} S/cm for MMT and ZSM-5 respectively.

2. XXVIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México. San Miguel de Allende, Guanajuato, México, 2015. **Alfonso Mayrén**, Issis Romero-Ibarra, Dora Nava, Judith Cardoso. Influencia de nanopartículas inorgánicas en la conductividad iónica de polímeros electrolitos. Modalidad Oral.
3. XXVIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México. San Miguel de Allende, Guanajuato, México, 2015. **Alfonso Mayrén**, Judith Cardoso, Issis Romero-Ibarra. Copolímero de pPEGMA/sulfobetaina como base para nanocompuestos poliméricos. Modalidad Poster.
4. Artículo: J. Cardoso, **A. Mayrén**, I.C. Romero-Ibarra, D. Nava and J. Vázquez-Arenas. Nanocomposites based on poly (ethylene glycol methacrylate), MMT and ZSM-5 formulated with LiTFSI and PYR₁₁TFSI for Li-ion batteries. RSC Advances. 2016, 6, 7249-7259.

RSC Advances



PAPER



Cite this: RSC Adv., 2016, 6, 7249

Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(poly(ethylene glycol)methacrylate), MMT or ZSM-5 formulated with LiTFSI and PYR₁₁TFSI for Li-ion batteries[†]

J. Cardoso,^a A. Mayrén,^b I. C. Romero-Ibarra,^c D. P. Nava^a and J. Vazquez-Arenas^{*b}

Novel poly(poly(ethylene glycol)methacrylate) (pPEGMA) nanocomposite electrolytes (NE) based on montmorillonite (MMT) and zeolite (ZSM-5) with lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide salt (LiTFSI) and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (ionic liquid, PYR₁₁TFSI) are synthesized using two different routes. Sonication technique is successfully used to introduce the fillers into the polymer matrix, provide uniform dispersion and shatter aggregates of nanofillers to ensure a polymer amorphous structure. The influence of the inorganic particle content (1, 3 and 5 wt%) and filler structure are discussed in terms of their thermal and morphological properties. SEM and TEM techniques reveal an efficient embedding of the fillers into pPEGMA, whereas analyses conducted with TGA/DSC, FTIR and XRD showed that for the binary systems BN-MMT and BN-ZSM-5 containing LiTFSI, the morphology of pPEGMA results into a crosslinking amorphous matrix where Li⁺ ion motion is hindered. This behavior stems from a strong interaction between the surface of the anionic nanofiller with methylene (CH₂) groups from pPEGMA, and particularly anionic nanofiller with Li⁺. The addition of ionic liquid (IL) PYR₁₁TFSI to ternary systems TN-MMT and TN-ZSM-5 abates the aforementioned interactions and leads to an increase of the interfacial layer separation, which grants flexibility to the polymer chains. These effects stem significantly enhancements in the ionic conductivities of TN-MMT (4.0 × 10⁻⁴ S cm⁻¹) and TN-ZSM-5 (9.4 × 10⁻⁶ S cm⁻¹) at 30 °C. The lower conductivity obtained for TN-ZSM-5 in comparison to TN-MMT is explained by considering that the introduction of (PYR₁₁)⁺ to the host channels is blocked, since (PYR₁₁)⁺ is larger compared to the diameter channel of ZSM-5 (≈ 0.56 nm), whereby only Li⁺ ions outside ZSM-5 can be efficiently transferred. Anisotropic conductivity is exhibited for these NE occurring by hopping motion through the formation of a weak coordination shell formed between ether oxygen and carbonyl oxygen from pPEGMA chain. These materials present adequate morphological, thermal and mechanical properties, and a significant enhancement of Li⁺ ion conductivity for green materials at room temperature to be considered as potential NE for Li-ion batteries.

Received 5th October 2015
Accepted 7th January 2016DOI: 10.1039/c5ra20620k
www.rsc.org/advances

