

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL ELECTROLITO  
POLIMÉRICO PEO/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na/PPG COMO FUNCIÓN DE LA  
HUMEDAD RELATIVA**

I. Delgado, M. Chacón, R. Castillo, R. Vargas.  
Universidad del Valle  
Departamento de Física  
A. A. 25360 Cali, Colombia

**RESUMEN**

Usando espectroscopía de impedancias se ha estudiado la conductividad iónica del electrolito polimérico poli (óxido de etileno)/trifluoro acetato de sodio con poli propileno glicol (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na/H[OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>OH) como función de la humedad relativa. La conductividad iónica de este sistema a temperatura ambiente varía entre  $1.12 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> y  $1.7 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> cuando la humedad relativa varía entre 30% y 90% respectivamente. Este comportamiento se explica en términos de la plastificación del polímero por la absorción de agua durante el tiempo que permanece expuesta a la humedad y por la disolución de iones en el agua. Mediante el proceso de fabricación del polímero en condiciones mejoradas puede ser útil como conductor iónico en baterías recargables o en sensores de humedad.

**INTRODUCCIÓN.**

Hay una fuerte influencia en la conductividad de polímeros electrolíticos por la presencia de agua en esta clase de materiales<sup>[1-4]</sup>. Estos polímeros pueden absorber humedad del medio ambiente o también por residuos de agua o de solvente utilizado para la preparación de la muestra<sup>[5,6]</sup>.

Es claro que la alta conductividad iónica en estos materiales, ocurre en la fase amorfa del electrolito donde la conductividad es dos o tres órdenes de magnitud más alta que en fase cristalina<sup>[7]</sup>.

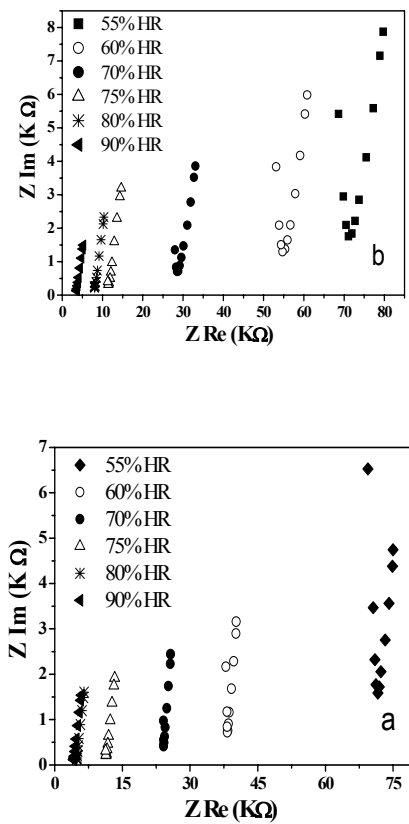
Con el objetivo de obtener electrolitos poliméricos con mayores valores de conductividad, se han realizado gran cantidad de investigaciones encaminadas a reducir la proporción de material en fase cristalina, y aumentar la flexibilidad de las cadenas produciendo mayor proporción de material en fase amorfa<sup>[8]</sup>. Para esto se han sintetizado gran cantidad de compuestos usando combinaciones polímero – sal, polímero – sal – sal, polímero – sal – polímero con valores de conductividad que están entre  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-1}$  S cm<sup>-1</sup>

Electrolitos basados en poli (óxido de etileno) PEO y diferentes tipos de sales de litio, sodio y potasio, son los mas investigados por sus altos valores de conductividad ( $1 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>). En este trabajo se plastifican electrolitos poliméricos PEO/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na<sup>[9,10]</sup> con poli propileno glicol (H[OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>OH) de bajo peso molecular. Las membranas resultantes se analizan mediante espectroscopía de impedancias a diferente humedad relativa en un rango de frecuencias entre 10 Hz y 100 khz.

**DETALLES EXPERIMENTALES**

Se disuelven tanto el polímero PEO como la sal trifluoro acetato de sodio por separado en metanol mediante agitación magnética durante dos horas, posteriormente se mezclan estas dos soluciones y se continúa agitando durante una hora para adicionar la concentración correspondiente de PPG. Se deja agitar durante 6 horas más y se coloca en recipientes de teflón para evaporar el solvente en un desecador con silca gel durante dos semanas. Se obtienen membranas semitransparentes de aproximadamente 0.2 mm de espesor las que se recortan de forma cilíndrica y se colocan en un portamuestras con dos electrodos de acero en una campana donde se controla la humedad mediante un flujo de nitrógeno seco y otro de nitrógeno húmedo. El voltaje aplicado a los electrodos fue de 500 mV.

Los electrodos se conectan al multifrecuencímetro 4274A MULTI -FRECUENCY LCR METER HEWLETT PACKARD con un rango de frecuencia entre los 100 Hz y 100 kHz.



