

## Efecto del tipo de sal de litio en la conductividad de polímeros electrolitos.

Cardoso, J.<sup>1</sup>, Soria, O.<sup>2</sup>, Cruz, R.<sup>1</sup>, Vázquez, G.<sup>3</sup> González, I.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>UAM-I, Depto. Física, Área de polímeros.

<sup>2</sup>UAM-X, Depto. de Sistemas Biológicos, Área Obtención y Producción de Compuestos Orgánicos.

<sup>3</sup>Depto. de Química, CINVESTAV

<sup>4</sup>UAM-I, Depto de Química, Área de Electroquímica.

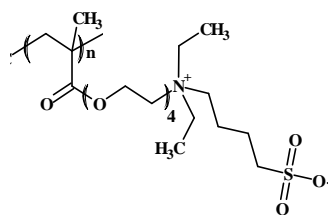
e-mail autor principal<sup>1</sup>: jcam@xanum.uam.mx

### 1. Resumen

La gran demanda de energía eléctrica a nivel mundial ha motivado el desarrollo de baterías de alta energía. En este contexto, el objetivo del trabajo es estudiar el efecto de dos tipos de sales ( $\text{LiCl}$  y triflato de  $\text{Li}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_4^-$ ) en la conductividad iónica de polímeros sulfobetaínicos. Éstos son anfólitos y pueden disociar cualquier tipo de sal. Se generaron soluciones sólidas en relación de 1:1 en mol, sin separación de fase. La  $T_g$  del polímero base fue de  $18 \pm 2^\circ\text{C}$  y de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  con las sales. La conductividad iónica está en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  S/cm a temperatura ambiente, dependiendo del tipo de sal y de la atmósfera durante las mediciones dieléctricas.

### 2. Introducción

El amplio desarrollo de los polímeros electrolitos en estado sólido se debe a sus diversas aplicaciones electroquímicas. Un área promisoría es la de baterías de litio en estado sólido. Los requerimientos para estos sólidos son: una alta conductividad iónica, una amplia ventana de estabilidad electroquímica, fácil procesabilidad y baja densidad. Adicionalmente, se esperan aceptables propiedades térmicas y mecánicas [1]. Para la construcción de dispositivos más pequeños, se han usado diferentes técnicas para la producción de los electrolitos sólidos poliméricos, tales como geles y polielectrolitos. De acuerdo a lo anterior, en este trabajo presentamos las propiedades conductoras iónicas de polímeros electrolitos del tipo sulfobetaínicos con 4 grupos etóxidos, PMBS-4, (ver Figura 1), incorporando sales de litio ( $\text{LiCl}$  y triflato de litio,  $\text{LiOTf}$ ), en relación 1:1, para su posible aplicación como soportes de electrolitos en una celda recargable de litio.



TGN-P

*Figura 1. Estructura del polímero electrolito del tipo sulfobetáínico, PMBS-4*

### 3. Condiciones Experimentales

#### 3.1 Preparación de muestras

El monómeros fue sintetizado de acuerdo a Cardoso et al. [2] y polimerizado en un horno de vacío a 60°C/50 mm Hg por 48 h, utilizando ACVA como iniciador. El polímero obtenido se disolvió en trifluoroetanol (TFE), se precipitó con acetona fría y se secó a 50°C. 1.0 g del polímero se disolvió con TFE y se adicionó LiCl ó triflato de litio (Aldrich) en proporciones equimolares. Se formaron películas sobre teflón utilizando esta solución.

El comportamiento térmico ( $T_g$ ) fue determinado en un aparato DSC (TA Instrument) y una Termobalanza (Td, descomposición inicial), (Perkin Elmer, Pyris 1) a 10 °C/min en  $N_2$ . El análisis de WAXS se realizó en un difractómetro Philips PW1140. Las propiedades dieléctricas se obtuvieron utilizando: en  $N_2$ , un Analizador Dieléctrico (DEA, TA Instruments) con frecuencias  $1-10^5$  Hz, en el intervalo de 30-90 °C; en atmósfera de aire, con un equipo de impedancias HP4192A y; en vacío, se utilizó una celda herméticamente cerrada, donde la muestra fue colocada entre dos electrodos de acero y conectada a un Potentiostato/Galvanostato, E&GG, PAR, modelo 283, acoplado con una analizador de respuestas de frecuencia (FRA) Solartron, modelo IF 1260; en este caso las mediciones de impedancias se hacen en el intervalo de frecuencias de 0.1Hz–300 kHz.

### 4. Resultados y discusión.

En la Tabla I se muestran los resultados de la caracterización y datos de conductividad ( $\sigma$ ), a dos temperaturas. La  $T_g$  de los polímeros con cantidades equimolares de sal aumentaron ligeramente, en contraste con la temperatura de descomposición. Td, que disminuyó en 23 °C, por la presencia de la sal. La adición del LiCl en las polisulfobetainas mostró un patrón de difracción típico de un material amorfo y un incremento en  $\sigma$  por al menos 2 órdenes de magnitud, debido al incremento de los portadores de carga. En aire, la  $\sigma$  se incrementó 100 veces con respecto a los valores en  $N_2$ , debido a la presencia del agua. la cual puede interactuar con el ión litio.

