

## Nanocompositos como Polímeros Electrolitos

Cardoso, J. y Montiel R

Área de Polímeros, Depto. de Física, DCBI Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,  
México, D.F. 09340  
[jcam@xanum.uam.mx](mailto: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 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 montmorinolita (MMT) y funcionalizadas con dos diferentes surfactantes (con grupos alquilamonio y sulfobetaina). 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, TEM 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  $1 \times 10^{-4}$  S/cm. a  $35^{\circ}\text{C}$  y  $10^5$  Hz para el nanocomposito de PDAEMMH y MMT al 3%.

### 2. Introducción

La gran demanda de energía eléctrica a nivel mundial ha sobrepasado las expectativas que se estimaban para el inicio de este siglo y se espera que estos requerimientos se dupliquen antes de 30 años. 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]. Los nanocompositos formados por polímeros y arcillas de silicatos del tipo montmorilonita (MMT) han encontrado una amplia variedad de aplicaciones debido al mejoramiento en sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera [2]. La montmorilonita tipo esméctico, es un mineral hidratado de alúmina y silicato cuyas lamelas son construidas de capas de alúmina octaédrica conformadas entre dos capas tetraédricas de silicato. Este arreglo presenta una carga negativa en la superficie de la lamela, la cual absorbe cationes tales como iones sodio [2]. La alta hidroficidad de las lamelas de la MMT puede tener ventaja al intercalar a un polímero iónico, ya que existen interacciones iónicas entre ambos, las cuales ayudarían a mejorar la dispersión entre estos sistemas, auxiliado con la modificación de la arcilla con surfactantes de cadena larga. Wang y colaboradores [3] han demostrado que la conductividad iónica y la constante dieléctrica de pérdida en películas de PSAN se incrementaron conforme se incrementaba el contenido de arcilla, atribuyendo esta mejora al

contenido de sodio de las arcillas utilizadas. De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este trabajo es producir nanocompositos con polímeros iónicos con composiciones de 1-5% de MMT y utilizando 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 usado fue N,N-dimetilaminaetilmetacrilato (DMAEMA) purificado por destilación a presión reducida (84°C/15 mmHg). La polimerización radicalica fue en masa 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 HCl para obtener el polímero PDMAEMA protonado (PDMAEMAH), 10 ml de 1M HCl y se dejó agitando 72 h. en una relación 1:1 molar a TA y fue precipitada con etanol absoluto. El sólido resultante se lavó varias veces con agua destilada. Se dejó secar en estufa de vacío a 55°C por 2 días.

#### 3.2 Formación de los nanocompositos

La montmorilonita (MMT) empleada tiene un grado de intercambio iónico de 135 meq/100g (Aldrich). La arcilla fue modificada con un surfactante (con ión amonio,  $C_{14}NH_4^+$  o con una sulfobetaina  $C_{10}SB$ , dodecyldimethyl(3-sulfo-propyl) ammonium hydroxide, inner SALT, 98% Aldrich) y se dispersó en 10 ml de agua destilada y se adicionó 10 ml lentamente el PDMAEMAH disuelto en agua destilada, dejándolo a T ambiente en agitación hasta obtener una mezcla homogénea por 48h. El material se secó en un horno a 40°C hasta peso constante. El nanocomposito fue guardado en un desecador. Se obtuvieron películas para la determinación de su conductividad por casting.

#### 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  $\text{Cu}_{k\alpha}$  a 40 kV y 50 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 ( $\text{cm}^{-1}$ ): en el intervalo de 3000-2700 de la absorción de la vibración stretching del enlaces C-H de los grupos metilo y metileno alifáticos; en 2800 asociada con la vibración stretching del enlace N-CH<sub>3</sub>; en 1720 para la vibración stretching del grupo C=O del éster; en 1456 debido a la vibración fuera del plano de C-H y en  $1176 \text{ cm}^{-1}$  a vibración de O-C del éster. En la Figura 1 se muestran dos imágenes obtenidas de HRTEM de dos nanocompositos con 3 % de arcilla. Ambas microfotografías muestran un ordenamiento de lamelas de la arcilla implicando esencialmente un proceso de intercalación, aunque la muestra no es totalmente homogénea. Lamelas aisladas no fueron observadas indicativas de una exfoliación. El espaciamiento  $D_{001}$  puede ser medido directamente de los tactoides perpendiculares al rayo. Este da un valor promedio de  $D_{001}$  el cual concuerda con los datos de Dispersión de Rayos X. La figura 1B también muestra los agregados de arcilla dispersados al azar en la matriz polimérica, sin una orientación preferencial. En la Figura 1 se muestran imágenes de TEM de alta resolución de dos nanocompositos con 3 % de arcilla, un modelo mostrando 2 superceldas de montmorilonita intercalada en el composito. En la imagen A se observa las capas de la arcilla, capas básicas del silicato, visibles como líneas brillantes y oscuras características de una estructura laminar.