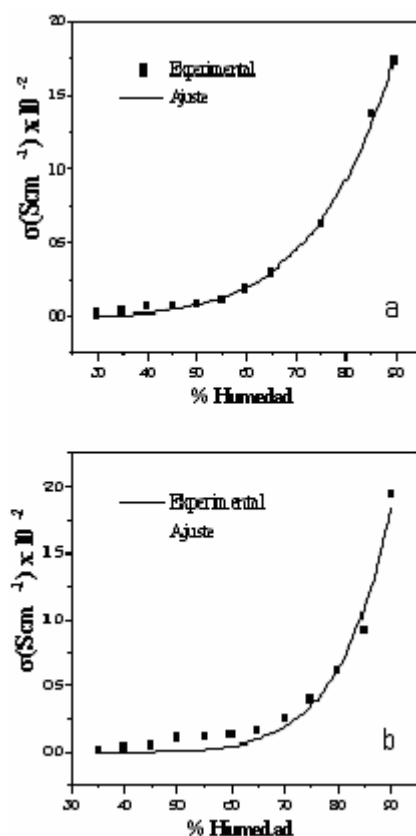
**Figura 1:** Impedancia imaginaria versus impedancia real para electrolitos poliméricos PEO/CF<sub>3</sub>C00Na (concentración 10:1) con una concentración de 30:1 de PPG (PEO/PPG) **a)** 30:1 de PPG (PEO/PPG), **b)** 5:1

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

La figura 1 muestra los diagramas de impedancia para dos concentraciones de PPG en el sistema PEO/CF<sub>3</sub>COONa; en estos gráficos se observa que la resistencia del nuevo sistema disminuye considerablemente a medida que se aumenta la humedad relativa de la atmósfera que rodea la muestra.

Cuando la humedad relativa es baja (20% - 40%), se puede observar el efecto de la capacitancia de doble capa comúnmente observada en electrodos bloqueantes (parte lineal del espectro a bajas frecuencias) como el efecto de bulto de la muestra (arco a altas frecuencias), a más alta humedad relativa únicamente es posible observar el efecto de electrodos bloqueantes en el rango de frecuencia trabajado.

En la figura 2, se observan gráficos de conductividad en función de la humedad relativa, junto con el ajuste a la ecuación  $\sigma = C \cdot (RH)^n$ ; los parámetros C y n de esta ecuación se muestran en la tabla 1; en estos gráficos se observa el gran incremento de la conductividad cuando la humedad relativa es superior al 50% para dos concentraciones diferentes de PPG.



**Figura 2:** Conductividad versus humedad relativa para electrolitos poliméricos PEO/CF<sub>3</sub>COONa (concentración 10:1) con una concentración de **a)** 30:1 de PPG (PEO/PPG), **b)** 5:1

El gran incremento de la conductividad se cree que es debido al aumento en la constante dieléctrica de la muestra lo que promueve la disociación iónica [4].

Las moléculas de agua son atraídas por las cargas en la película y los espacios entre las cadenas son ocupados con agua y por tanto no constituyen porosidad que impida la movilidad iónica.

Concentración PPG	n
5:1	5.44
30:1	9.27

**Tabla 1:** Parámetros de ajuste para los electrolitos poliméricos PEO/CF<sub>3</sub>COONa plastificados con PPG de bajo peso molecular.

### CONCLUSIÓN

Se realizaron medidas de impedancia como función de la humedad relativa en complejos poliméricos PEO/CF<sub>3</sub>COONa usando poli polipropilen glicol (PPG) como plastificante. El gran incremento de la conductividad por encima de 50% de humedad relativa se cree que es debido a la migración de iones a través de una solución líquida creada en las películas poliméricas por la absorción de agua.

Dado el gran cambio de la conductividad en estos complejos poliméricos son buenos candidatos para emplearse como sensores de humedad.

### REFERENCIAS

- [1] B. M. Kulwicki, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 697
- [2] O. N. Timofeeva, B. Z. Lubentsow, Ye Z. Sudakava, D. N. Chernyshov, M. L. Khidekel, Synth. Met 40 (1991) 111
- [3] G. Casalbore, et. all. Solid State Ionics 131 (2000) 311
- [4] K. Ogura, H. Shiigi, M. Nakayama, J. Electrochem Soc. 143 (1996) 2925
- [5] C. D. Feng, S. L. Sun, H. Wang, C.U. Segre, J. R. Stetter, Sensor Actuator B. 40 (1997) 217
- [6] I. E. Kely, J. R. Owen, B. C. H. Steele, Electroanal Chem. 168 (1984) 461
- [7] C. Berthier, W. Goreck, M. Minier, M. B. Armand, J.M. Chabauno, P. Rigaud, Solid State Ionics 11 (1983) 91
- [8] D. Fauteux and C. Robitaille. J. Electrochem Soc. 133 (1986) 307
- [9] J. Castillo, I. Delgado, M. Chacon, R. A. Vargas, Electrochimica Acta 00 (2001) 1
- [10] I. Delgado, J. Castillo, M. Chacon, R. A. Vargas, Phys. Stat Sol. (b) 220 (2000) 625