La conductividad iónica obtenida en vacío es presentada en la Figura 2, en el intervalo de temperaturas de 298 a 343 K. En la Figura 2, la resistencia iónica ( $R$ ) del polímero

electrolito puede ser obtenido fácilmente de la intercepción, a altas frecuencias, de la gráfica de Cole-Cole, en el eje real del punto de intercepción de la línea inclinada, y a altas temperaturas, el semicírculo casi desaparece. A temperatura ambiente (298 K), el espectro de impedancia presenta un círculo achatado, el cual representa la resistencia iónica del polímero polielectrolito en el intervalo de altas frecuencias y la línea inclinada a bajas frecuencias es la típica respuesta de los electrodos bloqueantes. [3] La conductividad iónica ac ( $\sigma$ ) del polímero electrolito puede ser calculada de acuerdo a la ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{AR} \text{ en donde } l \text{ es el espesor de la película y } A \text{ el área de la muestra.}$$

Tabla I. Caracterización térmica y dieléctrica del PMBS4/sal de litio

Materiales	Tipo de sal	atmósfera	Tg (°C)	Td inicial (°C)	Ea (eV) a 100kHz	Conductividad	
						100kHz 30°C	S/cm 50°C
PMBS4	----	N2	18	210	1.11	3.3E-7	6.9E-6
PMBS4	LiCl	N2	19	187	1.88	5.7E-5	1.6E-4
PMBS4	LiCl	aire	19	187	2.03	2.0E-3	2E-2
PMBS4	LiCl	vacío	19	187	1.74	1.0E-4*	6E-4*
PMBS4	LiOTf	aire	26	---	---	2.2E-4* a 25°C	---
PMBS4	LiOTf	vacío	26	---	0.48	2.5E-4*	7.6 E-4

\* se obtuvieron como conductividad de bulto con las gráficas Cole-Cole

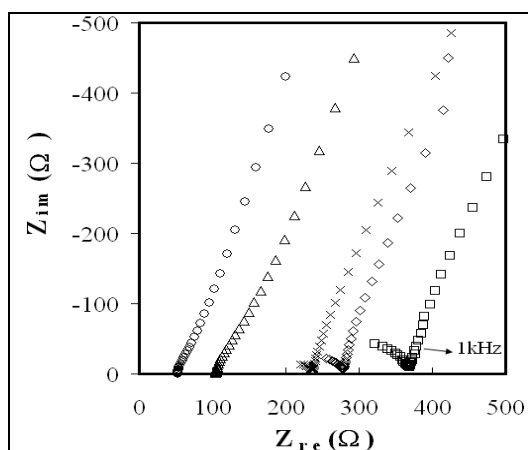


Figura 2. Espectros de impedancia del PMBS4/LiCl a (□) 298 K, (◇) 308 K, (x) 313 K, (Δ) 323 K y (o) 343 K.

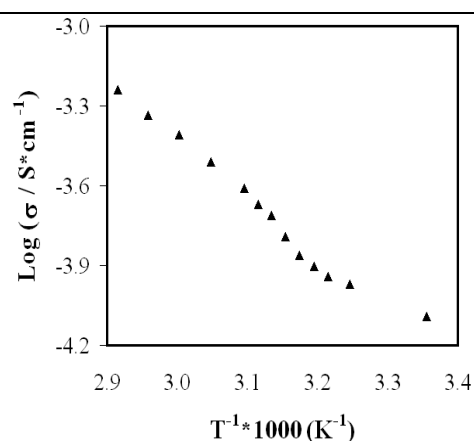


Figura 3: La conductividad iónica como función de la temperatura en vacío para PMBS4/LiCl

En la Figura 3 se muestra la dependencia de la conductividad iónica como función del inverso de la temperatura absoluta en vacío. La conductividad iónica se incrementa cuando la temperatura se eleva hasta alcanzar un valor de  $\sim 6 \times 10^{-4}$  S/cm a 343 K para el sistema PMBS-4/LiCl. La conductividad iónica presenta dos segmentos lineales. Uno de 298 a 308 K y de 308 a 343 K, respectivamente. Un cambio en la pendiente en el caso del polímero electrolito PEO-LiX, indica un cambio en el mecanismo de conducción [4]. El cambio indica una transición de un sólido amorfo a un líquido viscoso, con un mayor transporte de iones en el último caso. En el intervalo de 308 a 343 K, los datos se ajustaron al modelo de Arrhenius para determinar la  $E_a$  (eV) (ver Tabla I). De igual forma se muestran en la Tabla, los valores obtenidos de la conductividad dependiente de la frecuencia ( $\sigma(\omega)$ ) a 100 kHz para el PMBS4/LiCl en aire y atmósfera de nitrógeno (flujo de  $N_2$  de 500 ml/min) a dos temperaturas diferentes. En el caso de la sal de triflato, la diferencia en conductividad no es tan grande como en el caso del LiCl (donde varía 100 veces en magnitud), esto puede deberse a que la muestra de triflato se conservó todo el tiempo en el desecador y fue mínimo el tiempo que estuvo en contacto con el aire (caso contrario a la muestra de LiCl). En el caso del triflato se realizó la medición a 25°C e inmediatamente se sometió a vacío, realizándose las mediciones de la impedancia como función de la temperatura (ver Tabla I). Hay un pequeño incremento de la conductividad cuando la sal es LiOTf comparada con LiCl, debido a la mayor polarizabilidad de la primera, lo que ocasiona una mayor concentración de iones litio.

## 5. Conclusiones

Estos resultados muestran que las polisulfobetainas pueden ser consideradas como buenos candidatos para ser utilizados como soporte de electrolitos en una batería de ión litio, ya que disuelven hasta un mol de sales de litio, sin separación de fases y presentan altas conductividades iónicas del orden de  $10^{-4}$  S/cm en vacío y de  $10^{-2}$  S/cm en aire.

## 6. Referencias.

- [1] B. Huang, Z. Wang, L. Chen, R. Xue, F. Wang, Solid State Ion. (1996) 91, 279.
- [2] J. Cardoso, O. Soria, A. Huanosta, O. Manero, Polymer (2008). En revisión.

- [3] X. Li, S.L. Hsu, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 22 (1984) 1331.
- [4] G.B. Appetecchi, S. Scaccia, S. Passerni, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4448.