

Obtención de Nanocompositos como soporte de electrolitos para Baterías de Litio

Rocha J, Cardoso J y Montiel R

Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,
México, D.F. 09340

jcam@xanum.uam.mx

1. Resumen

La aplicación de los materiales poliméricos en el diseño de baterías de alta densidad eléctrica, bajo peso y tamaños pequeños, ha tenido recientemente un gran auge. Así, se han empleado a los polímeros iónicos como soportes de electrolito, ya sea en estado seco o geles. En este trabajo presentamos la obtención de nanocompositos para esta aplicación, utilizando polímeros N,N-dimetilaminoetilmetacrilato protonado (PDAEMMH) con arcilla nanoestructurada tipo montmorillonita (MMT) y funcionalizadas con dos diferentes surfactantes (con grupos alquilamonio, $C_{14}NH_4^+$ y sulfobetaina, C10SB). La cantidad de arcilla fue de 1, 3, 5% y se incorporó en soluciones acuosas. Los nanocompositos obtenidos fueron caracterizados por TGA, DSC, DEA, DMA, HRTEM y RX. Se encontró que la arcilla inhibe el mecanismo de conducción iónica pero mejora las propiedades mecánicas. El mejor valor de la conductividad fue de 1×10^{-4} S/cm a 35°C y 10^5 Hz para el nanocomposito de PDAEMMH y MMT al 3%.

2. Introducción

El gran reto para generar baterías de alta energía es el desarrollo de sistemas que sean amigables con el medio ambiente, como es el caso del uso de los polímeros conductores y electroactivos [1]. Debido al mejoramiento en las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de nanocompositos de polímeros y arcillas de silicatos del tipo montmorillonita (MMT), se ha logrado encontrar una serie de aplicaciones de estos materiales [2]. La montmorillonita tipo smectico, básicamente se puede representar como lamelas de alúmina octahédrica conformadas entre dos capas tetrahédicas de silicato. Este arreglo presenta una carga negativa en la superficie de la lamela, la cual absorbe cationes tales como iones sodio [2,5]. La alta hidrofobicidad de las lamelas de la MMT, la modificación de la arcilla con surfactantes de cadena larga y las interacciones con un polímero iónico huésped, permite su intercalamiento mejorando la dispersión entre estos sistemas. Wang y colaboradores [3], encontraron que la conductividad iónica y la constante dieléctrica de pérdida en películas de PSAN se incrementan al aumentar el contenido de arcilla, por el contenido de sodio de las arcillas utilizadas. El objetivo de este trabajo es producir nanocompositos con polímeros

iónicos con 1-5% de MMT, usando dos tipos de surfactantes, caracterizarlos y determinar sus propiedades dieléctricas para su posible uso como soportes de electrolitos en baterías de litio.

3. Condiciones Experimentales

3.1 Preparación de muestras

El monómero N,N-dimetilaminaetilmetacrilato (DMAEM) previamente destilado a presión reducida (84°C/15 mmHg) se polimerizó con AIBN como iniciador de radicales en nitrógeno a 70 °C por 20 h. Rend: 92%. El polímero se disolvió en benceno y precipitó con hexano frío; se filtró y secó en un horno de vacío a 50 °C por 24 h. El polímero se disolvió en una solución 1M de HCl para obtener el polímero PDMAMM protonado (PDAEMMH),

3.2 Formación de los nanocompositos

La MMT tiene un grado de intercambio iónico de 135 meq/100g (Aldrich). La arcilla se modificó con un surfactante (con ión amonio, $C_{14}NH_4^+$ o con sulfobetaina $C_{10}SB$) en solución acuosa. Se dispersó esta arcilla en 10 ml de agua destilada, se adicionó el PDAEMMH, dejándolo en agitación hasta obtener una mezcla homogénea a temperatura ambiente. Se secó en un horno a 40°C. Se caracterizó como películas obtenidas por casting de soluciones acuosas.

3.3 Caracterización de los materiales

El espectro de FTIR del polímero sintetizado fue obtenido con un aparato de FTIR (Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System Model 1600), en pastillas de KBr. El comportamiento térmico fue determinado con un aparato DSC (TA Instrument) unido a un microprocesador Thermal Analyzer 2100 y una Termobalanza (Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. El análisis de Rayos X fue realizado en un difractómetro Philips PW1140/ utilizando la radiación de $Cu_{K\alpha}$ a 40 kV y 30 mA. La estructura de los nanocompositos fue determinada por TEM y sus propiedades dieléctricas con un Analizador Dieléctrico (DEA, TA Instrument).

4. Resultados y Discusión

En el espectro de FTIR del PDMAMM (no mostrado), se observaron las señales (cm^{-1}): en el intervalo de 3000-2700 la vibración stretching del enlaces C-H de los grupos metilo y metileno alifáticos; en 2800 la vibración stretching del enlace N-CH₃; en 1720 la vibración stretching del grupo C=O del éster; en 1456 debido a la vibración fuera del plano de C-H y en 1176 cm^{-1} a vibración de O-C del éster.