REFERENCIAS

- [1] B. Scrosati B. y Garche J., (2010) Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195, 9, 2419–2430.
- [2] Van Schalkwijk W. y Scrosati B. (2002) *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [3] Koksang R, Olsen I., y D. Shackle (1994) Review of hybrid polymer electrolytes and rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 69, 320–335.
- [4] Yi F., Yang X., Li Y. y Fang S. (1999) Synthesis and ion conductivity of poly(oxyethylene) methacrylates containing a quaternary ammonium group. *Polymer Advances Technology*, 10, 473–475.
- [5] Yang C, Wei H., Guan L., Guo J., Wang Y, Yan X, Zhang X., Wei S, y Guo Z (2015) Polymer Nanocomposites for Energy Storage, Energy Saving and Anticorrosion. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 14929–14941.
- [6] Di Noto V., Lavina S., Giffin G., Negro E y Scrosati B. (2011) Polymer electrolytes: Present, past and future. *Electrochemical Acta*, 57, 4–13.
- [7] Xue Z., He D y Xie X (2015) Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 19218– 19253.
- [8] Mejía A., García N., Guzmán J. y Tiemplo P (2013) Confinement and nucleation effects in poly(ethylene oxide) melt-compounded with neat and coated sepiolite nanofibers: Modulation of the structure and semicrystalline morphology. *Journal of European Polymer*, 49, 118–129.
- [9] Shen Z., Simon G. y Cheng Y (2003) Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites. *Journal European Polymer*, 39, 1917–1924.
- [10] Cameron D., Bissessur R. y Dahn D (2012) Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol amine) electrolytes and nanocomposites based on graphite. *Journal of European Polymer*, 48, 1525–1537.
- [11] Devaux D., Bouchet R., Glé D. y Denoyel R (2012) Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes: Effect of temperature, molecular weight and end groups. *Solid State Ionics*, 227, 119–127.
- [12] Bruce P., Campbell S., Lightfoot P. y Mehta M (1995) Polymer electrolytes: structure and electrode processes. *Solid State Ionics*, 78, 191–198.
- [13] Dupon R., Papke B., Ratner M., Whitmore D. y Shriver D (1982) Influence of ion pairing on cation transport in the polymer electrolytes formed by poly(ethylene oxide) with sodium tetrafluoroborate and sodium tetrahydroborate. *Journal of American Chemistry Society*, 104, 6247–6251.

- [14] Niitani T., Shimada M., Kawamura K., Dokko K., Rho Y. y Kanamura K (2005) Synthesis of Li-ion conductive PEO-PSt block copolymer electrolyte with microphase separation structure. *Electrochemistry Solid-State Letters*, 8, A385–A388.
- [15] Kim S., Kim D., Lee A., Sohn H., Wie J., Nguyen N., Mackay M. y Lee J (2012) Organic/inorganic hybrid block copolymer electrolytes with nanoscale ion-conducting channels for lithium ion batteries. *Macromolecules*, 45, 9347–9356.
- [16] Giles J., Gray F., MacCallum J. y Vincent C (1987) Synthesis and characterization of ABA block copolymer-based polymer electrolytes. *Polymer*, 28, 1977–1981.
- [17] Khan I., Fish D., Delaviz Y. y Smid J (1989) ABA triblock comb copolymers with oligo(oxyethylene) side chains as matrix for ion transport. *Die Makromolekulare Chemie*, 190, 1069–1078.
- [18] Stephan A. y Nahm K (2006) Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Polymer*, 47, 5952-5964.
- [19] Aricó A., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J. y Schalkwijk W (2005) Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 366-377.
- [20] Lopes A., Martins P. y Lanceros-Mendez S (2014) Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends. *Prog. Surf. Sci.*, 89, 239–277.
- [21] Mogurampelly S. y Ganesan V (2015) Effect of Nanoparticles on Ion Transport in Polymer Electrolytes. *Macromolecules*, 48, 2773–2786.
- [22] Cheng S., Smith D., Pan Q., Wang S. y Christopher Y (2015) Anisotropic ion transport in nanostructured solid polymer electrolytes. *RSC Advances*, 5, 48793–48810.
- [23] Ní'mah Y., Cheng M., Cheng J. y Rick J (2015) Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO₂/PEO/NaClO₄ for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 278, 375–381.
- [24] Oriankhi C. (2000) Polymer Nanocomposition Approach to Advanced Materials. *Journal of Chemical Education*, 77, 1138–1146.
- [25] Weckhuysen B. y Yu J (2015) Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Review*, 44, 7022– 7024.
- [26] Yuan Z y Liang F (2014) Photoreactions in Amphiphilic Microreactors with "Soft" Cavities: Controlling Product Selectivity in Solution. *Current Organic Chemistry*, 18, 2016–2036.
- [27] Wang Z., Yu J. y Xu R (2012) Needs and trends in rational synthesis of zeolitic materials. *Chemistry Society Review*, 41, 1729– 1741.
- [28] Khanmirzaei M. y Ramesh S (2014) Nanocomposite polymer electrolyte based on rice starch/ionic liquid/TiO₂ nanoparticles for solar cell application. *Measurement*, 58, 68–72.