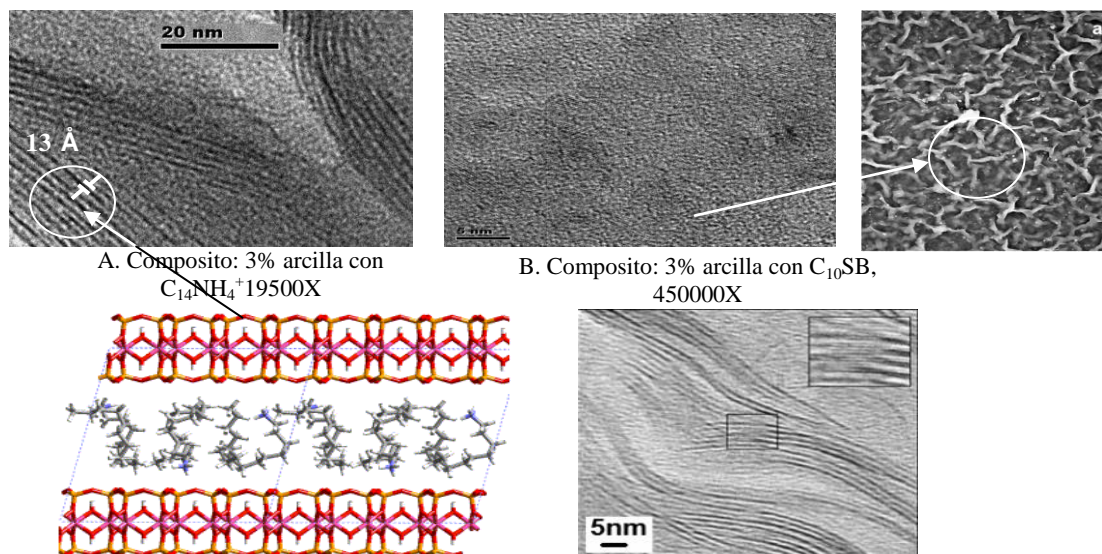
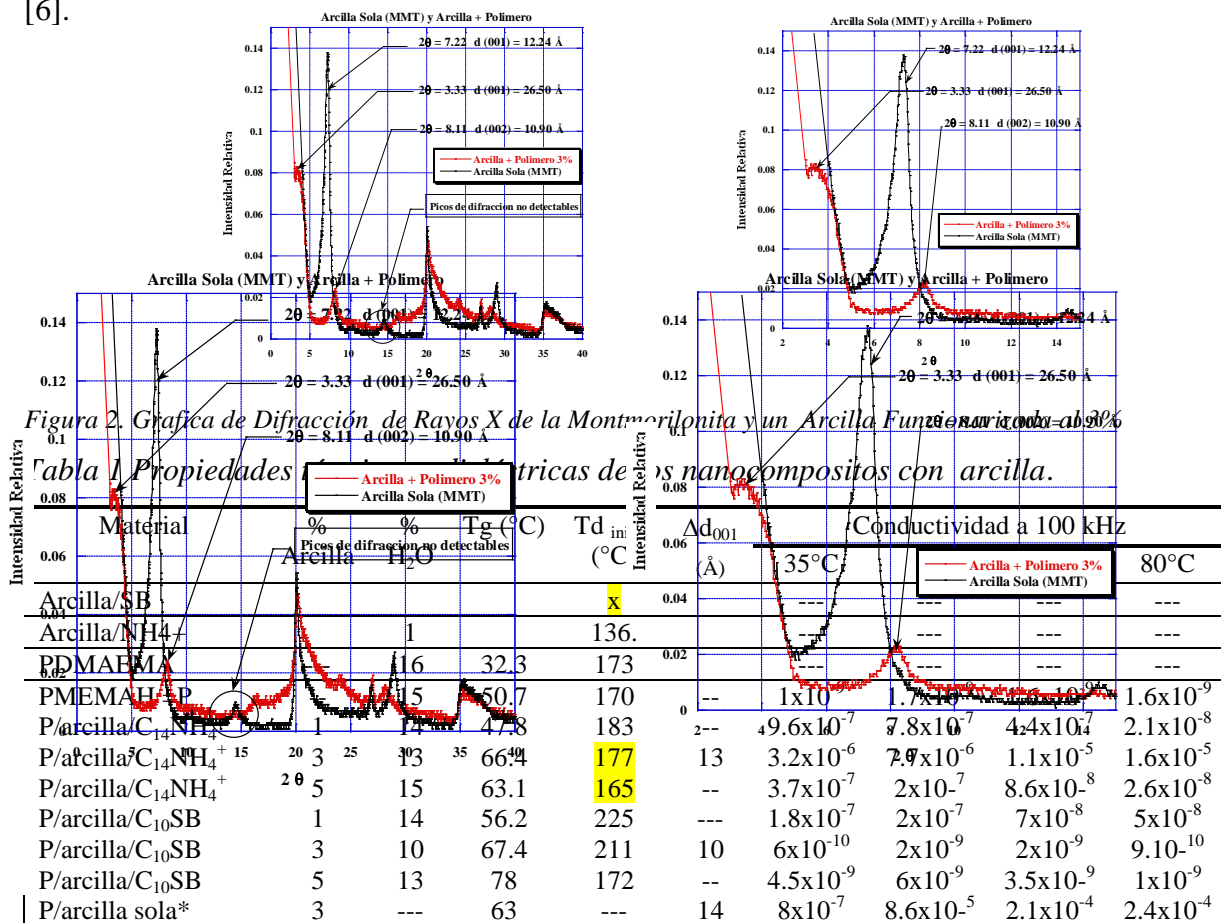