En la Figura 1 se muestra las imágenes de TEM de alta resolución de dos nanocompositos con 3 % de arcilla, un modelo con 2 superceldas de montmorilonita intercalada en el compuesto. En la imagen A se observa claramente las capas de la arcilla como

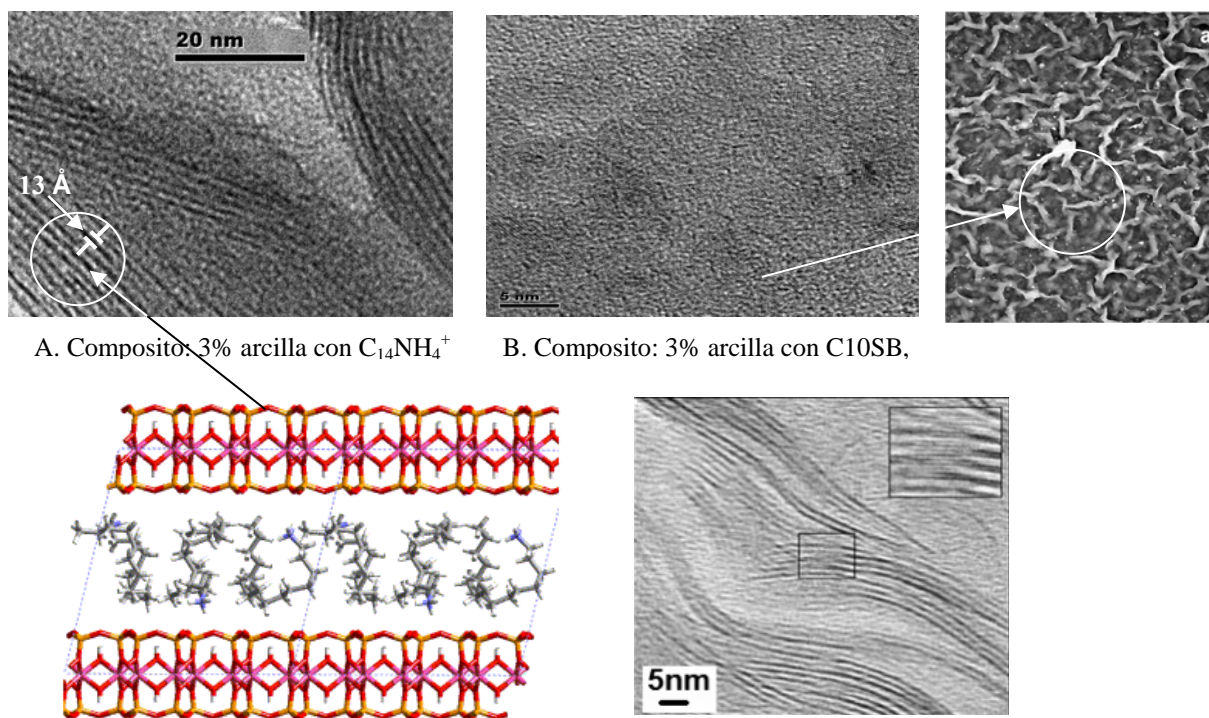


Figura 1. Microfotografías de dos compositos con PDMAMMH y 3 % de arcilla funcionalizada.

líneas brillantes y oscuras en contraste consecutivo (estructura de capas o laminar) y la comparación con la imagen TEM de otros autores [8]. El espaciamiento d_{001} puede ser medido directamente de los tactoides perpendiculares al haz, dando un valor promedio de $d_{001} \approx 13 \text{ \AA}$ el cual concuerda con los datos de Rayos X ($d_{001} \approx 26 - 12 = 14 \text{ \AA}$). La figura 1B también muestra los agregados de arcilla dispersados al azar en la matriz polimérica, sin una orientación preferencial. Por Rayos X se encontró el ensanchamiento de uno de los picos de difracción, poco visible en la Figura 2, se asocia esto a un desorden en el arreglo de las moléculas huéspedes y por lo tanto una indicación de un colapso local en la estructura, es decir, un fuerte desorden o distorsión e inhomogeneidad en el interlaminado[6].

En la Tabla 1 se resumen todos los datos de la caracterización de RX y las propiedades térmicas y dieléctricas (σ). La T_g se incrementan hasta 24°C para el nanocomposito con arcilla/ $C_{14}NH_4^+$, indicando una mejor interacción entre los componentes. La más alta

conductividad iónica la exhibe el nanocomposito de arcilla al 3%. En algunos nanocompositos no fue posible detectar la señal d_{001} en el refractograma. Hay un incremento en la temperatura de descomposición ($T_{d\text{ inicial}}$) en los nanocompositos con la arcilla y $C_{10}SB$ pero su σ se abate.