- [29] Shalu, Singh V. y Singh R (2015) Development of ion conducting polymer gel electrolyte membranes based on polymer PVdF-HFP, BMIMTFSI ionic liquid and the Li-salt with improved electrical, thermal and structural properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 7305–7318.
- [30] Fisher H (2003) Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Mater. Sci. Eng., C*, 23, 763–772.
- [31] Huber B., Rosstruker L., Sundermeyer J. y Roling B (2013) Ion transport properties of ionic liquid-based polyelectrolytes. *Solid State Ionics*, 247–248, 15–21.
- [32] Cortés H., Martínez P. y Valencia H (2006) *Fundamentos de cristalografía*. Ediciones Elizcom.
- [33] Balart R (2003) *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Editorial UPV.
- [34] Sandoval A., Rodríguez E. y Fernández A (2005) Application of analysis by differential scanning calorimetry (DSC) for the characterization of the modifications of the strach. *Dyna*, 146: 45-53.
- [35] Teophanides T (2012) *Infrared spectroscopy; materials science, engeneering and technology*. InTech.
- [36] Hernández M. y Cedeño L (2014) *Caracterización de catalizadores*. Academia de Catálisis de México.
- [37] Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G. y Laub D (2010) *Sample preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*. Springer.
- [38] Cottis R. y Turgoose S (1999) *Electrochemical Impedance and Noise*. Editor NACE International.
- [39] Sengwa R., Choudhary S. y Dhatarwal P (2015) Influences of ultrasonic and microwave-irradiated preparation methods on the structural and dielectric properties of (PEO-PMMA)-LiCF₃SO₃ – x wt% MMT nanocomposite electrolytes. *Ionics*, 21, 95–109.
- [40] Xi J., Qiu X. y Chen L (2006) PVDF–PEO/ZSM-5 based composite microporous polymer electrolyte with novel pore configuration and ionic conductivity. *Solid State Ionics*, 177, 709–713.
- [41] Manoratne C., Rajapasque R. y Dissanayaque M (2006) Ionic Conductivity of poly(ethylene oxide) (PEO)-montmorillonite(MMT) Nanocomposites Prepared by Intercalation from Aqueous Medium. *International Journal of Electrochemistry Science*, 1, 32–46.
- [42] Prasanth R., Shubha N., Hng H. y Srinivasan M (2013) Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries. *Journal of European Polymer*, 49, 307–318.

- [43] Echeverri M., Kim N. y Kyu T (2012) Ionic Conductivity in Relation to Ternary Phase Diagram of Poly(ethylene oxide), Succinonitrile, and Lithium Bis(trifluoromethane)sulfonimide Blends. *Macromolecules*, 45, 6068–6077.
- [44] Chen H. y Chang F (2001) The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay. *Polymer*, 42, 9763–9769.
- [45] Jacob M., Hackett E y Giannelis P (2003) From nanocomposite to nanogel polymer electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1–5.
- [46] Xie H. y Liu Y (2001) Synthesis, characterization, and properties of amphiphilic poly(ethyl acrylate) with uniform polyoxyethylene grafts. *Journal Appl. Polymer Science*, 80, 903–912.
- [47] García M., Mpeko J., Ruiz S., Fernández F., Rodríguez G., Delgado A. y Inastrilla Y (2003) An elementary picture of the dielectric spectroscopy in solids: physical basis. *Journal of Chemical Education*, 80, 1062–1074.
- [48] García-Sánchez M., Fernández N., Martínez-Sarrión M., Mestres L., Santana G. y Ruiz-Salvador R (2012) Chemical insertion in the perovskite solid solutions $\text{Pr}_{0.5+x}\text{Li}_{0.5-3x}\text{Bi}_y\text{Ti}_{2-x}\text{TiO}_3$: Implications on the electrical properties. *Mater. Sci. Eng., B*, 177, 563–569.
- [49] Miyamoto T. y Shibayama K (1973) Free-volume model for ionic conductivity in polymers. *Journal of Applied Physics*, 44, 5372–5376.
- [50] Ratner M y Nitzan A (1989) Conductivity in polymer ionics. Dynamic disorder and correlation. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, 19–42.