

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y ELÉCTRICA DE POLÍMEROS
ELECTROLITOS, BASADOS EN POLI (ÓXIDO DE ETILENO)
Y SULFATO DE COBRE, PEO/CUSO₄**

José Castillo Ch.¹, Hernando Correa², Jesús R. Castillo Ch.³ y Ruben Vargas.³

¹Programa Tecnología Electrónica, Universidad del Quindío, A. A. 460

²Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, A. A. 460

³Departamento de Física, Universidad del Valle, A. A. 25360

RESUMEN

Se prepararon combinaciones de complejos poliméricos basados en poli (óxido de etileno), como matriz sólida y la sal metálica sulfato de cobre (CuSO₄). Se realizaron estudios de impedancia como función de la temperatura, los termogramas de calorimetría diferencial de barrido muestran una primera anomalía térmica atribuible a la formación de complejo alrededor de 33 °C, una segunda anomalía alrededor de 67 °C correspondiente a la del polímero y una tercer anomalía térmica alrededor de 80 °C debida a la liberación de agua. El complejo resulta ser buen conductor iónico cerca de la temperatura ambiente, con conductividades del orden de 10⁻⁵ Scm⁻¹.

INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos son usualmente muy buenos aislantes eléctricos con conductividades del orden de 10⁻¹⁸ (S cm⁻¹). Sin embargo durante los últimos años se tiene un rápido incremento en el número de estudios científicos en materiales poliméricos con alta conductividad iónica [1]. El término polímero electrolito corresponde al complejo formado por una sal metálica disuelta en un polímero adecuado [2], se ha evidenciado ampliamente que el transporte iónico de estos complejos es importante en la fase amorfa y que sus propiedades mecánicas están asociadas con la fase cristalina [3,4]. El interés en el estudio de sistemas poliméricos electrolitos, es debido al gran potencial de aplicabilidad de estos materiales como electrolitos sólidos en una gran variedad de dispositivos electroquímicos [5].

MÉTODO EXPERIMENTAL

Se parte de reactivos de alta pureza: PEO de peso molecular M_w=5 x 10⁵ marca ALDRICH, T_g=-43 °C , T_m=60 °C y la sal metálica CuSO₄. El complejo fue preparado utilizando metanol (grado HPLC de Merc) como solvente del polímero y de una mezcla de 20 ml. de metanol más 10 ml. de agua desionizada como solvente de la sal. Una vez mezcladas en cantidades estequiométricas adecuadas, se continuó agitando durante 6 horas al cabo de las cuales las muestras fueron colocadas en un desecador para remover el solvente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las curvas de la figura 1 se presentan los diagramas de Niquist (ReZ , ImZ) para el sistema en estudio. Las medidas de impedancia (fig. 1) muestran un aumento de 5 ordenes de magnitud en los valores de conductividad de las muestras comparadas con las del polímero puro.

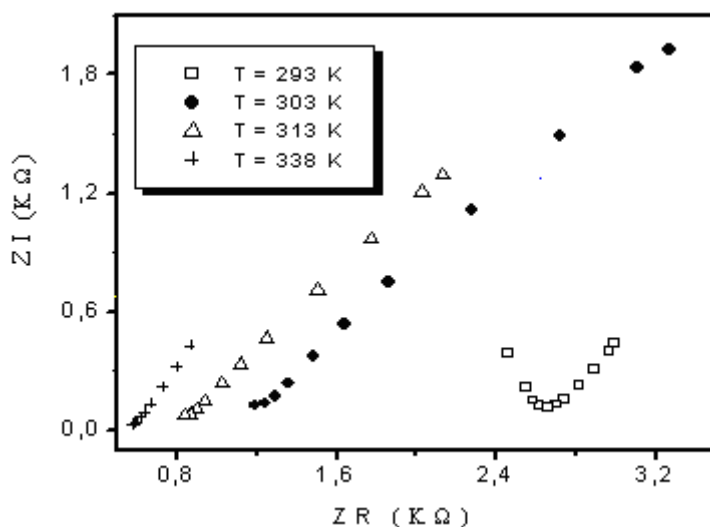


Figura 1. Espectro de impedancia para el sistema PEO/CuSO₄

Se observa en los diagramas una parte lineal a bajas frecuencias asociado con los efectos de los electrodos bloqueadores, originada por la imposibilidad de penetración del ión al interior del electrodo, se nota claramente que la pendiente de esta línea recta permanece constante al aumentar la temperatura; también se observa un aumento progresivo de la conductividad a medida que aumenta la temperatura, lo cual es explicable a que las cadenas del polímero se van calentando permitiendo mayor facilidad de desplazamiento al catión Cu⁺⁺. El efecto capacitivo del electrolito no alcanza a presentarse ni siquiera a altas frecuencias, pero los valores de resistencia cambia notablemente entre 20 °C. y 30 °C.