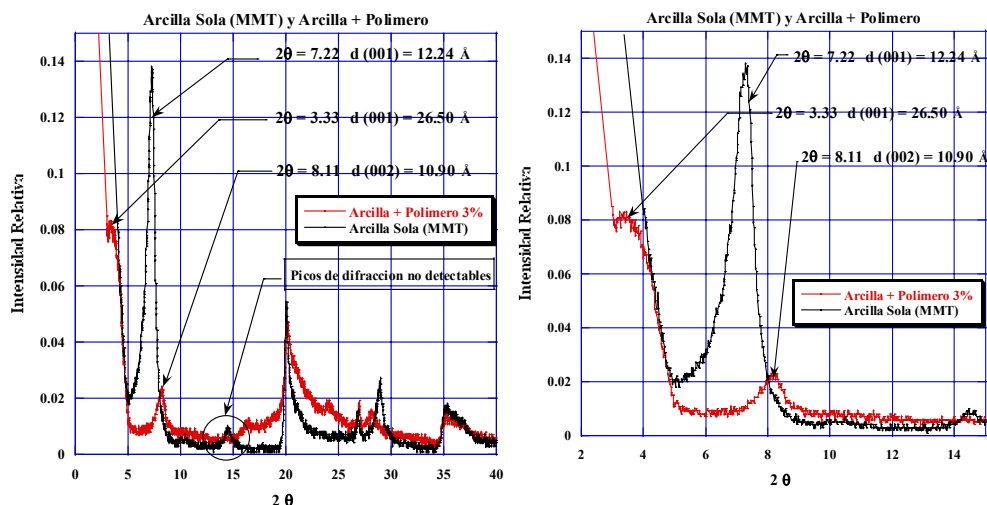


Figura 2. Grafica de Difracción de Rayos X de la Montmorilonita y un Arcilla Funcionarizada al 3%.

Tabla 1 Propiedades térmicas y dieléctricas de los nanocompositos con 3% de arcilla.

Material	% Arcilla	% H ₂ O	Tg (°C)	Td _{inicial} (°C)	Δd_{001} (Å)	Conductividad a 100 kHz			
						35°C	50	60°C	80°C
PMEMAH =P	--	15	50.7	170	--	1×10^{-9}	1.7×10^{-9}	1.6×10^{-9}	1.6×10^{-9}
P/arcilla/ $C_{14}NH_4^+$	1	14	47.8	183	-	9.6×10^{-7}	7.8×10^{-7}	4.4×10^{-7}	2.1×10^{-8}
P/arcilla/ $C_{14}NH_4^+$	3	13	74.8	177	-	1.8×10^{-6}	7.7×10^{-6}	1.1×10^{-5}	1.6×10^{-5}
P/arcilla/ $C_{14}NH_4^+$	5	15	63.1	165	-	2.7×10^{-7}	2×10^{-8}	1.5×10^{-8}	3×10^{-9}
P/arcilla/ $C_{10}SB$	1	14	35	225	10	1.8×10^{-7}	2×10^{-7}	7×10^{-8}	5×10^{-8}
P/arcilla/ $C_{10}SB$	3	10	67.4	211	14	6×10^{-10}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	9.1×10^{-10}
P/arcilla/ $C_{10}SB$	5	-	78	---	--	4.5×10^{-9}	6×10^{-9}	3.5×10^{-9}	1×10^{-9}
P/arcilla sola	3	---	63	---	--	1×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.1×10^{-4}

5. Conclusiones

Se obtuvieron nanocompositos con PDAEMMH en 3% de MMT, lográndose el intercalamiento en la muestras con un espaciamiento de las galerías laminares de hasta 14 Å. obtenido este resultado por el análisis de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión TEM. Los nanocompositos con 3% de arcilla mostró la mejor conductividad (1×10^{-4} S/cm).

6. Referencias

- [1] F. Croce, S. Panero, S. Passerini, b. Scrosati, *Electrochem. Acta* 1994, 39, 255.
- [2] X. Zhang, R. Xu, Z. Wu, C. Zhou. *Polym Int* 2003, 52,790.
- [3] A. Ranade; N. D'Sousa; C. Thellen; J.A. Ratto *Polymer International* 2005, 54, 875.

- [4] H.W. Wang; K.C. Chang; H.C. Chu *Polym Int* 2005, 54, 114.
- [5] M. Pospisil, A. Kalendova, P. Capkova, M. Valaskova. *J.Col Inter Sci*, 2004, 277, 154.
- [6] W. Dubbin, T. Goh, D. Oscarson, F. Hawthorne, *Clays and Clay Minerals*, 1994, 42, 331.
- [7] M. Yoonessi, H. Toghiani, T. Daulton, J. Lin, U. Pittman ,*Macromolecules* 2005, 38, 818.