Figura 1. Microfotografías de dos compositos con PDMAMMH y 3 % de arcilla funcionarizada.

El espaciamento de capas se mide directamente en la imagen ( $D_{001} = 13 \text{ \AA}$ ), valor muy semejante con los datos de Rayos X en la zona de ángulo rasante, ( $D_{001} = 26 - 12 \approx 14 \text{ \AA}$ ). En **B** se muestra los agregados de arcilla dispersos en la matriz polimérica, sin una orientación preferencial. En la Figura 2, se observa la desaparición de uno de los picos de difracción, debido al desorden de las moléculas huéspedes es decir, un colapso local en el interlaminado [6].



\* determinada a 10kHz. Los valores de Tg se incrementan hasta 24.1 °C en el caso del nanocomposito con arcilla/C<sub>14</sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, indicando una mejor interacción entre los componentes.

## 5. Conclusiones

Se obtuvieron nanocompositos con PDMAEMMH en 3% de MMT, lográndose el Intercalamiento en la muestra con un espaciamento de las galerías de hasta 14 Å según fue confirmado por el análisis de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los nanocompositos con 3% de arcilla mostró la mejor conductividad (1x10<sup>-4</sup> S/cm).

**6. Referencias**

- [1] F. Croce, S. Panero, S. Passerini, b. Scrosati, *Electrochem. Acta* 1994, 39, 255.
- [2] A. Ranade; N. D'Sousa; C. Thellen; J.A. Ratto *Polymer International* 2005, 54, 875.
- [3] H.W. Wang; K.C. Chang; H.C. Chu *Polymer International* 2005, 54, 114.
- [4] W.E. Dubbin, Tee Boon Goh, D.W. Oscarson, y F.C. Hawthorne, *Clays and Clay Minerals*, Voi. 42, No. 3, 331-336, 1994.