La figura 2a, presenta los termogramas obtenidos por DSCM en un rango de temperatura de 5 °C a 180 °C; con una rata de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno para la sal pura y para el sistema polímero más sal (PEO/CuSO₄). Calentando, la sal sulfato de cobre muestra una transición sólido-sólido alrededor de 60 °C, atribuible a que la estructura química de la sal presenta enlaces de tipo iónico entre las moléculas cobre-oxígeno, dichos enlaces pueden romperse por el efecto del aumento de temperatura, produciendo de esta manera una reorganización molecular.

La figura muestra además los termogramas del complejo PEO/CuSO₄ para altas concentraciones de sal (5:1; 10:1), se observa una primera anomalía endotérmica alrededor de 33 °C la cual se corre ligeramente hacia temperaturas más bajas a medida que disminuye la concentración de sal, esta transición es explicable debido a que la sal (CuSO₄) esta disuelta en 15 ml. de agua desionizada más 20 ml. de metanol permitiendo de esta manera que las moléculas de agua se coordinen al ión metálico (Cu⁺⁺) formando un complejo [Cu (H₂O)₄]SO₄ H₂O, el que a su vez puede interactuar con los oxígenos presentes en las cadenas del polímero formando así un enlace covalente coordinado con el metal.

La segunda anomalía térmica de tipo endotérmico se observa alrededor de 67 °C, la cual determina la zona de fusión (o reblandecimiento) asociada con la fusión del polímero

(PEO) cristalino, debido a que parte del polímero ha quedado sin formar complejo; dicha transición también se corre hacia temperaturas más bajas a medida que disminuye la concentración de sal. Sin embargo se resuelve otra anomalía de tipo endotérmico alrededor de 80 °C correspondiente a la liberación de agua presente en las muestras, lo cual se corrobora con la curva termogravimétrica (TGA-2050) mostrada en la figura 2b, donde se observa una pérdida del 8 % de masa como función de la temperatura (liberación de agua); la máxima pérdida de peso (pico de la derivada del porcentaje de peso como función de la temperatura) se presenta alrededor de 80 °C; coincidiendo con lo observado en la técnica DSCM.

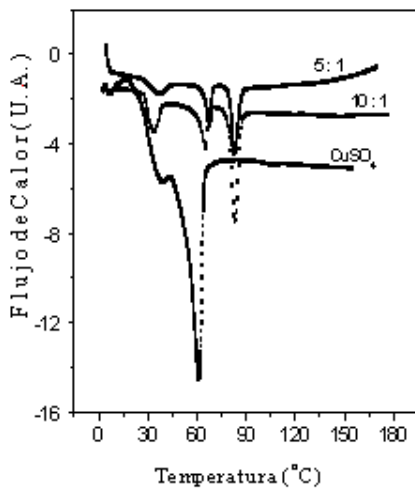


Figura 2a. Termograma

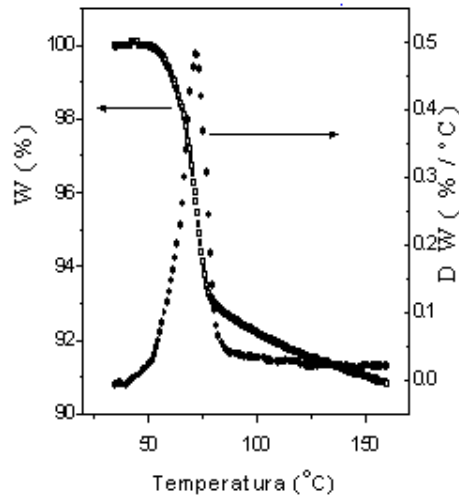


Figura 2b. Termogravimetría

CONCLUSIONES

La conductividad del sistema PEO/CuSO₄, presenta comportamientos diferentes dependiendo del grado de cristalinidad del complejo, separados por la primera anomalía térmica observada por la técnica DSCM a 33 °C. y por el ablandamiento del PEO a 67 °C. Su transporte iónico se asocia con la movilidad del catión Cu⁺⁺, por su mayor facilidad para moverse debido a su tamaño respecto al anión SO₄⁻, el complejo formado presenta valores de conductividad $\sigma = 1.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a 30 °C.

REFERENCIAS

- [1] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer* 14 (1973) 589.
- [2] C. H. Kim, J. K. Park, W. J. Kim, *Solid State Ionics* 116 (1999) 53-61
- [3] J. M. G. Cowie, G. H. Spence, *Solid State Ionics* 123(1999) 233-242
- [4] V. Z. Bermudez, L. Alcácer, J. L. Acosta, E. Morales, *Solid State Ionics* 116 (1999) 197-209
- [5] D. W. Kim, Y. K. Sun, *Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1958